

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARITMA ÇAMURLARININ SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONU İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

MESUT TEKBAŞ
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARITMA ÇAMURLARININ SÜPERKRİTİK
SU OKSİDASYONU İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

MESUT TEKBAŞ
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. NİHAL BEKTAŞ

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**TREATMENT SLUDGE WITH
SUPERCritical WATER OXIDATION OF
INVESTIGATION OF TREATABILITY**

MESUT TEKBAŞ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY**
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. NİHAL BEKTAŞ

GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/01/2019 tarih ve 2019/07 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/02/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mesut TEKBAŞ'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ

N. Bektaş

ÜYE

: Prof. Dr. Ebubekir YÜKSEL

E. Yüksel

ÜYE

: Prof. Dr. Aykan KARADEMİR

A. Karademir

ÜYE

: Doç. Dr. Mahir İNCE

M. İnce

ÜYE

: Doç. Dr. İsmail ÖZBAY

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Prof. Dr. Arif Çağdaş AYDINOĞLU

Gebze Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bu tez çalışmasında, endüstriyel ve kentsel atıksuyun birlikte arıtıldığı bir tesiste oluşan çamurun pilot ölçekli süperkritik su oksidasyon (SKSO) sistemi ile bertarafı ve proses sonucu ortaya oluşan kalıntıdan fosfat geri kazanımı incelenmiştir. Süperkritik (SK) şartlardaki su, tehlikeli atıkları ve yüksek kirletici yüküne sahip organik atıkları yan ürün oluşturmada tamamen parçalayabilen bir çözücü haline gelir.

Deneyisel çalışmalarda sürekli akışlı SKSO prosesinin, sıcaklık, reaksiyon zamanı, katı madde oranı ve oksidant oranı gibi proses parametrelerinin, Yanıt Yüzey Metot (YYM) kullanılarak optimum giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Deneylerde kullanılan karışık çamurun kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 62000 mg/L, toplam organik karbon (TOK) değeri 17416 mg/L, toplam azot (TN) değeri 1017 mg/L'dir. H_2O_2 ile zenginleştirilmiş ve H_2O_2 'nin tamamen oksijene dönüştüğü iki farklı oksidant kaynağı kullanılarak deneyisel çalışmalar yürütülmüş ve optimum arıtım verimleri sırasıyla TOK için % 99 ve % 86, TN için % 83 ve % 73 olduğu görülmüştür. H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantlı çalışmaların giderimin verimlerinin yüksek olduğu, aynı zamanda her iki çalışmada da sıcaklığın, reaksiyon süresinin, katı madde oranının ve oksidant oranının artmasının da giderim veriminin arttığı görülmüştür.

Arıtım sonrasında oluşan reaktör altı kalıntı maddenin elektrokimyasal geri kazanım prosesini nasıl etkilediği araştırmak için Yanıt Yüzey Metodolojisi (YYM) çalışmaları yapılmış ve reaksiyon süresinin kısa, pH'ın yüksek olduğu durumda fosfat kazanım veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Sonlu elemanlar metodu ile SKSO pilot reaktörünün mukavemet analizlerinin ve zayıf noktalarının tespiti sağlanmıştır. Yapılan yapısal analizler sonucu reaktör yukarı doğru yaklaşık 10 mm kadar uzadığı ortaya çıkmıştır. Model çalışmasında deneyisel çalışmalar öncesi 125 dakika reaktör şartlanma sürecinin yeterli olacağını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik Su Oksidasyonu, Arıtma Çamuru, Karışık Endüstriyel Çamur, Çamur Bertaraf, Fosfat Kazanımı.

SUMMARY

In this thesis, sludge from an industrial wastewater treatment plant operated together with municipal wastewater, was treated using a pilot scale supercritical water oxidation (SCWO) system and phosphate recovery from the residue resulting from the SCWO process were investigated. Water at supercritical (SC) conditions can completely be destroyed contaminants in high concentration organic and hazardous wastes.

In SCWO experimental studies, the optimum process parameters such as temperature, reaction time, solids ratio and oxidant ratio were investigated using response surface method (RSM). The values of chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) of the mixed sludge used in the experiments are 62000 mg/L, 17416 mg/L and 1017 mg/L, respectively. Experimental studies were carried out using two different oxidant sources such as enriched H₂O₂ and H₂O₂ completely converted to oxygen. The optimum treatment efficiencies were obtained as 99 % and 86 % for TOC and 83 % and 73 % for TN, using enriched H₂O₂ and oxygen as oxidant sources, respectively. The enriched oxidant was increased removal efficiency while the increase in temperature, reaction time, solids content and the oxidant ratio were also increased the removal efficiencies.

RSM studies were conducted to investigate electrochemical recovery process from SCWO residue. The optimal removal rate was achieved at the short time and high pH value.

The strength analysis and weak points of the SCWO pilot reactor were determined with the finite element method. The structural analysis was showed the reactor was stretched 10 mm. This study also shown that the reactor 125 minutes would be enough for conditioning process.

Key Words: Supercritical Water Oxidation, Sludge Treatment, Sludge Destruction, Mixed Industrial Sludge, Phosphate Recovery.

TEŞEKKÜR

Başta, doktora eğitimim olmak üzere ve tüm akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman eksiltmeyen, bilgi ve tecrübesi ile gelişmemi sağlayan sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ'a;

Akademik hayatım boyunca en zor ve en kritik anlarda yanımda olan; beni kendi araştırma grubundan ayırmayan, çok değerli sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Ebubekir YÜKSEL'e;

Deneysel çalışmaların yürütülmesi için gerekli olan maddi desteği sağlayan MAES ÇEVRE'ye (KOSGEB, ARGE İnavasyon Projesi) ve GTÜ BAP'a (2017-A102-26 nolu projeye); deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, moral desteği ile her daim yanımda olan çalışmalarımı ortak yürüttüğüm çok değerli ekip arkadaşım Araş. Gör. Ercan GÜRBULAK'a,

Doktora çalışmamda destek gösteren Sayın Doç. Dr. Mahir İNCE'ye; deneysel çalışmalarım boyunca en kritik ve ihtiyaç duyduğum her anda yanımda olan sevgili arkadaşım Elektrik Teknikeri Fahrettin DUYUM'a; doktora çalışmalarımın belirli safhalarında yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Dr. Yasemin ÇALIŞKAN, Araş. Gör. Gizem BAŞARAN DİNDAŞ ve Araş. Gör. E. Ender ÇELEBİ'ye,

Hayatım boyunca yanımda olan, çalışmalarım boyunca büyük bir manevi güçle beni destekleyen, annem Fatma TEKBAŞ, babam Aziz TEKBAŞ ve pilot reaktörün deneysel modellenmesinde yardım eden kardeşim Makine Müh. Taylan TEKBAŞ'a;

Güler yüzü ile her daim yanımda olan, tez çalışmalarım sırasında hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve yardımını esirgemeyen, her sıkıntılı anımda elimden tutan, yol gösteren destek veren sevgili eşim Çevre Yüksek Müh. Aytuğ TEKBAŞ ve en sıkıcı anlarda bile ufak bir tebessümle, yaptıkları hareketlerle bizleri mutlu eden çalışmalarımı daha şevkle yapmamı sağlayan hayatımın anlamları, çocuklarım Mihrimah Asya'ya ve Melikşah Ata'ya sonsuz saygı ve sevgimle teşekkür ederim...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2. ARITMA ÇAMURLARININ OLUŞUMU, İŞLENMESİ VE BERTARAF YÖNTEMLERİ	4
2.1. Arıtma Çamuru Arıtma Prosesleri	11
2.1.1. Çamur Şartlandırma	13
2.1.2. Çamur Yoğunlaştırma	14
2.1.3. Çamur Susuzlaştırma	15
2.1.4. Çamur Kurutma	15
2.1.5. Çamur Stabilizasyonu	16
2.1.5.1. Anaerobik Çürütme	17
2.1.5.2. Aerobik Çürütme	18
2.5.3.3. Kompostlaştırma	19
2.2. Arıtma Çamuru Bertaraf ve Uzaklaştırma Yöntemleri	20
2.2.1. Düzenli Depolama	20
2.2.2. Yakma	20
2.2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)	22
2.2.4. Süperkritik Su Oksidasyonu	22
3. SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONU	24
3.1. Süperkritik Akışkanın Seçimi	26
3.2. Süperkritik Akışkanların Çözme Gücü	27
3.3. Süperkritik Su Özellikleri	28

3.4. SKSO Reaktör Yapılandırmaları	37
3.4.1. Tank Tipi Reaktör	37
3.4.2. Transparasyon Duvar Reaktörü (TDR)	38
3.4.3. Boru Tip Reaktör	39
3.5. Reaktör Tasarımı ve İşletme	40
3.5.1. SKSO Proseslerinde Korozyon	40
3.5.2. Tuz Birikmesi ve Yapışması	42
3.5.3. Enerji Tüketimi ve İşletme Maliyetleri	44
3.6. Çevre Mühendisliğinde SKSO'nun Kullanımı	45
3.7. SKSO Proseslerinde Yapılan İşlemler ve Çalışma Koşulları	46
3.7.1. Atık Hazırlama	46
3.7.2. Proses Sıcaklığı ve Basıncı	47
3.7.3. Oksidant ve Reaksiyon	48
3.7.4. Soğutma ve Basıncısızlaştırma	49
3.7.5. Bekleme süresi	49
4. MATERYAL METOT	50
4.1. Deneysel Çalışma Düzenekleri	52
4.1.1. SKSO Deney Düzeneği	52
4.1.2. Elektrokimyasal Geri Kazanım Deney Düzeneği	56
4.2. Yanıt Yüzey Metodu	58
4.3. Deneysel İşlemler	59
4.4. Analiz ve Prosedürler	61
4.4.1. Hidrojen Peroksit	63
4.4.2. Reaksiyon Bekleme Süresi	65
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	66
5.1. SKSO Deneyleri	66
5.1.1. Sıcaklık Etkisi	66
5.1.2. Oksidant Oranının Etkisi	70
5.1.3. Bekleme Süresinin Etkisi	73
5.1.4. Endüstriyel Çamurun Katı Madde Oranının Giderim Verimine Etkisi	75
5.1.5. SKSO Prosesi ile Arıtım Sonucu Oluşan Atıksuyun SKKY Göre Değerlendirmesi	77
5.2. SKSO Prosesi Modelleme Çalışmaları	80

5.2.1. SKSO Prosesi Optimizasyon Faktörleri	81
5.2.2. H_2O_2 ile Zenginleştirilmiş Oksidantla Yapılan SKSO Prosesi Optimizasyonu	82
5.2.3. O_2 Oksidant ile Yapılan SKSO Prosesi Optimizasyonu	88
5.2.4. SKSO Prosesi Optimizasyon Sonuçları	92
5.2.4.1. H_2O_2 ile Zenginleştirilmiş Oksidant Eşliğinde SKSO Prosesinin TOK ve TN Giderimi	93
5.2.4.2. O_2 'li Oksidant Eşliğinde SKSO Prosesinin TOK ve TN Giderimi	96
5.2.4.3. SKSO Prosesinin TOK ve TN Giderimi Üzerinde Ekonomiksel Analiz	98
5.3. Reaksiyon Sonucu Oluşan Kalıntı Maddenin Oluşumu ve Geri Kazanımı	101
5.3.1. Kalıntı Madde İçeriği	101
5.3.2. SKSO Kalıntı Maddesinden Fosfatın Geri Kazanımı	107
5.3.3. EC Prosesi Optimizasyon Faktörleri	109
5.4. Sonlu Elemanlar Metodu ile SKSO Tasarımı	118
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	121
KAYNAKLAR	126
ÖZGEÇMİŞ	137
EKLER	138

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
ϵ	: Dielektrik Sabiti
ρ_L	: Normal Koşullardaki Su Yoğunluğu
ρ_{SK}	: Suyun süperkritik koşullardaki yoğunluğu
ρ_e	: Yoğunluk
C_p	: Vizkozite
d/d	: Devir/dakika
Mpa	: Mega Paskal
mV	: Milivolt
pK _s	: Otoprotoliz Denge Sabiti
P _k	: Kritik Basınç
T _k	: Kritik Sıcaklık
V _{Reaktör}	: Reaktör Hacmi
Ağ.	: Ağırlık
AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
AB	: Avrupa Birliği
BBT	: Box-Behnken Tasarım
ÇSB	: T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı
EDS	: Enerji Dağıtıcı Spektrometresi
EK	: Elektrokimyasal Reaktör
EPA	: ABD Çevre Koruma
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi
GC	: Gaz Kromatografisi
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
KM	: Katı Madde Oranı
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MDİOP	: Mikrodalga ileri Oksidasyon prosesi
OSB	: Organize Sanayi Bölgesi

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SK	: Süperkritik
SKB	: Süperkritik Bölge
SKA	: Süperkritik Akışkan
SKSO	: Süperkritik Su Oksidasyonu
TAKM	: Toplam Askıda Katı Madde
TKM	: Toplam Katı Madde
TCMB	: Türkiye Cumhuriyet Merkez Bankası
TDR	: Transparasyon Duvar Reaktörü
TN	: Toplam Azot
TOK	: Toplam Organik Karbon
TSS	: Toplam Askıda Katı Madde
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
UKM	: Uçucu Katı Madde
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UV	: Ultra Viyole
YYM	: Yanıt Yüzey Metodolojisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Atıksu arıtımında ortaya çıkan atık çamur kaynakları.	5
2.2: Arıtma çamur içeriğindeki su ve bertaraf özellikleri.	6
2.3: Çamurun ham halinden nihai bertarafına kadar olan bertaraf metotları.	12
3.1: Saf bir maddenin faz diyagramı.	26
3.2: Suyun dielektrik sabitindeki değişiklikleri sıcaklığa göre karşılaştırma, 25 MPa. ve atmosferik basınçta ortak çözücü değerleri.	30
3.3: 250 Bar' da sıcaklık değişimiyle oluşan suyun özellikleri.	32
3.4: Atık uygulamaları için süperkritik su oksidasyonu diyagramı.	33
3.5: Tank Tipi Reaktör.	38
3.6: Transparasyon Duvar Reaktör.	39
4.1: Arıtma çamurunun tedarik edildiği OSB arıtma tesisi akış diyagramı.	51
4.2: OSB'nin sektörel bazlı dağılımı.	51
4.3: Pilot ölçekli süperkritik su oksidasyon prosesi.	52
4.4: Pilot ölçekli süperkritik su oksidasyon prosesi 1 nolu akış diyagramı.	54
4.5: Pilot ölçekli süperkritik su oksidasyon prosesi 2 nolu akış diyagramı.	55
4.6: a) SKSO artığının toplanması (P: 250 bar; T: 520 oC, t: 180 sn. n: 2), b) EK deneysel kurulumu (C: 208 mg/L, Al elektrotu).	57
4.7: a) SKSO kalıntı liç çözeltisi için Al elektrotlu EK reaktöründe ana reaksiyonlar b) Elektrokoagülasyon ile fosfat geri kazanım mekanizması.	58
5.1: SKSO prosesinde sıcaklığın TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (H ₂ O ₂ ile zenginleştirilmiş oksidant, 250 Bar, 120 sn, n: 2).	68
5.2: SKSO prosesinde sıcaklığın TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (Oksidant kaynağı: O ₂ , 250 Bar, 120 sn, n: 2).	68
5.3: Farklı sıcaklıklarda endüstriyel arıtma çamurunun tuzluluk giderimi üzerine etkisi (250 Bar, 120 sn, n:2).	69

5.4:	SKSO prosesinde oksidant oranının TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidant, 250 Bar, 120 sn, 520 °C).	71
5.5:	SKSO prosesinde oksidant oranının TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (Oksidant kaynağı: O_2 , 250 Bar, 120 sn, 520 °C).	71
5.6:	Farklı oksidant oranlarında endüstriyel arıtma çamurunun tuzluluk giderimi üzerine etkisi (250 Bar, 120 sn, 520 °C).	73
5.7:	SKSO prosesinde reaksiyon zamanının TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (H_2O_2 ile zenginleştirilmiş, 250 Bar, 520 °C, n:2).	74
5.8:	SKSO prosesinde reaksiyon zamanının TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (Oksidant kaynağı: O_2 , 250 Bar, 520 °C, n: 2).	75
5.9:	SKSO prosesinde kuru madde oranının TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (H_2O_2 ile zenginleştirilmiş, 250 Bar, 520 °C, 120sn, n: 2).	76
5.10:	Endüstriyel arıtma çamurunun SKSO prosesi ile farklı sıcaklıklardaki arıtım sonrası karşılaştırmalı göreseli (n: 2, P:250 Bar, t: 180 sn).	78
5.11:	SKSO prosesi ile metal giderimine sıcaklığın etkisi (n: 2, P:250 Bar, t: 180 sn).	79
5.12:	SKSO prosesinin H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantla TOK giderimi üzerine yapılan deneysel metotta a) standartlaştırılmış etkilerin normal ve b) pareto grafikleri.	85
5.13:	SKSO prosesinin H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantla TN giderimi üzerine yapılan deneysel metotta a) standartlaştırılmış etkilerin normal ve b) pareto grafikleri.	85
5.14:	SKSO prosesinin H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantla TOK giderimi için deneysel ve tahmini değer grafiği.	87
5.15:	SKSO prosesinin H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantla TN giderimi için deneysel ve tahmini değer grafiği.	87
5.16:	SKSO prosesinin O_2 'li deneylerinde TOK giderimi yapılan deneysel metotta a) standartlaştırılmış etkilerin normal ve b) pareto grafikleri.	89
5.17:	SKSO prosesinin O_2 'li deneylerinde TN giderimi üzerine yapılan deneysel metotta a) standartlaştırılmış etkilerin normal ve b) pareto grafikleri.	89

5.18:	SKSO prosesinin O ₂ 'li oksidantla TOK giderimi için deneysel ve tahmini değer grafiği.	91
5.19:	SKSO prosesinin O ₂ 'li oksidantla TN giderimi için deneysel ve tahmini değer grafiği.	91
5.20:	H ₂ O ₂ ile zenginleştirilmiş oksidant eşliğinde SKSO prosesinin TOK ve TN giderimi için 3 boyutlu yüzey çizimleri a) oksidant ve sıcaklık ilişkisi (P: 250 bar, t: 95sn), b) oksidant ve zaman ilişkisi (P: 250 bar, T: 410 °C), c) sıcaklık ve zaman ilişkisi (P: 250 bar, n: 2).	94
5.21:	O ₂ 'li SKSO prosesinin TOK ve TN giderimi çalışmaları a) oksidant ve sıcaklık ilişkisi (P: 250 bar, t: 95 sn), b) oksidant ve zaman ilişkisi (P: 250 bar, T: 410 °C), c) sıcaklık ve zaman ilişkisi (P: 250 bar, n: 2).	97
5.22:	Karışık endüstriyel arıtma çamurunun SKSO prosesi sonrasında oluşan kalıntı madde.	102
5.23:	Karışık endüstriyel arıtma çamuru (a) ve SKSO sonrası kalıntı madde (b) XRD analizi ve SEM/EDS (500x, 1000x, 5000x, 10000x) görüntüleri.	104
5. 24:	SKSO pilot proses üzerinde a)iletim hattı SS 316 b)ana reaktör SS 310 deneyler sonrası görüntüsü.	105
5.25:	Al elektrotları ile EK işlemi için % PO ₄ geri kazanımı ve enerji tüketimi (kWh / m ³) için 3B yüzey çizimleri (C = 208 mg / L) (a) İlk pH ve reaksiyon süresinin etkisi (J: 10 A / m ²) (b) Akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin etkisi (pH: 3) (c) Başlangıç pH'sının ve akım yoğunluğunun etkisi	112
5.26:	EK prosesi ile (a) fosfat geri kazanımı (b) enerji tüketiminin deneysel metotta standartlaştırılmış etkilerin pareto grafikleri.	114
5.27:	Farklı işletme şartlarında EC prosesi sonucu oluşan dört farklı çöktelinin FTIR spektrumu. a) pH 3, 65 dak, 62.5 A / m ² ; b) pH 4, 10 dak, 62.5 A / m ² ; c) pH 6, 120 dak., 36.25 A / m ² ; d) pH 3, 65 dak, 10 A / m ² .	116
5.28:	SKSO reaktör yapısal analiz (250 bar, iç sıcaklık 520°C).	119
5.29:	SKSO prosesinin denge şartlarında termal analizi (250 bar).	120
5.30:	SKSO reaktör şartlanma süreci.	120

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Arıtma tesislerinde içeresinde farklı proseslerden kaynaklanan çamurların katı madde yüzdeleri.	7
2.2: Arıtma çamurlarının fiziksel yapısı.	8
2.3: Arıtma çamurlarının kimyasal karakterizasyonları.	9
2.3: Devam	10
3.1: Yaygın çözücülerin özellikleri.	27
3.2: Süperkritik suyun çözünürlüğünün normal suyla karşılaştırılması.	28
3.3: Normal şartlarda ve süperkritik şartlardaki suyun bazı özellikleri.	29
3.4: Süperkritik su oksidasyonu ticari uygulamaları.	35
3.5: SKSO tarafından arıtılan endüstriyel atıksular.	36
4.1: Arıtma çamurunun SKSO prosesi için kullanılan proses parametreleri.	60
4.2: Atık karakterizasyonu.	62
4.3: Birinci dereceden H_2O_2 'nin bozunması için kinetik değerleri.	65
5.1: SKSO prosesi ile arıtım sonucu oluşan atıksuyun SKKY göre değerlendirme	77
5.2: Orijinal ve kodlanmış faktörlerin işletme parametreleri aralığı.	81
5.3: Bağımsız değişkenlere göre deney planı.	82
5.4: H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidant eşliğinde TOK ve TN giderimi için üç değişken faktör içeren Box-Behnken tasarımıyla ölçülen deneysel veriler ve modelde öngörülen değerler.	83
5.5: H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidant eşliğinde TOK ve TN giderimi için öngörülen yüzey yanıt ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları	86
5.6: SKSO prosesinin O_2 'li deneylerinde TOK ve TN giderimi için Box-Behnken tasarımıyla ölçülen deneysel veriler ve modelde öngörülen değerler.	90
5.7: SKSO prosesinin O_2 'li deneylerinde TOK ve TN giderimi için öngörülen yüzey yanıt ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları.	92

5.8:	Her iki proses için optimizasyon tasarımıyla optimum giderim verimi ile kimyasal sarfiyat ilişkisi.	98
5.9:	Kalıntı Madde Majör Bileşik Analizi	102
5.10:	Çamur ve kalıntı örneklerinin EDS analizi.	107
5.11:	Orijinal ve kodlanmış faktörlerin işletme parametreleri aralığı.	109
5.12:	Bağımsız değişkenlere göre deney planı.	110
5.13:	ANOVA ile tahmin edilen tepki yüzeyi ikinci dereceden modelinin sonuçları.	111
5.14:	Box-Behnken tasarım optimizasyonu ile Fosfat geri kazanım prosesinde yüksek geri kazanım oranı ve düşük enerji sarfiyatının deneysel karşılaştırması.	117

1. GİRİŞ

Dünyamız her geçen yıl yeni kirleticiler ile karşılaşmakta ve çevresel sorunlarda bu kirleticiler nedeniyle çeşitlenmektedir. Oluşan yeni kirleticiler üzerine yapılan çalışmalar, çevresel sorunların çözülmesinde önemli rol oynayacaktır. Dolayısıyla yapılan çalışmalarda, kirleticilerin giderim verimi kadar kullanılan prosesin zaman ve maliyet açısından değerlendirilmesi gerekmektedir. Atıksuların arıtılması sonucu kirleticinin sıvı formundan alınarak arıtma çamuru şeklinde yeni bir kirletici haline dönüşmesi ve bu kirleticinin de farklı yöntemler ile minimum risk seviyesinde ekonomik bir şekilde gideriminin sağlanması son zamanlarda ilgi çeken ve çalışılması gereken bir konu haline gelmiştir.

Arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurlarının geleneksel yöntemler ile giderimi uzun yıllardır yapılmaktadır. Özellikle arıtma çamurunun bertarafının yapılması yönünde çevresel durumun yanı sıra baskılayıcı bir faktör olan yasal düzenlemeler de son yıllar da giderek artmaktadır. Bu sebeple ülkemizde ve dünyada arıtma çamurlarının en az atıksular kadar işlenmesi veya bertarafı önemli çevresel yatırım gerektiren konular arasına girmiştir. Arıtma çamurlarının ekolojik dengeyi esas alarak çevre sağlığını etkilemeyecek şekilde bertarafının sağlanması temel hedef olarak karşımıza çıkmaktadır. Atıksuyun miktarına ve özelliklerine bağlı olarak niteliksel ve niceliksel olarak arıtma çamurunun da özelliklerinin değişeceği bilinen bir gerçektir. Bu özellikler dikkate alınarak arıtma çamurlarının bertarafının ve işleminin nasıl yapılacağına karar vermek gerekmektedir.

Son zamanlarda çevre kirliliği toplumda önem arz etmektedir. Kaliteli ve sağlıklı bir yaşam kanun koyucuyu ekolojik ve çevre kirliliği risklerine karşı katı tedbirler almasına neden olmuştur. Kısacası, bu tedbirler tehlikeli, zor parçalanabilen, toksik kirleticileri bünyesinde barındıran atıkların arıtımında çevreyi koruyacak ekonomik farklı arıtım teknolojileri geliştirilmektedir. Arıtma çamurlar arıtılması için düzenli depolama, yakma, süperkritik su oksidasyonu gibi çeşitli metotlarla bertaraf işlemi gerçekleştirilmektedir.

Düzenli depolama yönteminde arıtma çamurları Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (ÇŞB) Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmeliğin EK-IV'ünde tehlikesiz olarak sınıflandırılan arıtma çamurlarının, EK-2'de verilen diğer tüm parametreleri sağlaması, ağırlıkça en az % 50 kuru madde ihtiva etmesi, ön işleme tabi tutularak

kötü kokunun giderilmesi ve atığın kararlı hale getirilmesi kaydıyla II. Sınıf düzenli depolama alanına kabulü uygundur. Düzenli depolamaya sahasına gömülen arıtma çamuru bakterilerce parçalanma sürecine başlar ancak belirli bir süre sonra ortamda oluşan bakteriler işlevlerini yitirir ve ölürlür bu yüzden biyolojik parçalanma tamamlanmaz [Andreoli et al., 2007]. Düzenli depolama alanlarının alan sıkıntısı yaşaması gibi sorunlar, aynı zamanda enerji kaynağı olarak düşünülmesi arıtma çamurlarının ülkemizde ve gelişmiş ülkelerde nihai bertaraf metodu olarak artık düşünülmez.

Yakma prosesleri, organik içerikli atıkları tamamen parçalanma esasına göre çalışan nihai bertaraf yöntemlerinden biridir. Yakma işlemi 900-1100 °C sıcaklıklarda Stokiyometrik Hava Oranı (>1) olacak şekilde hava fazlasıyla kontrollü çalıştırılan ilk yatırım maliyeti ve işletme maliyeti yüksek bir prosestir [Veriansyah and Kim, 2007]. Yakma proseslerinde organik maddenin tam yanmaması sırasında oluşabilecek halojenli uçucu veya poliaromatik hidrokarbonlar, azot oksitleri, kükürt oksitleri, karbon monoksit, dioksinler, dibenzo furan ve katı partiküller gibi istenmeyen ürünlerin oluşması ve atmosfere karışması riskleri arasında yer almaktadır [Andreoli et al., 2007], [Kavouras et al., 2015]. Ülkemizde artıma çamurlarının bertarafında genellikle atık yakma tesislerinde ve çimento fabrikalarının yüksek yakma fırınlarına ek yakıt olarak verilmek suretiyle bertarafı gerçekleştirilmektedir.

Süperkritik su oksidasyonu (SKSO); organik içeriği yüksek kirleticilerin, yan ürün oluşturmada, saniye mertebesinde arıtma gerçekleştirebilen basınçlı termal bir bertaraf yöntemidir. Proses organik içeriğe sahip atıkların neredeyse tamamını oksitleye bileceği ideal bir ortam sağlar. Yüksek basınç ve sıcaklıkta oluşturulan süperkritik ortamda su polar yapıdan apolar yapıya doğru hareket eder ve süperkritik su içerisinde çözünmüş olan apolar organik bileşikler bir oksidant ile tek bir fazda moleküller birbiri ile temas haline geçerler. Süperkritik bölgede bulunan organik yapıdaki atıklar hızla oksitlenerek CO₂ ve H₂O gibi nihai ürünler oluştururlar. Atık içerisinde azotlu bir bileşik ve oksidant olarak hava kullanılması halinde yakma prosesleri gibi yüksek sıcaklıklara çıkılmadığından SKSO proseslerinde NO_x ve SO_x gibi emisyon gazları oluşmamaktadır [Jin et al., 2001], [Marrone et al., 2004], [Vadillo et al., 2018], [Zou et al., 2013]. Azotlu bileşikler proses sonucunda N₂ ve az miktarda N₂O'ya dönüşmektedir. Eğer atık içerisinde klor, fosfor, kükürt gibi heteroatomlar var ise reaksiyon sonucu HCl, H₂SO₄ ya da H₃PO₄ asitlerini oluştururlar. Proses sonucu oluşan bu asitler uygun alkali ile nötralize

tuz şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılır. Eğer atık içerisinde inorganik maddeler varsa bu maddelerin süperkritik suda çözünürlükleri az olduğundan proses dibine kalıntı madde olarak çökerler [Kritzer and Dinjus, 2001], [Marrone et al., 2004], [Vadillo et al., 2018].

Süperkritik su oksidasyonu organik içeriğe sahip kirleticilerin arıtımında tam oksidasyon gerçekleştirilmesiyle, temiz metal oksit katısı oluşturmaması, kirlilik yükü olmayan bir arıtılmış sıvı bir ürün çıkarması, emisyon içermeyen tam okside olmuş şekilde CO₂ ve N₂ gazı üreten çevre dostu bir atık bertaraf teknolojisidir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışmasının amacı, endüstriyel ve kentsel karışık atıksu arıtma çamurlarının bertarafı sırasında yenilikçi bir yaklaşım olarak pilot ölçekli süperkritik su oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliğinin araştırılması ve proses sonrası oluşan kalıntı maddeden elektrokimyasal olarak değerli bir malzeme olan fosfatın geri kazanımını incelemektir.

Literatür incelendiğinde arıtma çamurlarının bertarafında çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerde genellikle çamurun ön işleme tabi tutulması gerekmektedir. Tehlikeli sınıfta olan arıtma çamurları için ise dünyada ve ülkemizde genellikle yakma prosesi kullanılmaktadır. Yakma prosesi ilk yatırım ve işletme maliyeti yüksek, hava emisyonları zararlı ve uçucu kül problemi gibi yeni bir katı atık problemine sahip bir prosestir. Çalışmamızda kullanılan prosesin hava emisyonu ve katı atık oluşturmaması yakma prosesine alternatif bir proses olmasını sağlamıştır. Aynı zaman da çalışmamızda kullanılan SKSO prosesi yakma prosesine göre daha az alanda ve daha kısa sürede yüksek verim elde edilen bir prosestir.

Bu doğrultuda gerçekleştirilen tez çalışmasının birinci aşamasında, literatürde çok yer almayan bir pilot ölçekli SKSO reaktörü tasarlanmış ve karışık endüstriyel ve kentsel arıtma çamuru bertarafı üzerine çalışmalar sürdürülmüştür.

İkinci aşamasında organik kirletici yüküne sahip olan arıtma çamurunun H₂O₂ ile zenginleştirilmiş oksidant ve tamamen oksijene dönüşmüş oksidant kullanılarak kıyaslanması üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Tez çalışmasının üçüncü aşamasında SKSO prosesi sonrası oluşan reaktör altı kalıntı maddeden değerli materyal olan fosfatın elektrokimyasal olarak geri kazanımı/giderimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

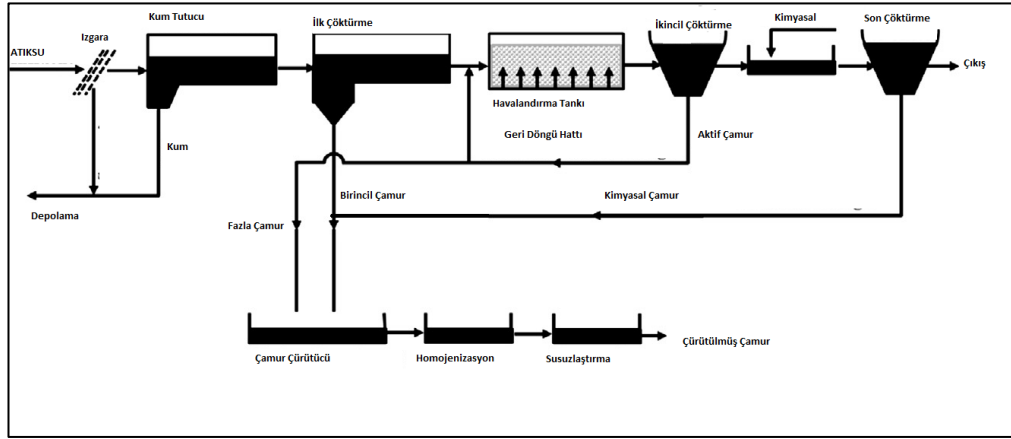
2. ARITMA ÇAMURLARININ OLUŞUMU, İŞLENMESİ VE BERTARAF YÖNTEMLERİ

Atıksu arıtma tesisleri endüstriyel veya evsel nitelikli atıksuların arıtılması ve kirletici maddelerin uzaklaştırılması için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik çeşitli arıtım işlemleri veya kombinasyonunun kullanıldığı işlemler dizisi olarak tanımlanabilir [Hreiz et al., 2015]. Arıtma işlemleri sırasında ortaya çıkan atık kalıntısı da çamur olarak isimlendirilir [Abelleira et al., 2012], [Svanström et al., 2004]. Başka bir deyişle arıtma çamuru, atıksu arıtma tesislerinde fiziksel veya kimyasal arıtma esnasında atıksudan çöktürme veya yüzdürme usulü ile uzaklaştırılan, biyolojik arıtmada ise çözünmüş halde bulunan katı maddelerin mikroorganizmalar vasıtası ile parçalanması esnasında oluşan % 90- % 99.5 su içeren atıklardır. Arıtma çamuru genellikle arıtılmış atıksuyun hacimce % 1-2 sini temsil eder [Guangyin et al., 2017]. Arıtma çamurları bertarafı, arıtma çamur çeşidine ve kullanım amacına göre farklılık göstermektedir. Arıtma çamurlarını arıtma tesislerinin durumlarına göre sınıflandırılması bertaraf teknolojisini belirlemek adına önemli bir unsurdur. Arıtma tesisleri evsel, endüstriyel, içme suyu arıtımı ve evsel + endüstriyel atıksu arıtma tesisleri olarak ayrılmaktadır. Bu sınıflamaya göre arıtma çamurlarını evsel atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurları, endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin arıtma çamurları, içme suyu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurları olarak sınıflandırmak mümkündür. Dolayısıyla, arıtma çamurları, atıksu arıtımında uygulanan teknolojinin şekline ve arıtma amacına göre dört grupta sınıflandırılabilir;

- Ön çökeltme çamurları, çökebilen katı maddelerin birikmesi ile oluşan çamur
- Kimyasal çamurlar, kimyasal arıtma ve koagülasyon-flokülasyon prosesleri ile oluşan çamur
- Biyolojik çamurlar, biyolojik arıtma prosesleri sonucunda oluşan çamur
- İnorganik çamurlar, içme suyu arıtma prosesi sonucu kaynaklanan metal oksit çamurları.

Arıtma tesislerinde çamurun kaynakları arıtma tesisinin türüne ve operasyon yöntemine göre farklılık gösterebilir. Ayrıca farklı prosesler sonucu oluşan arıtma

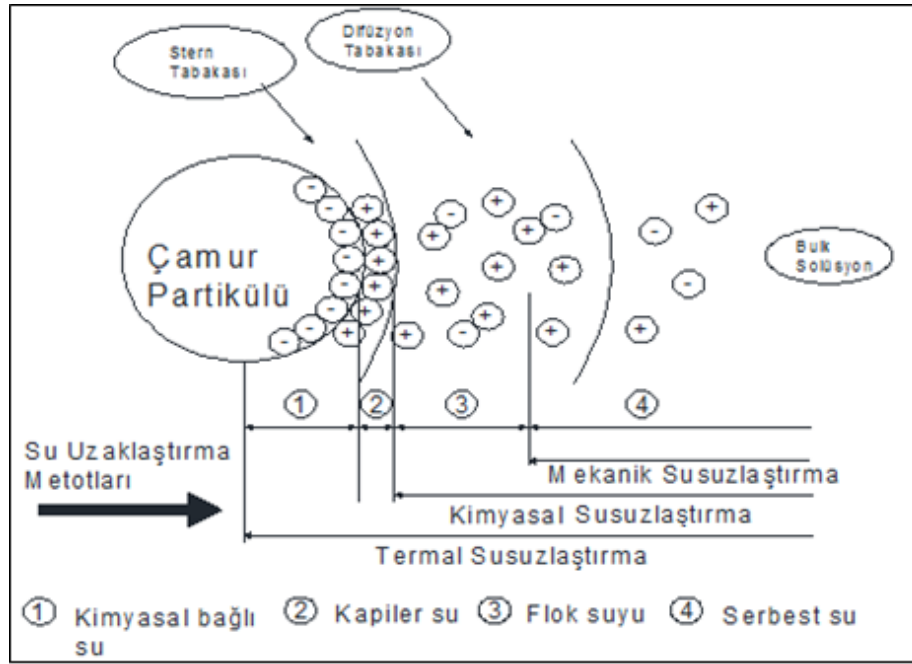
çamurları içerik açısından farklılıklar göstermektedir [Guangyin et al., 2017]. Bir kentsel atıksu arıtma tesisinde her bir prosesten kaynaklanan atık çamur kaynakları Şekil 2.1’ de şematik olarak gösterilmiştir. İlk çöktürme, havalandırma sonrası ikinci çöktürme ve kimyasal arıtma sonrası son çöktürmeden kaynaklanan arıtma çamurları arıtma tesislerinden kaynaklanabilecek muhtemel çamurlar olarak verilmiştir.



Şekil 2.1: Atıksu arıtımında ortaya çıkan atık çamur kaynakları.

Arıtma çamuru; zengin mikrobiyal agregalar, filamentli bakteri içeren bileşenlerden, organik ve inorganik parçacıklardan, hücre dışı polimerik maddeler (EPS) ve çok miktarda su içeren floklardan oluşan çok fazlı bir ortamdır. Ham atık suyun türüne ve orijinal bileşenlerine bağlı olarak arıtma çamurunun bileşimi değişebilir. Arıtma çamurlarında bulunan suyu (Şekil 2.2) dört şekilde sınıflayabiliriz [Jiaxiang, et al., 2001], [Spinosa and Vesilind, 2001], [Tuan et al., 2012]. Çamurda bulunan su çamur partiküllerine bağlı olarak bulunan bağlı su olabileceği gibi serbest su da olabilmektedir. Bağlı su miktarı fazla olduğunda bağlı suyu uzaklaştırmak için kullanılacak enerji artmaktadır.

- Serbest Su: Çamur partiküllerine bağlı olmayan ve kendiliğinden çökme ile ayrılabilen sudur.
- Flok Suyu: Çamur flokları içinde hapsedilmiş su olup, yumakla birlikte hareket eder. Mekanik su alma işlemleri ile giderilebilir.
- Kapiler Su: Partiküllerin üzerinde bağlı halde bulunur ve bu partiküllerin sıkıştırılarak deformasyonları sonucu uzaklaştırılabilir.
- Kimyasal Bağlı Su: Partiküller içinde kimyasal olarak bağlanmış sudur.



Şekil 2.2: Arıtma çamur içeriğindeki su ve bertaraf özellikleri.

Katı madde miktarı arıtma çamurlarında en temel parametrelerden biridir. Çamurun katı madde içeriği oluşan çamur hacmini belirleyen önemli bir parametredir. Aynı zamanda suyun çamurdan uzaklaştırılması için gerekli olan enerji miktarını da oldukça etkileyen bir parametredir. Çamurun katı madde içeriği çamurun katı ve sulu kısımları arasındaki oran, katı madde konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır. Çamur konsantrasyonu, birim çamur (L) içerisindeki katı madde kütlesi (mg) veya % katı madde oranı olarak verilebilmektedir. Askıda ve çözünmüş katı maddelerin toplamı ise toplam katı maddeler olarak tanımlanmaktadır. Arıtma tesislerinin farklı proseslerinden kaynaklanan katı madde miktarları farklılık göstermektedir (Tablo 2.1).

Katı madde miktarı çamur bertaraf yöntemlerine karar verirken kullanılan parametrelerden birisidir. Çamur bileşimine bakıldığında toplam katı madde (KM), uçucu katı madde (UKM), toplam askıda katı madde (TAKM), uçucu askıda katı madde (UAKM), toplam KOİ ya da kolloidal KOİ olarak bileşenlerine ayırmak mümkündür.

Tablo 2.1: Arıtma tesislerinde içerisinde farklı proseslerden kaynaklanan çamurların katı madde yüzdeleri.

Arıtma prosesleri	Çamur Katı Madde Konsantrasyonu % KM	
	Aralık	Ortalama
Ön Çökeltim Tankı		
Ön çökeltim Çamuru	5.0-9.0	6.0
Siklona gönderilen ön çökeltim çamuru	0.5-3.0	1.5
Ön çökeltim çamuru ve atık aktif çamur	3.0-8.0	4.0
Ön çökeltim ve damlatmalı filtre humusu	4.0-10.0	5.0
Fosfor bertarafı için demir ilaveli ön çökeltim çamuru	0.5-3.0	2.0
Fosfor bertarafı için kireç ilaveli ön çökeltim çamuru (düşük dozda)	2.0-8.0	4.0
Fosfor bertarafı için kireç ilaveli ön çökeltim çamuru (yüksek dozda)	4.0-16.0	10.0
Köpük	3.0-10.0	5.0
Son çökeltim tankı		
Aktif çamur		
Ön çökeltim havuzu olan	0.5-1.5	0.8
Ön çökeltim havuzu olmayan	0.8-2.5	1.3
Saf oksijenli aktif çamur		
Ön çökeltim havuzu olan	1.3-3.0	2.0
Ön çökeltim havuzu olmayan	1.4-4.0	2.5
Damlatmalı filitre humusu	1.0-3.0	1.5
Dönen biyodisk sistemi	1.0-3.0	1.5
Gravite yoğunlaştırıcı		
Sadece ön çökeltim çamuru	5.0-10.0	8.0
Ön çökeltim çamuru ve atık aktif çamuru	2.0-8.0	4.0
Ön çökeltim çamuru ve damlatmalı filtre humusu	4.0-9.0	5.0
Flotasyonlu yoğunlaştırma		
Sadece atık aktif çamuru		
Kimyasal madde ilavesi ile	4.0-6.0	5.0
Kimyasal madde ilavesi olmadan	3.0-5.0	4.0
Santrifüj yoğunlaştırıcı		
Sadece atık aktif çamur	4.0-8.0	5.0
Bant yoğunlaştırıcı		
Kimyasal madde ilavesi ile sadece atık aktif çamur	4.0-8.0	5.0
Anaerobik çürütücü		
Sadece ön çökeltim çamuru	2.0-5.0	4.0
Ön çökeltim çamuru ve atık aktif çamuru	1.5-4	2.5
Ön çökeltim çamuru ve damlatmalı filtre humusu	2.0-4.0	3.0
Aeorobik çürütücü		
Sadece ön çökeltim çamuru	2.5-7.0	3.5
Ön çökeltim çamuru ve atık aktif çamur	2.5-7.0	3.5
Ön çökeltim çamuru ve damlatmalı filtre humusu	1.5-4.0	2.5
Sadece atık aktif çamuru	0.8-2.5	1.3

Aritma çamurlarının katı madde miktarlarına bağlı olarak gösterdiği fiziksel özellikler Tablo 2.2 ile verilmektedir.

Tablo 2.2: Aritma çamurlarının fiziksel yapısı.

% KM	Fiziksel Özelliği
% 14 ≤	Akışkan
% 14 ≤ ≥ % 20	Pastöz
% 40 ≤	Granül
% 75 ≤	Kuru madde

Aritma çamurları ağır metaller, tehlikeli organik bileşikler ve patojenik mikroorganizmalar gibi genel olarak farklı konsantrasyonlarda üç tür kirletici içerir. Bu tehlikeli bileşikler ve kirleticileri güvenli bir şekilde yönetmek insan ve çevre sağlığı açısından zorlu olmuştur. Aritma çamuru, öncelikle aktif çamur prosesi sırasında üretilen biyokütle ve mikrobiyal hücrelerden oluşur. Genel olarak, biyokütle yaklaşık % 30 protein, % 40 karbonhidrat ve geriye kalan % 30'u ise parçacık formunda lipitler içerir [Jih-Gaw et al., 1999]. Evsel atıksu çamuru yüksek konsantrasyonlarda organik madde, fosfor, azot ve Zn, Cu, Ni, Pb, Hg ve Cr gibi ağır metaller içerir [Sun et al., 2012]. Endüstriyel çamur ise endüstri tipine ve ürün işlemine göre değişebilen çeşitli özel toksik kirleticiler içerir. Örneğin farmasötik sanayi çamuru, sülfonamidler gibi toksik antibiyotikler ve endokrin bozucu maddelerin yüksek konsantrasyonunu içerir [García Galán et al., 2012]. Petrol rafinerilerinde ise, oldukça toksik, karsinogenik ve mutajenik yüzlerce organik bileşik içeren önemli miktarda petrol tortusu üretilmektedir. Anjuma tarafından 2016 yılında gerçekleştirilen farklı çalışmalardan uyarlanmış arıtma çamurlarının karakterizasyonları Tablo 2.3' de verilmektedir [Anjum et al., 2016]. Aritma çamurları atıksuyun arıtılması esnasında organik kirleticileri adsorbladığı için potansiyel tehlikeli maddelerdir [Bolobajev et al., 2014].

Tablo 2.3: Arıtma çamurlarının kimyasal karakterizasyonları.

Çamur Tipi	pH	Toplam Katı (g/L)	Uçucu Katı (g/L)	KOİ (mg/L)	Toplam Azot (mg/L)	Toplam Fosfat (mg/L)	Kaynak
İkincil evsel çamur	6.46	53.2	39.8	4195 (çözülebilir)	109 (toplam)	334	[Jin et al., 2015]
Susuzlaştırılmış aktif çamur	7.82	221	108	158312 (toplam) 1518 (çözülebilir)	9239 (toplam)	-	[Zhang et al., 2015]
Karışık birincil ve aktif çamur	6.38	59.7	40.2	62000 (toplam)	2840 (toplam)	-	[Souza et al., 2013]
Evsel çamur (Yoğunlaştırma Tankı)	6.5	57.6	42.2	1615 (çözülebilir)	173 (toplam)	-	[Liu et al., 2011]
İkincil evsel çamur	6.30	55.7	41.2	2310 (çözülebilir)	141 (toplam)	301	[Xu et al., 2014]
Evsel Çamur (Yoğunlaştırma Tankı)	6.9	55.2	34.6	425 (çözülebilir)	105 (toplam)	-	[Liu et al., 2011]
Aerobik tanecikli arıtma çamuru	-	18.8	14.5	23600	-	-	[Palmeiro-Sánchez et al., 2013]
Aktif çamur	6.38	22.8	17.26	-	1523 (toplam)	-	[Shao et al., 2013]
İkincil evsel çamur	6.5	131	9.4	11000 (toplam) 60.7 (çözünebilir)	-	-	[Tyagi and Lo, 2012]
Karışık birincil ve ikincil çamur	6.61	-	35.5 (ıslak)	71.35 (toplam) 7.96 (çözünebilir)	4510 (toplam)	1810	[Jang et al., 2014]
Belt filtre çamuru	7.70	150	542 /TS	1740 (toplam)	-	-	[Huang et al., 2014]

Tablo 2.4: Devam.

Çamur Tipi	pH	Toplam Katı (g/L)	Uçucu Katı (g/L)	KOİ (mg/L)	Toplam Azot (mg/L)	Toplam Fosfat (mg/L)	Kaynak
Yoğunlaş tırılmış arıtma çamuru	6.83	15.4	10.2 (ıslak)	-	-	-	[Liu et al., 2015]
Fazla çamur	6.82	12	-	17868.4	98.8 (toplam)	268.8	[Gong and Jiang, 2015]
Ham çamur	6.2	51	695 /TS	-	-	-	[Lloret et al., 2012]
Evsel Çamur	7.72	138	98 (ıslak)	128000 (toplam)	8335 (toplam)	4400	[Serrano et al., 2015]
Hayvan kesimhanesi prosesi çamuru	7.4	10.6	744 (kuru)	4239 (toplam)	-	-	[Erden and Filibeli, 2010]
Birincil çamur	7.2	20	888 (kuru)	30500 (toplam)	-	-	[Yeneneh et al., 2015]
Aktif Çamur	6.7	7.48	5.0 (ıslak)	18249 (toplam)	-	-	[Liu et al., 2013]
Aktif Çamur	6.83	7.48	5 (ıslak)	16249 (çözülebilir)	-	-	[Liu et al., 2012]

- Raporlanmamış (-)

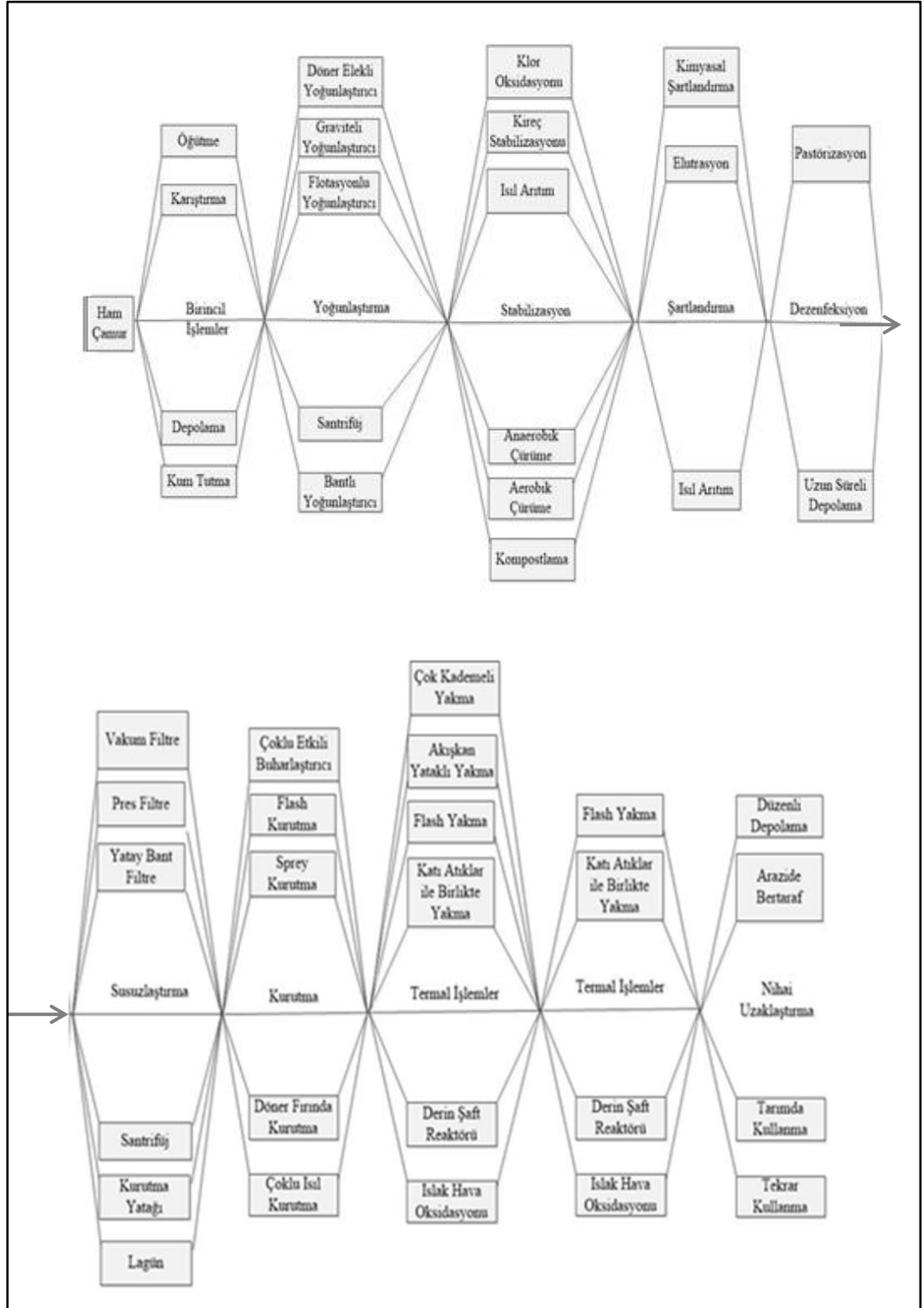
2.1. Arıtma Çamuru Arıtma Prosesleri

Arıtma çamurları çeşitli arıtma tesislerinden oluşmakla birlikte dünyada olduğu gibi ülkemizde de genel olarak evsel atıksu arıtma tesisleri çamurları oluşan çamurların büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Arıtma çamurlarının bertarafına çamur kaynağı göz önüne alınarak karar verilir. Arıtma çamurlarının bertarafının yanı sıra taşınması ve işlenmesi de maliyet açısından arıtma tesisleri için önemli maliyet kalemlerinden birisidir. Çamurun bertarafı ve minimizasyonu için birçok fiziksel kimyasal veya biyolojik prosesler kullanılabilir.

Önceki yıllarda çamurun bertarafı, yakma, arazi dolumu veya okyanus boşaltımı gibi geleneksel yöntemlerle gerçekleştirilirken ilgili mevzuatlarda sınırlayıcıların olması sebebi ile geleneksel yöntemlerin yanı sıra kompost, aneorobik ve aerobik arıtım teknolojileri de günümüzde kullanılmaya başlamış olan bertaraf yöntemleridir. Bu yöntemler toksik bileşiklerin ve patojen organizmaların ortadan kaldırılması ve çamurun kararlı biyokatılara dönüştürülmesi için şu anda yaygın olarak kabul görmekte ve kullanılmaktadır [Anjuma et al., 2016]. Çamurun su içeriğinin önemli olduğu bertaraf metotları yakma ve deponidir. Yakmada çamurların katı madde içeriğinin % 98-99 oranında olması gerekmektedir [Flaga, 2007]. Ayrıca çamurun deponi alanlarına gönderildiği durumlarda da en az % 35 oranında katı madde içeriği olmalıdır [Hermite and Ott, 1984]. Bu yüzden çamur hacmi dolayısıyla su içeriği, taşıma maliyetini ve depolama alanını azaltacak seviyeye indirilmelidir. Çamurun arıtılması, yüksek enerji talepleri ve bertaraf maliyetleri nedeniyle atık su arıtımında en önemli konulardan biri olarak düşünülmektedir [Huang et al., 2014], [Yan et al., 2015].

Arıtma çamurunun nihai depolama yöntemi ile bertarafı kullanılan bir yöntem olsa bile Avrupa Birliği'nin bu konuda kısıtlayıcı Konsey Direktifi üye devletlere bu konuda sınırlamalar getirmektedir. Avrupa Birliği (AB) atıkların düzenli depolanmasına ilişkin Konsey Direktifi (99/31/EC), üye devletlere atıkları depolamadan önce işleme tabi tutmaları gerektiğini kademeli olarak düzenli depolamanın ortadan kaldırılması gerektiğini vurgulamaktadır. Bertaraf ve işlemede, maliyeti belirleyen en önemli parametre arıtma çamurunun hacmidir. Bu yüzden çamurun işlenmesi veya bertarafı için katı madde miktarının arttırılması gerekmektedir. Arıtma çamurlarının hacminin düşürülmesi için su içeriğine bağlı olarak susuzlaştırma ve yoğunlaştırma işlemlerine tabi tutulması gerekebilmektedir.

Şekil 2.3’ de, farklı yöntemler kullanılarak arıtma çamurlarının nihai bertarafına kadar geliştirilmiş akış şeması sunulmaktadır [Metcalf&Eddy, 2004].



Şekil 2.3:Çamurun ham halinden nihai bertarafına kadar olan bertaraf metotları.

2.1.1. Çamur Şartlandırma

Aritma çamurlarının bertraf süreçlerinden ilki, şartlandırma işlemidir. Çamur şartlandırma çamurun su verme özelliğini geliştirmek için uygulanmaktadır. Çamuru oluşturan partiküllerin üzerindeki yük büyükse bu durum flokülasyonu engeller ve bu tip çamurlar suyunu zor verir. Çamurun dışarıya su verme özelliğini geliştirmek ve çamurdan mekanik olarak su alma prosesinin verimini arttırmak amacı ile şartlandırma işlemi yapılabilmektedir. Çamur susuzlaştırma işleminden önce susuzlaştırma verimini arttırmak için farklı şartlandırma yöntemleri yapılmaktadır. Genel olarak yapılan şartlandırma işlemleri kimyasal şartlandırma, elutrasyon, termal şartlandırma, dondurma-çözme gibi birçok şartlandırma yöntemi vardır.

Çamur şartlandırma prosesleri, sulu formda bulunan çamurun içinde bulunan kolloidal haldeki askıda katı maddelerin üzerindeki elektriksel yüklerin nötralize edilerek kararsız hale getirilmesidir. Bunun için kolloidal maddelerin zeta potansiyelinin bilinmesi gerekir. Kolloidal halde bulunan katı maddelerin kontrolü ve tanımlanması amacıyla kullanılan bir elektrokinetik parametre olan Zeta potansiyeli ile gerçekleştirilmekte ve mV olarak ölçülmektedir. Zeta potansiyeli -10 ila 20 mV arasında olan arıtma çamurlarına kentsel arıtma çamuru, -80 mV'u aşan çamurlara da endüstriyel çamurlar denilmektedir.

Aritma çamurlarına uygulanacak olan şartlandırma işleminin etkisini ölçmek ve su verme özelliklerini belirlemek amacıyla birçok laboratuvar testi mevcuttur. Bunlar özgül filtre direnci, kapiler emme süresi ve santrifüjlenebilir çökebilirlik indeksi testleri bu amaçlarla en yaygın olarak kullanılan testlerdir. Zeta potansiyeli, çamur şartlandırma uygulamalarında kullanılacak olan en uygun şartlandırıcı dozu aralığının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır [Filibeli, 1998].

Şartlandırma proseslerindeki asıl amaç, çamuru yumaklaştırarak yapısını büyütmek veya sıkılaştırarak susuzlaştırma işlemine yardımcı olmaktır. Aynı zamanda şartlandırma, çamurun steril olması, kokusunun azalması gibi etkiler de yapabilir.

En yaygın şartlandırma yöntemi kimyasal şartlandırma yöntemidir. Bu şartlandırma yönteminde kireç, tuzlar ya da organik bileşikler kullanılabilmektedir. Kimyasal şartlandırma ters yüklü kimyasal madde ile kolloidal haldeki maddenin yüzey yükünün nötralize olmasına dayanır. Partikül madde boyutunun önemli olduğu susuzlaştırmada kimyasal madde eklenerek oluşturulan flok ile maddenin partikül

boyutu arttırılır ve bağlı su miktarı azalır. Termal şartlandırmada arıtma çamuru kimyasal kullanılmadan 30 ile 60 dk arasında 27.6 bar basınçta 150-200 °C'ye ısıtılarak yapılmaktadır. Çamura uygulanan yüksek sıcaklık ve basınç, bağlı suyun çamurdan ayrılmasının yanında aynı zamanda çamurun stabilizasyonunu ve dezenfeksiyonunu sağlamaktadır. Ancak termal şartlandırmanın ilk yatırım maliyetinin yüksek olması ve işletme sürecindeki zorluklar tercih edilmesini kısıtlamaktadır [Andreoli et al., 2007].

2.1.2. Çamur Yoğunlaştırma

Atıksu arıtma tesislerinde çamurun katı madde içeriğın arttırılması işlemi yoğunlaştırmadır. Çamurun karakterine bağlı olarak farklı yoğunlaştırıcılar kullanılabilir. Ayrıca yoğunlaştırma prosesi ekonomik bir işlemdir. Katı Madde oranı % 0.8 olan aktif çamur % 4 katı maddeye yoğunlaştırıldığında hacminin 5 kat azaldığı söylenebilir [Metcalf&Eddy, 2004]. Yoğunlaştırma prosesiyle gerçekleşen hacim azalması arıtma tesislerinin işletme maliyetini önemli derecede azaltacaktır.

Yoğunlaştırma ve çamur susuzlaştırma arasında fark vardır. İki prostedede katı madde konsantrasyonunda artış ve hacim azalması olmaktadır ancak elde edilen katı madde konsantrasyonları farklıdır. Yoğunlaştırma proseslerinde katı madde konsantrasyonu % 15'den azdır ve bu çamurlar pompalanabilir niteliktedir, birçok yönden akışkan özelliğe sahiptir. susuzlaştırma işleminde ise, katı madde konsantrasyonu % 15'den büyüktür ve çamur katı formdadır. Çamur yoğunlaştırma uygulamaları genel hatları ile graviteli yoğunlaştırıcılar, flotasyon yoğunlaştırıcılar ve santrifüj yoğunlaştırıcılar gibi klasik tipteki yoğunlaştırıcıların kullanımları haricinde birde filtrasyon prensibine göre çalışan mekanik yoğunlaştırıcılar yaygın olarak kullanılmaktadır.

En yaygın ve basit yoğunlaştırma yöntemi graviteli yoğunlaştırmadır. Çökeltme tankına benzeyen graviteli yoğunlaştırıcı ile minumun güç tüketimi ile yoğunlaştırma yapılır. Çözünmüş hava flatasyonu ile yapılan yoğunlaştırmada ise kimyasal madde ilave olmaksızın işlem yapılmakta fakat yüksek işletme maliyetleri söz konusu olmaktadır [Andreoli et al., 2007], [Filibeli, 1998].

2.1.3. Çamur Susuzlaştırma

Yoğunlaştırma prosesi sonrası izleyen adım susuzlaştırmadır. Çamur susuzlaştırıldığında % 20'den daha fazla kuru madde içeriğine sahip olmaktadır. Çamura susuzlaştırma uygulandığında hacim daha fazla küçülmekte ve çamur kek halini almaktadır. Çamur susuzlaştırma işlemi yapıldığında örneğin çamur susuzlaştırma sonrasında kompostlaştırma uygulanacaksa hava miktarı azalacak yakma prosesi kullanılacaksa yakma işlemi esnasında su için gerekli yakıt miktarı daha az olacaktır. Ancak çamur susuzlaştırmada kullanılan vakum filtrasyon, belt filtre ve santrifüj gibi klasik mekanik teknikleri yalnızca çamur içindeki serbest suyu uzaklaştırabilirler [Metcalf, W. and Eddy, 2003], [Spinosa and Vesilind, 2001]. Arıtma çamurunu tamamen kuru forma ulaştırmak ancak termal işlemler ile yapılabilmektedir. Klasik susuzlaştırma sistemlerinin en önemli dezavantajı, susuzlaştırma veriminin çamurun por çapı (hidrolik geçirgenliği) ile orantılı olmasıdır. Özellikle filtre yüzeyine yakın yerlerde porozite zamanla azalır ve susuzlaştırma verimi düşer [Andreoli et al., 2007].

2.1.4. Çamur Kurutma

Çamur kurutma prosesi, atıksuların arıtma tesislerinde arıtılması sonucu sonucu ortaya çıkan çamura ısı enerjisi transfer edilmesi yoluyla çamur içerisindeki suyun buharlaştırılıp hacminin azaltılmasını sağlayan termal bir süreçtir. Çamur kurutma işlemi ile çamur içerisindeki katı madde miktarı artırılarak çamur hacminin azaltılması gerçekleştirilerek böylelikle çamur transfer maliyetinin düşürülmesi sağlanacak ve çamurun en iyi şekilde yakılması için gerekli olan katı madde oranına getirilmesi sağlanacaktır. Termal kurutma prosesi uygulanan arıtma çamurlarının katı madde içeriği % 90'lara ve/veya daha üst oranlara çekilebilmektedir.

Arıtma çamuru içinde bulunan patojenler ciddi bir sorundur bunun için patojenlerin giderilmesi için düzgün ve doğru kurutma işleminin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden kurutma işlemindeki ikincil hedef stabilizasyon ve dezenfeksiyondur buda kuru madde miktarına bağlı olarak kurutma işlemi sırasında sağlanabilmektedir. Termal bir proses olan kurutmada ısı, çamura dolaylı veya doğrudan verilebilmektedir. Ancak kurutma esnasında oluşan dioksin ve furanlar kontrol edilmelidir.

Çamur kurutma işlemi genellikle yakma proseslerinden önce ön işlem olarak uygulanmaktadır. Kuru arıtma çamurunun kalorifik değeri artacağı için yakma prosesinde daha kolay yanması sağlanacaktır. Ülkemizde ve dünyada kurutulmuş çamur yakma tesislerinde, çimento fabrikalarında hem ikincil yakıt olarak kullanılmakta hem de yakılarak bertaraf edilmektedir. Ayrıca çamur karakterizasyonuna göre kurutulmuş çamur tarım arazisinde kullanma ya da depolama gibi farklı yöntemler şeklinde bertaraf edilebilir. Kurutulmuş çamur genellikle % 2-5 nem içeriğine, 1-4 mm granül boyutuna ve % 1'den daha fazla olmayan toza sahiptir [Andreoli et al., 2007].

Arıtma çamuru kurutma prosesleri teknolojilerine göre, termal kurutma teknolojileri ve konveksiyon tipi kurutma teknolojileri olarak 2 ana tip'e ayrılmaktadır. Termal kurutma teknolojileri disk tipi kurutucular, ince filmli kurutucular, ince filmli ve disk tipi ortak kurutucular, dönen borulu kurutucular olarak 5 gruba ayrılmaktadır. Konveksiyon tipi kurutma teknolojileri ise tambur tipli, akışkan yataklı, bantlı kurutucular ve solar kurutma teknolojiler olmak üzere 4 gruba ayrılmaktadır [Erkekkeleş, 2014].

2.1.5. Çamur Stabilizasyonu

Arıtma çamurlarında bulunan patojenlerin ve kokunun azaltılması için arıtma çamurları stabilizasyon işlemlerine tabi tutulmaktadır. Çamur hacminin azaltılması, metan üretimi gibi amaçları da vardır. Stabilizasyon yöntemlerinde en çok bilinen yöntemler kireç ilavesi yapılarak yapılan kimyasal stabilizasyon, aerobik ve anaerobik çürütme ve kompostlaştırmadır. Stabilizasyon yönteminin belirlenmesinde en önemli etken bertarafın ne şekilde yapılacağıdır. Örneğin arazide depolama için patojen giderimine çok dikkat edilmesi önemlidir. Kireç stabilizasyonu kullanılan yaygın stabilizasyon yöntemlerinden biridir. Susuzlaştırma öncesinde veya sonrasında uygulanabilmektedir. Ancak kireç stabilizasyonunda pH'nın düşmesi ve buna bağlı olarak çamurun karasız hale gelmesi nedeni ile fazla kireç gerekmede ve bu da çamur miktarını arttırmaktadır. Isıl işlemlerle şartlandırmada ise çamurun biyobozunum özellikleri artırılması amaçlanmaktadır. Çamur stabilizasyonunda anaerobik parçalanma prosesinde de organik madde miktarı azalmakta aynı zamanda ise patojenlerin de giderimi sağlanmaktadır. Çamurun anaerobik ve aerobik yöntemler ile bertarafı özellikle aktif çamurun kullanıldığı atıksu arıtma tesislerine

entegre bir yöntem olarak ilave edilmektedir. Ancak çamurdaki kompleks yapısal bileşenler hız sınırlayıcı hücre durumu, hücre dışı polimerik maddelerin ve amonyak azotu gibi önleyici bileşiklerin varlığı biyolojik arıtımın verimliliğini düşürebilmektedir. Bu nedenle çamurun biyolojik olarak arıtımında ön arıtım kademelerinin kullanılması gerekmektedir [Anjum et al., 2016]. Bu işlemler için tercih edilecek yöntem termal veya kimyasal bir şartlandırma prosesi olabilmektedir. Termal şartlandırmada 30 ila 60 dk boyunca 150-200 °C’de çamurun ısıtılması ile uygulanan yöntemdir. Kimyasal şartlandırma ise kimyasal maddeler kullanılarak yapılan şartlandırmadır [Erkekkeleş, 2014], [Tchobanoglus et al., 2003].

Çamur stabilizasyonu süreci, 20 yıldan uzun bir süredir, özellikle Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa, Kanada, Japonya ve diğer gelişmiş ülkelerde veya bölgelerde uygulanmaktadır. Çamur minimizasyonu atık su arıtma tesisinde üç ana adımda gerçekleştirilir: Su hattında minimize, çamur hattında minimize ve nihai bertaraf ile minimize etme adımları gerçekleştirilmektedir [Perez Elvira et al., 2006]. Bununla birlikte, büyük atık su arıtma tesislerinin çoğunda çamur, çamur hattındaki işlemle veya genel anlamda biyolojik işlemle dengelenir. Tipik çamur stabilizasyonu yöntemi iki aşamadan oluşur: Birinci adım, çamur yoğunlaştırma veya susuzlaştırma ve ikinci adım stabilizasyondur. Yoğunlaştırma çamur konsantrasyonunu toplam katı maddelerin % 3'üne (TKM) veya daha yükseğe çıkarmak için uygulanır. Santrifüjleme; yerçekimi ile çöktürme, döner tambur filtrasyonu ve hava flotasyonu ile gerçekleştirilir. Stabilizasyon işleminde çamur uçucu katıları bozar ve patojen organizmaları ve çamurun istenmeyen diğer niteliklerini azaltır [Nghiem et al., 2015], [Tchobanoglus et al., 2003].

2.1.5.1. Anaerobik Çürütme

Çamur arıtma proseslerinde yaygın olarak kullanılan stabilizasyon yöntemlerinden bir tanesi anaerobik ortamda gerçekleştirilen çamur çürütme işlemidir. Çamurların havasız ortamda parçalanmasına dayanan proses, anaerobik bakteriler tarafından gerçekleştirilen parçalanma prosesidir. Çamurların ayrıştırılması üç safhada gerçekleşmektedir. Hidroliz safhası özellikle çözünmemiş yapıda bulunan daha kompleks yapıdaki organik maddelerin enzimler aracılığı ile basit yapıdaki organik maddelere dönüşmesi safhasıdır. Asit üretimi safhasında ise arıtma çamurunda bulunan karbonhidratlar, yağlar ve proteinlerden oluşan organik maddeler

uçucu yağ asitlerine dönüşür. Metan üretiminde ise isminden de anlaşılacağı üzere metan bakterilerinin devreye girmesi ile asetik asit parçalanarak metan ve CO₂ oluşur. Modern atık su arıtma tesislerinde, çamur için anaerobik bir parçalanma zorunludur. Bu zorunluluk organik maddenin büyük oranda metan içeren biyogaza dönüşmesini sağlar. Anaerobik çürütme, çamurdaki katı madde miktarını önemli ölçüde azaltma ve patojenik mikroorganizmaların çoğunu tahrip etme kabiliyetine sahiptir. Mezofilik veya termofilik sıcaklıklarda anaerobik çürütme işlemi yapılmakla birlikte, termofilik sıcaklıklarda yapılan çürütme işlemi önem kazanmıştır. Anaerobik çürütme işlemi sonrasında çamurlar daha kararlı hale gelmektedir. Özellikle patojen organizma konsantrasyonunun proses sonrasında düşük olması nedeni ile nihai bertaraf için araziye serme işlemi uygulanabilmektedir.

Anaerobik parçalama işlemi, yüksek ilk yatırım maliyeti, işletmede karşılaşılan problemler ve çevre açısından sınırlı bir etkisi olan metan türü biyogazlardan enerji geri kazanımı sağladığı için yüksek maliyetli bir teknoloji olması, metan bakterilerinin çevre şartlarına karşı çok hassas olmaları, pH, sıcaklık değişimleri, ağır metal ve yüzey aktif madde varlıklarından çok etkilenmeleri biyogaz kalitesi ve miktarında değişim göstermesine neden olmaktadır buda prosesin dezavantajıdır. Ancak Arıtma çamurları anaerobik çürütme yöntemiyle hem stabilizasyon gerçekleştirilirken hem de uygun teknolojiler kullanılarak, çamurun anaerobik çürütülmesi sonucu elde edilen biyogaz ile elektrik enerjisi üretmek de mümkün olması avantajları arasındadır. Anaerobik çürütme işlemi üzerine yapılan araştırmalar kuru maddenin bozunma verimi ve biyogaz üretim potansiyeli olarak iki ana konu üzerine yoğunlaşmıştır [Ruiz-Hernando et al., 2014], [Pérez-Elvira et al., 2014], [Erkekkeş, 2014].

2.1.5.2. Aerobik Çürütme

Aerobik parçalanma da çamur stabilizasyonunda yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir [Anjum et al., 2016]. Aerobik parçalanma sürecinde biyolojik bozunma, kalış süresine ve sistem sıcaklığına bağlıdır [Nghiem et al., 2015].

Artıma çamurlarının stabilizasyon işlemi aerobik proseslerle gerçekleştirildiğinde, sistem içerisinde sıcaklık, oksijen miktarı, bekleme süresi, karıştırma hızı ve pH gibi parametrelerin kontrol altında tutulmalıdır. Organik içeriği yüksek olan arıtma çamurlarına aerobik çamur çürütme işlemi uygulandığında

havalandırma tankı içerisinde yaklaşık 10-12 gün havalandırılarak organik çamurun çürümesi sağlanır. Çamur çürütme işlemi için uzun havalandırmalı bir aktif çamur sistemi uygulandığında ise aerobik şartlardaki çamur çürütme tanklarında yaklaşık 20-30 gün bekletilerek çürütme gerçekleştirilir [Arıkan,O.A. ve Altınbaş, 2012], [Erkekkeş, 2014].

Mezofilik veya termofilik sıcaklıklarda aerobik proses uygulanabilmektedir. 35 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, nitrifikasyon ve denitrifikasyon işlemleri engellenir, sistemde amonyum nitro geninin nihai birikimi oluşur. Proses, reaktörde düşük çamur süresi ve yüksek ısıda patojen mikroorganizmanın etkin inaktivasyonu sonucunda, biyokütlenin hızlı bir şekilde bozunmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, işlemin başlıca dezavantajlarından biri, protein içeriğinin bozulması sonucunda üretilen yüksek amonyum azotudur [Andreoli et al., 2007].

2.5.3.3. Kompostlaştırma

Arıtma çamurlarının tarımsal amaçlı kullanımı veya arazide bertaraf edilmesinin uygun olmadığı durumlar bulunmaktadır. Kompostlaştırma, hayvansal gübreler gibi ikincil ürünler ile karıştırılarak arıtma çamurlarının havalandırılarak aerobik koşullarda gerçekleştirilen bir çamur stabilizasyon işlemidir [Düzgün, 2018].

Kompostlaştırılan arıtma çamurları bünyelerinde barındırdıkları besleyici maddeler ve organik içerik nedeni ile nihai ürün olarak değerlendirilebilir. Kompostlaştırma, oksijenli ortamda organik maddenin parçalanması işlemidir. Bu proseste çamur içeriğindeki su miktarında azalma gerçekleşir. Kompostlaştırma işlemi sırasında susuzlaştırılmış çamura ağaç kabuğu, yonga vb. materyal eklenip karıştırılmasıyla kompostta önemli bir etken olan nem içeriği kontrolü, C/N oranı ve proses için gerekli olan enerji dengesi sağlanmış olur. Hacim, kütle ve nemi kontrol altına alınan Biyolojik olarak parçalanabilen atık kompost olarak toprak düzenleyicisi formuna dönüştürülmüş olur [Andreoli et al., 2007], [Erkekkeş, 2014].

Kompostlaştırmada temel 3 ana teknolojisi vardır. Açık kompostlaştırma, yığın şeklinde açık havalandırmalı veya karıştırmalı reaktör sistemler şeklindedir. Kompostlaştırma işlemiyle çamurların tüm tipleri işlenebilir. Kompostlaştırma prosesinin dezavantajları arasında koku problemidir. Kompostlaştırma işlemi sırasında ham çamurların kompostlaştırılması işlenmiş çamura nazaran daha fazla

kokulu oluşturur. Ham amurun kompostlaştırmasında işlenmiş çamura göre % 40 kadar daha fazla alana ihtiyaç duyulur. Diğeri taraftan ham çamur daha hızlı ısınır ve daha iyi kurur [Düzgün, 2018], [Yalılı Kılıç, 2011], [Yıldız and Demir, 2011].

2.2. Arıtma amuru Bertaraf ve Uzaklaştırma Yöntemleri

Arıtma amurları yukarıda bahsi geçen yöntemler ile hazırlandıktan sonra nihai olarak uzaklaştırma veya bertarafa gönderilmek durumundadır.

2.2.1. Düzenli Depolama

Arıtma amurunun katı atık deponi sahalarında nihai bertarafı kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Ancak deponi sahasında nihai bertarafından önce düzenli depolama işlemine ilişkin yasal kısıtlamalar ve bu kısıtlamalara istinaden belli başlı ön işlemler de bulunulması gerekmektedir. Arıtma amurlarının düzenli depolama alanlarında depolanması sonrasında ortaya çıkabilecek çevresel problemler nedeni ile kısıtlanmaya gidilmiş bir bertaraf yöntemidir. Bu sebeple depolama sonrasında alınacak önlemler oldukça önemlidir. Arıtma amurları depolandığında mikroorganizmalar anaerobik şartlarda mevcut oksijeni kullanarak yaklaşık 14 gün süren ilk bozunmayı gerçekleştirir. Sonrasında oksijen miktarı gittikçe azalmaktadır daha sonra asitleşme fazında fermentasyon bakterileri atığın kolay parçalanabilir halde bozunmasını sağlar ve anaerobik ortamda metanojenik bakteriler metan oluşumunu arttırır [Andreoli et al., 2007].

2.2.2. Yakma

Nüfusun ve kentselleşmenin artması ile ortaya çıkan atıkların depolama sahaları için alan yetersizliğı ve ömürlerinin azlığı yakma tesislerini depolamaya alternatif olarak ortaya çıkar mıştır. Yakma prosesi, kentsel ve endüstriyel atıklar gibi farklı kaynaklardan gelen sıvı atıkların, çamurun ve katı atıkların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan bir termal atık bertaraf yöntemidir. İlk yakma tesis 1874 yılında İngiltere’de yapılmış ilerleyen yıllarda Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa’da yaygınlaşmıştır. Avrupa Birliğı kriterine göre, yakma tesislerinin tasarımı, baca gazı ve toksik organik madde içeren atıkların etkili bir şekilde bertarafının sağlanması için en az 850 C sıcaklık ve % 200 hava fazlalığı olacak şekilde

olmalıdır. Proses sonrasında baca gazında oluşan atık ısı kullanılmak üzere geri kazanılabilmekte, oluşan baca gazı emisyonu baca gazı yıkayıcılardan ve filtrelerinden geçirilerek atmosfere salınmaktadır [Fodor Z. et al., 2012]. Yakma prosesleri, atığı hacimsel olarak % 95 kütleli olarak % 80 azaltmaktadır [Suh and Rousseaux, 2002]. Yakma yöntemi, organik konsantrasyonu % 25 den büyük atıkların 850 - 1100 °C gibi yüksek sıcaklıklarda patojen ve toksik olan tehlikeli maddelerin gideriminde uygun bir prosestir. Yakma prosesi atık yakma fırınından oluşmakta ve atık malzemelerde bulunan organik maddeleri yakarak baca gazı, kül ve ısıya dönüştürmektedir. Kül, atığın inorganik bileşenleri tarafından üretilir ve baca gazı tarafından taşınan parçacıkların biçimini alabilir. Kalorifik değeri yüksek olan atıklardan enerji geri kazanımı sistemin işletilmesinde fayda sağlamaktadır.

Yakma proseslerinin avantajlarının olduğu gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Başlıca en büyük sıkıntısı baca gazları ve kül emisyonlarıdır. Baca gazı emisyonları, toksik dioksinler, furanlar, nitrojen oksitler (NO_x), kükürt dioksit, karbon oksitler, kül, toksik uçucu kül parçacıkları, ağır metaller ve asitler içerebilir. Bu yüzden baca gazları öncelikli olarak tehlikeli gaz ve partiküllerden etkili bir şekilde temizlendikten sonra bertaraf edilmelidir. Uçucu küller hacimsel olarak büyük alanlar kaplaması, içeriğinde yüksek konsantrasyonlarda ağır metaller, az miktarda olsa dioksin ve furan olması nedeniyle insan sağlığı açısından tehlikeli olması depolanması için özel koşullar gerektirmektedir [Andreoli et al., 2007].

Yanma sonucu oluşan baca gazı emisyonlarında filtrelemeden önce, kireç reaksiyonu ile, baca gazındaki kükürt dioksit alçıtaşına dönüştürülür. Yakma proseslerinde en önemli problemlerden birisi 815 °C'nin üzerinde sıcaklıklarda NO_x oluşumudur. NO_x amonyak ile katalitik indirgeme veya fırında amonyakla yüksek sıcaklıkta bir reaksiyon ile azalır [Veriansyah and Kim, 2007].

Atığı oluşturan organik maddenin konsantrasyonun yüksek olması prosesin verimli ve ekonomik işletilebilmesi açısından ayrıca proses için gerekli olan ısıyı karşılaması nedeniyle önemlidir. Organik maddenin % 40'ın altında kirletici konsantrasyonuna sahip olması yakma sisteminin verimsiz olduğunu ortaya çıkarmış daha düşük konsantrasyonlarda ise ek yakıt ihtiyacı ortaya çıktığından ekonomik olmaktan çıkmış olduğu belirlenmiştir [Al-Duri et al., 2008]. Bu tür biyolojik olarak parçalanamayan yüksek konsantrasyonlu seyreltik atıklar için bertaraf standartlarını karşılayacak gelişmiş oksidasyon teknolojilerinin kullanılması gerekmektedir.

2.2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İOP'ler, farklı türlerde toksik organik atıkların işlenmesi için yakmaya alternatifler arasında yer almaktadır. Örneğin İleri oksidasyon prosesleri ile klorlanmış bileşikler, aldehidler ve karboksilik asitler gibi ara maddelere ve son olarak da CO₂, H₂O ve klorür iyonuna oksitlenir. İOP'ler, halojenlenmiş bileşikler, aromatikler, deterjanlar, pestisitler gibi çözünmüş organik kirletici maddeleri yok etmek için ve aynı zamanda inorganik kontaminantları oksitlemek için uygundur [Abelleira et al., 2012], [Sen et al., 2013]. İOP'ler yüksek oranda reaktif hidroksil radikaller üretilmektedir. İOP'lerde oluşan reaktif hidroksil radikaller çamur parçalanmasını sağlamaktadır buda İOP proseslerinin organik madde içeren atıksu ve arıtma çamurlarının gideriminde etkili bir arıtma teknolojisi olmasını sağlamaktadır. En yaygın İOP yöntemleri, ozon, hidrojen peroksit, fenton, ıslak hava oksidasyon ve ultraviyole (UV) radyasyonu kombinasyonlarıdır. Yapılan bir çalışmada hidrojen peroksit (MDİOP-H₂O₂) ilavesiyle birlikte mikrodalga ile güçlendirilmiş İOP kentsel arıtma çamurunda askıda kalan katı maddelerin indirgenmesi için kullanılmıştır [Abelleira et al., 2012], [Yin et al., 2008].

2.2.4. Süperkritik Su Teknolojisi

Islak hava oksidasyonunun geliştirilmesi ile süperkritik su teknolojisi, son otuz yıldır sıvı organik atıkların arıtılması için yakmaya alternatif proses olarak ilgi görmüştür [Kritzer and Dinjus, 2001]. Islak hava oksidasyonu 350 °C'ye kadar olan sıcaklıklar ve 20 MPa'lık yüksek basınç altında, suyun kritik altı koşullarıdır. Su 374 °C sıcaklık ve 22.1 MPa basınçta kritik noktasının üzerinde kritik bir sıvıya dönüşür. Hidrotermal oksidasyon prosesleri, yakma proseslerindeki arıtma işlemlerinden farklı olarak biyokütle atıklarından biyogaz üretme özelliğine sahiptir [Andreoli et al., 2007], [Xu et al., 2017]. Xu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada 125 kg / saat atık besleme oranına sahip pilot ölçekli SKSO tesisinde organik atık suların ve arıtma çamurlarının arıtılması araştırmış çalışmalar neticesinde mevcut sorunlar ve bunlara karşılık gelen çözümler geliştirilmiştir [Xu et al., 2011].

Xu ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada arıtma çamurlarının süperkritik su ile arıtımı üzerine yapılan çalışmada oksidasyon katsayısının (n) ve reaksiyon mekanizmalarının etkileri üzerine araştırmalarını

gerçekleştirmiştir [Xu et al., 2013]. Başka bir çalışmada Zhang ve arkadaşları tekstil çamurunun süperkritik su oksidasyonu, tipik tekstil bileşiklerinin hidrotermal dönüşümü ve paslanmaz elik 316'nın korozyon özellikleri üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir [Zhang et al., 2017a].

Yapılan bir diğerk çalışmada boyama amurunun SKSO prosesi ile arıtımında ağır metallerin dönüşüm özellikleri ve çamurun süperkritik su oksidasyonu ile arıtımı sırasında Ni-bazlı alaşım 625'in üzerine korozyonu incelenmiştir [Zhang et al., 2018]. Lin ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada SKS'de arıtma çamurunun arıtılması işleminde gaz-sıvı-katı ürünlerindeki oksidasyon katsayısının etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Ayrıca, en uygun arıtım yöntemini ve koşulunu belirlemek için SKS prosesinde arıtma amurlarının ön ısıtma ve reaksiyon süresi araştırmaları gerçekleştirilmiştir [Lin et al., 2017].

3. SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONU

Süperkritik su oksidasyonu, yaygın organik çözücülerden karmaşık endüstriyel atıklara kadar farklı tür atıklar için tehlikeli atık arıtma yöntemi olarak potansiyele sahip, basınçlı termal atık işleme teknolojisidir [Rice and Steeper, 1998]. Bu yöntemle organik maddeler dakikalar mertebesinde CO₂, N₂, H₂O ve az miktarda N₂O gibi küçük moleküler bileşiklere ayrıştırılır. Eğer atık içerisinde heteroatomlar (F, Cl, S, P) mevcut ise nötrleştirici baz varlığında tuzlar halinde çökebilen mineral asitlere dönüştürülür [Lachance, 1995], [Zhang et al., 2017].

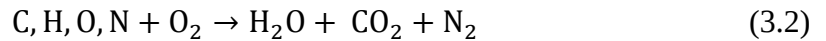
SKSO prosesi ile Eşitlik 3.1’de verilen temel organik bileşikler, Eşitlik 3.2’de verilen nitratlı bileşikler, Eşitlik 3.3’de verilen metalik bileşikler ve Eşitlik 3.4’de verilen organosülfürlü bileşik içeren atıkların yok edilmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar ile nihai ürünler ve kullanım şekilleri aşağıdaki gibidir.

Temel Organik Bileşikler



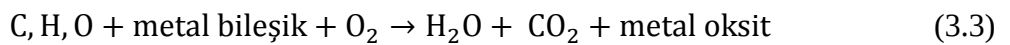
- C, H, O : Organik bileşikler
- O₂ : O₂’nin eklenmesi (O₂, hava, H₂O₂ vb.)
- H₂O : Temiz su, proses için yeniden kullanılabilir.
- CO₂ : Karbondioksit, başka uygulamalar için saklanabilir.

Nitratlı Organik Bileşikler



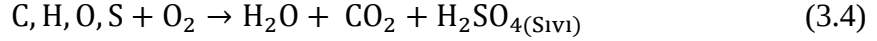
- N₂ : Serbest bırakılabilir, zararlı etkisi yoktur.

Metallik Bileşikler



- Metal oksitler: Değerli metaller geri kazanılabilir.

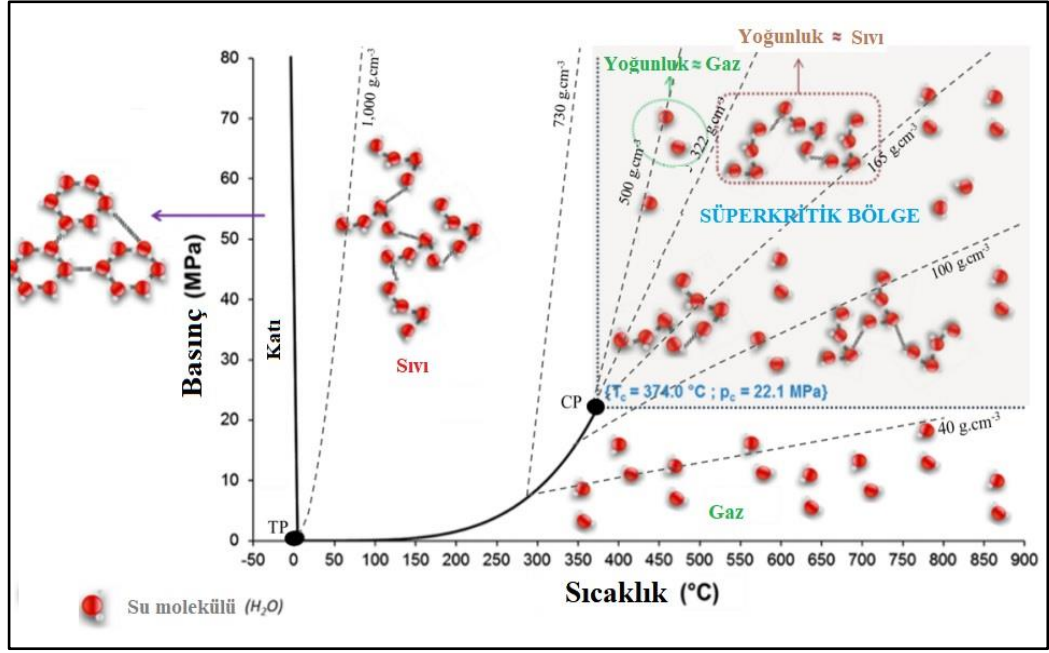
Organosülfürlü Bileşikleri



Süperkritik fazda bulunan herhangi bir madde süperkritik akışkan olarak isimlendirilmektedir. Süperkritik faz, kritik noktadan daha yüksek basınç ve sıcaklık şartları altında oluşmaktadır. Herhangi bir süperkritik akışkanda belirgin bir gaz veya sıvı faz bulunmamaktadır. Yani süperkritik akışkan ne tam bir gaz nede tam bir sıvı formdadır. Kritik noktaya yakın durumlarda, sıcaklık ve basınç da olabilecek ufak değişimler, akışkan olarak kullanılan maddenin yoğunluğunda ve hacminde büyük değişimlere sebep olabilmektedir.

Süperkritik akışkanları daha iyi irdeleyebilmek için maddenin basınç-sıcaklık faz diyagramını incelemek gerekmektedir. Şekil 3.1’de gösterilen basınç sıcaklık faz diyagramında, gaz-sıvı denge eğrisi ileriye doğru hareket edildiğinde maddenin sıcaklık ve basıncı artar. Isıl genleşmelerin olması nedeniyle, sıvının yoğunluğu azalırken; basıncın artmasından dolayı gazın yoğunluğu artmaya başlar. İki fazın yoğunlukları birbirine yaklaşır ve iki fazın arasındaki farkın kaybolduğu nokta kritik nokta olarak isimlendirilir. Kritik noktada madde artık akışkan olarak adlandırılır. Kritik noktanın üzerindeki sıcaklık ve basınçta bulunan bölgedeki akışkan süperkritik akışkan olarak tanımlanmaktadır. Kritik noktanın üstünde ortam tek bir fazdan ibarettir, kritik noktanın üstünde olan akışkana uygulanan sıcaklık ve basınç değişiklikleri fazı değiştirmez; çünkü tanecikler arası çekim kuvvetleri, taneciklerin yüksek sıcaklıklarından dolayı taneciklerin hızlı olan hareketlerini yenemez. [Loppinet-Serani et al., 2010], [Söğüt,2011].

Süperkritik akışkanların bu üstün özellikleri, özellikle çevre teknolojileri konusunda oldukça fayda sağlamakla beraber arıtılması güç yüksek konsantrasyonlu toksik atıkların arıtılmasında etkin bir fayda sağlamaktadır.



Şekil 3. 1: Saf bir maddenin faz diyagramı.

Süperkritik akışkanların fizikokimyasal özellikleri sıvılarla gazların özellikleri arasındadır. Bu özellik süperkritik akışkanların daha etkin bir çözücü olmasını sağlamaktadır.

3.1. Süperkritik Akışkanın Seçimi

İlaç, gıda ve kozmetik gibi birçok endüstrisinde, yüksek verim eldesi ile safsızlığı düşük, değerli ve ortam şartlarından etkilenen duyarlı hammaddelerin SK ekstraksiyon prosesinde kullanılacak akışkanın seçimi son derece önemlidir. Ekstrakte edilecek hammaddenin, seçilecek akışkanın içindeki çözünürlüğü; kimyasal stabilitesi; tehlikeli madde özelliklerinin olmaması, ekonomik bir ürün olması akışkanın seçilmesinde göz önünde bulundurulmalıdır. Tablo 3.1’de en çok kullanılan çözücülerin kritik sıcaklık, basınç ve yoğunluk değerleri verilmiştir. Amonyak, metanol ve toluenin kritik sıcaklıklarının yüksek olması nedeniyle, sıcaklığa duyarlı olan doğal maddelerin ekstraksiyonu için uygun çözücü olmadıkları görülmektedir [Yesodharan, 2002].

Tablo 3.1: Yaygın çözücülerin özellikleri.

Çözücü	T _k (°C)	P _k (bar)	ρ _e (g/mL)
Amonyak	132.5	113.5	0.24
Benzen	289.0	48.9	0.30
n- Bütan	152.0	38.0	0.23
Karbon dioksit	31.1	73.8	0.45
Klorotrifluorometan	28.8	39.5	0.58
Diklorodifluorometan	111.7	39.9	0.56
Etan	32.2	48.9	0.20
Etanol	243.4	63.8	0.28
Etilen	9.3	50.4	0.22
İzopropanol	9.3	47.6	0.27
Metanol	235.3	79.9	0.27
n- Propan	240.	42.6	0.22
Propilen	91.9	46.2	0.23
Toluen	318.6	41.1	0.29
Su	374.2	221.2	0.34

Süperkritik akışkanlar için oluşan genel kanı, akışkanın çözücü gücünün kritik noktadaki yoğunluğuyla ilişkili olduğudur. Bir akışkanın çözücü gücü sıcaklık ve basınç ile değiştirilebilir [Yesodharan, 2002].

3.2. Süperkritik Akışkanların Çözme Gücü

Süperkritik bir akışkanın çözme gücü mevcut akışkanın yoğunluğuna bağlıdır. Süperkritik akışkanlar, basınç ve sıcaklığın değiştirilmesi ile kimyasal yapılarında herhangi bir değişiklik olmayan fakat fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, difüzivite, dielektrik sabiti, vb.) sıvı ile gaz arasında değişim gösteren akışkanlardır. Süperkritik akışkanın yoğunluğu, basınç ile yükselir ve sıvı gibi davranırlar. Viskozite ve difüzite sıvı faz ile gaz fazı değerleri arasında kalır. Yani akışkan kritik noktada ne tam bir gaz, ne de tam bir sıvı özelliği gösterir. Süperkritik akışkan, bu özelliklerinden dolayı sürekli olarak ayarlanabilir bir çözücü olarak düşünülebilir [Kritzer, 2004], [Loppinet-Serani et al., 2010].

Yoğunluğun artması ile süperkritik akışkanların çözme güçleri artmakta ve gazlara göre daha fazla madde çözebilmektedirler. Difüzitenin artması ve viskozitenin azalması ile süperkritik akışkanlar, katı yapıdaki gözeneklerde gazlar gibi kolayca hareket etmekte ve maddeleri çözme güçleri artmaktadır.

3.3. Süperkritik Su Özellikleri

Süperkritik sıcaklık ve basınçta suyun özellikleri normal şartlardaki sıcaklık ve basınçtaki durumundan farklı özellikler göstermektedir. Suyun süperkritik bölgede çözücü özelliği farklıdır. Süperkritik şartlarda organik maddeler suda tamamıyla çözünür. Tablo 3.2’de süperkritik suyun çözünürlüğünün normal suyla karşılaştırılması verilmiştir [Yong, 2017].

Tablo 3.2: Süperkritik suyun çözünürlüğünün normal suyla karşılaştırılması.

Çözünen Madde	Normal Su	Süperkritik Su
İnorganik Madde	En Kolay Çözünür	Çözünmez Veya Hafif Çözünebilir
Organik Bileşik	Hafifçe Çözülebilir Veya Çözünmeyen	Serbestçe Çözünür
Gaz	Hafifçe Çözülebilir Veya Çözünmeyen	Serbestçe Çözünür

Su, kritik noktada sıcaklık (T_k) 647.14 K (374.14 °C), basınç (P_k) 220.64 bar da 0.3 g/cm^3 yoğunlukta olur. Kritik noktanın yakınındaki sıcaklıklardaki değişiklikler, maddenin yoğunluğunda, dielektrik sabitinde ve iyonik yüklerinde hızlı bir şekilde değişmesine neden olmaktadır [Loppinet-Serani et al., 2010].

Su, normal şartlarda birbirine yakın moleküllerden oluşmaktadır. Bu yakın moleküller arasında hidrojen bağları vardır ve bu hidrojen bağları suyun dielektrik sabiti (ϵ)’nin yüksek değerlerde olmasına sebep olur. Suyun bulunduğu ortam sıcaklığının artmasıyla, su yoğunluğu azalmaya başlar ve moleküller birbirinden uzaklaşır. Bu nedenle moleküller arasındaki hidrojen bağlarının sayısı da azalmaktadır.

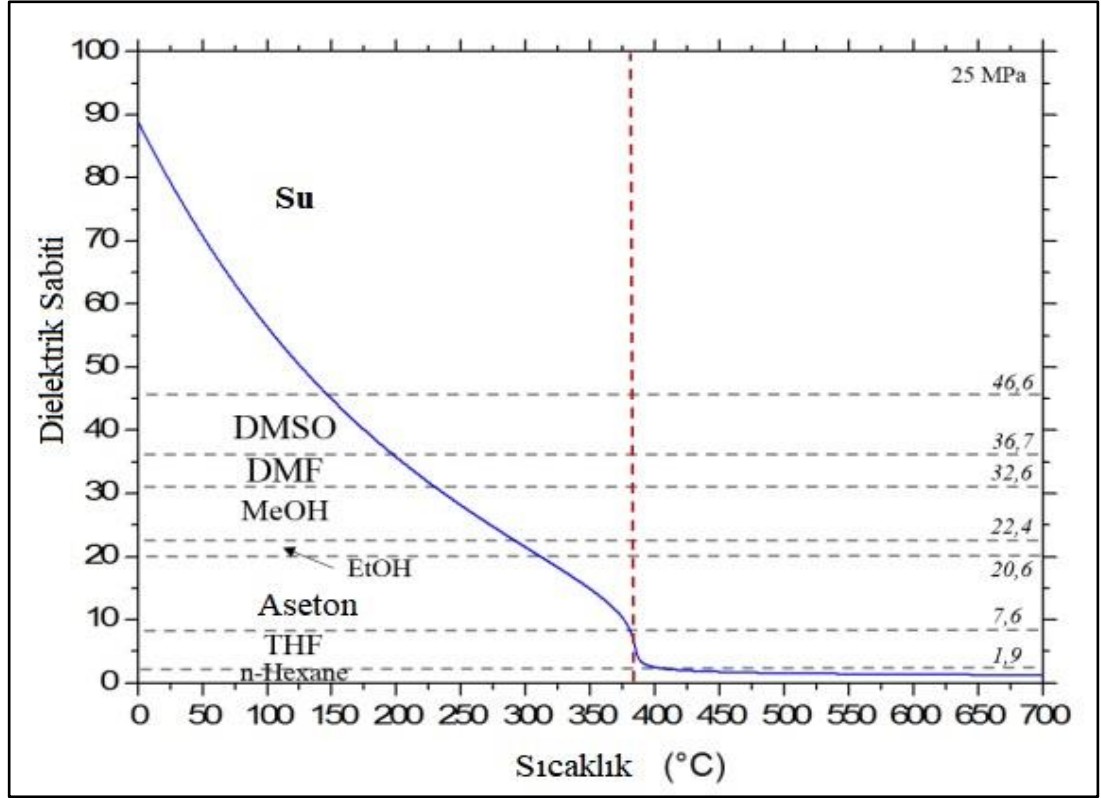
Suyun süperkritik faza ulaşması ile akışkanın, buhar gibi hareket etmesi gazlarla tamamen homojen olarak karışımını sağlar. Süperkritik şartlarda su molekülleri birbirine normal şartlara oranla daha uzak kalmakta ve kinetik

enerjilerinin yüksek olması moleküllerin çok hızlı hareket etmesine neden olmaktadır. Bu da hidrojen bağlarının oluşmasını zorlaştırır ve suyun, ortalama polariteye sahip çözücülerin davranışları gibi davranmasını sağlar. Normal şartlarda ve süperkritik şartlardaki suyun bazı özellikleri Tablo 3.3’de verilmiştir [Bröll et al., 1999].

Tablo 3.3: Normal şartlarda ve süperkritik şartlardaki suyun bazı özellikleri.

	Normal Şartlardaki Suyun özelliği	Süperkritik Şartlarda Suyun Özelliği	
Sıcaklık (°C)	25	400	500
Basınç (Bar)	1	250	250
Yoğunluk (g/cm³)	1	0.17	0.078
Statik Dielektrik Sabiti	78.5	5.9	1.46
Dinamik Viskozite (C_p)	0.89	0.03	0.03
pK_s	14	19.4	23

Bir akışkanın veya maddenin dielektrik sabitinin yüksek olması, zıt yüklerin çekme kuvvetini azaltmaktadır. Çözünürlüğü arttıran nedenlerden birisi de zıt yüklü iyonlardaki çekme kuvvetinin azalmasıdır. Çözünürlüğün artması polar ya da iyonik yapıdaki organik maddelerin suda yüksek oranda çözünmesine neden olmaktadır. Ancak su, süperkritik nokta ve üstüne çıktığında moleküller arasındaki hidrojen bağlarının sayısı azalmaktadır. Suyun dielektrik sabiti kritik şartlarda 78.5’den 6 civarlarına, kritik üstü sıcaklıklarda (500 °C) ise 1.5 civarlarına kadar düşmektedir. Bu yetenekleri sebebiyle süperkritik koşullarda organik maddeler su içinde çözünür hale gelir, inorganik maddeler ise çözünemez. Bu nedenle dielektrik sabiti suyun organikleri çözme gücünü belirleyen tek parametre olmasa da önemli bir parametredir.



Şekil 3.2: Suyun dielektrik sabitindeki değişiklikleri sıcaklığa göre karşılaştırma, 25 MPa. ve atmosferik basınçta ortak çözücü değerleri.

Dielektrik sabitini etkileyen sıcaklık ve basınç değerlerinin değiştirilmesiyle belirli aralıklarda tutulan dielektrik sabiti, reaksiyon hızını kontrol edebilir. Şekil 3.2’ de gösterilen örneklerde su, süperkritik şartlarda yaklaşık olarak hekzan ile aynı dielektrik sabitine sahiptir. Dolayısı ile dielektrik sabitleri birbirine yakın olan iki maddenin çözücü davranışları birbirine benzer olacağından kendi aralarında çözünabilirler [Smallwood, 2012].

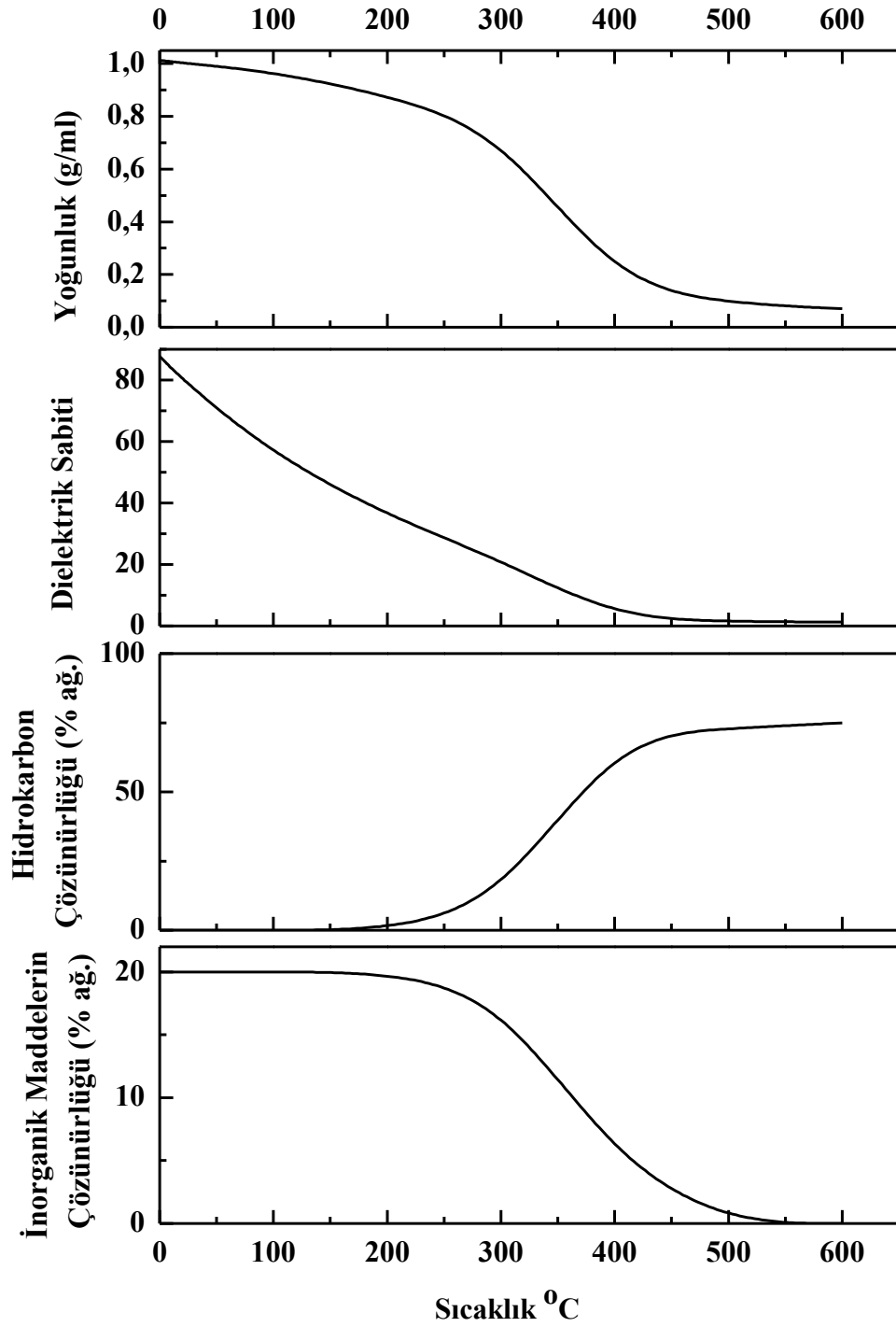


$$K_s = [H_3O^+].[OH^-] \quad (3.6)$$

Hidronyum $[H_3O^+]$ ve hidroksil $[OH^-]$ iyon derişimlerinin çarpımı K_s suyun otoprotoliz denge sabiti olarak tanımlanır. Standart koşullarda suyun iyon çarpımı $K_s = 10^{-14} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2}$ ’dir. İyonlaşma sıcaklıkla değişmektedir. 320 °C ve 250 bar basınç koşullarında K_s değeri $10^{-11.4} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2}$ değerine yükselmektedir. Bu durum

sudaki iyonlaşmanın artışı belirtmektedir. Ancak sıcaklığın süperkritik şartları geçmesi ile iyon çarpımı azalmaktadır. 400 °C 250 bar da K_s değeri $10^{-19.4} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2}$ ve 420 °C 250 bar da suyun iyonlarına ayrışması büyük ölçüde azalarak iyon çarpımı $K_s = 10^{-20.9} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2}$ değerini almaktadır. Bu özelliklerinden dolayı sıcaklık ve basıncın ayarlanması ile suyun iyon çarpımı kontrol altına alınabilir ve suda gerçekleşebilecek iyonik tepkimeler veya serbest radikal tepkimeleri baskın hale gelecek şekilde yönlendirilebilmesi sağlanabilir. Süperkritik şartlarda sıcaklığın yükseltilmesi ile 250 bar, 500 °C de iyon çarpımı daha da düşük $K_s = 10^{-23}$ değerini alabilir. Dielektrik sabiti ve iyon çarpımının küçük değerleri sayesinde süperkritik su ortamında iyonik tepkimeler zorlaşırken radikal tepkimeler ağırlık kazanmaktadır [Loppinet-Serani et al., 2010].

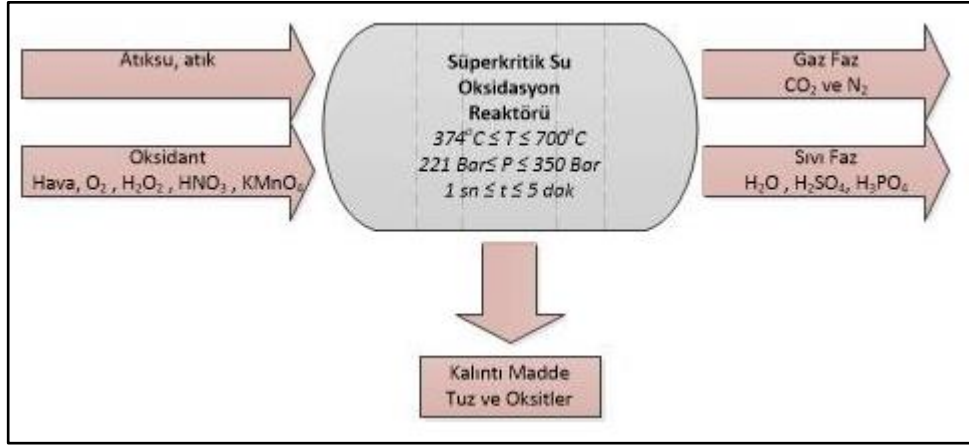
Süperkritik şartlarda yüksek sıcaklıktan dolayı taneciklerin yüksek hızla hareket etmesi suyun viskozite değerini düşürmektedir. Bu da süperkritik suda, organik maddelerin difüzyivitelevlerinin normal şartlara göre yüksek olmasına sebep olmaktadır. Süperkritik su ortamdaki bu durum organik kirleticilerin yüksek kütle aktarım hızlarına sahip olmasını sağlamaktadır. Suyun süperkritik ve kritik altı şartlarında oluşan viskozite, ısı iletkenlik tabloları Ek B de verilmiştir. 1 bar 20 °C de suyun viskozitesi 1001.6 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ısı iletkenliğı 0.59846 W/m*K dir. 250 bar basınç ve 500 °C'de sıcaklıkta suyun viskozitesi 30.639 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ısı iletkenliğı 0.10022 W/m*K dir. Süperkritik suda viskozitenin normal şartlardaki sudan 33 kat daha düşük olması difüzyiviteninde normal şartlara göre daha yüksek olması anlamına gelmektedir. Buda taneciklerin çok hızlı yer değıştirerek birbirleriyle çarpışma olasılıklarını arttırmakta ve dolayısıyla tepkimeye girmesini kolaylaştırarak yüksek tepkime hızı olmasını sağlamaktadır [Loppinet-Serani et al., 2010].



Şekil 3.3: 250 Bar’ da sıcaklık değişimiyle oluşan suyun özellikleri.

Şekil 3.3’de gösterildiği gibi 250 bar basınçta 200 ile 500 °C arasında su ile organik madde sıcaklık yükselmesi ile tamamen karışabilmektedir. Diğer hidrokarbonlar da benzer çözünürlük davranışı sergilemektedir. Suyun organikleri çözme kapasitesi sıcaklık arttıkça artarken bu durum tuzlar için farklılık göstermektedir. İnorganikler süperkritik suda çözünebilir formda değildir [Hayashi and Hakuta, 2010].

Süperkritik su oksidasyonu kullanılarak atıksulardaki organik bazlı kirleticilerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması ile ilgili yöntemler uygulanmaya başlamıştır. Bu çalışmalar atıksuyun süperkritik koşullarda bir oksitleyici madde kullanarak organik kirleticilerin CO₂ ve suya parçalanması ve bu sayede kirletici metallerin de metal oksitler halinde uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Şekil 3.4 ile atık uygulamalarında süperkritik su oksidasyonu diyagramı verilmiştir.

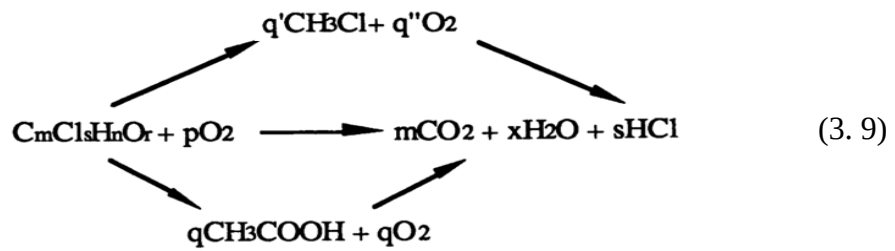
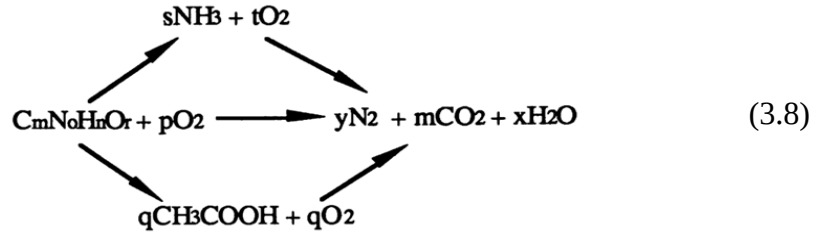
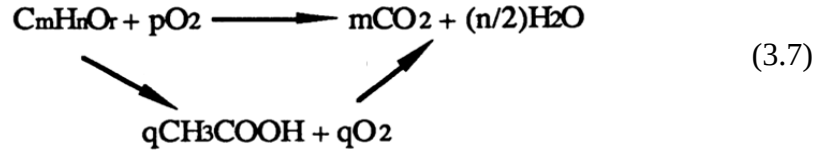


Şekil 3.4: Atık uygulamaları için süperkritik su oksidasyonu diyagramı.

Toksik, karışık ve yüksek organik içeriğe sahip arıtılması zor olan atıkların bertarafı için süperkritik su oksidasyonu diğer konvansiyonel proseslere göre tek adımda ve kısa sürede gerçekleştiği için daha avantajlıdır. Bu avantajlar çoğunlukla süperkritik suyun özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

$C_mH_nO_r$, organik maddesinin genelleştirilmiş reaksiyon denkleminde asetik asit hariç ara ürünler dahil organik maddeyi tanımlamaktadır. Organik madde SKSO prosesi ile oksidasyona uğramakta ve nihai ürün olan CO₂ ve suya dönüşmektedir. [Li et al., 1993].

$C_mN_oH_nO_r$, azot içeren organik maddenin genelleştirilmiş denklemidir. Amonyak ve azot oksit oluşumu, çeşitli azot içeren organik bileşiklerin ve atıksuların birçok SKSO ile arıtım çalışmaları sonucunda bildirilmiştir. Amonyak genellikle azot içeren organik bileşiklerin hidroliz ürünüdür ve azot oksit kısmi bir oksidasyon ürünüdür. Yüksek sıcaklıklarda, 500 °C ila 700 °C arasında, azot oksit oluşumu, amonyak oluşumundan daha fazladır. 400 °C'ye yakın düşük sıcaklıklarda, azot, amonyak veya amonyum iyonu halinde çözeltide kalır [Li et al., 1993].



$C_m Cl_s H_n O_r$ genelleştirilmiş halojenli klorlu organik bileşiklerin denklemidir. Örnek olarak verilen klorlu organik bileşik SKSO prosesiyle okside olması sırasında HCl gibi asidik yan ürünler oluşmaktadır. Oksidasyon reaksiyonu tamamlandığında karbon, karbon dioksit, su, hidrojen, azot, azot gazı ya da azot dioksit dönüşür. Reaksiyonun tamamlanma süresi kısadır. Atık materyalin tamamıyla bozulabilmesi için reaktörde bekleme süresi birkaç saniye veya birkaç dakika aralığındadır [Lee et al., 2005], [Li et al., 1993], [Veriansyah et al., 2007].

Son yıllarda farklı türde katı ve sıvılardan organik maddelerin gideriminin de süperkritik akışkanların kullanımı ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Süperkritik akışkanların diğer ayırma metotlarına göre birçok avantajı bulunmaktadır. Özellikle yiyecek, ilaç ve kimya endüstrisinde kendine yer bulan süperkritik akışkanların kullanımı çevresel konularda da kullanılmaya başlanmıştır. Süperkritik akışkanlar içerisinde çevresel konularda en çok kullanılan akışkan ise sudur.

Süperkritik su oksidasyonunun ticari uygulamaları Tablo 3.4'de verilmektedir [Marrone P., 2013]. İlk ticari süperkritik su oksidasyonu prosesini gerçekleştiren şirket MODAR'dır. General Atomic tarafından 1980 yılında kurulmuştur. Amerika Birleşik Devletleri'nde ilk ticari uygulama EkoWaste tarafından kurulmuştur. Reaktör ile halojen olmayan organik atıkların bertarafı amaçlanmıştır.

Tablo 3.4: Süperkritik su oksidasyonu ticari uygulamaları.

Firma	Tarihler	Ruhsat veya Ortakları
MODAR Inc.	1980-1996	Organo Corp.
Oxidine Corp.	1986-1991	-
MODEC Environmental Corp.	1986-1995	Organo Corp., Hitachi Plant Engineering & construction, Ltd. NGK Insulators, Ltd., NORAM Engineering and Constructors, Ltd.
EcoWaste Techonologies	1990-1999	Chematur Engineering AB, Inc.Shinko Pantec (Kobelco)
Orcano Corp.	1991-2006	
General Atomics	1990-Devam Ediyor	Komatsu Ltd. Kurita Water
SRI International	1990- Devam Ediyor	Mitsubishi Heavy Industriesi Ltd.
Abiti- Price , Inc	1992-1997	General Atomics
Turbosystems Engineerind	1992-2006	
KemShredder, Ltd	1993-1996	
Foster Wheller Development Corp.	1993-2004	Aerojet Gencorp Corp., Sandia National Laboratory
NORAM Engineering and Construcors, LTD.	1994-2004	
Hawha Chemical	1994- Devam Ediyor	
Chematur Engineering AB	1995-2007	Johnson Matthey, WS Atkins, Stora- Enso, Feralco AB
Hydroprocessing, L., l., C.	1996-2003	
Komadsu/Kurita Water Industries, LTD.	1996-2005	
Hydrothermale Oxydation Option (HOO)	2000-2008	
Parsons	2003-2008	
Superwater Solutşons	2006- Devam Ediyor	
SuperCritical Fluids International (SCFI)	2007-Devam Ediyor	
Innoveox	2008- Devam Ediyor	

Tablo 3.5 ile SKSO tarafından arıtılan endüstriyel atıksular verilmektedir. Yapılan uygulamalarda genellikle boru tipi reaktörde sürekli ve kesikli akışlarda giderim gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.5: SKSO tarafından arıtılan endüstriyel atıksular.

Atık	Reaktör Tipi	İşletim Yöntemi	Akış Hızı	Reaktör Hacmi (L)
Arıtma Çamuru	Boru Tipi	Kesikli		0.004
Alkol Damıtım Atıksu	Boru Tipi	Sürekli	0.06 L/sa	0.013
Zeytin Karasuyu	Boru Tipi	Sürekli	0.084 kg/sa	0.0035
Zeytin Karasuyu	Boru Tipi	Sürekli	3.56 L/sa	0.08
Zeytin Karasuyu	Boru Tipi	Sürekli	2.8 kg/sa	
Sülfonatlanmış Lignin Atık	Boru Tipi	Yarı-Sürekli	0.03 kg/sa	0.016
Endüstriyel ve Kentsel Arıtma Çamuru	Boru Tipi	Kesikli		0.020
Otomobil Boyama Atıksuları	Boru Tipi	Sürekli	20 kg/sa	0.75
LCD Üretim Atıksuyu	Boru Tipi	Sürekli	0.63 kg/sa	0.020
Akronitril Atıksuyu	Boru Tipi	Sürekli	1.15 L/sa	1/8
Yağlı Çamur	Karıştırma Tankı	Kesikli		0.650
Kesme Yağı Atıkları	Boru Tipi	Sürekli	2 L/sa	0.08
PCB-Kontomine Mineral Trafo Yağları	Boru Tipi	Sürekli	0.138 L/sa	0.057
PCB-Kontomine Mineral Trafo Yağları	Boru Tipi	Sürekli	30 kg/sa	
İyon Değişim Reçine Atıkları	Çift Kabuklu Karıştırıcı	Sürekli	0.5 kg/sa	0.44
Kok Atıksuyu	Boru Tipi	Sürekli	1.2 L/sa	0.075
Kömür	Boru Tipi	Sürekli	2 L/sa	0.202
Sızıntı Suyu	Transparasyon Duvar	Sürekli	2 L/sa	0.032

3.4. SKSO Reaktör Yapılandırmaları

Reaktör tasarımı ve geometrisi, SKSO sistemlerinde dayanıklılığı arttırmak için önemli bir rol oynamaktadır. SKSO reaktörlerinin çalışma performansı, tasarımına ve çalışma koşullarına bağlıdır. Karşılaşılan problemler neticesinde ortaya çıkarılmış temel birkaç çeşit reaktör vardır.

- Tank tipi
- Boru tipi
- Transparasyon duvar [Bermejo et al., 2006], [Cabeza et al., 2015], [Dinaro et al., 2004], [Schmieder and Abeln, 1999].

3.4.1. Tank Tipi Reaktör

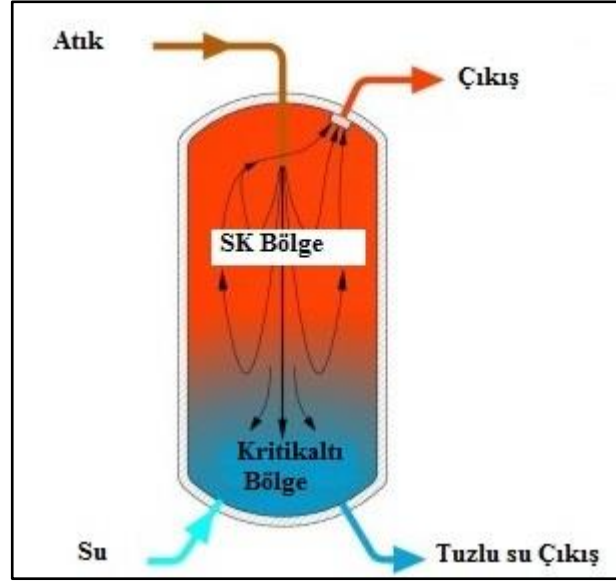
Tank tipi reaktörler; çözünmeyen inorganik maddelerin çözündürülmesi için geliştirilen ilk tasarımıdır (Şekil 3.5). Burada süperkritik koşullardaki çözülmeyen yapışkan tuzlar, tankın tabanından çıkarılmak üzere toplanmıştır [Hodes et al., 2004].

Tank tipi reaktör iki kritik bölgeden oluşur,

- Reaktörün kritik sıcaklığın üzerinde kalmasını sağlayan üst kısımdaki bölgeye tepkime bölgesi,
- Tuz çökeltisinin kritik altı sıcaklıkta çözülmesini sağlayan alt kısımdaki bölgeye serin bölge denir.

Dikey silindirik bir kap içinde basınçlı olarak besleme yapılır. Oksidasyon tankın üst bölgesinde bulunan sıcak bölgede meydana gelir. Oksidantın beslenmesi ile organik ve oksitlenebilir inorganik maddelerin oksidasyonu gerçekleşir. Sisteme atık ve oksidant bir T vasıtasıyla eş zamanlı olarak yukarıdan aşağıya doğru enjekte edilir. Okside edildikten sonra oluşan faz, reaktörün üst bölgesinden çıkış alınır.

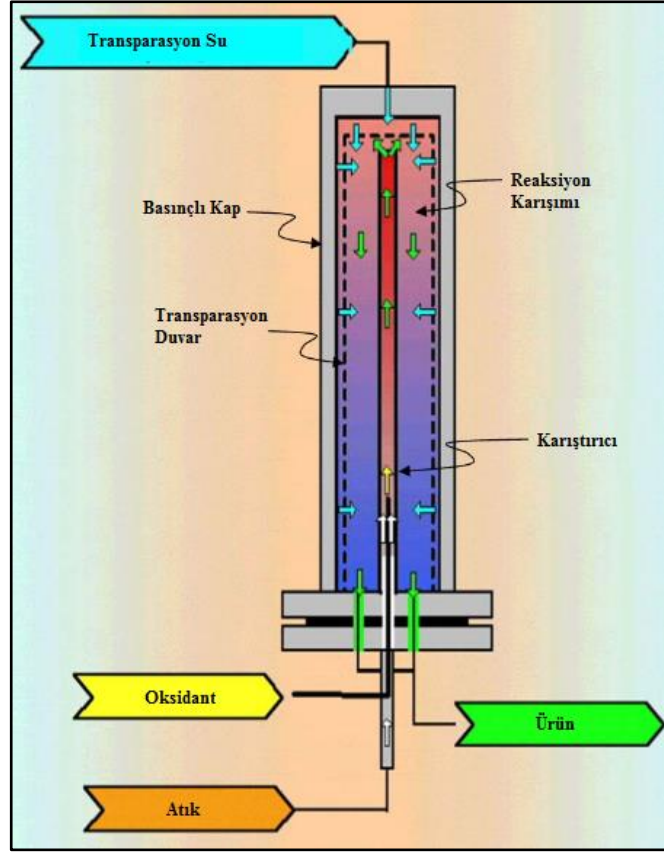
Süperkritik fazda çözünmeyen tuz ve kalıntı madde yer çekimi etkisi ile reaktör tabanında birikir. Reaktör dibinde bulunan bulamaç şeklindeki katı kalıntı boşaltma vanası ile belirli periyotlarla reaktörden tahliye edilir.



Şekil 3.5: Tank Tipi Reaktör.

3.4.2. Transparasyon Duvar Reaktörü (TDR)

Transparasyon duvar reaktörü (TDR), temel boru tip reaktörden geliştirilen yeni bir reaktör konseptidir. TDR esas olarak basınca dayanıklı bir duvar ve gözenekli bir Transparasyon duvarından (yük taşımayan bir reaksiyon odası) oluşur (Şekil 3.6). İç yüzeyinde koruyucu bir terleme su filmi oluşturarak korozyon ve tıkanma sorunlarını mükemmel bir şekilde çözmektedir [Bermejo et al., 2006], [Shaw and Dahmen, 2000], [Xu et al., 2015a]. Reaktör çıkış suyunun bir kısmı, tuzların bertaraf edilmesi sonrası temizleme sıvısı olarak kullanılabilir. Ancak bunun tek dezavantajı, TDR'nin maliyetini artırabilecek yüksek miktarda harici suya ihtiyaç duymasındır [Bermejo et al., 2006].



Şekil 3.6: Transparasyon Duvar Reaktör.

3.4.3. Boru Tip Reaktör

Boru Tip Reaktör, SKSO'nun uygulanabilirliğini incelemek ve kinetik parametreleri belirlemek için genellikle küçük laboratuvar sistemlerinde kullanılan en basit reaktördür [Benjamin, K. M. and Savage, 2005]. Bu tip reaktörler, iyi karıştırma özellikleri ve reaktör hattı boyunca sıcaklık tutabilme özelliklerinden dolayı kinetik çalışmalar için uygun reaktörlerdir.

SKSO proses kinetikleri atık konsantrasyonuna göre ilk sırada yer aldığından, akışlı reaktörler kısa bekleme sürelerinde en yüksek dönüşümleri elde ederler [Bermejo et al., 2006]. Çok düşük tuz konsantrasyonlarına sahip atık besinler için veya yapışkan olmayan üretici tuzlar ve katı maddeler için uygundur. Aksi takdirde tıkanma meydana gelir. Yüksek sirkülasyon sıvısı ile küçük çap kullanılması, düşük tuz içeriğine sahip beslemelerle tuz birikmesini önlemeye yardımcı olur. Daha büyük kapasiteleri işlemek için endüstriyel genişleme için daha fazla esnekliğe sahiptir.

3.5. Reaktör Tasarımı ve İşletme

Süperkritik su oksidasyon sistemlerinde reaktör tasarlanması en zorlu adımdır. Arıtım performansını etkileyebilecek teknik zorluklardan kaçınmak için bazı kriterleri göz önüne alarak uygun tasarımın seçilmesi gerekmektedir. Uygun tasarımın seçilmesi için kriterler; ön işlem, proste kullanılacak yapı malzemeleri, ısı ve sistem entegrasyonu, izleme, atık hareketliliği ve kalıntı maddenin prosteden çıkarılması ve güvenlik şeklinde sıralanabilir.

Tasarımda öncelikli olarak yapılacak reaktör veya reaktörlerin ihtiyaç duyduğu yüksek sıcaklık ve basınçlara dayanacak malzeme ve ekipmanların seçilmesidir. Bazı şirketler SKSO'yu büyük ölçekte ticarileştirmiş olsa da, bu teknolojinin hala tuz çökmesi ve korozyon gibi zorlukları vardır [Veriansyah et al., 2007]. Bu sebeple yüksek sıcaklıklar ve basınçlar nedeniyle, reaktör çeperlerinde gerçekleşecek hızlandırılmış korozyon oranını dikkate almak da önemlidir. Korozyon oranı, reaktör et kalınlığını belirlemede en önemli hususlardan biridir. Hetero-atom içeriği (halojenler, kükürt, fosfor) süperkritik şartlarda korozyona neden olan mineral asitlerine ayırır. Genel olarak, sıcaklık-basınç değişimlerine bağlı olarak oksidant ve yoğunluktaki değişimler agresif türler için ideal bir ortamdır. Bir başka zorluk da süperkritik ortamda çözünmeyen ve çökeltilerin oluşturduğu tuzlardır. Tuzlar ayrıca atık akışında da bulunabilir veya inorganik türler olarak arıtım sırasında oluşur.

3.5.1. SKSO Proseslerinde Korozyon

SKSO, yüksek sıcaklık ve basınçlı bir ortamda oksitleyici yardımıyla gerçekleştirilen bir prostedir. Prosesin bu özelliği proste kullanılacak malzemelerin kimyasal ve elektrokimyasal korozyonunu artırır [Bermejo et al., 2006]. Sistemde kullanılacak malzemelere bağlı olarak, korozyon oranı birkaç mil / saate ulaşabilir [Hodes et al., 2004]. SKSO sistemlerinde kullanılan materyallerde çukurlar, çatlaklar, tortular, yüzeyde birikmeler, oksit çözünmesi ve parçalanma olduğu gibi reaktörde renk, ağırlık, malzemenin, morfolojisinde değişimler görülmektedir [Qian et al., 2015], [Xu et al., 2017]. Süperkritik reaktörlerde en şiddetli korozyon, reaktiflerin ve ürünlerin kritik noktanın hemen altında olduğu bölgelerde ve hem yüksek sıcaklık hem de kararlı iyonik türlerin mevcut olduğu şartlarda olmaktadır. Korozyon SKSO ana reaktörünün giriş ve çıkış noktalarının ağız kısımlarında,

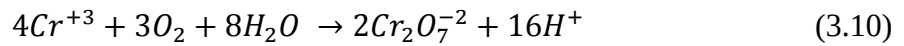
prosesin ön ısıtma, soğutma ve ısı değişimi için kullanılan eşanjör kısımlarında, yine prosesin iletim hattı borularında ve sistemde beklenmedik şekilde oluşan bazı kritik altı oluşan bölgelerde görülmektedir. Süperkritik bölgelerde iyonik türlerin genellikle sınırlı ayrışmalarından dolayı elektrokimyasal korozyon konusunda daha az kaygı olur. Ancak tuzlar, süperkritik şartlarda tortu ile karşılaştıklarında oluşan boru tipi reaktörün duvarı ile erimiş tuz tabakası arasındaki belirli mikro ortamlarda ağır bir korozyon oluşumları meydana gelebilir [Marrone and Hong, 2009]. Korozyon iyonik kökenli olanlardan başka diğer korozyon yolları da vardır. Hidrojen gevrekleşmesi ve aşınma gibi diğer malzeme bozulma şekilleri de gerçekleşebilir [Kriksunov and Macdonald, 1995], [Marrone and Hong, 2009].

Proseste oluşabilecek hidrojen gevrekleşmesi, atomik hidrojenin metalin içine nüfuz etmesiyle meydana gelen moleküler hidrojen kombinasyonu, malzemenin zorlanmasını geciktirerek şekil değiştirmeden anlık kırılmasına neden olur. Bu olaya " hidrojen kırılmalılığı (gevrekliğı) " adı verilir.

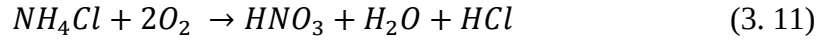
SKSO proseslerinde oluşan genel korozyon, çukur korozyon, taneler arası korozyon ve gerilmeli korozyon çatlaması olarak etkin dört tipte korozyon bulunmaktadır [Kritzer et al., 1999].

SKSO'da korozyon malzeme yüzeylerinde genellikle metal iyonunu tüketmekte, çok katmanlı yapı oluşturmakta ve korozyon ürünleri üretmektedir, bu nedenle metal çözünmesi, oksit film büyümesi ve metal tuzu çökeltme süreçleri ve işletmeyi etkileyen faktörler çoğunlukla araştırılmıştır [Qian et al., 2015].

Faktörlerden biri ağır SKSO koşulları altında malzeme doğrudan oksijen veya hidrojen peroksit ile korozyona uğrayabilir [Dong et al., 2012]. Örneğin, alaşımlardan elde edilen Cr iyonları, $Cr_2O_7^{2-}$ 'yi oluşturmak için O_2 tarafından süperkritik sıcaklıklarda oksitlenebilir [Kritzer et al., 1999].



İkincisi ise organik atıksular genellikle kükürt (1 - 1000 mg / L), klor (5 - 20 mg / L) ve fosfor (5 - 20 mg / L) gibi heteroatomlar içerir ve bunlar mineral asitlere dönüşebilir. Bu asitler nötralize edilmezse, ekipmanı aşırı derecede korozyona uğratar [Marrone and Hong, 2009]. Örneğin, amonyum klorür içeren atık suların SKSO'ları, eşitlik 3.7'de gösterildiği gibi nitrik asit üretebilir. Halojenli bileşiklerin varlığı farklı asitler üretme durumunu artıracaktır [Baur et al., 2005]



SKSO proseslerinde düşük maliyetleri sebebiyle en çok tercih edilen malzeme paslanmaz çeliktir. Nikel bazlı alaşımlar ve titanyum alaşımlarda diğer kullanılan malzemelerdir. Bunun yanında zirkonyum alaşımları, soy metaller, niyobyum ve seramikler de çeşitli SKS uygulamalarında kullanılmaktadır [Savage, 2009], [Xu et al., 2015].

Süperkritik proseslerde yalnızca bir malzemenin süperkritik su ortamı gibi zor proseslerde maruz kalacağı şiddete dayanamayacaktır [Kritzer, 2004]. Bu nedenle, bir malzemenin süperkritik şartlarda maruz kalabileceği çalışma koşullarını ve kimyasal ayarları en iyi şekilde seçilmelidir. Bir malzemenin korozyon saldırısına karşı metaller için, oksit / hidroksit yüzeyinin stabilitesi ve malzemenin iç direnci bu malzemenin korozyon direncini belirler. Korozyon direncinin yanı sıra, malzeme seçiminde mekanik mukavemet ve imalat maliyeti de dikkate alınmalıdır [Dong et al., 2012], [Marrone and Hong, 2009], [Xu et al., 2015].

3.5.2. Tuz Birikmesi ve Yapışması

SKSO sistemlerinde tuz birikmesi iki ana etkene sahiptir. Atıksu veya reaksiyon ürünlerinde bulunan mineral tuzları, süperkritik koşullarda düşük yoğunluklu ve küçük dielektrik sabitinin bir sonucu olarak çökebilir. SKSO prosesi sonucu üretilen mineral asitlerin neden olduğu korozyonu azaltmak için, proses öncesi alkali bileşikler, nötrleştirici olarak reaktöre veya besleme maddesine enjekte edilir ancak bu da inorganik tuzların oluşmasına ve birikmesine yol açacaktır [Hodes et al., 2004], [Guo et al., 2010].

Çöktürülmüş tuzlar, yüksek hızlı akışlarda bile, reaktörün iç yüzeyinde birikir. Reaktör iç yüzeyine kaplanan tuzlar verimli ısı transferini engeller. Kontrolsüz şekilde biriken tuzlar reaktör, ısı değiştirici, iletim hatları veya diğer alanları bloke edebilir hatta patlamaya neden olarak sistem üzerindeki pahalı bölümlerin arızalanmasına veya kapatılmasına neden olabilir. Uzun süreli tuz birikimi ayrıca kirlenmeye ve reaktörün daha hızlı aşınmasına neden olur [Guo et al., 2010]. Bu nedenle, zaman, enerji ve para açısından maliyetli olmasına rağmen, çökelmiş tuzları düzenli olarak izlemek ve ön arıtma ile gidermek gereklidir.

Atık içerisinde bulunan çözünmüş polar tuzlar sıcaklık arttıkça kademeli olarak çökmesi sebebi ile SKSO proseslerinde atıkların ön ısıtma kısmı sorun teşkil etmektedir. Sıvı atık içerisindeki bazı organik bileşikler yeterli oksidant olmadığı durumlarda da polimerize olabilirler [Chen et al., 2016]. Bu sorunu önlemek için bazı metotlar ve reaktörler geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi hidrotermal alevdir. Bu sistemde sulu ortamda kritik noktanın üzerindeki sıcaklıklarda ve basınçlarda, oda sıcaklığında tuz ihtiva etmeyen atıkların reaktör içinde hidrotermal aleve enjekte edilebilir buda atığa harici olarak yapılacak ön ısıtmayı önleyebilir. Hidrotermal aleve enjekte edilecek maddenin kritik altı şartlardan süperkritik şarta geçiş sırasında oluşabilecek tıkanmayı ve korozyonu etkili bir şekilde önleyebilmektedir [Cabeza et al., 2011], [Vadillo et al., 2013]. Hidrotermal alevli prosesler küçük reaktörlerin inşasını mümkün kılan, enerji geri kazanımını iyileştiren, daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmasını mümkün kılan prosesler arasında yer alır. Ancak bu proseste NO_x üretimi olması, özel tasarım gerektirmesi, yakıt ve bu sıcaklıklara dayanıklı malzemelerden reaktörün yapılması gibi dezavantajlar mevcuttur [Vadillo et al. 2013].

SKSO proseslerinde tuz birikmesi ve korozyon beraber değerlendirilmekte olup karşılaşılan problemlere çözümde genellikle ortak olmaktadır. Reaktan ve reaksiyon prosesleri açısından bakıldığında soğuk besleme enjeksiyonu, çıkış suyu soğutma ve seyreltme, akışkan katı fazın adsorpsiyonu gibi yöntemler tuz birikmesi ve korozyon önlemede uygulanabilir [Marrone et al., 2004], [Xu et al., 2015b].

Reaktör tasarımı açısından transparasyon reaktör, hidrotermal alev, tuz çökeltme odası, kurban yüzey metotları tuz birikmesi ve korozyon için etkili yöntemlerdendir [Bermejo et al., 2006], [Weijin and Xuejun, 2010], [Xu et al., 2015], [Zhang et al., 2017]. Birikmeyi önlemek için farklı olarak çapraz akış filtreleme, ters akış, santrifüj, reaktör yıkama, mekanik fırçalama, yoğunluk farkından ayırma, yüksek hız akışı, homojen çökeltme gibi özel teknikler kullanılabilir. Korozyonda da bahsedildiği gibi bu metotların tuz birikimini önlemede etkili olabilmesi için birkaç metodun birlikte kullanılması faydalı olacaktır [Chen et al., 2015], [Marrone et al., 2004].

3.5.3. Enerji Tüketimi ve İşletme Maliyetleri

SKSO prosesleri çalışma şartları ağır olduğundan özellikle büyük ölçekli proseslerin kurulumunda oldukça pahalıdır. SKSO tesisi inşa etmek, en büyük yatırım kalemini oluşturan yüksek basınca, yüksek sıcaklığa ve maruz kalacağı korozyona karşı dirençli malzemeler gerektirir. Proseste reaksiyonu başlatmak için beslemeyi ve oksidantı kritik noktanın üstüne getirebilmek için beslenecek malzeme ve oksidantın ısıtılması ve basınçlandırılması gerekmektedir. Bu da önemli miktarda enerji gerektirmektedir. [Vadillo et al., 2013]. Katı madde içeren atıklar örneğin arıtma çamurları ve/veya katı madde içeriği yüksek atıksuların katı madde birikimini önlemek için yüksek akış gerekli olduğundan SKSO'nun devreye girmesi daha fazla enerji gerektirir [Abelleira et al., 2012]. SKSO proseslerinin bakım onarım masraflarının pahalı oluşu, farklı materyallerin prosese eklenmesi maliyeti arttırmakta, kurulum ve işletme maliyetlerinin yüksek olması da SKSO teknolojisinin başarılı ticarileştirilmesini engellemektedir [Vadillo et al., 2013].

Yapılan SKSO çalışmalarında yatırım ve işletme maliyetini düşürmek için yaygın olarak üç koşul üzerinde durulmaktadır.

Çalışma parametrelerinin optimizasyonu,

- İşletmede en büyük masraf kalemi olan oksidant katsayısının (n) optimize edilmesi [Garcia-Rodriguez et al., 2015], [Miller et al., 2015], [Xu et al., 2011].

Proses dizaynı,

- Ön ısıtma ve soğutma eşanjörlerini atık ısıdan yararlanacak şekilde ön sistemler geliştirmek ve özel paslanmaz çelik gibi malzemelerle reaktörler oluşturmak [Abelleira et al., 2012], [Miller et al., 2015], [Zhang et al., 2013].
- Reaktör hacminin azaltılması, tıkanma ve korozyon gibi zaman alıcı problemleri önler [Vadillo et al., 2013], [Zhou et al., 2012].

SKSO işletme sürecinde,

- Yakıt, katalizör, uygun oksidant seçimi ve enerji döngü yönetiminin doğru kullanılarak iyileştirilmesi,
- Sistem veriminin artırılması,

- Proseste bekleme süresinin azaltılması.

SKSO prosesleri tehlikeli ve arıtılması güç olan atıkların bertarafı için kullanılacak olan yakma ve ıslak oksidasyon gibi diğer proseslere alternatif bir prosestir. SKSO'nun avantajları;

- Enerji geri kazanımı sağlanabilir,
- Küçük hacimli reaktörlerde büyük miktarda atıklar bertaraf edilir,
- Atık bertarafı sırasında oluşacak emisyon kirleticilerinin oluşmaması,
- Hava kirliliği bertarafı için teknoloji yatırımının olmaması,
- Arıtma verimliliğinin saniyeler mertebesinde % 90'nın üzerinde olması şeklinde sayılabilir [Bermejo et al., 2009], [Savage, 2009].

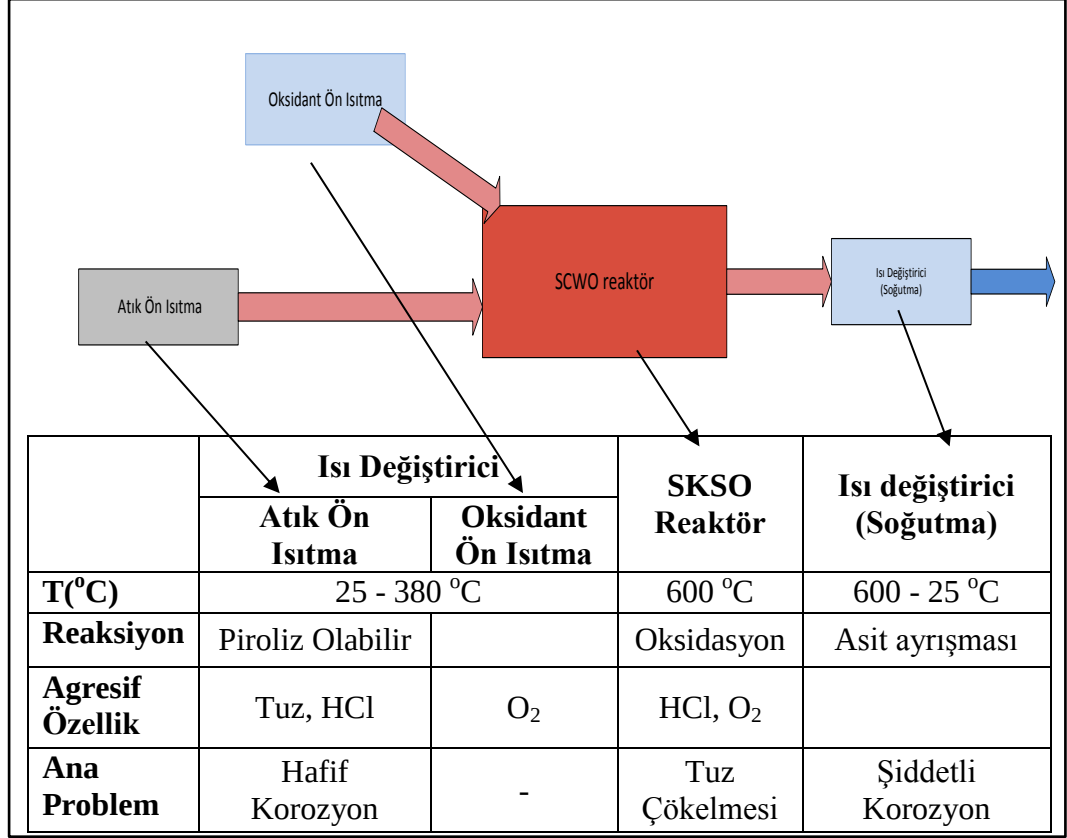
3.6. Çevre Mühendisliğinde SKSO'nun Kullanımı

SKSO prosesleri için uygun atık ve atıksular: toksik, biyolojik olarak parçalanamayan, 50 ila 150 g O₂ L⁻¹ arasında kimyasal oksijen ihtiyacına sahip, 2 ile 11 arası pH, % 1-20 organik içerik, klor <0.05 mol kg⁻¹ ve eser miktarda tuzlar içermelidir. Çamurun SKSO proses ile arıtılması için genelde % 8-10 arasında başlangıç katı madde konsantrasyonu olması istenmektedir. Bu da proses öncesi ön bir işlem olarak yoğunlaştırma gerekliliğini doğurmaktadır [Sloan et al., 2008]. Bu kriterlerde olan sıvı organik atıklar, yakma, biyolojik arıtma veya aktif karbon giderimi için uygun değildir [Stavbar et al., 2017]. Bu atıklar, ototermal çalışmayı desteklemek için yeterli ısıyı serbest bırakabilir ve genellikle önemli derecede aşırı ısınma, korozyon ve tuz tıkanma problemlerine yol açmaz.

SKSO prosesleri laboratuvarlarda deneysel olarak farklı tip reaktörlerde, atıklarda bir çok grup tarafından çalışılmış ve başarılı sonuçlar alınabileceği çalışma grupları tarafından gösterilmiştir [Qian et al., 2016; Vadillo et al., 2013]. Elde edilen güzel sonuçlar prosese olan ilgiyi daha da arttırmış buda reaktör tasarımı, süreç yönetimini iyileştirmeye yönelik çalışmaları arttırmıştır [Abelleira et al., 2012]; [Cabeza et al., 2013].

3.7. SKSO Proseslerinde Yapılan İşlemler ve Çalışma Koşulları

Tipik SKSO prosesi, beş ana bölümden oluşmaktadır; Atık hazırlama, basınçlandırma, reaksiyon, soğutma ve basınçsızlaştırma gibi SKSO sürecinin ana özellikleri bulunmaktadır Şekil 3.6 ile gösterilmiştir [Kritzer and Dinjus, 2001].



Şekil 3.6: Süperkritik su oksidasyon prosesi arıtım sürecinde belirli kısımlarda oluşan reaksiyonlar ve sorunlar.

3.7.1. Atık Hazırlama

Çamurların SKSO için çamur katı madde oranı % 1-20 arasında olacak şekilde sulu atık çamur hazırlanır. Çamurlar için atıksulardan farklı olarak sistem üzerinde bulunan boru hattı, pompalar gibi ekipmanların işleyişini ve işlevselliğini bozmayacak şekilde tasarlanmalıdır. Uygun KM oranına getirilmiş arıtma çamuru içerisinde oluşabilecek topaklanma veya bulunabilecek yabancı atıkları parçalayarak geri devirli bıçaklı pompalar kullanılarak vasıtasıyla atık homojen hale getirilmelidir.

Yüksek sıcaklık ve basınç gereklilikleri nedeniyle SKSO işleminin yüksek enerji ihtiyaçları göz önüne alındığında, işlemin gerçekleştirilebilmesi için ısı ve

malzeme geri kazanımı gereklidir. Suyun ısı kapasitesi yüksektir ve su yüksek miktarlarda ısıyı emer. Çamurdaki katı madde yüzdesi, ısı oluşumunu ve toparlanmasını belirleyen önemli bir faktördür. Öte yandan, SKSO işleminin devam etmesi için biraz suya ihtiyaç duyulmaktadır, dolayısıyla çok yüksek katı maddeler de istenmeyebilir. Eğer çamur çok yoğunsa, bu da SKSO tesisindeki çamurun pompalanmasını ve boru tesisatını olumsuz yönde etkileyebilir.

Çamur yoğunlaştırma, serbest suyun bazılarını gidermek ve çamurun katı içeriğini arttırmak için yoğunlaşma, hacim azaltma işlemini gerçekleştiren çamur arıtımının ilk adımıdır. Süzme veya santrifüj sonrası yoğunlaştırmada katılaşma % 12-15'e kadar çıkarılabilir ve yerçekimi ile çöktürme işleminde çamur tipik olarak % 6-8 katı madde içerebilir. Yoğunlaştırma prosesleri arıtma tesislerinde kullanılacak olan diğer proseslerin reaktör hacimlerini azalmaktadır. Çamur katılarının konsantrasyonunu arttırarak, arıtma performansı artmakta ve bu sayede arıtma tesislerinde tasarruf sağlanmaktadır. Çöktürme en basit ve en ekonomik yöntemdir ve çamur parçacıklarının çökeltilmesi ve polimer ve diğer inorganik şartlandırıcıların kullanılması yoluyla çamur en uygun KM içeriğine ulaşabilmektedir. Çalışmalar sırasında kullanılan arıtma çamurunun farklı KM çalışılırken yoğunlaştırıcılardan yararlanılmıştır.

3.7.2. Proses Sıcaklığı ve Basıncı

Homojenize olarak hazırlanan atıklar SKSO sistemine aktarılır. Daha önceden şartlandırılmış olan reaktöre süperkritik şartların (374 °C ve 22.1 MPa) üstünde reaksiyon koşullarına ulaşmak için basınçlandırma yapılır ve sisteme beslemeden önce ısı geri kazanımından elde edilen ısı enerjisiyle hem ön ısıtma hem de oksidant olarak kullanılan hidrojen peroksit bozunmasından oksijen oluşumu sağlanır. Mevcut pilot veya daha büyük sistemlerde ikincil yakıtlar (alkoller, çözücüler vb) kullanılarak, reaksiyon sıcaklığını sağlamak için gereken enerjiyi aza indirme yolu seçilebilir [Cocero, 2001].

SKSO proseslerinde çalışma sıcaklığı, moleküllerin çarpışmasını arttırmadaki rolü nedeniyle en etkili faktördür. Örneğin, sıcaklığın 273 °C arttırılmasıyla reaksiyon hızı artar ve verim yaklaşık 10 kat artar. Bazı çalışmalarda, 650 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda, SKSO'da hiçbir ara bileşik bulunmadığı bildirilmiştir [Cocero, 2001]. SKSO işlemi genellikle 400-650 °C sıcaklık aralığında

çalışır. Proseste serbest radikal reaksiyonların hızla ilerlediği sıcaklığa kadar yüksek olması gerekir [Veriansyah and Kim, 2007]. Ayrıca, sıcaklık artışı, oksidasyon için gerekli olan kalma süresini en aza indirir. Tipik SKSO proseslerinde 23 - 50 MPa arasında ki basınçta yapılan çalışmalarla ortaya çıkmıştır [Kritzer and Dinjus, 2001]. Ancak 22.1 MPa üzerindeki süperkritik basınç, bertaraf verimliliği üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahiptir fakat yüksek basınç tuz oluşumunu engellemede etkili olabilir.

3.7.3. Oksidant ve Reaksiyon

SKSO proseslerde oksidant olarak hidrojen peroksit (H_2O_2), saf oksijen ve hava gibi yaygın oksidantlar kullanılmaktadır [Schmieder and Abeln, 1999]. Proseste kullanılacak oksidant seçimi, kullanılacak amaca, sistemin büyüklüğüne bağlı olarak süreç ekonomisine tabidir. Deneysel çalışmalar için laboratuvar ve pilot ölçekli tesislerde, oksijen sıkıştırma zorluğundan kaçınmak için kullanımı daha kolay olan sıvı hidrojen peroksit tercih edilir. Ancak hidrojen peroksidin yüksek maliyeti nedeniyle büyük ölçekli proseslerde hidrojen peroksit yerine oksijen veya hava kullanan üniteler tercih edilir. Endüstriyel ölçekte yapılacak çalışmalarda, havadaki yüksek sıkıştırma maliyetine bağlı olarak saf oksijenin kullanılması ve azottan kaçınılması daha ekonomik olduğu belirtmişlerdir [Bermejo et al., 2006], [Cocero, 2001]. Hidrojen peroksit, SKSO reaktöründe termal olarak yüksek oranda hidroksil radikaller gibi reaktif türlere ayrışmakta ve/veya ön ısıtma gerçekleştirilerek oksijene dönüşmesi sonucu oksijen kaynağı olarak kullanılabilir [Svishchev and Plugatyr, 2006].

SKSO prosesi için H_2O_2 'nin doğrudan üretilen reaktif hidroksil radikalleri nedeniyle O_2 den daha yüksek verime sahip olduğu pek çok deneysel çalışmalarda ortaya konulmuştur. O_2 de ise organik maddelere saldırmak için bir başlangıç adımına ihtiyaç olduğu çalışmalarda ortaya konmuştur. Pinto 2004 yılında yaptığı tez çalışmasında H_2O_2 'nin sisteme pompalanmasının daha kolay olduğunu belirtmiştir [Alsoqyani, 2017]. SKSO prosesinde oksidant dozajı stokiyometrik olarak hesaplanan miktardan daha fazla miktarda olabilmektedir [Bermejo and Cocero, 2006]. Oksidantın en uygun dozajının stokiyometrik ihtiyaç miktarının % 120'si olduğunu ileri sürülmektedir [Alsoqyani, 2017]. Homojen olarak hazırlanan organik atık ve oksidant çözeltiler SK koşullarında reaktörün girişinde bir T bağlantısı ile

kariştırılır, daha sonra her iki reaktif 520 °C'lik bir sıcaklıkta ve 250 bar'lık bir basınçta birbirine temas ettiğinde ekzotermik oksidasyon reaksiyonu eşzamanlı olarak başlar. SKS ortamında, organik maddeler ile hızlı reaksiyona yol açan oksidantlar arasında tam bir karişma sağlanır ve uygun bekletme süresi sonunda kirletici madde giderilir.

3.7.4. Soğutma ve Basınçsızlaştırma

Proseste gerçekleşen oksidasyon reaksiyonundan sonra, yüksek sıcaklığa ve basınca sahip akışkan öncelikle ön ısıtma için kullanılan ısı değiştiricilere daha sonra soğutucudan geçirilerek aynı zamanda basıncı da düşürölerek soğutulur ve ortam koşullarına (25 °C, 1 bar) indirilir. Burada da sıvı ve gaz fazlarının oluşturulması sağlanarak gaz-sıvı ayırıcı yardımıyla ayrılmasını sağlanır. SKSO proseslerinde tam oksidasyon gerçekleşmekle birlikte, tipik bir reaktörde akış su, CO₂, N₂ ve O₂ içerir.

Yapılan birçok çalışmada sistem üzerinde 2 tane ısı eşanjörü bulunmaktadır. Bu sistemler hem soğutma işleminin için kullanılırken aynı zamanda, ısının geri kazanılması için sistem üzerine entegre edilmiştir. Ayrıca, ticari SKSO proseslerinde ısının geri kazanımını ile, elektrik üretmek ya da sıcak su üretmek gerçekleştirilebilir [Cabeza et al., 2011].

3.7.5. Bekleme süresi

Bekleme süresi, proseste kullanılacak olan sıcaklığa ve sabit hacimli bir reaktörde debiye bağlı olarak değişir. Ancak süperkritik şartlarda durum biraz farklıdır süperkritik şartlarda basınç ve sıcaklığa göre sıvının yoğunluğu değiştiğinden sıvının reaktör içinde kapladığı hacim değişmektedir. Dolayısıyla sistem içeresinde denge çok önemlidir. Bekleme süresinin seçimini gerekli giderim oranına, çalışılacak, süperkritik şartlara ve pompaların türbölanslı akışı sağlayabileceği debilere bağlıdır.

4. MATERİYAL METOT

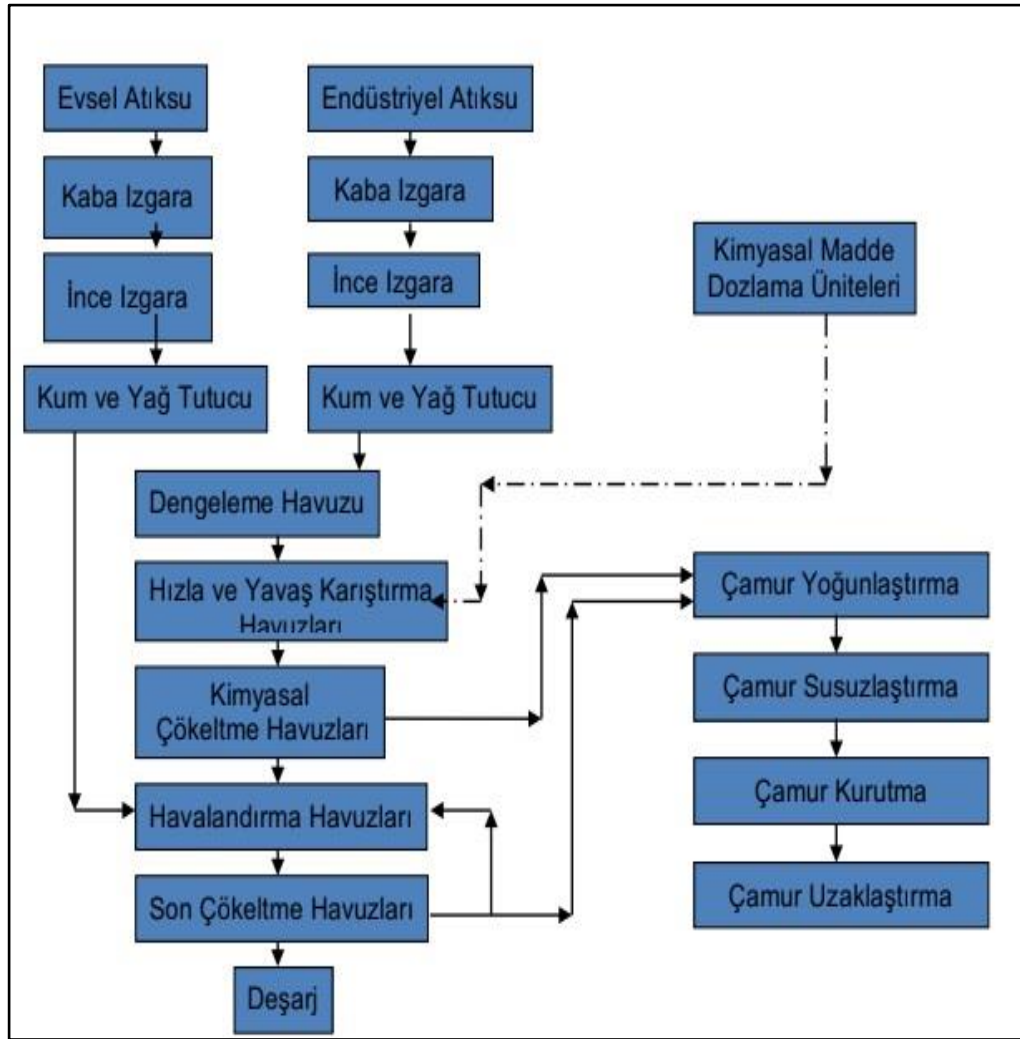
Tez çalışması üç bölüm halinde yürütülmüştür: İlk bölümde SKSO prosesinin H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantla (Ön ısıtma prosesinde H_2O_2 nin kısmen O_2 dönüştüğü durum) karışık endüstriyel arıtma çamurunun yanıt yüzey yöntemi kullanılarak oluşturulan deneysel metotta sıcaklık, bekleme süresi, oksidant oranı ve katı madde oranı gibi çeşitli işletme şartlarının optimum arıtılma düzeylerinin belirlenmesi,

İkinci bölümde, SKSO prosesinin oksidant olarak O_2 kullanıldığı (Ön ısıtma prosesinde H_2O_2 'nin tamamen O_2 'ye dönüştüğü durum) arıtma çamurunun arıtılma çalışmalarında yanıt yüzey yöntemi ile deneysel metot oluşturularak sıcaklık, bekleme süresi, oksidant oranı gibi çeşitli işletme şartlarında optimum arıtılma düzeylerinin belirlenmesi,

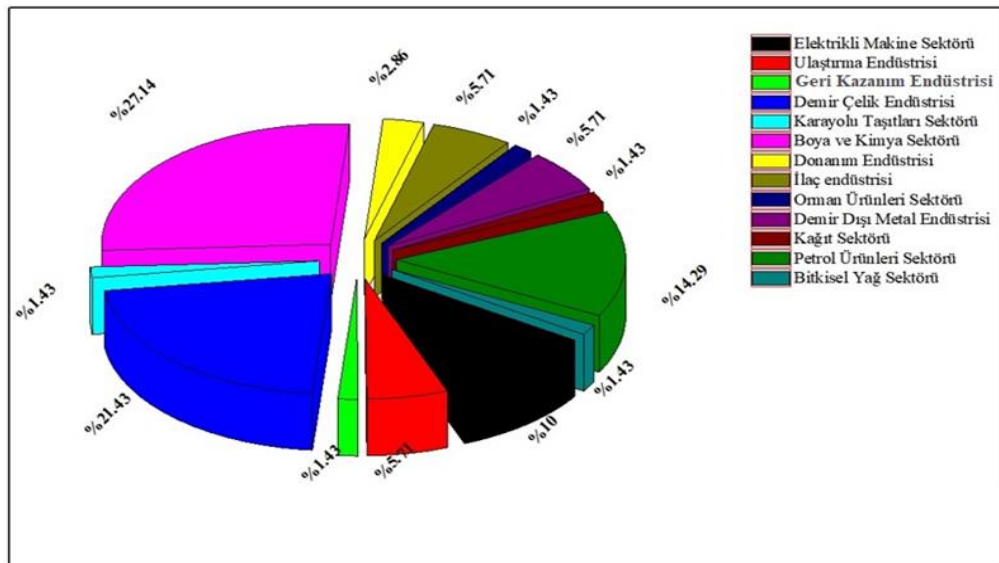
Üçüncü bölümde proses sonucu oluşan katı kalıntı maddenin çözündürme işlemi sonucu oluşturulan sıvı atığından yanıt yüzey yöntemi ile deneysel metot oluşturularak pH, akım yoğunluğu ve reaksiyon zamanı gibi işletme şartlarında elektrokimyasal yöntem ile fosfat geri kazanım işlemi araştırılmıştır. Geri kazanım ile elde edilen maddenin SEM, EDX ve FTIR analizleri yapılarak kazanılan maddenin ne olduğu değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan çamur, Kocaeli ili sınırlarında bulunan farklı endüstriyel tesislerin atıksuları ve kentsel atıksuların beraber arıtıldığı bir Organize Sanayi Bölgesinin (OSB) Atıksu Arıtma Tesisinden tedarik edilmiştir (Şekil 4.1). Bu arıtım tesisinde endüstriyel atıksu kimyasal arıtma basamağından geçip evsel atıksular ile karıştıktan sonra biyolojik arıtmaya gitmektedir. Kimyasal endüstriyel atıksu tesis proses çamuru ile karışık atıksuyun birlikte arıtıldığı biyolojik arıtma sonucu oluşan arıtma çamurları yoğunlaştırma ünitesinde karıştırılıp, sonrasında çamur bertaraf basamakları gerçekleştirilmektedir. Tez çalışması için kullanılan arıtma çamuru çamur yoğunlaştırma ünitesi girişinden alınmıştır.

Bu tez çalışması için tedarik karışık endüstriyel arıtma çamurunun tedarik edildiği OSB'nin sektörel bazlı dağılımı Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Arıtma çamurunun tedarik edildiği OSB arıtma tesisi akış diyagramı.



Şekil 4.2: OSB'nin sektörel bazlı dağılımı.

4.1. Deneysel Çalışma Düzenekleri

4.1.1. SKSO Deney Düzeneği

Birinci aşama olan süperkritik su oksidasyon (SKSO) çalışmaları için pilot ölçekli reaktörü tasarlanmıştır (Şekil 4.3). SKSO prosesinde ana reaktör 5 L hacminde ve SS 310L paslanmaz çelikten üretilmiştir. Proses üzerinde 30 L hacminde karıştırıcılı besleme tankı, 1 adet oksidant tankı, 2 adet yüksek basınç pompası, ön ısıtma ünitesi ve soğutma için eşanjör, ana reaktör üzerinde ısıtıcı olarak 23 kW'lık rezistans ve sıcaklıkları değişimini izlemek için sistem üzerinde 6 farklı noktada K tipi thermocouple kullanılmıştır. Bunların üçü süperkritik reaktörün alt orta ve üst bölümlerine, 2 tanesi ön ısıtma reaktöründe giriş ve çıkış kısmına, 1 tanesi de soğutucu bölümüne yerleştirilmiştir. Ana reaktör içinde atığın homojen dağılması için çift yönlü nozül, basınç kontrolü için manometre, su soğutmaya ek olarak hava soğutma sistemi ve sıvı-gaz separatörü bulunmaktadır.



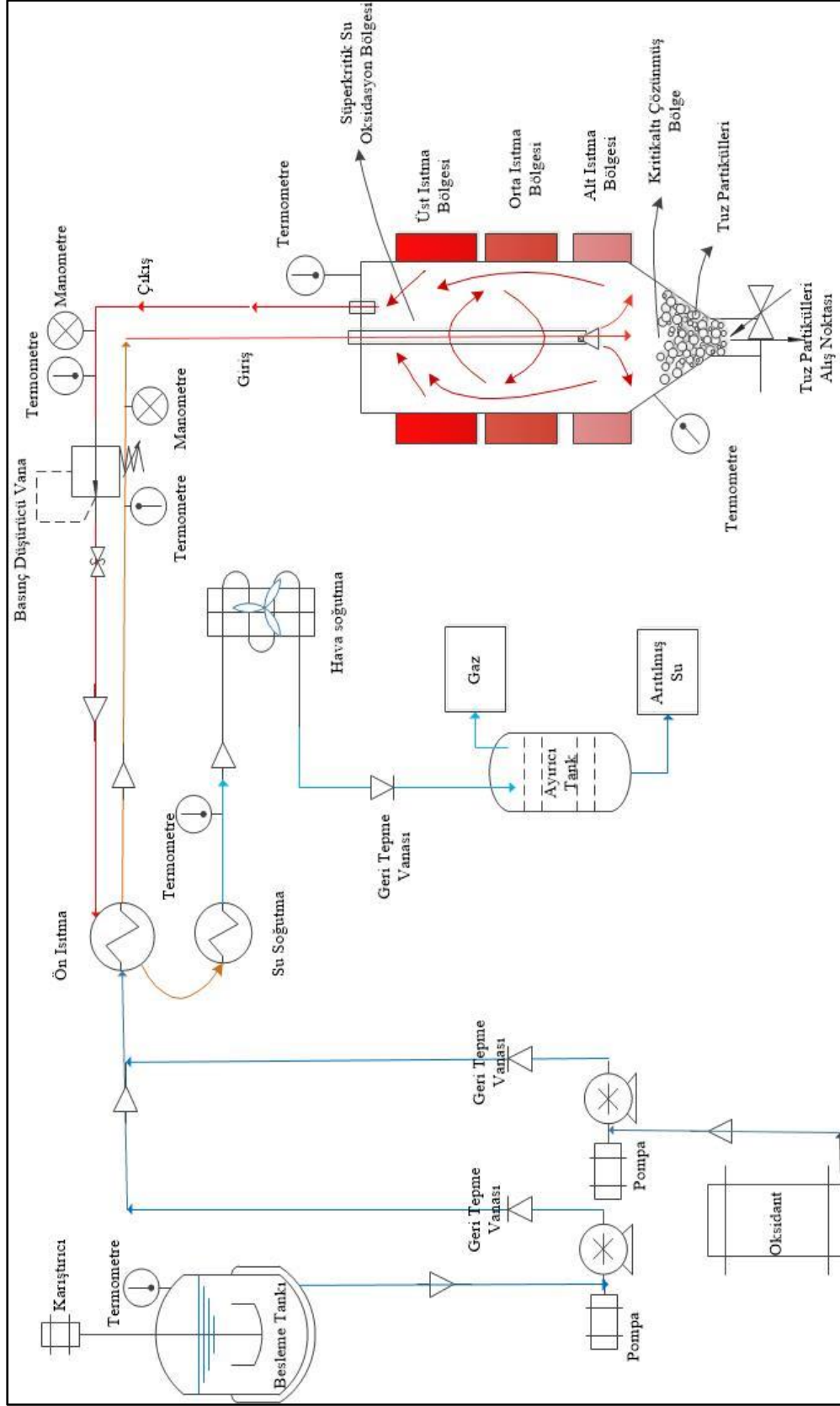
Şekil 4.3: Pilot ölçekli süperkritik su oksidasyon prosesi.

Proses atık beslenmeden önce SKSO prosesi şebeke suyu ile istenilen sıcaklığa ulaşılması için yaklaşık 240 dakika şartlandırma işlemi gerçekleştirmiş ve sistemin sabit hale gelmesi sağlanmıştır. Besleme tankında çökeltme olmaması ve homojen bir karışım olması için sürekli bir karışıma maruz bırakılan 15-20 °C

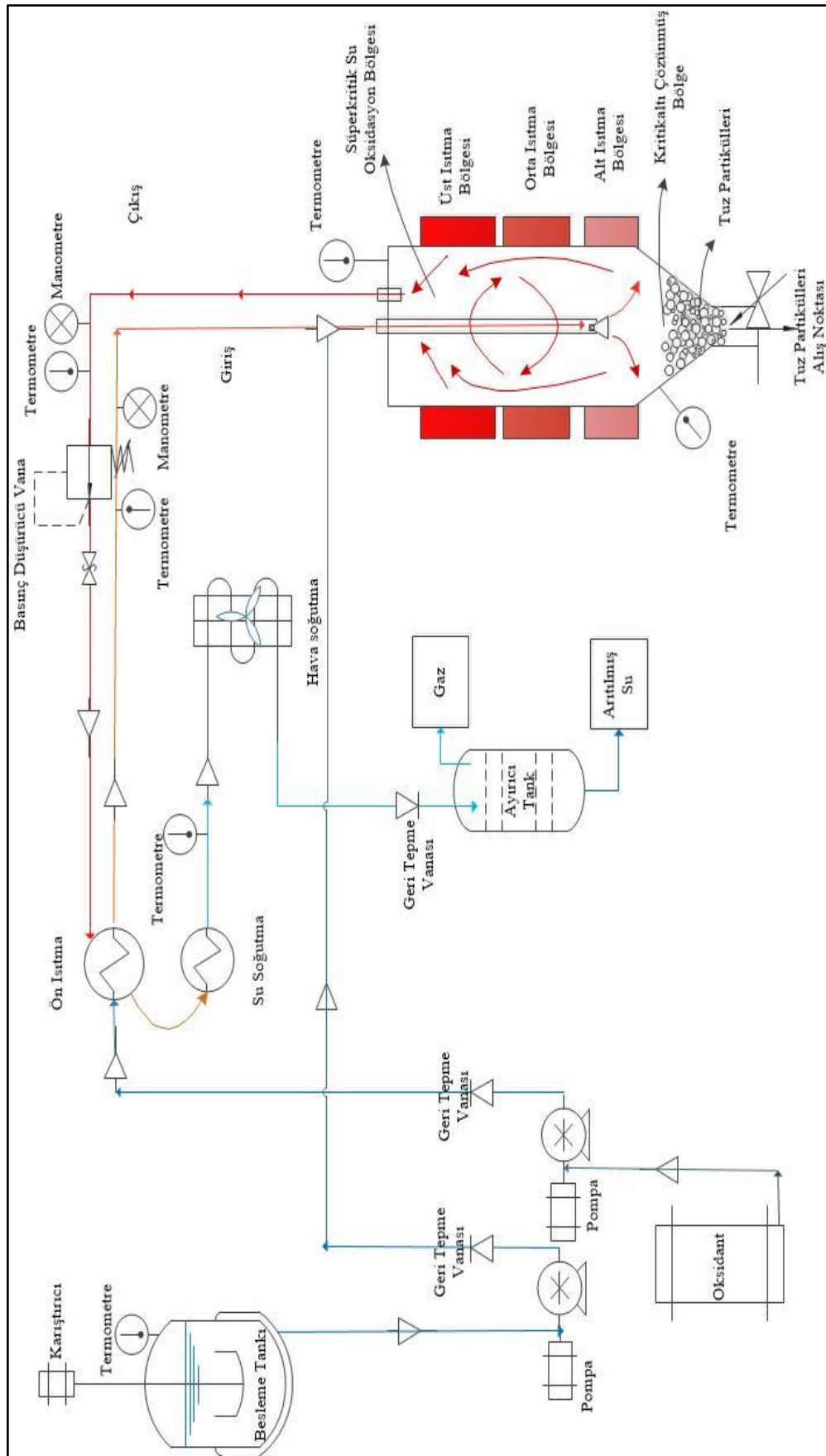
sıcaklıktaki atık çamur, 23 kW'lık rezistansla ısıtılan reaktöre iki farklı proses olarak beslenmiştir.

Birinci tip proseste, H_2O_2 ve çamur yüksek basınç pompası girişinde hatta karıştırılarak 250 bar ön ısıtma sistemine gönderilmiştir. Burada 180-220 °C kadar ısınan oksidant-çamur karışımı yüksek sıcaklıktaki süperkritik su reaktörüne beslenmiştir (Şekil 4.4). Ön ısıtma prosesinde H_2O_2 nin kısmen O_2 dönüştüğü durum bu durum H_2O_2 ile zenginleştirilmiş SKSO olarak tanımlanmıştır.

İkinci tip proseste çamur ve H_2O_2 iki ayrı hat üzerinde ve iki ayrı yüksek basınç pompa vasıtasıyla gönderilmiştir. H_2O_2 yalnız başına 6 mm iç çapında 12 m uzunluğunda bir hatta 300-320°C de ön ısıtmaya maruz bırakılmış ve H_2O_2 'nin tamamen O_2 dönüşmesi sağlanmıştır. Tamamen O_2 'ye dönüşen oksidant reaktörün giriş ağzında yüksek basınca dayanıklı T bağlantısı ile reaktöre beslenmiştir (Şekil 4.5). Bu proses ise H_2O_2 'nin tamamen O_2 'ye dönüştüğü durum O_2 'li SKSO olarak adlandırılmıştır.



Şekil 4.4: Pilot ölçekli süperkritik su oksidasyon prosesi 1 nolu akış diyagramı.

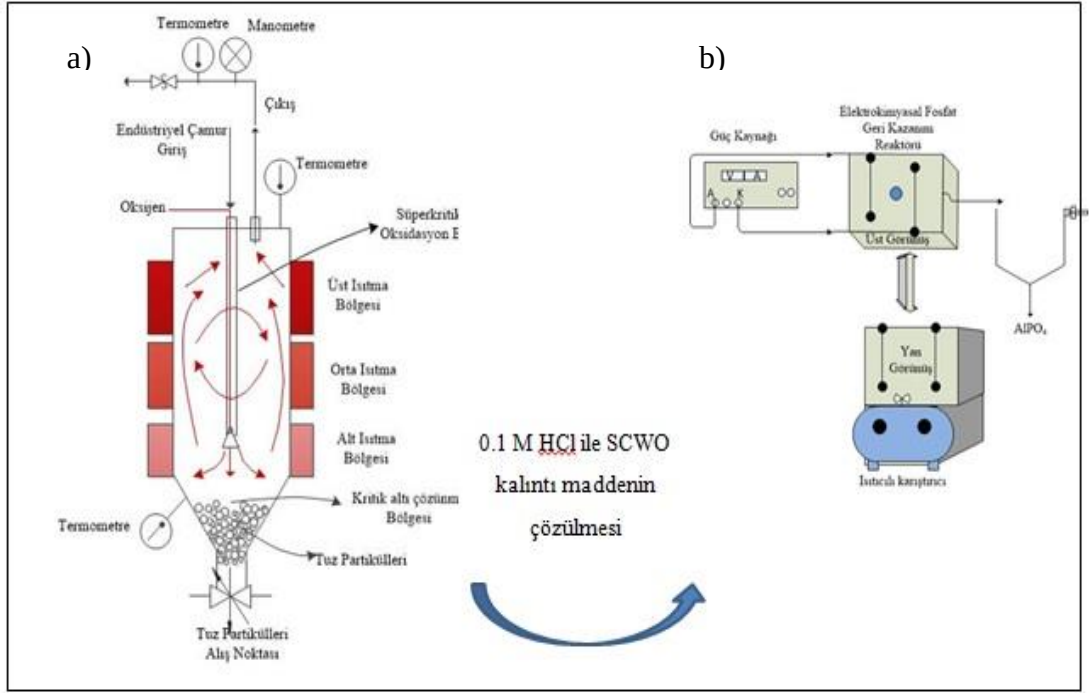


Farklı 2 farklı yöntemle reaktöre beslenen oksidant ve atık karışımı ana reaktörün en alt noktasında konik kısmının üstünde bir noktaya kadar hatta ilerlemekte ve bir çift yönlü dağıtıcı nozul yardımı ile reaktöre atık oksidant karışımı bırakılmaktadır. Reaktörün altı konik şekilde olduğundan hattan gelen ve reaktör içinde oluşan çökelek tuzlar konik kısımda birikmektedir. Yüksek sıcaklıklı ve yüksek basınçlı reaktöre beslenen atık; hızla birbirine çarpmakta ve yukarı doğru hareket etmektedir. Ana reaktörde alttan yukarıya doğru alt ısıtıcı bölge, orta ısıtıcı bölgesi ve üst ısıtıcı bölgesi olmak üzere 3 bölge bulunmaktadır. Bu üç bölgede de sıcaklıklar kritik üstü sıcaklıklardır. Arıtılacak olan maddenin reaktöre girmeden önce reaktöre göre daha soğuk olması nedeni ile reaksiyonun gerçekleşeceği bölgede ısıyı düşürdüğünden alt bölgede sistemi dengeleyen bir ısıtma bulunmaktadır. Bu sayede arıtılan madde yukarıya doğru hareket ettiğinde prosesden çıkmadan önce daha yüksek sıcaklığa maruz kalması sağlanmaktadır. İstenilen sıcaklıkta atığın kalması sağlanarak arıtma işlemi gerçekleştirilmektedir.

Hareketin etkisi ile üst flanşa yakın bir noktada bulunan çıkış hattından arıtılmış karışık endüstriyel çamur gerekli bekleme süresini tamamlayarak çıkış yapmaktadır. Gerçekleşen reaksiyondan sonra, sürekli akış olan reaktörden arıtılmış olan buhar şeklindeki madde öncelikle borulu ısı değiştiricilerden gerek duyulması halinde hava soğutucu sistem ile hızla soğutma işlemi gerçekleştirilmektedir. Soğutma işlemlerinden sonra sıvı-gaz formunda olan madde basınçsızlaştırılarak atmosfer koşullarına getirilmektedir. Çevresel şartlarda olan arıtılmış madde daha sonra sıvı ve gaz faz ayırma işlemine tabi tutularak ayrılması sağlanmaktadır.

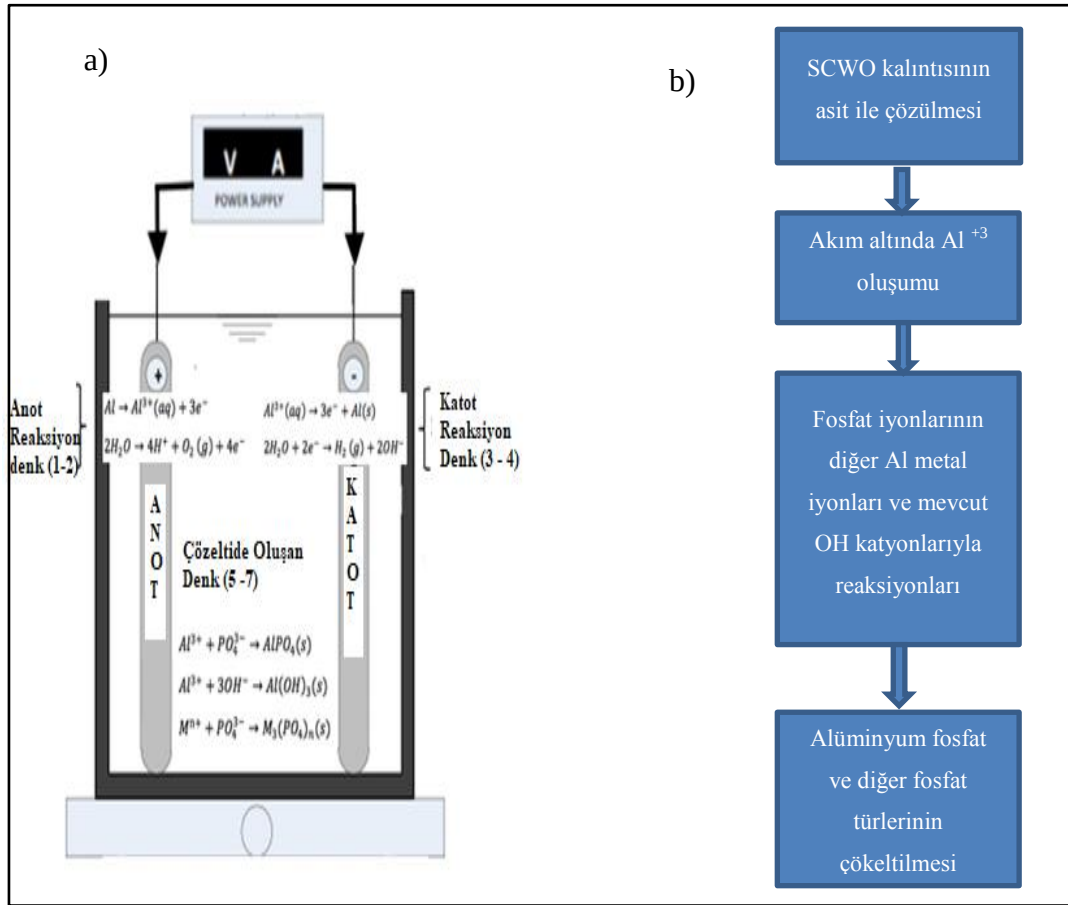
4.1.2. Elektrokimyasal Geri Kazanım Deney Düzeneği

Tez çalışmasının üçüncü aşaması, SKSO prosesi ile giderim yapıldıktan sonra oluşan katı kalıntı maddeden fosfat giderimi-kazanılması çalışması yapılmıştır (Şekil 4.6). Elektrokimyasal ile geri kazanım deneyleri iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci aşama liç işlemidir. Kalıntı madde bulunan tuz bileşiklerinden belirli bir miktar alınıp asit çözeltisi 24 saat boyunca “Edmund Bühler Universal Shaker SM 30A” darbeli çalkalayıcıda çalkalanarak en iyi fosfat liçi elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen fosfat çözeltisi daha sonra 65 x 65 x 80 mm sürekli karıştırılmalı ve ısı kontrollü için ceketli 338 cm³ hacminde silindirik bir reaktöre beslenmiştir.



Şekil 4.6: a) SKSO artığının toplanması (P: 250 bar; T: 520 °C, t: 180 sn. n: 2), b) EK deneysel kurulumu (C: 208 mg/L, Al elektrotu).

Elektrokimyasal Reaktör (EK) 250 cm³ aktif hacimdedir. Proses 40x50 mm boyutlarında monopolar şekilde yerleştirilmiş 36 cm² toplam aktif alana sahip bir çift dikdörtgen alüminyum levha elektrot ve elektrotlar arası mesafe 30 mm oluşmaktadır. Proseste akım ve voltaj kontrolü sağlamak için “0–5 A ve 0–30 V, NETES 3306D” marka dijital DC güç kaynağı ve sürekli bir karıştırma işleminin sağlanması için “ARE Heating Magnetic Stirrer” marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7. a)’da ana reaksiyonların gerçekleştiği EK deney düzeneği ve Şekil 4.7. b)’ de fosfat geri kazanımı için akış diyagramı ile gösterilmiştir.



Şekil 4. 7: a) SKSO kalıntı liç çözeltisi için Al elektrotlu EK reaktöründe ana reaksiyonlar b) Elektrokoagülasyon ile fosfat geri kazanım mekanizması.

4.2. Yanıt Yüzey Metodu

Klasik deneysel çalışmalarda parametrelerin sistem üzerine etkisi araştırılırken diğer tüm parametreler sabit tutulmaktadır. Yapılan bu tür çalışmalar ve yöntemlerde sistemdeki tüm değişkenlerin farklı seviyelerdeki etkilerinin değerlendirilmesi mümkün olmadığı için deneysel modelleme çalışmaları önem kazanmıştır. Optimizasyon yöntemleri proste yürütülecek olan deneysel çalışmalarda karşılaşılabilecek olumsuzlukları önlemek için geliştirilen, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimlerini inceleyen, hedefe ve sonuca olan etkilerini belirlemeye yarayan istatistiksel ve matematiksel bir yöntemdir.

Yanıt yüzey metodu 1951'de Box ve Wilson tarafından geliştirilen ve tanımlanan ilk olarak kimya endüstrisine uygulanan bir optimizasyon tekniğidir. Bu teknikte prosesi etkileyen parametreler arasında etkileşim olup olmadığını, prosesin hangi bağımsız değişkene daha duyarlı olduğunu ve parametreler arasında etkileşim varsa hangi etkileşimin daha baskın olduğunu belirleyebilen tekniktir. Yanıt yüzey

metodunun bu gibi avantajlarının olması birçok alanda kullanılmasını sağlamıştır. Bu metodun geliştirilmesinde ki asıl amaç, mümkün olan en az sayıda deneysel değer ile amaçlanan maksimum hedef değerin elde edilmesidir [Khuri, 2017].

YYM deneysel faktörler ile gözlem sonuçlarını içeren deneysel bir modelleme tekniğidir. Bir prosesin en uygun değerini bulmak için değişkenlere bağlı olan ($x_1, x_2, \dots, x_n$ gibi) cevapları içerir bu cevaplar “y” olarak tanımlanır. Değişkenler ve y arasındaki bu ilişki aşağıdaki Eşitlik (4.1) gibi ifade edilebilir:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \epsilon \quad (4.1)$$

Eşitlikteki f cevabın fonksiyonu, ϵ ise hatayı temsil etmektedir. Box-Behnken tarafından 1960 yılında geliştirilmiş ve ismini verdiği deneysel modelleme birbirinden bağımsız uygulanan deneylerde kullanılmaktadır. Bu deneysel modelleme, diğer yöntemlere göre ekonomik açıdan daha uygundur. Bu tasarımı yapılmaması planlanan deney sayısı aşağıdaki eşitlikten elde edilebilir [Hill and Hunter, 2018; Lenth, 2012; Zhang et al., 2012].

$$N = 2k \times (k-1) + cp \quad (4.2)$$

Eşitlik (4.2) de verilen k: faktör sayısı, cp: Merkez noktanın tekrar sayısını ifade etmektedir.

YYM ile Box Behnken deney tasarımı göre yapılan çalışmalarda 3 bağımsız değişken (x_1, x_2, x_3) ve bir cevap (y) içeren ikinci dereceden denklem eşitlik (4.3) deki gibi ifade edilmektedir [Özçelik, 2016].

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (4.3)$$

4.3. Deneysel İşlemler

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, üç aşamada yürütülmüştür. Birinci ve ikinci aşamada karışık endüstriyel arıtma çamurunun süperkritik su oksidasyonu prosesi ile iki farklı türde oksidant kullanılarak yapılan arıtma işleminin optimum şartlarının belirlenmesi üzerine çalışma gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada ise

arıtma prosesi sonucu elde edilen kalıntı maddeden elektrokimyasal olarak fosfat geri kazanımı çalışmaları yürütülmüştür. Tüm deneysel çalışmalar, Optimum çalışma koşullarını değerlendirmek için Yanıt Yüzey Metodolojisi (YYM)'nde Box-Behnken tasarımı (BBT) uygulanmış ve sonuçlar gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki ilişkiler incelenmiştir.

Birinci ve ikinci çalışma aşamalarında gerekli olan numune karışık endüstriyel tesislere sahip olan bir OSB'den % 6.5'lik KM içeriğine sahip arıtma çamuru tedarik edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan karışık endüstriyel artıma çamuru yaklaşık 30 L hacime sahip karıştırılmalı besleme tankına alınmıştır. Daha sonra arıtma çamurunun gideriminde SKSO prosesinin, iki farklı türde oksidant kaynağı kullanılarak optimum şartlarının belirlenmesi için sıcaklık, bekleme süresi, oksidant oranı ve katı madde oranı arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Deneylerin yürütülmesi için Oksidant olarak % 50'lik H₂O₂ kullanılmıştır. Katı madde oranını ayarlamak için karıştırıcılı ısıtıcı ve saf su kullanılmıştır. Öncelikle arıtılabilirlik çalışmaları artıma çamurunun tesisten çıkış pH değeri 7.7 değiştirilmeden SKSO prosesinde uygulanan proses çalışmaları Tablo 4.1'de verilen şekilde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1: Arıtma çamurunun SKSO prosesi için kullanılan proses parametreleri.

Sıcaklık (°C)	Oksidant Oranı (n)	Reaksiyon Zamanı (sn)	Katı Madde Oranı (%)
300	1	10	3
374	2	30	6.5
400	3	60	10
450	4	120	
520		180	

Daha sonra gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu atığın tamamen veya tamamına yakın giderilebilmesi için optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Optimum çalışma koşullarını değerlendirmek için Yanıt Yüzey Metodolojisi (YYM)'nde Box-Behnken tasarımı (BBT) uygulanmış ve sonuçlar gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Model çalışmasında

deneysel ve model verilerinin denklemleri oluşturularak optimum şartlar belirlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında SKSO prosesi sonrası oluşan reaktör altı kalıntı maddede bulunan fosfat tuzuna liç işlemi uygulanmış ve fosfat tuzu çözeltiye alınmıştır. Fosfat tuzunu çözeltiye almak için uygulanan liç işlemi 50 mL 0.1 M HCl 25'er mg kalıntı madde 5 farklı set olarak yapılmıştır. Liç işlemi tamamlandıktan sonra elektrokimyasal deneylerin başlangıç numunelerinin aynı olması için aynı konsantrasyonda liç prosesi gerçekleştirilmiş hazırlanan çözeltiler homojen olarak karıştırılmıştır. Oluşturulan homojen karışımdan stok çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra uygun değer şartların belirlenmesi için pH, akım yoğunluğu ve reaksiyon zamanı arasındaki ilişki SKSO prosesindeki gibi YYM'nde BBT uygulanmış ve sonuçlar gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Model çalışmasında deneysel ve model verilerinin denklemleri oluşturularak uygun değer şartlar belirlenmiştir. Metal fosfat tuzları farklı endüstri kollarında hammadde olarak kullanılması ve ekonomik değerinin olması atıklardan kazanımı önemli hale getirmiştir. Kazanım çalışmaları için kullanılan EK prosesinde Alüminyum (Al) elektrot kullanılmıştır.

4.4. Analiz ve Prosedürler

Deneysel çalışmaların birinci ve ikinci çalışma aşamalarında kullanılacak olan karışık endüstriyel arıtma çamuru numunesi karakterizasyon çalışmaları yapılarak Tablo 4.2'de verilmiştir. Çalışmalar sırasında tesisten tedarik edilen arıtma çamurlarının analizleri tamamlandıktan sonra, deneyler esnasında bozunmasını önlemek amacıyla soğuk hava deposunda saklanmıştır.

SKSO prosesi ile arıtma işlemi gerçekleştikten sonra çıkış bölgesi olan sıvı gaz seperatöründe gaz ve sıvı numuneler ayrılmıştır. Sıvı numunede proses hattından basıncın etkisi ile kendiliğinden kolaylıkla çökelen maddeler geldiği görülmüş zaman tasarrufu sağlanması amacı ile kaba filtreden geçilmiştir. Karışık endüstriyel arıtma çamurunun SKSO prosesi ile arıtılması sonrası çıkan bu sıvıda Toplam Organik Karbon (TOK), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Toplam Azot (TN), Toplam Fosfor (TP), Katı Madde (KM), Siyanür (CN), Toplam Klor (Cl), pH, iletkenlik, tuzluluk ve metal analizleri yapılmıştır.

Tablo 4.2: Atık karakterizasyonu.

ÖLÇÜLEN PARAMETRE	BİRİM	DEĞER
Toplam Katı Madde	% Ağ	6.5
pH	-	7.7
Tuzluluk	g/kg	5.0
İletkenlik	$\mu\text{S/cm}$	6370
KOİ	mg O ₂ /L	62000
TOK	mg/L	17416
TN	mg/L	1017
TP	mg/L	208
TDS	mg/L	3600
SO₄⁻²	mg/L	1024
Cl-	mg/L	709.8
Ag	mg/L	0.104
Cr	mg/L	20.4
Cu	mg/L	6.76
Fe	mg/L	95.4
Ni	mg/L	0.88
Zn	mg/L	46.9
Pb	mg/L	0.17

Deneyler sırasında reaktör üzerine 5 farklı noktaya yerleştirilen K tipi termometreler ile sıcaklık anlık olarak ölçülmüştür. Ham karışık çamur numunesinin karakterizasyonu belirlemek için ve proses sırasında arıtım performansını değerlendirmesi amacıyla pH (Thermo Scientific), iletkenlik, TDS ve tuzluluk (Mettler Toledo) ölçülmüştür. Toplam katı madde, standart metot yöntemlerine göre 2540 B yöntemiyle belirlenmiştir (APHA, 2012). KOİ analizi için standart metot (STM 5220 C) kapalı reflüks titrimerik yöntem ile kullanılmıştır. TOK ve TN analizleri, SM 5310; APHA, 2012; US EPA, 2014 e göre TOK analizörü (Hach-Lange IL-550) ile ölçülmüştür. TP analizleri iki türlü yapılmıştır öncelikle yüksek sıcaklıkta kuvvetli asit reaktifleri ile parçalama işlemi gerçekleştirilmiş daha sonra TP yi ölçmek için birinci yöntem olarak renk tayini yöntemi (Standart Metotlar 4500 P) ile ölçüm (Hach Lange DR 2800) fotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde de yukarıda belirtildiği gibi kuvvetli asitle parçalama işlemi yapıldıktan sonra TP ile metal konsantrasyonlarının ölçümü için endüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES Perkin-Elmer, Optima 7000 DV)

kullanılarak, Toplam Klor ölçümleri APHA4500-Cl D Potentiometrik metoda göre, amonyak ölçümleri ise EPA-NERL350.3 metoduna göre Thermo Orion 710 A+ ISE elektrot multimetre ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın üçüncü kısmında karışık sanayi çamuru numunesi ve SKSO arıtım prosesi sonucu reaktör altında katı kalıntı maddelerinden yararlanılmıştır. Bu kurutulmuş ve toz haline getirilmiş tortunun yüzey morfolojisi, homojenliği ve bileşik karakterizasyonu, enerji dağıtıcı spektrometresi (EDS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Philips XL 30 SFEG) ve X-Ray kırınımı (Rigaku D-max 1000) ile analizlenmiştir. SKSO prosesi sonrası oluşan kalıntı maddenin ve elektrokogülasyon prosesi sonrası geri kazanım ile elde edilen ürününün yüzey yapısını araştırmak ve yüzey reaksiyon türlerinin tanımlanmasına yardımcı olmak için FTIR (Perkin Elmer Spectrum-100) analizi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmaların yürütüldüğü SKSO reaktör kısmının modellemesi ANSYS sonlu elemanlar yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarım modellemesi ise MİNİTAB 18 programı ile gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. Hidrojen Peroksit

Deneysel çalışmalarda oksidant kaynağı olarak Akkim'den tedarik edilen hidrojen peroksit (H_2O_2 , ağırlıkça % 50) kullanılmıştır. H_2O_2 'nin genellikle laboratuvar deneylerinde birincil oksidant kaynağı olarak kullanılmasına rağmen, çoğu pilot ve ticari SKSO prosesinde okside edici olarak sıkıştırılmış oksijen kullanır. Ancak H_2O_2 , pilot tesisler için ekonomik olmamasına rağmen kuvvetli bir oksidant olması, kontrolünün daha kolay ve güvenlik amaçlı olarak deneysel çalışmaları yürütmek için seçilmiştir.

SKSO prosesi ile yapılan deneysel çalışmalarda karışık endüstriyel arıtma çamurunun tamamen okside edilmesi için gerekli olan O_2 miktarının hesaplanması gerekmektedir. Bu kapsamda gerekli olan O_2 miktarını oksidant kaynağı olan hidrojen peroksitten elde edilmiştir (Eşitlik 4.4). Hidrojen peroksit çözeltileri, karışık endüstriyel arıtma çamurunun KOİ değerine bağlı olarak hazırlanmıştır. Bunun için gerçekleştirilen hesaplamalarda, öncelikle orijinal hidrojen peroksit çözeltisinin Eşitlik 4.5 ve Eşitlik 4.6 ile ne kadar miktarda oksijene ayrıştığından yola çıkılmaktadır. % 50'luk H_2O_2 çözeltisinin molar derişimi eşitliklerde gösterildiği şekilde hesaplanmıştır:

Hidrojen peroksitin mol kütlesi: 34.01 g,

% 50'luk çözeltisinin 25 °C'deki yoğunluğu ise 1190 g/L



$$[H_2O_2] = \frac{1190g}{L} * \frac{50g}{100g} * \frac{1 \text{ mol } H_2O_2}{34,01g \text{ } H_2O_2} = 17.496 \frac{\text{mol}}{L} \quad (4.5)$$

$$[O_2] = \frac{17,496 \text{ mol } H_2O_2}{L} * \frac{1/2 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } H_2O_2} = 8.747 \frac{\text{mol}}{L} \quad (4.6)$$

Çalışmalar sırasında kullanılan karışık endüstriyel arıtma çamurunun KOİ değeri 62 g O₂/L veya 1.9375 mol O₂/L dür.

$$\frac{1L \text{ } H_2O_2}{8,747 \text{ mol } O_2} * 1.9375 \text{ mol } O_2 = 0.221L \text{ } H_2O_2 = 221 \text{ mL } H_2O_2 \text{ Çözeltisi} \quad (4.7)$$

Bu hesaplamalara göre atığın giderilebilmesi için gerekli olan oksidant oranı, n:1 veya % 100 oksijen için 221 mL hidrojen peroksit ihtiyacı vardır. Buradan yola çıkarak farklı oksidant oranları (n) hesaplanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan oksijenin dönüşümü için sistem üzerindeki ön ısıtma kısmından yararlanılmış ve deneyler sırasında kullanılan H₂O₂'nin O₂'ye dönüşüm oranı birinci dereceden reaksiyon kinetiği ile hesaplanarak bulunmuştur.

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_g[H_2O_2] \quad (4.8)$$

Birinci dereceden H₂O₂ peroksitin dönüşüm oranları daha önceki çalışmalarda yapılmış olup Eric Croiset ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadan alınmıştır (Tablo 4.3). Hidrojen peroksitin sıcaklığının 374 °C'den düşük, basıncın 50 ile 340 bar arasında olduğu durumlarda hız sabiti, Eşitlik 4.9; sıcaklığın 380 °C den yüksek, basıncın 245 ile 340 bar olduğu durumlarda ise Eşitlik 4.10 kullanılarak şekilde hesaplanmıştır [Croiset et al., 1997].

$$k_g = 10^{3.5 \pm 0.2} \exp \left[\frac{-46 \pm 2 \frac{kJ}{mol}}{RT} \right] (s^{-1}) \quad (4.9)$$

$$k_g = 10^{13.9 \pm 0.07} \exp \left[\frac{-182 \pm 1 \frac{kJ}{mol}}{RT} \right] (s^{-1}) \quad (4.10)$$

Tablo 4.3: Birinci dereceden H_2O_2 'nin bozunması için kinetik değerleri.

P (Bar)	T (°C)	$k_g (s^{-1})$	P (Bar)	T (°C)	$k_g (s^{-1})$
245	150	0.01	245	390	0.66±0.11
245	200	0.03	245	400	1.17±0.09
245	250	0.07±0.03	245	420	2.22±0.39
245	300	0.19±0.06	245	425	2.42±0.57
245	380	0.68±0.1	245	440	5.80±0.22

4.4.2. Reaksiyon Bekleme Süresi

Deneylerin gerçekleştirileceği SKSO reaktörü ve H_2O_2 'nin O_2 'ye dönüşümünün sağlandığı ön ısıtma bölgesinde bekleme sürelerinin belirlenmesi önemlidir. Ön ısıtma ve SKSO reaktöründe bekleme süresinin hesaplanması Eşitlik 4.11'de gösterildiği şekilde yapılmaktadır [Veriansyah et al., 2005].

$$t = \frac{V_{reaktör}}{Q_T} * \frac{\rho_{sc}(P,T)}{\rho_L} \quad (4.11)$$

Proses üzerinde pompanın basma debisini ayarlayan frekans kontrolü yardımıyla sisteme beslenecek debi ayarlanmıştır. Eşitlikte verilen $V_{reaktör}$ reaktör hacmi, Q_T toplam beslenmesi gereken debi, $\rho_{sc}(P,T)$ o sıcaklık ve basınçtaki maddenin yoğunluğu, ρ_L sıvının yoğunluğudur. Farklı sıcaklıklardaki süperkritik şartlardaki suyun yoğunluğu Ek B verilen tablolardan yararlanılarak yapılmıştır [Web 1, 2018]. 180 sn'lik bir bekleme süresi için yaklaşık 140 mL/dk, 120 sn'lik bir bekleme süresi içinse 200 mL/dk'lık atık ve oksidanttan oluşan toplam besleme yapılmaktadır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. SKSO Deneyleri

SKSO ile arıtma çamurlarının giderimi üzerine gerçekleştirilecek deneysel çalışmalarda kullanılan oksidant'a göre iki farklı türde proses gerçekleştirilmiştir. Birinci çalışmada, hidrojen peroksit ile atık karıştırılarak aynı hat üzerinde ön ısıtmaya tabi tutulup sisteme beslenmesi sonucu H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidant kullanımıyla SKSO deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkinci çalışmada ayrı hatta ön ısıtma ile hidrojen peroksit tamamının oksijene çevrilmiştir. Her iki çalışmada da kullanılan oksidantlar eşliğinde endüstriyel arıtma çamurunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Farklı proses parametrelerin etkisi çalışmaları gerçekleştirilmiş ve pilot reaktörde bulunan optimum şartlar üzerinden hem SKSO'nun hem de geri kazanım prosesinin ekonomik analizleri yapılmıştır.

5.1.1. Sıcaklık Etkisi

Organik maddelerin süperkritik su oksidasyonu prosesi ile gideriminde sıcaklığın yüksek olması reaksiyon hızını arttırdığı ve sıcaklığın önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Bu yüzden karışık endüstriyel arıtma çamurlarının pilot SKSO prosesiyle gideriminde, farklı sıcaklıkların giderim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Süperkritik su reaktörlerinde sıcaklık önemli bir etkidir. Reaktör içerisinde yüksek sıcaklıklı sabit bir ortam ihtiva etmek sistemin sürekliliği ve performansı açısından önemlidir. Akış oranındaki dalgalanma sıcaklığı etkiler. Bu nedenle, istenen organik madde giderim oranını elde etmek için akış hızını kontrol etmek çok önemlidir. Akış hızının nispeten sabit bir değerde tutulması için soğutma şarttır. Beslemenin enjeksiyonu noktasında, işlem sıcaklığı aniden düşebilir ve dalgalanma yaratabilir. Bu düşüş veya dalgalanma, reaktöre enjeksiyon sırasında beslenen maddenin düşük sıcaklığına bağlanabilir. Bu nedenle sıcaklık sabit olana kadar ısıtma devam edecektir. SKSO proseslerinde ortaya çıkan reaksiyonun doğası ekzotermiktir. Sıcaklığın, çeşitli organik bileşiklerin oksidasyonu üzerine etkisi farklıdır. Bazı organik bileşikler sıcaklığa karşı duyarlı olabilir ve belirli sıcaklık

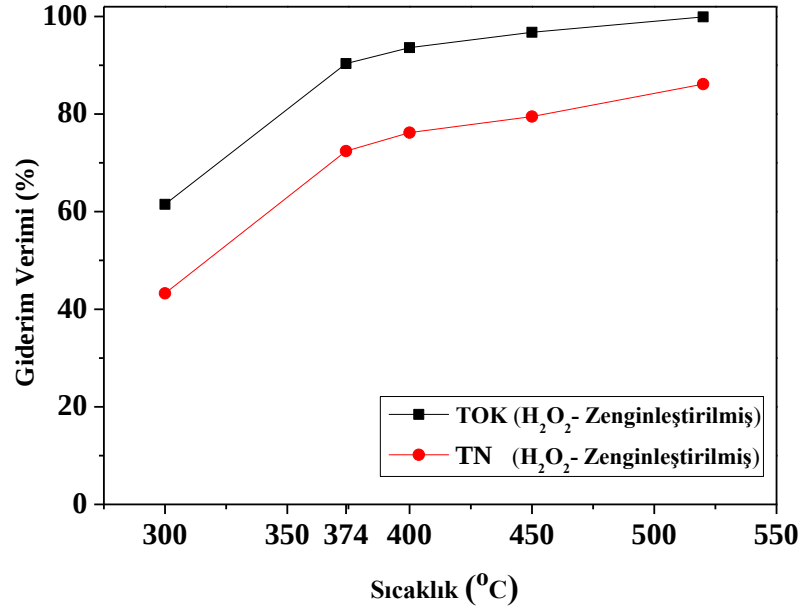
artışlarında radikaller oluşturarak oksitlenebilir. Bazıları da sıcaklığa karşı duyarsızdır ve tamamen okside olabilmek için yüksek bir sıcaklığa ihtiyaç duyar. Sıcaklığa karşı olan bu hassasiyet organik bileşiklerin moleküler yapılarının farklı olmasıdır [Tan et al., 2014].

Yüksek sıcaklık, taneciklerin kinetik enerjisini arttırmakta ve artan kinetik enerji, moleküllerin hızlı ve düzensiz hareket etmesine neden olmaktadır. Bu hızlı ve düzensiz hareket moleküllerin birbirlerine çarpışma olasılıklarını arttırmaktadır. Eşitlik 5.1 de gösterilen Arrhenius denklemine göre değişen, reaksiyon hız sabiti (k), reaksiyon hızını etkilemektedir. Yükselen sıcaklıkla k sabitinin artması, reaksiyon hızının artması anlamına gelmektedir.

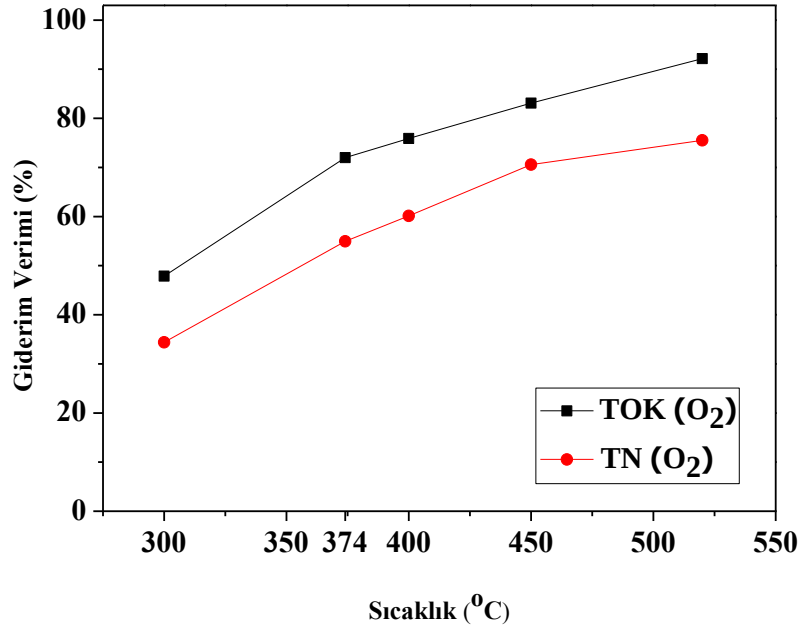
$$k = k_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.1)$$

Ayrıca sıcaklığın yükselmesi (>374 °C), süperkritik suda güçlü bir oksidant oluşturarak serbest radikal reaksiyonlar meydana getirir. Suyun dielektrik sabiti süperkritik koşullarda değişerek normal şartlardan 10 kattan daha fazla düşüktür. Düşük dielektrik sabitine sahip su güçlü bir çözücüye dönüşerek, çamurdaki organik türlerin parçalanmasına neden olan reaksiyonlara yardımcı olur [Qian et al., 2016].

Yapılan deneysel çalışmalar 300, 374, 400, 450 ve 520 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta, 250 bar basınçta 120 sn bekleme süresinde ve oksidant oranı 2 olacak şekilde H₂O₂'nin kısmen O₂'ye dönüştüğü H₂O₂ ile zenginleştirilmiş ve H₂O₂'nin tamamen O₂'ye dönüştüğü proses olmak üzere 2 farklı oksidant tipi kullanılarak denemeler yapılmış ve sırasıyla TOK ve TN bağlı giderim verimleri Şekil 5.1 ve 5.2'de verilmiş çıkış sularında tuzluluk verimi de incelenmiştir. Proses sonucu çıkış suları analiz edilerek giderim verimleri hesaplanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda giderim verimlerinin kritik altı bölgeden süperkritik bölgeye geçerken konsantrasyonda düşme yani giderimde ani yükselmelerin görüldüğü, süperkritik bölgelerde ise sıcaklığın artması ile verimin arttığı özellikle 450 °C üzerindeki sıcaklıklarda verimlerin yükseldiği görülmüştür. TOK ve TN artım verimleri 520 °C - 120 saniyede ve oksidant oranının 2 olduğunda H₂O₂ -zenginleştirilmiş oksidantlı ve O₂'li denemelerdeki giderim verimleri sırasıyla % 97 TOK, % 79 TN, % 83 TOK, % 71 TN olarak elde edilmiştir.



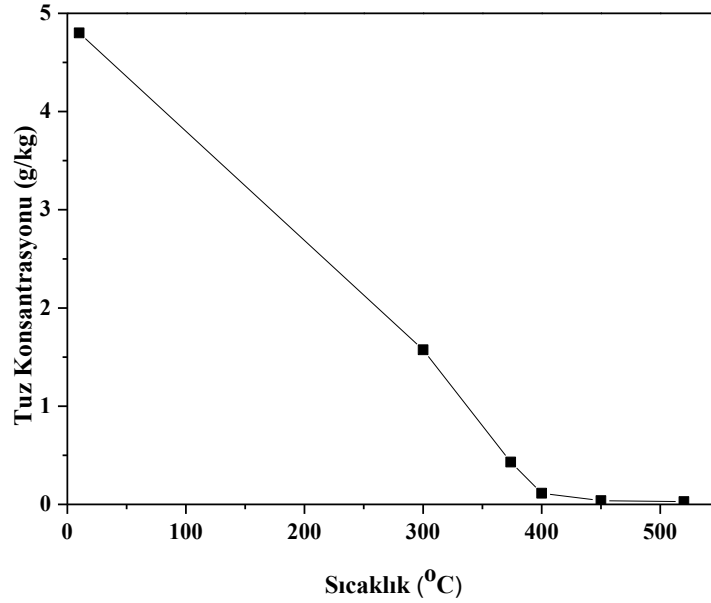
Şekil 5.1: SKSO prosesinde sıcaklığın TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (H₂O₂ ile zenginleştirilmiş oksidant, 250 Bar, 120 sn, n: 2).



Şekil 5.2: SKSO prosesinde sıcaklığın TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (Oksidant kaynağı: O₂, 250 Bar, 120 sn, n: 2).

Sıcaklık ile giderim verimlerinin artış göstermesi, yüksek arıtım veriminin yüksek sıcaklıklarda elde edilebileceğini göstermiştir. Farklı sıcaklıklarda giderim

için gerçekleştirilen SKSO prosesinde TOK ve TN konsantrasyonu düşük sıcaklıklarda sırasıyla, H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantın kullanıldığı durumda 6705 mg/L TOK ve 577 mg/L TN konsantrasyon değerlerine düşmüştür. Deneysel çalışmada oksitleyici madde olarak O_2 kullanıldığı durumda ise 9081 mg/L TOK ve 667 mg/L TN konsantrasyonuna düştüğü görülmüştür. Çalışma sıcaklığın 500 °C'nin üstüne çıkarılması durumunda oksitleyici madde olarak H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidant kullanıldığı durumda 17 mg/L TOK ve 141 mg/L TN konsantrasyonuna düştüğü, O_2 kullanılması durumunda 1365 mg/L TOK, 249 mg/L TN konsantrasyonuna kadar düşüş göstermiştir. Deneysel çalışmalarda, proses içinde oksitleyici madde olarak H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidant (Kısmen O_2 'ye çevrilmiş) kullanılmasının, H_2O_2 'nin tamamen O_2 çevrilmesiyle yapılan çalışmalara kıyasla giderim verimlerinin düşük sıcaklıklarda daha etkili olduğu görülmüştür. Ancak O_2 'li denemelerde de H_2O_2 -zenginleştirilmiş proses gibi sıcaklığa bağlı olarak TOK ve TN gideriminde yükselme eğilimi devam etmiştir. Elde edilen bu deneysel sonuçlar, literatürde yayınlanan çalışmalarla uyumludur [Cui et al., 2009], [Stavbar et al., 2017], [Wang et al., 2011], [Zhang et al., 2017], [Zou et al., 2013].



Şekil 5.3: Farklı sıcaklıklarda endüstriyel arıtma çamurunun tuzluluk giderimi üzerine etkisi (250 Bar, 120sn, n:2).

Başlangıç sıcaklığından ulaşılan hedef sıcaklığa kadar sıcaklık yükseldikçe çıkış suyunda tuz konsantrasyonunda azalma görülmektedir (Şekil 5.3). Süperkritik-

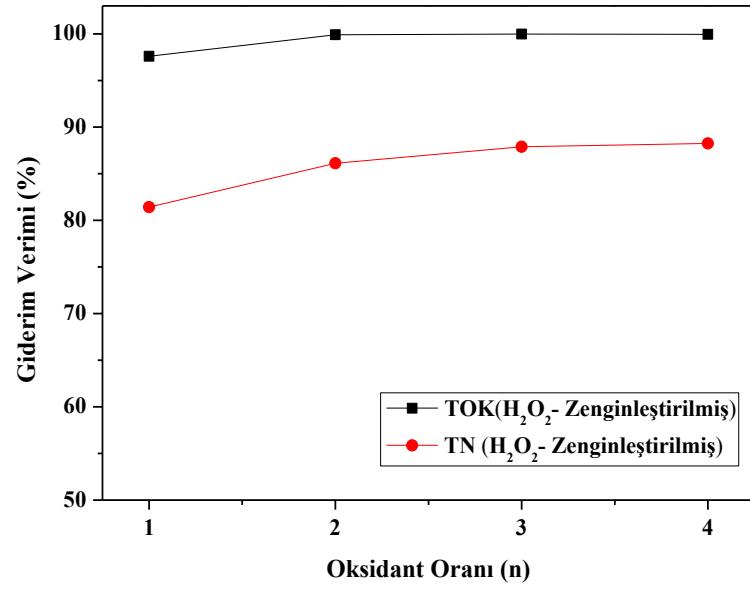
altı bölgelerde verimin süperkritik olan bölgelere göre giderimin olduğu ancak süperkritik bölgelerde ise tuzluluğun neredeyse tamamen gittiği görülmüştür. Süperkritik bölgelerde (SKB) gerçekleştirilen arıtma proseslerinde atık içerisinde çözünmüş formda bulunan tuzların SK şartların sağlandığı bölgede tuzların çözünmez formda kalıntı olarak genellikle dipte biriktiği görülmüş ve reaktör ve borulama hattı boyunca tuzların yüzeye yapışması sonucu çıkış suyunda tuz konsantrasyonunun azaldığı görülmüştür.

5.1.2. Oksidant Oranının Etkisi

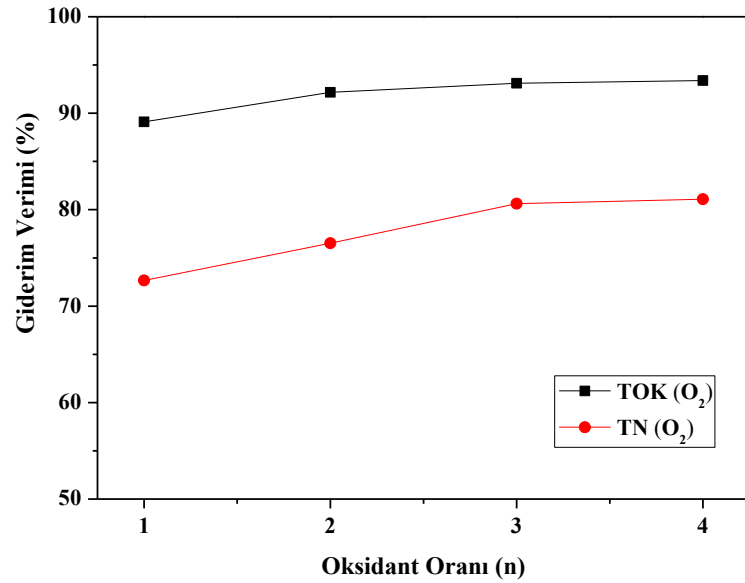
Stokiyometrik oksidasyon, doğru miktarda karbon ve oksijenin kimyasal olarak bir araya getirilmesi işlemidir. Bileşenler, gaz akımında kalan yanmamış oksijenle birlikte tamamen oksitlenir. Fakat oksidasyon sürecini tamamlamak için yeterli miktarda O_2 mevcut olmadığında, karbonun bir kısmı yanmayacak ve CO, duman gibi verimsiz ve istenmeyen emisyonlara neden olacaktır. Tam oksidasyon gerçekleşmesi için gerekli miktarda O_2 fazlası sağlanması önemlidir. Oksidasyonun tamamlanıp tamamlanmadığından emin olmak için ne kadar fazla O_2 'ye ihtiyaç duyulduğunu bilmek de önemlidir. Oksijen fazlalığının reaksiyon üzerinde önemli bir etkisi olup olmadığı ve O_2 fazlalığının etkisi de TOK ve TN giderim oranı üzerinde çalışılmıştır.

Çalışmalar H_2O_2 eşliğinde iki farklı prosesle devam etmiştir. Birincisinde hidrojen peroksit atık çamur karışımının ön ısıtma hattında 180-220 °C derecelerde H_2O_2 'nin tamamen O_2 çevrilmeden SKSO reaktörüne beslenmesi ile oluşturulan zenginleştirilmiş oksidant olarak sisteme verilmiştir. İkinci çalışmada hidrojen peroksit ön ısıtma işlemi (250-280 °C) uygulanarak H_2O_2 tamamen O_2 çevrilmesi sağlanmıştır ve arıtma çamuruyla ayrı ayrı hatlardan SKSO reaktörüne beslenmiştir.

Deneyler sabit sıcaklık, basınç ve reaksiyon süresinde farklı oksidant oranlarının giderim verimine etkilerini incelemiştir. Hem Şekil 5.4 gösterilen H_2O_2 -zenginleştirilmiş oksidantlı deneylerde hem de Şekil 5.5 gösterilen O_2 deneylerde kullanıldığında; oksidant oranının artması ile oksidant oranı arttıkça giderim veriminin arttığı ancak verim farklılıklarının önemli ölçüde yükselmediği görülmüştür.



Şekil 5.4: SKSO prosesinde oksidant oranının TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (H₂O₂ ile zenginleştirilmiş oksidant, 250 Bar, 120 sn, 520 °C).



Şekil 5.5: SKSO prosesinde oksidant oranının TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (Oksidant kaynağı: O₂, 250 Bar, 120 sn, 520 °C).

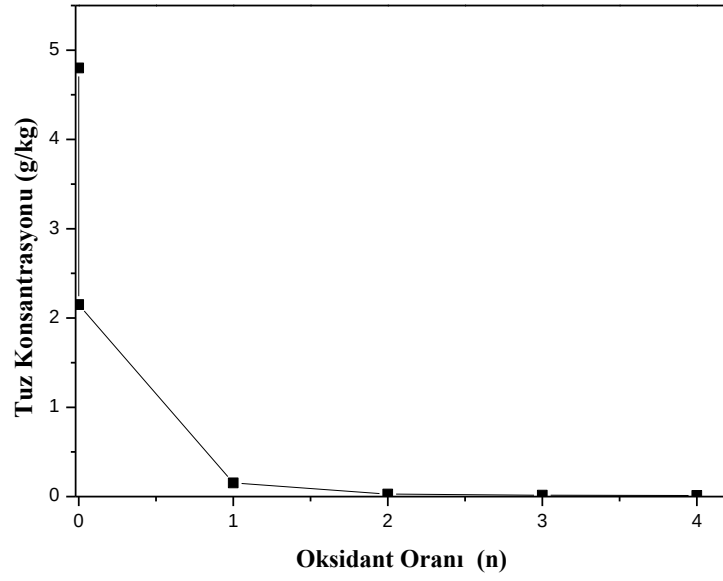
Oksidant oranının önemli etkisi, SKSO'daki radikal reaksiyon mekanizması ile açıklanabilir [Henrikson et al., 2003]. H₂O₂'nin bozunma potansiyeli, O₂'nin bozunma potansiyelinden önemli ölçüde daha yüksek olduğu bilinmektedir, çünkü O₂, H₂O₂ ile aynı oksidasyon derecesine ve redoks potansiyeline sahip değildir. Hidroksil radikalleri, doğrudan H₂O₂'nin ayrışması yoluyla üretilir, ancak O₂

kullanıldığında ise ara reaksiyon yoluyla oluşturulurlar. Hidroksil radikalleri OH^* yüksek reaktiviteye sahiptir ve tüm oksidasyon işleminin reaksiyon hızını kontrol eder.

Giderim verimi n:1 oksidant sağlandığı takdirde 520 °C'de giderim verimi sırası ile H_2O_2 - zenginleştirilmiş oksidant ile % 92 TOK, % 76 TN, O_2 'de % 81 TOK, % 66 TN ulaştığı görülebilir. Ancak her iki oksidant parametresinde Oksidant oranını n:2 ye kadar TOK giderim verimlerinde yükselme eğilimi görülmekte n:3 ve 4'de giderim verimleri sabit bir şekilde ilerlemekte ve fazla bir değişim görülmemektedir. TN giderim verimlerinde ise H_2O_2 -zenginleştirilmiş oksidant yükselme eğilimleri az olsa devam etmektedir. Oksidant olarak O_2 kullanıldığında giderim verimleri artarak devam etmektedir. Bu yüzden deneysel çalışmalarında n:2 oksidant sağlandığı takdirde 520 °C'de giderim verimi sırası ile H_2O_2 -zenginleştirilmiş oksidant ta % 99'nun üzerinde TOK, % 92 TN, O_2 'de % 86 TOK, % 76 TN olarak belirlenmiştir.

Teorik olarak $n < 1$ oranı tam tepkime için yeterli değildir dolayısı ile oksidant organik bileşiklerin ayrışmasında önemli bir rol oynar sisteme daha fazla oksidant verilmesi sistem içerisinde daha fazla hidroksil radikal oluşmasını sağlar ve organik kirleticilerin tahrip edilmesini hızlandırır. Prosese fazladan O_2 vermek, çamurunun tamamen oksidasyonunu sağlayacaktır. Bu nedenle, karışık endüstriyel arıtma çamurunun SKSO prosesi ile arıtılması çalışılırken çalışma parametrelerini tanımlarken oksidant oranını ilerleyen model kısmında yer alan değişken ilişkileri göz önüne alınarak optimum oksidant miktarı seçilmelidir.

Farklı oksidant konsantrasyonlarının tuzluluk giderimi üzerine etkisine bakıldığında oksidant türünün ve miktarının tuzsuzlaştırmada bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Şekil 5.6).



Şekil 5.6: Farklı oksidant oranlarında endüstriyel arıtma çamurunun tuzluluk giderimi üzerine etkisi (250 Bar, 120 sn, 520 °C).

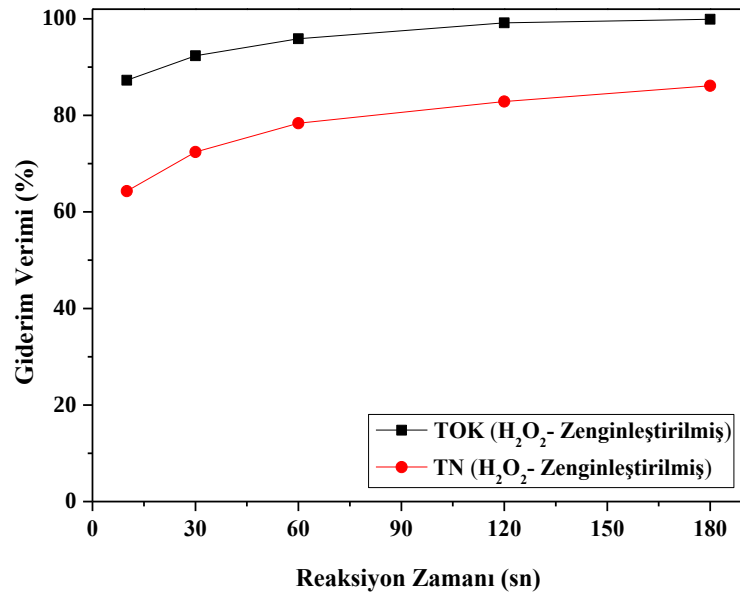
5.1.3. Bekleme Süresinin Etkisi

SKSO şartlarında reaksiyon bekleme süresinin karışık endüstriyel arıtma çamurunda TOK ve TN giderimi üzerine araştırılmıştır. 250 Bar, 520 °C, % 6.5 KM ve oksidant oranı 2 olduğu sabit şartlarda, O₂'li ve H₂O₂-zenginleştirilmiş proses çalışmalarında sırası ile 10, 30, 60, 120, 180 sn reaksiyon süreleri çalışılmıştır.

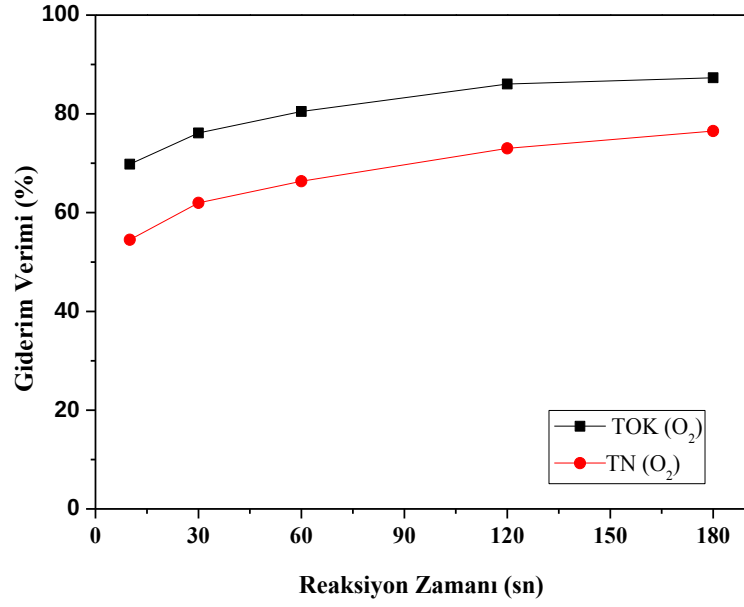
Teorik olarak, beslenen atık debisinin ve yoğunluğunun değişmesi proses bekleme süresini üzerinde etkilidir. Prosese beslenen atık, düşük debide reaktöre beslenirse bekleme süresi artacak ve reaksiyon sürecinin tamamlanması için daha fazla zaman sağlanmış olacaktır. Ayrıca O₂'nin karbonla reaksiyona girerek yüksek oranda okside olması için yeterli bekleme süresi tanıyacaktır. SKSO proseslerinde bu süreç saniyeler mertebesinde gerçekleşmekte olduğu birçok çalışma ile kanıtlanmıştır. Süperkritik bölgelerde bekleme süresinin etkili olduğu ancak uzun bekleme sürelerinin etkisi kritik altı bölgelerde, süperkritik bölgelere göre daha etkili olduğunu gösteren birçok çalışma mevcuttur [Chang and Liu, 2007], [Cui et al., 2009], [Yin et al., 2015].

Deneyisel çalışmalar, reaksiyon süresinin karışık endüstriyel arıtma çamur giderimi üzerine olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Her bir izotermal deney setinde, TOK ve TN giderim oranı, hem H₂O₂ ile zenginleştirilmiş hem de

O_2 'li oksidant ile yapılan çalışmalarda reaksiyon süresinin artmasıyla verimin arttığı gözlenmiştir. Giderim verimleri Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verilen her iki çalışmada da reaksiyonların ilk 10 saniyelik sürelerinde giderim verimlerinde hızla bir artış gözlenmiştir. Farklı oksidant türüne göre (H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidant ve O_2 'li oksidant) sırası ile TOK % 87, TN % 64 ve TOK % 73, TN % 58 giderim verim değerlerine ulaşılmıştır. Organik atıkların giderim veriminin hızlı artışı proses sıcaklığının yüksek olmasından dolayı erken ulaşıldığı düşünülmektedir. Zamanla giderim verimi artışının devam ettiği ancak 120 sn'den sonraki zaman diliminde giderim verimindeki artışın yavaşladığı görülmektedir. 120 sn'lik süresinde hızla artmış, giderim verim değerleri farklı oksidant türüne göre sırası ile TOK % 99, TN % 83 ve TOK % 86, TN % 73 olarak belirlenmiştir. Organik madde gideriminin yüksek orana sahip olması proste organik madde konsantrasyonunun düşmesine buda proses içinde tepkime hızının azalması şeklinde yorumlanabilir. Proste H_2O_2 –zenginleştirilmiş oksidant kullanımında, O_2 'nin oksidant olarak kullanılmasına göre daha yüksek verim elde edildiği görülmüştür. Proses sonunda arıtma çamuru koyu siyah renkten, renksiz bir forma dönüşmüştür.



Şekil 5.7: SKSO prosesinde reaksiyon zamanının TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (H_2O_2 ile zenginleştirilmiş, 250 Bar, 520 °C, n:2).



Şekil 5.8: SKSO prosesinde reaksiyon zamanının TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (Oksidant kaynağı: O₂, 250 Bar, 520 °C, n: 2).

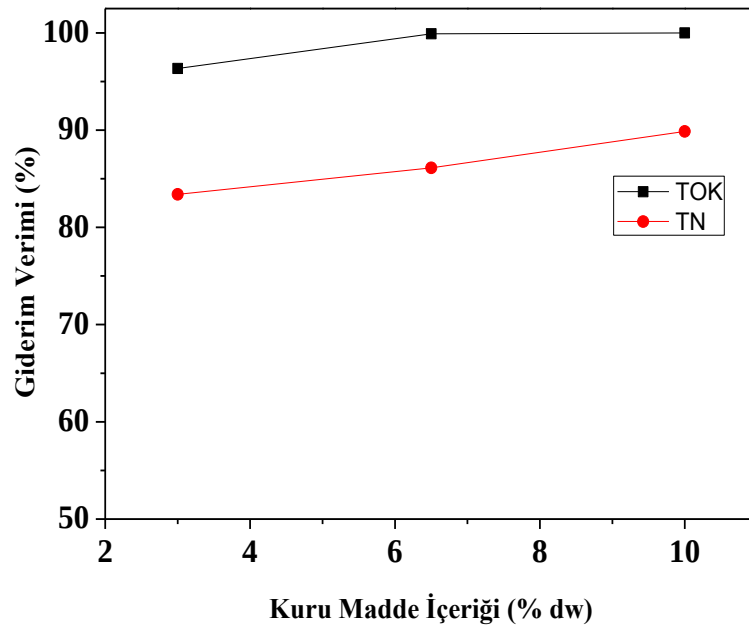
Deneyisel sonuçlar göstermiştir ki organik kirletici maddelerin giderim verimliliğini sadece daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları kullanarak güçlendirmek uygun değildir. Uygun reaksiyon süresi de dikkate alınması gereken bir parametredir. Bu nedenle, örneğin % 99'un üzerinde önemli ve istenen giderim verimini elde etmek, arıtılacak atık türüne, reaktör tasarımına ve çalışma koşullarına bağlıdır.

5.1.4. Endüstriyel Çamurun Katı Madde Oranının Giderim Verimine Etkisi

Kimyasal bir reaksiyonun oluşması için reaksiyona giren parçacıkların çarpışması gerekmektedir. Çarpışmaların etkili olmaması veya bir reaksiyona neden olması mümkündür. Bir çarpışmanın başarılı olması için, partiküllerin mevcut bağları kırması gerekmektedir. Partiküllerin çarpışması anında yeterli hıza veya kinetik enerjiye ve minimum aktivasyon enerjisine sahip olmaları gerekir.

Deneyisel çalışmalarda kullanılacak arıtma çamurunun organik bileşiklerin kuru madde bazında ağırlıkça % 65 olarak ölçülmüştür. Arıtma çamurunun katı madde oranını arttırmak aslında SKSO prosesi uygulanacak atığın konsantrasyonunu arttırmaktır. Farklı bir perspektiften bakıldığında, atık çamur içerisindeki yüksek içerikli organik maddeler, süperkritik suda oksidasyon ve enerji geri kazanımında mükemmel bir kaynak sağlar. Tedarik edilen arıtma çamuru farklı endüstriyel

tesisleri içinde barındıran bir organize sanayi bölgesindeki endüstriyel ve kentsel atıksuyun beraber arıtıldığı arıtma tesisinden sağlanmıştır. Çamurun başlangıçtaki kuru madde içeriğinin SKSO üzerindeki etkisinin incelenmesi, 520 °C'lik reaksiyon sıcaklığında, 250 Bar'lık basınçta ve n:2 Oksidant oranlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar Şekil 5.9'da gösterilmiş ve belirtilen çalışma şartlarında karışık endüstriyel arıtma çamurun başlangıçtaki kuru madde içeriği % 3'ten % 10'a çıktığı zaman TOK giderimi % 96'dan % 99'un üzerinde, TN giderimi % 83'den % 90'na yükselmiştir.



Şekil 5.9: SKSO prosesinde kuru madde oranının TOK ve TN giderim verimi üzerine etkisi (H_2O_2 ile zenginleştirilmiş, 250 Bar, 520 °C, 120 sn, n: 2).

Atık konsantrasyonunun değişmesi reaksiyon oranını artırdığından yüksek katı madde oranına sahip olan atık çamurun giderim verimi daha iyi sonuçlanmıştır. Ancak SKSO prosesinin konsantrasyonunun değişmesi etkisi incelendiğinde giderim verimine etkisinin az olduğu görülmüştür bu sonucun literatür çalışmaları ile uyumlu olduğunu göstermektedir [Goto et al., 1998].

Jfsjdfsl

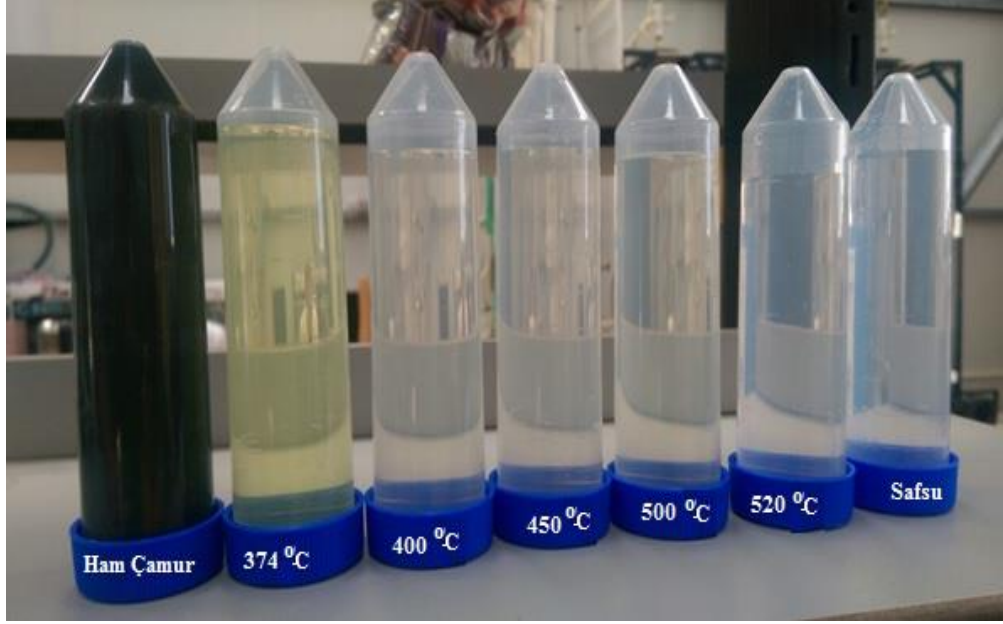
5.1.5. SKSO Prosesi ile Arıtım Sonucu Oluşan Atıksuyun SKKY Göre Değerlendirmesi

Tez çalışmasında karışık endüstriyel arıtma çamurunun SKSO prosesi arıtım deneysel modelleme çalışması sonucu belirlenen optimum şartlarda arıtım gerçekleştirilmiş ve oluşan atıksuyun alıcı ortama deşarj edilebilirliğinin belirlenmesi için TC. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Su kirliliği Kontrol Yönetmeliğine (SKKY) göre farklı sektörlerden oluşan tablolar derlenerek Tablo 5.1 oluşturulmuş elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

Tablo 5.1: SKSO prosesi ile arıtım sonucu oluşan atıksuyun SKKY göre değerlendirme.

Parametreler	Birim	Çamur Numunesi	SKSO prosesi sonrası çıkış değeri	SKKY Sınır Değer	SKKY Tablo No
pH		7.7	2-3	6-9	19
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	62000	124	400	19
Fosfat (PO ₄ -P)	(mg/L)	208		3	5.15
Amonyak (NH ₄)	(mg/L)	829.8	13.5		
Toplam Katı (TK)	% ağırlık	6.5	-	-	-
İletkenlik	µS/cm	6370	22.8	-	-
Krom (Cr)	(mg/L)	20.412	0.042	2	19
Kurşun (Pb)	(mg/L)	0.172	0.001	2	19
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	< 0.1	0.001	0.1	19
Demir (Fe)	(mg/L)	95.4	0.051	10	19
Bakır (Cu)	(mg/L)	6.756	0.005	3	19
Çinko (Zn)	(mg/L)	46.92	0.21	5	19
Alüminyum (Al)	(mg/L)	5.865	0.022	3	15.17
Gümüş (Ag)	(mg/L)	0.104	0.001	0.1	15.3
Nikel (Ni)	(mg/L)	0.884	0.002	3	15.17
Kobalt (Co)	(mg/L)	< 0.1	0.001	-	
Toplam Klor (Cl)	(mg/L)	709.8	75.6	-	

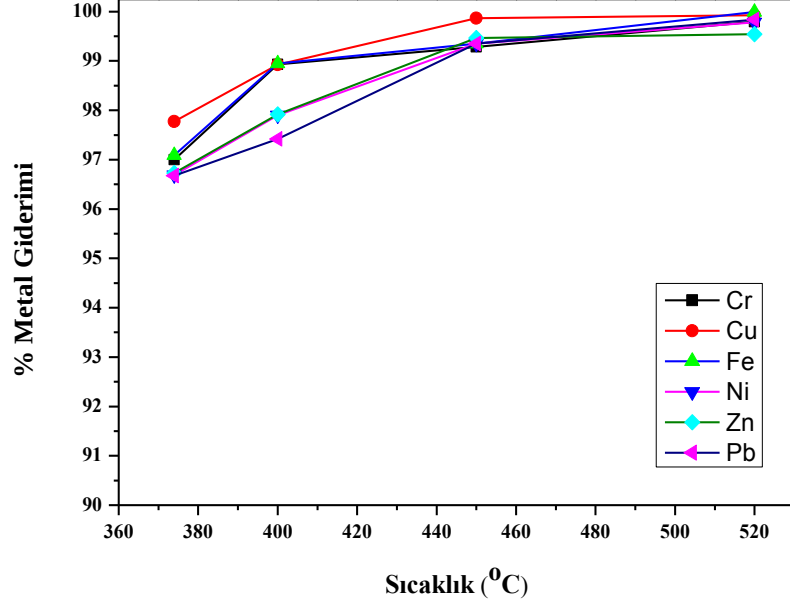
Karışık endüstriyel arıtma çamurunda organik bileşenlerin karmaşık ve sınıflandırılması zor olduğu için, bu organiklerin giderimi TOK ve TN giderim verimliliği üzerinden çalışılmıştır. Bu bölümde, H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantla gerçekleştirilen deneylerde oksidant oranının 2, basıncı 250 bar ve süreni 180 sn olduğu durumda ve farklı sıcaklık parametrelerinde giderim sonucu ortaya çıkan çıkış suları ham çamur ve safsu ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10: Endüstriyel arıtma çamurunun SKSO prosesi ile farklı sıcaklıklardaki arıtım sonrası karşılaştırmalı göreseli (n: 2, P: 250 Bar, t: 180 sn).

Ağır metallerin sulu çözelti içindeki davranışları suyun normal ve süperkritik şartlardaki özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Suyun dielektrik sabiti, kritik nokta üzerinde bir noktaya ısıtıldığında ve basınçlandırıldığında etkin bir şekilde azalacaktır. Bu nedenle süperkritik su, hem organik bileşikler hem de oksijen için mükemmel bir çözünürlüğe sahip olacaktır; ancak ağır metaller gibi inorganik maddeler, iyonlarının yüksek polaritesine bağlı olarak çözünmez hale gelir. Sonuç olarak, süperkritik suyun bu özellikleri, inorganik maddelerin daha stabil türlere dönüşmesini sağlamaktadır. SKSO prosesi ile karışık endüstriyel arıtma çamurundaki ağır metaller, yüksek içerikli organik kirleticilerle beraber aynı anda bertaraf edilecektir. Sıvı üründe giderilen metal tuzları reaktörün alt kısmında geri kazanılabilir formda kalıntı olarak birikmektedir. Metaller ve diğer parametreler

SKSO prosesin çalıştığı optimum şartlardaki geri kazanım verimlerine karşılık gelen geri kazanım verimi ilk ve son değere dayanarak değerlendirilmiştir.



Şekil 5.11: SKSO prosesi ile metal giderimine sıcaklığın etkisi
(n: 2, P:250 Bar, t: 180 sn).

Çalışmalarda karışık endüstriyel arıtma çamuru içerisinde en çok rastlanılan Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Pb metallerin giderim verimleri değerlendirilmiş ve yapılan tüm çalışmalar süperkritik şartlarda gerçekleştirilmiş ve tüm metaller için % 96'nın üzerinde giderim verimi gözlenmiştir. Şekil 5.11 verilen grafikten anlaşıldığı gibi, sıvı ürünlerdeki metal konsantrasyonları SKSO sonrasında önemli ölçüde azalmış ve sıcaklığın metal giderimine pozitif yönde etkisi görülmüştür.

Proses giriş ve çıkış değerleri SKKY tablolarına göre değerlendirilmiştir. Bu kapsamda SKSO proses çıkış suları pH değeri deşarj limiti olan 6 ila 9 değerinden düşük (pH 2-3 gibi) olması proses sonuna nötralizasyon prosesinin kurulması gerekliliğini veya başlangıçta sisteme beslenen atığın pH'nın yükseltilmesinin gerekli olduğunu göstermektedir. Proses öncesi beslenen atık numunenin karakteristiğine bağlı olarak sistem içerisinde korozyonun önlenmesine yardımcı olacağından sistem öncesinde ön arıtım niteliğinde proses kurulması proses için avantajlı olacaktır.

SKSO sistemlerinde korozyon için en önemli parametrelerden bir tanesi atık içerisindeki klor miktarıdır. Prosese beslenebilecek kritik klor değeri 1500 mg/L

olması gerekliliği literatürde gösterilmektedir. Bu sebeple sistem içerisine beslenen klorun proses öncesi kontrol edilmesi gerekliliği vardır çalışmada kullanılan karışık endüstriyel arıtma çamurunun klor giriş değeri 709.8 mg/L olarak beslenmiştir.

Çalışılan diğer parametrelerde de giderim verimleri oldukça yüksek olması SKSO prosesleri ile arıtılması zor olan atıkların bertarafının optimum şartlarda kısa reaksiyon sürelerinde yüksek giderim sağlaması sistemi cazip ve ilgi çekici hale getirmektedir.

5.2. SKSO Prosesi Modelleme Çalışmaları

Laboratuvar veya pilot ölçekli çalışmalarda prosesin çalışma prensipleri, parametrelerin nasıl bir rol oynadığını görmek için genellikle çok sayıda deneyler yapılarak proses bilgileri ile değerlendirilir. Ancak bu süreç uzun ve sistematik bir düzen içerisinde değerlendirme yapmayı zorlaştırır. YYM’de arıtım proseslerinin uygulanmasında sistemin optimize edilmesi için önemli bir parametredir. Süreci etkileyen birkaç girdiden bağımsız değişken varsa, optimum çalışma koşullarını değerlendirmek ve tanımlamak için YYM kullanılabilir [Ghaziaskar et al., 2016], [Mathews et al., 2017], [Nadjiba et al., 2017].

Bu tez kapsamında hem SKSO arıtım çalışmalarında hem de oluşan kalıntı maddenin geri kazanım çalışmalarında bağımsız değişkenlerin, farklı değişkenlerle arasındaki tepkileri ve etkileşimleri daha iyi değerlendirmek için BBT yöntemi uygulanmıştır. Genel olarak, faktöriyel tasarımı için bulunan kombinasyonlarla her bir bloğun içine belirli bir faktör yerleştirilirken, etkilenen diğer faktörler merkezi değerler olarak yedekte tutulur. Her parametreye cevap veren bu ikinci dereceden polinom modeli, çeşitli yazılımlarla çözülebilir. Orijinal değişken değerleri, deneysel sonuçlardan dikkatlice seçilir ve tam ikinci dereceden bir modele uydurularak, regresyon katsayıları hesaplanabilir [Ghaziaskar et al., 2016], [Mathews et al., 2017], [Nadjiba et al., 2017]. Eşitlik (5.2)’deki denklemlerde, ikinci dereceden polinom model denklem gösterilmiştir. kullanılan ikinci dereceden polinom model denklemi:

$$y_i = \beta_0 + \sum_1^3 \beta_i X_i + \sum_1^3 \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum_1^3 \beta_{ij} X_{ij} + \varepsilon \quad (5.2)$$

Denklemden bulunan y_i modeldeki yanıtları, x_i ve x_{ij} bağımsız değişkenleri; β_0 , β_i , β_{ii} ve β_{ij} regresyon katsayıları, i lineer ve ikinci derece katsayılar ve ij etkileşim

katsayılarını göstermektedir. Bu çalışmada pilot ölçekte kurulan bir sistem ile karışık endüstriyel arıtma çamurlarının SKSO prosesi ile karışık endüstriyel arıtma çamurlarının arıtımında oksidant oranı (x_1), sıcaklık (x_2) ve reaksiyon süresi (x_3) gibi parametrelerin TOK ve TN giderim verimlerinin optimizasyonunun yapılması gerektiği elde edilecek optimum arıtım koşullarının belirlenerek sistemin uygulamasına yardımcı olacaktır.

5.2.1. SKSO Prosesi Optimizasyon Faktörleri

SKSO prosesi ile karışık endüstriyel arıtma çamurlarının arıtımında oksidant oranı (x_1), sıcaklık (x_2) ve reaksiyon süresi (x_3) gibi parametrelerin sayısal aralığı ile Box-Behnken deneysel tasarım modeli ile optimize edilmiştir. Tablo 5.2’de kodlanmış değerler ile işletme parametreleri üzerine MINITAB 18 yazılımı tarafından ikinci derece bir polinom model olarak oluşturulmuştur.

Tablo 5.2: Orijinal ve kodlanmış faktörlerin işletme parametreleri aralığı.

Değişkenler	Kod	Kodlanmış değerler		
		-1	0	+1
Oksidant Katsayısı (n)	x_1	0	2	4
Sıcaklık (T/°C)	x_2	300	410	520
Reaksiyon Süresi (t/sn)	x_3	10	95	180

Oksidant olarak H_2O_2 ile zenginleştirilmiş ve O_2 ’le yapılan deneysel çalışmalar için aynı proses faktörleri ve değerleri kullanılmıştır. Bağımsız değişkenlere göre deney planı ise Tablo 5.3’de verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi deney planında 15 farklı ve 3 adet kontrol deneyinden oluşmaktadır.

Tablo 5.3: Bağımsız değişkenlere göre deney planı.

Deney No	Oksidant Oranı (n) (x_1)	Sıcaklık (°C) (x_2)	Reaksiyon Süresi (sn) (x_3)
1	2	410	95
2	0	300	95
3	2	520	180
4	4	410	10
5	2	300	180
6	4	300	95
7	0	410	180
8	0	520	95
9	0	410	10
10	2	300	10
11	2	410	95
12	4	520	95
13	2	520	10
14	2	410	95
15	4	410	180

5.2.2. H₂O₂ ile Zenginleştirilmiş Oksidantla Yapılan SKSO Prosesi Optimizasyonu

SKSO prosesi ile karışık endüstriyel arıtma çamurlarının arıtımında H₂O₂ ile zenginleştirilmiş oksidant ile Box-Behnken tasarım (BBT) yöntemine uygun olarak yapılan çalışmada yüzde olarak deneysel ve tahmin (TOK–TN) sonuçları Tablo 5.4’de verilmiştir. SKSO prosesi ile karışık endüstriyel arıtma çamurlarının arıtımında üç değişken (Oksidant oranı (x_1), sıcaklık (x_2) ve reaksiyon süresi (x_3)) ve 2 önemli proses yanıtı (TOK ve TN) arasındaki ilişki analiz edilmiştir.

Tablo 5.4: H₂O₂ ile zenginleştirilmiş oksidant eşliğinde TOK ve TN giderimi için üç değişken faktör içeren Box-Behnken tasarımıyla ölçülen deneysel veriler ve modelde öngörülen değerler.

Deney sayısı	Oksidant Oranı (n) (x ₁)	Sıcaklık (°C) (x ₂)	Reaksiyon Süresi (sn) (x ₃)	% TOK Giderim		% TN Giderim	
				Deneysel	Tahmin	Deneysel	Tahmin
1	0	410	10	67.10	72.03	51.29	54.95
2	0	410	180	73.20	76.33	64.25	64.08
3	2	410	95	92.67	92.67	73.81	73.81
4	4	410	180	96.34	91.41	82.1	78.44
5	2	520	180	99.9	100.31	86.12	86.53
6	2	520	10	98.28	96.89	78.31	74.89
7	2	410	95	92.67	92.67	73.81	73.81
8	4	300	95	62.56	66.16	48.17	48.41
9	0	520	95	88.50	84.95	68.29	68.05
10	2	300	180	63.46	64.85	46.3	49.72
11	2	300	10	62.50	62.09	43.8	43.39
12	0	300	95	57.23	52.71	37.34	34.09
13	4	410	10	92.66	89.53	69.44	69.6
14	4	520	95	99.60	104.12	79.5	82.75
15	2	410	95	92.67	92.67	73.81	73.81

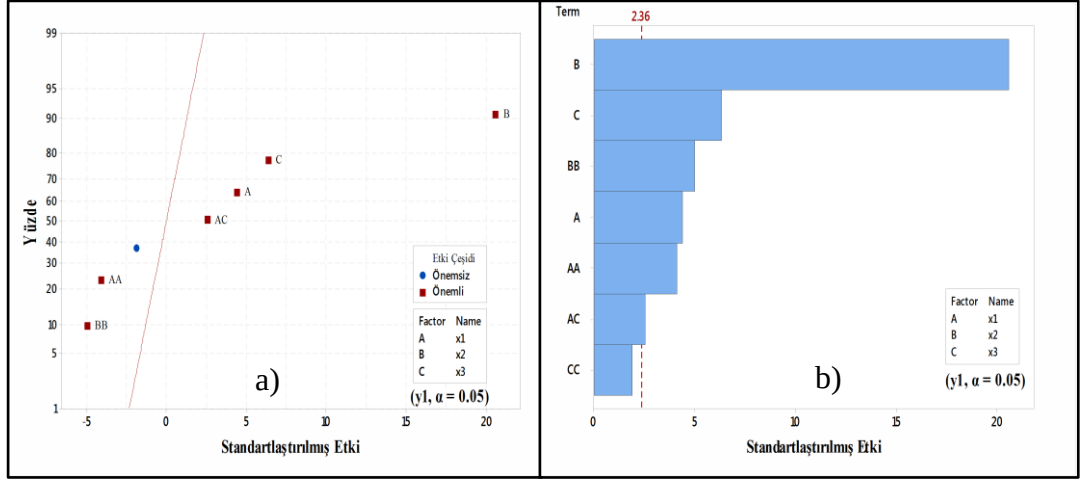
Tablo 5.4’ de verilen H₂O₂ ile zenginleştirilmiş oksidant eşliğinde TOK ve TN giderimi için üç değişken faktör ile Box-Behnken tasarımı ile gerçekleştirilen gerçek deneysel verilerle modelin oluşturduğu tahmin değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Gerçekleştirilen model çalışmada SKSO prosesi ile çalışılan endüstriyel arıtma çamurunun arıtımında TOK ve TN giderim verimlerinin en yüksek olması amaçlanmıştır. H₂O₂ ile zenginleştirilmiş oksidant ile yapılan yanıtlarının proses değişkenleriyle arasındaki ilişkiler Eşitlik 5.3 ve Eşitlik 5.4’de çıkarılmıştır.

BBT, y_1 (%), y_2 (%) ikinci dereceden polinom modelini ve çalışma değişkenlerini aşağıda verilmiştir.

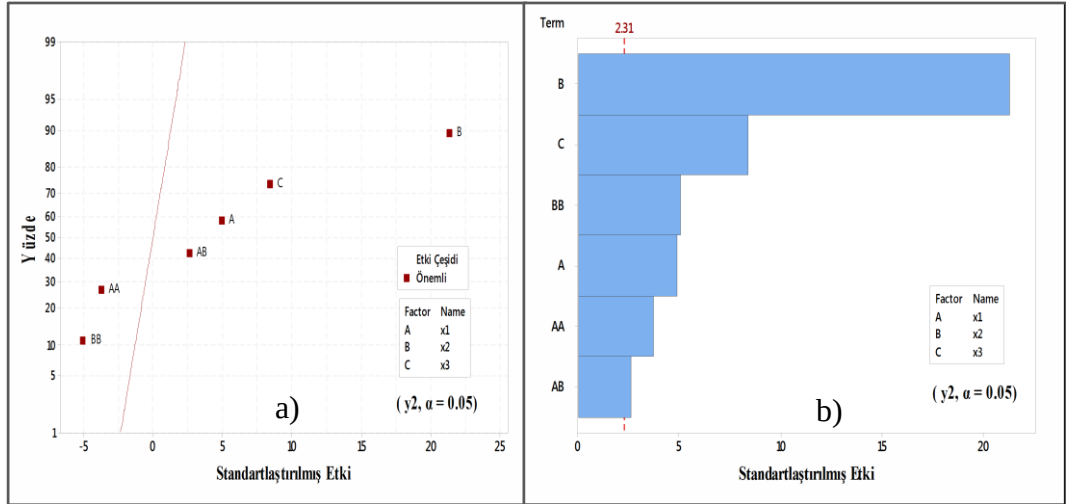
$$y_1 = -118.5 + 6.51 x_1 + 0.715 x_2 + 0.1116 x_3 - 1.580 x_1^2 - 0.000633 x_2^2 - 0.000409 x_3^2 + 0.02219 x_1 * x_2 \quad (5.3)$$

$$y_2 = -93.2 + 0.9 x_1 + 0.5618 x_2 + 0.08378 x_3 - 1.155 x_1^2 - 0.000520 x_2^2 + 0.0001414 x_1 * x_2 \quad (5.4)$$

Şekil 5.12 ve 5.13’de SKSO prosesi karışık endüstriyel arıtma çamurundan TOK ve TN giderimi için uygulanan deneysel modelde, yapılan pareto analizi proses için gerekli olan önem taşıyan değişkenler ile önemsiz değişkenlerin birbirinden ayrılmasını sağlamaktadır. Pareto grafiği, etkilerin mutlak değerini gösterdiğinden, hangi etkinin veya etkilerin büyük olduğunu belirleyebilir, ancak hangi etkinin yanıtı artıracığını veya azaltacağını belirlenemeyeceğinden proseste gerçekleşen olaylar dizisinin etkilerinin büyüklüğünü ve yönünü incelemek için standart etkinin normal olasılık grafiğinden yararlanılmıştır. Standartlaştırılmış etkilerin normal grafiği bize standardize edilmiş doğrunun sağında kalan kısımda modele pozitif etki edenler, doğrunun solunda kalan kısımda yer alan noktalar negatif etki edenler göstermektedir.



Şekil 5.12: SKSO prosesinin H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantla TOK giderimi üzerine yapılan deneysel metotta a) standartlaştırılmış etkilerin normal ve b) pareto grafikleri.



Şekil 5.13: SKSO prosesinin H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantla TN giderimi üzerine yapılan deneysel metotta a) standartlaştırılmış etkilerin normal ve b) pareto grafikleri.

Box-Behnken deneysel modele göre SKSO prosesi ile karışık endüstriyel arıtma çamurlarının H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantlı giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. TOK ve TN giderim çalışması üzerine yapılan modelde standartlaştırılmış etkilerin normal grafik ve pareto analizinde TOK giderim verimi üzerine pozitif yönde en büyük etkiyi sırasıyla sıcaklık, reaksiyon süresi ve oksidant oranı değişkeni oluşturmakta olduğu görülmüştür.

İndirgenmiş ikinci dereceden regresyon modelde elde edilen % TOK ve %TN giderim verimleri için modelin hesapladığı regresyon katsayıları (R^2) Tablo 5.5

gösterilmiştir. R^2 değeri 1'e ne kadar yakınsa modelin uygun olduğunu ifade eder ve R^2 , düzenlenmiş R^2 (Düz. R^2) ile mantıklı bir uyum içerisinde olması gerekir. Yapılan çalışmalarda R^2 , ayarlanmış R^2 (Düz. R^2) birbirine yakın değerler verdiği görülmüştür. R^2 değerleri lineer ve indirgenmiş ikinci dereceden modelin deneysel verilerle uyumlu olduğunu görülmektedir.

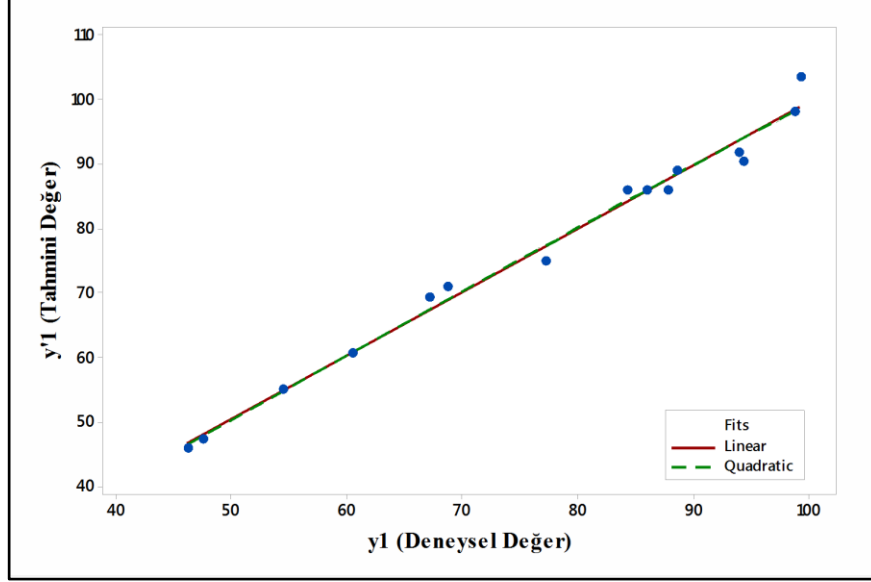
Aynı zamanda çalışmaya etki eden faktörlerin etki değerlerinin incelenmesi amacıyla varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların modele uygunluğunu değerlendirmek için yapılmış olan ANOVA analizinde istatistiksel olarak önemsiz bulunan terimlere yer verilmemiştir.

H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidant varlığında yapılan model çalışma için varyans analizi tablosunda, yapılan deneysel çalışmalarda P değerleri 0.05 anlamlılık seviyesinden düşük olduğu için çalışmanın etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucuna varılmıştır. İki yönlü etkileşimlerde oksidant oranı ve zaman ilişkisi anlamlı olduğu için modelde yalnızca bu değişken tutulmuştur modelde P değeri yüksek olan diğer değişkenler atılmıştır. R^2 değeri modelin son derece iyi ve anlamlı verilere dayandığını güçlü bir varyans olduğunu göstermiştir. Model sonuçlarını standart sapması, R^2 , F ve P değerleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

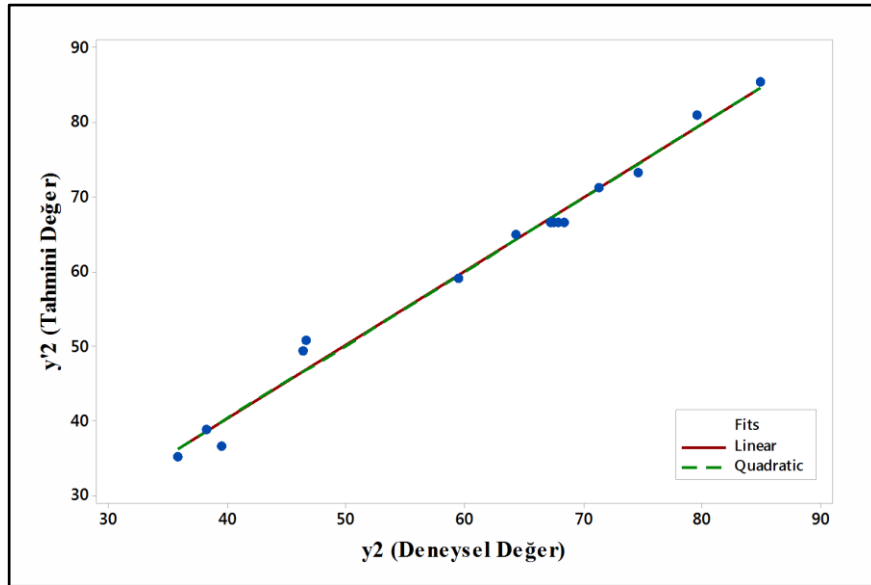
Tablo 5.5: H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidant eşliğinde TOK ve TN giderimi için öngörülen yüzey yanıt ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları.

Denklem No	5.1	5.2
Yanıtlar	% TOK	% TN
R^2	98.70	98.67
(Düz. R^2)	97.40	97.67
SD	2.95	2.39
Düzeltilmiş Kareler Toplamı	4631.85	3395.66
Düzeltilmiş Ortalama Kare	661.69	565.94
F-Değer	75.87	98.74
P-Değer	<0.001	<0.001

Model çalışmasından da anlaşılacağı üzere SKSO prosesi ile TOK ve TN gideriminin çalışmalarının 1. dereceden modele ve indirgenmiş 2. dereceden modele de uygun olduğu görülmüştür (Şekil 5.14 – Şekil 5.15).



Şekil 5.14: SKSO prosenin H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantla TOK giderimi için deneysel ve tahmini değer grafiği.



Şekil 5.15: SKSO prosenin H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidantla TN giderimi için deneysel ve tahmini değer grafiği.

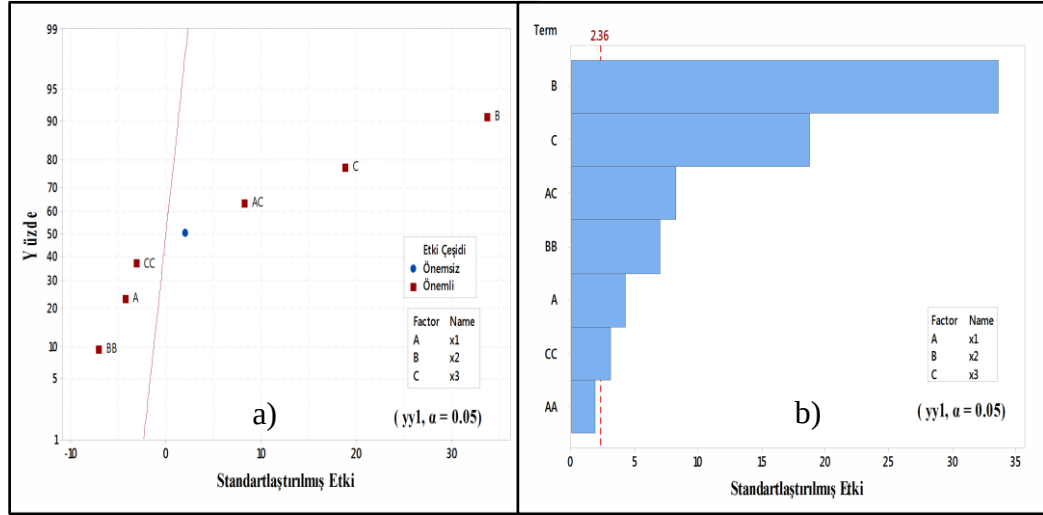
5.2.3. O₂ Oksidant ile Yapılan SKSO Prosesi Optimizasyonu

Box-Behnken tasarımıyla yapılan çalışmasındaki SKSO prosesi ile karışık endüstriyel arıtma çamurlarının arıtımında yüzde olarak (TOK ve TN) giderim verimlerinin maksimum olması amaçlanmıştır. O₂'li oksidant ile yapılan yanıtlarının proses değişkenleriyle arasındaki ilişkiler Eşitlik 5.5 ve Eşitlik 5.6'de çıkarılmıştır.

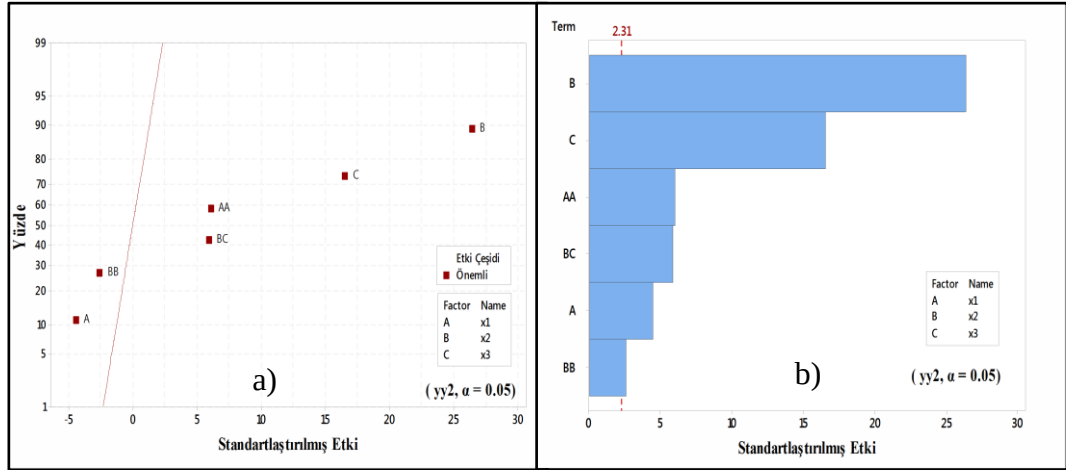
$$yy_1 = -90.3 - 6.69 x_1 + 0.5852 x_2 + 0.1199 x_3 + 0.414 x_1^2 - 0.000497 x_2^2 - 0.000374 x_3^2 + 0.03985 x_1 * x_3 \quad (5.5)$$

$$yy_2 = -30.8 - 7.085 x_1 + 0.2660 x_2 + 0.1093 x_3 + 1.413 x_1^2 - 0.000204 x_2^2 + 0.000569 x_2 * x_3 \quad (5.6)$$

Şekil 5.16 ve 5.17'de SKSO prosesi karışık endüstriyel arıtma çamurundan TOK ve TN giderimi için uygulanan deneysel modelde, H₂O₂ ile zenginleştirilmiş oksidant eşliğinde yapılan çalışmalarda olduğu gibi yapılan pareto analizi proses için gerekli olan önem taşıyan değişkenler ile önemsiz değişkenlerin bir birinden ayrılmasını sağlamaktadır. Pareto grafiği, etkilerin mutlak değerini gösterdiğinden, hangi etkinin veya etkilerin büyük olduğunu belirleyebilir, ancak hangi etkinin yanıtı artıracağını veya azaltacağını belirlenemeyeceğinden proseste gerçekleşen olaylar dizisinin etkilerinin büyüklüğünü ve yönünü incelemek için standart etkinin normal olasılık grafiğinden yararlanılmıştır. Standartlaştırılmış etkilerin normal grafiği bize standardize edilmiş doğrunun sağında kalan kısımda modele pozitif etki edenler, doğrunun solunda kalan kısımda yer alan noktalar negatif etki edenler göstermektedir.



Şekil 5.16: SKSO prosesinin O₂'li deneylerinde TOK giderimi yapılan deneysel metotta a) standartlaştırılmış etkilerin normal ve b) pareto grafikleri.



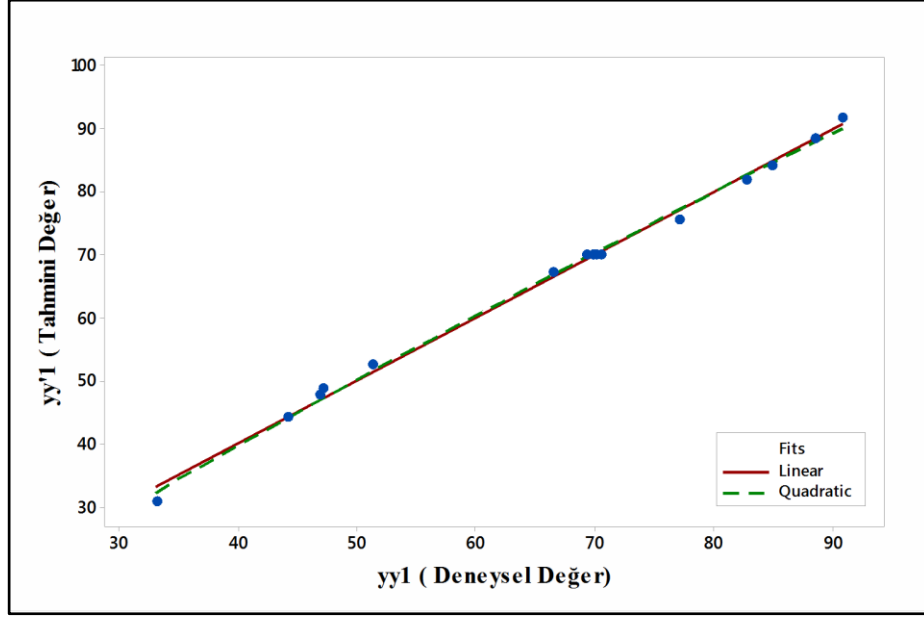
Şekil 5.17: SKSO prosesinin O₂'li deneylerinde TN giderimi üzerine yapılan deneysel metotta a)standartlaştırılmış etkilerin normal ve b) pareto grafikleri.

SKSO giderim çalışmalarında oksitleyici madde olarak O₂'nin kullanılması durumunda uygulanan 3 farklı deneysel faktör kullanılarak yapılan Box-Behnken deneysel model tasarımında ölçülen deneysel veriler ve modelde öngörülen değerler Tablo 5.6'da verilmiştir. Çalışmalar sırasında ölçülen deneysel değerler ve modelin oluşturduğu tahmin değerleri birbirine benzer sonuçlar vermiştir.

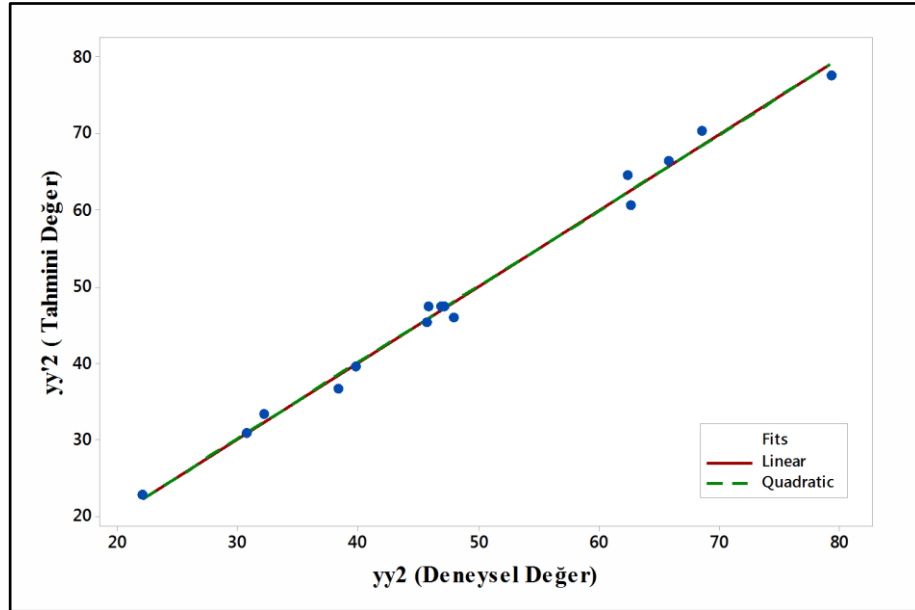
Tablo 5.6: SKSO prosesinin O₂'li deneylerinde TOK ve TN giderimi için Box-Behnken tasarımıyla ölçülen deneysel veriler ve modelde öngörülen değerler.

Deney sayısı	Oksidant Oranı (n)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (sn)	% TOK Giderim		% TN Giderim	
				Deneysel	Tahmin	Deneysel	Tahmin
	(x ₁)	(x ₂)	(x ₃)				
1	0	410	10	63.50	63.98	45.30	46.74
2	0	410	180	67.50	70.33	58.85	59.64
3	2	410	95	78.12	75.19	69.78	66.62
4	4	410	180	84.85	84.37	73.75	72.31
5	2	520	180	86.76	87.03	76.10	76.62
6	2	520	10	69.80	72.42	58.56	58.43
7	2	410	95	69.52	75.18	59.98	66.62
8	4	300	95	53.29	56.39	38.70	40.00
9	0	520	95	81.30	78.20	59.50	58.19
10	2	300	180	54.25	51.63	42.16	42.30
11	2	300	10	45.10	44.83	33.37	32.85
12	0	300	95	50.90	50.69	32.40	31.48
13	4	410	10	72.15	69.32	58.36	57.58
14	4	520	95	91.68	91.89	72.27	73.19
15	2	410	95	77.92	75.18	70.08	66.61

O₂'li oksidant eşliğinde yapılan karışık endüstriyel arıtma çamurlarının SKSO reaktöründe TOK ve TN arıtımının deneysel ölçümleri ile indirgenmiş ikinci dereceden modelin oluşturduğu tahmini değerlerin bir birine yakın sonuç vermesi çalıştırılan modelin proses için uygun olduğunu göstermiştir (Şekil 5.18 ve Şekil 5.19).



Şekil 5.18: SKSO prosesinin O₂'li oksidantla TOK giderimi için deneysel ve tahmini değer grafiği.



Şekil 5.19: SKSO prosesinin O₂'li oksidantla TN giderimi için deneysel ve tahmini değer grafiği.

Elde edilen sonuçların modele uygunluğunu değerlendirmek için yapılmış olan ANOVA analizinde istatistiksel olarak önemsiz bulunan terimlere yer verilmemiştir. Öngörülen yüzey yanıt İndirgenmiş ikinci dereceden regresyon modelinden elde edilen sonuçları Tablo 5.7’ de verilmiştir.

Tablo 5.7: SKSO prosesinin O₂’li deneylerinde TOK ve TN giderimi için öngörülen yüzey yanıt ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları.

Denklem No	5.3	5.4
Yanıtlar	% TOK	% TN
R ²	99.57	99.26
(Düz. R ²)	99.15	98.70
SD	1.64	1.80
Düzeltilmiş Kareler Toplamı	4419.99	3487.06
Düzeltilmiş Ortalama Kare	552.50	581.18
F-Değer	199.81	178.36
P-Değer	0.000	0.000

5.2.4. SKSO Prosesi Optimizasyon Sonuçları

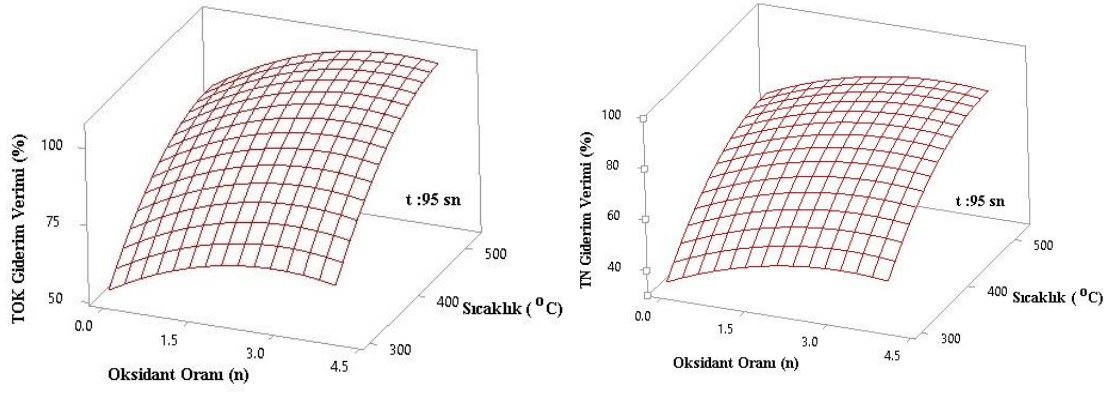
Pilot ölçekli çalışmalarda prosesi etkileyen parametrelerin belirlenmesi, ikili etkilerin üç boyutlu olarak incelenmesi sistemin daha büyük boyutlara geçmesi sürecinde çok önemlidir. Klasik yöntemler bu süreci sistematik bir düzen içerisinde değerlendirme yapmayı zorlaştırır. SKSO prosesini etkileyen parametreleri YYM ile optimize ederek prosesin en iyi çalışma koşullarının belirlenmesine ve sistemin değerlendirmesine yardımcı olmuştur.

Bu tez çalışmasının bir ayağı da, hidrojen peroksit ile zenginleştirilmiş oksidant kullanılarak yapılan çalışmalarla tamamen oksijene çevrilerek yapılan çalışmalar arasındaki farkı görmektir.

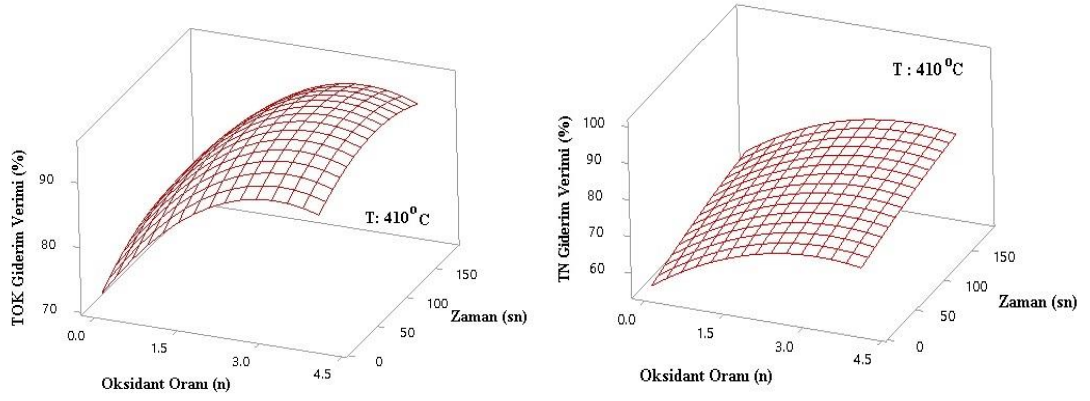
5.2.4.1. H₂O₂ ile Zenginleştirilmiş Oksidant Eşliğinde SKSO Prosesinin TOK ve TN Giderimi

Hidrojen peroksit, genellikle laboratuvar deneylerinde birincil oksidant kaynağı olarak kullanılmaktadır. Laboratuvarlarda pilot sistemlerde kullanım sebebi güvenlik ve ulaşılabilirliktir. Deneyler sırasında kullanılan hidrojen peroksit sistem üzerinde bulunan ön ısıtma bölgesinde tamamen yaklaşık 180-220 °C ısıtılmıştır. 250 bar basınçta mevcut ön ısıtma sıcaklığında hidrojen peroksidin bozunma katsayısı $k=0.03$ gibi düşük bir katsayıya sahiptir. 6 mm iç çapında 9 m boyunda ısı değiştiricili ön ısıtma bölümünde 140 mL/dk debide 80.88 sn ısı değiştirici içerisinde kalması neticesinde yapılan hesaplamalara göre hidrojen peroksidin % 91 lik kısmı oksijene çevrilmiştir. Geri kalan kısım oksijene göre daha aktif olan hidrojen peroksit olarak kalmıştır. Hidrojen peroksit oksijene göre ara ürün oluşturmada hızlı bir şekilde hidroksil radikal oluşturur ve giderim veriminin oksijene göre daha yüksek verimde olmasını teorik olarak sağlamaktadır.

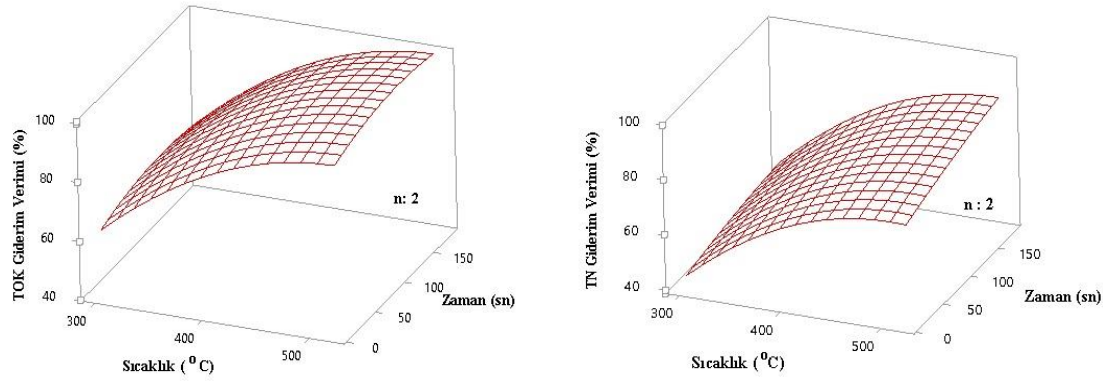
Tez çalışmasının bu kısmı olan deneysel modellemede Şekil 5.20’de verilen TOK ve TN giderimi üzerine H₂O₂ ile zenginleştirilmiş oksidant ile ikili etkilerin oksidant oranı sıcaklık ilişkisi, oksidant oranı zaman ilişkisi ve zaman sıcaklık ilişkisi üç boyutlu olarak değerlendirilmiştir.



a)



b)



c)

Şekil 5.20: H_2O_2 ile zenginleştirilmiş oksidant eşliğinde SKSO prosesinin TOK ve TN giderimi için 3 boyutlu yüzey çizimleri a) oksidant ve sıcaklık ilişkisi (P: 250 bar, t: 95sn), b) oksidant ve zaman ilişkisi (P: 250 bar, T: 410 °C), c) sıcaklık ve zaman ilişkisi (P: 250 bar, n: 2).

Yapılan alışmalar göstermiştir ki şekil 5.20.a) zamanın 95 sn sabit tutulduğunda oksidant oranı sıcaklık ilişkisinde oksidant oranının düşük olduğu durumlarda sıcaklığın yükselmesi ile TOK giderim veriminin % 57'den % 88'e çıktığı, TN giderim veriminin % 37'den % 68 arttığı görülmektedir. Oksidant oranın arttırıldığı durumlarda da sıcaklığın etkisinin önemli olduğu görülmüştür. Oksidant oranının 4 olduğu durumda sıcaklığın 300  C civarında TOK giderim verimi % 63 den sıcaklığın 500  C derecenin üzerine çıktığı durumlarda verimin neredeyse % 99'un üzerinde bir verim elde edildiği TN giderim veriminin % 48'den % 79'a yükseldiği görülmektedir.

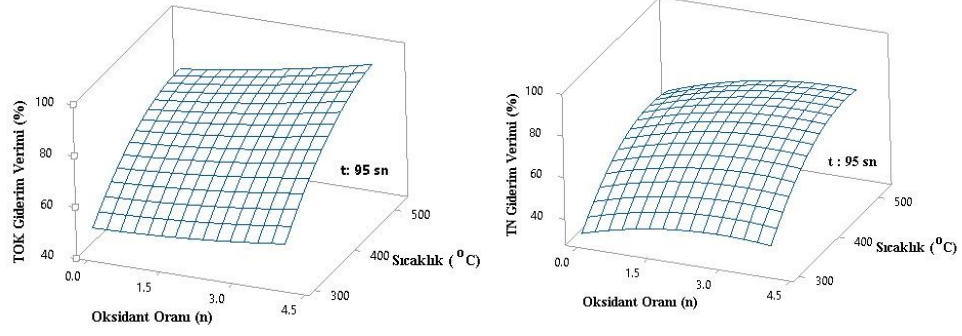
şekil 5.20.b) sıcaklığın 410  C derecede sabit tutulduğunda oksidant oranı zaman ilişkisi değerlendirilmiştir. Burada düşük oksidant oranında düşük zaman diliminden yüksek zaman dilimlerine doğru hareketinde TOK giderim veriminde % 67'den % 73 civarlarına çıkmaktadır. TN giderim verilerinin % 51'den % 64'lere yükseldiği görülmektedir. Oksidant oranın 4 olduğu durumda TOK giderim veriminin % 93'den % 97'lere yükseldiği TN giderim verimlerinin ise % 69 civarından % 82'lere yükseldiği gözlemlenmiştir.

şekil 5.20.c) oksidant oranının 2 olduğu durumda sıcaklık zaman ilişkisi değerlendirilmiştir. Sıcaklığın düşük olduğu durumlarda kısa bekleme srelerinden daha yüksek zaman dilimlerine doğru hareketinde TOK giderim veriminde % 62'den % 64 civarlarına TN giderim verilerinin % 44'den % 46'lara yükselmiştir. Sıcaklığın yüksek olduğu durumlarda kısa bekleme sürelerinde daha yüksek bekleme sürelerine doğru TOK giderim veriminin % 98'den % 99'un üzerinde bir değere yükseldiği TN giderim verimlerinin ise % 78 civarından % 86'lara yükseldiği görülmüştür.

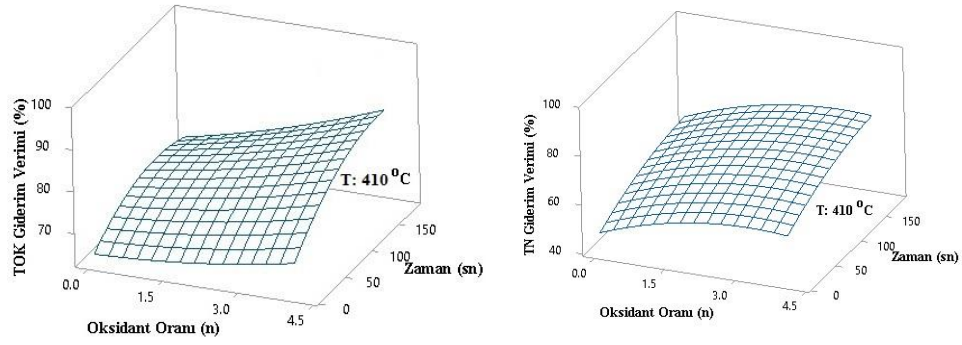
5.2.4.2. O₂'li Oksidant Eşliğinde SKSO Prosesinin TOK ve TN Giderimi

O₂ oksidantlı deneyler sırasında kullanılan hidrojen peroksit 6 mm iç çapında 9 m boyunda ısı değiştiricili ön ısıtma hattında 3.7 mL/dk debide yaklaşık 81 sn kadar ısı değiştirici içerisinde yaklaşık 250 - 280 °C hidrojen peroksitin tamamen O₂'e çevrilmesi sağlanmıştır. Mevcut ön ısıtma sıcaklığında hidrojen peroksidin 250 bar basınçtaki bozunma katsayısı $k = 0.1$ civarındadır. Bu bozunma katsayısı hidrojen peroksidin neredeyse % 100'lük kısmı oksijene çevrilmiştir. O₂'li Oksidant deneylerinde ikili etkilerin oksidant oranı sıcaklık ilişkisi, oksidant oranı zaman ilişkisi ve zaman sıcaklık ilişkisi üç boyutlu olarak değerlendirilmiştir.

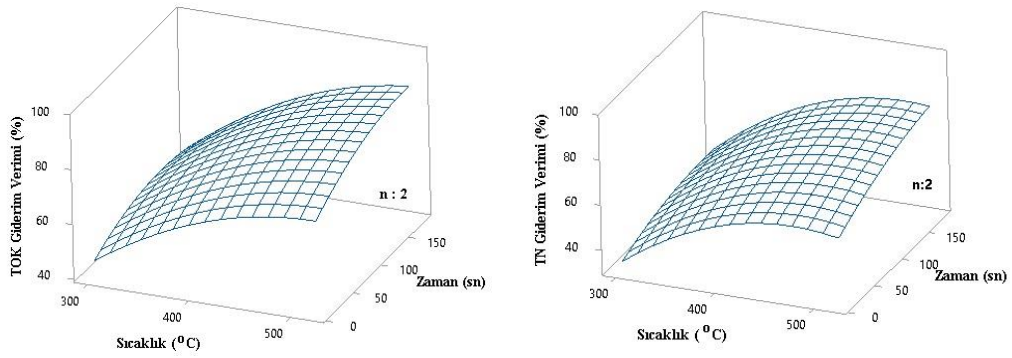
Yapılan çalışmalar göstermiştir ki Şekil 5.21.a) zamanın 95 sn sabit tutulduğunda, oksidant oranı sıcaklık ilişkisinde oksidant oranının düşük olduğu durumlarda sıcaklığın yükselmesi ile TOK giderim veriminin % 51'den % 81'e TN giderim verimlerinin % 32'den % 60'a yükselmiştir. Oksidant oranının arttırıldığı durumlarda da sıcaklığın etkisinin önemli olduğu görülmüştür. Oksidant oranının 4 olduğu durumda sıcaklığın 300 °C'de TOK giderim verimi % 54'den sıcaklığın 500 °C derecenin üzerine çıktığı durumlarda verimin neredeyse % 92 üzerinde bir verim elde edildiği TN giderim veriminin % 39'dan % 72'ye yükseldiği görülmektedir. Şekil 5.21.b) sıcaklığın 410 °C derecede sabit tutulduğunda oksidant oranı zaman ilişkisi değerlendirilmiştir. Oksidant oranının düşük olduğu durumda reaksiyon zamanının kısa zaman diliminden yüksek zaman dilimlerine doğru hareketinde TOK giderim veriminde % 64'den % 68 civarlarına TN giderim verilerinin % 45'den % 59'lara yükseldiği görülmüştür. Oksidant oranının 4 olduğu durumda TOK giderim veriminin % 72'den % 85'lere yükseldiği, TN giderim verimlerinin ise % 58 civarından % 7'lere yükseldiği gözlemlenmiştir. Şekil 5.21.c) oksidant oranının 2 olduğu durumda sıcaklık zaman ilişkisi değerlendirilmiştir. Sıcaklığın düşük, bekleme süresinde kısa olduğu durumlarda oksidasyon süresinin yetmediği bu yüzden bekletme süresinin arttırılmasına ihtiyaç duyduğu görülmektedir. Reaksiyon süresinin pozitif yöne doğru hareketinde TOK giderim verimi % 45'den % 54'e TN giderim verilerinin ise % 33'den % 42'lere yükseldiği, sıcaklığın yüksek olduğu durumlarda giderim veriminin, düşük zamanlardan yüksek bekleme zamanlarına doğru TOK giderim veriminin % 70'lerden % 87'lere yükseldiği, TN giderim verimlerinin ise % 59 civarından % 76'lara yükseldiği görülmüştür.



a)



b)



c)

Şekil 5.21: O₂ 'li SKSO prosesinin TOK ve TN giderimi çalışmaları a) oksidant ve sıcaklık ilişkisi (P: 250 bar, t: 95 sn), b) oksidant ve zaman ilişkisi (P: 250 bar, T: 410 °C), c) sıcaklık ve zaman ilişkisi (P: 250 bar, n: 2).

5.2.4.3. SKSO Prosesinin TOK ve TN Giderimi Üzerinde Ekonomiksel Analiz

Süperkritik prosesler çok kısa reaksiyon zamanlarında verimleri yüksek alan gereksinimleri diğer proseslere göre az olan çevreci proseslerdir. Ancak bu kadar olumlu yanları olmasına rağmen her atık türü için ekonomik değildir. SKSO prosesi ile arıtılacak atıkların öncelikle konsantrasyonlarının yüksek, hacimlerinin düşük olması göz önünde bulundurulmalıdır. Bunun yanında atığın karakterizasyonu iyi incelenmelidir. Çünkü Klasik metotlar ile giderilebilecek atıklar SKSO prosesleri için ekonomik açıdan uygun değildir. SKSO prosesleri ile arıtılacak atıkların tehlikeli sınıfta atık türlerinin ve konvansiyonel metotlar ile arıtılması zor olan atıkların arıtılması daha uygun olacaktır. SKSO pilot tesisinde optimum TOK ve TN giderimin de kimyasal oksidant sarfiyatı üzerinden maliyet analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 5.8’de verilmiştir.

Tablo 5.8: Her iki proses için optimizasyon tasarımıyla optimum giderim verimi ile kimyasal sarfiyat ilişkisi.

Koşullar	Box- Behnken Tasarım Optimizasyonu	
	H ₂ O ₂ ile Zenginleştirilmiş Proses	O ₂ ’li Proses
Oksidant Oranı (n)	1.818	4
Sıcaklık (°C)	482.32	520
Reaksiyon Süresi (sn)	80.40	180
% TOK Giderimi	99.27	97.11
% TN Giderimi	79.34	79.88
Kimyasal Maliyeti (TL /m ³)	1961	397

1 L, % 50’lilic hidrojen peroksit ve oksijenin birim maliyet fiyatları sırasıyla 4 TL ve 0.9 TL dir.

Yapılan deneysel çalışmalar Box- Behnken Tasarım Optimizasyonu ile TOK ve TN verim optimizasyonu yapılmıştır. Modelde belirlenen optimum verim karışık endüstriyel tesislerin SKKY deşarj limitleri göz önüne alınarak belirlenmiş ve optimum model verisi oluşturulmuştur. Oluşturulan optimizasyonda H_2O_2 ile zenginleştirilmiş prosesin giderimde deşarj limitlerini sağlayacak düzeye geldiği görülmüştür. Oksidant olarak O_2 kullanıldığı deneylerde verimin yüksek ancak deşarj limitini tam olarak sağlayamadığı bu yüzden sıcaklık ve reaksiyon süresinin arttırılarak kimyasal sarfiyatının da düşeceği ön görülmektedir. Giderim veriminin kısa reaksiyon sürelerinde olmasının reaktör altı kalıntı madde tuzlarının literatürde de bazı çalışmalarda belirtildiği gibi sisteme katalizör etkisi yarattığı düşünülmektedir.

Optimize işlemi değerlendirme şartları minimum maliyet ile deşarj edilebilecek en uygun arıtma verimi kıyaslanarak H_2O_2 ile zenginleştirilmiş ve O_2 'li Oksidantla gerçekleştirilmiş çalışmaların optimizasyonu sağlanmıştır. SKKY tablolarına göre deşarj limitini sağlayacak düzeyde minimum maliyetle giderim verimleri hesaplanmıştır. Belirlenen kısıtlara göre optimum % TOK ve % TN giderim verimlerinin her iki proses içinde belirlenmiştir. Belirlenen şartlara göre ne kadar kimyasal sarf malzeme harcandığının sonucuna ulaşılmıştır. Optimizasyon sonucu H_2O_2 ile zenginleştirilmiş proseste belirlenen giderim hedefi için Oksidant oranının 1.818 reaksiyon sıcaklığının 482.32 °C reaksiyon bekleme süresinin 80.42 sn olması durumunda mevcut değerlere ulaşılabileceği bu şartlarda da 62000 mg O_2 /L KOİ içeriğine sahip 1 m³ atığın arıtılması için kimyasal maliyetinin yaklaşık 1961 TL olacağı hesaplanmıştır ve O_2 'li oksidantlı deneylerde Oksidant oranının 4 reaksiyon sıcaklığının 520 °C reaksiyon bekleme süresinin 180 sn olması durumunda mevcut değerlere ulaşılabileceği modelde hesaplanmıştır. Proseste uygun arıtma şartları için kullanılacak O_2 maliyetinin yaklaşık 397 TL olacağı hesaplanmıştır. Hesaplamalar neticesinde oksidant masraflarının yüksek olduğu bu maliyeti düşürmek için farklı alternatifler geliştirilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

SKSO proseslerinin ekonomik olarak maliyetli olduğu daha önceki yapılan literatür çalışmalarında ve bu çalışmada ortaya çıkmıştır. SKSO proseslerinin dört ana gider kalemi vardır.

- Oksidant oranı optimize edilmelidir. Çünkü sisteme ekonomik olarak en büyük yük getirenlerden biri oksijendir. Beslenen atık içerisine yapısında oksijen

bulunan nitrat gibi atıklarla beraber bir menü oluşturulmalı bu karışım optimize edilerek sisteme beslenmelidir ve bu işlem sistem içerisinde oksijen ihtiyacını düşüreceği ön görülmektedir.

- Atık içerisinde heteroatomlar (Cl, F, P veya S) bulunuyorsa, bu atomlar proseste kuvvetli asitler oluşturup reaktör yüzeyinde korozyona neden olacağından ve çıkış suyu kalitesini sağlayamayacağından sisteme beslenen atığa reaktöre girmeden hatta nötrleştirici baz eklenerek sisteme dahil edilmelidir. Harici baz ilavesi sisteme ek yük getirebilir bu sebeple atık menüsü oluşturmak daha karlı bir işlem olacaktır.
- Harici ısı eşanjörleri ön ısıtma grubu ek yük getirmektedir. Bu kısmı mümkün olduğunca atık ısıdan geri kazanım yapmak kullanmak daha avantajlı olacaktır. Çalışmanın yapıldığı pilot reaktörde atık ısıdan yararlanılmaktadır. Ayrıca Sistemin ısıtma işlemi için yardımcı yakıt kullanılması sistemin ekonomik olarak işletilmesine yardımcı olacaktır.
- Reaktör hacminin mümkün olduğunca düşürülmelidir. Reaktör için kullanılacak malzemelerin mümkün olduğunca ekonomik malzemelerden seçilmeli ve beslenen atığın daha konsantre atıklar şeklinde beslenmelidir.
- Prosesin ekonomik verilerinin yüksek olması enerji geri kazanımının ve ürün kazanımının daha etkin bir şekilde yapılması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Bu tez çalışmasında ürün kazanım kısmında kalıntı madde içerisinde bulunan PO_4 geri kazanımı 5.3 bölümde incelenmiştir.

5.3. Reaksiyon Sonucu Oluşan Kalıntı Maddenin Oluşumu ve Geri Kazanımı

Kentsel ve karışık endüstriyel atıksuların beraber arıtıldığı karışık endüstriyel arıtma çamurunun optimum şartlarda gerçekleştirilen süperkritik su oksidasyon prosesi ile arıtılması sonucu oluşan reaktör altı kalıntı madde incelenmiş ve geri kazanım geri kazanılabilir maddeler incelenmiştir. Arıtılmış çamurdaki metaller ve diğer organik maddeler, SKSO kalıntılarında çeşitli kompleksler oluşturdukları en yüksek değerlerine okside edilebilirler. Atık su arıtımı sırasında etkin olmayan fosfor giderim teknolojileri kullanıldığında, endüstriyel atık sularda bulunan fosfor, doğrudan oluşturulan çamura akabilir. Fosfat tüm canlı elementler, tarımsal ve endüstriyel gelişmeler için gereklidir ve sınırlı doğal veya kimyasal kaynaklardan elde edilir. Ayrıca, atık sudaki fosfatın alıcı ortama deşarj edilmesi ötrofikasyon gibi ciddi çevresel sorunlara neden olabilir. Bu nedenle, fosfatın atıklardan geri kazanılması bir sorun haline gelmiştir. Fosforun geri kazanımı, sadece alıcı akışların besin zenginleştirilmesinden kaçınmaya yardımcı olmakla kalmaz, aynı zamanda, ilgili endüstriler tarafından bir gübre veya bir hammadde olarak kullanım için iyi bir alternatiftir.

5.3.1. Kalıntı Madde İçeriği

Süperkritik suda (SKSO) hidrotermal oksidasyon, yüksek konsantrasyona sahip organik madde içeren atıksu için benzersiz ve potansiyel bir arıtma teknolojisidir. Bu süreçte, Oksidantlar ve süperkritik suda çözünmüş organik moleküller inorganik bileşiklere daha çözünmez hale getirir ve böylece SKSO reaktörünün altında organik türlerden kül içermeyen inorganiklerin oluşturduğu Şekil 5.22’de gösterilen kalıntı madde oluşmaktadır. Pilot prosesin çalışma performansının incelemesi yanında reaktörde oluşan kalıntı maddenin morfolojik ve mineralojik analizleri yapılarak kalıntı madde içeriği incelenmiştir. X ışını flöresans (XRF) spektroskopisi ile elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. Yapılan çalışmada EDXRF (enerji dağılımı XRF) kullanılarak SKSO Prosesi sonrası oluşan kalıntı maddenin majör bileşikleri incelenerek kimyasal kompozisyonları tayin edilmiş Tablo 5.9’da verilmiştir.



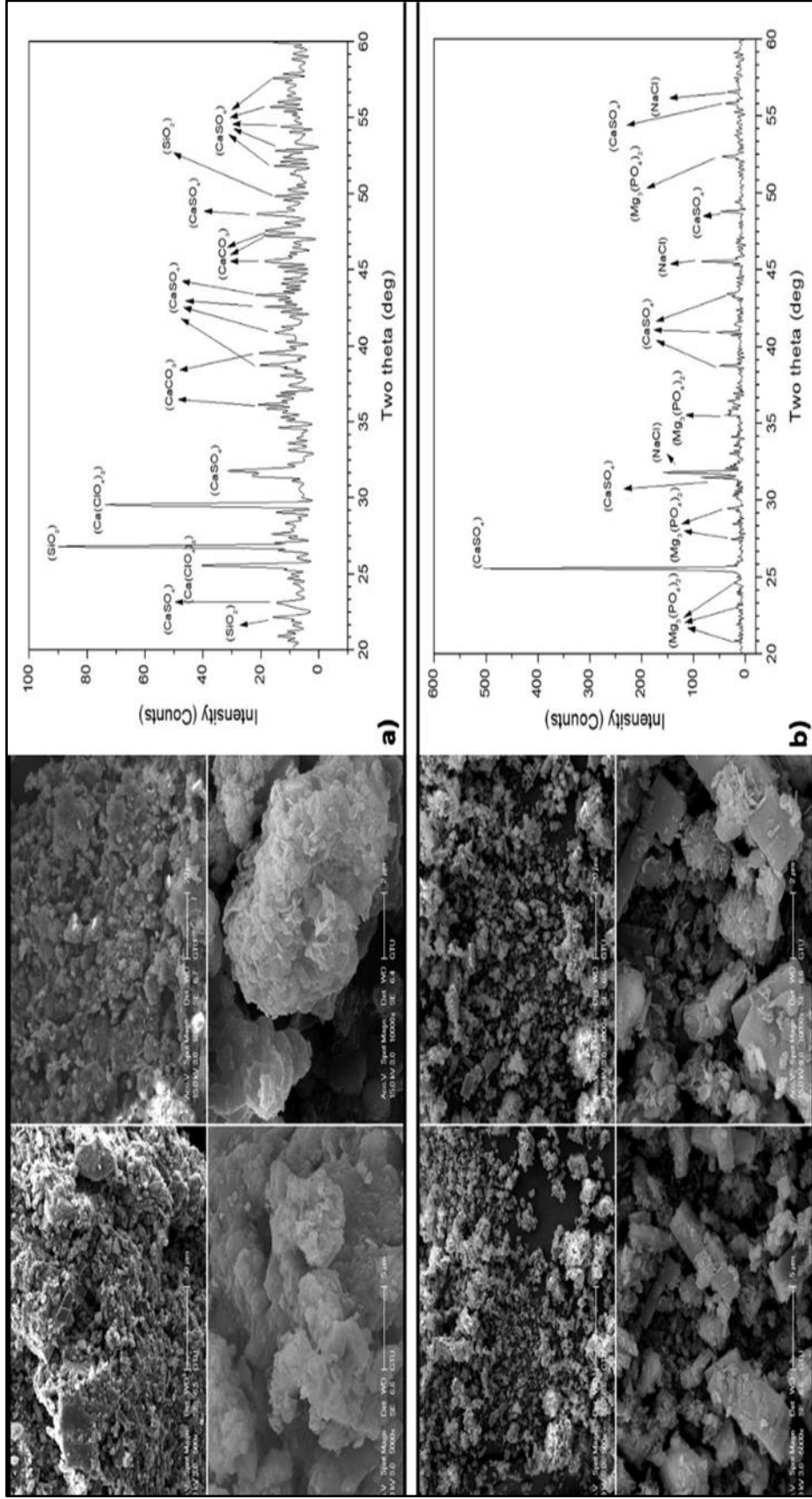
Şekil 5.22: Karışık endüstriyel arıtma çamurunun SKSO prosesi sonrasında oluşan kalıntı madde.

Tablo 5.9: Kalıntı Madde Majör Bileşik Analizi

Element	%
SiO ₂	7.8
SO ₃	19.2
CaO	13.65
K ₂ O	2.87
MnO ₂	1.61
Fe ₂ O ₃	15.2
CuO	0.14
ZnO	0.59
SrO	0.14
PbO	0.03
Na ₂ O	4.7
Cr ₂ O ₃	2.82
MgO	0.4
Al ₂ O ₃	0.96
TiO ₂	0.05
P ₂ O ₅	13.01
Toplam	83.15

SEM/EDS ve XRD analizleri sonuçları (Şekil 5.23) gösterilmiştir. Analizler kurutulmuş ham çamur (Şekil 5.23.a) ve SKSO prosesi sonrası oluşan kalıntı madde (Şekil 5.23.b) örneklerinin arasında morfoloji ve yapı formlarında bazı farklılıklar olduğunu göstermiştir. SEM analizinde aynı odaklanma oranı uygulandığında ham çamurun ve SKSO prosesi sonucu ortaya çıkan kalıntı maddenin yapısal görüntülemelerinde iki numune için farklar açıkça görülmektedir. Çamur numuneleri, farklı boyut ve yapıya sahip düzensiz keskin kenarlı parçacıkları gösterirken, kalıntı madde ise boyut olarak azalan çapa sahip granüle gevşek yüzey sergilemiştir. Bu farklı yapı morfolojileri, karbon içeriğinin azalması ve kalsiyum sülfat (CaSO_4) gibi minerallerin aglomerasyonundan ve ham çamurun içeriğinden gelen tuz birikiminden kaynaklanmıştır. Bu minerallerin ve tuz kristallerinin görünür birikimi kalıntı madde üzerinde görülmektedir.

XRD sonuçları karışık endüstriyel ham çamurun ana bileşenlerinin anhidrit kalsiyum sülfat (CaSO_4), sodyum klorür (NaCl) ve kalsiyum klorat ($\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$) olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, SKSO kalıntısının XRD'si, CaSO_4 pik yoğunluğunun güçlendirildiğini ve süperkritik işlemde sonra karışık endüstriyel çamuru tortusunda magnezyum fosfat $(\text{MgPO}_4)_2$ ve NaCl pikleri gibi kristalin bileşiklerin ortaya çıktığını gösterdi. Proses sonucu oluşan kalıntı maddede oluşan metal ve fosfat tuzlarından geri kazanım metotları uygulanarak değerli materyal kazanılmasını mümkün kılmaktadır. Fosfat tuzlarından elektrokimyasal metotla AlPO_4 kazanılabileceği gibi $(\text{MgPO}_4)_2$ 'nin mevcudiyetinde, uygun geri kazanım işlemlerinden sonra gübre uygulaması için kalıntıyı uygun hale getirir.



Şekil 5.23: Karışık endüstriyel arıtma çamuru (a) ve SKSO sonrası kalıntı madde (b) XRD analizi ve SEM/EDS

(500x, 1000x, 5000x, 10000x) görüntüleri.

İletim hattı olarak kullanılan SS 316 boruda ve SS 310 çelikten oluşan ana SKSO reaktöründe, reaksiyon sırasında yüzeylerinin sert koşullara maruz kalması sonucu korozyona uğramasından dolayı olabilir (Şekil 5.24). Proseste SS 316 malzemeden oluşan iletim hattı kritik altı şartlara maruz kaldığından iletim hattındaki korozyon daha belirgindir. SKSO prosesindeki korozyon reaktör iç yüzeyinde görsel ve fiziksel ölçümler ile belirlenmiştir. Ayrıca, reaktörde uzun vadede tıkanmaya neden olabilecek tuz birikmesi gözlenmiştir. Bu da literatürdeki çalışmalarla uyumludur [Lee et al., 2005], [Lin et al., 2017], [Marrone and Hong, 2009].



Şekil 5.24: SKSO pilot proses üzerinde a)iletim hattı SS 316 b) ana reaktör SS 310 deneyler sonrası görüntüsü.

Tez çalışması sırasında yaklaşık 50 deneysel çalışmanın sonunda reaktör genel bir bakıma alınmış bu sırada SKSO prosesinin tamamında (yüksek basınç pompası diyaframları, iletim hatları, ön ısıtma, ısı değiştiriciler, T bağlantıları, flanşlar, ve ana reaktör vb.) oluşan diyaframda yırtılma, hatlarda ve reaktörde korozyon ve yüzeye yapışmanın olup olmadığı incelenmiştir. SKSO prosesi ile tehlikeli içeriğe sahip organik madde (örneğin, klorlanmış, sülfür veya fosfor içeren atıklar) tamamen CO_2 , H_2O ve mineral asitlerine HCl , H_2SO_4 veya H_3PO_4 oksitlenir. Güçlü oksitleyici koşullar altında asitlerin varlığı, paslanmaz çeliklerin ve nikel bazlı alaşımların yüksek korozyon oranlarına maruz kalmasına yol açar [Kritzer et al., 1999]. İletim hattında kullanılan SS 316 paslanmaz çelik boru iç yüzeyinde yüzeysel korozyon net

bir görülmüş ve ölçümler sonucu boru çapında 1.5 mm civarında genişleme olduğu saptanmıştır. Bunun sebebinin proses iletim hattının, korozyon oranının yüksek olduğu kritik altı bölgede çalışmasıdır, kritik altı bölgede su yoğunluğunun düşük olması korozyon oranının artmasına neden olacaktır buda malzemenin daha çok korozyona uğramasına sebep vermektedir. Deneysel çalışma şartlarının aynı olduğu durumda SKSO prosesinin ana reaktör iç yüzeyinde, genel olarak azda olsa yapışmanın olduğu görülmüştür. Ana reaktör iç çapında genel bir değişimin olmadığı ancak lokal ve dağınık bir şekilde bazı bölgelerde çukurlaşmanın görüldüğü tespit edilmiştir.

Analizlerde her bir madde için seçilmiş üç farklı yüzey alan üzerinde yarı nicel EDS analizleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 5.10). Burada ham çamur ve kalıntı numunelerde C, Mg, Na, Ca, Al, P, K, Fe vb. gibi ana elementler analizlenmiştir. Çamurda ve kalıntı maddenin elementel içeriğindeki arasındaki fark açıkça EDS sonuçlarında görülebilir. Bu sonuçlardan, SKSO prosesi sırasında çamurdaki organik maddelerin parçalanmasından dolayı kalıntıdaki Karbon içeriğinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Benzer bir gözlem literatürde de bildirilmiştir [Lin et al., 2017]. Kuru çamur EDS analizinde C, O, Ca oranlarının çoğunda toplam %75 in üstü olduğundan birinci bileşen muhtemelen Kalsiyum karbonat (CaCO_3)'tan oluşturmaktadır ki benzer sonuç XRD analizinde görülmüştür. Kalıntı madde de ise aynı oran % 50 civarlarındadır.

SKSO proses sonucu oluşan kalıntı madde numunesinde yapılan EDS analizinde demir, nikel, manganez, titanyum ve nadir eser elementler gözlenmiştir. Ek analizler, bu elementlerin SKSO prosesinde korozyondan kaynaklanan reaktör materyalinin çözünmesinden kaynaklandığını ortaya koymuştur.

Alaşım elementlerinin oksidasyon ve çözünme hızlarının $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Ti} > \text{Mo} >> \text{Cr}$ düzeyinde olduğu rapor edilmiştir. reaktör altı kalıntı madde metal tuzları SKSO prosesinde organik maddenin giderimde katalizör görevi gördüğü ve proses verimini arttırdığı düşünülmektedir. Bu düşünce literatürde aynı şekilde desteklemektedir [Kritzer et al., 1999], [Lee et al., 2005], [Son et al., 2008].

Tablo 5.10: Çamur ve kalıntı örneklerinin EDS analizi.

Elementler	Karışık Endüstriyel Çamur			SKSO Sonrası Kalıntı Madde		
	SSA 1	SSA 2	SSA 3	SSA 1	SSA 2	SSA 3
	% Ağ.					
C	47.11	27.43	43.69	2.39	2.67	3.00
O	28.28	25.98	24.73	26.36	26.69	28.75
Na	7.36	17.75	5.96	3.24	1.67	
Mg		0.70	0.37	8.05	6.21	5.33
Al	2.35	2.29	1.6	4.17	3.61	3.28
Si	2.15	2.25	2.42	4.60	4.95	4.11
P	2.9	2.14	2.26	5.47	5.33	4.3
S		3.87	4.5	-	-	8.57
Cl	2.43	10.26	4.24	7.26	2.87	2.37
K	1.89	2.12	1.99	0.89	0.97	1.76
Ca	3.10		6.01	17.67	22.63	22.66
Ti				-	1.05	0.73
Cr				1.99	1.93	1.48
Fe	1.62	1.79	2.21	13.97	16.35	13.22
Co				-	0.44	0.44
Mn				1.36		
Ni				2.56	3.10	

5.3.2. SKSO Kalıntı Maddesinden Fosfatın Geri Kazanımı

Atık sulardaki fosfatın alıcı ortama deşarjı, ötrofikasyon gibi ciddi çevresel sorunlara neden olabilir. Endüstriyel atık sularda bulunan fosfor, atık su arıtımı sırasında etkili olmayan teknolojiler kullanılması halinde doğrudan arıtma çamuruna geçebilir.

Fosfat tüm canlılar, tarımsal ve endüstriyel gelişmeler için esastır. Fosfat, sınırlı doğal veya kimyasal kaynaklardan elde edilmektedir. Bu nedenle, fosfatın atıklardan geri kazanılması önemli hale gelmiştir. Fosfatın geri kazanılması, yalnızca akarsuları besin maddesi ile zenginleştirilmesinden kaçınılmasına yardımcı olmakla

kalmaz, aynı zamanda ilgili endüstriler tarafından gübre veya hammadde olarak kullanım için iyi bir alternatiftir [Li et al., 2016], [Roy, 2017], [Tansel et al., 2018].

Litaratürde atıklardan ve atıksulardan fosfat kazanımı ile alakalı birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak SKSO kalıntı maddesinden sınırlı sayıda fosfat geri kazanımı mevcuttur. Stendahl ve arkadaşları ilgili çalışmada reaktör altı kalıntı maddesinden farklı asit ve bazlardan yararlanarak karışık tuz içeriğine sahip kalıntıdan liç prosesi ile optimum PO_4 geri kazanımı üzerine çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir.

Bu çalışmada, SKSO kalıntısındaki fosfat tuzu asidik ortamda liç edilmiştir. Daha sonra oluşturulan elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal olarak yerinde (in situ) alüminyum elektrotlar yardımıyla üretilen alüminyum iyonları elektrokimyasal bir hücrede fosfat çözeltisiyle bileşik oluşturularak ve uygun pH' da çökeltilerek geri kazanılmıştır.

Bu tez çalışmasının 3. adımı olan SKSO prosesi ile arıtım sonrası oluşan reaktör altı kalıntıdan fosfatın geri kazanımı araştırılmaktadır. Çalışmanın bu adımında süreci etkileyen çok sayıda faktör bulunmaktadır. Bundan dolayı daha kesin sonuçlar elde etmek zorlu bir süreçtir. Sistemi etkileyen faktörler zaman, pH, akım yoğunluğu ve enerji tüketimi gibi reaksiyon parametrelerdir. Bu parametrelerin, PO_4^{3-} geri kazanımdaki etkisinin bulunması için optimum çalışma koşullarını değerlendirmek üzere BBT kullanılmıştır. Bu çalışmanın yeniliği, inorganik tuzlar ve tehlikeli maddeler içeren karışık sanayi çamuru SKSO reaktör altı kalıntılarından fosfatın elektrokimyasal geri kazanımına dayanmaktadır. Ayrıca, yeni fosfat kaynaklarına ve fosfatın geri kazanımına olan talep ilginç bir araştırma alanı haline gelmiştir, çünkü fosfat birçok endüstriyel ve tarımsal faaliyette hayati bir maddedir.

İlk aşama SKSO işlemini (Oksidant oranı 2, 520 °C, 250 bar) içermiştir ve elde edilen katı kalıntı, literatür çalışmalarına göre 0.1 M HCl çözeltisinde çözülmüştür [Stark et al., 2006], [Stendahl and Jafverström, 2003]. 0.1 M HCl çözeltisinden 25 mL ve 0.5 g SKSO kalıntısı karışımı oda sıcaklığında 300 d/d'de çalkalandı ve daha sonra toplam fosfat konsantrasyonu kolorimetrik yöntemle belirlendi (Standart Yöntem 4500P) [APHA, 2012]. Kolorimetrik yöntemde, numuneler analizden önce mevcut fosfatları ortofosfata dönüştürmek için güçlü asitlerle oksitlendi. EC işlemini içeren ikinci aşamada, EK reaktörüne asitte çözünmüş SKSO kalıntısı konuldu ve elektrokimyasal olarak üretilen Al^{+3} veya OH^- iyonlarıyla çökeltilerek toplam fosfat iyonları geri kazanıldı. İlk pH, seyreltilmiş NaOH kullanılarak deney koşullarına

göre ayarlandı. PO_4^{-3} 'ün geri kazanımı EK reaktöründen alınan toplam P konsantrasyonlarından farklı zaman aralıklarında hesaplanmıştır.

5.3.3. EC Prosesi Optimizasyon Faktörleri

Bu tez çalışmasında, bağımsız değişkenlerin farklı değişkenler arasındaki tepkiler ve etkileşimler üzerindeki etkilerine dayanan Box-Behnken Design (BBT) yöntemi deneysel verileri daha fazla değerlendirmek için uygulanmıştır. Çalışmada, 3 BBT faktörü için ilk pH (x_1), akım yoğunluğu (x_2) ve reaksiyon süresi (x_3) üç blok olarak kullanılmıştır. Bu işlemdeki sabit tepkiler fosfatın geri kazanılması (y_1) ve enerji tüketimidir (y_2). Çalışma parametreleri için orijinal ve kodlanmış faktörlerin seviyeleri Tablo 5.11' de verilmiştir. Her cevap MINITAB 18 yazılımı kullanılarak ikinci dereceden bir polinom modelinden çözülmüştür. Belirleme katsayısı (R^2), polinom modelinin özelliklerini göstermiştir. Modelin istatistiksel önemi de Fisher F testi ile kontrol edildi ve sonuçlar P değeri ve F değeri ile değerlendirilmiştir.

Tablo 5.11: Orijinal ve kodlanmış faktörlerin işletme parametreleri aralığı.

Değişkenler	Kod	Kodlanmış Değerlerin Gerçek değerleri		
		-1	0	+1
pH (Başlangıç)	x_1	3	4.5	6
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	x_2	10	36.25	62.5
Reaksiyon Süresi (t/min)	x_3	10	65	120

Elektrokimyasal fosfat geri kazanım deneyleri için proses faktörleri ve seviyeleri kullanılmıştır. Bağımsız değişkenlere göre deney planı ise Tablo 5.12'de verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi deney planında 15 farklı ve 3 adet kontrol deneyinden oluşmaktadır.

Tablo 5.12: Bağımsız değişkenlere göre deney planı.

Deney No	pH (x_1)	Akım Yoğunluğu J (A/m^2) (x_2)	Reaksiyon Süresi t (dk) (x_3)	PO ₄ Geri kazanımı(%)		Enerji Tüketimi (kwh/m ³)	
				Deneysel	Tahmin	Deneysel	Tahmin
1	3	36.25	10	45.42	55.48	2.20	3.15
2	6	36.25	120	99.72	95.73	15.14	17.54
3	4.5	10	10	49.33	49.28	1.66	2.11
4	4.5	36.25	65	99.32	99.32	3.96	7.14
5	4.5	36.25	65	99.36	99.32	3.53	7.14
6	4.5	36.25	65	99.21	99.32	3.68	7.14
7	6	36.25	10	78.53	80.64	1.17	0.42
8	3	62.50	65	99.86	101.53	22.43	17.68
9	4.5	62.50	120	99.98	93.95	41.40	37.59
10	4.5	10	120	99.33	105.37	1.66	-1.05
11	3	10	65	88.12	88.46	0.78	-1.31
12	6	10	65	89.56	97.12	0.74	-3.40
13	4.5	62.50	10	98.94	86.83	2.10	1.45
14	3	36.25	120	99.61	103.59	14.88	18.99
15	6	62.50	65	99.82	110.18	14.87	15.59

$$\%PO_4 = -14,5 + 9,39 X_1 + 0,895X_2 + 1,587X_3 - 0,00417 X_3 X_3 - 0,1 X_1 X_3 - 0,00848 X_2 X_3 \quad (5. 7)$$

$$E = 8,62 - 0,95 X_1 - 0,081X_2 - 0,238X_3 + 0,00953 X_3 X_3 + 0,0039 X_1 X_3 + 0,00681 X_2 X_3 \quad (5. 8)$$

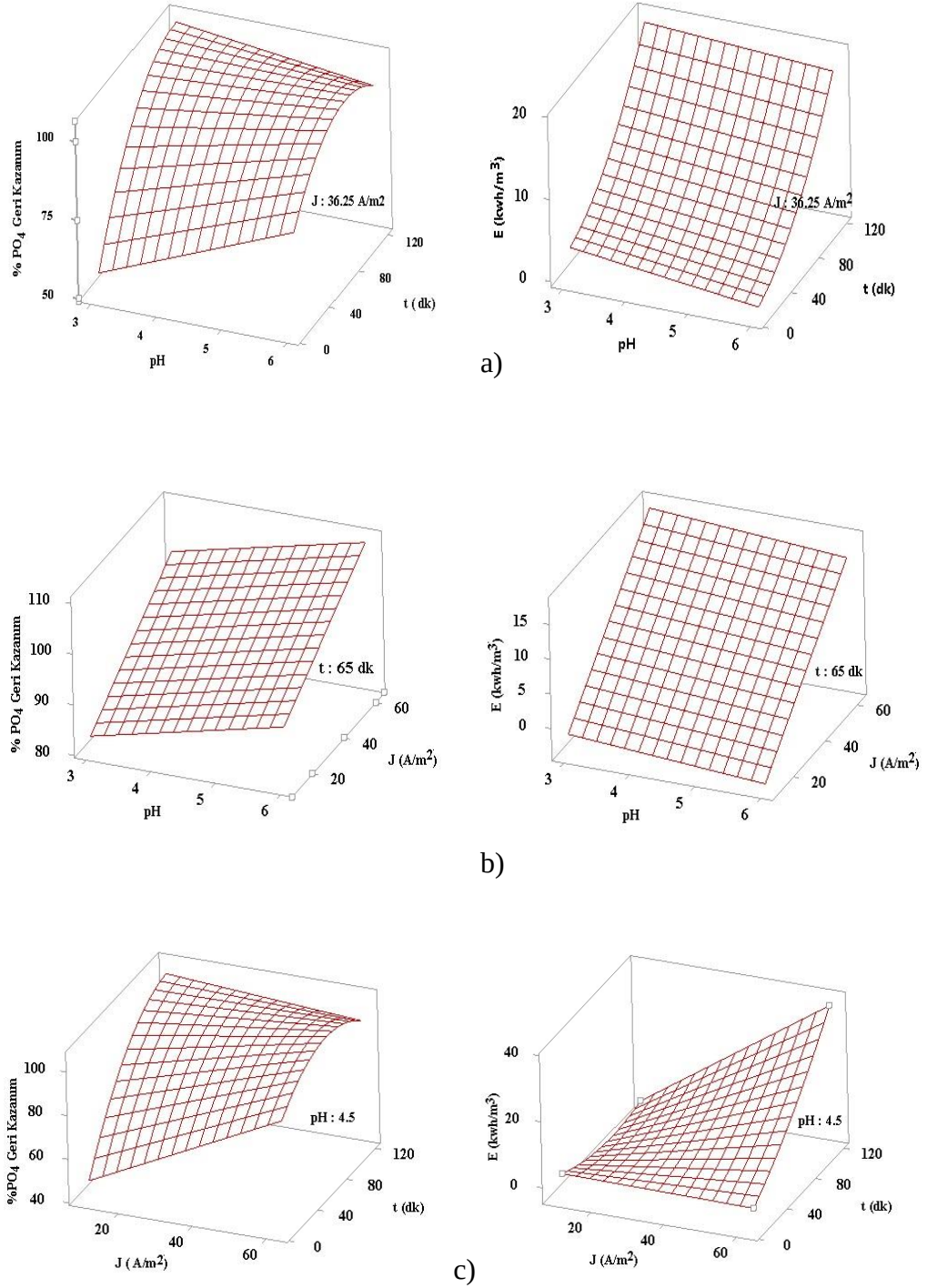
Elektrokoagülasyonla fosfat geri kazanımı yapılan model çalışma için Varyans Analizi tablosunda, tüm doğrusal terimlerin P-değerleri pH (x_1), akım yoğunluğu (x_2) ve reaksiyon süresi (x_3) gibi önemli etken parametrelerdir. Yapılan deneysel çalışmalarda P değerleri 0.05 anlamlılık seviyesinden düşük olduğu için çalışmanın etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucuna varılmıştır. Modelde P değeri yüksek olan diğer değişkenler atılmıştır. R^2 değeri modelin son derece iyi ve anlamlı verilere dayandığını güçlü bir varyans olduğunu göstermiştir. Standart sapması, R^2 , F ve P değerleri Tablo 5.13’de verilmiştir.

Tablo 5.13: ANOVA ile tahmin edilen tepki yüzeyi ikinci dereceden modelinin sonuçları.

Proses Model	Elektrokimyasal Geri Kazanım Prosesi	
	PO_4^{-3} Geri Kazanım Oranı	Enerji Tüketimi
R^2	0.911	0.931
Düzeltilmiş R^2	0.844	0.878
Düzeltilmiş Kareler Toplamı	5.03	1691.15
Düzeltilmiş Ortalama Kare	710.84	281.86
F-Değeri	3.64	17.84
P-Değeri	<0.001	<0.001

Fosfat geri kazanımı ve enerji tüketimi, ANOVA analizi sonuçlarında, regresyonun ortalama karesinin oranı olarak tanımlanan F değerleri sırasıyla 13.84 ve 17.84 olduğu görülmüştür. Çalışmada modelin anlamlılığını görmek için P değeri araştırılmıştır. P değerinin 0.05'den küçük olması, model terimlerinin anlamlı, 0.1' den büyük değerler model terimlerinin önemsiz olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmada P-değerlerinin, ikinci dereceden polinom gösteren 0.001'den düşük olduğu ve modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu sonucuna varılmıştır.

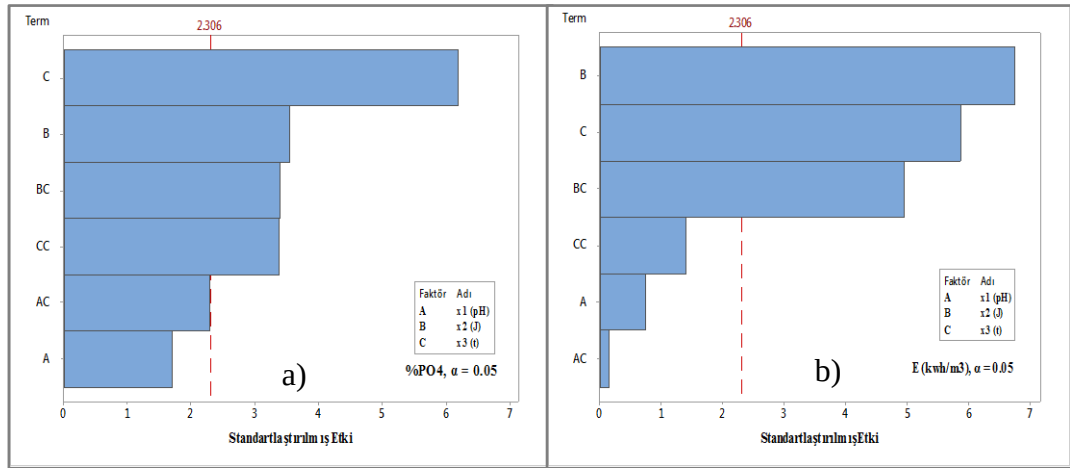
Çalışma koşullarını etkileyen değişkenlerin geri kazanım prosesini nasıl etkilediği araştırmak için YYM çalışmaları yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak fosfat geri kazanımı ve enerji tüketimi çalışmaları sonuçları Şekil 5.25’de verilmiştir.



Şekil 5.25: Al elektrotları ile EK işlemi için % PO₄ geri kazanımı ve enerji tüketimi (kWh / m³) için 3B yüzey çizimleri (C = 208 mg / L), a) İlk pH ve reaksiyon süresinin etkisi (J: 10 A / m²), b) Akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin etkisi (pH: 3), c) Başlangıç pH'sının ve akım yoğunluğunun etkisi

Elektrokimyasal olarak fosfat geri kazanımında sabit akım yoğunluğunda ve farklı pH'larda reaksiyon süresini artırdığımızda fosfat kazanım oranında artmış olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç pH'nın düşük ve reaksiyon süresinin kısa olduğu zaman diliminde fosfat geri kazanım verimi az iken, reaksiyon süresinin kısa, başlangıç pH'ın yüksek olduğu durumlarda ise fosfat kazanım veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Yani başlangıç reaksiyon zamanlarında pH'ın yükselmesi fosfat kazanımını pozitif yönde etkilemiş gibi görülse de uzun reaksiyon sürelerinde başlangıç pH değerinin düşük olması fosfat kazanımında daha etkilidir. Bunun nedeni şöyle açıklanabilir. Başlangıçta düşük pH değerlerinde daha az hidroksit iyonu oluşacağından çözeltideki Al^{+3} iyonları ile serbestçe reaksiyona giren PO_4^{-3} iyonlarının olması alüminyum hidroksit oluşumundan daha fazla alüminyum fosfat oluşumuna neden olmuştur (Şekil 5.25.a). Sabit akım yoğunluğunda başlangıç çözeltisinin pH'ını 6'ya yükseltmek çözelti içerisinde daha fazla OH^- iyonu oluşturmuş ve Al^{+3} iyonları ile reaksiyona girerek $Al(OH)_3$ 'e neden olmuştur. Ayrıca sistemde oluşan reaksiyonlar fosfat geri kazanım oranının arttırır, fosfat iyonlarını adsorbe eden ve iyonlarının flokleşerek pıhtılaşmasını sağlayarak PO_4^{-3} koagülasyonuna yardımcı olan metal hidroksitlerin oluşumundan da kaynaklanabilir [Tekbaş and Bektaş, 2018].

Reaksiyon süresinin sabit olduğu pH ve akım yoğunluğunun PO_4^{-3} geri kazanımı üzerine etkisi araştırılmıştır, sonuçlar (Şekil 5.25.b) gösterilmiştir. Sabit 65 dakikalık reaksiyon süresinde tüm başlangıç pH değerlerinde çözeltideki fosfat konsantrasyonu düşmüş dolayısıyla fosfat kazanım oranı yüksek olduğu düşünülmektedir. Aynı şartlarda akım yoğunluğunda da, PO_4^{-3} 'nin geri kazanımında benzer bir eğilim gözlenmiştir (Şekil 5.25.b) ve Şekil 5.25.c). EK geri kazanım prosesinin çalışma şartlarında enerji tüketimi, artan akım yoğunluğu ve reaksiyon süresi ile doğal olarak artmıştır, çünkü çalışma süresi ve akım yoğunluğu, enerji tüketimi ile doğrudan orantılıdır (Şekil 5.25.a), Şekil 5.25.b) ve Şekil 5.25.c)).

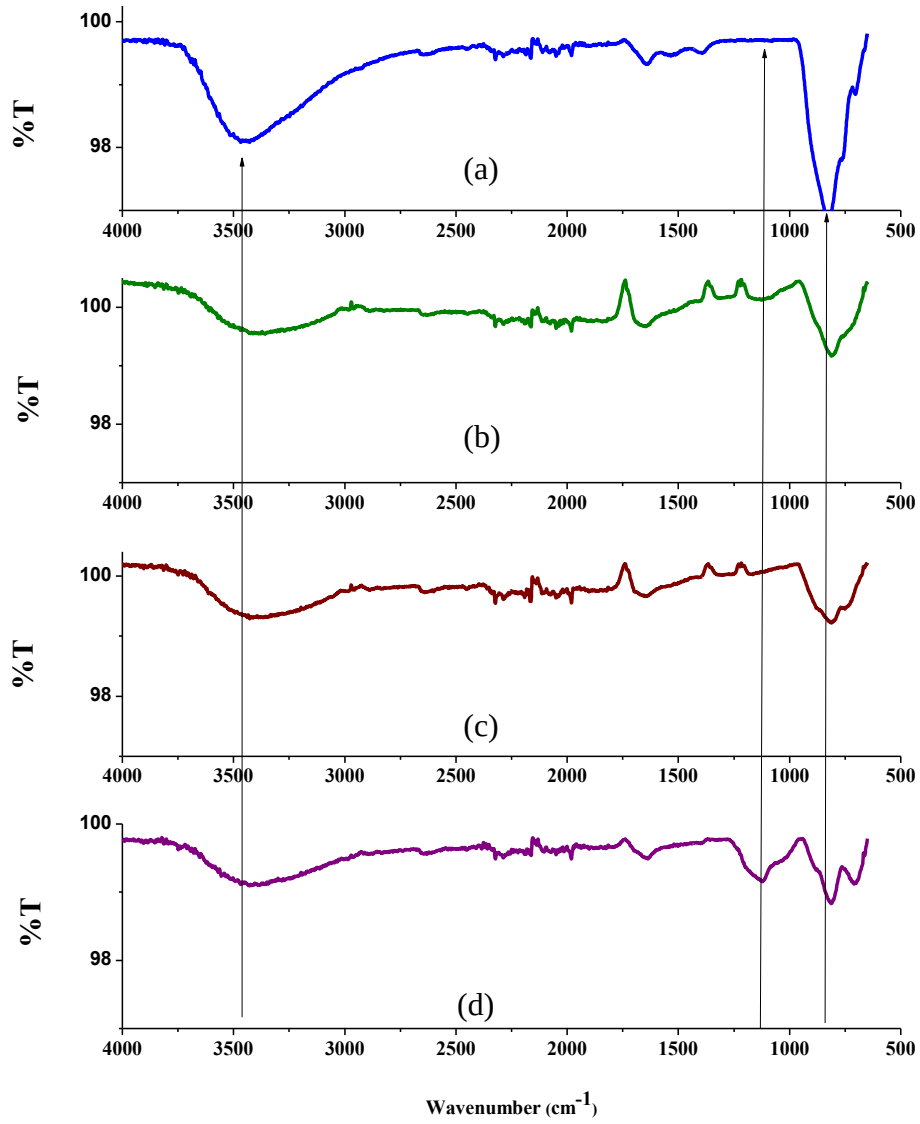


Şekil 5.26: EK prosesi ile a) fosfat geri kazanımı b) enerji tüketiminin deneysel metotta standartlaştırılmış etkilerin pareto grafikleri.

Farklı faktörlerin (t, J, pH) standartlaştırılmış ana katsayıları ve EK reaktörünün fosfat geri kazanımı ve enerji tüketimi üzerindeki iki faktörlü etkileşimli etkileri üzerinde yapılan Pareto analizi, Şekil 5.26'da verilmiştir. Fosfat geri kazanımı ve enerji tüketimi için yapılan pareto analizinde en önemli faktörün sırasıyla reaksiyon süresi ve akım yoğunluğu olduğu görülmüştür. Pareto analizi ayrıca akım yoğunluğu ve reaksiyon süresi arasındaki ikili ilişkisinde sistemdeki akım yoğunluğu faktörü kadar önemli olduğu sonucuna varmıştır. Geri kazanım oranının, düşük akım yoğunluğunda daha uzun zaman ile arttığı, yüksek akım yoğunluğunda ise reaksiyon süresinin başlangıcında hemen yüksek geri kazanım hızıyla sonuçlanabileceği gösterilmiştir. Yüksek akım yoğunluğunda ve zamanında, geri kazanım ürünündeki Al konsantrasyonunun baskın olduğu gösterilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda mevcut yoğunluğun ve zamanın fosfat kazanım oranını arttığını göstermiştir [Gong et al., 2017], [Kim et al., 2018]. Yarı-nicel SEM / EDS analizleri, katı numune üzerinde seçilen üç farklı yüzey alanında (SSA) yapılmıştır. PO₄⁻³ iyonları, SKSO kalıntısında ve EK'nin çökeleğinde sırasıyla % 5.05 ± 0.331 ve 5.02 ± 0.012 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, SKSO artığındaki toplam P içeriğinin (% 99'a kadar) EK tarafından neredeyse tamamen geri kazanıldığını ortaya koymuştur.

Ayrıca, EK çökeleğinin yapısını incelemek için filtre sonucunda alınan örnekte FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 5.27'de verilen FTIR eğrilerinde en belirgin özellik, yapısal PO₄⁻³ gruplarının P-O uzantısına karşılık gelen 1000-1200 cm⁻¹ bölgesindeki güçlü banttır. 400 - 800 ve 2700-3700 cm⁻¹ arasındaki geniş ve düzgün soğurma

bantları sırasıyla Al-O ve O-H germe titreşimleriyle ilişkiliydi [Zhao et al., 2013]. Şekil 5.27. a)'da Al-O tepe noktaları, Al iyonlarının daha uzun reaksiyon süreleri ve daha yüksek akım yoğunluğunda aşırı çözündüğünü gösteren çok derin pik olarak gösterilmiştir. Şekil 5.27.b) ve Şekil 5.27.c)'de $400 - 800 \text{ cm}^{-1}$, Al-O ve $2700-3700 \text{ cm}^{-1}$ O-H germe piklerinin etkileri daha baskın olduğu görülmüş bundan dolayı elde edilen numunede $\text{Al}(\text{OH})_3$ olarak görülmüş az miktarda AlPO_4 formunda ürüne rastlanmıştır. Çalışmada aynı zamanda, bant aralığı P-O germe piklerini $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ bant bölgesinde gözlemlendi. Bu koşullarda Şekil 5.27.d) de gösterilen yapısal PO_4^{-3} gruplarına karşılık gelen AlPO_4 'ün ortaya çıktığını göstermiştir. Uzun reaksiyon süreleri (65-120 dakika) ve yüksek olmayan akım yoğunluklarında ($10 - 36.25 \text{ A / m}^2$) da O-H, Al-O tepe noktalarının düşük şekilde görülmesi Al iyonlarının OH^- ile reaksiyona girerek AlOH_3 şekilde daha az çöktüğü görülmektedir.



Şekil 5.27: Farklı işletme şartlarında EK prosesi sonucu oluşan dört farklı çökteltinin FTIR spektrumu. a) pH 3, 65 dak, 62.5 A / m²; b) pH 4, 10 dak, 62.5 A / m²; c) pH 6, 120 dak., 36.25 A / m²; d) pH 3, 65 dak, 10 A / m².

Bu çalışmada, fosfat iyonlarının elektrokimyasal olarak geri kazanılmasında SKSO prosesi sonrası oluşan reaktör altı inorganik kalıntı kullanılmıştır. Kalıntı madde SKSO prosesinde H₂O₂ ile zenginleştirilmiş oksidant kullanılarak karışık endüstriyel arıtma çamurun giderilmesi sonucu açığa çıkan proses kalıntısıdır. Çoğunlukla alüminyum fosfat ve diğer Al bileşiklerinin oluşumu için elektrokimyasal olarak çözünmüş Al iyonları elde etmek için EK reaktörü kullanılmıştır. Zaman, pH, akım yoğunluğu ve enerji tüketimi gibi çalışma koşullarının PO₄⁻³ geri kazanımı için optimum çalışma koşullarını değerlendirmek üzere bir tepki yüzey metodolojisi (YYM) olarak Box-Behnken tasarımı (BBT) ile çalışma yürütülmüştür. Tablo 5.14’de verilen optimum deney koşullarında PO₄⁻³

iyonların % 99'un üzerinde geri kazanım oranına, 1.65 kwh / m³ enerji tüketimi elde edilmiştir. Box-Behnken tasarımı (BBT) sonuçları, gözlemlenen ve öngörülen değerler arasında kesin bir geçerliliği olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle, bu laboratuvar ölçekli çalışma sonuçlarına dayanarak, SKSO prosesi ile karışık endüstriyel atık su arıtma çamurunun arıtılması sonucu oluşan kalıntı maddeden yenilikçi bir geri kazanım stratejisi geliştirilmiş ve kullanılmıştır.

Yanıt yüzey metodu ile fosfat kazanımı ve enerji tüketimi değerlendirilmiştir. Değerlendirmelerde fosfat kazanımı için en yüksek yüzde verimi enerji tüketimi için en düşük enerji tüketimi sağlayan deneysel koşullar çıkarılmıştır (Tablo 5.14). EK ile fosfat geri kazanım prosesinde ekonomik işletme şartlarının belirlenmesinde yüksek geri kazanım oranı ve düşük enerji sarfiyatını işlemi için enerji tüketimi maliyeti, mevcut yoğunluğa ve reaksiyon süresine bağlı olarak 0.741-41.4 (kWh / m³) aralığında hesaplandı.

Tablo 5.14: Box-Behnken tasarım optimizasyonu ile Fosfat geri kazanım prosesinde yüksek geri kazanım oranı ve düşük enerji sarfiyatının deneysel karşılaştırması.

Koşullar	Deneyde kullanılan faktör	Box- Behnken Tasarım Optimizasyonu
pH	4.5	3.11
Akım (A / m ²)	10	10
Reaksiyon Süresi	120	97.14
% PO ₄ ⁻³ Geri Kazanımı	99.33	99.17
Enerji Tüketimi (E = kwh / m ³)	1.65	0.741

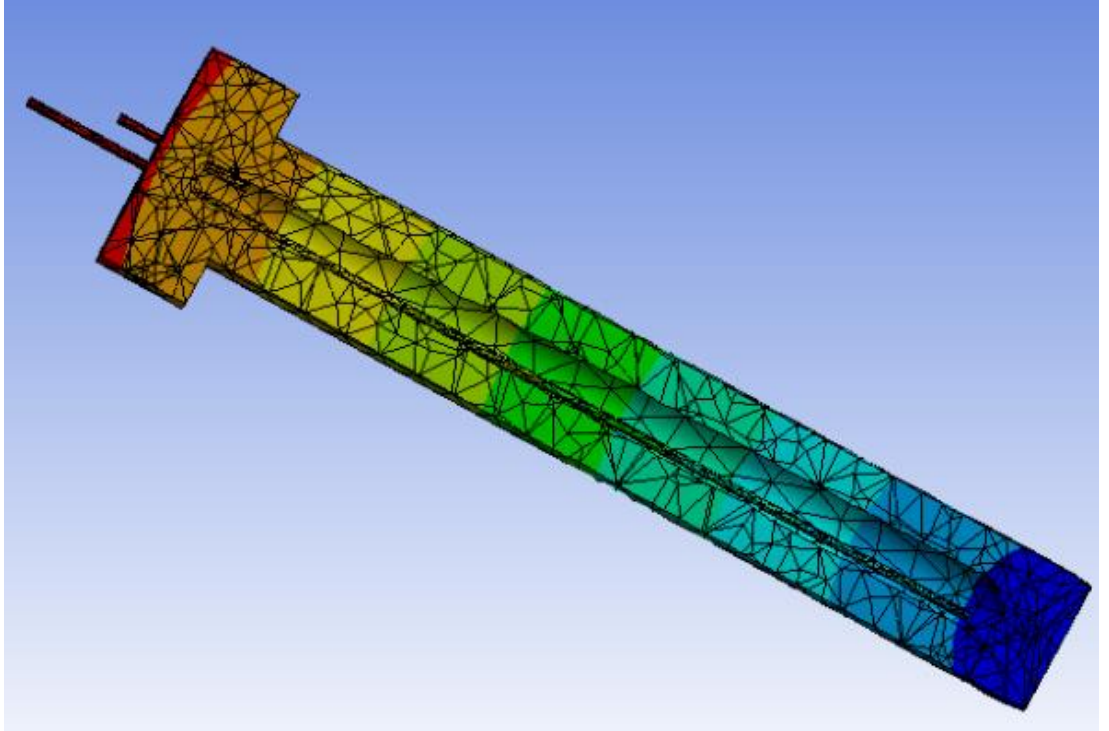
5.4. Sonlu Elemanlar Metodu ile SKSO Tasarımı

Sonlu elemanlar metodu; karmaşık olan problemlerin basit alt problemlere dönüştürülerek herbir problemin kendi içinde çözümlenmesi ve daha sonrasında tüm çözümlerin oluşturduğu bir metottur. Tez çalışmasında ANSYS programı ile sonlu elemanlar metodunu kullanılarak SKSO pilot reaktörün modellemesi gerçekleştirilmiştir. Ansys yazılım programıyla yapılan sonlu elemanlar modelinde üç boyutlu simülasyon çizimleri yapılmıştır. Tez kapsamında yapılan SKSO pilot reaktörünün mukavemet analizleri gerçekleştirilmiş zayıf noktalarının tespiti sağlanmıştır. Proses üzerinde ileride oluşacak muhtemel problemlerin oluşmaması için önlemler alınmasına olanak sağlamıştır. Kısacası proseslerin bu tarz bilgisayar destekli model programlarla üretimindeki amaç, ekonomik ve zaman olarak tasarruf sağlamaktır. Bu yüzden günümüzde bilgisayar destekli mühendislik yöntemleri tercih sebepleri arasındadır.

ANSYS model çalışmasında öncelikle 3 boyutlu olarak pilot SKSO reaktörünün modeli oluşturulmuştur. Daha sonra kullanılması muhtemel veya kullanılacak malzeme seçimi yapılmıştır ve ataması gerçekleştirilmiştir. Model sonlu elemanlara bölünerek mesh'lere ayrılmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli nokta parametrelerin analiz biçimine ve prosesin geometrisine göre doğru eleman tipinin belirlenmesidir. Model programda tanımlanan tüm değerler nod'lara dağıtılmıştır. Nod'lara dağıtılan tüm değerler sonrası hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. ANSYS de yüklemeler noktasal (kuvvet) ve basınç şeklinde yapılabilir. Daha sonra çözümleme işlemi başlatılmış ve elde edilen sonuçlar her bir nod'da oluşan gerilme ve deformasyon gösterilmiştir.

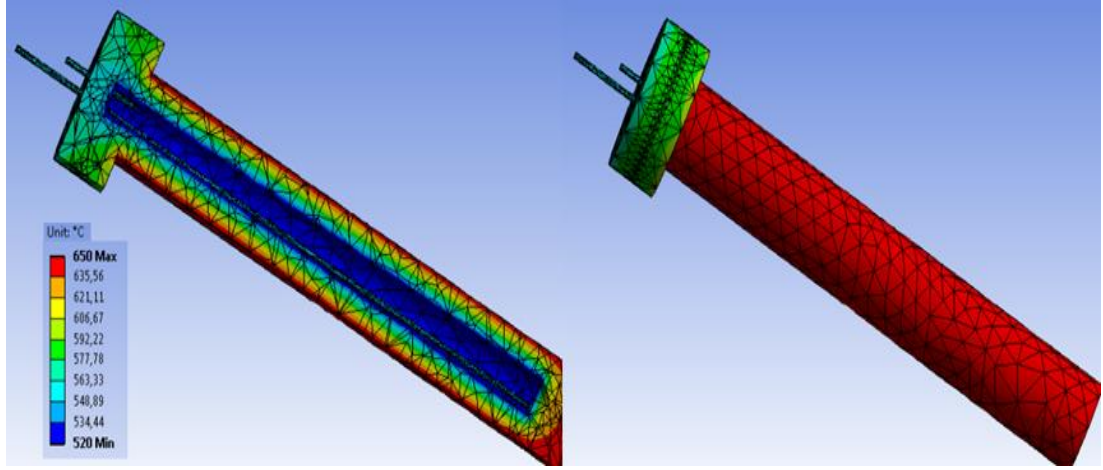
Pilot SKSO prosesinde üzerinde yapısal analizler gerçekleştirilmiştir. 250 bar basınç ve reaktör iç sıcaklığı 520 °C olacak şekilde proses üzerine bir kuvvet uygulanmıştır. Şekil 5.28'de SKSO reaktörünün yapısal deformasyonu ANSYS 19 programında gerçekleştirilen sonlu elemanlar metodu ile yapılan analiz sonucunda sabit şartlarda reaktörde uzama eğilimi görülmüştür. Kullanılan SS310 reaktör malzemesinin oda sıcaklığında akma mukavemeti 210 MPa dır. Her bir malzemenin belirli bir akma noktası vardır ve akma noktaları malzemelerin elastik deformasyon sınırını göstermektedir. Akma noktasına kadar olan şekil değiştirmeler elastik şekil değiştirmedir. Akma noktasının üzerindeki gerilmelerde malzeme plastik şekil değişimine uğrar. Malzemenin plastik şekil değiştirmesi, malzemenin uzaması

sonrasında eski haline geri dönememesinden anlaşılabılır. Modelde ortaya çıkan sonuca göre reaktörün alt tabanı sabitlenmiştir ve reaktör yukarı doğru yaklaşık 10 mm kadar uzadığı ortaya çıkmıştır. Modelde ortaya çıkan sonuç ve çalışmalar sırasında reaktörde fiziksel değişimler görülmüştür. Reaktörde ki uzama eğilimi yapılan deneysel çalışma bitirildikten sonra tekrar eski haline dönmüştür. Bu durum SKSO reaktörünün çalışmalar sırasında akma noktasının altında bir kuvvet uygulandığını ve elastik bir deformasyona uğradığını göstermektedir.



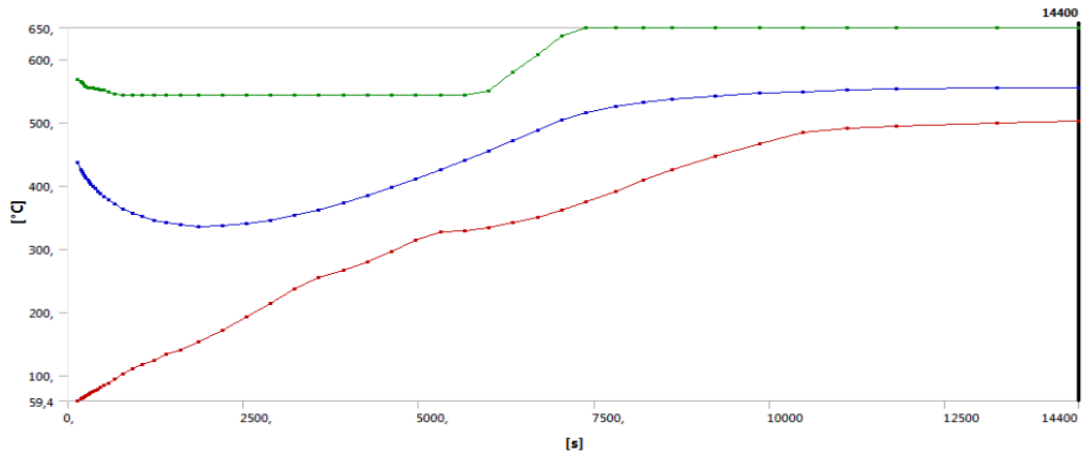
Şekil 5.28: SKSO reaktör yapısal analiz (250 bar, iç sıcaklık 520°C).

SKSO reaktörü ile deneylerin gerçekleştirileceği ortam şartları dengeye geldiğinde reaktörün yüzeyinde bulunan ısıtıcılar vasıtasıyla ısıtıldığı reaktörün gerçekleştiren sıcaklığının oluşması için reaktör katmanlarındaki ısı değişimleri Şekil 5.29’ de gösterilmiştir.



Şekil 5. 29: SKSO prosesinin denge şartlarında termal analizi (250 bar).

Reaktör şartlanma süreci sisteme atık beslenmeden önce şebeke suyu ile gerçekleştirilmektedir. Bu işlem doğrultusunda yaklaşık 4 saat kadar sistem şartlandırma süreci sürmektedir. Yapılan model analiz sonucunda Şekil 5.30’da gösterilen 125. dakikada sistem sıcaklığının deneylerde kullanılacak seviyeye ulaştığı görülmektedir. Sistemde şartlandırma süreci önemlidir sistem üzerinde ani soğumalar ve ısınmalar reaktörün deformasyonunu etkilemektedir. Dolayısıyla sisteme beslenecek atıkların sisteme beslenmeden önce ön ısıtılmaya tabi tutulması ve tutuşma sıcaklığına yakın alt noktalarda reaktöre beslenmesi önemlidir. Sıcak bir malzemeye verilecek soğuk bir sıvı atık sistem üzerinde ani gerilmelere ve buharlaşmalara neden olacaktır bu da proseste basınç dengesizliğine sıcaklık düşmesine ve arıtım prosesinin uygun şartlarda gerçekleşmemesinin yanında güvenlik açısından da prosesi tehlikeye düşürecektir.



Şekil 5.30: SKSO reaktör şartlanma süreci.

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında yüksek kirletici içeriğine sahip arıtmaları zor olan karışık endüstriyel ve kentsel atıksu arıtma çamurlarının yakma ve diğer bertaraf metotlarına alternatif olarak sunulan süperkritik su oksidasyonu prosesi ile arıtılması gerçekleştirilmiştir. SKSO prosesi ile arıtma sonrası oluşan tuz içerikli kalıntı maddeden elektrokimyasal olarak fosfat madde kazanımı gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda SKSO pilot reaktörü ve laboratuvar ölçekli EK geri kazanım prosesi reaktörleri tasarlanmış ve imal edilmiştir. SKSO prosesi ile arıtma işlemi ve arıtma sonucu oluşan kalıntı maddeden fosfat geri kazanım prosesinde MİNİTAB 18 kullanılarak yanıt yüzey metoduyla (YYM) deneysel model oluşturulmuş ve sistemi etkileyen parametrelerin değerlendirilmesi yapılarak yüksek arıtma verimini sağlayacak ekonomik şartlar belirlenmiştir. SKSO pilot reaktörünün yüksek sıcaklık ve basınç gibi zorlu şartlara maruz kalması reaktör üzerinde deformasyonlara neden olacağından ANSYS sonlu elemanlar model çalışması yapılmıştır.

SKSO prosesi ile karışık endüstriyel ve kentsel arıtma çamurunun arıtılması çalışmalarında arıtılacak arıtma çamurunun kendi pH 7.7 değerinde ve % 6.5 katı madde (KM) oranında sisteme beslenmiştir. SKSO prosesi 250 bar basınçta 520 °C reaksiyon sıcaklığında, 120 sn reaksiyon süresinde ve oksidant oranı 2 olacak şekilde H₂O₂ ile zenginleştirilmiş oksidantlı ve O₂'li oksidantlı iki farklı metotla arıtmalar gerçekleştirilmiştir. Her iki metoda göre belirlenen optimum şartlarda TOK ve TN arıtım verimleri sırasıyla TOK % 99, TN % 83 ve TOK % 86, TN % 73 bulunmuştur.

Çalışmalar göstermiştir ki H₂O₂ - zenginleştirilmiş oksidant ve O₂'li oksidant kullanıldığında oksidant oranının artması ile giderim veriminin arttığı belirlenmiştir.

H₂O₂'nin bozunma potansiyelinin O₂'nin bozuna potansiyelinden önemli ölçüde daha yüksek olması sebebiyle H₂O₂ ile zenginleştirilmiş oksidantlı SKSO çalışmalarının, O₂'li oksidant göre daha yüksek giderim verimine ulaştığı belirlenmiştir. Çalışmalarda stokiometrik O₂ miktarında gerçekleştirilmiştir, ancak sıvı numunede yüksek TOK konsantrasyonu fark edildiğinden oksidasyonun tam olarak gerçekleşmediği eksik olduğunu anlaşılmıştır. İki oksidant parametresinde oksidant oranını n: 2 ye kadar TOK giderim verimlerinde yükselme eğilimi görülmekte n: 3 ve 4 de giderim verimleri sabit bir şekilde ilerlediği görülmüştür..

Pilot SKSO reaktör içerisinde yüksek sıcaklıklı sabit bir ortam ihtiva etmek sistemin sürekliliği ve performansı açısından önemli olduğu akış oranındaki dalgalanmanın sıcaklığı etkilediği ve sistem performansının da etkilendiği görülmüştür. Beslemenin reaktöre enjeksiyonu noktasında, reaksiyon sıcaklığı aniden düşebilir ve dalgalanma yaratabilir. Bu düşüş veya dalgalanma, reaktöre enjeksiyon sırasında beslenen maddenin düşük sıcaklığına bağlanabilir dolayısıyla atığın pilot tesise beslemeden önce ön ısıtılmasının önemi görülmüştür.

Süperkritik bölgelerde ise sıcaklığın artması ile verimin arttığı özellikle 450°C üzerindeki sıcaklıklarda verimlerin yükseldiği görülmüştür. SKSO prosesinde TOK ve TN konsantrasyonu düşük sıcaklıklarda sırasıyla, H₂O₂ -zenginleştirilmiş oksidant olarak kullanıldığı durumda ise 6705 mg/L TOK ve 577 mg/L TN, oksidantın O₂ olduğu durumda 9081 mg/L TOK ve 667 mg/L TN konsantrasyonuna düştüğü görülmüştür. Sıcaklığın 500°C' nin üstüne çıkması durumunda H₂O₂ -zenginleştirilmiş oksidant kullanıldığı durumda 17 mg/L TOK ve 141 mg/L TN, oksidantın O₂ olduğu durumda 1365 mg/L TOK, 249 mg/L TN konsantrasyonuna kadar düşüş göstermiştir.

Herbir izotermal deney setinde, TOK ve TN giderim oranı, hem H₂O₂ -zenginleştirilmiş hem de O₂ oksidantı ile yapılan çalışmalarda reaksiyonun ilk 10 saniyelik süresinde hızla artmış, giderim verim değerleri farklı oksidant türüne göre sırası ile TOK % 87 TN % 64 ve TOK % 72.63 TN % 58 bu artışın proseste kullanılan sıcaklığın yüksek olmasında dolayı organik atık giderimin erken ulaşıldığı düşünülmekte daha sonra ki zaman dilimlerinde de artışın devam ettiği ancak 120 sn 'den sonraki zaman diliminde giderim verimindeki artışın yavaşladığı görülmüştür. 120 saniyelik süresinde hızla artmış, giderim verim değerleri farklı oksidant türüne göre sırası ile TOK % 99 TN % 83 ve TOK % 86, TN % 73 olarak belirlenmiştir.

Karışık endüstriyel artıma çamurlarının SKSO prosesi ile arıtılması sonucu alıcı ortama deşarj kriteri SKKY Tablo 19'a göre değerlendirilmektedir. Bu değerlendirmeler ışığında arıtım sonucu oluşan deşarj edilecek suyun tablonun büyük bir çoğunluğundaki parametrelere uyduğu, uymayan birkaç parametre hem prosesin ömrünün uzatılması hem de deşarj standartlarının sağlanması için ön arıtma prosesinin gerçekleştirilmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır. Çıkış suyunda reaktör içindeki yüksek basıncın etkisi ile hat üzerinden tuz tortuları numune ile beraber gelmektedir. Bunun birinci öncelikli nedeni reaktör alt kısmında tuz birikmesidir. Reaktörün giriş hattının en alt noktasından 10 cm yukarıdan bir nozül yardımı ile

sisteme beslenmesi reaktör altında biriken malzemenin türbülanslı hareketlenmesine neden olduğu, ikincisi reaktör denge durumundan çıktığı anlarda sistemde bulanık tortulu malzeme gelmesi görülmüştür. Bu yüzden çıkış hattına gerçek ölçekli çalışmalar yapılması planlandığında bir çöktürme ünitesi gerekliliği ön görülmektedir. Deneysel çalışmalar oksidant oranı değişse bile proses sonucunda ortaya çıkan arıtılmış suyun pH değeri 2 ila 3 arasında seyretmektedir. Sisteme giriş pH değeri 7.7 civarında olmasına rağmen atık içerisinde bulunan mineraller vasıtası ile süperkritik şartlarda pH çok düşer buda ortamı aşırı korozif ve asidik hale getirmektedir. Bu durumu önlemek için sisteme daha bazik atık türleri beslenmesi sistemin ömrü açısından daha etkin olacaktır. Bu sebeple karışık endüstriyel arıtma çamurunu daha bazik hale getirebilecek ayrıca atığı gidermek için gerekli olan oksijen miktarını gidermek içinde yapısında oksijen bulunduran atıksular sisteme beslenebilir.

Süperkritik bölgelerde gerçekleştirilen arıtma proseslerinde atık içerisinde çözünmüş formda bulunan tuzların SK şartların sağlandığı bölgede tuzların çözünmez formda kalıntı olarak genellikle dipte birikmesi ayrıca reaktör ve borulama hattı boyunca yüzeye yapışması sonucu çıkış suyunda tuz konsantrasyonuna neredeyse hiç rastlanmamıştır. Tuzluluğu oksidant oranının değişmesi etkilememiştir.

SKSO prosesi ile karışık endüstriyel arıtma çamuru koyu siyah renkten, renksiz bir forma dönüşmüştür. Pilot reaktörde arıtma çıkışında arıtılmış numunede türbülanslı akış nedeniyle kalıntı maddenin de geldiği görülmüştür. Bu sebeple pilot reaktöre ve bundan sonra uygulanacak daha yüksek kapasiteli tesislere çöktürme ünitesi kurulması gerekliliği belirlenmiştir.

Karışık endüstriyel arıtma çamurun SKSO ile arıtılmasında katı madde içeriğinin arıtma performansını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Bu kapsamda başlangıçtaki kuru madde içeriği % 3'den % 10'a çıktığı zaman TOK ve TN giderim verimleri sırası ile TOK giderimi % 96'dan % 99'un üzerine, TN giderimi ise % 83'den yaklaşık % 90'na yükselmiştir. Pilot SKSO tesisi üzerinde yapılan çalışmalar ile elde edilen tecrübeler şunu göstermiştir. Sisteme beslenecek atık türünün iyi bir şekilde öğütülerek homojenize hale getirilmesi gerekmektedir. Sürekli beslemeli SKSO tesislerinde homojenize edilmemiş parçalar basıncın düzensizleşmesini sağlayacak kadar tıkanmalara ve vananın patlamasına neden olmaktadır. Homojenize edilmiş atık sistemin sürekli çalışmasına olanak tanıyacaktır dolayısıyla sistem

arızaları minimize edilerek prosesin durması engellenmiş olacaktır. Dolayısıyla yüksek basınç ve sıcaklık gibi zor şartlarda çalışan SKSO reaktöründe enerjide kayıp olmayacaktır. Katı madde oranı yüksek olan atıklarda prosesin kesikli olması sistem güvenliği ve işletim kolaylığı açısından daha uygun olacaktır.

Karışık endüstriyel arıtma çamurundaki metal konsantrasyonları 250 basınçta kritik şartlar üstü artan sıcaklıkla birlikte önemli ölçüde azalmıştır. Bu da yüksek sıcaklığın metal çökmesi üzerindeki pozitif etkisini göstermektedir. Çalışmalarda karışık endüstriyel arıtma çamuru içerisinde en çok rastlanılan Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Pb metallerin giderim verimleri değerlendirilmiş ve yapılan tüm çalışmalar süperkritik şartlarda gerçekleştirilmiş ve tüm metaller için % 96'nın üzerinde giderim verimi gözlenmiştir.

SKSO prosesi ile karışık endüstriyel arıtma çamurun arıtılması sonucu oluşan kalıntı maddenin geri kazanım prosesini nasıl etkilediği araştırmak için yüzey yanıt modeli (YYM) çalışmaları yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak fosfat geri kazanımında sabit akım yoğunluğunda ve farklı başlangıç pH'larında reaksiyon süresini artırdığımızda fosfat kazanım oranında artmış olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç pH'nın düşük ve reaksiyon süresinin kısa olduğu zaman diliminde fosfat geri kazanım verimi az iken, reaksiyon süresinin kısa başlangıç pH'ın yüksek olduğu durumlarda ise fosfat kazanım veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Ham çamur ve SKSO prosesi sonrası oluşan kalıntı örneklerinin arasında morfoloji ve yapı formlarında bazı farklılıklar olduğunu göstermiştir. XRD sonuçları karışık endüstriyel ham çamurun ana bileşenlerinin anhidrit kalsiyum sülfat (CaSO_4), sodyum klorür (NaCl) ve kalsiyum klorat ($\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$) olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ayrıca SKSO kalıntısının XRD'si, CaSO_4 pik yoğunluğunun güçlendirildiğini ve süperkritik işlemde sonra karışık endüstriyel çamur tortusunda magnezyum fosfat (MgPO_4)₂ ve NaCl pikleri gibi kristalin bileşiklerin ortaya çıktığını göstermiştir. Kuru çamur EDS analizinde C, O, Ca oranlarının çoğunda toplam %75 in üstü olduğundan birinci bileşen muhtemelen Kalsiyum karbonat (CaCO_3) oluşturmaktadır. Kalıntı madde de ise aynı oran % 50 civarlarındadır.

Kalıntı numunesinde demir, nikel, manganez, titanyum ve nadir eser elementler gözlenmiştir. Bu elementlerin SKSO prosesinde korozyondan kaynaklanan reaktör materyalinin çözünmesinden kaynaklandığını ortaya koymuştur. İletim hattı olarak kullanılan SS 316 boruda ve SS 310 çelikten oluşan ana SKSO reaktöründe, reaksiyon sırasında yüzeylerinin sert koşullara maruz kalması sonucu korozyona

uğramasından dolayı olabilir. Proseste SS 316 malzemeden oluşan iletim hattı kritik altı şartlara maruz kaldığından iletim hattındaki korozyon daha belirgindir. SKSO prosesindeki korozyon reaktör iç yüzeyinde görsel ve fiziksel ölçümler ile belirlenmiştir.

Bunun nedeninin reaktör yüzeyinde metal oksit tabakasının oluşması ve reaktör altı kalıntı madde içerisinde bulunan fosfat, demir ve çinko gibi tuzlarının reaktör içinde oluşan yüksek asidik ortamda uygun sıcaklıkta çinko fosfat gibi korozyon önleyici kompleks tabakaların reaktör yüzeyine kaplanmıştır Buda reaktörün iletim hattından daha az korozyona maruz kaldığından ortaya çıkmaktadır.

SKSO pilot reaktörünün ana reaktör kısmında uzun vadede tıkanmaya neden olabilecek tuz birikmesi gözlenmiştir. Proses üzerinde ısı değiştiricili ön ısıtma bölgesinde iletim hattı içinde tuz kaplanmasına rastlanmıştır.

Alaşım elementlerinin oksidasyon ve çözünme hızlarının $Fe > Ni > Ti > Mo >> Cr$ düzeyinde olduğu rapor edilmiştir ve çözünmüş metaller organik maddenin giderim verimini artırmak için katalizör görevi görebilir. Bu yüzden SKSO prosesi ile karışık endüstriyel arıtma çamurun arıtılmasında 180 sn gibi çok kısa bir zaman diliminde çok yüksek sıcaklıklara çıkmadan yüksek arıtım verimine ulaşılmış olduğu düşünülmektedir.

Sonlu elemanlar metodu ile SKSO pilot reaktörünün mukavemet analizlerinin ve zayıf noktalarının tespiti sağlanmıştır. Yapılan yapısal analizler sonucu reaktör yukarı doğru yaklaşık 10 mm kadar uzadığı ortaya çıkmıştır. Model çalışmasında deneysel çalışmalar öncesi 125 dakika reaktör şartlanma sürecinin yeterli olacağını göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Abelleira J., Pérez-Elvira S. I., Sánchez-Oneto J., Portela J. R., Nebot E., (2012), "Advanced Thermal Hydrolysis of secondary sewage sludge: A novel process combining thermal hydrolysis and hydrogen peroxide addition", *Resources, Conservation and Recycling*, 59, 52–57.
- Al-Duri B., Pinto L., Ashraf-Ball N. H., Santos R. C. D., (2008), "Thermal abatement of nitrogen-containing hydrocarbons by non-catalytic supercritical water oxidation (SCWO)", *Journal of Materials Science*, 43 (4), 1421–1428.
- Alsoqyani F. S., (2017), "Supercritical Water Oxidation of Nitrogen-Containing Organic Compounds: Process Enhancement Using Isopropyl Alcohol", Doctor Of Philosophy, The University of Birmingham
- Andreoli C.V.,Sperling M. V., Fernandes F., (2007), "Sludge Treatment and Disposal", *Biological Wastewater Treatment Series*, Volume Six, IWA Publishing.
- Anjum M., Al-Makishah N. H., Barakat M. A., (2016), "Wastewater sludge stabilization using pre-treatment methods", *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 615–632.
- Arıkan O. A., Altınbaş M., (2012), "Çamur arıtma ve uzaklaştırma", *Atıksu arıtma tesisleri tasarım rehberi*, T.C. Orman ve Su işleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü.
- Baur S., Schmidt H., Krämer A., Gerber J., (2005), "The destruction of industrial aqueous waste containing biocides in supercritical water - Development of the SUWOX process for the technical application", *Supercritical Fluids*, 33(2), 149–157.
- Benjamin K. M., Savage P. E., (2005), "Supercritical water oxidation of urea", *Industrial &Engineering Chemistry Research*, 14 (44), 5318–5324.
- Bermejo M. D., Cocero M. J., (2006), "Destruction of an industrial wastewater by supercritical water oxidation in a transpiring wall reactor", *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2), 965–971.
- Bermejo M. D., Fdez-Polanco F., Cocero M. J., (2006), "Experimental study of the operational parameters of a transpiring wall reactor for supercritical water oxidation", *Journal of Supercritical Fluids*, 39 (1), 70–79.
- Bermejo M. D., Rincon D., Martin A., Cocero M. J., (2009), "Experimental performance and modeling of a new cooled-wall reactor for the supercritical water oxidation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (13), 6262–6272.
- Bolobajev J., Kattel E., Viisimaa M., Goi A., Trapido M., Tenno T., Dulova N., (2014), "Reuse of ferric sludge as an iron source for the Fenton-based process in wastewater treatment", *Chemical Engineering Journal*, 255, 8–13.

Bröll D., Kaul C., Krämer A., Krammer P., Richter T., Jung M., Vogel H., Zehner P., (1999), "Chemistry in supercritical water", *Angewandte Chemie International Edition*, 38 (20), 2998–3014.

Cabeza P., Bermejo M. D., Jiménez C., Cocero M. J., (2011), "Experimental study of the supercritical water oxidation of recalcitrant compounds under hydrothermal flames using tubular reactors", *Water Research*, 45 (8), 2485–2495.

Cabeza P., Queiroz J. P., Arca S., Jiménez C., Gutiérrez A., Bermejo M. D., Cocero M. J., (2013), "Sludge destruction by means of a hydrothermal flame. Optimization of ammonia destruction conditions", *Chemical Engineering Journal*, 232, 1–9.

Cabeza P., Queiroz J. P. S., Criado M., Jiménez C., Bermejo M. D., Mato F., Cocero M. J., (2015), "Supercritical water oxidation for energy production by hydrothermal flame as internal heat source. Experimental results and energetic study", *Energy*, 90, 1584–1594.

Chang S., Liu Y., (2007), "Degradation mechanism of 2,4,6-trinitrotoluene in supercritical water oxidation", *Journal of Environmental Sciences*, 19 (12), 1430–1435.

Chen H., Wang G., Xu Y., Chen Z., Yin F., (2016), "Application of red mud as both neutralizer and catalyst in supercritical water oxidation (SCWO) disposal of sewage sludge", *RSC Advances*, 6 (59), 54202–54214.

Chen Z., Wang G., Yin F., Chen H., Xu Y., (2015), "A new system design for supercritical water oxidation", *Chemical Engineering Journal*, 269, 343–351.

Cocero M. J., (2001), "Auslegung und Scale up bei der Produktion von Tabletten auf der Basis von Direkttablettierhilfsmitteln", *Chemie-Ingenieur-Technik*, 71 (6), 509–526.

Croiset E., Rice S. F., Hanush R. G., (1997), "Hydrogen peroxide decomposition in supercritical water", *AIChE Journal*, 43 (9), 2343–2352.

Cui B., Cui F., Jing G., Xu S., Huo W., Liu S., (2009), "Oxidation of oily sludge in supercritical water", *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1–3), 511–517.

Dinero J. L., Marrone P. A., Rice S. F., Webley P. A., Peters W. A., Smith K. A., Tester J. W., (2004), "Critical review of kinetic data for the oxidation of methanol in supercritical water", *Journal of Supercritical Fluids*, 34 (2005), 249–286.

Dong Z., Chen W., Zheng W., Guzonas D., (2012), "Corrosion behavior of chromium oxide based ceramics in supercritical water (SCW) environments", *Corrosion Science*, 65, 461–471.

Düzgün T., (2018), "Ankara İli Evsel Atıksu Arıtma Tesislerinden Oluşan Çamurların Nihai Bertarafı Örneği", *Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi*.

Eliaz N., Mitton D. B., Latanision R. M., (2003), "Review of materials issues in supercritical water oxidation systems and the need for corrosion control", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 56, 305–314.

Erden G., Filibeli A., (2010), "Improving anaerobic biodegradability of biological sludges by Fenton pre-treatment: Effects on single stage and two-stage anaerobic digestion", *Desalination*, 251 (1–3), 58–63.

Erkekkaŗeŗ E., (2014), "Susuzlaŗtırılmıŗ Arıtma amurlarının Enerjisinden Faydalanılabilirliğinin Araŗtırılması Ve Nihai Bertarafı", Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi.

Filibeli A., (1998), "Arıtma amurlarının İŗlenmesi", No:255, Dokuz Eyll Üniversitesi Mhendislik Fakültesi Yayınları.

Flaga A., (2007), "The Aspects Of Sludge Thermal Utilization", Institute of Heat Engineering and Air Protection, Cracow University of Technology, Krakw, Poland 9–18.

Fodor Z., Klemeŗ J. J., Varbanov P. S., Walmsley M. R. W., Atkins M. J. and Walmsley T., (2012), "Total site targeting with stream specific minimum temperature difference", *Chemical Engineering Transactions*, 29, 409–414.

Garcia-Rodriguez Y., Mato F. A., Martin A., Bermejo M. D., Cocero M. J., (2015), "Energy recovery from effluents of supercritical water oxidation reactors", *Journal of Supercritical Fluids*, 104, 1–9.

García Galán M. J., DÍaz-Cruz M. S., Barceló D., (2012), "Removal of sulfonamide antibiotics upon conventional activated sludge and advanced membrane bioreactor treatment", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404 (5), 1505–1515.

Ghaziaskar H. S., Razavizade J., Zare K. F., (2016), "Hydrolysis and oxidation of sodium toluene sulfonate in sub-supercritical water in the presence of CO₂ or H₂O₂", *The Journal of Supercritical Fluids*, 107, 61–68.

Gong C. X., Jiang J. G., (2015), "Ultrasound coupled with fenton oxidation pre-treatment of sludge to release organic carbon, nitrogen and phosphorus", *Applied Mechanics and Materials*, 768, 506–514.

Gong C., Shen G., Huang H., He P., Zhang Z., Ma B., (2017), "Removal and transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during electrocoagulation treatment of an industrial wastewater", *Chemosphere*, 168, 58–64.

Goto M., Nada T., Ogata A., Kodama A., Hirose T., (1998), "Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excess sludge and alcohol distillery wastewater of molasses", *Journal of Supercritical Fluids*, 13, 277–282.

Guangyin Z., Youcai Z., (2017), "Pollution Control and Resource Recovery for Sewage Sludge", 1 st Edition, Butterworth-Heinemann.

Guo Y., Wang S. Z., Xu D. H., Gong Y. M., Ma H. H., Tang X. Y., (2010), "Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (1), 334–343.

Hayashi H., Hakuta Y. (2010), "Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water", *Materials*, 3 (7), 3794–3817.

Henrikson J. T., Chen Z., Savage P. E., (2003), "Inhibition and Acceleration of Phenol Oxidation by Supercritical Water", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42 (25), 6303–6309.

Hill W. J., Hunter W. G., (2018), "American Society for Quality A Review of Response Surface Methodology: A Literature Survey Linked references are available on JSTOR for this article: A Review of Response S R , method 1 : A Literature u", 8 (4), 571–590.

Hodes M., Marrone P. A., Hong G. T., Smith K. A., Tester J. W., (2004), "Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—Part A: fundamentals and research", *The Journal of Supercritical Fluids*, 29 (3), 265–288.

Hreiz R., Latifi M. A., Roche N., (2015), "Optimal design and operation of activated sludge processes: State-of-the-art", *Chemical Engineering Journal*, 281, 900–920.

Huang P., Li L., Kotay S. M., Goel R., (2014), "Carbon mass balance and microbial ecology in a laboratory scale reactor achieving simultaneous sludge reduction and nutrient removal", *Water Research*, 53, 153–167.

Jang H. M., Cho H. U., Park S. K., Ha J. H., Park J. M., (2014), "Influence of thermophilic aerobic digestion as a sludge pre-treatment and solids retention time of mesophilic anaerobic digestion on the methane production, sludge digestion and microbial communities in a sequential digestion process", *Water Research*, 48 (1), 1–14.

Jiaxiang Z.A., Zheng L.A., Fuxin D., (2001), "Water Removal From Sludge In A Horizontal Electric Field", *Drying Technology*, 19, 627–638.

Jih-Gaw L., Ying-Shih M., Chao A. C., Huang C. L., (1999), "BMP test on chemically pretreated sludge", *Bioresource Technology*, 68 (2), 187–192.

Jin F. M., Kishita A., Enomoto H. (2001), "Oxidation of garbage in supercritical water", *High Pressure Research*, 20 (1–6), 525–531.

Jin N., Jin B., Zhu N., Yuan H., Ruan J., (2015), "Disinhibition of excessive volatile fatty acids to improve the efficiency of autothermal thermophilic aerobic sludge digestion by chemical approach", *Bioresource Technology*, 175, 120–127.

Kavouras P., Pantazopoulou E., Varitis S., Vourlias G., Chrissafis K., Dimitrakopoulos G. P., Mitrakas M., Zouboulis a. I., Karakostas T., Xenidis a., (2015), "Incineration of tannery sludge under oxic and anoxic conditions: Study of chromium speciation", *Journal of Hazardous Materials*, 283, 672–679.

Khuri A. I., (2017), "A General Overview of Response Surface Methodology", *Biometrics & Biostatistics International Journal*, 5 (3), 1–8.

Kim J. H., An B. min, Lim D. H., Park J. Y., (2018), "Electricity production and phosphorous recovery as struvite from synthetic wastewater using magnesium-air fuel cell electrocoagulation", *Water Research*, 132, 200–210.

Kriksunov L. B., Macdonald D. D., (1995), "Corrosion in supercritical water oxidation systems: a phenomenological analysis", *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (12), 4069–4073

Kritzer P., (2004), "Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: A review", *Journal of Supercritical Fluids*, 29 (1–2), 1–29.

Kritzer P., Dinjus E., (2001), "An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts", *Chemical Engineering Journal*, 83 (3), 207–214.

Kritzer P., Boukis N., Dinjus E., (1999), "Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions : a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes", *Journal of Supercritical Fluids*, 15, 205–227.

Lachance R. P., (1995), "Oxidation and Hydrolysis Reactions In Supercritical Water: Cholorinated Hydrocarbons And Organosulfur Compounds", Master Of Science, Massachusetts Institute Of Technology

Lee H., In J., Lee S., Kim J., Lee C., (2005), "An anti-corrosive reactor for the decomposition of halogenated hydrocarbons with supercritical water oxidation", *Journal of Supercritical Fluids*, 36, 59–69.

Lenth R. V (2012), "Response-surface methods in R, using rsm", *Journal of Statistical Software*, 32 (7), 1–17.

Li J., Ye Y., Guo W., Jia H., Zhang X., Ngo H. H., Liu Y., Liu Y., (2016), "Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater", *Science of The Total Environment*, 576, 159–171.

Li L., Chen P., Gloyna E. F., (1993), "Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds in Subcritical and Supercritical Water", *Supercritical Fluid Engineering Science*, American Chemical Society.

Lin G., Xu D., Ma Z., Wang S., Guo Y., (2017), "Effect of Oxidation Coefficient on Products of Sewage Sludge Treatment in Supercritical Water", *Energy Procedia*, 107, 357–362.

Liu C., Yang, Y., Wang, Q., Kim, M., Zhu, Q., Li, D., Zhang Z., (2012), "Photocatalytic degradation of waste activated sludge using a circulating bed photocatalytic reactor for improving biohydrogen production", *Bioresour. Technol.*, 125, 30 – 36.

Liu C., Shi W., Kim M., Yang Y., Lei Z., Zhang Z., (2013), "Photocatalytic pretreatment for the redox conversion of waste activated sludge to enhance biohydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (18), 7246–7252.

Liu C., Zhang P., Zeng C., Zeng G., Xu G., Huang Y. (2015), "Feasibility of bioleaching combined with Fenton oxidation to improve sewage sludge dewaterability", *Journal of Environmental Sciences (China)*, 28, 37–42.

Liu S., Zhu N., Li L. Y., Yuan H., (2011), "Isolation, identification and utilization of thermophilic strains in aerobic digestion of sewage sludge", *Water Research*, 45 (18), 5959–5968.

Lloret E., Pastor L., Martínez-Medina A., Blaya J., Pascual J. A. (2012), "Evaluation of the removal of pathogens included in the Proposal for a European Directive on spreading of sludge on land during autothermal thermophilic aerobic digestion (ATAD)", *Chemical Engineering Journal*, 198–199, 171–179.

Hermite P. L., Ott H., (1984), "Processing and Use of Sewage Sludge", Edition 1., Springer Netherlands.

Loppinet-Serani A., Aymonier C., Cansell F., (2010), "Supercritical water for environmental technologies", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85 (5), 583–589.

Marrone P. A., Hong G. T., (2009), "Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes", *The Journal of Supercritical Fluids* 51 (2), 83–103.

Marrone P. A., Hodes M., Smith K. A., Tester J. W., (2004), "Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation — part B: commercial / full-scale applications", *The Journal of Supercritical Fluids*, 29 (3), 289–312.

Mathews P. G., Malnar M., Mathews P. G., (2017), "Design of Experiments. In Analytic Methods for Design Practice", Springer London., 309–391.

Metcalf, W., Eddy P., (2003), "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th ed. McGraw-Hill, New York".

Miller A., Espanani R., Junker A., Hendry D., Wilkinson N., Bollinger D., Abelleira-Pereira J. M., Deshusses M. A., Inniss E., Jacoby W., (2015), "Supercritical water oxidation of a model fecal sludge without the use of a co-fuel", *Chemosphere*, 141, 189–196.

Nadjiba B., Nawel O., Abdesslam Hassen M., (2017), "Modeling and optimization of phenol hydrothermal oxidation in supercritical water", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(17), 12926–12932.

Nghiem L. D., Ball A. S., Semblante G. U., Hai F. I., Price W. E., Huang X., (2015), "Trace organic contaminants in biosolids: Impact of conventional wastewater and sludge processing technologies and emerging alternatives", *Journal of Hazardous Materials*, 300, 1–17.

Özçelik G., (2016), "Manyetik *Mucor plumbeus* Biyokütlesinin Sulu Ortamdan Renk Giderim Potansiyeli", *Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi*.

Palmeiro-Sánchez T., Val del Río A., Mosquera-Corral A., Campos J. L., Méndez R., (2013), "Comparison of the anaerobic digestion of activated and aerobic granular sludges under brackish conditions", *Chemical Engineering Journal*, 231, 449–454.

Perez Elvira, S.I., Nieto Diez, P., Fernandez Polanco F., (2006), "Sludge minimization technologies", *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 5 (4), 2006.

Qian L., Wang S., Xu D., Guo Y., Tang X., Wang L., (2015), "Treatment of sewage sludge in supercritical water and evaluation of the combined process of supercritical water gasification and oxidation", *Bioresource Technology*, 176, 218–224.

Qian L., Wang S., Xu D., Guo Y., Tang X., Wang L. (2016), "Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review", *Water Research*, 89, 118–131.

Rice E.W., Baird R.B., Eaton A.D., Clesceri L.S., (2012), "Standard Methods. For the Examination of Water and Wastewater". 22 nd edition., American Water Works Association.

Rice S. F., Steeper R. R., Hanush R. G., Aiken J. D., Croiset E., (1996) "Kinetics of Supercritical Water Oxidation" SERDP Compliance Technical Thrust Area Project 364-DOE Final Report", Sandia National Laboratories, California, USA.

Rice S. F., Steeper R. R., (1998), "Oxidation rates of common organic compounds in supercritical water", *Journal of Hazardous Materials*, 59, 261–278.

Roy E. D., (2017), "Phosphorus recovery and recycling with ecological engineering: A review", *Ecological Engineering*, 98, 213–227.

Savage P. E. (2009), "A perspective on catalysis in sub- and supercritical water", *Journal of Supercritical Fluids* 47 (3), 407–414.

Schmieder H., Abeln J., (1999), "Supercritical Water Oxidation: State of the Art", *Chemical Engineering & Technology*, 22 (11), 903–908.

Sen N., Bektas N., Tekbas M., Yatmaz H. C., (2013), "Investigation of Total Organic Carbon (TOC) Removal in Domestic Wastewater by Photo-Fenton Process", *Ekoloji*, (88), 58–64.

Serrano A., Siles J. A., Gutiérrez M. C., Martín M. Á., (2015), "Improvement of the biomethanization of sewage sludge by thermal pre-treatment and co-digestion with strawberry extrudate", *Journal of Cleaner Production*, 90 (2014), 25–33.

Shao L., Wang T., Li T., Lü F., He P., (2013), "Comparison of sludge digestion under aerobic and anaerobic conditions with a focus on the degradation of proteins at mesophilic temperature", *Bioresource Technology*, 140, 131–137.

Shaw R. W., Dahmen N., (2000), "Destruction of toxic organic materials using supercritical water oxidation: current state of the technology", *NATO Science Series: Supercritical Fluids Fundamentals and Applications*, 425–437.

Sloan D. S., Pelletier R. A., Modell M., (2008), "Sludge Management in the City of Orlando - It ' s Supercritical", *Florida Water Resources Journal*, 46–54.

Smallwood I. M., (2012), "Handbook of Organic Solvent Properties "1 st Edition, Butterworth-Heinemann.

Son S., Lee J., Lee C., (2008), "Corrosion phenomena of alloys by subcritical and supercritical water oxidation of 2-chlorophenol", *The Journal of Supercritical Fluids*, 44, 370–378.

Söğüt O. Ö., (2011), "Süperkritik Su Oksidasyonu ile Endüstriyel Atık Suların Arıtılması" Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi

Spinosa, L., Vesilind P. A., (2001), "Sludges Into Biosolids Processing, Disposal And Utilization"., In IWA Publishing.

Stark K., Plaza E., Hultman B., (2006), "Phosphorus release from ash , dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base", *Chemosphere*, 62 (5), 827–832.

Stavbar S., Hrnčič M. K., Premzl K., Kolar M., Turk S. Š., (2017), "Sub and super-critical water oxidation of wastewater containing amoxicillin and ciprofloxacin", *The Journal of Supercritical Fluids*, 128, 73–78.

Stendahl K., Jafverström S., (2003), "Phosphate recovery from sewage sludge in combination with supercritical water oxidation", *Water Science and Technology*, 48 (1), 185–190.

Suh Y., Rousseaux P. (2002), "An LCA of alternative wastewater sludge treatment", *Resources, Conservation and Recycling*, 35 (3), 191–200.

Sun L., Yu S., Zhang Z., Tao J., Wu S., Tan X., (2012), "Composition of waste sludge from municipal wastewater treatment plant", *Procedia Environmental Sciences*, 12, 964–971.

Svanström M., Fröling M., Modell M., Peters W. A., Tester J., (2004), "Environmental assessment of supercritical water oxidation of sewage sludge", *Resource Conservation & Recycling*, 41, 321–338.

Svishchev I. M., Plugatyr A., (2006), "Supercritical water oxidation of o - dichlorobenzene: degradation studies and simulation insights", *Journal of Supercritical Fluids*, 37, 94–101.

Tan Y., Shen Z., Guo W., Ouyang C., Jia J., Jiang W., Zhou H., (2014), "Temperature sensitivity of organic compound destruction in SCWO process", *Journal of Environmental Sciences*, 26 (3), 512–518.

Tansel B., Lunn G., Monje O., (2018), "Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions", *Chemosphere*, 194, 504–514.

Tchobanoglous, G., Burton, F., Stensel H., (2003), "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse", New York, American Water Works Association.

Tekbaş M., Bektaş N., (2018), "Optimization of electrochemical phosphate recovery from industrial sludge residue generated from supercritical water oxidation treatment with H₂O₂", *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 10141–10154.

Tuan P. A., Mika S., Pirjo I., (2012), "Sewage Sludge Electro-Dewatering Treatment-A Review", *Drying Technology*, 30 (7), 691–706.

Tyagi V. K., Lo S. L., (2012), "Enhancement in mesophilic aerobic digestion of waste activated sludge by chemically assisted thermal pretreatment method", *Bioresource Technology*, 119, 105–113.

Vadillo V., Sánchez-Oneto J., Portela J. R., Martínez De La Ossa E. J., (2013), "Problems in supercritical water oxidation process and proposed solutions", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52 (23), 7617–7629.

Vadillo V., Sánchez-Oneto J., Portela J. R., Martínez de la Ossa E. J., (2018), "Supercritical Water Oxidation" In: Ameta S. C., Ameta R., Editors, "Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment", 1 st Edition, Academic Press.

Veriansyah B., Kim J., (2007), "Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters : A review", *Journal of Environmental Sciences*, 19, 513–522.

Veriansyah B., Kim J. D., Lee J. C., Lee Y. W., (2005), "OPA oxidation rates in supercritical water", *Journal of Hazardous Materials*, 124 (1–3), 119–124.

Veriansyah B., Kim J., Lee J., (2007), "Destruction of chemical agent simulants in a supercritical water oxidation bench-scale reactor", 147, 13–19.

Wang S., Guo Y., Chen C., Zhang J., Gong Y., Wang Y., (2011), "Supercritical water oxidation of landfill leachate", *Waste Management*, 31 (9–10), 2027–2035.

Weijin G., Xuejun D. (2010), "Degradation of landfill leachate using transpiring-wall supercritical water oxidation (SCWO) reactor", *Waste Management*, 30 (11), 2103–2107.

Xu D., Wang S., Tang X., Gong Y., Guo Y., Wang Y., Zhang J., (2011), "Chemical Engineering Research and Design Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge", *Chemical Engineering Research and Design*, 90 (2), 288–297.

Xu D., Wang S., Tang X., Gong Y., Guo Y., Zhang J., Wang Y., Ma H., Zhou L., (2013), "Influence of oxidation coefficient on product properties in sewage sludge treatment by supercritical water", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (4), 1850–1858.

Xu D., Wang S., Zhang J., Tang X., Guo Y., Huang C., (2015), "Supercritical water oxidation of a pesticide wastewater", *Chemical Engineering Research and Design* 94, 396–406.

Xu D., Ma Z., Guo S., Tang X., Guo Y., Wang S., (2017), "Corrosion characteristics of 316L as transpiring wall material in supercritical water oxidation of sewage sludge", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (31), 19819–19828.

Xu J., Yuan H., Lin J., Yuan wenxiang, (2014), "Evaluation of thermal, thermal-alkaline, alkaline and electrochemical pretreatments on sludge to enhance anaerobic biogas production", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (5), 2531–2536.

Yalılı Kılıç M., (2011), "Zeytin Karasuyunun İleri Arıtma Yöntemleri İle Ekonomik Arıtılabilirliğinin Araştırılması", *Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi*.

Yeneneh A. M., Kayaalp A., Sen T. K., Ang H. M., (2015), "Effect of microwave and combined microwave-ultrasonic pretreatment on anaerobic digestion of mixed real sludge", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (4), 2514–2521.

Yesodharan S., (2002), "Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic wastes", *Current Science*, 82 (9), 1112–1122.

Yin F., Chen H., Xu G., Wang G., Xu Y., (2015), "A detailed kinetic model for the hydrothermal decomposition process of sewage sludge", *Bioresource Technology* 198, 351–357.

Yin G. Q., Lo K. V., Liao P. H., (2008), "Microwave enhanced advanced oxidation process for sewage sludge treatment: The effects of ozone addition", *Journal of Environmental Engineering and Science*, 7 (2), 115–122.

Yıldız Ş., Demir A., (2011), "Aerobic Stabilization of Biosolids By the Use of Aerated", *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 29, 435–448.

Zhang J., Wang S., Guo Y., Xu D., Gong Y., Tang X., (2012), "Experimental study on supercritical water oxidation of CI Reactive Orange7 dye wastewater using response surface methodology", *Coloration Technology*, 128 (4), 323–330.

Zhang J., Wang S., Guo Y., Xu D., Gong Y., Tang X., (2013), "Supercritical water oxidation of polyvinyl alcohol and desizing wastewater: Influence of NaOH on the organic decomposition", *Journal of Environmental Sciences (China)*, 25 (8), 1583–1591.

Zhang J., Wang S., Li Y., Lu J., Chen S., Luo X., (2017a), "Supercritical water oxidation treatment of textile sludge", *Environmental Technology*, 38 (15), 1949–1960.

Zhang S., Guo H., Du L., Liang J., Lu X., Li N., Zhang K., (2015), "Influence of NaOH and thermal pretreatment on dewatered activated sludge solubilisation and subsequent anaerobic digestion: Focused on high-solid state", *Bioresource Technology*, 185, 171–177.

Zhang S., Zhang Z., Zhao R., Gu J., Liu J., Ömerci B., Zhang J., (2017b), "A Review of Challenges and Recent Progress in Supercritical Water Oxidation of Wastewater", *Journal Chemical Engineering Communications*, 204, 265–282.

Zhang Y., Yang C., Wang S., Wang D., Li J., Xu T., (2018), "Oxidation of Dyeing Sludge in Supercritical Water", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 394, 052031., IOP Publishing

Zhao X. H., Zhao Y. Q., Kearney P., (2013), "Phosphorus recovery as AlPO₄ from beneficially reused aluminium sludge arising from water treatment", Environmental Technology (United Kingdom), 34 (2), 263–268.

Zhou L., Wang S., Ma H., Gong Y., Xu D., (2012), "Chemical Engineering Research and Design Oxidation of Cu (II) -EDTA in supercritical water — Experimental results and modeling", Chemical Engineering Research and Design, 91 (2), 286–295.

Zou D., Chi Y., Dong J., Fu C., Wang F., Ni M., (2013), "Chemosphere Supercritical water oxidation of tannery sludge: Stabilization of chromium and destruction of organics", Chemosphere, 93 (7), 1413–1418.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Giresun'da doğan Mesut TEKBAŞ, İlkokulu Giresun'un Keşap ilçesinde orta ve lise eğitimini Giresun'da tamamladı. 1999 yılında 19 Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliğinde lisans eğitime başladı ve 2003 yılında mezun oldu. 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve 2007 yılında Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Yine aynı yıl içerisinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Tekbaş M., Bektaş N., (2018), "Optimization of electrochemical phosphate recovery from industrial sludge residue generated from supercritical water oxidation treatment with H₂O₂", International Journal of Electrochemical Science, 13, 10141–10154.

Ek B: İzobarik noktada sıcaklığa göre suyun özellikleri

İzobarik nokta sabit basınçta sub ve süperkritik şartlarda yoğunluk, viskozite, termal iletkenlik gibi parametreler ve maddenin hal değişimleri nist.gov.tr adresinden yararlanılarak oluşturulmuştur.

Tablo B1.1: İzobarik noktada sıcaklığa göre suyun özellikleri (P: 220.64 bar).

T °C	P Bar	ρ g/ml	V ml/g	Entropi J/mol*K	Cp J/mol*K	Viskozite uPa*s	Termal İletkenlik W/m*K	Faz
300	220.64	0.738	1.3546	57.682	94.759	90.724	0.5751	S
310	220.64	0.719	1.3917	59.352	98.502	87.024	0.5571	S
320	220.64	0.697	1.4348	61.066	103.36	83.298	0.5377	S
330	220.64	0.673	1.4863	62.846	109.98	79.46	0.5169	S
340	220.64	0.645	1.55	64.728	119.66	75.387	0.4948	S
350	220.64	0.612	1.634	66.78	135.61	70.866	0.4711	S
370	220.64	0.495	2.0217	72.602	319.69	56.832	0.4109	S
373.95	220.64	0.322	3.1056	79.393	tanımsız	tanımsız	tanımsız	S
373.95	220.64	0.322	3.1056	79.393	tanımsız	tanımsız	tanımsız	B
380	220.64	0.165	6.049	90.881	361.08	27.993	0.1851	B
390	220.64	0.137	7.3226	94.779	195.61	27.038	0.1412	B
400	220.64	0.122	8.2046	97.285	145.71	26.902	0.1236	B
410	220.64	0.112	8.9216	99.228	120.13	27.015	0.1136	B
420	220.64	0.105	9.5418	100.85	104.25	27.242	0.1072	B
430	220.64	0.099	10.097	102.26	93.329	27.533	0.1028	B
440	220.64	0.094	10.605	103.52	85.341	27.862	0.0997	B
450	220.64	0.09	11.076	104.66	79.241	28.215	0.0975	B
460	220.64	0.087	11.519	105.72	74.437	28.585	0.0960	B
470	220.64	0.084	11.938	106.7	70.563	28.966	0.0949	B
480	220.64	0.081	12.337	107.62	67.381	29.354	0.0943	B
490	220.64	0.079	12.721	108.49	64.729	29.747	0.0939	B
500	220.64	0.076	13.09	109.32	62.491	30.144	0.0938	B
510	220.64	0.074	13.447	110.11	60.584	30.543	0.0939	B
520	220.64	0.073	13.793	110.87	58.945	30.944	0.0942	B
530	220.64	0.071	14.129	111.6	57.526	31.346	0.0946	B
540	220.64	0.069	14.458	112.3	56.29	31.747	0.0952	B
550	220.64	0.068	14.779	112.98	55.206	32.149	0.0958	B
560	220.64	0.066	15.093	113.64	54.253	32.55	0.0965	B
570	220.64	0.065	15.401	114.29	53.411	32.95	0.0974	B
580	220.64	0.064	15.703	114.91	52.665	33.349	0.0982	B
590	220.64	0.062	16	115.52	52.002	33.747	0.0992	B
600	220.64	0.061	16.293	116.12	51.41	34.144	0.1001	B

Tablo B1.2: İzobarik noktada sıcaklığa göre suyun özellikleri (P: 221 bar).

T °C	P Bar	ρ g/ml	V ml/g	Entropi J/mol*K	Cp J/mol*K	Viskozite uPa*s	Termal İletkenlik W/m*K	Faz
300	221	0.738	1.3545	57.68	94.742	90.735	0.57516	S
310	221	0.719	1.3915	59.349	98.479	87.037	0.55719	S
320	221	0.697	1.4346	61.063	103.33	83.312	0.53776	S
330	221	0.673	1.486	62.842	109.93	79.476	0.517	S
340	221	0.645	1.5497	64.724	119.58	75.407	0.49494	S
350	221	0.612	1.6335	66.774	135.46	70.892	0.47121	S
360	221	0.569	1.7575	69.156	169.04	65.433	0.44435	S
370	221	0.496	2.018	72.571	315.51	56.935	0.41106	S
380	221	0.166	6.0068	90.769	367.94	28.059	0.18682	SK
390	221	0.137	7.2911	94.713	197.06	27.066	0.14185	SK
400	221	0.122	8.1761	97.234	146.39	26.92	0.12398	SK
410	221	0.112	8.8944	99.185	120.55	27.029	0.11386	SK
420	221	0.105	9.5152	100.81	104.53	27.254	0.10737	SK
430	221	0.099	10.071	102.23	93.543	27.543	0.10294	SK
440	221	0.095	10.578	103.49	85.508	27.871	0.09982	SK
450	221	0.091	11.05	104.64	79.376	28.223	0.09761	SK
460	221	0.087	11.492	105.69	74.548	28.592	0.09606	SK
470	221	0.084	11.911	106.67	70.657	28.972	0.09501	SK
480	221	0.081	12.311	107.6	67.461	29.36	0.09434	SK
490	221	0.079	12.694	108.47	64.799	29.753	0.09399	SK
500	221	0.077	13.063	109.3	62.553	30.15	0.09388	SK
510	221	0.075	13.419	110.09	60.639	30.549	0.09398	SK
520	221	0.073	13.765	110.85	58.994	30.949	0.09425	SK
530	221	0.071	14.102	111.58	57.57	31.351	0.09467	SK
540	221	0.069	14.43	112.28	56.329	31.752	0.09521	SK
550	221	0.068	14.75	112.96	55.242	32.153	0.09586	SK
560	221	0.066	15.064	113.62	54.286	32.554	0.09659	SK
570	221	0.065	15.372	114.27	53.442	32.954	0.09741	SK
580	221	0.064	15.674	114.89	52.693	33.353	0.09828	SK
590	221	0.063	15.971	115.5	52.027	33.751	0.09921	SK
600	221	0.061	16.263	116.1	51.434	34.148	0.10019	SK

Tablo B1.3: İzobarik noktada sıcaklığa göre suyun özellikleri (P: 250 bar).

T °C	P Bar	ρ g/ml	V ml/g	Entropi J/mol*K	Cp J/mol*K	Viskozite uPa*s	Termal İletkenlik W/m*K	Faz
300	250	0.743	1.346	57.503	93.453	91.649	0.58035	S
310	250	0.7241	1.381	59.147	96.777	88.031	0.563	S
320	250	0.7035	1.422	60.827	100.99	84.416	0.54429	S
330	250	0.6807	1.469	62.559	106.53	80.734	0.52437	S
340	250	0.6551	1.526	64.37	114.2	76.896	0.50334	S
350	250	0.6255	1.599	66.304	125.71	72.762	0.48111	S
360	250	0.5893	1.697	68.446	145.56	68.078	0.4569	S
370	250	0.5405	1.85	71.021	190.65	62.206	0.42837	S
380	250	0.4508	2.218	75.071	420.79	52.391	0.39372	SK
390	250	0.2152	4.647	87.662	506.09	31.703	0.23885	SK
400	250	0.1665	6.005	92.598	234.78	29.173	0.16824	SK
410	250	0.1453	6.883	95.481	166.25	28.562	0.14238	SK
420	250	0.1319	7.579	97.637	133.59	28.433	0.12821	SK
430	250	0.1224	8.173	99.401	114.08	28.512	0.11925	SK
440	250	0.115	8.699	100.91	101	28.701	0.11316	SK
450	250	0.109	9.176	102.25	91.575	28.954	0.10886	SK
460	250	0.104	9.618	103.46	84.464	29.25	0.10578	SK
470	250	0.0997	10.03	104.56	78.911	29.573	0.10356	SK
480	250	0.096	10.42	105.59	74.462	29.916	0.10199	SK
490	250	0.0927	10.79	106.55	70.826	30.273	0.10091	SK
500	250	0.0897	11.14	107.45	67.807	30.639	0.10022	SK
510	250	0.0871	11.48	108.3	65.268	31.013	0.09985	SK
520	250	0.0847	11.81	109.12	63.108	31.392	0.099734	SK
530	250	0.0825	12.13	109.9	61.256	31.775	0.099828	SK
540	250	0.0804	12.44	110.64	59.653	32.16	0.1001	SK
550	250	0.0785	12.74	111.36	58.258	32.547	0.10052	SK
560	250	0.0768	13.03	112.06	57.037	32.936	0.10106	SK
570	250	0.0751	13.32	112.73	55.962	33.324	0.1017	SK
580	250	0.0736	13.6	113.39	55.012	33.714	0.10244	SK
590	250	0.0721	13.87	114.02	54.17	34.102	0.10324	SK
600	250	0.0707	14.14	114.64	53.421	34.491	0.10411	SK

Tablo B1.4: İzobarik noktada sıcaklığa göre suyun özellikleri (P: 275 bar).

T °C	P Bar	ρ g/ml	V ml/g	Entropi J/mol*K	Cp J/mol*K	Viskozite uPa*s	Termal İletkenlik W/m*K	Faz
300	275	0.747	1.339	57.358	92.447	92.411	0.58466	S
310	275	0.729	1.373	58.982	95.474	88.855	0.5678	S
320	275	0.709	1.411	60.636	99.244	85.32	0.54965	S
330	275	0.687	1.456	62.334	104.08	81.749	0.53036	S
340	275	0.663	1.509	64.096	110.56	78.068	0.51008	S
350	275	0.635	1.574	65.954	119.74	74.176	0.48882	S
360	275	0.603	1.659	67.964	134.05	69.908	0.46618	S
370	275	0.563	1.778	70.245	160.29	64.937	0.44072	S
380	275	0.505	1.978	73.121	223.56	58.428	0.40875	SK
390	275	0.395	2.533	78.126	517.75	47.066	0.36434	SK
400	275	0.238	4.204	87.036	433.74	33.874	0.24552	SK
410	275	0.187	5.359	91.694	238.8	30.923	0.18237	SK
420	275	0.162	6.164	94.616	172.12	30.017	0.15438	SK
430	275	0.147	6.811	96.819	138.68	29.713	0.13841	SK
440	275	0.136	7.364	98.625	118.38	29.676	0.12813	SK
450	275	0.127	7.856	100.17	104.67	29.781	0.12107	SK
460	275	0.12	8.302	101.54	94.763	29.972	0.11605	SK
470	275	0.115	8.714	102.77	87.272	30.218	0.11241	SK
480	275	0.11	9.099	103.9	81.415	30.502	0.10976	SK
490	275	0.106	9.462	104.94	76.718	30.811	0.10785	SK
500	275	0.102	9.807	105.91	72.876	31.14	0.1065	SK
510	275	0.099	10.14	106.83	69.684	31.482	0.1056	SK
520	275	0.096	10.45	107.69	66.997	31.835	0.10505	SK
530	275	0.093	10.76	108.52	64.71	32.195	0.10479	SK
540	275	0.09	11.05	109.31	62.747	32.561	0.10477	SK
550	275	0.088	11.34	110.06	61.047	32.932	0.10494	SK
560	275	0.086	11.62	110.79	59.566	33.305	0.10527	SK
570	275	0.084	11.89	111.49	58.268	33.681	0.10574	SK
580	275	0.082	12.16	112.17	57.125	34.059	0.10633	SK
590	275	0.081	12.42	112.83	56.114	34.437	0.10701	SK
600	275	0.079	12.67	113.47	55.216	34.816	0.10776	SK

Tablo B1.5:İzobarik noktada sıcaklığa göre suyun özellikleri (P: 300 bar).

T °C	P Bar	ρ g/ml	V ml/g	Entropi J/mol*K	Cp J/mol*K	Viskozite uPa*s	Termal İletkenlik W/m*K	Faz
300	300	0.751	1.33	57.217	91.523	93.152	0.58883	S
310	300	0.733	1.36	58.824	94.297	89.649	0.57242	S
320	300	0.714	1.4	60.455	97.699	86.186	0.55478	S
330	300	0.693	1.44	62.122	101.98	82.71	0.53606	S
340	300	0.67	1.49	63.843	107.55	79.161	0.51643	S
350	300	0.644	1.55	65.64	115.12	75.459	0.49597	S
360	300	0.614	1.63	67.554	126.13	71.489	0.4745	S
370	300	0.579	1.73	69.658	143.95	67.058	0.45111	S
380	300	0.534	1.87	72.107	177.65	61.769	0.42353	SK
390	300	0.469	2.13	75.31	258.21	54.72	0.38704	SK
400	300	0.357	2.8	80.632	466.02	43.937	0.33204	SK
410	300	0.251	3.98	87.079	353.81	35.412	0.24329	SK
420	300	0.203	4.92	91.205	229.92	32.534	0.19151	SK
430	300	0.177	5.64	94.04	172.28	31.44	0.16394	SK
440	300	0.161	6.23	96.231	140.63	30.993	0.14723	SK
450	300	0.148	6.74	98.041	120.7	30.851	0.13616	SK
460	300	0.139	7.19	99.6	106.97	30.878	0.12843	SK
470	300	0.131	7.61	100.98	96.945	31.008	0.12287	SK
480	300	0.125	7.99	102.22	89.308	31.205	0.1188	SK
490	300	0.12	8.35	103.36	83.306	31.448	0.11581	SK
500	300	0.115	8.69	104.41	78.475	31.724	0.11362	SK
510	300	0.111	9.01	105.39	74.512	32.023	0.11205	SK
520	300	0.107	9.32	106.32	71.211	32.341	0.11097	SK
530	300	0.104	9.62	107.19	68.427	32.671	0.11027	SK
540	300	0.101	9.9	108.02	66.053	33.012	0.10989	SK
550	300	0.098	10.2	108.82	64.011	33.361	0.10977	SK
560	300	0.096	10.4	109.58	62.241	33.716	0.10985	SK
570	300	0.093	10.7	110.31	60.697	34.075	0.11011	SK
580	300	0.091	11	111.02	59.341	34.438	0.11052	SK
590	300	0.089	11.2	111.7	58.146	34.803	0.11104	SK
600	300	0.087	11.4	112.37	57.087	35.171	0.11167	SK

Tablo B1.6: İzobarik noktada sıcaklığa göre suyun özellikleri (P: 350 bar).

T °C	P Bar	ρ g/ml	V ml/g	Entropi J/mol*K	Cp J/mol*K	Viskozite uPa*s	Termal İletkenlik W/m*K	Faz
300	350	0.7577	1.3197	56.951	89.882	94.575	0.5968	S
310	350	0.7408	1.3499	58.525	92.245	91.166	0.58121	S
320	350	0.7227	1.3837	60.117	95.072	87.822	0.56447	S
330	350	0.7032	1.422	61.734	98.517	84.501	0.54674	S
340	350	0.6821	1.466	63.388	102.81	81.158	0.52819	S
350	350	0.659	1.5174	65.093	108.32	77.739	0.50899	S
360	350	0.6333	1.5791	66.873	115.65	74.18	0.48917	S
370	350	0.6041	1.6554	68.761	125.94	70.388	0.46837	S
380	350	0.5699	1.7546	70.815	141.49	66.225	0.4456	SK
390	350	0.5283	1.893	73.139	166.69	61.464	0.41881	SK
400	350	0.475	2.1054	75.922	209.3	55.792	0.38474	SK
410	350	0.4041	2.4747	79.516	282.47	48.866	0.34098	SK
420	350	0.3243	3.0838	83.914	303.82	41.915	0.28467	SK
430	350	0.2646	3.78	87.931	252.04	37.491	0.23475	SK
440	350	0.2267	4.412	91.092	198.28	35.205	0.19974	SK
450	350	0.2017	4.9572	93.581	161.73	34.035	0.17648	SK
460	350	0.184	5.4336	95.625	137.37	33.432	0.1606	SK
470	350	0.1707	5.8588	97.364	120.39	33.145	0.14937	SK
480	350	0.1601	6.245	98.887	108	33.048	0.14121	SK
490	350	0.1515	6.6009	100.25	98.61	33.074	0.13517	SK
500	350	0.1443	6.9325	101.48	91.27	33.184	0.13066	SK
510	350	0.138	7.2441	102.62	85.395	33.353	0.12728	SK
520	350	0.1326	7.5392	103.67	80.6	33.565	0.12476	SK
530	350	0.1279	7.8203	104.65	76.624	33.809	0.12291	SK
540	350	0.1236	8.0893	105.58	73.282	34.077	0.12159	SK
550	350	0.1198	8.3479	106.46	70.442	34.365	0.1207	SK
560	350	0.1163	8.5974	107.29	68.005	34.667	0.12014	SK
570	350	0.1131	8.8389	108.09	65.898	34.98	0.11987	SK
580	350	0.1102	9.0732	108.86	64.062	35.303	0.11982	SK
590	350	0.1075	9.3012	109.59	62.453	35.633	0.11996	SK
600	350	0.105	9.5234	110.3	61.035	35.969	0.12025	SK