

PAPER DETAILS

TITLE: Kömür, Biyokütle ve Kömür-Biyokütle Karisimine Hidrotermal Ön İşlem Uygulanmasının Yakıt Özelliklerine Etkisi

AUTHORS: Sibel BASAKÇILARDAN KABAKCI, Medya Hatun TANIS, Basak ÇEVİK

PAGES: 649-666

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/2316084>



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Kömür, Biyokütle ve Kömür-Biyokütle Karışımına Hidrotermal Ön İşlem Uygulanmasının Yakıt Özelliklerine Etkisi

Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI^{*1}, Medya Hatun TANIŞ², Başak KARAKURT ÇEVİK¹

¹ Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 77200, Yalova, Türkiye

² Yalova Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, 77200, Yalova, Türkiye

Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI, ORCID No: 0000-0001-9717-5111, Medya Hatun TANIŞ, ORCID No: 0000-0002-1537-0405, Başak KARAKURT ÇEVİK, ORCID No: 0000-0001-7238-6545

*Sorumlu yazar e-posta: sibel.kabakci@yalova.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 17.03.2022

Kabul: 23.08.2022

Online Aralık 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1089391

Anahtar Kelimeler

Hidrotermal ön işlem,
Kömür-biyokütle karışımları,
Yakıt işleme

Öz: Odun talaşı, Trakya linyiti ve ağırlıkça %50 odun talaşı-Trakya linyitinden oluşan karışıma ayrı ayrı hidrotermal ön işlem uygulanmıştır. Her birinin yakıt özelliklerindeki ve termokimyasal dönüşüm karakterlerindeki değişim gözlemlenmiştir. Ayrıca, karışımın hidrotermal ön işlemiyle biyokütlenin kömür üzerinde sinerjik etkisine bakılmıştır. Optimum şartların 230 °C ve 90 dk olduğu ve otojenik basınçta gerçekleşen hidrotermal ön işlem sonrası tüm yakıtlarda sabit karbon yüzdesi ve ısı değeri artmış, kül içeriği azalmıştır. Linyit ve odun talaşına kıyasla, karışıma beraber hidrotermal işlem uygulandığında daha yüksek elementel karbon içeriğine, daha düşük oksijen yüzdesine ve daha yüksek ısı değere sahip bir yakıt elde edilmiştir. Karışıma uygulanan hidrotermal işlem, karışımın yapısal özelliklerini ve uçucu madde tipini modifiye etmiştir. Bu nedenle hidrotermal ön işlem görmüş karışımın piroliz ve yanma reaksiyonlarındaki reaktivitesi artmış, kütle kaybı hızının maksimum olduğu pik sıcaklıklar da ötelenmiştir.

The Effect of Hydrothermal Pre-Treatment of Coal, Biomass and Coal-Biomass Mixture on Fuel Properties

Article Info

Received: 17.03.2022

Accepted: 23.08.2022

Online December 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1089391

Keywords

Coal-biomass mixtures,
Fuel processing,
Hydrothermal pretreatment

Abstract: Hydrothermal pretreatment was applied to wood sawdust, Trakya lignite and wood sawdust-Trakya lignite mixture (50%, wt) individually. Changes in fuel properties and thermochemical conversion characteristics of each were observed. In addition, the synergistic effect of biomass on coal with hydrothermal pretreatment of the mixture was investigated. After hydrothermal pretreatment, where the optimum conditions were 230 °C and 90 minutes and under autogeneous pressure, fixed carbon percentage and heating value increased and ash content decreased in all fuels. Compared to lignite and wood sawdust, a fuel with higher elemental carbon content, lower oxygen percentage and higher calorific value was obtained when the mixture was co-hydrothermally pretreated. Hydrothermal pretreatment applied to the mixture modified the structural properties and volatiles of the mixture. For this reason, the reactivity of the hydrothermal pretreated mixture in pyrolysis and combustion reactions increased, and the peak temperatures at which the mass loss rate was maximum were shifted to higher.

1. Giriş

Fosil yakıtlar içerisinde kömür, enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan en yaygın enerji kaynağı olsa da iklim değişikliğine neden olan CO₂ salınımına yaptığı katkı nedeniyle mutlaka aşamalı olarak terk edilmesi gereken bir kaynaktır. Uluslararası Enerji Ajansı tarafından 2021’de yayınlanan “Kömür 2021” raporuna göre, Covid-19 pandemisinin etkisi, düşük doğal gaz fiyatları ve yenilenebilir enerjinin payının artması nedeniyle 2020 yılında toplam kömür tüketiminin bir önceki yıla kıyasla %4.4 azaldığı belirtilmiştir (IEA, 2021). Fakat aynı raporda, bu azalmaya rağmen başta Çin ve Hindistan olmak üzere Güneydoğu Asya ve gelişmekte olan ülkelerin artan enerji ihtiyaçlarını kömürden sağlayacak olmaları nedeniyle 2024 sonrasında kömür tüketiminin artacağı öngörülmüştür. 2021’in son ayında imzalanan Glasgow İklim Anlaşmasında kömüre dayalı elektrik üretiminin aşamalı olarak azaltılması taraflarca kabul edilmiştir (UNFCCC, 2021).

Enerji üretiminde büyük değişikliklere neden olmadan kömür miktarını azaltmanın bir yolu kömürle beraber biyokütlenin kullanılmasıdır (Tillman ve ark., 2012; Loeffler & Anderson, 2014; Gil & Rubiera, 2019). Biyokütlenin kömürle birlikte kullanılması aynı zamanda hem SO_x emisyonlarını azaltır hem de yakıt maliyetini düşürür (Adams ve ark., 2018). Biyokütlenin kömürle beraber kullanılmasının diğer bir avantajı da biyokütlenin sahip olduğu oksijen ve hidrojen içeriği nedeniyle yakıtın reaktivitesini arttırmasıdır. Bununla birlikte, yüksek nem ve alkali metal içeriği ve düşük yanma sıcaklığı, genellikle biyokütle-kömür karışımlarında biyokütle kullanımını ve yüzdesini sınırlar (Loeffler & Anderson, 2014).

Hidrotermal ön işlem (hidrotermal karbonizasyon ya da ıslak torrefaksiyon olarak da adlandırılır), hem düşük kaliteli linyitleri hem de nem içeriği yüksek biyokütleri yakıt özelliklerini iyileştiren önemli bir ön işlemdir. Hidrotermal karbonizasyon, düşük sıcaklıkta (180-250°C), suyun sıvı halde kalmasını sağlayacak basınç (10-40 bar) altında (çoğu zaman kendiliğinden oluşan basınçta) ve su varlığında bir seri kimyasal reaksiyon (hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, aromatisasyon ve rekondenzasyon) neticesinde, her biri ayrı değere sahip sıvı, gaz ve orijinal yapısına göre karbonca daha zengin bir katı olan hidrokokun elde edilmesine dayanır (Funke & Ziegler, 2010; Basso ve ark., 2015). İşlem sonunda elde edilen katı genellikle hidrokok olarak adlandırılır. Katıyla beraber, gaz (çoğunlukla CO₂) ve organik asit, furan, furfural gibi suda çözünmüş organik ürünler oluşur (Hoekman ve ark., 2011). Farklı tipteki biyokütlerin hidrotermal karbonizasyonla yakıt özelliklerinin geliştirildiği görülmektedir: kompost (Basso ve ark., 2015), foseptik çamuru (Koottatep ve ark., 2016), algler (Broch ve ark., 2014; Lu ve ark., 2015), üzüm posası (Pala ve ark., 2014; Petrovic ve ark., 2016), atık su arıtma çamuru (vom Eyser ve ark., 2016; Wang ve ark., 2016; Zhai ve ark., 2016), zeytin yağı üretim atıkları (Donar ve ark., 2016), tavuk yetiştiriciliği atıkları (Ghanim ve ark., 2016), su yosunu (Smith & Ross, 2016) hayvan dışkıları (Heilmann ve ark., 2014) örnek verilebilir.

Düşük kaliteli kömürler, genel olarak düşük ısıl değere, yüksek nem (>%25) ve oksijen (>%14) içeriğine sahiptirler (Yang ve ark., 2019). Düşük kaliteli kömürlere uygulanan hidrotermal ön işlem ağırlıklı olarak susuzlaştırma için yapılır (Liu ve ark., 2018; Ullah ve ark., 2018). Hidrotermal işlem görmüş alt bitümlü kömürlerde nem, oksijen, kükürt ve alkali metal içeriğinin önemli ölçüde azaldığı ve ısıl değerinin arttığı da gözlemlenmiştir (Yang ve ark., 2019).

Literatürde hidrotermal ön işlemin farklı biyokütle kaynaklarına ve farklı kalitedeki kömürlere ayrı ayrı uygulandığı görülmektedir. Biyokütle hidrokoklarının düşük kaliteli kömürle karıştırıldığı veya ayrı ayrı hidrotermal olarak kurutulmuş kömür ve biyokütle hidrokoklarının karıştırılarak kullanıldığı çalışmalar (Liu ve ark., 2012; Zhang ve ark., 2020; Li ve ark., 2021) ve kömür-biyokütle beraber hidrotermal ön işleme alındığı çalışmalar da (Nonaka ve ark., 2011; Saba ve ark., 2017) bulunmaktadır. Ancak mevcut çalışma, kömür-biyokütle beraber hidrotermal ön işleminin hem yanma hem de piroliz üzerindeki etkisi, yanma ve piroliz davranışı ve emisyonlarını da kapsayacak şekilde ele alınmıştır. Kömür-biyokütle karışımının beraber hidrotermal ön işleme alınmasının kömürün içindeki inorganik yapıların çözünürlüğünü arttırabileceği düşünülmektedir. Bunun nedeni biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunda özellikle hemiselülozun parçalanmasıyla asetik asit, formik asit, levulinik asit gibi organik asitlerin sıvı faza geçiyor olmasıdır (Reza ve ark., 2014). Bu çalışma, kömür-biyokütle karışımlarının beraber hidrotermal ön işleme alınmasının yakıt özelliklerini ne ölçüde farklılaştırdığını

göstermeyi amaçlamıştır. Bu amaçla ilk olarak kavak odunu talaşı ve Trakya linyiti ayrı ayrı hidrotermal ön işleme alınmış ve en uygun ön işlem koşulları (sıcaklık ve reaksiyon süresi) belirlenmiştir. Belirlenen uygun koşullarda ağırlıkça %50 kömür- %50 biyokütle karışımına hidrotermal ön işlem uygulanmıştır. Daha sonra, elde edilen yakıtların özelliklerinin, yanma ve piroliz karakteristiklerinin ne ölçüde değiştiği tartışılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Deneyisel çalışmada kullanılan odun talaşı (OT), Muğla'da bulunan bir ağaç işleme tesisinden; Trakya linyiti (TL) ise Uzunköprü maden ocaklarını işleten özel bir şirketten temin edilmiştir. OT ve TL numuneleri öğütülerek 250 µm (60 mesh) altına elenmiştir.

2.2. Yöntem

İlk olarak, sıcaklık ve reaksiyon süresinin hidrotermal işlem üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Hidrotermal işlemin verimi, hidrotermal işleme tabi tutulan numunenin ısı değeriindeki değişim olarak ölçülmüştür. 3² faktöriyel tasarıma göre sıcaklık ve reaksiyon süresi değişkenlerinin her biri 3 farklı seviyede (sıcaklık: 200, 220 ve 230 °C, reaksiyon süresi: 30, 60 ve 90 dk) çalışılmıştır. Deneyler otojenik basınçta gerçekleştirilmiştir. Yanıt faktörü olarak ısı değeri seçilmiştir. Katı/su oranı 1g/4 ml olarak sabit tutulmuştur. Numune, 100 ml hacminde paslanmaz çelik bir otoklav reaktöre konularak belirlenen koşulların tamamı için hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Hidrotermal işlemden sonra otoklav reaktör buz banyosu ile soğutulmuştur. Numune mavi bantlı filtre kağıdı kullanılarak vakum filtre düzeneği ile süzülümüş, katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Katı fraksiyon, 105°C'de 24 saat kurutulmuştur. Hidrotermal ön işlem görmüş odun talaşına ve Trakya linyitine sırasıyla HOT ve HTL adı verilmiştir. Hidrotermal ön işlem tüm seviyelerde üç kez tekrarlanmıştır.

Deneyisel çalışmaların ikinci aşamasında ağırlıkça %50 OT-%50 TL karışımından oluşan biyokütle-kömür karışımına (OLK) belirlenen optimum koşullarda hidrotermal ön işlem uygulanmıştır. Hidrotermal ön işlemden sonra, reaktördeki karışım süzülerek, katı kurutulmuştur (105°C'de 24 saat). Karışıma ait hidrokok, HOLK olarak adlandırılmıştır.

2.3. Analiz

Tüm numuneler için, nem, uçucu madde ve kül içerikleri sırası ile ASTM E871-82, ASTM E872-82 ve ASTM E1755-01 yöntemleri kullanılmıştır. Sabit karbon içeriği ise farktan hesaplanmıştır.

Numunelerin C, H, N ve S içerikleri elementel analizör (LECO/TRUSPEC MICRO) ile belirlenmiştir. Numunelerin ısı değeri, ASTM D5865'te belirtildiği gibi adyabatik modda bomba kalorimetresi (IKA C5003) kullanılarak belirlenmiştir.

Numunelerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar, Perkin Elmer Spectrum 100 Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile tanımlanmıştır. Spektrumlar, 400-4000 cm⁻¹ aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükle kaydedilmiştir.

Numunelerin yanma özellikleri SEIKO, TG/DTA 6300 model termogravimetrik analizör kullanılarak sabit bir hava akışı altında elde edilmiştir. Her numune 105 °C'ye ısıtılarak (ısıtma hızı: 10 °C/dakika) bu sıcaklıkta 10 dakika tutulmuş, daha sonra 900 °C'ye (ısıtma hızı: 15 °C/dk) ısıtılarak bu sıcaklıkta 7 dakika tutulmuştur. Tutuşma sıcaklığı, tükenme sıcaklığı ve maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar, termogravimetrik analiz sonuçları ve TG-DTG grafikleri kullanılarak belirlenmiştir. Tutuşma sıcaklığı ve yanma sıcaklığının bulunması için kesişim metodu kullanılmıştır (Su ve ark., 2013; Parshetti ve ark., 2014).

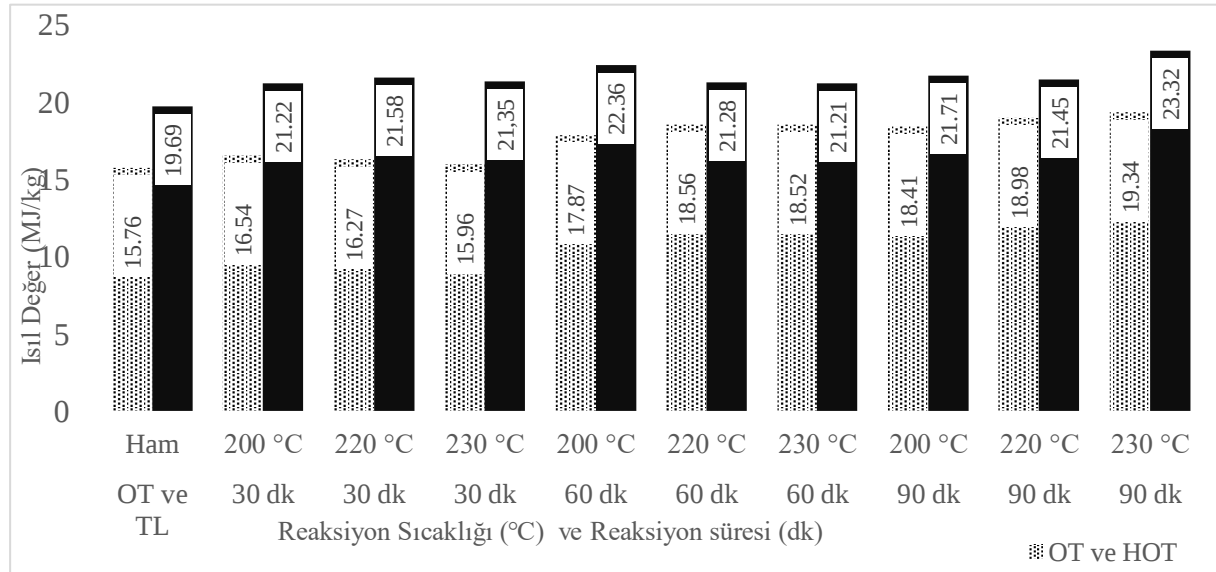
Piroliz ve yanma sırasında oluşan gazlar (piroliz için N₂ atmosferi altında 25 °C'den 900 °C'ye 15°C/dk'lık ısıtma hızı; yanma için hava atmosferi altında 25 °C'den 900 °C'ye 15 °C/dk'lık ısıtma hızı), bir FTIR (Perkin Elmer Pyris STA 600) ile birleştirilmiş bir termogravimetrik analiz cihazı

kullanılarak incelenmiştir. N₂'nin hacimsel akış hızı 45 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Yoğuşmayı önlemek için bağlantı hattının sıcaklığı 270 °C'de tutulmuştur.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Hidrotermal ön işlem için optimum şartlar

Üç farklı sıcaklık ve reaksiyon süresi seviyesinde HOT ve HTL'inin ısı değerleri Şekil 1'de görülmektedir. Hidrotermal ön işlem hem kömürün hem de biyokütlenin ısı değerini artırmıştır. Isıl değerdeki artışa bakıldığında, hidrotermal ön işlemin süresinin işlemin uygulandığı sıcaklıktan daha etkili bir parametre olduğu görülmüştür. Biyokütlerde hidrotermal ön işlem süresinin etkisi kömüre göre daha fazla olmuştur. Düşük sıcaklık seviyesinde (200 °C) gerçekleştirilen hidrotermal ön işlemlerde dahi reaksiyon süresinin artmasıyla ısı değerin artması dikkat çekicidir. 30, 60 ve 90 dakika reaksiyon sürelerinde 200 °C'de hidrotermal ön işlemden sonra, ham biyokütlenin ısı değeri sırasıyla %4.9, %13.4 ve %16.7 artmıştır. Kömür için aynı sıcaklık ve sürelerde yapılan ön işlem sonrası ısı değerindeki artış sırasıyla %7.7, %13.5 ve %10.2'dir. Sıcaklık en yüksek seviyede (230 °C) sabit tutulduğunda, reaksiyon süresinin 30 dakikadan 90 dakikaya çıkarılması biyokütlenin kalorifik değerindeki artışı %1.3'ten %22.7'ye çıkarmıştır. Benzer davranış kömür için de gözlemlenmiştir. 230 °C'de 30 dakika süreyle gerçekleştirilen hidrotermal ön işlem ısı değerinde %8.4 artışa neden olurken, süre 90 dakikaya uzatıldığında ısı değeri artışı %18.4'e ulaşmıştır. Hem OT hem de TL için ısı değerindeki en yüksek artış 230 °C'de ve 90 dk reaksiyon süresinde görülmüştür. Bu şartlar, karışıma uygulanacak hidrotermal ön işlemin şartları olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin HTL ve HOT'ının ısı değeri üzerine etkisi.

3.2. Yakıt özellikleri

Kömür ve biyokütlenin yapısal olarak birbirinden farklılıkları nedeniyle hidrotermal ön işlemin etkileri birbirinden farklıdır. OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'ının yaklaşık ve elementel analizleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 1'de verilmiştir. Nem içeriği, hidrotermal ön işlem sonrası tüm numunelerde azalmıştır. Bu azalma OT için %71, TL için %61 ve OLK için %53.2'dir.

Uçucu madde/sabit karbon (UM/SK) oranı tutuşmanın ne kadar kolay olacağının bir göstergesidir (Guo ve ark., 2020). Hidrotermal ön işlemden sonra tüm yakıtlarda bu oranının bir miktar azaldığı görülmüştür. Lignoselülozik yapıya sahip olan OT, termal stabilitesi düşük olan hemiselüloz nedeniyle yüksek uçucu madde miktarına sahiptir. Aynı zamanda OT, en yüksek UM/SK oranına ((UM/SK)_{OT} = 4.3) sahiptir. Bu nedenle, OT'nin nispeten kolay tutuşması beklenir. Hidrotermal ön

işlem şartlarında hemiselüloz bozunduğu için uçucu madde içeriği azalmıştır (Zhang ve ark., 2021). Uçucu madde yüzdesinin azalmış olması ve sabit karbon içeriğinin artması nedeniyle HOT'ını ((UM/SK)_{HOT} = 2.5) tutuşturmak daha zor olacaktır. Ancak, hidrotermal ön işlemden sonra UM/SK oranı düşmüş olsa bile, HOT'ının TL ve HTL'inden daha kolay tutuşacağı tahmin edilebilmektedir ((UM/SK)_{TL} = 0.53), ((UM/SK)_{HTL} = 0.49).

Kömür ve biyokütlelerin beraber hidrotermal ön işleminde uçucu madde %1.2 azalırken, sabit karbon miktarı %21.3 artmıştır. Beraber hidrotermal işlem uygulandığında, ayrı ayrı hidrotermal işlem görmüş biyokütle ve kömürün karışımından daha yüksek sabit karbon ve toplam karbon içeriğine sahip karışım elde edilmiştir. Uçucu maddedeki azalmanın daha az, sabit karbondaki artışın daha fazla olması nedeniyle HOLK'ın tutuşması OLK'ına kıyasla biraz daha zordur ((UM/SK)_{OLK} = 0.8, ((UM/SK)_{HOLK} = 0.66).

Hidrotermal ön işlem uygulandıktan sonra yakıtlardaki kül içeriğinin de azaldığı gözlemlenmiştir. Ön işlemden sonra, OT, TL ve OLK kül içeriği sırasıyla %18, %14.6 ve %22 azalmıştır. İnorganik maddelerin bir kısmının (özellikle kalsiyum, magnezyum, fosfor ve potasyum) hidrotermal işlem sırasında çözünmesi bu azalmayı açıklayabilir (Reza ve ark., 2013).

Hidrotermal ön işlem yakıtların ısı değerini artırmıştır. OT'nin ısı değeri %22.7 artarak 19.34 MJ/kg olmuştur. Kömürün ısı değerindeki artış (%18.4) biyokütlelerin ısı değerindeki artıştan daha düşük olmasına rağmen, HTL yüksek sabit karbon içeriği nedeniyle daha yüksek ısı değere (23.32 MJ/kg) sahiptir. Hidrotermal ön işlemle karışımın sabit karbon içeriği %21.27, karbon içeriği %16.12 ve ısı değeri %15.7 artmıştır.

Atık su arıtma çamuru ve Kanada kömürünü ağırlıkça farklı oranlarda karıştıran Kim ve ark. (2017) karışımların sabit karbon içeriğinin %23-30 arasında arttığını; uçucu madde içeriğinin %15-20 arasında azaldığını; ısı değerinin ise %17-32 arasında arttığını belirtmişlerdir.

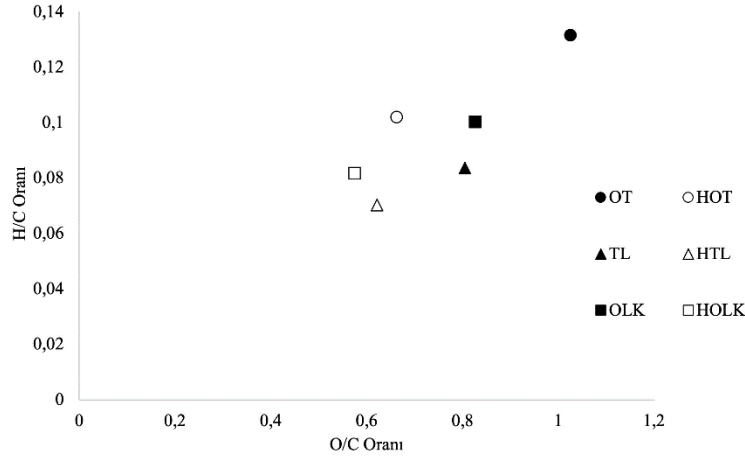
Saba ve ark. (2017)'nin yapmış olduğu çalışmada hidrotermal işlem görmüş karışımın ısı değeri %8 artmış; kül içeriğinin ise %11.1'den %3'e düştüğü gözlemlenmiştir. Yine aynı çalışmada, kömüre göre daha düşük kül ve kükürt içeriğine sahip olan biyokütlelerin karışıma olumlu etkidiğini belirtmişlerdir.

Çizelge 1. OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'ın yaklaşık ve elementel analizlerinin karşılaştırılması

	Yaklaşık analiz (% ağırlık)				Elementel analiz (% ağırlık, kuru bazda)				
	Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül	C	H	N	S	Isıl değer (MJ/kg)
OT	10	69	16	5	46.26	6.09	0.23	0	15.76
HOT	2.9	66.6	26.4	4.1	56.47	5.76	0.35	0	19.34
TL	15.7	22.2	41.6	20.5	52.17	4.36	1.32	0.16	19.69
HTL	6.1	25.4	51	17.5	58.08	4.08	1.53	0.19	23.32
OLK	11.1	34.4	42.3	12.2	51.42	5.16	0.87	0.05	18.12
HOLK	5.2	34	51.3	9.5	59.71	4.88	1.02	0.07	20.97

Yakıtların her biri için H/C ve O/C arasındaki ilişkiyi gösteren Van Krevelen diyagramı Şekil 2' de görülmektedir. Hidrotermal ön işlem nedeniyle, OT, TL ve OLK'nin hidrojen içeriğinin azaldığı (sırasıyla %5.4, %6.4 ve %5.4), karbon içeriğinin ise %22, %11 ve %16 arttığı görülmüştür. Bu nedenle HOT, HTL ve HOLK'nın Van Krevelen diyagramındaki konumu OT, TL ve OLK'ına kıyasla H/C ve O/C oranının daha az olduğu sol-alta kaymıştır. Hidrotermal ön işlem sırasında görülebilen üç temel reaksiyon Van Krevelen diyagramındaki konum değişikliğinden öngörülebilir. Bunlar dehidrasyon reaksiyonu (H/C ve O/C oranlarını gösteren nokta sol-aşağı yönde hareket eder), dekarboksilasyon reaksiyonu (H/C ve O/C oranlarını gösteren nokta sol-yukarı yöne hareket eder), ve demetanasyon reaksiyonudur (H/C ve O/C oranlarını gösteren nokta sağ-aşağı yönde hareket eder) (Ge ve ark., 2018).

Bu durumda, OT, TL ve OLK için hidrotermal ön işlem sırasında karşılaşılan ana reaksiyonun dehidrasyon olduğu söylenebilir.



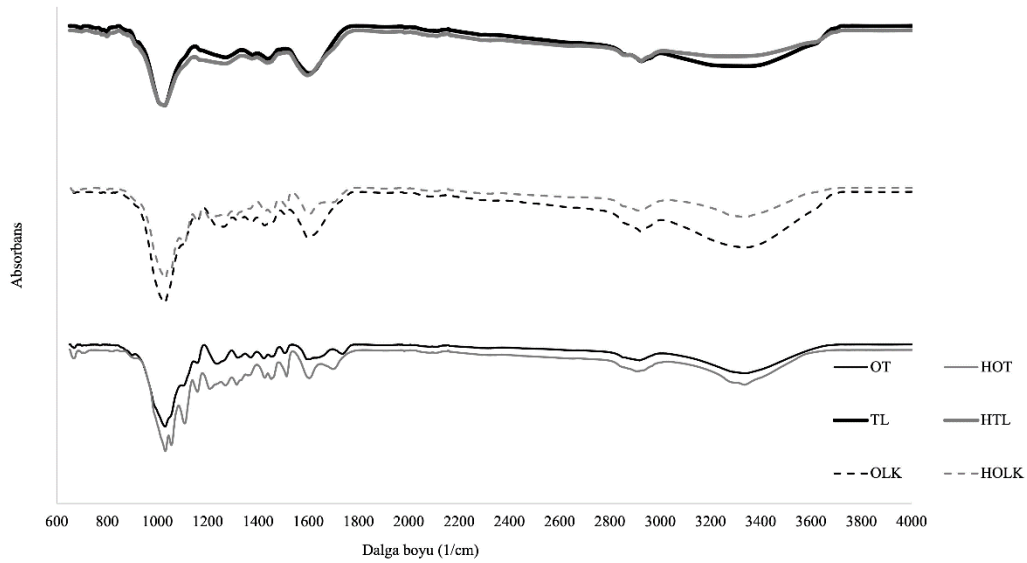
Şekil 2. OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'na ait Van Kravelen diyagramı.

3.3. Yapısal özellikler

Hidrotermal ön işlemin gerçekleştiği şartların OT, TL ve OLK'nın yapısında bulunan fonksiyonel grupları nasıl etkilediğini görmek için yapılan FTIR analizine ait karşılaştırmalı spektrumlar Şekil 3'te verilmiştir. Hem OT hem de HOT'ta hidroksil grubunun O-H varlığı 3500-3300 cm^{-1} dalga boyunda görülmüştür. Ancak, dehidrasyon nedeniyle, HOT'ının spektrumunda O-H bağlarının titreşim şiddeti daha azdır. 2907 cm^{-1} 'de alifatik C-H titreşimi hem OT hem de HOT'ının spektrumunda gözlemlenmiştir (Zhao ve ark., 2017). OT'ta hemiselülozun C=O bağlarının titreşimi 1736 cm^{-1} 'de (Cheng ve ark., 2016) kolayca tespit edilirken, HOT'ın spektrumunda gözlemlenmemiştir. Bu durumun ana nedeni hemiselülozun hidrotermal koşullar altında bozunmasıdır (Petrovic ve ark., 2016). Ligninin üç spesifik pikinin (1040 cm^{-1} 'de C-H titreşimi, 1270 cm^{-1} 'de C=O titreşimi ve 1604 cm^{-1} 'de C=C titreşimleri) ön işlemten sonra daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir (Cheng ve ark., 2016; Alzagameem ve ark., 2018). Hem OT hem de HOT'ının spektrumlarında karakteristik selüloz piklerinin görünümü (1371 cm^{-1} 'de C-H bükülme titreşimleri ve 1110 cm^{-1} 'de glikoz halkasının gerilme titreşimi) selülozun hidrotermal koşullar altında bozunmadığını göstermiştir.

TL'ine ait karakteristik FTIR pikleri 3600-3000 cm^{-1} (mineral ve organik yapıya bağlı O-H bağlarının titreşimi), 2925 cm^{-1} (alifatik C-H simetrik gerilme titreşimi), 2108 cm^{-1} (C-C gerilme titreşimi), 1604 cm^{-1} (karbonil yapılarına ait gerilme), 1435 cm^{-1} (aromatik C-C gerilme titreşimi), 1271 cm^{-1} (C-O gerilmesi), 1025 cm^{-1} (C-O gerilme titreşimi) ve 799 cm^{-1} (aromatik halkada bulunan C-H titreşimi) görülmüştür (Zheng ve ark., 2018; Mo ve ark., 2019; Liu ve ark., 2020; Tipo ve ark., 2021). Hidrotermal ön işlemten sonra hidroksil ve karboksil gruplarının azalması nedeniyle HTL'inin 3600-3000 cm^{-1} 'daki titreşimi ve 1604 cm^{-1} 'deki titreşimi azalmıştır. Diğer pikler aynen korunmuştur. Yang ve ark. (2019)'ının yapmış olduğu çalışmada da benzer sonuçlar gözlemlenmiş ayrıca alifatik bağlarda bulunan alkil gruplarına ait pikin (3000-2800 cm^{-1}) şiddetinin de azaldığı gözlemlenmiştir.

OT ve TL'inin karakteristik pikleri OLK'nın FTIR spektrumu içinde aynı dalga boylarında görülmektedir. Hidrotermal ön işlem, hidroksil gruplarının azalmasına (3600-3000 cm^{-1}), selülozun karakteristik piki olan glikoz halkasının gerilme titreşiminin daha belirgin olmasına (1110 cm^{-1}), C-H, C=O ve C=C titreşimlerinin (sırasıyla 1040 cm^{-1} , 1261 cm^{-1} , 1599 cm^{-1}) daha şiddetli olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3. OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'ına ait FTIR spektrumlarının karşılaştırması.

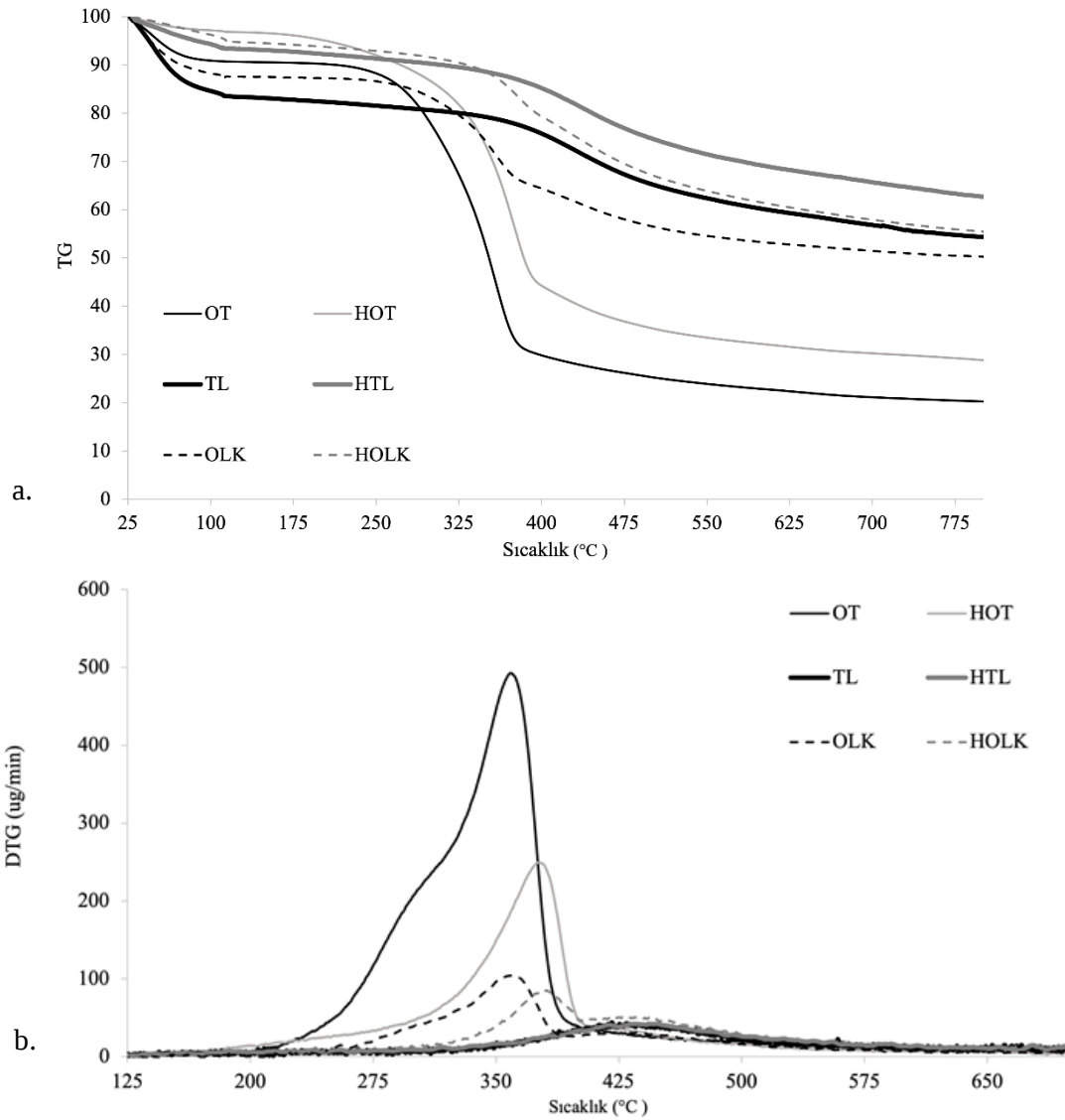
3.4. Piroliz davranışı

Şekil 4 a-b'de OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın pirolizine ait TG ve DTG eğrileri görülmektedir. Ham OT'nın piroliz profili tipik bir lignoselülozik biyokütlenin piroliz eğrisine benzemektedir. Düşük molekül ağırlıklı organiklerin uçucular olarak yapıdan ayrılması 200-300 °C aralığında, sabit karbondaki yüksek molekül ağırlıklı organiklerin yapıdan ayrılması da 300-500 °C aralığında görülür (Bi ve ark., 2021). Ham OT'nın pirolizi tek kademede gerçekleşmiştir ve uçucuların yapıyı terk etmesi DTG eğrisinde ana pike omuz olarak görülmektedir. Ham OT'nın piroliz profilinde düşük molekül ağırlıklı uçucuların oluşumu 210-293 °C aralığında görülürken, kütle kaybı hızının maksimum olduğu sıcaklık 355 °C olarak tespit edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon şartları altında hemiselülozun parçalanması nedeniyle HOT'nın pirolizine ait DTG eğrisinde maksimum kütle kaybının daha yüksek sıcaklıklara doğru ötelendiği görülmektedir. Hidrotermal karbonizasyon, OT'nın piroliz reaksiyonundaki reaktivitesini de azaltmıştır. Bunu DTG pikinin şiddetinin azalmasından anlamak mümkündür. HOT'nın maksimum kütle kaybı 371 °C'de olmuştur.

TL'nin pirolizi tek kademede ve geniş bir sıcaklık aralığında (370-497 °C) gerçekleşmiştir. Maksimum kütle kaybı 431 °C'de görülmüştür. Hidrotermal ön işlem, TL'nin susuzlandırılmasına ek olarak organik yapıları da modifiye etmiştir. Bu durum, HTL'nin uçucularının oluşma sıcaklığının 346 °C'ye düşmesiyle ve reaktivitenin artmasıyla gözlemlenmiştir.

Ağırlıkça %50 OT ve TL içeren OLK'nın pirolizine ait TG ve DTG eğrilerinde her iki hammaddenin de kendi piroliz özelliklerini gösterdiği görülmektedir. Uçucular 240 °C'de oluşmaya başlarken, hemiselüloz, selüloz ve ligninin termal bozunmasını içeren birinci kademe 292-384 °C arasında, ligninle kömürün termal bozunmasını içeren ikinci kademe ise 384-600 °C arasında gerçekleşmiştir. Birinci kademedeki maksimum kütle kaybı 359 °C'de, ikinci kademedeki maksimum kütle kaybı da 432 °C'de görülmüştür.

Ağırlıkça %50 OT ve TL içeren karışıma hidrotermal ön işlem uygulandığında biyokütlede bulunan hemiselülozun parçalanmasıyla oluşan organik asitlerin kömürün yapısını değiştirebileceği ön görülmüştür. HOLK'nın pirolizine ait DTG ve TG eğrilerinde de karışımın etkisi görülmüştür. Uçucuların oluşumu 300 °C'ye ötelenmiş; selüloz ve ligninin bozunmasına karşılık gelen birinci kademede reaktivite düşerken T_{max} ise 379 °C'ye ötelenmiştir. Ağırlıkla lignin ve kömürdeki sabit karbonun termal degradasyonunun görüldüğü ikinci kademede ise T_{max} çok fazla değişmezken (434 °C) reaktivitesi artmıştır. Hem OLK hem de HOLK'nın DTG eğrilerine göre biyokütlenin varlığının kömürün reaktivitesini arttırdığı söylenebilir.

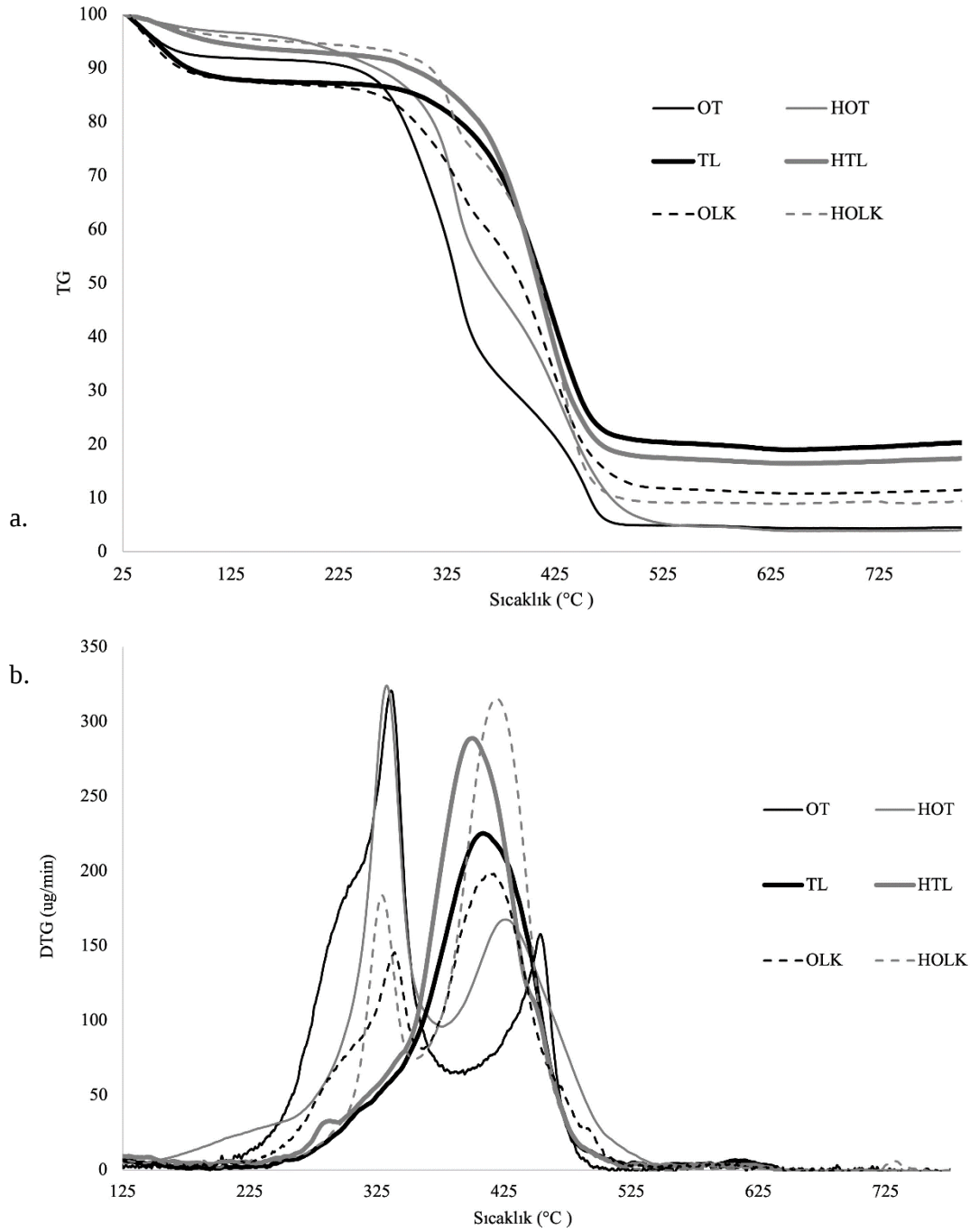


Şekil 4. a) OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın pirolizine ait TG eğrileri b) OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın pirolizine ait DTG eğrileri.

3.5. Yanma davranışı

Şekil 5 a-b'de OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın yanmasına ait TG ve DTG eğrileri görülmektedir. Biyokütlenin yanma süreci nemin yapıyı terk etmesiyle başlar, düşük molekül ağırlıklı uçucuların uzaklaşması ve yanmasıyla devam eder; son olarak da yarı-kokun oksidasyonu ile sonlanır. OT'nin yanmasına ait TG ve DTG eğrileri incelendiğinde ilk olarak nemin uzaklaştığı, 260-359 °C sıcaklık aralığında uçucuların oluştuğu ve okside olduğu; son olarak da 419-477 °C sıcaklık aralığında da yarı-kokun oksidasyonu görülmektedir. OT'nin tutuşma sıcaklığı 287.5 °C, tükenme sıcaklığı ise 629°C'dir. Hidrotermal karbonizasyon sırasında hemiselülozun parçalanmış olması nedeniyle düşük molekül ağırlıklı organikler hidrotermal sıvı içerisinde ya da gaz fazda bulunur. Dolayısıyla hidrokokta daha az miktarda uçucu madde olduğu için tutuşma sıcaklığı da daha yüksek sıcaklıklara ötelenir (Arauzo ve ark., 2020). HOT'nın TG ve DTG eğrisinde de hem tutuşma sıcaklığının öteleniği hem de tüm yanma sürecinin daha yüksek sıcaklıklara öteleniği görülmektedir. Uçucuların oluşumu ve oksidasyonu madde miktarının azalmasıyla birlikte uçucu maddelerin oluşumu ve yanması 250-359 °C aralığına, yarı-kokun yanması ise 389-497 °C aralığına ötelenmiştir. HOT'nın tutuşma sıcaklığı 300

°C, tükenme sıcaklığı ise 656 °C'dir. OT'nın ve HOT'nın yanmasına ait DTG eğrileri karşılaştırıldığında hidrotermal karbonizasyonun reaktiviteyi arttırdığı görülmektedir.



Şekil 5. a) OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın yanmasına ait TG eğrileri b) OT, HOT, TL, HTL, OLK ve HOLK'nın yanmasına ait DTG eğrileri.

TL'nin yanması geniş bir sıcaklık aralığında ve tek kademede gerçekleşmiştir. Uçucuların oluşması, yanması ve sabit karbonun oksidasyonu 262-540 °C aralığında olmuştur. TL'nin tutuşma sıcaklığı 354 °C ve kütle kaybı hızının maksimum olduğu sıcaklık 408 °C'dir. TL'nin tükenme sıcaklığı ise 700 °C'dir. Hidrotermal ön işlemin Trakya kömüründeki uçucuları arttırması nedeniyle yanma daha

düşük sıcaklıklara kaymış ve reaktivite artmıştır. HTL'nin yanma süreçleri 230-550 °C aralığında gerçekleşmiştir. Tutuşma ve tükenme sıcaklıklarında bir değişme gözlemlenmezken HTL'nin yanma reaksiyonunda kütle kaybı hızının maksimum olduğu sıcaklık 400 °C'ye düşmüştür.

Ağırlıkça %50 OT ve TL karışımı olan OLK'nın yanma profilinin OT ve TL'nin yanma profillerinin birleşimi olduğu görülmektedir. Uçucuların oluşması, tutuşması ve sabit karbonun oksidasyonu 233-530 °C aralığında iki kademe gerçekleşmiştir. OLK'nın tutuşma sıcaklığı 296 °C'dir. Yanma reaksiyonunda kütle kaybı hızının maksimum olduğu sıcaklık, 414 °C'dir. Tükenme sıcaklığı 642 °C'dir. Karışma uygulanan hidrotermal ön işlemin, karışımın yanma karakteristiğini değiştirdiği TG-DTG eğrilerinden de anlaşılmaktadır. Birlikte hidrotermal ön işlem uygulandığında (HOLK), uçucuların azalması nedeniyle yanmanın öteleniği (242-550 °C) ve uçucuların tutuşması kademesinde de sabit karbonun oksidasyonu kademesinde reaktivitenin arttığı görülmüştür. HOLK'ın tutuşma sıcaklığı 310 °C'ye ötelenmiştir. Kütle kaybı hızının maksimum olduğu sıcaklık, sabit karbonun oksidasyonu kademesinde 419 °C'de görülmüştür. Tükenme sıcaklığı çok değişmemiş, 650 °C olarak tespit edilmiştir.

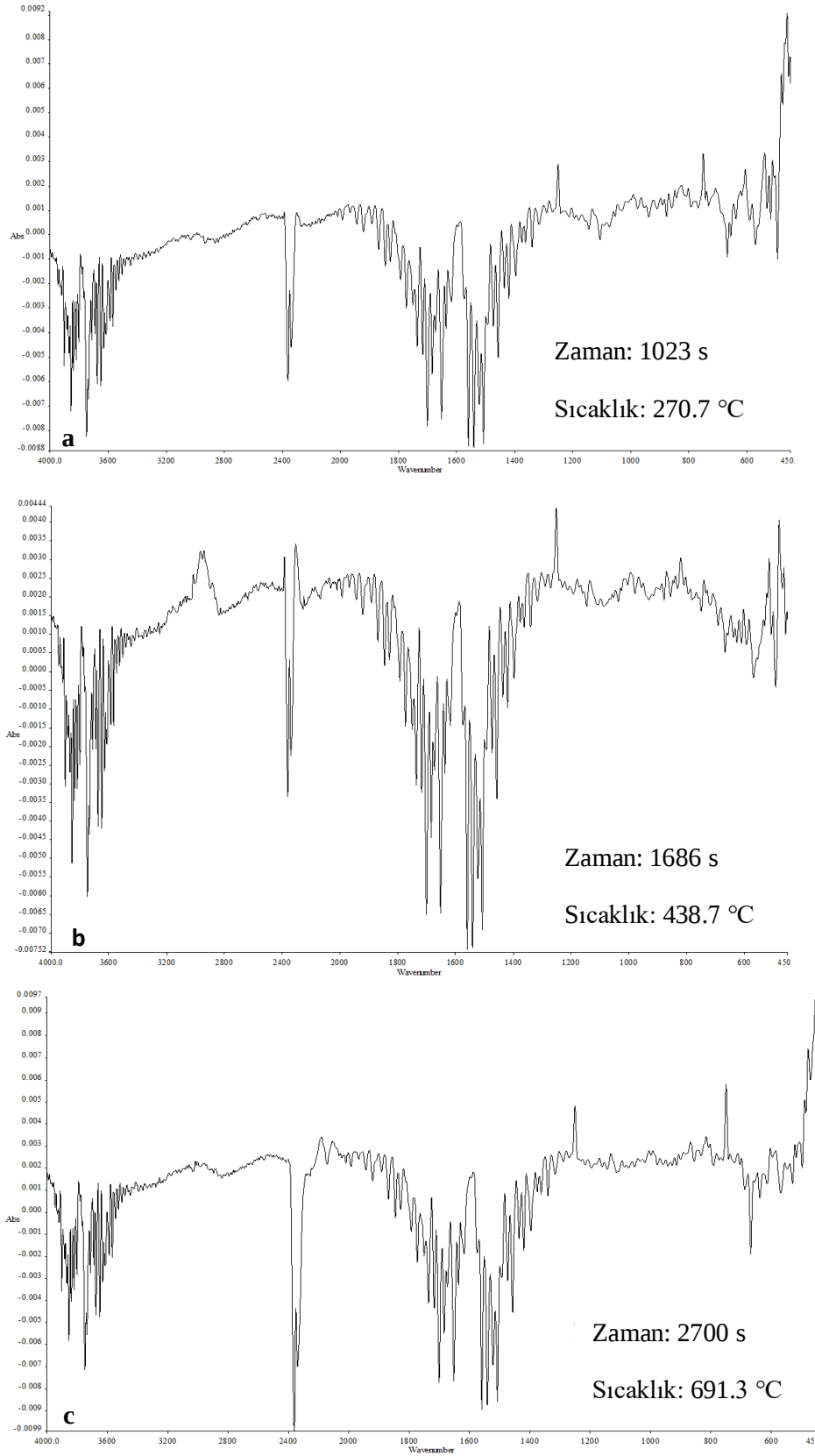
3.6. OLK ve HOLK'nın piroliz gazlarının ve yanma emisyonlarının FTIR analizi

OLK ve HOLK'nın piroliziyle oluşan gaz ürünlerin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 6a, b, c'de ve Şekil 7a, b, c'de, yanmasıyla oluşan gaz ürünlerin FTIR spektrumları ise sırasıyla Şekil 8a, b, c'de ve Şekil 9a, b, c'de görülmektedir. Fonksiyonel grupların tanımlanmasında Çizelge 2 kullanılmıştır.

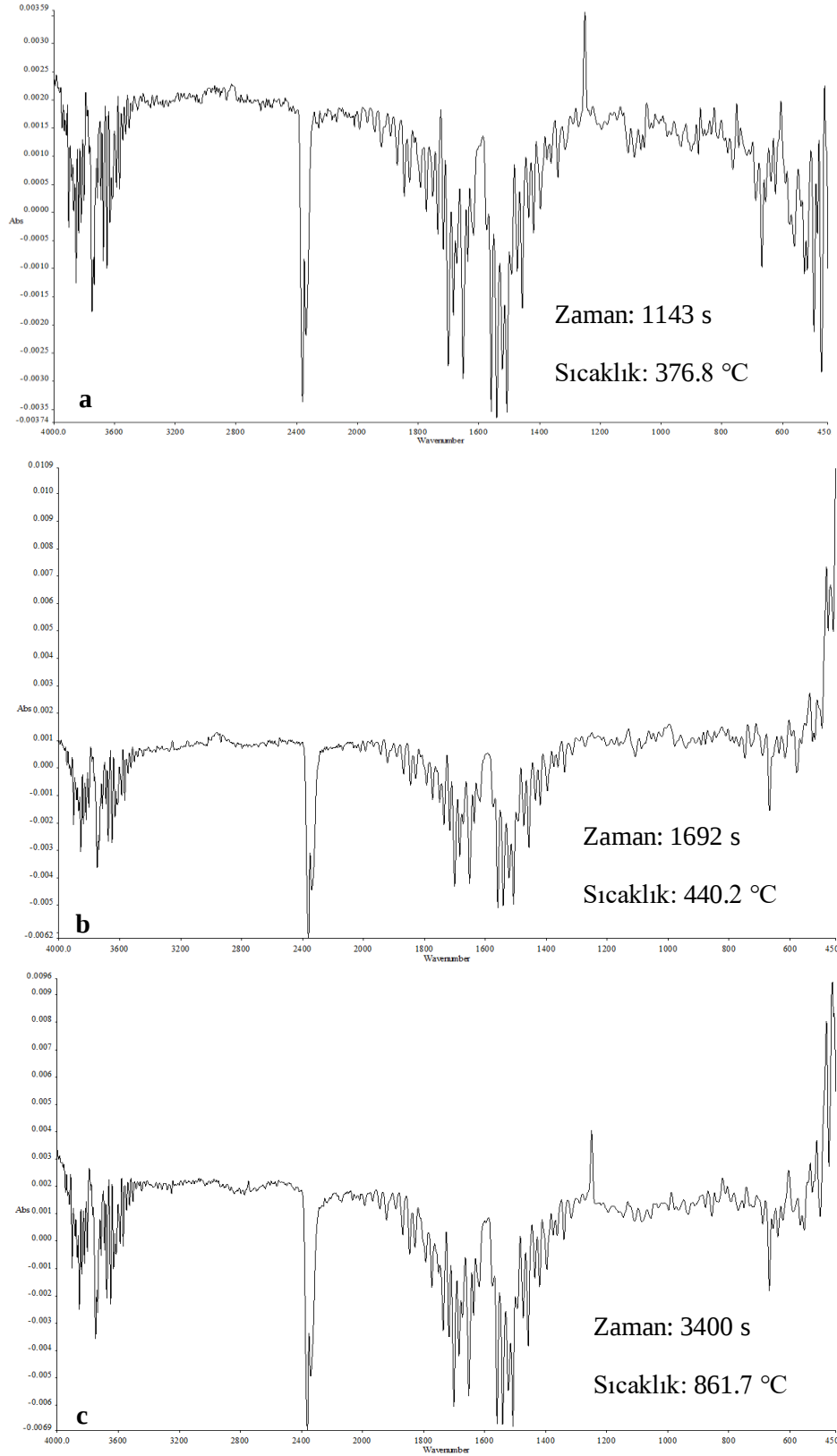
Çizelge 2. TG-FTIR ile tanımlanan temel fonksiyonel gruplar (Singh ve ark., 2012; Cao ve ark., 2013; Cheng ve ark., 2013; Yao ve ark., 2017; Hou ve ark., 2018; Lin ve ark., 2019; Huang ve ark., 2020; Wang ve ark., 2020; Volli ve ark., 2021)

Dalgaboyu aralığı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup	Titreşimin tipi	Bileşik
3400-4000	O-H	gerilme	H ₂ O
1300-1600			
2800-3200	C-H	gerilme	CH ₄ (ve diğer hidrokarbonlar)
2217-2400	C=O	gerilme	CO ₂
2030-2240	C-O	gerilme	CO
1680-1880	C=O	gerilme	Asitler, aldehitler ve ketonlar gibi karbonil grubu içeren bileşikler
1547-1668	N-O		NO ₂
1420-1600	C=C	gerilme	Aromatik hidrokarbonlar
1300-1406	S-O		SO ₂
1150			
1000-1300	C-O-H	gerilme	Alkoller ve fenoller
586-780	C=O		CO ₂

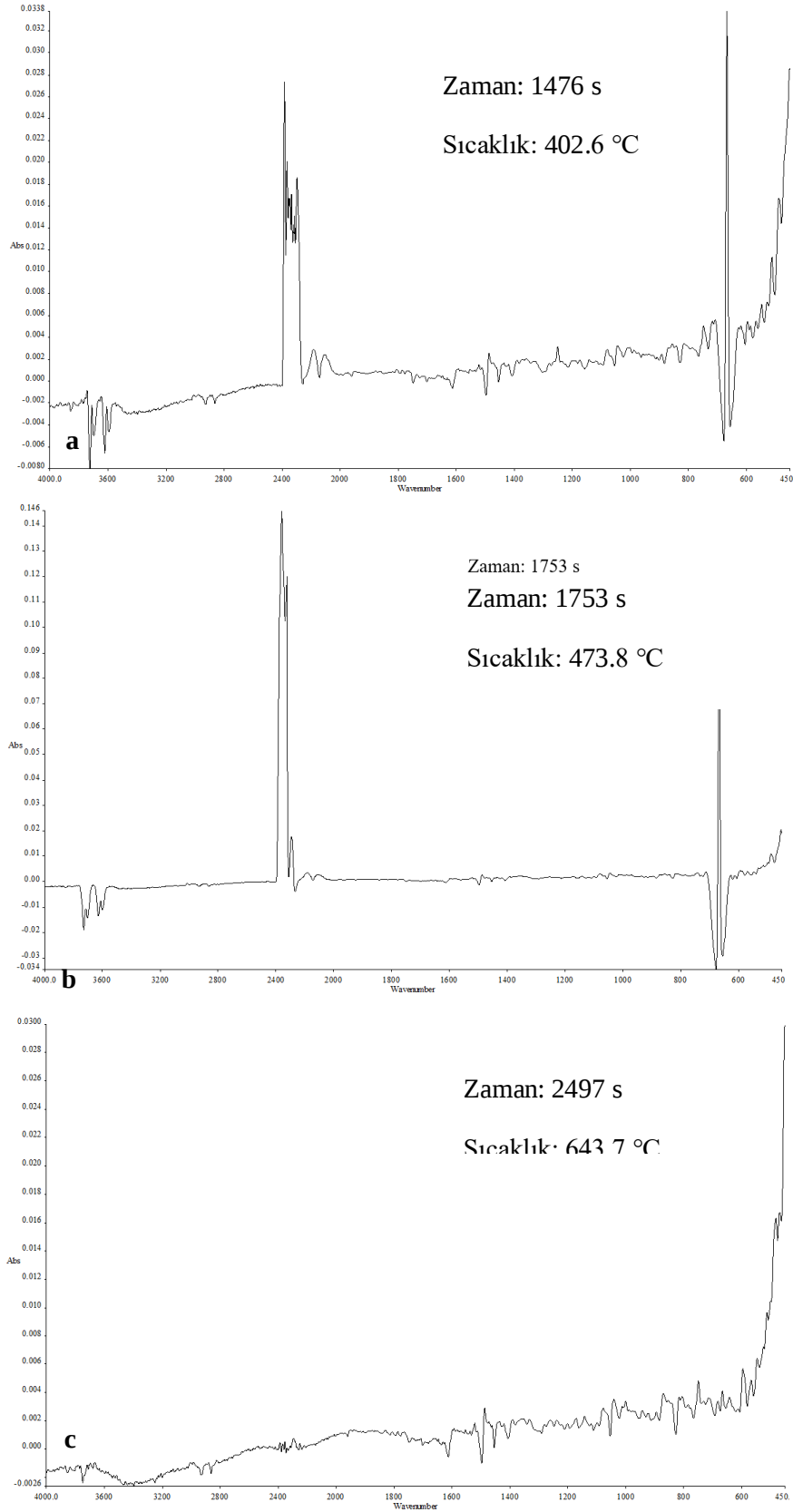
Hem OLK hem de HOLK'nın piroliz uçucularında O-H, C=O (CO₂), -C=O (karbonil grubu), C=C (aromatikler) ve -C-OH (alkoller ve fenoller) fonksiyonel gruplarına sahip bileşikler bulunmaktadır. HOLK'nın pirolizinde 250 °C'nin altındaki sıcaklıklarda CO₂ oluşumu daha baskınken OLK'nın pirolizinde H₂O'nun yanında CO₂, karbonil grubu içeren düşük molekül ağırlıklı bileşikler ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar dikkat çekmektedir. Hidrotermal karbonizasyon şartlarında düşük hidrokarbonların parçalanarak sıvı faza ya da gaz faza geçmesi nedeniyle HOLK'da daha az uçucu madde vardır. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda HOLK'nın piroliz uçucuları daha azdır. Maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklıklardaki piroliz gazları incelendiğinde ise en önemli fark CH₄ varlığıdır. OLK'nın pirolizinde CH₄ oluşumuna işaret eden C-H fonksiyonel gruplarının varlığı 2800-3200 cm⁻¹ dalga boyunda görünürken, HOLK'nın gaz ürünlerinde CH₄ bulunmamaktadır.



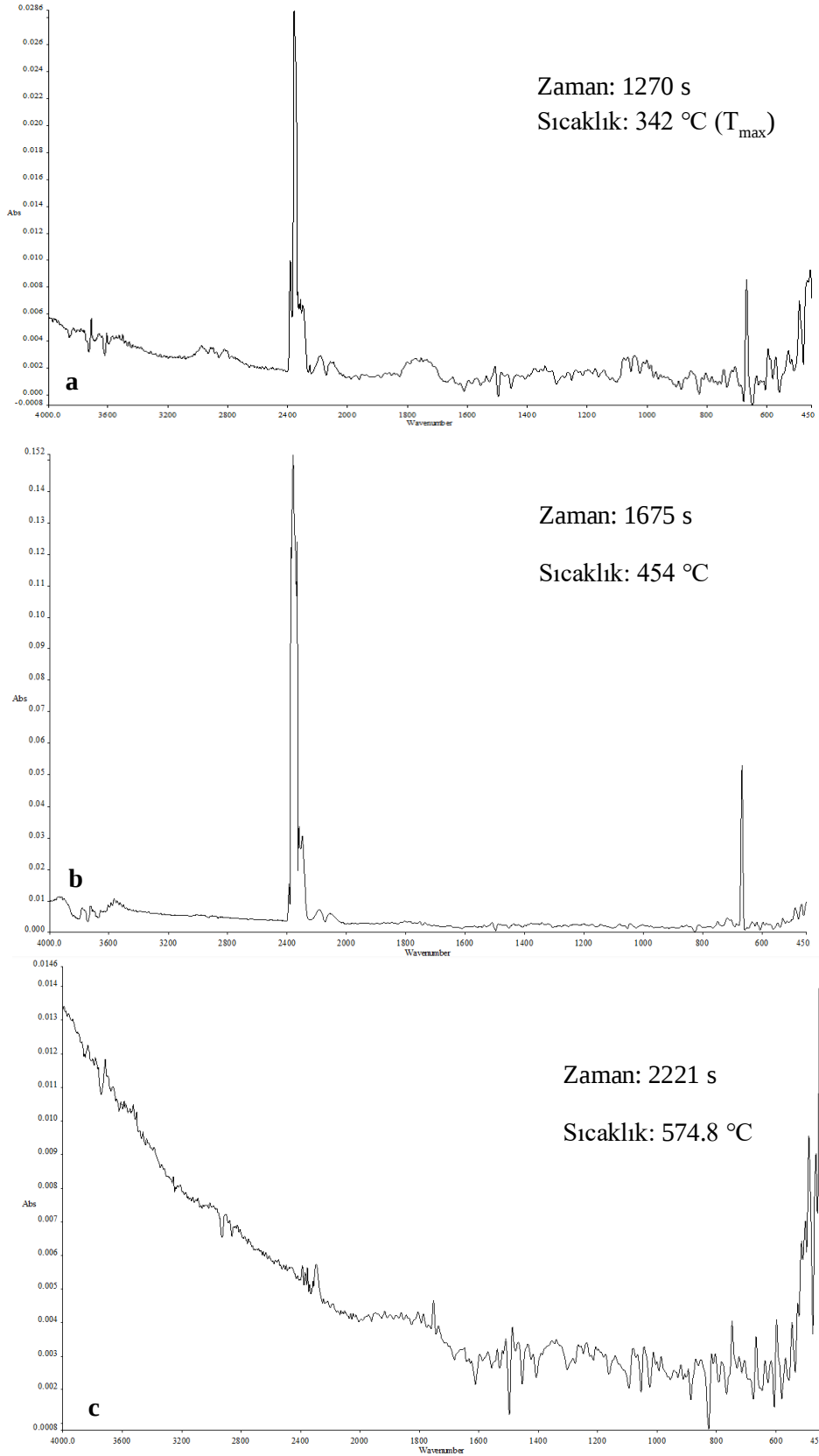
Şekil 6. OLK'nın pirolizi sırasında ortaya çıkan gazların a) 270.7 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu b) T_{max}=438.7 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu c) 691.3 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu.



Şekil 7. HOLK'nın pirolizi sırasında ortaya çıkan gazların a) $T_{\max}=376.8$ °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu b) 440.2 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu c) 861.7 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu.



Şekil 8. a) OLK'nın yanma gazlarının 402.6 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu b) OLK'nın yanma gazlarının $T_{max}=473.8$ °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu c) OLK'nın yanma gazlarının 643.7 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu.



Şekil 9. a) HOLK'nın yanma gazlarının $T_{max}=342$ °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu b) HOLK'nın yanma gazlarının 454 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu c) HOLK'nın yanma gazlarının 574.8 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumu.

OLK ve HOLK'nın yanmalarıyla ortaya çıkan gazların FTIR analizinde ağırlıklı olarak O-H (H₂O), C=O (CO₂), C-O (CO) ve C-H (CH₄) fonksiyonel gruplara sahip bileşenler bulunmaktadır. Her iki yakıtta da tutuşma sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda CH₄ oluşumu daha belirgin, sıcaklığın artmasıyla CH₄ oluşumunun ortadan kaybolduğu görülmüştür. Geniş bir sıcaklık aralığında yanan OT ve TL karışımının FTIR analizlerinde H₂O, CO₂ ve CO oluşumu baskındır.

Hidrotermal ön işlemin karışıma uygulanmasıyla, TL'nin uçucularının artması nedeniyle uçucuların oluşması ve oksidasyonu daha düşük sıcaklığa kaymıştır. Bu kademedeki pik sıcaklığında alınan FTIR sonucuna göre uçucuların içinde H₂O, CH₄, CO₂ ve CO bulunmaktadır. Sabit karbonun oksidasyonunu içeren ikinci kademedeki pik sıcaklığındaki uçucular ise H₂O, CO₂ ve CO olup, C=O titreşimi çok kuvvetlidir. Gaz ürünlerde bulunan fonksiyonel grupların absorbanı, bu fonksiyonel grupları içeren bileşiklerin konsantrasyonları ile doğrusal bir ilişkiye sahip olduğu için CO₂'in baskın olduğunu söylemek mümkündür (Bi ve ark., 2021).

4. Sonuç

OT, TL ve OLK'na ayrı ayrı hidrotermal ön işlem uygulanmış ve her birinin yakıt özelliklerindeki değişimler gözlemlenmiştir. Hem OT hem de TL için ısı değerindeki en yüksek artış 230 °C'de ve 90 dk reaksiyon süresinde görülmüş, reaksiyon süresinin sıcaklığa kıyasla daha etken bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Hidrotermal ön işlem sonrası (230 °C ve 90 dk) tüm numunelerde toplam karbon yüzdesi ve ısı değeri artmış, kül içeriği azalmıştır. Beraber hidrotermal işlemde biyokütlenin varlığı kül içeriğinin daha da azalmasına ve karbon içeriğinin de daha fazla artmasına neden olmuştur. Hidrotermal ön işlemde biyokütlenin varlığı, HOLK'nın yapısal özelliklerini, özellikle uçucu madde içeriğini ve tipini modifiye etmiştir. Bu nedenle HOLK'nın piroliz ve yanma reaksiyonlarındaki reaktivitesi artmış, kütle kaybının maksimum olduğu pik sıcaklıklar da ötelenmiştir.

Teşekkür

Bu proje Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir [Proje No: 2018/YL/0015].

Kaynakça

- Adams, P., Bridgwater, T., Lea-Langton, A., Ross, A., & Watson, I. (2018). Chapter 8 - Biomass Conversion Technologies. In P. Thomley & P. Adams (Eds.), *Greenhouse Gas Balances of Bioenergy Systems* (pp. 107-139). Academic Press. doi: 10.1016/B978-0-08-101036-5.00008-2
- Alzagameem, A., El Khaldi-Hansen, B., Kamm, B., & Schulze, M. (2018). Lignocellulosic Biomass for Energy, Biofuels, Biomaterials, and Chemicals. In S. Vaz Jr (Ed.), *Biomass and Green Chemistry: Building a Renewable Pathway* (pp. 95-132). Springer International Publishing. doi: 10.1007/978-3-319-66736-2_5
- Arauzo, P. J., Atienza-Martinez, M., Abrego, J., Olszewski, M. P., Cao, Z. B., & Kruse, A. (2020). Combustion characteristics of hydrochar and pyrochar derived from digested sewage sludge. *Energies*, 13(16), 4164. doi: 10.3390/en13164164
- Basso, D., Weiss-Hortala, E., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., & Fiori, L. (2015). Hydrothermal carbonization of off-specification compost: A byproduct of the organic municipal solid waste treatment. *Bioresource Technology*, 182, 217-224. doi: 10.1016/j.biortech.2015.01.118
- Bi, H. B., Ni, Z. S., Tian, J. J., Wang, C. X., Jiang, C. L., Zhou, W. L., Bao, L., Sun, H., & Lin, Q. Z. (2021). The effect of biomass addition on pyrolysis characteristics and gas emission of coal gangue by multi-component reaction model and TG-FTIR-MS. *Science of the Total Environment*, 798, 149290. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149290
- Broch, A., Jena, U., Hoekman, S. K., & Langford, J. (2014). Analysis of solid and aqueous phase products from hydrothermal carbonization of whole and lipid-extracted algae. *Energies*, 7(1), 62-79. doi: 10.3390/en7010062

- Cao, J., Xiao, G., Xu, X., Shen, D. K., & Jin, B. S. (2013). Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor. *Fuel Processing Technology*, 106, 41-47. doi: 10.1016/j.fuproc.2012.06.016
- Cheng, H. F., Liu, Q. F., Huang, M., Zhang, S. L., & Frost, R. L. (2013). Application of TG-FTIR to study SO₂ evolved during the thermal decomposition of coal-derived pyrite. *Thermochimica Acta*, 555, 1-6. doi: 10.1016/j.tca.2012.12.025
- Cheng, S. C., Huang, A. M., Wang, S. N., & Zhang, Q. H. (2016). Effect of different heat treatment temperatures on the chemical composition and structure of chinese fir wood. *Bioresources*, 11(2), 4006-4016. doi: 10.15376/biores.11.2.4006-4016
- Donar, Y. O., Caglar, E., & Sinag, A. (2016). Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars. *Fuel*, 183, 366-372. doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.108
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 4(2), 160-177. doi: 10.1002/bbb.198
- Ge, L. C., Feng, H. C., Xu, C., Zhang, Y. W., & Wang, Z. H. (2018). Effect of hydrothermal dewatering on the pyrolysis characteristics of Chinese low-rank coals. *Applied Thermal Engineering*, 141, 70-78. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2018.05.098
- Ghanim, B. M., Pandey, D. S., Kwapinski, W., & Leahy, J. J. (2016). Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars. *Bioresource Technology*, 216, 373-380. doi: 10.1016/j.biortech.2016.05.087
- Gil, M. V., & Rubiera, F. (2019). Coal and Biomass Cofiring: Fundamentals And Future Trends. In I. Suarez Ruiz, M. A. Diez, & F. Rubiera (Eds.), *New Trends in Coal Conversion: Combustion, Gasification, Emissions, and Coking* (pp. 117-140). Woodhead Publishing. doi: 10.1016/b978-0-08-102201-6.00005-4
- UNFCCC. (2021). Glasgow Climate Pact. https://unfccc.int/sites/default/files/resource/cma2021_L16_adv.pdf Erişim tarihi: 13.04.2022.
- Guo, F. H., He, Y., Hassanpour, A., Gardy, J., & Zhong, Z. P. (2020). Thermogravimetric analysis on the co-combustion of biomass pellets with lignite and bituminous coal. *Energy*, 197, 117147. doi: 10.1016/j.energy.2020.117147
- Heilmann, S. M., Molde, J. S., Timler, J. G., Wood, B. M., Mikula, A. L., Vozhdayev, G. V., Colosky, E. C., Spokas, K. A., & Valentas, K. J. (2014). Phosphorus reclamation through hydrothermal carbonization of animal manures. *Environmental Science & Technology*, 48(17), 10323-10329. doi: 10.1021/es501872k
- Hoekman, S. K., Broch, A., & Robbins, C. (2011). Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy & Fuels*, 25(4), 1802-1810. doi: 10.1021/ef101745n
- Hou, J., Ma, Y., Li, S., & Shang, W. (2018). A comparative study on characteristics of sulfur and nitrogen transformation and gaseous emission for combustion of bituminous coal and char. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 86-93. doi: 10.1016/j.crcon.2018.04.004
- Huang, H. Y., Liu, J. Y., Liu, H., Evrendilek, F., & Buyukada, M. (2020). Pyrolysis of water hyacinth biomass parts: Bioenergy, gas emissions, and by-products using TG-FTIR and Py-GC/MS analyses. *Energy Conversion and Management*, 20, 112552. doi: 10.1016/j.enconman.2020.112552
- IEA. (2021). *Coal 2021*, IEA, Paris. <https://www.iea.org/reports/coal-2021> Erişim tarihi: 13.04.2022.
- Kim, D., Park, S., & Park, K. Y. (2017). Upgrading the fuel properties of sludge and low rank coal mixed fuel through hydrothermal carbonization. *Energy*, 141, 598-602. doi: 10.1016/j.energy.2017.09.113
- Koottatep, T., Fakkaew, K., Tajai, N., Pradeep, S. V., & Polprasert, C. (2016). Sludge stabilization and energy recovery by hydrothermal carbonization process. *Renewable Energy*, 99, 978-985. doi: 10.1016/j.renene.2016.07.068

- Li, J. H., Xu, R. S., Wang, G. W., Zhang, J. L., Song, B., Liang, W., & Wang, C. A. (2021). Study on the feasibility and co-combustion mechanism of mixed injection of biomass hydrochar and anthracite in blast furnace. *Fuel*, 304, 121465. doi: 10.1016/j.fuel.2021.121465
- Lin, B. W., Zhou, J. S., Qin, Q. W., Song, X., & Luo, Z. Y. (2019). Thermal behavior and gas evolution characteristics during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and coal: A TG-FTIR investigation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 144, 104718. doi: 10.1016/j.jaap.2019.104718
- Liu, S. C., Zhao, H. Y., Liu, X. Y., Li, Y. H., Zhao, G. F., Wang, Y. G., & Zeng, M. (2020). Effect of hydrothermal upgrading on the pyrolysis and gasification characteristics of baiyinhua lignite and a mechanistic analysis. *Fuel*, 276, 118081. doi: 10.1016/j.fuel.2020.118081
- Liu, X. P., Wu, X. T., & Wang, J. (2018). Substantial upgrading of a high-ash lignite by hydrothermal treatment followed by Ca(OH)₂ digestion/acid leaching. *Fuel*, 222, 269-277. doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.034
- Liu, Z. G., Quek, A., Hoekman, S. K., Srinivasan, M. P., & Balasubramanian, R. (2012). Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion. *Bioresource Technology*, 123, 646-652. doi: 10.1016/j.biortech.2012.06.063
- Loeffler, D., & Anderson, N. (2014). Emissions tradeoffs associated with cofiring forest biomass with coal: A case study in Colorado, USA. *Applied Energy*, 113, 67-77. doi: 10.1016/j.apenergy.2013.07.011
- Lu, Y. D., Levine, R. B., & Savage, P. E. (2015). Fatty Acids for nutraceuticals and biofuels from hydrothermal carbonization of microalgae. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(16), 4066-4071. doi: 10.1021/ie503448u
- Mo, Q., Liao, J. J., Chang, L. P., Chaffee, A. L., & Bao, W. R. (2019). Transformation behaviors of C, H, O, N and S in lignite during hydrothermal dewatering process. *Fuel*, 236, 228-235. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.128
- Nonaka, M., Hirajima, T., & Sasaki, K. (2011). Upgrading of low rank coal and woody biomass mixture by hydrothermal treatment. *Fuel*, 90(8), 2578-2584. doi: 10.1016/j.fuel.2011.03.028
- Pala, M., Kantarli, I. C., Buyukisik, H. B., & Yanik, J. (2014). Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technology*, 161, 255-262. doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.052
- Parshetti, G. K., Quek, A., Betha, R., & Balasubramanian, R. (2014). TGA-FTIR investigation of co-combustion characteristics of blends of hydrothermally carbonized oil palm biomass (EFB) and coal. *Fuel Processing Technology*, 118, 228-234. doi: 10.1016/j.fuproc.2013.09.010
- Petrovic, J., Perisic, N., Maksimovic, J. D., Maksimovic, V., Kragovic, M., Stojanovic, M., Lausevic, M., & Mihajlovic, M. (2016). Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 267-277. doi: 10.1016/j.jaap.2016.02.010
- Reza, M. T., Lynam, J. G., Uddin, M. H., & Coronella, C. J. (2013). Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass & Bioenergy*, 49, 86-94. doi: 10.1016/j.biombioe.2012.12.004
- Reza, M. T., Wirth, B., Luder, U., & Werner, M. (2014). Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology*, 169, 352-361. doi: 10.1016/j.biortech.2014.07.010
- Saba, A., Saha, P., & Reza, M. T. (2017). Co-Hydrothermal Carbonization of coal-biomass blend: Influence of temperature on solid fuel properties. *Fuel Processing Technology*, 167, 711-720. doi: 10.1016/j.fuproc.2017.08.016
- Singh, S., Wu, C. F., & Williams, P. T. (2012). Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 99-107. doi: 10.1016/j.jaap.2011.11.011
- Smith, A. M., & Ross, A. B. (2016). Production of bio-coal, bio-methane and fertilizer from seaweed via hydrothermal carbonisation. *Algal Research-Biomass Biofuels and Bioproducts*, 16, 1-11. doi: 10.1016/j.algal.2016.02.026

- Su, W., Ma, H. Z., Wang, Q. H., Li, J., & Ma, J. Y. (2013). Thermal behavior and gaseous emission analysis during co-combustion of ethanol fermentation residue from food waste and coal using TG-FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 79-84. doi: 10.1016/j.jaap.2012.10.023
- Tillman, D. A., Duong, D. N. B., & Harding, N. S. (2012). Blending Coal with Biomass Cofiring Biomass with Coal. In D. A. Tillman, D. N. B. Duong, & N. S. Harding (Eds.), *Solid Fuel Blending: Principles, Practices, and Problems* (pp. 125-200). Massachusetts, USA: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Tipo, R., Chaichana, C., Noda, R., & Chaiklangmuang, S. (2021). Influence of coal treatments on the Ni loading mechanism of Ni-loaded lignite char catalysts. *Rsc Advances*, 11(56), 35624-35643. doi: 10.1039/d1ra05046j
- Ullah, H., Liu, G. J., Yousaf, B., Ali, M. U., Abbas, Q., Zhou, C. C., & Rashid, A. (2018). Hydrothermal dewatering of low-rank coals: Influence on the properties and combustion characteristics of the solid products. *Energy*, 158, 1192-1203. doi: 10.1016/j.energy.2018.06.052
- Volli, V., Gollakota, A. R. K., & Shu, C. M. (2021). Comparative studies on thermochemical behavior and kinetics of lignocellulosic biomass residues using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Science of the Total Environment*, 792, 148392. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148392
- vom Eyser, C., Schmidt, T. C., & Tuerk, J. (2016). Fate and behaviour of diclofenac during hydrothermal carbonization. *Chemosphere*, 153, 280-286. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.051
- Wang, C. X., Bi, H. B., Lin, Q. Z., Jiang, X. D., & Jiang, C. L. (2020). Co-pyrolysis of sewage sludge and rice husk by TG-FTIR-MS: Pyrolysis behavior, kinetics, and condensable/non-condensable gases characteristics. *Renewable Energy*, 160, 1048-1066. doi: 10.1016/j.renene.2020.07.046
- Wang, X. D., Li, C. X., Zhang, B., Lin, J. J., Chi, Q. Q., & Wang, Y. (2016). Migration and risk assessment of heavy metals in sewage sludge during hydrothermal treatment combined with pyrolysis. *Bioresource Technology*, 221, 560-567. doi: 10.1016/j.biortech.2016.09.069
- Yang, M. S., Xie, Q., Wang, X., Dong, H., Zhang, H., & Li, C. Q. (2019). Lowering ash slagging and fouling tendency of high-alkali coal by hydrothermal pretreatment. *International Journal of Mining Science and Technology*, 29(3), 521-525. doi: 10.1016/j.ijmst.2018.05.007
- Yao, Z. L., Ma, X. Q., Wu, Z. D., & Yao, T. T. (2017). TGA-FTIR analysis of co-pyrolysis characteristics of hydrochar and paper sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 123, 40-48. doi: 10.1016/j.jaap.2016.12.031
- Zhai, Y. B., Liu, X. M., Zhu, Y., Peng, C., Wang, T. F., Zhu, L., Li, C. T., & Zeng, G. M. (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. doi: 10.1016/j.biortech.2016.06.085
- Zhang, N., Wang, G. W., Zhang, J. L., Ning, X. J., Li, Y. J., Liang, W., & Wang, C. (2020). Study on co-combustion characteristics of hydrochar and anthracite coal. *Journal of the Energy Institute*, 93(3), 1125-1137. doi: 10.1016/j.joei.2019.10.006
- Zhang, Z. M., Yang, J. T., Qian, J. Q., Zhao, Y., Wang, T. F., & Zhai, Y. B. (2021). Biowaste hydrothermal carbonization for hydrochar valorization: Skeleton structure, conversion pathways and clean biofuel applications. *Bioresource Technology*, 324, 124686. doi: 10.1016/j.biortech.2021.124686
- Zhao, S. X., Ta, N., & Wang, X. D. (2017). Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. *Energies*, 10(9), 1293. doi: 10.3390/en10091293
- Zheng, Q. X., Morimoto, M., Fouquet, T., Sato, H., & Takanohashi, T. (2018). Effect of hydrothermal conditions on production of coal organic microspheres. *Fuel*, 234, 1301-1312. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.002