



HARRAN ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK DERGİSİ

HARRAN UNIVERSITY JOURNAL of ENGINEERING

e-ISSN: 2528-8733 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.gov.tr/humder>

Çamurun Hidrotermal Karbonizasyonu

Hydrothermal Carbonization of Sludge

Yazar(lar) (Author(s)): Özlem DEMİR, Deniz UÇAR, Ezgi Sühel AKTAŞ

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Demir Ö., Uçar D., Aktaş E.S., “Çamurun Hidrotermal Karbonizasyonu”, *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 3(3): 291-296, (2018).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.gov.tr/humder/archive>

HU Muh. Der. 03 (2018) p.291-296

HU J. of Eng. 03 (2018) p.291-296

6. Uluslararası GAP Mühendislik Kongresi

Çamurun Hidrotermal Karbonizasyonu

Özlem DEMİR¹, Deniz UÇAR¹, Ezgi Sühel AKTAŞ²¹Harran Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa²Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa

e-posta: odemir@harran.edu.tr

Geliş Tarihi:07.12.2018

Kabul Tarihi:31.12.2018

Özet

Dünyanın enerji ihtiyacının her geçen gün artması sonucu yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi de artmaya başlamıştır. Hidrotermal karbonizasyon, düşük maliyeti ve yüksek kaynak geri kazanım oranını göz önüne alan ıslak biyokütle arıtımında umut verici bir teknoloji olarak görülmektedir. Söz konusu teknoloji, nem oranı yüksek biyokütle materyalinin, düşük sıcaklıklarda, ısı değeri yüksek bir materyal olan biyokömüre dönüşümünü sağlamaktadır. Bu teknolojiye, organik hammaddeler, basınç altında (2-10 MPa), orta sıcaklıklarda (180-350°C) karbonlaştırma aracı olarak su kullanarak karbonlu ürüne (kömüre) dönüştürülür. Atıksu arıtma tesisinde oluşan çamurlar, biyolojik olarak parçalanabilir organik madde içeriği ile yenilenebilir biyoyakıt üretmek için bir kaynak olarak görülmektedir. Hidrotermal karbonizasyon sonrası elde edilen maddelerin içerdiği H/C ve O/C oranları, düşük dereceli kömür ile karşılaştırılabilir seviyede olmasına karşın daha yüksek kalori değerine sahiptir ve bu nedenle de potansiyel bir yakıt kaynağı olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir. Bu çalışmada, hidrotermal karbonizasyon teknolojisi tanıtılarak, artıma çamurlarından hidrotermal karbonizasyon ile biyokömür elde edilen çalışmalar ele alınmıştır.

Anahtar kelimeler: Hidrotermal karbonizasyon, çamur arıtımı, biyokömür

Hydrothermal Carbonization of Sludge

Abstract

As the energy demand of the world increases day by day, the interest in renewable energy sources has started to increase. Considering its low cost and high resource recovery rate, hydrothermal carbonization is seen as a promising technology in wet biomass treatment. This technology enables the conversion of high moisture content of biomass material to biochemistry, which is a material with high thermal value at low temperatures. It is converted to carbonaceous product (coal) by using water. Sludge formed in the wastewater treatment plant are seen as a source for producing renewable biofuels with their biodegradable organic matter content. The H/C and O/C ratios of the materials obtained after hydrothermal carbonization have a higher calorific value compared to the low grade coal, and are therefore considered to be a potential fuel source. In this study, hydrothermal carbonization technology was introduced and hydrothermal carbonization was studied.

Keywords: Hydrothermal carbonization, sludge, biochar

1. Giriş

Kentsel çamur sadece organik bileşikleri değil, aynı zamanda ağır metalleri organik kirletici ve patojenleri de içermektedir. Çoğu kentsel çamur, çevre açısından tehlikeli olduğundan ve artan sağlık riskleri sebebiyle uygun bir şekilde arıtılmalıdır. Özellikle, başta hidrotermal karbonizasyon (HTK) olmak üzere arıtma çamurunun termal arıtımı çamurla baş etmek için ümit verici bir yöntem olarak düşünülmektedir. HTK, nispeten düşük sıcaklıktaki bir termokimyasal işlem (180–260 °C) olup çok çeşitli nem içeriğindeki maddeleri kabul etmesi nedeniyle ıslak katı atıkların işlenmesi için uygun görülmektedir [1]. Çamurun HTK

ile muamelesi, çamurun kolloidal yapısının kohezyon kuvvetini azaltabilir, mikrobik hücre yapılarına zarar verebilir, dehidrasyon özelliklerini iyileştirebilir ve çamurun azaltılmasını gerçekleştirebilir [1].

Atıksu ve atık çamurlarından enerji geri kazanımı ile ilgili konuların gündeme gelmesi ile HTK sulu biyokütle, nispeten düşük reaksiyon sıcaklıklarında, sulu ürünler ve gaz başta olmak üzere kömür benzeri bir malzemeye dönüştürülmesinde etkili bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Arıtma çamuruna uygulandığında, HTK hem çamurun sterilizasyonunu hem de stabilizasyonunu sağlar.

Tipik olarak ana ürün olan hidrokömür, düşük dereceli kömürünkine benzer H/C ve O/C oranlarına sahip olup, bu kömürlerden daha yüksek kalorifik değere sahiptir ve bu nedenle potansiyel bir yakıt kaynağı olarak kabul edilebilir. Alternatif olarak, hidrokömür bir şartlandırıcı olarak topraklara eklenebilen karbon açısından zengin bir bileşiktir. HTK'nun sulu ürünleri, furanlar, fenoller, asetik asit, levulinik asit ve diğer çözünebilir organik bileşikler gibi organik bileşikler içerir. Bu tür organik bileşikler açısından zengin atıksuların deşarjı, ciddi çevresel zorluklar doğuracaktır ve bu nedenle bu tür atıkların arıtılması esastır [2].

Biyokütle, işlenmemiş kaliteli bir karbon kaynağıdır ve değerli karbon malzemelerin sentezlenmesinde kullanılması oldukça anlamlıdır. Bunların yanı sıra çevre dostu tükenmez ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütlerden çeşitli yöntemlerle elde edilen biyoyakıtlar günümüzde hali hazırda farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin benzin ve biyoalkol karışımıyla çalışan otomobiller yollardadır. Biyoyakıtlar ve biyokütlerden elde edilen karbon malzemelerde en önemli sorun, tarım alanlarının biyoyakıt üretimi için üretilecek bitkiler ve buna bağlı olarak gıda için kullanılacak bitkilerin ekim alanlarının azalması ve fiyatların yükselmesidir. Bu nedenle bu tür malzemelerin üretilmesinde atık biyokütlerin değerlendirilmesi ön plana çıkmıştır. Ancak, buradaki en önemli problem değerli karbon malzemelerin elde edilebilmesi için genel ve tatmin edici bir yöntemin bulunmamasıdır [3]. HTK işleminin tarihi 1910'lara kadar uzanmaktadır. 1913 yılında Bergius ve çalışma arkadaşları selülozun kömür benzeri yapıları hidrotermal olarak dönüşümüyle ilgili çalışmalarını yayımlamıştır [4].

Son yıllarda, ıslak biyokütlenin işlenmesi olasılığına sahip HTK, biyokütlenin kurutulmasına harcanacak yoğun enerji adımı ortadan kaldırdığı için gittikçe artan bir uygulama alanına sahip olmaktadır. HTK'da kapalı bir sulu ortamda biyokütle ısı uygulanır. Sıcaklık aralığına bağlı olarak, katı, sıvı veya gazlı ürünler ağırlıklı olarak hidrotermal dönüşüm gerçekleşir. 160-250°C arasındaki sıcaklık aralığında ve yaklaşık 2 MPa'ya karşılık gelen basınçlarda (otojenik basınç) hidrotermal dönüşüm uygulanırsa, esas itibarıyla karbonat olarak adlandırılan ve biyokömürlü bir katı ürün oluşur. Bu işlem HTK olarak

isimlendirilir ve nemli biyokütlenin enerji içeriğini yoğunlaştırmak için etkili bir yol olarak doğrulanmıştır. HTK, karbon içeriğini artıran ve esas olarak dehidrasyon ve dekarboksilasyon ile beslemenin hem oksijen hem de hidrojen içeriğini azaltan ekzotermik bir işlemdir. Artan karbon içeriğinin yanı sıra, HTK sırasında üretilen biyokömür, daha yüksek homojenlik, daha iyi öğütme kabiliyeti ve hidrofobik davranış gibi gelişmiş yakıt özellikleriyle karakterize edilir [5].

HTK yöntemi, biyokütleden ve özellikle değersiz atık biyokütleden değerli karbon malzemelerin sentezlenmesinde güçlü bir teknik olarak fırsat sunmaktadır. Farklı reaksiyon şartları ve reaksiyon mekanizmasına göre HTK işleminde iki ayrı yol tanımlanabilir (Şekil 1a). Temel olarak biyokütle pirolizine benzer olan yüksek sıcaklık HTK işlemi ile karbon nanotüpler, grafit, aktif karbon malzemeler yüksek sıcaklık ve basınç altında sentezlenebilir. 250°C sıcaklığa kadar gerçekleştirilen düşük sıcaklık HTK işlemi ise yüksek sıcaklık HTK işlemine göre basamaklı bir kimyasal dönüşüm sunar. Ayrıca HTK işleminde reaksiyon ortamının su olması, zehirli çözücülere ihtiyaç duyulmaması, çıkış maddesinin fiyatının ve işletme maliyetinin düşük olmasından dolayı prosesin ucuz ve ölçeklendirilebilir olması gibi ilâve avantajları mevcuttur [3]. HTK yöntemi genel olarak Şekil 1b'de gösterilmiştir.

HTK, çok nemli biyokütlenin daha değerli bir materyale işlenebildiği bir tekniktir. İşlem, kaynamadan kaçınmak için yüksek basınç altında 200-250°C'ye kadar bir su çözeltisi içinde biyokütlenin ısıtılmasını içerir. pH ayarlaması için asit veya alkali gibi kimyasal katkıları veya katalizörler eklenebilir [6].

Reaktörde 30 dakika ila 12 saat boyunca bir işlemden sonra, basınç giderilir ve karbonize edilmiş biyokütleyi, organik asitleri ve suyu içeren bulamaç sudan arındırılır. Filtre keki, karbon açısından zenginleştirilmiştir ve bir yakıt veya toprak iyileştirmesi olarak kullanılabilir. Süzüntü, biyokütlenin çözünebilir ayrışma ürünlerini içerir. Biyokütlenin orman kökenli olması durumunda, filtrat organik asitler, karbonhidratlar ve lignin içerir. Son kullanımı biyogaz üretimi için gübre veya substrat olarak kullanılabilir [6].

2.HTK'nin Tarihsel Gelişimi

1913 yılında Friedrich Bergius, kömürün yalnızca bir sıvı yakıt haline dönüştürülmesinin değil, karbonhidratları kömür benzeri bir malzemeye dönüştürmenin yolunu da bulmuştur. Sonunda, Bergius'a 1931'de (Carl Bosch ile birlikte) kimyasal yüksek basınç yöntemlerinin geliştirilmesinden dolayı kimya alanında Nobel Ödülü ile ödüllendirilmiştir. Hidrotermal karbonlaşma, kömür bileşimine benzer kömürleşmiş madde üretiminde kullanılan bir termokimyasal işlemdir. Genel olarak proses, kapalı bir sistemde ıslak, karbonhidratlı ham madde, nispeten düşük sıcaklıklı bir ortam (180-350 °C) ve



(a)

yüksek otojen basınç (2.4 MPa'ya kadar) kullanımını içerir. Tipik olarak, biyokütle veya bir nişasta kaynağı, katı bir kömür formunda değerli bir karbon materyaline dönüştürülür. Diğer ürünler arasında yoğunlaştırılmayan gazlar (çoğunlukla CO₂), sulu faz ürünleri (tortular, şekerler ve organik asitler) ve su bulunur. Son yıllarda, çeşitli karbon malzemelerin potansiyel uygulamalarına olan ilgi yüksektir. Bu noktada, HTK son ürünleri için kullanım alanları arasında ilaç dağıtım mekanizmaları, katalizörler, adsorbanlar, toprak zenginleştiriciler, enerji depolama sistemleri, yakıt hücresi bileşenleri ve yakıt kaynakları bulunmaktadır [7].



(b)

Şekil 1.a)HTK yöntemi ve elde edilen ürünler [3] b) HTK'nın genel konsepti

3.HTK'nin proses koşulları

HTK, etkili ve çevre dostu bir tekniktir; yüksek enerjili yoğunluklu katı yakıtlar üretmeye yönelik kapsamlı bir potansiyele sahiptir. Bununla birlikte, HTK'nın katı yakıtların üretimi ve kalitesi çeşitli parametrelere bağlıdır; sıcaklık, besin tipi, kalma süresi, basınç ve katalizör seçkin olanlardır. Nizamuddin ve ark., [8]'nin yaptığı çalışma, HTK sırasında çalışma parametrelerinin katı yakıt üretimi üzerindeki etkisini araştırmaktadır. Biyokütle kalitesi, mevcut literatür çalışmalarını gerçekleştirilmiş deneylerle genişleterek HTK'da de analiz edilmiştir. Kimyasal kompozisyon, ısıtma değeri, yakın analiz ve farklı biyokütle türleri için nihai analiz içeren veriler toplanmış ve analiz edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının, kalma süresinin ve besleme malzemesinin türünün, HTK sürecini etkileyen başlıca faktörler olduğu bulunmuştur. Daha yüksek sıcaklıklarda, daha düşük katı ürün elde edilir; karbon içeriği artarken, hidrojen ve oksijen içeriği azalır. Ayrıca, biyokütle içerisindeki daha yüksek lignin içeriğinin artmış bir katı yakıt üretimine yol açtığı bulunmuştur.

Funke ve Ziegler [9], HTK ile ilgili bir dizi genel işletim koşulunu özetlerken, keskin ve ortak bir tanımın henüz kurulmadığına dikkat çekmektedir. İlk olarak, CH₄ ve H₂ gibi gaz halindeki karbon ürünlerine yol açacak hidrotermal gazlaşmayı engellemek için su altı kritik koşulları mevcut olmalıdır. İkincisi, reaksiyonların başlaması için sıcaklık 100°C'yi geçmelidir. Bununla birlikte, HTK'nun pratik uygulamasının 180-250°C aralığında olması olası görülmüştür. Üçüncü olarak, sıvı su mevcut olmalıdır; bu nedenle en azından doymuş basınç gereklidir. Dördüncü olarak, hammaddenin süreç boyunca tamamen suya batması gerekmektedir. Su ile temasın yokluğunda, biyomakromoleküller CO ve katran gibi ürünleri meydana getiren pirolitik reaksiyonlara maruz kalabilir. Gerçek yaşam koşullarında, bu durumun küçük bir olasılıkla ortaya çıkması ihtimaldir ve HTK sırasında bu maddelerin eser miktarlarının üretimini açıklamaya yardımcı olabilir. Ek olarak, sıvı yüzeyinin üzerindeki reaktif madde karbonlaşmayabilir. Beşinci olarak, nötr veya zayıf asidik bir ortam, HTK'deki reaksiyon hızını artıracaktır. Altıncı, alıkonma süreleri tipik olarak 1 ile

72 saat arasında değişecektir. Daha yüksek sıcaklıklar veya daha uzun kalma süreleri, yüksek reaksiyon şiddetini temsil eder. Bu koşullarda, daha düşük katı ürün miktarları bulunur, ancak bu ürünler daha yüksek karbon içeriğine sahip olma eğilimindedir. Süreç mekanizmalarının ve proses koşullarının etkilerinin hammaddelerin niteliğine bağlı olduğu belirtilmiştir [9]. Bu nedenle, her bir besleme türü için en uygun genel işlem tasarımı benzersiz olacaktır. Aynı zamanda, bu konuda bazı genellemeler yapılabilir. İlk olarak, yüksek bir biyokütle-su oranı daha iyi polimerizasyon ve daha yüksek toplam katı ürün verimiyle sonuçlanacaktır [10]. Daha az su kullanımı da daha düşük enerji ve yatırım maliyetlerine neden olabilir. Bu ayrıca, ıslak hammaddeyi özellikle çekici hale getirebilir. İkincisi, daha uzun kalma süreleri daha eksiksiz reaksiyonlar sağlayabilir ve atıksularda daha az organik madde kaybına neden olabilir. Her iki nedenden ötürü, suyun en azından kısmen yeniden sirkülasyonu düşünülebilir. Üçüncü olarak, daha yüksek sıcaklıklar

genellikle HTK'ü hızlandıracak ve katı ürünlerin daha yüksek karbon içeriği ile sonuçlanacaktır. Bu da, daha yüksek yatırım ve enerji maliyetleri ile sonuçlanabilir. Son olarak, biyo-kütlenin ya da atık besleme stokunun öğütme biçimindeki ön-muamelesi, hidrolizin hız belirleme aşamasını kontrol etmek ve hızlandırmak için bir avantaj sağlayabilir. Yine enerji talepleri ve yatırım maliyetleri bu tür ön muamelelerle ilişkilendirilebilir [9,11].

Tablo 1, HTK'nun katı, sıvı ve gazlı ürünleri için yaklaşık verim dağılımını göstermektedir. Bu dağıtımın temsili bir genel bakış olarak sunulduğu tekrarlanmalıdır. Verim dağılımları, hem besleme stoğuna hem de işletim koşullarına büyük ölçüde bağlıdır [9]. Bununla, doğası gereği değişken olduğu için, bildirilen sonuçlar vardır. Tablo 1, çeşitli kaynaklardan bildirilen sonuçları göstermektedir. Görülebileceği gibi, analizler katı ürünlerin ölçümleri üzerinde yoğunlaşmaktadır ve çoğunlukla sıvı veya gaz ürünleri için değerler içermemektedir. [7].

Tablo 1: HTK'nun bildirilen ürün dağıtım verimleri [7]

Ürün verimi (%)		Hammadde		Kaynak
Katı	Sıvı	Gaz		
50-80	5-20	2-5	Biyokütle, atık materyaller	[12,13]
20-50	-	-	Kentsel katı atık, kağıt, yiyecek atığı	[13]
75-80	15-20	5	Değişik organik atık materyaller	[4]
36-66	-	-	Selüloz, tahta	[9]
30-50	-	-	selüloz	[14]
50-69	12-14	5-12	Çam ve beyaz köknar karışımı	[11]
35-38	-	-	Mısır sapı, orman atığı	[15]
63-83	8-17	9-20	Çam	[16]

4.ÇAMURUN HİDROTERMAL KARBONİZASYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Berge ve ark., [17] belediye atıklarının hidrotermal karbonizasyonunu araştırmışlardır. Başlangıçta mevcut karbonun % 49-75'inin kömür içinde kaldığını, % 20-37 ve % 2-11'inin ise sırasıyla sıvı ve gaz fazlarına aktarıldığını bulmuşlardır. Üretilen hidrokömürün bileşimine bağlı olarak, hem susuzlaştırma hem de dekarboksilasyonun, karbonizasyon sırasında oluştuğunu ve bunun da yüksek aromatik yapılaraya yol açtığını öne sürmüşlerdir. Hidrokömür kütle veriminin düşmesi nedeniyle enerji yoğunlaşması meydana gelmiştir. Proses enerjileri, hammadde karbonizasyonunun ekzotermik olduğunu göstermiştir [5].

Koottatep ve ark.,[18] pratik enerji geri kazanımı için septik tanklardan toplanan proses çamurunu HTK ile hidrokarbon haline getirmiş ve 1 L yüksek basınçlı reaktördeki ürünlerde farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinin etkisini incelemişlerdir [1].

Xu ve ark, [1] yaptığı çalışmada, kentsel çamuru HTK ile muamele etmişlerdir. HTK sıcaklığının, katalizörlü veya katalizsiz katı ürün verimi, ağır metal içeriği, türbidite ve KOİ değeri üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Sonuç, katı ürün veriminin, sıcaklık 180°C'den 300°C'ye yükseldiğinde % 92.04'ten % 52.65'e düştüğünü göstermiştir ve değiştirilebilir durumdaki Cu, Zn ve Pb içerikleri deşarj standardına inmiş ve azalmıştır. FeCl₃ veya Al(OH)₃'ün eklenmesi, Zn, Pb, Cr ve Cd'nin değiştirilebilir hallerinde önemli bir artışa neden

olmuştur. Sonuçlar, HTK'nun kentsel çamurun kirlilik ve enerji bakımından zengin ürünlere dönüştürülmesini kolaylaştırabileceğini göstermiştir [1].

Boateng ve ark.[2] yaptığı çalışmada, birincil atık çamurun HTK'ü bir dizi reaktör kullanılarak gerçekleştirmiştir. Sıcaklık ve reaksiyon süresinin katı (hidrokarbon), sıvı ve gaz ürünlerinin özellikleri ve optimum hidrokömür özelliklerine yol açan koşullar üzerinde etkisi araştırılmıştır. Hidrokarbonlarda tutulan karbon miktarı sıcaklık ve zamanla azalmıştır. Karbon tutumu 140 ve 160 °C'de % 64-77, ve 180 ve 200° C'de % 50-62 oranında artmıştır. Artan sıcaklık ve arıtım süresi, hidrokarbonun enerji içeriğini 17'den 19 MJ/kg'a çıkarmış ancak enerji verimini % 88'den % 68'e düşürmüştür. Sıvı yan ürünlerin anaerobik çürütmeden kaynaklanan metan verimlerinin teorik tahminleri de sunulmuş ve bunları tespit etmek için en uygun reaksiyon koşulları belirlenmiştir [2].

Boateng ve ark., [19] yaptığı çalışmada tepkime sıcaklığının ve zamanının, HTK sonrası birincil çamur çamuru (PSS) ve sentetik dışıkların (SF) çamurlarının filtrelenebilirliği üzerindeki etkisi araştırılmış ve yanıt yüzey metodolojisi (RSM) kullanılarak optimize edilmiştir. Filtrelenebilirliğin, katı maddelerin karbonlaştığı işlem sıcaklığı ve reaksiyon süresi arttıkça arttığı gösterilmiştir. En iyi filtrasyon sonuçları, en yüksek sıcaklıkta (200 °C) ve burada en uzun arıtım süresinde (240 dakika) elde edilmiştir.

Breulmann ve ark., [20] yaptığı çalışmada, toprak iyileştirme potansiyeli açısından değişen işletim koşulları altında kanalizasyon çamuru olarak adlandırılan çamurunun piroliz ve HTK tarafından üretilen kömürlerin karşılaştırılması ve değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. HTK'nun süresi ve sıcaklığı, adsorbe edilmiş kararsız karbon ve nitrojen bileşiklerinin kömürün içeriği ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Kanalizasyon çamurunun katyon değişim kapasitesi HTK tarafından azaltılmıştır.

Kaynaklar

1. Xu, X. ve Jiang, E., "Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization", **Bioresour. Technol.**, 238:182–187, 2 017,
2. Danso-Boateng, E., Shama, G., Wheatley, A.D., Martin, S.J. ve Holdich, R.G., "Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production", **Bioresour. Technol.**, 177:318–327, 2005.
3. Aydınca, K., **Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Gerçek Ve Model Biyokütlelerden Karbon Nanoküre Sentezi ve Karakterizasyonu**. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
4. Ramke, H., Blöhse, D., Lehmann, H. ve Fettig, J., "Hydrothermal Carbonization of Organic Waste". Twelfth Int. Waste Manag. Landfill Symp. 2009.
5. Kabadayi, A., **Investigation of Reusability of Process Water in the Hydrothermal Carbonization of Biomass**, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
6. Mäkelä, M., Benavente, V. ve Fullana, A. "Hydrothermal carbonization of industrial mixed sludge from a pulp and paper mill", **Bioresour. Technol.**, Elsevier Ltd; 200:444–450. 2016.
7. Child, M., **Industrial-Scale Hydrothermal Carbonization of Waste Sludge Materials for Fuel Production**, Master Thesis, Lappeenranta University of Technology 1–109. 2014.
8. Nizamuddin, S., Baloch, H.A., Griffin, G.J., Mubarak, N.M., Bhutto, A.W., Abro, R., Mazari S.A. ve Ali, B.S. "An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass". **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 73:1289–1299, 2017.
9. Funke, A. ve Ziegler, F., "Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering", **Biofuels, Bioprod. Biorefining**, p. 160–177, 2010.
10. Stemann, J., Putschew, A. ve Ziegler, F., "Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation", **Bioresour. Technol.**, 143:139–146, 2013.
11. Hoekman, S.K., Broch, A. ve Robbins, C. "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass", **Energy & Fuels**, 25:1802–1810, 2011
12. Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M.M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J. ve Emmerich, K.H., "Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis", **Biofuels**, 2:71–106, 2011.
13. Lu, X., Jordan, B. ve Berge, N.D., "Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization: Comparison of carbonization products to products from current waste management techniques". **Waste Manag.**, 32:1353–1365., 2012.
14. Sevilla, M., Fuertes, A.B., ve Mokaya, R., "High

- density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials". **Energy Environ. Sci.**,4:1400–1410, 2011.
15. Xiao, L.P., Shi, Z.J., Xu, F. ve Sun, R.C., "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass". **Bioresour. Technol.**, 118:619–623,2012.
 16. Yan, W., Hastings, J.T., Acharjee, T.C., Coronella, C.J. ve Vásquez, V.R., "Mass and energy balances of wet torrefaction of lignocellulosic biomass". **Energy and Fuels.**, p. 4738–4742. 2010.
 17. Berge, N.D., Ro, K.S., Mao, J., Flora, J.R. V., Chappell, M.A. ve Bae, S., "Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams". **Environ. Sci. Technol.**, 45:5696–5703,2011.
 18. Koottatep, T., Fakkaew, K., Tajai, N., Pradeep, S.V. ve Polprasert, C., "Sludge stabilization and energy recovery by hydrothermal carbonization process. Renew", **Energy**, Elsevier Ltd, 99:978–985. 2016.
 19. Danso-Boateng, E. ve Holdich, R.G., "Wheatley AD, Martin SJ, Shama G. Hydrothermal carbonization of primary sewage sludge and synthetic faeces: Effect of reaction temperature and time on filterability", **Environ. Prog. Sustain. Energy**, 34:1279–1290, 2015.
 20. Breulmann, M., van Afferden, M., Micheller, R.A., Schulz, E. ve Fichner, C., "Process conditions of pyrolysis and hydrothermal carbonization affect the potential of sewage sludge for soil carbon sequestration and amelioration". **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, Elsevier B.V., 124:256–265. 2017