T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONUYLA METAL KESME SIVISININ KATALİTİK ARITIMI

Murad RAHIMOV

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Temmuz, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONUYLA METAL KESME SIVISININ KATALİTİK ARITIMI

Murad RAHIMOV tarafından hazırlanan tez çalışması 05.07.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mesut AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mesut AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Elçin YILMAZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Açma HANZADE, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Mesut AKGÜN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Süperkritik Su Oksidasyonuyla Metal Kesme Sıvısının Katalitik Arıtımı başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Murad RAHIMOV

İmza

Çok değerli aileme

TEŞEKKÜR

“Süperkritik su oksidasyonuyla metal kesme sıvılarının katalitik arıtımı” adlı tez çalışmam boyunca bana her bir desteği sağlayan, kendi bilgi ve tecrübesiyle çalışmam boyunca beni yönlendiren, yeni bakış açısı kazandıran ve yol gösteren değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mesut AKGÜN`e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora öğrencilerimiz Ali YALÇIN ve Havva Melda MOĞOL`a laboratuvar çalışmalarım süresince gösterdiği destek ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Eğitimimin her döneminde beni destekleyen sevgili aileme ve arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Murad RAHIMOV

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

TABLO LİSTESİ xi

ÖZET xii

ABSTRACT xiv

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti ... 1

1.2 Tezin Amacı ... 4

1.3 Hipotez ... 5

2 METAL KESME SIVILARI 6

2.1 Metal Kesme Sıvıları (MCF) ... 6

2.2 Metal Kesme Sıvılarının Kısa Tarihi ... 7

2.3 Metal Kesme Sıvılarının Özellikleri ... 7

2.4 Metal Kesme Sıvılarının Kimyası ... 8

2.4.1 MCF`da Kullanılan Katkı Maddeleri ... 10

2.4.2 Yağ-bazlı MCF ... 12

2.4.3 Su-bazlı MCF ... 12

2.4.3.1 Emülsiyonlar 12

2.4.3.2 Sentetik MCF 13

2.4.3.3 Yarı-sentetik MCF 14

2.4.4 Gaz-bazlı MCF ... 14

2.5 Metal Kesme Sıvılarının Zararları ... 15

2.5.1 İnsan Sağlığına Zararları ... 15

2.5.2 Çevreye Zararları ... 16

2.6 Metal Kesme Sıvılarının Arıtım Yöntemleri ... 17

2.6.1 Buharlaştırma ... 17

2.6.2 Buhar Sıkıştırmayla Damıtma ... 18

2.6.3 Ultrafiltrasyon ve Mikrofiltrasyon ... 18

2.6.4 Ters Ozmoz ... 19

2.6.5 Biolojik Arıtım Yöntemleri 19
3 SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR 21
3.1 Süperkritik Akışkanlar 21
3.2 Süperkritik Akışkanların Özellikleri 22
3.2.1 Polarite Özelliği 23
3.2.2 Çözücü Gücü 24
3.2.3 Taşınım Özelliği 24
3.3 Süperkritik Akışkanların Kullanım Alanları 25
3.4 Yaygın Olarak Kullanılan Süperkritik Akışkanlar 26
3.5 Süperkritik Su (SCW) 27
3.6 Süperkritik Suyun Özellikleri 28
3.6.1 Yoğunluk 29
3.6.2 Dielektrik sabiti 29
3.6.3 Viskozite 30
3.6.4 Suyun İyon Çarpımı 31
3.7 Süperkritik Su Oksidasyonu 32
4 MATERYAL VE METOTLAR 35
4.1 Materyaller 35
4.1.1 Katalizörler 35
4.1.2 Hidrojen Peroksit 36
4.1.3 Metal Kesme Sıvısı 36
4.2 Deney Düzeneği ve Prosedürler 37
4.2.1 Deney Düzeneği 37
4.2.2 Prosedürler 38
4.3 Analitik Metotlar 38
4.4 Deneysel Hesaplamalar 40
4.4.1 Debi Hesaplamaları 40
4.4.2 Kullanılan Oksidan Miktarı Hesaplamaları 41
4.4.3 Arıtım Kinetiği Hesaplamaları 42
5 BULGULAR VE TARTIŞMA 44
5.1 Deneysel Çalışma Planı 44
5.2 Sıcaklık ve Reaksiyon Süresinin Arıtım Verimliliğine Etkisi 44
5.3 Basıncın Arıtım Verimliliğine Etkisi 48

5.4 Besleme TOC Konsantrasyonunun Arıtım Verimliliğine Etkisi 49
5.5 MCFW`nun SCWO Yöntemiyle Katalitik Arıtımının Kinetiği 50
5.6 Arıtım Zamanı Oluşan Gaz Ürünler 52
5.7 Oksidan Kullanımının Arıtım Verimine Etkisi 53
6 SONUÇLAR VE ÖNERİLER **55**
6.1 Sonuçlar 55
6.2 Öneriler 56
KAYNAKÇA **57**
A EK BÖLÜM **62**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **71**

SİMGE LİSTESİ

Ea	Aktivasyon enerjisi
atm	Atmosfer basıncı
dak	Dakika
dyn	Dyne
g	Gram
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
L	Litre
MPa	Megapaskal
μm	Mikrometre
μs	Mikrosiemens
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
π	Pi sayısı
san	Saniye
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
%	Yüzde
W	Watt

KISALTMA LİSTESİ

BOD	Biyolojik Oksigen İhtiyacı
BSD	Buhar Sıkıştırmasıyla Damıtma
CNC	Bilgisayar Sayılımlı Yönetim
COD	Kimyasal Oksigen İhtiyacı
CP	Kritik Nokta
FID	Alev İyonlaşma Detektörü
GC	Gaz kromatografisi
MCF	Metal Kesme Sıvıları
MCFW	Metal Kesme Sıvısı Atıksuları
MF	Mikrofiltrasyon
MWCO	Moleküler Ağırlık Azalması
NF	Nanofiltrasyon
NTU	Nefelometrik Bulanıklık Birimi
PID	Oransal İntegral Türevsel
RO	Ters Ozmoz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SCF	Süperkritik Akışkanlar
SCW	Süperkritik Su
SCWO	Süperkritik Su Oksidasyonu
TCD	Termal İletkenlik Detektörü
TN	Toplam Azot
TOC	Toplam Organik Karbon
TP	Üçlü Nokta
UF	Ultrafiltrasyon
XRF	X-Işını Floresansı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Metal kesme sıvılarının metal işleme esnasında kullanımı.....6
Şekil 2.2 Metal kesme sıvılarının sınıflandırılması 9
Şekil 3.1 Saf bir maddenin üçlü faz diyagramı ve kritik akışkan bölgesi 21
Şekil 3.2 Saf bir maddenin sıvı-gaz fazı karışımından süperkritik faza geçişi 22
Şekil 3.3 Suyun yoğunluğunu sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişimi 29
Şekil 3.4 Suyun dielektrik sabitinin sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişimi 30
Şekil 3.5 Suyun viskozitesinin sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişimi 31
Şekil 3.6 Suyun iyon çarpımının sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişimi 31
Şekil 4.1 SEM görüntüleri ve XRF spektrumları a) Ru/Al_2O_3 b) Pt/Al_2O_3 katalizörleri 35
Şekil 4.2 Orjinal MCF (sol), seyreltilmiş MCF (sağ) 36
Şekil 4.3 Deney ekipmanları (soldan sağa sırasıyla): pompa ve basınç göstergesi, fırın, ısı eşanjörü, soğutma suyu pompası ve regülator vana 37
Şekil 4.4 Deney düzeneğinin şematiği 38
Şekil 4.5 Analizler için kullanılan TOC analizörü.....39
Şekil 4.6 Perkin Elmer, Clarus 500 RGA-1115 Gaz kromatografisi.....39
Şekil 5.1 Sıcaklık ve reaksiyon süresine bağlı TOC giderimi değişimi 45
a) Pt/Al_2O_3 katalizörü ve b) Ru/Al_2O_3 katalizörü 45
Şekil 5.2 Sıcaklığa bağlı TOC giderimi değişimi.....46
Şekil 5.3 Reaksiyon süresine bağlı TOC giderimi değişimi 47
Şekil 5.4 Basınca bağlı TOC giderimi değişimi.....48
Şekil 5.5 Besleme TOC konsantrasyonuna bağlı TOC giderimi değişimi 49
Şekil 5.6 Hesaplanan veriler ile deneysel verilerin karşılaştırılması 51
Şekil 5.7 MCFW'nun arıtılması zamanı ayrılan gazların içeriği 52
Şekil 5.8 Oksidan miktarının TOC giderimine etkisi 54

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 MCF katkı maddeler, işlevleri ve kullanım biçimleri.....10

Tablo 3.1 Sıvı, süperkritik ve gaz fazında maddelerin fiziksel özellikleri 23

Tablo 3.2 Bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri 26

Tablo 3.3 Normal su ve süperkritik suyun fiziksel özellikleri 28

Tablo 4.1 Kullanılan MCFW`nun özellikleri.....37

Tablo 5.1 Süperkritik su ortamında MCFW'nun katalitik oksidasyonunun kinetik parametreleri 51

Tablo A.1 Orijinal metal kesme sıvısının fiziksel özellikleri.....62

Tablo A.2 Pt/Al_2O_3 katalizörü ile yapılan deney koşulları ve sonuçları.....63

Tablo A.3 Ru/Al_2O_3 katalizörü ile yapılan deney koşulları ve sonuçları 67

ÖZET

Süperkritik Su Oksidasyonuyla Metal Kesme Sıvısının Katalitik Arıtımı

Murad RAHIMOV

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Çok miktarda yağ ve farklı katkı maddeleri içeren metal kesme sıvısı atıksuları (MCFW) metal parçaları üretimi ve talaşlı imalat endüstrilerinden çevreye salınan zararlı atıklardır. Literatürde MCFW`nın arıtılması için farklı yöntemler araştırılmış olsa da bu yöntemlerin endüstriyelleşme, ekonomik ve çevresel sorunları onların kullanım potansiyelini kısıtlıyor. Süperkritik su oksidasyonu (SCWO) yöntemi MCFW`nın arıtılması için kullanılan alternatif yöntemlerden biridir. Bu çalışmada, metal kesme sıvısı atıksuyunun SCWO ile Ru/Al_2O_3 ve Pt/Al_2O_3 katalizörleri kullanılarak katalitik arıtımı incelenmiştir. Arıtma veriminin 450-500 °C sıcaklık aralığında, 60 san reaksiyon süresinde ve 25 MPa basınçta keskin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin arıtma verimliliği üzerinde etkisinin çok olmadığı ve basıncın etkisinin eksi yönde olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda, MCFW`nun arıtım oksidan kullanılarak gerçekleştirilmiş ve oksidanın, MCFW'nun besleme konsantrasyonuna 2:1 oranında kullanıldığında %99'luk bir arıtım verimliliği elde edilmiştir. Genel

olarak, Ru/Al2O3 katalizörünün kullanılmasının, Pt/Al2O3 katalizöründen daha yüksek bir arıtma verimi sağladığı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Metal kesme sıvılarının arıtımı, süperkritik akışkanlar, katalitik süperkritik su oksidasyonu,

ABSTRACT

Catalytic Treatment of Metal Cutting Fluids by Supercritical Water Oxidation

Murad RAHIMOV

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Metal cutting fluid wastewater (MCFW) containing large amounts of oil and different additives are harmful wastes released into the environment from the metal parts production and machining industries. Although different methods have been investigated for the treatment of MCFW in the literature, the industrialization, economic and environmental problems of them limit the use of these methods. Supercritical water oxidation (SCWO) method is one of the alternative methods used for the treatment of MCFW. In this study, the catalytic treatment of metal cutting fluid wastewater using SCWO over Ru/Al_2O_3 and Pt/Al_2O_3 catalysts was investigated. It was observed that the treatment efficiency increased sharply in the temperature range of 450-500 °C, reaction time of 60 seconds and pressure of 25 MPa. It was found that the reaction time did not have much effect on the treatment efficiency and the effect of pressure was negative. At the same time, the purification of MCFW was carried out using oxidant, and a purification efficiency of 99% was obtained when the oxidant was used in a 2:1 ratio to the feed concentration of MCFW. In general, it has been found that the

use of Ru/Al_2O_3 catalyst provides a higher purification efficiency than the Pt/Al_2O_3 catalyst.

Keywords: Treatment of metal cutting fluids, supercritical fluids, catalytic supercritical water oxidation,

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Artan yaşam kalitesi ve dünya nüfusu çok hızlı bir şekilde artması yüksek üretim ve tüketim hızına sebep olmaktadır. Bu artan talebi karşılamak için farklı fabrikalar ve üretim merkezleri yapılmakta ve bu fabrikalarda oluşan atıklar çevreye salınarak çevre kirliliğine yol açmaktadır. Atıkları bertaraf etmek için şirketler, devletler ve çevreci kurumlar tarafından çok sayıda tesisler kurulsa da endüstrilerde oluşan atıkların miktarının çok fazla olmasından dolayı yetersiz kalmıştır. Endüstrilerin en çok uğraştığı sorunlardan birisi yüksek hacimli organik atıkların oluşmasıdır. Organik atıklar genellikle kanserojen maddeler içerir ve çevreye salındıkta insanlar, hayvanlar ve bitkiler için zararlı olan toprak, hava ve su kirliliği ve sağlık sorunlarına neden olabilir. Bunun içinde bu atıklarının çevreye salınmadan önce arıtılması gereklidir. En çok organik atıkların oluştuğu endüstrilerden birisi de metal parçaları üretimi ve talaşlı imalat endüstrisidir. Talaşlı üretim fabrikalarında oluşan organik atıkların en büyük kaynağı metal kesme sıvılarıdır [1]. Metal kesme sıvıları (MCF) talaşlı imalatta genelde yağlama ve soğutma maksatları için kullanılsa da, metal kırıntılarını sistemden uzaklaştırma, kıvılcım oluşumunu engelleme, paslanmayı, korozyonu ve mikroorganizma büyümesini önleme gibi özellikleri de vardır [2]. MCF genel olarak sudan ve organik birleşiklerden oluşur ve her yıl dünyada 2 milyar ton MCF kullanılır. Çevreye atılmadan önce seyreltilme yapıldığı için deşarj edilen metal kesme sıvısı atık suyunun (MCFW) miktarı kullanılandan 10 kat daha fazla olabilir [3]. MCFW çevreye salınmadan önce arıtılması zorunludur, ancak bu atıkların arıtılması için ekonomik olarak az maliyetli ve çevre için tehdit oluşturmayan teknolojiler ve yöntemler çok azdır. Bu nedenle, tehlikeli atıkların ortadan kaldırılması ve böylece yeniden kullanılabilir hale getirilmesi için yeni yöntemler araştırılmalıdır. Bu tür yöntemler, hükümetler tarafından oluşturulmuş atık salınımı düzenlemelerini karşılamalıdır. Çevre kurumları, çok sayıda atık türü için

deşarj standartlarını belirlemiştir. Örneğin, kentsel atık su direktifi (91/271/EEC) toplam nitrojen (TN), kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD) için tipik deşarj değerlerinin sırasıyla 10 mg/L, 125 mg/L ve 25 mg/L olması gerektiğini belirtmiştir [4]. Literatürde MCFW arıtımı için yakma, depolama, derin kuyu enjeksiyonu gibi farklı geleneksel yöntemler ve birçok kimyasal, fiziksel, biyolojik yöntemler ve bu yöntemlerin iki ve daha fazlası karma şeklinde kullanılmıştır. Ancak bu yöntemlerin yüksek maliyet, yüksek miktarda enerji kullanımı, zararlı kimyasalların kullanımı gibi birçok dezavantajları vardır. Örneğin, yakma ile arıtım zamanı çevreye NO_x, SO_x gibi zararlı gazların ve halojenlerin salınımı gerçekleşmekte ve bu gazlarda daha sonra asit yağmurlarına sebep olmaktadır. Depolama ve derin kuyu enjeksiyonu yöntemlerinde ise büyük araziler gerekmektedir [5]. Organik atıkların arıtılması için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi süperkritik su oksidasyonu (SCWO) olarak adlandırılan süperkritik koşullarda hidrotermal oksidasyon yöntemidir. SCWO diğer yöntemlere kıyasla daha verimli ve çevresel teknoloji olması nedeniyle daha avantajlıdır. SCWO işlemi sırasında, organik maddeler atık suyun bileşimine bağlı olarak karbondioksit, su, azot ve diğer bazı gazlara oksitlenir. SCWO'da, süperkritik koşullarda su (yani, su için kritik noktalar olan 374°C'nin üzerindeki sıcaklık ve 22.1 MPa'ın üzerindeki basınç) düşük polariteye sahip bir çözücü olarak kullanılır ve organik maddeler içinde kolayca çözülebilir yani organik maddeler ve su birbirine tamamen karışır. Ayrıca süperkritik koşullarda suyun difüzyonu artarken viskozitesi azalır ve buna bağlı olarak termal reaksiyon hızları artar ve organik maddeler çok kısa reaksiyon sürelerinde (<1 dakika) verimli ve hızlı bir şekilde parçalanır [6], [7]. Son yirmi yılda, SCWO yöntemini atık su arıtımı için kullanmak popülerlik kazanmıştır ve yüksek miktarda farklı organik maddeler içeren pestisitler, tekstil, kok, çöp sızıntısı, glifosat üretimi, zeytin değirmeni, tabakhane, hastane ve eczane, kanalizasyon gibi farklı endüstrilerden gelen atık suların arıtılması için birçok çalışmada SCWO yöntemi kullanılmıştır [8]. Yukarıda bahsedilen çalışmalar oksidatif SCWO kullanılarak gerçekleştirilmiştir, yani sistemde serbest radikal oluşturmak için oksitleyici madde kullanılmıştır. Buna ek olarak, organik maddeleri gazlara parçalamak için sistemde

katalizörlerim kullanıldığı katalitik süperkritik su oksidasyonu yöntemi de vardır [9]. Ayrıca, atık suyun arıtılması ve farklı organik bileşiklerin gazlaştırılması için katalitik SCWO'nun kullanıldığına dair birkaç çalışmada literatürde yer almaktadır [6], [10], [11]. Ancak literatürde metal kesme sıvısı atık sularının SCWO ile arıtımı ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Portela süperkritik suda MCFW'nun arıtılmasını araştırmış ve 500 °C sıcaklıkta 10 saniyeden daha kısa bir reaksiyon süresinde organik maddelerin %98`nin giderilmesini sağlamıştır [9]. Aynı yıl, Portela ve ark. metal kesme sıvısı atık sularının SCWO ile arıtılması reaksiyonunun kinetik modelini araştırmıştır. Organik maddelerin esas olarak CO_2'ye oksitlendiğini ve H_2, CO, CH_4 gibi az miktarda başka gazların da oluştuğunu bulmuşlardır [12]. 2007 ve 2008'de, Sanchez ve ark. tarafından MCFW'nun süperkritik suda arıtılması için benzer çalışmalar yapılmıştır. İlk çalışmada iki farklı MCFW'yu karşılaştırmışlardır [13]. İkinci çalışmada ise oksijenin, metal kesme sıvısı atık sularının SCWO yöntemiyle arıtımı kinetiği üzerindeki etkisi araştırılmıştır [14]. Sánchez-Oneto ve ark. deneyleri 400-500°C sıcaklık aralığında, 25 MPa basınçta ve aşırı miktarda oksijen varlığında gerçekleştirmiştir. Deneyler 5.9 s ile 105 s (yaklaşık 2 dakika) arasında değişen reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş ve reaksiyon süresinin COD dönüşümünü sıcaklık kadar etkilemediği gözlemlenmiştir. Ertesi yıl, aşırı oksijen miktarının MCFW işleminin kinetiği üzerindeki etkisini belirlemek için Sánchez-Oneto ve ark., 500°C sıcaklıkta, 25 MPa basınçta ve 48 s kalma süresinde 1,20 kat aşırı oksijen kullanılarak COD`nın %96'sının giderilebileceğin araştırmışlardır. Ayrıca, García Jarana ve ark. [15] sıcaklık, aşırı oksijen ve katalizör ilavesinin oksidasyon verimi ve gaz halindeki atıkların bileşimi üzerindeki etkisini incelemiştir. Sıcaklık artışının COD giderimini arttırdığı ve katalizör ilavesinin gazlaştırma verimini olumlu etkilediği gözlemlenmiştir. Metal kesme sıvısı atık sularının katalitik SCWO yöntemi ile arıtılması derinlemesine araştırılmamıştır. Bu çalışmada, bu konudaki eksik bilgiye katkıda bulunmak için, boru tipli reaktör kullanaraktan Ru/Al_2O_3 ve Pt/Al_2O_3 katalizörlerinin varlığında metal kesme sıvısı atık suyunun katalitik SCWO yöntemiyle arıtımı araştırılmıştır. Arıtmanın verimliliği, farklı koşullarda toplam organik karbon (TOC) giderimleri belirlenerek incelenmiştir.

Her iki katalizör için sıcaklık, reaksiyon süresi, basınç, oksidan miktarı, MCFW`nun besleme TOC konsantrasyonunun TOC giderimi üzerindeki etkisi araştırılmış, çıkan gaz ürünlerin içeriği belirlenmiş ve metal kesme sıvısı atık suyunun katalitik SCWO yöntemiyle arıtımının reaksiyon hız denklemi ve kinetik parametreleri regresyon analizi yapılarak elde edilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın genel amacı, farklı reaksiyon koşullarında metal kesme sıvısı atık suyunun Ru/Al_2O_3 ve Pt/Al_2O_3 katalizörleri eşliğinde SCWO yöntemi ile boru tipli reaktör kullanılarak katalitik arıtılmasıdır. Bundan başka MCFW`nun süperkritik koşullarda katalitik arıtımı sırasında oluşan gaz ürünlerin içeriğini araştırmayı hedeflemiştir. Ayrıca, katalitik SCWO yöntemiyle arıtım için hız denkleminin ve her iki katalizör için kinetik parametrelerin belirlenmesini amaçlamıştır. Bu çalışmadan elde edilen veriler, katalitik SCWO'nun performansını, sistem tasarımını, ekonomisini geliştirerek gelecek vaat eden bir atık arıtma teknolojisi olarak kullanılabilirliğini artırmak ve özellikle daha büyük ölçeklerde zayıf noktalarını azaltmak için önemli bir rol oynayabilir. Ek olarak, bu çalışma katalitik SCWO yöntemiyle arıtım hakkında bilgi ve anlayışı artıracaktır.

Bu çalışmadaki temel araştırma hedefleri şunlardır:

- Hükümetler ve çevre kurumları tarafından kabul görmesi beklenen, yüksek TOC giderimi maksadıyla metal kesme sıvısı atık suyunu arıtılması için sürekli bir proses sistemi geliştirilmesi
- Sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi, oksidan miktarı ve MCFW besleme TOC konsantrasyonu gibi çalışma koşullarının TOC giderilmesine etkisini araştırılması ve bu tür çalışmalar için en uygun çalışma koşullarının belirlenmesi
- MCFW'nun süperkritik koşullarda SCWO yöntemiyle katalitik arıtımı kinetiğinin incelenmesi ve Aktivasyon enerjisi ve Arhennius sabiti kinetik parametrelerinin belirlenmesidir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada metal kesme sıvısı atık sularının (MCFW) katalitik süperkritik su oksidasyonu yöntemiyle arıtılmasının mümkün olduğu öne sürülmektedir.

2
METAL KESME SIVILARI

2.1 Metal Kesme Sıvıları (MCF)

Metal kesme sıvıları (MCF) adından da görüldüğü gibi, talaşlı imalat endüstrilerinde metal parçaları üretimi tesislerinde makineler ile işlenen metal arasında yağlamayı sağlamakla sürtünmeyi azaltmak ve soğutma görevi yaparak metal işleme proseslerinin verimliliğini geliştirmek amacıyla kullanılan sıvılardır (Şekil 2.1). Günümüzün imalat sanayinde, düşük maliyet, yüksek verimlilik ve iyi ürün kalitesi için talep artmaktadır. Doğal olarak yüksek kesme hızı, üretim hızı ve kesme derinliği ile ilişkili olan yüksek verimlilik, önemli ölçüde büyük miktarda ısı üretimine yol açar ve kesme bölgesindeki sıcaklığı yükseltir. Ancak sıcaklıktaki bu artış ürün kalitesine ve üretim maliyetine olumsuz yönde etki eder ve makinelerin ömrünü, yüzey pürüzsüzlüğünü ve boyut doğruluğunu azaltır [16]. Ortaya çıkan sıcaklığı bertaraf etmek ve metal parçaları ve makineler arasında oluşacak sürtünmeyi azaltmak için etkili bir MCF seçilmelidir. MCF`nın etkisi proses, kesme parametreleri ve kesme sıvısının uygulanma şekline göre değişiklik göstere bilir ve proses için uygun bir MCF seçilirken bunlar göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 2.1 Metal kesme sıvılarının metal işleme esnasında kullanımı

2.2 Metal Kesme Sıvılarının Kısa Tarihi

MCF`nın kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. Herodot ve Pliny'nin tarihi eserlerinde, hatta Kutsal Yazılarda insanların yağları ve gresleri arabaların tekerleklerinin göbeğinde, şaftlarında ve mil yatağında yağlama için kullandığı belirtilmiştir, ancak spesifik olarak metal kesme sıvılarının ilk kullanım tarihinin ne zaman olduğu tam olarak bilinmiyor. İnsanların çok eski zamanlardan beri metal silahlar ve süs ve takı aletlerini hazırlamak için metal kesme sıvıları kullandığı ve sıcak metal işleme ile uğraştığı bilinmektedir [17]. 1907'de Taylor, yüksek hızlı çelik makinelerle metal işlemede kesme sıvısı olarak büyük miktarda su kullanırlarsa, kesme hızının %40 artabileceğini gözlemledi ve bununla da MCF`ı endüstride yaygın olarak kullanılmaya başlandı [18]. Su çok iyi bir soğutucu madde olmasına rağmen, suyun yağlama özelliği çok düşüktür ve aynı zamanda metal parçalarda ve makinelerde korozyon oluşmasına yol açmaktadır. Bundan dolayı suyun tek başına metal kesme sıvısı olarak kullanılması mümkün değildir. Geçen 115 yıl zaman süresinde MCF üzerine çok sayıda araştırmalar yapılmış ve hem iyi soğutma hem de iyi yağlama özelliklerine sahip yüzey kalitesini iyileştiren, kesme gücünü düşüren ve talaşlama prosesi için daha az enerji harcayan farklı MCF`ı üretilmiştir [19].

2.3 Metal Kesme Sıvılarının Özellikleri

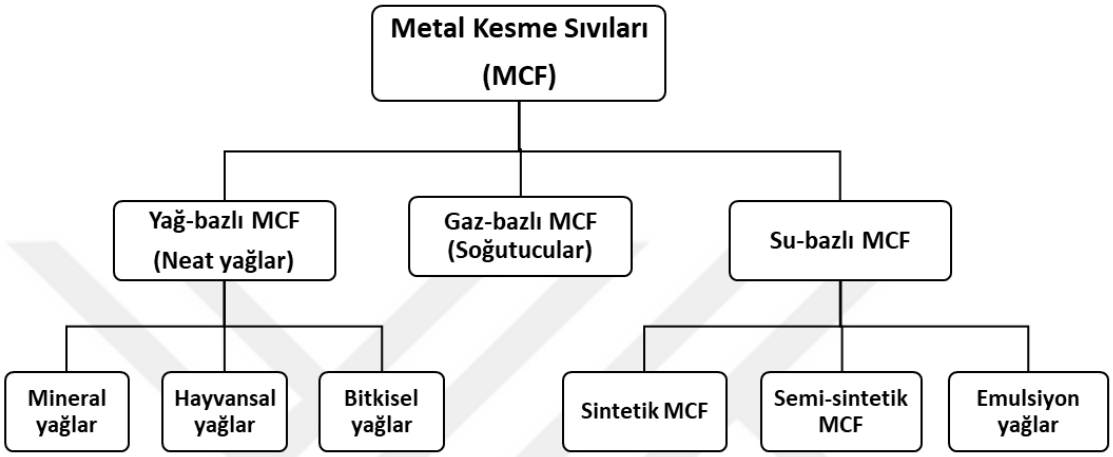
Günümüzde çok çeşitli kesme sıvıları ticari olarak temin edilebilmektedir. Yapılan metal işleme proseslerine ve istenen nihai yüzeye bağlı olarak, gereken kesme sıvısının özellikleri soğutma, yağlama veya her iki amaç için uygun olacak şekilde tasarlanmalıdır. İlk olarak metal işleme prosesleri zamanı sıcaklık, basınç ve kesme hızı çok büyük bir aralıkta değiştiği için bu aralıkta MCF`nın kimyasal içeriği stabil olmalıdır. MCF kimyasal olarak reaksiyona girmeyen ve kolay bozunmayan bir yapısı olmalıdır. Metal parçaları ve makineler ile reaksiyona girerek korozyon oluşturmaması ve yüksek sıcaklıkta termal olarak bozunmaması gerekmektedir [20]. MCF asit değerleri düşük olmalıdır, yani pH değeri 7'den büyük 9-10 aralığında tutulmalıdır. Kolayca buharlaşarak insan sağlığına zarar

verebileceği için buhar basıncı düşük olmalıdır. Diğer taraftan ekolojik ve canlı hayat için tehlikesiz olması ve tabiatta kolayca bozunması gerekmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda MCF`nın yanmaması için parlama ve yanma noktaları çok yüksek olmalıdır. Bundan başka, MCF bir soğutucu olarak kullanıldığı için büyük miktarda ısıyı sistemden uzaklaştırmak için tasarlanmalıdır. Soğutma kabiliyeti, termal özellikleri ile güçlü bir şekilde ilgili olduğundan MCF büyük özgül ısıya ve çok iyi termal iletkenliğe sahip olmalıdır [20]. MCF`nın diğer bir özelliği ise yağlama fonksiyonu ile ilgili olan sürtünme katsayısıdır. Metal kesme sıvılarının sürtünme katsayısının az olması onun triboloji özelliklerinin iyi olması ve prosesin verimliliğinin ve üretilen metal parçalarının kalitesinin artması demektir. Ayrıca düşük yüzey gerilimi ile düşük film katsayısına sahip sıvı, sıvının makine, talaş ve işlenen metal ile yüksek derecede sıvı teması ile ıslatma özelliğini korumasını sağlayabilir ve buda MCF`nın daha uzun süre kullanılması demektir [21]. Sonuç olarak MCF düşük yüzey gerilimi ve düşük sürtünme katsayısına sahip olmalıdır. İlaveten, MCF üretim zamanı oluşan küçük metal parçacıklarını sistemden uzaklaştırmak amacıyla kullanılmaktadır. Metal parçacıklarının sistemden uzaklaştırılması MCF`nın viskozitesine ve akım hızına bağlıdır. MCF`nın makineler arasında kolayca hareket etmesi ve en küçük noktalara bile nüfus ederek ısıyı uzaklaştırması ve tribofilm oluşturabilmesi için viskozitesi düşük olmalıdır. Metal işleme prosesleri zamanı sıcaklık değişiminde MCF`nın kalitesini kaybetmemesi için viskozite indisi büyük olmalıdır [22]. Ayrıca MCF kullanımı sırasında köpük oluşumu meydana gelmemelidir. Genel olarak, MCF kullanım amaçlarına ve proseslere uygun olarak kendiliğinde birçok benzersiz özelliği birleştiriyor.

2.4 Metal Kesme Sıvılarının Kimyası

Metal kesme sıvıları başlangıçta metal işleme tezgahını yağlamak ve soğutmak için fırçalarla uygulanan basit bir yağ olarak kabul ediliyordu. Zaman geçtikçe metal işleme işlemleri daha karışık hale geldi ve kesme sıvılarının kimyasal yapıları da karmaşıklaşmaya maruz kaldı. Kullanım alanı ve prosese uygun olarak farklı MCF kimyasal olarak formüllene bilir. MCF kimyasal içeriğine göre Şekil 2.2`de

gösterildiği gibi gaz-bazlı MCF, su-bazlı MCF ve yağ-bazlı MCF diye 3 gruba ayrılır [23]. Yağ-bazlı MCF ya da diğer ismiyle Neat yağlar petrol kaynaklarından, hayvanlardan ya da bitkilerden elde edilen organik yağlardır. Geçen yüzyılın başlarında yağ-bazlı MCF yaygın olarak kullanılmasına rağmen, günümüzde endüstrinin gelişmesi ve aynı zamanda çevre faktörünün de göz önünde bulundurulmasıyla su-bazlı MCF`nın kullanımı daha çok yaygınlaşmıştır.



Şekil 2.2 Metal kesme sıvılarının sınıflandırılması

Su-bazlı MCF suda belirle miktarda yağ çözünmesiyle ya da suya farklı katkı maddeleri eklenerek hazırlanan metal kesme sıvılarıdır. Gaz-bazlı MCF oda sıcaklığında gaz-halinde bulunan inert gazlardır. Gaz-bazlı MCF çok iyi proses verimliliğine ve çevre dostu özelliklerine sahip olsalar da çok maliyetli olduklarından üretim tesislerinde kullanılmazlar. Günümüzde çoğunlukla su-bazlı MCF kullanılmaktadır ve bu sınıf MCF genel olarak yağlayıcı ya da soğutucu maddeler olarak bilinen değişken oranlarda yağlardan ve sudan oluşmaktadır.

Metal işleme proseslerinde su kullanılması makinelerde ve metal parçalarında korozyona sebep olabilir, bundan dolayı korozyon önleyicilerin kullanılması gerekir. Diğer taraftan suda korozyon önleyicilerin olması mikro bakterilerin oluşumunu sağlar ve önlenmesi için biyositler kullanılmalıdır. İlaveten, su ve yağın bir-biri içerisinde çözünmesi için emülgatörler kullanılmalıdır. Emülgatörlerin kullanımı köpük oluşumuna sebep olabilir ve köpük engelleyiciler kullanılarak bertaraf edilebilir. MCF formüle edilirken bütün bu sorunlar göz

önünde bulundurularak çeşitli katkı maddeleri eklenir. Metal işleme proseslerinde MCF katkı maddeleri olarak 300`den fazla farklı madde kullanılmaktadır ve bir MCF ürünü içinde aynı anda 60 kadar katkı maddesi buluna bilir [24]. Bu katkı maddelerinin hangi miktarda eklenmesi kullanım alanlarına uygun olarak belirlenmektedir.

2.4.1 MCF`da Kullanılan Katkı Maddeleri

MCF'nın işlevselliği ve kararlılığı bir dizi katkı maddelerine bağlıdır. Bu katkı maddelerine örnek olarak korozyon ve pas önleyiciler, biyositler ve fungisitler, emülgatörler, aşınma önleyiciler, aşırı basınç kontrol ediciler, yüzey aktif maddeler, köpük önleyiciler, pH tampon oluşturucular, ıslatıcılar, dispersiyon sağlayıcılar verilebilir. Emülgatörler, biyositler ve korozyon önleyiciler özellikle su-bazlı MCF için kullanılır, diğer katkı maddeleri ise tüm MCF`da uygulanabilir. MCF ile kolayca karışabilmeleri için MCF katkı maddelerinin çoğu sıvı fazında anyonik ya da yüksüz organik birleşiklerdir. Katkı maddeleri olarak kullanılan temel kimyasallara yağ asitleri, yağlı alkanolamidler, esterler, sülfonatlar, etoksilatlı yüzey aktif maddeler, klorlu parafinler, kükürtlü katı ve sıvı yağlar, glikol esterleri, etanolaminler, polialkilen glikoller, sülfatlanmış yağlar örnek teşkil eder [25].

Tablo 2.1 MCF katkı maddeler, işlevleri ve kullanım biçimleri

Katkı maddesi türü	Kullanılan kimyasallar	İşlevi ve kullanım biçimi
Oksidasyon önleyiciler	Aromatik aminler, Organik sülfitler, Çinko dialkilditiyo-fosfat	Yüksek sıcaklıkta esas yağın oksitlenmesini önlemek ve sağlamlaştırma
Aşınma önleyiciler	Fosforik asit esterleri, Çinko dialkilditio-fosfat,	Fizisopsiyon ile yüzey aşınmasını azaltmak
Biyositler ve fungisitler	Fenol türevleri, Formaldehit salgılayıcılar, İzotiazolinonlar	Mikropların oluşumunu ve gelişimini önlemek

Tablo 2.2 (devamı) MCF katkı maddeler, işlevleri ve kullanım biçimleri

Dispersiyon sağlayıcılar	Sülfonatlar, Fenolatlar, Salicilatlar	Yüzeyde verniklerin birikmesini ve parçacıkların aglomerasyonla katı birikintiler oluşturmasını önler
Emülgatörler	Sülfonatlar, Potasyum bazlı sabunlar, Alkanolamin bazlı sabunlar, yağlı alkol etoksilat, yağ asidi amid;	Emülsiyon oluşumunu sağlar
Aşırı basınç kontrol ediciler	Klorlu parafinler, Kükürd esterler, Fosforik asit esterleri, poli-sülfitler	Adsorpsiyon veya reaksiyon katmanları oluşturarak aşınmaya karşı koruma
Köpük önleyiciler	Silikon bazlı polimerler, tributilfosfat	Yağdaki köpüğü istikrarsızlaştırmak
Sürtünme düzenleyicileri	Gliserol monooleat, balina yağı, doğal yağlar, yağlar, sentetik ester	Sürtünmeyi ve aşınmayı azaltır, yağlama filmi tabakasının oluşumun sağlar
Korrozyon önleyiciler	Sülfonatlar, organik bor bileşikler, aminler, aminofosfatlar, çinko dialkilditiyofosfat, uzun zincirli yağ asitleri	Demir ve başka metallerde korozyon ve pas oluşumunu engeller (oksidasyonu önler)
Viskozite indis kontrol ediciler	Polimerler	Metal kesme sıvısının viskozite indisini arttırır

Tablo 2.1`de MCF`da uygulanan farklı katkı maddeleri ve onların işlevleri ve kullanım biçimleri gösterilmiştir. Kullanılan maddeler MCF`nın tamamına etki ettiği için bazı kimyasalların kullanılması diğerlerine eksi yönde etki ede bilir ve MCF formüle edilirken kullanılan katkı maddelerinin birbiriyle uyumlu olmasına dikkat edilmelidir. Diğer taraftan kullanılan katkı maddeleri çevre için tehlikeli olmamalıdır. Bundan dolayı formaldehid, nitrözamidler ve klorlu birleşenler katkı maddesi olarak kullanılmamalıdır [26].

2.4.2 Yağ-bazlı MCF

Yağ-bazlı metal kesme sıvıları (Neat yağlar olarak da adlandırılır) mineral, hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilir. Mineral yağlar (petrol bazlı), arzu edilen yağlama özelliklerinden dolayı en yaygın kullanılanıdır. Bu kesme sıvıları genellikle uygulamalarını geliştirmek için bazı katkı maddeleri içerir. Örneğin, naftenik mineral yağların ve parafinik mineral yağların özellikleri, genellikle yağlı yağlayıcılar, aşırı basınç katkı maddesi, koku verici maddeler, kalınlık değiştiriciler ve polar katkı maddelerinin eklenmesiyle geliştirilir. Takım-talaş ara yüzünü yağlamak ve sonuç olarak kesme bölgesinde sürtünme ve sürtünme kaynaklı ısıyı en aza indirmek için mineral bazlı yağlar kullanılır. Sonuç olarak, takım talaş yüzeyindeki krater aşınmasını azaltmak için düşük kesme kuvvetleri gerekir. Ayrıca işlenen yüzeyde ve takım tezgahında paslanmayı önlediği için takım tezgahının hareketli parçalarının yağlanmasında faydalıdır. Yağ-bazlı MCF`nın avantajları, yağlama ve korozyon önleme özelliklerinin mükemmel olmalarıdır. Bununla birlikte, ana dezavantajları ise yüksek sıcaklıklarda ve aşırı basınç altında kolayca yanarak sis ve dumana neden olması ve özelliklerini kaybetmesidir [27]. Bu nedenle, yağ-bazlı MCF esas olarak sıcaklık artışının önemli olmadığı düşük hızlı işlemler için kullanılır. Kükürt, klor ve fosfor gibi kimyasal katkı maddeleri, sıcak ve temiz metal yüzeylerde ince bir katı tuz tabakası oluşturmak için her zaman yağ-bazlı MCF`na eklenir. Bu aşırı basınç filmi, metal kesmede talaş ile takım arasındaki sürtünmeyi etkili bir şekilde azaltır [28].

2.4.3 Su-bazlı MCF

En çok kullanılan MCF türü su-bazlı metal kesme sıvılarıdır. Genellikle su, yağ ve katkı maddelerinden oluşan su-bazlı MCF içerisindeki yağ yüzdesine bağlı olaraktan Emülsiyonlar, Sentetik MCF ve Yarı-sentetik MCF olmak üzere üçe ayrılır.

2.4.3.1 Emülsiyonlar

Emülsiyonlar genellikle mineral yağ ve farklı katkı maddelerinden oluşur. Konsantre halde olan bu tip MCF imalatta kullanılmadan önce suyla 1:10 ile 1:100

oranı aralığında seyreltilir. Emülsiyonların kararlılığı onların en önemli özelliğidir. Su ile karıştırılarak emülsiyon oluştururlar ve sudaki yağ partiküllerini dağıtmak ve suda stabil bir yağ-su karışımı oluşturmak için emülgatörler kullanılır. Suyun varlığı emülsiyonları soğutmak için üstün kılarken, yağın varlığı metal kesme sıvısının oksidasyona neden olma eğilimini azaltır. Benzer şekilde, aşırı basınç koşullarında bu kesme sıvısında aşırı basınç katkı maddeleri kullanılmaktadır. Emülsiyonların, sıcaklık artışının önemli olduğu yüksek hızlarda ve düşük basınçlarda kullanılması tavsiye edilir. Emülsiyonların avantajları, yangın tehlikesi olmaması ve daha düşük yağ buğulanma oranıdır. Ayrıca su ile seyreltilebildiği için maliyeti de düşmektedir. Ancak yüksek miktarda sulu ortam nedeniyle bakteri, maya ve mantar gibi mikroorganizmaların oluşması emülsiyonların zayıf özelliğidir.

2.4.3.2 Sentetik MCF

Sentetik MCF mineral yağ içermeyen su-bazlı metal kesme sıvılarıdır. Sentetik sıvının parçacık boyutu tipik olarak $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ inç (0,003 mm) çapındadır. Ürünlerdeki su mükemmel soğutma özellikleri sağlar, ancak yağlama fonksiyonunu sağlamaz. Su ayrıca metal yüzeylerde korozyona neden olur. Sentetik MCF yağ bazlı ürünlerin işlenebilirlik özelliklerini yeniden oluşturmak için daha ağır hizmet ürünlerinde çoklu pas önleyiciler ve yağlayıcı katkı maddeleri ile formüle edilmiştir. Sentetik MCF, genel korozyon önleme ve pH tamponlama kapasitesi için genellikle bir etanolamin içerir. Sentetik korozyon önleyiciler, yaygın olarak borat esterleri olarak adlandırılan aminboratlar ve amin karboksilat türevleridir. Bu az köpüren katkı maddeleri, nitrozamin oluşumundan kaynaklanan potansiyel kanserojenlik nedeniyle kullanımdan kaldırılan amin+nitrit kombinasyonlarının yerine geçer. Demir dışı inhibitörler arasında benzotriazol, toliltriazol ve merkapto benzotiyazol bulunur. Amin içermeyen bir inorganik inhibitör sodyum molibdattır. Bazik amin yağ asidi sabunları ve alkanolamid de sentetik sistemler için mükemmel pas koruması sağlar ve iyi yağlayıcılardır. Sentetik sıvılar, çoklu işleme, taşlama ve biçimlendirme işlemlerinde yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Uzun tank ömrü ve orta düzeyde yağlama gerektiren temiz sıvıların tercih edildiği ürünlerdir [25].

2.4.3.3 Yarı-sentetik MCF

Yarı-sentetik MCF, emülsiyon oluşturmaları bakımından emülsiyon MCF`na ve su bazlı olmaları bakımından sentetik sıvılara benzer. Ürün konsantresi genellikle berrak bir katkı maddesi çözeltisi gibi görünmektedir. Yarı-sentetik MCF`da yağ partikül boyutu 0,1 ila 0,01 mm çapında olan emülsiyon oluşturmak için suda %5 ila %30 miktarında mineral yağ çözünür. Bu partikül boyutu, tüm tesadüfi ışığı iletecek kadar küçüktür. Berrak bir çözelti elde etmek için yağ suda tamamen dağılmalıdır ve bunu elde etmek için emülgatörler kullanılır. Bu emülgatörler emülsiyon yağlarda kullanılan emülgatörlerle aynı maddelerdir, yalnız yarı-sentetik MCF`da yağa kıyasla kullanılan emülgatörlerin oranı daha fazladır. Alkanolamidler, koemülgatör olarak sülfonat, sabun, esterler ve/veya etoksillenmiş bileşiklerle birlikte en yaygın olarak kullanılan emülgatörlerdir. İyi, atıkla arıtılabilir bir sıvı, bir amid ve sülfonat bazı veya sabun paketi içerir. Sert suda kararlı bir ürün, amid ile birlikte iyonik olmayan tipte bir emülgatör kullanır [25].

2.4.4 Gaz-bazlı MCF

Gaz-bazlı MCF genellikle oda sıcaklığında gaz halinde olan ve çevre dostu metal kesme sıvıları olarak kabul edilen maddelere denilir. Gaz-bazlı MCF olarak kullanılan inert helyum, azot, argon, karbondioksit ve hava gibi gazlar metallerle reaksiyona girmediği için yüksek sıcaklıklarda işlenen metal ve makinelerde korozyon oluşumuna sebep olmaz. Gazlar zayıf ısı iletkenliğine ve düşük özgül ısıyı sahip oldukları için gaz-bazlı MCF`nın kullanımında sorunlar ortaya çıkabilir. Bundan dolayı gaz-bazlı MCF bazen sıkıştırılarak ve soğutularak metal işleme proseslerinde sıvı halinde kullanılır. İlaveten, su-bazlı ve yağ-bazlı MCF`nın kullanılamadığı ağır kesme koşullarında gaz-bazlı MCF tercih edilmektedir.Ayrıca, geleneksel yağ-bazlı ve su-bazlı MCF`nın yağlama kabiliyetlerini artırmak için sis veya damlacık şeklinde onlarla birlikte gaz-bazlı MCF da uygulanabilirler [20].

2.5 Metal Kesme Sıvılarının Zararları

Ülkeler ve çevresel organizasyonlar tarafından belirlenen endüstriyel güvenlik ve çevre korumayı düzenleyen yasa ve direktiflerin sayısındaki artıştan dolayı, metal kesme sıvılarının kullanımı ve çevreye salınımı, imalat şirketlerine para cezaları şeklinde büyük ekonomik yük getirmektedir. Aynı zamanda metal kesme sıvıları arıtılmadığı zamanda önemli sağlık ve çevresel zararların kaynağı olabilir. Tehlikeli metal içermesi, tehlikeli kimyasal yapısı, yüksek karbon miktarı içermesi ve oksijen ihtiyacının yüksek olmasından dolayı metal kesme sıvılarının arıtılması büyük bir önem taşımaktadır ve kesme sıvılarının atılmasında çevre sorumluluğu büyük bir sorundur. Cilt, akciğer, göz, burun ve boğaz tahrişinden dermatit, akne, astım, pnömoni, üst solunum yollarında tahriş ve çeşitli kanserler gibi sağlık sorunları metal kesme sıvıları ile çalışırken görülen hastalıklardır. Metal kesme sıvılarının zararlarını çevreye ve insan sağlığına zararları olarak iki alt başlığa ayırmak doğru olur.

2.5.1 İnsan Sağlığına Zararları

Farklı metal işleme proseslerinde metal kesme sıvısı kullanılırken ortaya çıkan sağlık sorunlarının sayısı çoktur. Deri ile MCF`na maruz kalma, fiziksel temas ile maruz kalmanın en kolay yoludur ve tüm mesleki tehlikelerin yaklaşık %80'inin sıvılarla cilt temasından kaynaklandığına inanılmaktadır. Su ile karıştırılan sıvılar, çalışanların cildi ile temas ettiklerinde genellikle tahriş edici kontakt dermatiti ve alerjik kontakt dermatiti ortaya çıkarırlar. Suya karışmayan sıvılar folikülit, yağlı akne, keratoz ve karsinom gibi cilt rahatsızlıklarına neden olabilir. Deri ve göz temasının yanı sıra soluma yolu ile temas da sağlık sorunlarına neden olan yollardan biridir. Sisler, 20 μm'den küçük sıvı parçacıklardan oluşan aerosollerdir. Talaşlı imalat sırasında ısı oluşumu sonucunda katı-sıvı arayüzü arasında buhar oluşur. Oluşan buhar daha sonra sis oluşturmak üzere yoğunlaşabilir. Biyosit katkı maddeleri gibi kesme sıvılarının susuz bileşenleri daha sonra hava ile kolaylıkla karışarak ince bir aerosol oluşturur ve bu da solunum yoluyla insanın ciğerlerinde kalıcı sağlık sorunları ortaya çıkarabilir. Ayrıca kesme sıvıları, talaşlama sistemi içinde ekipmanları büyük ölçekte etkiler ve bu da sıvıya mekanik enerjinin

iletilmesine neden olur. Böylece kesme sıvısı daha yüksek yüzey enerjisine sahip olur ve kararsız hale gelir ve damlacıklar halinde parçalanır (atomizasyon). Sis, sıvı uygulamasından püskürtme yoluyla da üretilebilir. Sağlıkla ilgili tehlikelerin %20 ila %30'u buharlaşma, atomizasyon, sıçrama ve sürüklenme işlemlerinin birleşiminden meydana geliyor. Çalışan asılı kalan buharı soluyabilir ve bunlar solunum sisteminin çeşitli bölgelerinde birikebilir. Sis damlacıkları boğaz, pankreas, rektum ve prostat kanserlerinin yanı sıra solunum problemlerine neden olabilir. Diğer bazı epidemiyolojik bulgular ayrıca metal kesme sıvısına maruz kalmanın artan hava yolu tahrişi, kronik bronşit, astım ve hatta gırtlak kanseri riski ile ilişkili olabileceğini göstermiştir. Kesme sıvılarının çoğu, operatör için tehlikeli olabilecek bakteri üremesi için bir boşluk sağlar. Sıvıdaki sızan ağır metaller insan akciğerlerini ve midesini etkileyebilir. Kesme sıvısı konsantrelerinden yapılan su bazlı emülsiyonlar, normal çalışma koşullarında da mikroplardan kolayca etkilenebilir. Patojenler toksinler veya kimyasal değişim katalizörleri ürettiğinden sağlık tehlikeleri mümkündür. Birçok patojenik organizma üremesi de işçiler tarafından bildirilmektedir. Yukarıdaki bulgulardan, mikrobiyal organizmalar tarafından kesme sıvılarının kontaminasyonunun, bazı tanımlanamayan iş gücünden kaynaklandığı görülmektedir. Septik enfeksiyonlar gibi sağlıkla ilgili ciddi sorunlardan bazılarına (Pseudomonas arigenosa, primer allerjiye bronkopulmoner ve deratomikoz nedeniyle Enterobacter sakazakii ve Citrobacter diversus) neden olmuştur. Kesme sıvılarının etkin seçimiyle, işçiler için daha sağlıklı ve daha güvenli bir ortamın yanı sıra uygun maliyetli bir şekilde iyi kalite ve performans elde edilebilir [29].

2.5.2 Çevreye Zararları

Çok sayıda kullanımdan sonra metal kesme sıvıların kalitesi düşer ve sonunda verimleri kaybolduğunda imha edilmeleri gerekir. Servis periyodundan sonra kontamine metal kesme sıvılarının atılmasının ciddiyeti, ilerideki tartışma ile daha iyi anlaşılabilir. Kullanılan metal kesme sıvısının metal artıkları ve iş parçası malzeme talaşları vb. içerdiği gözlemlenmiştir. 1990'larda Almanya'da yılda yaklaşık 130.000-250.000 ton kesme sıvısı kullanılmıştır. Bu, diğer tüm gelişmiş

ve gelişmekte olan ülkelerde benzer bir durumun mevcut örneklerinden biridir. Kesme sıvılarının ardışık kullanımından sonra, tutarlı bir üretim seviyesini korumak için tüm bu sıvı değiştirilmeli ve atılmalıdır. Çevre tehlikeleri büyük ölçüde demir alaşımları içeren yağlardan kaynaklanmaktadır. Patojenler ayrıca petrol bazlı sıvıların biyolojik olarak bozulmasından da kaynaklanır. Bu nedenle, bu büyük miktardaki kesme sıvısının en çevre dostu şekilde uygun şekilde atılmasına yol açan kontaminasyonların ayrılabilmesi için bu tür bir ayırma mekanizmasına ihtiyaç vardır [28].

2.6 Metal Kesme Sıvılarının Arıtım Yöntemleri

Metal kesme sıvıları uzun süre kullanıldıktan sonra özelliklerinde ve dolayısıyla performanslarında düşüklük meydana çıkar. Bu zaman MCF yenisiyle değiştirilir ve eskimiş MCF atılır. MCF içeriğinde genelde yüksek miktarda mineral yağlar ve önemli miktarlarda farklı katkı maddelerinden ortaya çıkan metaller ve organik maddeler vardır ve direk çevreye salınmadan önce arıtılması şarttır. Arıtım standartlarını karşılamak için MCF`ı arıtılması hakkında birçok çalışma yapılmıştır ve MCFW`ların tam arıtılması için farklı arıtım yöntemleri incelenmiştir.

2.6.1 Buharlaştırma

Metal işleme operasyonlarından kaynaklanan atık su hacmini azaltmak için uygun bir yöntem, buharlaştırmadır. Bu yöntemde termal enerji uygulanarak atıklar kaynatılır ve ayrılan buhar egzoz bacasıyla atmosfere salına bilir. Bu yöntemi vakumda gerçekleştirmek ve ardından ayrılan buharı yoğunlaştırmak prosesin verimliliğini arttıra bilir, ancak evaporatörler %100 verimle çalışmaz. Genel olarak doğal gaz tam yanmaya bilir ya da yanmadan ayrılan ısı tamamen atıksuya aktarılmaz ve sistem genelinde ısı kayıpları ortaya çıkar. Ayrıca, sıvı konsantrasyonu %1'den %50 yağa yükseldikçe, kaynama çözeltisine ısı transfer hızı önemli ölçüde azalır.

2.6.2 Buhar Sıkıştırmayla Damıtma

Bu yöntem, buharlaştırma ile arıtım yöntemine benzer, ama ondan farklı olarak buhar sıkıştırmasıyla damıtma (BSD) yönteminde önemli miktarda ısı geri kazanılıp proseste yeniden kullanılır. Bu yöntemle kaybedilen ısının %93`nü geri kazanmak mümkündür. BSD yöntemi buharlaştırma yöntemine kıyasla maliyet bakımından daha verimlidir. Bu yöntemde, atıksuyun buharlaşmasının gizil ısısını ve yoğunlaştırılmış buharın duyulur ısısını geri kazanmak için birkaç ısı eşanjörü ve mekanik bir üfleyici kullanır. Bu yöntemde birçok sistem kullanılarak arıtım yapılabilir. En yaygın olarak kullanılan sistemler zorunlu sirkülasyonlu buhar yoğunlaştırıcılar ve düşen film buharı yoğunlaştırıcılarıdır. Bu sistemler ikincil veya üçüncül arıtma yöntemi olarak kullanılabilir. İkincil bir yöntem olarak, hacimce %0,5'e ulaşan yağ, zorunlu sirkülasyon BSD yöntemi kullanılarak tek geçişte hacimce %60'a konsantre edilebilir. Üçüncül bir yöntem olarak ise buhar sıkıştırmasıyla damıtma, atıksularını çok yüksek bir seviyede arıtmak için kullanılabilir. İkincil veya üçüncül yöntem olarak kullanıldığında, yoğunlaştırılmış buhardaki metal içeriği tipik olarak metal başına 0,01 mg/L'den az olur.

2.6.3 Ultrafiltrasyon ve Mikrofiltrasyon

Küçük ultrafiltrasyon (UF) paket sistemleri, MCFW`larda bulunan emülsifiye edilmiş yağın ve diğer dağılmış bileşenlerin kesme, talaşlama ve çekme işlemlerinden çıkarılması için giderek daha popüler hale gelmektedir. Hafif modifikasyonlarla bu sistemler, alkali ve asitli kısımlardaki sıvıları yıkama veya temizleme banyolarından geri dönüşüm amaçlı arıtmak için de kullanılabilir. UF aşamasına bir biyolojik reaktörün bağlandığı ve hem ikincil hem de üçüncül MWF arıtımı sağlayan paket arıtma sistemleri de mevcuttur. Bunu akılda tutarak, UF çok yönlü bir süreç olarak kabul edilir [30]. UF, basınçla çalışan bir membran filtrasyon işlemidir. Emülsiyonları ve makromolekülleri iki faza ayırmak için tipik olarak 0,02 ila 0,07 mm aralığında moleküler boyutta açıklıklar veya "gözenekler" kullanır: temiz bir permeat fazı ve konsantre bir filtre edilmeyen faz. Mikrofiltrasyon (MF) ile arıtım yöntemi ultrafiltrasyonla benzer yöntemlerdir. Ultrafiltrasyon yönteminden farklı olarak mikrofiltrasyonda gözenek boyutlarının

tipik olarak 0,1 mm-dır. MF, sentetik kauçuk üretimi, ticari çamaşırhaneler, yapıştırıcılar ve dolgu macunları, metal işleme ve kereste ürünleri işleme operasyonları dahil olmak üzere birçok endüstride atıksularından yağ ayırmada uygulanmıştır.

2.6.4 Ters Ozmoz

Ters Ozmoz (RO) membranları, küçük moleküler ağırlığa sahip olan çözünmüş organik ve inorganik birleşiklere karşı bir bariyer sağlar. Bu nedenle suda çözünür organikler, katyonlar ve anyonlar (örneğin fosfatlar ve klorürler) gibi zararlı birleşikleri arıtmak için kullanılırlar.

RO, ultrafiltrasyondan çok daha küçük molekülleri uzaklaştırırken, çok daha yüksek basınçta çalışır ve daha yüksek başlangıç sermaye ve işletme maliyetine sahiptir. RO membranları kolayca kirlenir, bu nedenle beslemenin esasen yağ ve askıda katı maddeler içermediğinden emin olmak için ön işlem gereklidir. RO işlemine giren madde kalsiyum veya magnezyum içeriyorsa, kireç önleyicinin sürekli beslenmesi gerekir. Girişte demir varsa, o zaman kireç önleyici ve şelatlayıcılar muhtemelen kombinasyon halinde gerekli olacaktır. Membranlarda tıkanıklık olmasını önlemek ve sabit bir akış hızına sahip olmak için membranların sodyum hidroksit kullanılarak temizlenmesi gereklidir. RO arıtım yönteminde kullanılan membranlar ultrafiltre membranları kadar dayanıklı değildir. Bir RO membranının aşırı agresif temizliği, sadece birkaç saat içinde RO membran bütünlüğünün tamamen yok olmasına yol açabilir. Nanofiltrasyon (NF), NF için moleküler ağırlık azalmasının (MWCO) tipik olarak 250 ile 400 MWCO arasında ve RO için 150 MWCO'dan az olması dışında RO'ya benzer.

2.6.5 Biolojik Arıtım Yöntemleri

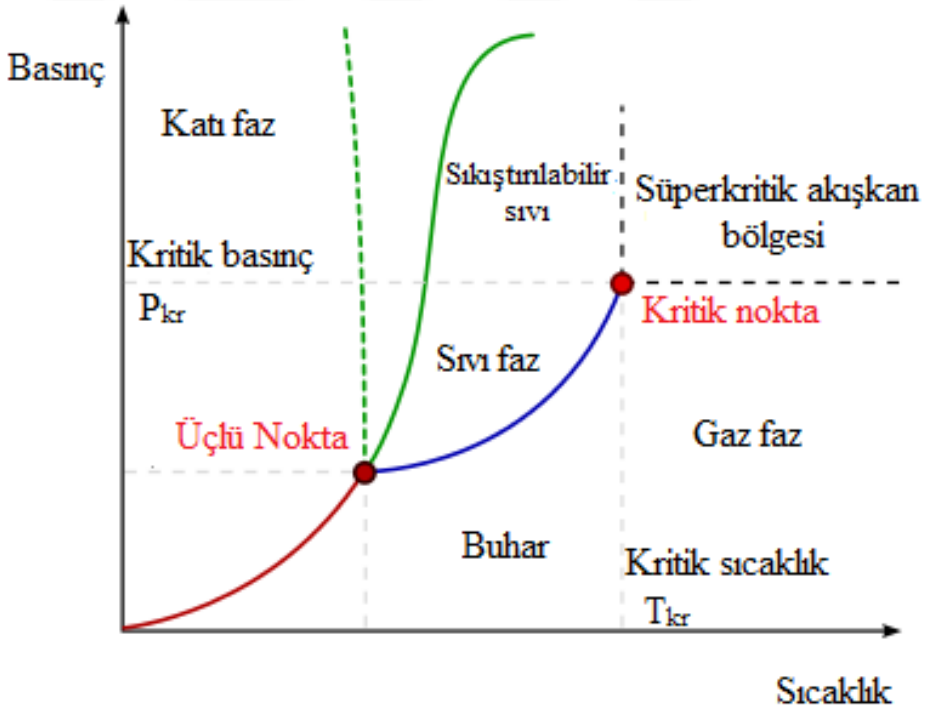
Biyolojik yöntemler, metal kesme sıvısı atık sularının arıtılmasında giderek daha popüler bir yöntem haline gelmiştir. Biyolojik arıtım, biyolojik olarak parçalanabilen organik bileşikler için uygun olan bir arıtma yöntemidir. Biyolojik arıtım yöntemlerinin birçok çeşidi vardır. Biyolojik arıtım yöntemleri, bakterilerin katı bir yüzeye tutunmuş (sapsız) olmasına veya serbest şekilde yüzer (plankton)

olmasına göre sınıflandırılır. Aktif biyokütlenin katı bir ortamda yüzeye tutunmuş halde olan reaktörlere sabit büyüme, serbest organizmalar veya mikrobiyal agregatlar olarak askıya alındığı reaktörlere ise “askıya alınmış büyüme” reaktörleri denir. İkincil arıtmanın ardından MCFW`nı arıtmak için hem askıya alınmış hem de sabit büyüme reaktörleri kullanılmıştır. Askıya alınmış büyüme tasarımları, değişen giriş yüklemelerini idare etme yeteneklerinin artması nedeniyle baskındır. Her biri, 5 günlük biyolojik oksijen ihtiyacını arıtmak ve ilişkili COD'nı azaltmak için tasarlanmıştır. Ayrıca aminler gibi azotlu bileşikleri uzaklaştırmak için nitrifikasyon ve denitrifikasyon için tasarlanabilirler. Son zamanlarda yapılan laboratuvar ve pilot çalışmalar da ayrıca bireysel MCWF bileşenlerinin biyolojik olarak bozunabilirliği hakkında büyük ölçüde bilgileri ortaya koymuştur.

3
SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

3.1 Süperkritik Akışkanlar

Maddelerin kritik noktası (CP) terimi ilk kez 1822 yılında Fransız mühendis ve fizikçi olan Baron Charles Cagniard tarafından bulunmuştur. O kapalı bir sistemde maddenin sıcaklığını arttırarak sıvı-gaz fazında olan maddenin tek faza geçiş yaptığını gözlemlemiş ve buna maddenin kritik noktası (CP) ismini vermiştir [31]. Bununla da tarihte süperkritik akışkan (SCF) terimi ilk kez ortaya çıkmıştır. Zamanla bu önemli keşif değer kazanmış, birçok temel bilimsel ve teknolojik gelişme için öncü olmuş ve son yüzyılda hem akademik hem de endüstriyel çalışmalara büyük ölçekte katkılar sağlamıştır.



Şekil 3.1 Saf bir maddenin üçlü faz diyagramı ve kritik akışkan bölgesi

Maddelerin katı, sıvı ve gaz diye üç fiziksel hali vardır ve üçlü noktasında (TP), her üç farklı faz ayırt edilebilir. Üçlü noktadan başlayarak sıvı-buhar denge eğrisi boyunca sıcaklık ve basıncı arttıkça her iki faz bir arada bulunur. Sıcaklık

artışından dolayı sıvı fazının yoğunluğu azalıyorken, basınç artışından dolayı gaz fazının yoğunluğu artar. Belirli bir noktadan sonra bu iki faz arasında fark ayırt edilemez ve maddenin tek bir fazı oluşur. Sıvı ve gaz fazının ayırt edilemediği bu noktaya maddenin kritik noktası (CP) denir, oluşan yeni faz ise süperkritik akışkan (SCF) fazı olarak isimlendirilir. Kritik noktada sıcaklık kritik sıcaklık, basınç ise kritik basınç olarak adlandırılır ve sırasıyla T_{kr} ve P_{kr} diye işaret edilir (Şekil 3.1). Kritik basınç ve kritik sıcaklık terimleri her bir madde için ayırt edici özelliklerdir ve her madde için farklı değerlere sahiptir. Kritik sıcaklık ve kritik basıncın üzerinde olan koşullar ise süperkritik koşullar olarak adlandırılır [32].



Şekil 3.2 Saf bir maddenin sıvı-gaz fazı karışımından süperkritik faza geçişi

Şekil 3.2`de bir saf maddenin sıvı ve gaz karışımından süperkritik faza geçerken değişimi gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ilk önce sıvı ve gaz fazları ayrı-ayrılıkta gözle görülebiliyor, zamanla sıcaklık ve basınç kritik noktaya ulaştığında ortada gösterilen geçit fazı oluşuyor. Sıcaklık ve basınç kritik noktanın üzerine çıktıktaysa sağ taraftaki gibi tek bir fazdan oluşan süperkritik faz gözlemleniyor.

3.2 Süperkritik Akışkanların Özellikleri

Süperkritik akışkanlar (SCF) hem gazlar hem de sıvılar gibi özellikler gösterirler. Yüksek difüziviteye sahip oldukları için gazlar gibi gözenekli ortamlara kolayca nüfuz edebilirler. Aynı zamanda sıvılar gibi iyi çözücü olma özelliğine sahiptirler. Bundan başka, SCF`ın yoğunluğu gaz ve sıvı fazlarının yoğunlukları arasında değerler aldığı için sıcaklık ve basınca bağlı olarak çok geniş bir aralıkta ayarlanabilir. Tablo 3.1`de gaz, sıvı, süperkritik fazda maddelerin genel fiziksel

özellikleri verilmiştir. Kritik noktada termal iletkenlik sonsuza doğru ilerlerken, süperkritik akışkanların termal iletkenlikleri çok yüksektir. Süperkritik fazda maddelerin yüzey gerilimi yoktur. Genel olarak maddenin süperkritik fazdaki fiziksel özellikleri maddeyi ısı ve kütle transferi için mükemmel bir araç yapar [33], [34].

Tablo 3.1 Sıvı, süperkritik ve gaz fazında maddelerin fiziksel özellikleri

Fiziksel özellik	**Sıvı fazı** $P = 1\ atm$ $T = 25\ °C$	**Süperkritik faz** $P = P_{kr}$ $T = T_{kr}$	**Gaz fazı** $P = 1\ atm$ $T = 25\ °C$
Yoğunluk ρ (kg/m^3)	*600-1600*	*200-500*	*0.6-2*
Diffüzivite $D \times 10^6$ (m^2/s)	*0.0002-0.002*	*0.7*	*10–40*
Viskozite μ (mPa.s)	*0.2–3*	*0.01–0.03*	*0.01–0.3*
Termal iletkenlik λ (W/m.K)	*0.01–0.025*	*maksimum*	*0.1–0.2*
Yüzey gerilimi δ (dyn/sm)	*20-40*	*yok*	*yok*

3.2.1 Polarite Özelliği

Çözücüler polar ve apolar olan maddeleri çözme yeteneklerine bağlı olarak, polar ve apolar çözücüler olarak ikiye ayrılırlar. Su iyonlaşabilen veya şekerler, proteinler, aminoasitler gibi içerisinde hidrofilik grup içeren bütün maddeleri çözebilen çok güçlü bir polar çözücüdür. Bunun aksine hekzan, heptan gibi hafif alkanlar veya klorlu hidrokarbonlar gibi organik çözücüler bu maddeleri çözemezler, ama suda çözünmeyen yağlar, ağır hidrokarbonlar ve benzeri

hidrofobik maddeleri çok iyi çözerler. Bu çözücülere apolar çözücüler denir. Alkoller, ketonlar ve aminler gibi hem polar hem de apolar kısımlar içeren çözücüler ise ortada bir davranış sergilerler. Süperkritik akışkanların çoğu apolar bir çözücü olarak davranır ve lipidler ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri çok iyi çözdüğü halde, oksijenli ve hidroksitlenmiş maddeleri çözemez. Süperkritik akışkanların polaritesi metanol, etanol, hafif alkollar, esterler ve ketonlar gibi polar çözücüler ekleyerek ayarlanabilir [34].

3.2.2 Çözücü Gücü

Çözücü ve çözünen maddelerin molekülleri arasında oluşan etkileşime çözme gücü denir ve bir çözünen maddenin çözücüde çözünebilen maksimum miktarına maddenin çözünürlüğü denir [35]. SCF büyük çözme gücüne sahip oldukları için oldukça kullanışlıdır. Ancak bu güç SCF'ın sıcaklığına ve basıncına bağlı olarak değişebilmektedir. SCF kullanılan süreçler tasarlanırken mevcut bileşiklerin çözünürlüğü dikkate alınır. Basit birleşikler için çözünürlüğü hesaplamak kolaydır, ama pratikte SCF farklı birleşiklerin karışımı şeklinde kullanılır. Bileşiğin uçuculuğu ve SCF`ın çözme gücü bir bileşiğin süperkritik akışkanlarda çözünürlüğünü belirleyen ana faktörlerdir. SCF`ın çözücü gücü genel olarak yoğunluğun bir fonksiyonudur ve yüksek yoğunluklarda çözme gücü de yüksektir. Yüksek yoğunlukları elde etmek için genellikle SCF`ın basıncı arttırılır, sıcaklık ise değiştirilmez. Çünkü sıcaklık aynı zamanda çözünen maddenin uçuculuğunu da etkiler ve dolayısıyla uçuculuğun artmasıyla çözme gücü azalır.

3.2.3 Taşınım Özelliği

SCF'ın sıvılar kadar yoğundurlar, ancak aynı zamanda düşük viskozite ve orta derecede diffüziviteye sahiptirler. Bu nedenle, sıvılara kıyasla SCF'da kütle transferi ve benzer şekilde ısı transferi sıvılara kıyasla hızlıdır ve gazlar gibi yüksek taşınabilir özelliklere sahiptirler. Ayrıca, SCF gözenekli ortamlarda hızla yayılır, katı malzemelerden ekstraksiyonu ve çözünen maddelerin gözenekli ortama emdirilmesini kolaylaştırır [32].

3.3 Süperkritik Akışkanların Kullanım Alanları

Süperkritik akışkanların uygulama alanları, bu akışkanlar hakkında oluşan merak ve artan endüstriyel deneyimin bir sonucu olarak son on yılda büyümektedir. Süperkritik karbon dioksit hala en sık kullanılan süperkritik akışkan olurken, süperkritik su, benzersiz özelliklerinden dolayı, örneğin reaksiyonlar ve partikül oluşumu için isteğe bağlı ortam olarak kabul edilir. Bu nedenle süperkritik su giderek daha fazla ilgi ve önem kazanmaktadır. Süperkritik akışkanların ilk endüstriyel uygulamalarında yağlama yağlarının rafine edilmesi için 1936'da tanıtılan bir işlemde, propan süperkritik akışkan olarak kullanılmıştır. Bu işlem, propanın kritik noktasının yakınında, ancak yine de kritik altı olarak gerçekleştirilmiştir [36]. Süperkritik CO_2'nin ilk büyük endüstriyel uygulaması, son 1970'lerde/1980'lerin başlarında kahve çekirdeklerinden kafeinin uzaklaştırılmasıydı. Daha sonra, örneğin etanol, kokular ve yağlar gibi organik bileşiklerin uzaklaştırılması için çok sayıda karşılaştırılabilir ekstraksiyon ve ayırma işlemleri geliştirildi. Bunların yanında süperkritik karbondioksitte partikül oluşumu da büyük ilgi görmüştür. Bu yöntem, mikro ölçekte ve hatta nano ölçekte tanımlanmış bir boyut ve boyut dağılımına sahip partiküller üretme seçeneği sunar [37]. Ayrıca polimerizasyonlar ve hidrojenasyon, hidroformilasyon ve alkilasyon gibi reaksiyonlar için bir reaksiyon ortamı olarak kullanılır. Diğer uygulamalar tekstillerin boyanmasından aerojellerin, mikro elektroniklerin ve diğer hassas cihazların kurutulmasından kromatografi gibi analitik yöntemlere kadar uzanır. Süperkritik suyun uygulamaları genel olarak süperkritik su oksidasyonu yöntemidir. SCWO, organik bileşikleri parçalamak ve yok etmek için oksijen veya diğer oksidanlar ve organik bileşikler için süperkritik suyun artan çözünürlüğünden yararlanır. Arıtılmış organik atıkların uygulama alanları atık çamuru, hastane ve eczane atıksuları ve endüstriyel atık sularını içerir. SCWO'daki endüstriyel uygulamalar, korozyon ve kireçlenme gibi operasyonel sorunlar nedeniyle şimdiye kadar pilot tesisten öte gidememiştir. Süperkritik karbondioksite benzer şekilde, süperkritik su da partikül oluşumu için ortam olarak kabul edilir [38].

3.4 Yaygın Olarak Kullanılan Süperkritik Akışkanlar

Bütün saf maddeler için sıvı ve gaz ayrımının görülmediği kritik noktası vardır ve bu noktada sıcaklık veya basıncı arttırıldığında madde süperkritik faza geçiş yapar. Bundan dolayı bütün maddeler süperkritik akışkan (SCF) olarak sınıflandırılabilir, ama bazı maddelerin kritik noktaları çok yüksek olduğu için ve bu yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde çalışmak hem tehlikeli hem de ekonomik açıdan pahalı olduğu için süperkritik akışkanların uygulama alanlarında kullanılmazlar. Tablo 3.3`te yaygın olarak kullanılan bazı süperkritik akışkanlar gösterilmiştir.

Tablo 3.2 Bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri

Süperkritik Akışkan	T_{kr} (K)	P_{kr} (MPa)	ρ_{kr} (g/sm^3)
Su	*647.3*	*22.1*	*0.322*
Karbondioksit	*304.2*	*7.38*	*0.468*
Amonyak	*405.6*	*11.3*	*0.235*
Metanol	*512.6*	*8.09*	*0.272*
Etanol	*516.2*	*6.38*	*0.276*
Benzin	*288.5*	*47.7*	*0.304*
Toluen	*591.7*	*4.11*	*0.292*
n-Hekzan	*507.4*	*3.03*	*0.233*
p-Ksilen	*616.2*	*3.52*	*0.280*
Etan	*305.4*	*4.87*	*0.207*
Etilen	*369.9*	*4.25*	*0.220*

Bu maddeler arasında en yaygın olarak kullanılan karbondioksitdir. CO_2`nin yaygın olarak tercih edilmesinin sebebi hem ucuz hem de bol miktarda bulunmasıdır. $CO_2$`nin kritik sıcaklığı 30,97 °C ve kritik basıncı ise 7.37 MPa`dır. Bu koşullar normal ortam koşullarına yakın olduğu için CO_2 ile çalışmak kolaydır. Bundan başka, süperkritik CO_2 polar bir çözücüdür ve aynı zamanda toksik değildir ve bunun için de çevreye zarar vermez. Diğer yandan süperkritik CO_2 karbohidratlar ve proteinler gibi hidrofilik bileşikleri, tuzları ve metalleri çözemezler. Ancak bu sorun yardımcı bir çözücü kullanılarak kolayca giderilebilir. Ucuz maliyetinden dolayı genellikle yardımcı çözücü olarak etanol kullanılır [39].

İkinci olarak en yaygın kullanılan süperkritik akışkan sudur. Suyun kritik basıncı ve sıcaklığı sırasıyla 22.1 MPa ve 373.94 °C-dir ve bu 5.0-6.0 MPa kritik basıncı olan bir çok maddeye kıyasla çok yüksekdir. Ancak suyun çözücü gücü çok iyidir ve süperkritik fazda hatta gazları bile çözme yeteneğine sahiptir [40].

3.5 Süperkritik Su (SCW)

Su yeryüzünde en yaygın bulunan birleşiktir ve çevre dostu bir maddedir. Su kimyasal reaksiyonlarda kullanılan çözücülerinin bazılarının yerine kullanılabilir ve böylece atıkların azaltılmasına katkıda bulunur. Su molekülü doğrusal olmadığı ve oksijen atomu hidrojen atomuna göre daha elektronegatif olduğu için suyun dipol momenti vardır. Bu da suyun polar bir molekül olduğunu gösterir. Aynı zamanda su diğer su molekülleri ve suda çözünen diğer moleküller arasında hidrojen bağı oluşturur ve kendine has özellikler ve davranışlar sergiler. Suyun kaynama ve erime noktası sırasıyla 0 °C ve 100 °C`dir ve yüksek ısı kapasitesi (4,21 kJ/kg.K) ve buharlaşma ısısına (40.65 kJ/mol) sahiptir. Aynı zamanda su çok sayıda kimyasal bileşikle normal koşullarda çok iyi karışabilir ve güçlü çözme yeteneğine sahiptir. Katı, sıvı ve buhar fazlarında suyun özellikleri ve davranışları mükemmel olduğu gibi su süperkritik koşullarda da (T_{kr} = 647 K; P_{kr} = 22,1 MPa) ilginç ve şaşırtıcı davranışlar gösterir. Kritik sıcaklık ve basıncın üzerinde suyun özellikleri atmosferik basınçtaki normal sıvı veya buhardan oldukça farklıdır. Süperkritik su (SCW), kimyasal reaksiyonların gerçekleştirildiği harika bir ortam olarak kabul edilir. Eşsiz termo-fiziko-kimyasal özellikleri nedeniyle süperkritik su

organik bileşikler için çözücü rolü oynayabilir ve/veya onlarla reaksiyona girebilir. Bu spesifik özellikler 1990'lardan bu yana çevre ve enerjiyle ilgili yeni teknolojileri geliştirmek için kullanılmaktadır. Bu çalışmada da süperkritik suyun özelliklerinden faydalanılarak metal kesme sıvısı atıklarının katalitik arıtımı gerçekleştirilmiştir.

3.6 Süperkritik Suyun Özellikleri

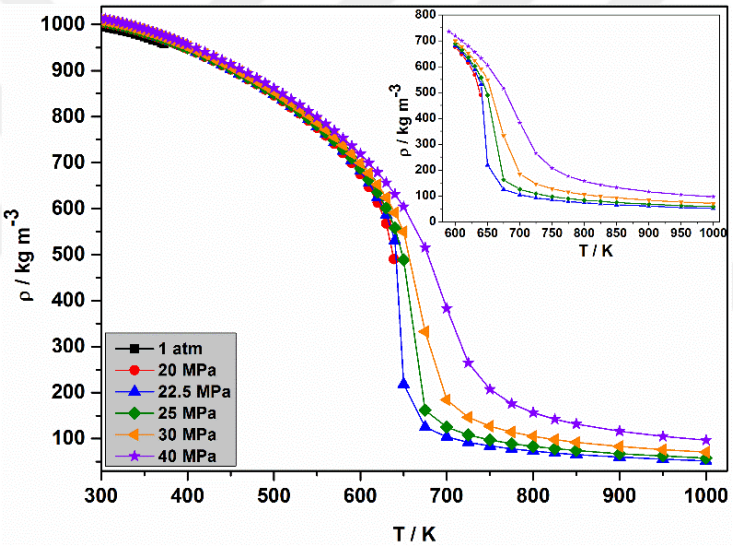
Suyun süperkritik koşullardaki özellikleri, normal koşullarındaki özelliklerinden tamamen farklıdır. SCW özellikleri, sıvı ve gaz fazlarının özellikleri arasında yer almaktadır. Bu nedenle SCW, yüksek yoğunluklu bir gaz olarak kabul edilebilir. Gaz benzeri ve sıvı benzeri özelliklerinin olmasıyla birlikte bu özelliklerin kolay ayarlanabilir olması süperkritik suyu kimyasal reaksiyonlar için çok iyi bir çözücü ve reaksiyon ortamı haline getirir. Tablo 3.4`te süperkritik suyun ve normal suyun bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Süperkritik suyun yoğunluğu sıvı gibi yüksek, viskozite ve dielektrik sabiti ise gazlar gibi düşüktür [41], [42].

Tablo 3.3 Normal su ve süperkritik suyun fiziksel özellikleri

Fiziksel özellik	Normal su	Süperkritik su
Yoğunluk ρ (g/sm^3)	*0.998*	*0.128*
Diffüzivite $D \times 10^6$ (sm^2/s)	*7.74*	*767*
Viskozite μ (mPa.s)	*0.890*	*0.0298*
Dielektril sabiti	*78*	*1.8*
İnorganik çözücülüğü	*Tam çözünür*	∽0
Organik çözücülüğü	*Çok düşük*	*Tam çözünür*
O_2 çözünürlüğü	*Çok düşük*	*Çok yüksek*

3.6.1 Yoğunluk

Suyun yoğunluğu sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişir. Şekil 3.3`te suyun yoğunluğunun sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişimi verilmiştir. Sıcaklık arttıkça, termal genleşme nedeniyle suyun yoğunluğu yavaş-yavaş azalır. Basıncın yoğunluk üzerinde etkisi ise tam tersinedir. Basınç arttıkça suyun yoğunluğu da artar. Kritik noktada (T_{kr} = 647 K; P_{kr} = 22,1 MPa) suyun yoğunluğu 322 kg/m^3`dir. Kritik sıcaklık eşiğinde yoğunluk düşüşü sıcaklıktaki küçük değişikliklerle nispeten çok hızlı değişir. SCW'un çözünürlük özelliği öncelikle kritik bölgedeki sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olan yoğunluğuna bağlıdır. Bu nedenle, SCW`un çözünürlüğü sıcaklık ve basınç ayarlanarak düzenlenebilir ve buda süperkritik suyu bir çok alanlarda kullanılabilir yapıyor [43].

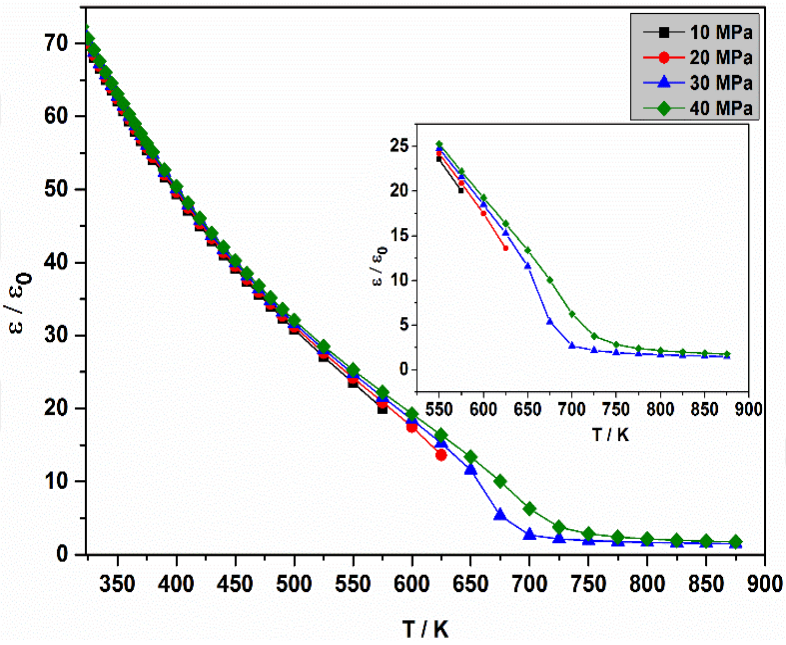


Şekil 3.3 Suyun yoğunluğunu sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişimi

3.6.2 Dielektrik sabiti

Bir maddenin dielektrik sabiti, o maddenin bir elektrik yalıtkanı olarak etkinliğinin bir ölçüsüdür. Dielektrik sabiti bir akışkanın molekülleri arasındaki etkileşim düzeyi, dipol momenti ve polar yönelim ile bağlıdır. Dielektrik sabiti, Şekil 3.4'te gösterildiği gibi süperkritik bölgede sıcaklıktaki artış ve basınçtaki azalma ile güçlü bir şekilde azalır.

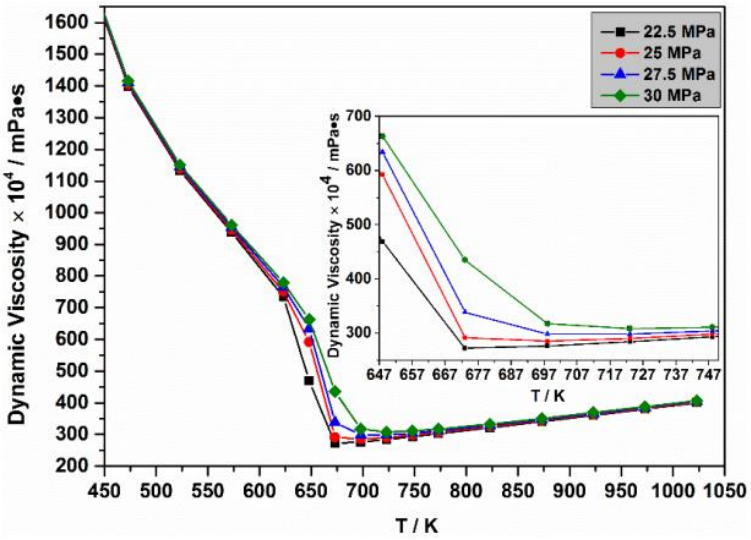
Oda koşullarında, sıvı su, yalnızca tek-tek moleküllerin dipollerinden değil, aynı zamanda hidrojen bağından kaynaklanan moleküllerin birleşmesinden dolayı 78'lik yüksek bir dielektrik sabitine sahiptir. Süperkritik koşullarda, sıcaklık arttığı için su yapısını değiştirir ve moleküller arası bağların çoğu kırılır, bu da dielektrik sabitinin azalmasına ve kutup etkileşimlerinin dipol- dipol etkileşimlerine dönüşmesine neden olur. Suyun sıcaklık ve basıncı kritik noktaya geldiğinde dielektrik sabiti 2`ye kadar düşer. Dielektrik sabiti ayrıca çözücünün polaritesi ile de ilgilidir. Su sıvı fazdan süperkritik faza geçerken suyun polaritesi yüksek polariteden apolar hale doğru değişmektedir [44].



Şekil 3.4 Suyun dielektrik sabitinin sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişimi

3.6.3 Viskozite

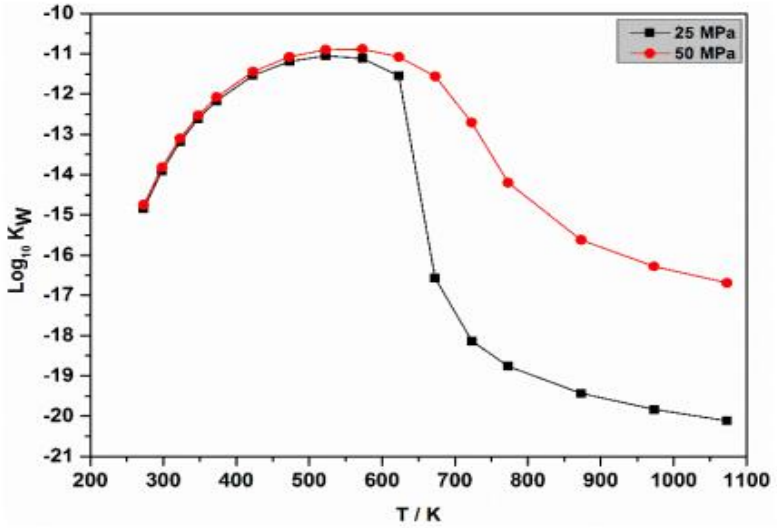
Süperkritik suyun viskozitesi gazların viskozitesi gibi düşüktür. Şekil 3.5'te gösterildiği gibi, sıcaklık arttıkça H_2O'nun viskozitesi önemli ölçüde düşer ve süper kritik noktanın yakınında en düşük seviyeye ulaşır. Süperkritik suyun gaz benzeri viskozitesi, düşük viskozitenin yanı sıra yüksek yayılımın hızlı bir reaksiyon hızı için avantajlı olması nedeniyle iyi bir reaksiyon ortamı olarak hareket etmesini sağlar [45].



Şekil 3.5 Suyun viskozitesinin sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişimi

3.6.4 Suyun İyon Çarpımı

Kritik altı aralıkta, suyun iyon çarpımı sıcaklıkla artar ve yaklaşık 500 – 600 K'de zirve yapar (Şekil 3.6). Bununla birlikte, su süper kritik duruma geçtiğinde iyon çarpımı azalır. Bunun nedeni, düşük yoğunluğun ve düşük dielektrik sabitinin, suyun iyonlara ayrışması ve stabilizasyon gücünü azaltmasıdır. Bununla birlikte, suyun kendi kendine iyonlaşması, asit veya baz katalizörler olarak hareket edebilen H_3O^+ ve OH^- iyonları sağlar [46].



Şekil 3.6 Suyun iyon çarpımının sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişimi

3.7 Süperkritik Su Oksidasyonu

Atık su ve çamur arıtmanın geleneksel yaklaşımları, karmaşık ekonomik ve sosyal gereksinimlerin ve giderek katılaşan emisyon standartlarının zorluklarıyla karşı karşıyadır. Süperkritik su oksidasyonu, atık su ve çamurun güvenli, hızlı ve verimli şekilde arıtılmasını sağlar. Çok çeşitli kirleticiler (örneğin, poliklorlu bifeniller (PCB'ler), pestisitler, siyanür, vb.) SCWO ile arıtılabilir ve tam bozunma sağlanabilir. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, su kritik noktaya ulaştığında süperkritik duruma girer. Kritik nokta civarında, küçük bir basınç değişikliği suyun özelliğinde büyük bir değişikliğe yol açabilir. Süperkritik durumda, suyun yoğunluğu sıvı suyunkine, kütle transfer özelliği ise su buharınınkine yakındır. Bu nedenle SCWO, sıvı benzeri çözücü özelliği ve gaz benzeri kütle transfer özelliği nedeniyle atık arıtımında birçok avantaj sunar. Gaz fazına benzeyen düşük viskozite, kütle transferini arttırır. Sıvı fazın yoğunluğuna benzeyen yoğunluk, çözünmeyi arttırır. Yüksek süperkritik sıcaklık, reaksiyon hızını arttırır ve düşük dielektrik sabiti, polar olmayan organik malzemelerin çözünmesini artırır. Bu özellikler, polar olmayan organik malzemelerin oksijenle karıştığı, çözündüğü ve hızla reaksiyona girdiği oksidasyon reaksiyonu için bir ortam sağlar. Süperkritik su oksidasyonu parçalayan bir prosestir ve organik bileşikler uzaklaştırılmak yerine parçalanır. SCWO ortamında organik birleşikte bulunan karbon, hidrojen, nitojen ve diğer elementler sırasıyla CO_2, H_2O, N_2 ve oksiasitlere dönüşürler. Aynı zamanda SCWO yönteminde yüksek verim elde etmek için çok düşük reaksiyon süreleri yeterlidir. Birkaç saniye ile bir dakika arasında değişen reaktörde kalma süreleri, çoğu inorganik ve organik malzemenin %99,99'undan fazlasını yeterince yok edebilir. Ayrıca, daha az zararlı ve düşük molekül ağırlıklı bileşikler, orijinal atığa göre daha az toksik ürünler olarak üretilmektedir. Çalışma sıcaklığı, kısmi oksidasyon ürünleri üremesini engellemektedir. Bu nedenle NO_x, dioksinler veya CO gibi kısmi oksidasyon ürünleri tespit edilmemiştir. Son zamanlarda, reaktanları ön ısıtmak ve reaktör koşullarını korumak için oksidasyon prosesinden çıkan akışkanın enerjisini geri kazanmak için bir eğilim olmuştur [47]. Bu, proseste enerji verimliliğinin arttırmasına ve daha ekonomik uygulanabilir bir yöntem ortaya koymuştur.

Öte yandan, bir reaksiyon ortamı olarak SCW'un benzersiz özellikleri, muamele edilen sulu beslemeler heteroatomlar (C, H yerine atomlar) içeriyorsa, işlem üzerinde sorunlu bir etkiye sahiptir. Halojenler, kükürt ve fosfor genellikle SCWO işlemi sırasında karşılık gelen inorganik asitlere (HCl, HBr, H_2SO_4, H_3PO_4) dönüştürülür ve potansiyel olarak ciddi korozyon sorunlarına neden olur [48]. Bu sorun genellikle koşulların kritik altı seviyelerde olduğu ısıtma ve soğutma bölümlerinde büyük ölçüde görülmektedir. SCWO işlemi sırasında korozyon oluşumunu önlemek için reaktör ve diğer ekipmanlar paslanmaz çelikten yapılmalı ve reaksiyon koşulları kritik noktanın üzerinde tutulmalıdır. Diğer bir zorluk, sulu beslemede bulunan veya SCWO prosesinde asit nötralizasyon aşaması sırasında oluşan iyonik tuzlardan kaynaklanmaktadır. Bu tuzlar SCW'da çözünmezler ve reaktör yüzeylerinde tıkanmaya neden olan çökme eğilimi gösterirler. Bu olaya tuz birikimi denir. Tuz birikimini önlemek için besleme su çözeltisi kullanılmadan önce tuzlar çözeltiden ayrılmalıdır, ya da tuzların çözücülüğünü arttıracak ortak iyonlar eklenmelidir. Aynı zamanda basıncı arttırmakta çözünürlüğü arttıracağı için yüksek basınçta çalışmalar yapılabilir.

Geleneksel SCWO, organik bileşikleri %99,99'luk bir dönüşüm oranıyla hızla ürünlere dönüştürebilse de, atık bazen, kısmen oksitlenmiş veya amonyak ve asetik asit gibi bazı özellikle inatçı bileşiklerin oluşumuna yol açan çok kararlı organik bileşikleri içerir. Bu ara ürünlerin tamamen oksitlenmesi için yüksek sıcaklıklara ve daha uzun kalma süresine ihtiyacı vardır. Ek olarak, katalitik olmayan SCWO'daki serbest radikal reaksiyonlar bazen istenmeyen yan ürünler oluşturabilir. Buna göre, süperkritik sudaki katalitik oksidasyon, akademik araştırmalarda büyük ilgi görmüştür. SCWO işlemine katalizör uygulamak, oksidasyon oranını daha düşük işlem sıcaklığında hızlandırmayı ve oksidasyon ürünlerini (yani, CO_2 ve H_2O) tamamlamak için seçiciliği artırmayı amaçlar. Bu nedenle, reaktör hacmini azaltarak ve enerji gereksinimini azaltarak proses ekonomisi geliştirilebilir. SCWO işleminde bir katalizör kullanmanın ek avantajı, yüksek korozyon hızı, düşük yoğunluklar, düşük reaktan konsantrasyonları ve tuz birikimleri gibi zorlu çalışma koşullarıyla ilişkili sorunlardan kaçınmaktır. Katalizörlerin SCWO'ya homojen veya heterojen olarak uygulanması yeni değildir

ve birçok çalışmada ana araştırma konusu olmuştur. Katalizör seçimi, katalitik aktivite ile fizikokimyasal özellikler arasındaki ilişkiye bağlıdır. Katalizör reaksiyon için aktif olabilir ancak seçici olmayabilir ve daha kötü durumda, kısa bir çalışma süresi içinde etkinliğini kaybedebilir [42]. Bu nedenle, uygun bir katalizörün seçimi, aktivite, seçicilik ve stabilite olmak üzere üç önemli hususa dayanır. Sonuncusu, oksitleyici bir atmosferin, yüksek basınç ve sıcaklıkta mineral asitlerin varlığının her zaman mevcut olduğu prosesin çalışma koşullarında elde edilmesi en zor olanıdır.

SCWO'nun potansiyeli ilk kez 1980'lerde fark edildiğinde, bu süreci ticarileştirmek için bir dizi şirketler kuruldu. Bununla birlikte, teknoloji henüz beklenen ticari gelişme düzeyine ulaşmamıştır. Bazı SCWO endüstriyel tesisleri, ekipmanın içindeki aşırı çalışma koşullarıyla ilgili teknik zorluklar nedeniyle birkaç ay çalıştıktan sonra kapatılmıştır. Ancak, 2012'nin başlarından itibaren, dünya çapında halen SCWO yönteminin ticarileştirilmesinde yer alan altı şirket bulunmaktadır. Her aktif şirketin, işletmede, inşaatta veya tasarım aşamasında en az bir tam ölçekli tesisi vardır. Bu altı tanesi: SuperCritical Fluids International (SCFI), Super Water Solutions, SRI International, General Atomics, Innoveox ve Hanwha Chemical. Bunların arasında, şu anda faaliyette olan üç tam ölçekli SCWO tesisi bulunmaktadır [49]. Halen faaliyette olan tam ölçekli ticari SCWO tesislerinin sayısı geçmişte olduğundan daha azdır. Ancak, şu anda faaliyet gösteren şirketlerin dokuz adede kadar fabrika daha kurma planları var. Her SCWO şirketinin, korozyon ve tuz birikimini idare etmek ve/veya çalışmayı aşındırıcı olmayan beslemelerle sınırlamak için en az bir benzersiz mekanizması vardır. SCWO teknolojisinin ticarileştirilmesi, zorlukları olmadan olmasa da, büyük bir ilgi ve faaliyet alanı olmaya devam etmektedir.

4
MATERYAL VE METOTLAR

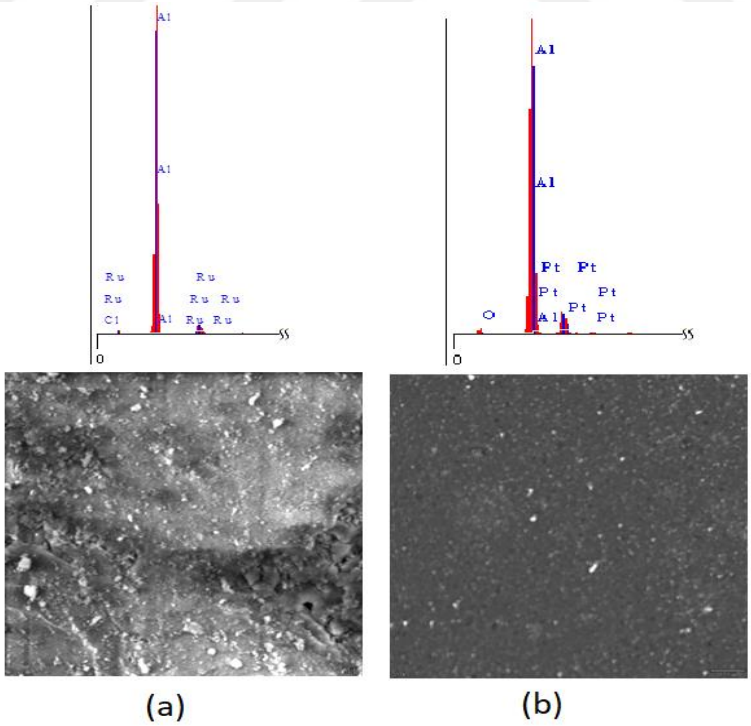
4.1 Materyaller

Deneylerde boru reaktörün içerisine yerleştirilen Ru/Al_2O_3 ve Pt/Al_2O_3 katalizörleri, oksidan olarak hidrojen peroksit çözeltisi ve metal kesme sıvısı kullanılmıştır.

4.1.1 Katalizörler

Ticari olarak Alfa Aesar'dan temin edilen Ru/Al_2O_3 ve Pt/Al_2O_3 katalizörleri deneyde ilave işlem yapılmadan kullanılmıştır.

Şekil 4.1`de her iki katalizör için SEM görüntüleri ve XRF spektrumları gösterilmiştir. $Ru/Al_2O_3$ katalizörü silindirik, $Pt/Al_2O_3$ katalizörü ise küresel bir yapıya sahiptir. Katalizörlerin yatak yoğunlukları $Ru/Al_2O_3$ ve $Pt/Al_2O_3$ sırasıyla 1.82 $g/sm^3$ ve 1.96 $g/sm^3$ `dür.



Şekil 4.1 SEM görüntüleri ve XRF spektrumları a) Ru/Al_2O_3 b) Pt/Al_2O_3 katalizörleri

4.1.2 Hidrojen Peroksit

Oksidan kullanılarak yapılan deneylerde oksijen kaynağı olarak TEKKİM marka %50 peroksit çözeltisi kullanılmıştır. Oksidanın metal kesme sıvısı atık suyuna (MCFW`na) istenen molar oranını elde etmek için gerekli miktarda oksidan hesaplanarak doğrudan MCFW'na ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Kullanılan peroksidin yoğunluğu 1.20 g/sm$^3$ ve aktif oksijen miktarı ise %24`tür. Peroksit aynı zamanda %5`e seyreltilerek deney sonrasında düzeneği ve katalizörleri temizlemek için de kullanılmıştır.

4.1.3 Metal Kesme Sıvısı

Deney için kullanılan metal kesme sıvısı (MCF), Hangsterfer'in S-388 Su Emülsiyon Madeni Yağ-Mineral Bazlı Soğutma Sıvısı olup Atlas Import-Export and Trade Ltd. şirketinden satın alınmıştır. Orijinal MCF'nın fiziksel özellikleri Ek Bölüm A`da Tablo A.1`de verilmiştir. Orijinal metal kesme sıvısı 5/95 oranında su ile (Şekil 4.2) karıştırılmıştır. Daha sonra metal parçası ve kullanılan aletler üzerinde köpük oluşumunu, korozyonu ve mikroorganizmaların büyümesini önlemek maksadıyla MCF'na esas olarak bakteri ve mantar oluşumunu önleyen biyositler, silikon bazlı köpük önleyiciler ve yağ asitleri gibi bazı sıvı kimyasal katkı maddeleri eklenmiştir. Metal kesme sıvısı CNC makinelerinde yağlama, soğutma, talaşlama ve kıvılcım önleme amacıyla kullanılmıştır. Kullanılan MCFW, deney başlamadan önce deiyonize suyla istenen besleme TOC konsantrasyonlarına seyreltilmiştir. Deneylerde kullanılan seyreltilmiş metal kesme sıvısı atık suyunun özellikleri Tablo 4.1`de yer almaktadır.



Şekil 4.2 Orjinal MCF (sol), seyreltilmiş MCF (sağ)

Tablo 4.1 Kullanılan MCFW`nun özellikleri

Özellikler	Değerler
pH	7.65
İletkenlik	2685 μs/sm
Renk	>1000 Pt-Co
Bulanıklık	>1000 NTU
COD	24500 mg/L
TOC	8500 mg/L
Yoğunluk	0.993 g/sm^3

4.2 Deney Düzeneği ve Prosedürler

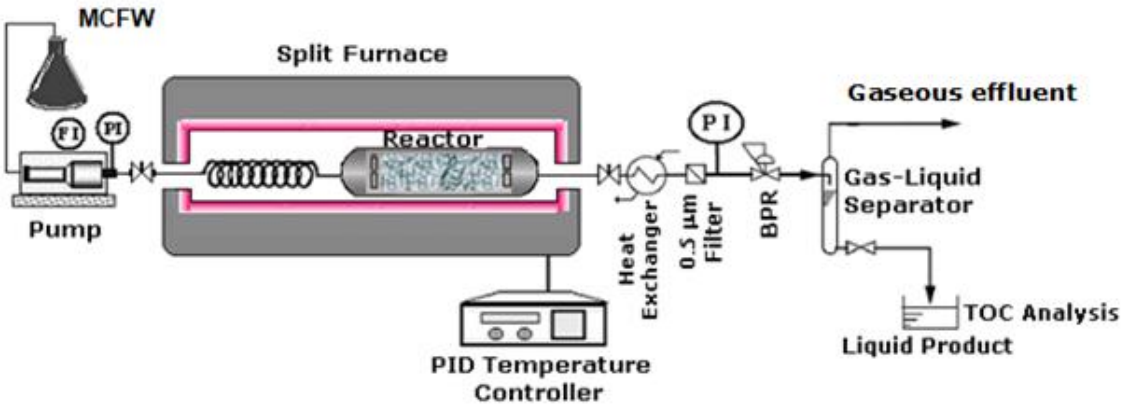
Metal kesme sıvısı atık sularının (MCFW`nın) süperkritik koşullarda katalitik arıtımı için boru tipli yataklı reaktör sistemi kullanılmıştır.

4.2.1 Deney Düzeneği

Deney düzeneği yüksek basınçlı bir MCFW besleme pompası (Autoclave Engineers), bir ısı eşanjörü ve soğutma suyu pompası, bir gaz-sıvı seperatörü, bir geri basınç regülatörü (GO Regulator Inc.), 0,5 μm filtre ve fırından (Protherm) oluşmaktadır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Deney ekipmanları (soldan sağa sırasıyla): pompa ve basınç göstergesi, fırın, ısı eşanjörü, soğutma suyu pompası ve regülator vana



Şekil 4.4 Deney düzeneğinin şematiği

PID kontrollü fırının içinde bir ön ısıtma hattı (50 sm uzunluk x 4,35 mm iç çapı) ve boru tipli yataklı bir reaktör (10 sm uzunluk x 2 sm iç çapı) vardır. Reaktör içerisine sırasıyla 20,84 g Ru/Al_2O_3 ve 31,38 g Pt/Al_2O_3 katalizörü doldurulmuştur. Besleme pompasından gaz-sıvı separatörüne kadar sistemdeki bütün hortum ve borular 316 paslanmaz çelikten yapılmıştır. Şekil 4.4`te deney düzeneğinin şematiği gösterilmiştir.

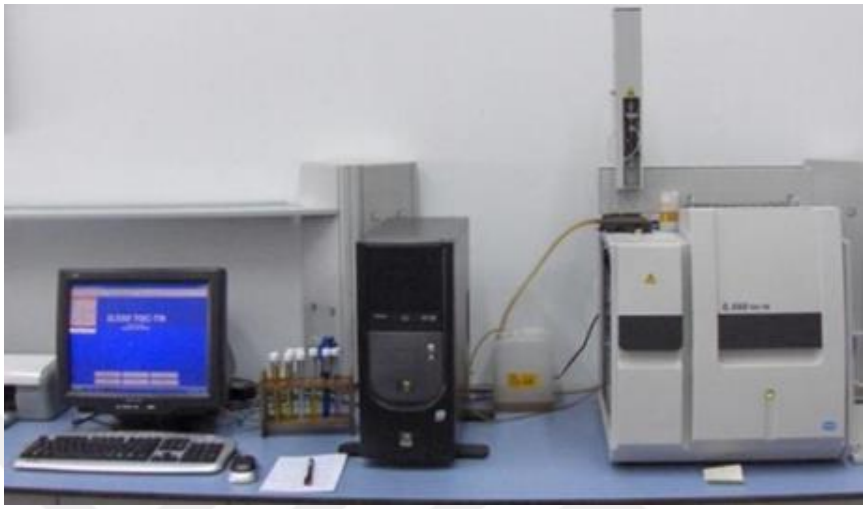
4.2.2 Prosedürler

İlk önce hazırlanan konsantrasyondaki MCFW bir pompa yardımıyla sisteme aktarılmıştır. Akım, ön ısıtma bölgesinden geçirilerek gerekli sıcaklığa ısıtılmış ve daha sonra süperkritik koşullarda katalitik oksidasyonun gerçekleştiği reaktöre gönderilmiştir. Fırından çıkan akım, süperkritik koşullarda meydana gelen reaksiyonları durdurmak için ısı eşanjöründe anında soğutulmuş ve daha sonra gaz-sıvı seperatörüne gönderilerek ürünlerin ayrıştırılması gerçekleştirilmiştir. Sistemin basıncı ± 0,1 MPa hassasiyette geri basınç regülatörü kullanılarak kontrol edilmiştir. Son olarak seperatörün aşağısından çıkan sıvı üründen Toplam Organik Karbon (TOC) analizi yapmak için örnekler alınmıştır.

4.3 Analitik Metotlar

MCFW besleme çözeltilerinin ve sıvı ürünlerin konsantrasyonları, TOC değerlerine göre karakterize edildi. Bu değerler, bir toplam organik karbon-toplam nitrojen analiz cihazında (Hagh-Lange (bkz. Şekil 4.5)) TOC analizleri yapılarak

elde edildi. Analizörde, yanma katalitik oksidasyon yöntemi ile toplam ve inorganik karbon konsantrasyonlarını belirlemek için oldukça hassas çok kanallı dağılmayan kızılötesi detektör kullanılmış ve bu konsantrasyonlardan TOC hesaplanmıştır. Metal kesme sıvısı atıksularının kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) değeri Standart yöntemlere göre belirlenmiştir [50] .



Şekil 4. 5 Analizler için kullanılan TOC analizörü

Gaz örnekleri ASTM D2597, ASTM D1946, ASTM D1945 ve DIN 51872-4 yöntemlerine göre Perkin Elmer, Clarus 500 RGA-1115 model GC ile bir FID ve iki TCD detektörü ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak MCFW`nun süperkritik su oksidasyonuyla katalitik arıtımı zamanı ortaya çıkan gazların içeriği belirlenmiştir.



Şekil 4. 6 Perkin Elmer, Clarus 500 RGA-1115 Gaz kromatografisi

4.4 Deneysel Hesaplamalar

Metal kesme sıvısı atıksularının (MCFW) süperkritik koşullarda katalitik arıtımı Ru/Al_2O_3 ve Pt/Al_2O_3 katalizörleri kullanılarak araştırılmıştır. Çalışma sıcaklığının, reaksiyon süresinin, basıncın, oksidanın MCFW'na molar oranının ve MCFW besleme TOC konsantrasyonunun arıtma verimliliği, yani TOC giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneylere başlamadan önce reaksiyon koşullarına bağlı olarak, kullanılan MCFW`nun debisi hesaplanmıştır. Bundan başka oksitleyici madde kullanılan deneylerde kullanılacak peroksit miktarı hesaplanmış ve MCFW`na yeterli miktar eklenmiştir. MCFW`nun süperkritik su oksidasyonuyla katalitik arıtımının kinetiği içinde hesaplamalar yapılmıştır.

4.4.1 Debi Hesaplamaları

MCFW'nun farklı reaksiyon koşulları (sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi) için debileri aşağıdaki denklem yardımıyla belirlenmiştir.

$$\boldsymbol{F} = \frac{V_{boş}}{\boldsymbol{\tau}} * \frac{\boldsymbol{\rho_{sc}(T,P)}}{\boldsymbol{\rho_L}} \tag{4.1}$$

Burada F hacimsel akış hızı, τ reaksiyon zamanı ve ρ_L ve ρ_{sc} sırasıyla besleme koşullarında ve süper kritik koşullarda MCFW`nun yoğunluklarıdır. MCFW beslemesi deiyonize su ile seyreltildiğinden, MCFW'nun aynı saf su yoğunluğuna sahip olduğu varsayılmış ve ilgili koşullar için buhar tablolarından ρ_L ve ρ_{sc} değerleri elde edilmiştir [51]. $V_{boş}$ reaktör içindeki boşluk hacmidir ve 4.3-4.5 denklemleri ile hesaplanabilir.

$$V_{boş} = V_{reaktör} - V_{katalizör} \tag{4.2}$$

$$V_{reaktör} = \frac{\pi * L_{reaktör} * (i.d_{reaktör})^2}{4} \tag{4.3}$$

$$V_{katalizör} = \frac{m_{katalizör}}{\rho_{katalizör}} \tag{4.4}$$

$L_{reaktör}$ ve $i.d_{reaktör}$ sırasıyla reaktörün uzunluğu ve iç çapıdır. $m_{katalizör}$ ve $\rho_{katalizör}$ sırasıyla katalizörlerin kütlesi ve yoğunluğudur.

4.4.2 Kullanılan Oksidan Miktarı Hesaplamaları

Proseste oksidan olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır ve yüksek sıcaklıkta hidrojen peroksit aşağıdakı reaksiyon denklemiyle su ve oksijene ayrışır. Burada ayrılan oksijen MCFW`da olan organik birleşiklerle reaksiyona girerek onları oksitler.

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 \tag{4.5}$$

$$C_xH_yO_z + \frac{\left(2x+\frac{y}{2}-z\right)}{2}O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O \tag{4.6}$$

Deney sürecinde oksidanın etkisini araştırmak için oksidan miktarının atıksuyun COD değerine olan farklı oranları ele alınmıştır ve buna uygun olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. Başlangıç olarak bir litre çözeltide olan hidrojen peroksidin mol miktarı yani hidrojen peroksidin konsantrasyonu ($C_{H_2O_2}$) aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır.

$$C_{H_2O_2} = \frac{\rho_{sol} * \%_{sol}}{M_{H_2O_2}} \tag{4.7}$$

Burada ρ_{sol} ve $\%_{sol}$ sırasıyla çözeltinin yoğunluğu ve çözeltide bulunan hidrogen peroksidin yüzdesidir. M_{H2O2} ise hidrojen peroksidin molar kütlesidir.

Bir mol hidrojen peroksit parçalandığı zaman yarım mol oksijen elde edildiği için metal kesme sıvısı atıksuyunun COD değerine istenilen oranda kullanılacak hidrojen peroksidin hacmi aşağıda verilen denklemle hesaplana bilir.

$$V_{H_2O_2} = \frac{2 * X_R * COD}{C_{H_2O_2}} \tag{4.8}$$

Denklemde X_R oksidanın metal kesme sıvısına oranı, COD metal kesme sıvısını kimyasal oksijen ihtiyacı, $V_{H_2O_2}$ ise kullanılacak hidrojen peroksidin hacmidir. Yukarıdaki denklemler kullanılarak hidrojen peroksit hacimleri hesaplanmış ve direk olarak MCFW`na eklenerek çözeltiler hazırlanmıştır.

4.4.3 Arıtım Kinetiği Hesaplamaları

Arıtmanın verimliliği (TOC dönüşümü), besleme ve sıvı ürünün toplam organik karbon (TOC) konsantrasyonlarına göre ele alarak aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$TOC\ dönüşümü\ (\%) = \left(1 - \frac{TOC_{sıvı\ ürün.}(\frac{mg}{L})}{TOC_{besleme}\ (\frac{mg}{L})}\right) * 100\% \quad (4.9)$$

Şekil 4.1'deki katalizörlerin SEM görüntülerine dayanarak, katalizör parçacıklarının boşluksuz olduğu ve reaksiyonların katalizörün yüzeyinde gerçekleştiği açıktır. Bu nedenle reaksiyonun kinetik denklemi yalnızca yüzey reaksiyonunun hız denklemini içerecek ve adsorpsiyon, desorpsiyon veya difüzyon hız denklemleri ihmal edilecektir. SCWO prosesleri için hız denklemi genellikle, ara maddelerin değil, reaktanların konsantrasyon değişiklikleri açısından üstel güç denklemleriyle tanımlanır [52]. Prosesteki reaktanlar organikler ve su olduğundan metal kesme sıvılarının katalitik arıtımı için kinetik model matematiksel olarak aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} * [C]^n * [H_2O]^m \quad (4.10)$$

Burada, k_0 Arrhenius sabiti ve E_a, Arrhenius denkleminden reaksiyonun aktivasyon enerjisidir. R ve T sırasıyla evrensel gaz sabiti ve sıcaklıktır. [C] ve [H_2O] sırasıyla organiklerin ve suyun toplam konsantrasyonudur. n ve m, her reaktan için reaksiyon derecesidir. Sistemde su fazla kullanıldığından ve suyun konsantrasyon değişimi çok küçük olduğundan, m değeri 0 olarak kabul edilebilir, bu da global kinetik denklemin sadece organik bileşiklerin konsantrasyonunun değişimine bağlı olacağı anlamına gelir [43][44]. Daha sonra yukarıda belirtilen denklem TOC konsantrasyonları cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$-\frac{d[TOC]}{dt} = k_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} * [TOC]^n \quad (4.11)$$

Denklem (4.9) ve Denklem (4.11), reaksiyonun hız ifadesini TOC dönüşümü *(X)* cinsinden tanımlamak için birleştirilebilir ve yeniden düzenlendikten sonra aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{dX}{dt} = k_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} * [TOC_0]^{n-1} * (1-X)^n \qquad (4.12)$$

TOC_0, süperkritik koşullarda reaktörün girişindeki organik birleşiklerin konsantrasyondur.

Denklem 4.12, t=0 reaksiyon zamanında X=0 sınır koşulu uygulanarak entegre edilebilir ve TOC dönüşümünün (X) proses parametrelerine (T-sıcaklık, t-zaman, TOC_0-başlangıç konsantrasyonu) bağlılığı Denklem 4.13 ile gösterilebilir.

$$X = 1 - [1 + (n-1) * k_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} * [TOC_0]^{n-1} * t]^{\frac{1}{1-n}} \qquad n \neq 1 \qquad (4.13)$$

Deneylerde elde edilen veriler Denklem 4.13 kullanılarak regresyon analizi yapılmasıyla MCFW`nun süperkritik su oksidasyonuyla katalitik arıtımının kinetik verileri hesaplanabilir.

5
BULGULAR VE TARTIŞMA

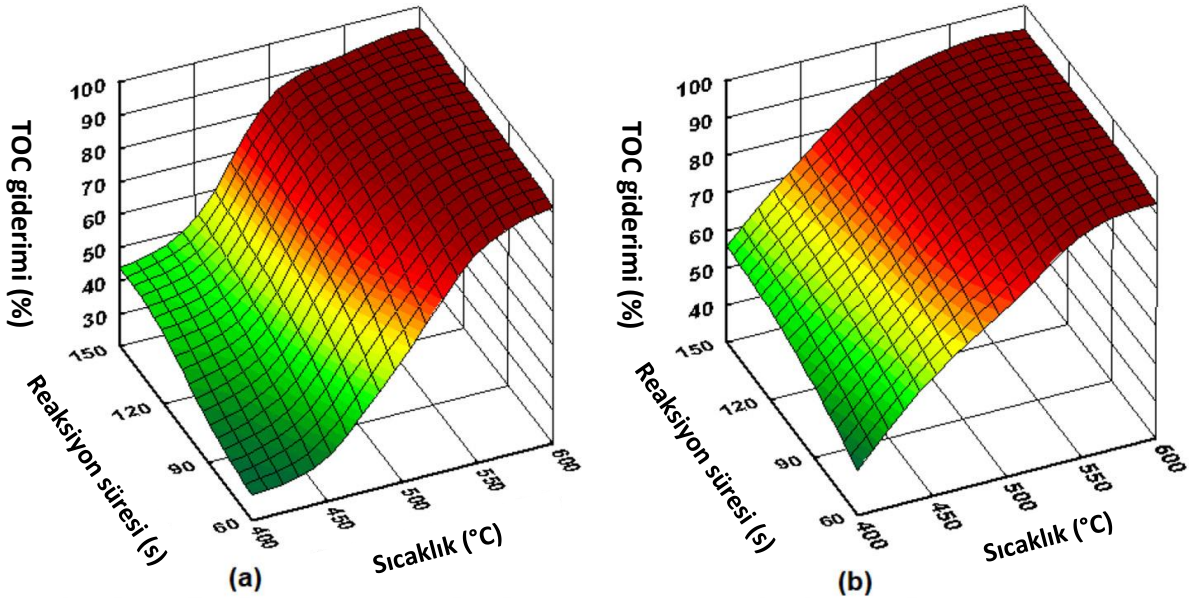
5.1 Deneysel Çalışma Planı

Metal kesme sıvısı atık suyunun süperkritik koşullarda katalitik arıtılması, Ru/Al_2O_3 ve Pt/Al_2O_3 katalizörleri kullanılarak araştırılmıştır. Araştırmada, sıcaklık, reaksiyon süresi, basınç, oksidanın metal kesme sıvısı atık suyuna olan molar oranı ve metal kesme sıvısı atık suyunun besleme TOC konsantrasyonunun arıtım verimliliği, yani TOC'un giderilmesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneyler, 400-600 °C sıcaklık, 60-150 san reaksiyon süresi ve 20-35 MPa basınç aralığında oksidan (H_2O_2) ile ve oksidan olmadan gerçekleştirilmiştir. Katalizörün etkilerini anlamak için, aynı sıcaklık aralığında iki reaksiyon süresi (60 ve 120 san) için katalitik olmayan deneyler de yapılmıştır. Pt/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri için deney koşulları ve TOC giderim sonuçları Ek Bölüm A`da sırasıyla Tablo A.2 ve Tablo A.3`te verilmiştir. Sıcaklık, basınç ve reaksiyon süresi olarak çeşitli reaksiyon koşullarına göre hesaplanan debiler, Pt/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri için sırasıyla 0,44 ml/dak ila 2,5 ml/dak arasında ve 0,57 ml/dak ila 3,24 ml/dak arasında değişmektedir. Elde edilen deneysel sonuçlar regresyon analizi yapılaraktan metal kesme sıvılarının katalitik süperkritik su oksidasyonu yöntemiyle arıtılmasının kinetik değerleri bulunmuştur. Deney sırasında oksidasyon sonucu elde edilen gazların içeriğini ve proseste gerçekleşen reaksiyonları anlamak için gaz fazında ayrılan ürünlerin içeriği incelenmiştir.

5.2 Sıcaklık ve Reaksiyon Süresinin Arıtım Verimliliğine Etkisi

Sıcaklık ve reaksiyon süresinin süperkritik koşullarda MCFW'nun arıtım verimliliği üzerindeki etkisini belirlemek için, yukarıda belirtilen sıcaklık ve reaksiyon süresi aralığında 25 MPa'lık sabit bir basınçta ve 8500 mg/L`lik bir besleme TOC konsantrasyonunda Pt/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri kullanılarak çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir. Söz konusu reaksiyon koşullarında elde edilen sonuçlar Şekil 5.1'de sunulmuştur. Şekilden, sıcaklığın arttırılmasıyla TOC giderilmesinin

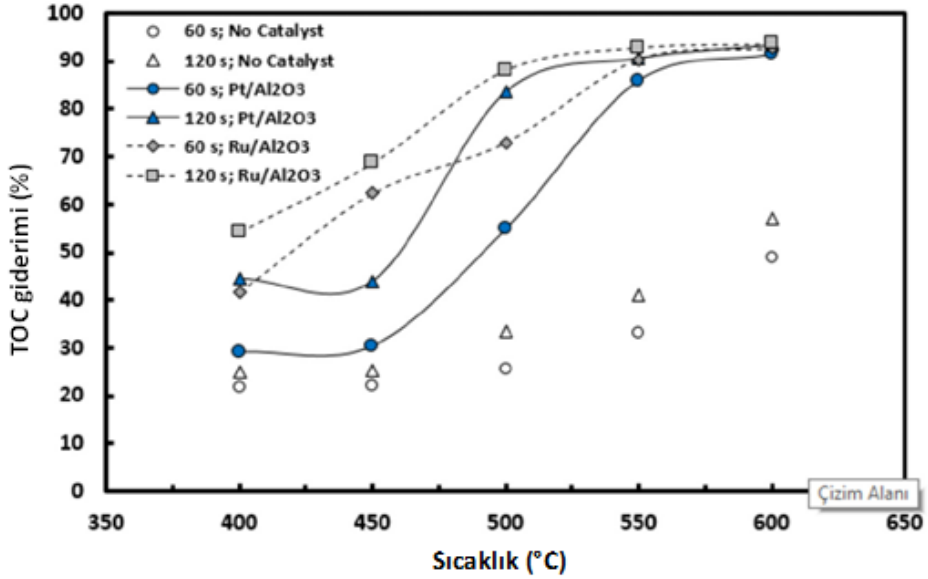
beklendiği gibi keskin bir şekilde arttığı, düşük sıcaklıklarda (<500 °C) reaksiyon süresini artırarak TOC giderilmesinde çok az değişiklikler olduğu, 500 °C`den yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon süresinin etkisinin olmadığı görülmektedir. Buradan, reaksiyon süresine kıyasla sıcaklığın etkisinin daha fazla olduğu bulunmuştur. Benzer bir eğilim, 2015 yılında Yu ve arkadaşları tarafından yağlı atık sularının SCWO yöntemiyle arıtılması incelerken gözlemlenmiştir[54].



Şekil 5.1 Sıcaklık ve reaksiyon süresine bağlı TOC giderimi değişimi a) Pt/Al_2O_3 katalizörü ve b) Ru/Al_2O_3 katalizörü

Şekil 5.2 TOC gideriminin farklı katalizörler ve reaksiyon süreleri için sıcaklığa karşı değişimini göstermektedir. Genel olarak, TOC'un arıtım verimliliği sıcaklık artımıyla birlikte artar. TOC gideriminde keskin artışlar, Pt/Al_2O_3 katalizörü için 450-550 °C sıcaklık aralığında, Ru/Al_2O_3 katalizörü için ise 400-550 °C sıcaklık aralığında gözlemlenmiştir, ancak artış eğimi, her iki katalizör için diğer aralıklara kıyasla 450-500 °C sıcaklık aralığında en yüksek seviyede elde edilmiştir. 500 °C sıcaklıkta, arıtım verimliliği %55-%87`i aralığında değişirken, 550 °C'de %85-%90 aralığında TOC giderimi elde edilmiştir. Bundan sonra, sıcaklık 500-600 °C arasında önemli ölçüde artarken, TOC giderimindeki değişim her iki katalizör için önemsiz derecede azdır. Bu nedenle, 500 °C sıcaklık, süperkritik su ortamında

organik maddelerin katalitik süperkritik su oksidasyonuyla arıtımı için optimum sıcaklıktır.

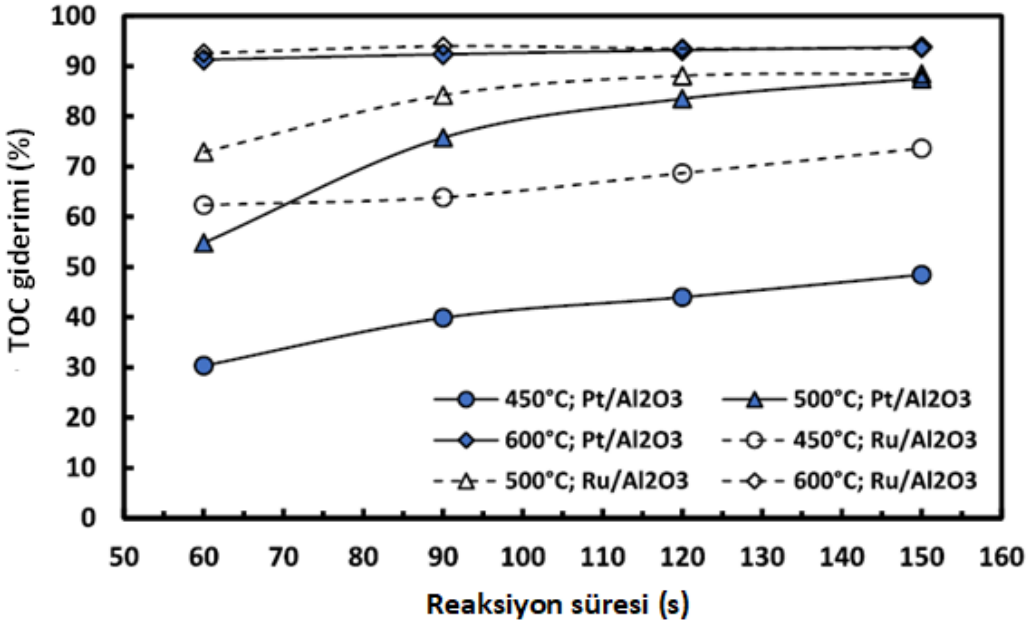


Şekil 5.2 Sıcaklığa bağlı TOC giderimi değişimi

Sıcaklığın arıtım verimliliğine etkisi ile ilgili benzer bir eğilim Yang ve arkadaşları tarafından katalitik SCWO yöntemiyle çeşitli aromatik bileşiklerin oksidasyonunu araştırdığı zaman gözlemlenmiştir[11]. Bundan başka, TOC gideriminin sıcaklığın artmasıyla arttığı ve 500 °C sıcaklıkta TOC gideriminin neredeyse %99`a ulaşıldığı Angeles-Hernandez ve arkadaşları tarafından MnO_2/CuO katalizörü kullanarak kinolinin katalitik SCWO yöntemiyle oksidasyonu zamanı belirlenmiştir. Buna ek olarak, katalizörlerin arıtım verimliliği üzerindeki etkisini anlamak için herhangi bir katalizör kullanılmadan deneyler de yapılmıştır. Katalizör kullanılarak TOC gideriminde önemli bir artış olduğu gözlemlenmiştir. TOC giderimi herhangi bir katalizör olmadan 600 °C sıcaklık ve 120 san reaksiyon süresinde sadece %50'ye kadar yükselirken, aynı koşullarda herhangi bir katalizör kullanılarak TOC gideriminin maksimum %94'e kadar yükseldiği elde edilmiştir. Kullanılan katalizörleri karşılaştırırken, TOC dönüşümü Ru/Al_2O_3 katalizörü için Pt/Al_2O_3 katalizöründen daha fazla olması belirlenmiştir ve bu Ru/Al_2O_3 katalizörünün Pt/Al_2O_3 katalizörüne kıyasla daha etkili olduğunu göstermektedir. Karakuş ve arkadaşları tarafından süperkritik suda Ru/Al_2O_3 ve Pt/Al_2O_3 katalizörleri kullanılarak 2-propanolün hidrojene katalitik gazlaştırılması araştırılmış ve

katalizörler için benzer bir durum gözlemlenmiştir. Onlar bu çalışmada Ru/Al_2O_3 katalizörünün daha aktif olduğunun ve 25 MPa basınç, 550 °C sıcaklık ve 30 san reaksiyon süresinde Ru/Al_2O_3 katalizörü için TOC dönüşümünün %90'ından fazlasının elde edilebildiğini, ancak Pt/Al_2O_3 katalizörü için TOC dönüşümünün sadece %75'inin elde edildiğini gözlemlediler[53].

Reaksiyon süresinin farklı katalizörlerin varlığında farklı sıcaklıklarda TOC'un giderilmesi üzerindeki etkisi Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Şekle göre, 450 °C sıcaklıkta reaksiyon süresini 60 san'den 90 san'ye çıkararak arıtım verimliliğinde %5'e varan makul artışlar elde etmek mümkünken, 600 °C sıcaklıkta, reaksiyon süresini arttırdıkça TOC giderimindeki değişim her iki katalizör için de ihmal edilebilir derecede az olduğu gözlemlenmiştir. Her iki katalizörün varlığında herhangi bir sıcaklıkta 90 san ile 150 san arasındaki reaksiyon sürelerinde TOC dönüşümündeki değişiklikler önemsiz derecede azdır, bu da reaksiyon süresinin arıtım verimliliği üzerindeki etkisinin 90 san`den yüksek süreler için ihmal edilebileceği anlamına geliyor. Daha önce, Civan ve ark. Ni/Al_2O_3 katalizörü kullanarak çöp sızıntı suyunun SCWO ile katalitik arıtılmasında benzer sonuçlar tespit etmiştir. Onlar reaksiyon süresini 90 saniyeden 150 saniyeye çıkarırken arıtım verimliliğinin değişmediğini gözlemlediler[6].

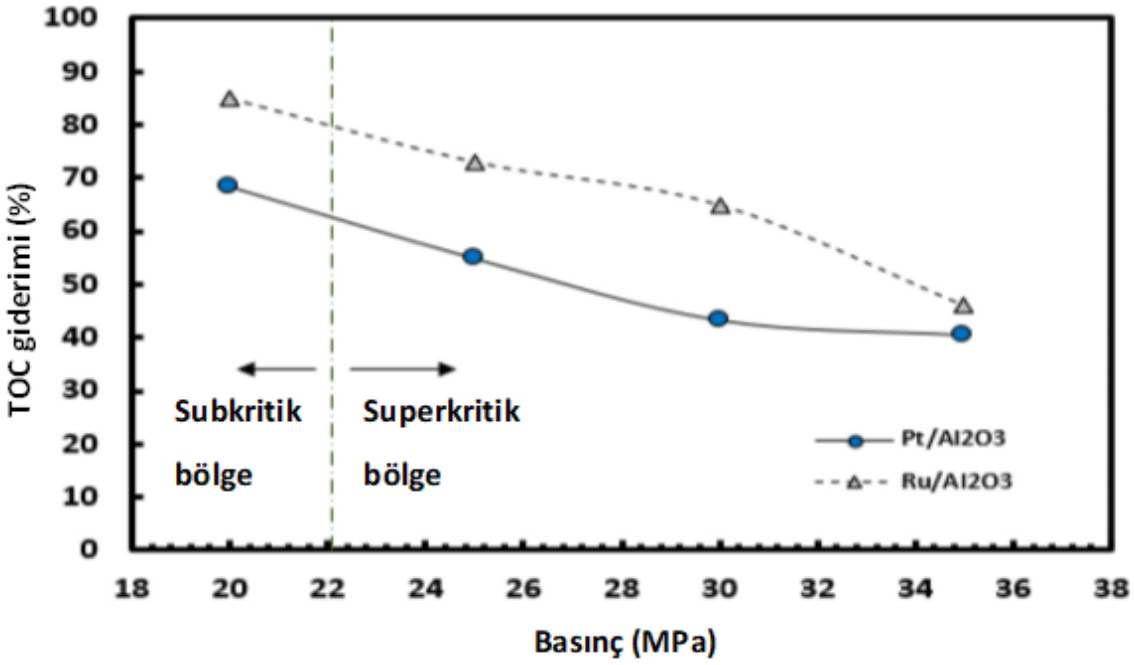


Şekil 5.3 Reaksiyon süresine bağlı TOC giderimi değişimi

Katalitik SCWO prosesleri için uygun reaksiyon süresi belirlenirken hem arıtma verimliliği hem de proses ekonomisi göz önünde bulundurulmalıdır. Böylece, bu deney için en uygun reaksiyon süresi, en kısa reaksiyon sürelerinde maksimum verimi sağlamak için 60 san olarak seçilmiştir.

5.3 Basıncın Arıtım Verimliliğine Etkisi

Basıncın arıtım verimliliği üzerinde etkisini araştırmak için yapılan deneylerde sıcaklık ve reaksiyon süresi sırasıyla 500 °C ve 60 san`de sabit tutulurken basınç 20 MPa ile 35 MPa arasında değiştirilmiştir. Deneylerde besleme TOC konsantrasyonu 8500 mg/L olan metal kesme sıvısı atık suyu kullanılmıştır. Şekil 5.4, hem Pt/Al_2O_3 katalizörü, hem de Ru/Al_2O_3 katalizörü kullanılmasıyla basınca göre TOC gideriminin değişimini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, basıncın 25 MPa'dan 35 MPa'a çıkarılmasının, TOC dönüşümünü ilk katalizör için %54'ten %40'a ve ikinci katalizör için ise %72'den %46'ya düştüğü gözlemlenmiştir. Basınç süperkritik bölgeden subkritik bölgeye, yani 25 MPa'dan 20 MPa'ya düşürülürken, TOC gideriminin Pt/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri için sırasıyla %18 ve %12 artarak %72 ve %84 olduğu belirlenmiştir.

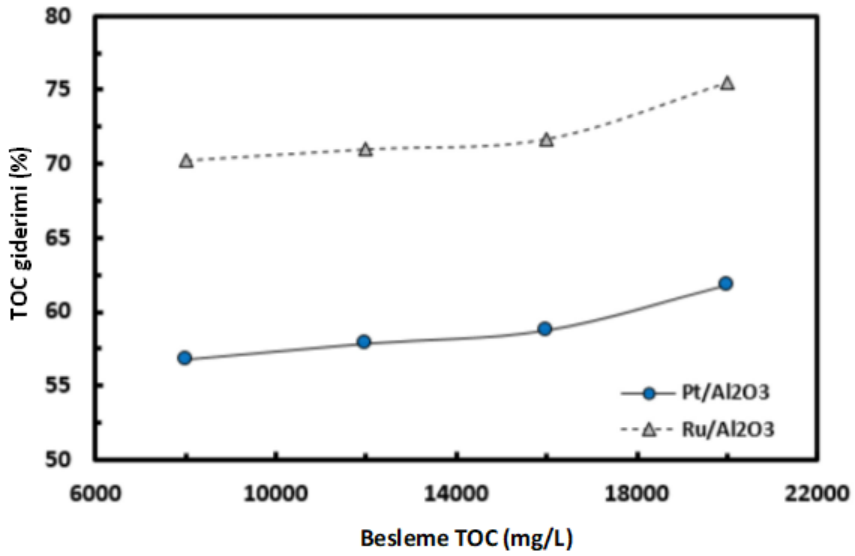


Şekil 5.4 Basınca bağlı TOC giderimi değişimi

Bu durum, zeytin değirmeni atık suyunun ve glifosat üretiminde ortaya çıkan atık suyunun SCWO yöntemiyle arıtımı ve Ni/Al_2O_3 katalizörü kullanılarak çöplük sızıntısı atık suyunun SCWO yöntemiyle katalitik arıtılmasını içeren önceki çalışmalarda da gözlenmiştir [6], [55], [56]. Genel olarak, basınçtaki artışın arıtım verimliliği üzerinde negatif yönde bir etkisi vardır ve basınç mümkün olduğunca az tutulmalıdır. Bunun yanı sıra, yüksek basınç sadece reaktör duvarının kalınlığını, ardından ekipman maliyetlerini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda pompaların güç tüketimini de arttırır. Bununla birlikte, basıncın kritik altı bölgeye azaltılması, sıvı yoğunluğunun azalması nedeniyle katalizörler üzerinde karbonizasyona neden olabilir ve zamanla sistem tıkanıklıkları meydana gelebilir. Bu nedenle, süperkritik koşullarda MCFW'nun katalitik arıtımı için en iyi sistem basıncının 25 MPa olduğu düşünülebilir.

5.4 Besleme TOC Konsantrasyonunun Arıtım Verimliliğine Etkisi

Besleme TOC konsantrasyonunun arıtım verimi üzerindeki etkisi 500 °C sabit sıcaklık, 60 san'lik bir reaksiyon süresi ve 25 MPa'lık sabit bir basınçta Pt/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri kullanılarak TOC konsantrasyonu 8000 mg/L ila 20 000 mg/L arasında değiştirilerek araştırılmıştır.



Şekil 5.5 Besleme TOC konsantrasyonuna bağlı TOC giderimi değişimi

Yukarıda belirtilen besleme TOC konsantrasyonları aralığındaki TOC gideriminin değişimi Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Besleme TOC konsantrasyonundaki artışın arıtım verimi arttırdığı görülmektedir. Besleme TOC konsantrasyonunu 8000 mg/L'den 20 000 mg /L'ye çıkararak her iki katalizör için %5'lik makul bir artış gözlenmiştir. TOC gideriminin Pt/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri için sırasıyla %57'den %72'ye ve %70'ten %75'e arttığı bulunmuştur. TOC giderimindeki değişimin eğimi 16 000 mg/L ila 20 000 mg/L aralığında daha keskin arttığı görülmüştür, bu da MCFW'nun besleme konsantrasyonunun daha yüksek konsantrasyonlarda arıtılmasının daha etkili olacağı anlamına gelir. Buna dayanarak, reaksiyon hız denkleminde besleme TOC konsantrasyonunun derecesinin her iki katalizör için birden fazla olduğu tahmin edilebilir. Ayrıca, deney koşulları altında MCFW'nun oksidasyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve reaksiyondan ısı salınımı sıcaklığı arttırır ve bu da TOC giderimini olumlu yönde etkiler. Reaksiyondan ısı salınımı ve TOC konsantrasyonu birbirleriyle doğru orantılıdır ve salınan ısı nedeniyle TOC gideriminin değişim eğimi de artmaktadır [47][48].

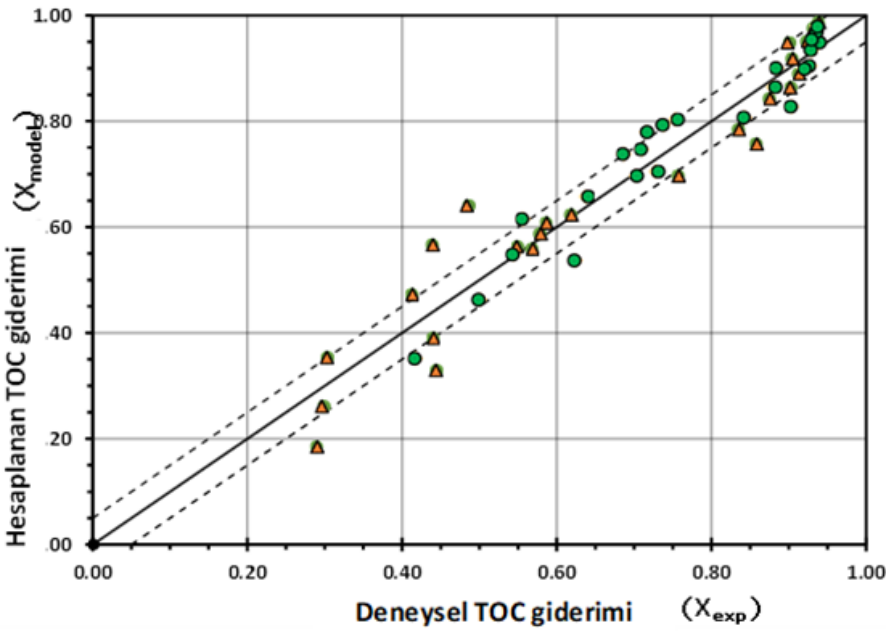
5.5 MCFW`nun SCWO Yöntemiyle Katalitik Arıtımının Kinetiği

Sıcaklık, reaksiyon süresi, basınç ve başlangıç konsantrasyonlarının arıtım verimi üzerindeki etkilerini anlamak için yeterli sayıda deney yapıldığından, süperkritik su oksidasyonu ile metal kesme sıvılarının katalitik ayrışmasının hız denklemi de değerlendirilebilir. Elde edilen sıcaklık, reaksiyon süresi, besleme TOC konsantrasyonu ve TOC giderimi verileri için Denklem 4.13`ün doğrusal olmayan regresyon analizi yapılmış ve süperkritik koşullarda metal kesme sıvısı atık suyunun katalitik oksidasyonunun kinetik parametreleri bulunmuştur. Tablo 5.1'de, hem Pt/Al_2O_3 hem de Ru/Al_2O_3 katalizörleri için besleme TOC konsantrasyonuna (n) göre derecesi, Arrhenius sabiti (k_0) ve reaksiyonun aktivasyon enerjisine E_a) verilmiştir. Reaksiyonun derecesi, her katalizör için sırasıyla 1,21 ve 1,45 olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.1 Süperkritik su ortamında MCFW'nun katalitik oksidasyonunun kinetik parametreleri

Kinetik Parametreler	Pt/Al_2O_3	Ru/Al_2O_3
n	1.21	1.45
k_0	319.46 $\frac{L^{0.21}}{mol^{0.21}*s}$	121.23 $\frac{L^{0.45}}{\text{mol}^{0.45}*s}$
E_a	63.55 kJ/mol	53.00 kJ/mol
R^2	0.958	0.962

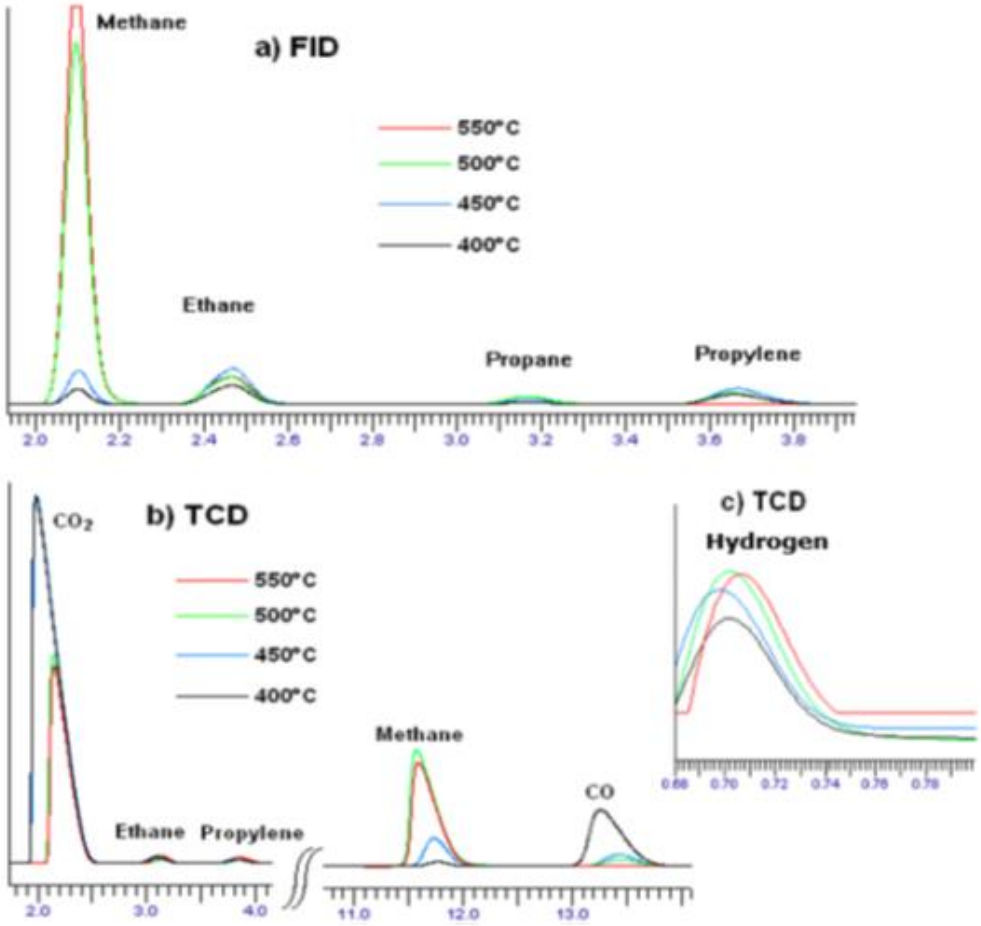
Şekil 5.6'da model hız denkleminden hesaplanan veriler ile deneysel verilerin karşılaştırılması gösterilmiştir. Hemen hemen tüm veriler, TOC gideriminin 45° çizgisinden ±%5 sapmasını gösteren kesikli çizgiler arasındadır. Regresyon analizi için belirleme katsayısı Pt/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri için sırasıyla 0.958 ve 0.962'dir; bu, reaksiyon için öngörülen modelin deneysel verilere tatmin edici bir şekilde uyduğu anlamına gelir.



Şekil 5.6 Hesaplanan veriler ile deneysel verilerin karşılaştırılması

5.6 Arıtım Zamanı Oluşan Gaz Ürünler

Sıvı-gaz seperatörünün üst kısmından alınan, arıtım sırasında oluşan gaz ürünlerin bileşimini bulmak için gaz kromatografisine gönderilmitir. Şekil 5.7, gaz ürünlerin 400–550 °C sıcaklık aralığında kalitatif analizinin sonuçlarını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, atık su sadece nihai ürünler olan karbondioksit ve suya değil, aynı zamanda karbon monoksit, hidrojen, metan, etan, propan ve propilen gibi bazı ara ürünlere de ayrışmıştır.



Şekil 5.7 MCFW'nun arıtılması zamanı ayrılan gazların içeriği

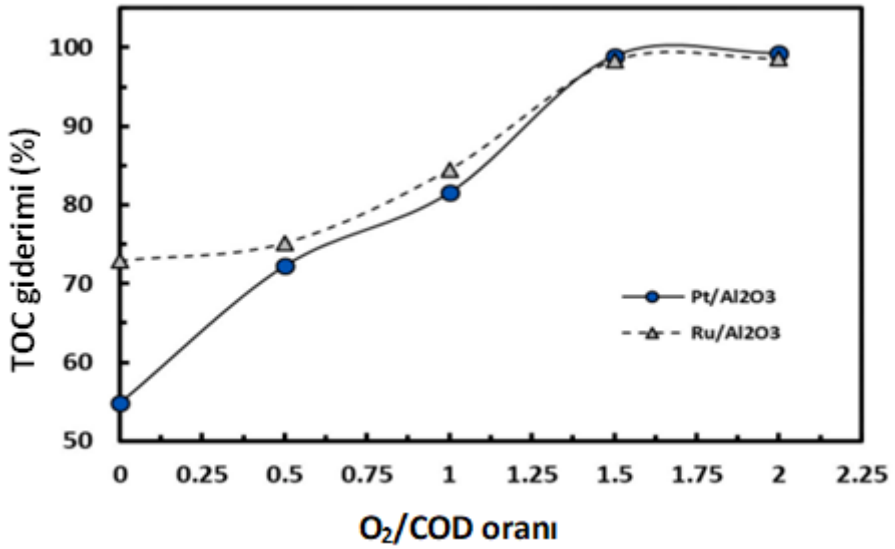
Ayrıca, sıcaklığın MCFW'nun katalitik arıtımı üzerindeki etkisinin çok önemli olduğu gözlenmiştir, çünkü ürünlerin bileşimi her sıcaklık için önemli ölçüde farklılık göstermiştir. Karbondioksit ve karbon monoksit için uç noktalar 400 °C ve

450 °C sıcaklıklarda, 500 °C ve 550 °C`ye kıyasla daha yüksekken, hidrokarbonlar için bu durum tam tersidir. Bu, gaz ürünlerde sıcaklığın artmasıyla CO ve CO_2'nin mol fraksiyonunun azaldığı, metan, etan ve diğer hidrokarbonların mol fraksiyonlarının ise arttığı anlamına gelir. Dahası, 400 °C sıcaklıkta, karbondioksit miktarı diğer ürünlere kıyasla önemli ölçüde büyüktür. Bütün bu çelişkiler, suyun kendi-kendine iyonlaşmasının sıcaklığa bağımlılığından kaynaklanıyor. 25 MPa sabit basınçta sıcaklık 400 °C'den 550 °C'ye yükseldiğinde, suyun iyonlaşma sabiti $10^{-16.57}$'den $10^{-19.11}$'e düşer. Süperkritik koşullarda, suyun [H^+] ve [OH^-] iyonlarına ayrıştığını ve CO_2 oluşturmak için atık sudaki organik bileşiklerle reaksiyona girdiğini göstermektedir. Benzer eğilimler Kıpçak ve Akgün tarafından daha önceki bir çalışmada, Ni/Al_2O_3 ve Pt/Al_2O_3 katalizörleri kullanılarak zeytin karasuyundan biyoyakıt üretimini incelenirken gözlemlenmiştir. Çalışmalarında, 400 °C sıcaklıkta gaz halindeki ürünlerde Ni/Al_2O_3 ve Pt/Al_2O_3 katalizörleri için sırasıyla maksimum %82 mol ve %79 mol CO_2 ayrıldığını gözlemlemişlerdir [10].

5.7 Oksidan Kullanımının Arıtım Verimine Etkisi

MCFW'nun süperkritik suda Ru/Al_2O_3 ve Pt/Al_2O_3 katalizörleri kullanılarak arıtılmasında sıcaklık, reaksiyon süresi, basınç ve besleme TOC konsantrasyonunun etkisi, herhangi bir oksidan kullanılmadan çalışılmış ve 25 MPa basınç, 600 °C sıcaklık ve 150 san reaksiyon süresinde maksimum TOC gideriminin %94 olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte, bir oksidan kullanılarak arıtımın giderimi arttırılabilir ve daha yüksek düzeyde TOC uzaklaştırma elde edilebilir. Bu nedenle, oksidanın TOC giderimi üzerindeki etkisi 25 MPa basınç, 500 °C sıcaklık ve 60 san reaksiyon süresi gibi optimal koşullarda araştırılmış ve sonuçlar Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Oksijen kaynağı olarak hidrojen peroksit kullanılmış ve Besleme çözeltilere gerekli oranda doğrudan eklenmiştir. Oksidan miktarı, kullanılan MCFW'nun COD değerine göre hesaplanmıştır. Deneylerde, oksijenin MCFW'na oranı 1:0, 1:0.5, 1:1.0, 1:1.5 ve 1:2.0 olarak ayarlandı ve bir oksidan ilave edilerek arıtma verimliliği üzerinde önemli bir olumlu etki gözlemlenmiştir. MCFW'na 1:0,5 oranında oksidan kullanımı, Pt/Al_2O_3 katalizörü için arıtma verimini %55'ten %72'ye önemli ölçüde artırmıştır ve Ru/Al_2O_3

katalizörü için %73'ten %75'e %2'lik hafif bir artış fark edilmiştir. Ayrıca, kullanılan oksidanın MCFW`na oranının 1:1.5'e yükseltilmesi, her iki katalizör için TOC giderimini neredeyse %99'a yükseltmiş ve ardından oksidan oranını daha ileri konsantrasyonlara yükselterek TOC giderimindeki etkisinin ihmal edilebilir olduğu görülmüştür.



Şekil 5.8 Oksidan miktarının TOC giderimine etkisi

Reaksiyona oksidanın eklenmesiyle, reaktörde radikal reaksiyonlar meydana geldiğinden, TOC giderimini açıkça arttırmaktadır. Oksidan kullanılmasıyla gerçekleşen SCWO, esas olarak başlama, çoğalma ve sonlandırma aşamalarını içeren serbest radikal reaksiyon mekanizmasını takip eder. Süperkritik koşullarda hidrojen peroksit, zincir reaksiyonlarını başlatan ve TOC giderimini artıran ·OH radikallerine ayrışır [56]. MCFW'na 2:1 oranında fazla oksidanın eklenmesi arıtma verimini çok az değiştirir, bu da fazla oksidanın reaksiyona katılmadan reaktörden ayrıldığı anlamına gelir [6].

6
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Bu çalışma da talaşlı imalat ve metal parçaları üretim tesislerinde en önemli faktörlerden biri olan ve bu sanayilerde çok miktarda kullanılan metal kesme sıvısı atık sularının süperkritik su oksidasyonu yöntemiyle Pt/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri kullanılarak katalitik arıtılması araştırılmıştır. Çalışma boyunca literatürden metal kesme sıvıları ve süperkritik su oksidasyonu hakkında elde edilen bilgiler kullanılmış ve bu tez çalışmasında metal kesme sıvıları ve süperkritik su oksidasyonuyla arıtım hakkında gerekli bilgiler verilmiştir. Çalışmada sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi, besleme konsantrasyonu, katalizör seçimi ve oksidan miktarının arıtım verimliliğine etkisini araştırmak için deneyler yapılmış ve bulgular elde edilmiştir. Elde edilen bulgulardan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Her iki katalizör için sıcaklık artışı TOC giderimini arttırmış, 400 – 500 °C sıcaklık aralığındaki artışın 500 – 600 °C sıcaklık aralığına kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür.
- Reaksiyon süresinin sıcaklık kadar etkin olmadığı, 90 san`den yüksek reaksiyon süresinde, zaman artışının TOC giderimine etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.
- Basıncın TOC giderimi üzerine etkisinin olumsuz yönde olduğu gözlemlenmiş ve proses basıncının kritik basınca yakın değerlerde olmasının en verimli basınç olacağı görülmüştür.
- Ayrıca, sıcaklığın, suyun fiziksel özelliklerini, özellikle süperkritik koşullar altında viskozite ve difüzyon katsayısını belirlemede ana faktör olduğundan ve basıncın etkisi çok az olduğu için, TOC giderimi üzerinde basınca kıyasla belirgin bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur.

- Besleme TOC konsantrasyonu süperkritik koşullarda organik maddelerin konsantrasyonunu arttıracağı için besleme TOC konsantrasyonunun çok olması TOC giderim yüzdesini arttırdığı saptanmıştır.
- 600 °C sıcaklık, 25 MPa basınç ve 150 san reaksiyon süresi çalışma koşullarında %94 dönüşümün elde edilmiştir. İlaveten işlemde bir oksidan kullanılmasının arıtım verimliliğini %99'a yükselttiği görülmüştür.
- Pt/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri karşılaştırıldığında Ru/Al_2O_3 katalizörünün daha aktif olduğu ve daha çok arıtım verimi elde edildiği gözlemlenmiştir.

Genel olarak, katalitik SCWO yöntemi, metal kesme sıvısı atık sularının arıtılması için çok uygun olduğu, kısa reaksiyon sürelerinde, diğer yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm oranları elde edilmiştir.

6.2 Öneriler

Bu çalışmada metal kesme sıvılarının salınımı gerçekleştirilmeden önce arıtılması için süperkritik su oksidasyonuyla katalitik arıtım yöntemi araştırıldı ve elde edilen bulgular doğrultusunda varılan sonuçta yüksek verimli arıtımın gerçekleşebileceği kanıtlanmıştır. Ancak, bu yöntemin endüstriyel olarak kullanılabilmesi için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Gelecekte bu yöntemle daha fazla araştırmalar yapmak konusunda aşağıdaki öneriler verilebilir.

- Prosesin maliyetinin diğer arıtım yöntemlerine kıyasla ucuz olması araştırılmalı ve proses için tesis tasarımı ve maliyet hesaplamaları yapılması gerekmektedir.
- Proseste enerji kullanımını minimuma indirmek için reaktörden çıkan akım ile reaktöre giren akım arasında ısı alışverişi yapılarak proseste enerji verimliliği arttırılabilir.
- Kullanılan katalizörlere kıyasla yeni ve daha ucuz katalizörler kullanılarak proses maliyetinde azaltmalar yapılabilir.

KAYNAKÇA

[1] E. Kuram, B. Ozcelik, M. Bayramoglu, E. Demirbas, ve B. T. Simsek, "Optimization of cutting fluids and cutting parameters during end milling by using D-optimal design of experiments," *J. Clean. Prod.*, sayı 42, s. 159–166, Mart 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.11.003.

[2] S. A. Lawal, I. A. Choudhury, I. O. Sadiq, ve A. Oyewole, "Vegetable-oil based metalworking fluids research developments for machining processes: survey, applications and challenges," *Manuf. Rev.*, sayı 1, s. 22, 2014, doi: 10.1051/mfreview/2014021.

[3] E. Demirbas and M. Kobya, "Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes," *Process Saf. Environ. Prot.*, sayı 105, s. 79–90, Ocak 2017, doi: 10.1016/j.psep.2016.10.013.

[4] "21 May 1991 tarihli 91/271/EEC konsey direktifi— Avrupa Çevre Ajansı" https://www.eea.europa.eu/policy-documents/council-directive-91-271-eec.

[5] M. M. G. Mofrad, H. Pourzamani, M. M. Amin, I. Parseh, ve M. Alipour, "In situ treatment of metalworking wastewater by chemical addition-dissolved air flotation coupled with UV, H2O2 & ZnO," *Heliyon*, sayı 6, cilt 1, s. e03091, Ocak 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e03091.

[6] F. Civan, D. H. Özaltun, E. Kıpçak, ve M. Akgün, "The treatment of landfill leachate over Ni/Al2O3 by supercritical water oxidation," *J. Supercrit. Fluids*, sayı 100, s. 7–14, Mayıs 2015, doi: 10.1016/j.supflu.2015.02.018.

[7] Z. Yan, B. Örmeci, Y. Han, ve J. Zhang, "Supercritical water oxidation for treatment of wastewater sludge and recalcitrant organic contaminants," *Environ. Technol. Innov.*, sayı 18, s. 100728, Mayıs 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.100728.

[8] S. Top, M. Akgün, E. Kıpçak, ve M. S. Bilgili, "Treatment of hospital wastewater by supercritical water oxidation process," *Water Res.*, sayı 185, s. 116279, Ekim 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.116279.

[9] J. Portela, "Elimination of cutting oil wastes by promoted hydrothermal oxidation," *J. Hazard. Mater.*, sayı 88, cilt 1, s. 95–106, Kasım 2001, doi: 10.1016/S0304-3894(01)00295-3.

[10] E. Kıpçak ve M. Akgün, "Biofuel production from olive mill wastewater through its Ni/Al 2 O 3 and Ru/Al 2 O 3 catalyzed supercritical water gasification," *Renew. Energy*, sayı 124, s. 155–164, Ağustos 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.06.075.

[11] B. Yang, Z. Cheng, T. Yuan, ve Z. Shen, "Catalytic oxidation of various aromatic compounds in supercritical water: Experimental and DFT study," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, sayı 100, s. 47–55, Temmuz 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2019.02.002.

[12] J. R. Portela, E. Nebot ve E. Martínez de la Ossa, “Generalized kinetic models for supercritical water oxidation of cutting oil wastes,” *J. Supercrit. Fluids*, sayı 21, cilt 2, s. 135–145, Ekim 2001, doi: 10.1016/S0896-8446(01)00084-5.

[13] J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, E. Nebot, ve E. Martínez de la Ossa, “Hydrothermal oxidation: Application to the treatment of different cutting fluid wastes,” *J. Hazard. Mater.*, sayı 144, cilt 3, s. 639–644, Haziran 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.088.

[14] J. Sánchez-Oneto, F. Mancini, J. R. Portela, E. Nebot, F. Cansell, ve E. J. Martínez de la Ossa, “Kinetic model for oxygen concentration dependence in the supercritical water oxidation of an industrial wastewater,” *Chem. Eng. J.*, sayı 144, cilt 3, s. 361–367, Kasım 2008, doi: 10.1016/j.cej.2008.01.041.

[15] M. B. García Jarana, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, E. Nebot Sanz, ve E. J. Martínez de la Ossa, “Supercritical water gasification of industrial organic wastes,” *J. Supercrit. Fluids*, sayı 46, cilt 3, s. 329–334, Ekim 2008, doi: 10.1016/j.supflu.2008.03.002.

[16] S. Debnath, M. M. Reddy, ve Q. S. Yi, “Environmental friendly cutting fluids and cooling techniques in machining: a review,” *J. Clean. Prod.*, sayı 83, s. 33–47, Kasım 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.07.071.

[17] J. G. Wills, *Lubrication fundamentals*. New York: M. Dekker, 1980.

[18] E. Kuram, B. Ozcelik, E. Demirbas, E. Şik, ve I. N. Tansel, “Evaluation of New Vegetable-Based Cutting Fluids on Thrust Force and Surface Roughness in Drilling of AISI 304 Using Taguchi Method,” *Mater. Manuf. Process.*, sayı 26, cilt 9, s. 1136–1146, Eylül 2011, doi: 10.1080/10426914.2010.536933.

[19] S. A. Lawal, I. A. Choudhury, ve Y. Nukman, “Application of vegetable oil-based metalworking fluids in machining ferrous metals—A review,” *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, sayı 52, cilt 1, s. 1–12, Ocak 2012, doi: 10.1016/j.ijmachtools.2011.09.003.

[20] S. Debnath, M. M. Reddy, ve Q. S. Yi, “Environmental friendly cutting fluids and cooling techniques in machining: a review,” *J. Clean. Prod.*, sayı 83, s. 33–47, Kasım 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.07.071.

[21] “Development of Cutting Fluid Classification System Using Cluster Analysis: Tribology Transactions”: Sayı 44, cilt 3. May 01, 2022).

[22] E. Kuram, B. Ozcelik, M. Bayramoglu, E. Demirbas, ve B. T. Simsek, “Optimization of cutting fluids and cutting parameters during end milling by using D-optimal design of experiments,” *J. Clean. Prod.*, sayı 42, s. 159–166, Mart 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.11.003.

[23] M. A. El Baradie, “Cutting fluids: Part I. Characterisation,” *J. Mater. Process. Technol.*, sayı 56, cilt 1–4, s. 786–797, Ocak 1996, doi: 10.1016/0924-0136(95)01892-1.

[24] J. MacAdam *ve b*, "Incorporating biodegradation and advanced oxidation processes in the treatment of spent metalworking fluids," *Environ. Technol.*, sayı 33, cilt 24, Aralık 2012, doi: 10.1080/09593330.2012.678389.

[25] J. P. Byers, "Metalworking Fluids," s. 423, 2006.

[26] W. J. Bartz, "Ecological and environmental aspects of cutting fluids," *Lubr. Eng.*, sayı 57, s. 13–16, Mart 2001.

[27] A. Shokrani, V. Dhokia, ve S. T. Newman, "Environmentally conscious machining of difficult-to-machine materials with regard to cutting fluids," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, sayı 57, s. 83–101, Haziran 2012, doi: 10.1016/j.ijmachtools.2012.02.002.

[28] S. Debnath, M. M. Reddy, ve Q. S. Yi, "Environmental friendly cutting fluids and cooling techniques in machining: a review," *J. Clean. Prod.*, sayı 83, s. 33–47, Kasım 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.07.071.

[29] P. Kumar, S. A. H. Jafri, P. K. Bharti, ve M. A. Siddiqui, "Study of Hazards Related To Cutting Fluids and Their Remedies," *Int. J. Eng. Res.*, sayı 3, cilt 7, 2014.

[30] M. Hesampour, A. Krzyzaniak, ve M. Nyström, "Treatment of waste water from metal working by ultrafiltration, considering the effects of operating conditions," *Desalination*, sayı 222, cilt 1, Mart 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.01.155.

[31] B. Berche, M. Henkel ve R. Kenna, "Critical phenomena: 150 years since Cagniard de la Tour," *J. Phys. Stud.*, sayı 13, cilt 3, s. 3001, 2009, doi: 10.30970/jps.13.3001.

[32] E. Kiran, P. G. Debenedetti, ve C. J. Peters, Eds., *Supercritical Fluids*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000. doi: 10.1007/978-94-011-3929-8.

[33] J.-D. Grunwaldt, R. Wandeler, ve A. Baiker, "Supercritical Fluids in Catalysis: Opportunities of In Situ Spectroscopic Studies and Monitoring Phase Behavior," *Catal. Rev.*, sayı 45, cilt 1, s. 1–96, Ocak 2003, doi: 10.1081/CR-120015738.

[34] J. L. Martinez, Ed., *Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds*, 1-ci baskı. Boca Raton: CRC Press, 2007. doi: 10.1201/9781420006513.

[35] J. McHardy ve S. P. Sawan, Eds., *Supercritical fluid cleaning: fundamentals, technology, and applications*. Westwood, N.J: Noyes Yayınları, 1998.

[36] R. E. Wilson, P. C. Keith, R. ve E. Haylett, "LIQUID PROPANE Use in Dewaxing,Deasphalting, and Refining Heavy Oils," *Ind. Eng. Chem.*, sayı 28, cilt 9, s. 1065–1078, Eylül 1936, doi: 10.1021/ie50321a022.

[37] Ž. Knez ve E. Weidner, "Particles formation and particle design using supercritical fluids," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, sayı 7, s. 353–361, Ağustos 2003, doi: 10.1016/j.cossms.2003.11.002.

[38] E. Lester, P. Blood, J. Denyer, D. Giddings, B. Azzopardi ve M. Poliakoff, "Reaction engineering: The supercritical water hydrothermal synthesis of nano-particles," *J. Supercrit. Fluids*, sayı 37, s. 209–214, Nisan 2006, doi: 10.1016/j.supflu.2005.08.011.

[39] M. Mukhopadhyay, *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*. Boca Raton: CRC Press, 2000.

[40] J. García, O. Pérez, F. F. Polanco ve M. J. Cocero, "Supercritical water as reaction media. Physical properties at supercritical conditions an overview," 2003.

[41] A. Baiker ve R. Wandeler, "Supercritical Fluids; Opportunities in Heterogeneous Catalysis," *CATTECH*, sayı 4, cilt 2, s. 128–143, 2000, doi: 10.1023/A:1011915815968.

[42] Z. Y. Ding, M. A. Frisch, L. Li, ve E. F. Gloyna, "Catalytic Oxidation in Supercritical Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, sayı 35, cilt 10, s. 3257–3279, Ocak 1996, doi: 10.1021/ie960022n.

[43] H.-N. Girish, G.-Q. Shao, ve B. Basavalingu, "Well-monocrystallized $LaCrO_3$ particles from a $LaCrO_4$ precursor by supercritical hydrothermal technique," *RSC Adv.*, sayı 6, cilt 83, s. 79763–79767, 2016, doi: 10.1039/C6RA15354B.

[44] R. B. Gupta, *Supercritical water oxidation*, sayı 5. Taylor and Francis Group, 2006.

[45] A. Kruse ve E. Dinjus, "Hot compressed water as reaction medium and reactant," *J. Supercrit. Fluids*, sayı 39, cilt 3, s. 362–380, Ocak 2007, doi: 10.1016/j.supflu.2006.03.016.

[46] A. V. Bandura ve S. N. Lvov, "The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, sayı 35, cilt 1, Mart 2006, doi: 10.1063/1.1928231.

[47] S. Yesodharan, "Supercritical Water Oxidation: An Environmentally Safe Method for the Disposal of Organic Wastes," *Curr. Sci.*, sayı 82, Mayıs 2002.

[48] V. Vadillo, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, ve E. J. Martínez de la Ossa, "Problems in Supercritical Water Oxidation Process and Proposed Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, sayı 52, cilt. 23, s. 7617–7629, Haziran 2013, doi: 10.1021/ie400156c.

[49] P. A. Marrone, "Supercritical water oxidation—Current status of full-scale commercial activity for waste destruction," *J. Supercrit. Fluids*, sayı 79, s. 283–288, Temmuz 2013, doi: 10.1016/j.supflu.2012.12.020.

[50] A. D. Eaton ve b, *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Waşington, DC: American Public Health Association, 1998.

[51] W. Wagner ve A. Pruß, "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, sayı 31, Haziran 2002, doi: 10.1063/1.1461829.

[52] Z. Jiang, Y. Li, S. Wang, C. Cui, C. Yang, ve J. Li, “Review on Mechanisms and Kinetics for Supercritical Water Oxidation Processes,” *Appl. Sci.*, sayı 10, cilt 14, Temmuz 2020, doi: 10.3390/app10144937.

[53] Y. Karakuş, F. Aynacı, E. Kıpçak, ve M. Akgün, “Hydrogen production from 2-propanol over Pt/Al2O3 and Ru/Al2O3 catalysts in supercritical water,” *Int. J. Hydrog. Energy*, sayı 38, cilt 18, Haziran 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.033.

[54] L. Yu, Y. Chen, ve F. He, “Catalytic Supercritical Water Oxidation of Oily Wastewater,” *Chem. Technol. Fuels Oils*, sayı 51, Mart 2015, doi: 10.1007/s10553-015-0578-9.

[55] H. Erkonak, O. Ö. Söğüt, M.ve Akgün, “Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation,” *J. Supercrit. Fluids*, sayı 46, cilt 2, Eylül 2008, doi: 10.1016/j.supflu.2008.04.006.

[56] J. Li ve b., “Supercritical water oxidation of glyphosate wastewater,” *Chem. Eng. Res. Des.*, sayı 168, s. 122–134, Nisan 2021, doi: 10.1016/j.cherd.2021.02.002.

[57] M. Ren, S. Wang, C. Yang, H. Xu, Y. Guo, ve D. Roekaerts, “Supercritical water oxidation of quinoline with moderate preheat temperature and initial concentration,” *Fuel*, sayı 236, s. 1408–1414, Ocak. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.09.091.

A

EK BÖLÜM

Tablo A.1 Orijinal metal kesme sıvısının fiziksel özellikleri

Özellikleri	Değerleri
Kimyasal sınıf	Çözünür yağ
Görünüm	Kehribar
Renk	Kehribar
Fiziksel hali	Sıvı
Kokusu	Hafif
Yoğunluk	0.93 (g/sm3)
Kaynama noktası	143°C
Parlama noktası	162°C
Kinematik viskozite (40°C)	43 cSt
Mineral yağ içeriği	69
Suda Çözünürlük	Çözünür
pH	9.1

Tablo A.2 Pt/Al_2O_3 katalizörü ile yapılan deney koşulları ve sonuçları

Deney №	Basınç (MPa)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (san)	Debi (ml/dak)	Oksidan oranı (1 : x)	TOC besleme (mg/L)	TOC çıkış (mg/L)	TOC giderim (%)
1	25	400	60	2.50	Oksidan yok	8500	6030	29.06%
2	25	450	60	1.71	Oksidan yok	8500	5920	30.35%
3	25	500	60	1.41	Oksidan yok	8500	3840	54.82%
4	25	550	60	1.23	Oksidan yok	8500	1200	85.88%
5	25	600	60	1.10	Oksidan yok	8500	738	91.32%
6	25	400	90	1.67	Oksidan yok	8500	5970	29.76%
7	25	450	90	1.14	Oksidan yok	8500	5110	39.88%
8	25	500	90	0.94	Oksidan yok	8500	2060	75.76%

Tablo A.2 (devamı) Pt/Al_2O_3 katalizörü ile yapılan deney koşulları ve sonuçları

Deney №	Basınç (MPa)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (san)	Debi (ml/dak)	Oksidan oranı (1 : x)	TOC besleme (mg/L)	TOC çıkış (mg/L)	TOC giderim (%)
9	25	550	90	0.82	Oksidan yok	8500	834	90.19%
10	25	600	90	0.74	Oksidan yok	8500	648	92.38%
11	25	400	120	1.25	Oksidan yok	8500	4720	44.47%
12	25	450	120	0.85	Oksidan yok	8500	4760	44.00%
13	25	500	120	0.71	Oksidan yok	8500	1400	83.53%
14	25	550	120	0.62	Oksidan yok	8500	810	90.47%
15	25	600	120	0.55	Oksidan yok	8500	577	93.21%
16	25	400	150	1.00	Oksidan yok	8500	4770	43.88%

Tablo A.2 (devamı) Pt/Al_2O_3 katalizörü ile yapılan deney koşulları ve sonuçları

Deney №	Basınç (MPa)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (san)	Debi (ml/dak)	Oksidan oranı (1 : x)	TOC besleme (mg/L)	TOC çıkış (mg/L)	TOC giderim (%)
17	25	450	150	0.68	Oksidan yok	8500	4380	48.47%
18	25	500	150	0.56	Oksidan yok	8500	1060	87.53%
19	25	550	150	0.49	Oksidan yok	8500	857	89.92%
20	25	600	150	0.44	Oksidan yok	8500	525	93.82%
21	20	500	60	1.07	Oksidan yok	8500	2690	68.35%
22	30	500	60	1.79	Oksidan yok	8500	4830	43.18%
23	35	500	60	2.20	Oksidan yok	8500	5070	40.35%
24	25	500	60	1.41	1 : 0.5	8500	2360	72.24%

Tablo A.2 (devamı) Pt/Al_2O_3 katalizörü ile yapılan deney koşulları ve sonuçları

Deney №	Basınç (MPa)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (san)	Debi (ml/dak)	Oksidan oranı (1 : x)	TOC besleme (mg/L)	TOC çıkış (mg/L)	TOC giderim (%)
25	25	500	60	1.41	1 : 1	8500	1570	81.53%
26	25	500	60	1.41	1 : 1.5	8500	92.31	98.91%
27	25	500	60	1.41	1 : 2	8500	58.98	99.31%
28	25	500	60	1.41	Oksidan yok	8000	3460	56.75%
29	25	500	60	1.41	Oksidan yok	12000	5060	57.83%
30	25	500	60	1.41	Oksidan yok	16000	6600	58.75%
31	25	500	60	1.41	Oksidan yok	20000	7630	61.85%

Tablo A.3 Ru/Al_2O_3 katalizörü ile yapılan deney koşulları ve sonuçları

Deney №	Basınç (MPa)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (san)	Debi (ml/dak)	Oksidan oranı (1 : x)	TOC besleme (mg/L)	TOC çıkış (mg/L)	TOC giderim (%)
1	25	400	60	2.50	Oksidan yok	8500	4950	41.76%
2	25	450	60	1.71	Oksidan yok	8500	3200	62.35%
3	25	500	60	1.41	Oksidan yok	8500	2300	72.94%
4	25	550	60	1.23	Oksidan yok	8500	819.3	90.36%
5	25	600	60	1.10	Oksidan yok	8500	628.6	92.60%
6	25	400	90	2.16	Oksidan yok	8500	4260	49.88%
7	25	450	90	1.48	Oksidan yok	8500	3070	63.88%
8	25	500	90	1.22	Oksidan yok	8500	1340	84.24%

Tablo A.3 (devamı) Pt/Al_2O_3 katalizörü ile yapılan deney koşulları ve sonuçları

Deney №	Basınç (MPa)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (san)	Debi (ml/dak)	Oksidan oranı (1 : x)	TOC besleme (mg/L)	TOC çıkış (mg/L)	TOC giderim (%)
9	25	550	90	1.06	Oksidan yok	8500	684.8	91.94%
10	25	600	90	0.95	Oksidan yok	8500	510.9	93.99%
11	25	400	120	1.62	Oksidan yok	8500	3880	54.35%
12	25	450	120	1.11	Oksidan yok	8500	2660	68.71%
13	25	500	120	0.91	Oksidan yok	8500	1010	88.12%
14	25	550	120	0.80	Oksidan yok	8500	612.6	92.79%
15	25	600	120	0.72	Oksidan yok	8500	549.3	93.54%
16	25	400	150	1.30	Oksidan yok	8500	3770	55.65%

Tablo A.3 (devamı) Pt/Al_2O_3 katalizörü ile yapılan deney koşulları ve sonuçları

Deney №	Basınç (MPa)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (san)	Debi (ml/dak)	Oksidan oranı (1 : x)	TOC besleme (mg/L)	TOC çıkış (mg/L)	TOC giderim (%)
17	25	450	150	0.89	Oksidan yok	8500	2240	73.65%
18	25	500	150	0.73	Oksidan yok	8500	978.4	88.49%
19	25	550	150	0.64	Oksidan yok	8500	584	93.13%
20	25	600	150	0.57	Oksidan yok	8500	543.3	93.61%
21	20	500	60	1.38	Oksidan yok	8500	1290	84.82%
22	30	500	60	2.32	Oksidan yok	8500	2980	64.94%
23	35	500	60	2.86	Oksidan yok	8500	4580	46.12%
24	25	500	60	1.83	1 : 0.5	8500	2110	75.18%

Tablo A.3 (devamı) Pt/Al_2O_3 katalizörü ile yapılan deney koşulları ve sonuçları

Deney №	Basınç (MPa)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (san)	Debi (ml/dak)	Oksidan oranı (1 : x)	TOC besleme (mg/L)	TOC çıkış (mg/L)	TOC giderim (%)
25	25	500	60	1.83	1 : 1	8500	1320	84.47%
26	25	500	60	1.83	1 : 1.5	8500	143.8	98.31%
27	25	500	60	1.83	1 : 2	8500	122.2	98.56%
28	25	500	60	1.83	Oksidan yok	8000	2380	70.25%
29	25	500	60	1.83	Oksidan yok	12000	3480	71.00%
30	25	500	60	1.83	Oksidan yok	16000	4530	71.69%
31	25	500	60	1.83	Oksidan yok	20000	4900	75.50%

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Rahimov M. ve Akgün M., “Catalytic Treatment of Metal Cutting Fluid By Supercritical Water Oxidation” *International Marmara Sciences Congress (Spring 2021),* Kocaeli, Turkiye, 21-22 Mayıs 2021, s. 46.

Makaleler

1. M. Rahimov ve M. Akgün, “Treatment of metal cutting fluid wastewater over Pt/Al2O3 and Ru/Al2O3 in supercritical water medium,” *J. Water Process Eng.,* sayı 46, s. 102571, Nisan 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102571.