

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA ZEYTİN KARASUYUNUN PT KATALİZÖRÜ
KULLANILARAK HİDROTERMAL ARITIMI VE GAZLAŞTIRILMASI**

SİNAN KUTLUAY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MESUT AKGÜN**

İSTANBUL, 2012

Bu alışma, TÜBİTAK'ın 108M546 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresince bana her zaman güvenen, pozitif düşünceleri ile bana manevi destek veren ve farklı bakış açısı kazandıran kendisi ile çalıştığım için büyük mutluluk duyduğum değerli danışmanım sayın Doç. Dr. Mesut AKGÜN'e, laboratuvar çalışmalarımı kolay yürütebilmem için bana destek olan ve değerli bilgilerini benimle paylaşan değerli hocam sayın Arş. Gör. Ekin YILDIRIM KIPÇAK'a, her konuda ve ayrıca çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan ve bana hep destek ve yardımcı olan değerli arkadaşım Fatih AYNACI'ya, numune analizlerinin yapılmasında bize yardımcı olan TÜBİTAK'a, tüm destekleri ile hep yanımda olan aileme ve beni sabırla bekleyen, hiç yalnız bırakmayan nişanlım Pınar KUTLUAY'a teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran, 2012

Sinan KUTLUAY

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTIMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
ZEYTİNYAĞI ÜRETİM PROSELERİ VE OLUŞAN YAN ÜRÜNLER	5
2.1 Zeytinyağı Üretim Prosesleri.....	5
2.1.1 Kesikli Üretim Prosesi (geleneksel presleme prosesi)	5
2.1.2 Sürekli Üretim Prosesi	5
2.1.3 Zeytinyağı Üretimi Sonucunda Oluşan Atıksuların Özellikleri	6
BÖLÜM 3	
ZEYTİN KARASUYU ARITIMINDA UYGULANAN YÖNTEMLER.....	9
3.1 Karasuyun Fiziksel Yöntemlerle Arıtımı	9
3.2 Karasuyun Fizikokimyasal Yöntemlerle Arıtımı.....	10
3.2.1 Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Arıtım.....	10
3.2.2 Kimyasal Oksidasyon Yöntemi ile Arıtım	10
3.3 Karasuyun Biyolojik Yöntemlerle Arıtımı	11
3.4 Süperkritik Su Oksidasyonu (SCWO) ile Arıtım	12

3.5	Süperkritik Su Ortamında Hidrotermal Gazlaştırma ile Artırım	13
3.6	Süperkritik Su Ortamında Katalitik Gazlaştırma ile Artırım.....	15
BÖLÜM 4		
SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARLA İLGİLİ TEMEL BİLGİLER		17
4.1	Süperkritik Akışkan Kavramı	17
4.2	Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları.....	19
4.3	Süperkritik Su (SCW) Özellikleri	22
4.4	Süperkritik Su ile Yapılan Katalitik ve Katalitik olmayan Çalışmalar	27
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMA		34
5.1	Zeytin Karasuyunun Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi	34
5.1.1	Kimyasal Oksijen İhtiyacı(KOİ) Tayini.....	35
5.1.2	Toplam Organik Karbon (TOK) ve Toplam Azot (TN) Tayini	35
5.2	Deney Düzenegi ve Deneyin Yapılışı	38
5.3	DeneySEL Tasarım	40
5.3.1	Reaktörde Kalma Süresi ve Akışkan Yoğunluğunun Hesaplanması... ..	40
5.3.2	Toplam Organik Karbon (TOK) Dönüşümünün Hesaplanması	40
5.3.3	Reaksiyon Koşullarında Başlangıç Konsantrasyonunun Hesaplanması	40
5.4	Kinetik Model Oluşturma.....	41
BÖLÜM 6		
SONUÇ VE ÖNERİLER		46
6.1	Sonuç ve Tartışma.....	46
6.1.1	Elde Edilen Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	46
6.1.1.1	Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Artırım Verimine Etkisi.....	48
6.1.1.2	Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Gaz verimine Etkisi	50
6.1.1.3	Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Metan Gazı Miktarına Etkisi	50
6.1.1.4	Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Etan Gazı Miktarına Etkisi .	52
6.1.1.5	Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Hidrojen Gazı Miktarına Etkisi	53
6.1.1.6	Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Karbondioksit Gazı Miktarına Etkisi	54
6.1.1.7	Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Yanabilir Gaz Miktarına Etkisi	55
6.1.1.8	Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Toplam Enerji Miktarına Etkisi	56
6.1.1.9	Basıncın Artırım Verimine Etkisi	57
6.1.1.10	Basıncın Gaz Verimine Etkisi	58
6.1.1.11	Basıncın Yanabilir Gaz Miktarına Etkisi	59
6.1.1.12	Basıncın Karbondioksit, Hidrojen, Metan ve Etan Gazı Miktarına Etkisi	60

6.1.1.13 Basıncın Toplam Enerji Miktarına Etkisi	61
6.1.1.14 Karasu Konsantrasyonunun Arıtım Verimine Etkisi	61
6.1.1.15 Karasu Konsantrasyonunun Gaz Verimine Etkisi	62
6.1.1.16 Karasu Konsantrasyonunun Yanabilir Gaz Miktarına Etkisi	63
6.1.1.17 Karasu Konsantrasyonunun Metan, Etan, CO ₂ ve H ₂ Gazlarının Miktarına Etkisi	64
6.1.1.18 Karasu Konsantrasyonunun Toplam Enerji Miktarına Etkisi	65
6.1.2 Deneysel Verilerin Önerilen Kinetik Model ile Karşılaştırılması	66
6.2 Sonuç ve Öneriler	69
KAYNAKLAR	71
EK-A	
DENEYSEL VERİLER	77
ÖZGEÇMİŞ	79

SİMGE LİSTESİ

n	Organik kirletici derişimleri cinsinden tepkime mertebesi
m	Su molekülleri derişimi cinsinden tepkime mertebesi
C	SCWG'de son ürünler
C	Atık sudaki organik kirleticinin TOK cinsinden yığın derişimi
C ₀	Atık sudaki organik kirleticinin TOK cinsinden yığın başlangıç derişimi
E _{a,ısl}	Isıl bozunma tepkimesinin aktifleşme enerjisi
F, F _i	(Herhangi bir 'i' numaralı akımın) Hacimsel akış hızı
F _{lab}	Laboratuar koşullarındaki hacimsel akış hızı
F _{reaktör}	Reaktör koşullarındaki hacimsel akış hızı
F _{toplam}	Reaktör koşullarındaki birleşik akımın toplam hacimsel akış hızı
F _{toplam, lab}	Laboratuar koşullarındaki birleşik akımın toplam hacimsel akış hızı
[i]	herhangi bir 'i' maddesinin reaktör koşullarındaki derişimi
[i] _{lab}	herhangi bir 'i' maddesinin laboratuar koşullarındaki derişimi
[H ₂ O]	Su molekülü derişimi
I	İntegral sabiti
k _{ısl}	Isıl bozunma tepkimesinin hız sabiti
k ₀	(Herhangi bir 'i' tepkimesinin) frekans faktörü (Arrhenius sabiti)
k _{0,ısl}	Isıl bozunma tepkimesinin frekans faktörü
P	Basınç
P _k	Kritik basınç
pK _w	Suyun iyon çarpımının logaritmasının toplamaya göre tersi
R	İdeal gaz sabiti
t	Zaman
T	Sıcaklık
T _k	Kritik sıcaklık
[TOK]	Toplam organik karbon içeriği derişimi
[TOK] ₀	Toplam organik karbon içeriği başlangıç derişimi
V _k	Kritik noktadaki özgül hacim
V _r	Reaktör hacmi
X	Dönüşüm oranı
Z	Sıkıştırılabilirlik faktörü
Z _k	Kritik noktada suyun sıkıştırılabilirlikfaktörü
ε	Statik dielektrik sabiti

ρ	Yoğunluk
ρ_{lab}	Laboratuar koşullarındaki yoğunluk
$\rho_{\text{reaktör}}$	Reaktör koşullarındaki yoğunluk
τ	Reaktörde kalma süresi
ω	Merkezsizlik faktörü

KISALTMA LİSTESİ

BPR	Geri basınç regülatörü (Back pressure regulator)
APR	Sulu faz dönüşüm prosesi
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı
Ppm	Ağırlıkça milyonda bire denk gelen derişim birimi (parts per million)
SCW	Süperkritik su
SCF	Süperkritik akışkan
SCWO	Süperkritik su oksidasyonu
SCWG	Süperkritik su gazlaştırılması
TN	Toplam azot içeriğı
TOK	Toplam organik karbon içeriğı
Pt/Al ₂ O ₃	Alümina destekli platin katalizörü
AKM	Askıda katı madde
SDC	Statik dielektrik sabiti

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 4. 1	Saf bir madde için faz diyagramı 18
Şekil 4. 2	Bir akışkanın süperkritik faza geçerkenki görünümü 20
Şekil 4. 3	Suyun üçlü faz diyagramı ve süperkritik bölge 25
Şekil 4. 4	250 bar basınçtaki suyun özellikleri 27
Şekil 5. 1	KOİ analiz cihazı..... 35
Şekil 5. 2	Dekantör çıkışı ve deneylerde kullanılan karasuyun görüntüsü 36
Şekil 5. 3	Zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması ve arıtımı için kullanılan deney düzeneği 39
Şekil 5. 4	DeneySEL çalışma düzeneğinin görüntüsü 39
Şekil 6. 1	Farklı koşullarda yapılan deneySEL çalışma sonucu elde edilen sıvı çıkışı DeneySEL çalışma düzeneğinin görüntüsü 47
Şekil 6. 2	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sırasında çıkan gaz yakıt görüntüsü 48
Şekil 6. 3	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen TOK dönüşümü 49
Şekil 6. 4	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz verimi 50
Şekil 6. 5	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gazdaki metan mol yüzdesi..... 51
Şekil 6. 6	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gazdaki etan mol yüzdesi 52
Şekil 6. 7	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gazdaki hidrojen mol yüzdesi..... 53
Şekil 6. 8	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gazdaki karbondioksit mol yüzdesi 54
Şekil 6. 9	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gazdaki yanabilir gaz mol yüzdesi 55
Şekil 6. 10	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen toplam enerji miktarı 56
Şekil 6. 11	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen TOK dönüşüm oranına basınç etkisi..... 57
Şekil 6. 12	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilengaz verimine basınç etkisi 58

Şekil 6. 13	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen yanabilir gaz miktarına basınç etkisi	59
Şekil 6. 14	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen Metan, etan, H ₂ ve CO ₂ gazlarının miktarına basınç etkisi	60
Şekil 6. 15	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen toplam enerji miktarına basınç etkisi ...	61
Şekil 6. 16	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen TOK dönüşüm oranına konsantrasyon etkisi	62
Şekil 6. 17	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz verimine konsantrasyon etkisi.....	63
Şekil 6. 18	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen yanabilir gaz miktarına konsantrasyon etkisi	64
Şekil 6. 19	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen Metan, etan, H ₂ ve CO ₂ gazlarının miktarına konsantrasyon etkisi.....	65
Şekil 6. 20	Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen toplam enerji miktarına konsantrasyon etkisi	66
Şekil 6. 21	Deneysel ve modellenen TOK dönüşümlerinin karşılaştırılması.....	67

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Zeytinyağı üretim proseslerine göre atıksuyun karakteristik özellikleri ... 6
Çizelge 4. 1	Gazların, sıvıların ve süperkritik akışkanların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması..... 19
Çizelge 4. 2	Süperkritik akışkanların uygulama alanları 21
Çizelge 4. 3	Suyun normal şartlardaki ve süperkritik şartlardaki özellikleri..... 25
Çizelge 5. 1	Çalışmalarda kullanılan zeytin karasuyunun özellikleri..... 37
Çizelge 5. 2	Zeytin karasuyunun Headspace GC-MS yöntemi ile kantitatif bileşen analizi..... 37
Çizelge Ek-A	Zeytin karasuyunun süperkritik su koşullarındaki katalitik hidrotermal arıtma ve gazlaştırılma deney sonuçları..... 77

SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA ZEYTİN KARASUYUNUN PT KATALİZÖRÜ KULLANILARAK HİDROTERMAL ARITIMI VE GAZLAŞTIRILMASI

Sinan KUTLUAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mesut AKGÜN

Son zamanlarda yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi sürekli artış göstermektedir. Bu kaynaklar arasında biyokütle enerjisi önemli bir yer tutmaktadır. Aynı zamanda, biyokütleden enerji üretmek amacıyla çeşitli enerji dönüşüm teknolojileri uygulanmakta ve denenmektedir. Süperkritik su ortamında katalitik hidrotermal gazlaştırma, her türlü sulu organik karışımın, suyun kritik noktasının ($T=374^{\circ}\text{C}$, $P=221$ bar) üzerindeki sıcaklık ve basınç koşullarında gazlaştırılarak arıtılmasına dayanan çok etkili bir yöntemdir. Bu koşullarda, apolar özelliğe sahip organik maddeler su ile her oranda karışabilir ve tek faz oluşturur. Ayrıca yüksek sıcaklıktan kaynaklanan kinetik enerjileri nedeniyle, su molekülleri arasındaki hidrojen bağları kopar ve süperkritik suyun dielektrik sabiti, apolar özelliğe sahip organik çözücülerinkine yakın değerler alır. Böylece tepkimeler, kütle aktarımı kısıtlamaları olmadan rahatlıkla gerçekleşebilir. Ayrıca süperkritik su ortamının sağladığı yüksek kinetik enerjiye sahip moleküller, ortam yoğunluğu sayesinde sıklıkla etkin çarpışma imkanı bulurlar. Böylece süperkritik su koşullarında katalitik hidrotermal gazlaştırma ile çok kısa reaktörde kalma sürelerinde %100'e yakın arıtma verimine ulaşılır.

Bu tez çalışmasında, süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun, dolgulu yatak reaktör sisteminde, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılarak arıtımı ve gazlaştırılması araştırılmıştır. Kirlilik potansiyeli oldukça yüksek olan karasuyun arıtımı ve

uzaklaştırılması, tüm Akdeniz ülkelerinde çözüm bekleyen önemli bir çevresel problem olarak kabul edilmektedir. Zeytin karasuyunun içerdiği yüksek miktardaki organik kirlilik biyokütle olarak değerlendirilmiş, süperkritik su ortamında gazlaştırılması yapılırken aynı zamanda arıtımı sağlanmıştır.

Zeytin karasuyunun süperkritik su ortamında, platin (Pt/Al₂O₃) katalizörü kullanarak hidrotermal arıtımı ve gazlaştırılması sonucunda hidrojen, metan, etan, propan ve propilen gibi enerji üretiminde kullanılabilen gazlar elde edilmiştir. Geliştirilen prosesle atıktaki organik içeriğin büyük oranda giderilmesi ve gerçek bir biyokütle kullanılarak enerji eldesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde: 250 bar basınç altında beş farklı reaksiyon sıcaklığı (400, 450, 500, 550 ve 600°C) ve beş farklı reaksiyon süresinin (10, 15, 20, 25, ve 30s); gaz kompozisyonuna, net gaz debisine, toplam enerji miktarına ve toplam organik karbon (total organic carbon-TOC) değişimine etkileri incelenmiştir. Daha sonra sistem basıncının etkisini incelemek için 100, 150, 200, ve 250 bar basınçta, konsantrasyon etkisini incelemek için de 2000, 4000, 6000, 8000 ve 10000 mg/L konsantrasyonda deneyler yapılarak bu parametrelerin etkileri incelenmiştir. Ayrıca elde edilen deneysel veriler kullanılarak katalitik hidrotermal bozunma reaksiyonunun kinetik modeli oluşturulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Katalitik gazlaştırma, hidrotermal arıtım, süperkritik su, zeytin karasuyu, Pt/Al₂O₃ katalizörü.

**HYDROTHERMAL TREATMENT AND GASIFICATION OF OLIVE MILL
WASTEWATER USING PLATIN CATALYST IN SUPERCRITICAL WATER**

Sinan KUTLUAY

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Nowadays, curiosity on new and renewable energy sources increases continually. Biomass energy in these sources falls into priority. At the same time, various energy conversion technologies are applied and tried to produce energy from biomass. Catalytic hydrothermal gasification in supercritical water is an effective method that all manner of aqueous organic mixtures are treated and gasified at temperatures and pressures over the critical point of water ($T=374^{\circ}\text{C}$, $P=221$ bar). In these conditions, organics, which has nonpolar properties, are miscible completely with water, and a single phase is observed. In addition, the hydrogen bondings between water molecules dissociate because of high kinetic energy of them, and dielectric constant of water in supercritical conditions comes close to those of nonpolar organic solvents. The reactions can be carried out easily without mass transfer limitations. The molecules have high kinetic energy due to medium of supercritical water, and they come into collision effectively because of density of the medium. Thus, it was obtained treatment efficiency upto 100 % in very short residence times by catalytic hydrothermal gasification in supercritical conditions of water.

In this study, the treatment and gasification of olive mill wastewater was investigated using a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in a packed bed reactor at supercritical water conditions. The treatment and elimination of the olive mill wastewater is accepted as an important

environmental problem which has to be solved in mediterian countries. High amount of organic contaminant in the olive mill wastewater are considered as a biomass source, and while its gasification is carried out in supercritical water, its treatment is provided at the same time.

As a result of this work, gases such as hydrogen, methane, ethane, propane, propylene which can be used as energy, were obtained. With developed process, either organic content has been removed from wastewater and obtained energy from a real biomass. In accordance with this purpose, the experiments were carried out at a constant pressure of 250 bar, different five reaction temperatures (400, 450, 500, 550 and 600°C) and different five reaction times (10, 15, 20, 25 and 30 s). Effects of experimental conditions on gas composition, net gas flow rate, total energy amount and total organic carbon (TOC) exchange were investigated. Afterwards, experiments were made at 100, 150, 200, 250 bar pressure in order to examine effective of system pressure. The effects of reactant concentration on the same parameters were investigated at 2000, 4000, 8000, 10000 mg/L concentrations. Furthermore, using experimental data obtained, a kinetic model of catalytic decomposition reaction was developed.

Key words: Catalytic gasification, hydrothermal treatment, supercritical water, olive mill wastewater (OMW), Pt/Al₂O₃ catalyst

1.1 Literatür Özeti

Dünya'da, çevre için tehdit unsuru olan endüstriyel atık sular, arıtılmayı ve uygun proseslerle yararlı hale dönüştürülmeyi beklemektedir. Endüstriyel atık sular çevrenin kirlenmesine neden olmaktadır. Çevre açısından tehdit oluşturan bu atıklar, uygun prosesler ile arıtılıp ve eşzamanlı olarak enerji eldesinde kullanılabilir.

Endüstriyel atıksulardan kalıcı ve toksik organik madde giderimi amacıyla, koagülasyon/floklaşma, kimyasal çöktürme, biyolojik arıtım gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler ile organik ve toksik madde içeriği yüksek olan atıksuların arıtım verimi düşük olmaktadır. Distilasyon, uçurma (stripping) ve adsorpsiyon üniteleri ile yüksek verimler elde edilmesine rağmen, oldukça pahalı yöntemler olduğu için pek tercih edilmemektedir [1]. Bu nedenle, kalıcı ve toksik organik madde içeren endüstriyel atıksuların arıtımında kimyasal oksidasyon yöntemlerinin daha verimli olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir [2].

Zeytin karasuyu, Akdeniz ülkelerinde büyük bir problem oluşturmaktadır. Çoğu ülkede tarım tarım sanayi atıklarının, kanalizasyona, nehirlere ve akarsulara bırakılmasında kısıtlamalar mevcuttur. Bazı ülkelerde, belli miktarlardaki zeytin karasuyu zeytin üretim alanlarına sulama amaçlı verilmektedir. Karasu; asidik pH ve yüksek organik madde içeriğine sahiptir. Ayrıca, askıda katı madde (AKM), pektinler, şeker, fenol bileşikleri ve bitkisel yağlar da yüksek miktarlarda içermektedir. Diğer taraftan, bu tür atık sular, içerdiği aromatik bileşikler, basit ve kompleks şekerlerden dolayı, yüksek enerji kaynağı potansiyeline sahiptirler.

Zeytin karasuyunun kirletici etkisinin yok edilmesi veya azaltılması için bugüne kadar pek çok çalışma yapılmış ve farklı arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Karasuyun arıtılması ve bertaraf edilmesi amacıyla çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Toprağa sızdırma ve gübre olarak kullanma, toprağa sızdırma için araziye boşaltma, lagünlerde buharlaştırma, katı biyoyakıt elde etme, fizikokimyasal arıtma, kimyasal arıtma, aerobik biyolojik arıtma, anaerobik biyolojik arıtma, karasu çamurunun stabilizasyonu, fermantasyona tabi tutularak değerli son ürünlere dönüştürme, tek hücre proteini elde etme, membran prosesler ile arıtma bugüne kadar uygulanan yöntemler arasında sıralanabilir. Karasuların uygun toplama havuzlarında (lagün) depolanıp, birkaç ay tutulması ve buharlaştırılması, karasuların bertaraf edilmesinde en çok uygulanan yöntemlerinden birisidir. Ancak bu yöntemlerin arıtım verimleri % 50-70 civarında kalmakta ve yöntemlerde uzun zamanlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Doğadaki en önemli çözücü olan suyun, süperkritik koşullarda reaksiyon çözücüsü olarak çok ilginç özellikleri vardır. Süperkritik su (SCW), buhar-sıvı ikilisinin varlığında kritik noktasının üzerinde olan bir sıvıdır. Suyun kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri sırasıyla 374,8°C ve 221,3 bar'dır. Özellikleri, benzer bir polar sıvıdan hemen hemen apolar bir akışkana doğru değişir. Bu değişim, oldukça geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Kritik noktanın üzerindeki sıcaklıklarda beklenildiğinden daha asidik olur ve difüzyon hızı artar. Su ile yüksek sıcaklıklarda çalışılıyor olması, ısıl reaksiyon hızını artırır, bu da reaktördeki karışma hızını artırarak organik maddelerin iyi çözünmesini sağlar. Bu nedenle süperkritik su, çözünürlüğe dayalı bir kontrol mekanizması, düşük viskozite ve yüksek difüzyon hızına dayalı çok verimli taşıma özellikleri sunan bir çözücüdür [3].

Süperkritik su ortamında organik atıkların katalitik hidrotermal gazlaştırma sonucu parçalanması çevresel boyutta ortaya çıkan bir teknolojidir. Bu sistem, 10-70 g/L gibi yüksek organik kirliliğe sahip atıkların arıtımında kullanılan biyolojik veya genellikle tercih edilen kimyasal proseslerden daha verimlidir [4].

Süperkritik su ortamında hidrotermal gazlaştırma bir radikal zincir reaksiyonudur ve birçok elementer reaksiyondan meydana gelir. Süperkritik su ortamında hidrotermal gazlaştırma ile reaksiyon tamamlandığında organik maddeler tamamıyla su, azot,

karbon dioksit ve bazen de bazı asitlere dönüştürülürler. Aynı zamanda reaksiyon sonucunda yanıcı gazlar oluşmaktadır. Organik bileşenlerin süperkritik su ile hidrotermal gazlaştırılması, özellikle de tehlikeli organiklerin bütünüyle bozunmasını sağlayan, yüksek reaksiyon dönüşüm oranından dolayı araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir. Kritik sıcaklık ve basınç altında gerçekleşen ıslak oksidasyon veya normal oksidasyon birden fazla faz içerir ve bu durumda sınırlarda gerçekleşen kütle aktarım hızı düşüktür. Bundan dolayı Süperkritik su ortamında katalitik hidrotermal gazlaştırma, çevre için tehdit unsuru olan endüstriyel atıkların artımındaki en kullanışlı yöntemlerden biridir. Özellikle son yıllarda atık artımında ve gazlaştırmasında büyük önem kazanmıştır [5].

Katalizörler genel olarak kimyasal reaksiyonlara dahil oldukları halde proses sonunda yine değişmeden kalırlar. Bir katalizörün kimyasal reaksiyondaki rolü aktivasyon enerjisini azaltmaktır. Ayrıca katalizör, oluşan kimyasal reaksiyonun mekanizmasını da değiştirdiğinden reaksiyon hızını artırır. Katalizörün rolü reaktanlarla bir ara ürün meydana getirmek ve daha sonra kendisi eski haline dönerken bu ara üründen son ürünün oluşmasını sağlamaktır.

Tepkime mekanizmasını etkileyerek aktivasyon enerjilerini düşürmek yoluyla reaktör hacmini küçültmek ve reaktör koşullarını normalleştirmek amacıyla katalizörlerin kullanılması ekonomik açıdan çok anlamlı olacaktır. Uygun katalizör kullanımı ile, daha düşük sıcaklık ve reaktörde kalma süreleriyle aynı sonucun elde edilebilmesi sağlanarak, sürecin enerji maliyeti düşürülüp, kapasitesinin arttırılması mümkündür [6].

Heterojen ve homojen katalizörün birbirinden farklı kısıtlamaları vardır. Homojen katalizörde katalizörler karışımla birlikte sürükleneceği için, reaktör çıkışında ürün akımından ayrılmaları gerekir. Bu yapılmazsa hem ürün akımında bulunan doğal hayata zararlı iyonlar (örneğin ağır metal iyonları) su kaynaklarına karıştırılmış olur, hem de katalizörün sürekli kaybı işletme maliyetini yükseltir.

Heterojen katalizör ise yalnızca homojen atık sularda kullanılmaya uygundur, zira giderilmesi istenen bütün organik moleküller katalizör yüzeyine temas edemezse katalitik etki gerçekleşemeyecektir.

Alümina destekli platin katalizörünün hidrojen üretimi için çok seçici bir katalizör olduğu yapılan çalışmalarda gösterilmiştir [7]. Platin, C-C ve C-O bağlarının kırılmasını, H₂, CO, CO₂, CH₄ ve diğer alkanların oluşumunu, dehidrojenasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarını katalizleyebilir. Ayrıca platin, H₂ ve CO'den su-gaz değişimi reaksiyonunu da katalizlemektedir. Bu da platinin yüksek dönüşüm oranı için uygunluğunu göstermektedir.

Bu tez çalışmasında, birçok organik kirletici içeren zeytin karasuyunun, süperkritik su ortamında çok kısa reaksiyon sürelerinde (10-30 saniye) gazlaştırılması ve tamamen arıtılması sağlanmıştır. Çevresel açıdan düşünüldüğünde de, işlem sonucunda hiç bir kirletici etken kalmadığı için, temiz bir atıksuyun kanalizasyona bırakılmasına ya da çıkan suyun işletmede tekrar değerlendirilmesine imkan sağlamaktadır. Yapılan çalışmada, sistem basıncının ve sıcaklığının, karasu konsantrasyonunun ve reaktörde kalma zamanının zeytin karasuyunun gazlaştırılması ve arıtım verimine olan etkileri incelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amaçları,

- * Birçok organik kirletici içeren zeytin karasuyunun süperkritik su ortamında Pt/Al₂O₃ katalizörü varlığında arıtılmasının değerlendirilmesi,
- * Geliştirilen yöntemle zeytin karasuyunun arıtılmasının yanı sıra enerji üretiminde kullanılabilen gazların eldesi olarak özetlenebilir.

1.3 Hipotez

Birçok organik kirletici içeren zeytin karasuyunun, süperkritik su ortamında kısa sürede (birkaç dakika mertebesinde) ve tamamen arıtılması sağlanmaktadır. Çevresel açıdan düşünüldüğünde de, işlem sonucunda hiç bir kirletici unsur kalmadığı için, temiz bir atıksuyun kanalizasyona bırakılmasına ya da çıkan suyun işletmede tekrar değerlendirilmesine imkan sağlamaktadır. Yapılan çalışmada, sistem basıncının ve sıcaklığının, karasu konsantrasyonunun ve reaktörde kalma zamanının zeytin karasuyunun gazlaştırılması ve arıtım verimine olan etkileri incelenmiştir.

ZEYTİNYAĞI ÜRETİM PROSELERİ VE OLUŞAN YAN ÜRÜNLER

2.1 Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Günümüzde zeytinyağı üretiminde çeşitli ülkelerde kullanılan yöntemler; kesikli (geleneksel pres) üretim prosesi, sürekli üretim prosesleri (3-fazlı üretim prosesive 2-fazlı üretim prosesi) ve süzme prosesi olarak sıralanabilir [8].

2.1.1 Kesikli Üretim Prosesi (geleneksel presleme prosesi)

Klasik üretim prosesi olarak tanımlanmaktadır. Yağ, hidrolik presler kullanılarak çıkartılır. Bu üretim sistemi besleme, hammadde depolama, temizleme, kabuk kırma ve ezme, kurutma-kavurma, sıkma, filtrasyon/dekantasyon ünitelerinden oluşur. Kırma işlemi hem çekiçli kırıcı ile, hem de geleneksel taş kırıcı ile yapılabilir. Oluşturulan hamurun bileşimi % 20 yağ, % 25 katı madde ve % 55 zeytin özsuğu şeklindedir [9].

2.1.2 Sürekli Üretim Prosesi

Bu üretim prosesi, yağın santrifüjlenerek ayrılması esasına dayanır ve üretim; besleme, yıkama, kırma ve hamur hazırlama ünitelerinden meydana gelmektedir. Sürekli (kontinü) üretim yapan sistemde, presin yerini santrifüj (dekantör) almıştır ve sürekli çalışmayı sağlamaktadır [10]. Üretim sırasında kullanılan dekantöre bağlı olarak iki proses tanımlanabilir:

- Proses suyu gerektiren ve üretim sonucunda üç faz (yağ, karasu ve pirina) oluşturan 3-fazlı proses,

- Proses suyu gerektirmeyen ve üretim sonucunda sadece iki faz (yağ ve pirina) oluşturan 2-fazlı prosesidir.

2.1.3 Zeytinyağı Üretimi Sonucunda Oluşan Atıksuların Özellikleri

Zeytinyağı ekstraksiyonunda yoğun su kullanımı, büyük miktarlarda oluşan zeytin karasuyunun yüksek fenol içeriği ile yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) çevre için dezavantaj oluşturan unsurların başında gelmektedir [11]. Akdeniz ülkelerinde yıllık olarak 30 milyon m³'ün üzerinde zeytin karasuyu oluşmaktadır. Fenollü bileşikler zeytin karasuyuna siyah rengi verir ve bununla birlikte yüksek fenol içeriğinden dolayı ekosistemde toksik etki oluşturur [12].

Çizelge 2. 1 Zeytinyağı üretim proseslerine göre atıksuyun karakteristik özellikleri [10]

Parametre	Karasu(kesikli proses)	Karasu(sürekli proses)
pH	4,7–5,7	4,5–5,9
Kuru madde (g/L)	15–266	10–161
KOİ (g/L)	42–389	15–199
Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) (g/L)	90–100	30–50
Askıda katı madde (AKM) (g/L)	1–2	6–9
Yağ (g/L)	0,2–11,5	0,4–29,8
İndirgenmiş şeker (g/L)	9,7–67,1	1,6–34,7
Toplam polifenoller (g/L)	1,4–14,3	0,4–7,1
O-difenoller (g/L)	0,9- 13,3	0,3–6,0
Hidroksitirosol (mg/L)	71–937	43–426
Kül (g/L)	4,0–42,6	0,4–12,5
Organik nitrojen (g/L)	0,15–1,1	0,14–0,97
Toplam fosforlar (mg/L)	157–915	42–495
Sodyum (mg/L)	38–285	18–124
Potasyum (mg/L)	1500–5000	630–2500
Kalsiyum (mg/L)	58–408	47–200
Magnezyum (mg/L)	90–336	60–180
Demir (mg/L)	16,4–86,4	8,8–31,5
Bakır (mg/L)	1,1–4,7	1,1–3,4
Çinko (mg/L)	1,6–6,5	1,4–4,5
Manganez (mg/L)	2,2–8,9	0,9–5,2

Çizelge 2.1’de zeytinyağı üretim proseslerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Prosesler sonucunda elde edilen karasuyun özelliklerine bakıldığında sürekli prosesin daha uygulanabilir olduğu açıkça görülmektedir. Çünkü sürekli proses sonucunda çıkan karasuyun biyolojik oksijen ihtiyacı, askıda katı madde miktarı, toplam fenol miktarı vb. özelliklerin daha az olması prosesin uygunluğunu ifade etmektedir.

Genellikle zeytinyağı üretimi sırasında açığa çıkan atık su miktarı 0,5-1,5 m³/ton zeytin olmaktadır. Karasuyun arıtımında yaşanan güçlüklerin en önemli nedenleri; bu suyun yüksek organik madde ve polifenoller gibi toksik maddeleri içermesi, sezonluk üretim yapılması ve bir üretim sezonunun 3-4 ay kadar sürmesidir. Karasuyun yapısında bulunan organik bileşiklerin başında şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ polifenoller, karasuya koyu rengi veren taninler bulunmaktadır [13].

ZEYTİN KARASUYU ARITIMINDA UYGULANAN YÖNTEMLER

Zeytin karasuyu, yüksek kirlilik içermesi nedeniyle, önlem alınması ve bertaraf edilemesi gereken çevre problemleri arasında yer almaktadır. Karasuyun arıtımı ve yan ürün olarak değerlendirilmesi için pek çok yöntem geliştirilmiştir.

Endüstriyel atık suların arıtılmasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar kullanılmaktadır [14]. Kullanılan bu metotlar ayrı ayrı veya kombineli olarak uygulanmaktadır. Atık suların arıtımında en çok kullanılan fizikokimyasal metotlardan birisi adsorpsiyon yöntemidir. Özellikle endüstriyel atık sularda istenmeyen toksik ve zehirli maddelerin giderimi için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür atık suların arıtımında adsorbent olarak aktif karbon yaygın olarak kullanılmakta ve açık bir üstünlük sağlamaktadır. Ancak, fazla miktarda kullanılması ve rejenasyon güçlüğü gibi olumsuz özellikleri göz önüne alındığında maliyetin bir hayli artmasına yol açmaktadır. Bu problemin giderilmesi amacıyla, aktif karbona oranla düşük maliyetli ve temini kolay adsorbentlere yönelik çalışmalar yoğun bir şekilde yapılmaktadır. Uçucu kül, kömür, kil, pomza taşı, perlit, curuf, sepiyolit (lüle taşı) gibi ucuz adsorbentler örnek verilebilir.

Karasuyun içerdiği kirliliğin yok edilmesi veya azaltılması için bugüne kadar pek çok çalışma yapılmış ve çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Toprağa sızdırma ve gübre olarak kullanma, kompost üretiminde kullanma, buharlaşma ve sızma için araziye boşaltma, lagünlerde buharlaştırma, katı yakıt elde etmek, fizikokimyasal arıtma, kimyasal arıtma, aerobik biyolojik arıtma, anaerobik biyolojik arıtma, karasu çamurunun stabilizasyonu, fermantasyona tabi tutularak değerli son ürünlere dönüştürme, tek hücre proteini elde etmek, membran prosesler ile arıtmak, bugüne kadar karasu arıtımında ve bertaraf edilmesinde uygulanan yöntemler olarak sıralanabilir [15].

Zeytin karasuyunun doğrudan alıcı ortamlara verilmesi alıcı ortamları olumsuz etkilemektedir. Zeytin karasuyu, içerdiği yağ nedeniyle alıcı ortamlarda su yüzeyine yayılmaktadır. Bu da suyun oksijen alımını ve güneş ışığı geçişini azaltarak alıcı ortamdaki flora ve faunanın normal gelişimini engellemektedir. Ayrıca zeytin karasuyu, içerdiği yüksek miktardaki organik madde içeriği nedeniyle çözülmüş olan oksijenin tüketilmesine neden olmaktadır [16]. Zeytinyağı üretimi sırasında açığa çıkan karasuyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri üretim yerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, ürünün o yıl var veya yok olmasına, üretim metodlarına bağlı olarak değişiklikler göstermektedir [17].

Zeytin karasuyunun 10 g/L'ye kadar çıkabilen fenol konsantrasyonu yüksek toksisite ile antibakteriyel aktivitelerin oluşumuna yardım etmektedir [18]. Farklı tarım endüstrisi atıklarında çeşitli doğal fenoller ve bunların tanen, lignin gibi yoğunlaştırılmış ürünleri bulunmaktadır [19]. Zeytin karasuyunun içerdiği organik bileşikler (yağ asitleri ve fenolik bileşikler) ve zeytin karasuyunun yüksek C/N oranına ve düşük pH değerine sahip olması biyolojik bozunma proseslerinde engel teşkil eden başlıca hususlardır [11].

Karasuyun arıtımı için uygulanan proseslerde pek çok yöntemin tek tek ya da kombineli olarak uygulandığı görülmektedir. Literatürde karasu arıtımına yönelik birçok proses tanımlanmıştır, ancak şimdiye kadar zeytin karasuyun arıtımı için kabul görmüş ekonomik ve karlı bir proses bulunmamaktadır. Karasuyun lagünlerde, havuzlarda bertarafı yaygın olarak kullanılan yöntemler olmasına rağmen, anaerobik ortam oluşması ve koku problemi yaratmasından dolayı kullanımı tavsiye edilmemektedir. Karasuyun organik gübre olarak kontrollü bir şekilde toprağa bırakılması ve hayvan yemi olarak kullanması son zamanlarda uygulanan yöntemler arasındadır. Karasuyun içerdiği organik madde, polifenoller ve taninlerin çevrede oluşturduğu toksik etkileri azaltmak için fiziko-kimyasal ve biyolojik yöntemler uygulanmaktadır [4].

3.1 Karasuyun Fiziksel Yöntemlerle Arıtımı

Zeytinyağı endüstrisi atıksuları olan zeytin karasuyu, yüksek konsantrasyonlardaki KOİ, BOİ, ve Fenol içeriği ile karakterize edilebilir. Karasuyun fiziksel arıtım amacıyla pek çok yöntem kullanılmaktadır. Santrifüjleme, çöktürme, filtrasyon, adsorpsiyon, buharlaştırma, distilasyon, havalandırma karasu için uygulanabilecek arıtım

yöntemleridir. Karasuyun fiziksel arıtım çalışmasında önce santrifüjleme ve filtrasyon işlemleri uygulanmış daha sonra aktif hale getirilmiş kilden geçirmek suretiyle adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucunda elde edilen fenol giderim verimi % 81, organik madde giderim verimi ise % 71'dir [15].

3.2 Karasuyun Fizikokimyasal Yöntemlerle Arıtımı

Uygulanan fiziko-kimyasal arıtım yöntemleri; flotasyon ve çöktürme, buharlaştırma ve seçimli membranlar, ultrafiltrasyon, kuru kalıntının yakılması, H_2SO_4 ile nötralizasyon, O_3 , O_3/H_2O_2 ile oksidasyon, O_3/UV ışınımı ile ileri oksidasyon yüksek basınç ve sıcaklıkta oksijenle ıslak oksidasyon ve Fenton reaktifleridir. Genel kimyasal prosesler yüksek oksidan maliyetlerinden dolayı pahalı yöntemlerdir. Kompleks organik bileşikler içeren atıksuların arıtımı için genellikle demir sülfat ve alüminyum sülfat koagülantları kullanılır. Bu koagülantların adsorpsiyon mekanizmaları karmaşıktır ve ortamdaki maddelerin türüne göre değişim gösterir. Fiziko-kimyasal yöntemlerle atıksu arıtımında kısmi çözümler elde edildiğinden ötürü biyolojik arıtma yöntemleriyle beraber kullanılır. Ancak bu da hava kirliliği emisyonu gibi ikinci bir kirlilik problemi meydana getirmektedir [4].

3.2.1 Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Arıtım

Zeytin karasuyunun kimyasal arıtımı amacıyla kullanılan kimyasal bileşiklerden bazıları $FeCl_3$, H_2SO_4 , HCl ve $Ca(OH)_2$ 'dir. Yapılan arıtım çalışmalarında koagülant olarak genellikle $Ca(OH)_2$ kullanılmıştır. Karasu ile yapılan bir kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, ferriklorür, alüm, ferrosülfat+kireç, ferrosülfat+kireç+anyonik polielektrolit, sülfürik asit, kireç+anyonik polielektrolit ayrı ayrı denenerak % 50 mertebesinde KOİ ve % 90 mertebesinde askıda katı madde (AKM) giderimi elde edilmiştir [20].

3.2.2 Kimyasal Oksidasyon Yöntemi ile Arıtım

Hidroksil radikallerini açığa çıkararak KOİ ve fenol gideriminin sağlandığı ozonlama veya ileri oksidasyon teknikleri, karasu için de kullanılabilir. Yapılan KOİ giderimi

çalışmasında, ozon, hidrojen peroksit ve UV kombinasyonu kullanılmış, % 80-90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir [21]. Fenton Reaktifinin kullanıldığı bir başka kimyasal oksidasyon çalışmasında ise, 50 mg/L FeSO₄ ve 100 mg/L H₂O₂ ilavesi sonrasında % 70 KOİ giderme verimi elde edilmiştir [22].

Oksidasyon sistemleri genelde karasuyun toksisitesini azaltmak ve biyolojik parçalanmayı kolaylaştırmak için ön arıtma sistemleri olarak kullanılmaktadır. Eğer organik madde kullanılan oksidana karşı dirence sahipse, sadece kimyasal arıtım ile giderimleri zor olabilir. Bu gibi durumlarda karasuyun kirlilik yükünü azaltmak için farklı prosesler kullanılır. Örneğin aerobik biyolojik oksidasyondan önce önarıtım olarak sadece ozon veya hidrojenperoksit/UV ışınımı ile kombine edilerek kullanıldığında yüksek KOİ giderimi, aromatik içeriğinin ve rengin hemen hemen giderimi ve orta derecede toplam karbon giderimi söz konusudur. Yüksek oksidan maliyetlerine rağmen kimyasal oksidasyon proseslerinin etkisi düşüktür. Örneğin ozon kullanılan sistemlerde, ozon sarfiyatından kaçınılırsa aerobik biyolojik parçalanma için seyreltmeye ihtiyaç duyulacaktır [3].

3.3 Karasuyun Biyolojik Yöntemlerle Arıtımı

Karasu, zeytin özsuyunun seyrelmiş kısmı olması nedeniyle, biyolojik olarak kolayca parçalanabildiği kabul edilebilir. Fakat karasuyun içeriğindeki polifenol ve lipidlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şeker ve uçucu asitlere göre daha düşüktür. Bu nedenle, karasuyun biyolojik arıtımı, kirliliklerin hızla parçalanmasını gerektirdiğinden ve arıtma tesisinin ekonomik olması gerektiğinden, oldukça zor olmaktadır [23].

Fenolik bileşiklerin gideriminde kullanılan biyolojik yöntemler, aerobik ve anaerobik sistemlerin kombinasyonu şeklinde uygulanmaktadır ve uzun vakit alan proseslerdir. Ancak antibakteriyel aktiviteler yüzünden karasuyun içerdiği yüksek fenol belli bir değere kadar giderilebilmektedir. Karasuyun konvansiyonel aerobik metotlarla arıtılmasında daha az kirlilikte atıksu elde edilebilmesi için ön bir seyreltme işlemi gerekmektedir bu nedenle uygun bir seçenek değildir [4].

3.4 Süperkritik Su Oksidasyonu (SCWO) ile Arıtım

Su ortamında saf oksijen, hava veya hidrojenperoksit gibi potansiyel oksijen kaynağı kullanılarak 374°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda (450-600°C) ve 22,1-25 MPa basınçta, organik kirliliği gidermek için etkili bir yöntemdir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler genellikle CO₂ ve sudur, bu nedenle arıtılmış olan çıkış atıksuyu herhangi bir son arıtmaya tabi tutulmadan kanalizasyon sistemine deşarjı mümkündür. Karasuyun organik içeriği biyolojik arıtma (>1 % ağırlık) için çok yüksektir, yakma (<30 % ağırlık) için ise çok düşüktür bu nedenle SCWO bu tarz içeriğe sahip atıksular için önerilen bir yöntemdir [3].

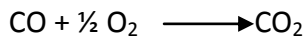
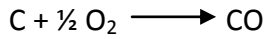
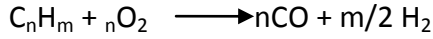
Süperkritik su ortamında organik atıkların oksidasyonla parçalanması çevresel boyutta ortaya çıkan bir teknolojidir. Bu sistem, 10-70 g/L gibi yüksek organik kirliliğe sahip atıksuların arıtımında kullanılan biyolojik veya genellikle tercih edilen kimyasal proseslerden daha verimli bir alternatiftir. Bu proses temiz teknoloji olarak da adlandırılabilir.

HOT (hidrotermal oksidasyon) işletme koşulları, suyun kritik noktasının (P_c = 221 bar, T_c = 374°C) altında gerçekleşir. Suyun kritik noktasının altındaki proses ıslak hava oksidasyonu olarak isimlendirilir ve genellikle 200–330°C sıcaklık aralığında ve 2-20 MPa basınç aralığında çalışılır. Suyun kritik noktasının üzerindeki proses, süperkritik su oksidasyonu (SCWO) olarak isimlendirilir ve genellikle sıcaklık aralığı 400-650°C ve basınç aralığı 25-35 MPa'dır [4].

SCWO bir radikal zincir reaksiyonudur ve birçok elementer reaksiyondan oluşur. SCWO ile organik maddeler tamamlanan bir reaksiyonda H₂O, N₂, CO₂ ve kimi zaman da bazı asitlere dönüştürülürler. Reaksiyon tamamlanmadığında ise ara kademelerden yanıcı gazlar oluşmaktadır. SCWO, organik bileşenlerin özellikle de tehlikeli organiklerin bütünüyle bozunmasını sağlayan yüksek reaksiyon dönüşüm oranından dolayı araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir. T_k ve P_k altında gerçekleşen ıslak oksidasyon birden fazla faz içerir ve bu durumda sınırlarda gerçekleşen kütle aktarım hızı düşüktür. Süperkritik koşullar altındaki oksidasyonda ise organik bileşen ile O₂ tek ve yoğun bir akışkan faz oluştururlar. Böylece kütle aktarım direnci minimuma indirgenmiş olur ve hızlı reaksiyon dönüşümüne olanak sağlar. SCWO'da birkaç saniye ve dakikalık işlem

sonunda % 99,9'luk verim sağlamak mümkündür. Bu sebepler doğrultusunda SCWO, zararlı kimyasal atıkların arıtımındaki en kullanışlı yöntemlerden biridir. Özellikle son yıllarda atık arıtımında önem kazanmıştır.

SCWO'da reaksiyon mekanizması aşağıda belirtildiği gibidir [3] :



SCWO'da klor, sülfür ve forsför bileşenlerini içeren hetero atomlu HCl, H₃PO₄ ve H₂SO₄ gibi asitler; materyaller için korozyon tehlikesi oluştururlar. Bu durum ortamda halojen içerikli bileşenler olduğunda gerçekleşir. Reaktörü korozyona karşı korumak için nötralizasyon ajanı alkaliler kullanılır. Bu da inorganik tuzların oluşumuna sebep olur. İnorganik tuzlar suda çözünebilirler de, süperkritik koşullar altındaki suyun düşük yoğunluk ve düşük dielektrik sabitine sahip olmasından dolayı çözünemezler. Bu da çeperlerde birikime, hatta tıkanmalara sebep olabilir. Yapılan çalışmalarda duvar-reaktörler kullanılarak korozyonu ve inorganik tuz sıkıntısını minimuma indirmek mümkün olmuştur.

SCWO ile;

- Dioksin olarak bulunsa bile organik karbonun tamamen parçalanabilmesi sağlanır,
- Yalıtımla engellendiği sürece NO_x, SO_x ve dioksin bileşenlerini dışarı salmaz, bu sebeple çevreci bir metottur,
- Üretilen maddeler su, karbon dioksit ve azot gazıdır,
- Enerji geri kazanımı mümkündür.

3.5 Süperkritik Su Ortamında Hidrotermal Gazlaştırma ile Arıtım

Hidrotermal biyokütle gazlaştırması (% 80 k/k) sulu biyokütleden hidrojen ve/veya metan üretmek için umut veren bir teknolojidir. Biyoatıkların çoğu % 95'e kadar su

içermektedir. Islak biyoatıklar için, üzerinde çok fazla çalışılmamış SCWG önemli bir alternatiftir. Çünkü bu yöntem oldukça pahalı olan kurutma işlemini gereksiz kılmaktadır ve % 90 su içerikli bir atık için % 70 civarında verim sağlamaktadır [24].

Su, doğadaki önemli çözücülerden biridir ve süperkritik koşullarda çok önemli karakteristik özellikler göstermektedir. Suyun süperkritik sıcaklık ve basıncı sırasıyla 374,8°C ve 22,1 MPa'dır. Bu sıcaklığın üzerinde su asidik özellik gösterir ve difüzyon hızı artar. Bunun yanında organik bileşikler süperkritik suda yüksek derece çözünebilir ve tamamen karışabilir. Ayrıca su-organik bileşikler arasındaki kimyasal reaksiyonda yüksek verim elde edilmektedir. Çünkü bu şartlar altında su ve organik maddeler ile elde edilen karışım ara yüzey içermemektedir. Bu da transferi kolaylaştırmaktadır. Süperkritik su çözünürlük, düşük viskozite, yüksek difüzyon yeteneğine bağlı olarak mükemmel transfer özellikleri ve hidroliz ya da oksidasyon için yeni reaksiyon özellikleri göstermekte, sonuç olarak kontrol mekanizmasını desteklemektedir. Süperkritik suyun diğer bir avantajı ise klasik gazlaştırma metodunda olduğu gibi piroliz yerine, hidrolize izin vererek biyoatığın polimerik yapısını kırmasıdır. Ayrıca çok düşük miktarda kömürleşme ve katran ile yüksek oranda katı dönüşümü sağlamaktadır. Bu nedenle çalışmalar süperkritik koşullar altında hidrotermal gazlaştırma üzerine yoğunlaşmaktadır [25].

Organik bileşimlerin süperkritik nokta veya yakınında çözünürlüğü artar. Ayrıca yüksek reaktif özellik gösterir. Bunun yanı sıra karbonlaşma ve kok miktarı azalırken arzu edilen ürünün verimi artar. Klasik gazlaştırma ile karşılaştıracak olursak, ıslak biyoatık/organik atıklar hidrotermal gazlaştırma ile aşağıdaki avantajları sağlar:

- Daha yüksek termal etkinliği,
- Bir aşamada zengin hidrojen ve düşük CO içeriğinin üretilebilmesi,
- İs ve katran oluşumunu önleyerek yüksek katı dönüşümü sağlama,
- S, N ve halojenler gibi heteroatomlar prosesi sıvı atık olarak terk ederler. Bu sayede yüksek maliyetli gaz arıtma prosesine gerek kalmaz,
- CO₂ suda yüksek derecede çözünebildiği için yüksek basınç altında kolayca ayrılabilir,
- Hidrojenin yüksek basınçta depolanması sağlanabilir.

Suyun kullanılmasıyla oluşan başka bir avantaj ise asit ve baz kullanımından kaçınılmasıdır. Bu da ayırmanın daha etkili ve ucuz olacağı anlamına gelmektedir. Kritik bölge yakınlarında aşırı derecede sıkıştırılmış suyun çözünme yeteneği, ürün veya yan ürünleri farklı fazlara ayırmak için kullanılabilir. Bu sayede ayrı ve saf ürün elde edilebilir. Hidrotermal biyoatık gazlaştırma prosesindeki temel amaç, süperkritik veya süperkritik yakınındaki bölgede bulunan suyun kendine has davranış ve reaksiyon özelliklerinden yararlanmaktır. Kritik altı ve süperkritik bölgede su, biyoatık içindeki polimer yapıyı hızlı bir şekilde bozabilir. Ayrıca bunu takip eden reaksiyonlar kuru prosesler ile karşılaştırıldığında daha hızlı ve düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Ara reaksiyonlar süperkritik su içinde yüksek derecede çözünür ve bu sayede kül ve kömür oluşumu engellenmiş olur. Biyokütle kaynaklı reaktif ürünler sulandırılmış olur. Polimerizasyon reaksiyon hızı da kül ve kömür oluşumunu azaltmaya yardımcı olur. Bütün bunlar göz önüne alındığında hidrotermal gazlaştırma ile yüksek verime sahip gaz düşük sıcaklıkta üretilebilir [24, 25].

3.6 Süperkritik Su Ortamında Katalitik Gazlaştırma ile Arıtım

Katalitik Hidrotermal gazlaştırma çalışmaları, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç koşullarında gerçekleştirilmektedir. İlk yapılan çalışmalarda süperkritik suyun süperkritik koşullarda parametreler üzerindeki etkinliğinin az olduğu tespit edilmiştir. Son dönem çalışmalarda ise aktif katalizörlerle yapılan uygulamalarda süperkritik suyun etkin gazlaştırma için uygun olabileceği gösterilmiştir [26]. Organik maddelerin süperkritik su ortamında katalizörsüz gazlaştırılması ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Bu konuda elde edilen datalar süperkritik su ortamında katalitik gazlaştırmanın etkinliğini ortaya koymaktadır. İki durum karşılaştırıldığında, Katalitik olmayan ortamda daha yüksek konsantrasyonda karbonmonoksit ve düşük oranda su-gaz yer değiştirme reaksiyonu sonuçları elde edilmiştir [27].

Reaksiyon sıcaklığı bakımından, üç çeşit SCWG prosesi mevcuttur [28]: yüksek sıcaklıktaki süperkritik su gazlaştırılması, düşük sıcaklıktaki süperkritik su gazlaştırılması ve subkritik su gazlaştırılmasıdır. Azalan sıcaklıkla serbest radikal iyonlarından dolayı reaksiyon mekanizması değişmektedir [29, 30]. 550-700⁰C sıcaklık aralığında gerçekleşen yüksek reaksiyon hızı, yüksek katalizör etkinliği ve dolayısıyla biyokütlenin tamamen

gazlaştırılması sonucuna varılabilir [30, 31, 32]. Bu da bize gösteriyor ki, akışlı bir reaktör kullanılarak 700⁰C'de biyokütlenin tamamen gazlaştırılması mümkündür [33]. Düşük sıcaklık (374-550⁰C) süperkritik su gazlaştırılmasında, lignin ve selüloz'ün tamamen gazlaştırıldığı rapor edilmiş olmasına rağmen, katalizör deaktivasyonu görülmüştür [35]. Subkritik (kritik altı) bölgede; organik bileşiklerin oksijenli ortamda gazlaştırılması için düşük hızlarda ve yüksek aktif metal katalizörleri (raney, nikel ve platin gibi) daha kullanışlıdır [36].

SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARLA İLGİLİ TEMEL BİLGİLER

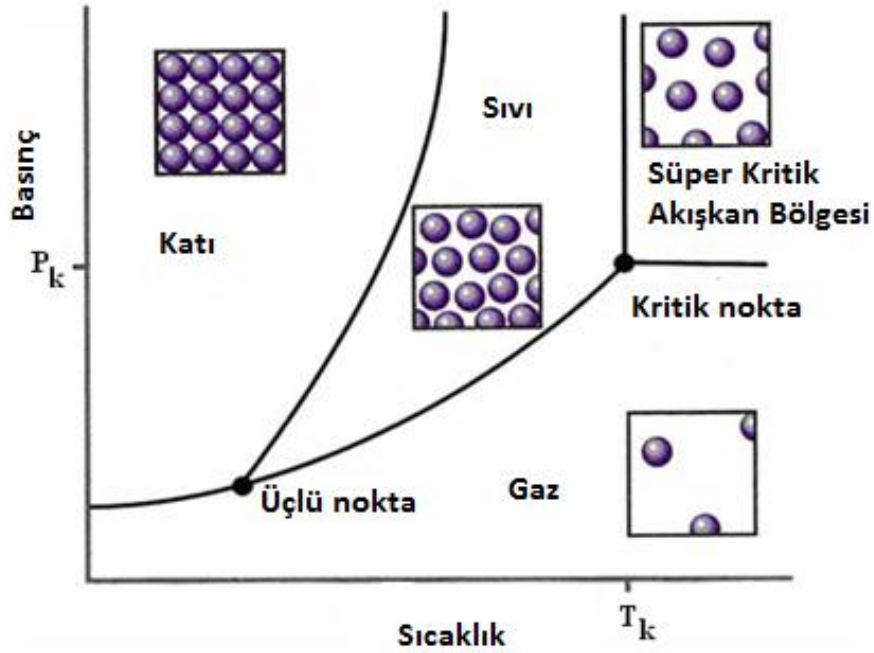
4.1 Süperkritik Akışkan Kavramı

Bir saf maddenin hem sıcaklığı (T) hem de basıncı (P) kritik değerlerinin (T_k , P_k) üzerinde ise “**süperkritik akışkan**” olarak adlandırılır [37]. 1822’de Baron Cagniard de la Tour, ağzı sıkıca kapatılmış bir cam kap içerisinde kuru bir maddenin sıcaklığını artırarak süperkritik fazın görünüşünü ilk defa gözlemlemiştir. Öyle ki, bu olay iki ayrı gaz ve sıvı fazın kaybolup tek görünümlü bir halin oluşması şeklinde gerçekleşir. Bu erken dönemlerde yapılan keşif ilk olarak SKA (süperkritik akışkan) olarak değerlendirildi [38]. Son yıllarda zaman zaman karşılaşılan ayırma problemlerine süper kritik akışkanlarla çözüm getirilebileceği ortaya çıkmıştır. SKA’nın başlıca özelliği, bu akışkanların çözme gücünün, yoğunluk değişimi ile kontrol edilebilmesidir. SKA çözünürlüğü, yoğunluğu ve difüzyon hızı yüksektir [38, 39].

Bir madde için kritik sıcaklık; basınç ne olursa olsun o sıcaklığın üstünde maddenin sıvı olarak bulunamayacağı sıcaklıktır. Maddenin kritik sıcaklığındaki buhar basıncı da “kritik basınç”tır. Şekil 4.1’de saf bir madde için üçlü faz diyagramı verilmiştir. Şekilde görülen kritik nokta da kritik sıcaklık ve basıncın kesiştiği nokta olarak ifade edilir. Süperkritik akışkan ise hem sıcaklığı hem de basıncı kritik noktanın üzerinde olan maddeler için kullanılan bir terimdir. Süperkritik akışkanların yoğunlukları, viskoziteleri ve diğer özellikleri gaz ve sıvı hallerindeki özellikleri arasında yer alır.

Bir süperkritik akışkan (SKA), maddenin bastırılabilirdiği ve bir gaz olarak davrandığı halidir. Diğer bir deyişle, kritik sıcaklığının yukarısına ısıtılan ve aynı zamanda kritik

basıncının yukarisına bastırılan bir gazdır. Kritik basıncın (P_k) üzerinde bir basınçta tutulan bir sıvının bazı özellikleri (yoğunluk, viskozite vb.) sıcaklığın yavaş yavaş artırılması ile değişir, bu da SKA oluşumunu sağlar. Benzer şekilde kritik sıcaklığın (T_k) yukarisında ısıtılan gaz, yavaşça artan basınçla süper kritik akışkanı oluşturur. Katı kimyasal maddeler, dışardan uygulanan etkilerle basınç ve sıcaklık değerleri değiştirilerek, maddenin birçok haline dönüştürülür [39].



Şekil 4.1 Saf bir madde için faz diyagramı [38]

Süper kritik bölgede; çözme gücü, yoğunluğun doğrusal bir fonksiyonudur. Yoğunluk, sıcaklık sabit tutulduğunda, artan basınçla kuvvetlice artarken, basınç sabit tutulduğunda, artan sıcaklıkla azalır. SKA, bir sıvının yoğunluğuna (0,1 ve 1,0 gm/L arasında) ve onun karakteristik çözme gücüne sahiptir. Böylece çözme gücü sıcaklık ve/veya basınç ayarlaması ile değiştirilebilir. Difüzyon, süperkritik akışkanlarda, sıvı haline göre daha yüksektir. Viskozite ise, sıvı haldekenden daha düşüktür. SKA'nın bu fiziksel özellikleri kütle transferinin hızlı olmasını sağlar [40]. SKA'nın fiziksel özellikleri sıcaklık ve basınca bağlı olarak geniş bir skalada değişir. Fakat genellikle bu özellikler sıvıların ve gazlardaki değerlerin arasında bir yerdedir [41]. SKA'nın seçilmiş fiziksel özellikleri gazlar ve sıvılara göre karşılaştırılması Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1 Gazların, sıvıların ve süperkritik akışkanların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [42]

Çözücü	Yoğunluk (g.cm ⁻³)	Vizkozite (Pa.s)	Difüzyon (cm ² .s ⁻²)
Gaz	6.10 ⁻⁴ -2.10 ⁻³	1.10 ⁻⁵ -3.10 ⁻⁵	0,1-0,4
Sıvı	0,2-0,5	1.10 ⁻⁵ -3.10 ⁻⁵	7.10 ⁻³
SKA	0,4-0,9	3.10 ⁻⁵ -9.10 ⁻⁵	2.10 ⁻³

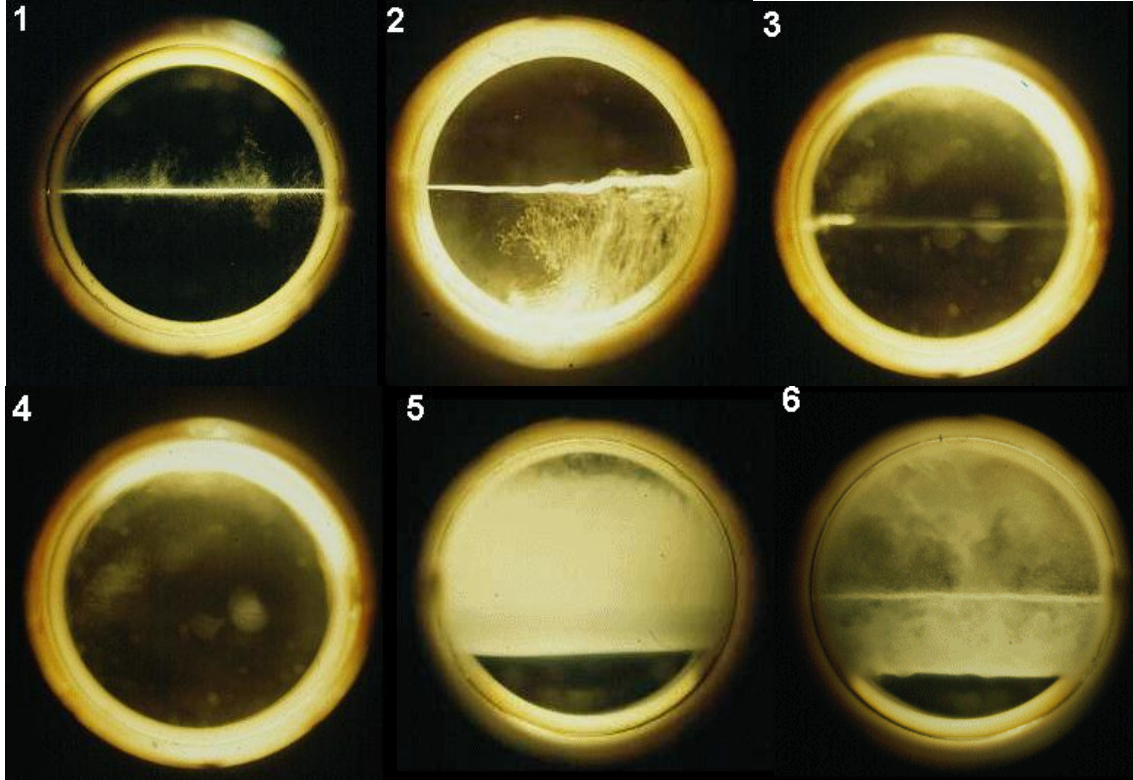
Akışkanlar kritik noktada sıvı ve gaz fazın kaynaşmasıyla ne sıvı ne de gaz fazın özelliğini taşıyan tek fazlı bir şekle dönüşürler. Çizelge 4.1 bir akışkanın, sıvı, gaz ve süperkritik halinin yoğunluğu, viskozitesi ve difüzyon değişimleri gösterilmiştir. Maddenin süperkritik haldeki yoğunlu, sıvı halinin yoğunluğundan daha düşükken, gaz halindeki yoğunluğundan daha yüksektir. Viskozitesi sıvı halindeki daha küçük ama gaz halindeki daha büyüktür. Difüzyon hızı ise, hem gaz hali hem de sıvı halindeki hızından daha büyüktür.

Şekil 4.2’de bir sıvının süperkritik hale geçişi ve soğutulmasıyla tekrar normal koşullara dönüşü görülmektedir. Akışkanların görünümünü incelendiğinde sırasıyla, kritik noktanın altında iki fazın belirgin olduğu görülmektedir. Sıcaklık yükselmesi ile sıvı genişler ve faz ayrımı belirsiz hale gelir. Süperkritik faz oluşarak aradaki faz ayrım çizgisi kaybolur. Sistem soğutulmaya başlanır ve tersinir süreç ortaya çıkar. Faz ayrımı tekrar belirgin olur ve aradaki çizgi tekrar oluşur.

4.2 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları

Süperkritik akışkanlar, uygulamada geniş bir alanda kullanılmaktadırlar. En yaygın kullanılanları karbon dioksit ve su olup, bunları etilen ve propilen takip etmektedir. Ayrıca süperkritik akışkanlar çözünürlüğün ayarlanabilir özelliğinden dolayı, 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 etme gösterilebilir. Süperkritik akışkan uygulamaları endüstride daha çok doğal maddelerin ekstraksiyonu, kahveden kafeinin giderilmesi,

bitki tohumlarından yağ ekstraksiyonu, kömür ve petrolden kimyasal maddelerin ekstraksiyonu gibi süreçlere yoğunlaşmıştır.



Şekil 4. 2 Bir akışkanın süperkritik faza geçerkenki görünümü [43]

(1: kritik koşulların altında belirgin iki faz vardır; 2: sıcaklık yükseldikçe sıvı genişler; 3: faz ayrımı belirsizleşir; 4: süperkritik faz oluşur; 5: sistem soğutulurken tersinir süreçler; 6: faz ayrımıyla birlikte sıvı ve katı fazlar ayrılır.)

Kimya endüstrisinin insan sağlığına ve çevreye olan etkilerini en aza indirmek için, kimyasal süreçlerde ve son ürünlerdeki tehlikeli kalıntı maddelerini azaltmaya veya yok etmeye yönelik araştırmalar büyük ilgi görmektedir. Özellikle atık sulardan bazı kirleticilerin alınmasına veya parçalanmasına yönelik süperkritik su 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 ortamlar süperkritik akışkanlardır [44].

Süperkritik ortamda çeşitli uygulamalar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4. 2 Süperkritik akışkanların uygulama alanları [43]

AYIRMA PROSELERİ	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ekstraksiyonla ayırma ❖ Fraksiyonla ayırma ❖ Kromatografi ❖ Kristalizasyon ❖ Çöktürme
GIDA	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Çay ve kahveden kafeinin giderilmesi ❖ Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu ❖ Tütün hücresi genişmesi (light sigara üretimi) ❖ Kolesterolün uzaklaştırılması ❖ Yağ ve aromaların fraksiyonel ayrılması ❖ Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması
ECZACILIK	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Tanecik tasarımı, toz halinde madde üretimi (püskürtmeli kurutma) ❖ Kristalizasyon (kaplama) ❖ Doğal ürünlerden aktif bileşenlerin ekstraksiyonu ❖ Etki süresi uzun ilaç üretimi
ANALİTİK KULLANIM	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Süperkritik akışkan kromatografisi
ÇEVRE PROSELERİ	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması ❖ Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması ❖ Proses akımlarından toksinlerin ayrılması ❖ Atık su arıtımı ❖ Tehlikeli organiklerin arıtımı
YÜZEY İŞLEMLER	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Tekstil boyama ❖ Kuru temizleme ❖ Emdirme ❖ Yağdan temizleme ❖ İnce film sentezi
KİMYASAL İŞLEMLER	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Polimerizasyon ❖ Polimerlerin fraksiyonlanması ❖ Polimerik köpüklerin üretimi ❖ Biyoreaksiyonlar ❖ Seramik işletme ❖ Düşük buhar basıncı yağların fraksiyonlanması ve saflaştırılması ❖ Polar ve polar olmayan bileşenlerin ayrılması ❖ Kısmi oksidasyon
HİDROKARBON PROSELERİ	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Kömür sıvılaştırma ❖ Kömürden gazlaştırılabilir maddeler ve yağların ekstraksiyonu ❖ Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması

4.3 Süperkritik Su (SCW) Özellikleri

Su doğanın her yerinde bulunan çevre açısından güvenli ve tehlikesiz bir maddedir. Su, “çevre dostu bir çözücü” olması, hemen ve ucuz olarak temin edilebilmesi ve toksik olmaması gibi avantajları olan bir çözücüdür. Ancak, su “doğal” haliyle, çok polardır. Bu nedenle pek çok organik bileşik için uygun bir çözücü değildir. Ama süperkritik koşullarda ya da subkritik koşullarda su iyi bir çözücü olabilir. Normal koşullarda suyun dielektrik sabiti, $\epsilon = 80$ 'dir. 250–325°C aralığında suyun dielektrik sabitinin ve basıncının artmasıyla, organik maddeler için mükemmel bir çözücü olmasına imkân veren bir aralığa düştüğünü göstermektedir. Çünkü suyun sıcaklığı arttıkça polaritesi azalmaktadır. Böylece çok polar bileşenler düşük sıcaklıkta, düşük polariteli bileşenler ise yüksek sıcaklıktaki su ile ekstrakte edilebilir [40].

Süperkritik su, çok düşük dielektrik sabitine sahiptir ve dolayısıyla pek çok organik madde için mükemmel bir çözücü olur. Ancak bir dezavantajı vardır; süperkritik su son derece koroziftir ve özel malzeme ile hazırlanmış reaktörler kullanılması zorunludur.

Kritik noktanın altında buhar basınç eğrisi, sıvı fazı gaz fazından ayırır. Ne zamanki kritik noktaya yaklaşıldığında (T_k (kritik sıcaklığı) = 374°C, P_k (kritik basıncı) = 22,1 MPa, ρ_k (kritik yoğunluğu) = 320 kg/m³), bu iki fazın özellikleri artan bir şekilde birbirine benzer ve sonunda kritik noktada özdeşleşirler. Kritik noktanın üzerindeki koşullarda süperkritik suyun yoğunluğu, herhangi bir faz değişimi olmaksızın, sıvı ve basıncın değiştirilmesiyle, sıvıya yakın değerlerden gaza yakın değerlere değiştirilebilir. Sıvı su standart koşullarda ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 0,1$ MPa) gazlar ve hidrokarbonlar ile çok az karışır. Buna karşın yüksek yoğunluk (997 kg/m³) ve yüksek dielektrik sabitine sahip olmasından dolayı tuzlar için iyi bir çözücüdür [45]. Dielektrik sabiti artan sıcaklığa paralel olarak azalır. Bunun sonucu olarak süperkritik su düşük yoğunluklarda inorganik tuzlar için zayıf bir çözücü olur. Diğer taraftan süperkritik su birçok organik bileşik ve gazlar ile tamamen karışabilir. Sonuç olarak; süperkritik suyun çözücü gücü sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Sıcaklığın ve basıncın değişmesiyle yoğunlu değişir [46]. Bu özellikleriyle su, birçok organik bileşiklerle mükemmel karışabilir ve homojen gaz reaksiyonları için çok iyi bir çözücü görevi yapar. Bu reaksiyonlara, oksidasyon reaksiyonları örnek verilebilir. Süperkritik su içerisinde polar olmayan maddelerin iyi çözünmesi yüksek sıcaklıklarda olurken sıcaklığın artması entropiyi artırır [47]. Kritik

sıcaklığın altındaki koşullarda, Subkritik su organik bileşiklerde mükemmel çözünürlük sağlarken, karışabilirlik sağlamaz.

Çözücünün özellikleri, kimyasal reaksiyonların verimini de etkiler. Reaksiyon esnasında çözücünün polaritesi, başlangıç durumundaki polaritesinden farklılık gösterebilir. Başlangıçta yüksek dielektrik sabitine sahip su, sıcaklığın ve basıncın artmasıyla, dielektrik sabiti azalır ve reaksiyonun aktivasyon enerjisini azaltır. Bu da reaksiyon verimini etkiler. Sıcaklık ve basınç parametrelerinin değiştirilmesiyle dielektrik sabiti belirli aralıklarda tutularak reaksiyon hızı kontrol altında tutulabilir [48,49].

İyonik ürün, yüksek basınçta sub-kritik ve süperkritik suda normal şartlardakinden daha yüksek miktarlarda olabilir. Subkritik ve süperkritik koşullarda (275 ve 364°C) su, yüksek konsantrasyonda H_3O^+ ve OH^- iyonları içerdiğinden asit baz katalizörü gibi rol oynayabilir. İyonlaşma sabiti 200–300°C arasında sıcaklık artışı ile 10-11 civarındadır. Kritik nokta üzerinde iyonik ürün miktarı, sıcaklık artışı ile hızlı bir şekilde düşerken artan basınçla iyonik üründe de artış gözlenir. Makroskopik bakış açısından düşünüldüğünde, sıcaklıkla ürün miktarının artmasının sebebi suyun iyonlaşmasının endotermik olmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda suyun yoğunluğu ve dielektrik sabiti oldukça düşüktür. Sonuç olarak iyonik türlerin çözünme ve kararlılık güçlerinin azalması ortamda iyonik türlerin azalmasına neden olur [49].

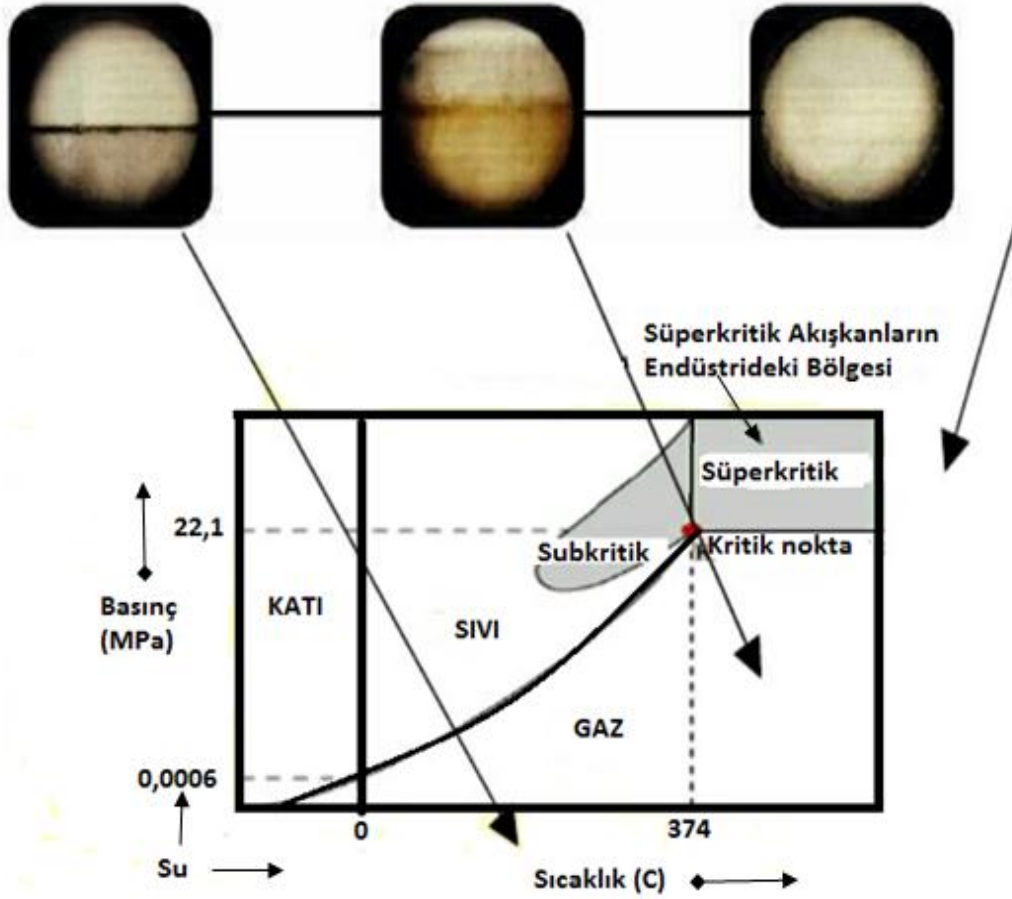
Süperkritik ortamda suyun difüzyon hızı yüksek ve viskozitesi düşüktür, taşıma özellikleri ve karışabilirliği de reaksiyon hızını etkileyen önemli parametrelerdir. Yüksek difüzyon hızları, düşük viskozite ve bununla birlikte birçok madde ile mükemmel karışabilirliği, homojen ya da heterojen reaksiyonlar için mükemmel bir çözücü ortamı sağlar. Süperkritik su yüksek basınçlı bir çözücüdür. Bu yüksek basınç, reaksiyonlar üzerine ilave etkileri vardır. Şöyle ki tepkimeye giren reaktifin suyla çarpışma sıklığı diğer reaktifle oranla daha fazladır. Bunun sonucu olarak da bimoleküler reaksiyon hızı azalır. Bazı durumlarda bu etki, suyun özelliklerinden, yani su moleküllerinin güçlü hidrojen bağlarının, reaksiyona giren tanecikleri yoğunlaşmasından dolayı artabilir [38]. Su, yüksek dipol momente sahip bir moleküldür ve bunun sonucu olarak çeşitli reaksiyonlara duyarlıdır. Örnek olarak: hidroliz, oksidasyon, aldol, nitroanilinlerihidrolizi ve dekarboksilasyon reaksiyonları verilebilir [50]. Su, sıcaklığın artması ile tetrahedral yapıdaki düzenini kaybederek değişik bir yapıya dönüşür. Yoğunluğun düşmesi ile

suyun kendi molek leri arasındaki etkileşimlerinin ortadan kalkması ile normal gaz benzer. Süperkritik koşullarda su molek leri arasındaki bağ, normal şartlardaki suya göre çok zayıftır. Diğer taraftan subkritik su yoğunlaşmaya (kümeleşmeye) büyük bir eğilim gösterir.

Hidrojen bağları, yoğunluk ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak üzerinde tartışılan bir konudur. Subkritik su ortamında, su molek leri kümeler halinde hidrojen bağları ile birbirine bağlıdırlar. Hidrojen bağı artan sıcaklıkla ve azalan yoğunlukla zayıflar [51].

Termodinamik kararlılık sınırlamalarından dolayı bağlı ve bağsız su molek leri çok düşük yoğunlukta dahi bir arada bulunmak zorundadırlar. $0,3 \text{ g/cm}^3$ veya $0,2 \text{ g/cm}^3$ gibi düşük yoğunluklarda süperkritik sudaki hidrojen bağlarının varlığı NMR, X-Ray ve Nötron saçılması ile enstrümental tekniklerle doğrulanmıştır. Geniş alana yayılan hidrojen ağının bozulması, su molekülerinin kümeleşmeye uygun yapısı, hidrojen bağlarının ömürlerinin daha kısa olması ve aynı zamanda su molekülerinin hareketliliğinin artmasını sağlar. Sonuç olarak hidrojen bağının zayıflaması, çevrilme, dönme ve devinime engel teşkil eden etmenlerin azalması ile molekülün difüzyon hızının artmasına ve etkileşime giren çözünen ve çözücü arasındaki enerji transferinin daha hızlı olmasına öncülük eder. Bu hidrojen ağının bozulması ve büyük kümelerin oluşumu H^+ ve OH^- iyonlarının yerel derişimlerini artırır [38, 50].

şekil 4.3'te suyun üçlü faz diyagramı gösterilmiştir. Kritik noktanın üzerinde var olan faz süperkritik suyu temsil eder. Süperkritik noktada suyun kritik sıcaklığı $T_c = 374^\circ\text{C}$, kritik basıncı $P_c = 22,1 \text{ MPa}$ ya da 218 atm 'dır. Kritik sıcaklık ve basıncının altındaki koşullarda bulunan su "subkritik su " ya da "aşırı ısıtılmış su" olarak adlandırılır. Reaksiyon koşulları, süperkritik noktanın üstündeki bölgede, ortamın basıncına bağlı olarak sıvı ve gaz bölgesinin her ikisine de giriş yapmış olabilir. Bundan dolayı eğer reaksiyon iki farklı faz içerisinde, iki madde arasında yer alıyorsa heterojen reaksiyon olarak adlandırılır. Süperkritik akışkan özelliklerinin kullanılması, reaksiyonu aynı faz içerisinde meydana getirmektedir (homojen ortam). Bu da homojenasyon olarak adlandırılır ve bir homojen reaksiyon genellikle hızlıdır. Homojenasyon, ürünün ayırımını da kolaylaştırır [40].



Şekil 4. 3 Suyun üçlü faz diyagramı ve süperkritik bölge [40]

Normal ve süperkritik şartlardaki suyun bazı özellikleri Çizelge 4.3'te kıyaslanmıştır. Hidrokarbonlar su ile tamamen ve çok hızlı karışabilirler. Eşzamanlı olarak, inorganik maddelerin sudaki çözünürlükleri ppm mertebesine düşer.

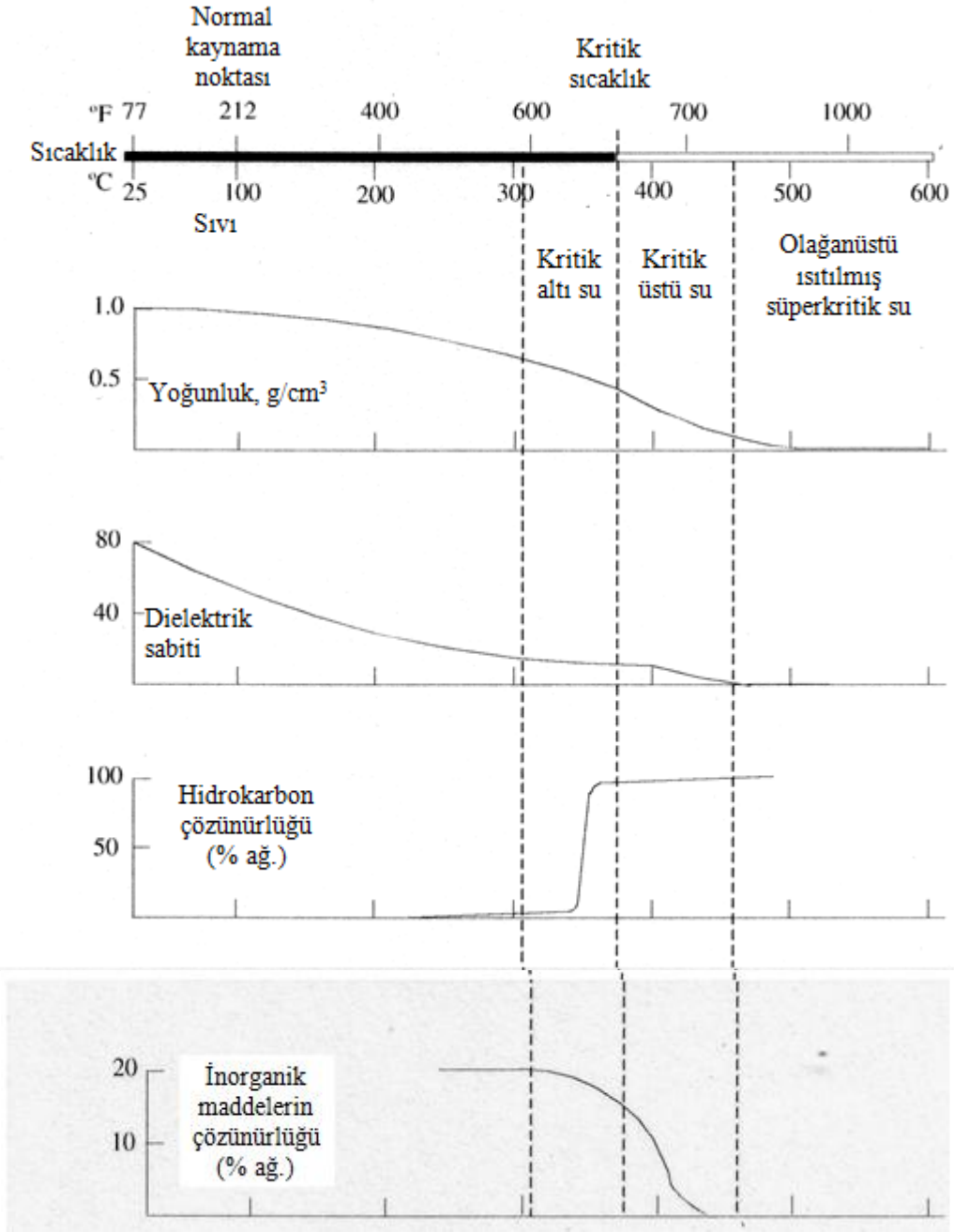
Çizelge 4. 3 Suyun normal şartlardaki ve süperkritik şartlardaki özellikleri [52]

Özellikler	Normal Şartlar	Süperkritik Şartlar
Yoğunluk (kg/m^3)	997,160	233,125
Vizkozite (Pa.s)	890,400	32,110
İyonlaşma sabiti ($\log K_w$)	-13,99	-17,61
Dielektrik sabiti (d_c)	78,460	3,530
Isı kapasitesi (kJ.Kg. K)	4,117	136,406

Tabloda da görüldüğü üzere, süperkritik suda hidrojen bağı bozunmasından dolayı yoğunluk azalmakta, viskozite büyük ölçüde düşmektedir. Viskozite değişimi yoğunluğa bağlılık göstermekle birlikte, sıcaklıkla ters, basınçla doğru orantılı olarak değişmektedir. İyonlaşma sabiti de yoğunluğa bağlıdır ve süperkritik suda iyonlaşma sabiti azalmaktadır. Suyun dielektrik sabiti 78,460 iken süperkritik suda bu değer 6'ya düşmektedir. Sıcaklığın artması ile dielektrik sabitinin düşmesi sonucu süperkritik su, özellikle apolar ve aromatik bileşikler gibi kolay polarize olabilen büyük organik bileşikler için iyi bir çözücü özelliği kazanmaktadır [52].

Hidrojen bağının bozulması sonucu fiziksel özelliklerin değişim göstermesi moleküler etkileşimlerin farklılığından kaynaklanmakta, sıcaklığın artmasıyla sıvının yapısında bozulmalar meydana gelmektedir. Hidrokarbonların sudaki çözünürlüğü genellikle kritik noktaya yakın bölgelerde artmaktadır. Örneğin benzen-su sisteminin kritik sıcaklıklarına kadar incelendiği çalışmalar sonucunda 260⁰C ve 10 MPa basınçta, benzenin çözünürlüğünün normal koşullardaki çözünürlük değerlerinden 100 kat arttığı tespit edilmiştir. Benzenin çözünürlüğü bu sıcaklık değerinde basınca bağımlılık göstermezken, 20-25 MPa basınç ve 295-300⁰C sıcaklık aralığında, (basınç ve sıcaklık koşulları kritik noktaya yaklaştırıldığında) benzenin çözünürlüğünün basınca bağlı hale geldiği tespit edilmiştir [53].

Şekil 4.4'te suyun 250 bar basınç koşulundaki özellikleri üzerinde sıcaklık etkisi görülmektedir. Suyun sıcaklığı 100⁰C'den 410⁰C'ye arttırılırken, yoğunluğu ısıl genişmeden dolayı azalır. 410⁰C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yoğunluk azalması hem sıcaklık, hem de basınç artışıyla gerçekleşir. Apolar organik maddelerin sulu karışımları yeterince yüksek sıcaklık ve basınca getirildiğinde, dielektrik sabiti, viskozite, difüzivite, elektrik iletkenliği ve sudaki çözünürlükleri süperkritik su gazlaştırılması ile arıtma için uygun değerlere ulaşır. Bu da bu koşullarda çalışmanın verimliliğini göstermektedir.



Şekil 4. 4 250 bar basınçtaki suyun özellikleri [3]

4.4 Süperkritik Su ile Yapılan Katalitik ve Katalitik Olmayan Çalışmalar

Daha önceki araştırmacılar, süperkritik su içinde biyokütle gazlaştırma, arıtım ve hidrojen üretimi için aktif karbon, metaller ve alkaliler gibi bazı maddelerin katalizleyebilme özelliğine sahip olduğunu göstermişlerdir. APR sürecinde suda çözülmüş karbonhidratların moleküler yapılarında C-C, C-H ve/veya O-H bağlarının kırılması için ilgili kısımların katalizör yüzeylerine uygun geometri ile adsorbe olmaları

gerekmektedir. Moleküler bozunma sırasında oluşan CO katalizör yüzeyine yoğun olarak adsorplanırsa katalizörün aktivitesini düşürür. Hidrojen oluşumuna seçici iyi bir katalizör C-C bağlarının kırılmasını aktive ederken, aynı zamanda su-gaz değişim tepkimesini deaktif ederek katalizör yüzeyindeki CO'nın ayrılmasını sağlamalıdır. Ayrıca bu katalizörün C-O bağlarının kırılmasını ve CO ile CO₂'nin hidrojenasyonunu aktiflememesi gerekir. Aktif karbon, alumina, silika, zirkonia, TiO₂ gibi destekler üzerine tutturulmuş çeşitli kıymetli metal katalizörleri içinden karbon desteğine yüklenmiş Pt, gazlaştırma, arıtım, hidrojen seçiciliği ve dolayısıyla verimi açısından en iyi sonucu vermiştir [7].

Kıymetli metallere alternatif olarak daha ucuz katalizör seçenekleri içinde Raney Ni-Sn alaşımı da hidrojen seçiciliği açısından %3 Pt/Al₂O₃ katalizörüne eşdeğer sonuçlar vermiştir. Bu Raney Ni katalizörleri APR koşullarında çabucak tortulaşma gösteren destekli Ni katalizörlerinden daha yavaş deaktif olmasına rağmen, 227⁰C yakınındaki sıcaklıkta oksijenli hidrokarbonların seyrelmiş çözeltilerinin APR prosesi boyunca bir günlük çalışmada kısmen deaktif olmuşlardır [54]. Bu sulu ortam içindeki tortulaşmaya ek olarak, Ni-bazlı katalizörler oksidasyona karşı savunmasızdır ve reaktör içindeki atık su filtrelendiğinde metal kayıpları olur. Sonuç olarak, Ni-bazlı katalizörler hammadde molekülleri ile kuvvetli etkileşimlere karşı savunmasızdır ve APR prosesinin reaksiyon ara ürünleri kok oluşumuna neden olduğu söylenmiştir. APR tekniğine ilişkin geliştirme çalışmaları bugüne kadar sadece hidrojen üretimine yoğunlaşmakla birlikte katalizörler ve proses koşullarında yapılacak değişiklikler ile Fischer-Tropsch yöntemine uygun sentez gazı kompozisyonu da (H₂:CO=2:1) elde etmenin mümkün olduğu gösterilmektedir [53, 54].

Tereftalik asit üretimi yapan tesisin atıksuyunun süperkritik suda katalik oksidasyonun incelendiği çalışmada başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Tüm deneyler, izotermal boru reaktörde basınç aralığı 220-330 bar ve 418-513⁰C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Boru tipi reaktörün gövdesinde katalizör gibi işlev yapan γ -Al₂O₃ kullanılmıştır. Reaktör girişinde, atıksuyun başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı konsantrasyonu $3,99 \times 10^{-3}$ - $2,81 \times 10^{-2}$ M, besleme tanklarında atıksu KOİ konsantrasyonu ise 2400-14917 ppm, reaksiyon koşullarında oksijen konsantrasyonu ise $1,4 \times 10^{-3}$ - $7,4 \times 10^{-3}$ M aralığında olmuştur. 470⁰C reaksiyon sıcaklığı, 240 bar

reaksiyon basıncı, KOİ konsantrasyonu 4,701 mmol-O₂/L, oksijen konsantrasyonu 6,224 mmol/L ve 5,2 mol/L su konsantrasyonu koşullarında çalışmadaki en yüksek KOİ dönüşümü (% 98) elde edilmiştir. Kritik altı ve süperkritik su ortamı, organik maddeleri küçük moleküllere parçalamakta uygun bir procestir [55].

Farklı karbon substratları 34,5 MPa ve 600⁰C'de 1,2 M'lık glukozun gazlaştırılması için kullanılmıştır. Bütün karbon gazlaştırılması deneylerinde katalizör kullanımıyla gazlaştırmada önemli artış görülmüştür. Nikel katalizörü sudaki organik bileşiklerin gaz ürünlere dönüşümünü katalizlemektedir [56]. Glukoz ve selülozun gazlaştırılmasındaki gaz verimi, süperkritik su içinde ZrO₂ katalizörü ile artabilir [57].

400⁰C sıcaklıkta hidrojen verici ajan olmadan destekli değerli metal katalizörleri varlığında lignin gibi alkilfenonların gazlaştırılması çalışmasında alkilfenonların ayrışma aktivitesi üzerine katalizör etkisinin Ru/γ-alümina>Ru/karbon, Rh/karbon>Pt/ γ-alümina, Pd/karbon ve Pd/ γ- alümina şeklinde olduğunu tespit edilmiştir [58]. Yüksek CH₄ verimi, selüloz, organosol ve lignin süperkritik suda gazlaştırıldığında rutenyum katalizörü varlığında elde edilmiştir. K₂CO₃, KOH, NaOH ve Na₂CO₃ gibi alkaliler CO yerine CO₂ ve H₂ oluşumu ile su-gaz değişim reaksiyonunu katalizlemektedir. Alkali tuzların etkisi basit bir baz etkisi olabilir [59].

Süperkritik su içinde Pt gibi soy metaller kullanılarak 2002 yılında bir atılım gerçekleştirilmiştir. Platinyum bazlı katalizör kullanarak APR prosesinde 227⁰C'e yakın sıcaklıkta şekerlerden hidrojen üretebileceğini ispat edilmiştir [60].

Etilen glikol gibi birçok biyokütleden çıkarılan materyaller su içinde çözülebilir ve hidrojen eldesi prosesi için kullanılabilir. Lignin gazlaştırmasında Ru/C en etkin katalizör olmasına karşın hidrojen seçiciliği en düşük olanıdır. Rutenyumun metal yüzeyi metanizasyon için aktiftir. Bundan dolayı, Ru/C katalizörlü lignin gazlaştırılmasının gaz kompozisyonunda termodinamik dengeye 400⁰C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Metal katalizörü üzerine hidrojen bazlı gaz verimi karbon bazlı olandan daha geniştir. Diğer bir taraftan Pd/C hidrojen seçiciliği yüksek olduğu halde lignin gazlaştırılmasında aktif değildir. Bunlar ligninin başlangıçta hidrojen ve karbonmonoksite dönüştüğünü ve daha sonra hidrojen ve karbonmonoksit arasında metanizasyon tepkimesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ru/Al₂O₃ katalizörü de

yüksek gazlaştırma aktivitesi göstermektedir. Grup 8 metalleri genellikle C-C bağlarını kırmaya yatkın olduğundan araştırmalarda destekli Pt katalizörleri alümina taşıyıcı olarak kullanıldığında soy metal olmayan ve diğer soy metallerden daha yüksek reformlama aktivitesini sergilemiştir. Metanolün hidrojen üretiminde, buhar reformlaması için, bakır bazlı katalizörler etkili olduğu halde C-O bağ kırılımından önce C-C bağ kırılımını sağlayan katalizörlerin egemen olduğu gliserolün sulu faz reformingini için bu katalizörler etkili değildirler. Aynı zamanda katalizör desteği gliserolün reformlamasının aktivitesini de etkiler [61].

Bazı çalışmalarda La_2O_3 üzerine yüklenen Ru katalizörünün aynı taşıyıcı üzerine yüklenen Pt'den daha yüksek reformlama aktivitesi gösterdiği belirtilirken alümina destekli Ru katalizörünün buhar reformlamada gliserol dönüşümünde en düşük aktiviteyi gösterdiği ileri sürülmüştür. Gliserolün reformlama prosesi boyunca C-O bağı ya da C-C bağ kopmasından önce adsorbe ara ürünlerin oluştuğu ve adsorbe ürünlerin metal-oksijen bağı ya da metal-karbon bağı oluşumu ile metal yüzeyinde oluştuğu düşünülmektedir [60].

Platin katalizörü ise, metal-karbon bağ oluşumuna metal-oksijen bağ oluşumundan daha dayanıklıdır [62]. Karbon oluşumunun hem destek hem de metal üzerinde meydana geldiği söylenmiş ve sadece "temiz" Pt daha iyi katalitik aktivite gösterir denilmiştir [63]. Alümina üzerine tutturulmuş platinin hidrojen üretimi için çok seçici bir katalizör olduğu yaptığı çalışmada ileri sürülmüştür [7]. Pt, C-C ve C-O bağlarının kırılmasını, H_2 , CO, CO_2 , CH_4 ve diğer alkanların oluşumunu, dehidrojenasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarını katalizleyebilir. Ayrıca platin H_2 ve CO'den su-gaz değişimi reaksiyonunu da katalizlemektedir. Pd katalizörlü su-gaz değişim reaksiyon hızı Pt katalizörünkinden daha düşüktür, C-C bağ kırılım hızı etan hidrolizi içinde Pd ve Pt bazlı katalizörler için aynıdır [64].

Böylece Pd katalizörlü APR çalışmasında hız belirleyici basamak su-gaz değişim reaksiyonu olabilir ve bir yol olarak Pd bazlı katalizörlerinin aktiviteleri demir oksit gibi su-gaz değişim yürütücüsü eklenerek geliştirilebilir. Glukoz model bileşiği gibi etilen glikolün gazlaştırılması 2,2 MPa basınçta ve $210^{\circ}C$ sıcaklıktan $225^{\circ}C$ sıcaklığa kadar

silika destekli nikel, rutenyum, paladyum, platin ve rodyum katalizörleri kullanarak yapılmıştır [65].

Katalizörlerin, gaz ürünleri oluşturma etkinlikleri Ru>Rh-Pt>Ni-Pd şeklindedir. Hidrojen etkinliği sırası Pd>Pt>Ni>Ru>Rh şeklindedir ve alkan duyarlılığı tam tersidir. Rutenyum, C-C bağlarını kırmada çok etkilidir. Gaz ürünlerin oluşumu, su-gaz değişimine ve metan reaksiyonlarındaki metallerin katalitik özelliklerine dayanmaktadır. Katalizör kullanılması glukozun hidrotermal gazlaştırma prosesini geliştirmiştir. Düşük gazlaştırma sıcaklıklarına ulaşılmıştır. Organik bileşiklerin hidrotermal işlemindeki aktif katalizörlerin etkinliği hakkında yoğun olarak çalışılmıştır [64, 65]. 350⁰C sıcaklık ve 21 MPa basınçta Ni ve Ru katalizörlerinin test edilen organik bileşiklerin verimli gazlaştırmasında en iyi olduğu belirlenmiştir.

Özellikle Akdeniz ülkelerinde önemli bir sorun olan zeytin karasuyunun, süperkritik su oksidasyonu yöntemi ile arıtılabilirliği yapılan çalışmada gösterilmiştir. 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. 400–600⁰C 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 saralığındaki reaksiyon sürelerinde, % 82,43-% 99,96 aralığında KOİ dönüşümleri, % 55,39-% 100 aralığında TOC dönüşümleri elde edilmiştir. Ham karasuyun sahip olduğu TOC ve KOİ değerleri göz önüne alındığında sistemin başarılı olduğu görülmektedir [66].

SCWO proseslerinin yüksek potansiyellerine rağmen şimdiye kadar endüstriyel uygulamalarda karşılaşılan engeller, ortamda meydana gelen yüksek korozyon reaksiyonları ve tuzların çökmesidir, bu problemleri minimize etmek için farklı reaktörler tasarlanmıştır [67].

Odunun hidrotermal prosesini üzerine yapılan çalışmada önerilen mekanizma, odunun karbonhidrat bileşenlerinden bozulan ürünlerin biçimlenmesi olarak tanımlanmıştır. Odunsu biyokütleden gazlaştırma prosesi etkili bir dönüştürme teknolojisi olarak kabul edilen bir atılımdır [68]. Elde edilen gazların uygulamaları çok geniştir, gaz tribünlerinde, yakıt hücrelerinde ve kimyasal sentezlerde kullanılmaktadır [69].

Tuz birikimini ve korozyonu minimize etmek için yapılan çalışmada içte gözenekli bir tüp olan çift duvarlı reaktör kullanılmıştır [68]. 450°C ve 25 MPa'da metanol oksidasyonunda % 99,5 gibi yüksek bir parçalanma elde edilmiştir. İçteki seramik tüpün termal değişimlere duyarlılığından dolayı güvenilirliği basınç düşüşü bir ölçü olarak kontrol edilmiştir. Ekzotermik reaksiyonlarda meydana gelen termal değişimlerde bu boru tuz çökmesini azaltmada ve korozyonun engellenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Alifatik nitro bileşiklerin CO₂, N₂, H₂O gibi basit bileşiklere dönüştürülmesinde en çok tercih edilen yöntem bu bileşiklerin süperkritik suda parçalanmasıdır. Süperkritik akışkanlarda birçok özellikte meydana gelen kimyasal reaksiyonlar basınç ve yoğunluğa bağlıdır. Bu etki süperkritik çözücüler kullanılarak geliştirilen teknolojilerde önemlidir [70].

Nitrometan, nitroetan ve 1-nitropropan'ın parçalanması çalışması, kritik nokta yakınlarında süperkritik suda oksidasyonu akışlı reaktörde yapılmıştır [71]. Alifatik nitro bileşiklerin oksidasyon hızları karbon sayılarının artması ile artarken, SCW'de parçalanma hızının karbon atom sayıları arttıkça düştüğü görülmüştür. Nitro bileşiklerin parçalanmasından elde edilen deneysel veriler, birinci mertebeden reaksiyon kabul edilerek hesaplanan görünen hız sabitlerinin, sabit sıcaklıkta artan basınçla arttığını göstermektedir.

Son yıllarda, enerji ve yakıt prosesleri için SCW üzerine yapılan çalışmalar sürekli artış göstermektedir. Örneğin; süperkritik suda kalıntı yağın pirolizi üzerine çalışma yapılmıştır [72].

Deka-klorobifeniller (10-CB)'in süperkritik suda oksidasyonu için 475°C sıcaklığın üzerinde yapılan çalışmada, teorik O₂ gereksiniminin % 64'ten az olduğu durumlarda tam olarak parçalanma olmadığı görülmüştür. SCW'de tam olarak parçalanma, yaklaşık 600 saniye reaksiyon süresinde, 450°C üzeri sıcaklıklarda ve % 93 üzeri O₂

konsantrasyonu fazlalığı koşullarında gerçekleşmiştir. Parçalanma oranı, fazla oksijen konsantrasyonu ile beraber artış göstermiştir [73].

Kentsel katı atık modeli olarak kullanılan lahananın kritik altı suda hidrotermal reaksiyon ile arıtımı çalışmasında reaksiyon, kesikli reaktörde 200-350⁰C sıcaklık aralığında veya yarı sürekli reaktörde 200-300⁰C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Reaksiyon ürünleri suda çözünen ve çözünmeyen olarak ayrılarak suda çözünenler glikoz ve organik asitler olarak analiz edilmiştir. Kesikli reaktörde elde edilen suda çözünen bileşenler reaksiyon süresinden bağımsız olarak 250⁰C'de % 48, 300⁰C'de % 33 olmuştur. Elde edilen en fazla miktarda suda çözünen bileşenler 50 saniye ve 250⁰C'de % 4,8, 20 s ve 300⁰C'de ise % 51 olmuştur. En fazla glikoz eldesi ise 250⁰C'de % 33 olmuştur. Yarı sürekli reaktörde, glikoz ürünü eldesi 200⁰C'de % 11,5, 250⁰C'de % 3,9 ve 300⁰C'de % 8,7 olarak elde edilmiştir [74].

Pilot ölçekli süperkritik su oksidasyonu sisteminde fenol ve 2,4-dinitrofenol (DNP)'nin oksidasyonunu çalışmasında işlem, yaklaşık 40 saniye için 25 MPa basınç, 393-505⁰C sıcaklık aralığı ve % 0–34 oksijen fazlalığı koşullarında, fenol giderim aralığı % 94–99,98, TOC giderimi % 75–99,77 aralığında değişmiştir [75].

DENEYSEL ÇALIŞMA

Süperkritik su ortamında ve katalizör varlığında yapılan bu çalışmanın amacı, çok düşük reaktörde kalma sürelerinde birden fazla organik kirletici içeren zeytin karasuyunun katalitik gazlaştırılması ve tamamen arıtılmasıdır. İşlem sonucunda hiçbir zararlı yan ürün oluşmaması süperkritik su ortamında hidrotermal gazlaştırma prosesine üstünlük sağlayan bir özellik olmasıyla birlikte, çevresel açıdan düşünüldüğünde de, toksik etki oluşturmadığından dolayı çıkış suyunun alıcı ortamlara veya kanalizasyona bırakılması ve çıkış suyunun işletmede tekrar kullanılarak değerlendirilebilme olanaklarını sunmaktadır.

Yapılan çalışmada deneyler, 400-600⁰C sıcaklık ve 100-300 bar basınç aralığında gerçekleştirilip farklı reaksiyon koşullarında sistem basıncının ve sıcaklığının, karasu konsantrasyonunun ve reaktörde kalma zamanının zeytin karasuyunun arıtım verimine, elde edilen gaz verimine, yanabilir gaz miktarına, metan, etan, hidrojen ve karbondioksit gazlarının miktarına ve toplam enerji miktarına olan etkileri incelenmiştir. Deneysel veriler (TOK giderimi, TOK dönüşümü ve diğer veriler) Ek-A'da verilmiştir.

5.1 Zeytin Karasuyunun Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Deneylerde kullanılan zeytin karasuyu, İzmir-Torbalı'da faaliyet gösteren Verde zeytinyağı fabrikasından temin edilmiştir. Fabrikadan taze sıkılmış zeytin karasuyu olarak gelen numune, kaba partiküllerinden arındırılmak maksadıyla süzülmüştür. Ham karasuyun kirlilik yükü ve içerdiği Toplam Organik Karbon (TOK) cinsinden organik

madde içeriği sırasıyla 55 g O₂/L ve 19,1 g C/L olarak tespit edilmiş, deneylerde 1/3 oranında deiyonize su ile seyreltilerek kullanılmıştır.

5.1.1 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Tayini

Deneylerde kullanılan Zeytin karasuyu'nun karakterizasyonu için kullanılan bir başka metot KOİ analizidir. Atık suyun tahmini KOİ ihtiyacına göre bir kit seçilir. 2 mL numune, pipetle analiz tüpüne aktarılır ve tüpün kapağı sıkıca kapatılır. Termoreaktör 148°C'de 2 saat çalışacak şekilde ayarlanır. Analiz tüpü termoreaktörün herhangi bir gözüne yerleştirilerek iki saat boyunca beklenir ve sürenin sonunda soğumaya bırakılır. Fotometre çalıştırılır, ilgili metot numarası seçilir ve atık suyun KOİ miktarı mg O₂ / L cinsinden ekranda görüntülenir. Şekil 5.1'de KOİ'yi belirlemek için kullanılan KOİ analiz cihazı gösterilmiştir.



Şekil 5. 1 KOİ analiz cihazı

5.1.2 Toplam Organik Karbon (TOK) ve Toplam Azot (TN) Tayini

Zeytin karasuyu ve reaksiyon sonucu oluşan sıvı fazın TOC analizleri ile Zeytin karasuyunun TN analizi, HACH-LANGE marka IL550 TOC-TN model analiz cihazıyla yapılmıştır. TOC analizi NDIR detektörü (Non-Dispersive Infrared Adsorption Detector), TN analizi ise ECD detektörü (Electro Chemical Detector) kullanılarak yapılmıştır. TOC kalibrasyon eğrisi oluşturulurken 0,5 mg/L, 1 mg/L, 2,5 mg/L ve 5 mg/L

konsantrasyonlarında potasyum hidrojenftalat (KHP) standart çözeltileri kullanılmıştır. TN kalibrasyon eğrisi oluşturulurken ise 1 mg/L, 2,5 mg/L, 5 mg/L ve 10 mg/L konsantrasyonlarında potasyum nitrat (KNO_3) ve amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) çözeltileri kullanılmıştır.

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Standart Metot 5220D'ye göre tayin edilmiştir. Toplam Organik Karbon (TOK), İnorganik Karbon (İK), Toplam Karbon (TK) ve Toplam Azot (TN) HACH-LANGE IL550 model TOC-TN analiz cihazında ölçülmüştür. Toplam Katı Madde (TKM), 100 ml karasuyun 105°C'de kurutulması ile belirlenmiştir. Kül miktarı Kuru Kül Analizi Metodu ile, fenol miktarı ise Folin Ciocalteau Metodu'na göre tayin edilmiştir. Zeytin karasuyunun elementer analizi, ICP-OES cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde karasuyun içinde bulunan Ca, Fe, K, Mg ve Na elementlerinin miktarları belirlenmiştir. Buna göre, deneylerde kullanılan ham Zeytin karasuyu'nun özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5. 2 Dekantör çıkışı ve deneylerde kullanılan karasuyun görüntüsü

Daha sonra deneylerde kullanılan zeytin karasuyundaki bileşenlerin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Headspace GC-MS yöntemi ile gerçekleştirilen ve 100 ml karasu numunesinin tabi tutulduğu kantitatif bileşen analizi, TÜBİTAK Gıda Enstitüsü'ne yaptırılmıştır. Analiz sonucu belirlenen bileşenler ve miktarları, Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Çizelge 5. 1 Çalışmalarda kullanılan zeytin karasuyunun özellikleri

Özellik	İçerik
KOİ, (g/L)	28,16
TOC, (mg/L)	6138
IC, (mg/L)	30,1
TC, (mg/L)	6168,1
TN, (mg/L)	99,0
TKM, (g/L)	10,347
Kül Miktarı, (g/L)	2,877
Toplam Fenol, (mg/L)	3,695
pH	4,36 (145 mV)
Renk	Koyu kahverengi
Ca, (mg/L)	86,80
Fe, (mg/L)	0,77
K, (mg/L)	452,20
Mg, (mg/L)	14,21
Na, (mg/L)	22,27
Elementel Analiz Sonuçları	
N (%)	1,14
C (%)	38,82
H (%)	5,91

Çizelge 5. 2 Zeytin karasuyunun Headspace GC-MS yöntemi ile kantitatif bileşen analizi

RT (dk)	BİLEŞEN ADI	%
9,63	Phenol, 4-methyl	15,07
12,20	Phenol, 4-ethyl	1,50
12,79	Hexadecane, 1,1-bis(dodecyloxy)	0,26
15,27	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl	0,29
18,08	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-Hexadecamethyl-octasiloxane	0,47
22,61	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diethyl ester	3,81
22,93	2-Trimethylsilylamino-1-trimethylsilyloxy-1-(3',4'-bis(trimethylsilyloxy)-phenyl)ethane	0,44
23,41	N,N-Bis(trimethylsilyl)-2-(2-thienyl)quinolon-4-amine	0,27
25,12	Phthalic acid, butyl undecyl ester	0,22
26,6	22-(trimethylsilyloxy)-23,24-bisnorchola-4,9(11)-diene-3-methoxime	0,25
30,45	Lucenin 2	0,76
31,57	1-Hexadecanol,2-methyl	1,17
36,17	Hexadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester	0,59
36,86	9-Octadecenoic acid (Z)	0,89
38,20	ISOCHIAPIN B	1,33
41,42	9-Octadecenoic acid (Z)	0,71
42,24	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl	68,48

5.2 Deney Düzeneği ve Deneyin Yapılışı

Yapılan zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması ve arıtılması çalışmasında platin (Pt) katalizörü kullanılmıştır. Süperkritik su gazlaştırma (SCWG) deneyleri Şekil 5.2’de görölen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

DeneySEL sistem karasu çözelti tankı, yüksek basınç pompası, filtre, ön ısıtıcı, reaktör, ısı değiştirici, geri basınç regülatöründen oluşmaktadır. Sistemde kullanılan reaktör hacmi 8,305 cm³tür.

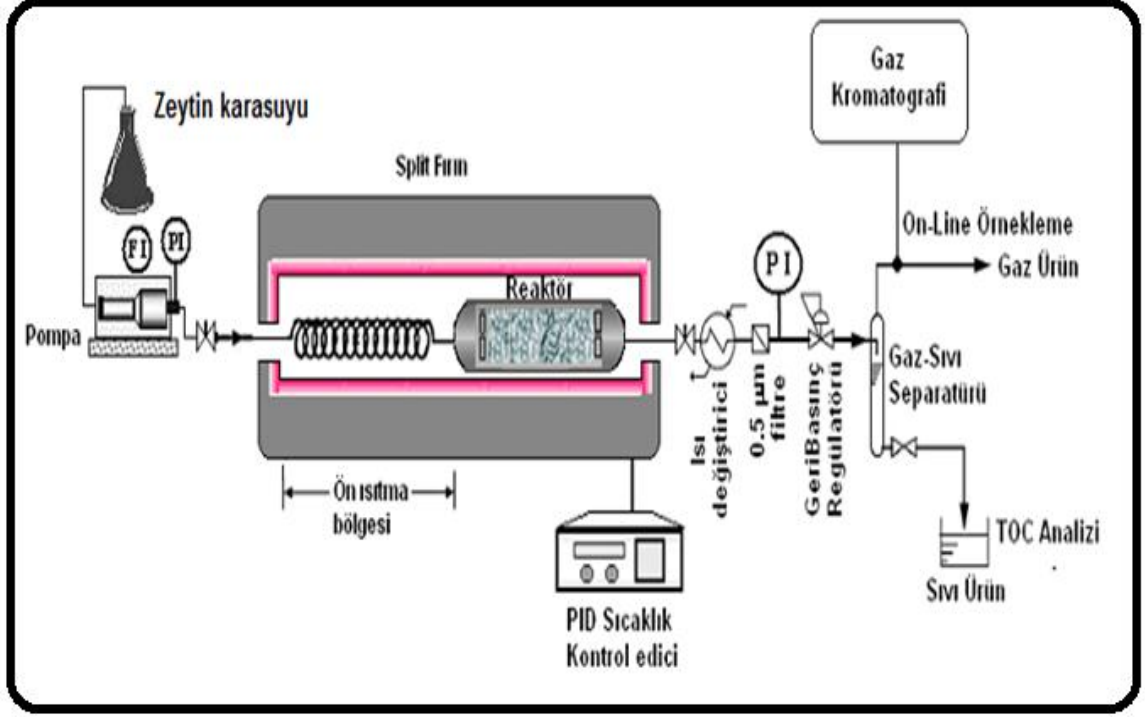
Laboratuvar ölçekli tasarlanan sistemin arıtabilme verimini ve gazlaştırma sonucu gaz bileşimini incelemek için farklı koşullarda deneyler yapılmıştır.

- ❖ Reaksiyon süresi taraması, ~10, 15, 20, 25 ve 30 s’de her süre için 400, 450, 500, 550, 600⁰C sıcaklık ve 250 bar koşullarında yapılmıştır (TOC = 10000 mg/L).
- ❖ Sıcaklık taraması, 400-600⁰C aralığında her sıcaklık için reaksiyon süresi-10, 15, 20, 25 ve 30 s ve 250 bar koşullarında yapılmıştır (TOC = 10000 mg/L).
- ❖ Basınç taraması, 100–300 bar aralığında her basınç için 600⁰C sıcaklık ve reaksiyon süresi-10 s koşullarında yapılmıştır (TOC = 10000 mg/L).
- ❖ Konsantrasyon taraması, 2000-10000 TOC aralığında her TOC değeri için 600⁰C sıcaklık ve reaksiyon süresi ~10 s koşullarında yapılmıştır.

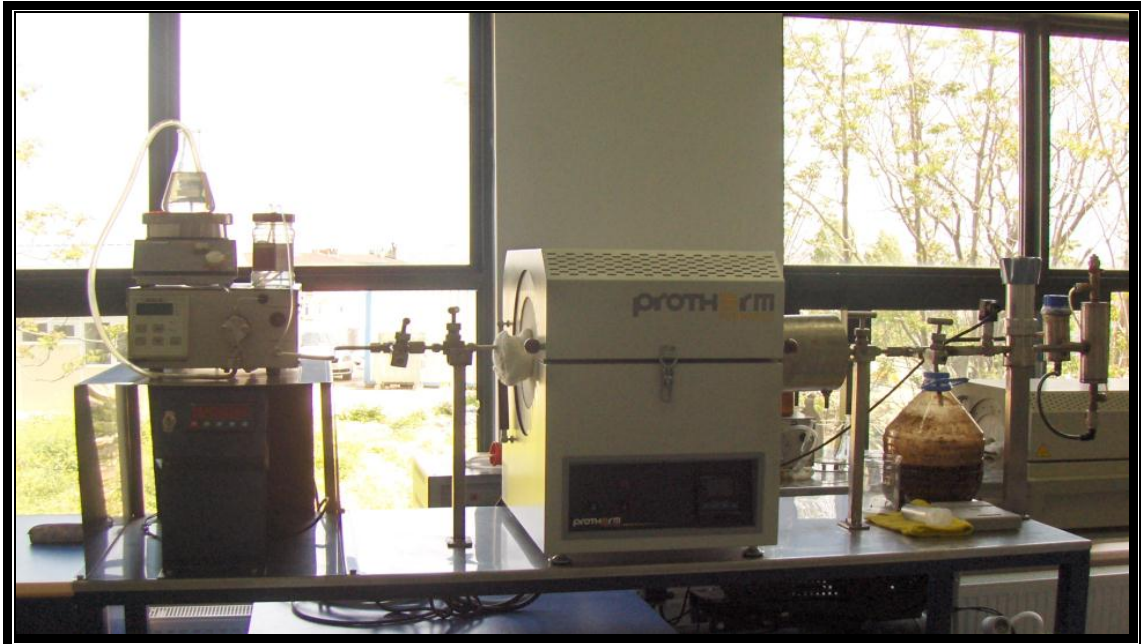
Şekil 5.3’te gösterilen deney düzeneğine göre, ilk olarak zeytin karasuyu yüksek basınçlara pompalayabilen dozaj pompasıyla, fırın içinde yer alan bir reaktöre beslenmektedir. Besleme ünitesi, kullanılacak boru tipi reaktörün girişinde birleştirilmektedir. Karasu öncelikle bir ön ısıtma kısmından geçmektedir.

Buradaki amaç, akımın reaksiyon sıcaklığına gelmesini sağlamaktır. Reaksiyonların, suyun kritik değerleri olan 221,3 bar basınç ve 374,8⁰C sıcaklık değerlerinin üzerinde veya altında, boru tipi bir reaktör içinde gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır. Sistem basıncı, reaktör çıkışında kullanılacak bir geri basınç regülatörü (BPR, back pressure regulator) ile sabit tutulmaktadır; aynı zamanda bir dijital basınç göstergesiyle de takip edilmektedir. Sistem sıcaklığı ise, PID kontrollü fırında sabit tutulmaktadır. Reaktörden çıkan sıvı ve gaz ürünler bir ısı değiştirici yardımıyla laboratuvar koşullarına soğutulduktan sonra, geri basınç regülatöründe atmosfer basıncına düşürölmektedir. BPR’den çıkan gaz ve sıvı ürünler, bir separatör yardımıyla birbirinden ayrılmakta ve separatörün üst kısmından ayrılan gaz karışımının içeriği, on-line örnekleme yapabilen

gaz kromatografisi cihazı ile kalitatif ve kantitatif olarak analiz edilmektedir. Kullanılan gaz kromatografisi cihazı Perkin Elmer Arnel marka olup, Clarus 500 modelindedir. Öte yandan sistemden çıkan sıvı üründen numuneler alınıp, organik madde içeriğinin belirlenmesi amacıyla TOC-TN analiz cihazına gönderilmektedir.



Şekil 5. 3 Zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması ve arıtımı için kullanılan deney düzeneği



Şekil 5. 4 Deneysel çalışma düzeneğinin görüntüsü

5.3 Deneysel Tasarım

5.3.1 Reaktörde Kalma Süresi ve Akışkan Yoğunluğunun Hesaplanması

Reaktörde kalma zamanının hesaplanması;

$$\tau = \frac{V_{\text{reaktör}}}{F_T} = \frac{V_{\text{reaktör}} \cdot \rho_{sc}(P,T)}{F_T \cdot \rho_L} \quad (5.1)$$

$V_{\text{Reaktör}}$ 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 hacimsel akış debisidir.

Sisteme beslenen karasuyun tamamına yakını sudan oluştuğu için, besleme akımının yoğunluğunun saf suyun yoğunluğuna eşit olduğu kabul edilerek, reaksiyon koşullarında saf su için Peng-Robinson hal eşitliği (5.2) kullanılmıştır.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad ; \quad a = \frac{0,45724 \cdot (RT_c)^2}{P_c} \quad \text{ve} \quad b = \frac{0,07780 \cdot RT_c}{P_c} \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.2'in yoğunluğa göre yeniden düzenlenmesi ile elde edilen ifade Eşitlik 5.3'de verilmiştir.

$$(b^3 p + b^2 RT - ab) \rho^3 - (3b^2 p + 2bRT - a) \rho^2 + (bp - RT) \rho + p = 0 \quad (5.3)$$

İfadedeki a ve b , kritik sıcaklık, kritik basınç ve merkezsizlik faktörü ω 'nın genelleştirilmiş fonksiyonlarıdır. R : Gaz sabiti; P : Çalışma basıncı; T : Çalışma sıcaklığı; ρ : Suyun yoğunluğudur. Elde edilen bu üçüncü dereceden ifadenin çözümüyle bulunan kök değerleri arasından gerçel olanı, yoğunluğu vermektedir [76].

5.3.2 Toplam Organik Karbon (TOK) Dönüşümünün Hesaplanması

TOK dönüşümü X_i , denklem (5.4) gibi ifade edilmektedir.

(X) TOK dönüşüm oranını ifade eder.

$$X_i = \frac{[i]_0 - [i]_f}{[i]_0} \quad (5.4)$$

$[i]_0$, TOK'un başlangıç konsantrasyonu; $[i]_f$, ise reaksiyondan sonra çıkışakımındaki sıvıda kalan TOK konsantrasyonunu ifade etmektedir.

5.3.3 Reaksiyon Koşullarında Başlangıç Konsantrasyonunun Hesaplanması

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

$$N_{\text{TOK}} = \frac{C_{\text{TOK}}}{12} * \frac{F_{\text{Karasu}}}{F_T} * \frac{\rho_{\text{sc}}(P,T)}{\rho_L} \quad (5.5)$$

N_{TOC} , TOK için mmol/L cinsinden başlangıç konsantrasyonudur. C_{TOK} beslemedeki mg/L cinsinden TOK konsantrasyonudur. F_{Karasu} , mL/s cinsinden reaktöre beslenen karasuyun akış debisidir, F_T ise sisteme beslenen atıksuyun mL/s cinsinden akış debisidir. $\rho_{\text{sc}}(P,T)$ ise reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık ve basınçtaki suyun yoğunluğudur.

5.4 Kinetik Model Oluşturma

Süperkritik su koşullarında katalitik hidrotermal gazlaştırma ile organik kirleticilerin giderilmesi ısıl bozunma tepkimesi ile gerçekleşir. Kirlilik giderimi sırasında gerçekleşen ısıl bozunma tepkimesinin hız ifadesinde bulunan parametreler regresyon analizi ile bulunmuştur. Bu şekilde elde edilen ifade katalitik hidrotermal gazlaştırma hız ifadesi olarak değerlendirilmiştir.

Isıl bozunma tepkimesi ile oluşturulan kinetik model hız ifadesi, atık sudan elde edilen deneysel sonuç ile kıyaslanmış ve elde edilen hesaplama sonucunun gerçeğe yakınlığı bölüm 6'da gösterilmiştir.

❖ Isıl Bozunma Tepkimlerinin Genel Hız İfadesi

Süperkritik su ortamında organik maddelerin oksijensiz ortamda parçalanması bu çalışmada ısıl bozunma diye isimlendirilmiş ve genellikle Eşitlik 5.6 ile verilen organik kirletici derişimi cinsinden birinci mertebe hız denklemleriyle ifade edilir.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{Isıl}} \cdot C \quad (n = 1 \text{ için}) \quad (5.6)$$

Burada C, atık sudaki organik kirleticilerin toplam organik karbon (TOK) cinsinden reaktör koşullarındaki yığın derişimlerini, k_{isil} ise ısıl bozunma tepkimesinin hız sabitini temsil etmektedir. Tepkime hızının, organik kirletici dönüşüm oranı cinsinden ifade edilmesi mümkündür. Organik kirletici dönüşüm oranı Eşitlik 5.7’de verildiği gibi ifade edilebilir.

$$x = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (5.7)$$

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

$$C = C_0 \cdot (1 - x) \quad (5.8)$$

Bu dönüştürme Eşitlik 5.6’ya uygulandığında Eşitlik 5.9 elde edilir.

$$-d[C_0 \cdot (1 - x)] = k_{isil} \cdot C_0 \cdot (1 - x) \cdot dt \quad (5.9)$$

Düzenlenirse,

$$-\frac{d(1-x)}{1-x} = k_{isil} \cdot dt \quad (5.10)$$

Eşitlik 5.10’nun sol tarafında bulunan terim açıldığında Eşitlik 5.11 elde edilir.

$$-\frac{d(1-x)}{1-x} = \frac{dx}{1-x} - \frac{d(1)}{1-x} \quad (5.11)$$

$d(1)$ değeri sıfır olacağı için Eşitlik 5.11, Eşitlik 5.12’deki hali alacaktır.

$$-\frac{d(1-x)}{1-x} = \frac{dx}{1-x} \quad (5.12)$$

Bu bilgi Eşitlik 5.10’a uygulanınca Eşitlik 5.13 elde edilir ve elde edilen yeni eşitliğin integrasyonu sonucu Eşitlik 5.14 ortaya çıkar.

$$\int \frac{dx}{1-x} = k_{isil} \cdot \int dt \quad (5.13)$$

$$-\ln(1 - x) + I = k_{isil} \cdot t \quad (5.14)$$

Burada I, integral sabitidir. Eşitlik 5.14'ya başlangıç koşulu (t=0 iken x=0) uygulandığında, integral sabitinin değerinin sıfır olarak bulunduğu, Eşitlik 5.15'te gösterilmiştir.

$$-\ln(1 - 0) + I = k_{i,ısı} \cdot 0 \Rightarrow I = 0 \quad (5.15)$$

Tepkime hız sabitini açıklayan Arrhenius denkleminin ısı bozunma tepkimesine uyarlanmış hali Eşitlik 5.16'da görülmektedir.

$$k_{i,ısı} = k_{0,i,ısı} \cdot e^{-\frac{E_{a,i,ısı}}{R \cdot T}} \quad (5.16)$$

Burada $k_{0,i,ısı}$ ve $E_{a,i,ısı}$, ısı bozunma tepkimesinin sırasıyla frekans faktörü ve etkinleşme enerjisini simgelemektedir. R ideal gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Buna göre Eşitlik 5.14 yeniden yazıldığında, Eşitlik 5.17 elde edilir.

$$-\ln(1 - x) = k_{0,i,ısı} \cdot e^{-\frac{E_{a,i,ısı}}{R \cdot T}} \cdot t \quad (5.17)$$

Organik kirletici dönüşüm oranının, Eşitlik 5.17'de yalnız bırakılması sonucu Eşitlik 5.18 elde edilir.

$$X = 1 - e^{-k_0 \cdot e^{-\frac{E_{a,i,ısı}}{R \cdot T}} \cdot t} \quad (5.18)$$

Burada zamanı simgeleyen t yerine reaktörde reaktörde kalma süresini simgeleyen τ kullanılabilir. Isıl bozunma deneylerindeki sıcaklık ve reaktörde kalma süresi bağımsız değişkenler, buna karşılık ısı bozunma deneylerinde elde edilen dönüşüm oranları bağımlı değişken olmak üzere, çok değişkenli ve doğrusal olmayan regresyon analizi yapılarak, ısı bozunma tepkimesinin frekans faktörü ($k_{0,i,ısı}$) ve etkinleşme enerjisi ($E_{a,i,ısı}$) parametrelerinin en uygun değerleri saptanır.

Bulunan parametre değerleri, Eşitlik 5.19'da yerine konur ve ısı bozunma tepkimesinin kinetik model denklemi elde edilir.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{0,i,ısı} \cdot e^{-\frac{E_{a,i,ısı}}{R \cdot T}} \cdot C \quad (5.19)$$

Reaksiyon derecesi n = 1 kabul edilip elde edilen model denklem verileri ile deneysel verilerin çok iyi uyuşmadığı tespit edilmiştir. Bu yüzden reaksiyon derecesi " n " olan

kinetik buzunma reaksiyonu ele alınıp model denklem verileri ile deneysel verilerin uygunluğu araştırılmıştır. Elde edilen denklem aşağıda verilmiştir.

Süperkritik su ortamındaki organik kirleticilerin hidrotermal bozunma reaksiyonu için Eşitlik 5.20’de verilen genel hız ifadesi önerilebilir.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{ısl}} \cdot C^n \cdot [\text{H}_2\text{O}]^m \quad (5.20)$$

Burada C, organik kirleticinin TOK cinsinden yığın derişimini; $[\text{H}_2\text{O}]$ su molekülünün derişimini; $k_{\text{ısl}}$ hidrotermal gazlaştırma tepkimesinin hız sabitini; n ve m ise sırasıyla organik kirletici ve su cinsinden tepkime mertebelerini simgelemektedir.

Ortamda en çok bulunan madde (> % 99) olan suyun tepkime üzerine etkisi tam açıklanamamış olmakla birlikte, bazı araştırmalarda etkisiz olarak kabul edilmiştir, böylece su terimi hız ifadesinden düşer [77].

Bütün bunlar göz önünde bulundurulduğunda hız ifadesi, Eşitlik 5.21 ile verilen hali alır.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{ısl}} * C^n \quad (5.21)$$

Organik kirletici derişimlerini dönüşüm oranlarına bağlayan ifadenin, Eşitlik 5.22’de görüldüğü gibi yazılması mümkündür.

$$C^n = (1 - X)^n * C_0^n \quad (5.22)$$

Burada C_0^n , reaktör koşullarındaki organik kirleticinin TOK cinsinden yığın başlangıç derişimini simgelemektedir.

Isıl bozunma tepkimesine uyarlanmış Arrhenius hız sabiti denklemi Eşitlik 5.23’daki gibi yazılabilir.

$$k_{\text{ısl}} = k_{0,\text{ısl}} * e^{-\frac{E_{a,\text{ısl}}}{R \cdot T}} \quad (5.23)$$

Burada $k_{0,\text{ısl}}$ Isıl bozunma tepkimesinin frekans sabitini; $E_{a,\text{ısl}}$ ise hidrotermal gazlaştırma tepkimesinin aktivasyon enerjisini simgelemektedir.

Eşitliklerde verilen ifadeler dikkate alınarak integre edilmek üzere düzenlendiğinde Eşitlik 5.24’deki hali alır.

$$X = 1 - \left\{ 1 + (n - 1) * k_{0,ısı1} * e^{-\frac{E_{a,ısı1}}{R \cdot T}} * C_0^{n-1} * t \right\}^{\frac{1}{1-n}}, \quad (n \neq 1) \quad (5.24)$$

Burada zaman (t) yerine reaktörde kalma süresi (τ) kullanılabilir.

Katalitik hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki kirletici ile reaktörde kalma süresi bağımsız değişkenler, buna karşılık deney verilerinden elde edilen kirletici dönüşüm oranları ise bağımlı değişken olmak üzere yapılacak çok değişkenli, doğrusal olmayan regresyon analizi ile $k_{0,ısı1}$, $E_{a,ısı1}$, ve n parametrelerinin en uygun değerleri saptanır.

Eşitlik 5.21'deki hız ifadesine, Arrhenius hız sabiti denklemiyle Eşitlik 2.23'de verilen ısı bozunma hız sabiti yerleştirilir ve böylece Eşitlik 5.25'deki Katalitik hidrotermal gazlaştırmakinetik model denklemi elde edilmiş olur.

Regresyonla bulunan parametre değerleri bu model denklemindeki yerlerini alır.

$$-\frac{[dC]}{[dt]} = k_{0,ısı1} * e^{-\frac{E_{a,ısı1}}{R \cdot T}} * [C]^n \quad (5.25)$$

SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 Sonuç ve Tartışma

6.1.1 Elde Edilen Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

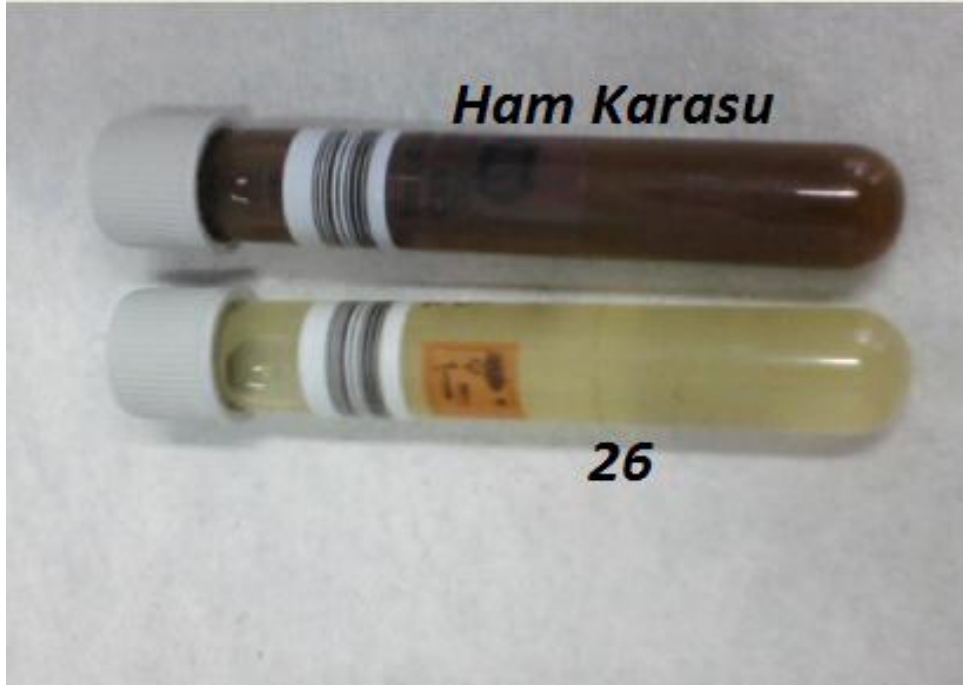
Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması ve arıtımı, sürekli akışlı boru tipi reaktörde katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaktör 400 ile 600°C sıcaklık aralığında ve 250 bar basınç altında işletilmiş, parametre olarak sıcaklık, karasu derişimi ve akış hızına bağlı olarak reaktörde kalma süresi seçilmiştir. Kullanılan zeytin karasuyu yüksek kirlilik içeriğine ve asidik özelliklere (Çizelge 5.1) sahiptir.

Geliştirilen prosesle çok kısa reaktörde kalma sürelerinde yüksek oranda arıtım verimine ulaşılmış ve aynı zamanda gaz yakıt elde edilmiştir. Katalitik hidrotermal gazlaştırma ile farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde başlangıç TOK konsantrasyonu 167–833 mmol/L, aralığında değişkenlik göstermiştir. Deneysel çalışmada kullanılan ham karasu koyu kahverengidir ve bu rengi veren toplam fenol içeriği 3,695 mg/L'dir. Ayrıca kötü bir kokuya sahip olan karasuyun süperkritik suda farklı deney koşullarında yapılan deneyler sonucu, berrak, renksiz, saydam ve ham karasu kokusu ile kıyaslandığında kokusuz bir sıvı çıkışı elde edilmiştir.

Farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde 10–30 saniye aralığındaki reaksiyon sürelerinde, % 14-95 aralığında TOK dönüşümleri elde edilmiştir. Elde edilen TOK dönüşümü ile ham karasuyun sahip olduğu TOK değeri göz önüne alındığında sistemin başarılı olduğu sonucu çıkarılabilir.

GC-MS kalitatif analizleriyle elde edilen gaz fazındaki ürünlerin karbon dioksit, hidrojen, metan, etan, propan ve propilen olduğu görülmüştür. Karbon monoksit rastlanmamıştır. Hidrotermal gazlaştırma çalışmalarında karbon monoksit elde edilmişken [78] yapılan katalitik hidrotermal gazlaştırma sonucu elde edilmemesinin muhtemel sebebi katalizör sayesinde çok hızlı gerçekleştirilen yer değiştirme reaksiyonları ve karasuyun içerdiği hidrokarbonların su ile reaksiyona girerek diğer bileşiklere dönüşüm potansiyelinin daha yüksek olmasıdır.

Şekil 6.1'de renk kıyaslanması amacı ile verilen; 600°C sıcaklık, 10 saniye reaktörde kalma süresi, 250 bar basınç ve 10000 (mg/L) TOK'luk karasuyun kullanıldığı reaksiyon koşullarında yapılan 26 no'lu deney sonucu elde edilen TOK giderimi % 95'tir. SCWG prosesinde işlem görmüş olan karasuların rengi ile ham karasu rengi arasındaki farklılık Şekil 6.1'de açıkça görülmektedir. 600°C'deki (26 no'lu numune) berraklığın yani artımın gayet iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 1 Farklı koşullarda yapılan deneysel çalışma sonucu elde edilen sıvı çıkışı ile hamkarasu renginin karşılaştırılması



Şekil 6. 2 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sırasında çıkan gaz yakıt görüntüsü

6.1.1.1 Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Artım Verimine Etkisi

Reaktörde kalma süresinin ve sıcaklığın karasuyun artım verimi üzerindeki etkisini incelemek için 250 bar basınç, 400-600⁰C sıcaklık ve 10-30 saniye reaktörde kalma süresi aralıklarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel TOK başlangıç derişimi depo koşullarında 833,33 mmolL⁻¹, reaktör koşullarında ise 42-719 mmolL⁻¹ değerlerindedir. Çalışmada % 13,8 ile % 95 arasında değişen TOK dönüşümlerine ulaşılmıştır. Deneysel sonucunu gösteren grafik Şekil 6.3 ile verilmiştir.

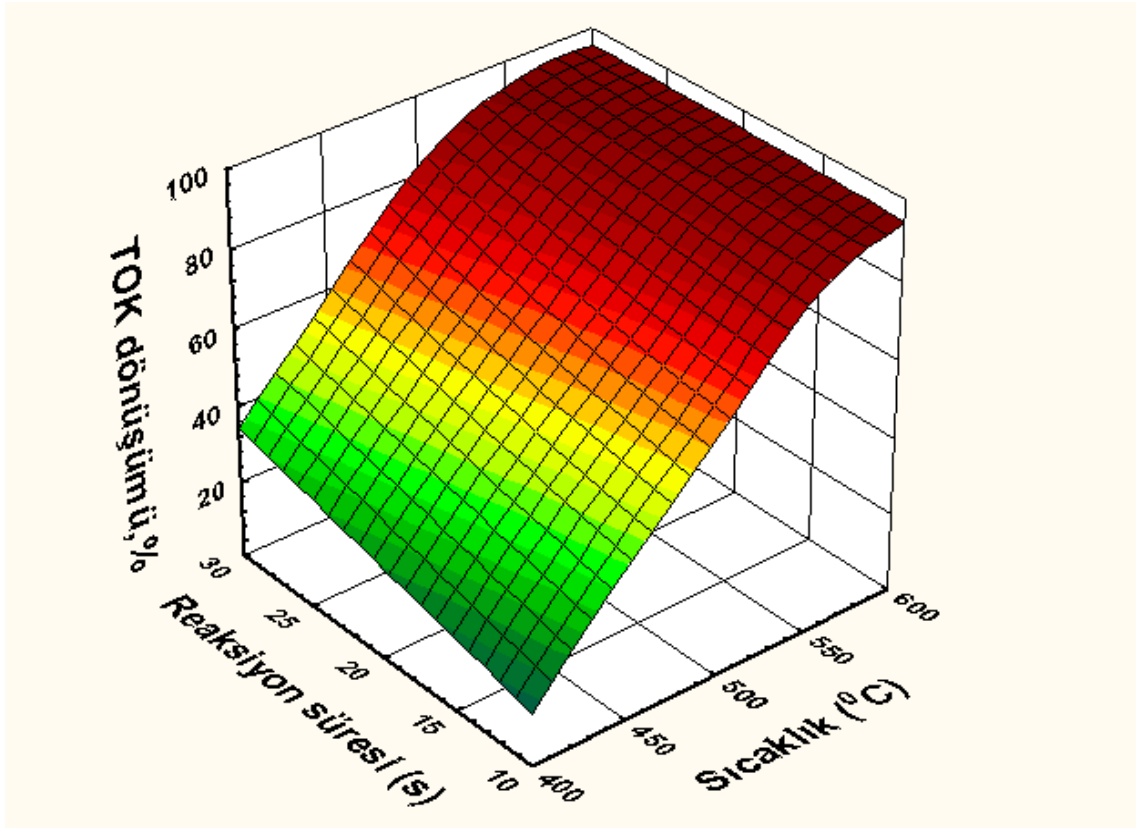
Süperkritik koşullardaki yüksek reaksiyon sıcaklığının, yüksek difüzyon ve yüksek kütle aktarımı gerçekleştirdiği ve dolayısıyla reaksiyon hızını arttırdığı bilinmektedir. Bu yüksek sıcaklık koşulunun yanı sıra katalizör etkinliğini de göz önünde bulundurursak çok kısa reaksiyon sürelerinde elde edilen yüksek artım veriminin sebebi anlaşılır.

Farklı reaktörde kalma süreleri ve farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde, reaktörde kalma süresinin dönüşümü pek fazla etkilemediği gözlemlenmiştir. Artım verimini etkileyen parametrenin sıcaklık olduğu açıkça görülmektedir. Görüldüğu üzere 550-600⁰C sıcaklık aralığında dönüşüm pek fazla değişim göstermemiştir. Süperkritik su

ortamında katalitik hidrotermal gazlaştırma proseslerinde gerçekleştirilen Isıl buzonma reaksiyonlarında sıcaklık artışı ile etkin çarpışmanın artması ve dolayısıyla yüksek dönüşüm oranının olması beklenen bir durumdur.

Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması (katalitik olmayan) çalışmasından [78] elde edilen sonuca göre :

En yüksek TOK dönüşüm oranı; 600°C sıcaklık, 150 saniye reaktörde kalma süresi ve 25 MPa basınçta yaklaşık olarak % 92'dir. Bu çalışmadaki reaktörde kalma süresi ve reaksiyon sıcaklığı koşulları, tez kapsamındaki çalışma koşullarından daha yüksek olmasına rağmen katalitik gazlaştırma sonucu elde edilen artım verimi daha yüksektir. Bu da katalizörün atık gazlaştırma ve arıtma üzerindeki etkinliğini göstermektedir.



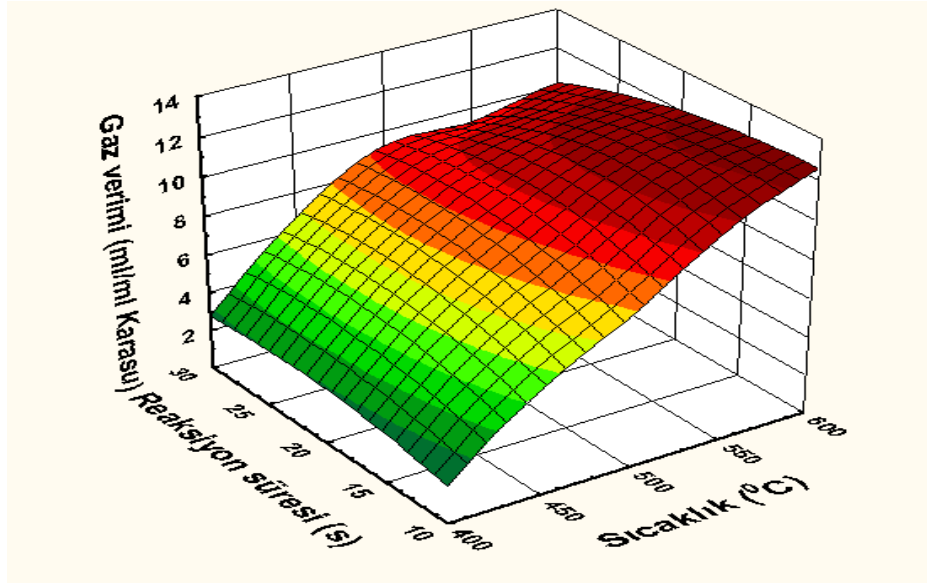
Şekil 6. 3 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyu'nun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen TOK dönüşümü

6.1.1.2 Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Gaz verimine Etkisi

Reaktörde kalma süresinin ve sıcaklığın karasuyun arıtım verimi üzerindeki etkisini incelemek için 250 Bar basınç, 400-600°C sıcaklık ve 10-30 saniye reaktörde kalma süresi aralıklarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada kullanılan 1 ml karasu başına 2,32 ile 13,27 ml arasında değişen gaz ürün verimine ulaşılmıştır. Deney sonucunu gösteren grafik Şekil 6.4 ile verilmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen sonuca göre; kısa reaksiyon sürelerinde ve yüksek sıcaklıklarda (550-600 °C) elde edilen gaz ürün miktarı (1 ml karasu başına) en yüksek değere sahiptir. Artan sıcaklıkla beraber akışkanın yoğunluğunun azalır, yüksek difüzyon sağlanır, katalizörün sağladığı etkin çarpışma sayesinde yüksek dönüşüm oranına ulaşılır ve dolayısıyla yüksek miktarda gaz ürün elde edilir.

Biyokütlenin katalitik (Ni katalizörü varlığında) hidrotermal gazlaştırma çalışmasında sıcaklık yükseldikçe ve reaktörde kalma süresi azaldıkça elde edilen gaz miktarının arttığını gösterilmiştir [30].

Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması (katalitik olmayan) çalışmasından [78] elde edilen sonuca göre; en yüksek gaz verimi 550°C sıcaklık, 30 saniye reaktörde kalma süresi ve 25 MPa basınçta 7,71 ml (1 ml karasu başına)'dir. Tez kapsamında elde edilen verim aynı koşullarda daha yüksektir.



Şekil 6. 4 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz verimi

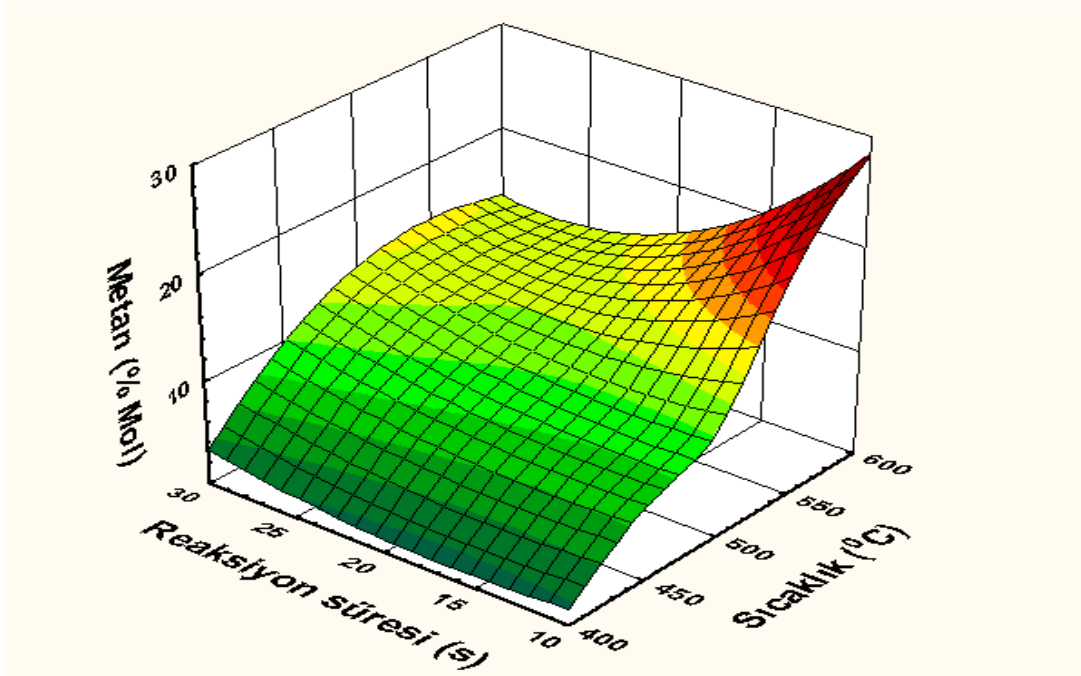
6.1.1.3 Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Metan Gazı Miktarına Etkisi

Reaktörde kalma süresinin ve sıcaklığın metan gazı miktarına etkisini incelemek için 250 bar basınç, 400-600°C sıcaklık ve 10-30 saniye reaktörde kalma süresi aralıklarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada % 1,33 ile % 29,17 arasında değişen metan gazı miktarına ulaşılmıştır. Deneysel sonuçlarını gösteren grafik şekil 6.5 ile verilmiştir.

Yapılan deneylerde en yüksek metan gazı miktarına 600°C sıcaklık ve 10 saniye reaksiyon koşullarında ulaşılmıştır.

Süperkritik su ortamında yapılan polietilen glikolün gazlaştırılması çalışmasında katalizör olarak Ni/ZrO₂ kullanılmıştır [79]. Bu çalışmadan elde edilen en yüksek metan gazı miktarı ise 390°C sıcaklık, 24 MPa basınç ve 180 saniye reaktörde kalma süresi reaksiyon koşullarında % 3,4'tür.

Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırması (katalitik olmayan) çalışmasından [78] elde edilen sonuca göre; en yüksek metan miktarı 550°C sıcaklık, 30 saniye reaktörde kalma süresi ve 25 MPa basınçta (molce) % 35'tir. Reaktörde kalma süresi ile reaksiyon sıcaklığının farklılığı ve diğer maddelerin oluşum potansiyelinin yüksek olması metan miktarını etkilemektedir.

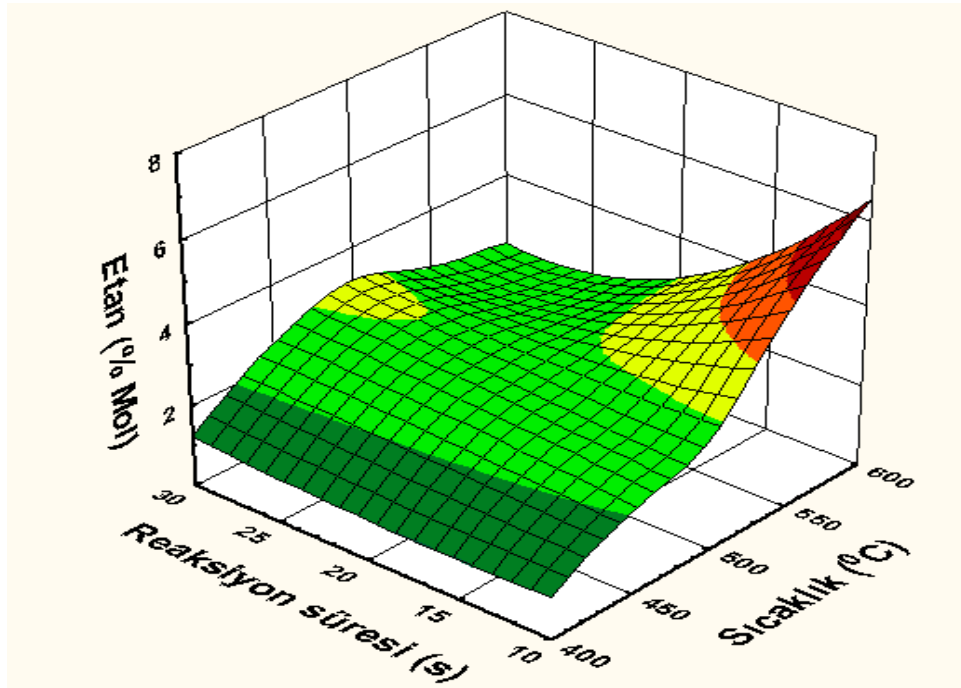


Şekil 6. 5 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gazdaki metan mol yüzdesi

6.1.1.4 Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Etan Gazı Miktarına Etkisi

Reaktörde kalma süresinin ve sıcaklığın etan gazı miktarına etkisini incelemek için 250 bar basınç, 400-600°C sıcaklık ve 10-30 saniye reaktörde kalma süresi aralıklarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada % 0,86 ile % 7 arasında değişen etan gazı miktarına ulaşılmıştır. Deney sonuçlarını gösteren grafik Şekil 6.6 ile verilmiştir. Yapılan deneylerde en yüksek etan gazı miktarına 600°C ve 10 saniye reaksiyon koşullarında ulaşılmıştır. Organik atıkların hidrotermal gazlaştırılması çalışmasından [83] elde edilen sonuca göre; en yüksek etan gazı miktarı ise 600°C sıcaklık, 250 bar basınç ve 120 saniye reaktörde kalma süresi reaksiyon koşullarında % 0,65'tir.

Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması (katalitik olmayan) çalışmasından [78] elde edilen sonuca göre; en yüksek etan miktarı 550°C sıcaklık, 120 saniye reaktörde kalma süresi ve 25 MPa basınçta (mol) % 4,7'tir. Reaktörde kalma süresi ile reaksiyon sıcaklığının farklılığı ve diğer maddelerin oluşum potansiyelinin yüksek olması etan miktarını etkilemektedir. Elde edilen sonuçlara göre etan miktarı önemsenmeyecek derecede yüksektir.



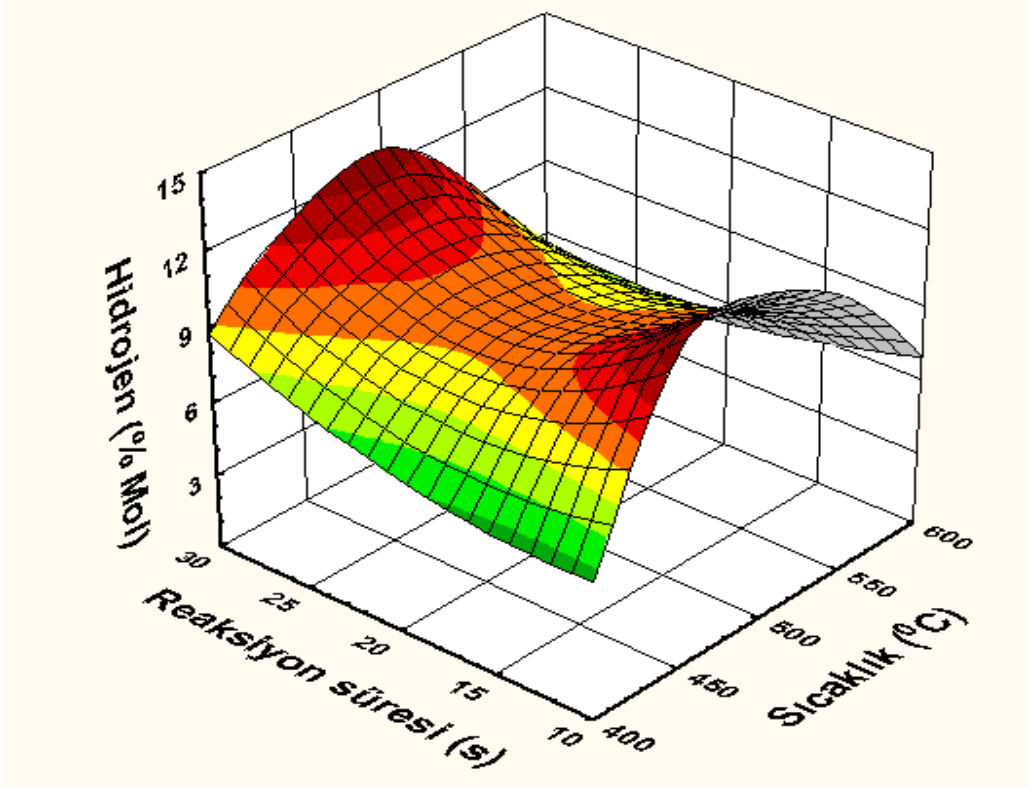
Şekil 6. 6 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gazdaki etan mol yüzdesi

6.1.1.5 Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Hidrojen Gazı Miktarına Etkisi

Reaktörde kalma süresinin ve sıcaklığın hidrojen gazı miktarına etkisini incelemek için 250 bar basınç, 400-600°C sıcaklık ve 10-30 saniye reaktörde kalma süresi aralıklarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada % 2 ile % 15,5 arasında değişen hidrojen gazı miktarına ulaşılmıştır. Deney sonuçlarını gösteren grafik Şekil 6.7 ile verilmiştir. Yapılan deneylerde en yüksek hidrojen gazı miktarına 500°C sıcaklık 30 saniye reaksiyon koşullarında ulaşılmıştır.

Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırması (katalitik olmayan) çalışmasından [78] elde edilen en yüksek hidrojen gazı miktarı (molce) % 10'dur. Bu da katalitik prosesin daha etkili olduğunu ifade etmektedir.

Alümina üzerine tutturulmuş platinin hidrojen üretimi için çok seçici bir katalizör olduğu yapılan çalışmalarda gösterilmiştir [7]. Platin, H₂ ve CO'den su-gaz değişimi reaksiyonunu katalizlemektedir. Elde edilen yüksek miktardaki hidrojenin muhtemel sebebi gazlaştırmanın katalitik ortamda yapılmış olmasıdır.

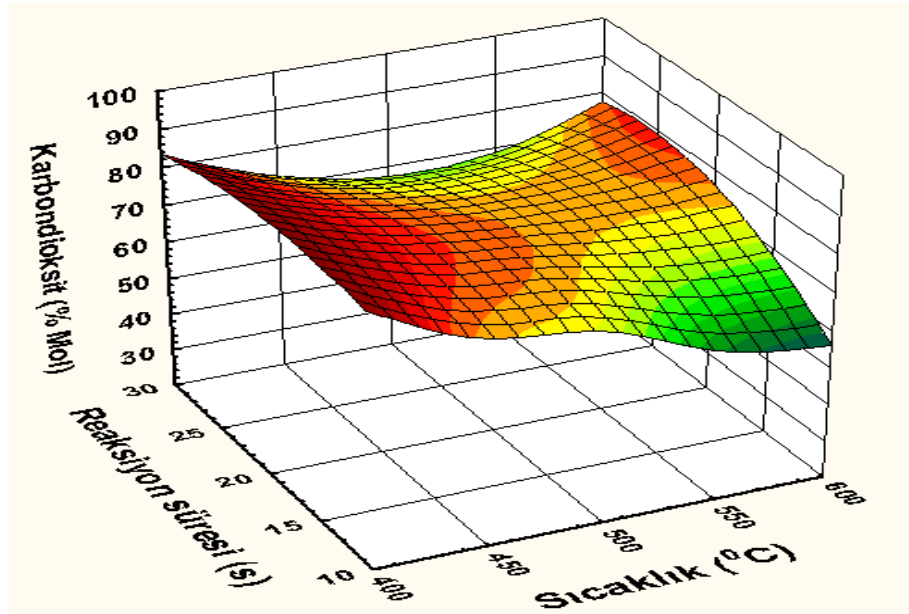


Şekil 6. 7 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gazdaki hidrojen mol yüzdesi

6.1.1.6 Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Karbondioksit Gazı Miktarına Etkisi

Reaktörde kalma süresinin ve sıcaklığın karbondioksit gazı miktarına etkisini incelemek için 250 bar basınç, 400-600°C sıcaklık ve 10-30 saniye reaktörde kalma süresi aralıklarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada % 55 ile % 92 arasında değişen karbondioksit gazı miktarına ulaşılmıştır. Deney sonuçlarını gösteren grafik Şekil 6.8 ile verilmiştir. Yapılan deneylerde en yüksek karbondioksit gazı miktarına 400°C sıcaklık ve 15 saniye reaksiyon koşullarında ulaşılmıştır.

Süperkritik su ortamında yapılan polietilen glikolün gazlaştırılması çalışmasında katalizör olarak Ni/ZrO₂ kullanılmıştır [79]. Bu çalışmadan elde edilen en yüksek metan gazı miktarı ise 390°C sıcaklık, 24 MPa basınç ve 300 saniye reaktörde kalma süresi reaksiyon koşullarında % 22'dir. Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırması (katalitik olmayan) çalışmasından [78] elde edilen sonuca göre ise; en yüksek karbondioksit miktarı 400°C sıcaklık, 150 saniye reaktörde kalma süresi ve 25 MPa basınçta (molce) % 83'tür. Gazlaştırılması yapılan biyokütlenin içerdiği hidrokarbon farklılığı değişik miktarlarda karbondioksit sonucunu vermektedir. Tez çalışması, kendisi ile aynı olan atık gazlaştırması ile kıyaslandığında şu sonuca varılır: düşük sıcaklıklarda fazla miktarda CO₂ elde edilir dolayısıyla bu da arıtım verimi, yanabilir gaz miktarı ve gaz veriminin düşük olması anlamına gelmektedir.



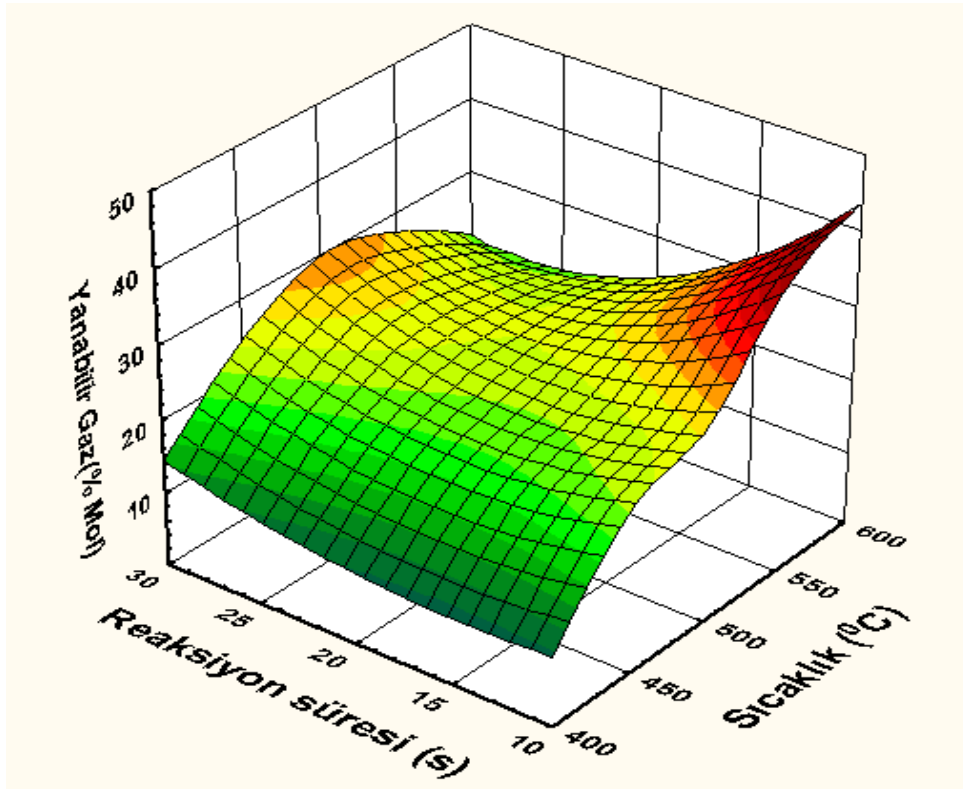
Şekil 6. 8 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gazdaki karbondioksit mol yüzdesi

6.1.1.7 Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Yanabilir Gaz Miktarına Etkisi

Reaktörde kalma süresinin ve sıcaklığın yanabilir gaz miktarına etkisini incelemek için 250 bar basınç, 400-600°C sıcaklık ve 10-30 saniye reaktörde kalma süresi aralıklarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada % 6 ile % 54 arasında değişen yanabilir gaz miktarına ulaşılmıştır. Deney sonuçlarını gösteren grafik Şekil 6.9 ile verilmiştir.

Yapılan deneylerde en yüksek karbondioksit gazı miktarına 550°C sıcaklık ve 10 saniye reaksiyon koşullarında ulaşılmıştır. Yanabilir gaz miktarını metan, etan, propan, propilen ve hidrojen gazları oluşturmaktadır. Yanabilir gaz miktarının yüksek verimi için optimum koşullar metan, etan, propan, propilen ve hidrojen gazlarının başlıkları altında belirtilmiştir.

Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırması (katalitik olmayan) çalışmasından [78] elde edilen sonuca göre; en yüksek yanabilir gaz miktarı 550°C sıcaklık, 30 saniye reaktörde kalma süresi ve 25 MPa basınçta (molce) % 45'tir.



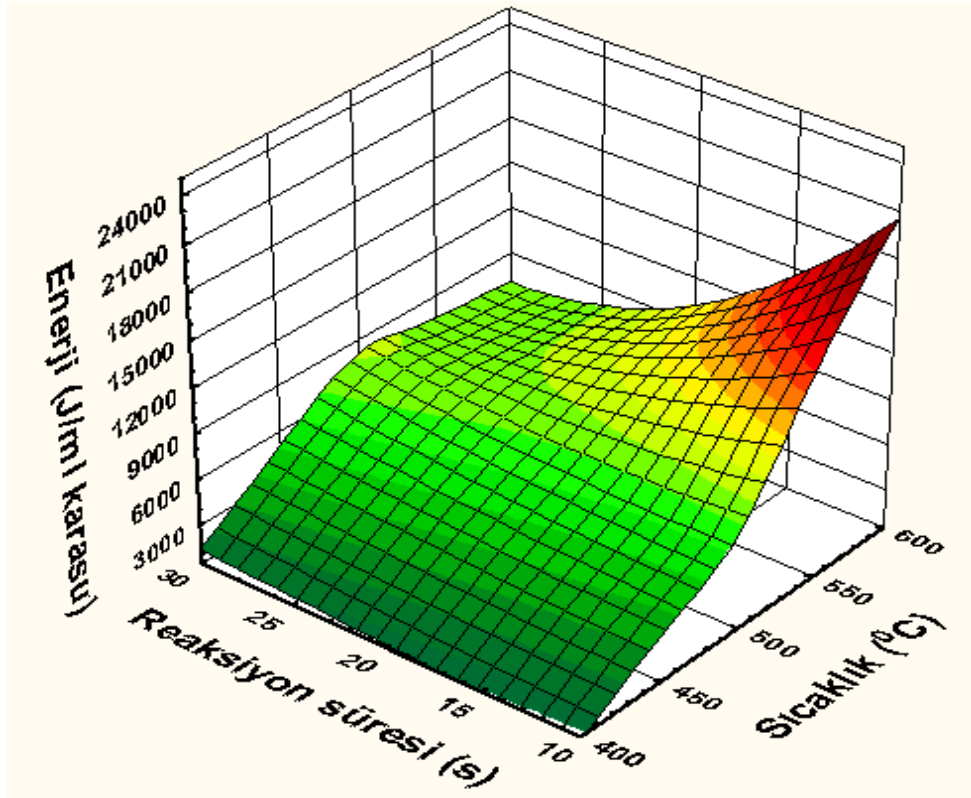
Şekil 6. 9 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gazdaki yanabilir gaz mol yüzdesi

6.1.1.8 Reaktörde Kalma Süresi ve Sıcaklığın Toplam Enerji Miktarına Etkisi

Reaktörde kalma süresinin ve sıcaklığın enerji miktarına etkisini incelemek için 250 bar, 400-600°C sıcaklık ve 10-30 saniye reaktörde kalma süresi aralıklarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada 498-21400 J (1 ml karasu başına) arasında değişen enerji miktarına ulaşılmıştır. Deney sonuçlarını gösteren grafik Şekil 6.10 ile verilmiştir. Yapılan deneylerde en yüksek enerji miktarına 600°C sıcaklık ve 10 saniye reaksiyon koşullarında ulaşılmıştır.

Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırması (katalitik olmayan) çalışmasından [78] elde edilen sonuca göre; en yüksek enerji miktarı; 550°C sıcaklık, 120 saniye reaktörde kalma süresi ve 25 MPa basınçta 13740 J/ml karasu'dur.

Tüp bu sonuçlara baktığımızda, tez kapsamında yapılan katalitik çalışmadan elde edilen verilerin katalitik olmayan çalışmaların verilerine göre daha iyi olduğu görülmektedir. Katalitik hidrotermal gazlaştırma sonucunda çok daha kısa reaksiyon sürelerinde yüksek dönüşüm, gaz ürün ve enerji elde edilmiştir.



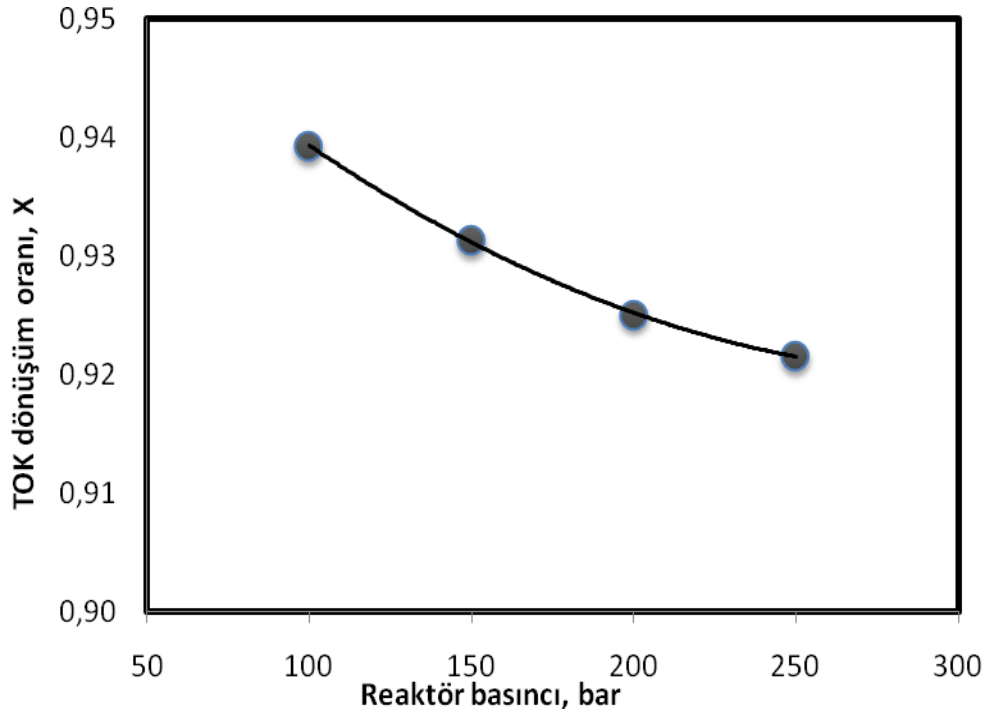
Şekil 6. 10 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen toplam enerji miktarı

6.1.1.9 Basıncın Arıtım Verimine Etkisi

Süperkritik koşullarda zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması ve arıtımında, basınç parametresinin arıtma verimi üzerindeki etkisini inceleyebilmek için 100, 150, 200, 250 bar basınçlarda, 600°C sıcaklıkta ve 10 saniye reaksiyon süresinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Süperkritik koşullarda akışkanın fiziksel özellikleri değişmektedir. Değişkenlik gösteren özelliklerden biri de akışkanın yoğunluğudur. Isıl bozunma reaksiyonlarında sabit sıcaklık altında akışkanın basıncı arttıkça yoğunluğu da artacaktır. Bu durum arıtma verimini düşüren bir faktördür. 250 bar basınçta reaktör çıkış suyunda ölçülen TOK giderme verimi % 92 iken, 100 bar basınçta % 94 olarak ölçülmüştür (Şekil 6.11).

Sonuca göre düşük basınçta daha fazla dönüşüm elde edilmiş ancak bu koşul kritik noktanın dışında olduğu için diğer parametrelerin verimini düşürmektedir. Yapılan çalışmalara bakıldığında durum farksızdır [78].

Sıcaklık ve reaktörde kalma zamanı taraması bölümlerinde belirtilen optimum koşullar ve gereçler basınç taraması için de geçerlidir. Çünkü elde edilen datalara bakıldığında en uygun sonuçlar bu noktada elde edilmiştir.



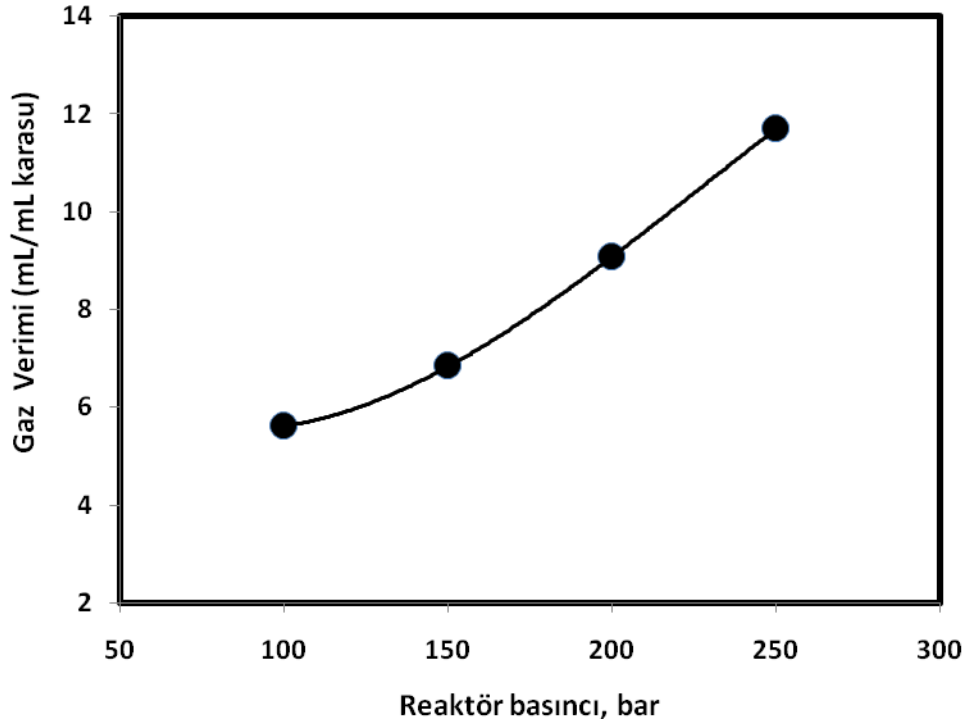
Şekil 6. 11 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen TOK dönüşüm oranına basınç etkisi

6.1.1.10 Basıncın Gaz Verimine Etkisi

Süperkritik koşullarda zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması ve arıtımında, basınç parametresinin arıtma verimi üzerindeki etkisini inceleyebilmek için 100, 150, 200, 250 bar basınçlarda 600°C sıcaklıkta ve 10 saniye reaksiyon süresinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deney sonuçlarını gösteren grafik Şekil 6.12 ile verilmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen sonuca göre; reaktör basıncı arttıkça elde edilen gaz miktarı (1 ml karasu başına) da artış göstermiştir

Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması (katalitik olmayan) çalışmasında en yüksek gaz verimini 200-250 bar basınç koşullarında elde edilmiştir [78].

Tez çalışması kapsamında yapılan sıcaklık ve reaktörde kalma zamanı taraması koşullarının uygunluğu burada da açıkça görülmektedir.



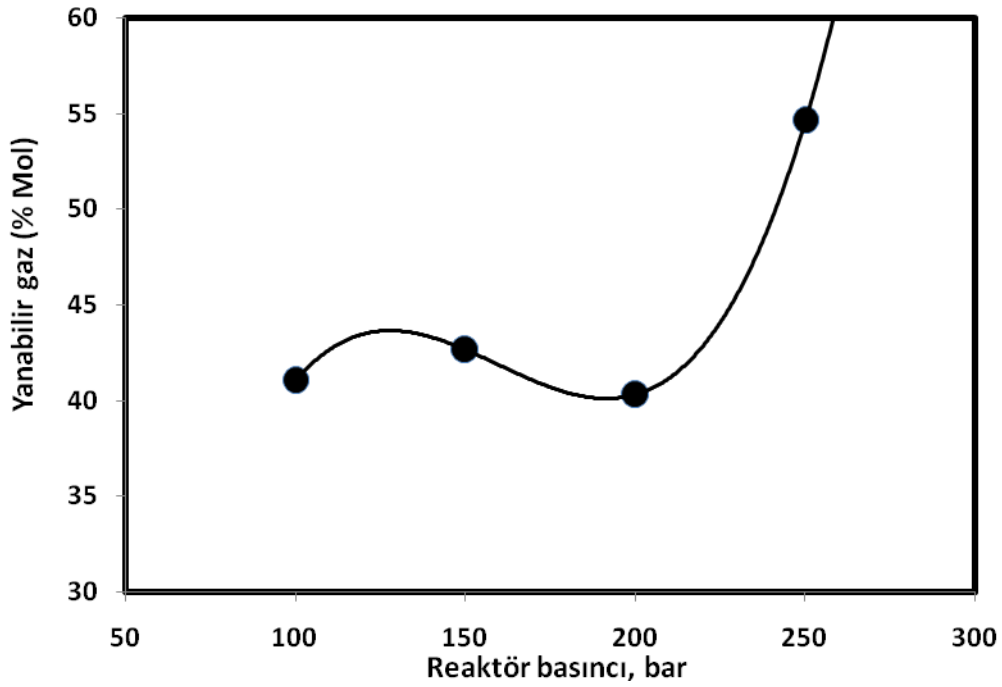
Şekil 6. 12 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz verimine basınç etkisi

6.1.1.11 Basıncın Yanabilir Gaz Miktarına Etkisi

Süperkritik koşullarda zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması ve arıtımında, basınç parametresinin arıtma verimi üzerindeki etkisini inceleyebilmek için 100, 150, 200, 250 bar basınçlarda, 600°C sıcaklıkta ve 10 saniye reaksiyon süresinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deney sonuçlarını gösteren grafik Şekil 6.13 ile verilmiştir.

Yapılan deneylerden elde edilen sonuca göre 250 bar basınçta en yüksek yanabilir gaz miktarı elde edilmiştir. Bu da süperkritik su kuşullarında çalışmanın gerekliliğini ifade etmektedir. Yani daha düşük basınç koşullarında çalışıldığında su süperkritik özeliğini gösteremediği için gazlaştırma verimini olumsuz etkilemektedir. Yanabilir gaz miktarını metan, etan, propan, propilen ve hidrojen oluşturmaktadır.

Biyokütlenin katalitik (Ni katalizörü varlığında) hidrotermal gazlaştırma çalışmasında, süperkritik su kuşullarında daha fazla yanabilir gaz elde edildiği gösterilmiştir [30].



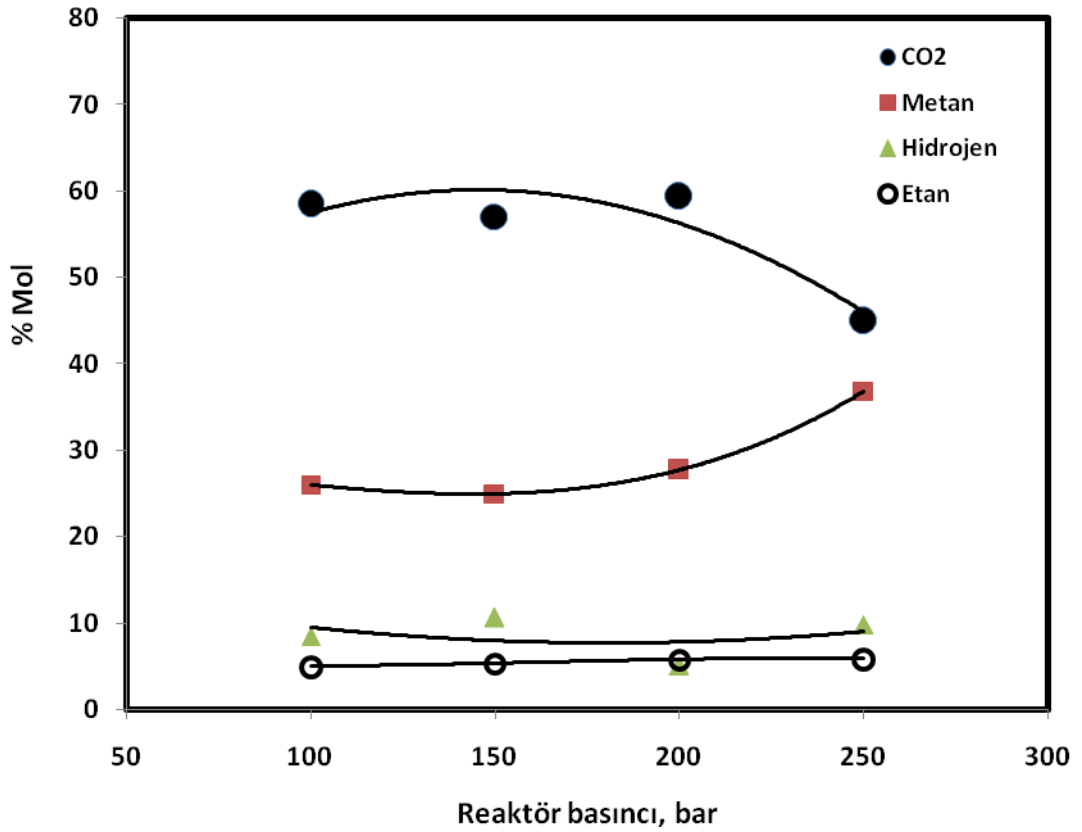
Şekil 6. 13 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen yanabilir gaz miktarına basınç etkisi

6.1.1.12 Basıncın Karbondioksit, Hidrojen, Metan ve Etan Gazı Miktarına Etkisi

Süperkritik koşullarda zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması ve arıtımında, basınç parametresinin arıtma verimi üzerindeki etkisini inceleyebilmek için 100, 150, 200, 250 bar basınçlarda, 600°C sıcaklıkta ve 10 saniye reaksiyon süresinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deney sonuçlarını gösteren grafik Şekil 6.14 ile verilmiştir.

Grafikten de görüldüğü üzere metan, etan ve hidrojen gazlarının miktarı ile karbondioksit gazı miktarı arasında ters orantı mevcuttur. Yüksek miktarda enerji eldesi için yüksek reaksiyon basıncı koşullarında çalışmak gerekmektedir.

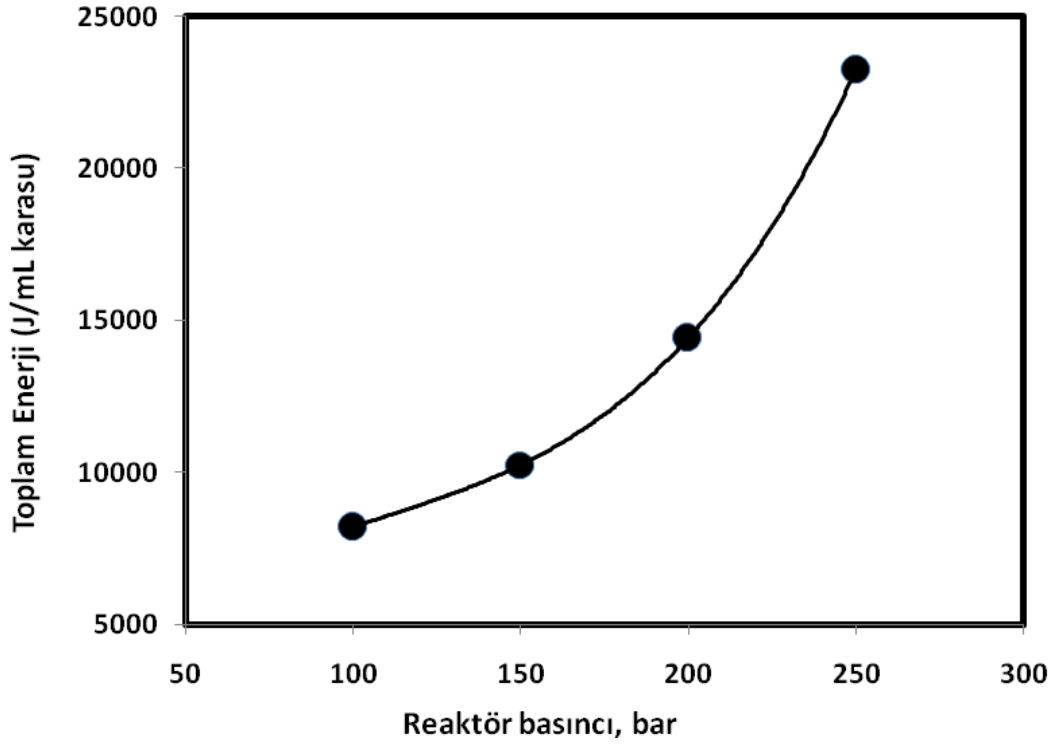
Yapılan çalışmalara baktığımızda bu durum farksızdır [30, 78].



Şekil 6. 14 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen metan, etan, H₂ ve CO₂ gazlarının miktarına basınç etkisi

6.1.1.13 Basıncın Toplam Enerji Miktarına Etkisi

Süperkritik koşullarda zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması ve arıtımında, basınç parametresinin arıtma verimi üzerindeki etkisini inceleyebilmek için 100, 150, 200, 250 bar basınçlarda, 600°C sıcaklıkta ve 10 saniye reaksiyon süresinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deney sonuçlarını gösteren grafik Şekil 6.15 ile verilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere 250 bar basınçta en yüksek enerji değeri elde edilmiştir (23256,6 J/1 ml karasu). Toplam enerji miktarı, katalitik gazlaştırma sonucu elde edilen bütün parametrelere bağlı olduğu için yukarıda belirtilen optimum koşullar altında en yüksek enerji verimine ulaşılır.



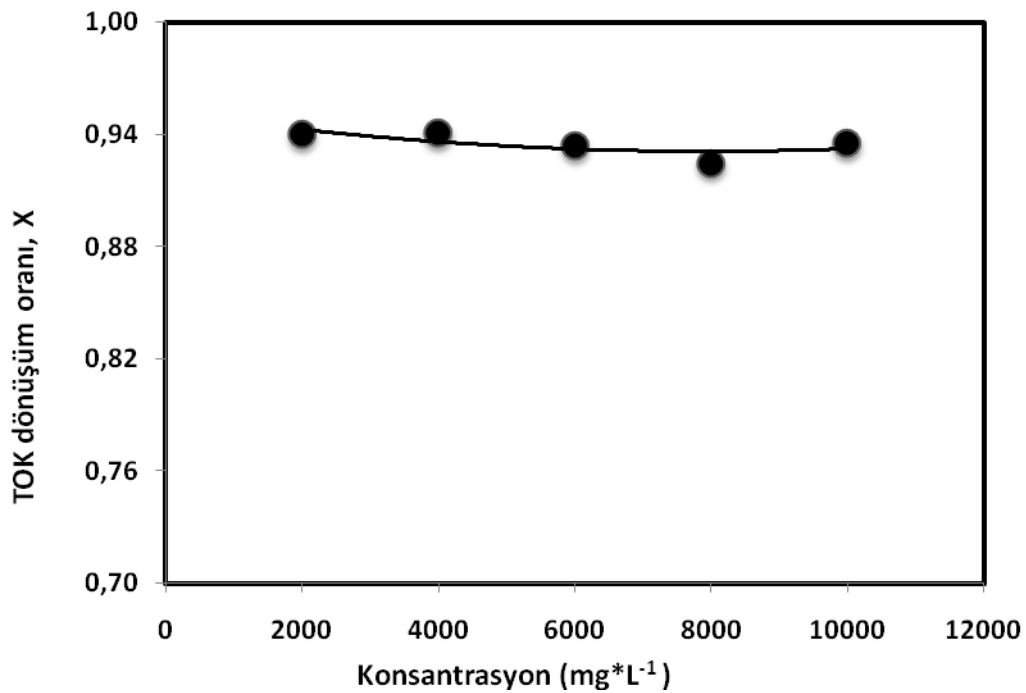
Şekil 6. 15 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen toplam enerji miktarına basınç etkisi

6.1.1.14 Karasu Konsantrasyonunun Arıtım Verimine Etkisi

Bu çalışmada yapılan deneylerde kullanılan karasuyun başlangıç TOK konsantrasyonu 10000 mg/L'dir. Daha sonra 8000, 6000, 4000 ve 2000 mg/L'ye seyreltilerek hazırlanan karasuyun konsantrasyonunda meydana gelen değişimlerin 250 bar basınç, 600°C

sıcaklık ve 10 saniye reaksiyon süresi arıtma verimindeki etkisini inceleyebilmek için deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Seyreltme yapılmadan 250 bar basınç, 600°C sıcaklık ve 10 saniye reaksiyon süresi koşullarında % 93,55 TOK giderimi elde edilmiştir. Karasuyun seyreltilmesi ile yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen en yüksek TOK giderim verimleri 4000 mg/L'ye seyreltme sonucu elde edilmiştir. 4000 mg/L'ye seyreltme uygulandığında karasudan % 94,06 TOK giderimi olmuştur. Diğer TOK giderimleri ise Şekil 6.16'da verilmiştir. Deneysel verilerden de görüldüğü üzere karasu konsantrasyonu arıtma verimini az da olsa etkilemektedir.

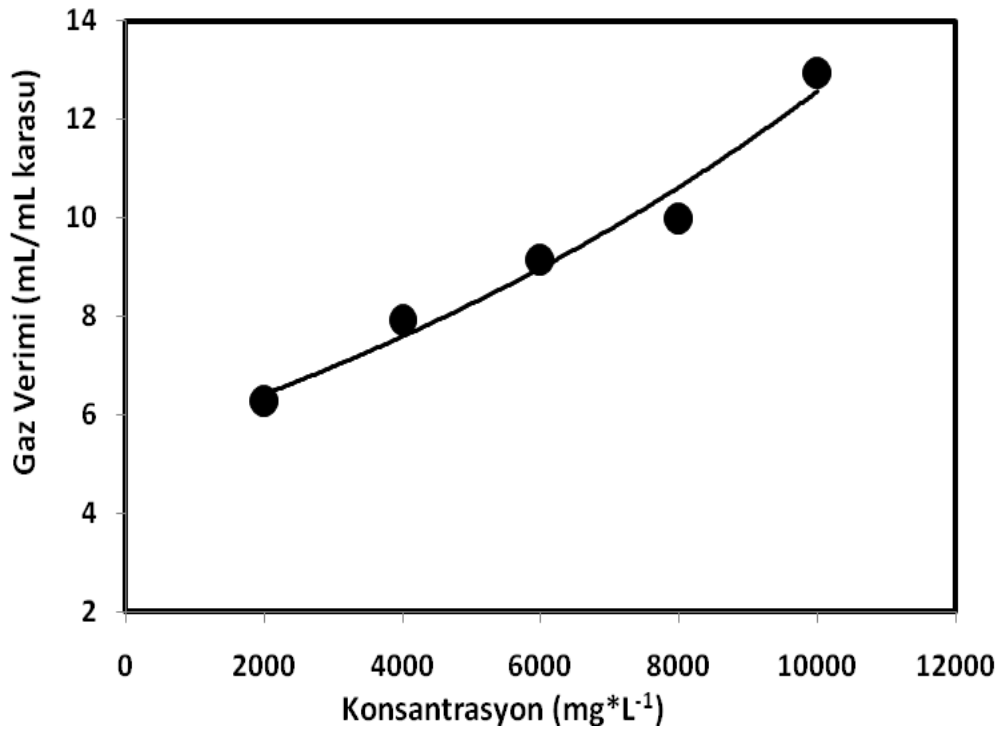


Şekil 6. 16 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen TOK dönüşüm oranına konsantrasyon etkisi

6.1.1.15 Karasu Konsantrasyonunun Gaz Verimine Etkisi

Bu çalışmada yapılan deneylerde kullanılan karasuyun başlangıç TOK konsantrasyonu 10000 mg/L'dir. Daha sonra 8000, 6000, 4000 ve 2000 mg/L'ye seyreltilerek hazırlanan karasuyun konsantrasyonunda meydana gelen değişimlerin 250 bar basınç, 600°C sıcaklık ve 10 saniye reaksiyon süresinde gaz verimi üzerindeki etkisini inceleyebilmek için deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Seyreltme yapılmadan 250 bar basınç, 600°C sıcaklık ve 10 saniye reaksiyon süresi koşullarında 13 ml gaz ürün (1 ml karasu başına) elde edilmiştir. Karasuyun seyreltilmesi ile yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen en yüksek gaz ürün 9 ml (1ml karasu başına)'dir. Şekil 6.17'deki verilere bakıldığında seyreltmenin gaz verimini olumsuz etkilediği açıkça görülmektedir.



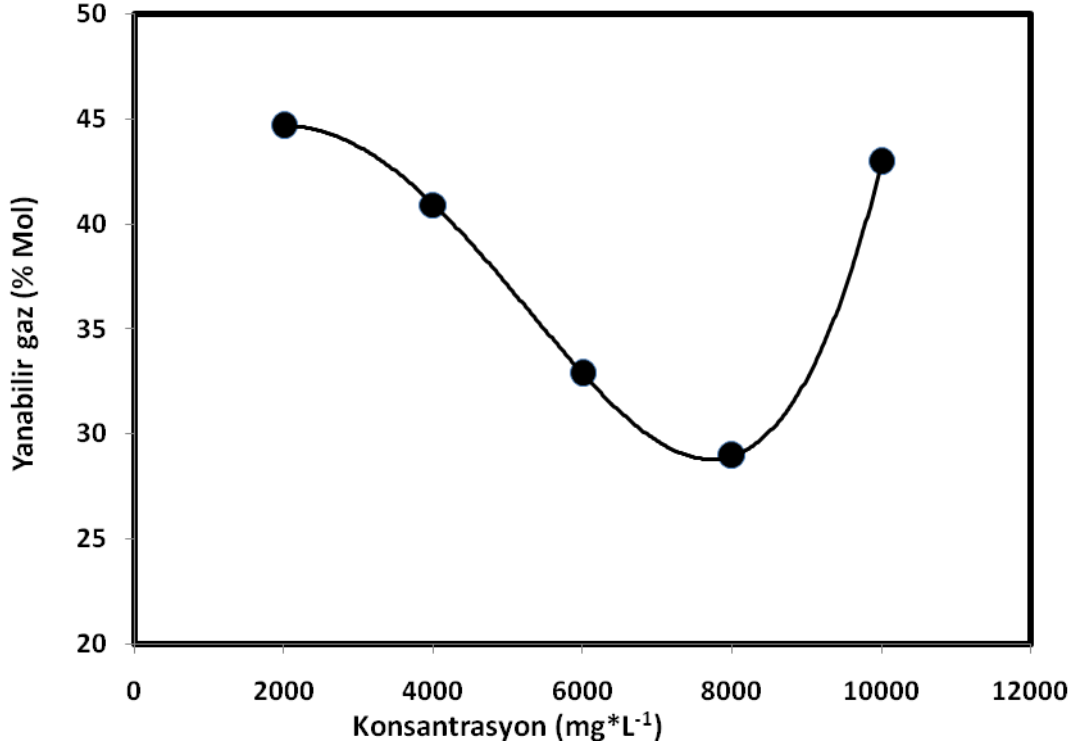
Şekil 6. 17 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz verimine konsantrasyon etkisi

6.1.1.16 Karasu Konsantrasyonunun Yanabilir Gaz Miktarına Etkisi

Bu çalışmada yapılan deneylerde kullanılan karasuyun başlangıç TOK konsantrasyonu 10000 mg/L'dir. Daha sonra 8000, 6000, 4000 ve 2000 mg/L'ye seyreltilerek hazırlanan karasuyun konsantrasyonunda meydana gelen değişimlerin 250 bar basınç, 600°C sıcaklık ve 10 saniye reaksiyon süresinde yanabilir gaz miktarı üzerindeki etkisini inceleyebilmek için deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Seyreltme yapılmadan 250 bar basınç, 600°C sıcaklık ve 10 saniye reaksiyon süresi koşullarında % 43 yanabilir gaz elde edilmiştir. Karasuyun seyreltilmesi ile yapıldeneysel çalışmalar sonucu elde edilen en yüksek gaz verimi % 45'tir.

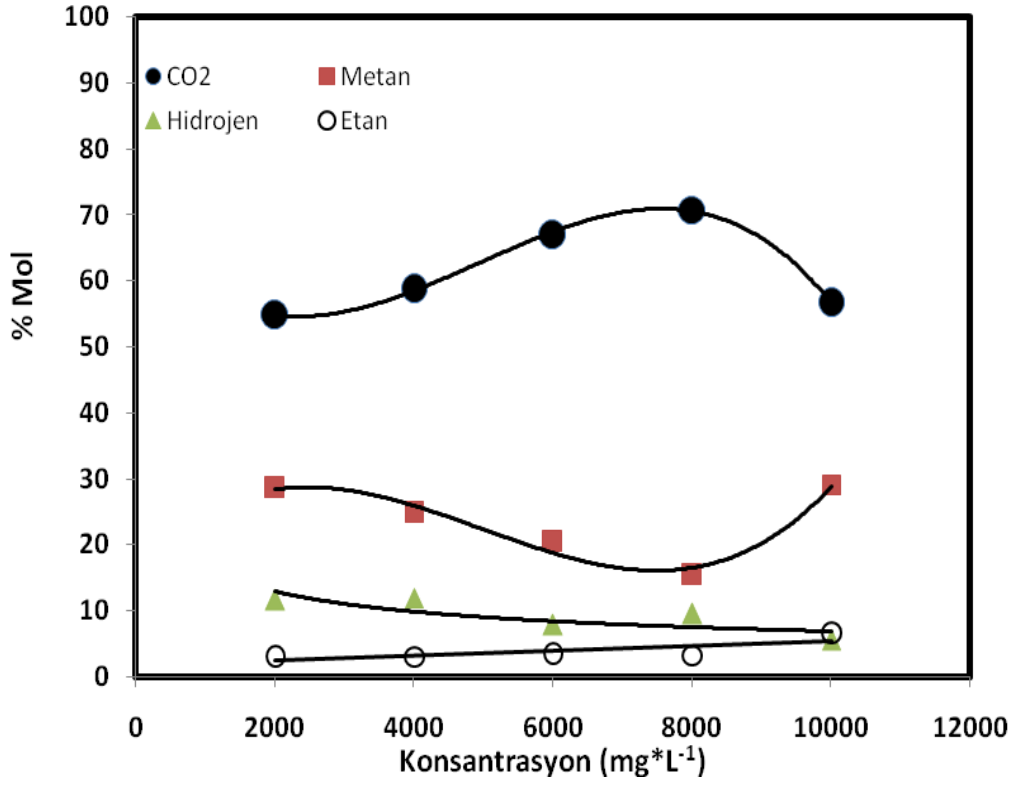
Şekil 6.18'deki verilere bakıldığında seyreltmenin en yüksek yanabilir gaz miktarı (% mol), karasuyun 2000 mg/L'ye seyreltilmesi sonucu elde edilmiş ancak diğer sonuçlar başlangıç TOK değerinden düşüktür. En düşük konsantrasyonda çalışıldığında diğer madde miktarlarını olumsuz etkilediği için yine de en iyi sonuç veren TOK değeri 10000 mg/L'dir.



Şekil 6. 18 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen yanabilir gaz miktarına konsantrasyon etkisi

6.1.1.17 Karasu Konsantrasyonunun Metan, Etan, CO₂, H₂ Gazlarının miktarına Etkisi

Bu çalışmada yapılan deneylerde kullanılan karasuyun başlangıç TOK konsantrasyonu 10000 mg/L'dir. Daha sonra 8000, 6000, 4000 ve 2000 mg/L'ye seyreltilerek hazırlanan karasuyun konsantrasyonunda meydana gelen değişimlerin 250 bar basınç, 600°C sıcaklık ve 10 saniye reaksiyon süresinde metan, etan, karbondioksit ve hidrojen gazlarının miktarı üzerindeki etkisini inceleyebilmek için deneysel çalışmalar yapılmıştır. En iyi sonuç yine seyreltme olmadan yapılan konsantrasyonda elde edilmiştir. Seyreltme yapıldığı zaman karasuyun içerdiği hidrokarbon oranı veya kirlilik oranı azalacağı için gazlaştırma sonucu elde edilen gaz miktarı da düşmektedir.



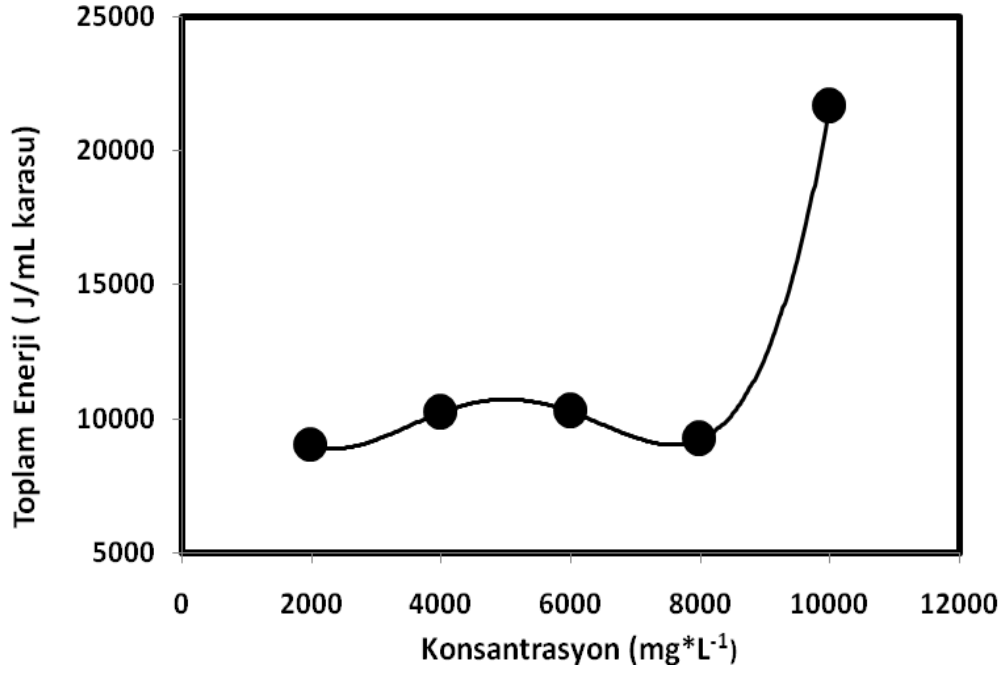
Şekil 6. 19 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen metan, etan, H₂ ve CO₂ gazlarının miktarına konsantrasyon etkisi

6.1.1.18 Karasu Konsantrasyonunun Toplam Enerji miktarına Etkisi

Bu çalışmada yapılan deneylerde kullanılan karasuyun başlangıç TOK konsantrasyonu 10000 mg/L'dir. Daha sonra 8000, 6000, 4000 ve 2000 mg/L'ye seyreltilerek hazırlanan karasuyun konsantrasyonunda meydana gelen değişimlerin 250 bar basınç, 600°C sıcaklık ve 10 saniye reaksiyon süresinde toplam enerji miktarı üzerindeki etkisini inceleyebilmek için deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Seyreltme yapıldığında elde edilen sonuçlar ile seyreltme yapılmadan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında aradaki enerji miktarı farkı açıkça görülmektedir.

Toplam enerji miktarı, katalitik gazlaştırma sonucu elde edilen bütün parametrelere bağlı olduğu için yukarıda belirtilen optimum koşullar altında en yüksek enerji verimi elde edilir.



Şekil 6. 20 Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalitik hidrotermal gazlaştırılması sonucu elde edilen toplam enerji miktarına konsantrasyon etkisi

6.1.2 Deneysel Verilerin Önerilen Kinetik Model İle Karşılaştırılması

❖ TOK Dönüşümü Üzerinden Kinetik İnceleme

Süperkritik su ortamında hidrotermal gazlaştırma reaksiyon hızı (6.1) eşitliği gibi ifade edilmektedir.

$$-\frac{[dC]}{dt} = k_{i,isl} * [C]^n * [H_2O]^m \quad (6.1)$$

[C], reaktantın mmol/L cinsinden konsantrasyonunu, [H₂O] suyun konsantrasyonunu, t reaktörde kalma zamanını, n, m ise sırasıyla C, ve H₂O'nun reaksiyon mertebelerini göstermektedir. Burada sıcaklığa bağlı terim olan tepkime hız sabiti k, Arrhenius kanunu ile (6.2) eşitliğindeki gibi verilir. Bu eşitliğe göre k, mutlak sıcaklıkla üstel olarak değişir.

$$k_{i,isl} = k_{0,i,isl} * e^{-\frac{E_{a,i,isl}}{R \cdot T}} \quad (6.2)$$

Burada $k_{0,ısıl}$ 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 hidrotermal 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 [3].

Bu nedenle suyun birçok adımdan oluşan reaksiyon mekanizmaları yoluyla reaksiyona reaktant gibi katıldığı düşünölmüştür. 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 (6.2) eşitliği kullanılarak (6.1) eşitliği tekrar düzenlendiğinde denklem (6.3) elde edilir.

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{ıısl} * [C]^n \quad (6.3)$$

C'nin yerine [TOC], k yerine denklem (6.2)'deki ifade konulup tekrar düzenlendiğinde;

$$-\frac{d[TOC]}{dt} = k_{0,ıısl} * e^{\left(-\frac{E_{a,ıısl}}{R \cdot T}\right)} * [TOC]^n \quad (6.4)$$

(6.4) eşitliğinde TOC ifadesi yerine aşağıdaki ifade konularak düzenlenirse, (6.6) eşitliği elde edilir.

$$[TOK] = [TOK]_0 * [1-X] \quad (6.5)$$

$$-\frac{d[1-X]}{dt} = k_{0,ıısl} * e^{\left(-\frac{E_{a,ıısl}}{R \cdot T}\right)} * (1-X)^n * [TOK]_0^{n-1} \quad (6.6)$$

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

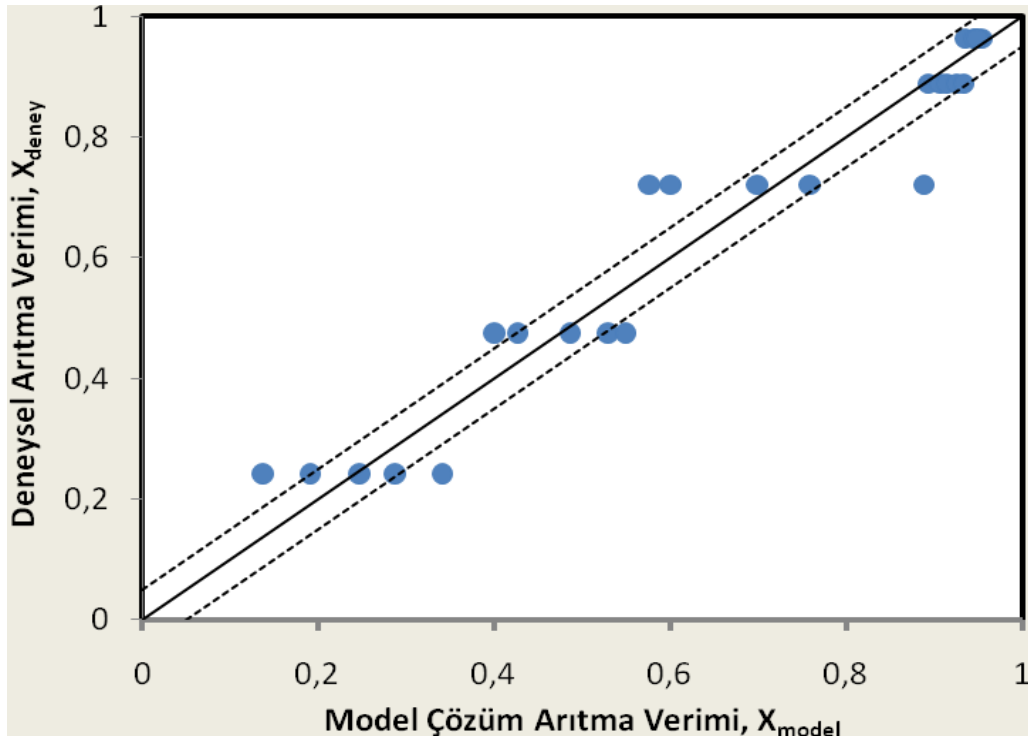
$$X_{TOK} = 1 - \left\{ 1 + (n-1) * k_{0,ıısl} * e^{\left(-\frac{E_{a,ıısl}}{R \cdot T}\right)} * [TOK]_0^{n-1} * t \right\}^{\frac{1}{1-n}}, \quad (n \neq 0) \quad (6.7)$$

ifadesi elde edilir. Bütün deneysel verileri kullanarak denklem (6.7) non-lineer regresyon analizine tabi tutulduğunda, önerilen kinetik model parametreleri k_0 , E_a , ve reaksiyon mertebesi n elde edilmiş olur. Deneylerden ve model denkleminde elde edilen dönüşüm oranları arasındaki farkın karesini minimize eden (Denklem 6.8) k , E_a ve n parametre değerleri Statistica 8.0 Paket Programı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$s^2 = \sum_i^{N_{Deney}} (X_{Deneyisel} - X_{Model})^2 \quad (6.8)$$

Deneylerde kullanılan zeytin karasuyu hidrotermal gazlaştırması için TOK giderimi cinsinden en uygun genel reaksiyon hız ifadesi denklem (6.9)'da görülmektedir.

$$-\frac{d[TOK]}{dt} = 8,926(\text{mmol})^{0,67} * L^{-0,67} * s^{-1}) * e^{\left(\frac{67,897 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)}{R \cdot T}\right)} * [TOK]^{1,33} \quad (6.9)$$



Şekil 6. 21 Deneysel ve modellenen TOK dönüşümlerinin karşılaştırılması
(Denklem(6.9))

Arrhenius k_0 , n ve E_a kinetik parametreleri, (6.9) eşitliği için sırasıyla $8,926 \text{ s}^{-1}$, $1,33$ $67,897 \text{ kJ/mol}$ 'dur. $R^2 = 0,97$ olan denklem (6.9) için deneysel ve model TOK giderim oranları arasındaki kıyaslamayı göstermektedir. Kesikli çizgi 45° 'lik doğrudan $\pm\% 5$ sapmayı göstermektedir. Önerilen Modelin deneysel verilerle uygunluk içerisinde olduğu açıkça görülmektedir.

6.2 Sonuç ve Öneriler

Yenilenebilir enerji kaynakları içinde önemli bir yere sahip olan biyokütlenin daha değerli yakıt ve kimyasal maddelere dönüştürüldüğü termal proseslerden biri olan süperkritik su ortamında gazlaştırma (SCWG) yöntemi oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. SCWG'nin temel amaçlarından biri tehdit unsuru olan endüstriyel atığı arıtmak ve ondan gaz yakıt elde etmektir.

Akdeniz ülkeleri için önemli endüstriyel aktivitelerden biri olan zeytinyağı üretimi sonrasında oluşan atıksular, "karasu" olarak tanımlanmaktadır. Karasuyun arıtılması, Akdeniz ülkelerindeki çözümü en zor problemlerden birisidir. Karasu yüksek organik kirlilik ve polifenol içerir. Karasuyun tüm bileşenleri aynı hızla ayrışmazlar. Örneğin şekerler ve kısa zincirli uçucu asitler daha hızlı bir şekilde parçalanırken, atıksuyun bileşimindeki polifenoller ve lipidler daha yavaş olarak ayrışırlar. Dolayısıyla karasuyun arıtılması, zararsız hale getirilmesi veya faydalı ürün eldesinde kullanımı konuları uzun zamandan beri araştırma konusudur. Karasu problemi bir araştırma konusu olarak çok ilginç biçimlerde ele alınmış, ancak bir bütün olarak incelendiği için daima araştırma düzeyinde kalmış ve herkesten kabul görmüş uygulanabilir sonuçlara ulaşamamıştır. Karasu probleminin standart bir çözümü yoktur. Her tesis kendi yöntemini belirlemelidir. Bu konuda çok fazla yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerin birbirine kıyasla bazı üstünlükleri ve sakıncaları vardır.

Son zamanlara çalışma konusu olan süperkritik su koşullarında katalitik gazlaştırma proseslerinin, atıksu arıtmalarında oldukça başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Organik madde içeren sulu karışımlar, süperkritik koşullarda tek faz içerisinde reaktörde ilerlerken, ortamda bulunan organik maddeler ısı bozunma tepkimelerine girerek küçük moleküllü organik bileşiklere dönüşmektedirler. Bu organik bileşikler

süperkritik ortamda saniyeler mertebesinde kısa tepkime süreleriyle % 100'e varan dönüşüm oranlarıyla arıtılmaktadır.

Süperkritik su ortamında yapılan deneylerde sıcaklık, basınç, karasu konsantrasyonu, reaksiyon süresi gibi parametrelerin arıtma verimi, gaz verimi ve toplam enerji verimi üzerindeki etkisi ortaya konmuş ve reaksiyonun kinetik modeli oluşturulmuştur.

Bu tez çalışması kapsamında süperkritik su koşullarında yapılan katalitik hidrotermal gazlaştırma ile arıtımı incelenen zeytin karasuyu örneğinde, reaktör sıcaklığının, arıtım verimi üzerinde en büyük etkiye sahip parametre olduğu gözlenmiştir. 550-600°C civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen SCWG deneylerinin çoğunda, çok kısa reaktörde kalma sürelerinde elde edilen sıvı ürün organik kirletici içerikleri değerlendirildiğinde % 100'e çok yakın arıtma verimlerine ulaşılmıştır. Endüstriyel atık olan zeytin karasuyunun içerdiği toplam organik karbon (TOK) giderimi ve elde edilen gaz ürün verimi üzerinde katalizörün arttırıcı yönde etki ettiği açıkça görülmektedir.

Bu çalışmada uygulanan süperkritik su ortamında katalitik hidrotermal gazlaştırma prosesi ile hedeflenen arıtım derecesine ulaşılmış ve buna paralel olarak önemli miktarda yakıt elde edilmiştir. Uygulanan bu yöntem, 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 edilebilir olması, arıtma sonucu kirletici gaz emisyonu oluşturmuyor olması, bu yöntemin tercih edilmesine sebep olacaktır.

Önerilen prosesin özellikleri aşağıda verilmiştir:

- ❖ Tasarlanan reaktörün korozyon önleyici malzemedan yapılması,
- ❖ Kullanılan ekipmanların maliyetini düşürecek teknolojilerin geliştirilmesi,
- ❖ Basıncın manüel değil otomatik olarak kontrol edilmesi (çünkü gaz debisi ölçümü ve gaz analizi sırasında ani basınç değişimi sonucu etkilemektedir),
- ❖ Gazlaştırma ve arıtım verimi üzerindeki katalizör etkinliğini tam olarak görmek için değişik katalizörlerle değişik koşullarda çalışılması,
- ❖ Önerilen prosesin genel olarak yüksek sıcaklık, düşük reaksiyon süresi koşullarında uygulanması ön görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kahmark, K.A. ve Unwin, J.P., (1998). "Pulp and Paper Effluent Management", *Water Environmental Research*, 70:667-69.
- [2] Jardim, W.F., Maraes S.G. ve Tokiyoma, M.M.K., (1997). "Photocatalytic Degredation of Aromatic Chlorinated Compounds using TiO₂; Toxicity of Intermediates", *Water Research*, 31, 1728-1732.
- [3] Söğüt, O.Ö., (2011). Süperkritik Su Oksidasyonu ile Endüstriyel Atık Suların Arıtılması, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] Erkonak, H., (2007). Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Söğüt, O.Ö., Kıpçak, E. ve Akgün, M., (2011). "Treatment of Whey Wastewater by Supercritical Water Oxidation", *Water Science and Technology*, Manuscript Number: WST-WSTWS-EM10276R3.
- [6] Levenspiel, O., (1999). *Chemical Reaction Engineering 3. düzenleme*, John Wiley&Sons, New Jersey, ABD. ISBN 0-471-25424-X.
- [7] Davda, R.R., Shabaker, J.W., Huber, G.W., Cortright, R.D. ve Dumesic, J.A., (2005). "A Review of Catalytic Issues and Process Conditionsfor Renewable Hydrogen and Alkanes by Aqueous-Phase Reforming Ofoxygenated Hydrocarbons over Supported Metal Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 171-186.
- [8] Improlive, (2002). "Investments of Treatment and Validation of Liquid–Solid Waste from theTwo Phase Olive Oil Extraction", FAIR CT96-1420, Annex 2.Final report.
- [9] Şengül, F., (1991). Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması, Bölüm 8, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- [10] Skerratt, G. ve Ammar E., (1999). "The Application of Redbed Treatment Technology to theTreatment of Effluents from Olive Oil Mills", Final report 1999, Country/Project number: 066599003ZH010, Staffordshire University, Center for Environmental Technology, Tunisia.

- [11] Marques, I.P., (2001). "Anaerobic Digestion Treatment of Olive Mill Wastewater for Effluent Re-use in Irrigation", *Desalination*, 137:233–239.
- [12] Assas, N., Marouani, L. ve Hamdi, M., (2000). "Scale Down and Optimization of Olive Mill Wastewaters Decolorization by *Geotrichum Candidum*", *Bioprocess Engineering*, 22;503-507.
- [13] Rozzi, A. ve Malpei, F., (1996). "Treatment and Disposal of Olive Mill Effluents", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38: 135-144
- [14] Al-Malah, K., Azzam, O.J. ve Abu-Lail, N.I., (2000). "Olive Mills Effluent (OME) Wastewater Post-Treatment using Activated Clay", *Separation and Purification Technology*, Vol 20, 225-234.
- [15] Kasırğa, E., (1998). Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Biyolojik Stabilizasyon Yöntemi ile Arıtılması ve Kinetik Model Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [16] Durucan, Z. ve Gördük Y., (2002). Karasu Bertarafı ve Yasal Çerçevesi, Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslar arası Çalışmayı Bildiriler Kitabı, 298, Balıkesir.
- [17] Vlyssides, A.G., Loizides, M. ve Karlis, P.K., (2004). "Integrated Strategic Approach for Reusing Olive Oil Extraction By-Products", *Journal of Cleaner Production*, 12, 603-611.
- [18] Fountoulakis, M.S., Dokianakis, S.N., Kornaros, M.E., Aggelis, G.G. ve Lyberatos, G., (2002). "Removal of Phenolics in Olive Mill Wastewaters using the White-Rot Fungus *Pleurotus Ostreatus*", *Water Research* 36, 4735–4744
- [19] Aggelis, G., Iconomou, D., Christou, M., Bokas, D., Kotzailias, S., Christou, G., Tsagou, V. ve Papanikolaou, S., (2003). "Phenolic Removal in a Model Olive Oil Mill Wastewater Using *Pleurotus Ostreatus* in Bioreactor Cultures and Biological Evaluation of the Process", *Water Research*, 37:3897–3904.
- [20] Aktas, E., Imre, S. ve Ersoy, L., (2001). "Characterization And Lime Treatment of Olive Mill Wastewater", *Water Research*, Vol. 9, 2336-2340.
- [21] Beltran, F. J., Garcia-Araya, J.F., Frades, J., Alvarez, P. ve Gimeno, O., (1999). "Effects of Single And Combined Ozonation with Hydrogen Peroxide or UV Radiation on the Chemical Degradation and Biodegradability of Debittering Table Olive Industrial Wastewaters", *Water Research*, Vol. 33, 723-732.
- [22] Şengül, F., Oktav, E. ve Çokay, E., (2000). Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Arıtımı ve Yan Ürünlerin Değerlendirilmesi, GAP-ÇEVRE Kongresi, Bildiriler Kitabı., Cilt2, 713-722, Şanlıurfa.
- [23] Rozzi, A. ve Malpei, F., (1996). "Treatment and disposal of olive mill effluents", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38, 135-144.
- [24] Meryemoğlu, B., (2010). Buğday Samanının Farklı Katalizörler Kullanılarak Sulu Faz Reformlama Yöntemi ile Gazlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- [25] Söğüt, O.Ö. ve Akgün, M., (2010). "Treatment of Dyehouse Waste-Water by Supercritical Water Oxidation: a case study", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85 (5): 640–647.
- [26] Douglas, C. ve Elliott, O., (2008). "Catalytic Hydrothermal Gasification of Biomass", Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, USA.
- [27] Kruse, A., (2008). "Supercritical water gasification", *Biofuels, BioprodBioref*; 2:415e37.
- [28] Osada, M., Sato, T., Watanabe, M., Shirai, M. ve Arai, K., (2006). "Catalytic gasification of wood biomass in subcritical and supercritical water", *Combust Sci Technol*;178:537e52.
- [29] Matsumura, Y., Minowa, T., Potic, B., Kersten, SRA., Prins, W. ve Van, Swaij, WPM., et al., (2005). "Biomass gasification in near- and Supercritical Water", *Status and Prospects. Biomass & Bioenergy*;29:269e92.
- [30] Matsumura, Y., Yanachi, S. ve Yoshida, T., (2006). "Glucose decomposition Kinetics in Water at 25 MPa in the Temperature Range of 448-673 K", *Ind Eng Chem*; 45:1875e9.
- [31] Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A. ve Kluth, M., et al., (2000). "Hydrothermal Gasification of Biomass and Organic wastes", *J Supercritical Fluids*;17:145e53.
- [32] Fang, Z., Minowa, T., Smith, R.L., Ogi, T. ve Kozinski, J.A., (2004). "Liquefaction and Gasification of Cellulose with Na₂CO₃ and Ni in Subcritical Water at 350°C", *Ind Eng Chem*;43:2454e63.
- [33] Lee, IG., Kim, M.S. ve Ihm, S.K., (2002). "Gasification of Glucose in Supercritical Water", *Ind Eng Chem*;41:1182e8.
- [34] Elliott, DC. ve Hart, T.R., (2006). "Neuenschwander GG. Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 8.Improved catalysts for hydrothermal gasification", *Ind Eng Chem*; 45:3776e81.
- [35] Elliott, DC., Sealock, LJ. ve Baker, EG., (1993). "Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments 2. Development of Catalysts for Gasification", *Ind Eng Chem*; 32:1542e8.
- [36] Davda, R.R., Dumesic, J.A., (2004). "Renewable Hydrogen by Aqueous Phase Reforming of Glucose", *Chem Commun*; 36e7.
- [37] Şimşek, İ., (2009). Subkritik Su Ortamında Aldol Kondensasyon Tepkimelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [38] Yabalak, E., (2010). Subkritik ve Süperkritik Akışkanlarla Kum ve Arıtma Çamurundan Ağır Metal Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [39] Eckert, C. A. ve Chandler, K., (1998). "Tuning Fluid Solvents for Chemical Reactions", *J. Supercrit. Fluids*, 13: 187- 195.

- [40] Döker, O., Salgın, U., Şanal, İ., Mehmetoğlu, Ü. ve Çalimli A., (2004). "Journal of Supercritical Fluids", 28, 11-19.
- [41] Jessop, P.G. ve Leitner, W. (Eds.), [1999]. "Chemical Synthesis using Supercritical Fluids", Weinheim.
- [42] Brunner, G., (1987). "Stofftrennung Mit Überkritischen Gasen (Gasextraktion)", Chem. Ing. Tech. 59: 12- 22.
- [43] Çavdar, Ş. ve Doğan, S., (2011). Süperkritik Su Ortamında Peynir Altı Suyunun Oksidasyonu ile Arıtımı, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü., İstanbul.
- [44] Gümüş, D., (2009). Bir Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Süperkritik Su Oksidasyonu ile Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [45] Hori, T., Takahashi, H. ve Nitta, T., (2003). "Hybrid Quantum Chemical Studies for the Methanol Formation Reaction Assisted by the Proton Transfer Mechanism in Supercritical Water", J.Chem Phys.119: 8492- 8499
- [46] Hakuta, Y., Haganuma, T., Sue, K., Adschiri, T. ve Arai, K., (2003). "Continuous Production of Phosphorus YAG: Tb Nanoparticals by Hydrothermal Synthesis in Supercritical Water", Mater. Res. Bull. 38: 1257
- [47] Akiya, N. ve Savage, P.E., (2000). "Effect of Water Density on Hydrogen Peroxide Dissociation in Supercritical Water", 104: 4433- 4448.
- [48] Coitino, E.L., Tomasi, J. ve Ventura, O.N., (1994). "İmportance of Water in Aldol Condensation Reactions of Acetaldehyde", J.Chem. Soc. Faraday Transact, 90: 1745- 1755.
- [49] Tang, W. Z., (2004). "Physicochemical Treatment of Hasardous Wastes", CRC Press, ISBN: 978-1-56676-927-3, Londra.
- [50] Conolly, J.F., (1966). "Solubility of Hydrocarbons in Water Near the Critical Temperature", J. Chem. Eng., Data, 11:13.
- [51] Huber, G.W. ve Dumesic, J.A., (2006). "An Overview of Aqueous-Phase Catalytic Processes for Production of Hydrogen and Alkanes in a Biorefinery", Catalysis Today, 111, 119-132.
- [52] Shabaker, J.W. ve Dumesic, J.A., (2004). "Batch Aqueous Phase Reforming of Woody Biomass", Industrial Engineering Chemistry Research, 4312, 3105-3112.
- [53] Soares, R.R., Smonetti, D.A. ve Dumesic, J.A., (2006). "Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low Temperature Catalytic Processing", Angewandthe, Chemie International Edition, 45, 3982-3985.
- [54] Park, K.C. ve Tomiyasu, H., (2003). "Gasification Reaction of Organic Compounds Catalyzed by RuO₂ in Supercritical Water", Chemical Communications, 6, 694–695.

- [55] Minowa, T. ve Ogi, T., (1998). "Hydrogen Production from Cellulose using a Reduced Nickel Catalyst", *Catalysis Today*, 45, 411–416.
- [56] Watanabe, M., Inomata, H., ve Arai, K., (2002). "Catalytic Hydrogen Generation from Biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in Supercritical Water", *Biomass and Bioenergy*, 22, 405–410.
- [57] Sato, T., Osada, M., Watanabe, M., Shirai, M. ve Arai, K., (2003). "Gasification of Alkyphenols with Supported Noble Metal Catalysts in Supercritical Water", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42, 19, 4277–4282.
- [58] Kruse, A. ve Gawlik, A., (2003). "Biomass Conversion in Water at 330–410°C and 30–50 MPa Identification of Key Compounds for Indication Different Chemical Reaction Pathways", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42, 2, 267–79.
- [59] Cortright, R.D., Davda, R.R. ve Dumesic, J.A., (2002). "Hydrogen from Catalytic Reforming of Biomass-Derived Hydrocarbons in Liquid Water", *Nature*, 418,964-967.
- [60] Maria, T., Giovanni, B., Claudia, C., Pasquale, S., Umberto, C. ve Michele, S., (2007). "Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for Oxidative Steam Reforming of Methanol: the Role of Cu and the Dispersing Oxide Matrix", *Applied Catalysis B: Environment*; 77, 46–57.
- [61] Jeff, G. ve Manos, M.A., (2002). "First-principles Study of Methanol Decomposition on Pt (111)", *Journal of American Chemical Society*;124:7193–201.
- [62] Bitter, J.H., Seshan, K. ve Lercher, J.A., (1999). "Deactivation and Coke Accumulation During CO₂/CH₄ Reforming over Pt Catalysts", *Journal of Catalysis*; 183:336–43
- [63] Schumacher, N., Boisen, A., Dahl, S., Gokhale, A.A., Kandoi, S., Grabow, L.C., Dumesic, J.A., Mavrikakis, M. ve Chorkendorff, I., (2005). "Trends in Low-Temperature Water-Gas Shift Reactivity on Transition Metals", *Journal of Catalysis*, 229-265.
- [64] Sinfelt, J.H., (1973). "Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals", *Advances in Catalysis*, 23, 91-119.
- [65] Davda, R.R., Shabaker, J.W., Huber, G.W., Cortright, R.D. ve Dumesic, J.A. (2003). "Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol on Silica supported metal Catalysts", *Applied Catalysis B*, 43, 13–26.
- [66] Erkonak, H., Söğüt, O.Ö. ve Akgün, M., (2008). "Treatment of Olive Mill Wastewater by Supercritical Water Oxidation", *J. Supercrit Fluids*, 46:142–148.
- [67] Calzavara, Y., Jousot-Dubien, C., Turc, H.A., Fauvel, E. ve Sarrade, S., (2004). "A New Reactor Concept for Hydrothermal Oxidation", *J. Supercrit. Fluids*, 31(2):195-206.

- [68] Antal, M.J., Leesomboon, T. ve Mok, W. S., (1991). "Carbohydrate Research", 217, 71-85.
- [69] Yoshida, T., Oshima, Y. ve Matsumura, Y., (2004). "Gasification of Biomass Model Compounds and Real Biomass in Supercritical Water", Biomass Bioenergy, 26,71-78.
- [70] Anikeev, V.I., Yermakova, A., Semikolenov, V.A. ve Goto, M., (2005). "Effect of Supercritical Water Density on the Rate Constant of Aliphatic Nitro compounds Decomposition", J.Supercrit. Fluids, 33(3):245-248.
- [71] Anikeev, V., Yermakova, A. ve Goto, M., (2004). "Decomposition and Oxidation of Aliphatic Nitro Compounds in Supercritical Water", Ind. Eng. Chem. Res., 43:8141-8147.
- [72] Yuan, P.Q., Cheng, Z.M., Jiang, W.L., Zhang, R. ve Yuan, W.K., (2005). "Catalytic Desulfurization of Residual Oil Through Partial Oxidation in Supercritical Water", J. Supercrit. Fluids, 35(1): 70-75.
- [73] Fang, Z., Xu, S., Butler, I.S., Jr, R.L.S. ve Kozinski, J.A., (2004). "Destruction of Deca-chlorobiphenyl using Supercritical Water Oxidation", *Energy & Fuels*, 18:1257-1265.
- [74] Fang, Z., Xu, S.K., Smith Jr, R.L., Arai, K. ve Kozinski, J.A., (2005). "Destruction of Deca-Chlorobiphenyl in Supercritical Water under Oxidizing Conditions with and without Na_2CO_3 ", J. Supercrit. Fluids, 33(3):249-260.
- [75] Goto, M., Obuchi, R., Hirose, T., Sakaki, T. ve Shibata, M. (2004). "Hydrothermal Conversion of Municipal Organic Waste into Resources", Bioresource Technology, 93:279–284.
- [76] Jiménez., M.G., (2006). Modeling the Phase Equilibrium of Multi component Systems Involving Solids, Supercritical Fluids, and Co solvents, Master of Science, Chemical Engineering, University of Puerto Rico Mayaguez Campus.
- [77] 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.
- [78] Kıpçak, E., Söğüt, O.Ö. ve Akgün, M., (2011). "Hydrothermal Gasification of Olive Mill Wastewater as a Biomass Source in Supercritical Water", *J. Supercrit. Fluids*; 57:50-57.
- [79] Bo, Y., Junzhang, W., Cheng, X., Fengmei, H. ve Chaohai, W., (2009). "Supercritical Water Gasification with Ni/ZrO₂ Catalyst for Hydrogen Production from Model Wastewater of Polyethylene Glycol", *J. Supercrit. Fluids*; 510006, China.

DENEYSSEL VERİLER

Çizelge Ek-A Deney sonuçları (bütün deneyler 250±10 bar basınçta gerçekleştirilmiştir)

Basınç (bar)	Reaktör Sıcaklığı (°C)	Kalma süresi (s)	Besleme debisi (ml/dk)	Çıkış TOK Değeri (mg*L ⁻¹)	Gaz ürün (ml/ml karasu)	Metan (% mol)	Etan (% mol)	Propan (% mol)	H ₂ (% mol)
250	400	10	8,01	8625,00	2,32	1,95	1,30	0,23	5,00
250	400	15	5,34	8095,00	2,51	1,52	0,98	0,13	2,10
250	400	20	4,01	7520,00	2,76	1,33	0,86	0,12	9,64
250	400	25	3,2	7125,00	2,70	1,48	0,93	0,14	8,76
250	400	30	2,67	6595,00	2,69	2,36	1,08	0,17	7,65
250	450	10	5,48	5995,00	5,68	9,30	2,16	0,24	15,48
250	450	15	3,65	5740,00	6,13	4,55	2,25	0,10	12,38
250	450	20	2,74	5145,00	7,61	8,49	2,66	0,16	8,95
250	450	25	2,19	4700,00	7,20	11,12	3,16	0,12	7,11
250	450	30	1,83	4510,00	6,80	9,14	2,33	0,17	11,39
250	500	10	4,53	4225,56	6,94	4,23	1,62	0,10	12,51
250	500	15	3,02	3986,50	7,56	4,61	1,26	0,32	8,96
250	500	20	2,26	3000,00	9,60	13,28	3,00	0,05	8,51
250	500	25	1,81	2400,00	10,12	13,50	4,56	0,04	9,36
250	500	30	1,51	1125,00	10,74	15,60	3,66	0,15	14,64
250	550	10	3,95	1070,00	10,22	25,75	5,91	0,42	11,13
250	550	15	2,63	920,35	13,77	14,62	3,12	0,13	8,77
250	550	20	1,98	858,95	12,63	14,55	3,14	0,21	8,70
250	550	25	1,58	747,45	8,65	11,70	2,36	0,12	7,22
250	550	30	1,32	665,05	8,47	15,55	1,99	0,10	10,24
250	600	10	3,55	645,25	12,94	29,17	6,69	0,73	5,53
250	600	15	2,36	544,00	11,89	20,91	4,72	0,56	7,27
250	600	20	1,77	448,60	11,60	12,44	2,20	0,12	6,52
250	600	25	1,42	646,55	11,26	15,53	2,42	0,14	3,97
250	600	30	1,18	500,65	10,83	12,64	2,53	0,15	4,10
250 ^c	600	10	3,55	645,25	12,94	29,12	6,68	0,73	5,53
250 ^c	600	10	3,55	602,15	9,96	15,39	3,24	0,08	9,51
250 ^c	600	10	3,55	396,60	9,13	20,38	3,55	0,14	7,86
250 ^c	600	10	3,55	237,70	7,90	24,81	3,04	0,11	11,96
250 ^c	600	10	3,55	120,15	6,27	28,63	3,18	0,13	11,62
100 ^d	600	10	1,31	607,85	5,62	26,01	4,99	0,26	8,54
150 ^d	600	10	2,02	687,50	6,84	24,98	5,32	0,43	10,64
200 ^d	600	10	2,76	749,70	9,08	27,74	5,79	0,57	5,10
250 ^d	600	10	3,55	784,75	11,70	36,86	5,86	0,53	9,86

Çizelge Ek-A (devam)

Basınç (bar)	Reaktör Sıcaklığı (°C)	Kalma süresi (s)	Besleme debisi (ml/dk)	CO ₂ (% mol)	Diğer gazlar (% mol)	Yanabilir gazlar ^a (% mol)	[TOK] ₀ ^b (mmol *L ⁻¹)	% TOK (X) Dönüşümü	Toplam Enerji (J/ml karasu)
250	400	10	8,01	87,80	3,77	9,61	718,75	13,80	636,30
250	400	15	5,34	92,44	2,83	5,92	674,58	40,10	498,42
250	400	20	4,01	85,65	2,40	13,03	626,77	57,70	728,06
250	400	25	3,2	86,57	2,12	12,40	593,75	89,30	718,67
250	400	30	2,67	85,98	2,76	12,26	549,58	93,50	785,06
250	450	10	5,48	69,73	3,10	27,30	499,58	19,10	3920,53
250	450	15	3,65	79,40	1,23	19,74	478,33	42,60	3080,38
250	450	20	2,74	77,66	2,10	20,30	428,75	60,10	4585,18
250	450	25	2,19	77,64	0,85	21,85	391,67	90,80	5251,38
250	450	30	1,83	72,40	4,58	23,21	375,83	94,60	4384,16
250	500	10	4,53	80,48	1,07	18,83	352,13	24,80	3082,86
250	500	15	3,02	81,01	3,85	16,32	332,21	48,60	3577,67
250	500	20	2,26	74,05	1,12	25,15	250,00	70,00	7733,15
250	500	25	1,81	71,47	1,06	27,78	200,00	91,40	9333,41
250	500	30	1,51	64,26	1,71	34,46	93,75	95,50	10952,44
250	550	10	3,95	55,37	1,22	44,32	89,17	28,80	15546,43
250	550	15	2,63	72,64	0,73	27,11	76,70	53,00	11608,74
250	550	20	1,98	72,47	0,94	26,98	71,58	76,00	10981,19
250	550	25	1,58	78,05	0,57	21,57	62,29	92,50	5937,94
250	550	30	1,32	64,64	7,47	27,91	55,42	94,70	6976,87
250	600	10	3,55	56,71	1,16	42,90	53,77	34,10	21475,75
250	600	15	2,36	65,62	0,93	34,12	45,33	54,90	14581,87
250	600	20	1,77	78,24	0,49	21,76	37,38	88,80	8067,02
250	600	25	1,42	77,20	0,75	22,50	53,88	93,30	8234,93
250	600	30	1,18	79,62	0,98	20,15	41,72	95,00	7502,76
250 ^c	600	10	3,55	56,62	1,32	42,99	53,77	93,55	21669,90
250 ^c	600	10	3,55	70,80	0,99	28,97	50,18	92,48	9224,07
250 ^c	600	10	3,55	66,85	1,21	32,87	33,05	93,93	10269,85
250 ^c	600	10	3,55	58,83	1,26	40,92	19,81	94,06	10223,72
250 ^c	600	10	3,55	54,72	1,71	44,62	10,01	93,99	9063,28
100 ^d	600	10	1,31	58,48	1,73	41,02	50,65	93,92	8226,78
150 ^d	600	10	2,02	57,03	1,60	42,63	57,29	93,12	10263,79
200 ^d	600	10	2,76	59,30	1,50	40,28	62,48	92,50	14443,00
250 ^d	600	10	3,55	44,92	1,97	54,62	65,40	92,15	23256,62

^a Yanabilir gazlar; CO₂, N₂ ve O₂ dışındaki gazlardan oluşmaktadır.

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

^c Elde edilen veriler, konsantrasyon taraması verileridir.

^d Elde edilen veriler, basınç taraması verileridir.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sinan KUTLUAY
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.09.1988 /AĞRI
Yabancı Dili : İNGİLİZCE
E-posta : sinan_kutlu04@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Sayısal	Denizli Lisesi (Y.D.A.)	2006

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-Devam ediyor	Siirt Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi