

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONU İLE ENDÜSTRİYEL
ATIK SULARIN ARITILMASI**

Kimya Yük. Müh. Onur Ömer SÖĞÜT

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 08.03.2011
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mesut AKGÜN (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ülker BEKER (YTÜ)
: Prof. Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)
: Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK (İÜ)
: Prof. Dr. Reha YAVUZ (İTÜ)

İSTANBUL, 2011

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONU İLE ENDÜSTRİYEL
ATIK SULARIN ARITILMASI**

Kimya Yük. Müh. Onur Ömer SÖĞÜT

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 08.03.2011
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mesut AKGÜN (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ülker BEKER (YTÜ)
: Prof. Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)
: Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK (İÜ)
: Prof. Dr. Reha YAVUZ (İTÜ)

İSTANBUL, 2011

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTIMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvi
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARLA İLGİLİ TEMEL BİLGİLER.....	6
2.1 Süperkritik akışkan kavramı	6
2.2 Süperkritik suyun fiziksel özellikleri.....	7
2.2.1 İyon çarpımı ve dielektrik sabiti	9
2.2.2 Isıl iletkenlik, kütle aktarım katsayısı ve viskozite.....	13
2.3 Süperkritik su oksidasyonu.....	13
2.4 Süperkritik su oksidasyonu prosesleri	17
2.4.1 İşletme parametrelerinin SCWO prosesine etkileri	19
2.4.1.1 Oksidan seçimi	19
2.4.1.2 Oksijen başlangıç derişimi.....	20
2.4.1.3 Kirletici başlangıç derişimi.....	20
2.4.1.4 Sıcaklık	21
2.4.1.5 Basınç	21
2.4.1.6 Reaktörde kalma süresi.....	22
2.4.1.7 Katalizör kullanımı	22
2.4.2 İşletim türüne karar verilmesi	23
2.4.3 Reaktör çeperinde tuz çökmesi ve korozyon	24
2.4.4 Süperkritik su oksidasyonunun genelleştirilmiş kimyası	26
3. YÖNTEMLER.....	30
3.1 Kimyasallar.....	30
3.1.1 C.I. Disperse Orange 25	30
3.1.2 C.I. Basic Blue 41	31
3.1.3 Tekstil boyahane atık suyu	31
3.1.4 Peynir altı suyu	33
3.1.5 Pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat)	34
3.1.6 Hidrojen peroksit	35
3.2 Deney düzeneği ve cihazlar	35
3.2.1 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçümü.....	37
3.2.2 Toplam organik karbon (TOK) ve toplam azot (TN) ölçümü	37
3.3 Deneyin işleyişi	37

3.3.1	Deney düzeneğinin devreye sokulması	38
3.3.2	Deneyin yapılışı	38
3.3.3	Deneyin sonlandırılması ve sistemin bakımı	39
3.3.4	Deney sırasında karşılaşılabilecek sorunların giderilmesi.....	40
3.4	Çalışmada uygulanan hesaplamalar.....	40
3.4.1	Deney koşullarında akışkan yoğunluklarının kestirimi	40
3.4.2	Hacimsel akış hızı ve reaktörde kalma süresinin hesaplanması	41
3.4.3	Derişimlerin hesaplanması	42
3.5	Kinetik model	43
3.5.1	Isıl bozunma tepkimelerinin hız ifadesi.....	43
3.5.2	Oksidasyon tepkimelerinin hız ifadesi	45
3.5.3	Süperkritik su oksidasyonunun genel tepkime hız ifadesi.....	47
4.	SONUÇLAR.....	49
4.1	C.I. Disperse Orange 25 ile yapılan deneyler	49
4.1.1	C.I. Disperse Orange 25'in süperkritik su ortamında oksidasyonunun hız ifadesi	50
4.2	C.I. Basic Blue 41 ile yapılan deneyler	54
4.2.1	C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında ısıl bozunması	54
4.2.2	C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında oksidasyonu	55
4.2.2.1	Sıcaklığın etkisi	55
4.2.2.2	Kirletici derişiminin etkisi	56
4.2.2.3	Oksijen derişiminin etkisi	58
4.2.2.4	Tepkime süresinin etkisi	60
4.2.3	C.I. Basic Blue 41 süperkritik su oksidasyonunun kinetik incelemesi.....	60
4.2.3.1	C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında ısıl bozunmasının hız ifadesi	61
4.2.3.2	C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında oksidasyonunun hız ifadesi.....	62
4.3	Tekstil boyahane atıksuyu ile yapılan deneyler.....	63
4.3.1	Tekstil boyahane atıksuyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunması	64
4.3.2	Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonu	65
4.3.2.1	Sıcaklığın etkisi	65
4.3.2.2	Kirletici derişiminin etkisi	66
4.3.2.3	Oksijen derişiminin etkisi	67
4.3.2.4	Tepkime süresinin etkisi	69
4.3.3	Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonunun kinetik incelemesi	70
4.3.3.1	Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunmasının hız ifadesi.....	70
4.3.3.2	Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunun hız ifadesi.....	71
4.4	Peynir altı suyu ile yapılan deneyler.....	72
4.4.1	Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunması.....	73
4.4.2	Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonu	74
4.4.2.1	Sıcaklığın etkisi	74
4.4.2.2	Kirletici derişiminin etkisi	75
4.4.2.3	Oksijen derişiminin etkisi	76
4.4.2.4	Tepkime süresinin etkisi	78
4.4.2.5	Basıncın etkisi.....	79
4.4.3	Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonunun kinetik incelemesi	79
4.4.3.1	Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunmasının hız ifadesi	79
4.4.3.2	Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunun hız ifadesi	80
4.5	Pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) ile yapılan deneyler.....	81
4.5.1	Pestisitün süperkritik su ortamında ısıl bozunması	82

4.5.2	Pestisitın süperkritik su ortamında oksidasyonu	83
4.5.2.1	Sıcaklığın etkisi	84
4.5.2.2	Kirletici derişiminin etkisi	84
4.5.2.3	Oksijen derişiminin etkisi	86
4.5.2.4	Tepkime süresinin etkisi	87
4.5.2.5	Basıncın etkisi	88
4.5.3	Pestisitın süperkritik su oksidasyonunun kinetik incelemesi	89
4.5.3.1	Pestisitın süperkritik su ortamında ısıl bozunmasının hız ifadesi	89
4.5.3.2	Pestisitın süperkritik su ortamında oksidasyonunun hız ifadesi	90
4.6	Sonuçların kıyaslamalı değerlendirmesi	91
4.6.1	Süperkritik su ortamındaki ısıl bozunmada sıcaklığın genel etkisi	91
4.6.2	SCWO’da sıcaklığın genel etkisi	91
4.6.3	SCWO’da kirletici derişiminin genel etkisi	92
4.6.4	SCWO’da oksijen derişiminin genel etkisi	93
4.6.5	SCWO’da reaktörde kalma süresinin genel etkisi	94
4.6.6	SCWO’da sistem basıncının etkisi	95
4.6.7	Kinetik parametreler ve tartışma	95
5.	KARAR VE ÖNERİLER	99
5.1	Kararlar	99
5.2	Öneriler	101
6.	BİLİMSEL KATKILAR	103
KAYNAKLAR		104
EKLER		109
Ek 1 C.I. Disperse Orange 25 deney verileri		110
Ek 2 C.I. Basic Blue 41 deney verileri		112
Ek 3 Tekstil boyahane atık suyu deney verileri		114
Ek 4 Peynir altı suyu deney verileri		116
Ek 5 Pestisit deney verileri		118
ÖZGEÇMİŞ		120

SİMGE LİSTESİ

a	Hal denkliklerinde kullanılan, maddeye özgü sabit
a	Organik kirletici derişimleri cinsinden tepkime mertebesi
A	SCWO'da organik başlangıç maddeleri
B	SCWO'da dayanıklı organik ara ürünler
b	Hal denkliklerinde kullanılan, maddeye özgü sabit
b	Oksijen derişimi cinsinden tepkime mertebesi
(b)	Buhar
c	Su molekülleri derişimi cinsinden tepkime mertebesi
C	SCWO'da son ürünler
C	Atık sudaki organik kirleticilerin KOİ veya TOK cinsinden yığın derişimi
C_0	Atık sudaki organik kirleticilerin KOİ veya TOK cinsinden yığın başlangıç derişimi
c_p	Isı kapasitesi
c_p^o	Standart koşullardaki ısı kapasitesi
Cu^{2+}	Bakır (II) iyonu
ΔV^\ddagger	Aktivasyon hacmi
e	Euler sayısı (≈ 2.71828)
$E_a, E_{a,i}$	(Herhangi bir 'i' numaralı tepkimenin) Aktifleşme enerjisi
$E_{a, ısı}$	Isıl bozunma tepkimesinin aktifleşme enerjisi
$E_{a, oks}$	Oksidasyon tepkimesinin aktifleşme enerjisi
F, F_i	(Herhangi bir 'i' numaralı akımın) Hacimsel akış hızı
F_{lab}	Laboratuar koşullarındaki hacimsel akış hızı
$F_{reaktör}$	Reaktör koşullarındaki hacimsel akış hızı
F_{toplam}	Reaktör koşullarındaki birleşik akımın toplam hacimsel akış hızı
$F_{toplam, lab}$	Laboratuar koşullarındaki birleşik akımın toplam hacimsel akış hızı
$F(O_2)_0$	Reaktör girişindeki stokiometrik oksijen fazlası
Fe^{2+}	Demir (II) iyonu
H_3O^+	Hidronyum iyonu
$[H_3O^+]$	Hidronyum iyonu derişimi
I	İntegral sabiti
$[i]$	Herhangi bir 'i' maddesinin reaktör koşullarındaki derişimi
$[i]_{lab}$	Herhangi bir 'i' maddesinin laboratuar koşullarındaki derişimi
J	İntegral sabiti
(k)	Katı

k, k_i	(Herhangi bir 'i' tepkimesinin) Tepkime hız sabiti
$k_{ısl}$	Isıl bozunma tepkimesinin hız sabiti
k_{oks}	Oksidasyon tepkimesinin hız sabiti
k_0, k_i^0	(Herhangi bir 'i' tepkimesinin) Frekans faktörü (Arrhenius sabiti)
$k_{0,ısl}$	Isıl bozunma tepkimesinin frekans faktörü
$k_{0,oks}$	Oksidasyon tepkimesinin frekans faktörü
K_w	Suyun iyon çarpımı
$[KOİ]$	Kimyasal oksijen ihtiyacı derişimi
$[KOİ]_0$	Kimyasal oksijen ihtiyacı başlangıç derişimi
L	Litre
ln	Doğal logaritma
mL	Mililitre
$[O_2]$	Oksijen derişimi
$[O_2]_0$	Oksijen başlangıç derişimi
OH^-	Hidroksil iyonu
$[OH^-]$	Hidroksil iyonu derişimi
p	Basınç
P_k	Kritik basınç
pK_w	Suyun iyon çarpımının logaritmasının toplamaya göre tersi
r_i	Herhangi bir 'i' tepkimesinin hızı
r_{TOK}	TOK derişimindeki değişim hızı
R	İdeal gaz sabiti
R, R', R''	Alkil kökleri
S_i	Herhangi bir 'i' tepkimesinin seçimliliği
t	Zaman
T	Sıcaklık
T_k	Kritik sıcaklık
$[TOK]$	Toplam organik karbon içeriği derişimi
$[TOK]_0$	Toplam organik karbon içeriği başlangıç derişimi
V_k	Kritik noktadaki özgül hacim
v_r	Reaktör hacmi
V^\ddagger	Aktivasyon hacmi
x	Dönüşüm oranı
X^\ddagger	Geçiş hali bileşiği
Z	Sıkıştırılabilirlik faktörü

Z_k	Kritik noktada suyun sıkıştırılabilirlik faktörü
α_i	Herhangi bir 'i' tepkimesinin mertebesi
ε	Statik dielektrik sabiti
ρ	Yoğunluk
ρ_{lab}	Laboratuvar koşullarındaki yoğunluk
$\rho_{reaktör}$	Reaktör koşullarındaki yoğunluk
τ	Reaktörde kalma süresi
ω	Merkezsizlik faktörü

KISALTMA LİSTESİ

AG	Anonim şirket (Aktiengesellschaft)
BB41	C.I. Basic Blue 41 adlı tekstil boyası
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
BPR	Geri basınç regülatörü (Back pressure regulator)
CAS	Chemical Abstracts Service
C.I.	Uluslar arası renk dizini (Colour index international)
cP	Viskozite birimi (centipoise = 0,01 Poise)
DO25	C.I. Disperse Orange 25 adlı tekstil boyası
HO	Hidrotermal oksidasyon
HPLC	Yüksek basınç sıvı kromatografisi (High Pressure Liquid Chromatography)
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
NDIR	Non-dispersive infrared detector
PCB	Çoklu klorlu bifeniller (polychlorinated biphenyls)
ppm	Ağırlıkça milyonda bire denk gelen derişim birimi (parts per million)
SCWO	Süperkritik su oksidasyonu
TN	Toplam azot içeriği
TOK	Toplam organik karbon içeriği
WAO	Yaş hava oksidasyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Bir saf maddenin özgül hacim-sıcaklık (V–T) diyagramı.....	6
Şekil 2.2	Bir saf maddenin sıcaklık-basınç (T–P) diyagramı.....	7
Şekil 2.3	Saf suyun faz diyagramı (Tang, 2004).....	8
Şekil 2.4	250 bar basınçtaki suyun özellikleri (Modell, 1985; Tang, 2004).....	10
Şekil 2.5	Suyun dielektrik sabitinin sıcaklık ve yoğunluğa göre değişimi (Tang, 2004)...	11
Şekil 2.6	Sürekli akışlı süperkritik su oksidasyonu prosesinin şeması (Tang, 2004).....	18
Şekil 2.7	İki bölgeli tank reaktör (Marrone vd., 2004).....	25
Şekil 2.8	Geçirgen cidarlı reaktörde film oluşumu (Marrone vd., 2004).....	26
Şekil 3.1	DO25'in molekül yapısı.....	30
Şekil 3.2	DO25 ile hazırlanmış model atık su numunesinin fotoğrafı.....	30
Şekil 3.2	BB41'in molekül yapısı.....	31
Şekil 3.3	BB41'in model atık su numunesinin arıtma öncesi halinin fotoğrafı.....	31
Şekil 3.4	Tekstil boyahane atık su numunesinin fotoğrafı.....	33
Şekil 3.6	Peynir altı suyu numunesinin fotoğrafı.....	33
Şekil 3.5	o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfatın Lewis formülü.....	34
Şekil 3.7	Deney düzeneği.....	36
Şekil 4.1	DO25 model atık suyunun orijinal hali ile iki ayrı deney koşulunda elde edilen sıvı ürünlerin (deney no. 1 ortada, deney no. 30 sağda) fotoğrafı.....	50
Şekil 4.2	DO25'in süperkritik su oksidasyonu için hesaplanan ve ölçülen sonuçların karşılaştırılması.....	52
Şekil 4.3	DO25 model atık suyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtılmasında çeşitli sıcaklıklarda tepkimenin KOİ giderimi üzerinden ilerleyişi.....	52
Şekil 4.4	DO25 model atık suyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtılmasında çeşitli sıcaklıklarda tepkimenin TOK giderimi üzerinden ilerleyişi.....	53
Şekil 4.5	DO25 model atık suyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtılmasında kirletici derişimi ve sıcaklığın KOİ dönüşümü üzerindeki etkisi.....	53
Şekil 4.6	C.I. Basic Blue 41 model atık suyunun orijinal hali ile iki ayrı deney koşulunda elde edilen sıvı ürünlerin (deney no. 1 ortada, deney no. 2 sağda) fotoğrafı.....	54
Şekil 4.7	C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında ısıl bozunmasında sıcaklığın etkisi.....	55
Şekil 4.8	C.I. Basic Blue 41 oksidasyonunda sıcaklığın etkisi.....	56
Şekil 4.9	C.I. Basic Blue 41 oksidasyonunda kirletici derişiminin etkisi.....	57
Şekil 4.10	C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su oksidasyonunda kirletici derişimlerinin TOK giderim hızı üzerindeki etkisi.....	58
Şekil 4.11	C.I. Basic Blue 41 oksidasyonunda oksidan derişiminin etkisi.....	59
Şekil 4.12	C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında oksidasyon hızları üzerinde oksijen başlangıç derişiminin etkisi.....	59
Şekil 4.13	C.I. Basic Blue 41 oksidasyonunda tepkime süresinin etkisi.....	60
Şekil 4.15	C.I. Basic Blue 41 oksidasyonunda deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi.....	62
Şekil 4.16	Tekstil boyahane atık suyunun orijinal hali ve iki farklı koşuldaki süperkritik su oksidasyonu (Deney no. 6 ve Deney no. 7) sıvı ürününün görünümü.....	63
Şekil 4.17	Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında hidrolizinde sıcaklığın etkisi.....	64
Şekil 4.18	Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonunda sıcaklığın etkisi.....	65
Şekil 4.19	Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunda kirleticinin başlangıç derişiminin etkisi.....	66
Şekil 4.20	Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonunda kirletici derişimlerinin TOK giderim hızı üzerindeki etkisi.....	67
Şekil 4.21	Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunda oksijen	

	başlangıç derişiminin etkisi.....	68
Şekil 4.22	Çeşitli sıcaklıklarda oksijenli (%576,56 stokiyometrik oksijen fazlası ile) ve oksijensiz ortamda yürütülen deneylerin kıyaslamalı grafiği	68
Şekil 4.23	Oksijen başlangıç derişiminin, tekstil boyahane atıksuyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtımı tepkime hızları üzerindeki etkisi.....	69
Şekil 4.24	Tekstil atık suyunun 450°C ve 500°C’de süperkritik su ortamındaki oksidasyonunda tepkime süresinin etkisi	70
Şekil 4.25	C.I. Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunmasında deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi.....	71
Şekil 4.26	Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonunda deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi.....	72
Şekil 4.27	Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtma öncesi (solda) ve sonrasındaki (sağda) görünümü	73
Şekil 4.28	Peynir altı suyunun süperkritik su ortamındaki ısıl bozunma tepkimesinde sıcaklığın etkisi.....	73
Şekil 4.29	Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkimesinde sıcaklığın etkisi ..	74
Şekil 4.30	Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkimesinde kirletici derişiminin etkisi	75
Şekil 4.31	Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonunda kirletici derişimlerinin TOK giderim hızı üzerindeki etkisi	76
Şekil 4.32	Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkimesinde oksidan derişiminin etkisi	77
Şekil 4.33	Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkime hızları üzerinde oksijen başlangıç derişimlerinin etkisi.....	77
Şekil 4.34	Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkimesinde reaktörde kalma süresinin etkisi.....	78
Şekil 4.35	Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkimesinde basıncın etkisi....	79
Şekil 4.36	Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunmasında deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi.....	80
Şekil 4.37	Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonunda deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi	81
Şekil 4.38	o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat emülsiyonunun SCWO öncesi (solda) ve sonrasındaki (sağda) görünümü	82
Şekil 4.39	o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat’ın süperkritik su ortamında hidrolizinde sıcaklığın etkisi.....	83
Şekil 4.40	o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat’ın süperkritik su oksidasyonunda sıcaklığın etkisi	84
Şekil 4.41	o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat’ın süperkritik su ortamında oksidasyonunda kirleticinin başlangıç derişiminin etkisi	85
Şekil 4.42	o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat’ın süperkritik su oksidasyonunda kirletici derişimlerinin TOK giderim hızı üzerindeki etkisi	85
Şekil 4.43	o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat’ın süperkritik su ortamında oksidasyonunda oksijen başlangıç derişiminin etkisi	86
Şekil 4.44	o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat’ın süperkritik su oksidasyonu tepkime hızları üzerinde oksijen başlangıç derişiminin etkisi.....	87
Şekil 4.45	o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat’ın süperkritik su ortamında oksidasyonunda tepkime süresinin etkisi	87
Şekil 4.46	o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat’ın süperkritik su ortamında oksidasyonunda basıncın etkisi.....	88
Şekil 4.47	o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat’ın süperkritik su ortamında ısıl bozunmasında deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı	

Şekil 4.48	gösterimi.....	89
	o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su ortamında oksidasyonunda deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi.....	90

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Standart ve süperkritik koşullardaki suyun özelliklerinin karşılaştırmalı çizelgesi	9
Çizelge 2.2	Bazı organik maddelerin 25°C'deki dielektrik sabitleri (Tang, 2004)	12
Çizelge 2.3	Hidrotermal oksidasyon proseslerinin sistem koşulları (Yesodharan, 2002) ..	14
Çizelge 3.1	Tekstil boyahane atık suyunun içeriğindeki maddeler	32
Çizelge 3.2	Tekstil boyahane atık suyunun çeşitli parametre değerleri	33
Çizelge 3.3	Ham peynir altı suyunun ölçülen parametre değerleri.....	34
Çizelge 3.4	Çalışmalarda kullanılan boru hatlarının boyutları	36
Çizelge 4.1	Tekstil boyahane atıksuyunun süperkritik su oksidasyonundaki gaz ürün bileşimi	64
Çizelge 4.2	Atık su numunelerinin hidrolizinde sıcaklığın etkisi.....	91
Çizelge 4.3	Atık su numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda sıcaklığın etkisi	92
Çizelge 4.4	Atık su numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda kirletici başlangıç derişiminin etkisi	92
Çizelge 4.5	Atık su numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda oksijen başlangıç derişiminin etkisi	93
Çizelge 4.6	Atık su numunelerinin süperkritik su oksidasyonunun reaktörde kalma sürelerine göre ilerleyişi	94
Çizelge 4.7	Atık su numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda basıncın etkisi.....	95
Çizelge 4.8	Organik içerikli atık su numunelerinin süperkritik suda arıtma hız ifadelerinde saptanan kinetik parametre değerleri.....	97
Çizelge 4.9	Çizelge 4.8'de kodlanmış halde verilen kaynakların açık gösterimi.....	98
Çizelge Ek 1.1	Merkezi bileşik tasarıma göre seviyeler	110
Çizelge Ek 1.2	DO 25 süperkritik su oksidasyonu deneylerinde merkezi bileşik tasarıma göre kodlanmış değişken değerleri	110
Çizelge Ek 1.3	DO 25 süperkritik su oksidasyonu deney sonuçları (p=250±10 bar).....	111
Çizelge Ek 2.1	BB 41'in süperkritik su ortamında ısıl bozunma ve oksidasyon deney sonuçları (p=250±10 bar)	112
Çizelge Ek 2.1	BB 41'in süperkritik su ortamında ısıl bozunma ve oksidasyon deney sonuçları (p=250±10 bar) (devam).....	113
Çizelge Ek 3.1	Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonu deney verileri (p=250±10 bar).....	114
Çizelge Ek 3.1	Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonu deney verileri (p=250±10 bar) (devam).....	115
Çizelge Ek 4.1	Peynir altı suyuyla yapılan deneylerin koşul ve verileri.....	116
Çizelge Ek 4.1	Peynir altı suyuyla yapılan deneylerin koşul ve verileri (devam),	117
Çizelge Ek 5.1	Pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) ile yapılan deneylerin koşul ve verileri.....	118
Çizelge Ek 5.1	Pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) ile yapılan deneylerin koşul ve	

verileri (devam)	119
------------------------	-----

ÖNSÖZ

Bu güncel araştırma alanında ortaya koyduğu ve görev aldığı projelerde demokratik ve insanca bir çalışma ortamı sağlayarak bilgisini, vaktini ve emeğini esirgemeksizin, çalışmanın her aşamasında gerektiğinde laboratuarda fedakarca desteğini hissettiren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Mesut Akgün'e teşekkür ederim.

Başta dünyaya geldiğim günden bu yana sevgisi, emeği, desteği ve yeri geldiğinde eleştirileriyle bana güç ve hayat veren, bu çalışmayı kendisine adadığım can dostum sevgili annem Sayın Kimya Y. Müh. Fazilet Renda ve sevgili ablam Sayın Beril Söğüt Er olmak üzere aile büyüklerime; öğrenim hayatımda karşıma çıkan güçlüklerle mücadelede uzaklardan yardımına yetişen babam Sayın Kimya Y. Müh. Bülent Söğüt'e; geçtiğimiz yıllar boyunca iyi ve zor zamanlarda hem insani, hem de düşünsel açıdan çok büyük katkılarını gördüğüm aziz dostlarım Sayın Dr. Ayça Hasanoğlu, Sayın Y. Müh. Nimet Uzun, Sayın Y. Müh. Dilek Gümüş ve çocukluğumdan bu yana kendimi hep huzurlu ve ferah hissetmemi sağlayan sevgili dostum Sayın Anıl Sırt'a şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar cihazlarımızın tamamlanması dahil çeşitli safhalarda ilgi ve emeğiyle değerli katkılarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ülker Beker'e; deneysel çalışmalarım sırasında aynı laboratuvarı paylaştığımız çalışma arkadaşı ve meslektaşlarım Ekin Yıldırım, Tuba Arslan, Hülya Erkonak Batu, ve Cumhuriyet Sayın'a; çalışmalarımızda kullandığımız reaktör sistemlerini üreten Remzi Erikman usta başta olmak üzere tüm "RAS Erikman Kardeşler Makina ve Elektrik San." çalışanlarına teşekkür ederim.

Öğrenim hayatımda anlattıkları dersler sayesinde edindiğim ve bana hayat boyu eşlik edeceğine inandığım Kimya Mühendisliği düşünce tarzı ve anlayışı için Yıldız Teknik Üniversitesi ve Ankara Üniversitesi'ndeki tüm hocalarıma; öğretim yardımcılığı görevim sayesinde baştan tahmin edemeyeceğim ölçüde katkılarını gördüğüm bir perspektif kazanmamı sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümündeki hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ve öğrencilerime; beni bu yolu seçmeye teşvik eden Sayın Hocam Prof. Dr. Göksel Akçin'e borcum büyüktür.

Bu vesileyle, karar vermekte güçlük çektiğim çeşitli zamanlarda derin bilgisini ve değerli deneyimini esirgemeyen Sayın Hocam ve değerli büyüğüm, Prof. Dr. Hüseyin Afşar'a hürmetlerimi belirtmek isterim.

Burada adları anılmamış olan; beni ben, hayatımı da hayat yapan tüm sevdiklerime canı gönülden teşekkür ederim.

Bu tez kapsamındaki çalışmaların organizasyonunu ve finansmanını destekleyen TÜBİTAK* ve Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalürji Fakültesi kurumları nezdinde Milletime; hayattaki tek gerçek kılavuzun "pozitif bilimler" olduğunu ilan eden Saygıdeğer Atatürk ve çalışma arkadaşarı ile öncesi ve sonrasındaki fikir ve eylem önderlerimize minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ocak, 2011

*) Bu tez çalışması, TÜBİTAK tarafından 104M214 numaralı araştırma projesi kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONU İLE ENDÜSTRİYEL ATIK SULARIN ARITILMASI

Süperkritik su oksidasyonu, her türlü organik bileşiğin sulu karışımlarının, saf suyun kritik noktasının ($T_k=374^{\circ}\text{C}$, $P_k=221$ bar) üzerindeki sıcaklık ve basınç koşullarında oksidasyonuna dayanan çok etkili bir atık su arıtma yöntemidir. Bu koşullarda oksijen ve apolar organik maddeler su ile her oranda ve tek faz içinde karışabilmektedir, zira bu koşullardaki suyun çözücü davranışı polar organik çözücülerinkilere benzemektedir. Böylece kütle aktarımı kısıtlamaları ortadan kalkmakta ve çok kısa reaktörde kalma sürelerinde %100'e varan arıtma verimlerine ulaşılmaktadır. Prosesin başlıca ürünleri saf veya safa yakın su ile karbon dioksittir.

Bu tez çalışmasında, çeşitli endüstriyel atık suların sürekli akışlı boru tipi reaktör sisteminde süperkritik su oksidasyonu ile arıtılması araştırılmıştır. Bu bağlamda süperkritik akışkanlar ve süperkritik su oksidasyonu prosesleri ile ilgili genel bilgiler derlenmiş ve çalışmada kullanılan yöntemler ile proses işleyişini aksatabilecek sorunların uygulamalı çözümleri aktarılmıştır. C.I. Disperse Orange 25 ve C.I. Basic Blue 41 azo tekstil boyalarıyla hazırlanmış model atık su karışımları, bir tekstil fabrikasının boyahanesinden temin edilmiş akrilik elyaf boyama atık suyu, peynir altı suyu ve bir ticari pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) ile hazırlanmış model atık su numuneleri, yüksek kirletici potansiyeline sahip endüstriyel atık su örnekleri olarak seçilmiştir. Bu atık sular, deneylere tabi tutulmuş ve bunların süperkritik su oksidasyonu kinetik parametreleri belirlenerek tepkime hız ifadeleri önerilmiştir. C.I. Basic Blue 41, tekstil boyahane atık suyu, peynir altı suyu ve pestisit örneklerinin süperkritik su ortamındaki ısıl parçalanma tepkimeleri için kinetik parametreler belirlenmiş ve tepkime hız ifadeleri önerilmiştir. Çalışmalarda organik kirleticilerin derişimleri ayrı ayrı takip edilemeyeceği için, atık su ve süperkritik su oksidasyonu prosesi sıvı ürününün toplam organik karbon (TOK) veya kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) cinsinden yığın derişimleri takip edilmiştir.

Süperkritik su oksidasyonunda reaktör sıcaklığının, organik kirletici derişimlerinin, oksidan derişimlerinin, reaktörde kalma süresinin ve sistem basıncının etkilerini bu çalışmada kullanılan atık su numuneleri için izlemek amacıyla yapılan deneylerin sonuçları değerlendirilmiştir. Bütün atık su numuneleri için üretilen süperkritik su oksidasyonu hız ifadeleri, kirletici yığın derişimleri (TOK veya KOİ) cinsinden birinci (veya civarı), oksijen derişimleri cinsinden ise sıfırıncı (veya civarı) mertebededir. Elde edilen hız ifadeleri deney koşullarına uygulanarak hesaplama yapılmış, hesaplama sonuçlarının deney sonuçlarını hassasiyetle desteklediği gözlenmiştir. Varılan yargılar derlenmiş ve sanayi uygulayıcıları ile daha sonraki araştırmacılara öneriler getirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Süperkritik su oksidasyonu, atık suların arıtılması, azo boya, C.I. Disperse Orange 25, C.I. Basic Blue 41, endüstriyel atık su, tekstil atık suyu, peynir altı suyu, pestisit, tepkime kinetiği, TOK, KOİ.

ABSTRACT

TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATERS BY SUPERCRITICAL WATER OXIDATION

Supercritical water oxidation is a very efficient method for wastewater treatment, which is based on oxidation of organic compounds in aqueous media above critical temperature and pressure conditions of pure water ($T_c=374^\circ\text{C}$, $P_c=221$ bar). Under these conditions, oxygen and non-polar organics mix with water in any proportions, because the solvent behavior of water is similar with that of polar organic solvents under supercritical conditions. Thus, the reactions in supercritical water take place in absence of mass transfer limitations with treatment yields up to 100% in very short residence times. The main products of the process are pure or nearly pure water and carbon dioxide.

In this work, supercritical water oxidation treatment of various industrial wastewaters in a continuous flow pipe reactor system was investigated. General information on supercritical fluids and supercritical water oxidation processes, applied scientific methods and practical solutions to possible operational problems were compiled in this context. Model wastewater samples prepared with azo textile dyes C.I. Disperse Orange 25 and C.I. Basic Blue 41, an effluent obtained from an acrylic fiber dyeing unit of a textile plant, cheese whey and a commercial pesticide (o,o-dimethyl-2,2-dichloro-vinyl phosphate) model were chosen as industrial wastewater samples with high environmental hazard potential. These samples were subjected to experimental studies, the relevant kinetic parameters were determined and their supercritical water oxidation rate equations were developed. Hydrothermal degradation kinetic parameters and rate equations were determined for each of C.I. Basic Blue 41, acrylic fiber dyeing effluent, cheese whey and pesticide samples. Bulk concentrations of organic content in the wastewater samples and effluents were tracked in terms of total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD), since it was impossible to follow all the organic species appearing during the reactions.

The experimental results were evaluated in order to understand the effects of reactor temperature, organics and oxidant concentrations, residence time and reactor pressure on treatment of the wastewater samples. Reaction orders of the organic contaminants (in terms of TOC or COD) and the oxidant were found as one (or approximately one) and zero (or approximately zero) in the supercritical water oxidation rate equations obtained for all wastewater samples. Experimental and calculated model results were found to be consistent. Evaluations and decisions were compiled and several suggestions were proposed for industrial practice and further research.

Keywords: SCWO, water treatment, azo dye, C.I. Disperse Orange 25, C.I. Basic Blue 41, industrial wastewater, textile wastewater, cheese whey, pesticide, reaction kinetics, TOC, COD.

1. GİRİŞ

Günümüzde toplumların gelişmişlik ve refah düzeyleriyle paralel olarak, kaynakların ve endüstri ürünlerinin tüketim miktarları artmaktadır (Bolla vd., 2009). Kişi başına yıllık enerji, su, kağıt vb. ürünlerin tüketimi ve bunun karşılanması amacıyla üretimi sırasında kaçınılmaz olarak atıklar ortaya çıkmaktadır. Ülkelerin gelişmişlik sıralamasını belirleyen yüksek tüketim miktarları, beraberinde büyük miktarlarda atığın ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

Organik maddelerin çeşitliliği, inorganik maddelere göre çok daha fazladır (Mc Murry, 1999; Carey, 2000). Bu durum, katı, sıvı ve gaz halindeki atık karışımlarında bulunan maddeler arasında da geçerlidir. Bu organik maddeler arasında fenoller, halkasında farklı atomlar (heteroatom) bulunduran heterosiklik bileşikler, çoklu aromatikler, klorlu organik bileşikler, karboksilli asitler gibi doğal hayata zarar veren bileşikler sayılabilir. Bunların atık sularla toprağa, yer altı ve yer üstü su kaynaklarına, bir yandan da buharlaşmak suretiyle atmosfere karışımlarının dünyadaki yaşam için orta ve uzun vadede tehlike oluşturmasından dolayı, güvenli ve etkin biçimde giderilmeleri gerekmektedir.

Derişik zararlı organik atıkların arıtılması, günümüzün önemli gerekliliklerinden birisidir. 2004 yılı itibariyle Amerika Birleşik Devletleri kara ve deniz kuvvetlerinin derişik zararlı organik atık miktarı yılda 10000 ton, yine ABD kağıt endüstrisinin ortaya çıkardığı atık çamur miktarı yılda 2,8 milyon tondur (Tang, 2004). İnsanoğlu yılda milyonlarca ton mertebesinde zehirli organik atık, biyolojik çamur, evsel atık su ortaya çıkarmakta, üstelik bu miktarlar sürekli artış göstermektedir (Gloya ve Li, 1993).

Atık suların organik içeriğinden arıtılması için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlar arasında düzenli depolama, kontrollü yakma, karbon adsorpsiyonu ve yaş hava oksidasyonu sayılabilir. Düzenli depolama yönteminde organik atıklar gömüldükten sonra, ortamda bulunan bakterilerce metabolize edilerek parçalanmaktadır. Ancak bu metabolizma sırasında oluşması muhtemel dioksin ve furan türü zehirli ara ürünler, bakterileri öldürür ve biyolojik parçalanma tamamlanamaz. Bu durumda düzenli depolama alanları yıllar geçtikçe yayılmak zorunda kalacaktır ve yeryüzünde sınırsız alan olmadığı için, bu yöntem sürdürülebilir değildir. Bu durumda düzenli depolama, uzun vadede dünya için bir atık giderme yöntemi olarak düşünülemez.

Kontrollü yakma, organik atıkların tamamen parçalanmasını sağlayan yöntemlerden biridir. Ancak karakteristik olarak 900-1100°C gibi çok yüksek sıcaklıklara ulaşan ve %100-200 arası fazla havayla çalıştırılan kontrollü yakma prosesi, yüksek kurulum ve işletme maliyeti gerektirmektedir (Veriansyah ve Kim, 2007). Bu yöntemin ekonomik olarak uygulanması,

atık sudaki organik maddelerin derişiminin çok yüksek (kütlegece %30'un üzerinde) olmasına bağlıdır. Daha seyreltik atık suların yakma yoluyla arıtılmasında dışarıdan yakıt sağlanması gerekmekte (Modell, 1985) ve bu durum işletme maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca birçok organik maddenin tam olmayan yanması sırasında halojenli uçucu veya poliaromatik hidrokarbonlar, azot oksitleri, kükürt oksitleri, karbon monoksit, dioksinler, dibenzo furan ve katı partiküller gibi istenmeyen ürünler oluşarak atmosfere karışmaktadır (Ledesma vd., 2000). Bunların atmosfere karışmadan giderilmesi için gerekli olan ek tesisler, kurulum ve işletme maliyetlerine fazladan yük getirmektedir.

Daha düşük derişimlerde organik içerikli atık suların arıtılmasında aktif karbon adsorpsiyonu yöntemi de uygulanmaktadır (Veriansyah ve Kim, 2007). Ancak bu yöntemde doyunluğa ulaşarak etkinliğini yitiren aktif karbonun organik çözücüler kullanılarak rejenere edilmesi, katı atık muamelesi görerek depolanması veya yakılarak imha edilmesi gerekmektedir. Rejenerasyon yeni atık doğuracaktır, bu yeni atıkların kontrollü yakılması veya düzenli depolanmasının sakıncaları ise yukarıda belirtilmiştir.

Kimyasal arıtmayla birleştirilmiş biyolojik arıtma, düşük derişime sahip organik içerikli atık suların arıtılmasında yaygın bir uygulamadır. Ancak her organik madde biyolojik yöntemlerle parçalanmak için uygun değildir (Donlagic ve Levec, 1997; Veriansyah ve Kim, 2007). Biyolojik arıtmada kullanılan mikroorganizmaların seçimi çok önemlidir. Bazı organik maddelerin gideriminde kullanılan mikroorganizmalar, aynı ortamda bulunan başka organik maddelerden etkilenip ölebilmektelerdir. Dolayısıyla çeşitli maddelerden oluşan karışımların bu yolla arıtılmasında kullanılacak uygun mikroorganizmaların saptanması zor olabilmektedir. Ayrıca biyolojik arıtma, günlerce sürebilen yavaş bir süreçtir ve atık üretme kapasitesi yüksek olan işletmelerde uygulanabilmesi için büyük alanlar ayrılması gereklidir.

Organik maddelerin arıtılmasında uygulanan bir diğer yöntem ise yaş hava oksidasyonudur. Bu proses genellikle 150-350°C sıcaklık ve 20-200 bar basınç aralıklarında işletilir ve bu koşullarda sıvı ve gaz olmak üzere iki faz bir arada bulunur. Yaş hava oksidasyonu, fazlar arası kütle aktarımı kısıtlamalarından dolayı saat mertebesinde zamana ihtiyaç duyan yavaş bir süreçtir. Yüksek kapasitede atık su çıkaran tesislerde bu yöntemle arıtma, düşük tepkime hızlarından dolayı uzun reaktörde kalma süresine bağlı olarak büyük reaktör hacimleri gerektirmektedir. 100 bar mertebesinde yüksek basınçlı bir reaktörün hacminin büyüklüğü yüksek bir kurulum ve işletme maliyeti doğurmaktadır. Reaktör görece ılıman koşullarda işletildiği için tipik olarak ancak %75-90 arasında arıtma verimine ulaşılabilmekte ve asetik asit ile amonyak gibi ısıya dayanıklı maddeler arıtılmadan sistemi terk etmektedir (Modell,

1985; Shende ve Levec, 1999; Veriansyah ve Kim, 2007). Bunların giderilmesi için gerekli ek tesislerle birlikte maliyet iyice yükselecektir.

Organik içerik derişimi, atık türü ve çeşitliliğine karşı hassasiyet, uzun işlem süreleri, sürdürülemezlik gibi bütün bu kısıtlamalar, yukarıda sayılan her bir yöntemin uygulanabileceği çerçeveyi daraltmaktadır. Süperkritik su oksidasyonu her türlü organik madde veya maddeleri geniş bir derişim aralığında içeren çözelti, emülsiyon veya süspansiyon halindeki atık suları, en fazla dakika mertebesine kadar uzayan kısa sürelerde ve tamamen arıtılabilecek bir yöntem olması açısından dikkat çekicidir. Oksidasyona dayalı yöntemler olarak yukarıda bahsedilen kontrollü yakmadan daha masrafsız, yaş hava oksidasyonundan ise daha etkilidir (Modell, 1985). Bütün bunların yanı sıra hükümetlerin atık suların içerdiği kirletici derişimleriyle ilgili artan hassasiyeti, atık suların gitgide daha yüksek saflık derecesine arıtılmasını gerektireceği için, alışlagelmiş arıtma yöntemlerinin sınırları zorlanmakta olup, orta vadede yetersiz kalmaları beklenmektedir (Veriansyah ve Kim, 2007).

Tekstil endüstrisinin çok miktarda ürettiği boyahane atık suyu, sentetik boyalar, asetik asit ve yüzey aktif maddeler dahil çeşitli dayanıklı organik maddeler içermektedir (Donlagic ve Levec, 1999; Shu ve Chang, 2005a). Bu atıksu hem içeriğindeki zararlı maddeler, hem de renkli olmasının yarattığı görsel psikolojik olumsuz etki dolayısıyla, arıtılmaksızın su havzalarına boşaltılması ciddi olumsuzluklara neden olmaktadır. Dünyada yılda 700000 tondan fazla ve on binin üzerinde çeşitli boyar madde ve pigment üretilmekte olup, bunların yaklaşık %20'sinin tekstil boyahane atık sularında kaldığı tahmin edilmektedir. Kumaş boyamada kullanılan karışımlara katılan reaktif boyaların %50, dispers boyaların %8-20, pigmentlerin ise %1 civarı kumaşa tutunmadan atık su ile boyahaneleri terk etmektedir (Azbar vd, 2004). Dünyada üretilen toplam kumaş boyası miktarının yaklaşık %15'inin üretim ve kullanım aşamalarında doğaya karıştığı tahmin edilmektedir (Qiu vd., 2005). Boyahane atık sularının bir kısmı lağımlara karıştırılmakta ve belediyelerce diğer kaynaklı atık sularla birlikte arıtılmakta, bir kısmı ise akar sulara ve su havzalarına boşaltılmaktadır (Donlagic ve Levec, 1998). Bu maddelerin klasik yöntemlerle oluşan arıtma ara ürünlerinin bile kanser yapıcı etkilerinden şüphelenilmektedir. Sentetik boyar maddeler, özellikle kompleks poliaromatik yapıdaki boyar maddeler, renklerin uzun süre korunmasına dayalı müşteri beklentilerini karşılayacak üretim amaçları gereği, mor ötesi ışık (gün ışığı dahil) ve kimyasal dış etkilerle parçalanmaya karşı dayanıklı bileşiklerdir (Donlagic ve Levec, 1998). Özellikle boyar maddeler arasında en çok çeşidi bulunan azo boyaların bulunduğu tekstil atık sularının aerobik biyolojik yolla arıtılması, mikroorganizmalar üzerindeki zehirli etkisi

nedeniyle mümkün değildir (Donlagic ve Levec, 1997, 1999; Meriç vd, 2004; Shu ve Chang, 2005b; Sakalis vd., 2005). Bu nedenle biyolojik oksijen ihtiyacının, kimyasal oksijen ihtiyacına oranı (BOİ/KOİ) düşüktür. Anaerobik yöntemlerle azo boyaların parçalanması mümkün olsa da, ürün olarak aromatik aminler ortaya çıkmakta olup, bunlar azo boyalarından daha zehirli maddeler olarak nitelendirilmektedir (Meriç vd, 2004; Azbar vd., 2004).

Fiziksel-kimyasal yöntemler ultrafiltrasyon, ters osmoz, iyon değişimi ve adsorpsiyondur. Bu yöntemler kirliliği ortadan kaldırmak yerine sulu fazdan katı faza aktarmakta kullanılmaktadır (Shu ve Chang, 2005a). Karbon adsorpsiyonunun başarılı olduğu durumlar çok azdır, zira sadece bir kısım boyar madde ve dar pH aralıklarında çalışılabilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri (oksidasyona dayalı soğuk ortam prosesleri ve bunların ultraviyole ışık ile birleştirilmesi) klasik kombinasyonlara oranla daha başarılı olmakla birlikte, özellikle mor ötesi ışık kullanımının etkisiyle bu sistemlerin işletimi maliyetli olmaktadır (Azbar vd, 2004; Sakalis vd., 2005).

Bütün bunlar dikkate alınarak, tekstil atık sularının arıtılmasında biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemlerinin kombinasyonları yaygın olarak kullanılmaktadır. Yine de, süregelen arıtma yöntemleriyle tasfiyenin hem uzun sürmesi, hem de bu yöntemlerin %100 arıtma verimlerine ulaşamaması dolayısıyla tekstil boyahane atıksuyunun, süperkritik su oksidasyonu için incelemeye değer bir atık olduğunu söylemek mümkündür.

Peynir altı suyu, besin değeri ve lezzete katkısı dolayısıyla endüstriyel gıda üretiminde kullanılan bir mandıracılık sanayi yan ürünüdür. Üretilen her kg peynirle birlikte 5-10 kg arası peynir altı suyu ortaya çıkar (Switzenbaum, 1982; Bonnet vd., 1999). Üretime giren sütün hacmen %85-95'i ve besin maddelerinin yaklaşık %55'i peynir altı suyunu oluşturmaktadır (Söğüt vd., 2011). İçeriği karakteristik olarak kalsiyum, magnezyum ve fosfor gibi metallerin bileşikleri, laktoz, çeşitli vitaminler, proteinler ve bir miktar süt yağından oluşmaktadır.

Mandıracılığın yoğun olduğu her bölgede üretilen peynir altı suyunun tamamını tüketmeye yetecek kapasite ve miktarda hazır gıda üretim tesislerinin bulunmaması olasıdır. Mandıracılık endüstrisinde düşük bütçeli küçük üreticilerin varlığı göz önünde bulundurulunca, söz konusu üreticilerin yan ürün olarak ürettiği peynir altı suyunun tamamının hazır gıda üreticisi kuruluşlara girdi olarak kullanılmak üzere ulaştırılmasının her zaman mümkün olamayacağı görülür. Böylece bir yan üründen çok atık su olarak ortaya çıkan peynir altı suyunun, içeriği dolayısıyla su havzalarına boşaltılması muhtemeldir ve çok sakıncalıdır. Yüksek miktarda organik madde içeriğine sahip olan peynir altı suyunun her 2,1 litresi, yaklaşık olarak bir insanın neden olduğu kirlilik yüküne karşılık gelir (Switzenbaum,

1982). Yüksek miktarda organik madde içeren peynir altı suyu, süperkritik su oksidasyonu ile arıtımının incelenmesi için uygun bir karışımdır.

Çok zehirli içeriğe sahip pestisitlerle kirlenmiş toprak, tarım üretimi için uygun değildir. Topraktaki pestisitlerin, suya özütlenerek topraktan uzaklaştırılması ve toprağın zehirli maddelerden büyük ölçüde temizlenmesi mümkündür. Bu yolla elde edilecek sulu karışımın arıtılmasında, içerdiği zehirli maddelerden dolayı biyolojik yöntemlerin kullanılması mümkün değildir. Dayanıklı ve zararlı organik pestisitler içeren atık suların süperkritik su oksidasyonu ile tamamen arıtılması mümkündür ve incelemeye değerlidir.

Bu çalışmada, bir tekstil fabrikasının boyahane atık suyu, dispers ve bazik olmak üzere iki tür tekstil boyarmaddesiyle hazırlanmış model atık sular, peynir altı suyu ve bir pestisit çözeltisinin süperkritik su oksidasyonunun kinetik incelemeleri ile sanayiye uygulanabilir proses tasarımına yönelik olarak, kinetik parametreleri bulunmuştur.

Amaçlar

Bu çalışmanın amaçları,

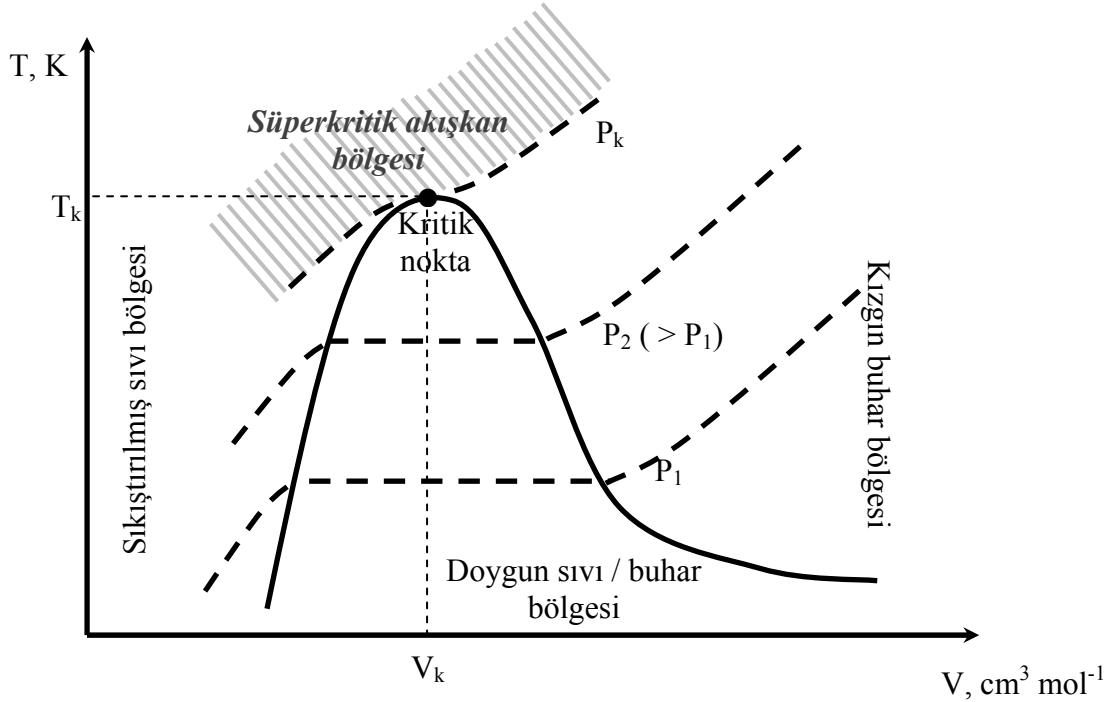
- Sıkça karşılaşılan bazı endüstriyel atıksuların süperkritik su oksidasyonu ile arıtılmasının değerlendirilmesi,
- Yöntemin sanayiye uygulanması amaçlı uygun reaktörlerin tasarımı için gerekli olan, tekstil boyahane atıksuyunun, tekstil boyar maddelerinin (bazı tekstil boyar maddelerinin sudaki karışımları ile elde edilmiş model atık sularla yapılan deneylerle), peynir altı suyunun ve pestisitlerle kirlenmiş toprak ve suların (pestisit içeren model atıksuyla yapılan deneylerle) süperkritik su oksidasyonu kinetik parametre büyüklüklerinin saptanması,
- Bu tür atık suların süperkritik su oksidasyonu ile arıtımında sistem ve yöntem önerilerin getirilmesi, karşılaşılabilecek zorlukların belirlenmesi

olarak özetlenebilir.

2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARLA İLGİLİ TEMEL BİLGİLER

2.1 Süperkritik akışkan kavramı

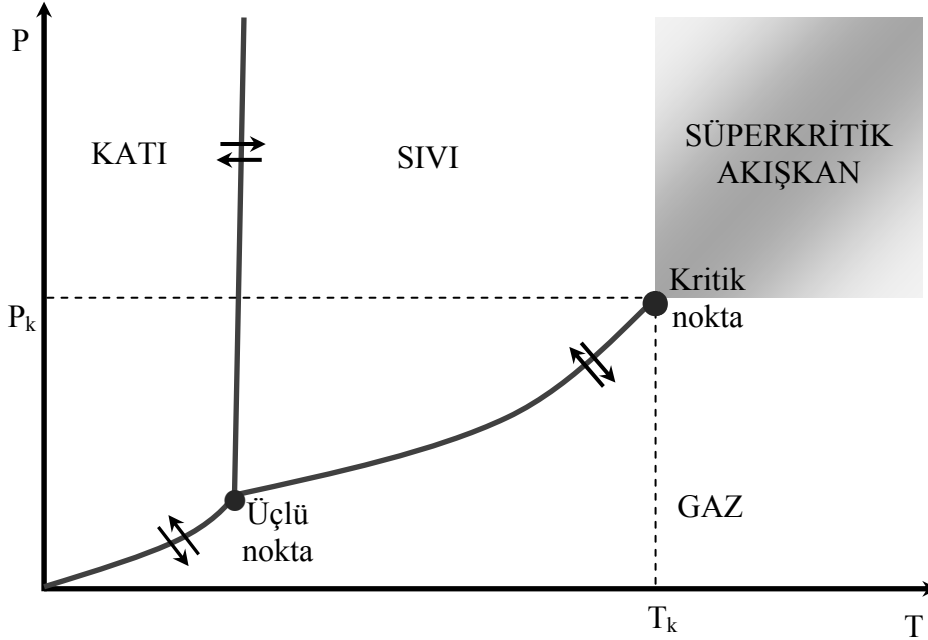
Maddelerin sıvı/buhar dengelerinin söz konusu olabildiği en yüksek sıcaklık ve basınç değerleri, kritik sıcaklık (T_k) ve kritik basınç (P_k) olarak adlandırılıp, faz diyagramlarında sıvı-buhar kritik noktası olarak gösterilir (Poling vd, 2007). Herhangi bir saf maddenin özgül hacim-sıcaklık (V - T) diyagramının genel görünümü kabaca Şekil 2.1 ile verilmiştir. Şekilde kesikli kalın çizgiler çeşitli basınçların izobarlarını göstermektedir. Kritik noktanın sol tarafında kalan kesintisiz eğri 'doygun sıvı eğrisi', sağ tarafında kalan kesintisiz eğriyse 'doygun buhar eğrisi' olarak adlandırılmaktadır. Kritik basıncın altındaki basınçların izobarları, doygun sıvı bölgesinin içinde yatay seyrederekler. Bu, saf madde için faz değişimi sürecinde sıcaklığın sabit kaldığı anlamına gelmektedir ve bu bölgede sıvı ve buhar birbiriyle dengede olan iki faz halinde birlikte bulunur. Kritik basınçtan daha büyük basınç değerlerinin izobarları ise, doygun sıvı bölgesine uğramaksızın sürekli artan bir seyir izlerler. Bu diyagramda süperkritik akışkan, kritik noktanın sol yukarısında kalan sıcaklık ve basınç koşullarında bulunur ve bu bölgeye 'transkritik bölge' adı verilir.



Şekil 2.1 Bir saf maddenin özgül hacim-sıcaklık (V - T) diyagramı

Herhangi bir saf maddenin sıcaklık-basınç (T - P) diyagramı Şekil 2.2'de görülmektedir. Bu diyagramda katı ile gaz fazları arasındaki eğri katı-gaz denge eğrisi (süblimleşme eğrisi), katı ile sıvı fazları arasındaki eğri katı- sıvı denge eğrisi (erime/donma eğrisi), sıvı ile gaz fazları arasındaki eğri ise sıvı- buhar denge eğrisi (kaynama/yoğuşma) olup; bu eğrileri oluşturan

sıcaklık-basınç koordinat noktalarında eğriye temas eden fazlar dengede ve bir arada bulunurlar. Maddenin üç halinin bir arada dengede bulunduğu üçlü noktada bu üç eğri kesişir. Her bir eğrinin üzerinden sıcaklık ve/veya basınç değişiklikleri vasıtasıyla geçildiğinde, faz değişimi gerçekleşir.



Şekil 2.2 Bir saf maddenin sıcaklık-basınç (T-P) diyagramı

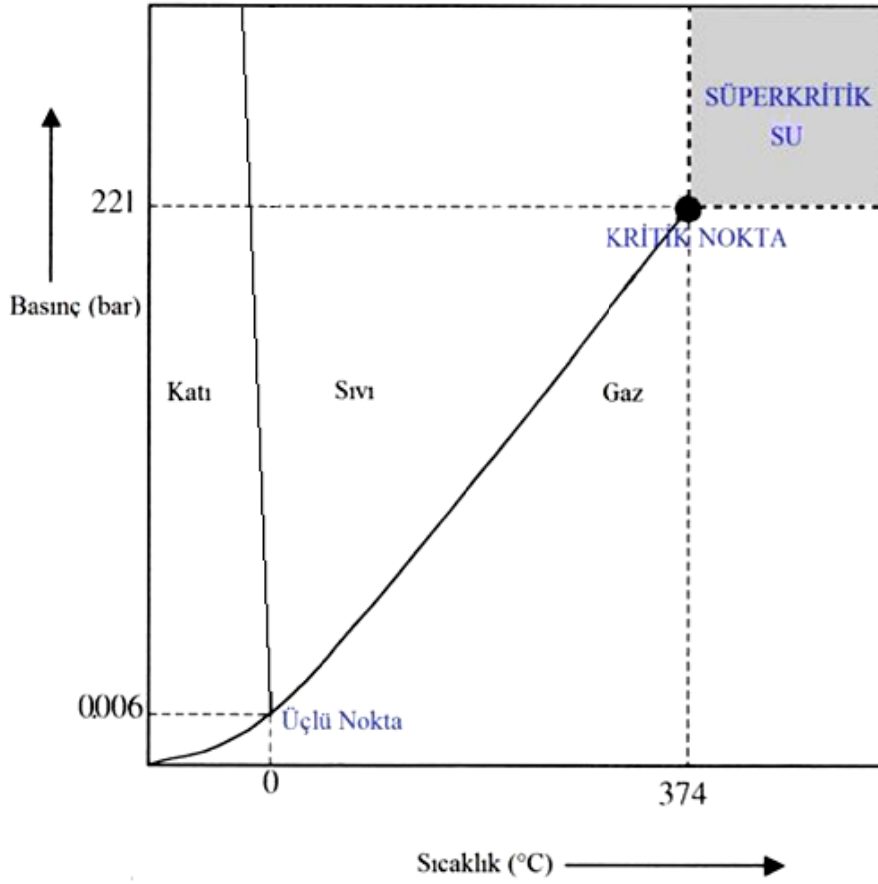
Sıvı-buhar denge eğrisi üzerinde artan sıcaklık ve basınçlara doğru ilerlendiğinde, belli bir koordinatta 'kritik nokta'ya ulaşılır ve denge eğrisi bu noktada son bulur. Kritik nokta itibariyle doygun sıvı ve doygun buharın tüm fiziksel özellikleri karşılıklı olarak aynı değerde olup, fazlar arası fark bu nedenle ortadan kalkar (Sarıkaya, 1993). Bu noktanın ötesinde ortam tek fazdan ibarettir, uygulanan sıcaklık ve basınç değişiklikleri faz değişimine neden olamaz; zira tanecikler arası çekim kuvvetleri, taneciklerin yüksek sıcaklık dolayısı ile hızlı olan hareketlerini yenemez. Bu sıcaklık ve basınç bölgesindeki akışkanlar "süperkritik akışkan" olarak tanımlanmıştır. Süperkritik akışkanlar sıvı veya gaz olarak nitelendirilmez. Fiziksel özellikleri, sıvı ve gaz fazında sahip olduklarının arasında değerlere sahiptir. Örneğin yoğunlukları sıvı haldeki, difüzyon hızları ve viskoziteleri ise gaz halindeki büyüklüklerine yakın değerler almaktadır (Krammer ve Vogel, 2000).

2.2 Süperkritik suyun fiziksel özellikleri

Suyun kritik noktasında sıcaklık (T_k) 647,14 K (374,14°C) ve basınç (P_k) 220,64 bar'dır. Süperkritik su, bu kritik değerlerin üzerindeki sıcaklık ve/veya basınca sahiptir. Kritik noktadaki suyun molar hacmi $V_c=55,95 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, sıkıştırılabilirlik faktörü $Z_c=0,229$ ve

merkezsizlik faktörü $\omega=0,344$ değerindedir (Poling vd, 2007). Saf suyun faz (T-P) diyagramı Şekil 2.3 ile verilmiştir (Tang, 2004).

Suyun kritik noktasına ulaşabileceği şartlara doğada nadiren rastlanmaktadır. Atlantik okyanusunun 3 km derinliğinde bir magma sızıntısının neden olduğu yüksek sıcaklık, derinliğinden dolayı basıncı yüksek olan deniz suyunu süperkritik hale getirirken görüntülenmiştir [1]. Ayrıca İzlanda'da jeotermal enerji araştırmaları sırasında yapılan bir yüzey delme işleminde, yaklaşık 2500 m derinlikte yine magmadan dolayı ısınarak süperkritik hale gelmiş suya rastlanmıştır [2].



Şekil 2.3 Saf suyun faz diyagramı (Tang, 2004)

Standart koşullarda bulunan suya bir gazın absorpsiyonu sırasında gaz, kabarcıklar halinde hızla yüzeye çıkar ve kütle aktarımı, temas süresi kabarcık yüzey alanı ve gazın sudaki doygunluk derişimi gibi birçok kısıtlamaya tabidir. Bir hidrokarbonun suyla karıştırılması ise su ve hidrokarbonun iki faz halinde ve neredeyse hiç karışmaksızın ayrılmaları ile sonuçlanır. Süperkritik su ise yüksek yoğunlukta buhar olarak düşünülebilir ve gazlarla her oranda tamamen karışabilir. Süperkritik koşullarda su molekülleri birbirinden sıvı haldekine oranla uzakta kaldığı ve yüksek kinetik enerjilerinden dolayı çok hareketli oldukları için hidrojen

bağları kurulması zordur ve su, ortalama polariteye sahip çözücülerin davranışlarını sergilemektedir (Modell, 1985; Oshima, 2002). Standart ve süperkritik koşullardaki suyun bazı özellikleri Çizelge 2.1’de kıyaslanmıştır. Hidrokarbonlar su ile tamamen ve çok hızlı karışabilirler. Eşzamanlı olarak, inorganik maddelerin sudaki çözünürlükleri ppm mertebesine düşer.

Çizelge 2.1 Standart ve süperkritik koşullardaki suyun özelliklerinin karşılaştırmalı çizelgesi

Özellik	Standart	Süperkritik	
Sıcaklık (°C)	25	400	500
Basınç (bar)	1	250	250
Yoğunluk (g cm ⁻³)	1	0,17	0,078
Statik dielektrik sabiti	78,5	5,9	1,46
pK _w	14	19,4	23
Dinamik viskozite (cp)	0,89	0,03	0,03
Kaynak	(Krammer ve Vogel, 2000; Poling vd., 2007)	(Krammer ve Vogel, 2000)	(Zhou vd., 2000)

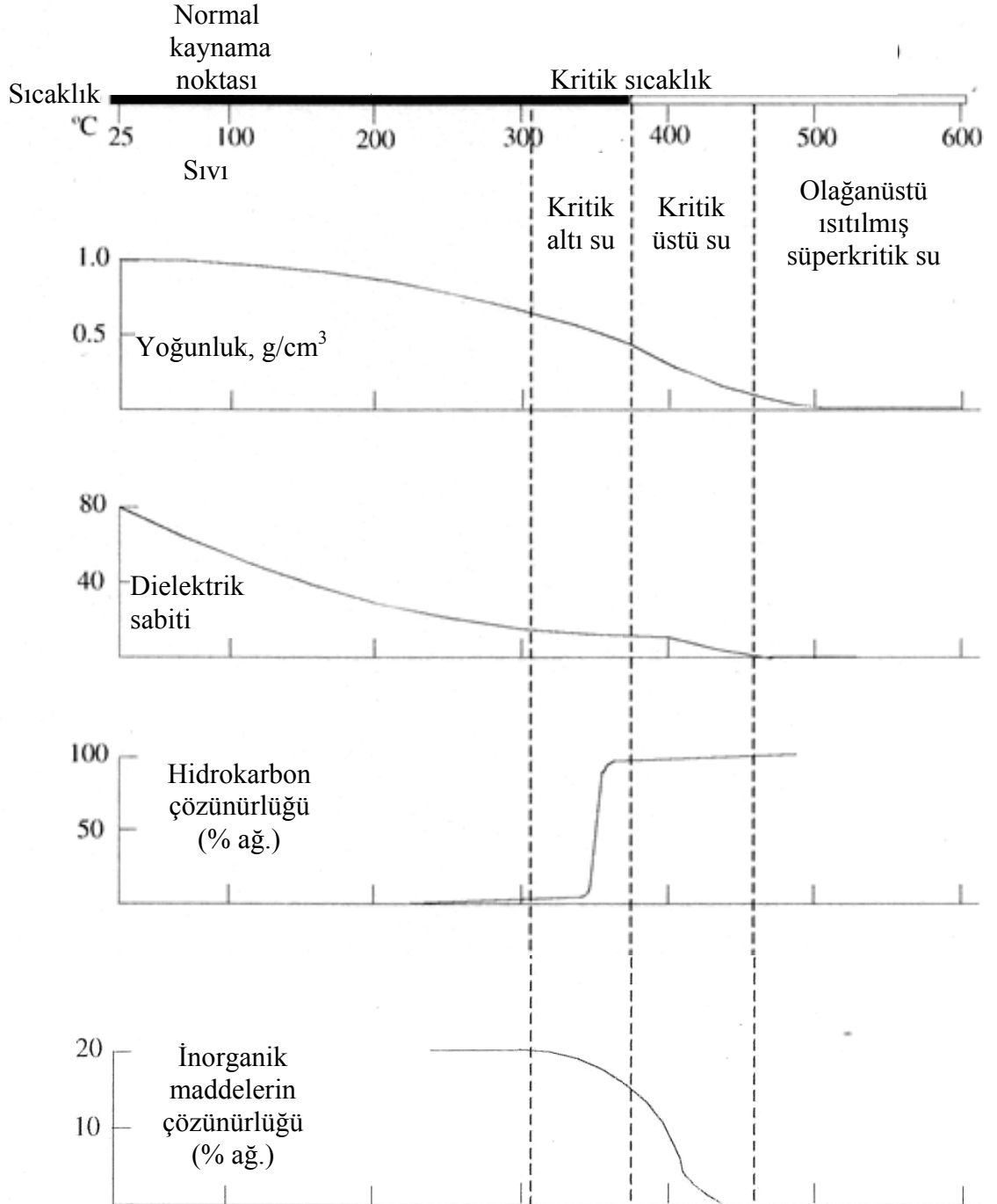
250 atm basınç altındaki suyun özelliklerinde sıcaklığın etkisi Şekil 2.4’te görülmektedir (Modell, 1985). Suyun sıcaklığı 100°C’den 410°C’ye yükselirken, yoğunluğu ısıl genişleme nedeniyle düşer. 410°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda yoğunluk düşüşü hem sıcaklık, hem de basınç artışıyla gerçekleşir. Apolar organik maddelerin sulu karışımları yeterince yüksek sıcaklık ve basınca getirildiğinde, dielektrik sabiti, viskozite, difüzyon hızı, elektrik iletkenliği ve sudaki çözünürlükleri süperkritik su oksidasyonu ile arıtma için uygun değerlere ulaşır. Bu özelliklerdeki sıcaklık ve basınca bağlı değişimlerin süperkritik su ortamındaki tepkimeler üzerindeki etkileri Bölüm 2.2.1 ve Bölüm 2.2.2’de değerlendirilmiştir.

2.2.1 İyon çarpımı ve dielektrik sabiti

İki iletken kondansatör levhasının arasında bulunan bir maddenin, levhalara elektriksel gerilim uygulandığı zaman topladığı kapasitenin, aynı ortamda yalıtkan olarak vakum (pratikte hava) bulunduğu elde edilecek kapasiteye oranına, “bağıl dielektrik (yalıtkanlık) sabiti” denmektedir (Rose ve Rose, 1961). Bu kavram, maddenin molekül yapısının dipoller açısından karakterizasyonunda kullanılmaktadır (Hoechst AG, 1975).

İlman koşullardaki suyun molekülleri birbirine yakındır. Birbirine yakın konumlanmış su molekülleri arasında kurulan hidrojen bağlarından dolayı dielektrik sabiti yüksek değerlere sahiptir ve bu durum, polar veya iyonik yapıdaki inorganik maddelerin suda yüksek çözünürlük değerlerine sahip olmasını sağlar. Standart koşullardaki suyun dielektrik sabiti 78,5 civarındadır. Bu, suyun, aynı koşullardaki havaya oranla 78,5 kat daha iletken olduğu

anlamına gelir. Sıcaklığın yükselmesi ile suyun yoğunluğu azalarak moleküller birbirinden uzaklaşır, böylece su molekülleri arasında kurulabilen hidrojen bağlarının sayısı azalır ve dielektrik sabitinin değeri küçülür (Loppinet vd., 2010).

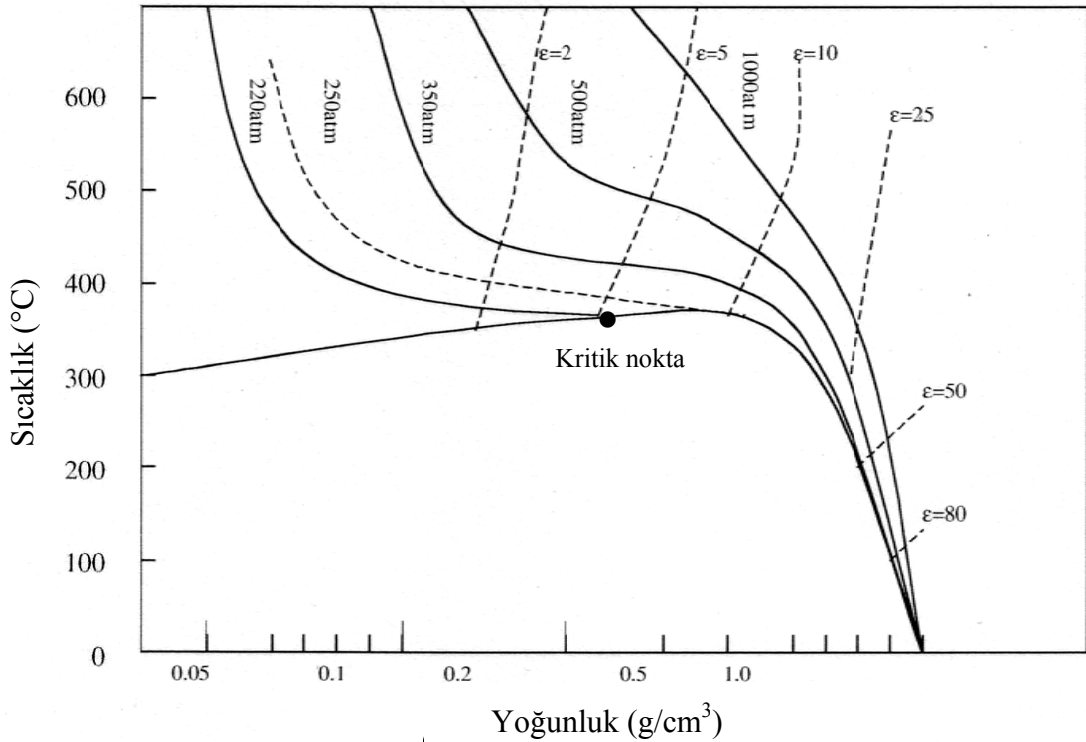


Şekil 2.4 250 bar basınçtaki suyun özellikleri (Modell, 1985; Tang, 2004)

Kritik noktada hidrojen bağları büyük ölçüde dağılır ve sayıları ılıman koşullardakinin 1/3'üne iner; dielektrik sabitinin değeri 6 civarına düşmektedir. Süperkritik su oksidasyonu

proseslerinin işletildiği 250 bar ve 500-600°C civarı sıcaklık ve basınç koşullarında dielektrik sabitinin değeri 2-3 aralığında değerler almaktadır. Suyun dielektrik sabitinin sıcaklık ve basınçla değişimi Şekil 2.5'te verilmiştir (Tang, 2004). Süperkritik suyun dielektrik sabiti değerleri, hekzan veya heptan gibi organik çözücülerin standart koşullardaki dielektrik sabiti değerlerine (sırasıyla 1,8 ve 1,9) yakındır. Böylece suyun çözücü karakteri, organik maddeler lehine değişir ve inorganik maddeler çözünürlüklerini neredeyse tamamen yitirmektedir. Böylece sulu karışımlardaki polar ve iyonik inorganik maddeler, kritik üstü sıcaklık ve basınç koşullarında karışımdan ayrılmaktadır.

Çeşitli polaritelerdeki organik maddelerin 25°C'deki dielektrik sabitlerinin değerleri, kıyaslama amacıyla Çizelge 2.2'de gösterilmektedir (Tang, 2004). Çizelgede yukarıdan aşağıya doğru gidildikçe molekül polaritesi ve dolayısıyla standart koşullardaki suda çözünürlük değerleri yükselmektedir. Dielektrik sabitleri birbirine yakın değerlere sahip olan iki maddenin çözücü davranışları benzer olacağı için, birbirleri içinde karşılıklı çözünmeleri mümkün olmaktadır. Dolayısıyla bu çizelgenin üst sıralarındaki maddelerin sudaki çözünürlükleri standart koşullarda düşükken, kritik üstü koşullarda yüksek olacaktır.



Şekil 2.5 Suyun dielektrik sabitinin sıcaklık ve yoğunluğa göre değişimi (Tang, 2004)

Standart koşullarda benzenin sudaki çözünürlüğü ağırlıkça %0,07'dir. Bu durum, pratikçe çözünmezlik olarak değerlendirilebilir. 260°C'de ise çözünürlük değeri %7 ila 8 arasındadır

ve basınçtan bağımsızdır. 287°C civarından itibaren çözünürlük basınçtan etkilenmeye başlar ve 200-250 bar basınçta %18'e, 295°C'de ise %35'e ulaşmaktadır. 300°C'de benzen-su karışımı, ikili karışımın kritik noktasının üzerinde olup tek bir faz oluşturmaktadır. Böylece bileşenler birbiriyle her oranda karışabilmektedir (Tang, 2004; Loppinet vd., 2010).

Çizelge 2.2 Bazı organik maddelerin 25°C'deki dielektrik sabitleri (Tang, 2004)

Organik madde	Dielektrik sabiti (ϵ)
Propan	1,6
Hekzan	1,8
Heptan	1,9
Karbon tetraklorür	2,2
Benzen	2,3
Aseton	20,7
Etanol	24,5
Metanol	32,6

Suyun kendi kendine iyonlarına ayrışması (2.1)'de görülen tepkime uyarınca gerçekleşen tersinir bir tepkime olup, iyon çarpımı ise (2.2)'deki ifadeyle verilmektedir.



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (2.2)$$

Burada K_w suyun iyon çarpımı, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ve $[\text{OH}^-]$ sırasıyla hidronyum ve hidroksil iyon derişimlerini simgelemektedir. Standart koşullarda suyun iyon çarpımı $K_w=10^{-14} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2}$ 'dir ve yükselen sıcaklıkla birlikte bu değer büyümektedir. Süperkritik su oksidasyonu prosesinde ön ısıtma sırasında ulaşılan 320°C ve 250 bar basınç koşullarında $K_w=10^{-11,4} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2}$ değerine düşmektedir. Bu durum, suyun iyonlaşmasındaki artışı göstermektedir. Bu koşullarda su standart koşullardakine oranla daha fazla iyonlarına ayrışmaktadır. 400°C 250 bar ve 420°C 250 bar sıcaklık ve basınç koşullarında ise suyun iyonlarına ayrışması büyük ölçüde azalarak iyon çarpımı K_w sırasıyla $10^{-19,4} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2}$ ve $10^{-20,9} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2}$ değerlerini alır. Suyun iyon çarpımının sıcaklık ve basınçla ayarlanması sağlanarak, suda gerçekleşebilecek iyonik tepkimeler veya serbest radikal tepkimeleri baskın hale gelecek şekilde yönlendirilebilmektedir (Krammer ve Vogel, 2000; Loppinet vd., 2010). Süperkritik su oksidasyonu tepkimelerinin karakteristik koşulları olan 250 bar basınç ve 500-600°C sıcaklık bölgesinde iyon çarpımı ($K_w < 10^{-22}$) küçük değerlere sahiptir (Armellini ve Tester, 1994). Dielektrik sabiti ve iyon çarpımının küçük değerleri sayesinde süperkritik su ortamında iyonik tepkimeler zorlaşırken, radikal tepkimeleri ağırlık kazanmaktadır. Yine süperkritik suda dielektrik sabiti ve iyon çarpımının değerlerinin küçük olması, apolar organik maddelerin

reaktör koşullarında sulu ortamda tek faz halinde dağılmasını, böylece beklenen tepkimelerin kütle aktarım kısıtlamalarından etkilenmeksizin yüksek hız sabitleriyle gerçekleşmesini sağlamaktadır (Oshima, 2002).

2.2.2 Isıl iletkenlik, kütle aktarım katsayısı ve viskozite

Süperkritik suyun viskozitesi, yüksek sıcaklıktaki taneciklerin hızlı hareketlerinden dolayı çok düşüktür. Bu durum, organik bileşenlerin süperkritik sudaki difüzyivitesinin standart koşullardakine oranla hayli yüksek değerlere sahip olmasına yol açmaktadır. Düşük viskozite ve organik maddelerin yüksek difüzyivitesi, organik kirleticilerin süperkritik su içerisinde çok yüksek kütle aktarım hızlarına sahip olmasını sağlamaktadır. Bu durum, süperkritik su ortamında taneciklerin birbirleriyle çarpışmalarını ve tepkimeye girmelerini kolaylaştırmakta ve böylece ortamdaki tepkime hızlarının yüksek olmasını sağlamaktadır (Tang, 2004; Modell, 1985).

Standart koşullardaki suyun viskozitesi 1,002 cP, ısıl iletkenliği $6 \cdot 10^{-5} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, difüzyivitesi $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; benzenin sudaki difüzyivitesi ise $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 'dir. Bu büyüklüklerin süperkritik sudaki karşılıkları çok farklıdır.

Süperkritik suyun viskozitesi 400°C 250 bar'da 0,03 cP ile standart koşullardaki değerinin %3'ü, 500°C 500 bar'da ise 0,042 cP olup, standart koşullardaki değerinin %4'ü mertebesindedir. Suyun difüzyivitesi 370°C 220 bar'da $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ile standart koşullardakinin 24 katına; benzenin sudaki difüzyivitesi ise 400°C 249 bar'da $1,6 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ile standart koşullardakinin 13,3 katına ulaşmaktadır. Bu göstergeler, süperkritik suda elde edilen yüksek tepkime hızlarına, taneciklerin yer değiştirmesinin ve böylece birbiriyle çarpışarak tepkimeye girmesinin kolaylaşmasının katkısı hakkında fikir vermektedir.

Suyun ısıl iletkenliği 400°C 250 bar'da $1,6 \cdot 10^{-1} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ile standart koşullardakinin 2700 katı, 500°C 250 bar'da ise $0,995 \cdot 10^{-1} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değeriyle standart koşullardakinin 1658 katıdır (Franks, 1972; Krammer ve Vogel, 2000). Bu yüksek ısıl iletkenlik değerlerinin bir nedeni olarak, süperkritik suyun yukarıda bahsedilen hareket özelliklerinden dolayı taneciklerin ısı enerjisini etkin bir şekilde taşımaları gösterilebilir.

2.3 Süperkritik su oksidasyonu

Süperkritik su ortamında eliminasyon, hidrojenleme/dehidrasyon, yeni C-C bağlarının kurulması yoluyla kondenzasyon, kısmi ve tam oksidasyon üzerine çalışmalar bulunmaktadır(Oshima, 2002). Bunlar arasında bazı plastik atıkların hidrolizle depolimerizasyonu sonucu monomerlerinin eldesi ve tam oksidasyon (süperkritik su

oksidasyonu) ile atık suların arıtılması üzerine araştırmacı ilgisi yoğundur.

Sulu akımların organik madde içeriklerinin oksijenle karıştırılarak yakılmasına hidrotermal oksidasyon (HO) adı verilmektedir. Bu tepkimeler 350-650°C sıcaklık ve 140-700 bar basınç altında gerçekleştirilir. 373°C sıcaklık ve 220,64 bar basıncın üzerine çıkıldığında su kritik üstü ozellikler taşıdığı için proses, süperkritik su oksidasyonu (SCWO) adını almaktadır (Modell, 1985; Kroschwitz ve Seidel, 2004).

Derişik atıksu ve amurlardaki zehirli organik maddelerin tamamen giderilmesinde en etkili görülen yöntemler, yaş hava oksidasyonu (WAO), kontrollü yakma ve süperkritik su oksidasyonudur. Yaş hava oksidasyonunda sıcaklık 150-300°C ve basınç 10-200 bar değerleri ile süperkritik su oksidasyonundaki değerlerine göre düşük, reaktörde kalma süreleri ise yaklaşık 100 katı mertebesinde uzundur. Bu uzun kalma sürelerini karşılamak amacıyla büyük reaktör hacimleri gereklidir, ancak yaş hava oksidasyonunda uygulanan reaktör içi basınçların büyük reaktör hacimlerine uygulanması ekonomik açıdan büyük bir yük doğurmaktadır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklara dayanıklı kirletici ve ara ürünlerin de parçalanabileceği kadar sert reaktör koşulları yaş hava oksidasyonunda söz konusu değildir (Modell, 1985; Shende ve Levec, 1999; Veriansyah ve Kim, 2007). Yaş hava oksidasyonu, süperkritik su oksidasyonu ve kontrollü yakma poseslerinin işletme koşullarını kıyaslamalı gösteren bir tablo, izelge 2.3 ile verilmiştir.

Çizelge 2.3 Hidrotermal oksidasyon proseslerinin sistem koşulları (Yesodharan, 2002)

Yöntem	Sıcaklık aralığı (°C)	Sistem basıncı (bar)	Reaktörde kalma süresi (dak)	Sistemdeki fazlar (k: katı; s: sıvı; g: gaz scf: süperkritik akışkan)
Kontrollü yakma	800-1100	1	-	üç faz: k+s+g
WAO	510-300	10-200	10-100	üç faz: k+s+g
SCWO	400-650	200-1000	0,1-1	Tek faz: scf

Yakma proseslerinin tam yanmanın sağlanamaması ve yüksek sıcaklıkta azot oksitlerinin oluşumu nedeniyle hava kirliliği yaratması gibi birtakım sakıncaları bulunmaktadır. Yakma proseslerinde, yakılacak atıkların içeriğindeki suyun giderilmesi için gerekli ön işlem maliyeti byktir. Reaktörün ulaştığı yüksek sıcaklıklar, şiddetli korozyona neden olmakta ve reaktörün sık sık yenilenmesi gerekebilmektedir (Modell, 1985; Tang, 2004). Bu nedenlerle süperkritik su oksidasyonu, yakma proseslerine kıyasla birtakım üstünlüklere sahiptir.

Atık yağlar, çözücüler, temizleme karışımları, boya, çamur, kağıt çamuru ve lağım ile rafineri atığı karışımları gibi, organik maddelerin yoğun olarak bulunduğu atıkların arıtılmasında

süperkritik su oksidasyonu prosesi kullanıldığında ortaya çıkan yanma ısısından kaynaklanan yüksek sıcaklığın getirdiği yüksek arıtma verimleri ile uygun maliyetlerle arıtma sağlanabilir. Bu atıkların arıtılmasında ortaya çıkan gaz, sıvı ve katı ürünler genellikle zehirli olmamaktadır (Modell, 1985; Tang, 2004; Kroschwitz ve Seidel, 2004).

SCWO prosesi tek bir reaktör sistemiyle geniş bir yelpazedeki organik bileşikleri hızla ve tamamen giderebildiği için, kontrollü yakma veya aktif karbonla arıtma gibi yöntemlerden daha düşük maliyetle, daha yüksek bir arıtma verimi sağlamaktadır. Suyun uzaklaştırılmasına yönelik tehzatın gerekli olmaması açısından süperkritik su oksidasyonu, yaş oksidasyondan daha verimlidir. Çamur oluşmaması ve sıvı ürün akımının berrak ve temiz sudan ibaret olma potansiyeli dolayısıyla su sarfiyatının azalması açısından da işletmelere katkısı olacaktır. SCWO, uygulamada ölçeklendirme esnekliğine sahiptir. Sabit veya römorka monte edilen taşınabilir bir sistem, ayarlanabilir pompa kullanımıyla mertebesi günde birkaç litre ile birkaç metreküp arasında değişen kapasitelerde işletilebilir (Modell, 1985). Büyük sabit tesislerde ise %10 civarında organik içeriğe sahip 40000-400000 L/gün zehirli atığın bertarafı mümkündür (Kroschwitz ve Seidel, 2004).

Ayrıca zehirli organik maddelerle kirlenmiş tarım toprağının geri kazanımı da, topraktan zararlı organik maddelerin özütlenmesi sonrasında süperkritik su oksidasyonunun bir uygulama alanı olarak düşünülebilir. %1 ile 20 arasında organik atık içeren toprak çamuru, özütlemeye tabi tutulmaksızın da sürekli işletimde çalıştırılan bir süperkritik su oksidasyonu reaktörüne beslenebilmektedir. Reaktör çıkış akımında su, karbon dioksit ve azot dioksit bulunur ve toprak steril, organik maddelerden arınmış hale gelmektedir. Yakın yerlerde bulunan derişik organik içerikli atıklar ve seyreltik atık sular bir araya getirilip karıştırılarak, uygun yanma ısısı oluşturabilecek içerikte (kütlece %1 – 20 arası organik bileşimde) süperkritik su oksidasyonu prosesine sokulabilmektedir (Modell, 1985).

Süperkritik suyun fiziksel özellikleri, organik bileşiklerin oksidasyonu için ideal bir ortam sağlamaktadır. Süperkritik suda çözülmüş organik bileşikler ve oksijen, tek bir fazın içinde ve yüksek sıcaklıkta hızla moleküler temas geçip tepkimeye girebilmektedir. Ortamda bir faz arayüzünün bulunmaması sayesinde, organik kirleticiler kütle aktarım kısıtlamalarına maruz kalmaksızın kısa sürede son ürünlere (genellikle CO₂ ve H₂O) dönüşmektedir. Reaktöre giren akımlarda bulunan istenmeyen inorganik maddeler ve organik bileşiklerde bulunan halojenler, fosfor, kükürt gibi heteroatomlar genellikle asit, tuz veya oksitlerine dönüşmektedir. Tuz ve oksitler gibi bu tür inorganik ürünler süperkritik suda çözünmedikleri için tepkimelerin gerçekleştiği fazı terk etmektedir (Tang, 2004, Kroschwitz ve Seidel, 2004). Asit oluşumu

bekleniyor ise, atık su karışımına reaktöre gönderilmeden önce stokiometrik olarak uygun miktarda baz katılmaktadır. Bu nötralizasyonla oluşan tuzlar, katı halde çöktürülmektedir. Fosfordan fosfat, kükürttten sülfat, azotlu bileşiklerden ise N_2 ve N_2O oluşmaktadır. Oluşan N_2O , katalitik yollarla azota dönüştürülebilmektedir. Kontrollü yakmadaki kadar yüksek sıcaklıklarda çalışılmadığı için, azot ve kükürt oksitlerinin oluşmasına yönelik oksidasyon adımları gerçekleşmemekte ve bu yüzden süperkritik su oksidasyonu genellikle SO_x ve NO_x türünden istenmeyen tipik maddeler oluşmamaktadır. Sonuç olarak süperkritik su oksidasyonu reaktörlerinin tipik çıkış akımları saf sayılabilecek kadar temiz ve doğaya karışmaya hazır su, metal oksitleri halinde temiz katılar ve zehirsiz gazlardan (CO_2 , N_2) ibarettir (Veriansyah ve Kim, 2007; Loppinet vd., 2010).

Sanayi atık sularının süperkritik su oksidasyonu ile arıtılması, umut verici uygulamalarına ve özellikle ABD, Kanada, Avustralya, Japonya, Kore, Almanya, Fransa ve İsviçre'deki kimi askeri ve sivil yatırımların başarısına rağmen henüz dünya genelinde yeterince duyulmamış ve yaygınlaşmamıştır (Shaw ve Dahmen, 2000; Yesodharan, 2002; Veriansyah ve Kim, 2007). Çalışma basıncının yüksek olması, tuz oluşumunun gözönüne alınmamasından doğabilecek tıkanıklıklar, yanlış reaktör malzemesi seçimine dayalı korozyon ihtimali, kurulum ve işletme giderlerinin yüksek görünmesi nedeniyle sistemin popüler hale gelmesi zaman alacaktır. Son dönemlerde ortaya atılan proses tasarımları ile korozyon ve tuz oluşumundan kaynaklanan tıkanıklık ihtimalleri azaltılmaktadır (Xu vd, 2010; Marrone ve Hong, 2009; Prikopsky, 2007; Lee vd, 2005; Marrone vd, 2004).

İyi bir ısı entegrasyonu ile, süperkritik su oksidasyonu sırasında oluşan hidrotermal enerji ve ön ısıtmada harcanan enerjinin bir kısmı verimli bir şekilde geri kazanılabilir. Bununla birlikte, sistemden çıkan ürün akımının basıncının düşürülmesinde türbin kullanımı ile, pompalama/kompresleme sırasında harcanan enerjinin bir ölçüde geri kazanılması ve dolayısıyla sistemin işletme maliyetlerinin düşürülmesi mümkündür (Modell, 1985).

ABD'nin Teksas eyaletinin Austin kentinde bulunan Huntsman Co.'ya bağlı Eco Waste Technologies, 19 L/dak akış hızıyla alkol ve aminler içeren atık suların arıtıldığı bir tesis inşa etmiş olup, 380 L/dak ve üzerinde akış hızlarında yaklaşık 0,03-0,05 \$/L arıtma maliyeti ile çalışacak bir tesis için 2004 yılı itibariyle hazırlık yapmakta olduğu rapor edilmiştir. Bu değer, çimento fırında yakma maliyetiyle yakın olup, tesis kurulum maliyetinin ise onda biri mertebesinde olması beklenmektedir (Kroschwitz ve Seidel, 2004).

Tanıtm eksikliği, uygulayıcı firmaların azlığı, halihazırda kurulu geleneksel yöntemlere göre işleyen sistemlerin bile gereğince kullanılmaması ve sanayi yatırımcılarının arıtma

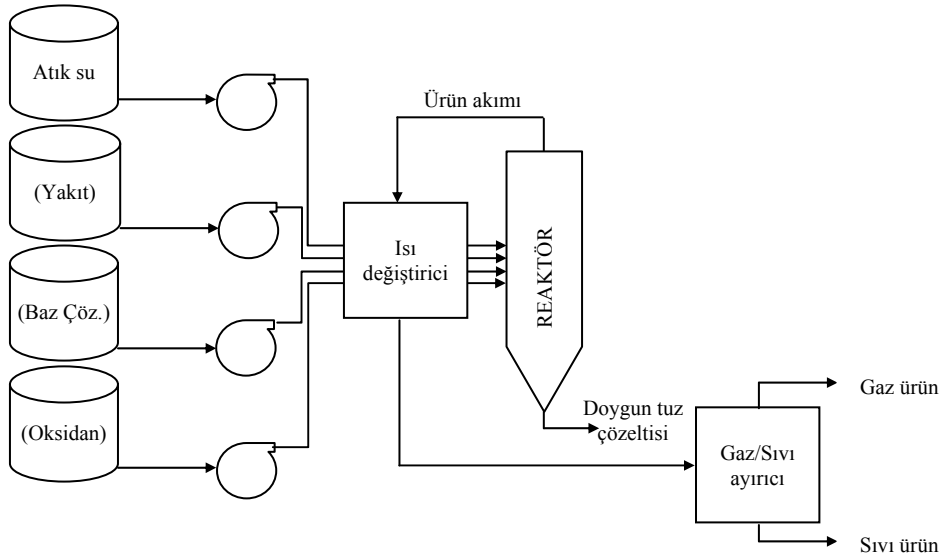
maliyetlerinden olabildiğince kaçınma eğilimi nedeniyle, bütün avantajlarına rağmen bu teknolojinin yerleşmesinin zaman alacağını söylemek mümkündür. Suyun ısınırken kritik noktaya doğru bir hayli korrozif olması kritik sıcaklığın yüksek (374°C) olması nedeniyle SCWO araştırmaları bir dönem yavaşlamış olsa da, yöntem yeniden hak ettiği popüleriteye kavuşmuştur (Oshima, 2002).

2.4 Süperkritik su oksidasyonu prosesleri

Tipik bir süperkritik su oksidasyonu prosesinin basit akış şeması Şekil 2.6'da görülmektedir. Sistemin besleme akımı organik maddelerce zengin bir atıksu olup, eğer besleme karışımında yeterince oksidan yoksa yükseltgen olarak hava, oksijen veya hidrojen peroksit kullanılır. Düşük miktarda yanıcı madde içeren beslemeler için destekleyici bir yakıt kaynağı da gerekli olabilir. Oksidan ve yakıtın dışarıdan eklenmesi her durumda gerekli olmadığı için, şekilde parantez içinde gösterilmişlerdir. Süperkritik su oksidasyonu reaktörüne giren akımlar, süperkritik koşullara ısıtılıp basınçlandırılır. Endüstriyel süperkritik su oksidasyonu prosesleri genellikle 700°C'nin altındaki sıcaklıklarda işletilecek şekilde tasarlanmaktadır (Kroschwitz ve Seidel, 2004; Tang, 2004). Sistemin beslemeden itibaren reaktör çıkışına kadar 250 bar civarındaki yüksek basıncını koruması sağlanır ve bunun için geri basınç regülatörü kullanılır. Ön ısıtma sırasında süperkritik sıcaklıklara ulaşmak yerine, akımların reaktör kısmına nispeten düşük sıcaklıklarda ulaşması ve reaktör kısmında gerçekleşen oksidasyon sonucu ortaya çıkan ısı enerjisinden faydalanılarak süperkritik sıcaklıklara ulaştırılması ile, nispeten düşük sıcaklık farkları uygulanarak düşük entropili bir ısı entegrasyonu sağlamak, ekonomik açıdan faydalı olacaktır. Yaklaşık %10 organik madde içeren bir atık suyun ön ısıtma ile 350°C civarına getirilip reaktörde oksidasyona uğraması sonucunda 550°C mertebesinde reaktör sıcaklıklarına ulaşılmaktadır. 220 bar'ın üzerindeki yüksek basınçlar ve 375-450°C civarında sıcaklıklarda, organik içerikli atık sularda bulunan büyük moleküllü organik maddelerin küçük moleküllere parçalanması ile gaz halinde ara ürünler oluşur. Ön ısıtma bölgesinde gerçekleşmesi muhtemel parçalanma tepkimeleri ile oluşabilecek organik moleküllerin, akış yollarında sorun çıkaracak kömürsü katı parçacıklar teşkil etmesi olasıdır. Bunu önlemek için ısıtma işlemi hızlı gerçekleştirilmelidir. Girdi akımının, bir aşırı ısıtılmış süperkritik su akımı ile birleştirilmesi ile ön ısıtma daha da hızlandırılabilir. Kömürleşme gerçekleşse bile, kritik noktaya ulaşılmasıyla, oluşan katı organik parçacıklar süperkritik suda çözünerek tıkanmaya neden olmaksızın taşınabilir ve oksijenle karşılaştığında yanar (Modell, 1985).

Bu ara ürünler arasında hidrojen, karbon monoksit ve ikiden fazla karbon atomu içeren

hidrokarbonlar, 200-250°C mertebesinde sıcaklıklarda alev alma potansiyeline sahipken, metan gibi daha dirençli moleküllerin alev alması için 300-400°C arası sıcaklıklara ulaşılması gereklidir (Modell, 1985). 450-550°C mertebesinde sıcaklıktaki reaktöre ulaşan organik maddeler burada oksidasyona tabi tutulur. Bu yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında, organik bileşiklerin ani oksidasyonu gerçekleşir. Tepkime ısısı, yüksek oranda organik maddeler içeren karışımın sıcaklığını 600°C civarına yükseltir. Süperkritik su oksidasyonu proseslerinde ısıya en dayanıklı ara ürünlerden başlıcaları asetik asit ve amonyaktır (Modell, 1985; Shende ve Levec, 1999; Tang, 2004; Veriansyah ve Kim, 2007). Tepkime ortamındaki yüksek sıcaklık ve fazla oksijen sayesinde bu dayanıklı ara ürünler dahil olmak üzere bütün organik maddeler hızla okside olur. Dakika mertebesini aşmayan reaktörde kalma süreleriyle organik içeriğin %99,99 ve üzerinde dönüşüm oranlarıyla giderilmesi mümkündür.



Şekil 2.6 Sürekli akışlı süperkritik su oksidasyonu prosesinin şeması (Tang, 2004)

Organik bileşiklerde bulunan klor, kükürt ve fosfor gibi heteroatomlar yani C, H, O ve N dışındaki tüm elementler, klorlu, kükürtlü ve fosforlu bileşiklerden sırasıyla klorür asidi, sülfat asidi, fosfat asidi vb. olmak üzere kendi asitlerini oluşturacaktır. Besleme akımına alkali ve toprak alkali metal iyonları (baz çözeltileri ile) eklenmesi ile bu asitlerin nötralizasyon sonucunda tuzları halinde çökelmeleri sağlanabilir (Modell, 1984; Kroschwitz ve Seidel, 2004).

Reaktör çıkışındaki süperkritik akışkan ile taşınan katı haldeki inorganik tuzların bir separatör (siklon vb.) yardımıyla ayrılması ile üründe çözülmüş inorganik tuz bulunmaması sağlanabilir. Ardından çıkış akımı, besleme akımıyla bir ısı değiştiricide temas ettirilerek

ısının bir kısmı geri kazanılır. Böylece reaktöre gönderilen akımın 350°C civarına ön ısıtılması ve çıkış akımının soğutulması sağlanmış olur. Bunun ardından akımın basıncı düşürülüp sıvı/gaz ayırıcısından geçirilir.

Sıvı atıklar, çamur ve sulu katı atıklardaki halojenli ve halojensiz alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, aldehytler, ketonlar, esterler, karbonhidratlar, azotlu organik bileşikler, poliklorlu bifeniller (PCB), fenoller, benzen, alifatik ve aromatik alkoller, hastalık yapıcı bakteri ve virüsler, merkaptanlar, sülfidler ve diğer kükürt içeren bileşikler, dioksin ve furanlar, çözülmüş metaller, düşük patlayıcılıktaki bileşikler ve imha edilmek üzere ayrılan işaret dumanı, boya ve kimyasal silahlar dahil olmak üzere çeşitli askeri organik atıklar, süperkritik su oksidasyonu ile arıtılabilir. Prosesin ürünleri büyük ölçüde su, karbon dioksit, oksijen ve azottan ibarettir (Modell, 1985; Yesodharan, 2002; Tang, 2004; Kroschwitz ve Seidel, 2004).

2.4.1 İşletme parametrelerinin SCWO prosesine etkileri

Süperkritik su oksidasyonu sürecini etkileyen başlıca parametreler sıcaklık, basınç, reaktörde kalma süresi, oksidan türü ve besleme derişimidir (Kroschwitz ve Seidel, 2004). Süperkritik su oksidasyonunun tepkime hız ifadesinde besleme ve oksijen derişimleri cinsinden tepkime mertebeleri genellikle sırasıyla bir ve sıfır civarındadır (Vogel vd, 2005), bu durum ilk bakışta oksijen derişiminin etkisinin az olduğu izlenimi uyandırabilir, ancak süperkritik su oksidasyonu tepkimelerinin çoğunlukla %200 civarı oksijen fazlası ile gerçekleştirildiği (Kroschwitz ve Seidel, 2004) düşünüldüğünde oksijen derişimi cinsinden mertebenin sıfır olarak görünmesinin, oksijen varlığının önemini azaltmadığı açıktır. Belli bir sıcaklıkta, basınç derişimleri suyun özelliklerini ve dolayısıyla tepken derişimlerini belirlemektedir. Ayrıca, kritik nokta civarında suyun özellikleri sıcaklık ve basınçtan çok etkilenmektedir.

2.4.1.1 Oksidan seçimi

Yükseltgen olarak hidrojen peroksit, oksijen veya hava beslenmesi durumunda ortaya çıkan tepkime mekanizmaları birbirinden farklı olup, bu seçenekler arasında en etkilisinin hidrojen peroksit olduğu rapor edilmiştir (Lin vd, 1998). Ayrıca, sulu hidrojen peroksitin besleme akımı ile karışması ve pompalanması gaz halindeki diğer seçeneklere kıyasla daha kolay olup, oksidan akımı görece düşük maliyetli bir pompalama sistemi ile reaktöre aktarılabilir.

Buna karşılık, oksijenle karşılaştırıldığında, hidrojen peroksitin satın alma maliyeti yüksektir. Oksidan olarak hava kullanımı bir satınalma maliyeti getirmemekle birlikte, havanın %79'u inert (azot ve asal gazlar) olduğu için kompresör yükünün önemli bir kısmının, söz konusu

inert gazların sıkıştırılmasında kullanılması ek maliyet anlamı taşımaktadır. Böylece ortalama kapasiteli bir sistemde kompresör en büyük maliyet kalemini oluşturur (Modell, 1985). Tesis kapasitesine dayalı olarak yapılacak kıyaslamalı bir hesapla, hidrojen peroksit, oksijen veya hava kullanımının getireceği maliyetlere göre ihtiyaca en uygun oksidanın belirlenmesi mümkündür.

2.4.1.2 Oksijen başlangıç derişimi

Süperkritik su oksidasyonu sistemlerinde temel amaç organik kirleticilerin mümkün olduğu kadar yüksek dönüşüm oranlarıyla giderimi olduğu için, reaktörlerin oksijen fazlasıyla işletilmesi normaldir. Ancak oksidanın getireceği işletme maliyeti ve özellikle gaz halinde bir oksidan kullanılıyorsa sıkıştırma maliyeti, oksidan sarfiyatına ve dolayısıyla reaktördeki oksijenin başlangıç derişimine bir kısıtlama getirecektir.

Çeşitli oksijen başlangıç derişimleriyle gerçekleştirilen deneylerde, ortamdaki oksijen başlangıç derişimindeki değişimlerin organik kirletici giderim hızında bir miktar etkili olduğu, ancak yüksek miktarda oksijen fazlası uygulandığında oksijen derişiminin etkisinin ihmal edilebileceği görülmüştür (Söğüt ve Akgün, 2007). Kinetik çalışmalarla elde edilen hız ifadelerinde, oksijen derişimi cinsinden tepkime mertebeleri sıfıra yakın pozitif değerler almıştır (Erkonak vd., 2008; Söğüt ve Akgün, 2009; Söğüt vd., 2011).

2.4.1.3 Kirletici başlangıç derişimi

Eş zamanlı gerçekleşen oksidasyon ve hidroliz tepkimelerinde derişimi takip edilen ve miktarı en çok önemsenen maddeler, organik kirleticilerdir. Atık suların içerdiği kirlilik miktarının ifadesinde toplam organik karbon (TOK) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) cinsinden yığın derişimlerinin kullanılması yaygın ve makuldür (Shu ve Chang, 2005a). Atık sulardaki organik kirletici içeriğin süperkritik su oksidasyonu yöntemiyle gideriminde elde edilen hız ifadelerinde, kirletici derişimleri (TOK veya KOİ) cinsinden mertebelerin bir ve civarında olduğu gözlenmiş, bu durum genel kabul görmüştür (Sato vd., 2003; Chen vd., 2003; Söğüt ve Akgün, 2007, 2009; Erkonak vd., 2008).

Dolayısıyla sistemde bulunan karışımındaki organik kirleticilerin TOK veya KOİ cinsinden yığın derişimleri ne kadar yüksekse, süperkritik su oksidasyonu sırasında gerçekleşen tepkimelerin hızları da o kadar yüksek olmaktadır. Bununla birlikte, beslemedeki kirletici derişiminin süperkritik su oksidasyonu üzerindeki etkisi, diğer bazı parametrelerin etkilerine oranla küçüktür (Tang, 2004).

2.4.1.4 Sıcaklık

Reaktör sıcaklığı, taneciklerin kinetik enerjisini, dolayısıyla etkin çarpışma ihtimallerini arttırarak hız sabitlerini belirleyip, tepkime mekanizmasında aktivasyon enerjilerine göre izlenecek yolu, dolayısıyla ürün çeşitlerini ve bileşimini etkilemektedir (Fogler, 1992; Gloyna ve Li, 1993; Levenspiel, 1999). Süperkritik su oksidasyonu prosesinin sıvı ürün akımındaki bileşenler tek tek belirlenmek yerine yığın halinde, organik kirleticilerin yığın halinde derişimi TOK veya KOİ cinsinden değerlendirildiğinde, reaktör sıcaklığının yükselmesiyle, sıvı üründeki organik madde içeriğinin azaldığı gözlenmektedir.

Süperkritik su oksidasyonu prosesinde, oksidasyonla eş zamanlı olarak hidroliz ve ısıl bozunma tepkimeleri de gerçekleşmektedir. Oksidan derişiminin yetersiz olduğu durumlarda hidroliz ve ısıl bozunma tepkimelerinin, sıvı fazdaki organik içeriğin gideriminde göz ardı edilemeyecek derecede önemli etkisi vardır. Bu durumda oksidasyona uğramaksızın bozulan organik kirleticiler, daha küçük moleküllere parçalanarak prosesi gaz fazda terk etmektedir. Reaktör sıcaklığının, sıvı akımındaki organik kirleticilerin giderimindeki olumlu etkisi hem oksidasyon, hem de oksijensiz ortamdaki bozunma tepkimeleri için geçerlidir (Söğüt ve Akgün, 2007, 2009; Erkonak vd., 2008).

Tüm bunlarla birlikte, yüksek sıcaklıkta işletimin getireceği işletme maliyeti ve yüksek sıcaklıkta artan korozyona dayanıklı reaktör yapı malzemesine bağlı kurulum maliyetinden dolayı, arıtma hedeflerinin tutturulabileceği minimum maliyetli en uygun reaktör koşullarının belirlenmesi sırasında reaktör sıcaklığı konusunda tasarrufa gidilmesi gerekebilir.

2.4.1.5 Basınç

Reaktör basıncı, reaktördeki akışkan karışımın yoğunluğunu ve dolayısıyla madde derişimlerini etkilemektedir. Reaktör içindeki basınç yükseldikçe, maddelerin derişimleri artacaktır. Bu durumda ilk bakışta tepkime hızlarının artması gerektiği düşünülebilir. Ancak reaktör basıncının yükselmesinin, arıtma verimini az da olsa olumsuz yönde etkilediği gözlenmektedir (Lin vd., 1998; Loppinet vd., 2010; Söğüt vd., 2011).

Geçiş hali kuramı'na göre, gaz fazında yüksek basınçta gerçekleşen bir kimyasal tepkimenin hız sabiti basınçtan etkilenir. İki molekül arasında gerçekleşen bir tepkimede başlangıç maddeleri olan A ve B ile geçiş hali (transition state, X^\ddagger) arasında tersinir bir kimyasal denge kurulduğu kabul edilir. Tepkimede atomların, başlangıç maddelerindeki konumlarından ürün moleküllerindeki konumlarına doğru aşama aşama yer değiştirdikleri düşünülür. Birbirini takip eden her aşamada molekül yapıları ve bağlarda farklılıklar olacağı için, sistemin iç enerjisi değişken değerler alacaktır. Reaktör içinde bulunan maddelere ait ortalama iç

enerjinin değeri artarak, geçiş halindeki maksimum değerine ulaşır ve sonra aşama aşama azalırken ürünler oluşur. Basınca göre kısmi türev alınmasıyla, aktivasyon hacmi kavramı ortaya çıkar. Aktivasyon hacmi (ΔV^\ddagger), tepkime hız sabitini basınca bağlayan, geçiş hali ile başlangıç maddelerinin kısmi hacimleri arasındaki artık fonksiyondur ve tepkime hız sabiti üzerindeki etkisi (2.3) ile verilen bağıntıda görülmektedir (Tiltscher ve Hoffmann, 1987; McNaught ve Wilkinson, 1997; Akiya ve Savage, 2002; Loppinet vd., 2010).

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (2.3)$$

2.4.1.6 Reaktörde kalma süresi

Her kimyasal tepkimede geçerli olduğu üzere, süperkritik su oksidasyonu ile organik kirleticilerin gideriminde de tepkime zamanla ilerlerken kirletici derişimleri düşmektedir. Uygun bir reaktörde kalma süresi seçilmişse, kirletici derişimleri kabul edilebilir değerlere düştüğünde, akım reaktörü terk edecektir. Eğer bu çalışmadaki gibi sürekli akışlı bir reaktör sistemi kullanılıyorsa, reaktör büyüklüğü sabit bir değere sahip olduğu için, reaktörde kalma süresi pompalama hızıyla ayarlanır. Örneğin bu çalışmada kısa tepkime süreleri için yüksek pompalama hızları, uzun tepkime süreleri için ise düşük pompalama hızlarıyla çalışılmıştır.

Süperkritik su oksidasyonu tepkimelerinde tam dönüşüm oranlarına ulaşılabilirdiği için, bu konuda bir optimizasyon yapılmasına gerek yoktur. Tam dönüşüme ulaşmak için gerekli süre ise en fazla dakika mertebesinde olduğu için reaktörde kalma süreleri kısadır (Modell, 1985; Kroschwitz ve Seidel, 2004; Erkonak vd., 2008; Söğüt ve Akgün, 2007, 2009; Söğüt vd., 2011).

2.4.1.7 Katalizör kullanımı

Süperkritik su oksidasyonu tepkimelerinde yüksek sıcaklıklara dayanıklı asetik asit ve amonyak gibi bazı ara ürünlerle birlikte, aromatik halka içeren organik maddelerden dimerler ve diğer bazı kondenzasyon tepkimesi ürünleri oluşması muhtemeldir. Bu tür dayanıklı bileşikler, ancak 600°C ve üzerindeki reaktör sıcaklıklarında ve nispeten uzun reaktörde kalma süreleriyle; üründe sadece su, karbon dioksit, moleküler azot ve inorganik asitlerin bulunacağı şekilde tamamen okside olabilmektedirler (Gloyne ve Li, 1993). Tepkime mekanizmasını etkileyerek aktivasyon enerjilerini düşürmek yoluyla reaktör hacmini küçültmek ve reaktör koşullarını ılımanlaştırmak amacıyla katalizörlerin devreye sokulması ekonomik açıdan anlamlı olacaktır. Uygun katalizör kullanımı ile, daha düşük sıcaklık ve reaktörde kalma süreleriyle aynı sonucun elde edilebilmesi sağlanarak, sürecin enerji maliyeti düşürülüp, kapasitesinin artırılması mümkündür (Levenspiel, 1999; Fogler, 1992).

KMnO₄, MnSO₄, Cu²⁺ ve Fe²⁺ ile homojen kataliz denenmiş, maddelerin katalizör etkinliklerinin çoktan aza doğru anıldığı sıra ile değiştiği rapor edilmiştir. Asetik asitin oksidasyonunda oksidan olarak H₂O₂ kullanıldığında bakır tuzlarının katalitik etkisinin bu seçenekler arasında en yüksek dönüşüm oranını sağladığı bildirilmiştir (Imamura vd., 1982; Chang vd., 1993). Düşük karbonlu karboksilli asitlerin ve polietilen glikolün oksidasyonunda Mn-Ce ve Cu-Zn katalizörler kullanılmaktadır. Fenollü bileşiklerin ve p-kümarik asit oksidasyonunda Cu-Zn katalizörün etkili olduğu, formaldehit ve formik asitin oksidasyonunda ise Ru/CeO₂ katalizörün bakır tuzlarına oranla çok daha yüksek aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Tang, 2004).

Heterojen ve homojen katalizin birbirinden farklı kısıtlamaları vardır. Homojen katalizde katalizörler karışımla birlikte sürükleneyeceği için, reaktör çıkışında ürün akımından ayrılmaları gerekir. Bu yapılmazsa hem ürün akımında bulunan doğal hayata zararlı iyonlar (örneğin ağır metal iyonları) su kaynaklarına karıştırılmış olur, hem de katalizörün sürekli kaybı işletme maliyetini yükseltir. Heterojen kataliz ise yalnızca homojen atık sularda kullanılmaya uygundur, zira giderilmesi istenen bütün organik moleküller katalizör yüzeyine temas edemezse kataliz gerçekleşemeyecektir. Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda katalizör kullanılmamıştır.

2.4.2 İşletim türüne karar verilmesi

Süperkritik su oksidasyonu reaktörleri tercihe ve ihtiyaca göre kesikli, yarı kesikli ve sürekli olarak işletilebilir. MODAR prosesi adıyla bilinen patentli ilk süperkritik su oksidasyonu reaktör sisteminde tepkimeler sürekli akışlı boru reaktörde gerçekleştirilmiştir (Comynis, 2007).

Kabaca öğütülmüş organik katıların süperkritik su ortamında oksidasyonu, sürekli işletim için uygun değildir, zira her ne kadar akışkanlaştırılırsalar da geri basınç regülatöründen geçerken basıncın ayarlanmasını imkansızlaştırabilecek ölçüde tıkanmalara neden olabilirler (Green ve Akgerman, 1996; Park ve Gloyna, 1997). Bu yüzden, kesikli veya yarı kesikli reaktörlere yüklenerek tepkimeye sokulmaları, sistem tıkanıklıklarının önüne geçilmesi açısından daha uygun olacaktır.

Bunun dışındaki durumlarda ise işletim kolaylığı açısından sürekli işletim tercih edilmelidir (Modell, 1985), zira yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında işleyen bir reaktörün durdurulup boşaltılması, ardından yeniden doldurulup ısıtılıp basınçlandırılarak işleme hazırlanması ciddi enerji ve işgücü kayıplarını beraberinde getirecektir.

2.4.3 Reaktör çeperinde tuz çökmesi ve korozyon

Besleme akımında korozif bileşenlerin bulunması başlıca iki soruna neden olmaktadır. Birincisi, korozyon dolayısıyla çeperden çözünecek krom ve benzeri metaller, ürünün ve külün kalitesini bozabilmekte; ikincisi, metal oksitleri gibi katı korozyon ürünleri, basınç ayarlama cihazları başta olmak üzere sistemin çeşitli kısımlarında tıkanmalara neden olabilmektedirler (Krisnukov ve MacDonald, 1995). Bu ihtimallerin en aza indirilmesi amacıyla korozyona dirençli alaşımlar, korozyon kinetiği ve yeni reaktör anlayışlarının geliştirilmesi konuları, araştırmacıların ilgisini uyandırmaktadır (Gloyne ve Li, 1993).

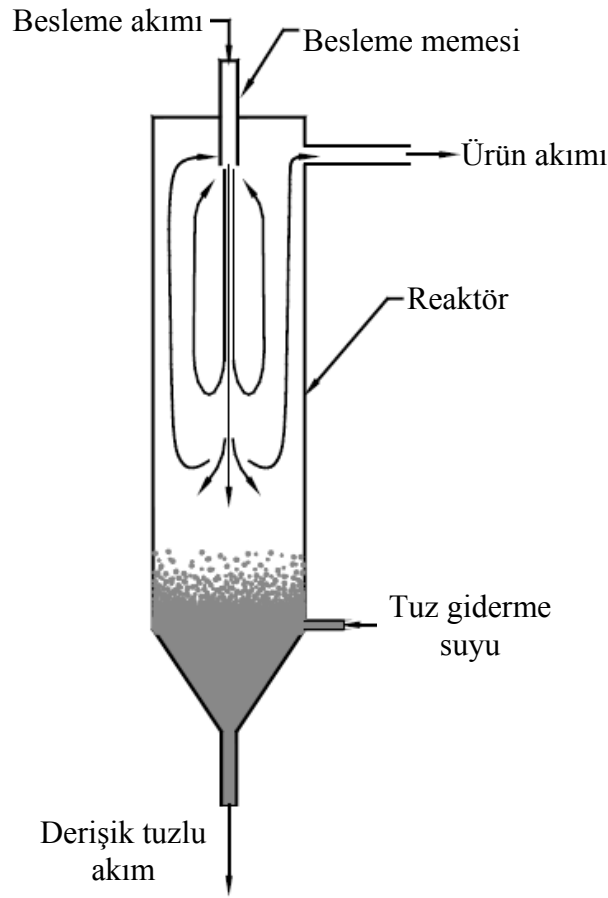
İyonik inorganik maddelerin süperkritik sudaki çözünürlükleri, daha önce de bahsedildiği üzere, standart koşullardaki değerlerinin yanında çok küçüktür. Kritik değerlerin yakınında ve üzerindeki yüksek sıcaklık ve basınç koşullarındaki suda NaCl çözünürlüğünün sıcaklık ve basınçtan nasıl etkilendiğinin incelendiği bir çalışmada, basınç 100 bar'dan 250 bar'a çıkarken NaCl çözünürlüğünün 500°C'de 0,9 ppm'den 101 ppm'ye ve 550°C'de yine 0,9 ppm'den 98 ppm'ye çıktığı bildirilmiştir. 450°C'de ise basınç 100 bar'dan 200 bar'a çıkarken NaCl çözünürlüğü 1,5 ppm'den 63,6 ppm'ye yükselmiştir. Basıncın 100 bar civarı değerlerinde gözlenen ve (2.4) ile ifade edilen NaCl hidrolizi, 250 bar'a ulaşıldığında neredeyse ortadan kalkmıştır. Bu durumda 250 bar ve üzerindeki sıcaklıklarda NaCl çözünmesinin (2.5) uyarınca fiziksel çözünme yoluyla gerçekleştiği anlaşılmaktadır (Armellini ve Tester, 1993). Burada n , kristal suyunun stokiometrik katsayısıdır.



Süperkritik su oksidasyonu proseslerinde tuzun ana akımı sorunsuzca terk etmesinin sağlanması önemlidir. Bu koşullarda tuzlar yapışkan karakterde olup, reaktörün cidarlarını kaplama eğilimi gösterirler. Bunun önüne geçmek için çeşitli reaktör tasarımları geliştirilmektedir. Bunlardan biri, beslemenin reaktör tepesinden püskürtüldüğü dik bir tank reaktörde, üst kısımdaki reaksiyon bölgesinde oluşan tuz kristallerinin yoğunluk farkından dolayı aşağı süzülmesi, aynı zamanda reaktörün alt kısmında daha düşük sıcaklıkta tutulan bir kritik altı bölge oluşturularak derişik tuz içeren ve dolayısıyla yüksek yoğunluklu çözeltinin birikmesi ve sürekli olarak uzaklaştırılması ilkesine dayalıdır (Marrone vd., 2004; Loppinet vd., 2010). Sistemin basit bir çizimi Şekil 2.7 ile verilmiştir.

Bir diğer yaklaşım, yine dik konumlandırılmış ve akışın aşağı doğru olduğu geçirgen cidarlı reaktördür. Bu reaktörde, iç içe geçmiş eş eksenli iki silindir bulunur. Dıştaki silindir yüksek

basınca dayanıklı malzemedan yapılmıştır. İçteki silindir ise gözenekli metal veya seramikten yapılmış olup merkezi, sıcaklığın en yüksek olduğu tepkime bölgesidir. İç ve dış silindirlerin arasında kalan halka kısımdan sıcaklığı görece düşük (kritik üstü veya altı) sıcaklıkta su, görece yüksek basınçta beslenir ve basınç farkından dolayı gözeneklerden sızarak iç cidara süzülerek orada bir film tabakası oluşturur. Film oluşturan su eğer kritik altıysa, tepkime sırasında ortaya çıkan tuz ve asitleri çözerek, kritik üstüyse de sürükleyerek reaktörün altından sistemi terketmek suretiyle cidarlara ulaşmalarına engel olur ve böylece düzeneği hem tuzla kaplanmaktan, hem de korozyondan korur. Geçirgen cidarlı reaktör sisteminin çalışma ilkesini anlatan çizim Şekil 2.8 ile verilmiştir.

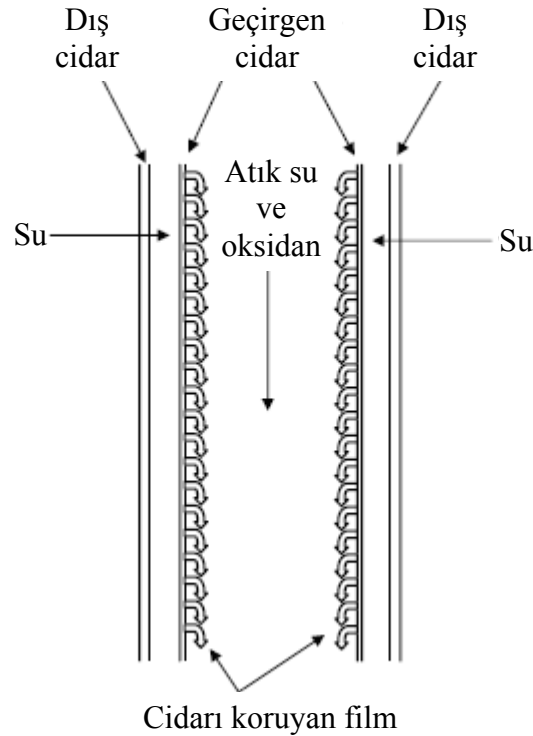


Şekil 2.7 İki bölgeli tank reaktör (Marrone vd., 2004).

Dik konumlandırılmış, akım yönü yine aşağıya doğru olan diğer bir reaktör tasarımında ise reaktör cidarı sürekli ve bol miktarda sıvı suyla yıkanır. Bu yıkama suyu cidarı film halinde kapladığı için reaktör “film soğutmalı reaktör” adını almıştır. Su filmi, cidara tutunma eğilimindeki tuzları çözüp sürüklerken, süperkritik suya göre düşük iyon çarpımına sahip olduğu için korozyonu azaltır. (Marrone vd., 2004; Marrone ve Hong, 2009; Loppinet vd.,

2010).

Reaktör gövdesinin ultrasona tabi tutulması yoluyla katıların yapışmasının önlenmesi de önerilen çözümler arasındadır (Aymonier vd., 2000). Boru tipi reaktör içinde tuz tabakası oluşmasını önlemenin bir diğer yolu ise, beslemenin çizgisel akış hızının yüksek tutulmasıdır. Böylece yüksek momentumla ilerleyen taneciklerin cidarlara tutunması zorlaşmakta ve akımla birlikte sürüklenmekte; akım reaktör çıkışında soğutulunca tuz, sıvı suda çözünerek sistemi terk etmektedir (*). Boru tipi bir reaktörün içinde birikmekte olan katıların uzaklaştırılması için, reaktörün içinden belli aralıklarla yüzeyi kazıyıcı bir cismin geçirilip ayrı bir çıkış hattıyla sistemden çıkarılması; veya yüzeyde birikebilecek katıların çözebilecek bir madde veya karışımın geçirilmesi suretiyle reaktörün yıkanması gibi yöntemler de denenmiştir (Marrone vd., 2004; Marrone ve Hong, 2009).



Şekil 2.8 Geçirgen cidarlı reaktörde film oluşumu (Marrone vd., 2004)

2.4.4 Süperkritik su oksidasyonunun genelleştirilmiş kimyası

Bölüm 2.2.1’de belirtildiği üzere, süperkritik su oksidasyonu tepkimeleri, ortamda en çok bulunan madde olan suyun iyon çarpımının çok düşük olması dolayısıyla radikal tepkimelerinin baskın olacağı mekanizmalar üzerine kuruludur. Tepkimeler, ortamda bulunan serbest radikallerin organik bileşiklere saldırması yoluyla başlar ve devam eder.

(*) Prof. Dr. Michael Modell ile yüzyüze görüşme

Süperkritik su oksidasyonu reaktöründe cereyan eden radikal tepkimeleri genel olarak (2.6)'dan itibaren verilen şekilde derlenebilir (Book ve Klein, 1993):

Radikal tepkime zincirinin başlangıcı:



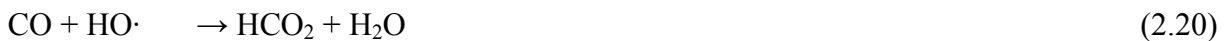
Tepkimelerin yayılması ve radikal tepkime zincirinin alternatif yollara sapması:



Radikal tepkime zincirinin sonlanması:



Bu radikal tepkimeler zincirinin basit bir örneği metanolün süperkritik su oksidasyonu için (2.14)'ten itibaren verildiği şekilde önerilmiştir. Burada $\text{M}\cdot$, tepkime ortamındaki herhangi bir radikali simgelemektedir (Brock vd., 1996):



Yüksek molekül ağırlıklı organik bileşikler ve çoklu karışımlar için tepkime mekanizması önermek zordur, zira karbon atomunun dört bağ yapma potansiyeli nedeniyle ortamda bulunabilecek madde çeşitliliği çok yüksektir. Bu karmaşık tepkime ortamında herhangi bir maddenin takibi özellikle arıtma proseslerinde yerini organik kirletici yığın derişimlerinin

(KOİ veya TOK) takibine bırakır.

Hidrotermal oksidasyon sırasında oluşan bazı ara ürünler, asetik asit, formik asit, metanol ve karbon monoksit gibi düşük molekül ağırlıklı ve oksidasyona dayanıklı bileşiklerdir. Azotlu organik bileşiklerin başlıca SCWO ürünü azot gazı olup, tamamlanmamış oksidasyonda kısmen amonyak oluşumu da beklenir (Modell, 1985; Shende ve Levec, 1999; Veriansyah ve Kim, 2007).

Düşük molekül ağırlıklı asetik asit ve metanol gibi ara ürünlerin aktivasyon enerjileri (170-350 J mmol⁻¹), yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerinkilere (20-100 J mmol⁻¹) oranla daha yüksektir. Bu nedenle, yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin ilk parçalanma ürünleri olan düşük molekül ağırlıklı ara ürünlerin bozunması daha zordur. Böylece düşük molekül ağırlıklı ara ürünlerin parçalanma tepkimeleri, genellikle tepkime hızını belirleyen basamak olmaktadır (Li vd., 1991; Tang, 2004).

Organik kirleticilerin süperkritik su oksidasyonu mekanizmalarının basite indirgenmesiyle, (2.22), (2.23) ve (2.24) ile verilen tepkime basamakları ortaya konabilir (Li vd., 1991):



Burada A, organik başlangıç maddeleri ve görece kolay okside olabilen ara ürünleri; B, oksidasyona nispeten dayanıklı hız belirleyici ara ürünleri ve C, oksidasyon tepkimesinin son ürünlerini simgelemektedir. Karışımdaki A ve B içeriği, TOK ve KOİ gibi yığın derişimleri cinsinden ifade edilebilir. Bu eş zamanlı ve ardışık tepkime setinde eğer k_2 hız sabitinin değeri k_1 'den çok küçükse, başlangıçtaki organik maddelerin doğrudan oksidasyonu rahatça gerçekleşebilir. Bu durumda, dayanıklı ara ürünlerin oluşumu ihmal edilebilir boyutta kalacaktır ve böylece TOK ve KOİ cinsinden hız ifadelerinde k_1 'den başka hız sabiti bulunmayacaktır.

Buradaki tüm tepkimelerin kirletici derişimleri cinsinden birinci mertebeye indirgenebileceği yaklaşımıyla ($\alpha_1 = \alpha_2 = 1$), dayanıklı ara ürünlerin oluşma eğilimini belirten seçimlilik, (2.25)'te görüldüğü gibi ifade edilmektedir:

$$S_{\text{ara ürün}} = \frac{r_2}{r_1} = \frac{k_2[A]^{\alpha_2}}{k_1[A]^{\alpha_1}} = \frac{k_2}{k_1} \quad (2.25)$$

Böylece ifade (2.26) ile verilen almaktadır:

$$S_{\text{ara ürün}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_2^0 e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}}}{k_1^0 e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}}} = \frac{k_2^0}{k_1^0} e^{-\frac{(E_{a,2}-E_{a,1})}{RT}} \quad (2.26)$$

k_2 'nin değeri büyüdükçe, oksidasyona dayanıklı ara ürünler yönündeki seçicilik daha fazla olacaktır. k_1 değerlerinin, başlangıç hızlarına dayalı kinetik inceleme ile saptanması mümkündür.

Çok adımlı bir tepkime setinde toplam tepkime hızı, aktivasyon enerjilerinin büyüklüğüne bağlıdır. Dayanıklı ara ürünlerin yığın halinde parçalanma tepkimesinin aktivasyon enerjisinin ($E_{a,3}$), SCWO ortamında gerçekleşen diğer tepkimelerinkilere kıyasla daha büyük değerlere sahip olmasından dolayı, ara ürünlerin parçalanabilmesi için yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerekir. Birçok organik atıktta $E_{a,1}$ ile $E_{a,2}$ birbirine yakın değerlere sahip olmalıdır, zira B ve C, aynı tepkenlerden yola çıkılarak elde edilen, benzer tepkimelerin ürünleridir. Bu nedenle Euler sayısının üssündeki terimin değeri sıfıra yakın olup; $S_{\text{ara ürün}}$ 'ün yaklaşık değerinin, iki tepkimenin frekans faktörlerinin birbirine oranı kadar olacağı düşünülebilir (2.27).

$$E_{a,2} \cong E_{a,1} \Rightarrow S_{\text{ara ürün}} \cong \frac{k_2^0}{k_1^0} \quad (2.27)$$

Örneğin küçük molekül ağırlıklı –asetik asit gibi doğrudan 3 numaralı tepkimeyi verecek dayanıklı yapılar hariç– organik bileşikler içeren bir atıksuyun tepkimesinde, $S_{\text{ara ürün}}$ değeri küçük olacaktır (Gloyne ve Li, 1993). Bu durumda reaktörün, SCWO için alt sınır olan 400°C civarı sıcaklıklarda işletilmesi ve ısıtma maliyetlerinin asgaride tutulması mümkün olacaktır. Bütün bunlar gözönünde bulundurulduğunda seçicilik değerinin, süperkritik su oksidasyonu prosesine sokulacak olan atıksuların karakterizasyonunda ve uygulanacak reaktör sıcaklığının belirlenmesinde kullanışlı bir araç olduğu söylenebilir.

3. YÖNTEMLER

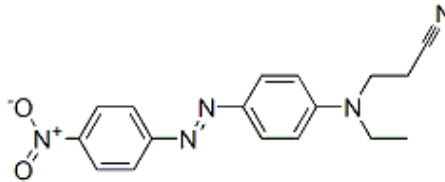
3.1 Kimyasallar

3.1.1 C.I. Disperse Orange 25

Disperse boyaların tekstil endüstrisinde kullanımı, sentetik elyafın icadıyla başlamış olup, giderek artmaktadır (Neamtu vd, 2004). Adından anlaşılacağı üzere suda çözünmek yerine dispersiyon ile dağılarak heterojen bir karışım oluşturdukları için, bu boyar maddelerin önemli bir kısmı elyafa tutunmadan atık su ile boyahaneyi terk etmektedir. Klasik arıtma yöntemlerinin zayıf yanları gözönünde bulundurularak, polyester elyafın renklendirilmesinde kullanılan C.I. Disperse Orange 25'in (yer yer kısaca DO25 adıyla anılacaktır) süperkritik su oksidasyonu ile arıtılması incelenmiştir.

DO25 (CAS# 31482-56-1) turuncu renkte bir azo tekstil boyasıdır. Dalga boyu 457 nm'dir [3]. Kapalı formülü $C_{17}H_{17}N_5O_2$, sistematik adı '3-[etil-[4-(4-nitrofenil) diazenil fenil]amino]propan nitril'dir.

Almanya'da kurulu Farbchemie Braun AG adlı kuruluştan temin edilmiş olup, çalışmada halihazırdaki saflığıyla kullanılmıştır. Üretici firma tarafından 'Fantagen® Brilliant Orange RL 200%' ticari ürün adıyla toz halinde satılmaktadır. Molekül yapısı ve çözeltisinin fotoğrafı sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1 DO25'in molekül yapısı

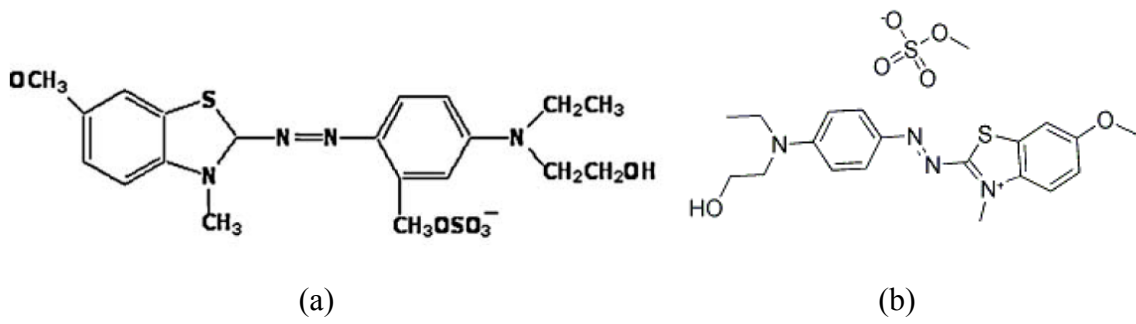


Şekil 3.2 DO25 ile hazırlanmış model atık su numunesinin fotoğrafı

3.1.2 C.I. Basic Blue 41

C.I. Basic Blue 41 (yer yer kısaca BB41 adıyla anılacaktır), (CAS# 12270-13-2; C.I. 11105), suda çözünen, toz halde, koyu mavi renkte bir kationik bazik tekstil boyasıdır. Kapalı formülü $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$, sistematik adı '2-[[4-[etil (2-hidroksietil) amino] fenil] azo]-6-metoksi-3-methyl benzo thiazolium metil sulfat' olup, dalga boyu 570 nm'dir (Turabik ve Kumbur, 2003). Akrilik elyaf, yün, ipek ve kağıdın renklendirilmesinde kullanılır. Çin'de kurulu Dongwu Dyestuff Co. Ltd. adlı firmaca üretilmiş olup, Alptekin Boya ve Kimyevi Maddeler Tic. A.Ş. tarafından sağlanmıştır. Bu tez çalışmasında halihazırdaki saflığıyla kullanılmıştır.

BB41'in molekül yapısı Şekil 3.2'de görülmektedir. Şekil 3.2(a), molekülün hidrolize uğramamış halini, Şekil 3.2(b) ise suda çözünme sonucu hidrolize uğramış halini göstermektedir. Boya çözeltisinin numunesinin bir fotoğrafı ise Şekil 3.3'te verilmektedir. Boya çözeltisinin gözlenen rengi koyu laciverttir.



Şekil 3.2 BB41'in molekül yapısı



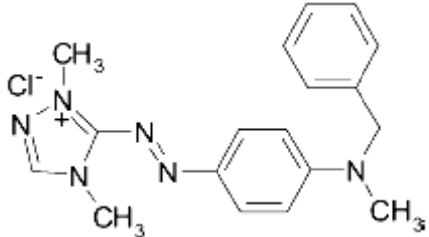
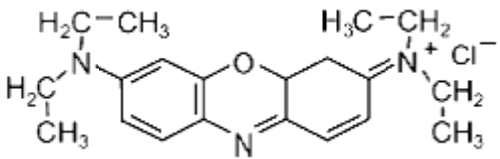
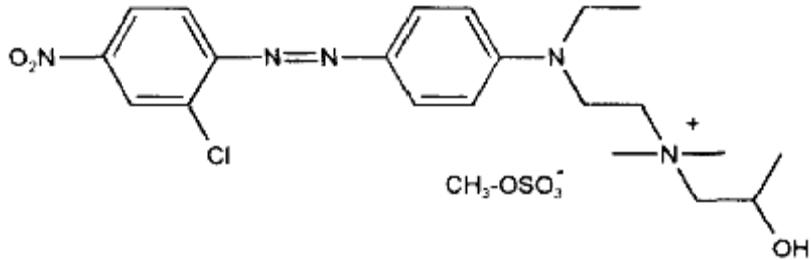
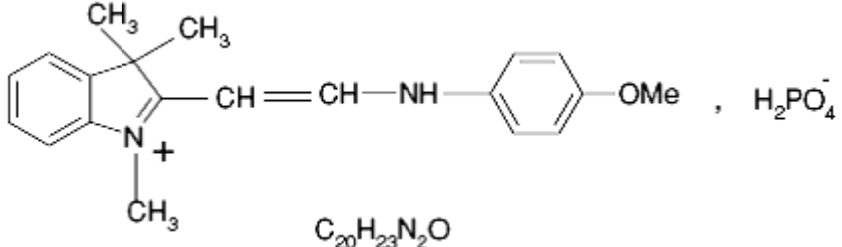
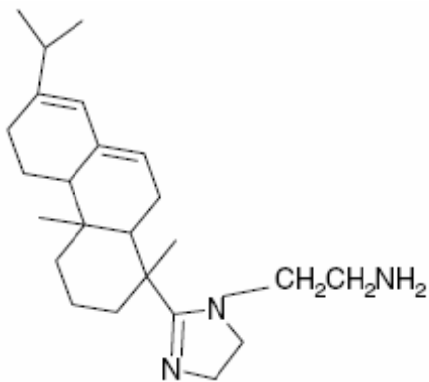
Şekil 3.3 BB41'in model atık su numunesinin arıtma öncesi halinin fotoğrafı

3.1.3 Tekstil boyahane atık suyu

Bu çalışmada kullanılan tekstil boyahane atıksuyu, bir tekstil fabrikasının (Ersur A.Ş., Yalova) akrilik boyama ünitesinden sağlanmıştır. Atıksu, deneylerden önce kabaca filtre edilmiş ve seyreltmeye tabi tutulmadan kullanılmıştır. Atıksuda oranları bilinmeyen çeşitli

tekstil boyaları ve kimyasal ajanlar bulunmakta olup, isim ve formülleri Çizelge 3.1’de sunulmaktadır. Atıksuyun çeşitli parametre değerleri Çizelge 3.2’de görülmektedir. Tekstil boyahane atıksu numunesinin bir fotoğrafı Şekil 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.1 Tekstil boyahane atık suyunun içeriğindeki maddeler

Atık su içeriği	Kimyasal formülü
C.I. Basic Red 46	
C.I. Basic Blue 3	
C.I. Basic Blue 159	
C.I. Basic Yellow 13	 C ₂₀ H ₂₃ N ₂ O
İmidazolin (yumuşatıcı)	
Dimetil kokobenzil amonyum klorür (yüzey aktif madde)	C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ (CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ Cl ⁻
Asetik asit	CH ₃ COOH

Çizelge 3.2 Tekstil boyahane atık suyunun çeşitli parametre değerleri

Parametre	Değer
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg L^{-1})	2216 \pm 8,3
Toplam organik karbon (TOK) (mg L^{-1})	856,9 \pm 1,6
Toplam azot (TN) (mg L^{-1})	118,1 \pm 1,1
Toplam katı madde (g L^{-1})	0,541 \pm 0,02
Fe (mg L^{-1})	2,858 \pm 0,14
Ca (mg L^{-1})	5,795 \pm 0,07
Pb (mg L^{-1})	0,086 \pm 0,01
Cr (mg L^{-1})	0,021 \pm 0,004
Gözlenen renk	Kırmızı, saydam
pH (25°C)	2,76 \pm 0,01



Şekil 3.4 Tekstil boyahane atık su numunesinin fotoğrafı

3.1.4 Peynir altı suyu

Deneylerde kullanılan peynir altı suyu, yoğurdun ısıtılıp kesilmesi yoluyla çökelek yapımı esnasında ayrılan sıvı fazın süzülmesi ile hazırlanmıştır. Deneylerde, sözü edilen ham peynir altı suyunun deiyonize su ile 1/10'una seyreltilmesiyle hazırlanan karışım kullanılmıştır. Peynir altı suyu numunesinin bir fotoğrafı Şekil 3.6'da, ölçülen parametre değerleri ise Çizelge 3.3'te görülmektedir.



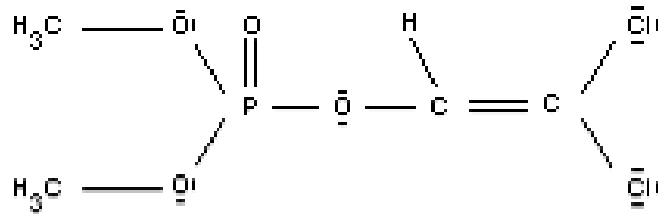
Şekil 3.6 Peynir altı suyu numunesinin fotoğrafı

Çizelge 3.3 Ham peynir altı suyunun ölçülen parametre değerleri

Parametre	Değer
KOİ (g/L)	102
TOK (g/L)	56
TN (g/L)	0,61
Toplam katı madde (g/L)	19,71
Kül (g/L)	3,26
Fe (mg/L)	6,61
Ca (mg/L)	318,48
K (mg/L)	813,55
Mg (mg/L)	46,02
Na (mg/L)	179,42
Gözlenen renk	sarımsı yeşil, kısmen opak
pH (25°C)	4,06
İletkenlik (mV)	163

3.1.5 Pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat)

Pestisitler, belirli bir zararlının ortadan kaldırılması, kontrol edilmesi veya döngüsünün değiştirilmesi amacıyla kullanılan madde, madde karışımları veya canlı organizmaların genel adıdır (Dean, 1996). Bu zararlılar arasında böcekler, akarlar, zararlı otlar, mantarlar gibi tarım ve hayvancılık üzerinde olumsuz etkileri olan hayvan ve bitki türleri sayılabilir. Toprakta bulunan pestisitler doğal yollarla parçalanmaya karşı dirençli olup, bu durum topraktaki derişimlerinin sürekli olarak artmasına neden olmakta, böylece bitkisel ve hayvansal gıdalar ile içme sularını kirletmek yoluyla insan sağlığını tehdit etmektedir. Pestisitler sadece zehirli olmakla kalmayıp, karsinojen etkilerinden de şüphelenilmektedir. Bu nedenle topraktan ekstrakte edilerek ortadan kaldırılmaları gün geçtikçe daha fazla önem arz etmektedir (Akgerman vd., 1992; Grande vd., 2010).



Şekil 3.5 o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfatın Lewis formülü

Bu çalışmada arıtım kinetiği incelenen pestisit sistematik adı 'o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat' olup, 'Didifos 55EC' marka ismi altında Hektaş Ticaret A.Ş. tarafından 200 mL'lik ambalajda sıvı halde satılmaktadır. Ürünün KOİ ve TOK derişimleri sırasıyla 2050 ve 547,1 g/L olarak ölçülmüştür. Deneylede istenen derişimlere seyreltilmiş emülsiyonları kullanılmıştır. Söz konusu bileşiğin molekül yapısı Şekil 3.5'te verilmiştir. Gözlenen rengi

saydam kehribar rengi olup, deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan seyreltik emülsiyonları opak beyazdır.

3.1.6 Hidrojen peroksit

Deneyleerde kullanılan hidrojen peroksit çözeltileri, ağırlıkça %30'luk çözeltilinin (J.T. Baker) deiyonize suyla istenen derişimlere seyreltilmesi ile hazırlanmıştır. Deneyleerde kullanılan H₂O₂ çözeltili derişimleri ağırlıkça yüzde cinsindedir. Hidrojen peroksitin mol kütlesi 34,01 g, %30'luk çözeltilisinin 25°C'deki yoğunluğu 1110 g L⁻¹ olarak şişe etiketinden okunmuştur. Saf suyun 25°C'deki yoğunluğu 998 g L⁻¹'dir (Poling vd., 2007). %30'luk H₂O₂ çözeltilisinin molar derişimi (3.1)'de görüldüğü şekilde hesaplanmıştır.

$$[H_2O_2] = 1110 \frac{\text{g çöz.}}{\text{L}} \cdot \frac{30 \text{ g } H_2O_2}{100 \text{ g çöz.}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{34,01 \text{ g } H_2O_2} = 9,79 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (3.1)$$

Bu bilgiden yola çıkılarak ve H₂O₂ çözeltilisi yoğunluğunun, artan H₂O₂ derişimleriyle doğrusal olarak değiştii kabulüyle (3.2) ve (3.3)'te görülen doğru denklemleri türetilbilir.

$$\rho = \frac{1110-998}{30-0} \cdot [H_2O_2(\text{ağ.})] + 998 \quad (3.2)$$

$$\rho = \frac{1110-998}{9,79-0} \cdot [H_2O_2(\text{mol})] + 998 \quad (3.3)$$

Burada [H₂O₂(ağ.)] ve [H₂O₂(mol)] sırasıyla hidrojen peroksitin ağırlıkça yüzde derişimini ve molar derişimini simgelemektedir. Yüzde derişimlerine göre H₂O₂ çözeltilisi hazırlanışının, yoğunluk değişimlerini hesaba katarak hesaplama örneği %2'lik H₂O₂ çözeltilisi için aşıaıda verilmektedir.

Hazırlanacak %2'lik çözeltilinin yoğunluğu (3.4) ile verilen şekilde hesaplanır.

$$\rho = \frac{1110-998}{30-0} \cdot 2 (\text{ağ. \%}) + 998 = \frac{1005,47 \text{ g}}{1 \text{ L}} \quad (3.4)$$

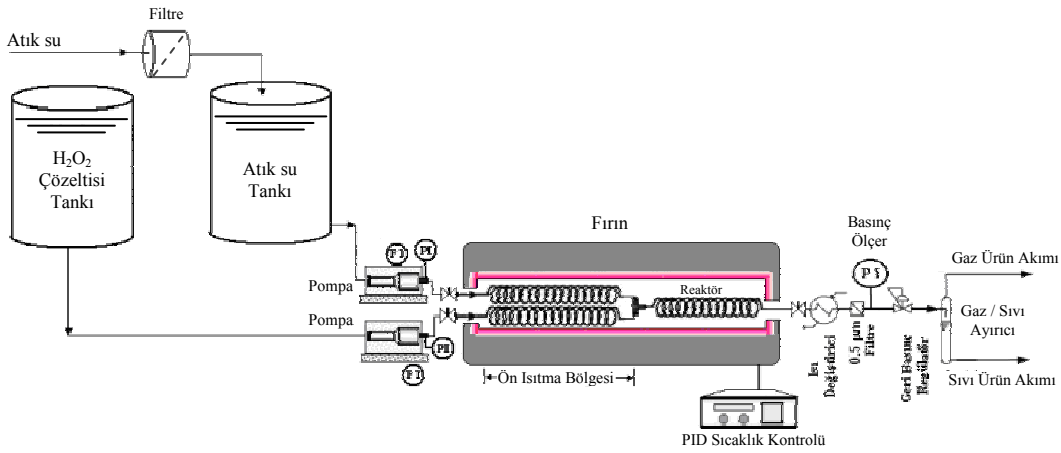
Bu çözeltilinin hazırlanmasında, (3.5)'te örneklendiği şekilde hesaplanan hacimde %30'luk H₂O₂ çözeltilisi alınarak, balon jodede 1 L'ye tamamlanır. Burada (ana çöz.) ve (son çöz.) sırasıyla ağırlıkça %30'luk ve %2'lik H₂O₂ çözeltilerini simgelemektedir.

$$\frac{1005,47 \text{ g}}{1 \text{ L (son çöz.)}} \cdot \frac{2 \text{ g } H_2O_2}{100 \text{ g (son çöz.)}} \cdot \frac{100 \text{ g (ana çöz.)}}{30 \text{ g } H_2O_2} \cdot \frac{1 \text{ L (ana çöz.)}}{1110 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 60,39 \text{ mL} \quad (3.5)$$

3.2 Deney düzeneği ve cihazlar

Atıksu ve hidrojen peroksit çözeltileri, depolama tanklarından birer HPLC pompası (Autoclave Engineers) ile ön ısıtma hatlarına ayrı akımlar halinde beslenmiştir. Akımlar, sıcaklığı PID kontrol ediciyle istenen değere sabitlenen ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) bir split fırının (Protherm)

içinden geçmektedir. Ön ısıtma hatlarının bitiminde akımlar bir T bağlantısında birleşerek yine aynı sıcaklıkta tutulan, oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği reaktör hattına ulaşmaktadır. Reaktörün iç çapı ve uzunluğu sırasıyla 0,0016 m (1,6 mm) ve 1,73 m'dir. Reaktör kısmın bitiminde akımlar fırını terk ederek bir ısı değiştiriciden geçirilip hızla soğutulmaktadır. Isı değiştirici çıkışında 0,5 µm ortalama gözenek çapına sahip bir filtreden geçirilerek, akımla birlikte sürüklenmiş olması muhtemel katı parçacıklar burada tutulmaktadır. Pompalardan bu noktaya kadar boru hattı içindeki basıncın 250±10 bar değerinde tutulmasını sağlayan geri basınç regülatöründen (BPR) (GO Regulator Inc.) geçen akım, BPR'yi terk etmekle atmosferik basınca döner ve ürün akımı gaz / sıvı ayırıcıda ayrılır. Düzeneğin şeması Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 Deney düzeneği

Düzenekte kullanılan boru hatları ve bağlantılar tamamen paslanmaz çelik 316'dan imal edilmiştir. Paslanmaz çelik 316, %16-18 Cr, %10-14 Ni, %2-3 Mo ve en fazla %0,08 C içeren bir alaşım olup, paslanmaz çelik malzemeleri tehdit eden çukurcuk (pitting) tipi korozyona karşı yüksek dayanıma sahiptir (Peters ve Timmerhaus, 1991).

Çizelge 3.4 Çalışmalarda kullanılan boru hatlarının boyutları

Çalışma	Boru boyu (cm)			İç çap (cm)	Reaktör S/V oranı (cm ⁻¹)	Reaktör L/d oranı
	Atık su ön ısıtma	Oksidan ön ısıtma	Reaktör			
I, II, III, V	190	193	173	0,16	12,5	1081,25
IV	50	100	137	0,305	6,56	449,18

Ön ısıtma bölgeleri ve reaktör olarak kullanılan boru hatlarının ölçüleri Çizelge 3.4'te verilmiştir. Çizelgede kullanılan roma rakamları, sırasıyla C.I. Disperse Orange 25 (I), C.I. Basic Blue 41 (II), tekstil boyahane atık suyu (III), peynir altı suyu (IV) ve pestisit (V) yapılan çalışmaları temsil etmektedir.

3.2.1 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçümü

Numune ve atık suların KOİ ölçümlerinde Nanocolor® marka 400D model fotometre ve test tüpleri kullanılmıştır. Ölçümler 'Standard Method 5220 D'ye göre yapılmıştır (Eaton vd., 1995). Test tüplerinin, ölçüm öncesi söz konusu yöntem gereği 148°C'de 2 saat boyunca tutulması işlemi için ise yine Nanocolor® markasının, fotometre ile birlikte sağladığı ısıtıcı reaktör kullanılmıştır. Ölçümler üçer kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınarak değerlendirilmiştir.

Test tüpleri dört çeşit olup, 40, 160, 1500 ve 15000 mg/L maksimum KOİ derişimlerine göre ayarlıdır. Tüplerin içinde derişik asitli çözeltiler bulunmaktadır. 40, 160 ve 1500 mg/L'ye kadar derişimde KOİ ölçülebilen tüplere 2 mL, 15000 mg/L'ye kadar KOİ ölçülebilen tüplere ise 0,2 mL sıvı numune konur ve çalkalanır. Isıtıcı reaktör cihaz iki saatlik çalışma süresine ayarlanır. Cihaz sıcaklığı 148°C'ye ulaştığında numune tüpleri ısıtıcı reaktörde bu amaçla ayrılmış yuvalara yerleştirilir. İki saatin sonunda numune tüpleri cihazdan alınır ve soğumaya bırakılır. Tüpler soğuduktan sonra, fotometrenin kontrol panelinden analizi yapılmak istenen derişim aralığına yönelik ölçme programı seçilir. Boş (blank) numune tüpü ile fotometrenin söz konusu ölçüme dair kalibrasyonu yapılır. Numune tüpü cihazın yuvasına yerleştirilir ve kontrol panelindeki ilgili düğmeye basılarak ölçüm alınır. Ölçüm sonucu cihazın ekranında görünür.

3.2.2 Toplam organik karbon (TOK) ve toplam azot (TN) ölçümü

Numune ve atık suların TOK ve toplam azot derişimi ölçümlerinde HACH-LANGE® marka IL550 TOC-TN model bilgisayar bağlantılı cihaz kullanılmıştır. Cihaz, katalitik yakma yöntemine dayalı çalışmaktadır. Yüksek hassasiyette çok kanallı non-dispersive infrared detektörü (NDIR) ile ölçüm yapmaktadır. Cihazın kalibrasyonunda standart çözelti olarak, analitik saflıkta potasyum hidrojen karbonattan (Acros) hazırladığımız çözeltiler kullanılmaktadır. Numune vialleri, analiz cihazının enjektörünün açıkta kalmayacağı düzeye kadar doldurulur ve tepside uygun yerlere yerleştirilir. Cihazı yöneten yazılıma tepsideki numune viallerinin bilgileri yazılır ve analiz başlatılır. Cihaz, kendi kendine numune almasına yarayacak autosampler ile donatılmıştır. Ölçümler üçer kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınarak değerlendirilmiştir. Ölçüm sonuçları hem bilgisayarda, hem de yazıcı çıktısı alınarak dosyalanmıştır.

3.3 Deneyin işleyişi

Deneylerin sağlıklı bir şekilde yürütülmesi, düzeneğin uygun şekilde işletilmesi ve bakımının

doğru şekilde ve vaktinde yapılması ile mümkündür. Bu nedenle deney sisteminin işleme hazırlanıp devreye sokulması, deney prosedürünün uygulanması, numunelerin alındıktan sonra deneyin sonlandırılması ve sistemin rutin bakımı aşamalarının bütünü önem taşımaktadır. Bütün bunlarla birlikte bu kısımda, deneyler sırasında yaşanabilecek zorlukların aşılması için atılması gereken adımlara ve düşünme tarzına da değinilmiştir.

3.3.1 Deney düzeneğinin devreye sokulması

Her deneye başlamadan önce, geri basınç regülatörü (BPR) açılıp, içinin temizliğı kontrol edilir. Katı parçacıkları ve muhtemel kirlilikler giderilir ve tekrar kapatılır. Boru hatlarında önceden kalmış olabilecek parçacıkların, yeni başlatılacak deneyde BPR'nin içine kaçarak basınç ayarlamasını imkansızlaştırması ihtimaline karşı, yaklaşık 20-30 bar basıncı karşılayabilecek kadar kısılır.

Fırın istenen sıcaklığa ayarlanır ve ısınması beklenir. Fırına sıvı akımları beslemeye başlanmadan önce istenen sıcaklığa ulaşılmış olması yararlıdır, zira eğer boru hattı sıvı ile doluyken faz değışimleri gerçekleşirse hem basınç, hem de reaktör içerisinde ara ürünlerin kontrol edilmemesinden kaynaklanan kömür görünümlü katı maddelerin veya asfalt benzeri yapışkan maddelerin oluşumları, özellikle BPR'ye ulaştığında basınç yönetimini zorlaştırmaktadır.

Atık su ve oksidan tankları ile pompalar arasındaki hatlarda sürekliliğın sağlanması amacıyla pompaların tahliye hatları (purge diye geçebilir) kullanılarak içeride birikmiş olabilecek hava kabarcıkları vb. yabancı maddeler tahliye edilir. Tahliyenin ardından sisteme sıvı akımları pompalamaya başlanır. Basınç göstergesine dikkat edilerek BPR kademeli olarak istenen basınca getirilir. Basınç ayarlaması sırasında BPR'nin birden bire yüksek basınçlara ayarlanmasındansa, küçük artışlarla istenen değere kademeli olarak ulaşılmışının, deney sırasında basıncın kararlı halde tutulma kolaylığı açısından faydası görülmüştür.

3.3.2 Deneyin yapılışı

Ön ısıtma bölgesinde sıcaklık fırın sıcaklığının altında, tepkime bölgesinde ise yanma tepkimelerinden dolayı fırın sıcaklığının üzerinde değere sahip olacaktır. Ancak tepkime bölgesindeki sıcaklıkların fırın sıcaklığının çok üzerinde olmadığı öngörülmektedir, zira hem çözeltilerdeki organik madde derişimlerinin düşük olması (Modell, 1984), hem de süperkritik suyun ısı kapasitesinin yüksek değere sahip olması dolayısıyla (örneğin 400°C ve 250 bar'da $c_p = 13 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ile standart koşullardaki (25°C, 1 bar) değeri olan $c_p^0 = 4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 'in 3,11 katı) (Krammer ve Vogel, 2000) yanma ısısının ortam sıcaklığı üzerindeki etkisi

zayıf kalacaktır. Tüm bunlar göz önünde bulundurularak, hesaplama kolaylığı açısından deneylerde reaktörün her noktasındaki sıcaklığın, fırın içi sıcaklığı ile aynı olduğu ve reaktörün izotermal işletildiği kabul edilmiştir.

Deneylerde, sistemde istenen sıcaklık ve basınç koşulları oluştuğunda reaktörün ve akışın kararlı hale gelmesi için, reaktör hacminin 10 katı kadar sıvı ürün toplanıncaya kadar beklenmiştir. Bu bekleme süresinin yeterli olacağı kanaatine, ilk yapılan deneylerde sıvı üründen belirli aralıklarla numuneler alınarak, sabit KOİ derişimi ölçümlerine ulaşılması için geçen sürelerle bakılarak varılmıştır.

Deneylerde, sistemin kararlı hale gelmesine yetecek kadar süre geçtikten sonra, reaktör çıkışındaki sıvı akımından, KOİ ve/veya TOK analizlerine götürölmek üzere, ikişer adet deney tüpü ağzına kadar doldurularak numune alınmıştır. Numunelerin analiz öncesi bekletilmek zorunda kalınması ve bu süre zarfında tüpte kalacak havanın oksijeniyle oksidasyon tepkimelerinin ilerlemesi dolayısıyla yanıltıcı sonuçlar elde edilmesi ihtimaline karşı, tüplerde mümkün olduğunca hava bırakılmaması bu aşamada önemlidir.

Gaz analizinin gerekli göröldüğü deneylerde, gaz numuneleri reaktör çıkışındaki gaz akımının bir gaz toplama şişesine bağlanması suretiyle alınmıştır.

3.3.3 Deneyin sonlandırılması ve sistemin bakımı

Daha önceki deneylerde oluşan kalıntıların sıradaki deneyi etkilememesi amacıyla deney düzeneği düzenli temizlik ve bakıma tabi tutulmuştur. Numuneler alındıktan ve deney tamamlandıktan sonra her iki pompadan 10 dakika boyunca eşzamanlı olarak %2'lik H₂O₂ çözeltisi beslenerek, sistem içinde oluşması muhtemel kömürleşmiş ve zift benzeri ara ürünler yakılmıştır. Fırın soğumaya bırakılıp, fırın içi sıcaklığı 100°C'nin altına düştüğünde BPR gevşetilerek sistem basıncının aniden düşürölmesi ile akışkanların boru hatlarından yüksek hızda sürüklenmesi yoluyla mekanik temizlik sağlanıp, ardından her iki pompadan da 10 dakika boyunca deiyonize su beslenerek reaktör dahil tüm boru hatlarının içi temizlenmiştir. Her deney setinin sonunda, veya oluşabilecek kalıntı miktarının yüksek olması beklenen her piroliz/hidroliz deneyinin sonunda reaktör çıkışındaki filtre sökülerek temizlenmiştir. Bu kalıntıların apolar maddeler olduğundan yola çıkılarak, filtre etil asetata daldırılarak beklenmiş, içinden etil asetat enjekte edilerek süpürölmüş, ardından kurumaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra filtre içinden su enjekte edilmiş, ardından yeniden sisteme monte edilmiştir.

3.3.4 Deney sırasında karşılaşılabilecek sorunların giderilmesi

Deneyler sırasında sistem basıncında beklenenin üzerinde (± 10 bar) değişim görülürse, BPR vanasına yapılacak küçük müdahalelerle basınç istenen aralığa oturtulmaya çalışılır. Eğer büyük müdahaleler gerekirse ve bu müdahalelerin sonunda basınç istenen aralıktan reaktördeki akışkan özelliklerinde dikkate değer değişikliklere neden olacak kadar çok uzaklaşırsa bunun muhtemel nedeni BPR'nin iç kısmının kirlenmesi olmaktadır.

Süperkritik su oksidasyonu deneylerinde BPR'nin düzgün çalışmamasının en sık rastlanan iki nedeni, BPR içerisine katı partikül sıkışması ve yine BPR içerisine yapışkan ara ürünlerin ulaşmasıdır. İlk durumda, sıkışan katı parçacık(lar) BPR'nin hareketli kısımlarının gerektiğinde birleşmemesine neden olur ve sistemden gelen akım kolayca BPR içinden geçecek yol bulur; böylece basınç istenen değerlere yükseltilemez. İkinci durumda ise yapışkan karakterdeki maddeler BPR'nin hareketli kısımlarının birbirinden ayrılmasına, böylece sistemden gelen akımın BPR içinden geçmesine engel olur. Basınç istenmeyen değerlere yükselir, BPR vanasına müdahale sonuç vermez. Bu durumlarda sistem durdurulur, basınç giderilerek BPR açılır ve sert bir fırçayla ve ardından emici bir bez ya da kağıtla temizlenir, deneye yeniden başlanır.

Hidrojen peroksit çözeltisini pompaya ulaştıran hatta bazen gaz kabarcıkları görülebilir. Bunun nedeni, hidrojen peroksitin kendi kendine bozunma tepkimesine uğraması ile oluşan oksijen gazının sıvı fazı terk etmesi olarak görülmektedir. Bu durumla karşılaşıldığında sistem durdurulur, hidrojen peroksit çözeltisini fırına yönlendiren pompa çıkışındaki vana kapatılır, pompanın tahliye vanasına bağlanan büyük boy bir enjektörle (en az 30 mL) pompa kafasında ve daha öncesindeki hatta birikmiş sıvı+gaz çekilir. Hat gaz kabarcıklarından temizlendiğinde deneye yeniden başlanır.

3.4 Çalışmada uygulanan hesaplamalar

3.4.1 Deney koşullarında akışkan yoğunluklarının kestirimi

Bütün deneylerde tepkime ortamı büyük ölçüde sudan ibaret olduğu için, akışkan akımlarının yoğunlukları, ilgili sıcaklık ve basınç koşullarındaki saf suyunkiyle eşit kabul edilmiştir (Zhou vd, 2000). Saf suyun yüksek sıcaklık ve basınçtaki yoğunluğunun hesaplanmasında (3.6) ile verilen Peng-Robinson hal denkliği kullanılmıştır (Peng ve Robinson, 1976).

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad ; \quad a = \frac{0,45724 \cdot (RT_c)^2}{p_c} \quad \text{ve} \quad b = \frac{0,07780 \cdot RT_c}{p_c} \quad (3.6)$$

Burada a ve b ideal gaz davranışından sapmaya neden olan moleküller arası etkileşimlerden

doğan büyüklüklerdir ve sırasıyla moleküller arası çekme ve itme kuvvetlerinin basınç üzerindeki etkisini simgelemektedirler. Kritik sıcaklık, kritik basınç ve merkezsizlik faktörü ω 'nın genelleştirilmiş fonksiyonları olup boyutları sırasıyla $[L^5 \cdot M \cdot (\text{tanecik sayısı})^{-2} \cdot T^2]$ ve $[L^3 \cdot (\text{tanecik sayısı})^{-1}]$ 'dir. R, gaz sabitidir ve boyutu $[M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot (\text{tanecik sayısı})^{-1} \cdot \Theta^{-1}]$ 'dir. (3.6)'nın yoğunluğa göre yeniden düzenlenmesi ile elde edilen ifade (3.7)'de verilmiştir.

$$(b^3p + b^2RT - ab)\rho^3 - (3b^2p + 2bRT - a)\rho^2 + (bp - RT)\rho + p = 0 \quad (3.7)$$

İfadedeki a ve b, Elde edilen bu üçüncü dereceden ifadenin çözümüyle bulunan kök değerleri arasından gerçel olanı, yoğunluğu vermektedir. Buradan bulunan yoğunluk, molar hacmin çarpmaya göre tersi olup, birimi $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 'dir ve suyun molekül ağırlığı olan $18 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$ ile çarpıldığında ortaya çıkan büyüklüğün birimi $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ olarak elde edilmektedir.

3.4.2 Hacimsel akış hızı ve reaktörde kalma süresinin hesaplanması

Akışkan akımlarının, fırın içerisindeki ön ısıtma bölgesi olarak anılan sıcak bölgede reaktör sıcaklığına aniden ulaştığı kabul edilmiştir. Reaktör içerisindeki sıcaklık ve basınç koşullarında yoğunluğun laboratuvar koşullarındakinden farklı olması, hacimsel akış hızı ve reaktörde kalma süresinin reaktör koşullarına göre hesaplanmasını gerektirmektedir. Akımların hacimsel akış hızları (3.8)'de verilen ifadeye göre hesaplanmıştır.

$$F = F_{\text{lab}} \cdot \frac{\rho_{\text{lab}}}{\rho_{\text{reaktör}}} \quad (3.8)$$

Burada F boru reaktör içinden akan karışımın reaktör içerisindeki sıcaklık ve basınç koşullarındaki yoğunluğuna dayalı akış hızını (mL s^{-1}), F_{lab} laboratuvar koşullarındaki hacimsel akış hızını (mL s^{-1}), ρ_{lab} akımların (akımları temsilen saf suyun) laboratuvar koşullarındaki yoğunluğunu (g mL^{-1}), $\rho_{\text{reaktör}}$ ise akımların (akımları temsilen saf suyun) reaktör koşullarındaki sıcaklık ve basınca bağlı yoğunluğunu (g mL^{-1}) simgelemektedir.

Ön ısıtma bölgesini geçen akımlar birleşir ve reaktör kısmında tek bir hat içinden akarlar. Birleşen iki akımın toplam hacimsel akış hızı (3.9)'daki gibi hesaplanmaktadır.

$$F_1 + F_2 = F_{\text{toplam}} \quad (3.9)$$

Burada F_1 ve F_2 sırasıyla kirlenici ve oksidan akımlarının, F_{toplam} ise birleşmiş akımın reaktör koşullarındaki hacimsel akış hızlarıdır (mL s^{-1}). Reaktörde kalma süresi, tepkime süresi olarak hesap edilmiş olup (3.10)'da verilen ifadeye göre bulunmuştur.

$$\tau = \frac{V_{\text{reaktör}}}{F_{\text{toplam}}} = \frac{V_{\text{reaktör}}}{F_{\text{toplam,lab}}} \cdot \frac{\rho_{\text{reaktör}}}{\rho_{\text{lab}}} \quad (3.10)$$

Bu ifadede τ reaktörde kalma süresini (s), $V_{\text{reaktör}}$ boru reaktörün hacmini (mL), F_{toplam} reaktör

koşullarında birleşmiş akımların toplam hacimsel akış hızını (mL s^{-1}), $F_{\text{toplam,lab}}$ ise oksidan ve atık suyun laboratuvar koşullarındaki toplam hacimsel akış hızını (mL s^{-1}) simgelemektedir.

3.4.3 Derişimlerin hesaplanması

Atık suların süperkritik su oksidasyonu ile organik kirleticilerinden arıtılmasında, kirleticilerin genellikle bir karışım halinde bulunması ve molekül yapıları bozulsa bile suda organik maddelerin varlığının kirlilik olarak değerlendirilmesi nedeniyle; kirletici derişimleri, herhangi bir organik maddenin derişimi yerine kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) veya toplam organik karbon (TOK) derişimleri cinsinden yığın halinde ölçülmüştür.

KOİ ve TOK derişimlerinin yaygın olarak kullanılan birimleri sırasıyla $\text{mg}(\text{O}_2) \text{ L}^{-1}$ ve $\text{mg}(\text{C}) \text{ L}^{-1}$ 'dir. Tepkime kinetiğine dayalı çalışmalarda bu birimler yerine tanecik derişimleri üzerinden hesap yapmak daha anlamlıdır. Dolayısıyla laboratuvar koşullarındaki atık suların KOİ ve TOK derişimlerine ulaşmak için sırasıyla (3.11) ve (3.12) ile verilen birim dönüştürme işlemleri uygulanmıştır.

$$[\text{KOİ}], \frac{\text{mg}(\text{O}_2)}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mmol}(\text{O}_2)}{32 \text{ mg}(\text{O}_2)} = [\text{KOİ}], \frac{\text{mmol}(\text{O}_2)}{\text{L}} \quad (3.11)$$

$$[\text{TOK}], \frac{\text{mg}(\text{C})}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mmol}(\text{C})}{12 \text{ mg}(\text{C})} = [\text{TOK}], \frac{\text{mmol}(\text{C})}{\text{L}} \quad (3.12)$$

Atık su ve hidrojen peroksit çözeltileri, iki ayrı pompayla bağımsız hatlar üzerinden pompalanır ve ön ısıtmadan geçerler. Reaktöre pompalanan yükseltgen çözeltisinde bulunan her bir mmol hidrojen peroksit, ön ısıtma sırasında bir mmol su ve yarım mmol oksijen oluşturacak şekilde parçalanmaktadır. Denklemi (3.13) ile verilen bu tepkimenin stokiometrisinden dolayı, ön ısıtmadan geçen oksidan akımının sahip olacağı O_2 derişimi, beklenen hidrojen peroksit derişiminin yarısı kadar olmaktadır.



Ön ısıtma ile reaktör sıcaklık ve basınç koşullarına ulaşan akımlar, yoğunlukları değiştiği için yeni hacimsel akış hızı ve derişim değerlerine sahip olurlar. Reaktör koşullarına ulaşmış akımlarda taşınan maddelerin derişimleri, (3.14) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$[i] = [i]_{\text{lab}} \cdot \frac{\rho_{\text{reaktör}}}{\rho_{\text{lab}}} \quad (3.14)$$

Burada $[i]$ ve $[i]_{\text{lab}}$, sırasıyla reaktör ve laboratuvar koşullarındaki madde (KOİ, TOK veya O_2) derişimleridir. Ön ısıtma bölgesinin geçen akımlar tek bir akım oluşturacak şekilde birleşir ve reaktör kısmını oluşturan tek hat içinden yollarına devam ederler. Maddelerin derişimleri hacimsel akış hızlarına dayalı olarak yeniden hesaplanır. (3.15), (3.16) ve (3.17) ile verildiği

şekilde hesaplanan bu yeni derişim değerleri, oksidasyon tepkimelerindeki başlangıç derişimleri olarak kullanılmıştır.

$$[\text{KOİ}]_0 = [\text{KOİ}] \cdot \frac{F_1}{F_{\text{toplam}}} \quad (3.15)$$

$$[\text{TOK}]_0 = [\text{TOK}] \cdot \frac{F_1}{F_{\text{toplam}}} \quad (3.16)$$

$$[\text{O}_2]_0 = [\text{O}_2] \cdot \frac{F_2}{F_{\text{toplam}}} \quad (3.17)$$

Burada $[\text{KOİ}]_0$, $[\text{TOK}]_0$ ve $[\text{O}_2]_0$ sırasıyla akımların birleşmesi sonrası KOİ, TOK ve oksijenin ön ısıtma ve akımların birleşmesi sonrası reaktör girişindeki başlangıç derişimlerini; $[\text{KOİ}]$, $[\text{TOK}]$ ve $[\text{O}_2]$ sırasıyla KOİ, TOK ve oksijenin ön ısıtma hatlarındaki derişimlerini; F_1 ve F_2 sırasıyla atık su ve oksidan hatlarındaki akımların hacimsel akış hızlarını, F_{toplam} ise reaktöre giren birleşik akımın toplam akış hızını simgelemektedir.

3.5 Kinetik model

Süperkritik su oksidasyonu ile organik kirleticilerin giderilmesi eş zamanlı ısı bozunma ve oksidasyon tepkimeleri ile gerçekleşir. Bu iki tür olay aynı ortamda gerçekleştikleri için birbirlerini etkileyebilirler, ancak bu sinerjinin büyüklüğünü ortaya koymak kolay değildir.

Kirlilik giderimi sırasında paralel gerçekleşen ısı bozunma ve oksidasyon tepkimelerinin hız ifadelerinde bulunan parametreler ayrı ayrı regresyon analizleri ile bulunmuştur. Ardından her iki hız ifadesi, bir toplam halinde bir araya getirilmiş ve süperkritik su oksidasyonu hız ifadesi olarak değerlendirilmiştir.

Isıl bozunma ve oksidasyonun eş zamanlı ve paralel yürüyen olaylar oldukları ve birbirlerini etkilemedikleri kabulüyle ortaya konan model hız ifadeleri, her bir atık su türü için elde edilen deneysel sonuçlarla kıyaslanmış ve elde edilen hesaplama sonuçlarının gerçeğe yakınlığı Bölüm 4.1.1, 4.2.3, 4.3.3, 4.4.3, ve 4.5.3'te gösterilmiştir.

Bölüm 4.1'de incelenen C.I. Disperse Orange 25'in süperkritik su oksidasyonu kinetik model çalışmalarında sağlıklı piroliz sonuçlarına ulaşamadığı için, yalnızca oksidasyon kinetiği üzerinde durulmuş, çalışma bu haliyle yayınlanmıştır (Söğüt ve Akgün, 2007).

3.5.1 Isıl bozunma tepkimelerinin hız ifadesi

Süperkritik su ortamında organik maddelerin oksijensiz ortamda parçalanması bu çalışmada hidroliz, piroliz veya ısı bozunma isimleriyle anılmaktadır ve genellikle (3.18) ile verilen organik kirletici derişimi cinsinden birinci mertebe hız denklemleriyle ifade edilir (Sato vd.,

2003; Chen vd., 2003).

$$-\frac{dC}{dt} = k_{1s1l} \cdot C \quad (3.18)$$

Burada C, atık sudaki organik kirleticilerin kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) veya toplam organik karbon (KOİ) cinsinden reaktör koşullarındaki yığın derişimlerini, k_{1s1l} ise ıslı bozunma tepkimesinin hız sabitini temsil etmektedir. Tepkime hızının, organik kirletici dönüşüm oranı cinsinden ifade edilmesi mümkündür. Organik kirletici dönüşüm oranı (3.19)'da verildiğı gibi ifade edilebilir.

$$x = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (3.19)$$

Burada x, organik kirleticinin dönüşüm oranını, C_0 ise organik kirleticinin reaktör koşullarındaki başlangıç derişimini simgeler. Dönüşüm oranı cinsinden organik kirletici derişimi (3.20)'deki gibi elde edilir.

$$C = C_0 \cdot (1 - x) \quad (3.20)$$

Bu dönüşürme (3.18)'e uygulandığında (3.21) elde edilir.

$$-d[C_0 \cdot (1 - x)] = k_{1s1l} \cdot C_0 \cdot (1 - x) \cdot dt \quad (3.21)$$

Düzenlenirse,

$$-\frac{d(1-x)}{1-x} = k_{1s1l} \cdot dt \quad (3.22)$$

(3.22)'in sol tarafında bulunan terim açıldığında (3.23) elde edilir.

$$-\frac{d(1-x)}{1-x} = \frac{dx}{1-x} - \frac{d(1)}{1-x} \quad (3.23)$$

$d(1)$ değeri sıfır olacağı için (3.23), (3.24)'deki hali alacaktır.

$$-\frac{d(1-x)}{1-x} = \frac{dx}{1-x} \quad (3.24)$$

Bu bilgi (3.22)'ye uygulanınca (3.25) elde edilir ve elde edilen yeni eşitliğin integrasyonu sonucu (3.26) ortaya çıkar.

$$\int \frac{dx}{1-x} = k_{1s1l} \cdot \int dt \quad (3.25)$$

$$-\ln(1 - x) + I = k_{1s1l} \cdot t \quad (3.26)$$

Burada I, integral sabitidir. (3.26)'ya başlangıç koşulu ($t=0$ iken $x=0$) uygulandığında, integral sabitinin değerinin sıfır olarak bulunduğı, (3.27)'de gösterilmiştir.

$$-\ln(1 - 0) + I = k_{1s1l} \cdot 0 \Rightarrow I = 0 \quad (3.27)$$

Tepkime hız sabitini açıklayan Arrhenius denkleminin ısı bozunma tepkimesine uyarlanmış hali (3.28)'de görülmektedir.

$$k_{\text{ısl}} = k_{0,\text{ısl}} \cdot e^{-\frac{E_{a,\text{ısl}}}{R \cdot T}} \quad (3.28)$$

Burada $k_{0,\text{ısl}}$ ve $E_{a,\text{ısl}}$, ısı bozunma tepkimesinin sırasıyla frekans faktörü ve etkinleşme enerjisini simgelemektedir. R ideal gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Buna göre (3.26) yeniden yazıldığında, (3.29) elde edilir.

$$-\ln(1 - x) = k_{0,\text{ısl}} \cdot e^{-\frac{E_{a,\text{ısl}}}{R \cdot T}} \cdot t \quad (3.29)$$

Organik kirletici dönüşüm oranının, (3.29)'da yalnız bırakılması yolunda sırasıyla (3.30), (3.31) ve (3.32) elde edilir.

$$(1 - x)^{-1} = e^{k_0 \cdot e^{\frac{E_{a,\text{ısl}}}{R \cdot T}} \cdot t} \quad (3.30)$$

$$1 - x = e^{-k_0 \cdot e^{\frac{E_{a,\text{ısl}}}{R \cdot T}} \cdot t} \quad (3.31)$$

$$x = 1 - e^{-k_0 \cdot e^{\frac{E_{a,\text{ısl}}}{R \cdot T}} \cdot t} \quad (3.32)$$

Burada zamanı simgeleyen t yerine reaktörde kalma süresini simgeleyen τ kullanılabilir. Isı bozunma deneylerindeki sıcaklık ve reaktörde kalma süresi bağımsız değişkenler, buna karşılık ısı bozunma deneylerinde elde edilen dönüşüm oranları bağımlı değişken olmak üzere, çok değişkenli ve doğrusal olmayan regresyon analizi yapılarak, ısı bozunma tepkimesinin frekans faktörü ($k_{0,\text{ısl}}$) ve etkinleşme enerjisi ($E_{a,\text{ısl}}$) parametrelerinin en uygun değerleri saptanır. Bulunan parametre değerleri, (3.18) ve (3.28)'den yola çıkılarak yazılabilecek olan (3.33)'te yerine konur ve ısı bozunma tepkimesinin kinetik model denklemi elde edilir.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{0,\text{ısl}} \cdot e^{-\frac{E_{a,\text{ısl}}}{R \cdot T}} \cdot C \quad (3.33)$$

3.5.2 Oksidasyon tepkimelerinin hız ifadesi

Süperkritik su ortamındaki organik kirleticilerin oksidasyonu için (3.34)'da verilen genel hız ifadesi önerilebilir.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{oks}} \cdot C^a \cdot [\text{O}_2]^b \cdot [\text{H}_2\text{O}]^c \quad (3.34)$$

Burada C, organik kirleticinin KOİ veya TOK cinsinden yığın derişimini; $[\text{O}_2]$ ve $[\text{H}_2\text{O}]$ sırasıyla ortamdaki oksijen ve su moleküllerinin derişimini; k_{oks} oksidasyon tepkimesinin hız

sabitini; a, b ve c ise sırasıyla organik kirletici, oksijen ve su cinsinden tepkime mertebelerini simgelemektedir.

Ortamda en çok bulunan madde (>%99) olan suyun tepkime üzerine etkisi tam açıklanamamış olmakla birlikte, bazı araştırmalarda etkisiz olarak kabul edilmiştir (Veriansyah vd, 2005; Koo vd, 1997), böylece su terimi hız ifadesinden düşer. Ayrıca deneylerin büyük çoğunluğunda oksijen fazlası bulunduğundan oksijen derişimlerinde tepkime boyunca yaşanan değişiklik ihmal edilerek, oksijenin başlangıç derişimini koruduğu yönünde basitleştirme yapılabilir. Bütün bunlar göz önünde bulundurulduğunda hız ifadesi, (3.35) ile verilen hali alır.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{oks} \cdot C^a \cdot [O_2]_0^b \quad (3.35)$$

Burada $[O_2]_0^b$, oksijenin reaktör koşullarındaki başlangıç derişimini simgelemektedir. Organik kirletici derişimlerini dönüşüm oranlarına bağlayan ve (3.20)'de verilen ifadenin, (3.36)'da görüldüğü gibi yazılması mümkündür.

$$C^a = (1 - x)^a \cdot C_0^a \quad (3.36)$$

Burada C_0^a , reaktör koşullarındaki organik kirleticilerin KOİ veya TOK cinsinden yığın başlangıç derişimini simgelemektedir. (3.36)'nın her iki tarafının C_0^a ile bölünmesi durumunda (3.37) elde edilir.

$$-\frac{d(\frac{C}{C_0})}{dt} = -\frac{1}{C_0} \cdot \frac{dC}{dt} = -\frac{d(1-x)}{dt} = k_{oks} \cdot \frac{C^a}{C_0} \cdot [O_2]_0^b \quad (3.37)$$

Buradan, oksidasyon tepkimesinin organik kirleticilerin dönüşüm oranı cinsinden yazılmış hız ifadesi olan (3.38)'e ulaşılır.

$$-\frac{d(1-x)}{dt} = k_{oks} \cdot (1 - x)^a \cdot \frac{C_0^a}{C_0} \cdot [O_2]_0^b \quad (3.38)$$

Oksidasyon tepkimesine uyarlanmış Arrhenius denklemi (3.39)'daki gibi yazılabilir.

$$k_{oks} = k_{0,oks} \cdot e^{-\frac{E_{a,oks}}{R \cdot T}} \quad (3.39)$$

Burada $k_{0,oks}$ oksidasyon tepkimesinin frekans sabitini; $E_{a,oks}$ ise oksidasyon tepkimesinin aktivasyon enerjisini simgelemektedir. (3.38)'in, (3.39) dikkate alınarak integre edilmek üzere düzenlenmesi sonucunda (3.40) elde edilir.

$$-\int \frac{d(1-x)}{(1-x)^a} = k_{0,oks} \cdot e^{-\frac{E_{a,oks}}{R \cdot T}} \cdot C_0^{a-1} \cdot [O_2]_0^b \cdot \int dt \quad (3.40)$$

Eşitliğin sağ tarafında integralin dışında kalan frekans sabiti, etkinleşme enerjisi, ideal gaz sabiti, kirletici ve oksijen başlangıç derişimleri terimlerinin hepsi sabit büyüklüklerdir.

İntegrasyon sonucunda (3.41) elde edilir.

$$\left(\frac{1}{a-1} - \frac{x}{a-1}\right) \cdot (1-x)^a + J = k_{0,oks} \cdot e^{-\frac{E_{a,oks}}{R \cdot T}} \cdot C_0^{a-1} \cdot [O_2]_0^b \cdot t \quad (3.41)$$

Bu ifadeye $t=0$ iken $x=0$ başlangıç koşulu uygulandığında, (3.42) üzerinden gidilerek J ile gösterilen integrasyon sabitini veren ifade olan (3.43)'e ulaşılır.

$$\left(\frac{1}{a-1} - \frac{0}{a-1}\right) \cdot (1-0)^a + J = k_{0,oks} \cdot e^{-\frac{E_{a,oks}}{R \cdot T}} \cdot C_0^{a-1} \cdot [O_2]_0^b \cdot 0 \quad (3.42)$$

$$J = \frac{1}{1-a} \quad (3.43)$$

Bulunan integral sabiti (3.41)'de yerine konur ve ifade (3.44)'te görülen hali alır.

$$\left(\frac{1}{a-1} - \frac{x}{a-1}\right) \cdot (1-x)^a + \frac{1}{1-a} = k_{0,oks} \cdot e^{-\frac{E_{a,oks}}{R \cdot T}} \cdot C_0^{a-1} \cdot [O_2]_0^b \cdot t \quad (3.44)$$

(3.44), organik kirletici dönüşüm oranının yalnız kalacağı şekilde yeniden düzenlendiğinde (3.45) elde edilir.

$$x = 1 - \left\{ 1 + (a-1) \cdot k_{0,oks} \cdot e^{-\frac{E_{a,oks}}{R \cdot T}} \cdot C_0^{a-1} \cdot [O_2]_0^b \cdot t \right\}^{\frac{1}{1-a}}, \quad (a \neq 0) \quad (3.45)$$

Burada zaman (t) yerine reaktörde kalma süresi (τ) kullanılabilir. Oksidasyon deneylerindeki kirletici ve oksijen başlangıç derişimleri ile reaktörde kalma süresi bağımsız değişkenler, buna karşılık deney verilerinden elde edilen kirletici dönüşüm oranları ise bağımlı değişken olmak üzere yapılacak çok değişkenli, doğrusal olmayan regresyon analizi ile $k_{0,oks}$, $E_{a,oks}$, a ve b parametrelerinin en uygun değerleri saptanır. (3.34)'teki hız ifadesine Arrhenius denklemiyle (3.39)'da verilen oksidasyon hız sabiti yerleştirilir ve böylece (3.46) ile verilen oksidasyon kinetik model denklemi elde edilmiş olur. Regresyonla bulunan parametre değerleri bu model denklemindeki yerlerini alır.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{0,oks} \cdot e^{-\frac{E_{a,oks}}{R \cdot T}} \cdot C^a \cdot [O_2]^b \quad (3.46)$$

3.5.3 Süperkritik su oksidasyonunun genel tepkime hız ifadesi

Süperkritik su ortamında gerçekleşen ve ayrı ayrı hız ifadeleri sırasıyla (3.33) ve (3.46) ile verilen ısıl bozunma ve oksidasyon tepkimeleri, Bölüm 3.5'in giriş kısmında değinildiği üzere paralel ve bağımsız kabul edilmiştir. Buna göre eş zamanlı gerçekleşen bu iki tür tepkimenin hızlarının toplamı, süperkritik su oksidasyonu ile atıksuların organik içeriğinin giderilme hızını verecektir. Birleştirilmiş hız ifadesi (3.47)'de görülmektedir.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{0,ısl} \cdot e^{-\frac{E_{a,ısl}}{R \cdot T}} \cdot C + k_{0,oks} \cdot e^{-\frac{E_{a,oks}}{R \cdot T}} \cdot C^a \cdot [O_2]^b \quad (3.47)$$

Oksijensiz ortamda ısl bozunma tepkimelerinin, Bölüm 4.1’de incelenen C.I. Disperse Orange 25 örneğindeki gibi yüksek oranda karbonizasyonun neden olduğu tıkanmalar yüzünden sağlıklı biçimde gerçekleştirilemediği durumlar haricinde, (3.46)’da görülen örneğe göre elde edilen hız ifadelerinin geçerliliği Bölüm 4.1.1, 4.2.3, 4.3.3, 4.4.3 ve 4.5.3’te verilen sonuçlarda değerlendirilmiştir.

4. SONUÇLAR

4.1 C.I. Disperse Orange 25 ile yapılan deneyler

Bir azo boyarmadde olan C.I. Disperse Orange 25 (DO25) ile hazırlanan model atıksuyun oksidasyonu, sürekli akışlı borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör 400 ile 600°C sıcaklık aralığında ve 250 bar basınç altında işletilmiş, parametre olarak sıcaklık, boyarmadde derişimi, oksidan derişimi ve akış hızına bağlı olarak reaktörde kalma süresi seçilmiştir. Oksidan ve atıksu akımlarının akış hızlarına laboratuvar koşullarında 1 ila 5 mL dak⁻¹ aralığında değişen değerler verilerek, çeşitli reaktörde kalma sürelerinde deneyler yapılmıştır.

Oksidan olarak, hidrojen peroksidin deiyonize sudaki çözeltisi kullanılmıştır. Model atıksu, DO25'in deiyonize sudaki dispersiyonu olup, gözlenen rengi opak turuncudur.

Oksidasyon tepkimeleri 250±10 bar basınçta, 400–600°C sıcaklık aralığında ve 5–11 s arasında değişen reaktörde kalma süreleriyle gerçekleştirilmiştir. KOİ ve TOK cinsinden atıksu başlangıç derişimleri tepkime koşullarında sırasıyla 24,25-121,25 ve 3,18-16,99 mmol L⁻¹, oksijen başlangıç derişimi ise 36,75 - 183,75 mmol L⁻¹ aralıklarında çeşitli değerler almıştır.

Oksidasyon bölgesine ulaşmadan önceki ön ısıtma sırasında, hidrojen peroksit tamamen oksijen ve suya dönüşecek şekilde ayrışır (Croiset vd 1997, Phenix vd 2002). Boyar maddelerin büyük ölçekli süperkritik su oksidasyonunda optimum değer olarak teorik ihtiyaçtan %5-10 fazla oksijen kullanılması önerilmektedir (Koech ve Hatakeda, 2002). Bu çalışmada deneyler, çoğunlukla %50 ve üzerinde olmak üzere, %203 ile %-49,5 (teorik oksijen ihtiyacının %50,5'i kadar) arasında değişen oksijen fazlasıyla gerçekleştirilmiştir. Deneylerin çoğunda oksijen fazlasıyla çalışılmış, toplam 30 deneyin sadece 6'sında sınırlayıcı bileşen oksijen olmuştur. Deneylerdeki parametre değerleri ve deney sonuçları Çizelge Ek 1.3'te verilmiştir.

Oksidasyon sonucu elde edilen KOİ ve TOK dönüşüm oranları sırasıyla %86,4–98,5 ve %84,7-100 arasında değerler almıştır. GC-MS kalitatif analizleriyle gaz fazındaki ürünlerin karbon monoksit, karbon dioksit, azot monoksit, amonyak, metan, etan ve butan olduğu görülmüştür. Propana rastlanmamıştır. Bunun muhtemel nedeni, eten moleküllerinin oluşup, kolayca birbirleriyle tepkimeye girerek butana dönüşmeleridir. DO25'in bir azo boyarmadde olmasından dolayı sıvı ve gaz fazlarda azotlu bileşikler görülmektedir. İyon kromatografisiyle sıvı faz ürününde nitrit ve nitrat anyonlarına rastlanmış, derişimleri sırasıyla 0,3 ve 4,5 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir. 500°C ve üzerindeki sıcaklıklarda yapılan deneylerin sıvı ürünleri

renksiz ve berrak olup, 400 ve 450°C’de alınan sıvı numuneleri berrak ve sarımsı renkte oldukları gözlenmiştir.

Diğer atıksularla yapılan deneylerde hidrotermal bozunma ve oksidasyon, birlikte işleyen mekanizmalar olarak değerlendirilmekle birlikte; DO25’in seyreltik çözeltilerinde bile oksijensiz ortamda hidrotermal bozunma deneyleri, çoğu denemede reaktörün katı haldeki ara ürünlerle tıkanmasıyla sonuçlanmış, sürekli akışlı reaktör sisteminin yeterince uzun süre istikrarlı olarak işletilmesi mümkün olmamıştır. Bu nedenle DO25’in süperkritik su oksidasyon kinetiği, hidrotermal bozunma hesaba katılmadan incelenmiştir. Buna rağmen elde edilen model denklemi ile yapılan hesaplama sonuçları, deneylerde gözlenen dönüşüm oranlarıyla uyuşmakta olduğu için, konuyla ilgili yayımlanan makalelerde de bu haliyle kabul görmüştür (Söğüt ve Akgün, 2007; Söğüt ve Akgün, 2008). DO25 içeren sulu karışımlarda sürekli akışlı borusal reaktörde çeşitli şartlarda 4–12 s arası kalma süreleriyle yapılan süperkritik su oksidasyonu deneylerinde KOİ derişimi cinsinden 0,985’e, TOK derişimi cinsinden ise 1’e varan dönüşüm oranları elde edilmiştir. DO25 molekül yapısı tamamen karbon dioksit, su, azot oksitleri ve diğer ara ürünlere parçalanmıştır. 400 ve 450°C sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürün berrak sarımsı renkte olup, daha yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerde berrak ve renksizdir. BB41’in model atık su çözeltisi ile 1 ve 11 numaralı deneylerin sıvı ürün örneklerini birlikte gösteren bir fotoğraf, görsel değerlendirme amacıyla Şekil 4.1 ile verilmiştir.



Şekil 4.1 DO25 model atık suyunun orijinal hali ile iki ayrı deney koşulunda elde edilen sıvı ürünlerin (deney no. 1 ortada, deney no. 30 sağda) fotoğrafı

4.1.1 C.I. Disperse Orange 25’in süperkritik su ortamında oksidasyonunun hız ifadesi

DO25’in süperkritik su oksidasyonu için bu tez kapsamında iki çeşit kinetik yaklaşım

uygulanmıştır. KOİ ve TOK cinsinden birinci, oksijen cinsinden ise sıfırıncı mertebeden olan bu kinetik yaklaşımlara göre hız ifadeleri, temsilen sırasıyla (4.1) ve (4.2) ile verilen şekildedir. DO25'in süperkritik su ortamında gerçekleşen ısı bozunma tepkimeleri sırasında gözlenen yüksek miktarda katı partikül oluşumundan dolayı, sistemin kararlı halini yeterince uzun süre koruması mümkün olmamıştır. Bu nedenle kinetik modellerde DO25'in ısı bozunması göz önünde bulundurulmamıştır.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{0,oks} \cdot e^{-\frac{E_{a,oks}}{R \cdot T}} \cdot [KOİ] \quad (4.1)$$

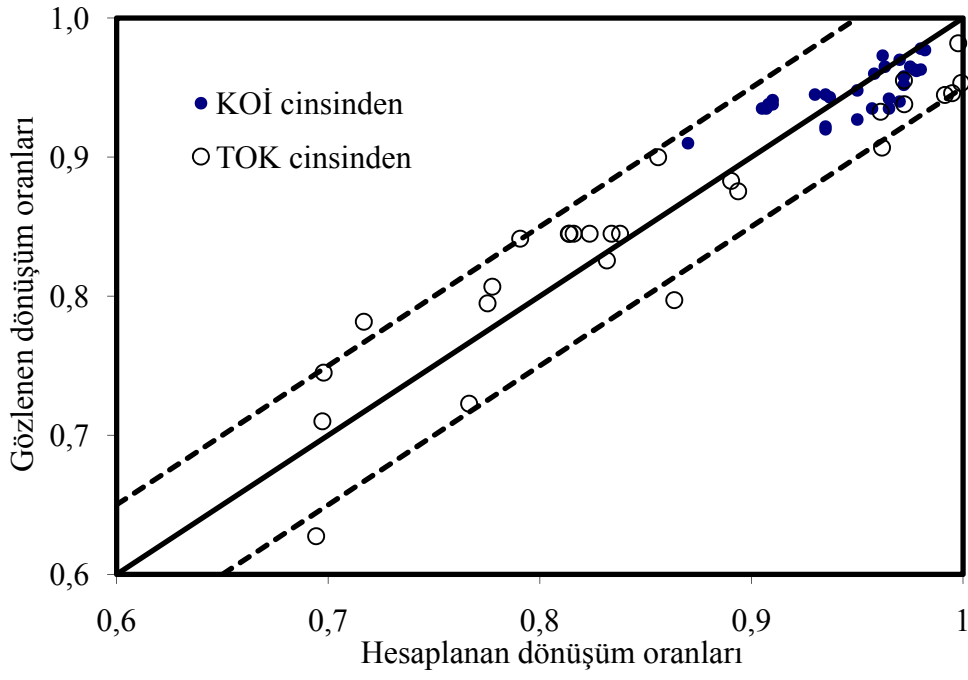
$$-\frac{dC}{dt} = k_{0,oks} \cdot e^{-\frac{E_{a,oks}}{R \cdot T}} \cdot [TOK] \quad (4.2)$$

Statistica programının kullanıldığı çok değişkenli doğrusal olmayan regresyon analizleri sonucunda, hız ifadesindeki bilinmeyen parametrelerin, deney verileriyle en iyi örtüşen değerleri (4.1) ve (4.2)'de yerlerine yazılınca sırasıyla (4.3) ve (4.4) elde edilmiştir.

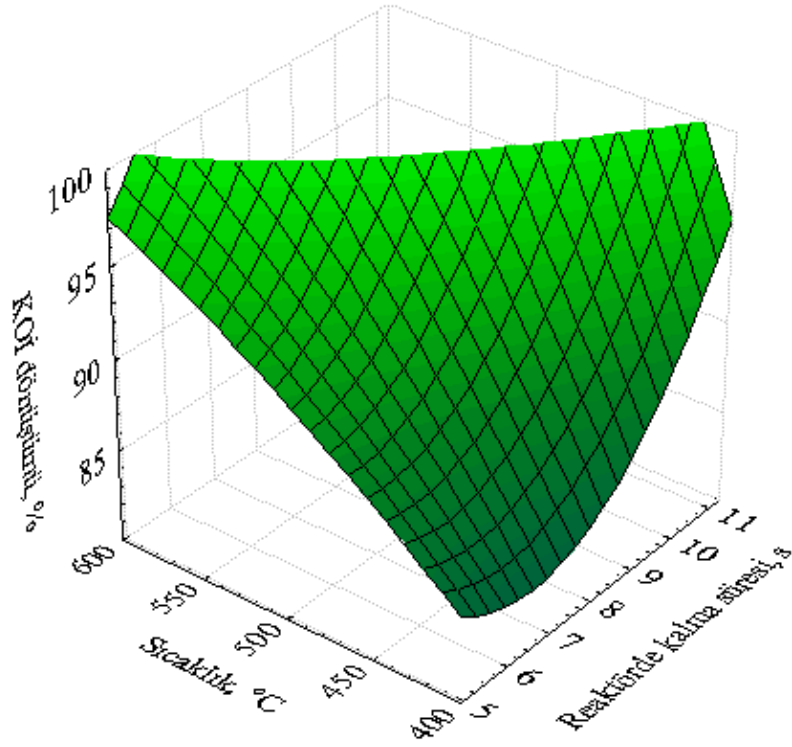
$$-\frac{d[KOİ]}{dt} = 3,43 (\pm 1,5) s^{-1} \cdot e^{-\frac{27,8 (\pm 1,2) J \text{ mmol}^{-1}}{R \cdot T}} \cdot [KOİ] \quad (4.3)$$

$$-\frac{d[TOK]}{dt} = 218,7 (\pm 2,1) s^{-1} \cdot e^{-\frac{40,181 (\pm 1,1) J \text{ mmol}^{-1}}{R \cdot T}} \cdot [TOK] \quad (4.4)$$

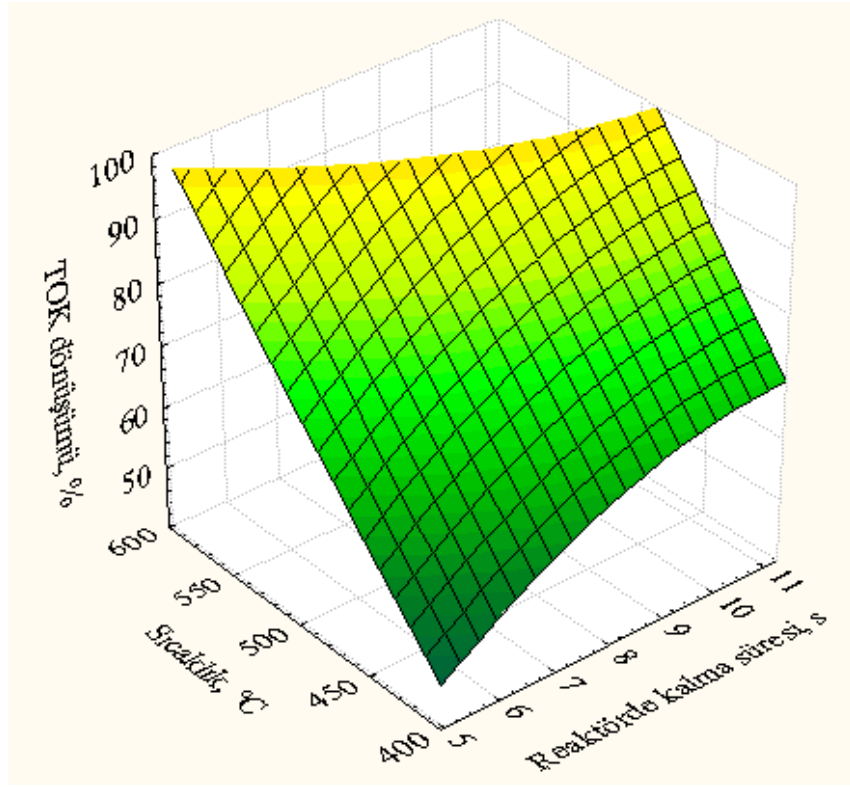
(4.3) ve (4.4)'te frekans sabitlerinin birimleri s^{-1} olarak saptanmıştır. (4.3) ve (4.4)'e göre hesaplanan sonuçların deneylerde gözlenen sonuçlarla kıyaslamalı grafikleri sırasıyla Şekil 4.2 ile bir arada verilmiştir. Şekil 4.2'de içi boş simgeler (4.3) uyarınca, içi boş simgeler ise (4.4) uyarınca yapılan hesaplamaların sonuçlarını simgelemekte; ideal sonuçlar köşegenle gösterilmekte, köşegenin iki yanındaki paralel kesikli çizgiler, hesap ve deneyle bulunan değerlerin uyumluluk güven aralığı olarak belirlediğimiz $\pm\%5$ 'lik sapmayı belirtmektedir. Bulunan hız ifadeleri kullanılarak reaktörde kalma süresi, sıcaklık ve kirletici başlangıç derişimlerinin kirletici dönüşüm oranları üzerindeki etkileri hesaplanmış, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te yüzey grafikleri ile verilmiştir. Model denklemlerine göre tepkimenin ilerleyişi sıcaklık ve kirletici derişimine bağlı olduğu bilinmekle birlikte, verilen yüzey grafiklerinde özellikle sıcaklığın etkisinin kirletici dönüşüm oranı üzerinde çok etkili olduğu görülmektedir.



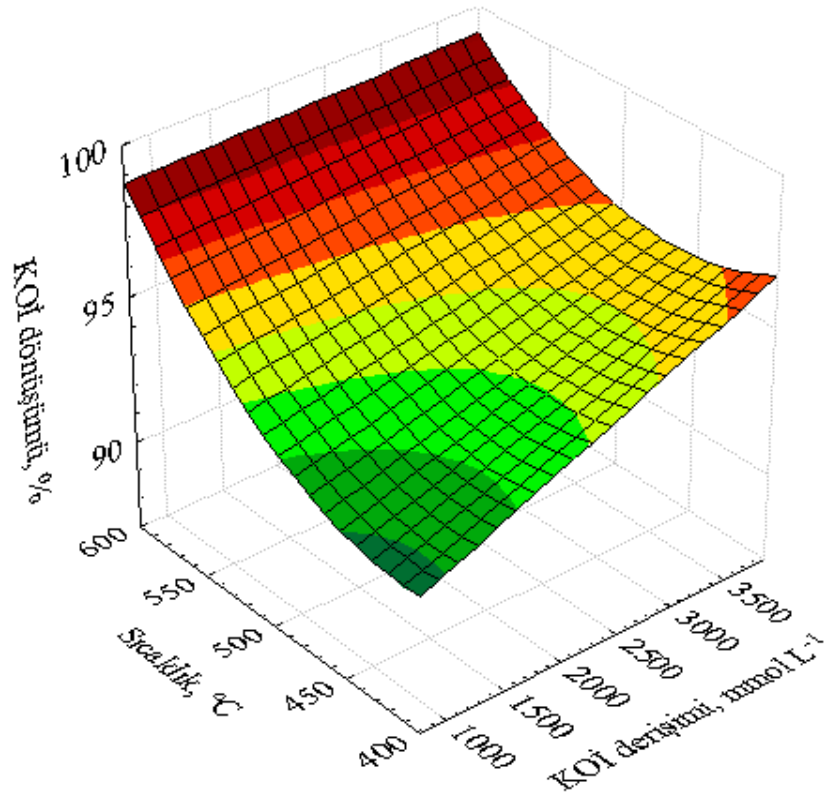
Şekil 4.2 DO25'in süperkritik su oksidasyonu için hesaplanan ve ölçülen sonuçların karşılaştırılması



Şekil 4.3 DO25 model atık suyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtılmasında çeşitli sıcaklıklarda tepkimenin KOİ giderimi üzerinden ilerleyişi



Şekil 4.4 DO25 model atık suyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtılmasında çeşitli sıcaklıklarda tepkimenin TOK giderimi üzerinden ilerleyişi

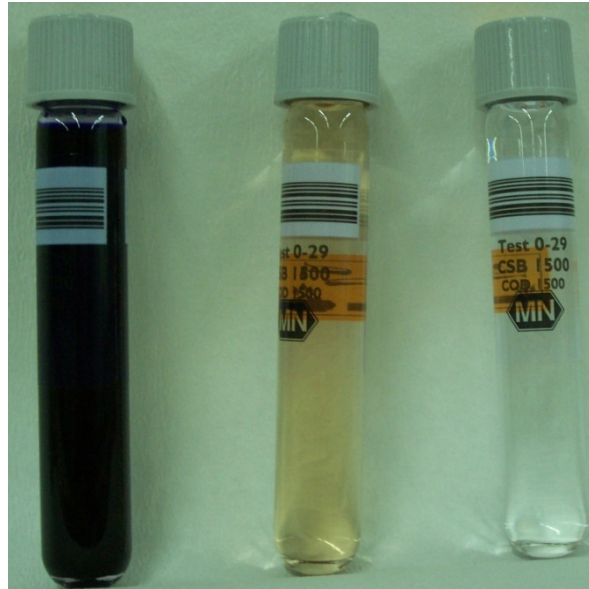


Şekil 4.5 DO25 model atık suyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtılmasında kirletici derişimi ve sıcaklığın KOİ dönüşümü üzerindeki etkisi

4.2 C.I. Basic Blue 41 ile yapılan deneyler

C.I. Basic Blue 41 (BB41) tekstil boyasının çözeltisinin hazırlanmasıyla elde edilen bir tekstil endüstrisi model atıksuyunun, süperkritik su oksidasyonu ile arıtılması araştırılmıştır. 400 ile 650°C arasında değişen reaktör sıcaklıklarında ve 250 bar basınç altında yapılan deneylerde, atıksudaki toplam organik karbon (TOK) giriş derişimleri 30,60 ile 152,97 mmol/L arasında olup, oksijen kaynağı olarak hidrojen peroksit çözeltisi kullanılmıştır. Girişteki oksijen derişimleri 73,53 ile 489,64 mmol/L arasındadır. 9 ile 19 saniye arasında değişen reaktörde kalma süreleriyle TOK içeriği %99,87'ye varan oranlarda giderilmiştir.

Deneyler 250 ± 10 bar basınç altında işletilen sürekli akışlı borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. 400 ile 650°C arasında değişen reaktör sıcaklıkları ve 9,13 ile 18,25 s arasında değişen reaktörde kalma süreleriyle çalışılmıştır. Reaktör koşullarında BB41'in süperkritik su oksidasyonunda başlangıç TOK derişimleri ve oksijen derişimleri sırasıyla 1,39–9,92 mmol/L ve 3,34–22,27 mmol/L arasında değişmiştir. 21 deneyden 20'sinde oksijen fazlası mevcuttur. Deney koşulları ve sonuçları, Çizelge Ek 1.2'de toplu halde verilmektedir. Elde edilen TOK dönüşümleri %67,58–99,87 değerleri arasındadır. BB41'in model atık su çözeltisi ile 1 ve 11 numaralı deneylerin sıvı ürün örneklerini birlikte gösteren bir fotoğraf, görsel değerlendirme amacıyla Şekil 4.6 ile verilmiştir.



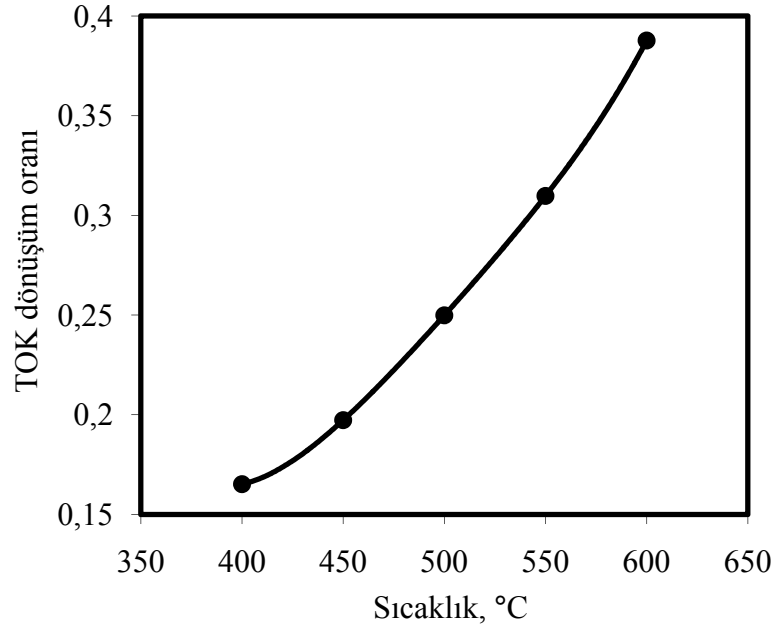
Şekil 4.6 C.I. Basic Blue 41 model atık suyunun orijinal hali ile iki ayrı deney koşulunda elde edilen sıvı ürünlerin (deney no. 1 ortada, deney no. 2 sağda) fotoğrafı

4.2.1 C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında ısıl bozunması

BB41 ile hazırlanan model atık suyun süperkritik su oksidasyonu ile arıtılması sırasında TOK

içeriğinin giderimi kısmen ısıl bozunmaya dayanmaktadır. Isıl bozunma üzerinde sıcaklığın etkisinin izlenmesi amacıyla bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde atık su, reaktöre tek başına beslenmiş, oksidan kullanılmamıştır. Reaktör 400-650°C arasındaki sıcaklıklarda ve 250 bar basınçta işletilmiştir. Reaktörde kalma süresi 20 s'dir. Beslenen atık sudaki TOK derişimi depo koşullarında 30,30 mmol L⁻¹ değerinde sabit tutulmuştur.

Isıl bozunma deneylerinde sıvı üründeki derişimlerden hesaplanan TOK dönüşüm oranları 0,1652 ile 0,3877 arasında değişen değerlerdedir. Deney sonuçlarını gösteren grafik **Şekil 4.7** ile verilmiştir. Artan sıcaklıklarla birlikte TOK dönüşüm oranı değerlerinin artış gösterdiği görülmektedir. Ancak ortamda oksidan olmadığı için dönüşüm oranı değerleri bu koşullarda 0,3877'nin üzerine çıkamamıştır.



Şekil 4.7 C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında ısıl bozunmasında sıcaklığın etkisi

BB41'in ısıl bozunma deneylerinde azımsanamayacak miktarda organik içerikli katı parçacık oluşmuştur. Bu nedenle, sıvı üründeki TOK derişimlerinden hesaplanan dönüşüm oranları, organik kirletici içeriğinin parçalanarak gaz fazına geçmesi ve atık suyun organik maddelerden arıtılmasını tam anlamıyla ifade etmemektedir.

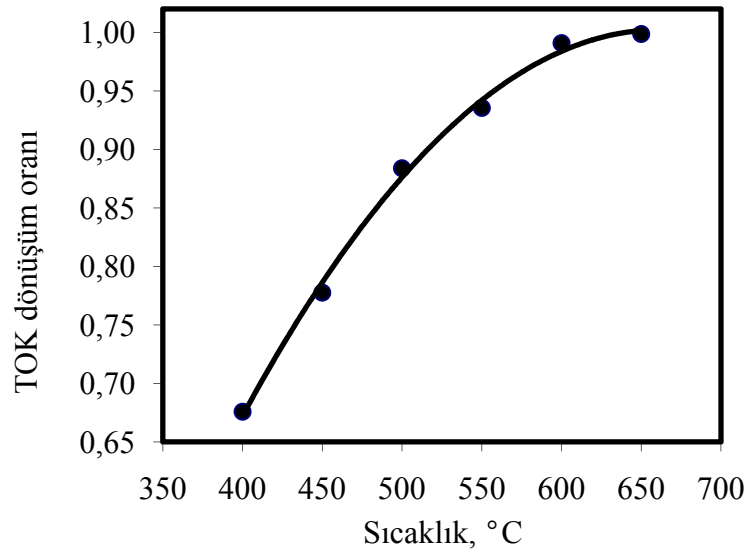
4.2.2 C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında oksidasyonu

4.2.2.1 Sıcaklığın etkisi

450-650°C arasında değişen sıcaklıklarda, diğer parametre değerlerinin sabit tutulduğu deneyler yapılmıştır. Atık su ve H₂O₂ depo çözeltilerinin başlangıç derişimleri sırasıyla

122,38 mmol(TOK) L⁻¹ ve 147,06 mmol(H₂O₂) L⁻¹'dir. Reaktörde kalma süresi 9,13 s'de sabit tutulmuştur. Deneyleerde 0,6758 ile 0,9987 arasında değişen TOK dönüşüm oranları elde edilmiştir. Deneyle sonuçlarını gösteren grafik Şekil 4.8'de görülmektedir.

Isıl bozunma deneylelerinde elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, ortamda oksijenin varlığının TOK dönüşüm oranı üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Oksijensiz ortamda yapılan ısıl bozunma deneylelerinde TOK dönüşüm oranı 0,1652 ile 0,3877 değerleri arasında kalırken, aynı koşullarda fakat yalnızca %37,1 fazla oksijen ile yapılan deneyle sonuçlarına göre elde edilen dönüşüm oranları 0,6758'den başlayıp, yükselen sıcaklığın etkisiyle 0,9987'ye kadar ulaşmıştır.



Şekil 4.8 C.I. Basic Blue 41 oksidasyonunda sıcaklığın etkisi

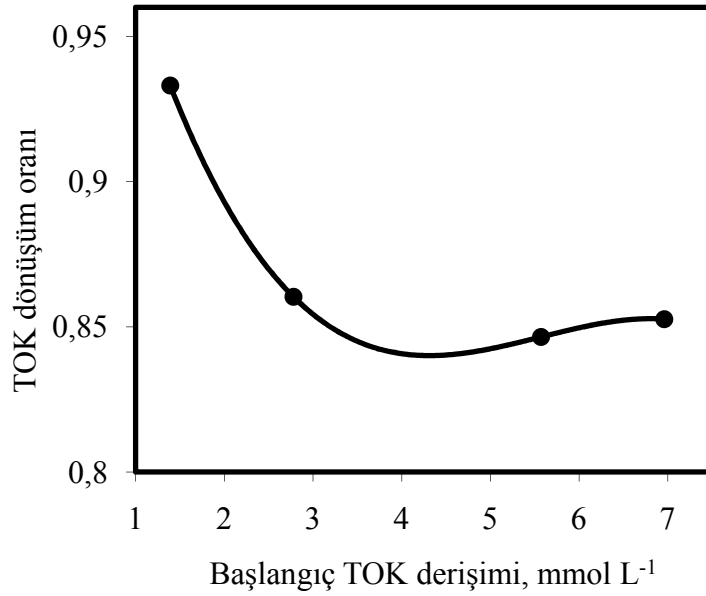
4.2.2.2 Kirletici derişiminin etkisi

TOK derişiminin BB41 oksidasyonunu nasıl etkilediğini, dolayısıyla tepkime hız ifadesinde TOK derişimi teriminin mertebesini anlamak amacıyla depo koşullarında 30,60 ile 152,97 mmol L⁻¹; reaktör koşullarında ise 1,39-6,96 mmol L⁻¹ arasında değişen başlangıç TOK derişimleri ile bir dizi deneyle yapılmıştır. Deneylelerde hidrojen peroksit depo derişimi 147,06 mmol L⁻¹, reaktör koşullarında O₂ başlangıç derişimi 6,69 mmol L⁻¹, sıcaklık 500°C ve reaktörde kalma süresi 9,13 s'de sabit tutulmuştur.

Deneylelerde 0,8694 ile 0,9331 arasında değişen TOK dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır. Deneyle sonuçlarını gösteren grafik Şekil 4.9 ile verilmiştir.

En yüksek dönüşüm oranlarına, en düşük başlangıç TOK derişimleri ile ulaşılmıştır. Bu serideki bütün deneylelerde aynı oksijen derişimleriyle çalışılmasının bir sonucu olarak bu

oksijen derişimleri, TOK cinsinden en seyreltik ve en derişik numunelerin arıtılmasında sırasıyla %448,3 ve %9,7 arasında değişen oksijen fazlasına karşılık gelmektedir. Dolayısıyla oksijen fazlası azaldıkça TOK dönüşüm oranları da azalma eğilimi göstermiş; özellikle %37,1 ve %9,7 oksijen fazlasının bulunduğu son iki veri noktasında oksijen fazlasındaki farklılıkların etkisi gözlenmeksizin dönüşüm oranları neredeyse sabit değerlerde kalmıştır, ki hız ifadesinin kirletici derişimine göre birinci mertebe civarında olmasının beklendiği süperkritik su oksidasyonu tepkimeleri için bu sonuçlar beklentileri karşılamaktadır.



Şekil 4.9 C.I. Basic Blue 41 oksidasyonunda kirletici derişiminin etkisi

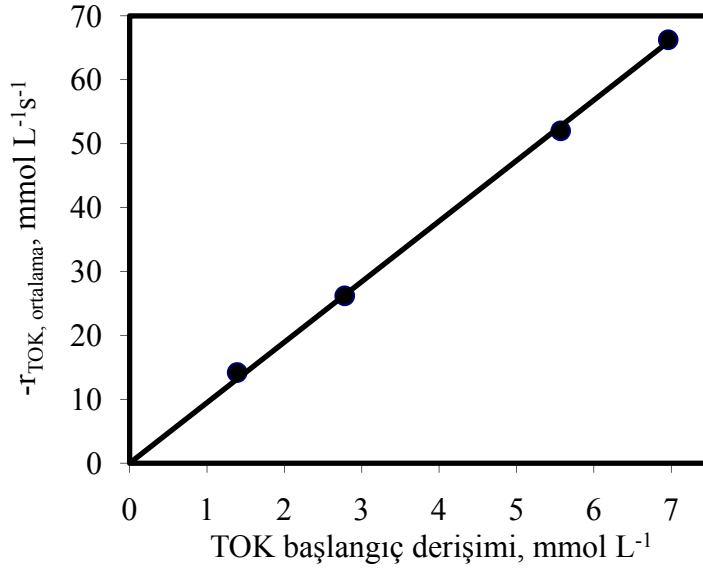
Bununla birlikte, daha kesin bir değerlendirme için, kirletici derişiminin tepkime hızları üzerindeki etkisinin görülmesi gerekir. Her bir deneyde elde edilen tepkime hızlarının, kirleticinin başlangıç derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesi anlamlı olacaktır. Dönüşüm oranlarından her bir deneyde elde edilen ortalama tepkime hızlarının belirlenmesi için (3.19)'dan yola çıkılarak elde edilen (4.5) ve (4.6) kullanılarak hesaplama yapılmış ve sonuçları Şekil 4.10 ile grafiğe geçirilmiştir.

$$x_{\text{TOK}} = 1 - \frac{[\text{TOK}]}{[\text{TOK}]_0} = \frac{[\text{TOK}]_0 - [\text{TOK}]}{[\text{TOK}]_0} \quad (4.5)$$

$$-r_{\text{TOK,ortalama}} = \frac{[\text{TOK}]_0 - [\text{TOK}]}{\tau} = x_{\text{TOK}} \cdot \frac{[\text{TOK}]_0}{\tau} \quad (4.6)$$

Burada $-r_{\text{TOK, ortalama}}$ kalma süresi boyunca elde edilen ortalama tepkime hızını, $[\text{TOK}]$ ve $[\text{TOK}]_0$ kirleticinin TOK cinsinden tepkime koşullarındaki sırasıyla çıkış ve giriş derişimlerini, x_{TOK} kirletici dönüşüm oranını, τ ise reaktörde kalma süresini simgelemektedir.

Şekil 4.10 ile verilen grafik incelendiğinde bütün veri noktalarının, orijinden geçen doğrusal eğilim çizgisini takip ettiği; tepkime hızının madde derişimi ile doğru orantılı olduğu TOK derişimi cinsinden 1. mertebe tepkime kinetiği yaklaşımını desteklediği görölmektedir.



Şekil 4.10 C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su oksidasyonunda kirletici derişimlerinin TOK giderim hızı üzerindeki etkisi

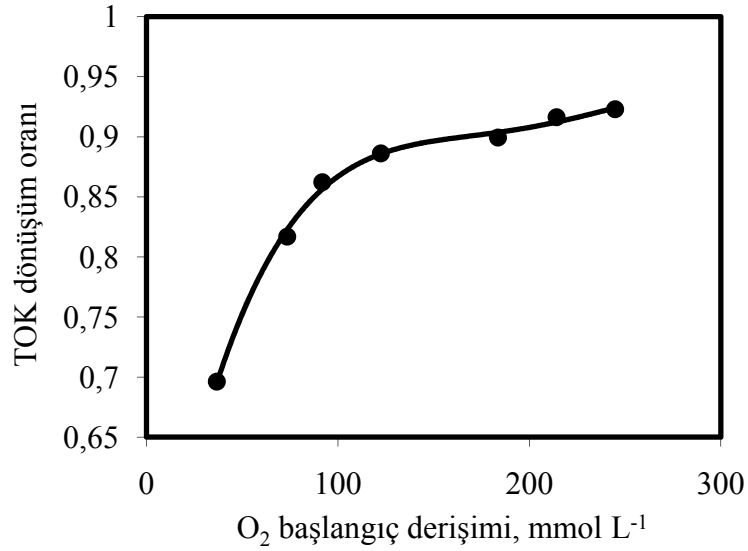
4.2.2.3 Oksijen derişiminin etkisi

Oksijen derişiminin BB41'in süperkritik su oksidasyonu üzerindeki etkisini izlemek amacıyla yapılan deneylerde TOK başlangıç derişimi depo koşullarında 122,38 mmol L⁻¹ ve reaktör koşullarında 5,57 mmol L⁻¹ olacak şekilde sabit tutulmuştur. Oksidan başlangıç derişimleri ise depo koşullarında 73,53-489,64 mmol(H₂O₂) L⁻¹, reaktör koşullarında ise 3,34-22,27 mmol(O₂) L⁻¹ arasında değiştirilmiştir; bu durum kimyasal oksijen ihtiyacına göre hesaplanan oksijen fazlasına, % -31,4 ile % 356,5 arasında değişen değerlere karşılık geleceği şekilde yansımıştır. Sıcaklık 500°C, reaktörde kalma süresi ise 9,13 s değerlerindedir. Deney sonuçlarını gösteren grafik Şekil 4.11 ile verilmiştir.

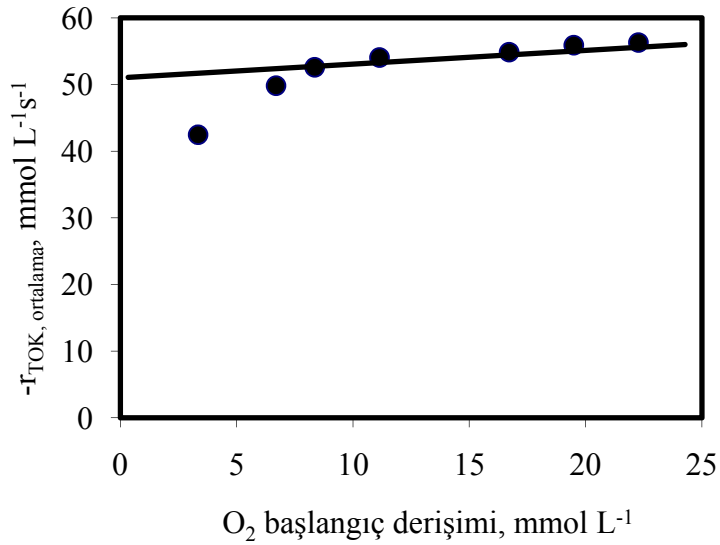
500°C'de yapılan deneylerde oksijen fazlasının % -31,4'ten başlayarak % 128,2'ye kadar uzandığı ilk dört veri noktasındaki TOK dönüşüm oranlarında gözlenen şiddetli artış, daha yüksek oksijen fazlası değerlerinde yatışmakta ve 0,95 civarında TOK dönüşüm oranlarına karşılık gelen bir karar noktasına doğru gitmektedir.

Bölüm 2.4.2.4'te işlenen sıcaklık etkisi incelemesinde görüldüğü üzere, reaktör sıcaklığının yükselmesiyle TOK dönüşüm oranı büyük ölçüde artmaktadır. Bu iki inceleme birlikte değerlendirildiğinde, TOK gideriminde sıcaklığın oksidan derişimlerine kıyasla daha etkili

olduğu sonucu çıkarılabilir. Oksijen başlangıç derişiminin TOK giderimi tepkime hızı üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla (4.6) uyarınca çizilen grafik, Şekil 4.12 ile verilmiştir.



Şekil 4.11 C.I. Basic Blue 41 oksidasyonunda oksidan derişiminin etkisi



Şekil 4.12 C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında oksidasyon hızları üzerinde oksijen başlangıç derişiminin etkisi

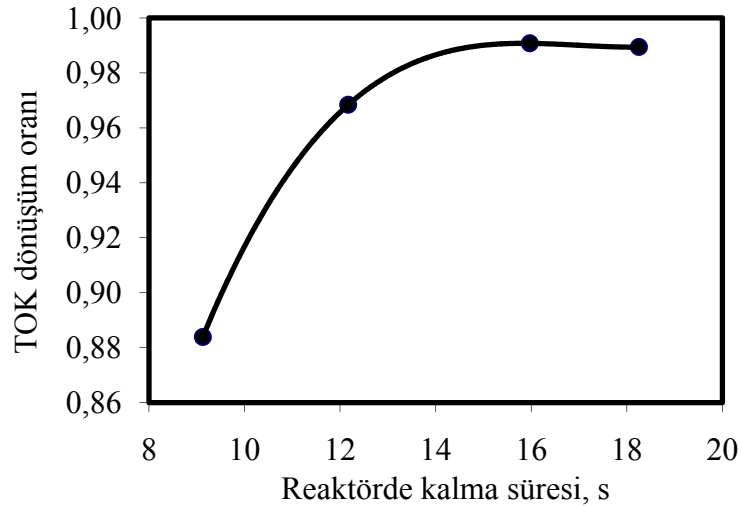
Grafikte en soldaki üç veri noktasında teorik oksijen ihtiyaının altındaki derişimlerde oksijen bulunmakta olup, soldan sağa doğru ilerlenirken oksijen fazlası oranları yükselmiştir. Oksijen fazlasının bulunduğu deneylerde tepkime hızları oksijen derişiminden neredeyse bağımsız olarak yataya yakın bir seyir izlemiştir. Bu durum, aşırı oksijen kullanılan süperkritik su oksidasyonu proseslerinde tepkime hız ifadesinin oksijen derişimi cinsinden sıfıra yakın

mertebelerde olacağı yaklaşımını desteklemektedir.

4.2.2.4 Tepkime süresinin etkisi

BB41'in süperkritik su oksidasyon tepkimesinin zamanla ilerleyişinin gözlemlenmesi amacıyla bir dizi deney yapılmıştır. Deneylerde TOK başlangıç derişimi depo koşullarında $122,38 \text{ mmolL}^{-1}$, reaktör koşullarında ise $5,57 \text{ mmolL}^{-1}$ değerlerindedir. Oksidan başlangıç derişimleri ise depo koşullarında $147,06 \text{ mmol}(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ L}^{-1}$, reaktör koşullarında ise $6,69 \text{ mmol}(\text{O}_2) \text{ L}^{-1}$ 'dir. Deneyler 500°C sıcaklık ve 9,13-18,25 s arasında değişen reaktörde kalma süreleriyle gerçekleştirilmiştir. 0,8839 ile 0,9894 arasında değişen TOK dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır. Deney sonuçlarını gösteren grafik Şekil 4.13 ile verilmiştir.

500°C 'de yapılan deneylerde, yaklaşık 12 s'den başlayan reaktörde kalma süreleriyle 0,95'in üzerinde TOK dönüşüm oranı değerlerine ulaşılmaktadır. Bu dönüşüm oranı değeri yeterli görülecek olursa, tepkime süresini uzatmanın faydası yoktur, zira kalma süresi 16 saniyenin üzerine çıktığında TOK dönüşüm oranlarında bir artış gözlenmemektedir.



Şekil 4.13 C.I. Basic Blue 41 oksidasyonunda tepkime süresinin etkisi

4.2.3 C.I. Basic Blue 41 süperkritik su oksidasyonunun kinetik incelemesi

C.I. Basic Blue 41'in ısı bozunma deneylerinde yüksek miktarda katı ara ürün oluşmuş olup, sıvı üründeki TOK ölçümleriyle elde edilen sonuçların, genel TOK giderimini iyi temsil etmediği kanısı oluşmuştur. 50 cm uzunluğundaki atık su ön ısıtma hattında oluşabilecek ve reaktör çıkışında sıcaklık düşürölünce katı faz halinde gözlenebilecek ara ürünlerin, oksidan varlığında gözlenmemesi üzerine, BB41'in SCWO genel hız ifadesinde ısı bozunmaya dayalı terim kullanılmamasına karar verilmiştir.

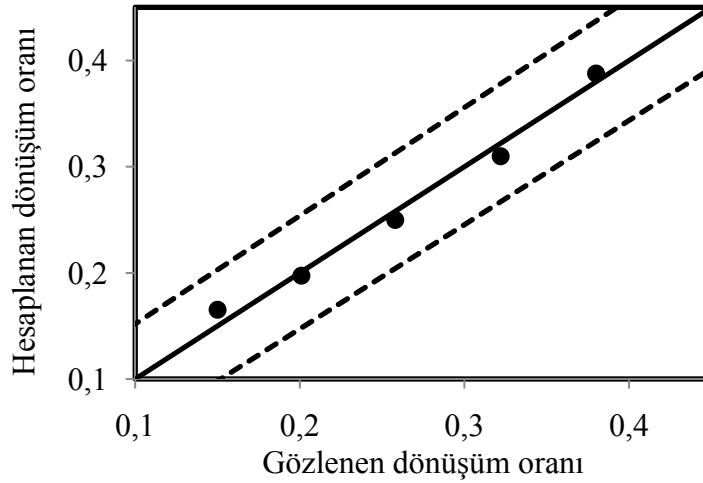
4.2.3.1 C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında ısıl bozunmasının hız ifadesi

Organik maddelerin süperkritik su ortamındaki ısıl bozunmasının birinci dereceden tepkime kinetiğiyle gerçekleştiğinden daha önceki bölümlerde bahsedilmişti (Sato vd., 2003; Chen vd., 2003). Deney koşulları ve sonuçları kullanılarak (3.15) uyarınca yapılan regresyon analiziyle elde edilen parametre değerlerinin (3.16)'da yerine konmasıyla, (4.7) ile verilen hız ifadesine ulaşılmıştır.

$$-\frac{d[\text{TOK}]}{dt} = 0,84 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{25,89 \text{ J mmol}^{-1}}{RT}} \cdot [\text{TOK}] \quad (4.7)$$

BB41'in ısıl bozunma deneylerinde azımsanamayacak miktarda organik içerikli katı parçacık oluşmuştur. Bu nedenle, sıvı ürünlerdeki TOK derişimlerinden hesaplanan dönüşüm oranları, organik kirletici içeriğinin parçalanarak gaz fazına geçmesi ve atık suyun organik maddelerden arıtılmasını tam anlamıyla ifade etmemektedir. (4.7) ile verilen ısıl bozunma tepkime hız ifadesi, atık sudaki kirletici madde içeriğinin yalnızca sıvı fazdan uzaklaştırılması üzerine kuruludur.

Isıl bozunma deney sonuçları ile, elde edilen hız ifadesine dayalı hesaplama sonuçlarının kıyaslandığı grafik Şekil 4.14 ile verilmiştir. Grafikte düz çizgi ideal sonuçların vereceği noktaların eksenini, kesikli çizgiler ise ideal sonuçlardan %5'lik sapmayı temsil etmektedir.



Şekil 4.14 C.I. Basic Blue 41 süperkritik su ortamında ısıl bozunmasında deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi

Kıyaslama sonucunda, hesaplamayla bulunan değerlerin deney verileriyle hassas bir şekilde uyduğu görülmektedir. Yine de, ısıl bozunma deneyleri sırasında oluşan gözardı edilemeyecek miktardaki katı ara üründen dolayı; (3.33) ile verilen formata uygun olarak bulunmuş olan (4.7)'nin sağ tarafında bulunan ısıl bozunma terimi oksidasyonu ifade eden (3.46) formatına göre belirlenen (4.8) ile birleştirilmemiş olup, C.I. Basic Blue 41'in

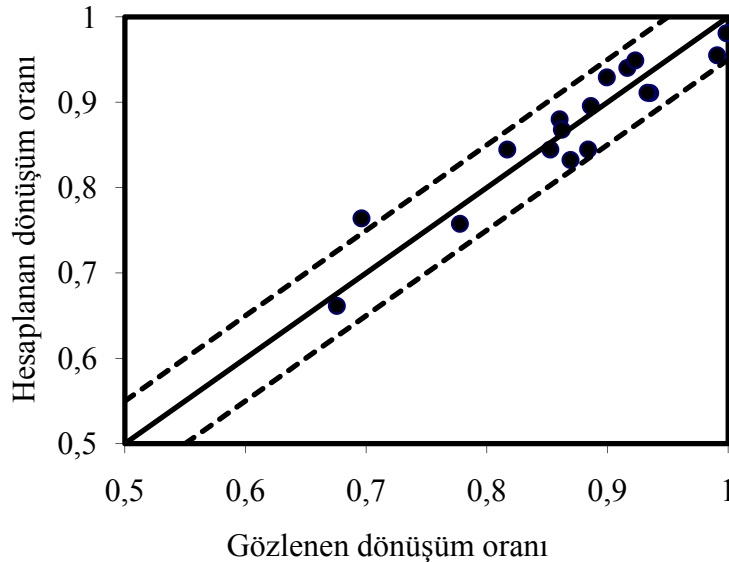
süperkritik su oksidasyonunun hız ifadesi olarak (3.46) ile verilen formatın değiştirilmeden kullanılması uygun görülmüştür. Ancak ısıl bozunma deneyleri sırasında oluşan katı maddeler sıvı akımıyla birlikte analize tabi tutulamadan filtreye takılmıştır. Bundan dolayı BB41'in süperkritik su ortamında ısıl bozunmasının bulunan hız ifadesi, katı ürünlerin de hesaba katılacağı gerçek durumu tam olarak yansıtamamaktadır.

4.2.3.2 C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında oksidasyonunun hız ifadesi

BB41'in ısıl bozunmasıyla elde edilen hız ifadesi, sıvı fazıyla birlikte analiz edilemeyen katı partiküllerin oluşumu yüzünden süperkritik su oksidasyonunun genel hız ifadesine katılmamıştır. BB41'in (4.8) ile verilen süperkritik su oksidasyonu hız ifadesi, ısıl bozunma terimiyle birleştirilmeksizin hesaplanmıştır.

C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında oksijen varlığında giderimi deneylerinin koşulları ve sonuçları çok değişkenli doğrusal olmayan regresyon analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen kinetik parametre değerleri (3.46) ile verilen oksidasyon hız ifadesinde yerine konduğunda, C.I. Basic Blue 41'in süperkritik su ortamında oksidasyonunun model denkleminin (4.8) elde edilir:

$$-\frac{d[\text{TOK}]}{dt} = 2,8 (\pm 0,5) \text{ L}^{0,16} \text{ mmol}^{-0,16} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{18,88 (\pm 0,9) \text{ J mmol}^{-1}}{RT}} \cdot [\text{TOK}]^{0,84 (\pm 0,03)} \cdot [\text{O}_2]^{0,32 (\pm 0,05)} \quad (4.8)$$



Şekil 4.15 C.I. Basic Blue 41 oksidasyonunda deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi

Deneysel sonuçları ile, (4.8) ile verilen model denkleminde hesaplanan sonuçların karşılaştırıldığı

grafik Şekil 4.15 ile verilmiştir. Grafikte düz çizgi ideal sonuçların vereceği noktaların eksenini, kesikli çizgiler ise ideal sonuçlardan %5'lik sapmayı temsil etmektedir. Modele dayalı hesaplama sonuçları deney sonuçlarıyla kıyaslandığında, model denkleminin ve bulunan parametre değerlerinin gerçek sonuçları neredeyse bütün veri noktaları için $\pm 0,05$ 'lik hassasiyetle temsil ettiği görülmektedir.

4.3 Tekstil boyahane atıksuyu ile yapılan deneyler

Yalova'da bulunan Ersur Tekstil A.Ş. firmasından edinilen bir tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında arıtma kinetiğinin incelenmesi amacıyla bir dizi deney gerçekleştirilmiştir.

400 ile 650°C arasında değişen reaktör sıcaklıklarında ve 250 bar basınç altında yapılan deneylerde, atıksudaki toplam organik karbon (TOK) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giriş derişimleri sırasıyla 14,28-71,41 mmol L⁻¹ ve 13,85-69,25 mmol L⁻¹ aralıklarında olup, oksijen kaynağı olarak depo koşullarındaki derişimi 148,91-893,44 mmol L⁻¹ arasında değişen hidrojen peroksit çözeltileri kullanılmıştır. Reaktör koşullarındaki TOK ve O₂ başlangıç derişimleri sırasıyla 0,29-18,95 ve 4,10-36,20 mmol L⁻¹ aralıklarındadır. 7,82 ile 16 saniye arasında değişen reaktörde kalma süreleriyle yapılan bu deneylerde TOK içeriği % 6,60-100 arasında oranlarda giderilmiştir.

Deneyler 250±10 bar basınç altında işletilen sürekli akışlı borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. 29 oksidasyon deneyinin tamamında %12,59 ile %1025,94 arasında değişen oksijen fazlası uygulanmıştır. Deney koşulları ve sonuçları, Çizelge Ek 3.1'de toplu halde verilmiştir. Tekstil boyahane atık suyunun arıtma öncesindeki hali ile 6 ve 7 numaralı deneylerin sıvı ürünlerinin karşılaştırılabileceği bir fotoğraf Şekil 4.16 ile verilmiştir. Her iki deneyin sıvı ürünlerinin de görünümü renksiz ve berraktır.



Şekil 4.16 Tekstil boyahane atık suyunun orijinal hali ve iki farklı koşuldaki süperkritik su oksidasyonu (Deney no. 6 ve Deney no. 7) sıvı ürününün görünümü

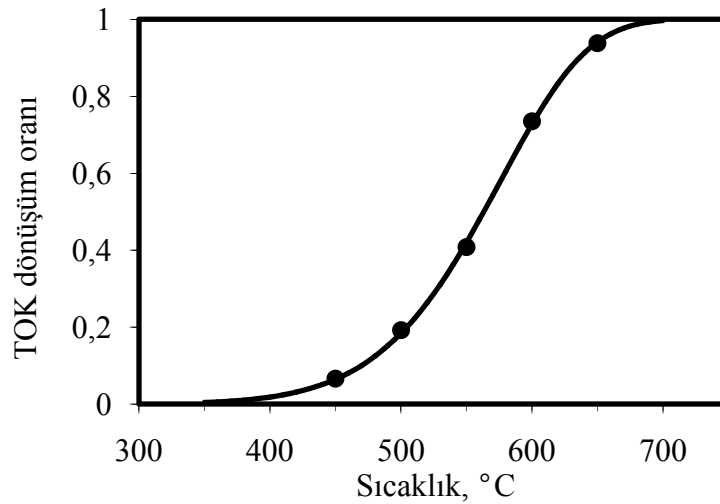
4.3.1 Tekstil boyahane atıksuyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunması

Tekstil boyahane atıksuyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunması üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla oksijensiz ortamda beş deney yapılmıştır. Deneyler 450-650°C arasında reaktör sıcaklıklarında ve 250±10 bar basınçta gerçekleştirilmiştir.

Deney sonuçlarına göre TOK dönüşüm oranları 0,066 ile 0,9382 arasındadır. Bu sonuç, reaktör sıcaklığının ısıl bozunma üzerinde çok büyük bir etkisi olduğunu göstermektedir. Atıksudaki organik bileşenler daha küçük moleküllere parçalanarak, reaktör çıkışında sistemi gaz fazda terk etmişlerdir. 600°C'de yapılan deneyde elde edilen gaz ürünlerin analizi yapılmıştır. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Çevre Enstitüsü'nde gerçekleştirilen analiz sonucu, Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Tekstil boyahane atıksuyunun süperkritik su oksidasyonundaki gaz ürün bileşimi

	H ₂ Mol%	O ₂ Mol%	N ₂ Mol%	CO Mol%	CO ₂ Mol%	CH ₄ Mol%	C ₂ H ₄ Mol%	C ₂ H ₆ Mol%	C ₃ H ₈ Mol%	C ₃ H ₆ Mol%
Isıl bozunma 600°C	Eser	0,065	1,322	0,089	25,714	11,197	0,254	2,492	0,245	0,329
Oksidasyon 400°C	Eser	54,062	1,181	0,671	24,439	0,137	-	0,433	0,024	0,152
Oksidasyon 600°C	-	64,841	0,571	0,268	12,753	0,005	-	0,223	0,021	0,137



Şekil 4.17 Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında hidrolizinde sıcaklığın etkisi.

Çeşitli sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen TOK dönüşüm oranlarını gösteren grafik, Şekil 4.17 ile verilmiştir. Grafikteki eğri, (4.9) ile verilen hız ifadesine göre hesaplanan

değerleri göstermektedir.

4.3.2 Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonu

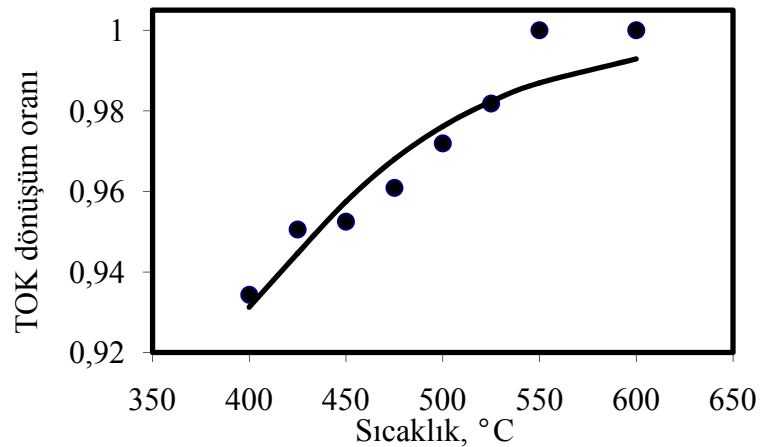
Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonu üzerinde sıcaklık, kirletici derişimi, oksijen derişimi ve kalma süresi parametrelerinin etkilerinin incelenmesi amacıyla 29 deney gerçekleştirilmiştir.

8 ile 16 saniye arasında çeşitli reaktörde kalma süreleriyle gerçekleştirilen bu deneylerde sıcaklıklar 400-600°C arasında değişmiş, sistem basıncı 250±10 bar'da sabit tutulmuştur. Besleme deposu koşullarında KOİ, TOK ve H₂O₂ derişimleri sırasıyla 13,85-69,25, 14,28-71,41 ve 148,91-893,44 mmol L⁻¹ aralıklarında olup, reaktör koşullarındaki TOK ve O₂ başlangıç derişimleri sırasıyla 0,79-4,54 ve 8,21-36,20 mmol L⁻¹ aralıklarında değişmiştir. Deneylerde 0,92-1,00 arasında değişen TOK dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır.

4.3.2.1 Sıcaklığın etkisi

Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında oksidasyon tepkimelerinde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 400-600°C arasında değişen reaktör sıcaklıkları ile 8 deney gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde reaktörde kalma süresi 10 s; besleme depo koşullarında KOİ, TOK ve H₂O₂ derişimleri sırasıyla 69,25, 71,41 ve 893,44 mmol L⁻¹; stokiyometrik oksijen fazlası ise %576,56 değerinde sabit tutulmuştur. Reaktör koşullarındaki TOK ve O₂ başlangıç derişimleri sırasıyla 2,54-5,79 ve 15,90-36,20 mmol L⁻¹ değerleri arasında değişmiştir. 0,9343-1,00 arasında değişen TOK dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır.



Şekil 4.18 Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonunda sıcaklığın etkisi

Çeşitli sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen TOK dönüşüm oranları Şekil 4.18'de

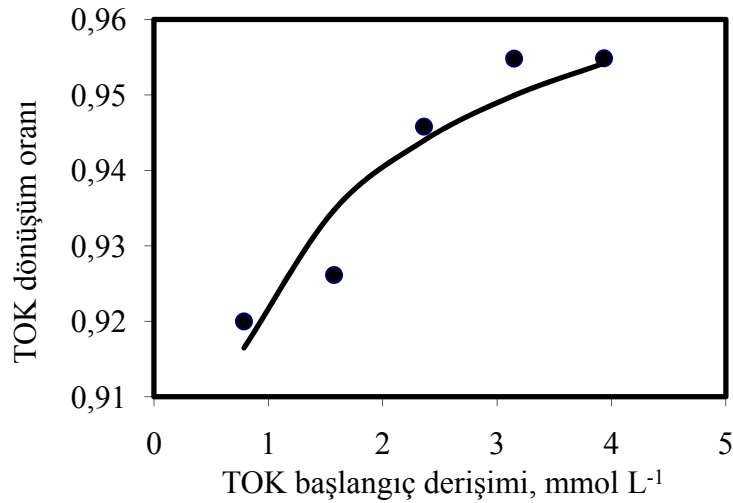
görülmektedir. Grafikteki noktalar deney sonuçlarını, kesintisiz eğri ise model denklemi olan (4.10)'a göre hesaplama sonuçlarını göstermektedir.

4.3.2.2 Kirletici derişiminin etkisi

Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamındaki oksidasyonunda atık sudaki organik maddelerden kaynaklanan TOK derişiminin etkisini izlemek için beş deney gerçekleştirilmiştir.

Deneyler 250 ± 10 bar basınç, 450°C reaktör sıcaklığı, 10 s reaktörde kalma süresiyle gerçekleştirilmiştir. Karışma sonrasında laboratuvar koşullarındaki H_2O_2 derişimi ve reaktör koşullarındaki O_2 başlangıç derişimi değerleri sırasıyla 595,62 ve $16,41 \text{ mmol L}^{-1}$ 'de sabit tutulmuştur.

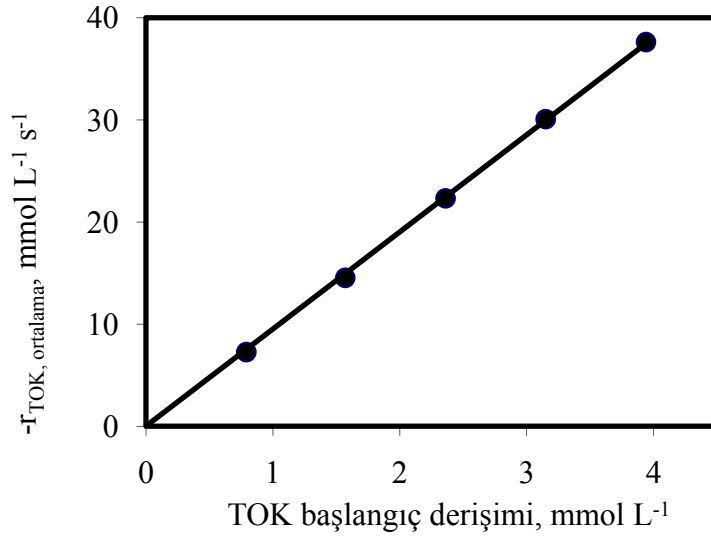
Besleme deposu koşullarında KOİ ve TOK derişimleri sırasıyla 13,85-69,25 ve 14,28-71,41 mmol L^{-1} aralıklarında olup, H_2O_2 derişimi ise $595,62 \text{ mmol L}^{-1}$ değerinde sabit tutulmuştur. Stokiyometrik oksijen fazlası %350,37-2151,88 arasında değerler almıştır. Elde edilen TOK dönüşüm oranları 0,9200-0,9549 değerleri arasında değişmiştir. TOK dönüşüm oranının kirletici başlangıç derişimi ile değişimini gösteren grafik Şekil 4.19 ile verilmiştir. Grafikte noktalar ile gösterilen değerler deney sonuçlarını, kesintisiz eğri ise model denklemi olan (4.10)'a göre hesaplama sonucu bulunan değerleri temsil etmektedir.



Şekil 4.19 Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunda kirleticinin başlangıç derişiminin etkisi

Kirletici derişimlerinin tepkime hızı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla (4.6) kullanılarak her bir deney noktası için hesaplanan ortalama tepkime hızlarının TOK başlangıç derişimlerine karşı çizilmiş grafiği, Şekil 4.20 ile verilmiştir. Grafik incelendiğinde bütün veri

noktalarının, orijinden geçen doğrusal eğilim çizgisini takip ettiği; tepkime hızının madde derişimi ile doğru orantılı olduğu TOK derişimi cinsinden 1. mertebe tepkime kinetiği yaklaşımını desteklediği görülmektedir.



Şekil 4.20 Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonunda kirletici derişimlerinin TOK giderim hızı üzerindeki etkisi

4.3.2.3 Oksijen derişiminin etkisi

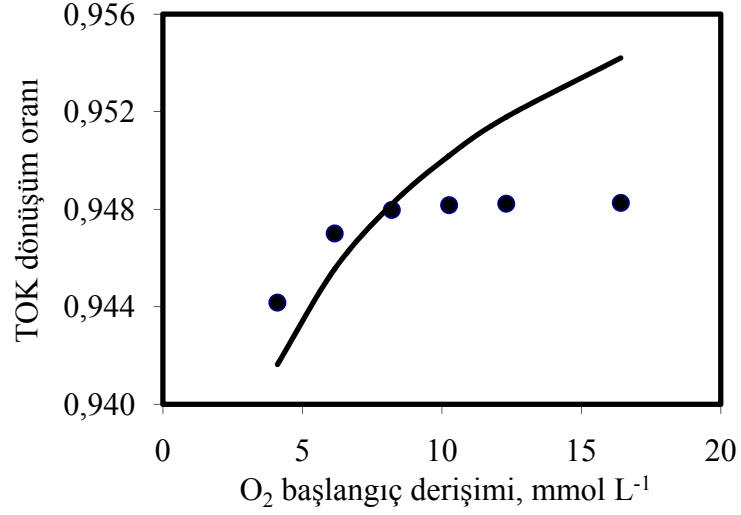
Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında oksidasyon tepkimesinde oksijen derişiminin rolünü incelemek amacıyla 6 deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde sistem basıncı 250 ± 10 bar, sıcaklık 450°C , reaktörde kalma süresi ise 10 saniye olmak üzere sabit tutulmuştur.

Besleme deposu koşullarındaki KOİ ve TOK derişimleri ile reaktör koşullarındaki TOK başlangıç derişimi değerleri sırasıyla 69,25, 71,41 ve 3,94 mmol L⁻¹'dir. Besleme deposu koşullarındaki H₂O₂ derişimi ve reaktör koşullarındaki O₂ başlangıç derişimi sırasıyla 223,96-595,62 ve 6,15-16,41 mmol L⁻¹; stokiyometrik oksijen fazlası ise %12,59-350,17 değerleri arasında değişen değerler almıştır.

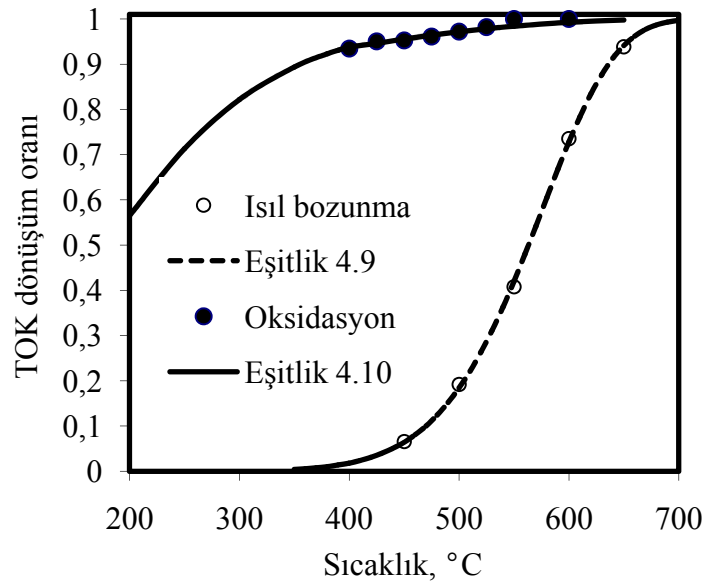
Deney sonuçlarına göre 0,9442-0,9483 arasında değişen TOK dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır. TOK dönüşüm oranlarının oksijen başlangıç derişimleriyle değişimini gösteren grafik Şekil 4.21 ile verilmiştir. Grafikteki noktalar deney sonuçlarına göre elde edilen TOK dönüşüm oranlarını, kesintisiz eğri ise model denkleminin (4.10)'a göre hesaplanan sonuçlarını temsil etmektedir.

Benzer sıcaklık koşullarında yapılan ve Bölüm 4.2.2.1'de anlatılan oksidasyon ve Bölüm 4.2.1'de açıklaması bulunan ısıl bozunma deney sonuçlarını kıyaslamalı gösteren grafik, Şekil

4.19’da gösterilmektedir. Grafik, Şekil 4.17 ile Şekil 4.18’in birleştirilmesiyle ortaya çıkmış olup, oksijen varlığının TOK giderimi üzerindeki etkisini görsel olarak bir kez daha ortaya koymaktadır.



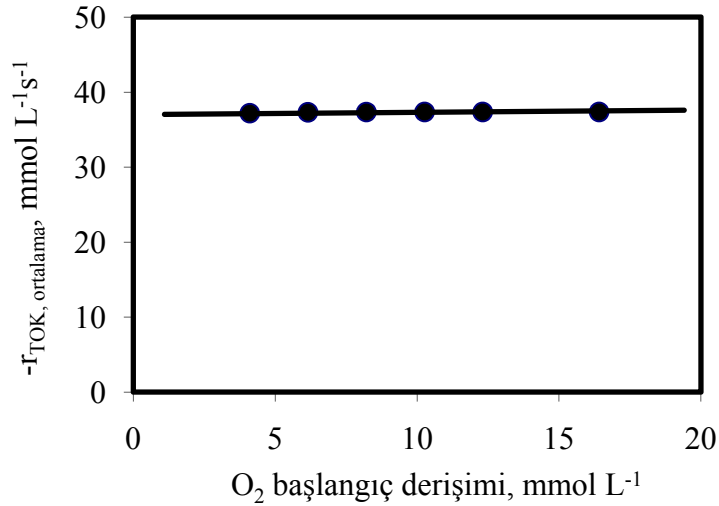
Şekil 4.21 Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunda oksijen başlangıç derişiminin etkisi



Şekil 4.22 Çeşitli sıcaklıklarda oksijenli (%576,56 stokiyometrik oksijen fazlası ile) ve oksijensiz ortamda yürütülen deneylerin kıyaslamalı grafiği

Grafiğe göre oksijensiz ortamdaki ısıl bozunmada TOK dönüşümünün sıcaklığın büyük ölçüde etkisinde olduğu; oksidasyon tepkimelerinde ise oksijenin varlığı ve miktarının, TOK dönüşümünün ana nedeni haline gelmiş olduğu ve sıcaklığın rolünün azaldığı söylenebilir. Oksijen başlangıç derişiminin çeşitli değerler aldığı bu deney serisinde gözlenen ortalama

TOK giderimi tepkime hızlarının grafiğe dökülmüş hali Şekil 4.23 ile verilmiştir. Oksijen derişimleri ile tepkime hızlarını birbirine bağlayan eğilim çizgisi yatay seyretmektedir. Bu durum süperkritik su oksidasyonu hız ifadesinin, tepkime hızının oksijen derişiminden bağımsız olduğu, oksijen derişimine göre sıfırıncı mertebe civarı bir ifade olacağı tezini desteklemektedir.



Şekil 4.23 Oksijen başlangıç derişiminin, tekstil boyahane atıksuyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtımı tepkime hızları üzerindeki etkisi

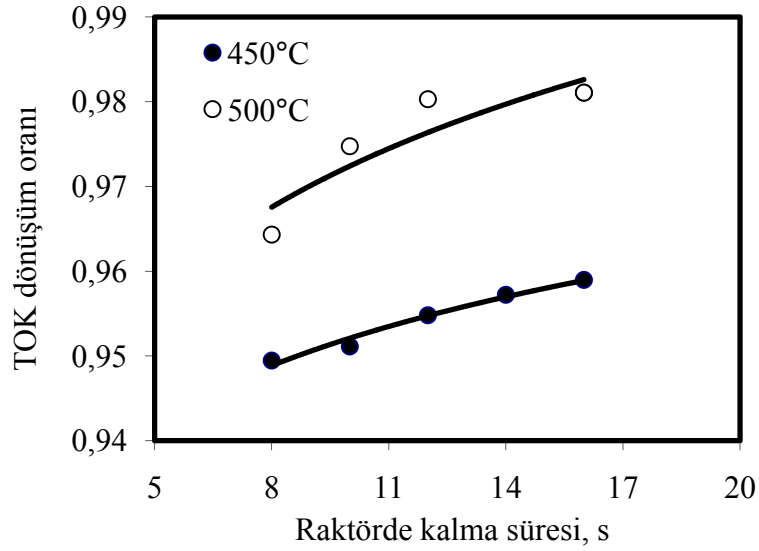
4.3.2.4 Tepkime süresinin etkisi

Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunun reaktörde kalma süresiyle ilerleyişini incelemek amacıyla 450 ve 500°C reaktör sıcaklıklarında beşer tane olmak üzere toplam 10 deney gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde besleme deposu koşullarındaki KOİ, TOK ve H₂O₂ derişimleri sırasıyla 69,25, 71,41 ve 595,62 mmol L⁻¹ değerlerindedir. Stokiyometrik oksijen fazlası %350,37'dir. 450°C ve 500°C'de reaktör girişindeki TOK başlangıç derişimleri sırasıyla 3,94 ile 3,25 mmol L⁻¹ ve O₂ başlangıç derişimleri 16,41 ile 13,55 mmol L⁻¹ değerlerindedir.

Reaktörde kalma süresi 450°C ve 500°C'de yapılan deneylerde 8-16 s aralığında değerler almıştır. TOK dönüşüm oranları 450°C'de yapılan deneylerde 0,9495-0,9590 arasında, 500°C'de yapılan deneylerde ise 0,9643-0,9811 aralıklarında değerler almıştır. TOK dönüşüm oranlarının iki farklı sıcaklıkta, değişen reaktörde kalma süreleriyle aldığı değerleri gösteren grafik Şekil 4.24 ile verilmiştir. Şekilde koyu renkli noktalar 450°C'deki, açık renkli noktalar ise 500°C'deki deney sonuçlarını simgelemektedir. 450°C izoterminde, zamanın ilerleyişiyle her veri noktasında TOK dönüşümünün de artmaya devam ettiği, 500°C izoterminde ise sıcaklığın görece yüksek değerinden dolayı yüksek dönüşüm oranlarına 400°C'dekine oranla

daha erken ulaşıldığı ve dönüşüm oranlarındaki artışın yavaşlama eğilimine girdiği gözlenmektedir. Bu durumun, yüksek dönüşüm oranından dolayı reaktör ortamındaki TOK derişiminin azalmasına bağlı olarak tepkime hızının da azalması şeklinde yorumlanması mümkündür.



Şekil 4.24 Tekstil atık suyunun 450°C ve 500°C'de süperkritik su ortamındaki oksidasyonunda tepkime süresinin etkisi

4.3.3 Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonunun kinetik incelemesi

Tekstil boyahane atık suyunun ısıl bozunma ve oksidasyon deneylerinde karbonizasyondan kaynaklanan katı madde oluşumu gözlenmemiştir. Elde edilen deney sonuçlarının netliğinden dolayı ısıl bozunma hız ifadesinde bulunan parametre değerleri Bölüm 4.3.3.1'de yüksek bir hassasiyetle belirlenmiş, elde edilen ifade oksidasyon deney sonuçlarının regresyonunda kullanılarak; reaktör tasarımında kullanılması önerilen birleşik hız ifadesi Bölüm 4.3.3.2'de sunulmuştur.

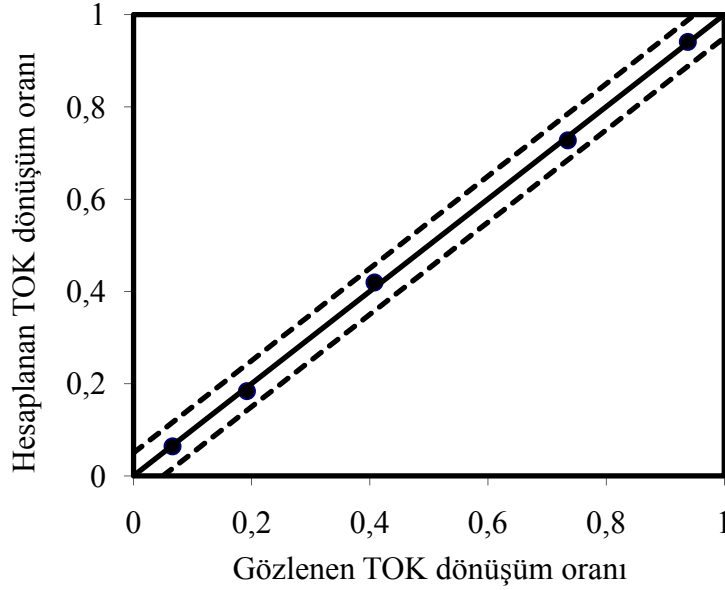
4.3.3.1 Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunmasının hız ifadesi

Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunma deney sonuçlarının regresyon analizi sonucunda elde edilen parametre değerlerinin (3.33) ile verilen birinci dereceden hız ifadesine uygulanmış hali (4.9)'da verilmektedir.

$$-\frac{d[\text{TOK}]}{dt} = 1,59 (\pm 0,5) \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{104,12 (\pm 2,6) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}} \cdot [\text{TOK}] \quad (4.9)$$

Isıl bozunma deneylerinde ve (4.6)'dan hesaplanarak elde edilen TOK dönüşüm oranlarını kıyaslamalı olarak gösteren grafik Şekil 4.25 ile verilmiştir. Grafikte düz çizgi ideal

sonuçların vereceği noktaların eksenini, kesikli çizgiler ise ideal sonuçlardan %5'lik sapmayı temsil etmektedir. Kıyaslama sonucunda, hesaplamayla bulunan değerlerin deney verileriyle hassas bir uyum içinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.25 C.I. Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunmasında deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi

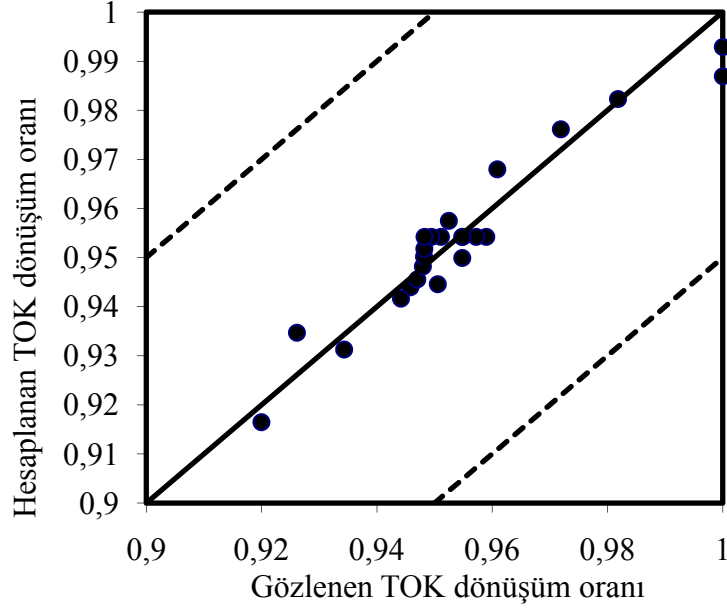
4.3.3.2 Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunun hız ifadesi

Süperkritik su oksidasyonu ile organik içeriğin giderilmesi ısıl bozunma ve oksidasyon tepkimelerinin eş zamanlı gerçekleşmesi yoluyla olmaktadır. İki olayın etkilerinin bir arada değerlendirilmesi amacıyla (4.9)'da bulunan ısıl bozunma teriminin (3.47)'de yerine konması ve bütün deney verileri göz önünde bulundurularak tekrarlanan regresyon analizi sonucunda elde edilen parametre değerleri ile (4.10) ile verilen süperkritik su oksidasyonu hız ifadesi elde edilmiştir.

$$-\frac{d[\text{TOK}]}{dt} = 1,59 (\pm 0,5) \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{104,12 (\pm 2,6) \text{ J mmol}^{-1}}{RT}} \cdot [\text{TOK}] + 5,181 (\pm 1,3) \text{ L}^{0,244} \text{ mmol}^{-0,244} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{18,194 (\pm 1,09) \text{ J mmol}^{-1}}{RT}} \cdot [\text{TOK}]^{1,169 (\pm 0,3)} \cdot [\text{O}_2]^{0,075 (\pm 0,04)} \quad (4.10)$$

Deney sonuçları ile, (4.10) ile verilen model denkleminde elde edilen hesaplama sonuçlarının kıyaslandığı grafik, Şekil 4.26 ile verilmektedir. Grafikte düz çizgi ideal sonuçların vereceği noktaların eksenini, kesikli çizgiler ise ideal sonuçlardan %5'lik sapmayı temsil etmektedir. Modele dayalı hesaplama sonuçları deney sonuçlarıyla kıyaslandığında,

model denkleminin ve bulunan parametre değerlerinin gerçek sonuçları bütün veri noktaları için $\pm 0,05$ 'lik güven aralığının içerisinde kalan çok yüksek hassasiyetle temsil ettiği görülmektedir.



Şekil 4.26 Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonunda deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi

4.4 Peynir altı suyu ile yapılan deneyler

Bu kısımda peynir altı suyunun (PAS) süperkritik su ortamında oksidasyonu ve hidrotermal bozunması üzerinde sıcaklık, kirletici derişimi, oksijen derişimi, tepkime süresi ve basınç parametrelerinin etkilerini incelemek amacıyla 32 deney, sürekli akışlı boru tipi reaktörde gerçekleştirilmiştir.

400 ile 650°C arasında değişen reaktör sıcaklıklarında ve 100-300 bar arasında değişen sistem basınçlarında yapılan deneylerde, atıksudaki toplam organik karbon (TOK) giriş derişimleri laboratuvar ve reaktör koşullarında sırasıyla 46,67-233,33 mmol/L ve 2,13-75,75 mmol/L arasında olup, oksijen kaynağı olarak hidrojen peroksit çözeltisi kullanılmıştır. Girişteki oksijen derişimleri laboratuvar ve reaktör koşullarında sırasıyla 73,9-369,5 mmol/L ve 3,37-24,00 mmol/L arasında değişen değerler almıştır. 6,60 ile 20,58 saniye arasında değişen reaktörde kalma sürelerinde gerçekleşen bu 32 deneyin 26'sı oksijenli ortamda yapılmış olup, bu 26 deneyin 24'ünde %39,11-595,53 arasında değişen oksijen fazlası kullanılmıştır. Tüm deney setinde 0,16-1,00 arasında değişen TOK dönüşüm oranları elde edilmiştir. Deney koşulları ve sonuçları, Çizelge Ek 4.1'de toplu halde verilmektedir. Peynir altı suyunun arıtma öncesindeki ham halinin ve 6 numaralı deney sonucunda elde edilen sıvı ürünün

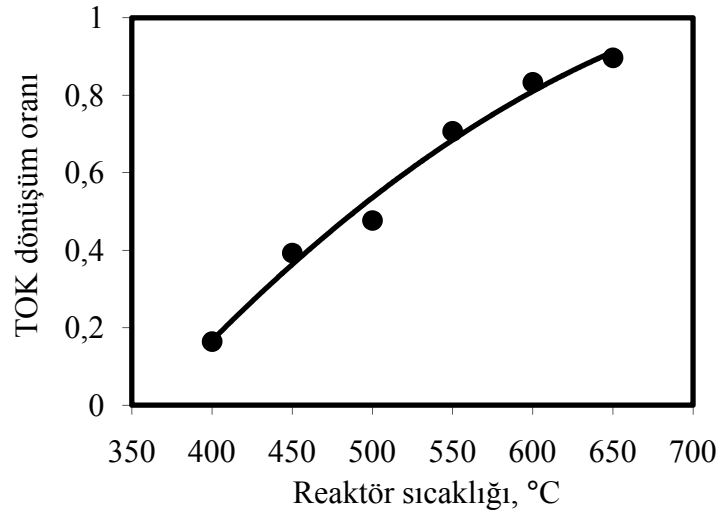
karşılaştırılabileceği bir fotoğraf Şekil 4.27’de görülmektedir. Arıtma öncesi numunenin görsel özellikleri büyük ölçüde opaklık ve sarımsı renk olarak dikkat çekerken, arıtım sonrasında elde edilen sıvı ürün saydam ve renksizdir.



Şekil 4.27 Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtma öncesi (solda) ve sonrasındaki (sağda) görünümü

4.4.1 Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunması

Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunması üzerinde sıcaklığın etkisini izlemek amacıyla, reaktörde kalma süresinin 16,01 saniye ve sistem basıncının 250 ± 10 bar değerlerinde sabit tutulduğu 6 deney yapılmıştır. Deneylerde reaktör sıcaklığı $400-650^\circ\text{C}$ arasında değerler almıştır.



Şekil 4.28 Peynir altı suyunun süperkritik su ortamındaki ısıl bozunma tepkimesinde sıcaklığın etkisi

Besleme deposu koşullarındaki KOİ ve TOK derişimleri sırasıyla $318,75$ ve $233,33 \text{ mmol L}^{-1}$

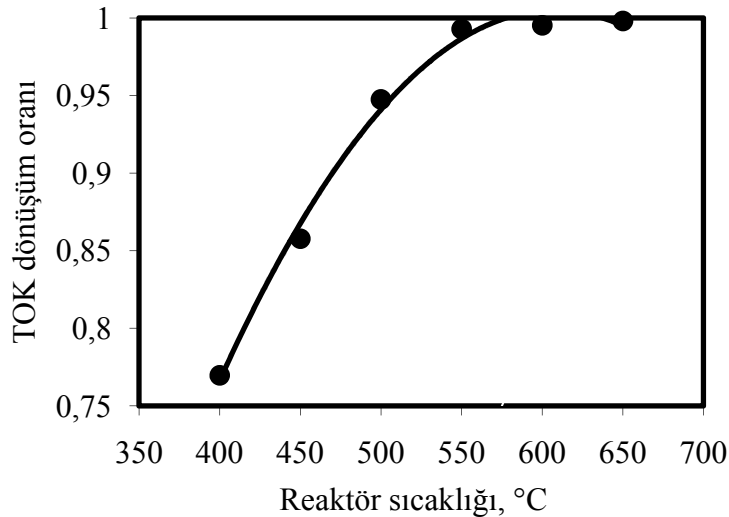
olup, reaktör koşullarındaki TOK başlangıç derişimleri 30,39-75,75 mmol L⁻¹ arasında değerler almıştır. Sıvı ürünün analiz sonuçlarına göre 0,1643-0,8968 arasında değişen TOK dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır. Reaktör sıcaklığına bağlı TOK dönüşüm oranlarını gösteren grafik, Şekil 4.28 ile verilmiştir.

4.4.2 Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonu

Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunun sıcaklık, kirletici derişimi, oksijen derişimi, reaktörde kalma süresi ve sistem basıncı parametrelerindeki değişikliklerden nasıl etkilendiğini incelemek amacıyla 26 deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde uygulanan parametre değerleri ve elde edilen sonuçlar Çizelge Ek 4.1’de toplu halde verilmiştir.

4.4.2.1 Sıcaklığın etkisi

Peynir altı suyunun süperkritik su ortamındaki oksidasyonunda sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 6 deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde basınç 250±10 bar ve reaktörde kalma süresi 7,82-7,83 s değerlerinde tutulmuştur. O₂ fazlası %85,47; besleme depo koşullarındaki KOİ, TOK ve H₂O₂ derişimleri sırasıyla 318,75, 233,33 ve 295,6 mmol L⁻¹ değerlerinde tutulmuştur. Sıcaklığın etkisiyle yoğunluk değerlerindeki değişiklikler dolayısıyla reaktör koşullarındaki TOK ve O₂ başlangıç derişimleri sırasıyla 7,60-18,95 ve 9,64-24,00 mmol L⁻¹ değerleri arasında değişiklik göstermiştir. Deney sonuçları Şekil 4.29 ile verilmiştir. Grafikteki noktalar deney verilerini, kesintisiz eğri ise polinomik eğilim çizgisini göstermektedir.



Şekil 4.29 Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkimesinde sıcaklığın etkisi

Sıvı ürünün TOK analizine dayalı olarak 0,7697-0,9981 arasında değişen kirletici dönüşüm oranları gözlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte elde edilen dönüşüm oranı değerleri de

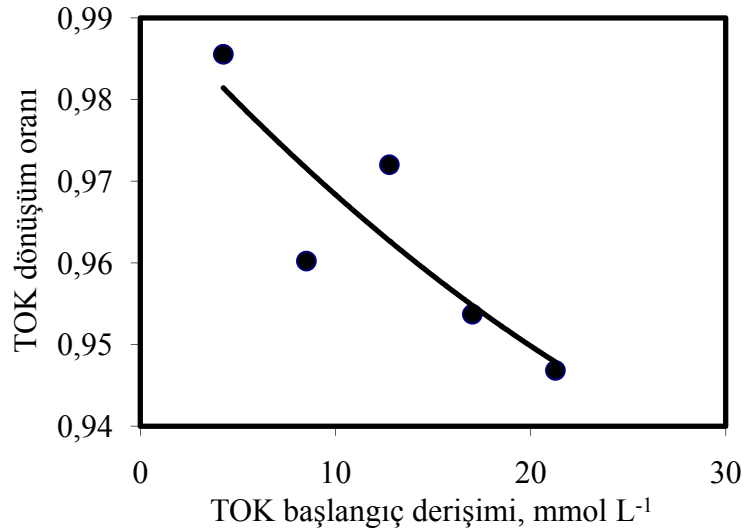
yükselmiş olup, en yüksek dönüşüm oranına (0,998) 650°C’de ulaşılmıştır.

4.4.2.2 Kirletici derişiminin etkisi

Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunda atıksudaki kirletici başlangıç derişiminin TOK dönüşüm oranı üzerindeki etkisini izlemek amacıyla beş deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde sıcaklık 500°C, basınç 250±10 bar, reaktör koşullarındaki oksijen başlangıç derişimi 10,11 mmol L⁻¹ ve reaktörde kalma süresi 7,82 s değerlerinde sabit tutulmuştur.

Besleme deposu koşullarındaki KOİ ve TOK derişimleri ile reaktör koşullarındaki TOK başlangıç derişimleri sırasıyla 63,75-318,75; 46,67-233,33 ve 2,13-10,64 mmol L⁻¹ arasında değişen değerler almıştır. Değişen kirletici derişimlerine karşılık oksijen derişimlerinin sabit tutulmasından dolayı, stokiyometrik oksijen fazlası %39,11-595,53 arasında değişen değerlere karşılık gelmiştir. Deney sonuçlarının grafik gösterimi Şekil 4.30 ile verilmiştir.

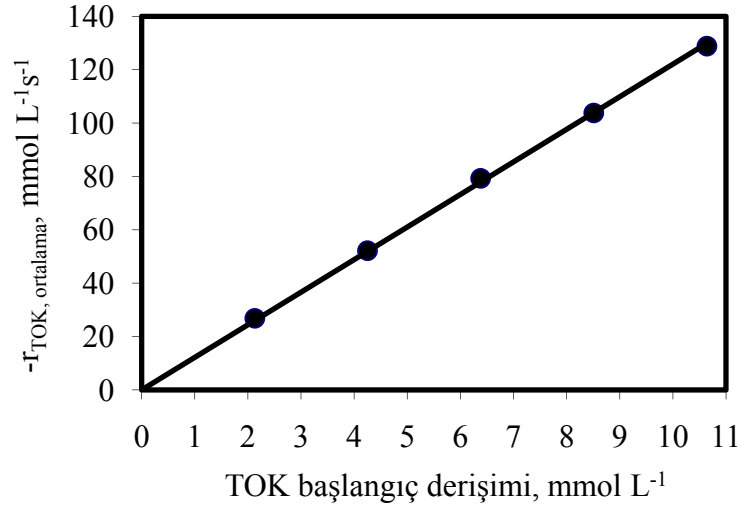
Grafikteki noktalar deney verilerini, kesintisiz eğri ise polinomik eğilim çizgisini göstermektedir. Kirletici başlangıç derişimi değerlerindeki değişimle birlikte ulaşılan TOK dönüşüm oranları değişse de, bu değişim 0,947-0,986 gibi çok dar bir aralığa karşılık gelmektedir. Bu durum, süperkritik su oksidasyonu genel hız ifadesinin TOK derişimi cinsinden birinci mertebeye yakın olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.30 Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkimesinde kirletici derişiminin etkisi

Kirletici derişimlerinin tepkime hızı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla Eşitlik 4.6 kullanılarak her bir deney noktası için hesaplanan ortalama tepkime hızlarının TOK başlangıç derişimlerine karşı çizilmiş grafiği, Şekil 4.31 ile verilmiştir. Grafik incelendiğinde bütün veri

noktalarının, orijinden geçen doğrusal eğilim çizgisini takip ettiği; tepkime hızının madde derişimi ile doğru orantılı olduğu TOK derişimi cinsinden birinci mertebe civarı tepkime hız ifadesini destekleyeceği görülmektedir.



Şekil 4.31 Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonunda kirletici derişimlerinin TOK giderim hızı üzerindeki etkisi

4.4.2.3 Oksijen derişiminin etkisi

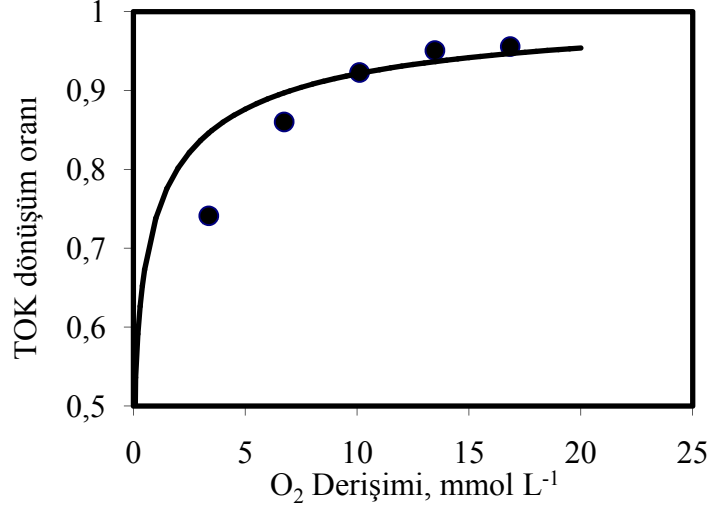
Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunda oksijen derişiminin etkisini izlemek amacıyla çeşitli O₂ başlangıç derişimlerinde beş ayrı deney yapılmıştır.

Reaktör sıcaklığı 500°C, reaktörde kalma süresi 7,82 s ve sistem basıncı 250±10 bar değerlerinde sabit tutulmuştur. Besleme deposu koşullarında KOİ ve TOK derişimleri sırasıyla 318,75 ve 233,33 mmol L⁻¹, reaktör koşullarındaki TOK başlangıç derişimi ise 10,64 mmol L⁻¹'de sabit tutulmuştur.

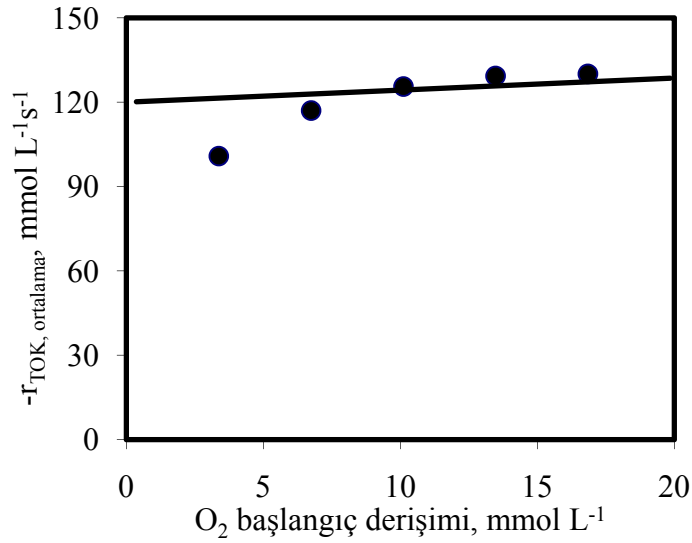
Besleme deposu koşullarındaki H₂O₂ ve reaktör koşullarındaki O₂ başlangıç derişimi sırasıyla 73,9-369,5 mmol L⁻¹ ve 3,37-16,84 mmol L⁻¹ aralıklarında, dolayısıyla stokiyometrik O₂ fazlası -53,73 ile 131,84 arasında değişen değerler almıştır.

Tepkime ortamındaki oksijen derişiminin, peynir altı suyundan TOK giderimi üzerindeki etkisini gösteren grafik Şekil 4.32 ile verilmiştir. Grafikteki noktalar deney sonuçlarını, kesintisiz eğri ise model denkleminin (4.12)'ye göre hesaplanan dönüşüm oranlarına işaret etmektedir. Ulaşılan TOK dönüşüm oranları 74,12-95,54 arasında olup, oksijen derişiminin artması TOK giderimini olumlu etkilemiştir. Oksidan derişiminin peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkime hızları üzerindeki etkisini izlemek amacıyla çizilen grafik Şekil 4.33 ile verilmiştir. Grafiğin son iki veri noktası, oksijen fazlasının %85 ve

yukarıdaki değerlerinde tepkime hızının oksidan derişiminden bağımsız olduğunu göstermektedir. Bu durum, peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkime hız ifadesinin oksidan derişimi cinsinden sıfıra yakın bir merteye alacağı yaklaşımını desteklemektedir.



Şekil 4.32 Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkimesinde oksidan derişiminin etkisi



Şekil 4.33 Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkime hızları üzerinde oksijen başlangıç derişimlerinin etkisi

Serinin ilk iki deneyinde oksijen derişimi teorik ihtiyacın altında değerlere sahipken, takip eden son üç deneyinde teorik ihtiyacın yalnızca bir miktar (%39,11, %85,47 ve %131,84 fazla O₂) üzerine çıkmıştır. Bu deney serisinde oksijenin derişiminin giderim üzerindeki olumlu etkisi gözlenirken, peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu genel hız ifadesinin oksijen

derişimi cinsinden sıfıra yakın ve Bölüm 4.4.3.2’de saptandığı gibi pozitif bir mertebeye (0,4) sahip olduğu bulgusunu desteklemektedir.

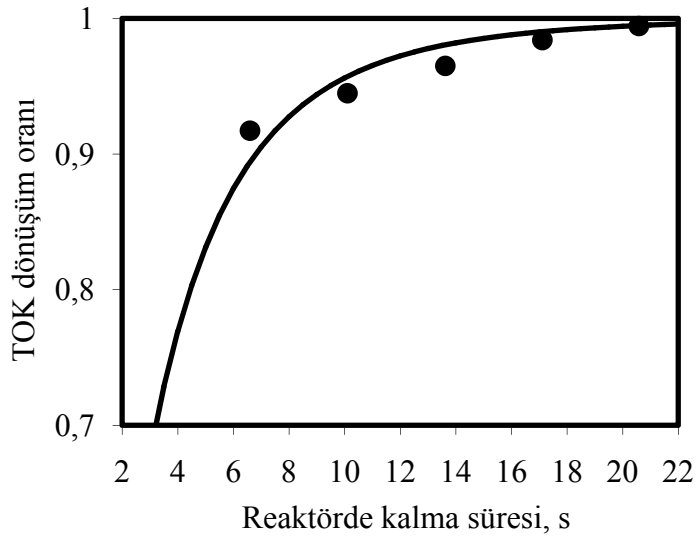
4.4.2.4 Tepkime süresinin etkisi

Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunda reaktörde kalma süresinin etkisini izlemek amacıyla beş deney gerçekleştirilmiştir.

Deneyleerde reaktörde kalma süresi 6,60-20,58 s arasında değişik değerlerde tutulmuştur.

Reaktör sıcaklığı 500°C ve basınç 250±10 bar’da tutulmuştur. Besleme depo koşullarındaki KOİ, TOK ve H₂O₂ derişimleri sırasıyla 318,75, 233,33 ve 221,7 mmol L⁻¹ olup; reaktör koşullarındaki TOK ve O₂ başlangıç derişimleri sırasıyla 10,64 ve 10,11 mmol L⁻¹ değerlerini almıştır.

Sıvı ürün akımının analiz sonuçlarına göre, 0,9173 ile 0,9944 arasında değişen TOK dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır. Deney sonuçları Şekil 4.34 ile verilmiştir. Grafikteki noktalar gözlenen deney sonuçlarını, kesintisiz eğri ise model denkleminin (4.12)’ye göre hesaplanan sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.34 Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkimesinde reaktörde kalma süresinin etkisi

TOK dönüşüm oranları, tepkime ilerledikçe artmaktadır. Reaktörde sadece 6,60 s kalma süresi ile elde edilen TOK dönüşüm oranı 0,917’dir. Süperkritik su oksidasyonunun peynir altı suyu arıtımında çok hızlı bir proses olduğu söylenebilir. Elde edilen sıvı ürün renksiz ve saydamdır. 20,58 s kalma süresi ile yapılan deneyde elde edilen TOK dönüşüm oranı ise 0,994 değerinde olmuştur. Bu koşullarda yapılan arıtım, sözkonusu kalma süresinde pratikçe

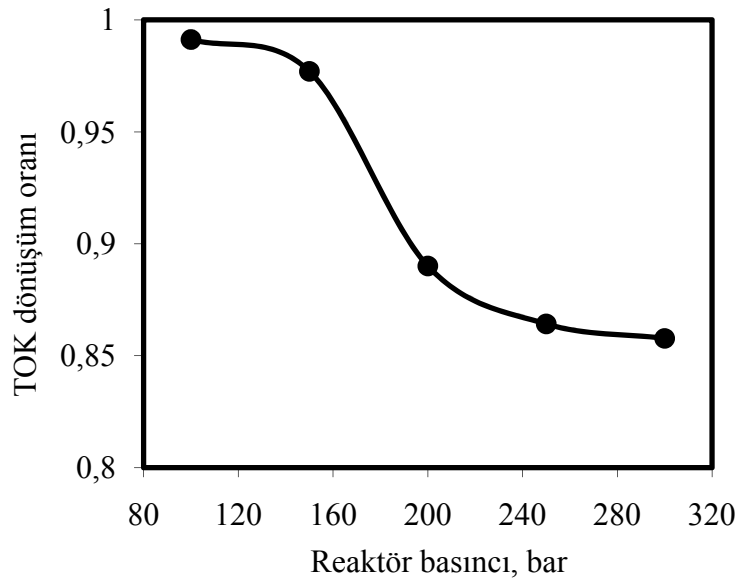
tamamlanmış kabul edilebilir.

4.4.2.5 Basıncın etkisi

Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonu üzerinde basıncın etkisini incelemek üzere beş deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde sistem basıncı 100-300 bar arasında değişen değerlerde tutulmuştur.

Sistem sıcaklığı 450°C, reaktörde kalma süresi ise 7,83 s'dir. Besleme deposu koşullarındaki KOİ, TOK ve H₂O₂ derişimleri sırasıyla 318,75, 233,33 ve 221,7 mmol L⁻¹; reaktör koşullarında TOK ve O₂ başlangıç derişimleri sırasıyla 3,99 ve 3,79; stokiyometrik oksijen fazlası ise %39,11'dir.

Sıvı ürünün analizine göre elde edilen TOK dönüşüm oranları 0,8578 ile 0,9912 arasında değişen değerler almıştır. TOK dönüşüm oranının basınçla değişimini gösteren grafik Şekil 4.35 ile verilmiştir.



Şekil 4.35 Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu tepkimesinde basıncın etkisi

Sistem basıncındaki artışın TOK dönüşüm oranı üzerinde bir miktar olumsuz etkisi olduğu grafikte görülmektedir. Bu durumun açıklaması Bölüm 2.4.1.5'te yapılmıştır.

4.4.3 Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonunun kinetik incelemesi

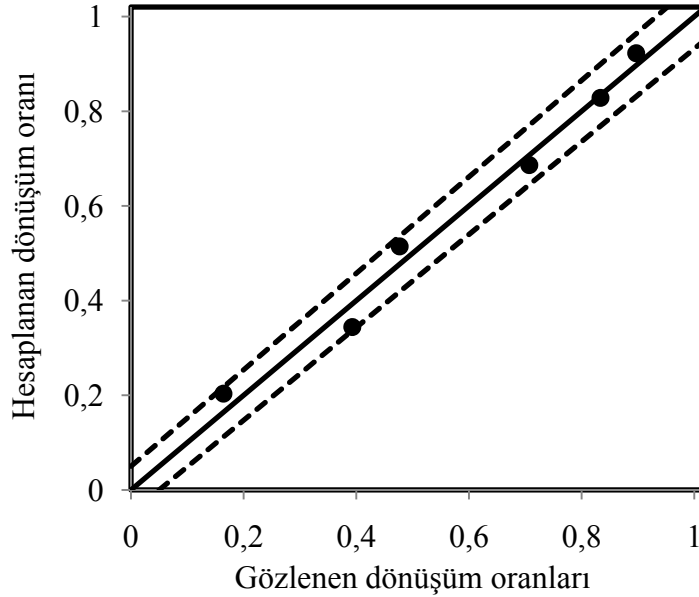
4.4.3.1 Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunmasının hız ifadesi

Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında gerçekleştirilen ısıl bozunma tepkimelerindeki deney koşulları ve elde edilen sonuçların birinci dereceden ısıl bozunma hız ifadesine göre

regresyon analizi sonucunda ortaya çıkan parametre değerleri yerine konduğunda, hız ifadesi (4.11) ile verilen şekli alır:

$$-\frac{d[\text{TOK}]}{dt} = 107,72 (\pm 4,1) \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{50,022 (\pm 1,7) \text{ J mmol}^{-1}}{RT}} \cdot [\text{TOK}] \quad (4.11)$$

Eşitlik 4.8 olarak elde edilen hız ifadesinden hesaplanan ve hidroliz deneylerinin sonucunda elde edilen TOK dönüşüm oranlarını kıyaslamalı gösteren grafik Şekil 4.36 ile verilmiştir. Grafikte düz çizgi ideal sonuçların vereceği noktaların eksenini, kesikli çizgiler ise ideal sonuçlardan %5'lik sapmayı temsil etmektedir. Modele dayalı hesaplama sonuçları deney sonuçlarıyla kıyaslandığında, model denkleminin ve bulunan parametre değerlerinin gerçek sonuçları bütün veri noktaları için $\pm 0,05$ 'lik güven aralığı içerisinde ve yüksek hassasiyetle temsil ettiği görülmektedir.



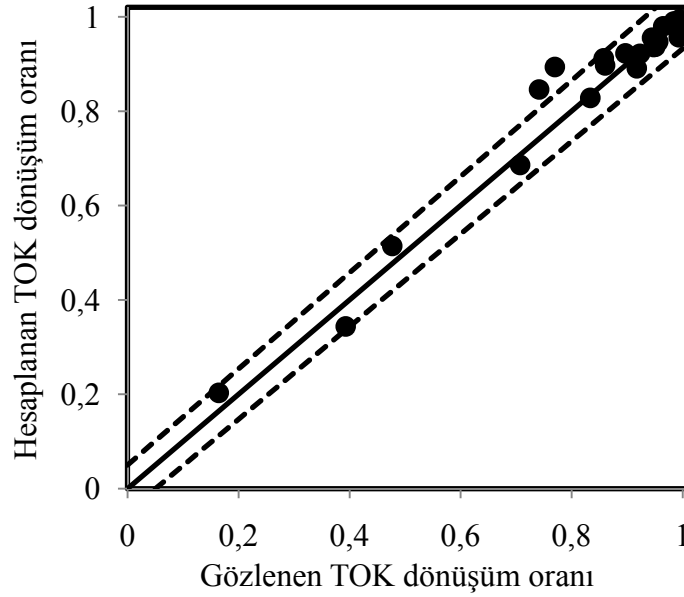
Şekil 4.36 Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında ısıl bozunmasında deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi

4.4.3.2 Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında oksidasyonunun hız ifadesi

Peynir altı suyunun süperkritik su ortamında gerçekleştirilen oksidasyon tepkimelerindeki deney koşulları ve elde edilen sonuçların hız ifadesine göre regresyon analizi sonucunda ortaya çıkan parametre değerleri, ısıl bozunmanın hız ifadesi (4.11) olarak verilen terimle birleştirilerek, süperkritik su oksidasyon kinetiğinde beklenen genel hız ifadesi olarak verilmiş olan (3.47)'de yerine konduğunda, peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonu hız ifadesi (4.12) ile verilen şekli alır. Deney sonuçları ile, (4.12) ile verilen model denkleminde elde edilen hesaplama sonuçlarının kıyaslandığı grafik, Şekil 4.37 ile verilmektedir. Grafikte düz

çizgi ideal sonuçların vereceği noktaların eksenini, kesikli çizgiler ise ideal sonuçlardan %5'lik sapmayı temsil etmektedir. Modele dayalı hesaplama sonuçları deney sonuçlarıyla kıyaslandığında, model denkleminin ve bulunan parametre değerlerinin gerçek sonuçları neredeyse bütün veri noktaları için $\pm 0,05$ 'lik hassasiyetle temsil ettiği görülmektedir.

$$-\frac{d[\text{TOK}]}{dt} = 107,72 (\pm 4,1) \text{s}^{-1} \cdot e^{-\frac{50,022 (\pm 1,7) \text{J mmol}^{-1}}{RT}} \cdot [\text{TOK}] + 1,86 (\pm 0,5) \text{L}^{0,6} \text{mmol}^{-0,6} \text{s}^{-1} \cdot e^{-\frac{20,337 (\pm 0,9) \text{J mmol}^{-1}}{RT}} \cdot [\text{TOK}]^{1,2 (\pm 0,4)} \cdot [\text{O}_2]^{0,4 (\pm 0,1)} \quad (4.12)$$



Şekil 4.37 Peynir altı suyunun süperkritik su oksidasyonunda deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi

4.5 Pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) ile yapılan deneyler

Bir ticari pestisit örneğinin (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) süperkritik su ortamında oksidasyonu ve hidrotermal bozunması üzerinde sıcaklık, kirletici derişimi, oksijen derişimi, tepkime süresi ve basınç parametrelerinin etkilerini incelemek amacıyla 30 deney gerçekleştirilmiştir.

400 ile 650°C arasında değişen reaktör sıcaklıklarında ve 100 ile 300 bar arasında değişen sistem basıncıyla yapılan deneylerde, atık sudaki toplam organik karbon (TOK) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) başlangıç derişimleri laboratuvar koşullarında sırasıyla 4,56-45,59 mmol L⁻¹ ve 6,41-64,06 mmol L⁻¹ aralıklarında olup, oksijen kaynağı olarak laboratuvar koşullarındaki başlangıç derişimi 73,90-369,50 mmol L⁻¹ arasında değişen hidrojen peroksit çözeltileri kullanılmıştır. Reaktör koşullarındaki TOK ve O₂ başlangıç derişimleri sırasıyla

0,33-5,04 ve 0-24,00 mmol L⁻¹ aralıklarındadır. 6,15 ile 20,58 saniye arasında değişen reaktörde kalma süreleriyle yapılan bu deneylerde TOK içeriği % 70-100 arasındaki oranlarda giderilmiştir.

Deneyler sürekli akışlı borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. 25 oksidasyon deneyinin tamamında %15,36 ile %2207,12 arasında değişen oksijen fazlası uygulanmıştır. Deney koşulları ve sonuçları, Çizelge Ek 5.1'de toplu halde verilmiştir. Pestisit emülsiyonunun arıtma öncesindeki halini ve Çizelge Ek 5.1'deki 5 numaralı deneyin sıvı ürününü kıyaslamalı olarak gösteren fotoğraf, Şekil 4.38 ile verilmiştir.



Şekil 4.38 o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat emülsiyonunun SCWO öncesi (solda) ve sonrasındaki (sağda) görünümü

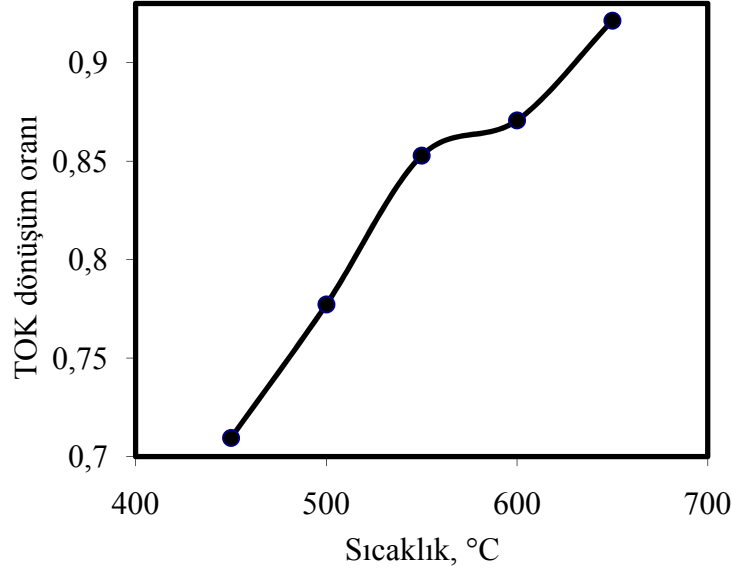
4.5.1 Pestisitün süperkritik su ortamında ısıl bozunması

o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfatın süperkritik su ortamında ısıl bozunması üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla oksijensiz ortamda beş deney yapılmıştır. Deneyler 450-650°C arasında değişen reaktör sıcaklıklarında ve 250±10 bar basınçta gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde ulaşılan TOK dönüşüm oranları 0,71 ile 0,92 arasındadır. Bu sonuç, reaktör sıcaklığının ısıl bozunma üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Atıksudaki organik bileşenlerin okside olma şansı bulamamaları dolayısıyla, daha küçük organik moleküllere parçalanarak, reaktör çıkışında sistemi gaz fazda terk ettikleri düşünülmektedir.

Çeşitli sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen TOK dönüşüm oranlarını gösteren grafik Şekil 4.39 ile verilmiştir. Pestisit numunesinin oksijensiz süperkritik su ortamındaki ısıl

bozunma tepkimelerinin ortam sıcaklığındaki artışlarla uyumlu olarak artan dönüşüm oranlarına ulaştığı görülmüştür. 550°C ve daha yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerde tam dönüşüm elde edilmiş olup, bu amaçla kullanılacak bir prosesin buradaki deney koşullarıyla (sistem basıncı, başlangıç derişimleri, reaktörde kalma süresi) 500-550°C aralığında çalıştırılmasının yeterli olacağı anlaşılmıştır. Tam dönüşüme ulaşılan deneylerde katı ürün içeren bir çökelti veya süspansiyon elde edilmemiş olmasından dolayı, atık sudaki organik içeriğin tümünün gazlaştığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.39 o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su ortamında hidrolizinde sıcaklığın etkisi

4.5.2 Pestisitın süperkritik su ortamında oksidasyonu

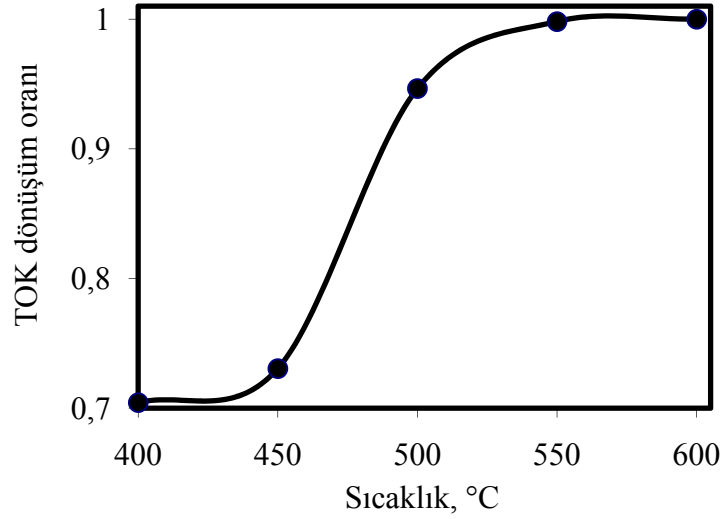
o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su oksidasyonu üzerinde sıcaklık, kirletici derişimi, basınç, oksijen derişimi ve kalma süresi parametrelerinin etkilerinin incelenmesi amacıyla 25 deney gerçekleştirilmiştir.

6,15 ile 20,58 saniye arasında çeşitli değerler alan reaktörde kalma süreleriyle gerçekleştirilen bu deneylerde sıcaklıklar 400-600°C arasında değişmiş; 100-300 bar arasında değişen basınçlarda gerçekleştirilen beş deney hariç, sistem basıncı 250±10 bar'da sabit tutulmuştur. Besleme deposu koşullarında KOİ, TOK ve H₂O₂ derişimleri sırasıyla 6,41-32,03, 4,56-22,80 ve 73,90-369,50 mmol L⁻¹ aralıklarında olup, reaktör koşullarındaki TOK ve O₂ başlangıç derişimleri sırasıyla 0,33-2,64 ve 3,37-24,00 mmol L⁻¹ aralıklarında değişmiştir. 0,70-1,00 arasında değişen TOK dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır.

4.5.2.1 Sıcaklığın etkisi

o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su ortamında oksidasyon tepkimelerinde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 400-600°C arasında değişen reaktör sıcaklıkları ile beş deney gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde reaktörde kalma süresi 7,82-7,83 s; besleme depo koşullarında KOİ, TOK ve H₂O₂ derişimleri sırasıyla 6,41, 4,56 ve 147,80 mmol L⁻¹; stokiyometrik oksijen fazlası ise %2207,12 değerinde sabit tutulmuştur. Reaktör koşullarındaki TOK ve O₂ başlangıç derişimleri sırasıyla 0,33-0,74 ve 10,55-24,00 mmol L⁻¹ değerleri arasında değişmiştir. 0,70-1,00 arasında değişen TOK dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır. Çeşitli sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen TOK dönüşüm oranları Şekil 4.40 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.40 o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su oksidasyonunda sıcaklığın etkisi

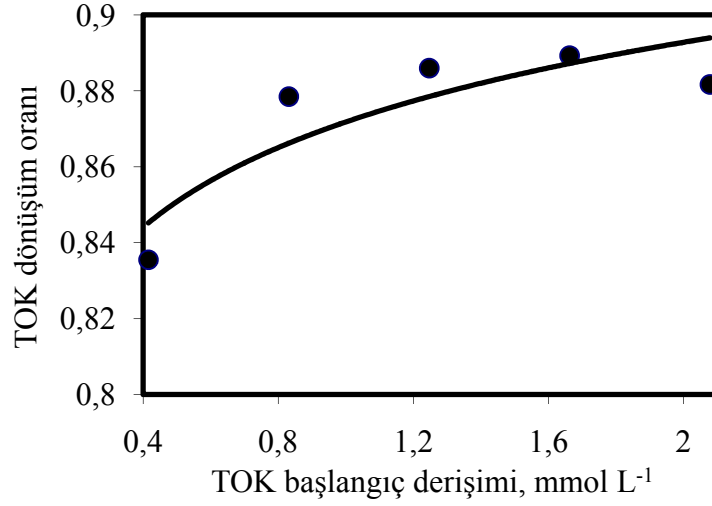
4.5.2.2 Kirletici derişiminin etkisi

o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su ortamındaki oksidasyonunda atık sudaki organik maddelerden kaynaklanan TOK derişiminin etkisini izlemek için beş deney gerçekleştirilmiştir.

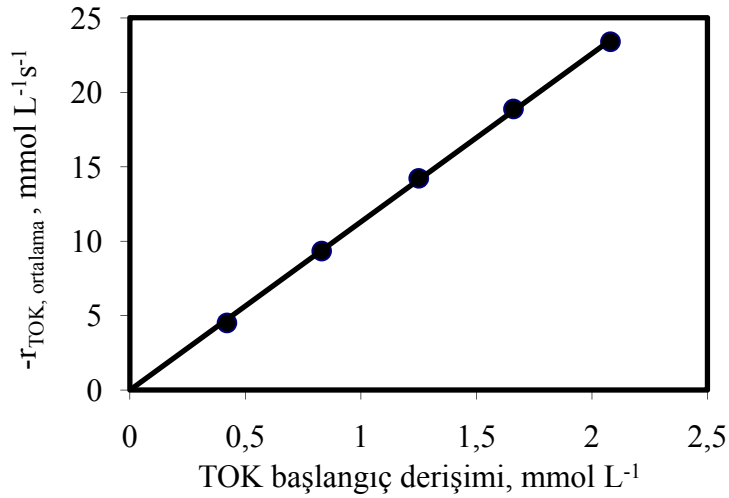
Deneyler 250±10 bar basınç, 500°C reaktör sıcaklığı, 7,82 s reaktörde kalma süresiyle gerçekleştirilmiştir. Karışma sonrasında laboratuvar koşullarındaki H₂O₂ derişimi ve reaktör koşullarındaki O₂ başlangıç derişimi değerleri sırasıyla 221,70 ve 10,11 mmol L⁻¹'de sabit tutulmuştur.

Karışma sonrası besleme deposu koşullarındaki KOİ ve TOK derişimleri ile reaktör koşullarındaki TOK başlangıç derişimi değerleri sırasıyla 6,41-32,03, 4,56-22,80 ve 0,42-2,08

mmol L⁻¹ aralıklarında değiştirilmiştir. Stokiyometrik oksijen fazlası %246,07-1630,34 arasında değişen çeşitli değerler almıştır. Elde edilen TOK dönüşüm oranları 0,84-0,89 değerleri arasında değişmiştir. TOK dönüşüm oranının TOK başlangıç derişimi ile değişimini gösteren grafik Şekil 4.41 ile verilmiştir.



Şekil 4.41 o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su ortamında oksidasyonunda kirleticinin başlangıç derişiminin etkisi



Şekil 4.42 o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su oksidasyonunda kirletici derişimlerinin TOK giderim hızı üzerindeki etkisi

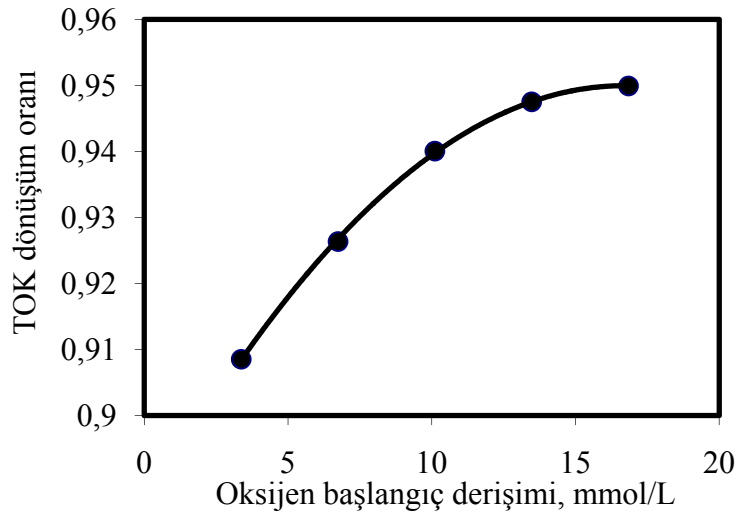
Kirletici derişimlerinin tepkime hızı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla (4.6) kullanılarak her bir deney noktası için hesaplanan ortalama tepkime hızlarının TOK başlangıç derişimlerine karşı çizilmiş grafiği, Şekil 4.42 ile verilmiştir. Grafikte görülen bütün veri noktalarının, orijinden geçen doğrusal eğilim çizgisini takip ettiği; tepkime hızının madde derişimi ile doğru orantılı olduğu, TOK derişimi cinsinden birinci merteye civarı hız ifadesi

beklentisinin desteklendiği görülmektedir.

4.5.2.3 Oksijen derişiminin etkisi

o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su ortamında oksidasyon tepkimesinde oksijen derişiminin rolünü incelemek amacıyla 6 deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde sistem basıncı 250 ± 10 bar, sıcaklık 500°C , reaktörde kalma süresi ise 7,82 saniye değerlerinde sabit tutulmuştur. Besleme deposu koşullarındaki KOİ ve TOK karışma sonrası derişimleri ile reaktör koşullarındaki TOK başlangıç derişimi değerleri sırasıyla 32,03, 22,80 ve $2,08 \text{ mmol L}^{-1}$ 'dir. Besleme deposu koşullarındaki H_2O_2 derişimi ve reaktör koşullarındaki O_2 başlangıç derişimi sırasıyla 73,90-369,50 ve $3,37\text{-}16,84 \text{ mmol L}^{-1}$; stokiyometrik oksijen fazlası ise %15,36-476,78 değerleri arasında değişen değerler almıştır.

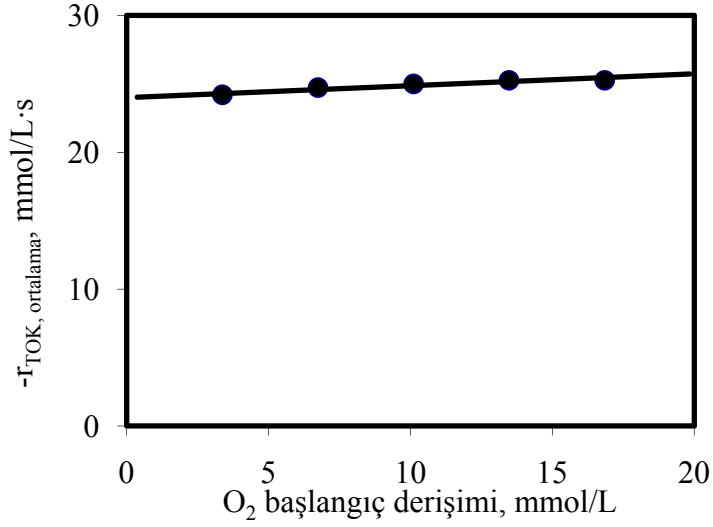
Deney sonuçlarına göre 0,91-0,95 arasında değişen TOK dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır. TOK dönüşüm oranlarının oksijen başlangıç derişimleriyle derişimini gösteren grafik Şekil 4.43 ile verilmiştir.



Şekil 4.43 o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su ortamında oksidasyonunda oksijen başlangıç derişiminin etkisi

Oksijen başlangıç derişimlerinin, o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su oksidasyonu tepkime hızları üzerindeki etkisini izlemek amacıyla çizilen grafik, Şekil 4.44 ile verilmiştir. Grafikteki ilk veri noktasında oksijen fazlası %15,36; diğer noktalarda ise %131 ve üzerinde değerlere sahiptir. İlk veri noktasından itibaren, tepkime hızlarının oksijen derişimindeki derişimlere karşı yatay bir seyir izlediği göze çarpmaktadır. Bu durum, oksijen fazlasıyla gerçekleştirilen o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat çözeltisinin süperkritik su oksidasyonu proseslerinde elde edilecek hız ifadesinin, oksijen derişiminden neredeyse

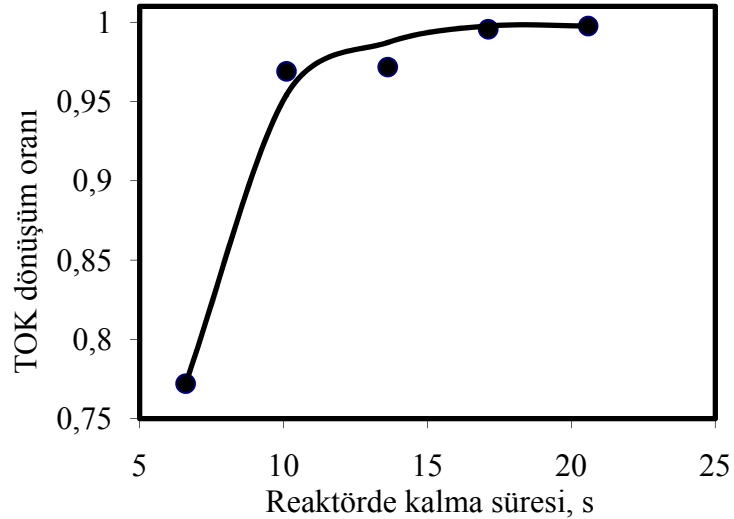
bağımsız olacağı; oksijen derişimi cinsinden sıfıra yakın bir tepkime mertebesi gözleneceği beklentisini desteklemektedir.



Şekil 4.44 o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su oksidasyonu tepkime hızları üzerinde oksijen başlangıç derişiminin etkisi

4.5.2.4 Tepkime süresinin etkisi

o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su ortamında oksidasyonunun zamanla ilerleyişini incelemek amacıyla 500°C reaktör sıcaklığında beş deney gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.45 o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su ortamında oksidasyonunda tepkime süresinin etkisi

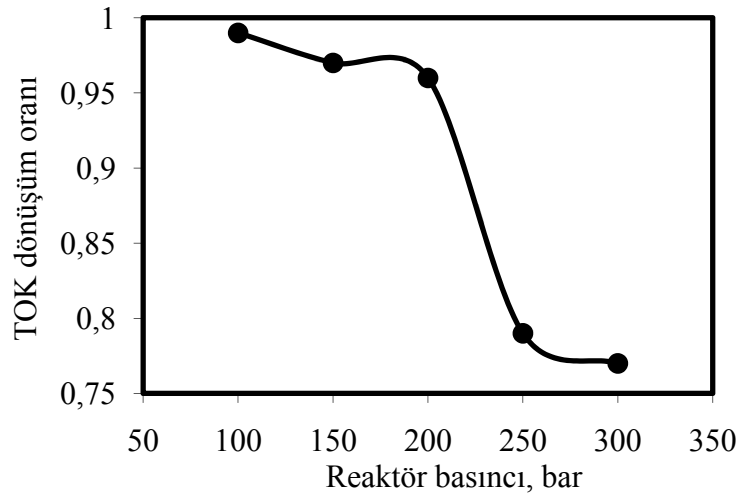
Deneylerde laboratuvar koşullarındaki karışma sonrası KOİ, TOK ve H₂O₂ derişimleri sırasıyla 32,03, 22,80 ve 110,85 mmol L⁻¹ değerlerindedir. Stokiyometrik oksijen fazlası %246,07'dir.

Reaktör koşullarındaki TOK başlangıç derişimi $2,08 \text{ mmol L}^{-1}$ ve O_2 başlangıç derişimi $10,11 \text{ mmol L}^{-1}$ değerlerindedir. Reaktörde kalma süresi $6,60\text{-}20,58 \text{ s}$ aralığında olup, elde edilen TOK dönüşüm oranları $0,77\text{-}1,00$ arasında değerler almıştır. TOK dönüşüm oranlarının, değişen reaktörde kalma sürelerinde aldığı değerleri gösteren grafik Şekil 4.45 ile verilmiştir.

Deney koşullarında yaklaşık 10 s içinde artıma verimi %95'in üzerinde değerlere ulaşmış, 18 s reaktörde kalma süresi itibariyle tam dönüşüm elde edildiği söylenebilir.

4.5.2.5 Basıncın etkisi

o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su oksidasyonunda basıncın etkisini izlemek amacıyla beş deney yapılmıştır. Deneylerde basınç $100\text{-}300 \text{ bar}$ arasında değişen değerler almış olup, böylece sistem içindeki yoğunluk basınca bağlı olarak $0,031\text{-}0,116 \text{ g cm}^{-3}$ arasında değiştirilmiştir. Reaktör sıcaklığı 500°C 'de sabit tutulmuş; reaktörde kalma süresi, reaktör koşullarındaki TOK ve oksijen başlangıç derişimleri basınca bağlı yoğunluk değişimine bağlı olarak sırasıyla $7,09\text{-}6,15 \text{ s}$; $0,71\text{-}2,64 \text{ mmol L}^{-1}$ ve $3,43\text{-}12,83 \text{ mmol L}^{-1}$ aralıklarında değişen değerler almıştır. Tepkimelerde teorik ihtiyacın %246,07 üzerinde oksijen kullanılmıştır. $0,77\text{-}0,99$ arasında değişen TOK dönüşüm oranları elde edilmiştir. Deney sonuçları Şekil 4.46 ile verilen grafikte görülmektedir. Artan sistem basıncıyla, TOK dönüşüm oranlarında azalma gözlenmiştir. Bu bulgu, Bölüm 2.4.1.5'te verilen önerme ile uyumludur.



Şekil 4.46 *o,o*-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su ortamında oksidasyonunda basıncın etkisi

Düşük basınçta gerçekleştirilen deneylerde yüksek dönüşüm oranı gözlenmekle birlikte, bu gözlemler sadece sıvı ürün analizlerine dayalı olarak yapılmıştır. Oysa düşük basınçta gerçekleştirilen bu deneylerde kömürümsü katı ürün oluşumu gözlenmiştir. Bu durum,

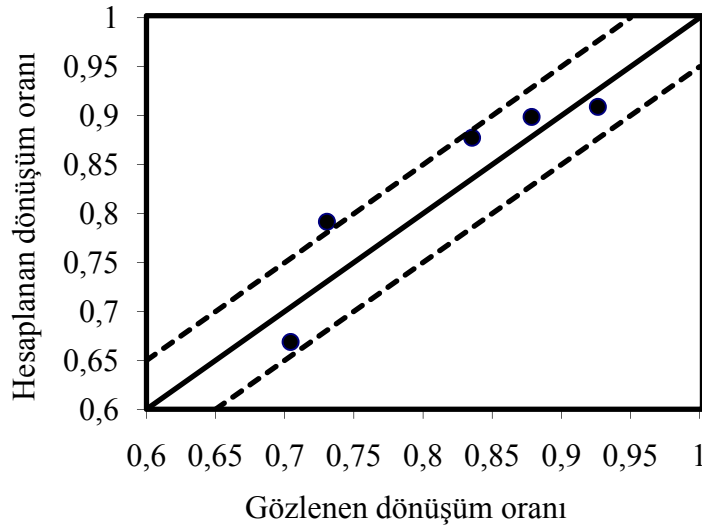
tepkime ortamının süperkritik olmamasından kaynaklanan kütle aktarım kısıtlamalarına dayalı olarak tepkimenin yarım kalması olarak yorumlanmıştır. Bu verilere dayanarak o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su oksidasyonu tepkimesinin yüksek dönüşüm oranlarıyla ve sorunsuzca işletilmesi için 250 bar'dan daha yüksek basınçlarda çalışılmasının katkısının olmayacağı görülmektedir.

4.5.3 Pestisitün süperkritik su oksidasyonunun kinetik incelemesi

4.5.3.1 Pestisitün süperkritik su ortamında ısıl bozunmasının hız ifadesi

o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat model atık suyunun süperkritik su ortamında gerçekleştirilen ısıl bozunma tepkimelerindeki deney koşulları ve elde edilen sonuçların (3.33) ile verilen birinci dereceden ısıl bozunma hız ifadesine göre (3.32) uyarınca yapılan regresyon analizi sonucunda ortaya çıkan parametre değerleri yerine konduğunda, hız ifadesi (4.13) ile verilen şekli alır:

$$-\frac{d[\text{TOK}]}{dt} = 1,954 (\pm 0,964) \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{19,425 (\pm 3,203) \text{ J mmol}^{-1}}{RT}} \cdot [\text{TOK}] \quad (4.13)$$



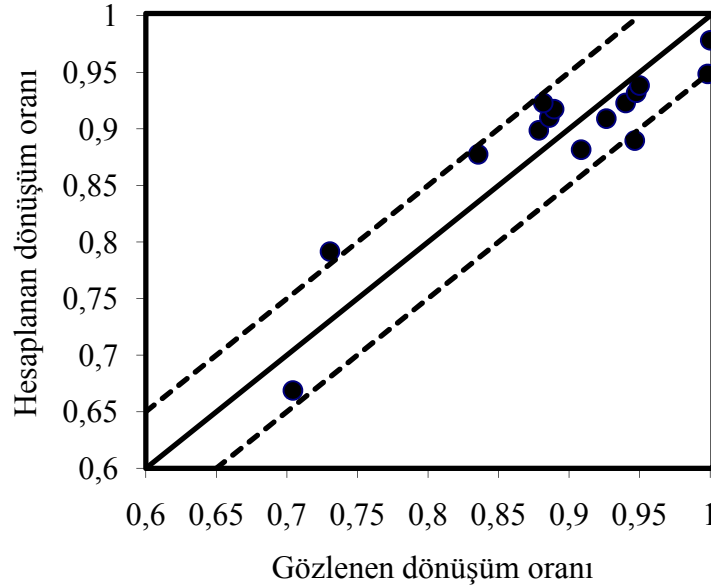
Şekil 4.47 o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su ortamında ısıl bozunmasında deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi

Isıl bozunma deney sonuçları ile, (4.13) ile verilen ısıl bozunma model denkleminde elde edilen hesaplama sonuçlarının kıyaslandığı grafik, Şekil 4.47 ile verilmektedir. Grafikte düz çizgi ideal sonuçların vereceği noktaların eksenini, kesikli çizgiler ise ideal sonuçlardan %5'lik sapmayı temsil etmektedir. Modele dayalı hesaplama sonuçları deney sonuçlarıyla kıyaslandığında, model denkleminin ve bulunan parametre değerlerinin gerçek sonuçları neredeyse bütün veri noktaları için $\pm 0,05$ 'lik hassasiyetle temsil ettiği görülmektedir.

4.5.3.2 Pestisitün süperkritik su ortamında oksidasyonunun hız ifadesi

Pestisit model atık suyunun süperkritik su ortamında gerçekleştirilen oksidasyon tepkimelerindeki deney koşulları ve elde edilen sonuçların (3.47) ile verilen hız ifadesine göre (3.45) uyarınca yapılan regresyon analizi sonucunda ortaya çıkan parametre değerleri, (4.13)'te ısı bozunma hız ifadesi olarak verilen terimle birleştirilerek, süperkritik su oksidasyon kinetiğinde beklenen genel hız ifadesi olarak verilmiş olan (3.47)'de yerine konduğunda, o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su oksidasyonu hız ifadesi (4.14) ile verilen şekli alır:

$$-\frac{d[\text{TOK}]}{dt} = 1,954 (\pm 0,964) \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{19,425 (\pm 3,203) \text{ J mmol}^{-1}}{RT}} \cdot [\text{TOK}] + 0,628 (\pm 0,12) \text{ L}^{0,35} \text{ mmol}^{-0,35} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{36,084 (\pm 5,8) \text{ J mmol}^{-1}}{RT}} \cdot [\text{TOK}]^{1,15 (\pm 0,25)} \cdot [\text{O}_2]^{0,2 (\pm 0,05)} \quad (4.14)$$



Şekil 4.48 o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat'ın süperkritik su oksidasyonunda deneyle gözlenen ve model denkleminde hesaplanan sonuçların kıyaslamalı gösterimi

Deney sonuçları ile, (4.14) ile verilen model denkleminde elde edilen hesaplama sonuçlarının kıyaslandığı grafik, Şekil 4.48 ile verilmektedir. Grafikte düz çizgi ideal sonuçların vereceği noktaların eksenini, kesikli çizgiler ise ideal sonuçlardan %5 sapmayı temsil etmektedir. Modele dayalı hesaplama sonuçları deney sonuçlarıyla kıyaslandığında, model denkleminin ve bulunan parametre değerlerinin gerçek sonuçları neredeyse bütün veri noktaları için $\pm 0,05$ hassasiyetle temsil ettiği görülmektedir.

4.6 Sonuçların kıyaslamalı değerlendirilmesi

Bu tez çalışmasında süperkritik su oksidasyonu ile giderilmesi araştırılan kirleticiler arasından yalnızca C.I. Disperse Orange 25, deneysel tasarıma göre seçilen koşullarda yapılan deneylerle incelenmiş; diğer bütün kirletici çözeltileri kirletici derişimi, oksijen derişimi, reaktörde kalma süresi ve oksijensiz ve oksijenli ortamda sıcaklık parametrelerinin çeşitli değerlerinde tarama deneylerine tabi tutulmuştur. Bu kirletici örnekleri arasından peynir altı suyu ve pestisit numuneleri, basıncın TOK giderimi üzerindeki etkisinin izlenmesi amacıyla basınç taraması deneylerine de tabi tutulmuştur. Bu başlıkta, her bir parametrenin çeşitli numune türleri üzerindeki etkileri üzerine yapılabilecek genelleştirilmiş yorumlar derlenmiştir.

4.6.1 Süperkritik su ortamındaki ısıl bozunmada sıcaklığın genel etkisi

Çeşitli reaktör sıcaklıklarında C.I. Basic Blue 41, tekstil boyahane atık suyu, peynir altı suyu ve pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) numunelerinin, oksijensiz süperkritik su ortamındaki ısıl bozunma tepkimelerinde elde edilen kirletici dönüşüm oranlarına bakıldığında, her bir numune türü için sıcaklığın çok etkili olduğu görülmüştür. İncelenen bütün atık su türlerinde en düşük sıcaklıklarda TOK dönüşüm oranları, sıcaklık yükseldikçe artan değerler almıştır. Bu bulgular literatürdeki genel eğilimle örtüşmektedir (Klingler vd., 2007). Oksijensiz ortamda sıcaklığın, tüm numune türlerinin ısıl bozunması üzerindeki etkisini gözlemek için yapılan toplam 21 deneyde elde edilen sonuçların genel değerlendirmesi Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Atık su numunelerinin hidrolizinde sıcaklığın etkisi

Numune Türü	[TOK] ₀ [*] (mmol L ⁻¹)	T _{min} (°C)	T _{maks} (°C)	X _{min}	X _{maks}
C.I. Basic Blue 41	30,60	400	600	0,17	0,39
Tekstil boyahane atık suyu	71,41	450	650	0,07	0,94
Peynir altı suyu	233,33	400	650	0,16	0,90
Pestisit	45,59	450	650	0,71	0,92

*Kirleticinin laboratuvar koşullarındaki derişimi esas alınmıştır.

4.6.2 SCWO’da sıcaklığın genel etkisi

C.I. Basic Blue 41, tekstil boyahane atık suyu, peynir altı suyu ve pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda sıcaklığın etkisini incelemek üzere toplam 25 deney yapılmıştır. Deney sonuçlarının genel değerlendirmesi Çizelge 4.3’te görülmektedir. Bütün numune türlerinde reaktör sıcaklığı, süperkritik su oksidasyonu ile TOK giderimini olumlu etkilemiştir. Ortamda oksijen bulunması arıtıma katkıda bulunmakla

birlikte; oksijen fazlasıyla yapılan deneylerde, oksijen derişimindeki değişimlerin etkisi, sıcaklığın etkisiyle kıyaslandığında hayli küçük kalmaktadır.

Çizelge 4.3 Atık su numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda sıcaklığın etkisi

Numune Türü	[TOK] ₀ [*] (mmol L ⁻¹)	T _{min} (°C)	T _{maks} (°C)	X _{min}	X _{maks}
C.I. Basic Blue 41	122,38	400	650	0,68	>0,99
Tekstil boyahane atık suyu	71,41	400	600	0,93	1
Peynir altı suyu	233,33	400	650	0,77	>0,99
Pestisit	4,56	400	600	0,70	1

*Kirleticinin laboratuvar koşullarındaki derişimi esas alınmıştır.

4.6.3 SCWO'da kirletici derişiminin genel etkisi

C.I. Basic Blue 41, tekstil boyahane atık suyu, peynir altı suyu ve pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda organik kirleticilerin TOK cinsinden başlangıç yığın derişimlerinin etkisinin izlenmesi amacıyla toplam 19 deney gerçekleştirilmiştir. Deney koşul ve sonuçlarının özetlenmiş bir tablosu Çizelge 4.4 ile verilmiştir. Çizelgede görülen hızlar her bir deneyde gözlenen ortalama tepkime hızları olup, (4.6) uyarınca hesaplanmıştır:

Çizelge 4.4 Atık su numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda kirletici başlangıç derişiminin etkisi

Numune Türü	T (°C)	[TOK] _{0,min} (mmol L ⁻¹) (*)	[TOK] _{0,maks} (mmol L ⁻¹) (*)	-Γ _{TOK,min} (mmol L ⁻¹ s ⁻¹)	-Γ _{TOK,maks} (mmol L ⁻¹ s ⁻¹)
C.I. Basic Blue 41	500	1,39	6,96	14,21	66,28
Tekstil boyahane atık suyu	450	0,79	3,94	7,27	37,62
Peynir altı suyu	500	2,13	10,64	26,84	128,82
Pestisit	500	0,42	2,08	4,51	23,41

* Kirleticinin reaktör koşullarındaki derişimi esas alınmıştır.

Organik içerikli atık suların süperkritik su oksidasyonu ile artım kinetiği üzerinde kirletici derişimlerinin etkisini anlamak amacıyla yapılan çalışmalarda, yalnızca TOK dönüşüm oranlarına bakılacak olursa; C.I. Basic Blue 41 ve peynir altı suyu numunelerinde artan kirletici derişimleri dönüşüm oranını düşürürken, tekstil boyahane atık suyu ve pestisit örneklerinde bu etkinin tersi gözlenmektedir. Bölüm 4.2.2.2, Bölüm 4.3.2.2, Bölüm 4.4.2.2 ve Bölüm 4.5.2.2'de belirtildiği üzere, kirletici derişiminin TOK dönüşüm oranı yerine (4.6) ile verilen ortalama TOK giderim hızı üzerindeki etkisinin izlenmesi daha anlamlı olmaktadır. Bu nedenle Çizelge 4.4'te TOK dönüşüm oranları yerine, ortalama tepkime hızlarına yer verilmesi tercih edilmiştir. Bahsi geçen bölümlerde 'TOK başlangıç derişimi - ortalama

tepkime hızı' grafikleri verilmiş olan bütün atık su örneklerinde veri noktaları, orijinden geçen doğrular üzerinde dizilmiştir. Böylece, kirleticilerin TOK cinsinden başlangıç derişimlerinin tepkime hızlarıyla doğru orantılı olduğu bulunmuş ve TOK derişimi cinsinden süperkritik su oksidasyonu tepkime mertebelerinin 1 civarında olduğu kanıtlanmıştır. Regresyon analizleri sonucunda bulunan hız ifadelerinin deney sonuçlarıyla uyumluluğu da bu yorumu onaylamaktadır. Bu bulgular literatürdeki genel eğilimle örtüşmektedir (Klingler vd., 2007).

4.6.4 SCWO'da oksijen derişiminin genel etkisi

C.I. Basic Blue 41, tekstil boyahane atık suyu, peynir altı suyu ve pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda oksijen başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi üzere toplam 23 deney gerçekleştirilmiştir. Deney koşullarını ve sonuçlarını özetleyen bir tablo, Çizelge 4.5 ile verilmiştir.

Oksijen derişiminin süperkritik su oksidasyonu ile organik kirleticilerin giderim kinetiği üzerindeki etkisini anlamak amacıyla çizilen 'oksijen derişimi - TOK dönüşüm oranı' grafikleri ile (4.6) uyarınca ortaya çıkan 'oksijen derişimi - ortalama TOK giderim hızı' grafikleri bir arada değerlendirildiklerinde, sözü geçen ikinci tür grafiklerin, oksijen derişiminin etkisi üzerine daha net bir fikir verdiği görülmüştür. Bu nedenle Çizelge 4.5'te TOK dönüşüm oranları yerine, ortalama tepkime hızlarına yer verilmesi tercih edilmiştir.

Çizelge 4.5 Atık su numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda oksijen başlangıç derişiminin etkisi

Numune Türü	T (°C)	%F(O ₂) _{0,min} (mmol L ⁻¹) (*)	%F(O ₂) _{0,maks} (mmol L ⁻¹) (*)	-Γ _{TOK,min} (mmol L ⁻¹ s ⁻¹)	-Γ _{TOK,maks} (mmol L ⁻¹ s ⁻¹)
C.I. Basic Blue 41	500	-31,4	356,5	42,47	56,31
Tekstil boyahane atık suyu	450	12,59	350,37	37,20	37,36
Peynir altı suyu	500	-53,63	131,84	100,85	130,06
Pestisit	500	15,36	476,78	24,20	25,27

* Oksijenin reaktör koşullarındaki derişimi esas alınmıştır.

Her bir atık su türü için oksijen başlangıç derişimlerinin tepkime hızları üzerindeki etkisinin az olduğu, özellikle fazla oksijenin varlığında bu etkinin neredeyse ortadan kaybolduğu deney sonuçlarında görülmektedir. Bu durum, özellikle fazla oksijen kullanılan süperkritik su oksidasyonu proseslerinde kirletici giderimi hız ifadesinin oksidan derişiminden bağımsız kabul edilmesi veya oksijen derişimi cinsinden mertebenin sifıra yakın bir değer almasını mümkün kılmaktadır.

Oksijen derişiminin dikkate alınmak zorunda olduğu bir atık suyun süperkritik su

oksidasyonu ile arıtma prosesinde oksijen derişimi, TOK giderimi üzerinde bir miktar etkili olacaksa da, oksidan maliyeti, özellikle de gaz halindeki bir oksidanın (hava, saf oksijen) pompalama maliyeti işletme giderleri arasında önemli bir kalem teşkil edecektir. Uygulamada oksijen fazlasının arttırılmasının oksidan türüne bağlı getireceği maliyet ile, sıcaklığın yükseltilmesinin getireceği enerji maliyetleri arasında yapılacak bir optimizasyon, yüksek TOK dönüşüm oranlarına ulaşılması için en uygun sıcaklık ve oksidan derişimlerine karar vermeyi kolaylaştıracaktır.

4.6.5 SCWO'da reaktörde kalma süresinin genel etkisi

C.I. Basic Blue 41, tekstil boyahane atık suyu, peynir altı suyu ve pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda tepkimenin ilerleyişi, reaktörde kalma sürelerinin çeşitli değerler aldığı 24 ayrı deneyle izlenmiştir. Deney koşul ve sonuçları Çizelge 4.6 ile özetlenmiştir. Çizelgede 450°C ve 500°C gibi süperkritik su oksidasyonu prosesleri için çok yüksek sayılmayacak sıcaklıklarda ve %37,1 ile %350,37 arasında değişen oksijen fazlasıyla yapılan deneylerde 10 saniye mertebesinde reaktörde kalma sürelerinde elde edilen TOK dönüşüm oranları atık su türüne göre 0,77-1,00 arasında değişen değerler almıştır. Bu dönüşüm oranları kirletici maddelerin ayrı ayrı derişimleri değil, TOK cinsinden yığın halindeki organik kirletici dönüşüm oranları olduğu için; çıkış akımındaki organik içeriğin önemli bir kısmının örneğin pestisit numunesindeki gibi zehirli başlangıç maddeleri yerine, büyük ölçüde zehirli olmayan organik ara ürünlerinden oluştuğu; bu ara ürünlerin derişimlerinin de hayli düşük değerlere sahip olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.6 Atık su numunelerinin süperkritik su oksidasyonunun reaktörde kalma sürelerine göre ilerleyişi

Numune Türü	T (°C)	[TOK] ₀ * (mmol L ⁻¹)	%F(O ₂) _{0,maks} (mmol L ⁻¹)	τ _{min} (s)	τ _{maks} (s)	X _{TOK,min}	X _{TOK,maks}
C.I. Basic Blue 41	500	5,57	37,10	9,13	18,25	0,89	0,99
Tekstil boyahane atık suyu	450	3,94	350,37	8	16	0,95	0,96
	500	3,25	350,37	8	16	0,96	0,98
Peynir altı suyu	500	10,64	39,11	6,60	20,58	0,92	0,99
Pestisit	500	2,08	246,07	6,60	20,58	0,77	1

*Kirleticinin reaktör koşullarındaki derişimi esas alınmıştır.

Artan tepkime süreleriyle, ulaşılan dönüşüm oranları yükselmektedir. Bu bulgular literatürdeki genel eğilimle örtüşmektedir (Klingler vd., 2007). Bu çalışmada incelenmiş olan organik içerikli atık suların süperkritik su oksidasyonu ile arıtılmasında kullanılacak proseslerin kısa reaktörde kalma süreleriyle yüksek dönüşüm oranlarına ulaşacaklarından dolayı, ilgili SCWO sistemleri için küçük reaktör hacimlerinin yeterli olacağı açıktır.

4.6.6 SCWO'da sistem basıncının etkisi

Peynir altı suyu ve pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda basıncın etkisi, sistem basıncının çeşitli değerler aldığı 10 ayrı deneyle izlenmiştir. Deney koşulları ve sonuçları Çizelge 4.7 ile özetlenmiştir.

Çizelge 4.7 Atık su numunelerinin süperkritik su oksidasyonunda basıncın etkisi

Numune Türü	T (°C)	[TOK] ₀ (mmol L ⁻¹) (*)	%F(O ₂) _{0,maks} (mmol L ⁻¹) (*)	P _{min} (bar)	P _{maks} (bar)	X _{TOK,min}	X _{TOK,maks}
Peynir altı suyu	450	233,33	39,11	100	300	0,86	0,99
Pestisit	500	22,80	147,80	100	300	0,77	0,99

* Kirleticinin laboratuvar koşullarındaki derişimi esas alınmıştır.

Sıvı ürünlerdeki TOK derişimlerine bakılarak; sistem basıncının düşük değerlerinde, görece yüksek TOK dönüşüm oranlarına, sistem basıncının yüksek değerlerinde ise görece düşük TOK dönüşüm oranlarına ulaşıldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, özellikle kritik basınç olan 220 bar'ın altındaki sistem basınçlarıyla gerçekleştirilen deneylerde, reaktör çıkış akımının soğutulmasını takip eden bölgede azımsanamayacak miktarlarda siyah renkli katı ara ürünler gözlenmiştir. Bunun nedeninin, kritik altı suyun organik katıları çözememesinden kaynaklanan kütle aktarım kısıtlamalarına bağlı oksidasyon eksikliği olduğu kamsına varılmıştır. Bu deneylerin sonucunda edinilen izlenimin literatürle uyum göstermesi, sabit bir karar verilmesini sağlaması ve kinetik incelemeye katkısının bulunmaması nedeniyle aynı tür deneyler tekstil boyası ve boyahane atık suyu numunelerine uygulanmamıştır.

Kritik basıncın altındaki sistem basınçlarıyla çalışıldığında, bu basınç değerleri dolayısıyla düşük maliyetlerle kurulup işletilmesi beklenen bir sürekli akışlı oksidasyon reaktöründe karşılaşılabilecek tıkanma problemleri, sistemin işletilmesini imkansız kılacaktır. Basıncın çok yüksek değerlerinde ise, sıvı ürün akımındaki TOK dönüşüm oranlarının görece düşük değerler almasından dolayı, çok yüksek sistem basıncı sağlamanın getireceği kurulum ve işletme maliyetleri karşılıksız kalacaktır. Bu nedenle SCWO sisteminin, 220 barın üzerinde, 250 bara kadar basınçlarda işletilmesi anlamlı olacaktır.

4.6.7 Kinetik parametreler ve tartışma

Bu tez çalışmasında (3.47) uyarınca süperkritik su oksidasyonu hız ifadeleri önerilmiş olan atık su örnekleri ve literatürde kinetik incelemeleri yapılan bazı kirleticilerin SCWO kinetik parametreleri özet bir tablo halinde Çizelge 4.8 ile verilmiştir. Çizelge 4.8'de $k_{0,ısl}$ ve $k_{0,oks}$ sırasıyla ısıl bozunma ve oksidasyon frekans sabitlerini; $E_{a,ısl}$ ve $E_{a,oks}$ sırasıyla ısıl bozunma ve oksidasyon tepkimelerinin aktifleşme enerjilerini; a ve b sırasıyla organik kirletici ve

oksidan derişimleri cinsinden tepkime mertebelerini simgelemektedir. Çizelge 4.8'in en sağ sütununda kodlanmış kaynaklar, Çizelge 4.9'da açık halde verilmektedir.

Çizelge 4.8'in 1'den 5'e kadar numaralı satırlarında görülen sonuçlar, bu tez çalışmasına aittir. 3 numaralı satırda görülen tekstil boyahane atık suyunun ısıl bozunma tepkimesi için hesaplanan aktifleşme enerjisi değeri ($104,12 \text{ J mmol}^{-1}$), bu tez çalışmasında değerlendirilen bütün diğer tepkimeler için bulunan aktivasyon enerjilerine kıyasla oldukça yüksektir. Bu değeri 8, 9 ve 10 numaralı satırlarda verilen asetik asit oksidasyonu aktivasyon enerjisi değeri ($131-182 \text{ J mmol}^{-1}$ arası) ile benzer mertebede bir büyüklüğe denk gelmektedir.

Tekstil boyahane atık suyunun içeriğinde bulunan asetik asitin ısıl yolla parçalanmaya görece dayanıklı olmasından dolayı bu atık su numunesinin SCWO ile arıtılmasının, incelediğimiz diğer atık su numunelerine kıyasla daha zor olduğu; oksidasyon aktifleşme enerjisinin ısıl bozunmaya oranla çok küçük bir değere sahip olduğu dikkate alınarak hız belirleyici adımın ısıl bozunma tepkimeleri olduğu sonuçlarının çıkarılması mümkündür. Bu sonuçlar literatürdeki bulgularla uyumludur (Modell, 1985; Li vd., 1991; Shende ve Levec, 1999; Tang, 2004; Veriansyah ve Kim, 2007).

C.I. Disperse orange 25, C.I. Basic Blue 41 ve pestisit numunesi (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) yüksek molekül ağırlıklı, görece büyük molekülü bileşiklerdir. Bu numunelerin süperkritik su oksidasyonu ve/veya ısıl bozunma tepkimelerinin aktifleşme enerjilerinin $18,88-36,084 \text{ J mmol}^{-1}$ arasında değişen değeri, organik içeriklerinin parçalanıp son ürünlerine oksidasyonunun nispeten kolayca gerçekleştiğini göstermektedir.

Bu çalışmada arıtma deneyleri yapılan bütün atık sularda, SCWO hız ifadesinde oksijen derişiminin etkisi, TOK derişiminin etkisine kıyasla oldukça küçük değeri almıştır. Oksijen derişimine göre tepkime mertebeleri; peynir altı suyu ve C.I. Basic Blue 41 numuneleri için sırasıyla 0,4 ve 0,32 civarındaki değeriyle, diğer atık su örneklerinde gözlenene göre daha büyük bir oksijen derişimi etkisine işaret etmektedir. Bunun nedeni, bu atık sularla yapılan SCWO deneylerinin çoğunda %100'ün altında fazla O_2 , yani görece düşük oksijen fazlası ile çalışılmış olması olarak gösterilebilir. Zira SCWO proseslerinin %200 civarında oksijen fazlası ile işletilmesi eğilimine (Kroschwitz ve Seidel, 2004) bakıldığında, %100'ün altındaki oksijen fazlasının oksijen derişimine kısmen bağlı bir tepkime kinetiği doğurması şaşırtıcı değildir.

Çizelge 4.8 Organik içerikli atık su numunelerinin süperkritik suda arıtma hız ifadelerinde saptanan kinetik parametre değerleri

Satır #	Atık su / kirletici madde türü	$k_{0,ısıl}$ (s^{-1})	$k_{0,oks}$ (*)	$E_{a,ısıl}$ ($J\ mmol^{-1}$)	$E_{a,oks}$ ($J\ mmol^{-1}$)	a	b	Ref.
1	C.I. Disperse Orange 25**	-	3,43 ($\pm 1,5$)	-	27,8	1	0	[d]
2	C.I. Disperse Orange 25**	-	218,7 ($\pm 2,1$)	-	40,181	1	0	[e]
3	C.I. Disperse Orange 25**	-	169,9 ($\pm 1,6$)	-	37,441 ($\pm 0,5$)	0,964	-0,064	[e]
4	C.I. Basic Blue 41	0,84 ($\pm 0,15$)	2,8 ($\pm 0,5$)	25,89 ($\pm 3,1$)	18,88 ($\pm 0,9$)	0,84 ($\pm 0,03$)	0,32 ($\pm 0,05$)	[f]
5	Tekstil boyahane atık suyu	$1,59 (\pm 0,5) \cdot 10^5$	5,181 ($\pm 1,3$)	104,12 ($\pm 2,6$)	18,194 ($\pm 1,09$)	1,169 ($\pm 0,3$)	0,075 ($\pm 0,04$)	[g]
6	Peynir altı suyu	107,72 ($\pm 4,1$)	1,86 ($\pm 0,5$)	50,022 ($\pm 1,7$)	20,337 ($\pm 0,9$)	1,2 ($\pm 0,4$)	0,4 ($\pm 0,1$)	[h]
7	Pestisit	1,954 ($\pm 0,964$)	0,628 ($\pm 0,12$)	19,425 ($\pm 3,203$)	36,084 ($\pm 5,8$)	1,15 ($\pm 0,25$)	0,2 ($\pm 0,05$)	[i]
8	Zeytin karasuyu	14,09 ($\pm 1,05$)	0,214 ($\pm 0,5$)	40,36 ($\pm 0,46$)	33,24 ($\pm 0,9$)	1,02 ($\pm 0,031$)	0,89 ($\pm 0,054$)	[j]
9	Asetamid**	-	$2,75 \cdot 10^5$	-	88,3	1,15	0,05	[j]
10	Asetik asit**	-	$9,23 \cdot 10^7$	-	131	1	0	[j]
11	Asetik asit**	-	$2,55 \cdot 10^{11}$	-	172,7	1	0	[k]
12	o-Kresol**	-	3,16	-	28,5	1	0	[j]
13	2,4-Diklor fenol**	-	$1,92 \cdot 10^4$	-	71,9	1	0,38	[j]
14	Etanol**	-	$6,46 \cdot 10^{21}$	-	340	1	0	[j]
15	Fenol**	-	$2,61 \cdot 10^5$	-	63,8	1	1	[j]
16	Hidrojen**	-	$3,95 \cdot 10^{10}$	-	390 (± 60)	1,1 ($\pm 0,25$)	0,02 ($\pm 0,29$)	[l]
17	Karbon monoksit**	-	$4,91 \cdot 10^3$	-	164 (± 32)	0,96 ($\pm 0,3$)	0,34 ($\pm 0,24$)	[m]
18	Metanol**	-	$2,51 \cdot 10^{24}$	-	395	1	0	[j]
19	Metanol**	-	$3,16 \cdot 10^{26}$	-	408,4	1,1	-0,02	[n]
20	Metanol**	-	$3,22 \cdot 10^{12}$	-	107 (± 30)	0,89 ($\pm 0,69$)	0,12 ($\pm 0,66$)	[o]
21	C3-C5 poliollerii***	$2 \cdot 10^{13} - 7 \cdot 10^{13}$	-	173-177	-	-	-	[p]
22	Akrilonitril fab. atık suyu	-	$5,22 (\pm 1,74) \cdot 10^2$	-	53,48 ($\pm 33,57$)	1	0	[r]
23	Akrilonitril fab. atık suyu	-	$6,07 (\pm 6,89) \cdot 10^3$	-	66,33 ($\pm 5,87$)	1,26 ($\pm 0,15$)	0 ($\pm 0,15$)	[r]

* Oksidasyon tepkimesi frekans sabitleri, hız ifadesine göre muhtelif birimlere sahiptir.

** Parametre değerleri sadece oksidasyon tepkimeleri göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır.

*** Parametre değerleri hesaplanırken sadece ısıl bozunma göz önünde bulundurulmuştur.

Çizelge 4.9 Çizelge 4.8’de kodlanmış halde verilen kaynakların açık gösterimi

Kodlanmış kaynak	Açık gösterimi
[d]	(Söğüt ve Akgün, 2007)
[e]	(Söğüt ve Akgün, 2008)
[f]	(Söğüt ve Akgün, 2009)
[g]	(Söğüt ve Akgün, 2010)
[h]	(Söğüt vd., 2011)
[i]	Bu doktora tez çalışması
[j]	(Erkonak vd., 2008)
[k]	(Gloyna ve Li, 1993)
[l]	(Holgate ve Tester, 1993)
[m]	(Holgate vd., 1992)
[n]	(Shende ve Levec, 1999)
[o]	(Tester vd., 1993)
[p]	(Lehr vd., 2007)
[r]	(Shin vd., 2009)

Dolayısıyla söz konusu numunelerin fazla yüksek değerlere sahip olmayan oksijen fazlası ile süperkritik su oksidasyonunda bu tezde verilen hız ifadesinin kullanılması gerekli olup, %200 ve üzerinde oksijen fazlasıyla işletilecek bir SCWO prosesinde kirletici yığın derişimi cinsinden birinci mertebeden, oksijen derişiminden ise bağımsız tepkime kinetiği kullanılması daha uygun olacaktır.

5. KARAR VE ÖNERİLER

5.1 Kararlar

Organik içerikli sulu karışımlar, süperkritik koşullarda tek faz içerisinde reaktörde ilerlerken, ortamda bulunan organik maddeler ısı bozunma tepkimelerine girerek küçük moleküllü organik bileşiklere dönüşmektedirler. Ortamda oksidan bulundurulmadığında, reaktör çıkışında sıcaklık ve basınç laboratuvar koşullarına döndürüldüğünde bu organik moleküller gaz, sıvı (emülsiyon ve/veya çözelti) ve katı (süspansiyon veya çökelti) ürünleri oluşturmaktadırlar. Ortamda oksidan bulunduğunda, oksidan miktarına bağlı olarak bu organik bileşikler süperkritik ortamda saniyeler mertebesinde kısa tepkime süreleriyle %100'e varan dönüşüm oranlarıyla okside olmakta, bu dönüşüm sıvı ürünün yığın organik madde içeriği (TOK veya KOİ) ölçümleriyle izlenmektedir. Süperkritik su oksidasyonu sırasında ısı bozunma ve oksidasyon tepkimelerinin eş zamanlı olarak gerçekleştiği perspektifinden, bu tepkimelerin hız ve verimlerinin sistem içerisindeki sıcaklık, basınç ve organik madde ile kısmen de oksidan derişimleri parametreleriyle değişimi değerlendirilmiştir.

Oksijensiz ortamda gerçekleştirilen ısı bozunma tepkimelerinde, özellikle dispers ve bazik tekstil boyalarıyla hazırlanan model atık su örnekleriyle görece düşük sıcaklıklarda (400°C civarında) gerçekleştirilen deneylerin bazılarında, karbonizasyon sonucu oluşan ürünler, akımının reaktör çıkışında soğutulmasıyla birlikte katı faz oluşturarak basınç regülatöründe işlev kaybına neden olmuştur.

Bu tez çalışması kapsamında süperkritik su oksidasyonu ile arıtımı incelenen bütün atık su örneklerinde, reaktör sıcaklığının, arıtım verimi üzerinde en büyük etkiye sahip parametre olduğu gözlenmiştir. 600-650°C civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen SCWO deneylerinin çoğunda, çok kısa reaktörde kalma sürelerinde elde edilen sıvı ürün organik kirletici içerikleri değerlendirildiğinde %100'e çok yakın arıtma verimlerine ulaşıldığı görülmüştür.

Tez çalışması kapsamındaki atık su örnekleri için belirlenen SCWO hız ifadelerinde, organik kirletici yığın derişim (TOK veya KOİ) terimleri birinci mertebededir, ya da mertebeler bire yakın değerler almıştır. Süperkritik su ortamının, etkisini yüksek sıcaklık ve basınçtan alan zorlayıcı koşulları, numunelerde bulunan çeşitli organik yapılar arasında fark gözetmeksizin hepsini benzer türde tepkime kinetiğine yöneltmiştir. Kirletici başlangıç yığın derişimlerine karşılık ortalama tepkime hızları grafiğe geçirildiğinde, orijinden geçen doğrular elde edilmiş olup, bu bulgu ile birinci mertebeden tepkime kinetiği yaklaşımının doğruluğu saptanmıştır.

Oksijenli ortamda teorik ihtiyacın üzerinde oksijen derişimleriyle gerçekleştirilen deneylerde, oksijenin arıtım verimi üzerindeki etkisi ihmal edilebilir düzeyde olup, bulunan hız ifadelerinde oksijen derişimine bağılı terimin mertebesi sıfır veya sıfıra yakın değerler almıştır. Teorik ihtiyacın altındaki oksijen başlangıç derişimleri ile yapılan deneylerde ise, oksijen derişiminin tepkime kinetiğı üzerinde bir miktar etkili olduğı, ancak bu etkinin organik kirletici derişimlerinde veya özellikle sıcaklıkta yapılan değışimlerin etkileriyle kıyaslanamayacak kadar zayıf olduğı gözlenmiştir.

Tez çalışmasında ele alınan tüm atık su numunelerinde aynı sıcaklıkta (500°C) SCWO tepkimelerinin zamanla ilerleyişı, ‘kalma süresi taraması’ deneyleriyle izlenmiş ve 16-20 s mertebesinde reaktörde kalma süresiyle %96-99 arası arıtma verimlerine ulaşılmıştır. Bu kapsamda yapılan ölçümlerde 6,6-9 s gibi kısa reaktörde kalma sürelerinde ise %77-96 arasında arıtma verimleri elde edilmiştir.

Peynir altı suyunun ve pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) model atık suyu numunelerinin SCWO ile arıtılmasında basıncın etkisini izlemek amacıyla 100-300 bar aralığında çeşitli basınçlarda ‘basınc taraması’ deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kritik basıncın altında gerçekleştirilen deneylerde (100, 150 ve 200 bar) suda çözünmeyen asfalt ve kömür benzeri organik yapışkan/katı ürün oluşumu, geri basınç regülatörünün işleyişini sekteye uğratabilecek miktarlara ulaşmıştır. Sıvı üründe gözlenen organik kirletici yığın derişimleri yüksek arıtım verimlerine (her iki numune türü için 100 bar’da %99) işaret etse de, oluşan katı ürünler dikkate alındığında bu ölçümlere itibar edilmemesi gerektiğı, reaktörün sorunsuz işlediğı süperkritik basınçlarda çalışılmasının daha uygun olduğı kararına varılmıştır. Kritik basıncın üzerindeki koşullarda yapılan deneylerde ise (250 ve 300 bar) katı ürün oluşumu gözlenmemiş ve reaktör sorunsuz işlemiştir. Görece düşük arıtım verimleri (peynir altı suyu ve pestisit numunesinin 300 bar deneylerinde sırasıyla %86 ve %77) elde edilmekle birlikte, katı ürün oluşumu gözlenmemesine dayanılarak bu verilerin muteber olduğı kanısına varılmış olup, pompalama maliyetlerini yükseltmesine ağmen oksidasyon sisteminin süperkritik koşullarda işletilmesinin zorunlu olduğuna karar verilmiştir. Elde edilen deney sonuçlarının literatürle uyum içerisinde olmasına istinaden, bu sonuçların organik kirletici içeren diğere atık su örnekleri için de genellenmesinin makul olacağı kanısına ulaşılmıştır. Basıncın artan değerlerinde arıtım verimleri düşmekte olduğı için, SCWO prosesinin mümkün olan en düşük süperkritik basınçlarda çalıştırılması gerekmektedir. Organik kirletici içeriğı suyun kritik noktasını değıştireceğinden, tam 220 bar yerine bir miktar daha yüksek basınçlarda çalışılması gerektiğı kanısından yola çıkılarak, bu proses için en uygun çalışma basınçlarının 250 bar civarında olması gerektiğine karar verilmiştir.

C.I. Disperse Orange 25 ve C.I. Basic Blue 41 tekstil boyalarının model atık sularının, tekstil boyahane atık suyunun, peynir altı suyunun ve pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) numunesinin SCWO ile TOK giderim tepkimelerinin aktifleşme enerjileri sırasıyla 27,8; 40,181; 18,88; 20,337 ve 36,084 J mmol⁻¹ ile birbiriyle benzer büyüklük mertebesinde değerler almıştır. Görece küçük olan bu değerler, literatürde ulaşılan benzerleriyle uyum içerisindedir ve SCWO tepkimelerinin, yüksek enerjili reaktör ortamında organik içerik türü ayırt etmeksizin kolayca ve yüksek tepkime hızları ile gerçekleştiğini onaylamaktadır.

C.I. Disperse Orange 25 model atık suyunun ısı bozunma kinetiğinin incelenmesi katı ürün oluşumundan dolayı basıncın stabilize edilememesi nedeniyle mümkün olmamış olsa da; C.I. Basic Blue 41 model atık suyu, tekstil boyahane atık suyu, peynir altı suyu ve pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) model atık suyu numunelerinin ısı bozunma tepkimelerinin aktifleşme enerjisi değerleri sırasıyla 25,89; 104,12; 20,022 ve 19,425 J mmol⁻¹ olarak bulunmuştur. Tekstil boyahane atık suyu hariç bütün numune türleri birbirine benzer büyüklük mertebesinde ve görece küçük aktifleşme enerjilerine sahiptir. Tekstil boyahane atık suyunun SCWO tepkimelerindeki aktifleşme enerjisinin ise, ısı bozunmaya dayanıklı asetik asit içeriğinden dolayı diğer örneklere oranla 4 ila 5 kat yüksek bir değer aldığı kanısına varılmıştır. Bu yargı literatürde ulaşılan bulgularla uyum içerisindedir.

5.2 Öneriler

Organik içerikli çözelti, emülsiyon veya küçük partiküllü katılar içeren süspansiyonların hidrotermal oksidasyon ile endüstriyel amaçlı arıtım proseslerinin sürekli işletimle; büyük parçacıklı organik kirleticiler için kesikli veya yarı kesikli işletimle çalıştırılması önerilmektedir. Çalışmalarımızdan edindiğimiz kanaatler doğrultusunda SCWO proseslerinin,

- %10 veya daha yüksek oksijen fazlasıyla,
- 250 bar civarından daha yüksek olmayan sistem basıncıyla,
- H₂O₂, O₂, hava veya başka bir tür oksidan ile çalışılmasının kapasiteye bağlı kurulum ve işletme maliyetlerinin optimizasyonuna bağlı seçilecek bir oksidanla,
- Uygun sürede, hedeflenen kirletici yığın dönüşüm oranına ulaşılacak en düşük reaktör sıcaklığıyla,
- Akımların entalpisinin geri kazanılacağı ısı entegrasyonu ihmal edilmeden tasarlanması ve hayata geçirilmesi önerilmektedir.

Bundan sonra yapılacak bilimsel araştırmaların,

- Hidrotermal parçalanma veya kısmi hidrotermal oksidasyon ara ürünlerinin

ekonomik açıdan değerlendirilmesi,

- Hidrotermal parçalanma veya kısmi hidrotermal oksidasyon reaktörleri ve prosesin ısıl entegrasyonu konularında yenilikçi kavramsal tasarımların geliştirilmesi,
- Yapışkan/katı ara ürünlerin yüzeyde tutunmasını ve korozyonu önleyici reaktör içi kaplama fikirlerinin geliştirilmesi,
- Atık suların içeriklerinin ve bunlar için gerekli sistem türleri ve koşullarının sınıflandırılmasına yönelik kinetik araştırmalarının sürdürülmesi önerilmektedir.

6. BİLİMSEL KATKILAR

Bu tez çalışmasında,

- Sulu karışımlarında süspansiyon oluşturan bir azo tekstil boyası olan C.I. Disperse Orange 25'in model atık suyu kullanılarak süperkritik su oksidasyonu kinetik parametreleri bulunmuş ve hız ifadesi önerilmiştir.
- Suda çözünen bir azo tekstil boyası olan C.I. Basic Blue 41 tekstil boyalarının model atık suları kullanılarak bu maddenin,
- Bir tekstil fabrikasından temin edilen akrilik elyaf boyama atık su karışımının,
- Büyük bir kirletici potansiyeline sahip olan peynir altı suyunun ve
- Tarım topraklarını kalıcı olarak kirleterek kullanılmaz hale getirme potansiyeline sahip bir ticari pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) ile hazırlanan model atık su emülsiyon numuneleri kullanılarak bu bileşiğin

süperkritik su ortamında hidrotermal bozunma ve süperkritik su oksidasyonu kinetik parametreleri bulunmuş ve hız ifadeleri önerilmiştir.

Bulunan bu kinetik parametre değerleri ve hız ifadeleri, bu tez çalışmasında incelenen atık su örneklerine benzer özelliklere sahip atık suların süperkritik su ortamında ısıl parçalanması veya süperkritik su oksidasyonu ile arıtılması amaçlı reaktör tasarımlarında kullanılmaya uygundur.

Literatürde bugüne kadar, bir atık suyun organik kirletici yığın başlangıç derişimi ve proste oksidan başlangıç derişiminin süperkritik su oksidasyonu üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesi, ulaşılan kirletici dönüşüm oranlarına bakılarak yapılmıştır. Bu tez çalışmasında, kirletici dönüşüm oranlarının kirletici başlangıç yığın derişimiyle kimi kirletici için olumlu (tekstil boyahane atık suyu ve pestisit numunesi), kimi kirletici için ise olumsuz (C.I. Basic Blue 41 ve peynir altı suyu) etkilendiği görülmüştür. Değişen başlangıç kirletici derişimlerine karşılık, her bir deneyde elde edilen ortalama tepkime hızlarının hesaplanmasıyla ortaya çıkan grafiklerde, ele alınan her kirletici türü için orijinden geçen doğrular elde edilmiştir. Değişen oksidan derişimlerine karşılık, her bir deneyde elde edilen ortalama tepkime hızlarının grafiğe geçirilmesiyle ise, eğimi sıfıra yakın olan doğrular elde edilmiştir. Bu yaklaşımın sunduğu perspektifin, oksidan ve özellikle de kirletici derişimlerinin SCWO'ya etkisi üzerine literatürde bulunan yaklaşımlara nazaran çok daha net değerlendirme imkanı sunduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Akgerman, A., Erkey, C. ve Ghoreishi, M. G., (1992), "Supercritical extraction of hexachlorobenzene from soil", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31(1):333-339.
- Akiya, N. ve Savage, P. E., (2002), "Roles of water for chemical reactions in high-temperature water", *Chemical Reviews*, 102: 2725–2750.
- Oshima, Y., (2002), "Reactions in supercritical fluids", Arai Y., Sako T. ve Takebayashi Y. (Derl.), *Supercritical fluids: molecular interactions, physical properties, and new applications*, 347-425, Springer Verlag, Berlin, ISBN: 3-540-41248-4, Almanya.
- Armellini, F. J. ve Tester, J. W., (1993), "Solubility of sodium chloride and sulfate in sub- and supercritical water vapor from 450-550°C and 100-250 bar", *Fluid Phase Equilibria*, 84: 123-142.
- Aymonier, C., Bottreau, M., Berdeu, B. ve Cansell, F., (2000), "Ultrasound for Hydrothermal Treatments of Aqueous Wastes: solution for overcoming salt precipitation and corrosion", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39: 4734-4740.
- Azbar, N., Yonar, T. ve Kestioglu, K., (2004), "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent", *Chemosphere* 55: 35-43.
- Bolla, V., Hauschild, W., Hoffmeister, O., Jung, D., Lock, G., Pavlovic, A., Scheller, A. ve Tronet, V., (2009), "Sustainable development in the European Union, 2009 monitoring of the EU sustainable development strategy", Eurostat, European Commission, ISBN: 978-92-79-12695-6, Lüksemburg.
- Bonnet, J. L., Bogaerts, P. ve Bohatier, J., (1999), "Biological treatment of whey by tetrahymena pyriformis and impact study on laboratory-scale wastewater lagoon process", *Chemosphere* 38(13): 2979-2993.
- Boock, L. T. ve Klein, M. T., (1993), "Lumping strategy for modeling the oxidation of C1-C3 alcohols and acetic acid in high-temperature water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32 (11):2464–2473.
- Brock, E. E., Oshima, Y., Savage, P. E. ve Barker, J. R., (1996), "Kinetics and mechanism of methanol oxidation in supercritical water", *J. Phys. Chem.*, 100 (39):15834–15842.
- Carey, F.A., (2000), "Organic Chemistry", 4. düzenleme, McGraw-Hill Higher Education, Boston, ABD. ISBN: 0-07-290501-8.
- Chang, K. C., Li, L. ve Gloyna, E. F., (1993), "Supercritical water oxidation of acetic acid bu potassium permanganate", *Journal of Hazardous Materials*, 33: 51-62.
- Chen, G., Lei, L., Hu, X. ve Yue, P. L., (2003), "Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater", *Sep Purif Tech*, 31: 71–76.
- Comynis, A. E., 2007, "Encyclopaedic dictionary of named processes in chemical technology", 3.Ed, CRC Press, ABD. ISBN 978-0-8493-9163-7.
- Croiset, E., Rice, S. F. ve Hanush, R. G., (1997), "Hydrogen peroxide decomposition in supercritical water", *AIChE Journal*, 43(9): 2343-2352.
- Dean, J. R., (1996), "Effect of soil-pesticide interactions on the efficiency of supercritical fluid extraction", *Journal of Chromatography A*, 754 (1-2):221-233.
- Donlagic, J. ve Levec, J., (1997), "Oxidation of an azo dye in subcritical aqueous solutions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 3480-3486.

- Donlagic, J. ve Levec, J., (1998), "Comparison of catalyzed and noncatalyzed oxidation of azo dye and effect on biodegradability", *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1294-1302.
- Donlagic, J. ve Levec, J., (1999), "Wet oxidation of an azo dye: lumped kinetics in batch and mixed flow reactors", *AIChE Journal*, 45, (12):2571-2579.
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S. ve Greenberg, A. E., (1995), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, Washington DC, ABD, 5-15.
- Erkonak, H., Söğüt, O. Ö. ve Akgün, M., (2008), "Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation", *J Supercrit Fluids*, 46: 142-148.
- Fogler, H. S., (1992), "Elements of chemical reaction engineering", 2. düzenleme, Prentice Hall International, Londra, Birleşik Krallık. ISBN 0-13-253220-4.
- Franks, F. (Der.), (1972), *Water: a comprehensive treatise*, vol. 1: The physics and physical chemistry of water, Plenum Press, New York, 399-412, 482-495.
- Gloyna, E. F. ve Li, L., (1993), "Supercritical water oxidation: an engineering update", *Waste Management*, 13: 379-394.
- Grande, T. C., Augusto, P. A., Monteiro, P., Estevez, A. M. ve Barbosa, D., (2010), "Remediation of soils contaminated with pesticides: a review", I.S.A.S.F. 12th European Meeting on Supercritical Fluids, 9 - 12 Mayıs 2010 Graz, Avusturya.
- Green, L. A. ve Akgerman, A., (1996), "Supercritical CO₂ extraction of soil-water slurries", *The Journal of Supercritical Fluids*, 9:177-184.
- Hoechst AG, (1975), "Kleines wörterbuch der anwendungstechnik", Klett, Stuttgart, Almanya.
- Holgate, H. R., Webley, P. A., Tester, J. W. ve Helling, R. K., (1992), "Carbon monoxide oxidation in supercritical water: the effects of heat transfer and the water-gas shift reaction on observed kinetics", *Energy and Fuels*, 6:586-597.
- Holgate, H. R. ve Tester, J. W., (1993), "Fundamental kinetics and mechanisms of hydrogen oxidation in supercritical water", *Combustion Science and Technology*, 88:369-397.
- Klingler, D., Berg, J. ve Vogel, H., (2007), "Hydrothermal reactions of alanine and glycine in sub- and supercritical water", *The Journal of Supercritical Fluids*, 43:112-119.
- Koeh, G. C. ve Hatakeda, K., (2002), "Degradation of reactive dyes by supercritical water oxidation in a batch reactor", *Coloration Technology*, 118: 112-114.
- Koo, M., Lee, W. K. ve Lee, C. H., (1997), "New reactor system for supercritical water oxidation and its application on phenol destruction", *Chem Eng Sci*, 52:1201-1214.
- Kriksunov, L. B. ve MacDonald, D. D., (1995), "Corrosion testing and prediction in Supercritical water oxidation environments", *ASME Heat Transfer Div.*, 317(2): 281-288.
- Kroschwitz, J. I. ve Seidel, A., (2004), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th Edition. Wiley-Interscience, ABD. ISBN: 0-471-48810-0 978-04-71-23896-6
- Ledesma, E.B., Kalish, M.A., Nelson, P.F., Wornat, M.J. ve Mackie, J.C., (2000), "Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar", *Fuel* 79(14), 801-814.
- Lee, H. C., In, J. H., Lee, S. Y., Kimb, J. H. ve Lee, C. H., (2005), "An anti-corrosive reactor for the decomposition of halogenated hydrocarbons with supercritical water oxidation", *J. of Supercritical Fluids* 36, 59-69.

- Lehr, V., Sarlea, M., Ott, L. ve Vogel, H., (2007), "Catalytic dehydration of biomass-derived polyols in sub- and supercritical water", *Catalysis Today*, 121:121-129.
- Levenspiel, O., (1999), "Chemical reaction engineering", 3. düzenleme, John Wiley&Sons, New Jersey, ABD. ISBN 0-471-25424-X.
- Li, L., Chen, P. ve Gloyna, E. F., (1991), "Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds", *AIChE Journal*, 37 (1):1687-1697.
- Lin, K. S., Wang, H. P. ve Li, M. C., (1998), "Oxidation of 2,4-dichlorophenol in supercritical water", *Chemosphere*, 36 (9), 2075-2083.
- Loppinet-Serani, A., Aymonier, C. ve Cansell, F., (2010), "Supercritical water for environmental technologies", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, DOI 10.1002/jctb.2323.
- Marrone, P. A., Hodes, M., Smith, K. A. ve Tester, J. W., (2004), "Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation-part B: commercial/full-scale applications", *J. of Supercritical Fluids* 29, 289–312.
- Marrone, P. A. ve Hong, G. T., (2009), "Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes", *J. of Supercritical Fluids* 51, 83–103.
- McMurry, J., (1999), "Organic Chemistry", 5. düzenleme, Thomson Learning, Ohio, ABD. ISBN: 0-534-37366-6.
- McNaught, A. D. ve Wilkinson, A. (Derl.), 1997, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology The Gold Book, 2. Düzenleme, Blackwell Science, ISBN: 0-9678550-9-8. DOI: 10.1351/goldbook.
- Meriç, S., Kaptan, D. ve Ölmez, T., (2004), "Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process", *Chemosphere*, 54:435-441.
- Modell, M., (1985), "Detoxification and disposal of hazardous organic chemicals by processing in supercritical water", Araştırma raporu (85 sayfa), US Army Medical Research and Revelopment Command, Maryland, ABD.
- Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M. ve Kettrup, A., (2004), "Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes – a comparative study", *Dyes and Pigments*, 60:61-68.
- Park, S., ve Gloyna, E. F., (1997), "Statistical study of the liquifaction of used rubber tyre in supercritical water", *Fuel*, 76 (11):999-1003.
- Peng, D. ve Robinson, D. B., (1976), "A new two-constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15(1):59-64.
- Peters, M. S. ve Timmerhaus, K. D., (1991), "Plant design and economics for chemical engineers", 4. Ed., Mc Graw Hill, Singapur. ISBN: 0-07-049613-7.
- Phenix, B., Dinero, J., Tester, J., Howard, J. ve Smith, K., (2002), "The effects of mixing and oxidant choice on laboratory-scale measurements of supercritical water oxidation kinetics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(3): 624-631.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M. ve O'Connell, J. P., (2007), "The properties of gases and liquids", uluslar arası 5. düzenleme, Mc Graw-Hill Higher Education,
- Prikopsky, K., Wellig, B. ve Von Rohr, P. R., (2007), "SCWO of salt containing artificial wastewater using a transpiring-wall reactor: Experimental results", *J. of Supercritical Fluids* 40, 246–257.

- Qiu, Z., He, Y., Liu, X. ve Yu, S., (2005), "Catalytic oxidation of dye wastewater with hydrogen peroxide", *Chemical Engineering and Processing*, 44:1013-117.
- Rose, A. ve Rose, E., (1961), "The condensed chemical dictionary", Reinhold Publishing Co., New York, ABD.
- Sakalis, A., Mpoulmpasakos, K., Nickel, U., Fytianos, K. ve Voulgaropoulos, A., (2005), "Evaluation of a novel electrochemical pilot plant process for azodyes removal from textile wastewater", *Chemical Engineering Journal*, 111, (1):63-70.
- Sarıkaya, Y., (1993), "Fizikokimya", Gazi Büro Kitabevi, ISBN:975-7313-00-9, Ankara.
- Sato, T., Adschiri, T. ve Arai, K., (2003), "Decomposition kinetics of 2-propylphenol in supercritical water" *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70:735-746.
- Shaw, R. W. ve Dahmen, N., (2000), "Destruction of toxic organic materials using supercritical water oxidation: current state of the technology", 425-437, *Supercritical Fluids – Fundamentals and Applications*, Kiran E., Debenedetti P.G., Peters C.J. (Derl.), Kluwer Academi Publishers, Dordrecht, Hollanda.
- Shende, R. V. ve Levec, J., (1999), "Wet oxidation of refractory low molecular mass carboxylic acids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38:3830-3837.
- Shin, Y. H., Shin, N. C., Veriansyah, B., Kim, J. ve Lee, Y. W., (2009), "Supercritical water oxidation of wastewater from acrylonitrile manufacturing plant", *Journal of Hazardous Materials*, 163:1142-1147.
- Shu, H.-Y. ve Chang, M.-C., (2005a), "Pre-ozonation coupled with UV/H₂O₂ process for the decolorization and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized C.I. Direct Black 22 wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, B121: 127-133.
- Shu, H.-Y. ve Chang, M.-C., (2005b), "Pilot scale annular plug flow photoreactor by UV/H₂O₂ for the decolorization of azo dye wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 125, (1-3): 244-251.
- Söğüt, O. Ö. ve Akgün, M., (2007), "Treatment of textile wastewater by SCWO in a tube reactor", *J Supercrit Fluids*, 43:106-111.
- Söğüt, O. Ö. ve Akgün, M., (2008), "Degradation of Aqueous Disperse Orange 25 by Supercritical Water Oxidation", *Fresenius Environmental Bulletin*, 17 (7): 864-871.
- Söğüt, O. Ö. ve Akgün, M., (2009), "Removal of C.I. Basic Blue 41 from aqueous solution by supercritical water oxidation in continuous-flow reactor", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15 (6): 803-808.
- Söğüt, O. Ö. ve Akgün, M., (2010), "Treatment of dyehouse waste-water by supercritical water oxidation: a case study", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85 (5): 640-647.
- Söğüt, O. Ö., Kıpçak, E. ve Akgün, M., (2011), "Treatment of whey wastewater by supercritical water oxidation", *Water Science and Technology*, Manuscript Number: WST-WSTWS-EM10276R3, (baskıda).
- Switzenbaum, M. S., (1982), "Anaerobic expanded bed treatment of whey", *Agricultural Wastes*, 4, 411-426.
- Tang, W. Z., (2004) "Physicochemical Treatment of Hasardous Wastes", CRC Press, ISBN: 978-1-56676-927-3, Londra.
- Tester, J. W., Webley, P. A. ve Holgate, H. R., (1993), "Revised global kinetic measurements of methanol oxidation in supercritical water", *Industrial Engineering & Chemistry Research*,

32 (1):236–239.

Tiltscher, H. ve Hoffmann, H., (1987), “Trends in high pressure chemical reaction engineering”, *Chemical Engineering Science* 42:959-977.

Turabik, M. ve Kumbur, H., (2003), “Bazı bazik boyarmaddelerin doğal ve aktive edilmiş kil üzerine adsorpsiyonu ile giderilmesi”, V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 1-4 Ekim 2003, Çukurova Üniversitesi, Adana.

Veriansyah, B., Park, T. J., Limb, J. S. ve Lee, Y. W., (2005), “Supercritical water oxidation of wastewater from LCD manufacturing process: kinetic and formation of chromium oxide nanoparticles”, *J Supercrit Fluids* 34:51–61.

Veriansyah, B. ve Kim, J. D., (2007), “Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: a review”, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 513-522.

Vogel, F., DiNaro Blanchard J. L., Marrone, P. A., Rice, S. F., Webley, P. A., Peters, W.A., Smith, K. A. ve Tester, J. W., (2005), “Critical review of kinetic data for the oxidation of methanol in supercritical water”, *J. of Supercritical Fluids* 34:249–286.

Krammer, P. ve Vogel, H., (2000), “Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water”, *Journal of Supercritical Fluids*, 16: 189–206.

Xu, D. H., Wang, S. Z., Gong, Y. M., Guo, Y., Tang, X. Y. ve Ma, H. H., (2010), “A novel concept reactor design for preventing salt deposition in supercritical water”, *Chemical Engineering Research and Design*, doi: 10.1016/j.cherd.2010.03.003 (baskıda).

Yesodharan, S., (2002), “Supercritical water oxidation: an environmentally safe method for the disposal of organic wastes”, *Current Science*, 82 (9):1112-1122.

Zhou, N., Krishnan, A., Vogel, F. ve Peters, W. A., (2000), “A computational model for supercritical water oxidation of toxic organic wastes”, *Advances in Environmental Research*, 4:79-95.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.newscientist.com/article/dn14456-found-the-hottest-water-on-earth.html> (Son erişim tarihi: 28.12.2010)
- [2] <http://news.bbc.co.uk/2/hi/sci/tech/4846574.stm> (Son erişim tarihi: 28.12.2010)
- [3] http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Bulletin/chemfile_5_8.Par.0001.File.tmp/chemfile_5_8.pdf (Son erişim tarihi: 28.12.2010)

EKLER

- Ek 1 C.I. Disperse Orange 25 deney verileri
Ek 2 C.I. Basic Blue 41 deney verileri
Ek 3 Tekstil boyahane atık suyu deney verileri
Ek 4 Peynir altı suyu deney verileri
Ek 5 Pestisit deney verileri

Ek 1 C.I. Disperse Orange 25 deney verileri.

Çizelge Ek 1.1 Merkezi bileşik tasarıma göre seviyeler

Değişken	-2	-1	0	1	2
T (°C), x_1	400	450	500	550	600
KOI ₀ (mg O ₂ /L), x_2	776	1552	2328	3104	3880
[O ₂] ₀ (mmol/L), x_3	36,75	73,5	110,25	147	183,75
F _T (mL/dak), x_4	2	4	6	8	10

Çizelge Ek 1.2 DO 25 süperkritik su oksidasyonu deneylerinde merkezi bileşik tasarıma göre kodlanmış değişken değerleri

Deney no.	Kodlanmış değerler				Kodlarına göre seçilmiş değişken değerleri			
	x_1	x_2	x_3	x_4	Sıcaklık (°C)	[KOI] ₀ (mg O ₂ L ⁻¹)	[O ₂] ₀ (mmol L ⁻¹)	Toplam akış hızı (mL dak ⁻¹)
1	-1	-1	-1	-1	450	1552	73,5	4
2	1	-1	-1	1	550	1552	73,5	8
3	-1	1	-1	1	450	3104	73,5	8
4	1	1	-1	-1	550	3104	73,5	4
5	-1	-1	1	1	450	1552	147	8
6	1	-1	1	-1	550	1552	147	4
7	-1	1	1	-1	450	3104	147	4
8	1	1	1	1	550	3104	147	8
9	0	0	0	0	500	2328	110,25	6
10	0	0	0	0	500	2328	110,25	6
11	-1	-1	-1	1	450	1552	73,5	8
12	1	-1	-1	-1	550	1552	73,5	4
13	-1	1	-1	-1	450	3104	73,5	4
14	1	1	-1	1	550	3104	73,5	8
15	-1	-1	1	-1	450	1552	147	4
16	1	-1	1	1	550	1552	147	8
17	-1	1	1	1	450	3104	147	8
18	1	1	1	-1	550	3104	147	4
19	0	0	0	0	500	2328	110,25	6
20	0	0	0	0	500	2328	110,25	6
21	-2	0	0	0	400	2328	110,25	6
22	2	0	0	0	600	2328	110,25	6
23	0	-2	0	0	500	776	110,25	6
24	0	2	0	0	500	3880	110,25	6
25	0	0	-2	0	500	2328	36,75	6
26	0	0	2	0	500	2328	183,75	6
27	0	0	0	-2	500	2328	110,25	2
28	0	0	0	2	500	2328	110,25	10
29	0	0	0	0	500	2328	110,25	6
30	0	0	0	0	500	2328	110,25	6

Çizelge Ek 1.3 DO 25 süperkritik su oksidasyonu deney sonuçları (p=250±10 bar)

#	Reaktör Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	Kalma süresi (s)	Besleme derişimleri (25°C'de)			Reaktör girişindeki derişimler ^a			O ₂ fazlası ^b (%)	TOK dönüşümü (%)	KOİ dönüşümü (%)
				KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	[KOİ] ₀ (mmol L ⁻¹)	[TOK] ₀ (mmol L ⁻¹)	[O ₂] ₀ (mmol L ⁻¹)			
1	400	0,162	11,3	4656	1258,5	441	72,8	16,99	17,86	51,6	84,7	96,1
2	450	0,110	8,4	3104	839	294	48,5	7,69	8,09	51,6	97,6	90,2
3	450	0,110	7,2	6208	1678	294	97,0	15,38	8,09	-24,2	95,4	86,4
4	450	0,110	7,6	3104	839	588	48,5	7,69	16,17	203,1	84,9	94,9
5	450	0,110	9,4	6208	1678	588	97,0	15,38	16,17	51,6	88,8	96,8
6	450	0,110	7,5	3104	839	294	48,5	7,69	8,09	51,6	84,9	93,6
7	450	0,110	8,3	6208	1678	294	97,0	15,38	8,09	-24,2	88,3	95,5
8	450	0,110	8,4	3104	839	588	48,5	7,69	16,17	203,1	85,8	90,3
9	450	0,110	9,5	6208	1678	588	97,0	15,38	16,17	51,6	93,2	98,4
10	500	0,091	6,3	4656	1258,5	441	72,8	9,54	10,03	51,6	90,7	93,6
11	500	0,091	6,3	4656	1258,5	441	72,8	9,54	10,03	51,6	91,7	93,1
12	500	0,091	6,3	4656	1258,5	441	72,8	9,54	10,03	51,6	90,8	93,5
13	500	0,091	6,3	4656	1258,5	441	72,8	9,54	10,03	51,6	90,7	93,7
14	500	0,091	6,3	1552	419,5	441	24,3	3,18	10,03	354,6	94,5	93,9
15	500	0,091	6,3	7760	2097,5	441	121,3	15,91	10,03	-9,1	91,6	96,3
16	500	0,091	6,3	4656	1258,5	147	72,8	9,54	3,34	-49,5	88,9	96,6
17	500	0,091	7,0	4656	1258,5	735	72,8	9,54	16,72	152,6	99,4	98,0
18	500	0,091	7,0	4656	1258,5	441	72,8	9,54	10,03	51,6	94,7	98,1
19	500	0,091	6,3	4656	1258,5	441	72,8	9,54	10,03	51,6	89,5	94,8
20	500	0,091	6,3	4656	1258,5	441	72,8	9,54	10,03	51,6	91,2	93,1
21	500	0,091	6,3	4656	1258,5	441	72,8	9,54	10,03	51,6	91,9	93,2
22	550	0,079	4,9	3104	839	294	48,5	5,52	5,1	51,6	98,1	93,9
23	550	0,079	5,9	6208	1678	294	97,0	11,05	5,81	-24,2	98,1	95,8
24	550	0,079	5,7	3104	839	588	48,5	5,52	11,61	203,1	98,6	96,6
25	550	0,079	5,6	6208	1678	588	97,0	11,05	11,61	51,6	98,6	95,9
26	550	0,079	5,8	3104	839	294	48,5	5,52	5,81	51,6	99,6	97,6
27	550	0,079	5,1	6208	1678	294	97,0	11,05	5,81	-24,2	92,8	96,9
28	550	0,079	5,4	3104	839	588	48,5	5,52	11,61	203,1	99,7	95,6
29	550	0,079	6,1	6208	1678	588	97,0	11,05	11,61	51,6	100	98,5
30	600	0,071	4,9	4656	1258,5	441	72,8	7,45	7,83	51,6	99,9	98,1

^a Hesaplamalar, besleme tanklarındaki derişimlerden yola çıkılarak, reaktör koşullarındaki yoğunluklara ve akış hızlarına göre yapılmıştır.

^b Oksijen fazlası, besleme tanklarındaki KOİ ve H₂O₂ derişimlerinden yola çıkılarak hesaplanmıştır.

Ek 2 C.I. Basic Blue 41 deney verileri.

Çizelge Ek 2.1 BB 41'in süperkritik su ortamında ısıl bozunma ve oksidasyon deney sonuçları (p=250±10 bar)

Etkisi izlenen değişken	Deney#	T (°C)	Besleme deposundaki			O ₂ fazlası ^a (%)	Kalma süresi (s)	Reaktör girişindeki ^b		TOK dönüşümü (%)
			[KOİ] (mmol L ⁻¹)	[TOK] (mmol L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)			[TOK] ₀ (mmol L ⁻¹)	[O ₂] ₀ (mmol L ⁻¹)	
Isıl bozunmada sıcaklık	1	400	13,41	30,60	0	-100	20	4,96	0	16,52
	2	450	13,41	30,60	0	-100	20	3,37	0	19,73
	3	500	13,41	30,60	0	-100	20	2,78	0	24,99
	4	550	13,41	30,60	0	-100	20	2,43	0	30,98
	5	600	13,41	30,60	0	-100	20	2,18	0	38,77
Oksidasyonda sıcaklık	6	400	53,63	122,38	147,06	37,1	9,13	9,92	11,92	67,58
	7	450	53,63	122,38	147,06	37,1	9,13	6,75	8,10	77,76
	8	500	53,63	122,38	147,06	37,1	9,13	5,57	6,69	88,39
	9	550	53,63	122,38	147,06	37,1	9,13	4,86	5,84	93,54
	10	600	53,63	122,38	147,06	37,1	9,13	4,36	5,24	99,08
	11	650	53,63	122,38	147,06	37,1	9,13	3,97	4,77	99,87
Kalma süresi	12	500	53,63	122,38	147,06	37,1	18,25	5,57	6,69	98,94
	13	500	53,63	122,38	147,06	37,1	15,97	5,57	6,69	99,08
	14	500	53,63	122,38	147,06	37,1	12,17	5,57	6,69	96,84
	15	500	53,63	122,38	147,06	37,1	9,13	5,57	6,69	88,39
Kirlenici başl. derişimi	16	500	13,41	30,60	147,06	448,3	9,13	1,39	6,69	93,31
	17	500	26,82	61,20	147,06	174,2	9,13	2,78	6,69	86,03
	18	500	53,63	122,38	147,06	37,1	9,13	5,57	6,69	85,26
	19	500	67,03	152,97	147,06	9,7	9,13	6,96	6,69	86,94

Çizelge Ek 2.1 BB 41'in süperkritik su ortamında ısıl bozunma ve oksidasyon deney sonuçları (p=250±10 bar) (devam)

Etkisi izlenen değişken	Deney#	T (°C)	Besleme deposundaki			O ₂ fazlası ^a (%)	Kalma süresi (s)	Reaktör girişindeki ^b		TOK dönüşümü (%)
			[KOİ] (mmol L ⁻¹)	[TOK] (mmol L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)			[TOK] ₀ (mmol L ⁻¹)	[O ₂] ₀ (mmol L ⁻¹)	
O ₂ başl. derişimi	20	500	53,63	122,38	73,53	-31,4	9,13	5,57	3,34	69,62
	21	500	53,63	122,38	147,06	37,1	9,13	5,57	6,69	81,70
	22	500	53,63	122,38	183,61	71,2	9,13	5,57	8,35	86,22
	23	500	53,63	122,38	244,82	128,2	9,13	5,57	11,14	88,62
	24	500	53,63	122,38	367,24	242,4	9,13	5,57	16,71	89,94
	25	500	53,63	122,38	428,44	299,4	9,13	5,57	19,49	91,64
	26	500	53,63	122,38	489,64	356,5	9,13	5,57	22,27	92,30

^a O₂ fazlası, besleme deposundaki KOİ ve H₂O₂ derişimlerine göre hesaplanmıştır.

^b TOK ve O₂ derişimleri, besleme deposundaki derişimler ve akış hızları hesaba katılarak reaktör koşullarına göre hesaplanmıştır.

Ek 3 Tekstil boyahane atık suyu deney verileri.

Çizelge Ek 3.1 Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonu deney verileri (p=250±10 bar)

Etkisi izlenen değişken	Deney#	T (°C)	Besleme derişimleri			O ₂ fazlası ^a (%)	Kalma süresi (s)	Reaktor girişindeki ^b derişimler		TOK dönüşümü (%)
			[KOİ] (mmol/L)	[TOK] (mmol/L)	[H ₂ O ₂] (mmol/L)			[TOK] ₀ (mmol/L)	[O ₂] ₀ (mmol/L)	
450°C'de reaktörde kalma süresi	1	450	69,25	71,41	595,62	350,37	16	3,94	16,41	95,90
	2	450	69,25	71,41	595,62	350,37	14	3,94	16,41	95,72
	3	450	69,25	71,41	595,62	350,37	12	3,94	16,41	95,48
	4	450	69,25	71,41	595,62	350,37	10	3,94	16,41	95,11
	5	450	69,25	71,41	595,62	350,37	8	3,94	16,41	94,95
Kirlenici başlangıç derişimi	6	450	13,85	14,28	595,62	2151,88	10	0,79	16,41	92,00
	7	450	27,70	28,56	595,62	1025,94	10	1,57	16,41	92,61
	8	450	41,55	42,85	595,62	650,62	10	2,36	16,41	94,58
	9	450	55,40	57,13	595,62	462,97	10	3,15	16,41	95,48
	10	450	69,25	71,41	595,62	350,37	10	3,94	16,41	95,49
O ₂ başlangıç derişimi	11	450	69,25	71,41	148,91	12,59	10	3,94	4,10	94,42
	12	450	69,25	71,41	223,36	68,89	10	3,94	6,15	94,70
	13	450	69,25	71,41	297,81	125,18	10	3,94	8,21	94,80
	14	450	69,25	71,41	372,26	181,48	10	3,94	10,26	94,82
	15	450	69,25	71,41	446,72	237,78	10	3,94	12,31	94,82
	16	450	69,25	71,41	595,62	350,37	10	3,94	16,41	94,83

Çizelge Ek 3.1 Tekstil boyahane atık suyunun süperkritik su oksidasyonu deney verileri (p=250±10 bar) (devam)

Etkisi izlenen değişken	Deney#	T (°C)	Besleme derişimleri			O ₂ fazlası ^a (%)	Kalma süresi (s)	Reaktor girişindeki ^b		TOK dönüşümü (%)
			[KOİ] (mmol/L)	[TOK] (mmol/L)	[H ₂ O ₂] (mmol/L)			[TOK] ₀ (mmol/L)	[O ₂] ₀ (mmol/L)	
500°C'de reaktörde kalma süresi	17	500	69,25	71,41	595,62	350,37	16	3,25	13,55	98,11
	18	500	69,25	71,41	595,62	350,37	14	3,25	13,55	97,92
	19	500	69,25	71,41	595,62	350,37	12	3,25	13,55	98,03
	20	500	69,25	71,41	595,62	350,37	10	3,25	13,55	97,48
	21	500	69,25	71,41	595,62	350,37	8	3,25	13,55	96,43
Oksidasyonda sıcaklık	22	400	69,25	71,41	893,44	575,56	10	5,79	36,20	93,43
	23	425	69,25	71,41	893,44	575,56	10	4,54	28,40	95,06
	24	450	69,25	71,41	893,44	575,56	10	3,94	24,62	95,25
	25	475	69,25	71,41	893,44	575,56	10	3,54	22,14	96,09
	26	500	69,25	71,41	893,44	575,56	10	3,25	20,32	97,19
	27	525	69,25	71,41	893,44	575,56	10	3,02	18,89	98,18
	28	550	69,25	71,41	893,44	575,56	10	2,83	17,73	100
	29	600	69,25	71,41	893,44	575,56	10	2,54	15,90	100
Isıl bozunmada sıcaklık	30	450	69,25	71,41	0	0	13,85	7,35	0	6,60
	31	500	69,25	71,41	0	0	13,85	5,25	0	19,21
	32	550	69,25	71,41	0	0	13,85	3,36	0	40,80
	33	600	69,25	71,41	0	0	13,85	1,35	0	73,51
	34	650	69,25	71,41	0	0	13,85	0,29	0	93,82

^a O₂ fazlası, besleme akımındaki KOİ ve H₂O₂ derişim değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

^b TOK ve O₂ derişimleri, besleme akımının derişim ve akış hızı değerlerine dayalı olarak, reaktör koşullarına göre hesaplanmıştır.

Ek 4 Peynir altı suyu deney verileri.

Çizelge Ek 4.1 Peynir altı suyuyla yapılan deneylerin koşul ve verileri.

Etkisi izlenen değişken	Deney #	Reaktör basıncı (bar)	Sıcaklık (°C)	Besleme derişimleri			O ₂ fazlası ^a (%)	Kalma süresi (s)	Reaktör girişindeki ^b derişimler		TOK dönüşümü (%)
				[KOİ] (mmol/L)	[TOK] (mmol/L)	[O ₂] (mmol/L)			[TOK] ₀ (mmol/L)	[O ₂] ₀ (mmol/L)	
Oksidasyonda sıcaklık	1	250	400	318,75	233,33	295,6	85,47	7,83	18,95	24,00	76,97
	2	250	450	318,75	233,33	295,6	85,47	7,82	12,88	16,32	85,78
	3	250	500	318,75	233,33	295,6	85,47	7,82	10,64	13,47	94,76
	4	250	550	318,75	233,33	295,6	85,47	7,83	9,28	11,75	99,30
	5	250	600	318,75	233,33	295,6	85,47	7,82	8,32	10,55	99,54
	6	250	650	318,75	233,33	295,6	85,47	7,82	7,60	9,64	99,81
Kirlenici başlangıç derişimi	7	250	500	63,75	46,67	221,7	595,53	7,82	2,13	10,11	98,56
	8	250	500	127,50	93,33	221,7	247,76	7,82	4,25	10,11	96,02
	9	250	500	191,25	140,00	221,7	131,84	7,82	6,38	10,11	97,20
	10	250	500	255,00	186,67	221,7	73,88	7,82	8,51	10,11	95,37
	11	250	500	318,75	233,33	221,7	39,11	7,82	10,64	10,11	94,68
O ₂ başlangıç derişimi	12	250	500	318,75	233,33	73,9	-53,63	7,82	10,64	3,37	74,12
	13	250	500	318,75	233,33	147,8	-7,26	7,82	10,64	6,74	86,02
	14	250	500	318,75	233,33	221,7	39,11	7,82	10,64	10,11	92,29
	15	250	500	318,75	233,33	295,6	85,47	7,82	10,64	13,47	95,07
	16	250	500	318,75	233,33	369,5	131,84	7,82	10,64	16,84	95,59

^a O₂ fazlası, besleme akımındaki KOİ ve H₂O₂ derişim değerleri kullanılarak hesaplanmıştır,

^b TOK ve O₂ derişimleri, besleme akımının derişim ve akış hızı değerlerine dayalı olarak, reaktör koşullarına göre hesaplanmıştır,

Çizelge Ek 4.1 Peynir altı suyuyla yapılan deneylerin koşul ve verileri (devam),

Etkisi izlenen değişken	Deney #	Reaktör basıncı (bar)	Sıcaklık (°C)	Besleme derişimleri			O ₂ fazlası ^a (%)	Kalma süresi (s)	Reaktör girişindeki ^b derişimler		TOK dönüşümü (%)
				[KOİ] (mmol/L)	[TOK] (mmol/L)	[O ₂] (mmol/L)			[TOK] ₀ (mmol/L)	[O ₂] ₀ (mmol/L)	
Basınc	17	100	450	318,75	233,33	221,7	39,11	7,83	3,99	3,79	99,12
	18	150	450	318,75	233,33	221,7	39,11	7,83	6,45	6,13	97,70
	19	200	450	318,75	233,33	221,7	39,11	7,83	9,37	8,90	89,01
	20	250	450	318,75	233,33	221,7	39,11	7,82	12,88	12,24	86,42
	21	300	450	318,75	233,33	221,7	39,11	7,82	17,17	16,31	85,78
Reaktörde kalma süresi	22	250	500	318,75	233,33	221,7	39,11	6,60	10,64	10,11	91,73
	23	250	500	318,75	233,33	221,7	39,11	10,10	10,64	10,11	94,49
	24	250	500	318,75	233,33	221,7	39,11	13,62	10,64	10,11	96,50
	25	250	500	318,75	233,33	221,7	39,11	17,11	10,64	10,11	98,41
	26	250	500	318,75	233,33	221,7	39,11	20,58	10,64	10,11	99,44
Isıl bozunmada sıcaklık	27	250	400	318,75	233,33	0,00	0,00	16,01	75,75	0,00	16,43
	28	250	450	318,75	233,33	0,00	0,00	16,01	51,54	0,00	39,29
	29	250	500	318,75	233,33	0,00	0,00	16,01	42,54	0,00	47,68
	30	250	550	318,75	233,33	0,00	0,00	16,01	37,11	0,00	70,71
	31	250	600	318,75	233,33	0,00	0,00	16,02	33,30	0,00	83,35
	32	250	650	318,75	233,33	0,00	0,00	16,01	30,39	0,00	89,68

^a O₂ fazlası, besleme akımındaki KOİ ve H₂O₂ derişim değerleri kullanılarak hesaplanmıştır,

^b TOK ve O₂ derişimleri, besleme akımının derişim ve akış hızı değerlerine dayalı olarak, reaktör koşullarına göre hesaplanmıştır,

Ek 5 Pestisit deney verileri.

Çizelge Ek 5.1 Pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) ile yapılan deneylerin koşul ve verileri

Etkisi izlenen değişken	Deney #	Reaktör basıncı (bar)	Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Besleme derişimleri			O ₂ fazlası ^a (%)	Kalma süresi (s)	Reaktör girişindeki ^b derişimler		TOK dönüşümü (%)
					[KOİ] (mmol/L)	[TOK] (mmol/L)	[O ₂] (mmol/L)			[TOK] ₀ (mmol/L)	[O ₂] ₀ (mmol/L)	
Oksidasyonda sıcaklık	1	250	400	0,162	6,41	4,56	147,80	2207,12	7,83	0,74	24,00	70
	2	250	450	0,110	6,41	4,56	147,80	2207,12	7,82	0,50	16,32	73
	3	250	500	0,091	6,41	4,56	147,80	2207,12	7,82	0,42	13,47	95
	4	250	550	0,079	6,41	4,56	147,80	2207,12	7,83	0,36	11,75	100
	5	250	600	0,071	6,41	4,56	147,80	2207,12	7,82	0,33	10,55	100
Kirlenici başlangıç derişimi	6	250	500	0,091	32,03	22,80	110,85	246,07	7,82	0,42	10,11	84
	7	250	500	0,091	32,03	22,80	110,85	246,07	7,82	0,83	10,11	88
	8	250	500	0,091	32,03	22,80	110,85	246,07	7,82	1,25	10,11	89
	9	250	500	0,091	32,03	22,80	110,85	246,07	7,82	1,66	10,11	89
	10	250	500	0,091	32,03	22,80	110,85	246,07	7,82	2,08	10,11	88
O ₂ başlangıç derişimi	11	250	500	0,091	32,03	22,80	36,95	15,36	7,82	2,08	3,37	91
	12	250	500	0,091	32,03	22,80	73,90	130,71	7,82	2,08	6,74	93
	13	250	500	0,091	32,03	22,80	110,85	246,07	7,82	2,08	10,11	94
	14	250	500	0,091	32,03	22,80	147,80	361,42	7,82	2,08	13,47	95
	15	250	500	0,091	32,03	22,80	184,75	476,78	7,82	2,08	16,84	95

^a O₂ fazlası, besleme akımındaki KOİ ve H₂O₂ derişim değerleri kullanılarak hesaplanmıştır,

^b TOK ve O₂ derişimleri, besleme akımının derişim ve akış hızı değerlerine dayalı olarak, reaktör koşullarına göre hesaplanmıştır,

Çizelge Ek 5.1 Pestisit (o,o-dimetil-2,2-diklor-vinil fosfat) ile yapılan deneylerin koşul ve verileri (devam)

Etkisi izlenen değişken	Deney #	Reaktör basıncı (bar)	Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Besleme derişimleri			O ₂ fazlası ^a (%)	Kalma süresi (s)	Reaktör girişindeki ^b derişimler		TOK dönüşümü (%)
					[KOİ] (mmol/L)	[TOK] (mmol/L)	[O ₂] (mmol/L)			[TOK] ₀ (mmol/L)	[O ₂] ₀ (mmol/L)	
Basınc	16	100	500	0,031	32,03	22,80	147,80	246,07	7,09	0,71	3,43	99
	17	150	500	0,049	32,03	22,80	147,80	246,07	6,93	1,12	5,42	97
	18	200	500	0,069	32,03	22,80	147,80	246,07	6,72	1,57	7,64	96
	19	250	500	0,091	32,03	22,80	147,80	246,07	6,46	2,08	10,11	79
	20	300	500	0,116	32,03	22,80	147,80	246,07	6,15	2,64	12,83	77
Reaktörde kalma süresi	21	250	500	0,091	32,03	22,80	110,85	246,07	6,60	2,08	10,11	77
	22	250	500	0,091	32,03	22,80	110,85	246,07	10,10	2,08	10,11	97
	23	250	500	0,091	32,03	22,80	110,85	246,07	13,62	2,08	10,11	97
	24	250	500	0,091	32,03	22,80	110,85	246,07	17,11	2,08	10,11	100
	25	250	500	0,091	32,03	22,80	110,85	246,07	20,58	2,08	10,11	100
Isıl bozunmada sıcaklık	26	250	450	0,110	64,06	45,59	0	-100	16,01	5,04	0	71
	27	250	500	0,091	64,06	45,59	0	-100	16,01	4,16	0	78
	28	250	550	0,079	64,06	45,59	0	-100	16,01	3,63	0	85
	29	250	600	0,071	64,06	45,59	0	-100	16,01	3,25	0	87
	30	250	650	0,071	64,06	45,59	0	-100	16,03	3,25	0	92

^a O₂ fazlası, besleme akımındaki KOİ ve H₂O₂ derişim değerleri kullanılarak hesaplanmıştır,

^b TOK ve O₂ derişimleri, besleme akımının derişim ve akış hızı değerlerine dayalı olarak, reaktör koşullarına göre hesaplanmıştır,

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	06.03.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1988-1995	Üsküdar Anadolu Lisesi
Lisans	1995-2001	Ankara Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2001-2004	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı
Doktora	2004-2011	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

2000-2001	Beril Boya ve Kimyevi Maddeler Ltd Şti.
2001-Devam ediyor	YTÜ Kimya Metalürji Fakültesi Araştırma Görevlisi