

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİR TEKSTİL FABRİKASI ATIKSUYUNUN
SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONUyla ARITIMI**

Çevre Mühendisi Dilek GÜMÜŞ

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programı'nda
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mesut AKGÜN

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1.GİRİŞ	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	3
2.1 Dünya Tekstil Sektörü İçinde Türkiye'nin Durumu.....	3
2.2 Tekstil Endüstrisi Prosesleri	3
2.2.1 Yıkama	4
2.2.2. Haşılama	5
2.2.3. Haşıl Sökme.....	5
2.2.4. Ağartma	5
2.2.5. Merserizasyon.....	6
2.2.6. Boyama	6
2.2.7. Apreleme	6
3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE ATIKSU OLUŞUMU ve ATIKSU KARAKTERİZASYONU	7
3.1 Tekstil Endüstrisinde Alt kategorizasyon Yaklaşımı	7
3.2 Tekstil Endüstrisinde Su Kullanımı ve Atıksu Oluşturan Prosesler.....	8
3.3 Tekstil Endüstrisi atıksularının Karakteristik Özellikleri ve kirletici parametreler	10
3.3.1 Tekstil Endüstrisi atıksularında renk ve boyar maddeler	14
3.3.1.1 Bazık Boyar Maddeler	15
3.3.1.2 Dispers (Palanil) Boyarmaddeler	15
3.3.1.3 Reaktif Boyarmaddeler.....	15
3.3.1.4 Direkt Boyarmaddeler	15
3.3.1.5 Asit Boyarmaddeler.....	16
3.3.1.6 Vat (Küpe) Boyarmaddeler	16
3.3.1.7 Mordan Boyarmaddeler.....	16
3.3.1.8 Sülfür Boyarmaddeler.....	16
3.3.2 Boyamada Kullanılan Kimyasalların Çevre Açısından Önemi	16
3.3.3 Deşarj Standartları.....	17
3.3.3.1 Alıcı Ortam Deşarj Standartları	17
3.3.3.2 Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarj	17

4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITILMA YÖNTEMLERİ.....	22
4.1 Konvansiyonel Arıtma Yöntemleri	22
4.1.1 Ön Arıtma	22
4.1.1.1 Tekstil Atıksularının Ayrılması ve Dengelenmesi	22
4.1.1.2 Nötralizasyon.....	22
4.1.2 Fiziksel Yöntemler	22
4.1.2.1 Izgaralar	22
4.1.2.2 Membran Filtrasyonu	23
4.1.2.3 Adsorpsiyon	23
4.1.2.4 Çöktürme	23
4.1.3 Biyolojik Arıtma.....	24
4.1.3.1 Aerobik Aktif Çamur Sistemi.....	24
4.1.3.2 Anaerobik Arıtım.....	25
4.1.4 Kimyasal Yöntemler.....	25
4.1.4.1 Kimyasal Koagülasyon-Flokülasyon.....	25
4.2. İleri Oksidasyon Prosesleri	25
4.2.1. Fenton Oksidasyonu	27
4.2.2 Foto Fenton Oksidasyonu.....	27
4.2.3. Klor ve Hipoklorit ile Oksidasyon	28
4.2.4 Ozonlama.....	28
4.3 Elektrokoagülasyon	29
5. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR ve UYGULAMA ALANLARI.....	31
5.1. Süperkritik Akışkanlar.....	31
5.1.1. Süperkritik Akışkanların Bazı Uygulama Alanları	34
5.2. Süperkritik Su ve Süperkritik Su Ortamında Oksidasyon	37
5.2.1 Süperkritik Su ile Yapılan Bazı Çalışmalar.....	42
6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	46
6.1 Hammaddenin Kimyasal Analizi	46
6.1.1 KOİ Tayini.....	46
6.1.2 TOC Tayini.....	46
6.1.3 pH Ölçümü	47
6.2 Deneysel Düzenek ve Deneysel Yapılışı	48
6.3 Deneysel Çalışma için Gerekli Hesaplamalar	50
6.3.1 Reaktörde Kalma Süresi	50
6.3.2 TOC Dönüşümü.....	50
6.3.3 Oksijen Fazlalığı.....	51
6.3.4 Reaksiyon Koşullarında Başlangıç Konsantrasyonu	51
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	53
7.1. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	53
7.1.1 Oksidasyon Kaynağı Olarak Kullanılan H ₂ O ₂ 'nin Arıtım Verimine Etkisi.....	54
7.1.2 Reaksiyon Sıcaklığının Arıtım Verimine Etkisi	56
7.1.3 Reaktörde Kalma Zamanının Arıtım Verimine Etkisi	58
7.1.4 Boya Derişiminin Arıtım Verimine Etkisi.....	59

7.1.5 Basıncın Arıtma Verimine Etkisi	61
7.2 Deneysel Verilerin Önerilen Kinetik Model ile Karşılaştırılması.....	62
7.2.1 Dönüşümler Üzerinden Kinetik İnceleme	62
7.2.2 Atıksuyun Piroliz Kinetik Modeli	65
8. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR	68
İNTERNET KAYNAKLARI	71
EK 1.....	72
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGE LİSTESİ

E_a	Aktivasyon enerjisi
P	Basınç
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu
X	Dönüşüm oranı
V_c	Kritik Molar Hacim
T_c	Kritik Sıcaklık
P_c	Kritik Basınç
ω	Merkezsizlik faktörü
k_0	Ön üstel faktör
t	Reaksiyon süresi
α, b, c	Reaksiyon mertebeleri
T	Sıcaklık
ϵ	Statik dielektrik sabiti

KISALTMA LİSTESİ

AKM	Askıda Katı Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
Cl	Klor
ÇKM	Çözünmüş Katı Madde
DNP	2,4-Dinitrofenol
EC	Elektrokoagülasyon
ECD	Electro Chemical Detector
EPA	Çevre Koruma Örgütü (Environmental Protection Agency)
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LCD	Sıvı Kristal Ekranlar
NDIR	Non-Dispersive Infrared Adsorption Detector
SCF	Süperkritik Akışkan (Supercritical Fluid)
SCW	Süperkritik Su (Supercritical Water)
SCWO	Süperkritik Su Oksidasyonu (Supercritical Water Oxidation)
SKKY	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TKM	Toplam Katı Madde
TOC	Toplam Organik Karbon (Total Organic Carbon)
TÇM	Toplam Çözünmüş Madde
TAM	Toplam Azot Miktarı
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Dünyadaki tekstil ihracatında Türkiye'nin payı	4
Şekil 2.2 Türkiye toplam ihracatındaki tekstil ve konfeksiyon ihracat oranı	4
Şekil 5.1 Saf bir maddenin faz diyagramı	32
Şekil 5.2 Süperkritik faza geçerken bir akışkanın görünümü	34
Şekil 5.3 İnorganik tuzların 25 MPa'da süperkritik suda çözünürlüğü	38
Şekil 5.4 280 Bar'da su yoğunluğunun sıcaklık ile değişimi	39
Şekil 5.5 280 Bar'da dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi.....	39
Şekil 5.6 Suyun farklı koşullarda dielektrik sabiti değerleri	40
Şekil 5.7 250 Bar basınç altında suyun özellikleri	40
Şekil 5.8 SCWO prosesinin şematik gösterimi	45
Şekil 6.1 SCWO Deney düzeneği	49
Şekil 6.2 SCWO Deneysel düzeneğinin fotoğrafı	49
Şekil 7.1 Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sıvı çıkışlar ile ham atıksu renginin kıyaslanması	53
Şekil 7.2 İki ayrı sıcaklık değerinde ve değişen H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında TOC değerleri	54
Şekil 7.3 İki ayrı sıcaklık değerinde ve değişen H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında TOC Dönüşüm Oranları	55
Şekil 7.4 H ₂ O ₂ kullanılmadığında, sıcaklığa bağlı TOC değerleri	55
Şekil 7.5 H ₂ O ₂ kullanılmadığında, sıcaklığa bağlı TOC dönüşüm oranları	56
Şekil 7.6 Sıcaklık değişimleri ile elde edilen TOC değerleri	57
Şekil 7.7 Sıcaklık değişimleri ile elde edilen TOC dönüşüm oranları	57
Şekil 7.8 Farklı reaksiyon sürelerinde TOC değerleri	58
Şekil 7.9 Farklı reaksiyon sürelerinde TOC dönüşüm oranları	59
Şekil 7.10 Atıksuyun 1:5, 2:5, 3:5 ve 4:5 oranlarında seyreltilmesi ile elde edilen TOC değerleri	60
Şekil 7.11 Atıksuyun 1:5, 2:5, 3:5 ve 4:5 oranlarında seyreltilmesi ile elde edilen TOC dönüşüm oranları	60
Şekil 7.12 Atıksuyun değişen basınç koşullarındaki TOC değerleri.....	61
Şekil 7.13 Atıksuyun değişen basınç koşullarındaki TOC dönüşüm oranları.....	62
Şekil 7.14 Deneysel ve modellenen TOC dönüşümlerinin karşılaştırılması	65
Şekil 7.15 Piroлиз Deneysel ve modellenen TOC dönüşümlerinin karşılaştırılması	66

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Tekstil endüstrisi hammaddeleri ve su kullanımı.....	9
Çizelge 3.2 Tekstil endüstrisindeki alt kategorilere göre atıksu oluşturan işlemler.....	9
Çizelge 3.3 Tekstilde kullanılan elyaflardaki safsızlıklar	10
Çizelge 3.4 Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan kimyasallar	11
Çizelge 3.5 Tekstil endüstrisinde uygulanan proseslerde kullanılan kimyasallar ve atıksu özellikleri.....	12
Çizelge 3.6 Türkiye'ye ilişkin tekstil endüstrisi atıksu karakterizasyonu.....	12
Çizelge 3.7 Tekstil endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu	13
Çizelge 3.8 Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların karakteristik özellikleri	19
Çizelge 3.9 Boyama atıksularının karakteri	20
Çizelge 3.10 Tekstil sanayii (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri).....	20
Çizelge 3.11 Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları	21
Çizelge 4.1 Tekstil endüstrisi atıksularını arıtma teknolojilerinin değerlendirilmesi	29
Çizelge 5.1 Çeşitli süperkritik çözücülerin kritik özellikleri.....	33
Çizelge 5.2 Akışkanların yoğunluk ve taşınım özellikleri aralığı	33
Çizelge 5.3 Süperkritik akışkanların bazı uygulama alanları	36
Çizelge 5.4 Bazı klorlu organik bileşiklerin süperkritik su oksidasyonu ile parçalanma verimleri	41
Çizelge 6.1 ERSUR Tekstil fabrikasından temin edilen boyama atıksuyu içeriği.....	47

ÖNSÖZ

Bu çalışmada ve yüksek lisans eğitimimin her aşamasında, karşılaştığım her soruna çözüm getiren ve destek veren değerli hocam Doç.Dr.Mesut Akgün'e, bilgisini ve arkadaşlığını sonuna kadar paylaşan çalışma arkadaşım Onur Ö. Söğüt'e, çalışmamıza maddi imkan sağlayarak inanan ve destekleyen TÜBİTAK'a, yüksek lisans eğitimimi tamamlamama imkan sunan PERA Danışmanlık ve Tic. A.Ş Genel Müdür'ü Gökhan Berker'e ve her konuda bana güvenen, sevgilerini ve iyi temennilerini her zaman üzerimde hissettiğim aileme, özellikle anneme sonsuz teşekkürler.

ÖZET

Tekstil atıksuları, kullanılan boyar madde türüne bağlı olarak çözünmüş formda birçok organik kirletici içermektedir. Tekstilde kullanılan boyar maddelerin kimyasal yapılarının kompleks ve sentetik orijinli olmalarından dolayı tekstil endüstrisi atık sularının arıtma işlemleri zor ve pahalı olmaktadır. Tekstil atıksularında kullanılan boyaların özellikleri dolayısıyla özellikle biyolojik ayrışmaya karşı dirençli organik maddelerden (düşük BOİ₅/KOİ oranı) ileri gelen organik kirlilik ve renk başlıca arıtılması zor olan kirletici parametrelerdir. Klasik arıtma yöntemlerinin tekstil atıksularının arıtımı için yetersiz kalmasından dolayı yeni teknolojiler geliştirilmekte ve uygulanmaktadır.

Süperkritik su oksidasyonu (SCWO) atıksuların içerdiği organikleri zararlı yan ürünler oluşturmadan parçalayabilen bir prosestir. Bu nedenle SCWO prosesi, tehlikeli atıkların bertarafında tercih edilen bir tekniktir. Süperkritik su oksidasyonu, bir oksidant madde kullanılarak suyun kritik özellikleri olan 647.3 K üzerindeki sıcaklık ve 22.12 MPa'ın üzerindeki basınç değerlerinde gerçekleştirilir. Bu koşullarda suyun düşük yoğunluk, dielektrik sabiti ve iyon ürünü değerlerinden dolayı su polar olmayan çözücü gibi davranır.

Bu çalışmada, bir tekstil boyama atıksuyunun, süperkritik su ortamında kısa sürede ve tamamen arıtılması gerçekleştirilmiştir. Oksidant olarak hidrojen peroksit'in kullanıldığı, farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 1467 mg/L olan ve toplam organik karbon (TOC) içeriği 748.5 mg/L olan tekstil boyama atıksuyunun, 7 ile 24 s arasındaki reaksiyon sürelerinde, toplam organik karbon temelinde % 100'e varan arıtma verimi ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak, oksidasyon reaksiyonunun kinetik modeli oluşturulmuştur.

Anahtar Kelime: Süperkritik su, tekstil boyama atıksuyu, oksidasyon, reaksiyon kinetiği.

ABSTRACT

Textile waste waters contain many organic pollutants which are in form dissolved in water as to kind of dye used. Since dyes used in textile industry have very complex chemical structure and are synthetic, treatment of textile waste waters are difficult and expensive. Organic pollution and color are main pollutants that treatment process is difficult because of properties of dyes used in textile waste water, especially organic materials with resistance to biological dissolution (low BOI_5/KOI ratio). Since conventional treatment methods are insufficient for purifying dyehouse wastewaters, new treatment technologies are developed and applied for its treatment.

The supercritical water oxidation (SCWO) process, decomposes organic compounds in wastewater without harmful by-products, seems to be an alternative technique to dispose of dangerous wastes. Supercritical water oxidation is performed using an oxidant above the temperature of 374.8°C and the pressure of 22.12 MPa which are the critical temperature and pressure of water. Water has unique properties that the low values of density, dielectric constant and ionic product induce a non-polar solvent behaviour of water, when temperature and pressure are above the critical values for water.

In this work, a textile dyeing wastewater was treated completely at low residence times. In different reaction conditions, the treatment of the textile dyeing wastewater which has the chemical oxygen demand (COD) of 1467 mg/L and total organic carbon (TOC) of 748.5 mg/L was carried out with treatment efficiency up to 99.79 % at the reaction times between 9 and 19 s by using hydrogen peroxide as the oxygen source. Using experimental data obtained, a kinetic model of the oxidation reaction was developed.

Keywords: Supercritical water, textile dyeing wastewater, oxidation, reaction kinetics.

1. GİRİŞ

Sanayi devrinin başlaması ile beraber elde edilen endüstriyel gelişim ve teknolojik ilerlemeler, ülkelerin gelişmişliğini arttırırken buna paralel olarak çevre kirliliğini önemli boyutlara getirmiştir. Endüstri kuruluşlarının zamanla artan kapasitesi ve ürün çeşitliliği oluşan katı, sıvı, gaz atıkların da miktarını ve çeşitliliğini arttırmış, alternatif arıtma teknolojilerinin araştırılmasını ve ortaya çıkarılmasını zorunlu kılmıştır. Arıtma teknolojileri ile alınacak önlemler gerçekçi olmadıkça ve yasal düzenlemelerle desteklenmedikçe çevre kirliliği, tahmin edildiğinden çok daha ciddi sorunlarla canlı yaşamını tehdit edecektir.

Tehdit oluşturan endüstrilerden biri de tekstil endüstrisidir. Tekstil endüstrisi Türkiye’de en gelişmiş sanayi kollarından birisidir. Buna bağlı olarak yüksek debi ve konsantrasyonlarda kirlilik taşıyan atıksuların arıtma gerekliliğini de beraberinde getirmiştir. Tekstil endüstrisi proses atıksuları, içerdikleri boya maddeleri, geniş pH aralığı, boya yardımcı kimyasalları, yüzey aktif maddelerin kompleks yapısından dolayı genellikle toksik yapıda olup biyolojik olarak ayrışması çok zordur ve konvansiyonel arıtma yöntemleri ile giderilememektedirler. Ayrıca oluşan yüksek hacimde atıksuların; askıda katı madde, renk, değişken pH ve sıcaklık, yüksek konsantrasyonda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), asidite ve alkalinite bileşenlerini içermesi de arıtılabilirliğini zorlaştırmaktadır. Konvansiyonel yöntemlerin tekstil atıksuyu renk giderimi için yetersiz kalmasından dolayı, yeni teknoloji arayışına gidilmiştir. Son yıllarda organik bileşikler CO_2 , H_2O ya da inorganik tuzlara kadar parçalayan ya da biyolojik olarak giderilebilecek ürünlere dönüştüren ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. Bu ileri oksidasyon prosesleri Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}), $UV/H_2O_2/Fe^{+2}$, O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , UV/TiO_2 şeklinde sıralanabilir. En çok bilinen ve en etkili ileri oksidasyon prosesleri ozonlama, ozon-UV ya da ozon- H_2O_2 kombinasyonu, Fenton, Foto-Fenton prosesi, TiO_2 -foto katalizi gibi ileri oksidasyon prosesleri olup her birinin ayrı ayrı avantaj ve dezavantajları vardır. İleri oksidasyon prosesleri, yeterli miktarda serbest radikaller oluşturan (başlıca HO_2 ve OH) su ve atıksu arıtımında da uygulanan etkin yöntemlerdir (Birgül ve Akal, 2007). Süperkritik su oksidasyonu (SCWO), süperkritik koşullarda ($374^\circ C$ ve 22.12 MPa ve üzeri) bir oksitleyici madde kullanarak, organik kirleticilerin CO_2 ve suya parçalanması; kirleticiler metaloksidler halinde uzaklaştırılmasına dayanmaktadır (Söğüt vd., 2007). Bu yöntem ile kirleticiler maddeler saniyeler mertebesinde bir süre içinde giderilebilmektedir.

Termodinamik olarak kritik sıcaklığından (T_c) ve kritik basıncından (P_c) büyük veya eşit sıcaklık ve basınca sahip olan maddeler “Süperkritik Akışkan” olarak tanımlanır (Clifford, 1999). Süperkritik koşullarda artan difüzyon hızı, değişen yoğunluk, viskozite, ısı kapasitesi, çözücü özellikleri, tepkime hızı yüksekliği gibi etkenlerden ötürü tekstil atıksuları içerisindeki kompleks organik kirleticiler, atıksu içerisinde kolaylıkla çözünerek oksijen ile tepkimeye girer, oksitlenir ve tamamıyla CO_2 , H_2O ve inorganik tuzlara son derece yüksek verimlerde parçalanır. Bu nedenle Tekstil Endüstrisi atıksuları için Süperkritik Su Oksidasyonu Yöntemi oldukça verimli ve çözüm getirici bir yöntemdir.

Bu çalışmada Yalova’da faaliyet gösteren Ersur Tekstil Anonim Şirketi’nden temin edilmiş olan tekstil boyama atıksuyunun, süperkritik su oksidasyonu (SCWO) yöntemi ile arıtılma çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışma esnasında sıcaklık, oksidant yüzdesi (Hidrojen peroksit), basınç, reaktörde kalma süresi, boya derişimi gibi parametrelerin, arıtma verimine olan etkisi incelenmiş ve reaksiyonun kinetik modeli oluşturulmuştur. SCWO yöntemiyle çok kısa reaksiyon sürelerinde (5-25 s) Toplam Organik Karbon (TOC) temelinde % 100’e varan arıtma verimleri elde edilmiştir.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

Tekstil endüstrisi, özellikle yeni endüstrileşmekte olan ülkelerin ihracata dayalı büyümede gösterdikleri başarının ana kaynağıdır. Gelişmiş ülkelerin bir çoğunun sanayileşme yolunda kat ettikleri yol irdelendiğinde, bugün geline noktanın başlangıcının tekstil ve hazır giyim/konfeksiyon ürünleri sektöründe elde edilmiş olan başarılar olduğu görülmektedir. Tekstil endüstrisi, diğer gelişmekte olan ülkelerde olduğu gibi Türkiye’de de gerek üretim ve istihdama katkısı ve gerekse ihracat yoluyla ekonomiye döviz kazandırması nedeniyle ekonominin lokomotif sektörü olma özelliğini sürdürmektedir.

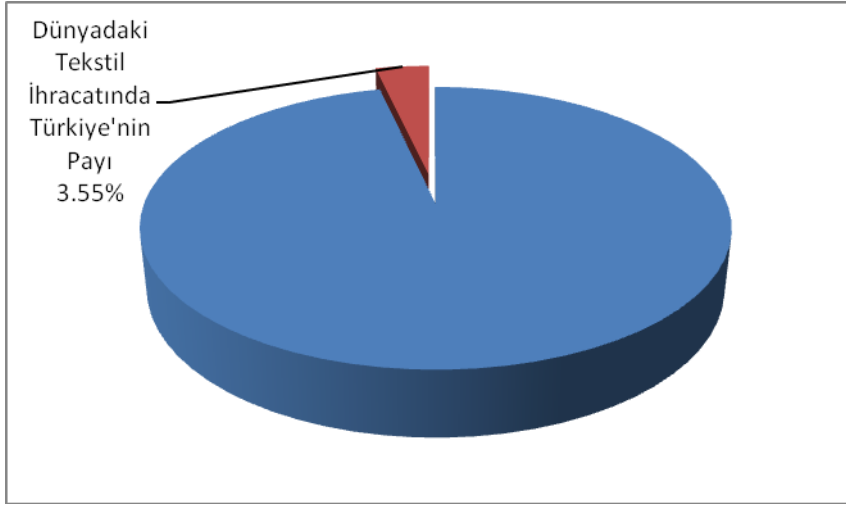
Tekstil endüstrisinin ekonomiye katkısı dikkate alındığında, rekabetçiliğinin artırılması ve sürdürülmesi Türkiye açısından hayati önem taşımaktadır. Türkiye tekstil endüstrisinin üstünlükleri; yüksek üretim kapasitesi, hammaddenin bolluğu, endüstrideki deneyim ve bilgi birikimi, kaliteli üretim, uygun maliyet, esnek üretim ve ürün çeşitliliği gibi faktörlerden kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrisi birçok gelişmekte olan ülkede olduğu gibi Türkiye’de de ekonominin ana kaynağı konumundadır [1].

2.1 Dünya Tekstil Sektörü İçinde Türkiye’nin Durumu

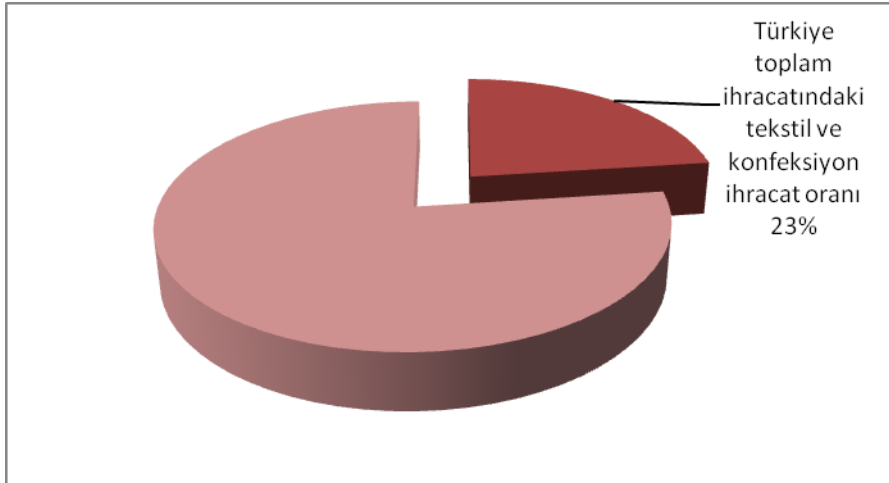
Dünyadaki tekstil ihracatı 2006 yılında 214 milyar ABD doları iken, Türkiye’de bu rakam 7.6 milyar ABD dolarıdır. Yani dünya tekstil sektörü içindeki Türkiye payı, şekil 2.1’de de görüldüğü gibi %3.55’dir. Ayrıca tekstil ve konfeksiyon ihracatı 1996 yılında 8.7 milyar ABD doları iken 2006 yılına kadar 19.6 milyar dolara ulaşarak, bu yıllar arasında iki katın üzerinde artış göstermiştir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi tekstil ve konfeksiyon ihracatı, Türkiye Toplam ihracatının yaklaşık %23’ünü oluşturmaktadır [2].

2.2. Tekstil Endüstrisi Prosesleri

Tekstil endüstrisi; doğal ve sentetik elyafları kullanarak eğirme, örme, dokuma, tekstil ürünleri son işlemleri ve dikim gibi prosesler sonucunda kumaş ve diğer tekstil ürünlerini üreten tesisleri kapsamaktadır. Bu endüstri dalı, birbirinden çok farklı üretim kademelerinden oluşmaktadır (Koyuncu, 2001). Bu üretim kademelerini aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.



Şekil 2.1 Dünyadaki tekstil ihracatında Türkiye'nin payı [2]



Şekil 2.2 Türkiye toplam ihracatındaki tekstil ve konfeksiyon ihracat oranı [2]

2.2.1 Yıkama

Yıkama işlemi; boyama sırasında boyar maddenin kumaşa geçmesini geliştirmek, kumaşın ıslanma kabiliyeti arttırmak amacıyla yapılan bir işlemdir [3]. Ayrıca tekstil ürünü içerisindeki yabancı maddeleri gidermek amacıyla yıkama işlemleri birkaç kez tekrarlanır ve yüksek hacimlerde su tüketilir. Bunun sebebi, eğer hammadde yeteri kadar su ile temizlenmezse ürün kalitesinin önemli ölçüde düşebileceği gerçeğidir (Köseoğlu, 2004). Yıkama banyolarında kumaşın kaynama noktasına yakın, kahverengi ve kostik bir çıkış oluşturmak için çoğunlukla yüksek sıcaklıktaki çözeltilerde sodyum hidroksit kullanılır.

Permetrin güveye karşı kullanılan maddelerden birisidir. Çürüme, güve ve neme karşı olan maddeler suda kirlilik yaratır ve biyoakümülyasyona sebep olur. Biyosit olarak adlandırılabilcek olan bu maddeler atıksu biyolojik arıtma tesislerinde kolaylıkla giderilemez [3].

2.2.2. Haşılama

Haşılama işlemleri, çeşitli mekanik işlemlerden geçen liflerin dayanıklılığını arttırmak için uygulanan bir işlemdir(Köseoğlu, 2004). İnce kumaşların dokunması esnasında kullanılan ince iplikler, dokuma sırasında gerilime maruz kalır ve kopar. Bu tür durumlarda, nişasta ve dekstrin gibi maddeler kullanılarak kumaş geçici olarak sağlamlaştırılır. Bu işleme haşılama denir (Kırdar, 1995).

Haşıl maddeleri çoğunlukla doğal nişastalar, modifiye selülozlar ve sentetiklerdir. Atıksulardaki biyolojik oksijen ihtiyacını artıran en büyük etkenler arasına haşıl maddeleri girmektedir (Kestioğlu, 1992).

2.2.3. Haşıl Sökme

Dokumanın ardından, kumaştan haşılların giderilmesidir. Haşıl sökme prosesinin özelliği, kullanılan haşıla bağı olarak değişir [3]. Boyama ve apreleme işlemleri için haşılama operasyonundan gelen haşıl maddelerinin giderilmesi gerekir. Aksi halde haşıl maddeleri boyanın elyafa nüfus etmesini engeller veya boyanın rengini değiştirir. Bu işlem, tekstil atıksularında toplam kirlilik yükünün yaklaşık %50'sini oluşturur. Boyama ve apreleme için temiz kumaş hazırlamak amacıyla sodyum hidroksit, klor, silikatlar, sodyum bisülfid ve deterjanlar, nişastanın hidrolizi için asitler ve enzimler kullanılır (Kırdar, 1995; EPA, 1997, 2000).

2.2.4. Ağartma

Kumaş yapısında bulunan doğal boyarmaddelerin giderilmesi ve kumaşın temizlenmesi için yapılan bir işlemdir. Ağartma için kullanılan kimyasallar, güçlü oksitleyici maddelerdir. Bunlardan en çok kullanılanı hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit'dir [3].

Tekstil atıksularında toplam BOİ'nin yaklaşık %5'i ağartma prosesinden gelmektedir (EPA, 1997). Atıksuda çözülmüş katı maddeler, anorganik katı maddeler (sodyum silikat, sodyum hidroksit ve sodyum fosfat) ve bazı organik maddeler (deterjanlar) bulunur (Köseoğlu, 2004).

2.2.5. Merserizasyon

Bu işlemin esası, kumaşı ve elyafı kuvvetli bir bazik çözeltiyle ıslatmaktır (Üner, 2002). Merserizasyon işleminin asıl amacı ise selüloz bazlı elyaf, pamuk, viskon gibi malzemelere parlaklık kazandırmaktır. Merserizasyon işleminden sonra elyaf, doğal pamuklu elyaftan %20 daha kuvvetli bir hal alır ve boyamada afinitesi artar. Daha sonra düşük sıcaklıklarda (15°C) sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır. Bu uygulama, daha çok dokumanın boyanabilmesi ve absorblama karakterini düzeltebilmek içindir. Merserizasyon işleminden çıkan atıksuların alkalinitesi yüksektir (Kırdar, 1995; EPA, 1997, 2000).

2.2.6. Boyama

Bu proses, kumaş veya ipliğe gerekli renklerin verilmesi için yerine getirilir. Boyama genellikle sıcak boya çözeltilerinde uygulanır. Boyamayı izleyen proseslerde daima bazı boyar maddeler boya eriyiğinde kalacak ve bunlar çıkış suyunda yer alacaktır [3].

Boyama işlemi birçok yolla ve yeni boyalar, yardımcı kimyasallar eklenerek yapılır. Kirlilik yükünün %20 - %40'ını oluşturmasına karşılık yüksek derecede renklilik ve çok miktarda atık oluşturur (Kırdar, 1995; EPA, 1997, 2000).

2.2.7. Apreleme

Kumaşa su geçirmezlik, ateşe dayanıklılık, buruşmazlık, metal kaplama, saydamlık, çekmezlik vb. özellikleri kazandırmak için yapılan bir işlemdir (Üner, 2002). Kullanılan maddeler; nişasta (kola) ve dekstrin kolası, doğal ve sentetik balmumu, sentetik reçineler, amonyum ve çinkoklorit, yumuşatıcı maddeler ve çeşitli özel kimyasallar içerir. Bu kimyasalların kullanımı ile aşınma kalitesi düzelir, su geçirmeme, yanmama ve küflenmeme gibi özellikler sağlanır (Kırdar, 1995; EPA, 1997, 2000).

3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE ATIKSU OLUŞUMU ve ATIKSU KARAKTERİZASYONU

3.1 Tekstil Endüstrisinde Alt kategorizasyon Yaklaşımı

Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 31.12.2004 tarihinde resmi gazetede yayınlamış olduğu Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne (SKKY, 2004) göre, tekstil endüstrisi atıksuları alt kategorilere ayrılmıştır. Atıksuların özellikleri belirlendiğinde, her alt kategori için uygun arıtma teknolojisi tanımlanabilmekte ve bu tanımdan hareketle atıksu deşarj kalite kriterleri geliştirilebilmektedir.

Tekstil endüstrisinde alt kategorizasyon, aynı ürünü farklı üretim prosesleri ile üreten işletmelerin atıksuyundaki farklılıkları ifade eder (Tünay vd., 1996). Alt kategorizasyon yapılırken sadece atıksu karakterizasyon benzerliği gruplama için yeterli olmamaktadır. Gruplama sırasında pek çok faktör göz önüne alınmaktadır. Bu karakterizasyon, üretim işlemlerine, hammaddelere, ürünlere, su kullanımına ve atıksu karakteristiklerindeki benzerliklere dayanılarak yapılmaktadır (Şeremet, 2003). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre tekstil endüstrisi, aşağıda sıralanan 7 alt kategoriye ayrılmaktadır (SKKY, 2004). Bu tez çalışmasında kullanılan ve akrilik kumaş boyama banyosundan alınmış olan atıksu numunesi, sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri alt kategorisine girmektedir.

1. Açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye
2. Dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri
3. Pamuklu tekstil ve benzerleri
4. Yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri
5. Örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri
6. Halı terbiyesi ve benzerleri
7. Sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri

EPA (Environmental Protection Agency) tarafından oluşturulmuş olan tekstil endüstrisi alt kategorileri ise aşağıda verilmiştir. Bu kategorizasyonda, tekstil endüstrisinde kullanılan hammaddeler, son ürünler, su kullanımı ve atıksu özelliklerinin benzerlikleri göz önüne alınmıştır (Dikmen, 1998).

- I. Yapağı Yıkama Alt Kategorisi
- II. Yünlü Kumaş Son İşlemleri
- III. Az Su Kullanılan İşlemler
- IV. Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri

- V. Örgü Kumaş Son İşlemleri
- VI. Halı Üretimi Son İşlemleri
- VII. Stok ve Elyaf, Boyama ve Son İşlemleri

Alt kategorizasyon tanımlamasında çok geniş aralıklar verilmesinden ötürü tam bir karakter ayırımı sağlanamamaktadır. Bu nedenle kullanılan bu alt kategorizasyon, uygulama açısından kısıtlı kullanıma sahiptir. Endüstrideki üretim proseslerine bağlı olarak etkili faktörler yakından incelenip yeni bir alt kategorizasyon yapısı ortaya konmalıdır (Germirli vd., 1999).

3.2 Tekstil Endüstrisinde Su Kullanımı ve Atıksu Oluşturan Prosesler

Tekstil endüstrisinde yapağı ve ipliklerin yıkanması, ağartma, boyama ve son ürünlerin yıkanması gibi işlemlerin başından sonuna kadar yüksek hacimlerde su kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde su kullanımı, flote oranına bağlı olarak belirlenmektedir. Flote oranı, kullanılan birim su hacmi başına işlenen tekstil kütlesi olarak tanımlanmakta ve ton kumaş/m³ su birimiyle ifade edilmektedir. Kullanılan su miktarı, işlenilen elyaflara ve altkategorilere göre farklılık göstermektedir. Hatta aynı elyafın işlendiği ve aynı alt kategoride bulunan işletmelerde dahi su kullanımının farklı olduğu gözlenmektedir. Proseslerde uygulanan yöntemlerin, kullanılan ekipmanların ve kullanılan kimyasalların farklılığına göre su tüketimi de geniş aralıklarda değişmektedir (Üner, 2002).

Tekstil endüstrisinde yüksek hacimlerde kullanılan su miktarı göz önüne alındığında, gerek çevresel gerekse maliyet açısından su kullanımının azaltılmasının önemi açıkça görülmektedir. İşletmede su kullanımının ayrıntılı değerlendirilmesiyle su kullanımı basit olarak azaltılabilir. Bunun için işletmenin başından sonuna kadar nerelerde su akışının gerçekleştiği, hangi proseslerde su kullanıldığı ve ne kadar su kullanıldığının tanımlanması gerekir. Bu aşamadan sonra su kalitesinden taviz vermeksizin akışın azaltılması için fırsatlar tanımlanmalıdır. Bu da, suyun tekrar kullanılmasını olanaklı kılan geri dönüşüm teknolojilerinin kullanılması ile mümkün olacaktır [3].

Çizelge 3.1'de hammaddeler ve gerçekleşen prosese göre su tüketimi görülmektedir. Bu çizelgeye göre en çok su kullanılan ve atıksu oluşturan hammadde ve proses, Pamuk mercerizasyonu, yün yıkama ve pamuk boyama olarak söylenebilir. Bu tez çalışması esnasında kullanılan atıksu bir akrilik boyama atıksuyu olup Çizelge 3.1'de görülen su kullanımı 17-33 L/kg'dır. Tekstil endüstrisindeki atıksu oluşturan işlemler ise Çizelge 3.2'de

gösterildiği gibi alt kategorilere göre düzenlenebilmektedir (EPA, 1978) . Çizelgede görüldüğü gibi hemen her alt kategorideki proseslerde yıkama ve boyama işlemi bulunmaktadır.

Çizelge 3.1 Tekstil endüstrisi hammaddeleri ve su kullanımı (Koyuncu, 2001)

Hammadde	Proses	Su Kullanımı (L/kg)
Pamuk	Haşıl sökme	3-9
	Yıkama	26-43
	Ağartma	3-124
	Merserizasyon	232-308
	Boyama	8-300
Yün	Yıkama	46-100
	Boyama	16-22
	Yıkama	334-835
	Nötralizasyon	104-131
	Ağartma	3-22
Naylon	Yıkama	50-67
	Boyama	17-33
Akrilik	Yıkama	50-67
	Boyama	17-33
	Son Boyama	67-83
Polyester	Yıkama	25-42
	Boyama	17-33
	Son Boyama	17-33
Viskoz	Yıkama ve Boyama	17-33
	Tuz Banyosu	4-13
Asetat	Yıkama ve Boyama	33-50

Çizelge 3.2 Tekstil endüstrisindeki alt kategorilere göre atıksu oluşturan işlemler (EPA, 1978)

Alt kategoriler	Atıksu oluşturan prosesler
Yapağı yıkama	Yıkama, durulama
Yün son işlemleri	Boyama, ağartma, yıkama, durulama, karbonizleme ve yıkama, dinkleme ve yıkama
Dokunmuş kumaş son işlemleri	Haşıl sökme, pişirme-yıkama, merserizasyon-yıkama, ağartma-yıkama, boyama-yıkama, basma, apre-ikmal
Örgü kumaş son işlemleri	Yıkama, pişirme-ağartma, boyama, basma, apre-ikmal
Açık elyaf ve iplik son işlemleri	Boyama, ağartma, merserizasyon, yıkama
Halı son işlemleri	Boyama veya baskı, kurutma, lateks kaplama
Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi	Yapıştırma
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	Durulama
Az su kullanılan işlemler	Haşılama
Koza işleme ve doğal iplik üretimi	Pişirme, ipek çekimi, ağartma, boyama, yıkama, avivaj

3.3 Tekstil Endüstrisi atıksularının Karakteristik Özellikleri ve kirletici parametreler

Tekstil endüstrisi oldukça farklı üretim proseslerini içerdiğinden, atıksu karakteristikleri de çok farklı olmakta ve geniş sınırlar içerisinde değişmektedir. Atıksulardaki kirleticilerin asıl kaynağı, liflerdeki doğal safsızlıklar ile kullanılan kimyasal maddelerdir (Marangozoğlu, 1994). Çizelge 3.3’de tekstil endüstrisinde kullanılan elyaf çeşidine göre bulunan safsızlıklar gösterilmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuları renk, yüksek sıcaklık, yüksek KOİ, çözülmüş katı madde ve alkaliniteye sahip olmalarıyla bilinirler. Kullanılan proseslerin çeşitliliği, kirletici parametrelerin ve atıksu debisinin değişkenliğine sebep olmaktadır (Sevimli, 2000). Tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasallar ve bu kimyasalların fonksiyonları Çizelge 3.4’de verilmiştir. Görüldüğü gibi, boyanın elyafa geçmesini kolaylaştırmak, pH kontrolü sağlamak, boyanın elyaf üzerinde çökmesini sağlamak, reaksiyona girmeyen boyayı gidermek amaçlı kullanılan kimyasallar ve doğal olarak oluşan (pamuk vaksları vb.) maddeler, bu endüstrinin atıksularında da ortaya çıkmaktadır.

Tekstil endüstrilerinde oluşan atıksu miktar ve kalitesi aşağıdaki özelliklere bağlı olarak değişkenlik gösterir :

1. Tekstil prosesindeki temel işlemler
2. Kullanılan elyafın cinsi
3. Proseslerde kullanılan kimyasal maddeler
4. Tesis içi kontrollerin uygulanma derecesi (Göknil vd., 1984)

Çizelge 3.3 Tekstilde Kullanılan Elyaflardaki Safsızlıklar (Marangozoğlu, 1994)

Elyaf	Durumu	Temel komponent	Elyaftaki % Ağırlık	Kullanılan Kimyasal
Pamuk	Doğal	Yağlar, vakslar	10	NaOH, Na ₂ CO ₃ , ağartma maddeleri
Ham yün	Doğal	Yağ ve inorganik madde	10	Na ₂ CO ₃ , sabun, deterjan
Diğer yün	Doğal, çekim	Yağ	10	Na ₂ CO ₃ , sabun
İnsan yapımı Elyaf	Üretim	Yağlayıcılar, antistatik ajan	2	Na ₂ CO ₃ , deterjan
Viskoz pet	Dokuma	Nişasta, yağ ve modifiye nişasta	5	Enzimler, asit
Diğer insan yapımı	Dokuma	Jelatin PVA	5	Deterjanlar

Tekstil endüstrisinde elyafa fikse olmayan boyalar, inorganik ve organik kimyasallar, boyama prosesinden kaynaklanan renk ve yüksek çözünmüş katı madde, yüksek KOİ'ye neden olmaktadır. Bu endüstri atıksuları için kesin ortalama değerler vermek doğru bir yaklaşım olmayacaktır. Bazı parametreler açısından tekstil endüstrisi atıksuları, evsel atıksuya oranla daha düşük kirlilik taşımaktadır. Örnek olarak amonyum azotu ve organik azot, baskı işlemi yapmayan tekstil endüstrilerinde oldukça düşük seviyelerdedir. Organik madde açısından kirlilik yükü bazen evsel atıksu ile aynı olabilmekteyken zaman zaman çok yüksek seviyelere de ulaşabilmektedir. İletkenlik, sodyum tuzları (sülfat, klorür, anyonik yüzey aktif maddeler) nedeniyle oldukça yüksektir (Sözen, 1991). Bu tez çalışmasında kullanılan atıksuyun dahil olduğu alt kategoriyi (sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri) diğerlerinden ayıran bir özellik, boyama işleminde kullanılan metalik boya türlerinin suda toksite yaratmasıdır. Bu toksite önemli ölçüde olduğu zaman, biyolojik arıtımı da olumsuz yönde etkileyebilir veya durdurabilir. Bu nedenle kimyasal bir ön arıtma gerekli olacaktır (Göknil vd., 1984). Çizelge 3.5'de görüldüğü gibi tekstil endüstrisi proseslerinin hepsinde çeşitli kimyasallar kullanılmakta ve kullanılan bu kimyasalların çeşitliliğine göre atıksu karakteristiği değişmektedir.

Çizelge 3.4 Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan kimyasallar (Buckley, 1992)

Tanımlama	Kimyasal Maddeler	Fonksiyonu
Tuzlar	NaCl veya Na ₂ SO ₄	Boyanın elyafa geçmesini sağlamak
Asitler	Asetik asit/Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	NaOH ya da Na ₂ CO ₃	pH kontrolü
Tampon maddeler	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks oluşturucu maddeler	Etildiamin, Tetra asetik asit	Kompleks sertlik, boyanın life uygulanmasını düzenler
Dispergatorler ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik, iyonik olmayan	Boya dispersiyonu, boyanın elyafa uygulanmasını düzenler
Oksitleyici maddeler	Hidrojen peroksit	Boyanın elyaf üzerinde çökmesini ve elyafın ağartılmasını sağlar
İndirgeyici maddeler	Sodyumditiyonit	Sülfür ve Vat boya türlerini çözündürür, boyamadan sonra reaksiyona girmeyen boyaları giderir
Ağır metaller	Cu, Cr, Co	Boyanın elyafa geçmesini artırır
Harman yağlar	-	İplik üretim proseslerinde elyaf verilir
Pamuk vaksları	-	Doğal olarak oluşur
Boyalar	Çeşitli	Elyafı renklendirir
Elyaf	Çeşitli	Kumaş, kırık elyaf

Çizelge 3.6'da Türkiye'ye ilişkin, Çizelge 3.7'de ise EPA'ya ilişkin tekstil endüstrisi atıksu karakterizasyonu verilmiştir. Türkiye'ye ilişkin verilere bakıldığında, yün yıkama alt kategorisi atıksularının diğer alt kategorilere göre oldukça yüksek oranda KOİ, BOİ₅ ve AKM içerdiği görülmektedir. Örgü kumaş ve jean yıkama alt kategorilerinin ise diğerlerine göre daha az kirletici konsantrasyonlarına sahip olduğu ve çevre açısından daha az tehlike oluşturduğu söylenebilir.

Çizelge 3.5 Tekstil endüstrisinde uygulanan proseslerde kullanılan kimyasallar ve atıksu Özellikleri (Şeremet, 2003)

Proses	Kullanılan kimyasallar	Atıksu karakteristikleri
Haşılama	Nişasta, selüloz, polivinil asetat, poliakrilat ve yapıştırıcı	Az atıksu hacmi, yüksek BOİ, KOİ ve TAM
Haşıl sökme	Enzimler, asit ve alkali	Çok yüksek BOİ ve TKM (Haşılamada nişasta kullanılmış ise)
Yıkama	Sıcak kostik, soda, klor, peroksitler, silikat, sodyum bisülfid, deterjanlar	Kirletici yükünün %35 ve çıkış BOİ konsantrasyonunun %3 değeri
Ağartma	NaOCl, H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ , HCl, kostik-soda, sodyum bisülfid	Yüksek TKM, yüksek çözünmüş katılar ve orta dereceli BOİ
Merserizasyon	Konsantre kostik soda ve asit yıkama	Düşük BOİ ve TKM, nötralizasyondan önce oldukça alkali
Boyama	Boyalar ve kullanılan yardımcı kimyasallar	Yüksek renk, TÇM, BOİ, ve pH Düşük TAM, toksikler
Apreleme	Penta klorofenoller, etilklorofosfatlar	Düşük hacimde çeşitli bileşenler ve toksisite

Çizelge 3.6 Türkiye'ye ilişkin tekstil endüstrisi atıksu karakterizasyonu (Şeremet, 2003)

Parametre → Altkategori ↓	Ortalama Konsantrasyon (mg/l)						
	KOİ	BOİ ₅	AKM	Yağ ve Gres	T. Krom	Fenol	Sülfür
Yün Yıkama	9000	3000	4000	3000	-	-	-
Keçeleştirilmiş Kumaş Üretimi	1200	300	200	-	-	-	1.0
Orgu Kumaş Son işlemleri	1000	350	300	53	0.5	0.24	0.2
Stok ve iplik Son işlemleri	1200	500	40	100	5.0	-	2.0
Dokunmuş Kumaş Son işlemleri	1200	650	300	14	0.04	0.04	3.0
Halı Son İşlemleri	2000	700	100	30	0.005	0.001	0.002
Dokusuz Yüzeyle Kumaş işlemleri	3850	1230	80	-	-	-	-
Jean Yıkama işlemi	1000	300	300	-	-	-	-

Çizelge 3.7 Tekstil endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu (EPA, 1996)

Altkategori	Su Kull (lt/kg)	PH	Sıcaklık (°C)	BOİ ₅ (mg/lt)	KOİ (mg/lt)	KOİ/BOİ ₅	AKM	Yağ ve Gres (mg/lt)	Fenol (µg/lt)	Toplam Krom (µg/lt)	Sülfür (µg/lt)	Renk ADMI
Yapağı Yıkama	11.7	8.0	28	2270	7030	3.1	3310	580	YV	YV	YV	YV
Yünlü Kumaş Son işlemleri	283.6	7.0	62	170	590	3.5	60	YV	YV	YV	YV	YV
Az Su Kullanılan işlemler	9.2	10	21	293	692	2.4	185	YV	YV	YV	YV	YV
Dokunmuş Kumaş Son işlemleri Basit Proses	78.4	10	37	270	900	3.3	60	70	50	40	70	800
Kompleks Proses Kompleks Proses+Haşıl sökme	86.7			350	1060	3.0	110	45	55	110	100	YV
	113.4			420	1240	3.0	155	70	145	1100	YV	YV
Örgü Kumaş Son işlemleri Basit Proses Kompleks Proses Çorap işlemleri	135.9	8.0	39	210	870	4.1	55	85	110	80	55	400
	83.4			270	790	2.9	60	50	100	80	150	750
	69.2			320	1370	4.5	80	100	60	80	560	450
Halı Üretimi Son işlemleri	46.7	8.0	20	440	1190	2.7	65	20	130	30	180	490
Stok ve Elyaf Son işlemleri	100.1	11	38	180	680	3.7	40	20	170	100	200	570
Dokusuz Yüzeyle Kumaş Son işlemleri	40	-	-	180	2360	13.1	80	YV	YV	YV	YV	YV
Keçeleştirilmiş Kumaş Üretimi	212.7	-	-	200	550	2.75	120	30	580	YV	YV	YV

YV:Yetersiz veri

3.3.1 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Renk ve Boyar Maddeler

Renk, organik bileşiğin yapısındaki “kromofor grup” adı verilen grupların özelliklerine bağlı olarak, görünür ışığın belli dalga boyundaki kısımlarını yutması ve geri kalan dalga boylarını yansıtması sonucu göz tarafından karakteristik renkte görülmesi şeklinde tanımlanabilir. Organik bir bileşiğin boyar madde olması, molekülde kromofordan başka oksokrom gruplarının (NH_2 , NHR-NR_2 , OH , OCH_3 , SO_3H ve COOH) olmasını gerektirir. Oksokrom, boyarmadde içinde rengi ve boyama özelliklerini etkileyen ve kromofor grubun çevresinde bulunan substitue (ikincil) gruplardır. Oksokromlar, renkli organik bir bileşiğe iki sebeple boyar madde özelliği kazandırır:

- Oksokrom gruplar elektron kaynağı olup ortaklanmamış elektron çift veya çiftleri içerir. Bu elektron çiftleri molekülün hem daha uzun dalga boylarının absorplanmasını (rengin yoğunluğunun artışı) ve hem de az konsantrasyonda daha çok absorpsiyon yapmasını (rengin şiddetinin artışı) sağlar.
- Oksokrom gruplar mordan boyar maddelerin kumaşla birleşmesini sağlar (Sevimli, 2000).

Tekstil Endüstrisi atıksuları uygulanan proseslere göre renk parametresi içerirler. Atık sularındaki renk kaynağı kullanılan boyar maddelerdir. Kullanılan boya maddesi, boyanacak olan kumaşın özelliğine bağlı olarak değişik özellik göstermektedir (Özdemir, 1999). Tam banyo esasına (çektirme yöntemi) göre normal bir boyama işleminde renklendirilmek istenen tekstil mamulü, boyarmadde ve yardımcı maddeleri içeren banyoda uzunca bir süre muamele edilmektedir. Boyama sırasında flottedeki boyarmadde, tekstil mamulü tarafından çekilip alınmakta, fakat belli bir süre sonunda denge meydana gelmektedir. Bu denge oluşuktan sonra boyamaya ne kadar devam edilirse edilsin, flottede kalan boyarmadde miktarı değişmemektedir (Yakartepe, 1986).

Normal bir boyama işlemi sonunda boyanan tekstil mamulü flotteden çıkarıldıktan sonra geriye kalan boya flottesini kanala atılmaktadır. Kanala atılan flotte, boyama sırasında lif tarafından alınmayan boyarmaddeleri ve yardımcı kimyasal maddeleri içermektedir. Bunun yanında, flotte sıcak olarak kanala atıldığından önemli ölçüde ısı enerjisi taşımaktadır. Atılan boyarmaddeler, kimyasal maddeler ve ısı enerjisi, ekonomik yönden bir kayıp sayılmakla beraber atıksudaki kirlilik yükünü de önemli ölçüde arttırmaktadır (Yakartepe, 1986). Kullanılan boya ve elyaf türüne göre, boyama atıksularının bazı karakteristik özellikleri Çizelge 3.8’de görülmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan boyama atıksuyundaki boya türü bazik boyadır.

3.3.1.1 Bazik Boyar Maddeler

Bazik boyar maddeler, organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısmı katyon halinde olduğu için bu boyar maddeler, katyonik boyar madde olarak da bilinirler. Pozitif yük taşıyıcısı olarak N ve S atomu içerirler. Sulu çözeltide, boyar maddenin katyon kısmı ile elyafın anyonik grubu bir araya gelerek elyaf boyar madde tuzunu oluştururlar. Bu boyar maddelerin en belirgin özelliği parlaklığı ve renkleridir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla zayıf asidik ortamda boyama yapılır. Bazik boyalar ile akrilik, modakrilik, modifiye naylon ve polyester gibi sentetik elyaflar boyanmaktadır.

Bazik boyar maddeler su ortamında yüksek düzeyde toksik etki göstermeleriyle oldukça tehlike yaratmaktadır. Ancak uygun şekillerde yapılan boyamada, boyanın %100'e yakın kısmı boyanacak ürüne geçmektedir (Üner, 2002). Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların karakteristik özellikleri, hangi elyaf çeşidine uygulandığı, elyafa fikse oranı ve oluşturduğu kirlilik Çizelge 3.8'de görülmektedir.

3.3.1.2 Dispers (Palanil) Boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler amino ve hidroksil grupları ihtiva eden, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Küçük moleküllü bileşikler olmaları nedeniyle elyaf içine kolay nüfuz ederler. Bu nedenle poliestерlerin boyanmasında en çok dispers boyarmaddeler tercih edilir. Fakat elyafa difüzyonu oldukça yavaş olduğundan, boyama uzun sürede gerçekleşir. Bu nedenle pratik değildir (Demir ve Kanat, 2000; Köseoğlu, 2004).

3.3.1.3 Reaktif Boyarmaddeler

Bu boyarmaddeler elyaf ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ meydana getirdiklerinden, elde edilen boyamanın yıkamaya karşı mukavemeti oldukça yüksektir. Bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek, poliamid boyamada kullanılırlar. Reaktif boyarmaddelerin molekülleri küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları yüksektir. Bu da reaksiyonun hızla tamamlanmasına neden olur (Dikmen, 1998; Demir ve Kanat, 2000).

3.3.1.4 Direkt Boyarmaddeler

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Direkt boyarmaddelerin ucuz olmaları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerden

dolayı tercih edilirler. Selülozik elyafa doğrudan doğruya bağlanabilirler. Van der Waals kuvvetleri, elyaf ile boyarmadde arasındaki bağın meydana gelmesinde rol oynar. Boyarmadde molekülleri elyafın mikroskopla görülemeyecek kadar küçük olan kanallarına difüzlenir (Demir ve Kanat, 2000).

3.3.1.5 Asit Boyarmaddeler

Molekülde bir ya da birden çok sülfonil grubu veya karbonil asit grubu içerirler. Renkli bileşen boyarmadde anyonudur ve anyonik sınıfa girerler. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasına yararlar. Kimyasal yapı bakımından direkt boyarmaddelere benzeyenlerin birçoğu selülozu da gayet iyi boyar (Dikmen, 1998; Demir ve Kanat, 2000).

3.3.1.6 Vat (Küpe) Boyarmaddeler

Moleküllerinde en az iki oksijen atomu içeren renkli bileşiklerdir. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan, çökmeyen, dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın olarak kullanılır. Bu boyarmaddeler karbonik grubu içerir ve suda çözünmezler. Bunlar sadece indirgeme ile suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılırlar. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanmasında kullanılırlar (Köseoğlu, 2004).

3.3.1.7 Mordan Boyarmaddeler

Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel grupları içeren doğal ve sentetik birçok boyarmaddeyi kapsar. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Boyamadan önce mordanlama yapılır ve mordan olarak Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Daha sonra krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir. Mordan boyarmaddeler ipek, naylon, selülozik elyaf ve esas olarak yün boyamada kullanılır (Dikmen, 1998; Köseoğlu, 2004).

3.3.1.8 Sülfür Boyarmaddeler

Sülfür boyalar nitro ve amino grupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyumsülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir. Genellikle koyu mavi, siyah, kahverengi gibi koyu renkleri kullanılır (Dikmen, 1998). Suda çözünmeyen sülfür boyarmaddeler, sodyum sülfür veya sülfidratla kaynatılarak çözülürler. Renk kuvvetleri toz halindeki boyarmaddelere oranla zayıftır. Bu tip boyarmaddelerin elyafa fiksasyonu düşüktür (Köseoğlu, 2004).

3.3.2 Boyamada Kullanılan Kimyasalların Çevre Açısından Önemi

Alıcı ortamda renk parametresinin doğrudan değil dolaylı etkileri meydana gelmektedir. Estetik açıdan istenmeyen bir parametre olmasının yanında, güneş ışığını geçirmemesinden dolayı, fotosentezi yavaşlatıp çözülmüş oksijen değerini düşürmekte ve ekolojik dengenin bozulmasına sebep olmaktadır (Ölmez, 1999).

Çok çeşitli türde ve genelde aromatik halkaya sahip olan tekstil endüstrisi atıksularında kullanılan boyaların bir kısmı, biyolojik olarak az ayrışan atıklardır. Bu kimyasal maddeler toksik özellikte olup çoğu kanserojendir (Vandevivere vd., 1998; Demir ve Kanat, 2000). Boyamada kullanılan kimyasal maddelerin formülleri tam olarak açıklanmayıp genelde ticari kullanım adları ile anılmaktadır. Alıcı ortama deşarj edilen boyalı atıksular özellikle deşarj edilen su kaynağı içme suyu kaynağı veya benzer başka bir amaçla kullanılıyor ise büyük problem oluşturmaktadır (Özdemir, 1999). Çizelge 3.9'da EPA'ya ilişkin boyama atıksuyu karakterizasyonu verilmiştir. Görüldüğü gibi kullanılan elyaf türüne göre atıksu karakterizasyonu büyük ölçüde değişmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan akrilik bazik boyama atıksuyu için EPA verilerine bakılacak olursa pH = 4.5, Renk= 5600 ADMI, BOİ = 210 mg/L, TOC= 255 mg/L, AKM=13 mg/L, ÇKM =1469 mg/L, Cl ise 27 mg/L'dir.

3.3.3 Deşarj Standartları

3.3.3.1 Alıcı Ortam Deşarj Standartları

Alıcı ortam, atıksuların deşarj edildiği veya dolaylı olarak karıştığı göl, akarsu, kıyı ve deniz suları ile yeraltı suları gibi yakın veya uzak çevreyi ifade eder (SKKY, 2004). Endüstriyel atıksular, ihtiva ettikleri kirleticilerden ötürü direk alıcı ortamlara deşarj edilemezler. Bu atıksular, alıcı ortamdaki ekolojik dengeyi bozarak çevresel tehlikelere neden olur ve alıcı ortamlardaki canlılığı yok ederler. Bu nedenle bu kirletici unsurlar, çeşitli arıtma yöntemleri ile arıtılarak Çevre ve Orman Bakanlığı'nın yayınlamış olduğu Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği'ndeki limit değerlere düşürülürler. Çizelge 3.10'da tekstil sektörüne ait alıcı ortam standartları görülmektedir.

3.3.3.2 Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarj

Atıksu altyapı tesisleri, evsel ve/veya endüstriyel atıksuları toplayan kanalizasyon sistemi ile atıksuların arıtıldığı ve arıtılmış atıksuların nihai bertarafının sağlandığı sistem ve tesislerin tamamını ifade eder (SKKY, 2004). Alıcı ortam standartlarını tutturamayan ya da yakın

evresinde, deşari yapacak alıcı ortam bulunmayan işletmeler deşarjlarını, atıksu altyapı tesisleri için öngörülen deşari standartlarına göre yapabilirler.

Çizelge 3.8 Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların karakteristik özellikleri (EPA, 1997)

Boya Sınıfı	Tanımı	Metodu	Uygulandığı Elyaf Tipi	Fiksasyon (%)	Oluşturduğu Kirleticiler
Asit	Suda çözünebilir anyonik bileşikler	Boya banyosu, yuvarlak tekneler, sürekli boyama (halı)	Yün, naylon	80-93	Renk, organik asitler, fikse edilemeyen boya artıkları
Baz	Suda çözünebilir, çok parlak boyalar	Boya banyosu, yuvarlak tekneler	Akrilik, bazı polyesterler	97-98	N/A
Direkt	Suda çözünebilir, anyonik bileşikler; selülozik elyafa direkt uygulanabilir	Boya banyosu, yuvarlak tekneler, sürekli boyama	Pamuk, rayon (suni ipek), diğer selülozikler	70-95	Renk, tuz, fikse edilmeyen boya artıkları, katyonik fiksasyon kimyasalları, yüzey aktif maddeler, köpük kırıcılar, düzgünleştirici, retarder ve apreleme kimyasalları, seyrelticiler
Dispers	Suda çözünemez	Boya banyosu (yüksek ısılarda), sürekli boyama	Polyester, asetat, diğer sentetikler	80-92	Renk, organik asitler, taşıyıcılar, fosfatlar, düzgünleştiriciler, köpük kırıcılar, ağartıcılar, parlaklaştırıcılar, dispersantlar, seyrelticiler
Reaktif	Suda çözünebilir, anyonik bileşiklerdir. En geniş, boya sınıfıdır.	Boya banyosu, yuvarlak tekneler, fular soğuk besleme yöntemi, sürekli boyama	Pamuk, diğer selülozikler, yün	60-90	Renk, tuz, alkalinite, fikse edilmeyen boya artıkları, yüzey aktif maddeler, köpük kırıcılar, seyrelticiler, apreleme kimyasalları
Sülfür	Sülfür ya da sodyum sülfid içeren organik bileşikler	Sürekli boyama	Yün, diğer selülozikler	60-70	Renk, alkalinite, oksidan maddeler, indirgen maddeler, fikse edilemeyen boya artıkları
Vat	En eski boyalar; kimyasal olarak daha kompleks, suda çözünmez	Boya banyosu, bobinde boyama, sürekli boyama	Pamuk, diğer selülozikler	80-95	Renk, alkalinite, oksidan ve indirgen maddeler

Çizelge 3.9 Boyama atıksularının karakteri (EPA, 1996)

Boya Türü	Elyaf Türü	pH	Renk ADMI	BOİ mg/1	TOC mg/1	AKM mg/1	ÇKM mg/1	Cl mg/1
Asit	Poliamid	5.1	4000	240	315	14	2028	14
Asit/krom	Yün	4.0	3200	135	210	9	1086	33
2TMetal Kompleks	Poliamid	6.8	370	570	400	5	3945	0
Bazik	Poliakrilik	4.5	5600	210	255	13	1469	27
Bazik	Polyester	5.0	1300	1470	1120	4	1360	17
Direkt (developed)	Rayon	3.2	2730	12	55	13	918	130
Direkt	Rayon	6.6	12500	15	140	26	2669	61
Reaktif (kesikli)	Pamuk	1L2	3890	0	150	32	12500	9800
Reaktif (sürekli)	Pamuk	9.1	1390	102	230	9	691	57
Azoik	Pamuk	9.3	2415	200	170	387	10900	7630
Sülfür(sürekli)	Pamuk	3.7	450	990	400	34	2000	42
Vat	Pamuk	11.8	1910	294	265	41	3945	190
Dispers (yüksek sıcaklık)	Polyester	10.2	1245	198	360	76	1700	1680
Dispers (oda sıcaklığı)	Polyester	7.8	315	234	300	39	914	33
Dispers	Polyester (halı)	7.1	215	159	240	101	771	101
Dispers	Poliamid (halı)	8.3	100	78	130	14	396	28
Dispers/asit/bazik(sürekli)	Poliamid (halı)	6.5	<50	130	160	49	258	22
Dispers/asit/bazik(kesikli)	Poliamid (halı)	6.7	210	42	130	8	450	10
Dispers/Vat (sürekli)	Pamuk- +Polyester	9.1	365	360	350	9	691	167

Çizelge 3.10 Tekstil sanayii (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri) (SKKY, 2004)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	12	10
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	3	2
pH		6-9	6-9

Çizelge 3.11 Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları (SKKY, 2004)

Parametre	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	4000	600
Sülfat (SO ₄ ²⁻) (mg/L)	1700	1700
Toplam sülfür (S) (mg/L)	2	2
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)	- ^(a)	40
Toplam fosfor (P) (mg/L)	- ^(a)	10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam siyanür (Toplam CN ⁻) (mg/L)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0.2	0.2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Cl ⁻ (Klorür) (mg/L)	10000	-
Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri(MBAS) (mg/L)	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

(a) Bu parametrelere atıksu değerlendirilmesinde bakılmayacaktır

4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITILMA YÖNTEMLERİ

Tekstil endüstrisi atıksularının deşarj limitlerini sağlayacak şekilde arıtılması için genellikle birden fazla temel prosesin uygulanmasına ihtiyaç vardır. Çünkü boyahane atıksuları genel olarak kimyasal yapısı kompleks, sudan ayrılması güç organik kirleticiler içerirler. Farklı özellikteki atıksu akımlarından, yüzücü ve çöktürülebilir katıların ilk etap olarak ayrılmasından sonra ikinci etap olarak oksidasyon ile biyolojik bozunabilir kirleticilerin giderilmesine geçilir.

4.1 Konvansiyonel Arıtma Yöntemleri

4.1.1 Ön Arıtma

4.1.1.1 Tekstil Atıksularının Ayrılması ve Dengelenmesi

Tekstil atıksularındaki özellikle pH, renk ve KOİ konsantrasyonlarındaki değişim dolayısı ile atıksuların, uygulanacak arıtma metoduna göre farklı akımlar ve prosesler olarak ayrılması gerekir. Debi, pH, kirletici yükü, sıcaklık gibi salınımlar, belirli bir debi ve yük esas alınarak boyutlandırılmış arıtma tesisinin verimini düşüreceğinden, atıksuların bir dengeleme havuzunda dengelenmesi gerekmektedir (Şeremet, 2003).

4.1.1.2 Nötralizasyon

Tekstil endüstrisi atıksuları, zayıf asit ile kuvvetli baz arasında karakterize edilebilmektedir. Bu nedenle standartlarda belirtilen pH değerlerini elde edebilmek için nötralizasyon işlemi gerekmektedir. Kimyasal ve biyolojik arıtma sistemleri, belirli bir pH toleransına sahip oldukları için pH salınımı olumsuz etki yapmaktadır. pH ayarlaması yapılmadan arıtma proseslerinden verim alınması mümkün değildir. Tekstil endüstrisinde farklı proseslerden gelen atıksuların karışması ile doğal bir nötralizasyon işlemi gerçekleşebilir (Şeremet, 2003; Üner, 2002)

4.1.2 Fiziksel Yöntemler

4.1.2.1 Izgaralar

Elyaf lar yıkama ekipmanlarının yanlış kullanılmasıyla yıkama kısmından ve diğer kaynaklardan gelebilir. Elyaf lar ayrıştıkça kokulara sebep olduğundan problem oluştururlar. Ayrıca pompalarda ve diğer tasfiye donanımlarında mekanik sorunlara yol açabilirler.

Bu tür maddelerin giderimini sağlayan ızgara veya elekler tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

4.1.2.2 Membran Filtrasyonu

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz uzun zamandır tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Özellikle yün yıkama, ağartma, haşılama, haşıl sökme ve boya banyosu atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Membran sistemleri kullanımı sonucu, bazı boyar maddelerin yeniden kullanılması ve geri kazanılması gibi önemli bir avantajı vardır. Membran sistemleri kullanıldığı zaman ortaya çıkan oldukça önemli bir konu ise membranlarda yoğunlaşan maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Bu sistemin sanayide kullanılması için membran sisteminin ve membranda yoğunlaşan maddelerin arıtımının da beraber sunulması gerekmektedir (Üner, 2002).

4.1.2.3 Adsorpsiyon

Atom, iyon, ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulması olayına adsorpsiyon denmektedir. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler, yapay katılar ise; aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Tekstil atıksularının adsorpsiyon ile arıtımında en yaygın olarak aktif karbon kullanılır. Atıksuyun pH aralığı, sıcaklığı, adsorbantın yüzey alanı verimi etkileyen en önemli parametrelerdir. Aktif karbon asidik, bazik ve dispers boyalar için uygulanabilir. Biyolojik olarak ayrışamayan çözülmüş organik maddelerin giderimi için adsorpsiyon kademesinden yararlanılır. Biyolojik adsorbanlar olarak mısır koçanı, pirinç kabuğu ve tahta gibi sorbentlerin kullanılmasının, asit boyalara göre bazik boya gideriminde daha etkili olduğu gözlenmiştir. Bazik boyalara olan bu çekimin sebebi, adsorbanın negatif yüzeyi ile boyanın pozitif yüklü iyonları arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır (Şeremet, 2003).

4.1.2.4 Çöktürme

Hiçbir kimyasal madde ve mikroorganizma kullanmadan, atıksu içerisindeki kaba kirliliklerin çöktürme havuzlarında bekletilerek dibe çökmesi sonucu gerçekleşen fiziksel bir arıtma yöntemidir. Sudan daha fazla yoğunluğa sahip katı maddelerin durağan koşullarda yer çekimi

etkisi ile çöktürülerek uzaklaştırılması amacı ile kullanılırlar. Çöktürme havuzları, ön çöktürme veya biyolojik ve kimyasal arıtım işlemi ardından son çöktürme amacı ile kullanılabilirler.

4.1.3 Biyolojik Arıtma

Kimyasal koagülasyon ve biyolojik arıtma yöntemleri ön arıtma proseslerini takiben, atıksu içerisindeki toksik maddelerin giderimini sağlayan esas arıtma yöntemleridir. Aktif çamur sistemi, biyolojik arıtma yöntemleri arasında en yaygın olarak kullanılanıdır. Bu arıtma yönteminin yanı sıra damlatmalı filtreler ve döner disklerde tekstil endüstrisi atıksularında yaygınlık kazanmaktadır.

Başlıca organiklerin bir kısmının mineralize edilmesi, bir kısmının ise başka organiklere dönüştürülmesi biyotransformasyon olayıdır. Biyotransformasyon hakkında bazı temel kurallar vardır. Her ne kadar birçok istisna olsa da, bu kurallar bize organik bileşiklerin arıtılması hakkında bilgi verir:

1. Basit karbonhidratlar ve aminoasitler biyolojik olarak çok kolay ayrışırlar.
2. Hidrokarbonların okside edilmesi alkollere, aldehitlere ve asitlere nazaran daha zordur.
3. Ketonların ayrışması, aldehitlerden daha zordur.
4. Eterler, biyolojik olarak zor ayrışırlar.
5. Benzen halkasına nitro grubu (-NO₂) eklenmesi, onun biyolojik ayrışmaya karşı direncini ve zehirliliğini artırır (Samsunlu, 1999).

4.1.3.1 Aerobik Aktif Çamur Sistemi

Bu arıtma yönteminde organik maddelerin parçalanması, oksijen mevcut olması halinde aerobik mikro ve makro mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Organik maddeyi teşkil eden unsurlar, mikroorganizmalar tarafından yeni hücre yapımında ve enerji kaynağı olarak kullanılır ve böylelikle sudan uzaklaştırılmış olur (Muslu, 2001).

Konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde, tekstil atıksuyu evsel atıksu ile karıştırılarak arıtılsa da atıksudaki renk giderme verimi oldukça düşüktür. Son yıllarda, anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin beraber kullanılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Köpüklenme ve aktif çamur sistemlerinde sorun yaratan filamentli (ipliksi) bakterilerden kaynaklanan kabarma olayı bu proseste problem yaratmaktadır.

Bu olayın kompleks yapısı tam olarak anlaşılmasa da yüksek konsantrasyonda nişasta ve yüzey maddeleri buna sebep olabilmektedir (Şeremet, 2003).

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olur. Aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği, ya biyolojik olarak çok zor indirgenemekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda, mikroorganizmalar bu tür bileşikler biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte, boyanın bir kısmını adsorbe ederek renk giderimi sağlayabilmektedir. Boyar maddelerin aerobik biyolojik arıtımını zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Köseoğlu, 2004).

4.1.3.2 Anaerobik Arıtım

Anaerobik atıksu arıtımı, organik maddelerin oksijensiz ortamda metan (CH₄), CO₂ ve amonyak gibi inorganik maddelere dönüştürüldüğü bir işlemdir. Biyolojik olarak ayrışabilen organik maddelerin anaerobik olarak parçalanması farklı bakteri grupları tarafından gerçekleştirilen bir arıtım yöntemidir.

Anaerobik atıksu arıtımı bir kısım avantajları nedeniyle son yıllarda önem kazanmış ve üzerinde çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bilhassa, konsantre sanayi atıksularının arıtımı maksadıyla çok sayıda anaerobik arıtma tesisi kurulmuştur. Ülkemizde ise son yıllarda yurtdışı firmalardan lisans almak suretiyle inşa edilmiş sınırlı sayıda anaerobik tesis mevcuttur [4] .

Boyarmaddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyarmaddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması, aerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir (Köseoğlu, 2004).

4.1.4 Kimyasal Yöntemler

4.1.4.1 Kimyasal Koagülasyon-Flokülasyon

Sulara, CaOH₂, FeCl₃, FeSO₄, Al₂(SO₄)₃ ve CaCl₂ gibi bazı kimyasal maddeler ekleyerek, çökelme özelliği çok iyi olmayan çok ince askıda katı madde veya koloidallerin daha iyi çökebilen parçacıklar haline getirilmesi işlemine koagülasyon-flokülasyon denir.

Bu işlem protein, sabun ve elyaflardan oluşan yüksek konsantrasyondaki akıda katı madde, yağ ve gres, renk, krom ve organik maddeleri gidermek için kullanılır. Koloidal halde bulunan çözünmüş maddelerin sudan ayrılması amaçlanır.

Tekstil endüstrisi atıksuları $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve CaCl_2 gibi koagülant maddelerin ilavesi ile hızlı karıştırma ve yumaklaştırma işlemlerinden sonra çöktürme havuzlarında bekletilir. Böylelikle bu çökemeyen koloidal maddelerin çökeltilerek atıksudan uzaklaştırılması sağlanır (Samsunlu, 1999). Koagülasyon-flokülasyon prosesi ile çöktürülebilecek kolloidlerin çapı 1 mikron ile 1 milimikron arasında değişir. Suyun içindeki askıda maddelerin çoğu koloidal yapıdadır. Bu da bulanıklık ve rengin sebebidir. Koloidal maddeler negatif yük taşırlar. Bu yüzden demir, alüminyum gibi üç değerli metal tuzlar kullanılarak koagüle edilirler. Bu işlem kutupsal çekimle gerçekleşir.

Son zamanlarda boyarmaddelerin yapısının değişmesiyle demir ve alüminyum tuzlarının bu boyarmaddeleri uzaklaştırması zorlaşmıştır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Katyonik boyalar, kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta veya hiç koagüle olmamaktadır. Asit, direkt, vat, mordant ve reaktif boyalar koagüle olmakla birlikte oluşan flokların zayıf yapıda yumaklar oluşturmakta ve flokülant ilave edilmesi bile çökeltme verimini pek arttırmamaktadır. Bu bakımdan yukarıda bahsedilen tipteki boyarmaddelerin koagülasyon-flokülasyon işlemi ile uzaklaştırılmasında pek iyi sonuç alınmamaktadır. Diğer yandan sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olmakta, son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak renk giderimi oldukça yüksektir. Bundan dolayı koagülasyon - flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur (Gür, 2008).

4.2. İleri Oksidasyon Prosesleri

Tekstil endüstrisinde boya atıksularının arıtımında konvansiyonel biyolojik arıtma yöntemleri ile yeterli arıtma verimlerine ulaşılamamakla birlikte fizikokimyasal koagülasyon ve flokülasyon yöntemleri de yetersiz kalmaktadır. Su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacı ile yapılır [5]. Atıksudaki kimyasal türler arasındaki elektron transferi sonucunda redoks reaksiyonları oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda boyarmaddedeki kimyasal bileşikler oksitlenerek diğer yan ürünlere veya biyolojik parçalanabilen maddelere dönüşebilir.

Bunun için en yaygın kullanılan oksidanlar; ozon, klor, klordioksit, hidrojenperoksit, potasyum permanganat olarak sıralanabilir.

4.2.1. Fenton Oksidasyonu

İleri oksidasyon metotları arasında fenton oksidasyonunun işletimi kolay, sistemi basit ve geniş sıcaklık aralıklarında uygulanabilirliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Fenton oksidasyon prosesi Fe^{+2} ve H_2O_2 karışımı varlığında gerçekleştirilen bir seri oksidasyon ve pıhtılaştırma-yumaklaştırma uygulamasıdır. Oksidasyon uygulamalarında en güçlü oksidanlardan biri olan hidroksil radikali bu proseste üretilip kullanılmaktadır (Hanay ve Hasar, 2007). Bu prosesin aşamaları genelde su şekilde ifade edilmektedir;

- a. Asit ilavesiyle pH değerini yaklaşık 3'e ayarlamak,
- b. Fe(II) tuzu ilave etmek,
- c. H_2O_2 eklemek,
- d. Reaksiyona tabi tutmak ve katıları ayırdıktan sonra kireç sütü veya kostik soda ile nötralize etmek.

Fenton prosesleri ile tam bir renk giderimi sağlanarak, ardından gerçekleştirilen aktif çamur sistemi ile de KOİ değerleri düşürülebilir. Biyolojik arıtmayı takiben aktif karbon adsorpsiyonu ve fenton proseslerinin kullanılması, çözünmüş organik karbon ve KOİ giderimini oldukça iyi sağlamaktadır. Fakat fenton prosesleri sonucunda fenton çamuru oluşmaktadır. Fenton proseslerinde yatırım ve işletme maliyeti düşük, kimyasal madde tüketimi çok yüksektir (Şeremet, 2003).

4.2.2 Foto Fenton Oksidasyonu

İleri oksidasyon sistemlerinde farklı yöntemler uygulansa da temelde hepsi hidroksil radikali ($\cdot OH$) oluşumuna dayanmaktadır. İleri Oksidasyon Yöntemlerinde UV-VIS ışığı ve foto-fenton prosesleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler ile yüksek organik kirlilik giderme verimi elde edilmesine rağmen kullanılan kimyasal madde miktarı (H_2O_2 gibi) ve enerji gereksinimi (UV ışığı eldesi için) oldukça yüksektir. Bu nedenle UV ışığı üretiminde doğal bir kaynak olan, güneş ışığı kullanılmaya başlanmıştır. Güneş ışığı oksidasyonu, Türkiye gibi gelişmekte olan ve uzun bir yaz dönemine sahip ülkeler için oldukça ekonomik ve yüksek verim elde edilebilen bir yöntemdir (Baycan ve Akten, 2007).

UV ışınları, H_2O_2 ve TiO_2 heterojen katalizörlerin birlikte kullanımı ile boya çözeltilerinde renk giderimi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. UV/ H_2O_2 prosesi çok yavaş, maliyetli ve tam ölçekli uygulamalarda UV/ TiO_2 prosesine göre daha az etkilidir. UV teknolojisinin en etkin kullanımı, ozondan sonra son arıtım olarak kullanılmasıdır. UV/ H_2O_2 prosesi için yatırım ve işletme maliyetleri ile kimyasal madde tüketimi çok yüksek olmamakla birlikte, enerji tüketimi çok yüksektir (Şeremet, 2003).

4.2.3. Klor ve Hipoklorit ile Oksidasyon

Klor gazı ve sodyum hipoklorit bileşiklerinin oksidasyon potansiyelleri yüksektir. Genellikle dezenfeksiyon amacıyla kullanılsalar da tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi amacıyla da çalışmalar olmuştur. Hipoklorit ve klor gazı suda iyonlaşarak hipoklorit iyonunu oluştururlar. Hipoklorik asit aktif oksitleyicidir ve pH azaldıkça oluşumu artar. Hipoklorit, boyar maddelerin kromofor veya kromojen gruplarıyla reaksiyona girerek zarar vermekte ve renk ve renk giderimi sağlanmaktadır.

Klor gazı veya hipoklorit ile yüksek $KOİ$ ve renk giderimi elde etmek mümkündür. Ancak tam olarak ayrışamayan ve ara ürünlere dönüşen bazı bileşiklerin, hipokloritle klorlu organik bileşikler meydana getirmesi mümkündür. Bu organik bileşikler zor ayrışabilen ve kanserojen bileşiklerdir (Sevimli, 2000).

4.2.4 Ozonlama

Oksijenin üç atomlu allotropu olan ozon, güçlü bir oksitleyici olup organik maddelerle güçlü bir şekilde reaksiyona girer. Ozonlama prosesinin atıksulardaki uygulama alanları; $KOİ$, $BOİ$ giderimi, renk giderimi, koku giderimi, uçucu organik maddelerin oksitlenmesi, organik ve inorganik maddelerin giderilmesi (siyanür, deterjan, fenoller, ağır metal iyonları vb.), bulanıklığın giderilmesi şeklinde sıralanabilir.

Ozon, su ve atıksu arıtımında kullanılan diğer oksidanlara oranla çok kuvvetli bir oksidandır. Kısa reaksiyon süresinden dolayı, temas tankı hacmi küçüktür. Ozonla oksidasyonda, klorlama sonucu oluşan klorlu hidrokarbonlar ve klorofenoller gibi toksik ve zararlı ara ürünler oluşmaz. Bu avantajların yanı sıra, direk reaksiyonlarında seçici olduğu için bazı organiklerin giderilmesi için çok uzun süreler ve konsantrasyonlara ihtiyaç olması, diğer bazı oksidasyon proseslerine göre daha pahalı bir proses oluşu, ozonatör ve temas tanklarının ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması gibi dezavantajları da mevcuttur (Sevimli, 2000).

4.3 Elektrokoagülasyon

Elektrokimyasal tepkimeler, anotta ve katottaki elektron transferiyle oluşan redoks reaksiyonlarıdır. Boya atıksuları gibi elektrolit ortamına koparılan iyonik bileşikler anot veya katotta indirgeme veya yükseltgenme reaksiyonlarına sebep olabilir.

Çizelge 4.1 Tekstil endüstrisi atıksularını arıtma teknolojilerinin değerlendirilmesi
(Vandevivere vd., 1998)

Proses	Aşama	Mevcut kullanım	Performans	Sınırlamalar
Fenton oksidasyonu	Ön arıtma	Güney Afrika'da bir çok tam ölçekli uygulamaları mevcut	Tamamen renk giderimi, düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti	Asidik pH Çamur oluşumu
Elektroliz	Ön arıtma	Pilot ölçekli	Tamamen renk giderimi, ucuz	Köpüklenme, elektrodun kullanım ömrü
Flotasyon	Ön arıtma	Laboratuvar ölçekli	%90' dan fazla renk giderimi, %40 KOİ giderimi, ucuz	-
Membran prosesler(MF, UF, NF, RO)Biyolojik arıtma	Temel veya ileri arıtma	Güney Afrika'da yaygın kullanım	Yüksek performans, su, tuz ve enerji geri kazanımı	Konsante akımının uzaklaştırılması
Aktif çamur	Temel arıtma	Yaygın kullanım	KOİ ve azot giderimi	Yüksek inert KOİ, azot ve renk
Kesikli anaerobik ve aerobik	Temel arıtma	Kullanımı artmakta	Daha iyi KOİ, renk ve toksik madde giderimi	Yüksek inert KOİ, renk
Fixed bed	Temel arıtma	Çin'de tam ölçekli uygulamaları mevcut	Daha iyi KOİ ve renk giderimi	-
Koagülasyon/flokülasyon	Ön, temel ve ileri arıtma	Yaygın kullanım	Tamamen renk giderimi, su geri kazanımı	Her zaman etkili değil, çamur problemi mevcut
Ozonlama	İleri arıtma	Tam ölçekli uygulamaları mevcut	Tamamen renk giderimi, su geri kazanımı	Pahalı, aldehit oluşumu
Adsorbsiyon(karbon, kil,)	Ön ve ileri arıtma	Laboratuvar ve tam ölçekli uygulamaları mevcut(malzemeye bağlı olarak)	Yeni malzemeler etkili ve ucuz	Rejenerasyon maliyeti
Foto kataliz	İleri arıtma	Pilot ölçekli	Hemen hemen tamamen renk giderimi	Sadece son arıtma için kullanım

Elektrokoagülasyon (EC) prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi, koagülasyon, adsorbsiyon, çöktürme ve flotasyon giderme mekanizmalarının biri veya birkaçına dayanmaktadır. Alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözünmeye uğraması ve hidrolizi ile metal hidroksitleri oluşmaktadır. Birçok avantajından dolayı elektrokoagülasyon prosesi, farklı endüstriyel atıksuların arıtılmasında etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Pek çok çalışma tekstil atıksularının arıtımında KOİ, türbidite ve çözünmüş katı maddelerin EC prosesi ile etkili bir şekilde giderildiğini göstermektedir (Eyvaz vd., 2006). Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle art arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir:

1. Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülant türlerin oluşumu
2. Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
3. Destablize edilmiş fazlarda flokların toplanması

Elektrokoagülasyonun mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de elektrokoagülasyon prosesi üzerine etki etmektedir (Gür, 2008). Çizelge 4.1’de tekstil endüstrisi atıksularına uygulanan arıtma yöntemlerinin değerlendirilmesi ve bu proseslerin kullanımını sınırlayıcı unsurlar yer almaktadır.

5. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR ve UYGULAMA ALANLARI

5.1. Süperkritik Akışkanlar

1821 yılında Fransız mühendisi ve fizikçisi Baron Charles Cagniard De La Tour, belli bir sıcaklığın üzerinde bir maddenin ne gaz ne de sıvı fazda olduğunu, ancak akışkan bir fazda bulunduğunu görmüştür. Top güllerinin, çeşitli sıcaklıklardaki suyla dolu sızdırmaz kaplarda ilerlerken çıkardıkları seslerdeki süreksizlikleri dinlerken, belirli sıcaklıkta bu ses süreksizliğinin kaybolduğunu gözlemlemiştir. Bu ses süreksizliğine yol açan sıvı-gaz faz sınırının ortadan kalktığı sıcaklıkları kaydetmiştir. Böylelikle kritik sıcaklık kavramı ortaya çıkmıştır (Söğüt vd., 2007).

Süperkritik akışkanlar sıcaklık ve basınçları, kritik noktaları üzerinde olan gaz ve sıvılardır (kritik sıcaklık T_c , kritik basınç P_c). Kritik nokta, bir maddenin sıvı ve buharının denge halinde bulunabildiği en yüksek sıcaklık ve basınç değerlerini ifade eder. Kritik noktanın üzerindeki sıcaklık ve basınçta bulunan madde, süperkritik akışkan olarak adlandırılır. Kritik sıcaklığın üzerinde sıvı veya gaz olmayan üniform tek bir faz mevcuttur. Kritik sıcaklığın altında ise yoğunlaşma ile sıvı faz ya da buharlaşma ile gaz faz mevcuttur. Kritik noktada akışkanın sıkıştırılabilirliği sonsuza gider (Erkonak, 2007).

Fiziksel kimya, termodinamik, kimya ve yoğunlaşmış madde fiziğinde kritik nokta; bir maddenin sıvı halinin artık var olmadığı koşulları belirten nokta olarak tanımlanır [6]. Şekil 5.1.'de bir faz diyagramı üzerinde kritik nokta gösterilmiştir. Isınmakta olan bir sıvının, basınca bağlı olarak buharının yoğunluğu artarken, kendisinin yoğunluğu ısıl genleşmeye bağlı olarak düşmeye başlar. Sıvının ve buharının yoğunluk değerleri birbirine yaklaşmaya başlar ve kritik noktada iki yoğunluk değerinin birbirine eşitlenmesi sonucu, sıvı-gaz fazları arasındaki sınır tabakası yok olur. Aynı zamanda, sıvı ve gaz fazları arasındaki denge kritik noktaya yaklaştıkça buharlaşma ısısı değeri sıfıra yaklaşır; kritik nokta ve ilerisinde sıfır olarak devam eder. Diğer bir deyişle kritik nokta; bir faz dengesi eğrisinde iki fazı ayıran çizginin sona erdiği noktadır (Adams vd., 2004). Şekil 5.1'de görülen kritik nokta üzerinde; yoğunluk ve çözme gücü bakımından sıvı, taşınım özellikleri (difüzyon katsayısı ve viskozite) ve sıkıştırılabilirlik bakımından gaz özellikler gözlenir.



Şekil 5.1 Saf bir maddenin faz diyagramı (Dinçer vd., 2007)

Maddenin kritik molar hacime (V_c) sahip olduğu bu noktadaki sıcaklık kritik sıcaklık (T_c), basınç ise kritik basınçtır (P_c). Kritik molar hacim T_c ve P_c değişkenlerine bağlıdır. T_c ve P_c 'de, sıvının molar hacmi, gazın molar hacmine eşittir. Her maddenin kendine özgü V_c , T_c , P_c değerleri vardır. Bazı maddeler için bu değerler Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Süperkritik akışkanlar, basınç ve sıcaklığın değiştirilmesi ile kimyasal yapılarında bir değişiklik olmayan fakat fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, difüzyon katsayısı, dielektrik sabiti, vb.) gaz ile sıvı arasında değişen akışkanlardır. Yani akışkan bu noktada ne tam bir gaz, ne de tam bir sıvı gibi davranır. Dolayısıyla süperkritik akışkan, sürekli olarak özellikleri ayarlanabilir bir çözücü olarak düşünülebilir. Süperkritik akışkanlarda kütle transferi oldukça hızlıdır ve difüzyon katsayısı sıvı durumdakinin 10 katı kadardır [7]. Süperkritik akışkanların bu özellikleri, özellikle atıksu arıtımında oldukça fayda sağlamaktadır.

Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç teknolojilerinin son yıllardaki gelişimi, süperkritik akışkanların endüstrilerde kullanımının yaygınlaşacağını göstermektedir. Süperkritik akışkanlar yaygın olarak organik atık ayrıştırma, maddelerin ekstraksiyonunda, nükleer reaktörlerde kullanılmaktadır (Yamanaka vd., 2007).

Çizelge 5.1 Çeşitli süperkritik çözücülerin kritik özellikleri [7]

Çözücü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Tc (K)	Pc (MPa)	Yoğunluk (g/cm ³)
Karbon dioksit	44.01	304.1	7.38	0.469
Su	18.02	647.3	22.12	0.348
Metan	16.04	190.4	4.60	0.162
Etan	30.07	305.3	4.87	0.203
Propan	44.09	369.8	4.25	0.217
Etilen	28.05	282.4	5.04	0.215
Propilen	42.08	364.9	4.60	0.232
Metanol	32.04	512.6	8.09	0.272
Etanol	46.07	513.9	6.14	0.276
Aseton	58.08	508.1	4.70	0.278

Süperkritik akışkanların en belirgin ve önemli özellikleri; yüksek sıkıştırılabilirlik, değişken yoğunluk, koşullara bağlı ve yüksek çözücülük, yüksek difüzyon hızıdır. Çizelge 5.2’de sıvı, gaz ve süperkritik akışkan hallerinin yoğunluk, viskozite ve difüzyon hızı özellikleri yer almaktadır. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi süperkritik akışkanlar, yoğunluk olarak sıvı faza yakın, viskozite ve difüzyon hızı özellikleri bakımından gaz faza yakın özellik göstermektedir.

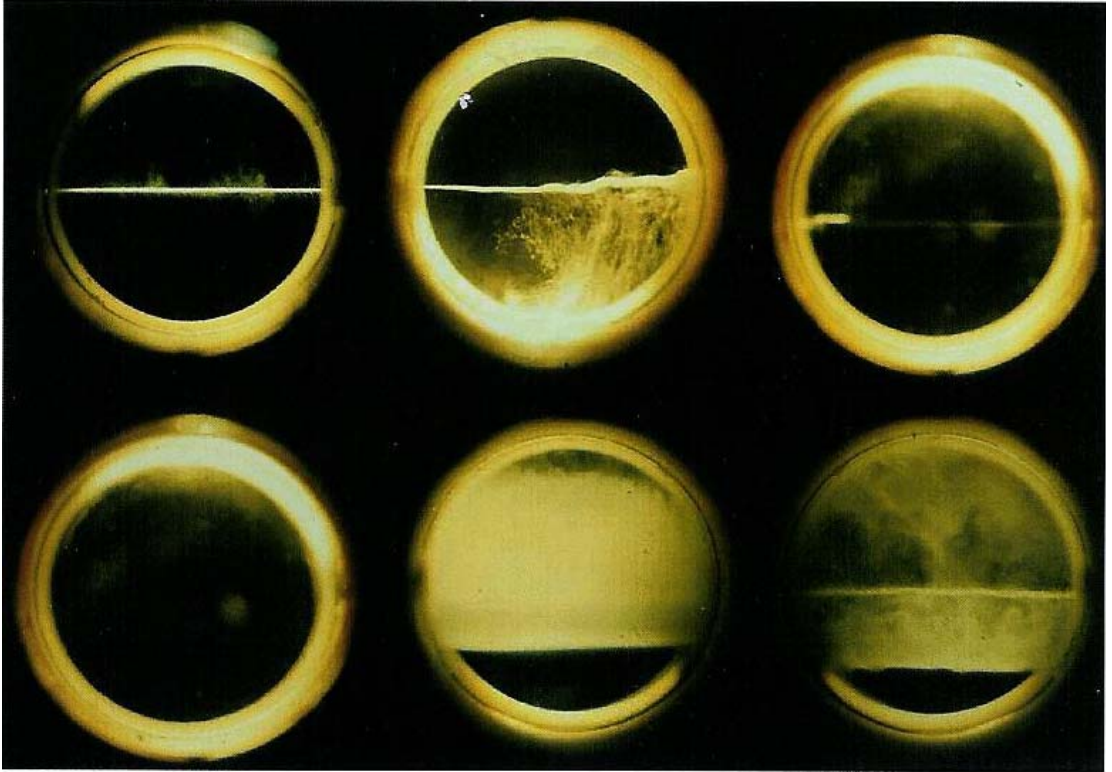
Çizelge 5.2 Akışkanların yoğunluk ve taşınım özellikleri aralığı (Söğüt vd., 2007)

Akışkan Hali	Yoğunluk (kg/m ³)	Viskozite (g/cm.s)	Difüzyon hızı (cm ² /s)
Gaz P=1atm, T=15-30 °C	(0.6–2)x10 ⁻³	(1–3)x10 ⁻⁴	0.1–0.4
SCF 1.P=Pc, T=Tc 2.P=4Pc, T=Tc	0.2-0.5 0.4-0.9	(1–3)x10 ⁻⁴ (3–9)x10 ⁻⁴	0.7x10 ⁻³ 0.2x10 ⁻³
Sıvı P=1atm, T=15-30 °C	0.6-1.6	(0.2–3)x10 ⁻²	(0.2–2)x10 ⁻⁵

Süperkritik akışkanların sıvılardan daha düşük viskozite ve daha yüksek difüzyon hızına sahip olması, yüksek ayırma verimliliğine sahip olduklarını gösterir. Süperkritik akışkanların bu özellikleri, bir katının veya sıvının ekstraksiyonunda kütle aktarım hızını artırıcı bir rol oynar. Normal koşullarda sıvı olarak su moleküllerini ele alacak olursak, güçlü kohezyon

kuvveti nedeniyle oluşan yüksek yüzey gerilimine sahiptir. Bu etki görülebilir bir etkidir. Örneğin az miktardaki su, çözünmez bir yüzey üzerine (örn: polietilen) konduğunda, diğer madde ile beraber düşene dek üzerinde kalacaktır [8]. Süperkritik akışkanların ise yüzey geriliminin sıfır olması, mikrogözenekli yapılar içine kolaylıkla difüze olabilmesini sağlar. Difüzyon katsayısı, süperkritik akışkanlara yönelik süreçlerin modellenmesinde vazgeçilmez bir parametredir (Dinçer vd., 2007) .

Şekil 5.2’de bir sıvının süperkritik faza geçişi ve soğutulmasıyla tekrar normal koşullara dönüşü görülmektedir. Akışkanların görünümünü sırasıyla inceleyecek olursak, kritik noktanın altında belirgin şekilde iki faz vardır. Sıcaklık yükselmesi ile sıvı genişler ve faz ayrımı belirsizleşmeye başlar. Süperkritik faz oluşarak aradaki faz ayrım çizgisi kaybolur. Sistem soğutulmaya başlanır ve tersinir süreç gözlenir. Faz ayrımı tekrar belirir ve aradaki çizgi tekrar oluşur.



Şekil 5.2 Süperkritik faza geçerken bir akışkanın görünümü [9]

5.1.1 Süperkritik Akışkanların Bazı Uygulama Alanları

Süperkritik akışkanların geniş bir kullanım alanı vardır. En yaygın kullanılanları karbondioksit ve sudur. Süperkritik karbondioksit kolay bulunması, ucuz olması, zehirleyici olmaması ve yanıcı olmaması gibi özelliklerinden dolayı süperkritik akışkan olarak en çok

tercih edilen akışkandır. Gıda ve farmakolojik uygulamalarda geleneksel organik çözücülere alternatif olarak düşünülmektedir (Dinçer vd., 2007; Söğüt vd., 2007).

Geleneksel ayırma işlemlerine oranla reaksiyonsuz veya reaksiyonlu ortamdaki birçok uygulamada daha verimli olan özel ayırma işlemleri, günümüz sanayinin vazgeçilmez unsurları olmuştur. Özel ayırma işlemlerinden en önemli ikisi membran süreçleri ve süperkritik akışkan süreçleridir. Bu süreçleri veya uygulamaları özel yapan ve konvansiyonel ayırma işlemlerinden ayıran, kullanılan özel ortamlardır. Süperkritik akışkan uygulamalarında ise kritik koşullarının üzerindeki üstün özellikleri dolayısıyla bu koşullarda bulunan bir akışkan veya karışımı kullanılır. Süperkritik akışkan (SCF) süreçleri, bilimsel ve teknolojik açıdan hızla gelişen bir alan haline gelmiştir. Son yıllarda, Almanya başta olmak üzere USA ve Japonya'da bu konuyla ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde yürütülmektedir. Bazı kullanım alanları; süperkritik akışkan ekstraksiyonu, kuru temizleme, süperkritik akışkan kromatografisi, kimyasal reaksiyonlar, nano ve mikro parçacık oluşturma, süperkritik kurutucu, süperkritik su oksidasyonu, biyodizel üretimi ve soğutma olarak sıralanabilir [10].

Ayrıca çözünürlüğünün ayarlanabilir olmasından dolayı, süperkritik akışkanlar ayırma ve saflaştırma, fraksiyonlama, yağların modifikasyonu, suların arıtılması gibi çok değişik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kömürden kükürt giderilmesi, kağıt hamurunun işlenmesi gibi ek uygulama alanlarının dışında potansiyel uygulama alanları olarak plastiğin geri kazanılması, elyaf üretimi, ilaç empregnasyonu ve endüstriyel plastiklerden köpük elde gösterilebilir (Dinçer vd., 2007). SCF uygulamaları endüstride daha çok geçmişte doğal maddelerin ekstraksiyonu, kahveden kafeinin giderilmesi, bitki tohumlarından yağ ekstraksiyonu, kömür ve petrolden kimyasal maddelerin ekstraksiyonu gibi süreçlere yoğunlaşmıştır (Söğüt vd., 2007). Kimya endüstrisinin insan sağlığı ve çevreye olan etkilerini en aza indirmek için, kimyasal süreçlerde ve son ürünlerdeki tehlikeli maddelerin kullanımını azaltmaya veya yok etmeye yönelik araştırmalar büyük ilgi görmektedir. Özellikle atık sulardan bazı kirleticilerin alınmasına veya parçalanmasına yönelik süperkritik su (scH_2O) ortamında çeşitli araştırmalar da yapılmaktadır. Suyun özellikle dielektrik veya iyonlaşma sabitlerinin sıcaklık ve basınçla çok değişken olması süperkritik suyun uygun bir reaksiyon ortamı oluşturmasına neden olmaktadır. Kısacası, hidrojenleme ve oksitleme işlemleri için en uygun ara ortamlar süperkritik akışkanlardır (Adams vd., 2004). Süperkritik ortamda çeşitli uygulamalar Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Süperkritik akışkanların bazı uygulama alanları (Dinçer vd., 2007)

GIDA	<ul style="list-style-type: none"> • Çay ve kahveden kafeinin giderilmesi • Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması • Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu • Aroma ekstraktlarının hazırlanması • Kolesterolün uzaklaştırılması • Narenciye sularının acılığının giderilmesi • Yağ ve aromaların fraksiyonlanması • Şerbetçi otu ekstraktı eldesi • Tütün hücresi genleşmesi • Reçel sterilizasyonu
ECZACILIK	<ul style="list-style-type: none"> • Doğal ürünlerden aktif bileşenlerin ekstraksiyonu • Biyokimyasal karışımların ayrılması • Tanecik tasarımı, yüksek basınç mikronizasyonu ve püskürtmeli kurutma • Kristalizasyon (kaplama) • Yüksek basınç sterilizasyonu
POLİMER	<ul style="list-style-type: none"> • Polimerizasyon, polimerik köpüklerin üretimi, polimer aşılama • Polimerlerin fraksiyonlanması • Kaplama • Polimer işleme
MALZEME	<ul style="list-style-type: none"> • İmplant malzemelerin tasarımı • Mikro- ve nanotaneceklerin tasarımı • Aerojel eldesi • Otofretaj (yüksek basınç dizel yakıt enjeksiyonu borularının muamelesi) • Su jetiyle kesme/temizleme
KİMYASAL İŞLEMLER	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük buhar basınçlı yağların fraksiyonlanması veya saflaştırılması • Seramik işleme • Aktif karbon rejenerasyonu • Polar ve polar olmayan bileşenlerin ayrılması
ÇEVRE	<ul style="list-style-type: none"> • Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması • Süreç akımlarından toksik malzemelerin uzaklaştırılması • Topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması
HİDROKARBON İŞLEMLERİ	<ul style="list-style-type: none"> • Kömür sıvılaştırma • Kömürden ve bitümden gazlaşabilir maddeler ve yağların ekstraksiyonu • Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması • Kalıntı ekstraksiyonu • Jeolojik oluşumlardan yağ ve gaz kazanımı
YÜZEY İŞLEMLERİ	<ul style="list-style-type: none"> • Tekstil boyama (polietilen elyafları) • Tekstil temizleme ve kuru temizleme
REAKSİYON	<ul style="list-style-type: none"> • Fischer-Tropsch sentezi • Hidrojenasyon (çeşitli sentez reaksiyonları; ilaçlar) • Alkilleme • Oksidasyon (scH₂O oksidasyonu) • Transesterifikasyon (biyodizel) • Biyoreaksiyonlar • Hidroformülasyon
ANALİTİK	<ul style="list-style-type: none"> • Sef Kromatografisi

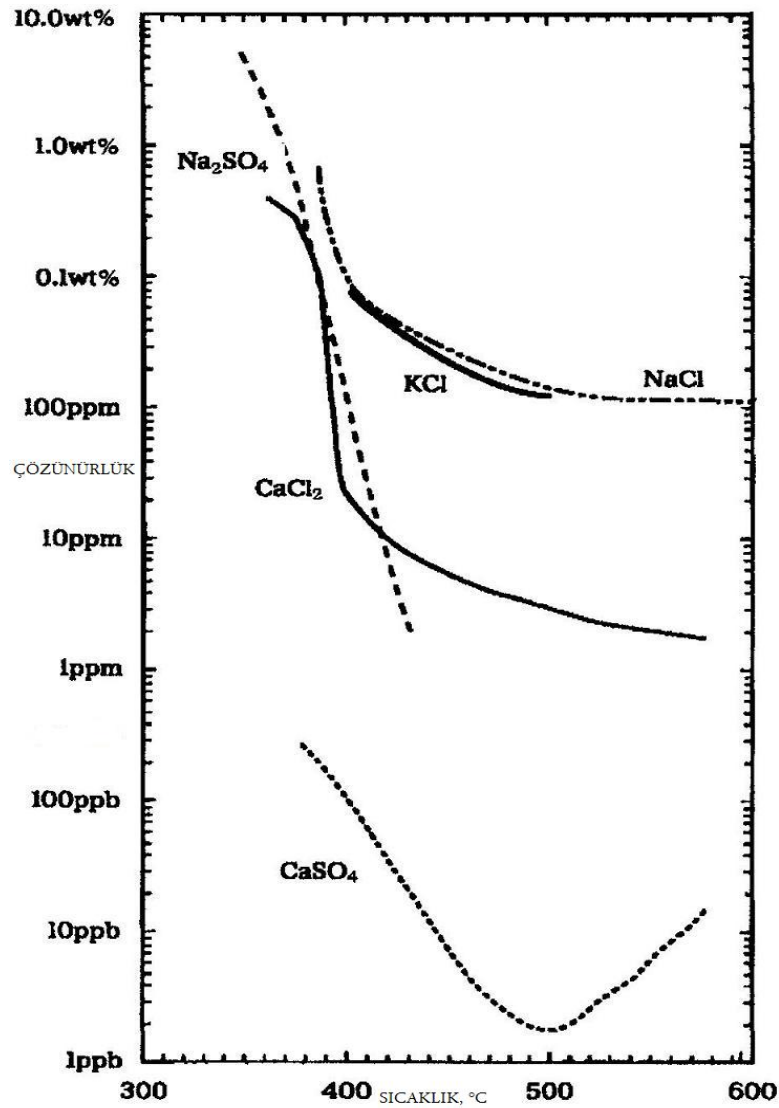
5.2. Süperkritik Su ve Süperkritik Su Ortamında Oksidasyon

En sık olarak kullanılan süperkritik akışkanlar su ve karbondioksittir. Su, 647.3 K sıcaklık ve 22.12 Mpa basınç değerleri üzerinde süperkritik davranış gösterir. Fiziksel özelliklerinin değişmesiyle birlikte süperkritik faza getirilmiş olan atıksu, genellikle polar olmayan organik ve toksik kirleticilerin çözünmesini kolaylaştırarak, moleküler oksijen kaynağı ile oksitlenip parçalanmasını sağlar. Bunun yanı sıra süperkritik suda inorganik tuzların çözünürlüğü çok düşüktür (Clifford, 1999). Örneğin; NaCl 300°C’de ağırlıkça %37 çözünürken, 500°C ve 25 MPa’da suyun düşük dielektrik özelliğinden ötürü 120 ppm civarında çözünmektedir (pratikte çözünmemektedir). Dielektrik özelliği, bir malzemenin üzerinde yük depolayabilme yeteneğini ifade eder [11]. Şekil 5.3’de bazı inorganik tuzların süperkritik suda, 25 MPa basınçta sıcaklığa bağlı olarak çözünürlükleri görülmektedir. Na₂SO₄, CaCl₂, NaCl, KCl, CaSO₄ çözünürlükleri kıyaslandığında 1ppm’den düşük çözünürlüğe sahip olan CaSO₄, bu tuzlar içerisinde en düşük çözünürlüğe sahip olanıdır. Na₂SO₄ ise ağırlıkça %8 çözünürlüğe sahiptir ve bu tuzlar içerisinde en yüksek çözünürlüğe sahip olanıdır. Sıcaklık arttıkça, inorganik bu tuzların çözünürlüklerinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir 25 °C’de benzenin suda çözünürlüğü tamamen basınçtan bağımsız ağırlıkça %0.07 iken, 295 °C’de 20-30 MPa basınç altında çözünürlüğü ağırlıkça % 35’e yükselmektedir. Ayrıca süperkritik su; oksijen, hava, hidrojen gibi gazlarla her oranda karışabilmektedir (Söğüt vd., 2007).

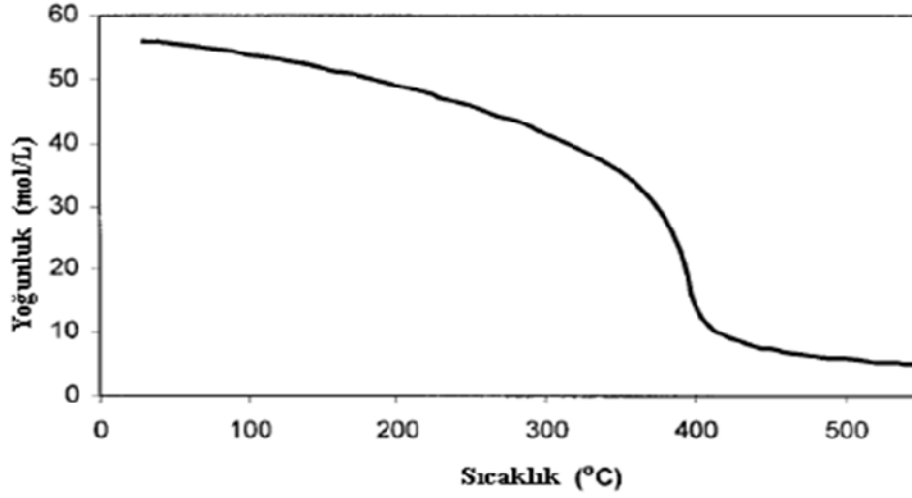
Şekil 5.4’de 280 bar basınçta su yoğunluğunun, sıcaklığa bağlı olarak değişimi görülmektedir. 370 °C’de suyun yoğunluğu 31.4 mol/L iken 410 °C’de suyun yoğunluğu 11 mol/L’ye düşmektedir. Ayrıca 25 °C’deki suyun viskozitesi 8.86×10^{-4} Pa-s iken, 450 °C’deki suyun viskozitesi 2.98×10^{-5} Pa-s dir. Bunun anlamı süperkritik koşullarda yoğunluk ve viskozitenin düşerek, difüzyon hızının artması ve buna bağlı olarak daha iyi karışım ve kütle transferinin sağlanmasıdır (Söğüt vd., 2007). Ayrıca süperkritik koşullarda suyun ısı kapasitesi sonsuza yaklaşır. Bu özellik suya, yüksek kapasitede ısı enerjisi taşıma özelliği kazandırır.

Şekil 5.5’de dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak azalışı görülmektedir. Su moleküllerinin yüzeyinde oluşan hidrojen bağlarından ötürü yüzey gerilimi kavramı ortaya çıkar. Bu olayı hemen her gün gözleriz. Bunun nedeni küçük su damlacıklarının bir arada bulunma ve küçük bilye taneleri gibi şekil alma eğiliminde olmasındandır. Suyun bu polarite olayından dolayı yüzey gerilimi o kadar büyüktür ki sudan 5 kere daha yoğun olduğu halde bir iğne bile su yüzeyinde kalabilir. Pozitif yüklü molekül, su molekülünün oksijen kısmı

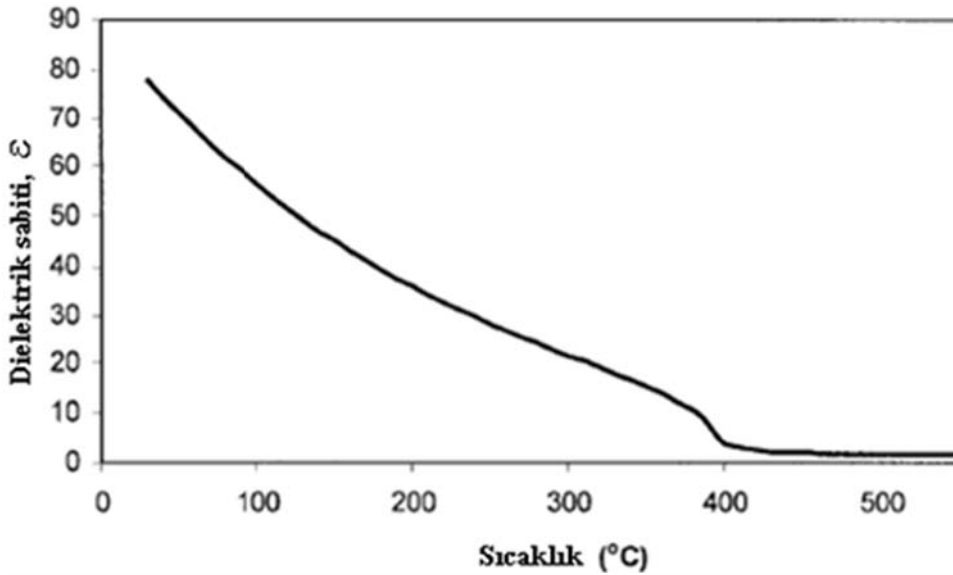
tarafından etkilenir. Molekülün negatif yüklü kısmı ise su molekülünün hidrojen kısmı tarafından etkilenir. Yani iyonik maddeler su içinde küçük parçalara ayrılır. Halbuki non-polar moleküller su içinde kendiliğinden çözünmezler [12]. Bu hidrojen bağlarındaki zayıflamayı ölçmenin en iyi yolu, dielektrik sabitini ölçmektir. Dielektrik sabiti, suda bulunan polar moleküllerin karakteristiğini ifade eder. Normal koşullarda suyun dielektrik sabiti 78-78.5'tir. Bu koşullarda su, polar bileşikler ve inorganik tuzlar için son derece iyi bir çözücüdür. Fakat apolar olan organik kirleticiler için çok zayıf çözücülük özelliğine sahiptir. Şekil 5.5'de de görüldüğü gibi 280 Bar ve 400 °C-500 °C sıcaklıklar arasında suyun dielektrik sabiti neredeyse sıfıra yaklaşmaktadır. Bunun anlamı süperkritik koşullarda, su moleküllerindeki hidrojen bağlarının zayıflaması ile yüzey geriliminin sıfıra yaklaşması ve suyun daha az polar özellik göstererek, apolar organik kirleticileri çözme yeteneğini kazanmasıdır.



Şekil 5.3 İnorganik tuzların 25 MPa'da süperkritik suda çözünürlüğü (Yamanaka, 2007)



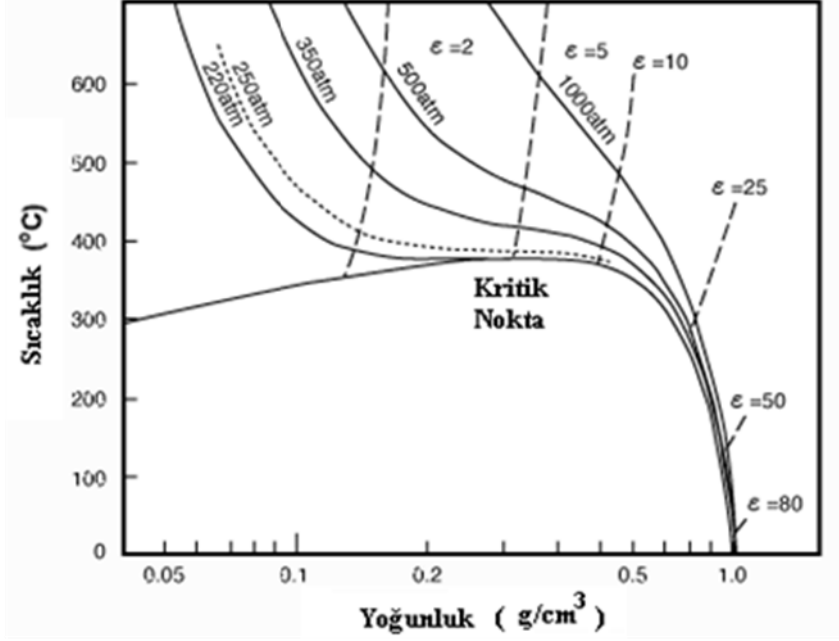
Şekil 5.4 280 Bar'da su yoğunluğunun sıcaklık ile değişimi (Söğüt vd., 2007)



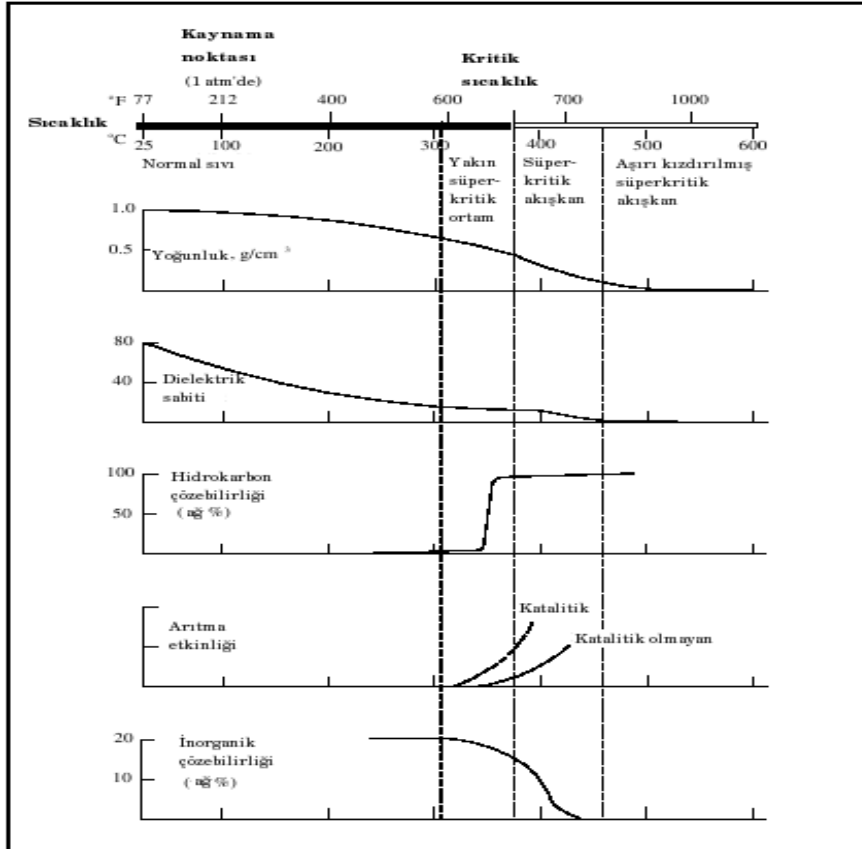
Şekil 5.5 280 Bar'da dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi(Söğüt vd., 2007)

Şekil 5.6'da suyun farklı koşullardaki dielektrik sabiti değerleri görülmektedir. 100°C'de 1000 atm basınç altında dielektrik sabiti (ϵ) 80-50 arasındayken, süperkritik koşullara yaklaştıkça bu değer azaldığı görülmektedir. Şekil 5.7.'de ise normal koşullardan (1 atm basınç, 25°C) 250 bar basınç altında süperkritik koşullara yaklaşırkenki suyun bazı özellikleri görülmektedir. Normal koşullarda su yoğunluğu 1g/cm^3 iken süperkritik aralığa doğru azalırken, aşırı kızdırılmış süperkritik aralıkta sıfırlanmaktadır. Normal koşullarda dielektrik sabiti 80 iken, süperkritik aralığa doğru azalmakta, süperkritik nokta üzerinde ise sıfırlanmaktadır. Normal koşullarda suyun hidrokarbon çözübilirliği %0 iken, süperkritik

aralık ve üzerindeki koşullarda %100'e yaklaşmaktadır. Suyun inorganik tuzları çözebilirliği normal koşullarda %20 civarındayken, süperkritik aralığa yaklaşıldığında aniden düşmekte ve %0 değerini almaktadır (Sögüt vd., 2007).



Şekil 5.6 Suyun farklı koşullarda dielektrik sabiti değerleri (Sögüt vd., 2007)



Şekil 5.7 250 Bar basınç altında suyun özellikleri (Tang, 2004)

Süperkritik su oksidasyonu; atıksulardaki organik kirleticilerin, zararlı yan ürünler oluşturmadan, saniye mertebesindeki reaksiyon sürelerinde giderilmesini amaçlayan bir kapalı sistem arıtma yöntemidir. Süperkritik su ortamı, organik kirleticilerin oksitlenmesi için uygun bir reaksiyon ortamı sağlar. Yüksek sıcaklıklarda çalışılıyor olması reaksiyon hızını artırır. Süperkritik koşullarda su içerisinde çözülmüş olan apolar organik bileşenler, oksijen varlığında, eşit dağılımlı tek bir faz içinde, yoğun moleküler temas haline geçerler. Ara fazda kütle aktarımı için herhangi bir sınır olmadığından organik kirleticiler, hızla oksitlenerek CO₂ ve H₂O gibi son ürünler oluştururlar. Organik yapıda bulunan fosfor, fosfata; kükürt, sülfata; azot içeren bileşikler N₂ ve NO₂'ye dönüşür. Atık suda bulunan inorganik maddelerin süperkritik suda çözünürlükleri az olduğundan dolayı çökerler (Erkonak, 2007).

Günümüzün en büyük problemlerinden biri, biyolojik olarak parçalanması zor organik atıklar ve yapılarındaki tehlikeli bileşenlerdir. Kimyasal oksidasyon prosesleri; ozonlama, ozon-UV ya da ozon-H₂O₂ kombinasyonları, ıslak oksidasyon prosesleri yüksek sıcaklık ve basınçta (200-300°C ve 1.5-1.0 MPa) gerçekleşmesine rağmen atık ayrıştırma verimleri yeterli değildir. Süperkritik su oksidasyonu yöntemi ile yapılan atık ayrıştırma verimlerinin ise %99.99 oranlarında olduğu bilinmektedir. Çizelge 5.4'de bazı klorlu organik bileşiklerin, süperkritik su oksidasyonu ile giderilme verimleri bulunmaktadır (Yamanaka vd., 2007). Bu çizelgeden de görüldüğü gibi organik bileşiklerin parçalanma verimleri oldukça yüksektir.

Çizelge 5.4 Bazı klorlu organik bileşiklerin süperkritik su oksidasyonu ile parçalanma verimleri (Yamanaka vd., 2007)

Bileşen	Parçalanma Yüzdesi
Karbon tetraklorür	>96.53
Kloroform	>98.83
2-Klorofenol	>99.997
2-Klorotoluen	>99.998
DDT (Diklorodifeniltrikloretan)	>99.997
4,4 –Diklorobifenil	99.993
1,2 – Dikloroetan	99.99
PCB (Poliklorobifenil)	>99.995
1,1,2,2-Tetrakloretilen	99.99
1,1,1-Trikloretan	>99.99997
1,1,2- Trikloretan	>99.981

5.2.1 Süperkritik Su ile Yapılan Bazı Çalışmalar

Organik kirleticilerin süperkritik su ortamında, tek kademede, kısa reaksiyon sürelerinde, atmosferik kirlilik yaratmadan ve zararlı ara ürünler oluşturmadan yüksek verimlerle giderilmesi, bu teknolojinin klasik arıtma metotları karşısında kullanımını yaygınlaştıracak unsurlardır.

Söğüt vd. (2007) yaptıkları çalışmada, çok çeşitli organik bileşenler içeren bir tekstil endüstrisi atıksuyunun süperkritik su oksidasyonu yöntemi ile arıtılabilirliğini ortaya koymuşlardır. Çeşitli boya kimyasalları ve katkı maddeleri içeren tekstil boyama atıksuyu, sarmal boru tipi reaktörde sürekli bir sistemde, oksidan olarak hidrojen peroksit kullanılarak, süperkritik koşullarda arıtılmıştır. Atıksuyun toplam organik karbon (TOC) içeriği 1190 mg/lt'dir. Çalışma, 400-600 °C sıcaklık, 8-16 s reaktörde kalma zamanı, %20-%100 boya konsantrasyonu, %0.5- %2 hidrojen peroksit konsantrasyonu aralıklarında ve 25 MPa basınçta ayrı ayrı gerçekleştirilmiş olup, bu parametrelerin atıksu arıtımındaki etkisi gözlenmiştir. Reaktör çıkış numunelerinde yapılan TOC ölçümleri sonucu, giderme verimlerinin %92 - %100 arasında olduğu görülmüştür.

Söğüt ve Akgün (2007) yaptıkları bir diğer çalışmada orijinal atıksu yerine, CI Disperse Orange 25 adlı bir boya ile hazırladıkları boya çözeltisini kullanmışlardır. Reaksiyonlar, 400-600 °C aralığında ve 25 MPa basınçta yapılmış olup oksidan olarak yine hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılmıştır. Besleme çözeltisinin TOC konsantrasyonu 174.8 mmmol/L olup sisteme beslenen peroksit konsantrasyonu 147-735 mmol/L arasında değişen değerlerdedir. 4-12 s reaksiyon süreleri aralığında gerçekleşen reaksiyonlarda TOC giderim verimi %99.96 üzerinde kaydedilmiştir.

Diğer ileri oksidasyon prosesleri, (ıslak hava oksidasyonu, katalitik ıslak hava oksidasyonu) süperkritik nokta altındaki sıcaklık ve basınç değerlerinde ve bir oksidan eşliğinde gerçekleşmektedir. Literatürdeki bilgilere göre bu proseslerin TOC veya KOİ giderim verimleri %50-%90 aralığında değişmekte ve reaksiyon süreleri 30-240 dakika arasında olmaktadır. Reaksiyon süreleri ve giderme verimleri düşünüldüğünde, süperkritik oksidasyon prosesinin, bu proseslere oranla oldukça üstünlük taşıdığı söylenebilir.

Pérez vd. (2004) yaptıkları çalışmada, pilot ölçekli süperkritik su oksidasyonu sisteminde fenol ve 2,4-dinitrofenol (DNP)'nin oksidasyonunu incelenmişler. İşlem, yaklaşık 40 s için 25 MPa basınç, 666–778 K sıcaklık aralığı ve %0–34 oksijen fazlalığı koşullarında, fenol giderim aralığı %94–99.98, TOC giderimi %75–99.77 aralığında değişmiştir. Ağırlıkça %2.1 amonyum sülfatla ağırlıkça %2.4 2,4 DNP içeren ilk çözeltide, fazla oksijen fazlalığında 43 s, 25 MPa, 780 K koşullarında %99.9996 DNP giderimi ve %99.92 TOC giderimi elde edilmiştir.

Erkonak vd. (2008)'de yaptığı çalışmada, özellikle Akdeniz ülkelerinde önemli bir sorun olan zeytin karasuyunun, süperkritik su oksidasyonu yöntemi ile arıtılabilirliğini incelemiştir. Sarmal boru tipi reaktörde, sürekli sistemde gerçekleşen deneylerde, sisteme beslenen filtreden geçirilmiş karasuyun KOİ'si 61000 mg/L'dir. Proseste oksidan olarak hidrojen peroksit'in kullanıldığı, farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde başlangıç KOİ konsantrasyonu 16.97–154.47 mmol/L, başlangıç TOC konsantrasyonu 16.03–145.93 mmol/L, başlangıç O₂ konsantrasyonu 147–588 mmol/L aralığında değişkenlik göstermiştir. 400–600°C sıcaklık aralığında ve 100–300 bar basınç aralığında yapılan deneysel çalışmada, farklı reaksiyon koşullarında sistem basıncının ve sıcaklığının, karasu ve oksitleyici olarak kullanılan H₂O₂ konsantrasyonunun ve reaktörde kalma zamanının, zeytin karasuyunun arıtım verimine olan etkileri incelenmiştir. Farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde 5–30 s aralığındaki reaksiyon sürelerinde, %82.43-%99.96 aralığında KOİ dönüşümleri, %55.39-%100 aralığında TOC dönüşümleri elde edilmiştir. Elde edilen TOC ve KOİ dönüşümleri ham karasuyun sahip olduğu TOC ve KOİ değerleri göz önüne alındığında sistemin başarılı olduğunu ortaya koymaktadır.

Alaton vd. (2002) ise bir heteropoli asidin, (H₄SiW₁₂O₄₀) süperkritik su ortamında gerçekleştirilen nitrobenzen oksidasyonuna kinetik ve mekanistik etkilerini sorgulamışlardır. Reaksiyon, 400–500°C sıcaklık, 3.5-38.5 M H₄SiW₁₂O₄₀ konsantrasyonu aralığında ve sabit basınçta (30.7 MPa) gerçekleşmiştir. Katalitik ve katalitik olmayan nitrobenzen oksidasyonu için Arrhenius sabitleri hesaplanarak reaksiyon kinetikleri, oluşan oksidasyon ürünleri tayin edilerek reaksiyon mekanizmaları incelenmiştir. Katalizörün eklenmesiyle prosesin Arrhenius ilişkisinin önemli derecede değiştiği gözlenmiştir. Seçilen reaksiyon şartlarında, nitrobenzen oksidasyonunun katalizör varlığında gerek reaksiyon kinetiği, gerekse mekanizması, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişmiştir. Ayrıca her iki oksidasyon prosesi için benzer ara ürünlerin elde edilmesine rağmen katalitik proses için daha az oksidasyon ürünlerinin

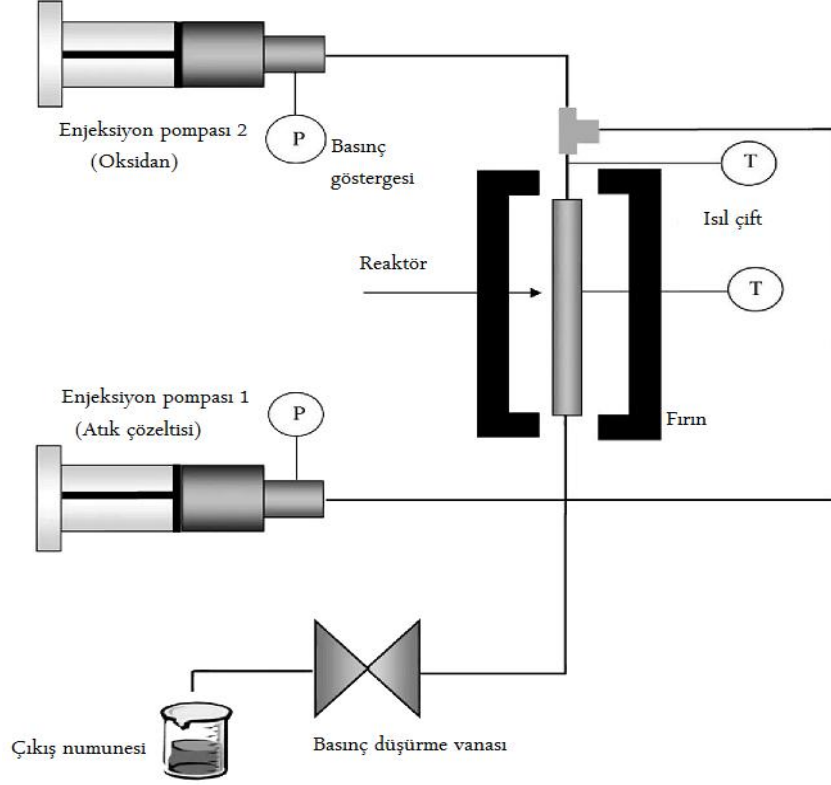
bulunmasından (katalizörlü proses için sadece fenol ve 2-nitrofenol, katalizörsüz proses için fenol beraberinde 2, 3, ve 4-nitrofenol), katalizörün etkisi ile bir prosese dönüştüğü sonucuna varılmıştır.

Serikawa vd. (2002) yaptığı çalışmada, 4800 ml'lik reaksiyon kulesine, uygun yerlere safirden pencereler konularak 25 MPa basınçta süperkritik suda hidrotermal alevlenme incelenmiştir. Reaktörde hacimsel olarak %2'den fazla organik giriş konsantrasyonu ve hava oranı 1.8'den fazla olduğu zaman 2-propanol'ün oksidasyonunda aşağı akışlı hidrotermal alevlenme olduğu görülmüştür. Çalışmada %99.9 TOC giderim verimi elde edilirken, bu reaktör tasarımında ve 1 dk reaksiyon süresinde, dioksinler %99.9 gibi yüksek bir oranda bileşenlerine ayrılmıştır.

Igor ve Plugatyr (2006) yaptıkları çalışmada, diklorobenzen ile hazırlanan çözeltideki diklorobenzenin, süperkritik su oksidasyonu yöntemi ile parçalanmasında, sıcaklığın etkisini ortaya koymak istemişlerdir. Deney düzeneği şekil 5.8'de görülmektedir. Kimyasal atıkların yapısında bulunan ve çevresel açıdan bir tehlike unsuru sayılan diklorobenzen ile hazırlanan çözelti(atık çözeltisi), boru tipi ve sürekli besleme yapılan reaktöre, oksidan olarak kullanılan hidrojen peroksit eşliğinde iki ayrı koldan pompalanmaktadır. Sistem basıncı 450 barda sabitlenmiştir. Çözeltideki diklorobenzen konsantrasyonu 100 ppm'dir. Sistem sıcaklığı ısı çifti ile ölçülmekte olup, 250, 375, 420, 480 ve 500 °C sıcaklıklarda; 63, 47, 34, 20 ve 16 saniye reaktörde kalma zamanlarında; süperkritik nokta altında, süperkritik noktada ve süperkritik nokta üzerinde numuneler alınmış ve analiz edilmiştir. Bu değişik sıcaklık koşullarında gerçekleşen giderme verimleri, süperkritik nokta altında (250 °C) %74.82, süperkritik noktada (375 °C) %95.87 ve süperkritik nokta üzerinde (500 °C) %99.63 olarak kaydedilmiştir.

Park vd. (2003) tarafından gerçekleşen, tereftalik asit üretimi yapan tesisin atıksuyunun süperkritik suda katalik oksidasyonunun incelendiği çalışmada, başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Tüm deneyler, izotermal boru reaktörde basınç aralığı 220-330 bar ve 418-513°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Boru reaktörün gövdesinde katalizör gibi işlev yapan γ -Al₂O₃ kullanılmıştır. Reaktör girişinde, atıksuyun başlangıç KOİ konsantrasyonu 3.99×10^{-3} - 2.81×10^{-2} M, besleme tanklarında atıksu KOİ konsantrasyonu ise 2400-14917 ppm'dir.

Reaksiyon koşullarında oksijen konsantrasyonu ise 1.4×10^{-3} - 7.4×10^{-3} M aralığında olmuştur. 470°C reaksiyon sıcaklığı, 240 bar reaksiyon basıncı, çalışmadaki en yüksek KOİ dönüşümünü (%98) vermiştir.



Şekil 5.8 SCWO prosesinin şematik gösterimi (Igor ve Plugatır, 2006)

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmanın amacı, süperkritik su ortamında gerçekleşen yüksek arıtma verimlerinden faydalanarak, organik kirleticileri saniye mertebesinde, daha az zararlı inorganik bileşenlere dönüştürmektir. İşlem sonucunda hiç bir zararlı yan ürün oluşmaması ve arıtma veriminin %99 mertebelerine ulaşması SCWO prosesine üstünlük sağlayan bir özelliktir. Bunun yanı sıra çevresel açıdan toksik etki yaratmamasından ötürü, çıkış suyunun alıcı ortamlara deşarjını veya çıkış suyunun işletme içerisinde tekrar kullanımını sağlayabilmektedir.

400–600°C sıcaklık aralığında ve 100–300 bar basınç aralığında yapılan deneysel çalışmada, farklı reaksiyon koşullarında sistem basıncının, sıcaklığının, oksitleyici olarak kullanılan H₂O₂ konsantrasyonunun, atıksu derişiminin ve reaktörde kalma zamanının tekstil boyama atıksuyunun arıtım verimine olan etkileri incelenmiştir. Deneysel koşullar ve sonuçları Ek 1’de verilmiştir.

6.1 Hammaddenin Kimyasal Analizi

Çalışmada kullanılan tekstil boyama atıksuyu Yalova’da üretim yapan Erzur Tekstil Fabrikası’ndan tedarik edilmiştir. Ham atıksuyun içeriği Çizelge 6.1’de verilmiştir.

6.1.1 KOİ Tayini

Ham atıksuyun KOİ analizi NanoColor® test tüpleri kullanılarak Standart Metot 5220 D (Eaton vd., 1995)’ye göre yapılmıştır. NanoColor® test tüplerinde bulunan çözeltiye numuneden 2 mL alınarak eklenmiş ve tam karışımın sağlanması için birkaç kez karıştırılmıştır. Tüp blok ısıtıcıda 2 saat 148°C’de tutulduktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra numunenin KOİ değeri NanoColor® 400D model fotometrede 345, 436 ve 620 nm’de ölçülmüştür.

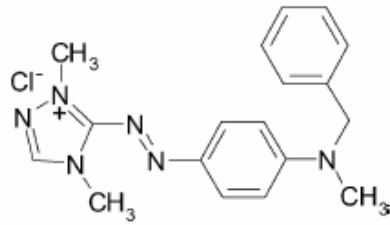
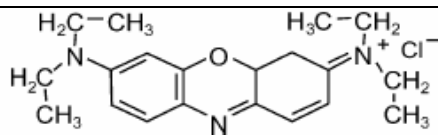
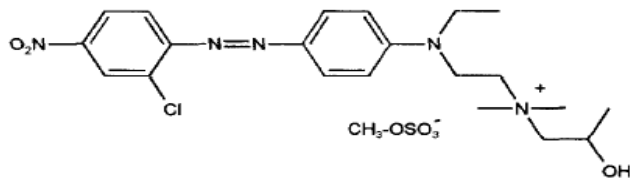
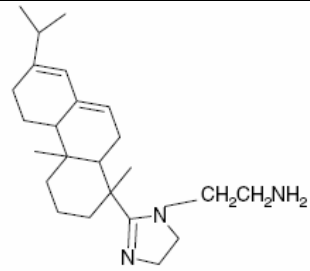
6.1.2 TOC Tayini

Ham atıksuyun ve reaksiyon sonucu oluşan sıvı fazın TOC analizleri, NDIR detektörü (Non-Dispersive Infrared Adsorption detector) kullanılarak yapılmıştır. TOC kalibrasyon eğrisi oluşturulurken 0.5 mg/L, 1 mg/L, 2.5 mg/L ve 5 mg/L konsantrasyonlarında potasyum hidrojen ftalat (KHP) standart çözeltileri kullanılmıştır.

6.1.3 pH Ölçümü

Deneysel çalışmada kullanılan atıksuyun pH ölçümü AZ-Model:8601 ile yapılmıştır. Ham atıksuyun pH'ı 2.76 olarak ölçülmüştür. Kullanılan atıksu asidik özelliktedir.

Çizelge 6.1. ERSUR tekstil fabrikasından temin edilen boyama atıksuyu içeriği

Atıksu içeriği	Kimyasal yapısı
C.I. Basic Red 46	
C.I. Basic Blue 3	
C.I. Basic Blue 159	
C.I. Basic Yellow 13	$C_{20}H_{23}ClN_2O$ (Molekül yapısı belirlenmemiştir)
Imidazolin (yumuşatıcı, Aksoft SD payet)	
Dimetilkokobenzilamonyum klorür (düzenleyici)	(Molekül yapısı belirlenmemiştir)
Asetik asit (pH düzenleyici olarak)	CH_3COOH
Yapılan Analiz	Sonuç
TOC (Toplam Organik Karbon)	748.5±3.65mg/L
KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)	1467 mg/L
pH	2.76

6.2 Deney Düzenegi ve Deneylerin Yapilisi

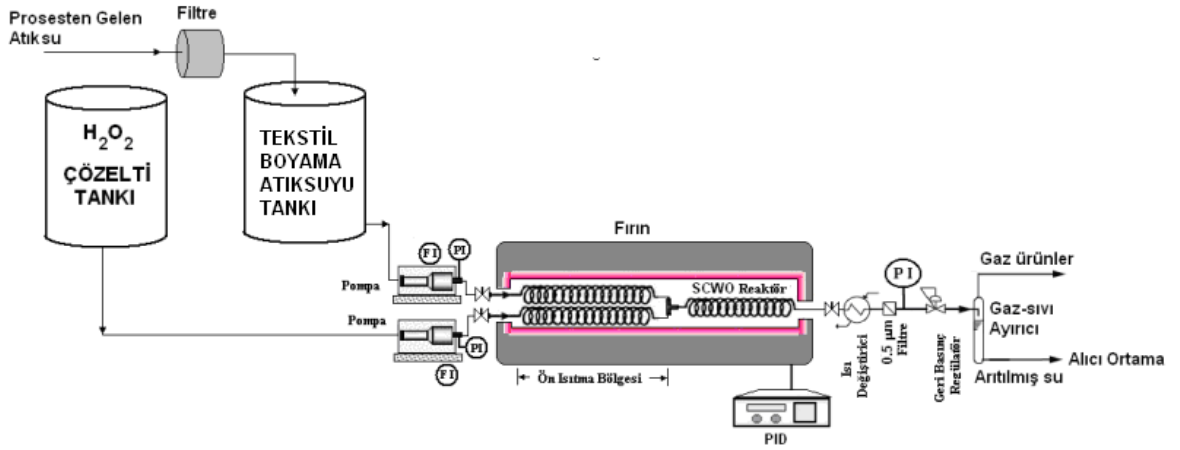
Bu çalışmada oksidant olarak H_2O_2 (Hidrojen peroksit) kullanılmıştır. Oksidan besleme çözeltisi ağırlıkça %30'luk H_2O_2 (J.T. Baker) saf su kullanılarak istenilen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Genel SCWO deney düzenegi Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Deneylerin yapıldığı orijinal laboratuvar düzenegi ise Şekil 6.2'de yer almaktadır. Deneysel sistem hidrojen peroksit ve tekstil atıksuyu çözelti kapları, yüksek basınç pompaları, filtre, ön ısıtıcı, reaktör, ısı değiştirici, geri basınç regülatöründen oluşmaktadır. Sistemde kullanılan reaktör hacmi 12.80 cm^3 'tür. Atıksu ve hidrojen peroksit çözeltileri reaktöre iki ayrı koldan beslenmektedir. Deney düzenegi, atıksu ve hidrojen peroksitin istenilen reaksiyon koşullarına ulaşmadan temas etmeleri engellenecek şekilde tasarlanmıştır.

Laboratuvar ölçekli sistemin atıksu arıtma verimi, farklı koşullar altında incelenmiştir ve deneyler aşağıdaki koşullarda gerçekleştirilmiştir:

- Piroliz deneyleri, 450-650 °C sıcaklık aralığında, 250 ± 10 bar ve reaksiyon süresi 10.68 s koşullarında yapılmıştır.
- H_2O_2 konsantrasyon taraması, %0.5, %1, %1.5, %2.5, %3, %4'lük H_2O_2 kullanılarak 500°C, 250 ± 10 bar ve reaksiyon süresi 7.83 s koşullarında ve buna ek olarak 550°C, %1, %1.5, %2, %2.5'lük H_2O_2 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
- Reaksiyon süresi taraması, yaklaşık 4.95, 8.25, 11.56, 14.86, 18.16, 21.46 s'de her süre için %2'lik H_2O_2 kullanılarak 500 °C ve 250 ± 10 bar koşullarında yapılmıştır. Ayrıca 450°C, 250 ± 10 bar basınçta, yine %2'lik H_2O_2 kullanılarak 7.84, 9.39, 10.98, 12.51, 15.72, 19.62, 23.69 s reaksiyon süreleri için bu deney tekrarlanmıştır.
- Basınç taraması, 50–250 bar aralığında %2'lik H_2O_2 kullanılarak 500°C ve reaksiyon süresi yaklaşık 6 s koşullarında yapılmıştır.
- Sıcaklık taraması, 400-600 °C aralığında her sıcaklık için %2'lik H_2O_2 kullanılarak 250 ± 10 bar ve reaksiyon süresi yaklaşık 8 s koşullarında yapılmıştır.
- Boya derişimi taraması, prosese beslenen atıksu 1:5, 2:5, 3:5 ve 4:5 oranlarında seyreltilip, %2'lik H_2O_2 kullanılarak 500 °C, 250 ± 10 bar ve reaksiyon süresi 6 s koşullarında deneyler ile yapılmıştır.

Sisteme oksidan olarak beslenen H_2O_2 çözeltisi, saf (deiyonize) su kullanılarak hazırlanmıştır. Diğer besleme tankı ise tekstil boyama atıksuyu ile doldurulmuştur. Besleme tanklarındaki iki farklı çözelti, her biri için farklı yüksek basınç pompaları kullanılarak farklı hatlarda sıkıştırılmış ve bu çözeltiler fırında yine farklı hatlarda ön ısıtmaya tabi tutulmuştur. Ön

ısıtma sonrası atıksu ile oksidan çözeltisi, SCW reaktör girişinde bulunan T şeklindeki kısımda teması geçmiş olup, reaktör çıkış suyu (arıtma çıkışı) ısı değiştiriciden geçirilerek hızlı bir şekilde soğuması sağlanmıştır. Daha sonra çıkış suyunun geri basınç regülatörü ile basıncı düşürülmeden önce partiküller 0.5 µm'lik filtreden geçirilmiştir. Sıvı çıkış, gaz yıkama şişesinde toplanmıştır. Sistemin kararlı hale gelmesi için 30 dk. beklendikten sonra numuneler alınmış, her numunenin TOC içeriği analiz edilmiştir.



Şekil 6.1 SCWO Deney düzeneği (PID: Basınç göstergesi, FI: Akış hızı göstergesi)



Şekil 6.2 SCWO Deneysel düzeneğinin fotoğrafı

6.3 Deneysel Çalışma için Gerekli Hesaplamalar

6.3.1 Reaktörde Kalma Süresi

Reaktörde kalma süresi hesabı :

$$\tau = \frac{V_{\text{Reaktör}} \rho_{sc}(P,T)}{F_T \rho_L} \quad (6.0)$$

$V_{\text{Reaktör}}$ reaktör hacmidir, $\rho_{sc}(P,T)$ reaksiyonun meydana geldiği sıcaklık ve basınçta g/mL cinsinden akışkanın yoğunluğudur, ρ_L ise g/mL cinsinden pompaya beslenen akışkan yoğunluğudur ve F_T ise mL/s cinsinden sisteme beslenen atıksu karışımı ve oksidantı içeren toplam hacimsel akış oranıdır. Sisteme beslenen atıksu ve H₂O₂'nin tamamına yakını sudan oluştuğu için, besleme akımının yoğunluğunun saf suyun yoğunluğuna eşit olduğu kabul edilerek, reaksiyon koşullarında saf su için Peng-Robinson hal eşitliği (6.1) kullanılmıştır.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (6.1)$$

a ve b , saf suyun kritik sıcaklığı (T_c), kritik basıncı (P_c) ve merkezizlik faktörü (ω) kullanılarak hesaplanan genelleştirilmiş sabitlerdir.

Denklem (6.1) yoğunluk cinsinden tekrar düzenlendiğinde;

$$(b^3P + b^2RT - ab)\rho^3 - (3b^2P + 2bRT - a)\rho^2 + (bP - RT)\rho + P = 0 \quad (6.2)$$

a , b : suyun hal denklemleri sabitleri; R : gaz sabiti; P : çalışma basıncı; T : çalışma sıcaklığı; ρ : suyun yoğunluğu'dur. Çalışma basıncı ve sıcaklığında (6.2) denklemi çözüldüğünde, bilinen parametreler üzerinden yoğunluk hesabı yapılır ve gerçek kök yoğunluğunu verir.

6.3.2 TOC Dönüşümü

TOC dönüşüm oranı X , denklem (6.3) gibi ifade edilmektedir. X , oksidatif bozunma kapsamında değerlendirilmiştir.

$$X = \frac{[TOC]_0 - [TOC]_f}{[TOC]_0} \quad (6.3)$$

$[TOC]_0$, TOC başlangıç konsantrasyonunu; $[TOC]_f$, ise reaksiyondan sonra çıkış akımındaki sıvıda kalan TOC konsantrasyonunu ifade etmektedir.

6.3.3 Oksijen Fazlalığı

TOC başlangıç konsantrasyonu temel alınarak (6.4) denklemindeki gibi hesaplanmaktadır.

$$[O_2]_{fazlalik} (\%) = \frac{N_{O_2} - N_{KOI}}{N_{KOI}} \times 100 \quad (6.4)$$

N_{O_2} , O_2 'nin mmol/L cinsinden başlangıç konsantrasyonunu ve N_{KOI} , mmol/L cinsinden KOİ başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir.

6.3.4 Reaksiyon Koşullarında Başlangıç Konsantrasyonu

Beslenen akışkan yoğunluğunun suyun yoğunluğuyla aynı olduğu kabul edilerek TOC başlangıç konsantrasyonları:

$$N_{TOC} = \frac{C_{TOC}}{12} \times \frac{F_{Atiksu}}{F_T} \times \frac{\rho_{sc}(P, T)}{\rho_L} \quad (6.5)$$

N_{TOC} , TOC için mmol/L cinsinden başlangıç konsantrasyonudur. C_{TOC} , beslemedeki mg/L cinsinden TOC konsantrasyonudur. F_{Atiksu} , mL/s cinsinden reaktöre beslenen boyama atık suyunun akış oranıdır, F_T ise atıksu karışımı ile oksidanın her ikisini içeren sisteme beslenen mL/s cinsinden toplam akış oranıdır. $\rho_{sc}(P, T)$ ise reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık ve basınçtaki suyun yoğunluğudur.

Oksidanın başlangıç konsantrasyonu;

$$N_{O_2} = \frac{[H_2O_2]}{2} \times \frac{F_{H_2O_2}}{F_T} \times \frac{\rho_{sc}(P, T)}{\rho_L} \quad (6.6)$$

N_{O_2} , O_2 'nin mmol/L cinsinden başlangıç konsantrasyonunu; $[H_2O_2]$, beslemedeki mmol/L cinsinden H_2O_2 konsantrasyonunu; $F_{H_2O_2}$, mL/s cinsinden reaktöre beslenen H_2O_2 'nin akış oranını; F_T , ise atıksu karışımı ile oksidanın her ikisini içeren sisteme beslenen mL/s cinsinden toplam akış oranını ve $\rho_{sc}(P,T)$ ise reaksiyonun meydana geldiği sıcaklık ve basınçta suyun yoğunluğunu ifade etmektedir. H_2O_2 konsantrasyonunun (6.6) denkleminde gösterildiği gibi ikiye bölünmesinin nedeni ise 1 mol H_2O_2 'nin bozunması sonucu 0.5 mol O_2 ve 1 mol H_2O oluşmasıdır.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

7.1 Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada kullanılan tekstil boyama atıksuyu kompleks organik kirlilik içeriğine ve asidik özelliklere sahiptir. Sisteme beslenen atıksuyun KOİ'si 1467 mg/L, TOC değeri ise 748.5 mg/L'dir. Piroliz deneyleri hariç diğer tüm deneylerde, peroksit ve boya çözeltisi eşit oranlarda karışarak sisteme beslendiğinden, başlangıç TOC konsantrasyonu 748.5/2 şeklinde yarıya iner.

Deneysel çalışmada kullanılan ham atıksuyun rengi açık mor olup herhangi kötü bir kokuya sahip değildir. Süper kritik su ortamında farklı koşullarda yapılan deneyler sonucu, berrak ve renksiz bir sıvı çıkışı elde edilmiştir. Şekil 7.1, farklı koşullarda yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sıvı çıkışlar ile ham atıksu renginin kıyaslanması için verilmiştir. Yapılan kırk sekiz deneyden piroliz deneyleri hariç tüm deneyler O₂ fazlalığı varlığında gerçekleştirilmiştir. Farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde 5–25 s aralığındaki reaksiyon sürelerinde, % 15-% 100 aralığında TOC dönüşümleri elde edilmiştir. Elde edilen TOC dönüşümleri ile ham atıksuyun sahip olduğu TOC değerleri kıyaslandığında sistemin oldukça başarılı olduğu gözükmemektedir. Ham atıksu ve 550°C sıcaklık, 250 bar basınç, 7.83 s reaktörde kalma zamanı ve % 0.5'lik H₂O₂ (Başlangıç O₂ konsantrasyonu=73.9 mmol/L) koşullarında gerçekleşen reaksiyon sonucu alınan çıkış numunesi Şekil 7.1'de görülmektedir. Bu deney sonucu elde edilen TOC giderimi % 94 tür. Yapılan deneylerin koşulları Ek 1'de verilmiştir.

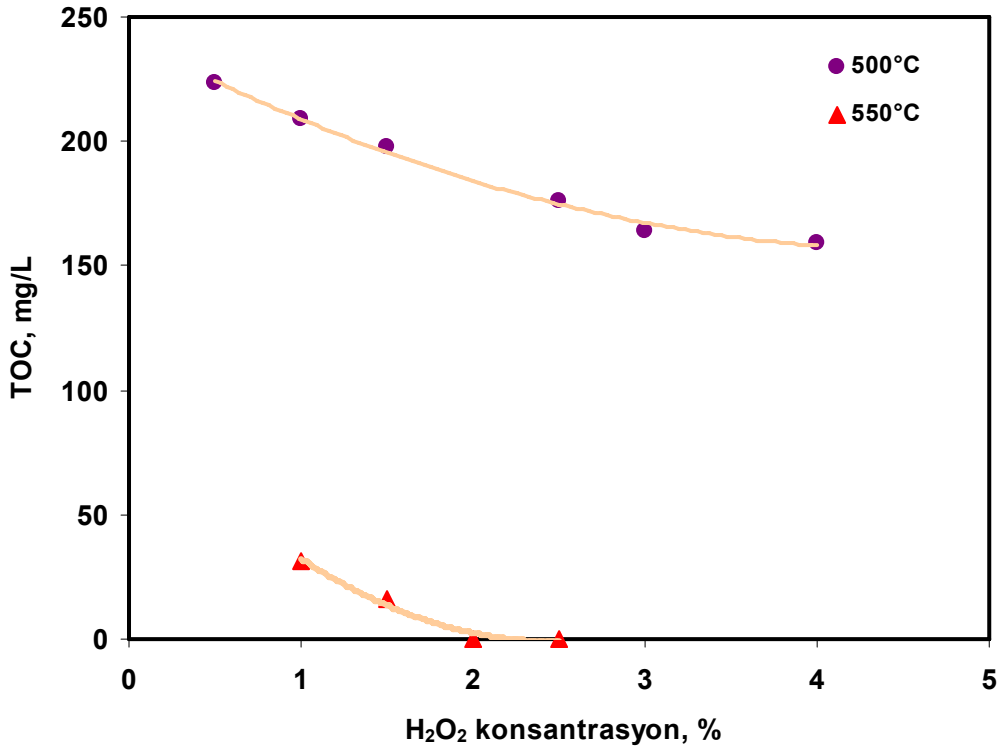


Şekil 7.1 Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sıvı çıkışlar ile ham atıksu renginin kıyaslanması

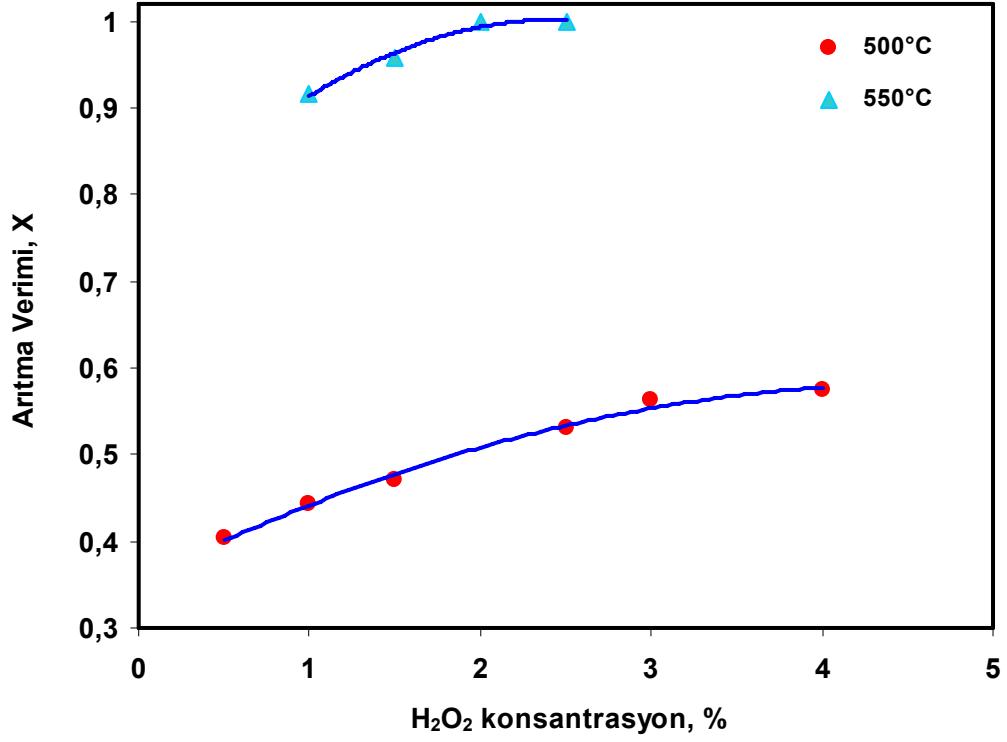
7.1.1 Oksidasyon Kaynağı Olarak Kullanılan H₂O₂'nin Arıtım Verimine Etkisi

Deneysel çalışmada oksidan olarak kullanılan hidrojen peroksidin arıtma verimine olan etkisini tayin etmek için %30 saflıkta bulunan peroksit çözeltisinden %1, %1.5, %2, %2.5'lük ve 1000 ml hacminde H₂O₂ çözeltileri hazırlanarak 550 °C, 250 bar ve 7.82 s reaktörde kalma zamanı koşulları altında ayrı ayrı deneyler yapılmıştır. Başlangıç TOC konsantrasyonu 374.25 mg/L iken, reaktör çıkışında %90 ile %100 arasında bir TOC giderimi sağlanmıştır.

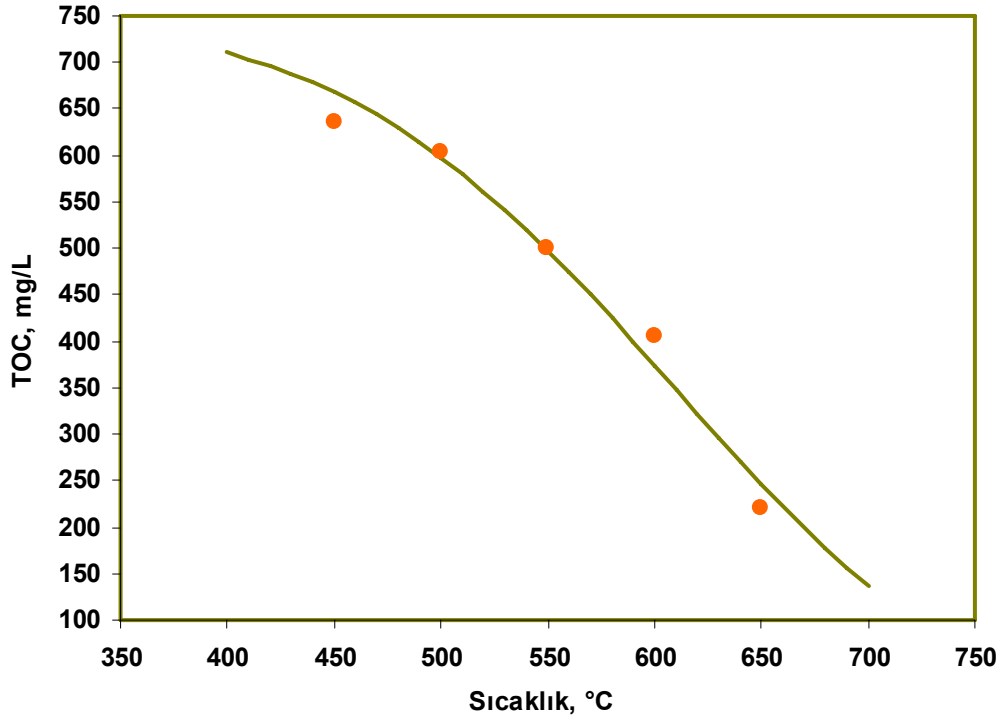
Hidrojen peroksit etkisinin yanı sıra, aynı koşullarda sıcaklık değişiminin sonucu ne şekilde etkileyeceğini görmek amacıyla deney, 500 °C de %0.5, %1, %1.5, %2.5, %3, %4'lük H₂O₂ kullanılarak tekrarlanmıştır. Şekil 7.2'de de görüldüğü gibi peroksit yüzdesinin artması ile TOC konsantrasyonu azalan bir eğri göstermiştir. Arıtma verimi de TOC giderimindeki bu azalışa istinaden artmıştır (Şekil 7.3). Ayrıca 550 °C'de, 500 °C'ye oranla daha yüksek TOC dönüşüm oranı elde edilmiştir.



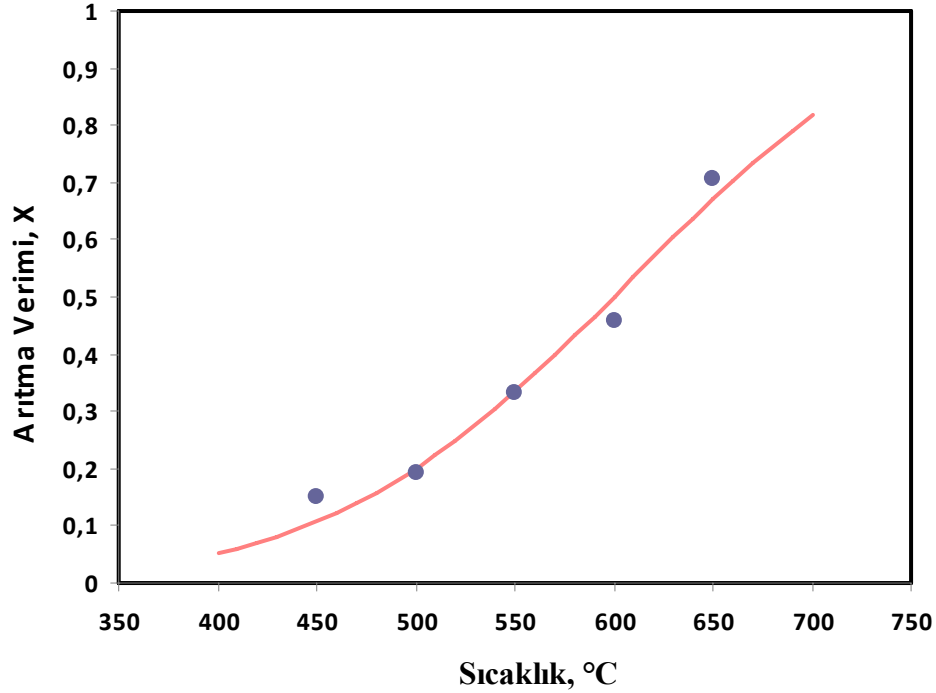
Şekil 7.2 İki ayrı sıcaklık değerinde ve değişen H₂O₂ konsantrasyonlarında TOC değerleri
(T=500°C, P=250 ±10 bar, t = 7.83 s)



Şekil 7.3 İki ayrı sıcaklık değerinde ve değişen H₂O₂ konsantrasyonlarında TOC dönüştürme oranları



Şekil 7.4 H₂O₂ kullanılmadığında, sıcaklığa bağlı TOC değerleri
(P = 250 ± 10 bar, t = 10.68 s)



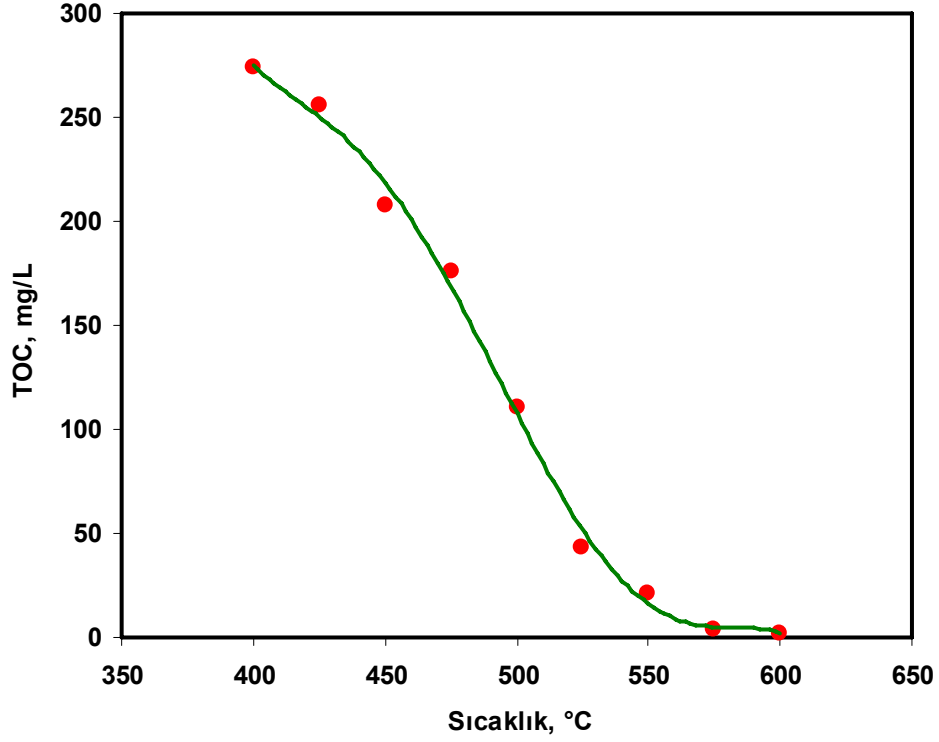
Şekil 7.5 H₂O₂ kullanılmadığında, sıcaklığa bağlı TOC dönüşüm oranları

Bunun yanı sıra birde H₂O₂ kullanılmadan termal (Pirroliz) deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler ise 250 bar, 450–650°C sıcaklık aralığında ve 10.68 s reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Arıtım sonucu çıkış suyunun TOC konsantrasyonları 636 – 221.1 mg/L aralığında elde edilmiştir. TOC giderimi ise %15-%70 aralığında olmuştur. H₂O₂ kullanılmadan farklı sıcaklıklarda yapılan termal deneysel verilerin TOC değerleri Şekil 7.4’de, TOC dönüşüm oranları ise Şekil 7.5’de gösterilmiştir. Süperkritik su oksidasyon proseslerinde kullanılan oksidanın arıtma verimindeki etkisi, yapılan deneysel çalışmada açıkça görülmüştür.

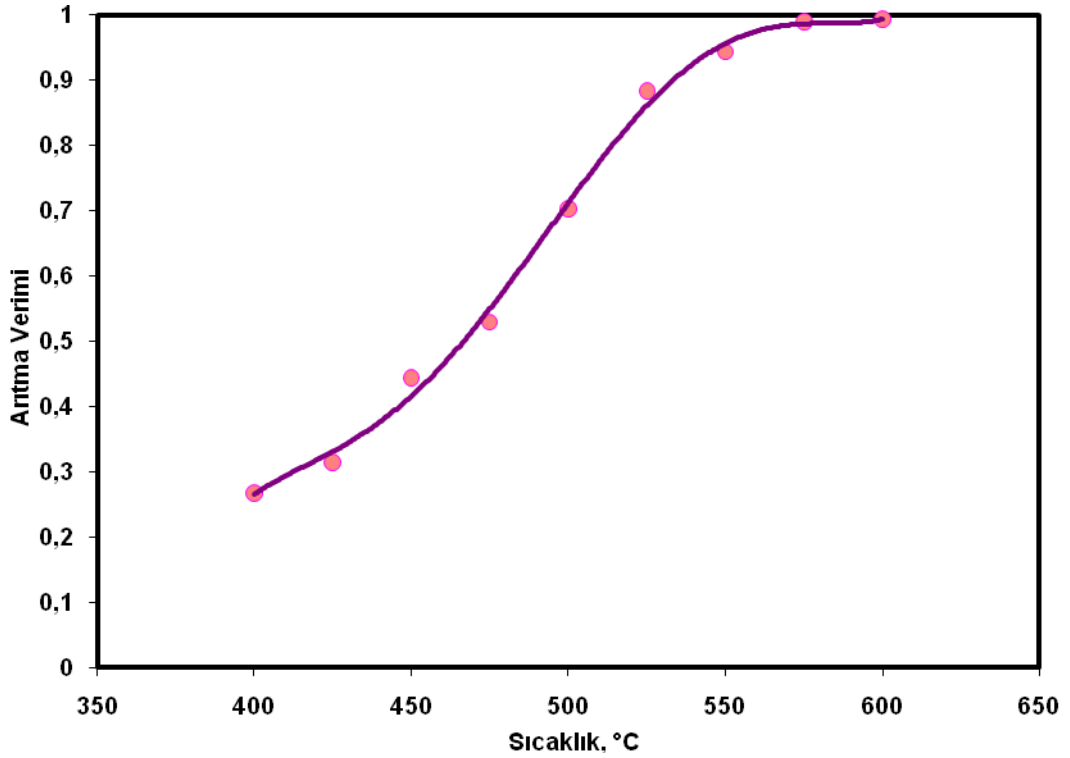
7.1.2 Reaksiyon Sıcaklığının Arıtma Verimine Etkisi

Süperkritik koşullardaki yüksek reaksiyon sıcaklığının, reaksiyon hızını arttırdığı bilinmektedir. Bu çalışmada, sıcaklık değişimlerinin arıtma verimini nasıl etkilediğini görmek amacıyla, sıcaklık taraması deneyleri yapılmıştır. Sıcaklık taraması, 400-600 °C aralığında her sıcaklık için %2’lik H₂O₂ kullanılarak 250 bar ve reaksiyon süresi yaklaşık 8 s koşullarında yapılmıştır. Şekil 7.6’da değişen sıcaklık ile birlikte elde edilen TOC değerleri, Şekil 7.7’de ise bu giderim oranına karşılık gelen arıtma verimleri görülmektedir. Reaktöre giriş TOC konsantrasyonu 374.25 mg/L iken, 425 °C’deki reaksiyon sonucunda TOC değeri 256.25 mg/L’ye düşmekte ve arıtma verimi %31.5 olarak hesaplanmaktadır. 575 °C de gerçekleşen reaksiyon çıkışında ise TOC değeri 3.99 mg/L’ye kadar düşmekte ve arıtma verimi %98.9’a

çıkmaktadır. Bu sonuçlara bakıldığında sıcaklık parametresinin, arıtma veriminde oldukça etkili olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 7.6 Sıcaklık değişimleri ile elde edilen TOC değerleri
(P= 250 ±10 bar, %2'lik H₂O₂, t=8s)

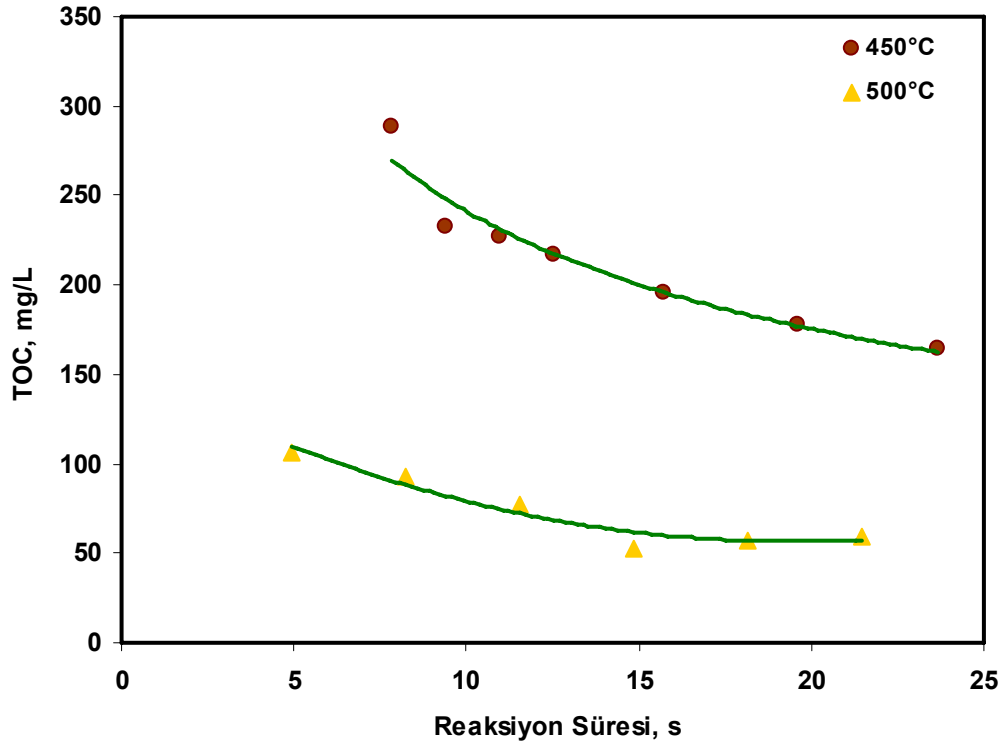


Şekil 7.7 Sıcaklık değişimleri ile elde edilen TOC dönüşüm oranları

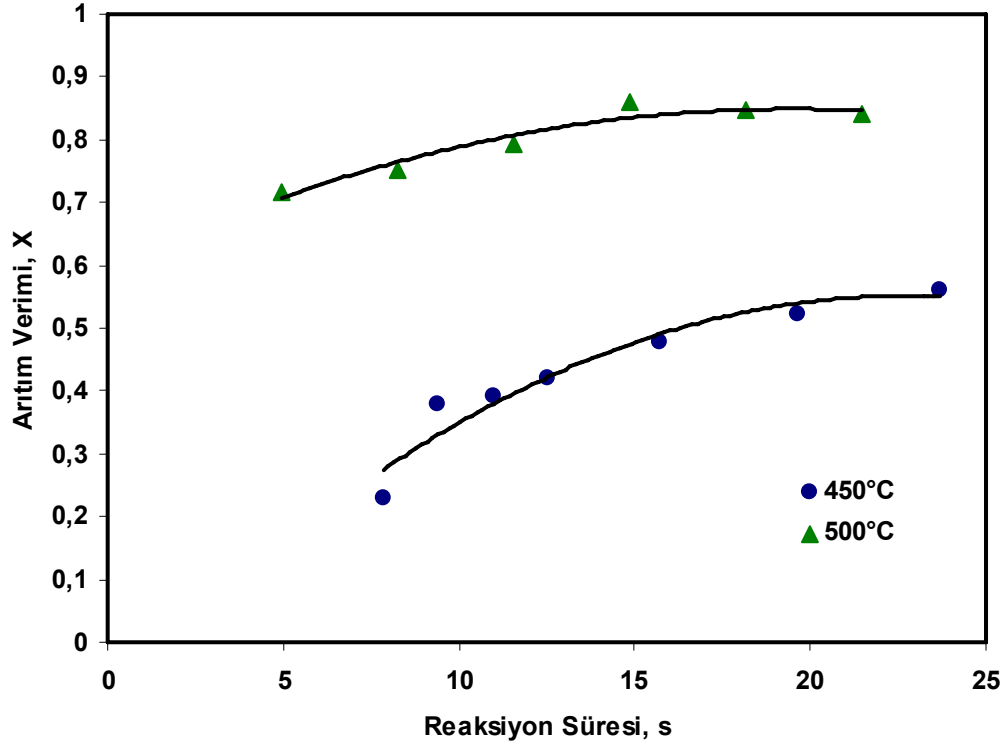
7.1.3 Reaktörde Kalma Zamanının Arıtma Verimine Etkisi

Reaksiyon süresinin, arıtma verimine olan etkisini ortaya koyabilmek adına 250 bar basınç ve 450°C sıcaklık koşullarında, %2'lik H₂O₂ kullanılarak ve 7.84, 9.39, 10.98, 12.51, 15.72, 19.62, 23.69 s reaksiyon sürelerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Yaklaşık 11 s reaksiyon süresinde gerçekleşen arıtım sonucu çıkış suyunun, TOC ve TOC dönüşümü sırasıyla 227.1 mg/L ve % 39 şeklinde elde edilmiştir. Yaklaşık 24 s reaksiyon süresinde gerçekleşen arıtım sonucu çıkış suyunun TOC ve TOC dönüşümü sırasıyla 164.4 mg/L ve % 72 olarak elde edilmiştir (Şekil 7.8 ve Şekil 7.9).

Aynı deney 500 °C sıcaklık ve 4.95, 8.25, 11.56, 14.86, 18.16, 21.46 s reaksiyon sürelerinde tekrarlanmıştır. 4.95 s reaksiyon süresinde gerçekleşen arıtım sonucu çıkış suyunun TOC ve TOC dönüşümü sırasıyla 105.7 mg/L ve % 72 şeklinde elde edilmiştir. 21.46 s reaksiyon süresinde gerçekleşen arıtım sonucu çıkış suyunun TOC ve TOC dönüşümü sırasıyla 59.31 mg/L ve % 84 olarak elde edilmiştir (Şekil 7.8 ve Şekil 7.9). Elde edilen veriler göstermektedir ki saniye mertebesindeki sürelerde yüksek verimle arıtım gerçekleşmektedir. 500 °C sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda daha yüksek arıtım verimlerinin elde edilmesi, sıcaklık faktörünün önemini göstermektedir.



Şekil 7.8 Farklı reaksiyon sürelerinde TOC değerleri
(T= 450-500 °C, P= 250 ±10 bar, %2'lik H₂O₂)

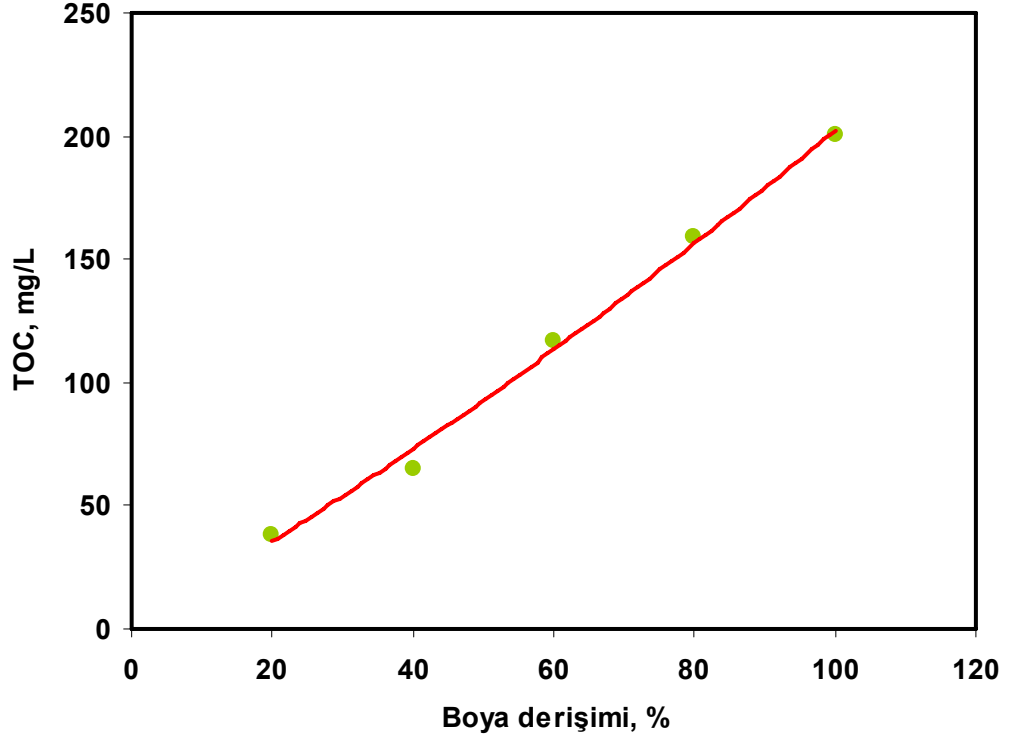


Şekil 7.9 Farklı reaksiyon sürelerinde TOC dönüşüm oranları

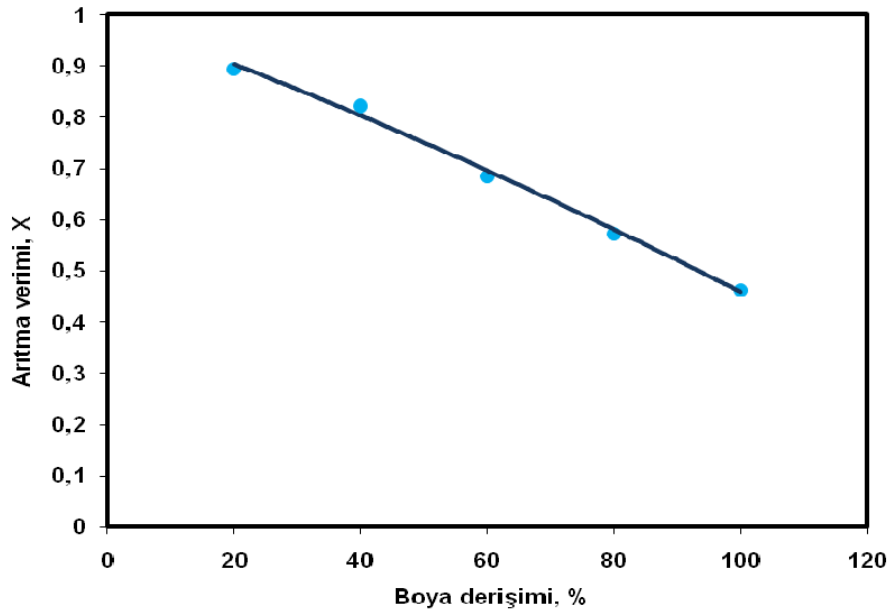
7.1.4 Boya Derişiminin Arıtma Verimine Etkisi

Boya derişimi taraması hariç, bu çalışmada yapılan tüm deneylerde, atıksu seyreltilmeden kullanılmıştır. Proses beslenen atıksu 1:5, 2:5, 3:5 ve 4:5 oranlarında seyreltilip, % 2'lik H_2O_2 kullanılarak 450 °C, 250 ±10 bar ve reaksiyon süresi 7.82 s koşullarında deneyler yapılarak, seyreltme oranlarının arıtma verimindeki etkisi ortaya konmak istenmiştir.

Seyreltme yapılmadan 250 bar, 450°C ve 7.82 s reaksiyon süresi koşullarında % 46 TOC giderimi elde edilmişti. Atıksuyun seyreltilmesi ile yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen en yüksek TOC giderim verimleri 4:5 seyreltme sonucunda elde edilmiştir. 4:5 seyreltme uygulandığında atıksu TOC konsantrasyonu ve TOC dönüşüm oranı sırasıyla 38.55 mg/L ve yaklaşık % 90'dır. Şekil 7.10'da, yapılan seyreltmeler sonucu elde edilen TOC değerleri, Şekil 7.11'de ise bu TOC değerlerine karşı gelen TOC dönüşüm oranları görülmektedir. Bu şekillerden de görüldüğü üzere, seyreltme oranı artırılıp boya derişimi azaldıkça, TOC dönüşüm oranları artarak % 90'lara ulaşmaktadır.



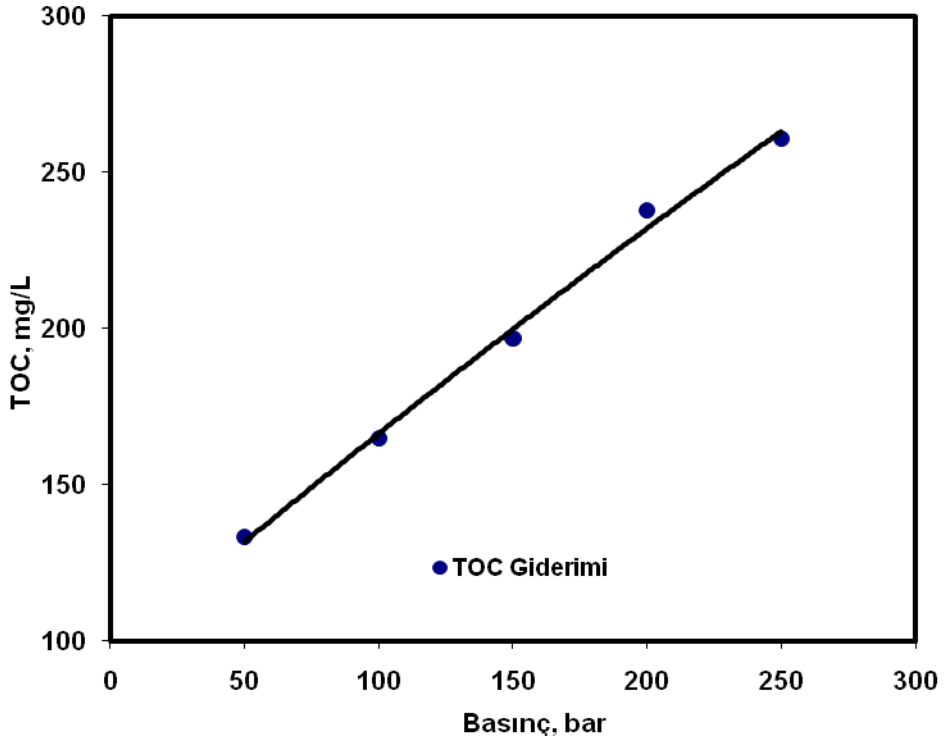
Şekil 7.10 Atıksuyun 1:5, 2:5, 3:5 ve 4:5 oranlarında seyreltilmesi ile elde edilen TOC değerleri (P= 250 ±10 bar, T= 500 °C, %2'lik H₂O₂, t= 6s)



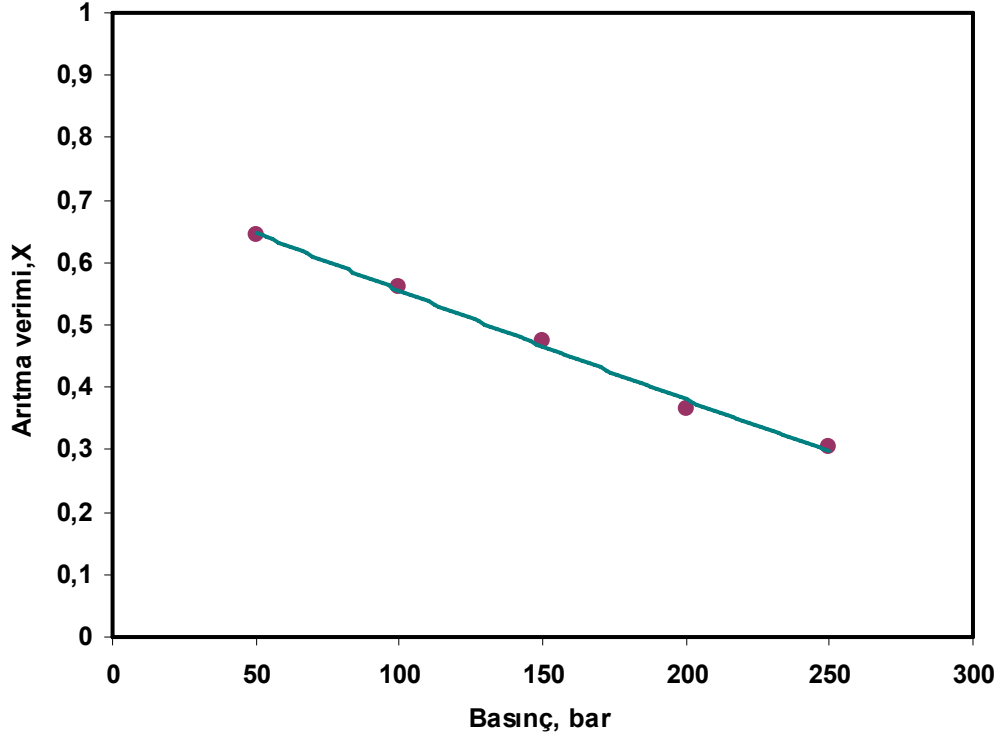
Şekil 7.11 Atıksuyun 1:5, 2:5, 3:5 ve 4:5 oranlarında seyreltilmesi ile elde edilen TOC dönüşüm oranları

7.1.5 Basıncın Arıtma Verimine Etkisi

Süperkritik koşullarda tekstil atıksuyunun arıtımında, basınç parametresinin arıtma verimi üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için 50, 100, 150, 200, 250 bar basınçlarda, 500°C sıcaklıkta, % 2'lik H₂O₂ kullanılarak, 6 s reaksiyon süresinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Süperkritik koşullarda akışkanın fiziksel özellikleri değişmektedir. Değişkenlik gösteren özelliklerden biri de akışkanın yoğunluğudur. Sabit sıcaklık altında akışkanın basıncı arttıkça yoğunluğu da artacaktır. Bu durum arıtma verimini düşüren bir faktördür. 200 bar basınçta reaktör çıkış suyunda ölçülen TOC konsantrasyonu ve TOC giderme verimi sırasıyla 237.9 mg/L ve % 36 iken, 50 bar basınçta 133.2 mg/L ve % 64 olarak ölçülmüştür (Şekil 7.12 ve Şekil 7.13).



Şekil 7.12 Atıksuyun değişen basınç koşullarındaki TOC değerleri
(T=500 °C, %2'lik H₂O₂, t= 6s)



Şekil 7.13 Atıksuyun değişen basınç koşullarındaki TOC dönüşüm oranları

7.2 Deneysel Verilerin Önerilen Kinetik Model ile Karşılaştırılması

7.2.1 Dönüşümler Üzerinden Kinetik İnceleme

Süperkritik su ortamında oksidasyon reaksiyon hızı (7.1) eşitliği gibi ifade edilmektedir.

$$-\frac{d[C_n]}{dt} = k[C_n]^a [O_2]^b [H_2O]^c \quad (7.1)$$

$[C_n]$, reaktantın mmol/L cinsinden konsantrasyonunu, $[O_2]$ oksidanın mmol/L cinsinden konsantrasyonunu, $[H_2O]$ suyun konsantrasyonunu, t reaktörde kalma zamanını, a , b , c ise sırasıyla C_n , O_2 ve H_2O 'nun reaksiyon mertebelerini göstermektedir. Burada sıcaklığa bağlı terim olan tepkime hız sabiti k , Arrhenius kanunu ile (7.2) eşitliğindeki gibi verilir. Bu eşitliğe göre k , mutlak sıcaklıkla üstel olarak değişir.

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (7.2)$$

Burada k_0 ön üstel faktör, E_a aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisi bir tepkimenin başlayabilmesi için tepkimeye giren bileşenlerin sahip olmaları gereken en düşük enerjidir. Aktivasyon enerjisi verilmedikçe, termodinamik olarak gerçekleşmesi gereken bir tepkime yürümez. H_2O konsantrasyonunun süperkritik su oksidasyon reaksiyon hızına etkisi tam olarak anlaşılammıştır. Ancak bu konuda çalışma yapan kişiler, H_2O 'nun oksidasyon reaksiyonlarına önemli derecede katılmadığını kabul etmişlerdir. Ayrıca literatürde suyun negatif reaksiyon mertebesine sahip olduğu görülmüştür (Veriansyah vd., 2005a; 2005b).

Bu nedenle suyun birçok adımdan oluşan reaksiyon mekanizmaları yoluyla reaksiyona reaktant gibi katıldığı düşünülmüştür. Ayrıca reaksiyon ortamının daima % 99'dan fazla H_2O konsantrasyonu içeriğine sahip olmasından dolayı suyun organiklerin giderimi üzerindeki etkisi ihmal edilerek, suyun reaksiyon mertebesi sıfır olarak kabul edilmiştir. Bu durumda (7.2) eşitliği kullanılarak (7.1) eşitliği tekrar düzenlendiğinde denklem (7.3) elde edilir. Ayrıca Bütün deneyler oksijen fazlalığında gerçekleştirilmiştir. Farklı koşullarda yapılmış olan deneylerde O_2 fazlalığı % 136 – % 500 aralığında olmuştur. Organik maddelerin oksidasyonu oksijen varlığında gerçekleşir. Aşırı oksijen fazlalığının reaksiyon mertebesi üzerinde etkisinin çok fazla olmamasından ötürü, TOC konsantrasyonundaki değişime kıyasla O_2 konsantrasyonundaki değişimlerin az olmasından dolayı, kinetik incelemede O_2 değişiminin olmadığı kabul edilmiş, dolayısıyla incelemede başlangıç konsantrasyonu cinsinden alınmıştır.

$$-\frac{d[C_n]}{dt} = k [C_n]^a [O_2]^b \quad (7.3)$$

C_n 'nin yerine [TOC], k yerine denklem (7.2)'deki ifade konulup tekrar düzenlendiğinde;

$$-\frac{d[TOC]}{dt} = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} [TOC]^a [O_2]^b \quad (7.4)$$

(7.4) eşitliğinde TOC ifadesi yerine aşağıdaki ifade konularak düzenlenirse, (7.6) eşitliği elde edilir.

$$TOC = [TOC]_0 [1-X] \quad (7.5)$$

$$-\frac{d[1-X]}{dt} = k_0 [TOC]_0^{a-1} (1-X)^a [O_2]_0^b \quad (7.6)$$

Yukarıdaki denklem, başlangıç koşullarındaki değerler ($t=0$, $X=0$) kullanılarak entegre edilirse;

$$X_{TOC} = 1 - \left[1 + (a-1)10^{k_0} e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} [TOC]_0^{a-1} [O_2]_0^b t \right]^{1/(1-a)} \quad a \neq 1 \text{ için} \quad (7.7)$$

ifadesi elde edilir. Bütün deneysel verileri kullanarak denklem (7.7) non-lineer regresyon analizine tabi tutulduğunda, önerilen kinetik model parametreleri k_0 , E_a , reaksiyon mertebeleri a ve b elde edilmiş olur.

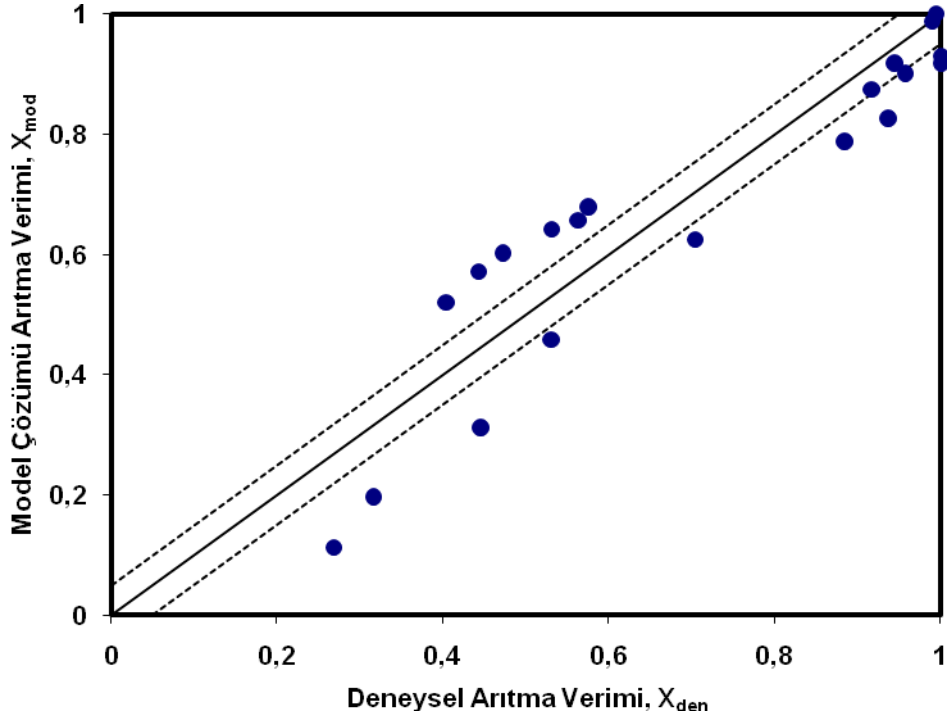
Deneylerden ve model denkleminde elde edilen dönüşüm oranları arasındaki farkın karesini minimize eden (Denklem 7.8) K , E_a , a ve b parametre değerleri Statistica 6.0 Paket Programı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$s^2 = \sum_i^{N_{Deney}} (X_{Deney} - X_{Model})^2 \quad (7.8)$$

Deneylerde kullanılan tekstil boyama atıksuyu oksidasyonu için TOC giderimi cinsinden en uygun genel reaksiyon hız ifadesi denklem (7.9)'da görülmektedir.

$$-\frac{d[TOC]}{dt} = 1.295 \left(\text{mmol}^{0.13} \text{L}^{-0.13} \text{s}^{-1} \right) \cdot e^{\frac{27.691(\text{kJ/mol})}{RT}} \cdot [TOC]^{0.69} [O_2]_0^{0.18} \quad (7.9)$$

Şekil 7.14 deneysel ve model TOC giderim oranları arasındaki kıyaslamayı göstermektedir. Kesikli çizgi 45°'lik doğrudan $\pm\%5$ sapmayı göstermektedir. Model ile deneysel veriler arasında $\%5$ 'den fazla sapmalar olduğu görülmektedir.



Şekil 7.14 Deneysel ve modellenen TOC dönüşümlerinin karşılaştırılması

7.2.2 Atıksuyun Piroliz Kinetik Modeli

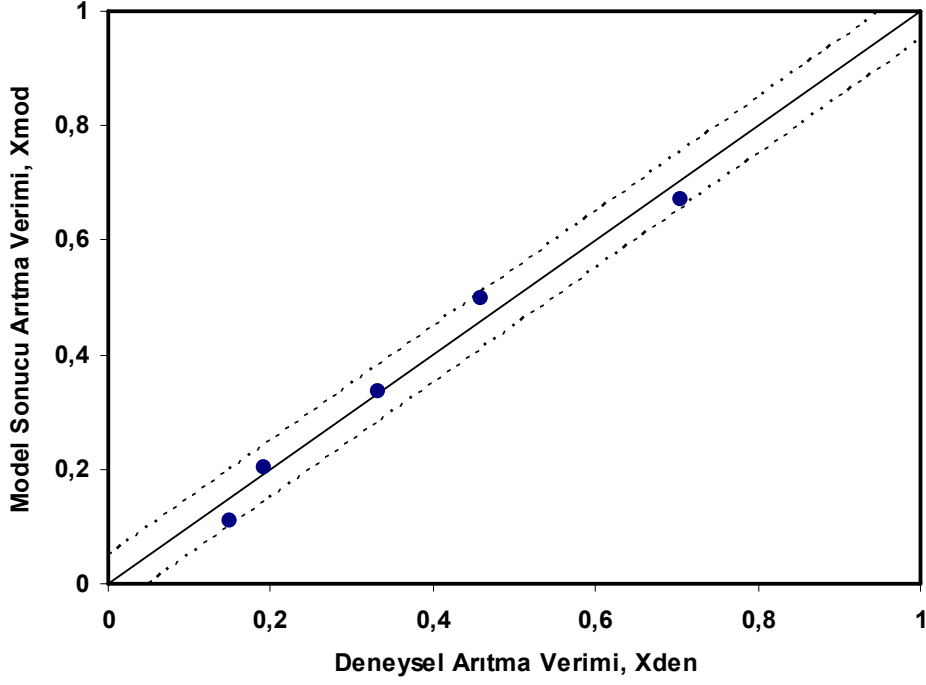
Piroliz deneyleri, oksijen kaynağı olmadan gerçekleştiği için O_2 'nin reaksiyon mertebesi sıfır alınmıştır. TOC konsantrasyonlarına bağlı olarak reaksiyon hızı birinci mertebeden düşünülebilir. Denklem (7.4) tekrar düzenlendiğinde TOC giderimi için eşitlik (7.10)'daki şekliyle ifade edilebilir.

$$-\frac{d[TOC]}{dt} = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} [TOC] \quad (7.10)$$

Piroliz deneysel verileri için, Denklem (7.10) regresyon analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen kinetik parametreler doğrultusunda oluşturulan model denklemi (7.11)'deki gibidir.

$$-\frac{d[TOC]}{dt} = 395.02 \text{ (s}^{-1}\text{)} \cdot e^{\left(\frac{-63.256 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} [TOC] \quad (7.11)$$

Şekil 7.15 deneysel ve model TOC giderimleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Modellenen reaksiyon hızlarının deneysel verilerle örtüştüğü görülmektedir. Şekillerde bulunan kesikli çizgi 45°'lik doğrudan $\pm\%5$ sapmayı göstermektedir.



Şekil 7.15 Piroлиз Deneysel ve modellenen TOC dönüşümlerinin karşılaştırılması

8. SONUÇ ve ÖNERİLER

Tekstil endüstrisi proseslerinin ve bu proseslerde kullanılan kimyasal maddelerin çeşitliliğinden ötürü, oluşan atıksu karakteri de oldukça değişken ve kompleks yapıda olmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularında KOİ, AKM, yağ ve gres, renk, toplam krom, fenoller, toplam sülfür, yüzey aktif maddeler, pH ve sıcaklık gibi kirletici parametreler, bu atıksuların direk alıcı ortama veya atıksu altyapı tesislerine verilemeyecekleri kadar yüksek değerdedir. Özellikle boyama prosesindeki boyaların toksik ve klasik arıtma yöntemleri ile giderilemeyen aromatik yapıda olması, farklı teknolojiler arayışını getirmiştir. Son zamanlara çalışma konusu olan ileri oksidasyon proseslerinin, atıksu arıtımlarında oldukça başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür.

Süperkritik su ortamında yapılan deneylerde sıcaklık, basınç, boya konsantrasyonu, oksidan konsantrasyonu, reaksiyon süresi gibi parametrelerin arıtma verimi üzerindeki etkisi ortaya konmuş ve reaksiyonun kinetik modeli oluşturulmuştur. Sıcaklık, reaksiyon süresi ve oksidan konsantrasyonundaki artış ile arıtma veriminin arttığı; boya konsantrasyonundaki ve basınçtaki artış ile arıtma veriminin azaldığı görülmüştür. Deneylerde en uzun reaksiyon süresi 23.68 s olmuştur. Fakat 7.83 s reaksiyon sürelerinde bile %100 arıtma veriminin gerçekleştiği görülmüştür. Deneysel koşulları ve arıtma verimleri Ek 1’de yer almaktadır.

SCWO yöntemi, cihazlar için yüksek sabit sermaye gerektirmesi ve özellikle yüksek sıcaklık ve basınçla çalışılmasından kaynaklanan yüksek işletme maliyeti nedeniyle pahalı bir sistem olarak gözükebilir. Fakat saniye mertebelerindeki yüksek arıtma verimi, arıtma çıkışlarının direk alıcı ortama deşarj edilebilmesi, arıtma sonucu kirletici gaz emisyonu oluşturmuyor olması, SCWO arıtma teknolojisinin tercih edilmesine sebep olacaktır. Ayrıca ekipman ve malzeme teknolojilerinin gelişmesine bağlı olarak ilk yatırım maliyetlerinin de önemli ölçüde azalacak olması, bu teknolojinin yaygınlaşmasında önemli bir etken olacaktır.

KAYNAKLAR

- Adams, D. J., Dyson, P. J., Tavener, S. T., (2004), "Chemistry in Alternative Reaction Media", Wiley Publishing, 131-146.
- Alaton, A. İ., Ferry, L. J., (2002), "H₄SiW₁₂O₄₀- Catalyzed Oxidation of Nitrobenzene in Supercritical Water: Kinetic and Mechanistic Aspects", Applied Catalysis B: Environmental, 38: 283-293.
- Baycan, N., Atken, D., (2007), "Güneş Işığı/ Fe⁺³/TiO₂ Prosesi İle Sentetik Atıksularda Renk ve Organik Madde Giderimi", 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 2007, İzmir.
- Birgül, A. ve Akal, S. S., (2007), "Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması", Çevkor Vakfı Ekoloji Dergisi, 15(62): 72-80.
- Buckley, C.A., (1992), "Membrane Technology for the Treatment of Dyehouse Effluents", Water Science Technology, 25(10): 203-209.
- Clifford, T., (1999), Fundamentals of Supercritical Fluids", Oxford Science Publication, Newyork.
- Demir, A. ve Kanat, G., (2000), Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal, Biyolojik metotlar, YTÜ Basım Merkezi, İstanbul.
- Dikmen, F., (1998), Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir çalışma, Yüksek Lisans Tezi İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dinçer, S., Akgün, N., Akgün, M., Akgerman, A., (1998) "An Overview of Supercritical Fluid Extraction", Emerging Technologies, Current Practices, Quality Control, Technology Transfer and Environmental Issues in the Proceedings of the World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing, Vol. 1, (Eds.) Koseoglu, S.S., Rhee, K.C., Wilson, R.F., AOCS Press, Champaign, Illinois, pp.235-242.
- Dinçer, S., Acarlı B.N., Uzun, N., Deniz, S., (2007), "A Second Option in Special Separation Operations: Supercritical Fluid Processes", Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma, 25(2): 106-122.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S. ve Greenberg, A.E., (1995), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Healty Association, Washington, DC, 5-15.
- EPA, (1978), "Textile Processing Industry", US Environmental Protection Agency, EPA-625/778-002, Washington.
- EPA, (1996), "Manuel Best Management Practices for Pollution Prevention in the Tekxtile Industry" US Enviroment Protection Agency, EPA-625/R-96/004, Washington.
- EPA, (1997), "Profile Of The Textile Industry, U.S Government Printing Office Superintendent of Documents", Washington.
- EPA, (2000), "Emergency Planning And Community Right- To- Know Act Section 313 Reporting Guidance For The Textile Processing Industry", Washington.
- Erkonak, H., (2007), Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, YTU Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Erkonak, H., Söğüt, O.Ö., Akgün, M., (2008), "Treatment of Olive Mill Wastewater by Supercritical Water Oxidation", *J. Supercrit. Fluids*, 46 (2):142-148.
- Eyvaz, M., Bayramoğlu, M., Kobyay, M., (2006), Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ile Arıtılması: Teknik ve Ekonomik Değerlendirme, *İTÜ Dergisi, Su Kirlenmesi Kontrolü*, 16 (1-3): 55-65.
- Germirli, F., Soyhan, S., Emektar, G., (1999), "Evaluation of Treatability for Two Textile Mill Effluent", *Water Science Teknology*, 40(1): 145-152.
- Göknil, H., Toröz, İ., Çimşit, Y., (1984), Endüstriyel atıksuların kontrol ve kısıtlama projesi, *İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi, İstanbul*.
- Gür, B. N., (2008), Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyonla Arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi FBE , Sakarya.
- Hanay, Ö., Hasar, H., (2007), Fenton Oksidasyon Prosesi İle Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Renk Giderimi, *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi*, 19 (4): 505-509.
- Igor, M.S., Plugatyr, A., (2006), "Supercritical Water Oxidation of *o*-dichlorobenzene: Degradation Studies and Simulation Insights", *J. Supercrit. Fluids*, 37: 94-101.
- Kestioğlu, K., (1992), Tekstil Çıkış Sularından Adsorblama Tekniği İle Renk Giderimi , *İ.T.Ü. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu*, 1992, İstanbul.
- Kırdar, E., (1995), Tekstil Atıksularında Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Koyuncu, İ., (2001), Nano Filtrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Köseoğlu, G., (2004), Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Renk Sorununun İleri Aktif Çamurlu Ardışık Kesikli Biyoreaktör ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi FBE, Sakarya.
- Marangozoğlu, T., (1994), Tekstil Atıksularının Dekolorizasyonu, Lisans Tezi, U.Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bursa.
- Muslu, Y., (2001), Su ve Atıksu Mühendisliği, Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü, Su Vakfı Yayınları, 2: 6-10.
- Ölmez, T., (1999), Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ FBE ,İstanbul.
- Özdemir, Ö., (1999), Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında Arıtma Maliyetinin Birim Üretim Maliyetine Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Park, T.J., Lim, J.S., Lee, Y.W. ve Kim, S.H., (2003), "Catalytic Supercritical Water Oxidation of Wastewater from Terephthalic Acid Manufacturing Process", *J. Supercrit. Fluids*, 26: 201-213.
- Pérez, I.V., Rogak, S. ve Branion, R., (2004), "Supercritical Water Oxidation of Phenol and 2,4-Dinitrophenol", *J. Supercrit. Fluids*, 30: 71-87.

- Samsunlu, A., (1999), Çevre Mühendisliği Kimyası, SAM Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, (4):273.
- Serikawa, R.M., Usui, T., Nishimura, T., Sato, H., Hamada, S. ve Sekino, H., (2002), "Hydrothermal Flames in Supercritical Water Oxidation: Investigation in a Pilot Scale Continuous Reactor", *Fuel*, 81: 1147-1159.
- Sevimli, M.F., (2000), Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama ile Renk Giderimi ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- SKKY, (2004), Çevre ve Orman Bakanlığı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği.
- Söğüt, O.Ö., Akgün, M., (2008), "Degradation of Aqueous Disperse Orange 25 by Supercritical Water Oxidation", *Fresenius Environ. Bulletin*, 17 (7): 864-871.
- Söğüt, O.Ö., Erkonak, H., Akgün, M., (2007), "Süperkritik Su Oksidasyonu Yöntemi ile Atıksuların Arıtılması", *Kimya ve Sanayi Dergisi*, 40 (229):28-33.
- Söğüt, O.Ö., Akgün, M., (2007), "Treatment of textile wastewater by SCWO in a tube reactor", *J. Supercrit. Fluids*, 43 (1):106-111.
- Söğüt, O., Gümüş, D., Akgün M., (2007), "VII. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi", İnönü Üniversitesi, 2007, Malatya.
- Sözen, S., (1991), Tekstil Endüstrisinde Kirlenme Kontrolü, Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi, 1: 133-134.
- Şeremet, Ö., (2003), Biyolojik Olarak Arıtılmış Tekstil Endüstrisi Atıksularının Ozonlama ve Granüler Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tang, W. Z., (2004), *Physiochemical Treatment of Hazardous Wastes*, CRC Pres
- Tünay, O., (2002), Kimyasal Oksidasyon Yöntemlerinin Atıksu Arıtımında Kullanımı, 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İTÜ, 1992, İstanbul.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Eremektar, G., Orhon, D., (1996), "Color Removal From Textile Wastewaters", *Water Science&Technology*, 34(11): 9-16.
- Üner, H., (2002), Bir Tekstil Endüstrisi Boya Atıksularının Kimyasal Arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R. and Vertraete, W., (1998), "Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile wet processing Industry, Review of Emerging Technologies, (72): 289-302.
- Veriansyah, B., Park, T-J., Lim, J-S. ve Lee, Y-W., (2005a), "Supercritical Water Oxidation of Wastewater from LCD Manufacturing Process: Kinetic and Formation of Chromium Oxide Nanoparticles", *J. Supercrit. Fluids*, 34: 51-61.
- Veriansyah, B., Kim, J-D., Lee, J-C. ve Lee, Y-W., (2005b), "OPA Oxidation Rates in Supercritical Water", *J. Hazardous Materials*, B124: 119-124.
- Yakartepe, M., (1986), Atık Flottedde Boyama Sistemi ve Sağlanan Tasarrufların Boyama Maliyetine Etkisi, 2. Ulusal Tekstil Sempozyumu, Bursa.
- Yamanaka, K., Ohtaki, H., (2007), *Thermodynamics, Solubility and Enviromental Issues*, Trevor Letcher, Stratton on the Fosse, UK.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.deu.edu.tr>
- [2] <http://www.irc-turkey.org/site/upload/1/Halil%20G%F6kman.pdf>
- [3] <http://www.bcm.org.tr>
- [4] http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/biyogaz.doc
- [5] <http://www.aritimci.com/atiksuaritma/endustriyelatiksuaritimi.htm>
- [6] http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid
- [7] www.pnl.gov/supercriticalfluid/
- [8] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Su>
- [9] <http://superstruny.aspweb.cz/images/fyzika/spacetime/supercritical.gif>
- [10] http://www.absoluteastronomy.com/topics/Supercritical_fluid
- [11] http://tr.wikipedia.org/wiki/Dielektrik_sabiti
- [12] http://www.scubaturk.8m.com/fiziksel_ve_kimyasal_ozellik.htm

Ek 1 Deney Koşulları ve Arıtma Verimleri

Deney		ρ_{scf} (g/cm ³)	T(°C)	P(Bar)	τ (s)	TOC ₀ (mg/L)	TOC _f (mg/L)	%O ₂ Fazlalığı	%X (TOC)
Sıcaklık Taraması		0.1621	400	250	7.82	374.25	273.95	136.95	26.80
		0.1272	425	250	7.82	374.25	256.5	136.95	31.53
		0.1102	450	250	8.7	374.25	207.75	136.95	44.49
		0.0992	475	250	8.52	374.25	175.9	136.95	52.99
		0.0910	500	250	8.42	374.25	111	136.95	70.34
		0.0846	525	250	8.35	374.25	43.43	136.95	88.40
		0.0794	550	250	8.26	374.25	21.085	136.95	94.37
		0.0750	575	250	8.23	374.25	3,99	136.95	98.93
	0.0712	600	250	8.1	374.25	2,26	136.95	99.40	
Reaksiyon Süresi Taraması		0.0910	500	250	21.46	374.25	59.31	136.95	84.15
		0.0910	500	250	18.16	374.25	57.57	136.95	84.62
		0.0910	500	250	14.86	374.25	53.01	136.95	85.84
		0.0910	500	250	11.56	374.25	77.22	136.95	79.37
		0.0910	500	250	8.25	374.25	93.27	136.95	75.08
		0.0910	500	250	4.95	374.25	105.70	136.95	71.76
		0.11	450	250	7.84	374.25	288.2	136.95	0.23
		0.11	450	250	9.40	374.25	232.5	136.95	0.38
		0.11	450	250	10.98	374.25	227.1	136.95	0.39
		0.11	450	250	12.51	374.25	217.05	136.95	0.42
		0.11	450	250	15.72	374.25	195.45	136.95	0.48
		0.11	450	250	19.62	374.25	178.25	136.95	0.52
	0.11	450	250	23.68	374.25	164.4	136.95	0.56	
Peroksit Taraması		0.0910	500	250	7.82	374.25	223.40	-40.76	40.31
		0.0910	500	250	7.82	374.25	208.65	18.48	44.25
		0.0910	500	250	7.82	374.25	197.75	77.72	47.16
		0.0910	500	250	7.82	374.25	175.85	196.19	53.01
		0.0910	500	250	7.82	374.25	163.75	255.43	56.25
		0.0910	500	250	7.82	374.25	159.25	373.91	57.45
		0.07937	550	250	7.83	374.25	31.45	18.48	92.0
		0.07937	550	250	7.83	374.25	16.08	77.72	95.70
		0.07937	550	250	7.83	374.25	0	136.95	100
	0.07937	550	250	7.83	374.25	0	196.19	100	
Pirroliz Taraması		0.0650	650	250	10.68	374.25	221.10	0	70.46
		0.0712	600	250	10.67	374.25	405.70	0	45.80
		0.0794	550	250	10.67	374.25	499.50	0	33.27
		0.0910	500	250	10.68	374.25	604.30	0	19.27
		0.1102	450	250	10.68	374.25	636.00	0	15.0
Basınç Taraması		0.0147	500	50	6.03	374.25	133.20	136.95	64.41
		0.0309	500	100	6.04	374.25	164.70	136.95	55.99
		0.0488	500	150	6.02	374.25	196.80	136.95	47.41
		0.0688	500	200	6.02	374.25	237.90	136.95	36.43
		0.0910	500	250	6.03	374.25	260.70	136.95	30.34
Boya Derişimi Taraması	%20	0.1102	450	250	7.82	74.85	38.56	1084.77	89.46
	%40	0.1102	450	250	7.82	149.70	65.33	492.38	82.32
	%60	0.1102	450	250	7.82	224.55	117.05	294.92	68.54
	%80	0.1102	450	250	7.82	299.40	159.15	196.19	57.32
	%100	0.1102	450	250	7.82	374.25	200.30	136.95	46.36

T: Reaksiyon sıcaklığı ρ_{scf} : Kritik koşullardaki atıksu yoğunluğu P: Basınç X: TOC giderme verimi

τ (s): Reaksiyon süresi TOC₀: Başlangıç TOC konsantrasyonu TOC_f: Çıkış TOC konsantrasyonu

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 10.08.1983

Doğum yeri İstanbul

Lise 1997-2001 Pertevniyal Lisesi

Lisans 2001-2005 Yıldız Üniversitesi İnşaat Fak.
Çevre Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2006-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

2007-Devam ediyor Pera Danışmanlık ve Tic. A.Ş