T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DETERJAN FABRİKASI ATIK SUYUNUN SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONU YÖNTEMİ İLE ARITIMI

SEMA ŞENTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. MESUT AKGÜN

İSTANBUL, 2015

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DETERJAN FABRİKASI ATIK SUYUNUN SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONU YÖNTEMİ İLE ARITIMI

Sema ŞENTÜRK tarafından hazırlanan tez çalışması 02.12.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Fatma KARACA

Marmara Üniversitesi _____

Doç. Dr. Sinan BİLGİLİ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince, benden akademik bilgi ve desteğini esirgemeyen, laboratuar çalışmalarımda ve tez yazım aşamasında büyük katkısı olan danışman hocam Prof. Dr. Mesut AKGÜN'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında kendilerinden teknik ve teorik olarak yardım aldığım Dr. Ekin KIPÇAK ve Arş. Gör. Selin TOP'a, benimle bilgisini ve samimiyetini paylaşan arkadaşlarım Arş. Gör. Demet ÖZALTUN ve Yüksek Kimya Müh. Ferda CİVAN'a, deterjan atık suyu temin etmemi sağlayan Kimyager Ünal Özaltun'a çok teşekkür ederim.

Üzerimde büyük emekleri olan, tüm öğrenim hayatım boyunca beni destekleyen, haklarını asla ödeyemeyeceğim annem Fatma ŞENTÜRK ve babam Şaban ŞENTÜRK'e sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2015

Sema ŞENTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xv

BÖLÜM 1 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
1.3 Bulgular 4

BÖLÜM 2 5

DETERJAN HAKKINDA GENEL BİLGİLER 5

2.1 Tarihçe 5
2.2 Deterjan Nedir? 6
2.3 Deterjan ve Sabun Arasındaki Farklar 7
2.4 Deterjan Formülasyonlarında Kullanılan Maddeler 8
2.4.1 Yüzey Aktif Maddeler Hakkında Genel Bilgi 8
2.4.1.1 Hidrofobik Grup Yapısının Genel Etkileri 10
2.4.1.1.1 Hidrofobik Grubunun Uzunluğu 10
2.4.1.1.2 Dallanma ve Doymamışlık 10
2.4.1.1.3 Aromatik Yapı 11
2.4.1.1.4 Polioksipropilen ve Polioksietilen Gruplar 11
2.4.1.1.5 Perfloroalkil ve Polisiloksan grupları 11
2.4.1.2 Misel Oluşumu 11
2.4.1.3 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması 14

2.4.1.3.1 Anyonik Yüzey Aktif Maddeler 14
2.4.1.3.2 İyonik Olmayan (Noniyonik) Yüzey Aktif Maddeler 15
2.4.1.3.3 Katyonik Yüzey Aktif Maddeler 17
2.4.1.3.4 Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler 17
2.4.2 Deterjan Formülasyonlarında Kullanılan Diğer Maddeler 19
2.4.2.1 Yapı Maddeleri ... 19
2.4.2.1.1 Kompleksleştiriciler 20
2.4.2.1.2 İyon Değiştiriciler 20
2.4.2.1.3 Çöktürücüler 21
2.4.2.2 Alkaliler ... 21
2.4.2.3 Ağartıcılar ... 21
2.4.2.4 Enzimler ... 21
2.4.2.5 Aşındırıcılar ... 22
2.4.2.6 Antiredepozitan Maddeler ... 22
2.4.2.7 Antimikrobiyal maddeler ... 23
2.4.2.8 Köpük Stabilizatörleri ve Regülatörleri ... 23
2.4.2.9 Optik Beyazlatıcılar ... 23
2.4.2.10 Korozyon Önleyiciler ... 24
2.4.2.11 Bağlayıcı ve Dağıtıcı Maddeler ... 24
2.4.2.12 Parfümler ve Renklendiriciler ... 24
2.4.2.13 Koruyucular ... 24
2.4.2.14 Hidrotoplar ... 24
2.4.2.15 Boya transfer inhibitörleri ... 24
2.4.2.16 Reolojik özellik değiştirici maddeler ... 25

BÖLÜM 3 26

DETERJANLAR VE SU KİRLİLİĞİ ... 26

3.1 Deterjanlar ve Su Kirliliğine Etkileri ... 26
3.1.1 Yüzey Aktif Madde Kirliliği 27
3.1.2 Fosfat Kirliliği 30
3.2 Atık suların Karakteristik Özellikleri ... 33
3.2.1 Atık suların Fiziksel Özellikleri 33
3.2.2 Atık suların Kimyasal Özellikleri 34
3.2.2.1 Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) ... 34
3.2.2.2 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ... 35
3.2.2.3 Toplam Organik Karbon (TOK) ... 35
3.2.2.4 Teorik Oksijen İhtiyacı ... 36
3.2.2.5 Çözünmüş Oksijen ... 36
3.2.2.6 Azot ve Fosfor ... 37
3.2.2.7 pH ... 37
3.2.2.8 Alkalinite ... 37
3.3 Atık Suların Biyolojik Özellikleri ... 38

BÖLÜM 4 39

DETERJAN VE YÜZEY AKTİF MADDE İÇEREN ATIK SULARIN ARITILMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER 39

4.1 Biyolojik Arıtım 39
4.1.1 Aerobik Arıtma 40
4.1.2 Anaerobik Arıtım Sistemleri 40
4.2 Adsorpsiyon 41
4.3 Kimyasal çöktürme 43
4.3.1 Koagülasyon 43
4.3.2 Flokülasyon 44
4.4 Membran Prosesleri 44
4.5 Kimyasal Oksidasyon 46
4.6 Elektrokimyasal Oksidasyon 47
4.7 İleri Oksidasyon Prosesleri 48
4.8 Deterjan Atık suyu Arıtımı İle İlgili Yapılan Çalışmalar 50

BÖLÜM 5 59

SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR 59

5.1 Süperkritik Akışkanlar İle İlgili Temel Bilgiler 59
5.1.1 Süperkritik Akışkanların Fiziksel Özellikleri 60
5.1.2 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları 63
5.2 Süperkritik Suyun Özellikleri 66
5.2.1 Süperkritik Suyun Yoğunluğu ve Dielektirik Sabiti 67
5.2.2 Süperkritik Suyun İyon Çarpımı 70
5.2.3 Süperkritik Suyun Viskozitesi ve Difüzivitesi 72
5.3 Süperkritik Su Oksidasyonu (SCWO) 73
5.4 Süprkritik Su Oksidasyonu ile Atık Su Arıtımı ile İlgili Çalışmalar 76
5.5 Süperkritik Su Oksidasyonun Sorunları Ve Çözümleri 78
5.5.1 Korozyon Problemi 78
5.5.2 Tıkanma Problemi 80
5.5.3 Maliyet Problemi 80

BÖLÜM 6 84

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 84

6.1 Deterjan atık suyunun Temini ve Kimyasal Analizi 84
6.2 TOK, İK, TK, TK ve TA Analizleri 85
6.3 Kimyasal Oksijen İhtiyacı Ölçümü 85
6.4 Toplam Askıda Katı Madde Tayini 86
6.5 Anyonik Yüzey Aktif Madde Tayini 86
6.6 Toplam Fosfor Tayini 87
6.7 Deney Düzeneği ve Deneylerin Yapılışı 88
6.8 Deneylerle İlgili Hesaplamalar 91
6.8.1 Hacimsel Debilerin ve Reaktörde Kalma Sürelerinin Hesaplanması 91
6.8.2 Hidrojen peroksit çözeltisi konsantrasyon hesaplamaları 93
6.8.3 TOK, KOİ, TF, AKM ve Anyonik Yüzey Aktif Madde Dönüşüm Hesaplamaları 94

BÖLÜM 7 95

SONUÇLAR VE TARTIŞMA 95

7.1 Sıcaklığın Arıtım Verimi Üzerine Etkisi 97
7.2 Reaksiyon Süresinin Arıtım Verimi Üzerine Etkisi 101
7.3 O_2 Konsantrasyonunun Arıtım Verimi Üzerine Etkisi 103
7.4 Basınç Değişiminin Arıtım Verimi Üzerine Etkisi 104
7.5 Deneysel Verilerin Kinetik Modelle Karşılaştırılması 106

BÖLÜM 8 109

SONUÇLAR VE ÖNERİLER 109

KAYNAKLAR 111

ÖZGEÇMİŞ 121

SİMGE LİSTESİ

A	Arrhenius sabiti
Ea	Aktivasyon enerjisi
F	Hacimsel akış hızı
K	Reaksiyon hız sabiti
Kw	Suyun iyon çarpımı
L	Litre
mL	Mililitre
N	Azot
Nm	Nanometre
P	Fosfor
P	Basınç
Pc	Kritik basınç
R	İdeal gaz sabiti
S	Saniye
Tc	Kritik sıcaklık
Vc	Kritik noktadaki suyun molar hacmi
X	Dönüşüm yüzdesi
a	Organik kirletici derişimi cinsinden tepkime mertebesi
b	Oksijen derişimi cinsinden tepkime mertebesi
i	Dönüşümü incelenen parametre
^{o}C	Santigrat derece
ρ	Yoğunluk
ε	Dielektrik sabiti
τ	Reaktörde kalma süresi
ω	Merkezsizlik faktörü

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Alkil Benzen Sülfonat
AE	Alkol Etoksilat
AES	Alkil Etoksi Eter Sülfat
AKM	Askıda Katı Madde
AOS	Alfa- Olefin Sülfonat
APE	Alkil Fenol Etoksilat
APG	Alkil Poliglikosid
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BPR	Geri Basınç Regülatörü
CMC	Karboksi Metil Selüloz
ED	Elektrodiyaliz
EDTA	Etilen Diamin Tetra Asetikasit
İK	İnorganik Karbon
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KMK	Kritik Misel Konsantrasyonu
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LAS	Lineer Alkil Benzen Sülfonat
LD	Lethal Dose
MBAS	Metilen Mavisi Yüzey Aktif Madde
MEE	Metil ester Etoksilat
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
PV	Pervaporasyon
RO	Ters Osmoz
SCWO	Süperkritik Su OKsidasyonu
STTP	Sodyum Tripolifosfat
SAS	Sekonder Alkan Sülfonat
TA	Toplam Azot
TF	Toplam Fosfor
TK	Toplam Karbon
TOK	Toplam Organik Karbon
UF	Ultrafiltrasyon
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Kirlerin yüzey aktif maddelerle yüzeyden çıkartılması 7
Şekil 2.2 Surfaktant molekülünün şematik gösterimi 8
Şekil 2.3 Yüzey aktif madde moleküllerinin suda yapılanması 12
Şekil 2.4 Yüzey aktif madde konsantrasyonun fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerde değişmenin genel gösterimi 13
Şekil 2.5 Yüzey aktif madde misel yapılarının şematik olarak gösterimi 13
Şekil 2.6 Anyonik yüzey aktif maddenin temsili gösterimi 14
Şekil 2.7 Noniyonik yüzey aktif maddelerin temsili gösterimi 16
Şekil 2.8 Katyonik yüzey aktif maddelerin temsili gösterimi 17
Şekil 2.9 Amfoterik yüzey aktif maddelerin temsili gösterimi 18
Şekil 2.10 Yapı maddelerin Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarına etkisinin temsili gösterimi 20
Şekil 2.11 Antiredepozitan maddelerin kir parçacıkları üzerine etkisi temsili gösterimi 22
Şekil 3.1 LAS'ın parçalanması ile oluşan ara ürünler ve oranlarının gösterimi 29
Şekil 3.2 LAS'ın benzen halkası açılana kadar olan mikrobiyal parçalanması 30
Şekil 4.1 Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki 46
Şekil 5.1 Saf Bir Maddenin Faz Diyagramı 59
Şekil 5.2 Süperkritik akışkanların iki fazlı sistemden homojen tek fazlı sisteme geçişi . 61
Şekil 5.3 Saf suyun faz diyagramı 66
Şekil 5.4 Süperkritik suyun sıcaklık – yoğunluk grafiği 68
Şekil 5.5 250 bar basınçtaki suyun özellikleri 69
Şekil 5.6 Değişik basınçlarda suyun dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi 70
Şekil 5. 7 25 MPa basınç altında suyun iyon çarpımının sıcaklık ile değişimi 71
Şekil 5.8 Değişik basınçlarda suyun dinamik viskozitesinin sıcaklıkla değişimi 72
Şekil 5.9 Süperkritik su oksidasyonu prosesinin şematik gösterimi 74
Şekil 5.10 SCWO sisteminin bölümlerinde oluşan problemlerin gösterimi 81
Şekil 6.1 Deterjan fabrikası atık suyunun SCWO yöntemi ile arıtımının gerçekleştirildiği sistem 90
Şekil 6.2 Deterjan fabrikası atık suyunun SCWO yöntemi ile arıtımının gerçekleştirildiği sistemin şematik gösterimi 90
Şekil 7.1 Ham deterjan atıkuyunun ve arıtım sonunucu elde edilen numunelerin görsel olarak karşılaştırılması 96
Şekil 7.2 TOK konsantrasyonu ve dönüşüm yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi 98

Şekil 7.3 TOK konsantrasyonunun 250 bar sabit basınç ve farklı reaksiyon sürelerinde sıcaklık ile değişimi 99
Şekil 7.4 TOK dönüşümünün 250 bar sabit basınç ve farklı reaksiyon sürelerinde sıcaklıkla değişimi 100
Şekil 7.5 KOİ gideriminin 250 bar basınç 20 s reasksiyon süresinde sıcaklıkla değişim 101
Şekil 7.6 TOK konsantrasyonunun 250 bar sabit basınç ve farklı sıcaklıklarda reaksiyon süreleri ile değişimi 102
Şekil 7.7 TOK dönüşümünün 250 bar sabit basınç ve farklı sıcaklıklarda reaksiyon süreleri ile değişimi 103
Şekil 7.8 TOK dönşümünün 250 bar sabit basınç ve 500 ^{o}C - 20 s'de oksidan fazlası ile değişimi 104
Şekil 7.9 TOK konsantrasyonunun 500 ^{o}C- 20 s'de basınç ile değişimi 105

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Ticari olarak en yaygın kullanılan hidrofilik gruplar 9
Çizelge 2.2 Ticari olarak en yaygın kullanılan hidrofobik gruplar 10
Çizelge 2.1 Deterjanlarda olması istenen özellikler için yüzey aktif madde seçim önerisi 18
Çizelge 2.3: Deterjanlar için kalite faktörleri 25
Çizelge 3.1 Sülfofenil bütirik asitin LD_{50} değerlerinin LAS ile karşılaştırılması 29
Çizelge 3.2 Oligotrofik ve ötrofik suların özelliklerinin kıyaslanması 32
Çizelge 4.1 Kimyasal oksidasyonda kullanılan yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri 47
Çizelge 4.2 Kimyasal ve fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi türleri 49
Çizelge 5.1 Süperkritik akışkanların sıvıların ve gazların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması 61
Çizelge 5.2 Bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri 62
Çizelge 5.3 Süperkritik akışkan ortamında yapılan çeşitli uygulamalar 64
Çizelge 5.4 Suyun fizikokimyasal özelliklerinin özeti 67
Çizelge 5.5 Seçilen bazı bileşiklerin oksidasyon sonucu parçalanma yüzdesi 75
Çizelge 5.6 Gerçek atık suların laborauvar ölçekli süperkritik su oksidasyonu sonrası arıtım yüzdeleri 75
Çizelge 5.7 Nikel bazlı alaşım ve titanyumun subkritik ve süperkritik sıcaklıklarda çeşitli korozif maddelere karşı korozyon direnci 79
Çizelge 5.8 Kapanan ve hala aktif olan ticari SCWO şirketleri 82
Çizelge 5.9 Aktif olmayan büyük ölçekli SCWO tesisleri 83
Çizelge 6.1 Ham deterjan atık suyunun kimyasal analizi 84

ÖZET

DETERJAN FABRİKASI ATIK SUYUNUN SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONU YÖNTEMİ İLE ARITIMI

Sema ŞENTÜRK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Süperkritik su oksidasyonu (SCWO) atık sulardaki organik kirleticilerin zararlı yan ürünler oluşturmadan saniye mertebesindeki reaksiyon sürelerinde giderilmesini amaçlayan bir kapalı sistem arıtma yöntemidir. Bu nedenle özellikle tehlikeli atıkların bertaraf edilmesi için tercih edilen bir yöntemdir. Suyun kritik noktasında sıcaklık (T_c) 374,14°C ve basınç (P_c) 220,64 bar'dır. Suyun bu koşullardaki yoğunluk, dielektrik sabiti, difüzivite ve viskozite gibi özellikleri kütle ve ısı transferinin çok daha hızlı gerçekleşmesini sağlayarak organik kirleticilerin oksitlenmesi için uygun bir reaksiyon ortamı sağlar.

Bu çalışmada sıvı deterjan üretimi yapan bir fabrikadan alınan deterjan atık suyunun süperkritik su ortamında arıtımı gerçekleştirilmiştir. Oksitleyici olarak Hidrojen Peroksit (H_2O_2) çözeltisi kullanılan deneyler sürekli akışlı boru tipi reaktörde yapılmıştır. Sıcaklık, reaksiyon süresi, basınç ve H_2O_2 konsantrasyonu değişimlerinin arıtım verimi üzerine etkisi incelenmiş ve en yüksek arıtımın elde edildiği çalışma koşulları belirlenmiştir.

Başlangıç Toplam Organik Karbon (TOK) değerinin 2930 mg/L, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değerinin ise 8600 mg O_2/L olduğu ham deterjan atık sularında, 20 ile 60 s aralığındaki reaksiyon sürelerinde yapılan çalışmalar sonucu TOK değerinde % 97,67

oranında, KOİ değerinde ise % 93,7 oranında arıtım verimi elde edilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde; reaksiyon süresi, sıcaklık ve O_2 konsantrasyonu arttığında arıtım verimlerinin de arttığı, reaksiyon basıncının artmasıyla ise arıtım veriminin düştüğü tespit edilmiştir.

Elde edilen deneysel veriler ile oksidasyon reaksiyonunun, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, atık su ve oksitleyici konsantrasyonuna bağlı kinetik modeli oluşturulmuştur. Reaksiyon hız ifadesinde, aktivasyon enerjisi Ea, 16,890 $kJ.mol^{-1}$, atıksu konsantrasyonu ve oksitleyici konsantrasyonuna göre reaksiyon mertebesi sırasıyla 0,99 ve 0,5 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik su oksidasyonu, deterjan atık suyu, atık su arıtımı, arıtım yöntemleri, su kirliliği, toplam organik karbon, kimyasal oksijen ihtiyacı, yüzey aktif madde, ötrofikasyon.

ABSTRACT

TREATING DETERGENT FACTORY WASTE WATER USING SUPERCRITICAL WATER OXIDATION METHOD

Sema ŞENTÜRK

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Supercritical Water Oxidation (SCWO) is a method of closed-system waste water treatment which enables the elimination of the organic contaminants in the waste water within seconds of reaction before they generate hazardous waste products. Therefore, this method is especially opted for the eradication of hazardous waste. At the critical stage of the water, the temperature (T_c) is 374,14 ^{o}C and the pressure (P_c) is 220,64 bar. Such properties of the water as density, dielectric constant, diffusivity and viscosity provide a favourable reaction environment for the oxidation of the organic contaminants through considerably accelerating mass and heat transfer.

In this study, the treatment of detergent waste water obtained from a factory producing liquid detergent has been carried out in a supercritical aquatic environment. The experiments where hydrogen peroxide (H_2O_2) has been used as oxidizer have been conducted on the continous flow pipe-type reactor. The impact on the treatment efficiency of the changes in temperature, reaction time, pressure and O_2 concentration has been examined and the working conditions for the highest efficiency have been determined.

As a result of the studies carried out between 20 to 60 seconds of reaction time in the raw detergent water, where the first Total Organic Carbon (TOC) is 2930 mg/L and Chemical Oxygen Demand (COD) is 8600 mg O_2/L, a treatment efficiency of 97,67% in

TOC and 93,7% in COD has been obtained. Upon the examination of the experimental results, it has been ascertained that the treatment efficiency increases with the increase in reaction time, temperature and O_2 concentration while decreasing with the increase in the reaction pressure.

By using the obtained experimental data, a kinetic model of the oxidation reaction has been developed with respect to the reaction temperature and time, waste-water and oxidant concentrations. Accordingly, the activation energy, Ea, the reaction orders for the wastewater (based on TOC) and the oxidant have been determined as 16,89 kJ mol^{-1} , 0,99 and 0,5, respectively.

Keywords: Supercritical water oxidation, detergent waste water, treating of waste water, treating methods, polution of water, total organic carbon, chemical oxigen demand, surface active agent, eutrophication.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Çevrenin 19. yüzyılda sanayi devrimi ile başlayan kirlenme süreci, sanayinin gelişmesi ve kimyasal madde üretiminin artması sonucu günümüze kadar hızla devam etmiştir. Bugün sayısı 10 milyonu aşan kimyasal maddenin sentezi esnasındaki işlemlerden doğan maddelerin ve ana ürünlerin kullanılması yanında bunların ve parçalanma ürünlerinin doğaya karışması çevre kirlenmesinin başlıca nedenini oluşturmaktadır. Ayrıca bu maddelerin toksik özelliğe sahip olmaları canlılar açısından pek çok sorun teşkil etmektedir [1].

Çevre kirliliğinin büyük bir bölümünü ise canlılar açısından hayati öneme sahip olan su kaynaklarının kirlenmesi konusu oluşturmaktadır. Önemli boyutlara ulaşan su kirliliğinde rolü olan etkenlerden biri de üretimi ve tüketimi giderek artan sentetik deterjanlardır. Deterjanlar alıcı sulara boşaltıldıkları takdirde, köpük oluşumuna neden olma, biyolojik ayrışma sonucu sudaki oksijen oranının azalması, ötrofikasyon, sudaki canlılar üzerine ve içme sularına etkileri gibi istenmeyen sonuçlar doğurmaktatır [2]. Deterjan kirliliği, sulardaki biyolojik aktiviteyi etkilemesi açısından önemlidir. Deterjan aktif maddeleri alıcı sularda su özelliklerine bağlı olarak 0,5 mg/L'den yüksek derişimlerde köpük oluşturur. Su yüzeyini kaplayan köpükler suyun havalanmasına ve oksijen alışverişine engel olabilir. Deterjan aktif maddesi boşaltıldıkları alıcı sularda biyokimyasal reaksiyonlarla ayrışırlar ve bu ayrışma sırasında ortamdaki çözünmüş oksijeni kullanırlar. Bu durum ani oksijen eksikliğine neden olarak sudaki canlılar açısından tehlike arz edebilir [2].

Deterjan formülasyonlarında bulunan fosfatın alıcı sulara başlıca etkisi ise ötrofikasyona neden olmalarıdır. Böyle bir ortamda oksijenin azalması, renk değişimi, bulanıklılık, dipte aşırı birikimler, canlı türü sayısında azalma, bozunma ve kokuşma gözlenmekte ve ortam giderek kullanılamaz hale gelmektedir [2].

Deniz suyundaki deterjan konsantrasyonu 0,1 g/m^{3}'ten fazla olduğu takdirde organizmalara toksik etkiler yapacağı belirtilmektedir. Deniz suyundaki deterjan derişimleri lethal dozun altında bulunsa bile birçok türün gelişim basamaklarında özellikle de yumurta ve larvaların gelişmelerinde etkileri oldukça önemlidir [3].

Ekosistem için tehdit unsuru olan deterjan atık suları için biyolojik arıtım, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, membran prosesleri, kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Günümüzde "Aktif Çamur Biyolojik Arıtım Metodu" endüstriyel ölçekli deterjan atık suyu arıtımında en yaygın kullanılan yöntemdir [4]. Ancak köpük oluşumu ve düşük degredasyon hızı bu yöntem için sorun teşkil etmektedir [5]. Aynı zamanda yüksek konsatrasyonda deterjan içeren atık sular arıtılmaya kalkışıldığında bakteri zehirlenmeleri gerçekleşebilir [6]. Biyolojik olarak parçalanması zor olan yüzey aktif maddeler için etkili değildir ve parçalama sonucu oluşan ürünlerin toksik özellikte olma ihtimali vardır.

Son yıllarda çevresel kirlenmelerle ilişkili olarak ekolojik risklere ve sağlığa artan duyarlılıktan ötürü çevresel düzenlemelere daha katı kurallar getirilmeye başlanmıştır. Dolayısıyla, zor ayrışan, hatta inert ve/veya toksik kirleticilerin bulunduğu atık su arıtımında bu kurallara daha az maliyetlerle uyabilmek için ileri arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin bir grubu "İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)" olarak tanımlanmaktadır [7].

İleri oksidasyon prosesleri, yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır [8]. Hidroksil radikali (OH•, redoks potansiyeli = 2,8 V) oldukça reaktiftir ve biyolojik olarak bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme, bu bileşikleri CO_2 ve H_2O'ya mineralize etme özelliğine sahip, seçici olmayan bir radikaldir [9]. Hidroksil radikali (OH•), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır.

"Süperkritik Su Oksidasyonu (SCWO)" yöntemi de atık su arıtımında kullanılan ileri oksidasyon yöntemlerinden biridir. Su; çevre dostu olma, hemen ve ucuz olarak temin edilebilme, toksik olmama, güvenli ve tehlikesiz olma gibi avantajlara sahip bir çözücüdür. Doğal haliyle oldukça polar bir yapıdadır. Bu nedenle su pek çok organik bileşik için uygun bir çözücü değildir. Ancak süperkritik koşullar altında iyi bir çözücü özellik göstermesi, atık suları süperkritik su oksidasyonu yöntemiyle arıtılabilir kılmaktadır [10]. Suyun kritik noktasında sıcaklık (T_c) 374,14°C ve basınç (P_c) 220,64 bar'dır. Süperkritik su, bu kritik değerlerin üzerinde sıcaklık ve/veya basınca sahiptir. Kritik noktadaki suyun molar hacmi (V_c) 55,95 $cm^{3/}$mol, sıkıştırılabilirlik faktörü (Z_c) 0,229 ve merkezsizlik faktörü (w) 0,344 değerlerindedir [11].

Süperkritik su oksidasyonu; atık sulardaki organik kirleticilerin, zararlı yan ürünler oluşturmadan, saniye mertebesindeki reaksiyon sürelerinde giderilmesini amaçlayan bir kapalı sistem arıtma yöntemidir. Süperkritik su ortamı, organik kirleticilerin oksitlenmesi için uygun bir reaksiyon ortamı sağlar. Yüksek sıcaklık nedeniyle serbest radikal oksidasyon reaksiyonları hızlı bir şekilde ilerler. Süperkritik koşullarda su içerisinde çözünmüş olan apolar organik bileşenler, oksijen varlığında, eşit dağılımlı tek bir faz içinde, yoğun moleküler temas haline geçerler. Ara fazda kütle aktarımı için herhangi bir sınır olmadığından organik kirleticiler, hızla oksitlenerek CO_2 ve H_2O gibi son ürünler oluştururlar. Organik yapıda bulunan fosfor, fosfata; kükürt, sülfata; azot içeren bileşikler N_2 ve NO_2'ye dönüşür. Atık suda bulunan inorganik maddelerin süperkritik suda çözünürlükleri az olduğundan dolayı çökerler [12], [13].

Organik maddelerin oksidasyonu sonucu CO_2 gazı ve H_2O oluşmaktadır. Oksidan olarak hava kullanılıyorsa ya da atık suda azot mevcutsa, sıcaklık NO_x ve SO_x gibi emisyon gazlarını oluşturmak için yeterince yüksek (900 – 1000 ^oC) olmadığından son ürün olarak çoğunlukla N_2 ve az miktarda N_2O meydana gelir. Klor, fosfor, kükürt gibi heteroatomlar ise reaksiyon sonucu HCl, H_2SO_4 ya da H_3PO_4 asitlerini oluşturular. Uygun bir alkali ilavesiyle bu asitler nötralize edilerek tuz oluşumu sağlanır ve tuzlar çöktürülerek uzaklaştırılır. Yapılan çalışmalar sonucu süperkritik su oksidasyonunun temiz sıvı (saf su), temiz katı (metal oksit) ve temiz gaz (CO_2 ve N_2) üreten çevre dostu bir atık su arıtma teknolojisi olduğu kanıtlanmıştır [13],[6].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı arıtılmadan doğaya verildiğinde hem kirlilik oluşturan hem de doğadaki canlıların yaşamını olumsuz etkileyen deterjan fabrikası atık suyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtılmasını sağlamaktır. Sistem sıcaklığının, basıncının, reaksiyon süresinin ve oksidan olarak kullanılan hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonunun arıtım veriminine etkisi incelenmiştir.

Deterjan fabrikası atık suyunun arıtılması için en uygun koşulların saptanması ve gerçekleşen reaksiyonların kinetik parametre büyüklüklerinin hesaplanması da bu tezin diğer amaçları arasındadır.

1.3 Bulgular

Yapılan çalışma sonucu sıcaklık, reaksiyon süresi, basınç, oksidan konsantrasyonunun arıtım verimi üzerine etkisinin saptanmasını mümkün kılmaktadır. Oksidan konsantrasyonu ve sıcaklık arıtım verimine oldukça etki ederken reaksiyon süresinin etkisinin sıcaklık ve oksidan konsantrasyonundan daha az olduğu görülmektedir. Basınç arttığında ise arıtım veriminin azaldığı belirlenmiştir.

Proses sonucunda çevreye zararlı hiçbir yan ürünün oluşmaması, oldukça yüksek oranda arıtılan suyun başka bir işleme ihtiyaç duyulmadan kanalizasyona direk deşarj edilebilir olması ya da tesis içinde tekrar kullanılması SCWO prosesine üstünlük sağlayamaktadır.

BÖLÜM 2

DETERJAN HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1 Tarihçe

Deterjan üretimi ile ilgili ilk çalışmalar 1916'da başladı. I. Dünya Savaşından önce yıkayıcı ve temizleyici olarak sabunlar kullanılırdı. I. Dünya savaşı sırasında bitkisel ve hayvansal yağların başka amaçlarla kullanılması ve sabun üretmek için bitkisel ve hayvansal yağ eksikliğinin yaşanması deterjanların gelişmesini hızlandırdı. Sentetik deterjan ilk olarak Alman Kimyacı Dr. Fritz Günther tarafından 1917 yılında üretildi. Alman Kimyacı F. Günther, naftalini alkilleştirerek elde ettiği maddeyi sülfonladı ve böylece ilk deterjanın aktif maddesini elde etti [14],[15],[16].

1920 – 1930 yılları arasında lineer alkol sülfatlardan ($C_{14}H_{29}OSO_3Na$) deterjanlar üretildi. Bu deterjanlar, yüzeye yayılmasını sağlayacak olan sodyumsülfat dışında hiçbir katkı maddesi içermiyordu [15]. ABD'de üretim 1930'ların başında başladı fakat II. Dünya Savaşına kadar etkili bir üretim gerçekleştirilemedi. Savaş zamanı bitkisel ve hayvansal yağların kıtlığının yanı sıra, askeri ordunun mineralce zengin deniz suyunda ve soğuk suda etkili olabilecek temizlik maddesi ihtiyacı deterjanlar üzerine araştırma yapılmasına teşvik etti [17]. 1930'dan sonra sodyum alkil arilsülfonatlar, II. Dünya savaşından sonra ise lineer alkol sülfatlar deterjan üretiminde kullanıldı [15].

1946' da çamaşırlar için yüzey aktif madde ve onların etkinliğini arttıran yapı maddeleri bileşimli deterjanlar üretildi [17]. 1950'den sonra ise üretim teknolojisi kolay ve ucuz olan sodyum dodesilbenzensülfonatlar deterjanlarda yüzey aktif madde olarak kullanılmaya başlandı [15]. 1953 yılı itibarıyle ABD'de deterjan satışları sabun satışlarını

aştı [17]. 1950'lerde, otomatik bulaşık makinesi tozu, sıvı çamaşır deterjanı, bulaşık deterjanı, kumaş yumuşatıcısı, ağartıcı madde ilaveli deterjanlar üretildi [17].

1960 yıllarında bakteriler tarafından parçalanamayan dodesil benzen sülfonatın, deniz göl ve nehirlerde zamanla kirlenmeye yol açtığı belirlendi ve yapılan proses gelişmeleri sonucunda biyolojik olarak parçalabilen lineer alkil benzen sülfonat üretilerek, deterjan yüzey aktif maddesi olarak kullanılmaya başlandı [15]. Bu yıllarda leke çıkarıcı, enzim içerikli çamaşır deterjanları üretildi [17]. Lineer alkil benzen sülfonatlar için en büyük rakip alfa olefin sülfonatlardı [15].

1970'lerde sıvı el sabunları, kumaş yumuşatıcısı içeren deterjanlar, 1980'lerde soğuk suda etkin deterjanlar, otomatik bulaşık makineleri için sıvı deterjanlar, konsantre çamaşır tozları üretildi. 1990'larda ultra konsantre toz ve sıvı deterjanlar, ultra kumaş yumuşatıcıları, otomatik bulaşık makinesi jelleri üretildi [17].

Günümüzde üretilen deterjanların % 50-60'ı endüstride ve temizlik amacı ile büyük kuruluşlarda, % 25-30'u temizlik amacı ile evlerde ve geriye kalanı kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinin formülasyonlarında kullanılmaktadır [16].

2.2 Deterjan Nedir?

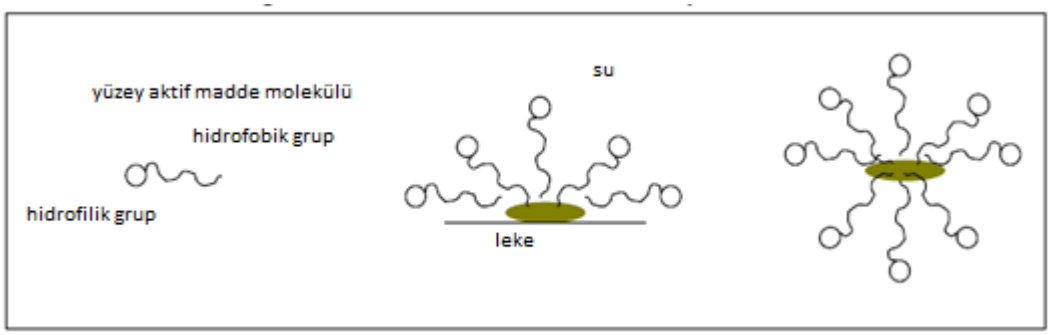
Deterjan terimi "temizlemek" veya "tasfiye etmek" anlamına gelen "deterge" kelimesinden türemiştir [2]. Petrokimya ürünlerinden elde edilen, temizleme ve arıtma gibi işlemlerde kullanılan toz, sıvı ya da jel (krem) şeklinde olabilen kimyasal maddelere ''deterjan'' denilmektedir [19]. Deterjan, yüzey aktif özelliği olup, bu özelliği dolayısıyla temizleme işlemi yapabilen ve içinde ayrıca yıkamaya yardımcı diğer kimyevi maddeleri de bulunduran üründür [15]. Sabun dışındaki temizleyicilerin tümü deterjan sınıfına girmektedir [19].

Deterjanların üç önemli işlevi vardır;

1- Suyun yüzey gerilimini düşürerek temizlenecek nesnenin içine daha kolay nüfuz etmesini sağlar,
2- Kir parçacıklarının ve yağların bulundukları yerden çıkmasını kolaylaştırır (emülsiye etme)

3- Çözünen kirlerin su içinde dağılmasını sağlayarak tekrar yüzeye çökmesini önler (disperse etme) [16], [18].

Şekil 2.1'de kirlerin yüzey aktif madde sayesinde yüzeyden nasıl uzaklaştırıldığı gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Kirlerin yüzey aktif maddelerle yüzeyden çıkartılması [20].

2.3 Deterjan ve Sabun Arasındaki Farklar

Sabunlar uzun zincirli doğal yağ asitlerinin sodyum ve potasyum tuzlarıdır ve ana maddeleri doğal yağlardır. İnsanların besin kaynağı olan hayvansal ve bitkisel yağların sabun üretimi nedeniyle tüketilmesi istenmemektedir. Deterjanlar ise petrol kaynaklı kimyasal maddelerden üretilir [15], [19], [21].

Deterjanın temizleme prensibi sabunla aynıdır. Sabun gibi kirleri, yağları ve katı parçacıkları sökerek bunların suda asılı durumda tutulmalarını sağlar. Ancak deterjan sabunun yaptığı her işi yapabilirken, sabun birçok kullanım alanında deterjanın yerini alamaz. Deterjanın ıslatma kapasitesi daha fazladır, suyun yüzey gerilimini sabuna nazaran daha fazla düşürerek suyun temizlenecek nesne içine daha kolay nüfuz edebilmesini sağlar [19].

Sabun, sert su ile kullanıldığı zaman kalsiyum ve magnezyum iyonları ile suda çözünmeyen tuzlar oluşturur ve bunlar çökerek eşyalarda istenmeyen tortu ve lekelere neden olur. Bu durum aynı zamanda daha çok sabun sarfiyatına da neden olmaktadır. Sabun asitlere ve ağır metallere karşı dayanıksızdır ve soğuk sularda etkili değildir. Deterjanlar ise sert sularda kolayca çözünür ve tortu oluşturmaz. Asitlere ve ağır metallere karşı da dayanıklı olup soğuk sularda dahi iyi bir temizleme etkisi göstermektedir. Deterjanlar daha az miktarla temizleme işini yaptıklarından sabunlara

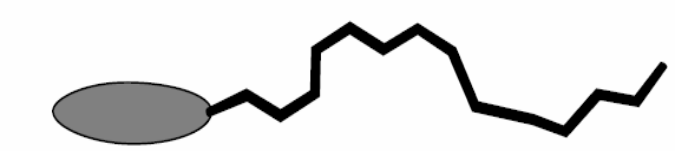
kıyasla daha ekonomiktir. Ayrıca deterjanlı atık suların biyolojik oksijen ihtiyacı sabunlu sulara nazaran daha düşüktür [15], [21], [22].

2.4 Deterjan Formülasyonlarında Kullanılan Maddeler

Deterjan formülasyonlarında en çok kullanılan madde, deterjana temizleme özelliğini kazandıran yüzey aktif maddelerdir. Fakat deterjanın temizleme gücünü ve yüzey aktif maddenin etkinliğini arttırmaya yarayan bir takım katkı maddeleri kullanılmktadır. Bunlar; yapı maddeleri, kompleksleştiriciler, iyon değiştiriciler, çöktürücüler, alkaliler, ağartıcılar, enzimler, aşındırıcılar, antiredepozitan maddeler, antimiktobiyal maddeler, köpük stabilizatörleri ve regülatörleri, optik beyazlatıcılar, korozyon önleyiciler, bağlayıcı ve dağıtıcı maddeler, parfümler ve renklendiriciler, koruyucular, hidrotoplar, boya transfer inhibitörleri ve reolojik özellik değiştirici maddelerdir. Deterjan formülasyonlarının en önemli maddesi olması sebebiyle yüzey aktif maddeler hakkında geniş bilgilere yer verilecektir.

2.4.1 Yüzey Aktif Maddeler Hakkında Genel Bilgi

Çok az miktarıyla bile çözündüğü sıvının yüzey veya ara yüzey özelliğini belirgin bir şekilde değiştiren maddelere yüzey aktif maddeler denir. Yüzey aktif maddeler deterjan formülasyonunda kullanılan en önemli bileşen olup, deterjanlarda %10-%40 oranlarında bulunur [23]. Yüzey aktif maddeler solvent tarafından çok az çekici olan liyofobik grup ve solvent tarafından kuvvetli bir çekiciliğe sahip olan liyofilik grup içeren karakteristik bir molekül yapısına sahiptir. Bu yapılar amfifatik yapılar olarak bilinmektedir [24]. Su, akademik ve endüstriyel açıdan en çok ilgi gören solvent olduğu için amfifililer için hidrofilik ve hidrofobik gruplar olarak bahsedilecektir [25]. Hidrofilik kısım baş grup, hidrofobik kısım da kuyruk grup olarak adlandırılabilir [26].



Hidrofilik (Baş) Grup Hidrofobik (Kuyruk) Grup

Şekil 2.2 Surfaktant molekülünün şematik gösterimi [27].

Molekülün hidrofilik kısmı çözelti içerisinde kalırken, hidrofobik kısmı ise su/hava ara yüzeylerine adsorplanır. Hidrofobik gruplar su molekülleriyle minimum seviyede temas edecek şekilde ara yüzeyde konumlanır. Su yüzeyi büyük çoğunluğun havaya doğru yöneldiği tek katmanlı yüzey aktif madde tabakası ile kaplanır. Çünkü hava molekülleri de hidrofobik gruplar gibi apolardır. Bu durum yüzeyde birbiriyle temas eden iki faz arasındaki farklılıkları azaltır [24]. Bu durum su molekülleri arasındaki çekim kuvvetini azaltarak çözeltinin yüzey gerilimini düşürür ve suyun leke içine nüfuz etmesini kolaylaştırır [19], [26].

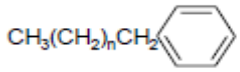
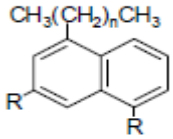
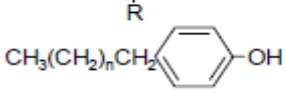
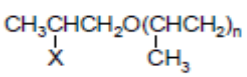
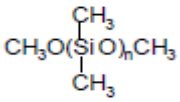
Yüzey aktif maddelerin liyofobik ve liyofilik kısımları solventin yapısına ve kullanım koşullarına göre çeşitlilik gösterebilir. Su gibi çok fazla polar olan çözücülerde liyofobik grup bir hidrokarbon, florokarbon ya da siloksan zinciri olabilirken, iyonik ya da polaritesi yüksek olan gruplar liyofilik kısım olarak rol alabilir [24]. Çizelge 2.1'de ticari olarak en yaygın kullanılan hidrofilik gruplar gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 Ticari olarak en yaygın kullanılan hidrofilik gruplar [25].

Grup	Genel Yapı
Sülfonat	$R–SO_3^- M^+$
Sülfat	$R–OSO_3^- M^+$
Karboksilat	$R–COO^- M^+$
Fosfat	$R–OPO_3^- M^+$
Amonyum	$R_xH_yN^+X^-$ (x = 1-3, y = 4-x)
Kuaterner amonyum	$R_4N^+X^-$
Betain	$RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$
Sülfobetain	$RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$
Polioksietilen	$R–OCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$
Polioller	Sukroz, sorbitan, gliserol, etilen glikol vb
Polipeptit	$R–NH–CHR–CO–NH–CHR'–CO–...–CO_2H$
Poliglisidil	$R–(OCH_2CH[CH_2OH]CH_2)_n–...–OCH_2CH[CH_2OH]CH_2OH$

Çizelge 2.2'de ticari olarak en yaygın kullanılan hidrofobik gruplar gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Ticari olarak en yaygın kullanılan hidrofobik gruplar [25].

Grup	Genel yapı	
Doğal yağ asitleri	$CH_3(CH_2)_n$	n = 12-18
Olefinler	$CH_3(CH_2)_nCH = CH_2$	n = 7-17
Alkilbenzenler		n = 6-10 düz zincirli ya da dallanmış
Alkilaromatikler		n = 1-2 suda çözünen yüzey aktif madde için n = 8 - 9 yağda çözünen yüzey aktif madde için
Alkilfenoller		n = 6-10 düz zincirli ya da dallanmış
Polioksipropilen		n = oligomerizasyon derecesi X = oligomerizasyon başlatıcı
Florokarbonlar	$CF_3(CF_2)_nCOOH$	n = 4-8 düz zincirli, dallanmış ya da H ile sonlanmış
Silikonlar		

2.4.1.1 Hidrofobik Grup Yapısının Genel Etkileri

2.4.1.1.1 Hidrofobik Grubunun Uzunluğu

Hidrofobik grubun uzunluğu artarsa, yüzey aktif maddelerin su içindeki çözünürlüğü azalır, organik çözücü içindeki çözünürlüğü artar. Yüzey aktif maddeler ara yüzeye birbirine daha yakın bir şekilde yerleşir. Misel adı verilen toplulukları oluşturma eğilimi artar. Yüzey aktif madde ve adsorplanmış film yapının erime noktası artar ve çözeltide sıvı kristal faz oluşumu eğilimi artar. Yüzey aktif maddenin hassasiyeti artar, eğer iyonik ise zıt iyonlar tarafından çöktürülür [24].

2.4.1.1.2 Dallanma ve Doymamışlık

Hidrofobik gruptaki dallanma ya da doymamışlık, düz zincir ve doymuş izomeri ile karşılaştırıldığında yüzey aktif maddenin sudaki çözünülüğünü arttırır. Yüzey aktif maddenin ve adsorplanmış film yapının erime noktasını düşürür. Yüzey aktif maddenin

ara yüzeyde daha mesafeli dizilmesine neden olur ve likid kristal faz oluşumunu önler. Doymamış gruplar oksidasyona ve renk değişimine neden olabilir. Dallanmış zincir yapı biyobozunabilirlik özelliğini azaltabilir ve termal kararsızlığı arttırabilir [24].

2.4.1.1.3 Aromatik Yapı

Hidrofobik gruptaki aromatik yapılar yüzey aktif maddenin polar yüzeyde adsorpsiyonunu arttırır. Yüzey aktif maddenin biyobozunabilirliğini azaltır. Yüzey aktif madde moleküllerinin ara yüzeyde daha mesafeli dizilmesine neden olur [24].

2.4.1.1.4 Polioksipropilen ve Polioksietilen Gruplar

Polioksipropilen yüzey aktif maddenin hidrofobik mahiyetini, polar yüzeylere adsorpsiyonunu ve organik solventlerdeki çözünürlüğünü arttırır. Polioksietilen gruplar ise yüzey aktif maddenin hidrofobik karakterini azaltıcı yönde etki eder [24].

2.4.1.1.5 Perfloroalkil ve Polisiloksan grupları

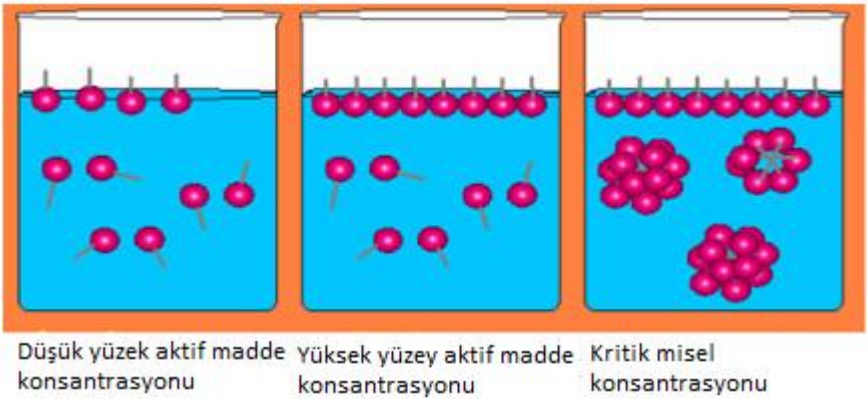
Hidrofobik kısım olarak her iki grubun varlığı da hidrokarbon bazlı hidrofobik gruba göre suyun yüzey gerilimini daha fazla düşürücü etki gösterir. Perfloroalkil yüzeyler hem su hem hidrokarbon iticidir [24].

Yüzey aktif maddeler yüzey gerilimi, yüzey viskozitesi ve fazlar arasındaki elektriksel potansiyel farkında değişikliğe neden olan birincil etkilerinin dışında teknoloji açısından önemli olan misel oluşturma, ıslatma, deterjan etkisi, yayılma, dağılma, hidrotropi, emülsiyonlaşma, köpüklenme özellikleri mevcuttur [28].

2.4.1.2 Misel Oluşumu

Yüzey aktif maddeler suya ilave edildiğinde başlangıçta hidrofob kısım suyun dışında olacak şekilde yerleşirler. Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça miseller oluşmaya başlar. Kritik Misel Konsantrasyonuna (KMK) ulaştıktan sonra yüzey aktif maddeler etkisini göstermeye başlar [29]. Örneğin, yüzey aktif madde çözeltilerinin suda çözünmeyen maddeleri çözme ve çözündürme özelliği Kritik Misel Konsantrasyonunda başlar ve misel konsantrasyonu arttıkça çözme özelliği de artar.

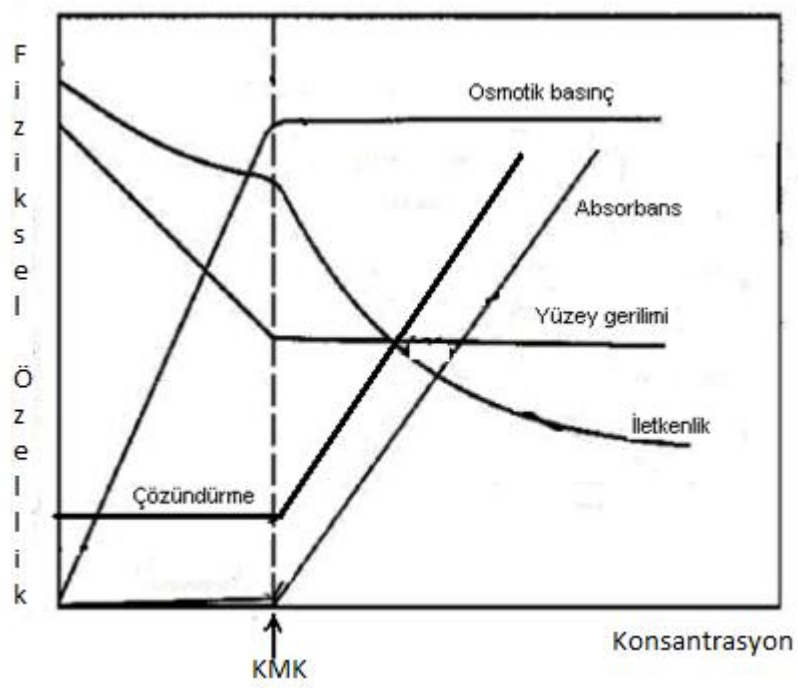
Ayrıca, deterjanların temizleme ve köpürme yetenekleri kritik misel konsantrasyonunda maksimumdur [30].



Şekil 2.3 Yüzey aktif madde moleküllerinin suda yapılanması [29].

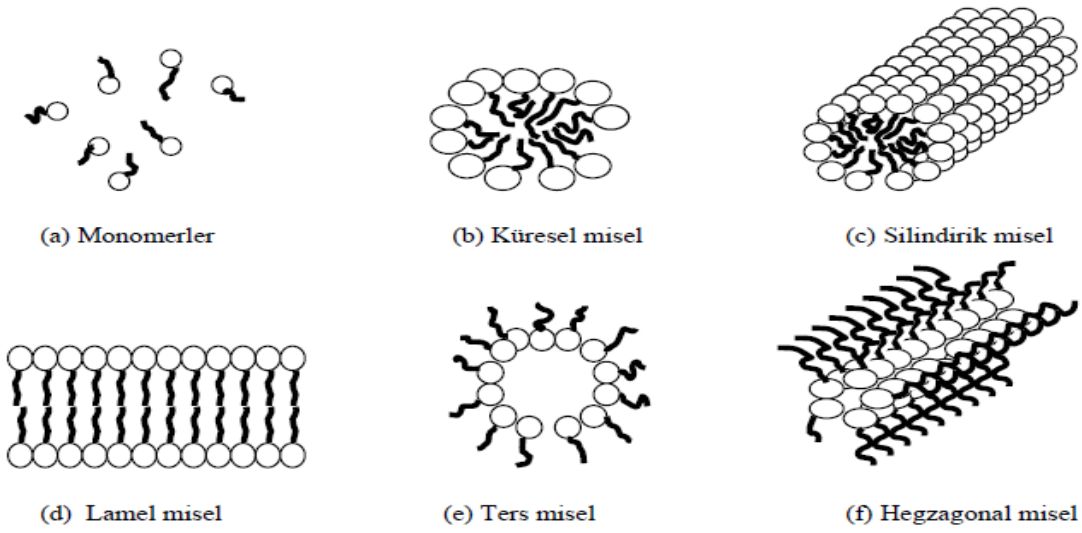
Yüzey aktif maddelerin çözeltileri alışılmamış fiziksel özellikler gösterirler. Seyreltik çözeltiler kuvvetli elektrolit gibi davranırken belli bir konsantrasyonda çeşitli fiziksel (ozmotik basınç, bulanıklık, yüzey gerilim gibi) ve elektriksel özelliklerinde ani bir değişme ve normalden sapma görülür. Yüzey aktif madde konusunun en önemli araştırmacılarından Mc. Bain, bu aykırı davranışların yüzey aktif madde moleküllerinin ve iyonların çözeltide yığışması veya "misel" oluşturmasıyla açıklanabileceğini belirtmiştir [31]. McBain, yüzey aktif iyonların hidrofobik yapıdaki hidrokarbon zincirlerinin içeri doğru yöneldiğini; hidrofilik grubun ise sulu ortamla temasını sürdürerek dışarıda kalacak şekilde kümelendiklerini ileri sürmüştür. Bu şekilde oluşan kolloidal büyüklükteki partiküller "misel" ve bu misel oluşumunun hissedilmeye başlandığı derişimi ise "Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)" olarak tanımlamıştır [32]. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerde böyle bir değişmenin genel gösterimi Şekil 2.4'de gösterilmiştir [32].

Misellerin bulundurduğu yüzey aktif madde molekülü sayısı o maddenin agregasyon sayısı olarak adlandırılır. Noniyonik yüzey aktif maddelerin agregasyon sayısı 1000 ve üzeri olabilirken iyonik yüzey aktif maddelerde yüklü baş gruplar arasındaki elektrostatik itmelerden dolayı daha az sayıda monomer bir araya gelebilmekte ve iyonik yüzey aktif maddeler için agregasyon sayısı en fazla 100 olmaktadır [29].



Şekil 2.4 Yüzey aktif madde konsantrasyonun fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerde değişmenin genel gösterimi

Yüzeyaktif maddeler, suda bulunduğu konsantrasyona ve hidrofilik grubunun yapısı ile boyutuna bağlı olarak değişik yapılarda olabilmektedirler. Yüzey aktif maddenin hangi yapıda olduğunu belirmeye yarayan önemli parametrelerden birisi, hidrofobik zincirin toplam alanının, hidrofilik kısmın toplam alanına oranıdır. Bu oran 1:1 ise miselin lamel, 1:2 ise silindirik, 3:1 ise küresel yapıda olduğu kabul edilir. Şekil 2.5'de yüzey aktif maddelerin misel yapıları şematik olarak gösterilmektedir.



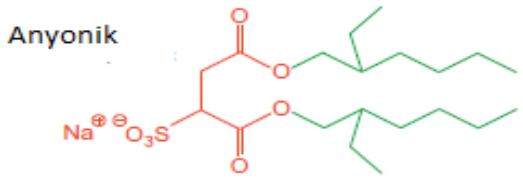
Şekil 2.5 Yüzey aktif madde misel yapılarının şematik olarak gösterimi [31].

2.4.1.3 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler polar baş gruplarının (hidrofilik grup) yapısına bağlı olarak dört grup şeklinde sınıflandırılır. Bunlar anyonik, katyonik, iyonik olmayan (non iyonik) ve amfoterik (zwitter iyonik) yüzey aktif maddelerdir.

2.4.1.3.1 Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Sahip olduğu hidrofilik grup negatif yükle yüklenmiş olan yüzey aktif maddelerdir. Bu gruplar sülfonat, sülfat ve karboksilat gruplarıdır [33]. Üretiminin kolay, maliyetinin düşük ve köpürme özelliğinin iyi olması nedeniyle anyonik yüzey aktif maddeler deterjan formülasyonlarında diğer yüzey aktif maddelere göre daha yaygın kullanılmaktadır [33],[34]. Şekil 2.6'da anyonik yüzey aktif maddenin kimyasal yapısına örnek gösterilmiştir. Şekilde kırmızı renk hidrofil yani baş kısmı, yeşil kısım ise hidrofob yani kuyruk kısmı temsil etmektedir.



Şekil 2.6 Anyonik yüzey aktif maddenin temsili gösterimi [35].

Sabunlar, alkil benzen sülfonatlar, lineer alkil sülfonatlar, alken sülfonatlar, olefin sülfonatlar, birincil alkil sülfatlar, ikincil alkil sülfatlar, ester ve amid sülfonatlar, sülfatlı polioksietilen eterler, ikincil alkan sülfonatlar, alfa sülfo yağ asidi metil esterleri, alkil eter sülfatlar kullanılan anyonik yüzey aktif maddelerdir [36].

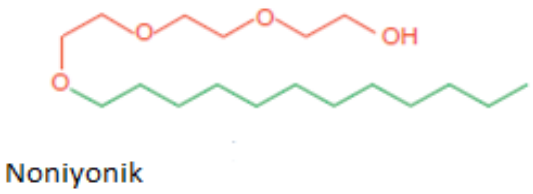
İlk yüzey aktif madde olan sabun da anyonik karakterdedir ve bitkisel ve hayvansal yağ asitlerinin alkali ile reaksiyonundan elde edilir [14], [34]. Bitkisel ve hayvansal yağların besin olarak kullanılmasının daha çok tercih edilmesi ve sabunun sert suda ve düşük sıcaklıklarda yüksek performans gösterememesi sentetik yüzey aktif madde gelişmeleri için itici güç olmuştur [34], [37]. Deterjan formülasyonlarında ilk olarak alkil benzen sülfonatlar (ABS) kullanılmıştır. Fakat ABS'ın biyobozunabilirlik oranı düşük olduğundan

nehir sularında köpük oluşturması yerini daha kolay parçalanan lineer alkil benzen sülfonata (LAS) bırakmasına neden olmuştur. Anyonik yüzey aktif maddeler arasında en çok kullanılanları lineer alkil benzen sülfonatlardır. LAS'ın dünya çapındaki yıllık üretimi üç milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Bu durum LAS'ın kolay üretilmesi, yüksek konsantre edilmiş formda depolanabilmesi, taşınması ve satılması ve iyi deterjan etkinliğine dayandırılmaktadır [33]. Fakat LAS yüzey aktif maddeleri çok sert sularda iki değerlikli katyonlar tarafından çöktürülür ve deterjan solüsyonundan ayrılır. Bu durum deterjanın temizleme gücünü azaltmaktadır. Az miktarda alkil etoksi eter sülfat (AES) ilavesi sert sularda LAS çökmesini azaltmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddelerden biri olan alfa - olefin sülfonat (AOS) AES ile benzer rol oynamasının yanı sıra yüksek temizleme performansı ve de iyi biyobozunabilirlik özelliklerine sahiptir [34]. AOS sert su ve sabuna karşı LAS'a göre daha yüksek tolerans gösterir ve soğuk suda köpürme özelliğine sahiptir. Alkan sülfonatlar kompleks üretim aşamalarına sahip olduklarından ticari olarak LAS ve AOS'a göre çok daha az kullanılır. Alkan sülfonatlar çok yüksek çözünürlüğe sahip olduklarından dolayı konsantre sıvı deterjan üretimi için oldukça ideal yüzey aktif maddelerdir [33]. Alken sülfonatlar, alkil benzen sülfonata göre daha pahalıdır ve en az temizleme gücüne sahip anyonik yüzey aktif maddelerdir. Alkol sülfatlar biyolojik olarak kolay parçalanır ve bol köpük oluşumuna neden olur. Özellikle şampuan yapımında kullanılır. Ester ve amid sülfonatlar ile sülfonatlanmış yağ asitlerinin üretimleri pahalıdır [36]. Alkil eter sülfatlar, su sertliğinden etkilenmez, yüksek çözünürlük gösterir. Sıvı formülasyonlarında düşük sıcaklıkta depolama kolaylığı vardır. Yün deterjanlarında, banyo köpüklerinde, şampuanlarda, bulaşık makinesi deterjanlarında kullanılır. Alkil sülfatlar hassas olmayan kumaşlar ve ağır iş deterjanı üretmek için kullanılır. Hidrokarbon zinciri düz olduğundan biyolojik olarak parçalanır [18].

2.4.1.3.2 İyonik Olmayan (Noniyonik) Yüzey Aktif Maddeler

Suda çözündüklerinde herhangi bir iyon oluşturmazlar [37]. İkinci büyük yüzey aktif madde sınıfını teşkil ederler. Bunlar diğer bütün yüzey aktif madde türleri ile uyumludur [27]. Noniyonik yüzey aktif maddeler yaygın olarak deterjan ve kişisel bakım ürünlerinin formülasyonunda anyonik yüzey aktif maddelerle birlikte kullanılırlar. Şekil

2.7’de noniyonik yüzey aktif maddenin kimyasal yapısına örnek gösterilmiştir. Kırmızı renk hidrofil yani baş kısmı, yeşil kısım ise hidrofob yani kuyruk kısmı temsil etmektedir.

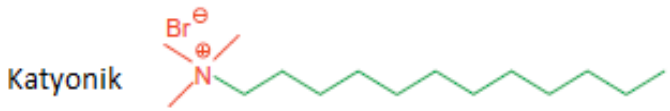


Şekil 2.7 Noniyonik yüzey aktif maddelerin temsili gösterimi [35].

Noniyonik yüzey aktif maddeler en çok petrokimyasal hammaddelerden ya da doğal kaynaklardan türetilen lineer alkil etoksilatlar tarafından temsil edilir. Başlıca noniyonik yüzey aktif maddeler alkol etoksilat (AE), alkil fenol etoksilat (APE), metil ester etoksilat (MEE), etoksilenmiş amin, etoksilenmiş amid, alkil poliglikosid (APG)’dir [34]. Noniyonik yüzey aktif maddeler en etkili kir uzaklaştırıcılardır. Anyonik yüzey aktif maddelerin aksine sert suya karşı hassasiyet göstermezler, çift değerlikli iyon varlığında çökelme göstermezler ve köpük oluşturma oranları düşüktür [14], [26], [34], [37]. Yağlı kirlerin çıkarılmasında oldukça etkilidir ve düşük sıcaklıklarda bile iyi performans gösterir [37]. En çok kullanılan türü nonil fenil etoksilatlardır [36]. Alkil fenoller etkili, düşük maliyetli ve çok yönlü olduklarından dolayı kırk yılı aşkın süredir deterjan kompozisyonlarında kullanılır. APE’ın alkol etoksilatlardan (AE) daha iyi bir temizleme performansı vardır fakat birincil biyobozunmaya uğramalarından kaynaklanan yan ürünler kolayca parçalanmaz ve sucul yaşama olumsuz etkileri olur. AE tek başına kullanıldığında anyonik yüzey aktif maddelere göre daha yüksek temizleme gücüne sahiptir. Metil ester etoksilatlar ile lekeleri çıkarma bakımından AE ile benzerlik gösterir fakat AE ile kıyaslandığında daha iyi biyobozunabilirdir [34]. Noniyonik yüzey aktif maddeler viskoz, likid ve yumuşak kremlerdir, toz deterjan formüllerinde pek kullanılmazlar [36].

2.4.1.3.3 Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Katyonik yüzey aktif maddeler pozitif yüklü hidrofilik grup içerir. Poliaminler ve tuzları, kuaterner amonyum tuzları, ve amin oksitler katyonik yüzey aktif maddelere örnektir [36]. Şekil 2.8'de katyonik yüzey aktif maddenin kimyasal yapısına örnek gösterilmiştir. Kırmızı renk hidrofil yani baş kısmı, yeşil kısım ise hidrofob yani kuyruk kısmı temsil etmektedir.



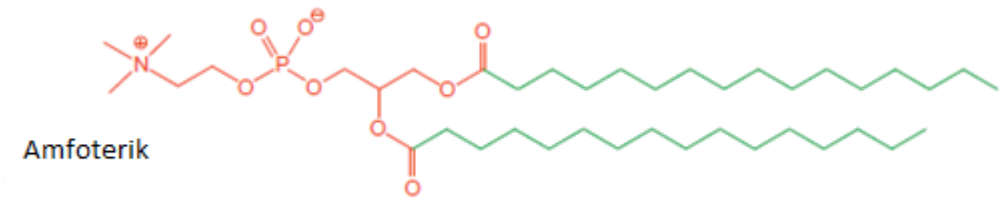
Şekil 2.8 Katyonik yüzey aktif maddelerin temsili gösterimi [35].

Temizlik gücü zayıf olduğundan yıkama maddelerinde kullanılmaz. Anyonik yüzey aktif maddelerle birlikte kullanıldıklarında birbirlerini nötralize ederek çökelek oluştururlar ve özelliklerini kaybederler. Bu nedenle anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler bir arada kullanılmaz [14], [37]. Kuaterner amonyum ve etoksilenmiş kuatlar dokuma yumuşatıcısı olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Lifler arasındaki sürtünmeyi, lifler ve deri arasındaki sürtünmeyi azaltıcı etki eder ve bu nedenle saç kremi olarak da kullanılabilir. Hidrolitik olarak kararlı olan katyonik yüzey aktif maddeler diğerlerine göre daha yüksek aquatik toksisite gösteriler. Çevre dostu katyonik yüzey aktif maddelerin yeni bir çeşidi olan ester kuatlar, tekstil yumuşatıcısı ajanı olarak kullanılan dialkilkuatların yerini almıştır [34]. Katyonik yüzey aktif maddelerin deterjan gücü zayıf olmasına karşın iyi bir yumuşatıcı, kaydırıcı ve dezenfektan özelliği gösterir [14], [26], [37]. Bu özelliklerinden dolayı, yiyecek fabrikalarında, eczacılıkta ve hastanelerde kullanılırlar [18], [36].

2.4.1.3.4 Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Amfoterik yüzey aktif maddeler normal koşullarda iki farklı yüklü grup içerir. İçinde bulundukları çözeltinin pH değerine göre anyonik veya katyonik yüzey aktif madde özelliği gösterir. Şekil 2.9'da amfoterik yüzey aktif maddenin kimyasal yapısına örnek

gösterilmiştir. Kırmızı renk hidrofil yani baş kısmı, yeşil kısım ise hidrofob yani kuyruk kısmı temsil etmektedir.



Şekil 2.9 Amfoterik yüzey aktif maddelerin temsili gösterimi [35].

Çizelge 2.1 Deterjanlarda olması istenen özellikler için yüzey aktif madde seçim önerisi [38].

İstenen Özellik	**Yüzey Aktif Madde Seçim Önerisi**
İyi temizleme gücü	• Yüzey aktif maddelerden karışım oluşturulmalı • Yüksek temizleme özelliğine sahip özellikle C_{10}-C_{16} aralığındaki yüzey aktif maddeler seçilmeli
Düşük çevresel etki	• Daha kolay biodegrade oldukları için dallanmış yapılı olanlardan çok düz hidrokarbon zincirine sahip yüzey aktif maddeler seçilmeli
Düşük maliyet	• Lineer alkil benzen sülfonat (LAS), Alkol Etoksisülfat (AES), Alkol Sülfat (AS), Sekonder Alkan Sülfonat (SAS) ve Alkol Etoksilat (AE) gibi yaygın kullanılan yüzey aktif maddeler seçilmeli
Uzun süreli köpük	• Anyonik ya da amfoterik veya her ikisinin karışımı kullanılmalı
Cilt ile uyumluluk	• Noniyonik, amfoterik ya da ikisinin karışımı kullanılmalı
Yüksek çözünürlük	• Kısa karbon zincirine sahip yüzey aktif maddeler seçilmeli • Yüzey aktif maddelerin potasyum tuzu kullanılmalıdır.
Su sertliğine karşı direnç	• Sert suya karşı anyoniklerden daha dirençli olan noniyonik yüzey aktif maddeler seçilmeli
Kumaş yumuşatma	• Yüzeylerde uzun süreli kalıcılığından dolayı katyonik yüzey aktif maddeler seçilmeli

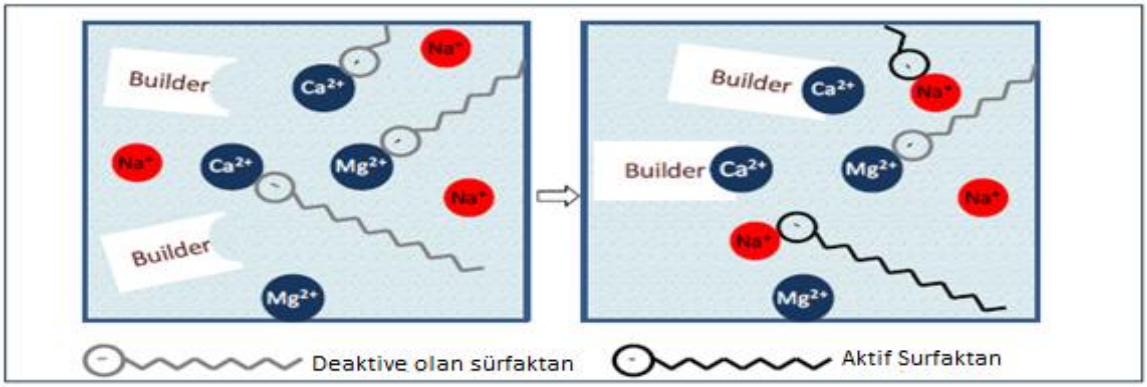
Betainler, sülfabetainler ve sülfobetainler başlıca amfoterik yüzey aktif maddelerdir. Polipeptitlerden üretilen amfoterik yüzey aktif maddeler çok etkilidir fakat yapıları karışık ve üretimleri pahalıdır [18],[36]. Betain ve sülfobetainler evsel deterjanlarda ve kişisel bakım ürünlerinde yaygın olarak kullanılır. Cilde ve saça yumuşaklık verir. Bu yüzey aktif maddelerin temizleme performansı noniyonik sürfaktanlar ile birlikte kullanıldığında daha iyidir. Amfoterik yüzey aktif maddelerin göz ve deride irritasyon özelliği anyonik ve noniyonik sürfaktanlara göre daha düşüktür. Betainler yüksek pH kararlılıkları nedeniyle endüstriyel ve geleneksel deterjanlarda kullanılabilir. pH'a duyarlı olmaları durumunda düşük pH'da katyonik karakter, yüksek pH'da anyonik karakter ve nötr pH değerine yakın aralıklarda ise amfoterik karakter gösterebilmektedirler [7]. Ayrıca çamaşır deterjanlarında boya transfer inhibitörü olarak kullanılabilir [34]. Çizelge 2.1'de deterjanlarda olması istenen özellikler için yüzey aktif madde seçimi önerileri verilişti r.

2.4.2 Deterjan Formülasyonlarında Kullanılan Diğer Maddeler

Deterjan formülasyonlarında yüzey aktif maddeler dışında yapı maddeleri, alkaliler, ağartıcılar, enzimler, aşındırıcılar, antiredepozitan maddeler, antimiktobiyal maddeler, köpük stabilizatörleri ve regülatörleri, optik beyazlatıcılar, korozyon önleyiciler, bağlayıcı ve dağıtıcı maddeler, parfümler ve renklendiriciler, koruyucular, hidrotoplar, boya transfer inhibitörleri ve reolojik özellik değiştirici maddeler kullanılmaktadır.

2.4.2.1 Yapı Maddeleri

Yapı maddelerinin en önemli görevi yıkama suyunda bulunan kalsiyum ve magnezyum iyonlarını gidermeleri ve yıkama işlemini kolaylaştırmalarıdır. Bu maddeler suyun devamlı alkali kalmasını sağlayarak kirlerin yıkama esnasında tekrar kumaşın üzerine çökmesini önlerler ve yüzey aktif maddelerin temizleme gücünü arttırıcı etki gösterirler. Yapı maddeleri, kompleksleştiriciler, iyon değiştiriciler ve çöktürücüler olarak gruplandırılır [15], [21].



Şekil 2.10 Yapı maddelerin Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarına etkisinin temsili gösterimi [39].

2.4.2.1.1 Kompleksleştiriciler

Deterjan formülasyonunda kullanılan kompleksleştiricilerin başlıca görevi suda bulunan Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi iyonları bağlayarak onların hidroksilleri şeklinde çökmelerini önlemektir. En çok kullanılan kompleksleştirici yapı maddesi sodyum tripolifosfattır (STPP). Sodyum tripolifosfat, yüzey aktif maddelerin etkisini arttırması, suyun pH'ını 9-10 arasında tutarak temizleme işlemini kolaylaştırması, kirin su içinde kalarak çökmesinin önlemesi, çamaşır makinasının yıpranmasını önlemesi, ekonomik olması, toksik olmaması, alerjik etkisinin olmaması nedeniyle önemli bir yapı maddesi olarak görülmektedir. Ancak, fazla miktarda fosfor içermesi nedeniyle önemli çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu nedenle Batı Avrupa ve Amerika Birleşik Devletleri'nde sodyum tripolifosfatın deterjan formülasyonlarında kullanımının azaltılması kararlaştırılmıştır. Sodyum difosfat, sodyum trifosfat, bazı fosforik asit türevleri, sitrik asit, nitriloasetik asit, EDTA (etilen diamin tetraasetikasit), süksinatlar, glukonatlar, kullanılan diğer kompleks yapıcı yapı maddeleridir [14], [15], [21], [39].

2.4.2.1.2 İyon Değiştiriciler

En tanınmış olanları zeolit A ve X gibi zeolitler ile polikarboksilik asit ve türevleridir. Zeolitler Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının Na^{+} iyonları ile değimesini sağlayarak, bu iyonların olumsuz etkilerini ortadan kaldırır [15], [21].

2.4.2.1.3 Çöktürücüler

Bu maddeler Ca^{2+} ve Mg^{2+} ile reaksiyona girerek onların çökmesini sağlar ve yüzey aktif maddelerin etkisini artırır. Başlıca örneği sodyum karbonattır [39].

2.4.2.2 Alkaliler

En çok kullanılan sodyum silikat ve sodyum karbonattır. Makinalardaki alüminyum parçaların korozyonunu önlemek ve uygun alkaliniteyi sağlamak için sodyum silikat kullanılır. Suyun sertliğini oluşturan metal iyonlarını çöktürmek için sodyum karbonatla birlikte kullanılır. Deterjan çözeltisini pH'ını alkali tutarak kirlerin tekrar çökmesini önler. Çamaşırlar üzerinde bulunan kirlerin çoğu asit özelliğinde olduğundan yıkama çözeltisinde alkalinite istenen bir özelliktir. Alkalinite ne kadar yüksek olursa temizleme performansı o kadar iyi olur. Sodyum hidroksit ve fosfatlar kullanılan diğer alkalilerdir. [15], [21].

2.4.2.3 Ağartıcılar

Ağartıcılar temizleyici değildirler. %2-3 gibi düşük bir oranda kir uzaklaştırma etkileri vardır. Ağartıcının fonksiyonu çamaşır elyafını boyamış olan çay, kahve, meyve suyu gibi lekeleri okside ederek renksiz hale getirmek ve parçalayarak çözünür hale getirmek suretiyle uzaklaştırmaktır. Ağartıcılar peroksit ağartıcılar ve hipoklorit ağartıcılar olmak üzere iki gruptur. Klorlu ağartıcıların dezenfektan özelliği vardır. Sodyumhipoklorit en güçlü beyazlatıcı maddedir. Ağartıcılar deterjanlarda bol miktarda kullanılırlar. En çok kullanılanlar, sodyum perborat tetrahidrat, sodyum perborat monohidrat, ve kalsiyum hipoklorittir. Beyazlatma genellikle yüksek sıcaklık (90-95^{o}C) istediği için son zamanlarda düşük sıcaklıklarda da yıkama ve beyazlatma özelliği sağlamak amacıyla bazı oksijen aktive edici maddeler kullanılmaya başlanmıştır. Bunlardan en çok kullanılan tetraasetil etilendiamindir. Ağartıcılar renk solmasına ve kumaş hasarına neden olabilir [15], [21], [39].

2.4.2.4 Enzimler

Enzimler lekeleri çıkarmak için ihtiyaç duyulan üstün temizleme performansı göstermeleri nedeniyle deterjanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Her enzim belirli tipte

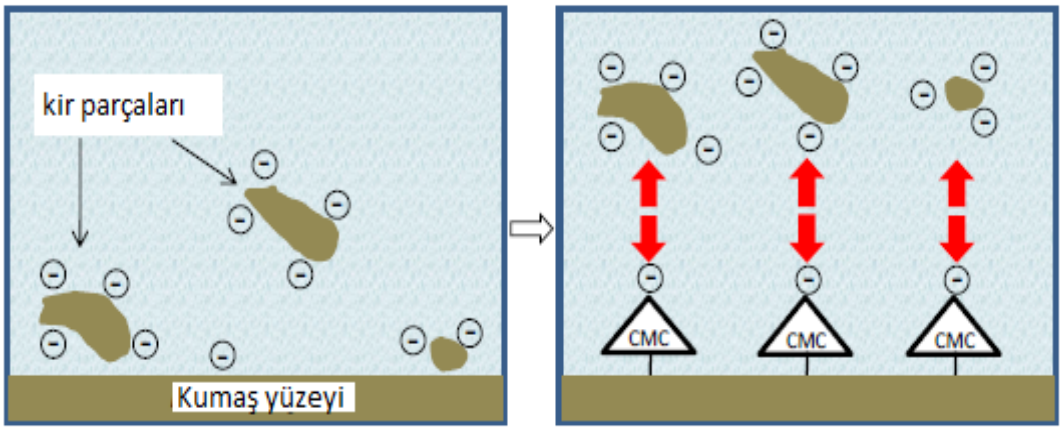
lekeyi çıkarma yeteneğine sahiptir. Enzimler deterjanlarda ilk 1913 yılında kullanılmış ve 1960'lardan sonra kullanımı giderek artmıştır. 1982'den beri Türkiye'de de kullanılmaya başlanmıştır. Enzimler protein ve karbonhidrat gibi kompleks yapılı lekelerin parçalanarak kumaştan uzaklaştırılmasını sağlar. Kumaşın renk kalitesini bozmazlar ve korozyona neden olmazlar. Düşük sıcaklıklarda çalışmaları nedeniyle enerji tasarrufu sağlarlar. Ayrıca enzimler yıkamadan sonra kalan fosfatları uzaklaştırmada da etkilidir. Biyolojik parçalanabilme özellikleri vardır. En çok kullanılan enzimler proteaz ve amilaz enzimleridir [15], [21], [40].

2.4.2.5 Aşındırıcılar

Yıkanacak olan eşyadaki pürüzleri giderme, ovalama ve parlatma işlemleri için kullanılır. Kalsit, feldspat, kuvars ve kum deterjanlarda kullanılan aşındırıcı maddelere örnek verilebilir [38].

2.4.2.6 Antiredepozitan Maddeler

Yıkama suyuna geçen kirin sulu çözelti içerisinde çok iyi dağılmasını sağlayarak temizlenen yüzey üzerine tekrar birikmesini önleyici özellik gösteren maddelerdir. En çok kullanılan antiredepozitan maddeler polikarboksilik asitler ve karboksi metil selülozdur (CMC) [15], [21].



Şekil 2.11 Antiredepozitan maddelerin kir parçacıkları üzerine etkisi temsili gösterimi [39].

2.4.2.7 Antimikrobiyal maddeler

Hastalık ya da kokuya neden olan mikroorganizmaları öldürmek veya oluşmasını önlemek amacıyla kullanılır. Kullanılan bu maddelerin hedef mikroorganizma üzerinde etkili ve cilt ile uyumlu olmasına dikkat edilmelidir. Temizlenecek olan yüzeye de etkisi göz önünde bulundurulmalıdır. Deterjan formülasyonlarında kullanılan antimikrobiyel maddelere örnek olarak kuaterner amonyum bileşikleri sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksit örnek verilebilir [38].

2.4.2.8 Köpük Stabilizatörleri ve Regülatörleri

Yıkamada deterjanın köpüğünü düzenleyici etki gösterirler. Genel olarak hidrofobik özelliktelerdir. Yüzey aktif madde ile birlikte çoğu kez köpük düzenleyici kullanılır. Bu köpük düzenleyici köpüğü arttırabilecek bir madde olabileceği gibi, azaltacak bir madde de olabilir. Köpük arttırıcıların en bilinenleri polikarboksilik asitler, yağ asidi amidleri, yağ asidi alkanolamidleri ve betainler, sülfobetainler, aminoksitlerdir [21].

Fakat günümüzdeki çamaşır makinalarında yüksek oranda köpürme istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle tam otomatik çamaşır makineleri için üretilen deterjanlara, diğer deterjanların aksine köpük kesici maddeler ilave edilir. En çok kullanılanları, silisyum ve parafin yağı türevleridir [14], [15], [21].

2.4.2.9 Optik Beyazlatıcılar

Kumaşa bağlanan ve UV ışınlarını absorblayan ve absorbladıkları bu ışınları beyaz ya da uçuk mavi şeklindeki görünür ışık haline çeviren maddelerdir. Bu maddeler fluoresant boyalardır. Bu amaçla kullanılan iki organik boyar madde vardır. Bunlar 4(2H-nafto[1,2-d]triazol-2-yl)stilben-2-sülfonat ve disodyum 4,4’-bis(4-anilino-6-morfolino-S-triazin-2-ylamino)-2,2’-stilben disulfonat maddeleridir. Bu maddeler elyafa iyi bir şekilde bağlanır, ısıya, oksijene ve klora karşı dayanıklıdır [14], [15], [21].

2.4.2.10 Korozyon Önleyiciler

En önemli korozyon önleyici madde sodyum silikattır. Makinalardaki aluminyum kısımların korozyonunu önler ve bulaşık makine deterjanlarında çatal bıçak gibi metal eşyaların paslanmasını engellemek amacıyla kullanılır. [15], [21].

2.4.2.11 Bağlayıcı ve Dağıtıcı Maddeler

Bağlayıcı maddeler toz deterjanların birbirine bağlanmasını arttırmak ve granül form oluşturmak için kullanılır. Poletilen glikol, polivinilpirolidon, poliakrilatlar, akrilat kopolimerler bağlayıcı maddelere örnek verilebilir. Dağıtıcı maddeler ise tablet deterjanların kullanımları sırasında parçalanmasını sağlamak amacıyla kullanılır [38].

2.4.2.12 Parfümler ve Renklendiriciler

Parfümler deterjan içeriğindeki ve lekelerdeki kötü kokuları maskeler, kıyafet ya da temilenen ortama hoş koku yayılmasını sağlar. Renklendiriciler ise ürüne özel kimlik sağlamak amacı ile kullanılır. pH ve termal kararlılığı iyi olan, ışıktan etkilenmeyen ve temizlenen nesneyi boyama riski olmayan renklendiricilerin seçilmesi önemlidir [38].

2.4.2.13 Koruyucular

Ürünü çürümeye, renk kaybetmeye, oksidasyon ve bakteriler saldırılara karşı koruyan maddelerdir. Etilendiamin, glutaraldehit deterjanlarda kullanılan koruyuculara örnek olarak verilebilir [38].

2.4.2.14 Hidrotoplar

Ürünün homojenliğini devam ettirebilmesini sağlamaktadır. Yüzey aktif maddenin çözünürlüğünü arttırıcı etki yapması istenir. Kümen sülfonat, etil alkol, toluensülfonat, ksilensülfonat örnek olarak verilebilir [38].

2.4.2.15 Boya transfer inhibitörleri

Yıkama sırasında boya transferini önleyerek giysilerin renklerinin korunmasını sağlayan maddelerdir. Polivinil pirolidon polimerler örnek olarak verilebilir [38].

2.4.2.16 Reolojik özellik değiştirici maddeler

Ürünün viskozite gibi özelliklerini geliştirmek, tüketiciye karşı cazip hale getirmek amacıyla ya da üretim aşamasında yardımcı madde olarak kullanılmaktadırlar. Kil, sodyum silikat, sodyum sülfat, solventler polimerler bu amaçla kullanılabilirler. Çizelge 2.3'de deterjanlar için kalite faktörleri belirtilmiştir.

Çizelge 2.3 Deterjanlar için kalite faktörleri [38].

Birinci dereceden kalite faktörleri

- Hızlı çözünürlük ve hızlı etki
- Kullanıma uygunluk
- Her koşulda etkili temizleme
- Yüksek ürün stabilitesi
- Küçük ve hafif deterjan paketi

İkincil kalite faktörleri

- Yüksek biyobozunabilirlik
- Arzu edilen köpük miktarı ve süresi
- Özellikle çamaşır deterjanları için renk koruyucu olması
- Tüketici sağlığına uygun olarak geliştirilmiş olması

BÖLÜM 3

DETERJANLAR VE SU KİRLİLİĞİ

3.1 Deterjanlar ve Su Kirliliğine Etkileri

Su kirliliği, doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar oluşturabilecek madde ve enerji atıklarının boşaltılması ile meydana gelen ve su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen olaydır [41].

Suları kirletme potansiyeli bakımından kirletici kaynakları; Endüstriyel organik ve inorganik atıklar, endüstriyel atık ısı, kanalizasyon atıkları, tarımsal atıklar, erozyon sonucu oluşan sedimentler, asit maden suları, petrol ve yağ kirlenmeleri, evsel atıklar olarak sıralayabiliriz [42].

Önemli boyutlara ulaşan su kirliliğinde rolü olan etkenlerden biri de üretimi ve tüketimi giderek artan sentetik deterjanlardır. Evsel ve endüstriyel atık sular yoluyla su kaynaklarına karışan ve biriken deterjanlar, suların doğal dengesini bozarak suda yaşayan canlıların ve onlarla beslenen insanların sağlığı açısından tehdit oluşturmaktadır [43].

Deterjanların boşaltıldıkları alıcı sulara etkileri, köpük oluşturma, biyolojik ayrışma sonucu oksijen tüketimi, sudaki canlılar üzerine olumsuz etkileri, ötrofikasyon ve içme sularına etkileri şeklinde özetlenebilir [44]. Deterjan aktif maddeleri alıcı sularda su özelliklerine bağlı olarak 0,5 mg/L'den yüksek konsantrasyonlarda köpük oluşturur.

Oluşan köpükler su yüzeyini kaplayarak havalandırmaya ve oksijen alışverişine engel olabilir. Deterjan aktif maddesi boşaltıldıkları alıcı sularda biyokimyasal reaksiyonlarla ayrışırlar ve bu ayrışma sırasında ortamdaki çözünmüş oksijeni kullanırlar. Bu durum ani oksijen eksikliğine neden olabilir [45].

Deterjan kirliliği, sulardaki biyolojik aktiviteyi etkilemesi açısından önemlidir. Özellikle deniz suyundaki deterjan konsantrasyonunun 0,1 mg/L'den fazla olması durumunda organizmalara toksik etki yapacağı belirtilmektedir. Bu toksik etki organizmalara oksijen taşınımını etkilediği şeklinde açıklanarak birçok tür için değişik lethal doz değerleriyle belirtilmektedir [3], [45].

Deterjanlar, toksik etkileri yanında, toksik dozun altında da sulardaki biyolojik yaşam üzerinde birçok olumsuz etkilere neden olmaktadır. Sucul hayvan türlerinde patolojik, embriyolojik, üreme, fizyolojik, biyokimyasal ve diğer etkilere sebep olurken, sucul bitki türlerinde sararma, klorofil-protein kompleksinin parçalanması, membrana zarar vererek hücre ölümü, metabolizma ve büyümenin geciktirilmesi, patomorfolojik başkalaşımlar, biyokütle artışında, protein ve DNA sentezinde azalmalar gibi deterjana bağlı etkiler yapılan çalışmalarla gösterilmiştir [43].

Merkezi Londra'da bulunan Sentetik Deterjanlar Daimi Teknik Komitesi, 4. Gelişim Raporu'nda aldığı kararla, deterjanların da bir kirlilik indikatörü olarak kabul edilmelerini, bakteriyolojik ve fiziksel özellikleriyle temiz görünen suda 0.5 mg/L'den fazla deterjan bulunması halinde o suyun kirli kabul edilmesini önermiştir. Deterjanların suda bulunmasına izin verilen miktarı Amerika ve Avrupa'nın birçok ülkesinde 0,5 mg/L olmasına rağmen, Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) temkinli bir yakalaşımı ile bu seviye 0,2 mg/L'de tutulmaktadır [43]. Deterjan formülasyonlarında bulunan yüzey aktif maddeler ve fosfat çevre kirliliğine neden olan başlıca maddelerdir [16].

3.1.1 Yüzey Aktif Madde Kirliliği

Bu tür kirlilik, yüzey aktif maddelerin doğal etkilere direnç göstererek parçalanmadan yapısını muhafaza etmesi nedeni ile oluşur. Deterjan yapısı muhafaza edildiği sürece etkileri de devam edeceğinden iki önemli sakınca oluşturur. Birincisi köpük oluşumuna

yol açtıkları için estetik açıdan arzu edilmeyen bir görünüm oluşturmalarıdır. Aynı sebep yüzünden deterjan içeren suların pompalanması, stoklanması ve kullanılması köpüklenme nedeni ile güç ve bazen imkânsız hale gelir. İkinci önemli sakınca ise yüzey aktif maddenin biyolojik olarak parçalanması için gerekli olan oksijeni sudaki çözünmüş oksijenden sağlayacağı için sudaki çözünmüş oksijen miktarını azaltmasıdır. Bu durum ise suda yaşayan canlılar açısından önemli bir sorun teşkil etmektedir [16].

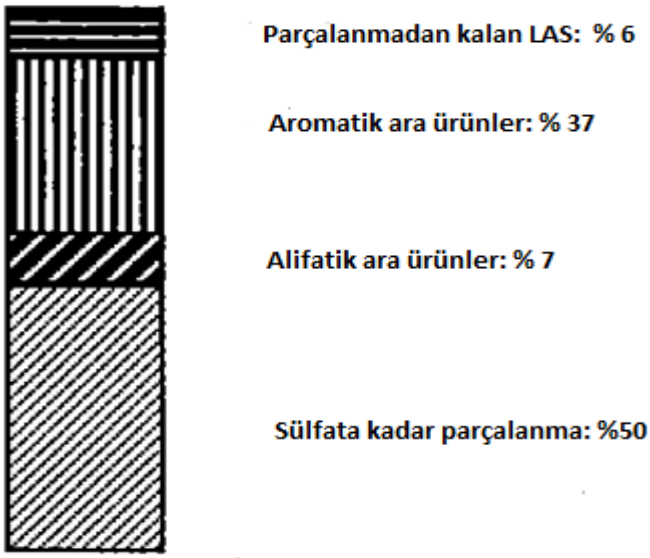
Deterjanların çevreye en az zarar verecek şekilde görevlerini yerine getirebilmesi için içerdikleri yüzey aktif maddelerin biyolojik bozunabilirliğinin yüksek ve hızlı olması gerekmektedir. Yüzey aktif maddelerin çevreye etkileri bunların biyolojik parçalanma ve zehirlilik derecesine bağlıdır. Aerobik ve anaerobik koşullardaki mineralizasyon (tam parçalanma) yüzey aktif maddelerin zararlı etkileri bakımından son derece önemlidir. Çünkü biyolojik parçalanma genellikle yüzey aktif maddelerin zehirliliğinin azalmasını sağlamaktadır [46]. Dallanmış hidrokarbon zincirli yüzey aktif maddeler düz zincirli yüzey aktif maddelere göre biyolojik olarak 5-10 kat daha az parçalanıp, doğada daha çok birikirler [31].

Dünyada deterjan üretiminde 1960'lı yılların başına kadar yüzey aktif madde olarak Dodesil Benzen (DDB) kullanılmıştır. Dallanmış bir yapısı olan alkil benzen sülfonatın biyolojik bozunabilirliğinin çok az ve yavaş olması sebebiyle, su ortamında ve arıtım tesislerinde yoğun köpük oluşumu ile suya O_2 aktarımını engellediği, böylece hem su canlılarını hem de suyun arıtım özelliğini olumsuz etkilediği saptanarak kullanımı yasaklanmıştır [47].

Alkil Benzen Sülfonatların negatif özelliklerinden dolayı, kolay parçalanabilirliği nedeniyle 1960'lı yıllarda Lineer Alkil Benzen Sülfonatlar gündeme gelmiştir ve günümüzde de deterjanlarda kullanımı devam eden en önemli yüzey aktif madde özelliğini korumaktadır. Bu nedenle yüzey aktif madde kirliliği araştırmalarında en çok lineer alkil benzen sülfonat incelenmiştir [48].

Değişik tuzluluk derecesine sahip alıcı ortam analizlerinde LAS'ın % 80-90 oranında parçalandığı, bir atık su numunesinde ise 0,5 mg/L derişimin altına iki aylık bir süre içinde ulaştığı belirlenmiştir. Aynı miktarda zor parçalanan ABS'li atık su numunesinde ise ABS derişimi 5,5 yıllık bir zamanda dahi 0,5 mg/L'e ulaşmamıştır [36].

Yüzey aktif maddelerin parçalanmaları ile bazı ara ürünler oluşmaktadır. Özellikle benzen halkasını bünyesinde barındıran ara ürünlerin yüksek bir toksisiteye sahip olabileceği düşüncesi ile bu konu üzerinde bir takım çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda aromatik ara ürünlerin yüksek oranda olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.1). LAS, Benzen halkasının açılması aşamasına kadar hızlı bir şekilde parçalanmaktadır. Bu aşamada benzen halkası parçalanmaya karşı direnç gösterdiğinden parçalanma yavaşlamakta ve ortamda sülfofenilbütirik asit birikmektedir. Sülfofenilbütirikasitin çeşitli su canlılarında LD_{50} değerleri araştırılmış ve şu sonuçlar elde edilmiştir [48].

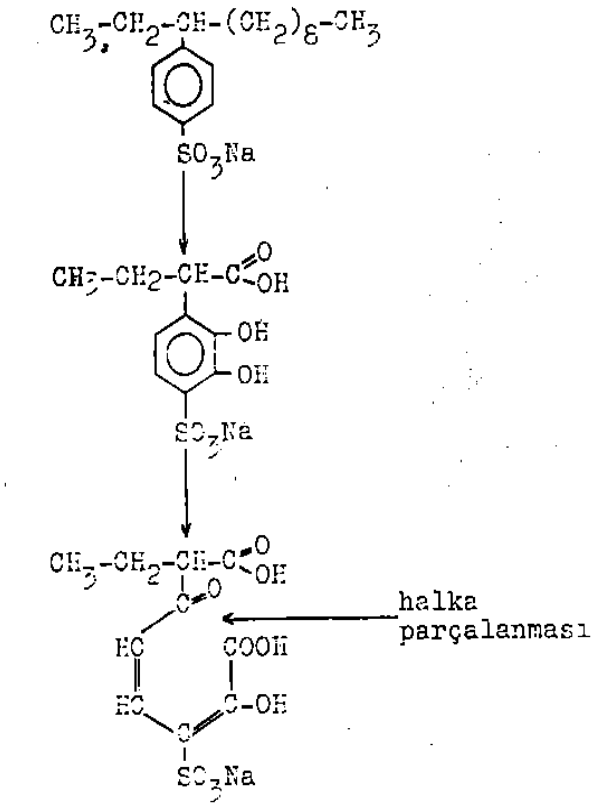


Şekil 3.1 LAS 'ın parçalanması ile oluşan ara ürünler ve oranlarının gösterimi [48].

Çizelge 3.1 Sülfofenil bütirik asitin LD_{50} değerlerinin LAS ile karşılaştırılması [48].

Kimyasal Madde	Canlı	LD_{50} (mg/L)
Alkilbenzensülfonat	Daphnia manga	15
Alkilbenzensülfonat	Goldorfe	5
Sülfofenilbütirik asit	Daphnia magna	6000
Sülfofenilbütirik asit	Goldorfe	15000

Bu sonuçlara göre LAS'ın parçalanmasıyla oluşan ara ürünlerin kendisinden daha az toksik olduğu görülmektedir. Şekil 3.2 'de LAS'ın benzen halkası açılana kadar olan bakteriyolojik parçalanması gösterilmiştir.



Şekil 3.2 LAS'ın benzen halkası açılana kadar olan mikrobiyal parçalanması [48].

Biyolojik parçalanabilirliği yüksek olan başka bir yüzey aktif madde ise sekonder alkan sülfonatlardır (SAS). Yüksek çözünme yeteneği, elektrolitlerle olan yüksek geçimliliği, iyi köpürme gücü ve yüksek kimyasal stabilitesi önemli avantajlarıdır. SAS daha çok likid deterjan formülasyonlarında kullanılır. Çevre sularında bulunabilecekleri konsantrasyonların 2-3 katı ile su bitkileri, algler ve balıklar üzerinde çalışmalar yapılmış ve toksik bir etki gözlenmemiştir. Ayrıca hayvanlar üzerinde yapılan testler kansorejonik, mutajenik ve teratojenik bir etkisinin olmadığını göstermiştir. SAS LAS'a göre daha az irritandır [48].

3.1.2 Fosfat Kirliliği

Doğal ve atık sularda toplam fosfor miktarı orto-fosfat, poli-fosfat veya organik bağlı fosfor (nükleik asitler, ATP, fosfolipidler vb.) halinde bulunabilir. Organik fosfor, biyolojik prosesler sonucu oluşur ve atık sulara insan ve gıda atıkları ile karışırlar. Bu

fosforlar biyolojik aktivitelerle parçalanarak orto-fosfat iyonu halinde serbest hale geçerler. Polifosfatlar da kendi içinde pirofosfat ve tripolifosfat olmak üzere ikiye ayrılır. Deterjanlardaki fosforun % 99'u pirofosfat ve tripolifosfat şeklindedir [49], [50]. Alıcı sularda fosfor artışının dört nedeni vardır. Bunlar; insan ve besin atıkları, gübreler, endüstriyel atıklar ve deterjanlardır. Bu fosforun ¼'ü deterjanlardan kaynaklanmaktadır [47]. Deterjanlardan kaynaklanan fosfatın alıcı sulara başlıca etkisi ötrofikasyondur. Ötrofikasyon, su kaynaklarında azot ve fosfor gibi besleyici elementlerin zenginleşmesi sonucu ortamda alg ve çeşitli bitkilerin aşırı çoğalarak ekolojik dengenin bozulması olayıdır. Böyle bir ortamda oksijenin azalması, renk değişimi, bulanıklık, dipte aşırı birikimler, canlı türü sayısında azalma ve kokuşma gözlenmekte ve ortam giderek kullanılmaz hale gelmektedir [3][45].

Çevre ve orman bakanlığı tarafından 2004 yılında yayınlanan su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre ötrofikasyon: "göl veya su hareketleri kısıtlı olan kapalı veya yarı kapalı koy, körfez, haliç, lagün ve benzeri su ortamına karbon, azot ve fosfor gibi besin maddelerinin taşınması ile ekolojik dengenin olumsuz yönde değişmesi" biçiminde tanımlanmaktadır [49].

Karbon, fosfat ve nitrat gibi besin maddelerce zengin olması sularda alg büyümesini uyarır ve yoğun üretim nedeniyle ortaya çıkan ürün kalıntıları ve alglerin zamanla ölmesi sonucu suda çirkin bir görünüm, kötü koku ve tat meydana getirir. Mikroorganizmal parçalanma işleminde aşırı oksijen kullanıldığından sudaki çözünmüş oksijen oranı azalır ve bu durum sudaki balıkların ve diğer canlıların ani ölümüne yol açar [51].

Ötrofik göllerde baskın olarak bulunan alg türü mavi- yeşil alglerdir. Bunlar azotu doğrudan atmosferden temin edebilirler. Bu yüzden ötrofikasyonu kontrol etmede çoğunlukla fosfor kullanılır [51]. Göllerde ötrofikasyon durumu oligotrofik, mezotrofik ve ötrofik olarak tanımlanabilir. Ekstrem durumlarda ise göller ultra-oligotrofik ve hipertrofik olarak sınıflandırılabilir [50]. Oligotrofik sularda ışık geçirgenliği 15 m'ye kadar ulaşırken ötrofik sularda bu değer 1,5 m veya daha azdır [47].

Çizelge 3.2 Oligotrofik ve ötrofik suların özelliklerinin kıyaslanması [47].

Özellik	Ötrofik	Oligotrofik
Görünüş	Yeşil renk, düşük ışık girişimi, berrak değil	Çok temiz su, yüksek ışık girişimi
Sertlik	Çoğunlukla sert	Genellikle yumuşak
Koku ve tat	Her zaman olmamakla birlikte çoğunlukla çürük kokusu	Koku yok veya turbamsı
Balık	Yok veya dayanıklı bazı türlerden az sayıda	Som ve alabalık
Oksijen kapsamı	Düşük, mevsim ve derinliğe bağlı değişmekte	Doygunluk civarı
Su temini için arıtma	Zor ve yavaş filtrasyon	Kolay ve hızlı filtrasyon

Genellikle bir su kütlesinde ötrofikasyon aşağıdaki olaylarla gözlenir:

• Su organizmaları ve bitki kütlesindeki artış,

• Organizma tipinde değişim, örneğin yeşil alglere ilaveten mavi-yeşil alg üremesi ve salmon balığı yerine daha kaba balık türlerinin çoğalması,

• Göl derinliği boyunca günlük oksijen derişimi ölçümlerinde maksimum, minimum değerler gözlenmesi,

• Suyun ışık geçirgenliğinin azalması ve renk artışı,

• Tabakalaşmanın olduğu dönemlerde derin bölgelerde oksijen konsantrasyonunun azalması,

• Çözünmüş N ve P derişiminde artış [47].

Göllerin kaçınılmaz evrimleşme sürecinin bir sonu olarak ötrofikasyonu geciktirmek için bazı önlemler alınabilir;

• Göl çevresinde bulunan kuruluşların endüstriyel atıkları ile evsel atık suların arıtıldıktan sonra göle deşarjı yapılmalı,

• Yoğun hayvan çiftliklerinde atıkların kontrolü yapılmalı,

• Tarım arazilerinde gübre uygulamalarının method, peryod ve dozunun kontrolü yapılmalı,

• Göl çevresindeki tarım arazilerinde kullanılan tarım ilaçları ve kimyasal maddeler yağmur suları ile göle sızacağından göl yakınlarında bu tip ilaçlar kullanılmamalı,

• Ormanlık alanlardan akışların ve erozyonun kontrolü yapılmalıdır [50].

3.2 Atık suların Karakteristik Özellikleri

3.2.1 Atık suların Fiziksel Özellikleri

Toplam Katı Madde: Doğal ve atık sulardaki askıda veya çözünmüş haldeki maddeler katı maddeler olarak adlandırılır. Katı maddeler buharlaştırma işleminden ve 103-105^{o}C'de kurutmadan sonra kalan katı maddedir. Yüksek derişimli askıda katı madde arıtma sistemlerinde olumsuz etkilere yol açar. Alıcı su ortamlarında katı madde miktarları fazla olursa çökelmelere ve fazla miktarda dip çamuru oluşmasına yol açar [52].

Suda bulunan Toplam Askıda Katı madde belli bir miktardan sonra genellikle suyun fiziksel olarak kirlenmesine sebep olur. Dolayısıyla suyun bulanıklaşmasını, yoğunlaşmasını, toksisitesini artırabileceği gibi ışık geçirgenliğini ve oksijen miktarını azaltarak, fauna ve flora üzerine çökelerek su canlılarına zarar verir [53].

Bulanıklık: Suyun bulanıklığı içerdiği asılı ve kolloidal haldeki organik ve inorganik maddelerden ileri gelir [54]. Yağmurlarla taşınan topraktan veya nehire karışan evsel-endüstriyel atık sulardan kaynaklanan bulanıklık özellikle nehir sularında yüksek oranda bulunmaktadır. Bu kirlenme sırasında organik maddeler kadar inorganik maddeler de suya karışmaktadır. Böyle askı halindeki maddeler içinde sağlığa zarar veren mikroplar, bakteriler bulunabilmektedir. Bakteri oluşumları da sudaki bulanıklığı arttırmaktadır [55].

Koku: Atık suda bulunan organik maddelerin bozulmasıyla oluşan gazlar kokuya neden olmaktadır. Yağlar, petrol ve organik çözücüler de atık suyun kokmasına neden olur [56]. Fenoller çok düşük miktarda dahi çok kötü koku verir [54].

Renk: Suyun rengi; içerisindeki endüstriyel atıklara, organik ve inorganik bir takım eriyiklere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [56].

3.2.2 Atık suların Kimyasal Özellikleri

3.2.2.1 Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ)

Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) organik maddenin biyokimyasal oksidasyonu sırasında mikroorganizmalar tarafından tüketilen oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır [57]. Biyokimyasal oksidasyon, su içinde bir yanma olayı olup, bu yanma esnasında suda çözünmüş oksijen kullanılır. Ne kadar fazla oksijen sarf edilirse, sudaki organik madde miktarı da o kadar fazla demektir [58]. BOİ parametresi; arıtma sistemlerinin tasarımı ve işletilmesi, alıcı ortama atık su deşarj limitlerine uygunluğunun kontrol edilmesi ve biyolojik arıtma sistemlerinin performansının ölçülmesinde kullanılmaktadır [59].

Biyolojik oksidasyon işlemi yavaş ilerleyen bir prosestir. Teorik olarak organik maddenin tam biyolojik oksidasyonu için sonsuz zaman gereklidir. Fakat pratik amaçlarla reaksiyonun 20 günde tamamlandığı esas alınmıştır. BOİ testi, bir örneğe 20 gün uygulandığında, örnek içindeki organik maddelerin işlemi % 95 ila % 99 oranında tamamlanır. Ancak testin bu kadar uzun olması uygulamada gecikmeye sebep olacağından 5 günlük BOİ testi tercih edilir ki, 5 günlük testte organiklerin yıkımı % 60–70 oranında tamamlanmış olur [59], [60].

Bu 5 günlük süre içinde 20 ^{o}C'de gerçekleşen biyolojik oksidasyon sırasında tüketilen oksijen miktarı $BOİ_5$ değeri olarak tanımlanır. İçme sularında bu değer ölçülemeyecek kadar küçüktür. Temiz nehir suyunda 1-3 mg O_2/L, çok kirlenmiş sularda 5-8 mg O_2/L, biyolojik temizlenmeye tabi tutulmuş sularda bu değer 30 mg O_2/L den az olmalıdır. Evlerden çıkan kullanılmış sularda bu değer 200-300 mg O_2/L arasında bulunur (Kişi başına günde 54 g O_2/m^3) [47].

3.2.2.2 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), su örneğinin kuvvetli bir kimyasal oksitleyiciyle (potasyum dikromat gibi) oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen esdeğeri cinsinden ifadesidir [61]. Oksidasyonun hızlandırılması ve tamamlanması için kuvvetli asidik ve yükseltilmiş sıcaklık şartlarında, katalizörlerin de mevcudiyetinde reaksiyon gerçekleştirilir [62].

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), evsel ve endüstriyel atık suların kirlilik derecesini belirlemede kullanılan önemli bir parametredir. Biyolojik Oksijen İhtiyacından farklı olarak organik maddelerin biyokimyasal reaksiyonlara değil redoks reaksiyonlarıyla oksitlenmesi esasına dayanır. Biyokimyasal oksidasyonun bazı organik maddelerde çok hızlı cereyan etmesine karşılık diğer bazı maddelerde çok yavaş olması mümkündür. Buna karşılık kimyasal oksidasyonda maddenin biyolojik olarak ayrışıp ayrışmadığına ve ayrışma hızına bakılmaksızın bütün organik maddeler oksitlenir [59]. Bu nedenle kimyasal olarak oksitlenebilecek bileşikler, biyolojik olarak oksitlenebileceklerden daha fazla olduğundan, kimyasal oksijen ihtiyacı, biyolojik oksijen ihtiyacından daha büyüktür. Tasfiye edilmemiş atık sular için $BOİ_5$/KOİ = 0,4-0,8 (ortalama 0,65) alınabilir [58].

KOİ değerinin aynı amaçla kullanılmakta olan BOİ değerine göre en önemli üstünlüğü laboratuarda kısa sürede belirlenebilmesidir. BOİ değerini tespitinin en az 5 gün sürmesine karşılık, KOİ değeri yaklaşık 3 saat gibi kısa bir sürede ölçülebilmektedir. Bu nedenle birçok durumlarda BOİ yerine tercih edilir. Ancak KOİ deneyinde, biyolojik yollarla ayrışabilen ve ayrışamayan organik maddelerin ayırt edilmesinin olanaksızlığı, bu parametre için en büyük sakıncadır. Oksidasyon ortamında karbonlu organik maddeler CO_2 ve H_2O'ya, azotlu organik maddeler ise NH_3'e dönüşürler [59].

3.2.2.3 Toplam Organik Karbon (TOK)

TOK, organik madde miktarı ölçümünde kullanılan bir diğer parametredir, organik maddede bulunan karbon miktarıdır. TOK ölçümü organik madde miktarının az olduğu durumlarda tercih edilir [57]. Dünyada gittikçe daha popüler olarak kullanılmaya başlanan toplam organik karbon ölçümü, yüksek sıcaklık fırınları veya kimyasal olarak

oksitleyici ortamda, bir katalizör yardımıyla, organik maddelerin karbondioksite kadar oksitlenip, çıkan karbondioksitin kızılötesi algılayıcılarla ölçülmesi temeline dayanır. Parçalanmaya karşı dirençli bazı bileşikler ölçüme dahil olamadığı için numune içindeki gerçek organik madde miktarından küçük bir ölçüde düşük sonuçlar vermektedir. Ölçüm, çok kısa bir zaman içinde tamamlandığından diğer organik madde miktarı belirleme metotlarına üstün durumdadır. Aynı karakterdeki atık sularda $BOİ_5$/TOK oranı 1,0 ile 1,6 arasında değiştiği görülmüştür [63]. BOİ, KOİ ve TOK değerleri birbirine çevrilemez, çünkü organik maddelerin C, H, O_2 ve N içerikleri değişiktir [47].

3.2.2.4 Teorik Oksijen İhtiyacı

Atık sularda bulunan karbonhidratlar, yağlar, proteinler ve bunların ayrışma ürünleri genel olarak karbon, hidrojen, oksijen ve azottan meydana gelir. Numunenin kimyasal formülü biliniyorsa, içindeki karbonun oksitlenmesi için gerekli oksijen miktarı bulunabilir. Bu değer KOİ ve BOİ'den daha büyüktür. Çünkü KOİ'de bile, kimyasal olarak oksitlenmeyen bir miktar karbonlu madde daima bulunur [58].

3.2.2.5 Çözünmüş Oksijen

Çözünmüş oksijen doğal ortamlarda canlı yaşamanın devamı, atık suların arıtımı ve içme sularının temizlenmesi proseslerinde ayrı öneme sahiptir. Nehir ve göllerde canlı organizmalar yaşam ve üreme için gereken enerjiyi sulardaki çözünmüş halde bulunan oksijenden temin ederler. Doğal sularda çözünmüş oksijen miktarının organizma türüne bağlı olarak 5 mg/L civarında olması istenir ki orada bulunan canlılar oksijen eksikliğinden dolayı herhangi bir biyokimyasal strese maruz kalmasınlar [64].

Atık suların aerobik sistemlerle arıtımı esnasında; sulara kirlilik veren organiklerin mikroorganizmalar tarafından parçalanarak zararsız son ürünlere getirilmeleri için, oksijen tüketilir. Atık suların arıtılmasında kullanılan prosese göre çözünmüş oksijen konsantrasyonunda istenilen değer değişebilir. Fakat genel bir rakam olarak, aerobik sistemlerin verimli çalışabilmesi için atık suların çözünmüş oksijen değeri 2 mg/L civarında tutulur [64].

Çözünmüş oksijen analizleri biyokimyasal oksijen ihtiyacı analizlerinin temelini teşkil eder. Böylece evsel ve endüstriye atık suların kirlilik dereceleri belirlenir. Ayrıca kirli bir suyun zamanla oksijen konsantrasyonu ölçülerek BOİ hızı belirlenir [58].

3.2.2.6 Azot ve Fosfor

Azot ve fosfor mikrobiyolojik gelişim açısından oldukça önemli elementlerdir. Protein sentezinde kullanıldıklarından, tüm canlıların bu elementlere ihtiyacı vardır. Bunlara besi elementleri (nütrient) denir [63].

Azot, proteinlerin sentezi için temel yapı taşı olduğundan, atık suların biyolojik yollarla tasfiyesinde azot konsantrasyonun bilinmesine ihtiyaç vardır. Suyun azot miktarı az ise, tasfiye için dışarıdan azot ilavesi gerekebilir. Aksine, eğer, yüzeysel sulara verilen atık su deşarjları sebebiyle oluşan alg ve yosunlarının kontrolü istenirse, alıcı ortamlara verilmeden önce, azotun uzaklaştırılmasına veya miktarının azaltılmasına ihtiyaç vardır.

Alg ve diğer mikroorganizmaların çoğalması bakımından fosfor da önemlidir. Sularda fosfor fosfat olarak bulunur. Evsel atık sular genellikle fosfor bileşiklerince zengindir. Son yıllarda deterjan yapımında, katkı maddesi olarak fosfat ve polifosfat bileşikleri, büyük miktarlarda kullanılmaktadır. Bu nedenle sentetik deterjan tüketiminin artışı ile birlikte yüzeysel sulara fosfor deşarjı da artış göstermiştir. Genellikle evsel atık sularda 4-15 mg/L civarında fosfor bulunur [58].

3.2.2.7 pH

Atık suyun pH değeri biyolojik ve kimyasal arıtma işlemlerinin belirlenmesinde önemlidir. İçme suyunun pH değeri 6–8 arasında, deniz suyunun 8, doğal suların 7 ve evsel atık suyun ise 7–8 arasındadır [56].

3.2.2.8 Alkalinite

Atık suda alkalinite; kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum gibi elementlerin hidroksit, karbonat ve bikarbonatların varlığından veya amonyaktan oluşmaktadır. Atık su genelde alkalidir [56].

3.3 Atık Suların Biyolojik Özellikleri

Evsel atık sularda bulunan belirgin organizma grupları; bitkiler, hayvanlar, fungi, protozoa, virüsler, bakteriler ve algler gibi mikroorganizmalardır. Bakteriler organik madde gideriminde gerek alıcı ortamlarda gerekse arıtma sistemlerinde en önemli paya sahiptirler. Fungi organik madde dönüşümünde önem taşır, ölü organik madde baslıca besin kaynağıdır. Az nemli ve düşük pH'a sahip ortamlarda gelişebilir. Koliform bakterileri insan atıklarından kaynaklanan kirlenmenin bir göstergesidir. Virüsler salgın hastalıkların en önemli nedenlerindendir. Algler de tat ve koku problemlerine yol açmaktadır [65].

BÖLÜM 4

DETERJAN VE YÜZEY AKTİF MADDE İÇEREN ATIK SULARIN ARITILMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Deterjanlar ve yüzey aktif maddeler atık sulardan;

1- Biyolojik Arıtım
2- Adsorpsiyon
3- Kimyasal çöktürme
4- Membran prosesleri
5- Kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon
6- İleri oksidasyon yöntemleri kullanılarak uzaklaştırılabilirler [66].

4.1 Biyolojik Arıtım

Biyolojik arıtma metodları, atık su bünyesinde bulunan organik ve kısmen de anorganik kirletici maddelerin, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle atık sudan uzaklaştırılmaları esasına dayanan metotlardır [67]. Bu kullanım anında organik maddelerin bir kısmı enerjiye dönüştürülürken diğer kısmı hücre için gerekli maddelerin sentezinde kullanılır. Arıtmada önemli olan başlıca organizmalar; bakteriler, mantarlar, algler, protozoalar, rotiferler, kabuklular ve virüslerdir. Organizmalar, oksijen varlığında yaşayabilen aerobik organizmalar ve oksijensiz ortamda yaşayan anaerobik organizmalar olmak üzere iki gruba ayrılır. Buna bağlı olarak arıtma sistemi de aerobik veya anaerobik sistem olarak adlandırılır [68].

Biyolojik arıtma sistemleri; atık suda özellikle BOİ, KOİ ve TOK olarak ölçülen karbonlu bileşiklerin giderimi, nitrifikasyon, denitrifikasyon, fosfor giderimi ve atık stabilizasyonu

amaçlarıyla kullanılabilmektedir [69]. Bakterilerin arıtma işlemini gerçekleştirebilmesi için pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen, toksik maddeler gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir [56].

4.1.1 Aerobik Arıtma

Aerobik prosesler arıtmanın oksijenli ortamda gerçekleştiği ve son ürünlerin neredeyse tamamen oksitlenmiş olduğu proseslerdir. Biyolojik indirgenmeyi karbon esaslı organik maddelerin oksitlendiği oksidasyon ve amonyağın oksitlendiği nitrifikasyon olayları teşkil eder. Bu prosesler, mikroorganizmaların konumuna göre askıda büyüme, bağlı büyüme ve ikisinin birlikte uygulandığı kombine sistem olarak sınıflandırılır. Birden fazla prosesin art arda kullanıldığı ardışık sistemler de mevcuttur. Askıda büyüme sistemlerinde mikroorganizmaların oksijen ihtiyacı çeşitli tipteki havalandırıcılarla karşılanır. Bazı durumlarda ise oksijenin biyolojik olarak alglerle sağlanması mümkündür. Bu sistemlere örnek olarak aktif çamur sistemi, havalandırmalı lagünler, ardışık kesikli reaktörler, havalı çürütme prosesleri gösterilebilir. Bağlı büyüme sistemleri ise arıtmayı yapan bakterilerin sabit bir yüzey üzerine tutunarak büyüdüğü sistemlerdir. Bunların başlıca örnekleri damlatmalı filtreler ve dönen biyodisklerdir [69],[70].

En sık kullanılan biyolojik prosesler;

- Aktif çamur prosesleri,
- Havalandırmalı lagünler,
- Damlatmalı filtreler,
- Döner biyodiskler ve
- Stabilizasyon havuzlarıdır [69].

4.1.2 Anaerobik Arıtım Sistemleri

Anaerobik arıtma, organik ve anorganik maddelerin, oksijensiz ortamda mikroorganizmaların yardımıyla gerçekleşen seri ve paralel çok adımlı biyokimyasal tepkimler ile parçalanarak CO_2, CH_4, H_2S ve NH_3 gibi nihai ürünlere dönüşmesi olarak açıklanabilir [71]. Anaerobik arıtmada farklı mikroorganizma grupları rol almakla

birlikte hidroliz, asit ve metan bakterilerinin, esas görev üstlendikleri bilinmektedir [72].

Önceleri atık su arıtma çamurlarının stabilizasyonunda kullanılan anaerobik arıtma teknolojisi, daha sonraları yüksek KOİ değerine sahip endüstriyel atık suların arıtımında kullanılmıştır. Günümüzde ise gerek evsel, gerek endüstriyel atık su arıtımında anaerobik sistemlerin arıtım verimleri ve işletme prensipleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır [73]. Özellikle enerji maliyetinin önemli bir problem olduğu günümüzde, aerobik arıtma sistemleriyle karşılaştırıldığında daha az enerji gerektirmesi, hatta proses sonucu ortaya çıkan metanın enerjiye dönüştürülebilmesi anaerobik arıtmanın daha yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlamıştır [71]. Arıtma esnasında oluşan biyogaz yaklaşık olarak % 65-85 metan ve % 15-35 karbondioksit karışımından oluşmaktadır [74].

Günümüzde yüzey aktif madde içeren atık sular arıtımı için en yaygın kullanılan yöntem aktif çamur biyolojik arıtım metodudur. Bu metod ile evsel atık sulardan noniyonik ve anyonik yüzey aktif madde giderimi sırasıyla % 67-90 ve % 93-99 oranındadır [4]. Yüzey aktif madde içeren atık suların aktif çamur biyolojik proseslerle arıtılması köpük oluşumu ve düşük degredasyon kinetiği nedeniyle sorunludur [5]. Ayrıca yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif madde içeren atık sular arıtılmaya kalkışıldığında bakteri zehirlenmeleri meydana gelir ve sistem işlevini devam ettiremez [6]. Biyodegredasyon sonucu oluşan ara ürünlerin toksik olma olasılıkları da söz konusudur. Biyolojik arıtımın kolay parçalanabilir yüzey aktif madde arıtımında etkili olduğu ancak biyodegredasyonu düşük olan yüzey aktif maddeler için doğru metod olmadığı söylenebilir. Arıtım için uzun süreye ihtiyaç duyulması ve yüksek miktarda çamur oluşumu beraberinde maliyet artışını getirmektedir. Yüzey aktif maddeler anaerobik aktif çamur sistemlerinde inhibitör etkisi göstermekte ve metan oluşumunu engellemektedir [31].

4.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, klasik arıtma ile arıtılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliğine neden olan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunması işlemidir [70]. Adsorpsiyon ile arıtım yöntemi

evsel ve endüstriyel atık suların arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [75]. Adsorpsiyon bir ara kademe işlemi de olabilir [70].

Adsorpsiyon işlemi genel olarak; akışkan içerisinde bulunan ve adsorplanması istenen molekülün adsorban yüzeyine akışkan faz içerisinden difüzyonu (film difüzyonu), molekülün adsorban yüzeyine geldikten sonra, eğer bu madde gözenekliyse gözeneklerin içerisine difüzyonu (gözenek içi difüzyon) ve molekülün gözenek içinde yüzeye tutunması basamakları ile tanımlanabilir [75].

Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorblayıcı ve adsorplanan maddelerin etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler [76]. Sıcaklık, pH, adsorbanın parçacık boyutu, adsorbanın yüzey alanı, başlangıç adsorban konsantrasyonu ve denge süresi adsorbsiyona etki eden faktörlerdir [77]. Çözünmüş maddenin çözünürlüğü arttıkça adsorplanabilirliği azalır. Zincir uzunluğu arttıkça çözünürlük azalır. Dallı zincirli yapıya sahip moleküller, düz zincirli moleküllere göre daha kolay adsorplanabilir. Kuvvetli iyonize çözeltiler, zayıf iyonize olan çözeltiler kadar kolay adsorplanmazlar. Düşük polariteli moleküller yüksek polariteli moleküllere göre daha kolay adsorplanabilir. Hidroksil, amino, karbonil, nitro grupları, halojenler ve çifte bağlar adsorpsiyonu etkiler [58].

Adsorplayıcı olarak genellikle yüksek yüzey alanına sahip olan gözenekli katılar tercih edilir. Pek çok madde için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle aktif karbon, en yaygın olarak kullanılan adsorplayıcıdır [78]. Aktif karbon toz veya taneli (granül) olarak kullanılır. Taneli aktif karbonla iyi bir temas sağlamak için, atık su, sabit yataklı bir kolona yukarıdan aşağıya, ya da sabit veya akışkan bir yatağa aşağıdan yukarıya verilir. Aşağı akışlı kolonlarda biriken maddelerin neden olduğu aşırı yük kaybını önlemek amacıyla, geri yıkama işlemi yapılır. Akışkan yatakta tıkanma söz konusu olmadığı için geri yıkama gerekmemektedir. Ekonomik kullanım için adsorplama kapasitesi tükenen taneli aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir. Çıkış suyu kalitesinde belli bir sınır değere ulaşıldığında kolon boşaltılarak, aktif karbon dejenerasyona alınır [70].

Toz haldeki aktif karbon kullanımı ise bir temas havuzunda olur. Biyolojik veya fizikokimyasal arıtmadan çıkan suya toz aktif karbon ilave edilir, yeterli temas süresi sonucunda karbonun havuzun dibine çökmesi sağlanır, arıtılmış su havuzdan uzaklaştırılır. Bazı özel uygulamalarda, toz aktif karbonun biyolojik üniteye ilave edilmesi de mümkündür. Toz aktif karbonun rejenerasyonu mümkün değildir [70]. Yüzey aktif maddelerin giderilmesinde adsorban olarak genellikle aktif karbon, alümina, zeolit ve silika kullanılmaktadır. Yüzey aktif maddenin türü ve adsorbanın yüzey yükü bu proseste önemli parametrelerdir. Adsorpsiyon yüksek konsantrasyonda yüzey aktif madde içeren atık sular için uygun olmayan bir arıtma yöntemidir. Adsorbentlerin rejenerasyonu için de ek kimyasal maliyeti bulunmaktadır [31].

4.3 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme işlemi koagülasyon ve flokülasyon (yumaklaştırma) basamaklarından oluşmaktadır.

4.3.1 Koagülasyon

Koagülasyon, koagülant maddelerin uygun pH' da atık suya ilave edilmesi ile atık suyun bünyesindeki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelmesi işlemidir [56]. Kimyasal madde olarak polielektrolit, kireç, aluminyumsülfat, demir (II) sülfat, demir(III) sülfat, demir (III) klorür gibi maddeler kullanılır. Koagülant olarak adlandırılan kimyasal maddeler atık suya kuru halde direk beslenebileceği gibi, çözeltilerinin hazırlanıp pompalar vasıtasıyla dozlanması da mümkündür. Hızlı karıştırma işleminde yaygın olarak yüksek hızlı mekanik karıştırıcılar kullanılır. Atık suyun bu ünitede kalma suresi 0,5-5 dakika arasında değişir [79].

Suların kimyasal yolla koagülasyonu aşağıda sıralanmış amaçlar için yapılır.

- Organik ve inorganik bulanıklığın giderilmesi
- Renk giderilmesi
- Bakteri ve patojen giderilmesi
- Koku ve tat yapıcı maddelerin giderilmesi
- Fosfat giderilmesi

- Biyolojik oksijen ihtiyacı ve kimyasal oksijen ihtiyacı parametrelerinin giderilmesi
- Askıda katı madde giderilmesi
- Metal giderilmesi [68].

4.3.2 Flokülasyon

Flokülasyon (yumaklaştırma), atık suyun yavaş ve uygun şekilde bir süre karıştırılarak küçük parçacıkların büyümesi, birbirleriyle birleşmesi, yumaklaşması ve böylece kolayca çökebilecek flokların (yumakların) meydana gelmesi işlemidir [78].

Flokülasyon ünitesinde atık suyun kalma suresi 15-60 dakika arasında olması sağlanır. Böylece askıda katı maddelerin koagülant ile maksimum teması temin edilir. Bu aşamadan sonra oluşan flokların çökeltme havuzlarında çöktürülmesi gerçekleştirilir. Hızlı karıştırma, yumaklaştırma ve çökeltme havuzlan ayrı ayrı inşa edileceği gibi, bunların bir arada yapıldığı bileşik sistemler de mevcuttur [79].

Kimyasal çöktürme yüksek molekül ağırlıklı yüzey aktif madde içeren suların arıtılmasında uygun bir yöntem olmasına karşın çamur oluşumu ek arıtma maliyeti oluşturmaktadır. Yüzey aktif maddelerin çökelme hızları düşük olduğundan dolayı büyük çöktürme havuzlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal çöktürme prosesinde kullanılan koagülantın türü, atık suda bulunan yüzey aktif maddenin yükü ve yüzey aktif madde ile koagülantın etkileşimi önemli parametrelerdir [31].

4.4 Membran Prosesleri

Membran filtrasyonu 1960'lı yıllarda uygulanmaya başlanmıştır. İlk olarak deniz suyunun demineralizasyonu için kullanılan membran filtrasyonu son 30 yılda membran teknolojilerinin gelişmesiyle deniz suyu arıtımı, içme suyu eldesi ve atık su arıtımı gibi alanlarda da kullanılmaya başlanmıştır [80].

Bütün membran proseslerinde ana faktör ayırma aracı olarak kullanılan membrandır. Membran iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran ve bir tarafından diğer tarafa maddelerin seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan geçirgen bir tabakadır. Membranlar polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanabilirler ve gözenekli veya

gözeneksiz, simetrik veya asimetrik, ya da kompozit olabilirler. Tüm membran ayırma teknolojilerinde membrandan geçme yönünde akış sağlamak üzere itici bir kuvvet ve bazı maddelerin geçişini engelleyen ayırma faktörü, temel iki prensiptir. Kütle transferi, konsantrasyon farkı, basınç farkı ve elektriksel potansiyel fark gibi itici güçler yardımıyla gerçekleşmektedir. Membran proseslerinde en yaygın itici kuvvet basınçtır [80], [81].

Ayırma işlemini gözenekli membranlar boyut, şekil ve yük ayrımına göre, gözeneksiz membranlar ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir [81]. Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Akı, m^3/m^2.gün veya L/m^2.saat birimleriyle ifade edilir. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik ile yüksek akı istenir [82].

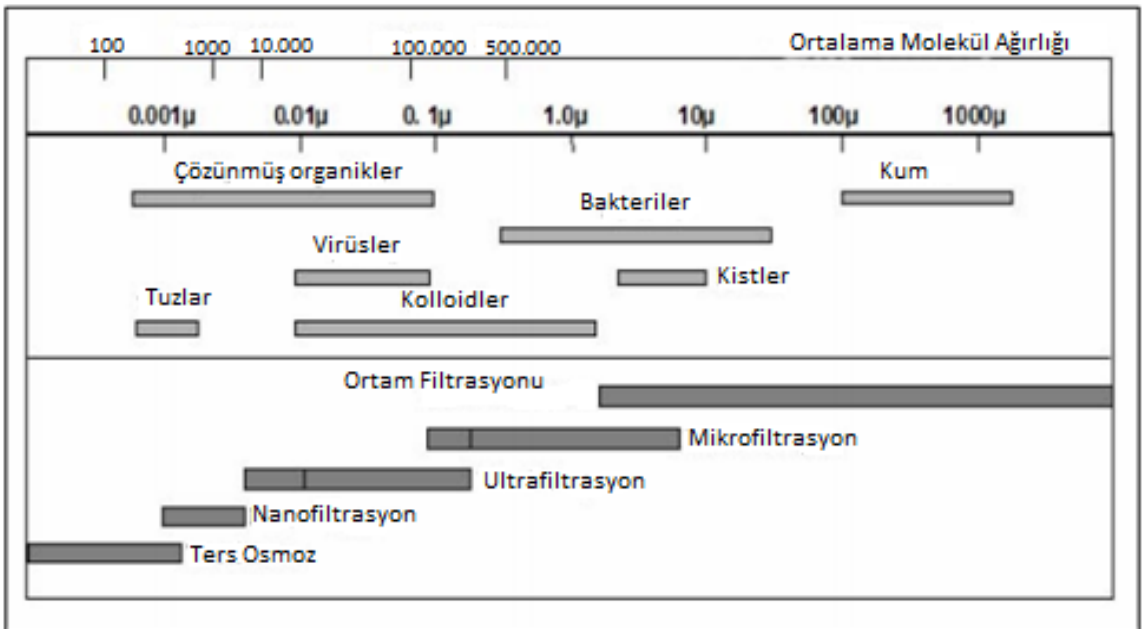
Bir membran ayırma sistemi, besleme akımını permeat ve retentat olarak adlandırılan iki akıma ayırır. Permeat yarı geçirgen membrandan diğer tarafa geçen akışkan kısımdır. Membrandan geçemeyen kısım ise retentat akımını teşkil eder. Kullanılan membranın kalınlığı mikron seviyesinden birkaç milimetreye kadar değişebilir [81].
Membranlar genel olarak;

- Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partikül filtrasyonu,
- Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı,
- Sadece iyonik türlerin ayırımı,
- Sulardan veya diğer sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı,
- Konsantre çözelti elde edilmesi gibi amaçlar için kullanılır [83].

Gelişmiş ve halen gelişmekte olan birçok membran ayırma prosesi mevcuttur. Bunlar arasında mikrofiltrasyon (MF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO) ve elektrodiyaliz (ED) gelişimini tamamen tamamlamış ve endüstriyelleşmiş olan membran prosesleridir. Pervaporasyon (PV), gaz karışımlarının ayrılması, kolaylaştırılmış taşınım, membran kontaktörler gibi membran ayırma yöntemleri, endüstriyel uygulamalarının yanında, laboratuar ve pilot ölçekli çalışmaları halen devam etmektedirler.

MF, UF ve NF'da ayırma şekli birbirine benzerdir ve molekül eleme prensibine dayanır. RO membranlarda gözenek boyutu son derece küçük olduğundan ayırma mekanizması

membranı oluşturan zincirlerin ısıl hareketine dayanır. ED'de ise sulu çözeltilerden iyonların ayrılması için elektriksel potansiyel fark itici kuvvet olarak kullanılır. Şekil 4.1'de RO, UF, NF ve MF işlemleri için süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki gösterilmiştir [81].



Şekil 4.1 Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki [84].

Membran prosesleri diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Membran teknolojiler ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığının olması ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [85].

4.5 Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi, kimyasal maddeler arasında elektronların transferine dayanır. Bu proses indirgenme yükseltgenme prosesi olarak da bilinir. Kimyasal oksidasyon, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenmesiyle kararsız son ürüne dönüşmesini amaçlamaktadır. Oksitlenme proseslerinin temel prensibi, oksitleyiciler ile organik maddelerin biyolojik olarak parçalanabilir hale dönüştürülmesidir. Yükseltgen olarak klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen

peroksit gibi spesifik oksitleyiciler kullanılmaktadır. Çizelge 4.1'de arıtmada kullanılan yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri verilmiştir [86].

Çizelge 4.1 Kimyasal oksidasyonda kullanılan yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri

Tür	**Oksidasyon Potansiyelleri (V)**
Hidroksil serbest radikali	2,80
Ozon	2,07
Hidrojen peroksit	1,76
Permanganat	1,68
Hipoklorik asit	1,49
Klor	1,36
Hipobromik asit	1,33
Brom	1,07
Klordioksit	0,95
İyot	0,54
Oksijen	0,40

4.6 Elektrokimyasal Oksidasyon

Elektrokimyasal oksidasyon (elektrooksidasyon) prosesi temelinde inert özellik gösteren metal elektrotların (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanıldığı reaktörde organik maddelerin dolaylı veya doğrudan oksitlenmesine dayanır [87]. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilmektedir. Biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO_2 ve H_2O gibi son ürünlere dönüştürülmektedir [88].

Elektrooksidasyon prosesinde aktif rolü oynayan elektrot anottur. Bundan dolayı bu proseste etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı da önemlidir. Anot yeteri kadar yüksek potansiyele sahip olduğu taktirde, organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonu gerçekleşir [88]. Doğrudan oksidasyonda kirleticiler ilk önce anot yüzeyine adsorbe olurlar ve daha sonra anot yüzeyinden elektron transferi gerçekleşir. Organik kirleticilerin doğrudan oksidasyon hızı, organik bileşiklerin

anodun aktif noktalarına difüzyon hızı, uygulanan akım şiddeti ve anodun katalitik aktivitesine bağlıdır [87].

Elektrooksidasyonun gerçekleşmesini sağlayacak ikinci bir yol ise organik moleküllerin haricinde bazı iyon ya da moleküllerin elektrokimyasal tepkimeye dahil olması ve bu tepkime sonucu oluşan radikallerin oksidasyonu sürdürmesidir. Bu durumda organik maddenin oksidasyonu metal yüzeyindeki elektrokimyasal tepkimeden sonra ama dolaylı olarak elektrokimyasal tepkimenin devamı şeklinde çözeltide gerçekleşecektir [89].

Yapılan çalışmalarda atık su tipine bağlı olarak farklılık gösterse de elektrooksidasyon prosesinde ortalama % 90 oranında KOİ giderimi elde edilebilmektedir. Elektrooksidasyon proseslerinde genellikle Ti/Pt-Ir, Ti/RhO_x-TiO_2, Ti/PdO-CO_3O_4, TiO_2/$TiRuO_2$, Ti/Pt, PbO_2/SnO_2, PbO_2/Ti, SnO_2, PbO_2, BDD vb. anot elektrotlar kullanılmaktadır. Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen bir yöntem olarak yer almaktadır [88].

4.7 İleri Oksidasyon Prosesleri

Son yıllarda çevresel kirlenmelerle ilişkili olarak ekolojik risklere ve sağlığa artan duyarlılıktan ötürü çevresel düzenlemelere daha katı kurallar getirilmeye başlanmıştır. Dolayısıyla, zor ayrışan, hatta inert ve/veya toksik kirleticilerin bulunduğu atık suların arıtımında bu kuralları daha az maliyetlerle yerine getirebilmek için ileri arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin bir grubu İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) olarak tanımlanmaktadır [7]. İleri oksidasyon prosesleri su ortamında çözünmüş ya da disperse halde bulunan organik bileşiklerin belli sıcaklık ve basınçta gerçekleşen katalitik, kimyasal ve foto-kimyasal metodlarla oksidatif parçalanma prosesleridir [90].

İleri oksidasyon prosesleri, yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır [8]. Hidroksil radikali (OH• , redoks potansiyeli=2.8 V) oldukça reaktiftir ve biyolojik olarak bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme, bu bileşikleri CO_2 ve H_2O'ya mineralize etme özelliğine sahip, seçici

olmayan bir radikaldir [9]. Hidroksil radikalinin (OH•), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girmesi, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır [91].

İOP uygulamalarında, hedef kirleticinin kısmi oksidasyonla toksisitesi giderilmekte ve/veya kirletici biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen oksidasyon ara ürünlerine dönüştürülmekte, bazı durumlarda ise oksidasyon son ürünlerine (CO_2 ve H_2O) kadar okside (mineralize) edilebilmektedir [92].

En çok kullanılan ileri oksidasyon prosesleri, heterojen fotokatalitik oksidasyon, ozonla arıtım, UV/H_2O_2, fenton ve fotofenton prosesleridir. Etkili bir ileri arıtım oksidasyon prosesi kullanılarak hedef kirlilik giderilebilir ve oluşan ara ürünler çevre açısından herhangi bir problem oluşturmazlar. Yüksek elektrik enerjisi gereksinimi ya da fazla kimyasal reaktif kullanımı ise bütün ileri oksidasyon proseslerinin genel sorunudur [9]. Kimyasal ve fotokimyasal İOP türleri, Çizelge 4.2 özetlenmistir.

Çizelge 4.2 Kimyasal ve fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi türleri [7].

İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	
Kimyasal	**Fotokimyasal**
• O_3/OH^- • O_3/H_2O_2 • O_3/Mn^{2+} • O_3/Fe^{2+} • Fenton Prosesi • Sonikasyon/H_2O_2, US/O_3 • Elektro - Fenton • Islak Su Oksidasyonu • Süperkritik Su Oksidasyonu	• Vakum Ultraviyole (VUV) Fotolizi • UV-C/Oksidasyon Prosesleri (O_3/UV-C, O_3/H_2O_2/UV-C, H_2O_2/UV-C) • Foto-Fenton prosesleri ($H_2O_2/Fe^{2+,}$ $H_2O_2/Fe^{2+/}$UV-A,UV-C) • Yarı iletkenlerin kullanıldığı heterojen fotokataliz reaksiyonları (TiO_2/UV-A) • Sonikasyon/UV-C

İOP'nin çok hızlı, seçici olmayan zincir reaksiyonlarıyla gerçekleşmesi nedeniyle, arıtılması hedeflenen kirleticilerden daha toksik ve/veya zor ayrışan oksidasyon ara ürünlerinin oluşma ihtimali bu proseslerin endüstriyel kirleticilerin gideriminde uygulanması konusunda önemli bir risk oluşturmaktadır [92].

Yüzey aktif maddelerin fizikokimyasal yapıları ve kirletici olarak özellikleri dikkate alındığında, fotokimyasal (örneğin H_2O_2/UV-C) ve fotokatalitik (örneğin Foto-Fenton) İOP'i, bu tür kirleticilerin gideriminde potansiyel arıtma alternatifleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda yüzey aktif madde ile yapılan biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında, İOP uygulamaları sırasında oluşan oksidasyon ara ürünlerinin toksisiteleri azalırken genellikle biyolojik parçalanabilirliklerinin de artış gösterdiği tespit edilmiştir [92].

4.8 Deterjan Atık suyu Arıtımı İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Aygün vd. (2010), pH, KOİ ve $BOİ_5$ değerleri sırasıyla 12,3 mg/L, 24,3 mg/L, 3,2 mg/L olan deterjan atık suyunun koagülasyon ve flokülasyon yöntemi ile arıtılmasını çalışmış ve çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada 4-12 pH aralığında deneyler yapılarak optimum pH değerinin bulunması, ikinci aşamada 0,5-3 mg/L demir (III) klorür ($FeCl_3$) aralığında çalışılarak optimimum $FeCl_3$ derişiminin bulunması hedeflenmiş son olarak üçüncü aşamada ise 5-75 mg/ aralığında polieloktrolitle ve 25-750 mg/L aralığında kil kullanılarak en uygun koagülant yardımcı maddesi ve derişim miktarı bulunmaya çalışılmıştır. Prosesin performansı KOİ değerinin gözlenmesiyle değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmaların sonucunda en uygun pH değerinin KOİ değerinin % 57 oranıda azalması ile 11, en uygun $FeCl_3$ miktarının % 71 oranında KOİ giderimi ile 2 g/L, optimum polielektrolit miktarının % 87 oranında KOİ giderimi ile 50 mg/L ve en uygun kil miktarı % 84 KOİ giderimi ile 500 mg/L olduğu bulunmuştur. Bu bulgular sonucunda koagülasyon - flokülasyon prosesinin kullanılan deterjan atık suyu için uygun bir ön arıtma prosesi olabileceği düşünülmüştür. $FeCl_3$ tek başına kullanıldığında KOİ gideriminin düşük olduğu fakat polielektrolit ve kilin kolagülant yardımcı maddesi olarak kullanılmasıyla bu oranın arttığı gözlenmiştir. Tüm sonuçlar karşılaştırıldığında, polielektrolite yakın performans göstermesi ve ondan daha

ekonomik olması nedeniyle $FeCl_3$–Kil kombinasyonunun daha avantajlı olacağı sonucuna ulaşılmıştır [93].

Hidayetillah vd. (2014), deterjan atık suyunun alüminyum örgü tel elektrot kullanılarak elektrokoagülasyonla arıtılması konulu çalışmalarını 10 mm eninde ve 10 mm boyunda tüp şeklinde tel örgü alüminyum elektrotlarla 100 ml kapasiteli cam elektrokimyasal hücre içinde oda sıcaklığında ve elektrolit ilavesi olmadan gerçekleştirmişlerdir. Elektrokoagülasyon işlemi 15, 25, 35, 45 ve 60 dakika sürelerde ve 5, 10, 15, 20 volt gerilim uygulanarak yapılmıştır. Yapılan deneyler KOİ konsantrasyonu ölçülerek değerlendirilmiştir. Başlangıç KOİ değeri 2270 mg/L olan deterjan atık suyunun 60 dakidada, 10, 15, 20 volt uygulanarak yapılan elektrokoagülasyon işlemi sonrası KOİ değerleri sırasıyla 407 mg/L, 523 mg/L ve 587 mg/L'dir. Atık suyun elektrotla temas süresi arttıkça arıtım veriminin de arttığı gözlenmiştir. Deterjan atık suyunun alüminyum elektrot kullanılarak yapılan elektrokoagülasyonunda maksimum degredasyon yüzdesi % 57 ve maksimum KOİ giderim yüzdesi % 87,07'dir. Elde edilen bu sonuçlara göre elektrokoagülasyonun deterjan atık suyu arıtımı için iyi bir arıtma metodu olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu çalışma aluminyum tel örgü elektrotlarının da deterjan atık suyu arıtımında iyi bir degredasyon sağladığı görülmüştür [94].

Aboulhassan vd. (2006), endüstriyel atık sulardan koagülasyon-flokülasyon prosesi ile yüzey aktif madde giderimi konulu çalışmalarında Moroko şehrinde bulunan ve bir mikroelektronik fabrikasının, pH değeri 7,3, KOİ değeri 5846,76 mg/L, $BOİ_5$ değeri 998,16 mg/L $BOİ_5$/KOİ oranı 0,16 ve surfaktan miktarı 935,45 mg/L olan atık suyunu kullanmışlardır. Çalışmada en uygun $FeCl_3$ dozajının belirlenmesi, arıtım verimi üzerine pH değerinin etkisi ve uygulamanın verimi açısından optimum deney koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Deney üç aşamada gerçekleştirilmiş olup, ilk aşama 160 rpm hızda 5 dakika hızlı karıştırma aşaması, ikinci aşama 30 rpm hız ile 20 dakika yavaş karıştırma aşaması ve son aşama bir saat süren çökelme aşamasıdır. Yapılan deneyler sonunda 7-9 aralığı optimum pH aralığı olarak belirlenmiştir. Uygun $FeCl_3$ dozajı değerinin belirlenmesi için ise pH 8'de 600-1100 mg $FeCl_3$/L aralığında deneyler yapılmış ve sonuçlara göre en uygun $FeCl_3$ dozaj miktarı 900 mg/L olarak bulunmuştur. Tüm bu yapılan deneyler sonucunda optimum koşullarda KOİ değeri 400 mg/L'ye kadar

düşmüş ve % 88 KOİ giderimi sağlanmıştır. Atık sudaki yüzey aktif madde miktarı ise 4,6 mg/L ye düşerek % 99 oranında arıtılmıştır. Fakat bu değer tesisin bulunduğu Moroko şehri mevzuatına göre (3 mg/L) fazladır. Bu nedenle surfaktan arıtımı için ek bir arıtma işlemi uygulanması gerekmektedir. $BOİ_5$/KOİ oranı 0,16'dan 0,41'e çıkmıştır. Bu oranın 0,4-0,8 aralığında olması atık suyun kolaylıkla biyodegrade olabileceği anlamına gelmektedir. Hem kirleticilerin uzaklaştırılmasını arttırmak hem de kalan surfaktanın giderimini sağlamak amacıyla biyolojik yöntemin uygulanabilir olduğunu göstermektedir [5].

Mahvi vd. (2004), Deterjan atık suyundaki anyonik yüzey aktif maddenin koagülasyon prosesiyle giderimi isimli çalışmalarında pH ve koagülant miktarının yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması üzerine etkilerini incelemişlerdir. Atık suyun pH değeri 11, toplam katı madde miktarı 9920 mg/L, bulanıklığı 320 NTU, KOİ değeri 4550 mg/L, BOİ değeri 1890 mg/L ve anyonik yüzey aktif madde miktarı 430 mg/L'dir. Bu değerler, organik bileşiklerin biyolojik arıtımının kolay olmadığını göstermektedir. Deneyler koagülant olarak kireç, alüminyum sülfat ve demir klorür kimyasalları kullanılarak yapılmıştır. 100 rpm hız ile bir dakika hızlı karıştırma, 40 rpm hız iile 10 dakika yavaş karıştırma gerçekleştirilmiş ve çökme işlemi için 30 dakika beklenmiştir. Kireç için optimum pH 11, alüminyum sülfat için 8 ve demir klorür için 12 olarak saptanmıştır. Optimum dozajlar ise kireç için ($Ca(OH)_2$) 500 mg/L, alüminyum sulfat için 900 mg/L ve $FeCl_3$ için 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Kireç % 21 oranında KOİ ve % 17 oranında anyonik yüzey aktif madde giderimi sağlamış, alüminyum sülfat % 37 oranında KOİ ve % 28 oranında anyonik sürfaktan giderimi ile nispeten daha iyi arıtım sağlamıştır. $FeCl_3$ ise % 89 oranında KOİ ve % 80 oranında surfaktan uzaklaştırılması sağlamıştır. Sonuçlar bu çalışmanın KOİ gideriminde etkili olduğu fakat anyonik sürfaktan gideriminde istenilen verime ulaşılamadığını göstermektedir [95].

El-Said (2004), çevre dostu bazı malzemeler kullanılarak atık sulardaki bazı deterjanların adsorpsiyon ile uzaklaştırılması adlı çalışmasında kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanılarak, deterjanlarda kullanılan sodyum lauril sülfat ve dodesil-β-D-glikozit yüzey aktif maddelerinin uzaklaştırılmasını incelemek amacıyla deneyler yapmıştır. Partikül çapı 0,2-4,0 mm aralığında değişen ve 0,005-5,0 g aralığında farklı miktarlarda olan adsorban başlangıç konsantrasyonu 0,2 – 10 g

arasında olan 0,05 dm^3 hacmine sahip deterjan çözeltilerine eklendi. Örnekler 100 rpm hız ile 4 saat karıştırıldı. 2-12 pH aralığında ve 25, 35, 45, 55 C sıcaklıklarda deneyler yapıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda lauril sülfatın adsorpsiyonu için optimum pH 5, dodesil glikozid için ise 8 olarak saptanmıştır. Adsorpsiyon veriminin artan sıcaklıkla arttığı yani adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu görüldü. Partikül boyutunun artmasıyla adsorpsiyon veriminın arttığı, adsorban miktarının artması ile de deterjan çözeltisinin konsantrasyonun azaldığı fakat belirli bir dozdan sonra sabit kaldığı sonucuna ulaşıldı. 4 saat süren adsorpsiyon sırasında optimum koşullarda sodyum lauril sülfat % 65 oranında, dodesil glikozit ise % 51 oranında kayısı çekirdeği üzerine adsorbe olmuştur [96].

Alaton vd. (2011), yüzey aktif maddelerin ileri proses yöntemleri ile arıtımı konulu çalışmasında tekstil endüstrisinde kullanılan çevreye olumsuz etkilerinde dolayı önem taşıyan noniyonik yüzey aktif madde nonil fenol etoksilat, anyonik yüzey aktif madde dioksil sülfosüksinat, katyonik yüzey aktif madde kuaterner amonyum etoksilat yüzey aktif maddelerinin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirlikleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında incelenen tüm yüzey aktif maddeler için % 100 ana madde giderimi 15-30 dakika sonunda, % 90'ı aşan KOİ ve TOK giderimleri ise 100 dakikadan sonra elde edilmiştir. H_2O_2/UV-C oksidasyon deneylerinde, çalışılan tüm deneysel koşullarda, ana madde reaksiyonun en başında, KOİ ve TOK parametrelerinin tamamen (% 100 oranında) giderimi de makul süreler ve H_2O_2 konsantrasyonları dahilinde gerçekleşmiştir. Foto-Fenton prosesi ile başka bir deyişle mevcut fotokimyasal arıtım prosesine Fe^{2+} iyonları ilavesi ile tüm parametreler bazında giderim verimlerinde ve kinetiklerinde çok önemli derecede bir iyileşme görülmemiştir. Ön arıtılabilirlik deneysel çalışması ışığında, yüzey aktif madde içeren tekstil elyaf hazırlama işlemlerinden kaynaklanan atık sularının doğal pH'larını (10-11 aralığında) da dikkate alarak yüzey aktif maddelerin ileri oksidasyonu için H_2O_2/UV-C prosesi yeterli ve uygun olduğu so-nucuna varılmıştır. Arıtılmış yüzey aktif madde numuneleri üzerinde yürütülen aktif çamur inhibisyon deneyleri sonucundan yüzey aktif maddenin heterotrofik biyokütle üzerindeki inhibisyon etkilerinin fotokimyasal arıtma sırasında ana madde giderimine paralel olarak azaldığı hatta tamamen giderildiği, ileri oksidasyon ara ve/veya son ürünlerininde herhangi bir toksik etki

oluşturmadığı bulunmuştur. İncelenen yüzey aktif maddenin H_2O_2/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesiyle arıtımı sonuçlarına bakılarak tek başına fotokimyasal arıtmayla, tam mineralizasyonun yanı sıra, sadece alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayacak ölçüde arıtma yapılmasının da mümkün sonucuna varılmıştır [97].

Öner'in (2001) yüzey aktif maddelerin elektrokimyasal yöntemlerle sudan uzaklaştırılması yüksek lisans tez çalışmasında iki farklı elektrokimyasal yöntem olan elektrokimyasal yükseltgeme ve elektrokimyasal çöktürme yöntemleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal yükseltgeme çalışmalarında deneyler elektrot olarak rutenyum oksit rasching halkalarının kullanıldığı iki kutuplu elektrokimyasal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Uygulanan akım, başlangıç derişimi, çözelti akış hızı, pH ve destek elektrolit derişiminin yüzey aktif giderimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla iki farklı başlangıç derişiminde hazırlanan (10 ve 50 mg//L) çözeltilerle, pH 3, 5,5 ve 9 da çalışılmıştır. Sisteme 0,5, 7,5 ve 1,00 A'lik akım uygulanmış ve $3{,}36.10^{-4}$ ve 6.10^{-3} m^3/h akış hızlarında çalışılmıştır. Destek elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanılmıştır. Elektrokimyasal yükseltgeme çalışmasında en iyi sonuç uygulama akımının 1 A, başlangıç derişiminin 10 mg/L, akış hızının 3,36.10-4, pH'ın 5,5 ve destek elektrolit derişiminin 0,1 M olduğu koşullardır. Bu koşullarda % 97 oranında yüzey aktif giderimi sağlanmıştır [36].

Elektrokimyasal çöktürme ile yüzey aktif madde giderimi çalışmasında ise demir ve alüminyum reaktörler ile bileşiminde demir ve aluminyum olan karıştırıcılar kullanılmıştır. Deneyler reaktörlerin katot, karıştırıcıların anot ve reaktörlerin anot, karıştırıcıların ise katot olduğu dört ayrı kombinasyonda yapılmıştır. Deneyler reaktöre konulan belli miktarda çözeltilerden belirli sürelerle akım geçirilerek gerçekleştirilmiştir. 10, 50 ve 300 mg/L başlangıç derişimine sahip çözeltilerden 0,15, 0,20 ve 0,25 A akım değerlerinde bir saat boyunca yüzey aktif madde giderimi gerçekleştirilmiştir. pH 3,9 ve 11'de çalışılmıştır. $FeSO_4$ ve H_2O_2 destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada akım yoğunluğunun artmasıyla çöktürmede rol alan aluminyum ve demir iyonlarının daha fazla üretilmesinden dolayı % giderim değerinde artış olmaktadır. En iyi sonuç pH 3'de elde edilmiştir. Reaktörün anot ve katot olduğu durumlar karşılaştırıldığında anot olduğu durumda, elektrot yüzeyi arttığı için üretilebilecek koagülant miktarı da artmış olduğundan katot olduğu duruma göre daha

fazla giderim gerçekleştirilmiştir. Elektrot malzemesinin demir olması durumunda üretilen Fe^{2+} iyonları H_2O_2 ile fenton yükseltgemesine katkıda bulunacağından demir reaktörde alüminyum reaktöre göre biraz daha fazla giderim sağlanmıştır. Alumünyum reaktörde maksimum % 94 oranında giderim gerçekleşirken demir reaktörde % 100 giderim gerçekleşmiştir [36].

Yapılan çalışmalarda yüzey aktif maddenin, kullanılan iki elektrokimyasal yöntemle de uzaklaştırılabiliceği sonucuna varılmıştır. Özellikle elektrokimyasal çökelmede elektrokimyasal olarak üretilen koagülana ek bir koagülana gerek duyulmaksızın yüksek oranda giderim sağlanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen en iyi koşullarda noniyonik yüzey aktif madde olan SLES ile de çalışılmış, kısa sürede % 99 oranında giderim elde edilmiştir [36].

Kaya (2007,) sıvı bulaşık deterjanı üretimi yapılan tankların yerinde yıkanması (CIP) sonucu oluşan atık sulardan nanofiltrasyon prosesi ile üretimde kullanılan maddelerin ve proses suyunun geri kazanılmasını amaçlayan bir çalışma yapmıştır. CIP işlemi sonrası tankta kalan maddelerin 10 kat seyreldiği bulunmuştur. 10 kat seyrelme oranı ile model olarak hazırlanan CIP atık suyu ile yapılan deneylerde, nanofiltrasyon membranlarında önemli işletme parametreleri olan pH, sıcaklık ve basıncın etkileri incelenmiş ve atık suda bulunan maddelerin giderim verimleri ve membranlarda meydana gelen akı kayıplarına etkileri ortaya konmuştur. Model olarak hazırlanan atık suda lineer alkilbenzen sülfonik asit (LABS), sodyum laurilетersülfat (SLES), ve nonil fenol etoksilat (NPE) yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Sıvı bulaşık deterjan üretiminde kullanılan maddelerin CIP işlemi sonrasında farklı oranlarda da (5 ve 20 kat) seyrelebilmesi durumunda, atık suda bulunan maddelerin nanofiltrasyon membranında gösterdiği değişiklikler araştırılmıştır. CIP atık suyunda bulunan anyonik (LABS ve SLES) ve nonyonik (NPE) yüzey aktif maddeler ile membran seçimi deneyleri yapılmıştır. Membran seçiminde kimyasal yapısı polietersülfon (FM NP010 ve FM NP030) ve poliamid (XN 45) olan nanofiltrasyon membranları kullanılmıştır. Çalışmanın sonunda 5, 10 ve 20 kat seyrelme oranları ile yapılan deneylerde en fazla geri kazanımın sağlandığı basınçta elde edilen süzüntüler farklı bir nanofiltrasyon membranından geçirilmiş ve daha iyi kalitede süzüntüler elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonunda, yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif madde içeren CIP atık

suyunun nanofiltrasyon membranında ciddi kirlenmelere neden olmadığı görülmüş ve iki adımlı nanofiltrasyon prosesi ile geri kazanımının mümkün olduğu ortaya konulmuştur. Çalışmada ise yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif madde içeren CIP atık sularının membranları kirleteceği ve akı kayıplarının yüksek olacağı düşüncesi ortadan kaldırılmıştır. Elde edilen sonuçlar yüzey aktif maddelerin membran üzerinde temizleyici bir etki yapabileceklerini göstermektedir. Nanofiltrasyon prosesi ile CIP atık suyunda bulunan maddelerin kantitatif olarak geri kazanımı sağlanabilmiştir. Bu atık sudan 1. adım nanofiltrasyon prosesi ile elde edilen konsantre çözeltiler üretimde tekrar değerlendirilebilir duruma getirilmiştir. CIP atık suyunda bulunan yüzey aktif maddeler ve boyarmaddenin geri kazanılmasının yanı sıra elde edilen su doğrudan yıkama suyu olarak kullanılabileceği gibi ikincil bir nanofiltrasyon işlemi ile tesisin diğer üretimlerinde proses suyu olarak da kullanılabilecektir [98].

Ersan'nın (2009), yaptığı çalışmada ise kullanılmış ağartma toprağından yeni bir adsorbent üretilmiş ve bu adsorbent üç yüzey aktif maddenin (n-dodesilpiridinyum klorür, sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) ve triton X- 100) uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesleri zaman, başlangıç konsantrasyonu ve çözeltilerin pH'ından etkilenmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon denemeleri zamanın başlangıç konsantrasyonu ve pH'nın fonksiyonu olarak yapılmıştır. Sonuçlar kullanılmış ağartma toprağından üretilen adsorbentin yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılmasında uygun bir materyal olabileceğini göstermiştir. Adsorpsiyona pH'ın etkisini incelemek için üç yüzey aktif maddenin aynı konsantrasyondaki değişik (pH 3 ile 9 arasında) pH'lardaki çözeltileri kullanılmış ve pH'ın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Triton X-100'de pH'ın önemli bir etkisi olmamasına rağmen SDBS'de pH arttıkça denge konsantrasyonu da artmaktadır yani adsorpsiyon azalmaktadır. Ndodesilpiridinyum klorür için pH arttıkça denge konsantrasyonu da azalmaktadır yani adsorpsiyon artmaktadır. Bu durum şöyle yorumlanabilir; SDBS anyonik olduğundan düşük pH'da daha iyi adsorbe olmaktadır. n-dodesilpiridinyum klorür ise katyonik bir yüzey aktif madde olduğundan yüksek pH'da daha iyi adsorbe olmaktadır. Başlangıç konsantrasyonu artması adsorpsiyonun hızını artırmış doygunluk noktasına gelme zamanını ise azaltmıştır [99].

Gorzka ve vd. (1984), endüstriyel atık sularda bulunan deterjanın pilot ölçekli katalitik oksidasyonu ile arıtımını araştırmıştır. Nonyonik yüzey aktif madde (alkil fenol

etoksilat) konsantrasyonu 5000 ile 70000 mg/dm^3 aralığında, KOİ değeri ise 8500 ile 123000 mg O_2/dm^3 aralığında değişiklik gösteren atık sular ile çalışılmıştır. Kullanılan metotta atık su 500 ^oC de evaporatörde buharlaştırıldıktan içerisinde Cu-Zn katalizörü bulunan ve sıcaklığı 400 ^oC olan reaktöre beslenmektedir. Organik maddeler hava varlığında bakır-çinko katalizör üzerinde okside olarak CO_2 ve H_2O oluştururlar. Oluşan gazlar hava ve atık suyun ısıtılması için ısı değiştiricilere gönderilir ve sistemden çıkarlar. Bu arıtma yönteminde nonyonik yüzey aktif madde ve KOİ değerlerinde ortalama % 97 oranında azalma görülmüştür. Bu metodun uygulanmasındaki ana problem ise atık suyun buharlaştırılması için gereken yüksek enerji ihtiyacı olmuştur. Yapılan deneyler sonucunda organik madde konsantrasyonu ve akış hızı arttıkça oksidasyondan elde edilecek enerji miktarı da arttığından elektrik enerjisi tüketiminin azaldığı görülmüştür. KOİ değerinin 20000 mg O_2/dm^3 den 120000 mg O_2/$dm^{3'}$e artış göstermesiyle enerji tüketiminde % 25 oranıda azalma olduğu saptanmıştır. Maliyeti düşünüldüğünde katalitik oksidasyon metodunun daha avantajlı hale gelmesi için düşük atık su akış hızından ve atık suların seyreltilmesinden kaçınılması önerilmiş, üstelik akış hızı ve organik madde konsantrasyonu arttıkça, arıtım veriminin daha iyi olduğu görülmüştür. Bu çalışma sonucunda 50 dm^3/h akış hızı ile, KOİ değeri 40000-120000 mg mg O_2/dm^3 aralığında olan ve noniyonik yüzey aktif madde miktarı 10000-70000 mg/dm^3 aralığında değişen atık suların arıtılabilir olduğu kanıtlanmıştır [100].

Rao vd. (1995), sürfaktan karışımlarının ve bazı ticari sabun ve deterjanların süspansiyon halindeki TiO_2 katalizoru kullanılarak fotokatalitik degredasyonunu incelemişlerdir. Deneylerinde dodesil benzen sulfonikasit (DBS), cetyl piridiniumklorür (CPC) ve Triton X-100 yüzey aktif maddelerinin ikili ve üçlü kombinasyonları ile bazı ticari olarak kullanılan deterjan ve sabun ürünleri kullanılmıştır. Hindistan menşeili TiO_2 tozu ve Degussa P-25 TiO_2 olarak iki çeşit katalizör ile çalışılmıştır. Her deneyde 500 cm^3 sürfaktan veya deterjan/sabun karışımları kullanılmıştır. katalizör süspansiyonunun yoğunluğu ise 0,4 mg/cm^3 tür. Deneyler için 400 W orta basınçlı Hg lambası içeren halka şeklinde daldırma haznesi kullanılmıştır. karanlıkta gerçekleştirilen deneylerde başlangıç sürfaktan konsantrasyonunun yalnızca % 25-45 i katalizör üzerine adsorbe olmuştur. TiO_2 ve UV aydınlanması sağlandığında ise sürfaktanların fotokatalitik degredasyonu yavaş yavaş ilerlemektedir. 6-18 saat süresince başlangıç KOİ değerinde

kademeli olarak azalma görülmektedir. Kullanılan iki çeşit katalizörde de seçilen ticari ürünler ile birlikte yüzey aktif maddelerin ikili ve üçlü karışımlarının KOİ değerinin 12-18 saat içinde % 90-98 oranında azaldığı saptanmıştır. Yapılan deneylerde suda sertliğe neden olan iyonların yüzey aktif maddelerin fotodegredasyo reaksiyonu için zararlı olduğu görülmüştür. Çalışmanın sonucu olarak fotokatalitik degredasyon yönteminin hem seçilen yüzey aktif maddeler hem de ticari sabun ve deterjan ürünleri için uygulanabilir olduğunu göstermiştir [101].

BÖLÜM 5

SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

5.1 Süperkritik Akışkanlar İle İlgili Temel Bilgiler

Sıcaklığı ve basıncı kritik noktasının üzerinde olan bir madde "süperkritik akışkan" olarak adlandırılır. Akışkanlar için kritik noktası tanımı ilk kez 1822 yılında Baron Charles Cagniard de la Tour tarafından ortaya atılmıştır. Tour, İngiliz bilim adamı olan Denys Papin'in tasarladığı yüksek basınç kabıyla suyun kaynama noktasının geciktirilebileceğini bulmasından yola çıkarak, suyun kritik noktasının varlığını keşfetmiştir [102].



Şekil 5.1 Saf Bir Maddenin Faz Diyagramı [106].

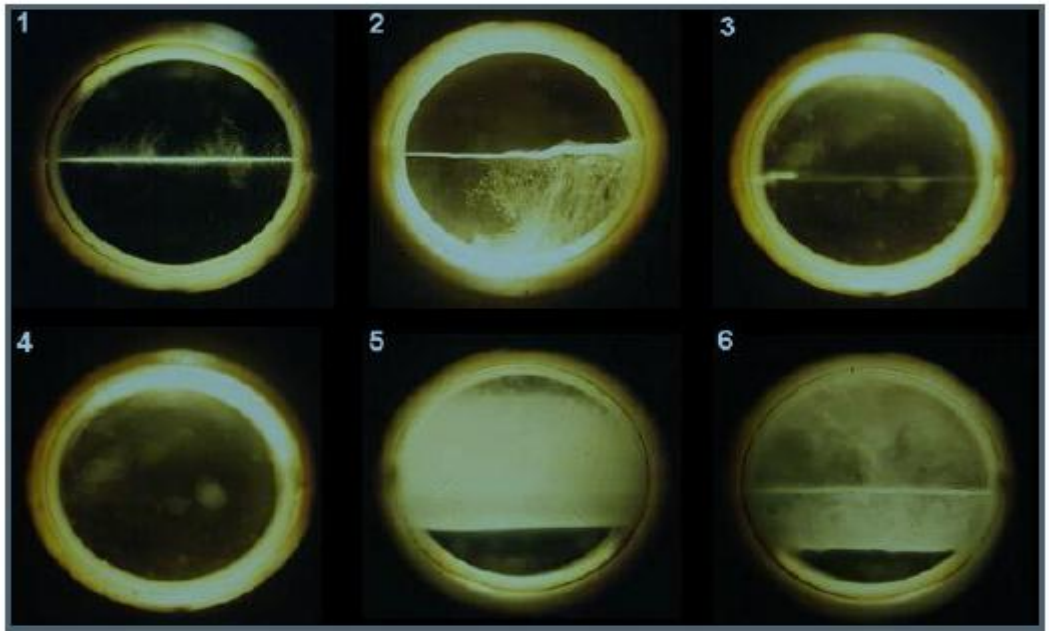
Saf bir madde katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç halde bulunur. Bunlar kendi aralarında erime eğrisi ya da katı-sıvı denge eğrisi, süblimasyon eğrisi ya da katı-buhar eğrisi ve buharlaşma eğrisi ya da sıvı-buhar denge eğrisi, birleşme eğrileriyle ayrılmıştır. P-T faz diyagramında (Şekil 5.1) üçlü noktada üç halin birbiriyle dengede olduğu görülür. Maddenin sıcaklık ve basıncı arttırılırsa, buharlaşma eğrisi yukarı yöne doğru eğilim gösterir. Isıl genleşmeler nedeniyle sıvının yoğunluğu azalırken; basıncın artmasıyla gaz yoğunluğu artmaya başlar. Giderek iki fazın yoğunlukları birbirine yaklaşır, bir noktadan sonra gaz ve sıvı arasındaki farklar kaybolur. Sıvı ve buhar fazlarının dengede bulunabileceği maksimum sıcaklık ve basıncı ifade eden bu noktaya "kritik nokta" denmektedir. Maddenin bu noktadaki sıcaklığına kritik sıcaklık (T_c), basıncına ise kritik basınç (P_c), molar hacmine "kritik hacim (Vc)" ve yoğunluğuna da "kritik yoğunluk (ρ_c)" adı verilir. Maddenin sıcaklık ve basıncı, kritik sıcaklık ve basıncının üzerine çıktığında katı, sıvı ve gaz fazlarından farklı yeni bir bölge ortaya çıkar. Bu bölge "Süperkritik Bölge" ve bu bölgedeki akışkan "Süperkritik Akışkan" olarak tanımlanır. Süperkritik akışkan sıvı ve gaz özelliklerini birlikte taşır [103], [104], [105].

Şekil 5.2'de bir akışkanın süperkritik faza geçerken gösterdiği değişim gösterilmektedir. Birinci kısım, iki ayrı fazın oldukça belirgin olduğu kritik noktanın altındaki koşulları göstermektedir. İkinci kısımda ise sıcaklığın artması ile sıvı faz genleşmeye başlamaktadır. Üçüncü kısımdan itibaren faz ayrımı netliğini yitirmeye başlamakta ve dördüncü kısımda süperkritik faz oluşmaktadır. Beşinci kısım, sistemin soğutulması ile tersinir sürecin başladığını göstermektedir. Son olarak, altıncı kısımda sıvı ve gaz fazlarının ayrımı gerçekleşmektedir [107].

5.1.1 Süperkritik Akışkanların Fiziksel Özellikleri

Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri sıcaklık ve basınca bağlı olarak geniş bir aralıkta değişir. Fakat genellikle bu özellikler sıvı ve gaz hallerindeki değerlerin arasında bulunmaktadır. Bu akışkanların kritik noktaları yakınlarında sıkıştırılabilirlikleri çok fazladır. Bu civarda basınç ve sıcaklıkta yapılacak küçük bir değişiklik süperkritik

akışkanların fiziksel özelliklerinde (yoğunluk, viskozite, difüzivite, dielektrik sabiti vb.) büyük değişimler meydana getirecektir [108].



Şekil 5.2 Süperkritik akışkanların iki fazlı sistemden homojen tek fazlı sisteme geçişi [107].

Çizelge 5.1 Süperkritik akışkanların sıvıların ve gazların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [107].

Faz	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Difüzivite (cm^2/s)**	**Viskozite (g/cm*s)**
Süperkritik Akışkan P=Pc, T=Tc	0,2 - 0,5	$0,7*10^{-3}$	$(1-3)*10^{-3}$
Süperkritik Akışkan P=4Pc, T=Tc	0,4 - 0,9	$0,2*10^{-3}$	$(3-9)*10^{-3}$
Gaz P=0,1 Mpa, T=15-30 ^{o}C	$(0,6-2)*10^{-3}$	0,1 - 0,4	$(1-3)*10^{-4}$
Sıvı P=0,1 MPa, T=15-30 ^{o}C	0,6 - 1,6	$(0,2-2)*10^{-5}$	$(0,2-3)*10^{-4}$

Süper kritik akışkanların sıvıya yakın yoğunluk ve gaza yakın difüzivite ve viskozite değerleri vardır. Yoğunluk, bir çözücünün çözme gücünün ölçüsüdür. Sıvıya yakın

yoğunlukları gaz fazında az çözünen maddelerin daha fazla çözünmesini sağlar. Kritik nokta civarında basınç ve sıcaklıkta meydana gelen küçük değişimlerle yoğunlukta büyük değişimler gözlenir. Bir P basıncında sıcaklık artarsa veya bir T sıcaklığında basınç düşerse yoğunluk azalır [109].

Süperkritik akışkanlarda maddelerin çözünürlüğüne etki eden bir diğer fiziksel özellik, çözücülerin polaritesini belirleyen dielektrik sabitidir. Dielektrik sabiti basınçla artar ve bazı durumlarda yoğunluğa paralel davranış gösterir [108].

Çizelge 5.2 Bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri [107].

Çözücü	**Tc (K)**	**Pc(MPa)**	**ρc (g/cm^3)**
Metan	190,6	4,60	0,162
Etilen	282,4	5,03	0,218
Klortriflor metan	302	3,92	0,579
Karbondioksit	304,2	7,38	0,468
Etan	305,4	4,88	0,203
Propilen	365,0	4,62	0,233
Propan	369,8	4,24	0,217
Amonyak	405,6	11,3	0,235
Dietil eter	467,7	3,64	0,265
n-Pentan	469,6	3,37	0,237
Aseton	508,1	4,70	0,278
Metanol	512,6	8,09	0,272
Benzen	562,1	4,89	0,302
Toluen	591,7	4,11	0,292
Piridin	620	5,63	0,312
Su	647,3	22	0,322

Süperkritik akışkanların sıvılardan daha düşük viskoziteye ve daha yüksek difüziviteye sahip olmaları yüksek ayırma verimliliği göstermelerini sağlar. Bu özellikleri su veya diğer çözücüler ile karşılaştırıldığında süperkritik ortamlarda kütle ve ısı transferinin çok daha hızlı gerçekleşeceği anlaşılır. Buna ek olarak, süperkritik akışkanlar yüzey gerilimlerinin düşük olması sayesinde mikro gözenekli yapılar içerisine kolaylıkla difüze olabilirler [107]. Çizelge 5.2'de bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri verilmektedir.

5.1.2 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları

Süperkritik akışkanlara ait ilk uygulama, süperkritik etanol içinde potasyum iyodür ve potasyum bromürün çözünürlüğünü çalışırlarken süperkritik akışkanlarda katı bileşenlerin çözünebileceğini keşfeden Hannay ve Hogarth (1989) tarafından gerçekleştirilmiştir [110].

Çözünenden kolaylıkla ayrılabilir olması, düşük sıcaklıklarda çalışmaya imkân vermesi, çevre kirliliğine neden olmaması, yüksek oranda seçicilik sağlaması vb. nedenler süperkritik akışkanların son otuz yılda kullanım alanlarını hem genişletmiş hem de artan bir ivme kazandırmıştır. Pek çok uygulamada toksik özellik göstermemesi, kimyasal açıdan kararlı olması, yanıcı olmaması, korozyona neden olmaması, ucuz olması, kontrolünün kolay olması ve kritik sıcaklık (31 ^{o}C) ve basınç (72,8 bar) değerlerinin düşük olması nedeniyle CO_2 en çok tercih edilen akışkandır [110], [111]. Çözünürlüğünün ayarlanabilir olmasından dolayı, süperkritik akışkanlar (başta süperkritik karbon dioksit) ayırma ve saflaştırma, kromatografi, polimerizasyon ve fraksiyonlama, tanecik tasarımı, biyoteknoloji, yağların modifikasyonu, suların arıtılması gibi çok değişik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir [106].

Özellikle, doğal ürünlerin süperkritik akışkan ile ekstrakte edilmesine, fraksiyonlanmasına veya saflaştırılmasına yönelik son 30 yıl içerisinde gerçekleştirilmiş araştırmalardan ve süreç geliştirme çalışmalarından elde edilen ümit verici neticeler araştırmacıları farklı uygulama alanlarında da yoğun araştırmalara sevk etmiştir [106].

Çizelge 5.3 Süperkritik akışkan ortamında yapılan çeşitli uygulamalar [102].

	Uygulama Alanı
Gıda	Çay ve kahveden kafein giderimi Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu Aroma ekstraktlarının hazırlanması Kolestrolün uzaklaştırılması Narenciye sularının acılığının giderilmesi Yağ ve aromalarınfraksiyonlanması Şerbetçi otu ekstraktıeldesi Tütün hücrelerinin genleştirilmesi Reçel sterilizasyonu
Eczacılık	Doğal ürünlerden aktif bileşenlerin ekstraksiyonu Biyokimyasal karışımların ayrılması Tanecik tasarımı Toz halinde aktif madde üretimi Kristalizasyon Yüksek basınç altında sterilizasyon
Kimyasal İşlemler	Düşük buhar basınçlı yağların fraksiyonlanması ve saflaştırılması Seramik işleme Aktif karbon rejenerasyonu Polar ve polar olmayan bileşiklerin ayrılması
Çevre	Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması Proses akımlarından toksik maddelerin giderimi Topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması Atık suların arıtılması
Hidrokarbon İşlemleri	Kömürün sıvılaştırılması Kömürden gazlaşabilir maddelerin ekstraksiyonu Kömürden yağların ekstraksiyonu Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması Kalıntı maddelerin ekstraksiyonu Jeolojik oluşumlardan yağ ve gaz kazanımı
Yüzey İşlemleri	Tekstil boyama işlemleri Tekstil temizleme işlemleri Kuru temizleme

Çizelge 5.3 Süperkritik akışkan ortamında yapılan çeşitli uygulamalar (Devamı)

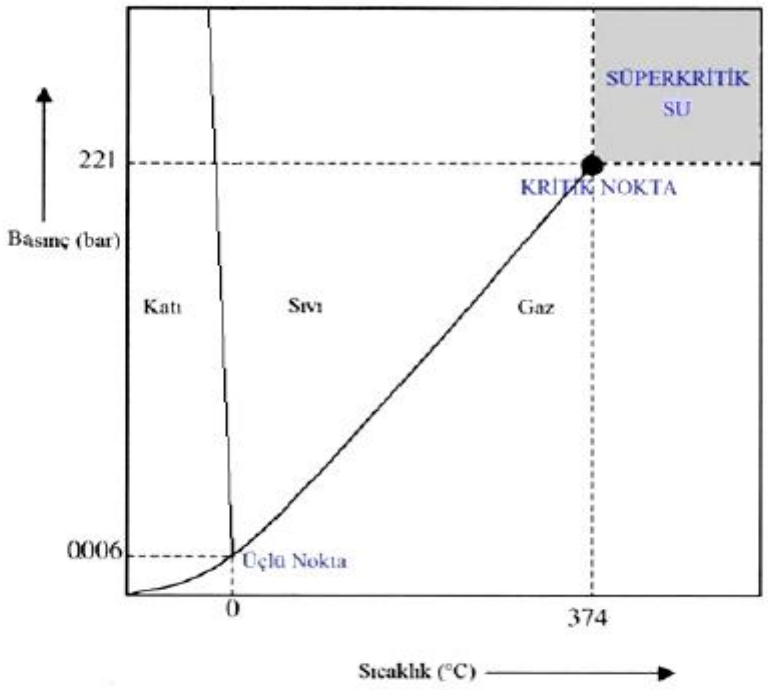
Kimyasal Reaksiyonlar	Fischer-Tropsch sentezi Hidrojenasyon reaksiyonları Alkilleme reaksiyonları Oksidasyon reaksiyonları Transesterifikasyon reaksiyonları ve biyodizel üretimi Biyoreaksiyonlar Hidroformülasyon reaksiyonları
Analitik İşlemler	Süperkritik akışkan kromatografisi
Malzeme	İmplant malzemelerin tasarımı Mikro ve nano boyutta taneciklerin tasarımı Aerojeleldesi Otofretaj (yüksek basınçlı dizel enjeksiyonu borularının işlenmesi)
Polimer	Polimerizasyon ve polimer işleme Polimerlerin fraksiyonlanması Kaplama

Atık çözücü problemini ortadan kaldırması, üründen kolaylıkla ayrılması ve özelliklerinin ayarlanabilir olması nedeniyle istenen özelliklerde polimerlerin elde edilmesini sağladığı için süperkritik CO_2 ortamında ve değişik yüzey aktif maddelerin varlığında polimerizasyonun önemi son yıllarda oldukça artmıştır [106]. Süperkritik akışkanlar reaksiyonlarda ya reaktif ya da reaksiyon ortamı olarak kullanılır. Reaktan ve katalizörü tek bir fazda çözer. Böylece fazlar arası kütle aktarımında meydana gelebilecek dirençler ortadan kaldırılmış olur ve reaksiyon hızı artar. Bunun yanı sıra düşük viskoziteye ve yüksek çözme gücüne sahip oldukları için başlatıcının etkinliğini de arttırırlar [112].

Süperkritik su ortamında atık sulardan bazı kirleticilerin giderilmesine yönelik çeşitli araştırmalar da bu alanda yapılan çalışmalar kapsamındadır. Suyun özellikle dielektrik veya iyonlaşma sabitlerinin sıcaklık ve basınçla çok değişken olması süperkritik suyun uygun bir reaksiyon ortamı oluşturmasını sağlamaktadır [106]. Süperkrirtik akışkan ortamında çeşitli uygulamalar ayrıntılı olarak Çizelge 5.3'de verilmiştir.

5.2 Süperkritik Suyun Özellikleri

Su doğanın her yerinde bulunan çevre açısından güvenli ve tehlikesiz bir maddedir. Su, "çevre dostu bir çözücü" olması, hemen ve ucuz olarak temin edilebilmesi ve toksik olmaması gibi avantajları olan bir çözücüdür. Ancak, su "doğal" haliyle, çok polardır. Bu nedenle pek çok organik bileşik için uygun bir çözücü değildir. Ama süperkritik koşullarda ya da subkritik koşullarda su iyi bir çözücü olabilir [113]. Suyun kritik noktasında sıcaklık (T_c) 374,14°C ve basınç (P_c) 220,64 bar'dır. Süperkritik su, bu kritik değerlerin üzerindeki sıcaklık ve/veya basınca sahiptir. Kritik noktadaki suyun molar hacmi 55,95 cm^3/mol, sıkıştırılabilirlik faktörü (Z_c) 0,229 ve merkezsizlik faktörü (w) 0,344 değerlerindedir [11]. Saf suyun faz T-P diyagramı şekilde verilmiştir.



Şekil 5.3 Saf suyun faz diyagramı [11].

Süperkritik su buhar ve sıvı faz arasında özelliklere sahiptir. Suyun sıcaklık ve basınç artışıyla süper kritik bölgeye geçmesi ile yoğunluk, dielektirik sabiti, viskozite, difüzivite ve ısı kapasitesi değerleri değişmektedir.

Normal su, kritik altı su, süperkritik su ve kızgın buhara ait bazı değerler Çizelge 5.4' de verilmiştir

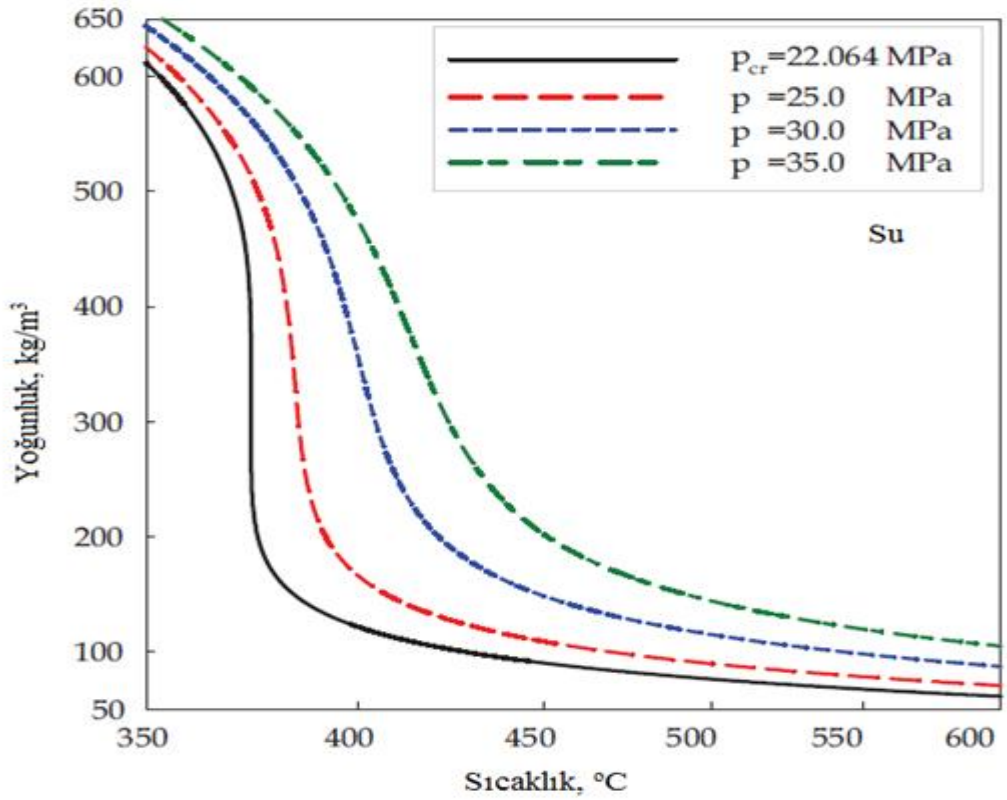
Çizelge 5.4 Suyun fizikokimyasal özelliklerinin özeti [114].

	Normal Su	**Kritikaltı Su**	**Süperkritik Su**		**Kızgın Buhar**
Sıcaklık (^oC)	25	250	400	400	400
Basınç (Bar)	0,1	5	25	50	0,1
Yoğunluk (g/cm^3)	0,997	0,8	0,17	0,58	0,0003
Statik Dielektrik Sabiti	78,5	27,1	5,9	10,5	1
pKw	14,0	11,2	19,4	11,9	-
Dinamik Viskozite (cp)	0,89	0,11	0,03	0,07	0,02
Isı Kapasitesi (kj/kgK)	4,22	4,86	13	6,8	2,1

Sıvı su standart koşullarda (25 °C, 0,1 MPa) gazlar ve hidrokarbonlar ile çok az karışır. Buna karşın yüksek yoğunluk (997 kg/m^3) ve yüksek dielektirik sabitine sahip olmasından dolayı tuzlar için iyi bir çözücüdür [115]. Süperkritik koşullarda ise su fizikokimyasal özelliklerinin değişmesiyle gazlarla her oranda ve tamamen karışabilir, hidrokarbonlar için de iyi bir çözücü haline gelir. İnorganik maddelerin çözünürlüğü ise önemsenmeyecek derecede azalmıştır.

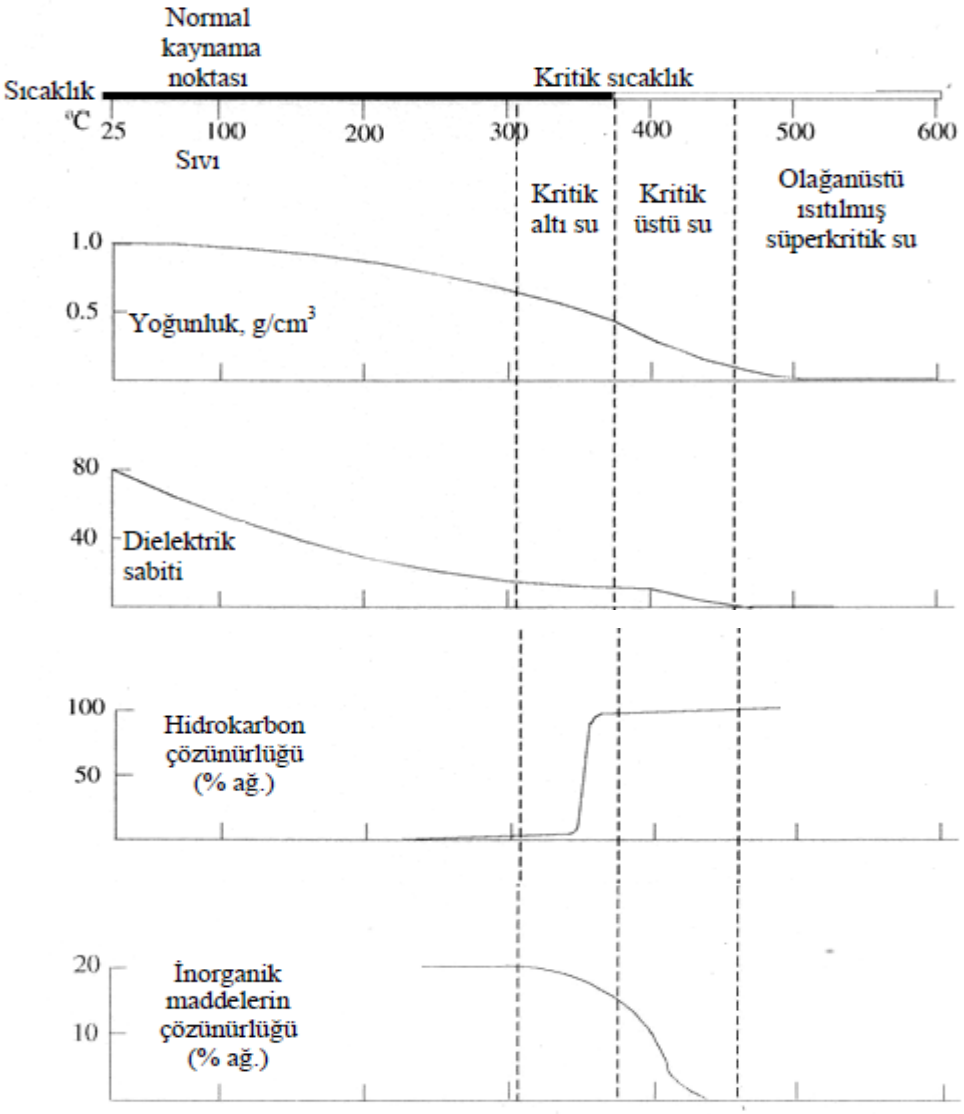
5.2.1 Süperkritik Suyun Yoğunluğu ve Dielektirik Sabiti

Şekil 5.4'te görülebildiği gibi, sabit basınçta artan sıcaklığa bağlı olarak, suyun yoğunluğu azalmaktadır. Örneğin 25 MPa basınç altında 100°C sıcaklıktaki suyun yoğunluğu 970 kg/m^3, 300°C sıcaklıktaki suyun yoğunluğu ise 740 kg/m^3'tür. Ortam basıncının artması ise su yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. 300°C'deki suyun basıncı 50 MPa'a çıkartıldığında, yoğunluğu da 770 kg/m^3'e yükselmektedir [116].



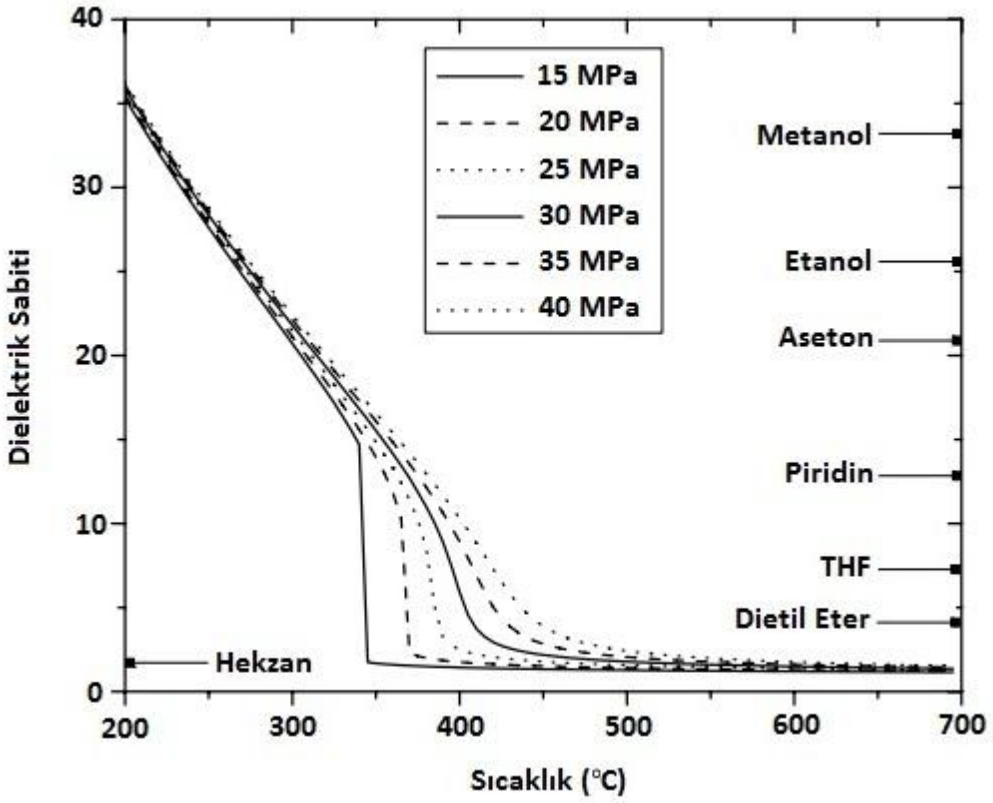
Şekil 5.4 Süperkritik suyun sıcaklık – yoğunluk grafiği

Dielektrik sabiti çözücünün polar moleküllerinin karakteristik bir özelliğidir. Bilindiği gibi normal şartlarda su, güçlü yapıda hidrojen bağına sahiptir ve statik dielektrik sabiti 78–78,5'tir. Bu durumda tuzlar, asitler ve polar bileşikler için mükemmel bir çözücü iken organik bileşikler için çok zayıf çözücülük etkisine sahiptir. Ancak, süperkritik koşullarında, sıcaklığın artması ve yoğunluğun azalması ile su moleküllerinin birbirinden uzaklaşması sonucu hidrojen bağ yapısı zayıflar. Hidrojen bağlarının zayıflaması ile dielektrik sabiti yaklaşık 6 civarına düşer ve süperkritik su sıvı sudan daha az polar özellik kazanır. Süperkritik suyun dielektrik sabiti değerleri, hekzan (ε=1,8) , heptan (ε=1,9), dietileter (ε=3,9) gibi organik çözücülerin standart koşullardaki dielektirik sabiti değerlerine yakındır. Böylece suyun çözücü karakteri organik maddeler lehine değişir ve inorganik maddeler çözünürlüklerini neredeyse tamamen kaybetmektedir. Bu durumlardan dolayı su apolar organik bileşikler ve gazlar (oksijen, nitrojen ve karbondioksit vb.) için daha iyi bir çözücü olmaktadır [11], [114], [117].



Şekil 5.5 250 bar basınçtaki suyun özellikleri [11].

Şekil 5.6'da, suyun farklı basınçlardaki dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimini göstermektedir. Karşılaştırma imkânı açısından, çeşitli organik çözücülerin normal şartlardaki dielektrik sabitleri de şekil üzerinde belirtilmiştir [116].



Şekil 5.6 Değişik basınçlarda suyun dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi [116].

5.2.2 Süperkritik Suyun İyon Çarpımı

Suyun kendi kendine iyonlarına ayrışması eşitlik 5.1'de görülen tepkime uyarınca gerçekleşen tersinir bir tepkimedir. İyon çarpımı ise eşitlik 5.2'deki ifadeyle verilir [114].

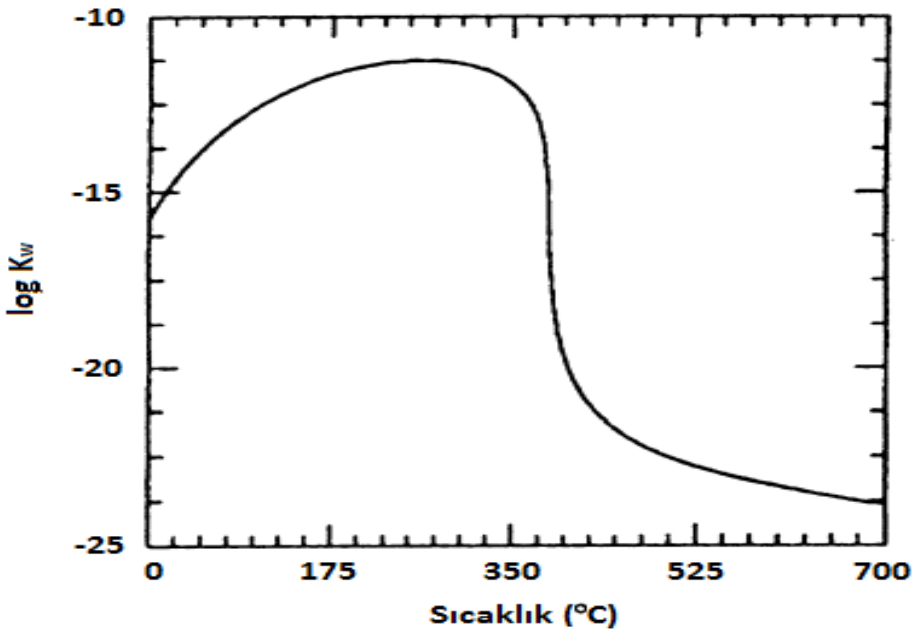
$$2H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + OH^- \quad (5.1)$$

$$K_w=[\ H_3O^+][\ OH^-] \quad (5.2)$$

Burada K_w suyun iyon çarpımı, [H3O$^+$] ve [OH$^-$] ise hidronyum ve hidroksil iyon derişimlerini ifade etmektedir. Standart koşullarda suyun iyon çarpımı $K_w=10^{-14}$ mol^2/L^2 'dir ve bu değer yükselen sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Süperkritik su oksidasyonu prosesinde ön ısıtma aşamasında ulaşılan 320°C ve 250 bar basınç koşullarında $K_w=10^{-11,4}$ mol^2/L^2 değerine düşmektedir. Bu durum, suyun iyonlaşmasındaki artışı göstermektedir. Bu koşullarda su standart koşullardakine oranla daha fazla iyonlarına ayrışmaktadır. 400°C 250 bar ve 420°C 250 bar sıcaklık ve basınç koşullarında ise suyun

iyonlarına ayrışması büyük ölçüde azalarak iyon çarpımı Kw sırasıyla $10^{-19,4}$ mol^2/L^2 ve $10^{-20,9}$ mol^2/L^2 değerlerini alır [11].

Kritik nokta yakınlarında yüksek konsantrasyondaki [$H3O^+$] ve [OH^-] iyonlarının varlığı suya asidik ya da bazik katalizör etkisi vermektedir. Bu durum bu koşullar da çok düşük olmayan dielektrik sabiti ile birlikte iyonik reaksiyonları desteklemektedir. Bu nedenle bu bölge genellikle sentez ve hidroliz reaksiyonları için tercih edilmektedir. Buna karşın kritik noktanın üzerinde suyun yoğunluk ve dielektrik sabiti düşük olduğundan iyonik komponentler için çözücülük gücü azalır. Süperkritik suda öne çıkan bu değişiklik iyonik reaksiyonların gerçekleşmesini zorlaştırırken serbest radikal reaksiyonlarının gerçekleşmesini destekler. Diğer bir değişle kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklık değerlerinde, düşük iyon çarpımı, dielekrik sabiti ve yoğunluk değerlerinin düşük olduğu koşullarda ağırlıklı olarak serbest radikal reaksiyonları gerçekleşir. Kısacası süperkritik koşullarda basınç ve sıcaklığın ayarlanmasıyla iyonik ya da serbest radikal reaksiyonları baskın olacak şekilde yönlendirilir [118].



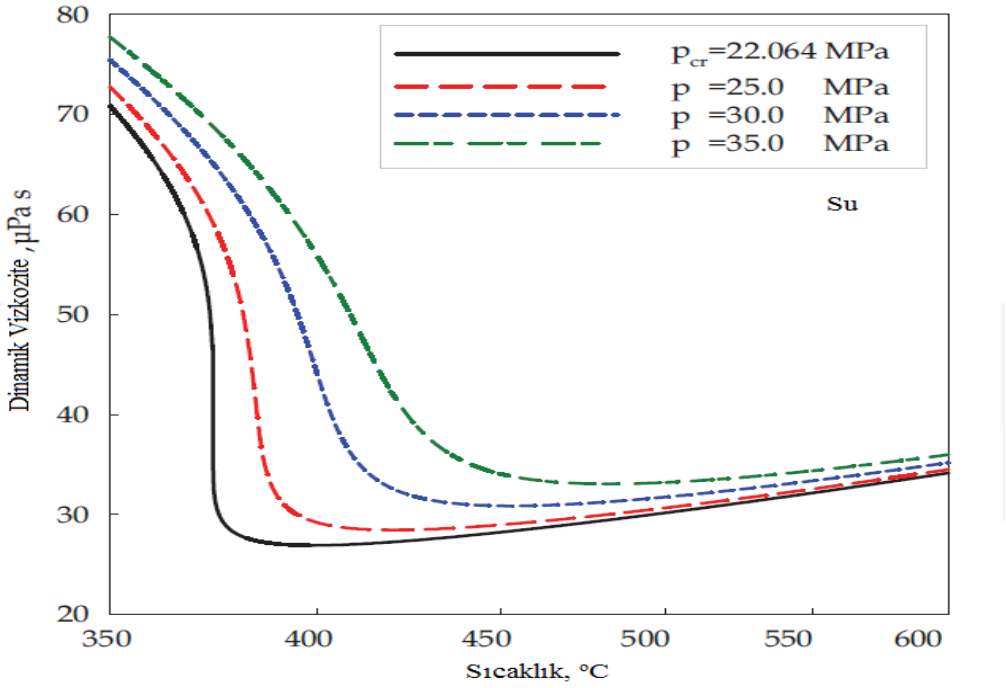
Şekil 5. 7 25 MPa basınç altında suyun iyon çarpımının sıcaklık ile değişimi [116].

Süperkritik su oksidasyonunun tepkime koşulları olan 250 bar basınç ve 500-600°C sıcaklık bölgesinde iyon çarpımı ($Kw<10^{-22}$) küçük değerlere sahiptir. Süperkritik suda dielektrik sabiti ve iyon çarpımının değerlerinin küçük olması, apolar organik

maddelerin reaktör koşullarında sulu ortamda tek faz halinde dağılmasını, böylece beklenen tepkimelerin kütle aktarım kısıtlamalarından etkilenmeksizin yüksek hız sabitleriyle gerçekleşmesini sağlamaktadır [11]. Şekil 5.7, 25 MPa basınç altında suyun iyon çarpımının sıcaklık ile değişimini göstermektedir.

5.2.3 Süperkritik Suyun Viskozitesi ve Difüzivitesi

Süperkritik su, yüksek sıcaklıklarda taneciklerin hızlı hareket etmelerinden dolayı, düşük viskozite değerlerine sahiptir. Standart koşullardaki suyun viskozitesi 1,002 cP iken, bu değer 400°C ve 25 MPa koşullarındaki suda 0,03 cP değerine inmektedir. 25 MPa basınç altındaki suyun viskozitesinin sıcaklık ile değişimi Şekil 5.8'de gösterilmektedir [116].



Şekil 5.8 Değişik basınçlarda suyun dinamik viskozitesinin sıcaklıkla değişimi

Süperkritik koşullarda suyun viskozitesinin azalması, aynı zamanda difüzivitesinin de artması anlamına gelmektedir. Kritik noktadaki suyun difüzivitesi, standart koşullardaki suyun yaklaşık olarak yirmi dört katıdır. Difüzivitenin artması ve viskozitenin azalması sayesinde, taneciklerin yer değiştirmeleri ve çarpışmaları sonucu reaksiyona girmeleri çok daha kolay olmaktadır. Böylelikle süperkritik su hızlı ve verimi yüksek

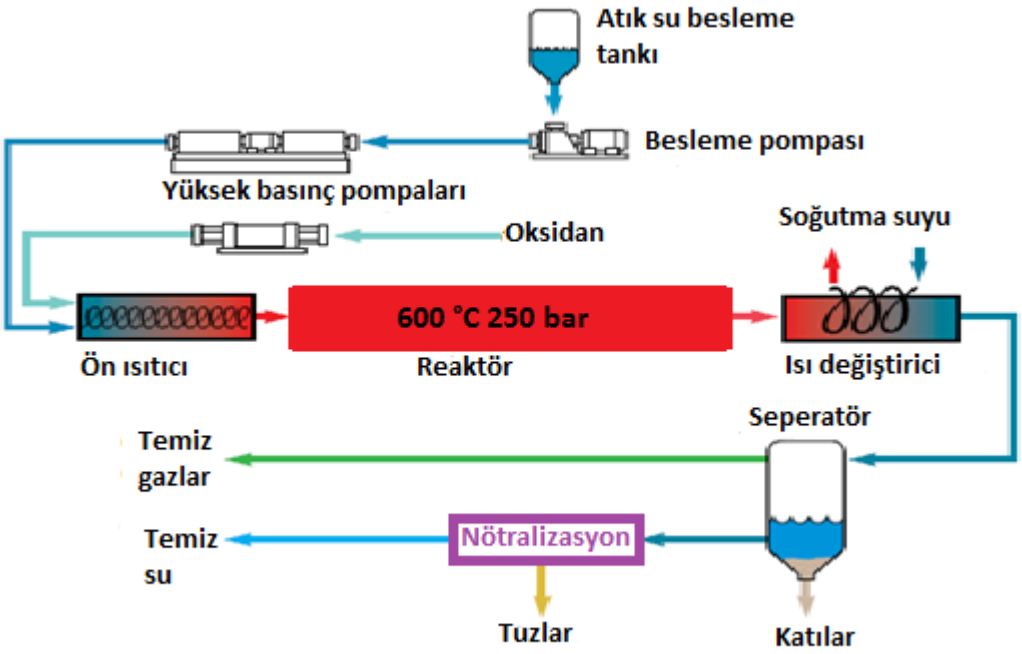
reaksiyonların gerçekleşebildiği homojen bir ortam haline gelmektedir. Kütle aktarım kısıtlamalarının olmaması, katalitik reaksiyonların daha verimli gerçekleşmesi için uygun koşulları sağlamaktadır [116].

5.3 Süperkritik Su Oksidasyonu (SCWO)

M. Modell ve S. Amin'in 1970'li yılların ortalarında Massachusetts Institute of Technology'de süperkritik su ortamında karbonhidratların dönüşümü için yaptıkları deneylerden sonra süperkritik su oksidasyonunun potansiyeli keşfedildi ve 1980'lerde özellikle ABD'de ulusal laboratuarlar ve üniversitelerde çok aktif bir şekilde kimyasal ve mühendislik araştırmaları başladı [13]. Süperkritik su oksidasyonu; atık sulardaki organik kirleticilerin, zararlı yan ürünler oluşturmadan, saniye mertebesindeki reaksiyon sürelerinde giderilmesini amaçlayan bir kapalı sistem arıtma yöntemidir. Süperkritik su ortamı, organik kirleticilerin oksitlenmesi için uygun bir reaksiyon ortamı sağlar. Yüksek sıcaklıklarda çalışılıyor olması reaksiyon hızını arttırır. Süperkritik koşullarda su içerisinde çözünmüş olan apolar organik bileşenler, oksijen varlığında, eşit dağılımlı tek bir faz içinde, yoğun moleküler temas haline geçerler. Ara fazda kütle aktarımı için herhangi bir sınır olmadığından organik kirleticiler, hızla oksitlenerek CO_2 ve H_2O gibi son ürünler oluştururlar. Organik yapıda bulunan fosfor, fosfata; kükürt, sülfata; azot içeren bileşikler N_2 ve NO_2'ye dönüşür. Atık suda bulunan inorganik maddelerin süperkritik suda çözünürlükleri az olduğundan dolayı çökerler [12],[13]. Şekilde süperkritik su oksidasyonu prosesinin basitleştirilmiş bir şematik gösterimi bulunmaktadır.

Süperkritik su oksidasyonu ile atık su arıtımında arzu edilen yaklaşık % 98 oranında arıtımı elde etmek için 500-600°C sıcaklık, 25-35 MPa basınç ve en fazla bir dakika reaktörde bekleme süresi koşulları sağlanmalıdır. Yüksek sıcaklık nedeniyle serbest radikal oksidasyon reaksiyonları hızlı bir şekilde ilerler ve organik maddeler bir dakikadan az bir sürede okside olurlar. Reaksiyon nadiren birkaç dakikadan fazla sürebilir. Bu oksidasyon işlemi için, üst kısımda reaksiyon bölgesi alt kısımda ise tuzları çözmek için gerekli soğutma bölgesi olan tank reaktör (batch sistem) boru tipi reaktör (sürekli akışlı sistem), ve geçirgen duvarlı reaktör (sürekli akışlı sistem) olmak üzere

belli başlı üç çeşit reaktör geliştirilmiştir. Reaktörler çoğunlukla nikel bazlı alaşımlardan yapılmaktadır [6],[13].



Şekil 5.9 Süperkritik su oksidasyonu prosesinin şematik gösterimi [119].

1980'lerden beri organik ve inorganik bileşiklerin süperkritik su oksidasyonu ile parçalanması incelenmiştir ve tabloda üzerinde çalışılan bileşiklere örnek verilerek parçalanma verimliliği gösterilmiştir. Süperkritik su oksidasyonunda oksidan olarak hava, O_2, H_2O_2, $KMnO_4$, $KMnO_4$ + O_2 kullanılabilir. Çizelge 5.6'de gerçek atık suların laborauvar ölçekli süperkritik su oksidasyonu sonrası arıtım yüzdeleri verilmiştir.

Organik maddelerin oksidasyonu sonucu CO_2 gazı ve H_2O oluşmaktadır. Oksidan olarak hava kullanılıyorsa ya da atık suda azot mevcutsa son ürün olarak çoğunlukla N_2 ve az miktarda N_2O meydana gelir. İstenmeyen yan ürünler olan NO_x ve SO_x gazları oluşumu için sıcaklık yeterince yüksek olmadığından dolayı (900-1100^oC) bu emisyon gazları oluşmaz. Klor, fosfor, kükürt gibi heteroatomlar ise reaksiyon sonucu HCl, H_2SO_4 ya da H_3PO_4 asitlerini oluşturular. Uygun bir alkali ilavesiyle bu asitler nötralize edilerek tuz oluşumu sağlanır ve tuzlar çöktürülerek uzaklaştırılır. Yapılan çalışmalar sonucu

süperkritik su oksidasyonunun temiz sıvı (saf su), temiz katı (metal oksit) ve temiz gaz (CO_2 ve N_2) üreten çevre dostu bir atık su arıtma teknolojisi olduğu kanıtlanmıştır [13], [120].

Çizelge 5.5 Seçilen bazı bileşiklerin oksidasyon sonucu parçalanma yüzdesi [13].

Bileşik	Parçalanma Yüzdesi (%)
2,4-Dinitrotoluen	83-99
Asetik Asit	<99,9
Amonyak	20,3-99,9
Anilin	19,9
Diklorometan	97,6-100
Etanol	99,03-99,997
Formik Asit	92,8-93,3
Hekzaklorosilohekzan	99
Hidrojen	22,8-99,99
Fenol	85-99,993
PVC	100
Piridin	4-99,9
Tiyofen	44,9
Toluen	97-99,999
Trikloroetilen	99,99-99,999
1,1,1-trikloroetan	10-99,4
Siyanür	86,1

Çizelge 5.6 Gerçek atık suların laborauvar ölçekli süperkritik su oksidasyonu sonrası arıtım yüzdeleri [13].

Atık	Arıtım Yüzdesi
Aktif Çamur	50-99,8
Bira Atıkları	>99,99
Kanalizasyon Çamuru	85-99,4
Tehlikeli Askeri Atıklar	95-99,92
Kağıt Fabrikası Atıkları	81,37-99,98
Percolate	96,5-99,8
İlaç Endüstrisi Atıkları	<99,997
Kimya Endüstrisi Atıkları	85-99,99
Polimer Atıkları	99,95

5.4 Süprkritik Su Oksidasyonu ile Atık Su Arıtımı ile İlgili Çalışmalar

Erkonak vd. (2008), Zeytinyağı fabrikası atık suyunun boru tipi reaktörde 400-650 ^{o}C sıcaklık ve 10-30 MPa basınç aralığında oksidan kaynağı olarak H_2O_2 kullanarak subkritik ve süperkritik su oksidasyonu ile arıtılmasını çalışmışlardır. Zeytinyağı fabrikası atık suyunun başlangıç TOK konsantrasyonu 23,64-291,86 mmol/L'dir. Deneyler sonucunda zeytinyağı fabrikası atık suyunun arıtım veriminin sıcaklık arttıkça arttığı, ancak basınç artışıyla azaldığı saptanmıştır. TOK oranı 5-30 s kadar kısa bir sürede % 99,96 oranında azalmıştır [121].

Veriansyah vd. (2004), bir LCD üretim tesisi atık suyunun isotermal ve isobarik tubular akışlı reaktörde süperkritik su oksidasyonu ile oksidan olarak H_2O_2 kullanılarak 25-29 MPa basınç ve 396-615 ^{o}C sıcaklık aralığında arıtımını gerçekleştirmişlerdir. Başlangıç KOİ konsantrasyonu 126-19,428 mg/L, oksidan konsantrasyonu ise $4{,}66.10^{-3}$ ve $1{,}34.10^{-1}$ mol/L aralığındadır. KOİ değerinde 10 s ve 615 C de % 99,99 oranında azalma gerçekleşmiştir [122].

Cui vd. (2009), yağlı çamurun süperkritik su oksidasyonu ile arıtımı için batch reaktörde 663-723 K sıcaklık, 1-10 dakika reaksiyon süresi ve 23-27 MPa basınç aralığında deneysel çalışma gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon süresi, sıcaklık, basınç, oksijen fazlası ve başlangıç KOİ değeri parametrelerinin yağlı çamur oksidasyonu üzerine etkisini incelemişlerdir. KOİ değerinde 10 dakika reaksiyon süresinde % 92 oranında azalma saptanmıştır. KOİ oranıdaki azalma reaksiyon süresi, sıcaklık ve başlangıç KOİ değeri artışı ile artmaktadır. Basıncın ve oksijen fazlasının dikkate değer bir etkisi olmamıştır [123].

Fang vd. (2000), besin atıklarının süperkritik su oksidasyonu ile arıtımı konulu çalışmalarında havuç ve sığır don yağı atıklarının batch reaktörde 400-450 ^{o}C sıcaklık, 10 saniye - 10 dakika reaksiyon süresi aralığında oksidan olarak H_2O_2 kullanılarak arıtımı gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar atıkların hızlı bir şekilde oksidatif ayrışmaya uğradığını, yeterli oksijen varlığında TOK değerinin havuç atıkları için 3 dk 420 ^{o}C de, sığır donyağı için 5 dk 450 ^{o}C de % 97,5 oranında azaldığı görülmüştür [124].

Wang vd. (2011), sızıntı suyunun KOİ değerinin ve amonyak miktarının süperkritik su oksidasyonuyla azaltılmasını incelemişlerdir. Deneyler batch reaktörde 380-500 ^{o}C

sıcaklık, 50 - 300 saniye reaksiyon süresi, aralığında ve 25 MPa basınçta yapılmıştır. Sonuçlara göre hem KOİ hem de NH_3 dönüşümü reaksiyon sıcaklığına, reaksiyon süresine ve oksidan konsantrasyonuna oldukça bağlı olduğu görülmüştür. KOİ ve NH_3 dönüşümü katalizörsüz gerçekleştirilen reaksiyonda 300 s'de sırasıyla % 99,2 ve % 95,4 oranındadır. Deneysel sonuçlara göre, organik maddelerle karşılaştırıldığında NH_3'ün süperkritik su oksidasyonu koşullarına karşı daha dayanıklı olduğu görülmüştür. MnO_2'nin katalizör olarak kullanılmasıyla KOİ ve NH_3 dönüşümleri artmaktakla kalmamış aynı zamanda operasyon koşullarına olan bağımlılıkları da azalmıştır. 450 ^oC'de MnO_2 ilavesi ile KOİ dönüşümü % 99,5, NH_3 dönüşümü ise % 98,4 e ulaşmıştır [125].

Shin vd. (2008), bir akrilonitril üretim tesisinden alınan ve biyodegredasyonu zor olan atık suyun 299 - 552 ^oC sıcaklık aralığında ve 25 MPa basınçta subkritik ve süperkritik arıtımını gerçekleştirmişlerdir. Atık suyun başlangıç TOK değerleri 0,27-2,10 mol/L, bekleme süreleri ise 3-30 s aralığındadır. Oksidan olarak H_2O_2 kullanılmıştır. TOK dönüşümü artan sıcaklık ve bekleme süresi ile artmaktadır. Oksidan fazlasından ise çok etkilenmemiştir. Başlangıç TOK konsantrasyonunun da TOK dönüşümünde önemli bir etkiye sahip olmadığı saptanmıştır. TOK dönüşümü 552 ^oC de 15 s'de % 97 oranında gerçekleştirilmiştir [126].

Söğüt vd. (2007), bir sürekli akışlı reaktörde, 400- 600 ^oC sıcaklık aralığında ve 25 MPa sabit basınçta bir azo boyasının (CI Disperse Orange 25) süperkritik su oksidasyonunu çalışmışlardır. Sıcaklık, boya konsantrasyonu, oksidan konsantrasyonu ve akış hızı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu $24{,}25.10^{-3}$ ve $121{,}25.10^{-3}$ mol/L aralığındadır. Sonuçlara göre 4 ve 12 s reaksiyon süreleri ve değişik koşullarda KOİ değerinde % 98,52'ye varan azalma sağlanmıştır [127].

Söğüt vd. (2009), bir azo boya çeşidi olan C.I Basic Blue (BB41) sulu çözeltisinin sürekli akışlı reaktörde 400-650 ^oC sıcaklık aralığında 25 MPa sabit basınçta süperkritik su oksidasyonunu incelemişlerdir. Oksidan olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. TOC konsantrasyonu 30,60-152,97 mmol/L oksidan konsantrasyonu ise 73,53-489,64 mmol/L bekleme süresi ise 9-19 s aralığındadır. Sonuçlara göre TOK değerinde % 99,8

oranında azalma görülmüştür. Sonuçlar reaksiyon süresinin BB41 arıtımında en önemli parametre olduğunu göstermiştir [128].

Civan vd. (2015), sızıntı suyunun Ni/Al_2O_3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirdikleri süperkritik su oksidasyonunda 25 MPa sabit basınçta 400-600 C sıcaklık ve 30-150 s reaksiyon süresi aralığında deneyler yapmışlardır. Oksidan olarak H_2O_2 kullanılmıştır. Sıcaklığın, reaksiyon süresinin, basıncın, katalizör ve oksidan miktarının TOK ve TN üzerine etkisini incelemişlerdir. % 98,2 oranında TOK dönüşümü elde edilmiş fakat N miktarındaki azalma % 57 oranında olmuştur [129].

Xin Du vd. (2010), yüksek konsantrasyonda amonyak, fenol, KOİ ve inorganik tuz içeren yüksek mukavemetli koklaşabilir atuksuyun süperkritik su oksidasyonunu sürekli akışlı reaktörde oksidan olarak H_2O_2 kullanarak gerçekleştirmişlerdir. İnorganik tuzlar, reaktörün tıkamasını önlemek amacıyla inorganik tuz ayırıcı ile uzaklaştırılmışlardır. Deneylerde sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi be oksijen fazlası parametrelerinin kirleticiler (NH_3-N, fenol ve KOİ) üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre fenol ve KOİ kolay bir şekilde giderilmiştir. NH_3-N dönüşümü ise sıcaklık artışı ve oksijen fazlası kullanılarak gerçekleşmiştir. 650 ^oC'de % 300 oranında oksijen fazlasıyla tüm kirleticiler % 99,94 oranında dönüşüme uğramışlardır [130].

5.5 Süperkritik Su Oksidasyonun Sorunları Ve Çözümleri

Süperkritik su oksidasyonun sahip olduğu avantajların yanı sıra istenmeyen, sistemin uygulanabilirliğini arttırmak için iyileştirilmesi gereken belli başlı üç sorunu vardır; korozyon problemi, tıkanma problemi ve maliyet problemidir. Kurulan endüstriyel ölçekli süperkritik su oksidasyonu arıtma tesislerinin çoğu bu sorunlar nedeniyle kapanmıştır.

5.5.1 Korozyon Problemi

Halojen, kükürt ve fosfor içeren organik maddelerin bulunduğu atık su arıtımı sırasında oluşan asitler özellikle yüksek sıcaklıklarda ciddi seviyede korozyona neden olmaktadır. Çözelti yoğunluğunun artması asit ve bazın disosiye olarak H^+ ya da OH^- iyon konsantrasyonu artışını hızlandırır. Böylece çözeltideki korozif etki artar. Süperkritik

koşullardaki su da düşük yoğunluklu bir çözücü özelliği göstermektedir ve korozif özelliğe sahiptir. Çözeltide bulunan anyonlar da korozyon açısından önemli rol oynar. Klorür, Bromür gibi anyonlar korozyona neden olur. NaOH ve KOH sulu çözeltileri de nikel bazlı alaşımlar için oldukça koroziftir.

Korozyon problemini çözmek için, asit korozyonuna karşı dirençli materyaller araştırılmış fakat süperkritik koşullarda bazı asitlere karşı direnç gösteren materyallerin diğer asitlere karşı hassas olduğu görülmüştür. Örneğin titanyum, 400 ^{o}C de HCl korozyonuna karşı oldukça dayanıklı iken, H_2SO_4 ve H_3PO_4 koroyonuna karşı düşük direnç göstermektedir. Bu sorunu çözmek için reaktör kısımlarının farklı materyallerden yapılması önerilmiştir. Tabloda nikel bazlı alaşım ve titanyumun subkritik ve süperkritik sıcaklıklarda çeşitli korozif maddelere (asit ve baz) karşı olan direci gösterilmiştir [131].

Çizelge 5.7 Nikel bazlı alaşım ve titanyumun subkritik ve süperkritik sıcaklıklarda çeşitli korozif maddelere karşı korozyon direnci [131].

	$T < T_c$; yüksek yoğunluk		**$T > T_c$; düşük yoğunluk**	
	Yüksek Direnç	**Zayıf Direnç**	**Yüksek Direnç**	**Zayıf Direnç**
Nikel bazlı alaşım	H_3PO_4, HF, Alkali çözeltiler	HCl, HBr, H_2SO_4 HNO_3	Tüm asitler	$[H_3PO_4]>0.1$ mol/kg NaOH
Titanyum	Tüm asitler	F^-	HCl	H_2SO_4, H_3PO_4

Süperkritik sıcaklık ve düşük yoğunlukta nikel bazlı alaşımların korozyona karşı direnci en az titanyum kadar iyidir. Bu nedenle reaktör için nikel bazlı alaşımlar tercih edilebilir. Geçirgen duvarlı reaktör kullanımı, besleme akımının ön nötralizasyonu, soğuk (ortam sıcaklığında) besleme enjeksiyonu, aşındırıcı olmayan maddelerle besleme akımını seyreltme, korozif beslemelerden kaçınma, korozif türleri uzaklaştırmak için ön arıtma yaklaşımları korozyonu önlemek için alınabilecek önlemler arasındadır [132].

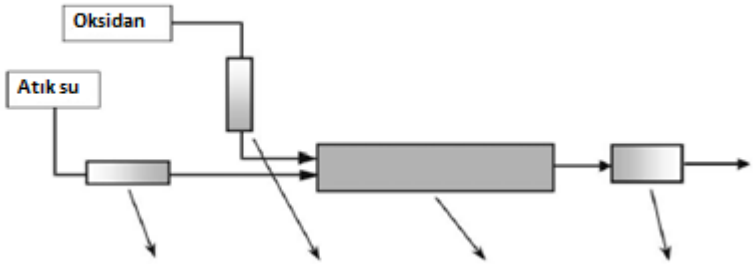
5.5.2 Tıkanma Problemi

Oda sıcaklığındaki su birçok tuz için mükemmel bir çözücü iken, süperkritik koşullardaki düşük yoğunluğa sahip suda tuz çözünürlüğü oldukça azdır. Bu durum tuzların sistem içerisinde çökmesine ve özellikle yüksek akış hızlarında reaktörü tıkamasına neden olur. Bu sorunu önlemek için bazı düzenlemler uygulanmıştır. Basıncı artırarak süperkritik çözeltinin yoğunluğunu artırmak birçok tuzun çözünürlüğünün artmasını sağlamıştır. Fakat bu durum korozyon etkisini arttırmaktadır. Diğer bir çözüm önerisi tuzların üzerlerine çökmesi için kullanılacak bir mobil yüzey girişi uygulamasıdır. Fakat bu girişim birkaç saatlik sürecek arıtımlar için faydalı olabilir endüstriyel uygulamalar için uygun değildir. Son olarak tank reaktör ve geçirgen duvar reaktör gibi özel reaktör tasarımları önerilmiştir. Fakat bu reaktörlerin işletim maliyetlerinin fazla olduğu görülmüştür. Sonuç olarak tuz çökme problemi süperkritik su oksidasyonun temel problemi olarak görülmektedir. Tıkanma sorununu, var olan problemleri tetiklemeden ya da yeni problemler oluşturmadan parametreleri değiştirerek çözmek mümkün değildir. Öte yandan yeni reaktör tasarımları uzun süreli uygulamalar için başarısız olduğu görülmektedir. Tıkanma sorununu en aza indirmek için alınması gereken en iyi önlem atık sudaki tuz içeriğinin azaltılmasıdır [131]. Şekil 5.10 SCWO sistemindeki kısımlarda, hangi koşullarda nasıl problemler oluştuğu gösterilmiştir.

5.5.3 Maliyet Problemi

Tesisin yatırım, personel ve oksidan giderleri arıtma metodunun ekonomik olarak tercih edilebilmesi açısından dezavantaj teşkil etmektedir. Özellikle fazla miktarda oksidan gideri bulunmaktadır. Ayrıca bazı pilot ölçekli çalışmalarda stokiyometrik oksijen ihtiyacının % 200 ve fazlası oksijen kullanılması olası endüstriyel uygulamalar için gerçekçi bulunmamaktadır. İşletme maliyeti tesisin büyüklüğüne ve kurulduğu ülkeye göre değişmektedir. Tesisin kullanım ömrü hakkında yeterli veri bulunmamakla beraber 10 yıldan az olacağı düşünülmektedir. Bu süre de ekonomik açıdan yeterince uzun bulunmamaktadır. Reaktör tasarımı karmaşık hale geldikçe maliyet de orantılı olarak artmaktadır. Süperkiritik su oksidasyonu yüksek basınç gerektirdiğinden, yüksek basınca karşı dayanıklı ekipmanların maliyeti de fazla olacaktır. Ayrıca karmaşık sistemin işletme ve personel gideri de artacaktır. Reaktörlerin uzun kullanım

sürelerinde ve yılda 300 gün boyunca kullanılabilir olabileceği gerçekçi bulunmamaktadır. Süperkritik su oksidasyonu maliyetinin düşük olması için tesisin mümkün olduğunca basit tasarlanması gerekmektedir [131]. Proses işletmesinin daha ekonomik olması için, çıkış akımından elde edilen ısı besleme akımını ön ısıtmak için kullanılmalıdır.



	Atık su Önısıtıcı	**Oksidan Önısıtıcı**	**Reaktör**	**Isı değiştirici**
T (^{o}C)	25 → 380		600	600 → 25
Reaksiyonlar	Piroliz gerçekleşebilir		Oksidasyon	Oluşan asitlerin ayrışması
Baskın türler	Tuzlar, (HCl)	O_2	HCl, O_2	H^+, Cl^-, O_2
Ana problem	Hafif korozyon	Problem yok	Tuz çökmesi	Ciddi korozyon

Şekil 5.10 SCWO sisteminin bölümlerinde oluşan problemlerin gösterimi [131].

SCWO potansiyelinin fark edildiği ilk zamandan bu yana otuz yılı aşkın süredir su bazlı organik atıkların imhası için yenilikçi ve uygulanabilir bir arıtma tekniği olarak görülmüştür. Araştırmacıların yıllar boyu yaptığı çalışmalar birleştirilerek, SCWO'nun arıtım verimleri, korozyon, ve tuz faz davranışları hakkında geniş bir veri tabanı elde edilmiştir. Sonuç olarak, SCWO teknolojisinin çeşitli atıklar için büyük çaplı tesis tasarımı ve uygulamaları giderek daha çok kullanılmıştır. İlk ticari SCWO şirketi 1980 yılında kurulan (1996 yılında General Atomics tarafından satın alınan) MODAR şirketi olmuştur. Ocak 2012 verilerine göre General Atomics (aktif şirketler arasında en eski olan), SRI International, Hanwha Chemical, SuperWater Solutions, SuperCritical Fluid

International (SCFI) ve Innaveox şirketleri hala ticari olarak aktif olan şirketlerdir. Tabloda kurulmuş olup kapanan ve hala aktif olan ticari SCWO şirketleri belirtilmiştir [132].

Çizelge 5.8 Kapanan ve hala aktif olan ticari SCWO şirketleri [132]

ŞİRKET ADI	KURULUM VE KAPANIŞ TARİHLERİ
MODAR, Inc.	1980-1996
Oxidyne Corp.	1986-1991
MODEC (Model Environmental Corp.)	1986-1995
EcoWaste Technologies, Inc.	1990-1999
General Atomics (GA)	**1990- günümüz**
SRI International	**1990- günümüz**
Organo Corp.	1991-2006
Abitibi-price, Inc.	1992-1997
Turbosystems Engineering	1992-2006
KemShredder, Ltd.	1993-1996
Foster Wheeler Development Corp.	1993-2004
NORAM Engineering and Constructors, Ltd.	1994-2004
Hanwha Chemical	**1994- günümüz**
Chematur Engineering AB	1995-2007
HydroProcessing, L.L.C.	1996-2003
Komatsu/Kurita Water Industries, Ltd.	1996-2005
Hydrothermale Oxidation Option (HOO)	2003-2008
Parsons	2003-2008
SuperWater Solutions	**2006- günümüz**
SuperCritical Fluids International (SCFI)	**2007- günümüz**
Innoveox	**2008- günümüz**

Tabloda günümüzde aktif SCWO tesislerine sahip olan şirketler koyu renkle gösterilmiştir. Kapanan tesislere beslenen atıklar ve kapanmalarına neden olan sorunlar ise tablo da belirtilmiştir.

Çizelge 5.9 Aktif olmayan büyük ölçekli SCWO tesisleri [132].

Tesis	**Beslenen Atık Türü**	**Kapanma Nedeni**
EcoWaste Technologies	Oksijenli hidrokarbonlar, aminler	Korozyon, tıkanma, dayanıklılık gibi teknik sorunların kombinasyonu ve ekonomik nedenler
Foster Wheeler	Tütün ve boyalar	Mekanik problemler
Organo (MODDAR)	Yarı iletken üretimi atıkları	Nittetsu Semiconductor firmasının satılması
Shinko Pantec (EcoWaste)	Belediye atık su çamuru	Ekipman malzemesi dayanıksızlığı
Hanwha Chemical	DNT prosesi atık suyu	Isı değiştirici korozyonu
HydroProcessing	Atık su çamuru	Isı değiştirici korozyonu
Chematur	Kullanılmış katalizörler	Rh katalizörü dönüşümü için JM firması tarafından yapılan sözleşmenin kaybı
Organo (MODAR)	Laboratuvar organik atık suyu	Tesiste reaktör tipinin değiştirilmesi gibi bazı değişikliklerin planlanması
HOO	Gıda endüstrisi atık suları	HOO şirketinin iflası
Hawha Chemical	TPA prosesi atık suyu	Oksijen besleme kompresörü ile ilgili problemler

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Deterjan atık suyunun Temini ve Kimyasal Analizi

Deterjan atık suyu sıvı deterjan üretimi yapan bir fabrikanın tank yıkama çıkış suyundan alınmıştır. Alınan ilk atık suyun tükenmesi üzerine üretim tesisinden ikinci defa ham atık su temin edilmiştir. Çizelgede alınan iki ham deterjan atık suyun Toplam Organik Karbon (TOK), İnorganik Karbon (İK), Toplam Karbon (TK), Toplam Azot (TA), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Toplam Fosfor (TF), Anyonik Yüzey Aktif Madde, Askıda Katı Madde (AKM) miktarları ile pH değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 6.1 Ham deterjan atık suyunun kimyasal analizi

Parametre	**1. Ham Atık su**	**2. Ham Atık su**
Toplam Organik Karbon (mg/L)	2930	3112
İnorganik Karbon (mg/L)	88,46	30,11
Toplam Karbon (mg/L)	3020	3142
Toplam Azot (mg/L)	50,14	22
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg O_2/L)	8280	8600
Toplam Fosfor (mg/L)	Ölçüm yapılmadı	1,037
Anyonik Yüzey Aktif Madde (mg/L)	Ölçüm yapılmadı	67
Askıda Katı Madde (mg/L)	Ölçüm yapılmadı	375
pH	6,8	8,45

6.2 TOK, İK, TK, TK ve TA Analizleri

Ham deterjan atık suyu ve süperkritik su oksidasyonu yöntemi ile arıtma sonucu oluşan sıvı numunelerin Toplam Organik Karbon (TOK), İnorganik Karbon (IK), Toplam Karbon (TK) ve Toplam Azot (TN) ölçümleri HACH-LANGE IL550 model TOC-TN analiz cihazı ile yapılmıştır. Cihaz bilgisayar bağlantılı olup katalitik yakma yöntemine dayalı çalışmaktadır. Ölçümler ise yüksek hassasiyette çok kanallı bir "non-dispersive infrared" (NDIR) dedektörü ile yapılmaktadır. Numune vialleri, viallerde belirtilmiş olan analiz cihazının enjektörünün açıkta kalmayacağı seviyeye kadar doldurulur ve tepside uygun sıraya göre yerleştirilir. Bilgisayardaki yazılıma numunelerin bilgileri viallerin sırası gözetilerek yazılır, uygun metod seçilir ve analiz başlatılır. Cihaz, sahip olduğu autosampler sayesinde numuneleri otomatik olarak almakta ve her bir numune için üç ayrı ölçüm yaparak, ortalama değerleri sonuç olarak kabul etmekte ve analiz sonunda tüm sonuçları tablo halinde vermektedir.

6.3 Kimyasal Oksijen İhtiyacı Ölçümü

Ham deterjan atık suyunun ve arıtım sonrası elde edilen numunelerin KOİ analizi NanoColor® marka 400D model fotometre, ısıtıcı ve test tüpleri kullanılarak Standard Method 5220 D'ye göre yapılmıştır. Test tüpleri dört çeşit olup; her biri en fazla 40, 160, 1.500 ve 15.000 mg/L KOİ değerlerini ölçecek şekilde ayarlıdır. Tüplerin içinde ise, yüksek konsantrasyonda asit çözeltileri bulunmaktadır. Ölçüm için 40, 160 ve 1.500 mg/L'ye kadar konsantrasyonlarda KOİ ölçebilen tüplere 2 ml, 15.000 mg/L'ye kadar konsantrasyonlarda KOİ ölçebilen tüplere ise 0,2 ml sıvı numune konmakta ve tüplerin çalkalanmamasına dikkat edilmektedir. Isıtıcı reaktör, çalışma süresi iki saat ve sıcaklığı 148°C olacak şekilde ayarlanmaktadır. Sıcaklık 148°C'ye ulaştığında cihaz sinyal vermekte ve bununla birlikte numune tüpleri reaktör içindeki yuvalara yerleştirilmektedir. İki saatin sonunda tüpler reaktörden alınıp çalkalanarak soğumaya bırakılmaktadır. Bir sonraki aşamada, fotometrenin kontrol panelinden test tüpünün sahip olduğu KOİ aralığına yönelik ölçme programı seçilmekte ve "blank" olarak adlandırılan bir numune tüpü ile fotometrenin ölçüm için kalibrasyonu yapılmaktadır. Soğuyan numune tüpü ölçümdeki sapmaları önlemek amacıyla temiz bir bez ile silinip cihazın yuvasına yerleştirildikten sonra, kontrol panelinde ölçüm için ilgili düğmeye

basılmaktadır. Ölçüm sonucu cihazın ekranında görüntülenmekte ve numunenin KOİ değeri belirlenmiş olmaktadır.

6.4 Toplam Askıda Katı Madde Tayini

Öncelikle darası alınan fitre kâğıdı filtreleme aparatına kenarlardan sıvı geçişi olmayacak şekilde yerleştirilir. Filtrenin tıkanmaması için tahmini askıda katı madde miktarına göre numune hacmi belirlenir. Vakum aparatı çalıştırılır ve hacmi bilinen numune filtreden süzdürülür. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra vakum aparatı kapatılır. Askıda katı maddeleri tutmuş olan filtre kağıdını sabit tartıma getirmek için etüvde kurutulur ve desikatörde bekletilir. Son olarak hassas terazide tartımı yapılır. Alınan numune hacmi ve tartıma göre askıda katı madde miktarı şu şekilde hesaplanır [133].

$$\text{AKM } (\frac{\text{mg}}{\text{L}}) = \frac{\text{C}-\text{D}}{\text{V}} \tag{6.1}$$

C=Filtrasyon sonrası kurutulan filtre kağıdının ağırlığı (mg)

D=Filtre kağıdının darası (mg)

V=numune hacmi (L)

6.5 Anyonik Yüzey Aktif Madde Tayini

Deterjanlarda kullanılan yüzey aktif madde çoğunlukla anyonik türde olduğundan yönetmelik değerlerinde kısıtlanan parametre olarak anyonik yüzey aktif maddeler belirtilir. Bu yüzden atık sularda genel olarak anyonik yüzey aktif madde tayini yapılır.

Anyonik yüzey aktif madde tayini için kullanılan metodlardan biri de metilen mavisi aktif madde (MBAS) yöntemidir ve bu yöntem aşağıdaki basamaklar izlenilerek uygulanır.

100 mL numune ayırma hunisine aktarılır. Fenol ftalein çözeltisi damlatılır ve pembe renk oluşana kadar 1 N NaOH ilavesi ile numune alkali yapılır. Ardından pembe renk kaybolana kadar 1N H_2SO_4 ilave edilir. 10 ml kloroform ($CHCl_3$) ve 25 mL metilen mavisi reaktifi eklenir. Huni 30 s kadar şiddetli bir şekilde çalkalanır ve ardından faz ayrımı beklenir. Altta fazda toplanan $CHCl_3$ ikinci bir ayırma hunisine aktarılır. Her seferinde 10

mL $CHCl_3$ kullanarak üstte kalan fazda ekstraksiyon iki kez daha tekrarlanır. Tüm kloroform ekstraktları başka bir ayırma hunisinde birleştirilir ve 50 mL yıkama çözeltisi eklenerek 30 s çalkalanır. Altta ayrılan faz cam yününden geçirilerek 100 mL hacimli bir balon jojede toplanır ve balon jojedeki işaretli yere kadar kloroformla seyreltme yapılarak çalkalanır. Daha sonra spektrofotometre de ölçüm aşamasına geçilir. Karışımın absorpsiyon değeri aynı şekilde kloroformla işlem görmüş distile suyla hazırlanan şahide karşı 652 nm dalgaboyuna ayarlanmış spektrofotometrede okunur. Kalibrasyon eğrisinde numunenin absorbansına karşılık gelen µg LAS değeri bulunur ve aşağıdaki formüle göre numunenin mg MBAS/L olarak anyonik yüzey aktif madde miktarı hesaplanır [134].

mg MBAS/ L = µg LAS değeri / mL numune (6.2)

6.6 Toplam Fosfor Tayini

Bu metot vasıtasıyla organik fosfor da ortofosfata dönüştürülerek toplam fosfor (TP) analizi yapılabilir. Bu metotta sülfürik asit-nitrik asit, persülfat ya da perklorik asit kullanılabiliyor olsa da burada sülfürik asit-nitrik asit çürütme işlemi anlatılacaktır.

Kullanılan kolorimetrik metoda bağlı olarak metotlarla ölçülebilecek fosfor konsantrasyon aralığında fosfor içeren numune ölçülerek mikro-kjeldahl şişesine konur. Buna 1 mL konsantre sülfürik asit, 5 mL konsantre nitrik asit ilave edilir ve numune parçalama cihazına yerleştirilir. Parçalama fanı açılır.

Şişede 1 mL kalıncaya kadar, sonra da nitrik asiti gidermek için çözelti renksiz oluncaya kadar çürütme işlemine devam edilir (ısıtma yoluyla). Çözeltiyi soğuttuktan sonra 20 mL distile su ve 0,05 mL (1 damla) fenolftalein indikatörü ilave edilir. Fenolftalein indikatörünün eklenmesinden sonra eğer pembe renk oluşursa bu renk gidene kadar kuvvetli asit çözeltisinden yavaşça eklenir. Eğer rengi gidermek için 0,25 mL (5 damla)'dan fazla kuvvetli asit harcanırsa rengin kaybolduğu anda daha küçük bir hacimde numune alınarak 100 mL'ye seyreltilir. Oluşan çözeltiye zayıf pembe renk oluşuncaya kadar 6 N sodyum hidroksit eklenir. Numune hacmi distile su kullanılarak 100 mL' ye tamamlanır

Her damlada iyice karıştırmak suretiyle numuneye molibdat reaktifinden 4,0 mL ilave edilir. Bunun üzerine 0,5 mL (10 damla) kalay klorür reaktifi eklenir. Reaktiflerin eklenmesinden yaklaşık 10-12 dk. sonra 690 nm dalga boyunda absorbans ölçümü distile su şahit eşliğinde yapılarak sonuçlar daha önce elde edilmiş olan kalibrasyon eğrisiyle karşılaştırılır.

6.7 Deney Düzeneği ve Deneylerin Yapılışı

Yapılan deterjan fabrikası atık suyunun süperkritik su oksidasyonuyla (SCWO) arıtılması çalışmalarında şekil 6.1'deki sistem kullanılmıştır. Deneysel sistem ham atık su ve peroksit çözelti haznesi, yüksek basınç pompaları, filtre, ön ısıtıcı, reaktör, ısı değiştirici ve geri basınç regülatöründen (BPR) oluşmaktadır.

Düzenek et kalınlığı 2 mm ve iç çapı 4,35 mm olan, 316 SS paslanmaz çelikten imal edilmiş boru tipi bir sistemdir. Deterjan atık suyu besleme hattında 50 cm, hidrojen peroksit besleme hattında ise 100 cm ön ısıtma bölgesi bulunmaktadır. Ön ısıtma bölgelerinin amacı, her iki akımın da birbirleri ile karışmadan önce reaksiyon sıcaklıklarına ulaşması ve hidrojen peroksit çözeltisinin Eşitlik 6.11 ile ifade edilen parçalanma reaksiyonuna girerek su ve oksijene ayrışmasının sağlanmasıdır. Hidrojen peroksitin 400°C ve 24,5 MPa koşullarında, 1 saniye gibi bir sürede % 98,5 oranında parçalandığından dolayı, reaktör girişindeki ön ısıtma bölgesi hidrojen peroksitin tamamen parçalanması için yeterli olacaktır.

Yapılacak deney öncesinde, geri basınç regülatörü açılıp, içinde bulunan katı parçacıklar ve muhtemel kirlilikler giderilir ve parçalar yağlanarak tekrar kapatılır. Fırının istenen sıcaklığa ayarlanak ısınması beklenir. Deneyler yapılırken sistemin, sıvı akımların beslenmesinden önce arzu edilen sıcaklığa gelmesi tercih edilmiştir. Aksi taktide boru hatları doluyken faz değişimlerinin gerçekleşmesi, ara ürünlerin kontrol edilememesinden dolayı reaktör içinde kömürleşme ve katran gibi oluşumlara neden olabilmektedir. Bu durum, deneyler sırasında özellikle basınç kontrolünü fazlasıyla zorlaştırmaktadır. Sistem basıncı, arzu edilen değerin ±1 MPa aralığında tutulmasının sağlandığı bir geri basınç regülatörü (BPR) ile ayarlanmaktadır. Basınç göstergesine dikkat edilerek BPR kademeli olarak istenen basınca getirilir. Basınç ayarlaması sırasında BPR'nin birden bire yüksek basınçlara ayarlanmasındansa, küçük artışlarla

istenen değere kademeli olarak ulaşılmasının, deney sırasında basıncın kararlı halde tutulma kolaylığı açısından faydası olduğu görülmüştür. Deneylerde deterjan atık suyu ve hidrojen peroksit çözeltisi, yüksek basınçlı dozaj pompaları (Autoclave Engineers) ile ön ısıtma bölgelerine beslenmektedir. Akımlar, PID kontrol edici ile sıcaklığı istenen değere sabitlenen bir split fırının (Protherm) içinden geçmekte ve birleşerek reaktör hattına ulaşmaktadır. Reaktörü terk eden akımlar, split fırının hemen çıkışında bulunan bir ısı değiştiriciden geçirilmekte ve reaksiyonların devam etmesini önlemek amacıyla hızla soğutulmaktadır. Daha sonra yaklaşık olarak 0,5 µm gözenek çapına sahip bir filtre yardımıyla, akımla birlikte sürüklenmiş olan muhtemel katı partiküllerin tutulması sağlanmaktadır.

Deneylerde, sistemde istenen sıcaklık ve basınç koşulları oluştuğunda reaktörün ve akışın kararlı hale gelmesi için, reaktör hacminin 10 katı kadar sıvı ürün toplanıncaya kadar beklenmiştir. Bu süre sonunda, TOK cihazında analize tabi tutulmak üzere iki deney tüpü dolusu numune alınmıştır.

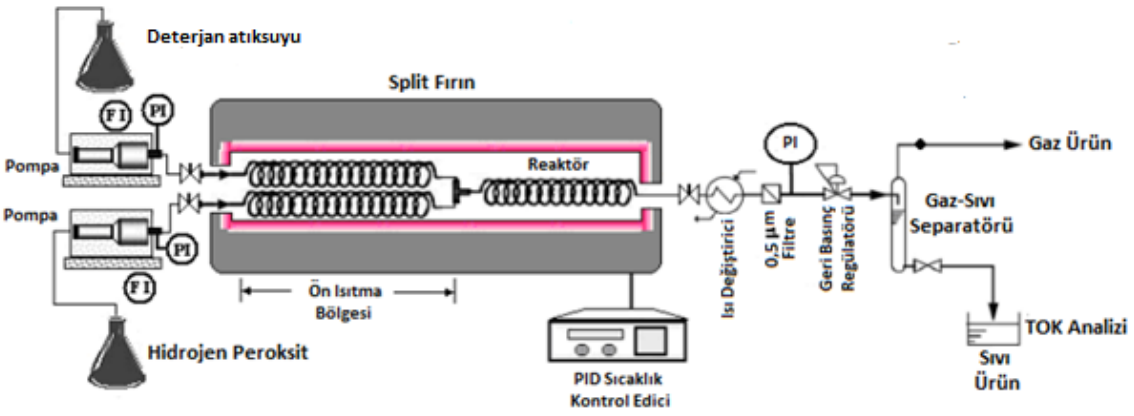
Numunelerin analiz öncesi bekletilmek zorunda kalması ve bu süre içinde tüpte kalacak havanın oksijeniyle oksidasyon tepkimelerinin devam etmesi nedeniyle yanıltıcı sonuçlar elde edilmesi ihtimaline karşı, tüplerde mümkün olduğunca hava bırakılmaması önemlidir.

Numuneler alındıktan ve deney tamamlandıktan sonra pompalardan yaklaşık 15-20 dakika saf su geçirilerek reaktör dahil tüm boru hatlarının içi, deneylerde oluşan kömürleşme ve katran gibi kalıntıların sıradaki deneyi etkilememesi amacıyla temizlenmiştir. Daha sonra fırının ısıtma düğmesi kapatılmakta ve BPR gevşetilerek sistem basıncı aniden düşürülmüştür. Ani basınç düşüşü ile akışkanların boru hatlarından yüksek hızlarda sürüklenmesi, mekanik temizlik sağlamaktadır. Saf su bir süre daha sistemden geçirildikten sonra deney düzeneği kapatılmaktadır.

Deneylere başlamadan önce, kullanılacak olan ham deterjan atık suyu kaba süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülmüştür. Böylece deney sırasında tıkanmaya yol açabilecek dibe çöken katı partiküller deterjan atık suyundan ayrılmıştır.



Şekil 6.1 Deterjan fabrikası atık suyunun SCWO yöntemi ile arıtımının gerçekleştirildiği sistem



Şekil 6.2 Deterjan fabrikası atık suyunun SCWO yöntemi ile arıtımının gerçekleştirildiği sistemin şematik gösterimi

Deneylerde kullanılan sıcaklıklar 400,450, 500, 550 ve 600˚C'dir, basınç ise 250 bar'da sabit tutulmuştur. Her bir sıcaklık değeri için 20, 30, 40, 50 ve 60 saniye olmak üzere reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde ham atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacının yarısını karşılayacak konsantrasyonda peroksit çözeltisi

kullanılmıştır. Bir sonraki aşamada; 250 bar'da 500 ^{o}C sıcaklık ve 20 saniye reaksiyon süresinde farklı O_2 konsantrasyonlarının (0.5:1; 1:1; 1,5:1; 2:1 ve 2,5:1 O_2/KOİ oranlarında) arıtım verimine etkisini incelenmek üzere istenen konsantrasyonda hidrojen peroksit çözeltisi kullanılarak deneyler yapılmıştır. Son olarak 500 ^{o}C 20 saniye ve 2,5:1 O_2/ KOİ koşullarında 100, 150, 200, 250 ve 300 bar basınç değerlerinde deneyler yapılarak basınç değişiminin arıtım üzerine etkisi incelenmiştir. En yüksek verimlerin elde edildiği 250 bar, 600 ^{o}C - 60 s - 0,5:1 O_2/KOİ ve 250 bar, 500 ^{o}C -20 s- 2,5:1 O_2/KOİ koşullarında yapılan deneylerden TOK analizi dışında anyonik yüzey aktif madde tayini, toplam fosfor ve askıda katı madde tayini yapılmıştır. Ayrıca 60 s reaksiyon süresinde ve 400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C de yapılan deneylerden alınan numunelere KOİ analizi yapılmış ve sıcaklığın KOİ değeri üzerine etkisi incelenmiştir.

6.8 Deneylerle İlgili Hesaplamalar

6.8.1 Hacimsel Debilerin ve Reaktörde Kalma Sürelerinin Hesaplanması

Gerekli reaksiyon sürelerine bağlı debiler Mathcad® paket programında hesaplanmıştır. Reaksiyon ortamının neredeyse tamamı sudan oluşması nedeniyle, süperkritik koşullarda ve normal koşullardaki akışkanın yoğunluğu, sadece suyun yoğunluğu olarak kabul edilmiş ve yapılan hesaplamalarda saf suyun bu koşullardaki yoğunluğu kullanılmıştır. Reaksiyon koşullarındaki saf suyun yoğunluğunu hesaplamak için Eşitlik (6.3)'de verilen Peng–Robinson hal denklemi kullanılmıştır.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \qquad (6.3)$$

Eşitlik (6.3)'te P basıncı, V hacmi ve T sıcaklığı temsil etmektedir. R ideal gaz sabitidir. Eşitlik (6.4) ve (6.5) ile hesaplanan a ve b ise, ideal gaz davranışından sapmaya neden olan moleküller arası etkileşimlerden kaynaklanan büyüklüklerdir.

$$a = 0{,}45724(R.T_c)^2/P_c \qquad (6.4)$$

$$b = 0{,}0778.R.T_c/P_c \qquad (6.5)$$

Eşitlik 6.3 'ün yoğunluğa göre yeniden düzenlenmesi ile Eşitlik (6.6) elde edilmektedir.

$$(b^3.P+b^2.R.T-a.b).\rho^3 - (3.b^2.P+2.b.R.T - a).\rho^2 + (b.P - R.T).\rho + P = 0 \qquad (6.6)$$

Bu üçüncü dereceden denklemin çözümü ile bulunan kök değerleri arasından gerçel olanı, hesaplanan koşullardaki mol/cm^3 cinsinden yoğunluğu vermektedir. Çıkan sonucun suyun molekül ağırlığı ile çarpılması neticesinde g/cm^3 cinsinden yoğunluk elde edilmektedir [116].

Akışkan akımlarının, fırın içerisindeki ön ısıtma bölgesi olarak anılan sıcak bölgede reaktör sıcaklığına aniden ulaştığı kabul edilmiştir. Reaktör içerisindeki sıcaklık ve basınç koşullarında yoğunluğun laboratuar koşullarındakinden farklı olması, hacimsel akış hızı ve reaktörde kalma süresinin reaktör koşullarına göre hesaplanmasını gerektirmektedir. Akımların hacimsel akış hızları (6.7)'de verilen ifadeye göre hesaplanmıştır.

$$F = F_{lab} \frac{\rho lab}{\rho reaktör} \quad (6.7)$$

Burada F boru reaktör içinden akan karışımın reaktör içerisindeki sıcaklık ve basınç koşullarındaki yoğunluğuna bağlı akış hızını (mL/s), F_{lab} laboratuar koşullarındaki hacimsel akış hızını (mL/s), ρlab akımların (saf suyun) laboratuar koşullarındaki yoğunluğunu (g/mL), ρreaktör ise akımların reaktör koşullarındaki sıcaklık ve basınca bağlı yoğunluğunu (g/ml) simgelemektedir.

Ön ısıtma bölgesinden geçen atık su ve oksidan akımları reaktöre girmeden birleşir ve reaktöre tek bir hat içinden akarlar. Birleşen iki akımın toplam hacimsel akış hızı (6.8)'daki gibi hesaplanmaktadır.

$$F_1+F_2=F_{toplam} \quad (6.8)$$

Burada F_1 ve F_2 sırasıyla kirletici ve oksidan akımlarının, Ftoplam ise birleşmiş akımın reaktör koşullarındaki hacimsel akış hızlarıdır (mL/s)

Sürekli akışlı bir reaktörde reaksiyon süresi, sisteme beslenen bir molekülün reaktör içinde kaldığı süre (τ) olarak tanımlanır. Normal koşullarda bu süre, reaktör hacminin reaktöre beslenen reaktanların toplam hacimsel debisine bölünmesiyle belirlenir. Ancak, süperkritik su koşullarında reaksiyon süresi, sistem sıcaklığı ve basıncının fonksiyonu olan akışkan yoğunluğuna göre de değişkenlik gösterdiğinden (6.9) eşitliği kullanılarak hesaplanır [104].

$$\tau = \frac{\text{Vreaktör}}{\text{Ftoplam}} = \frac{\text{Vreaktör}}{\text{Ftoplam.lab}} \cdot \frac{\rho\text{reaktör}}{\rho\text{lab}} \quad (6.9)$$

Bu ifadede τ reaktörde kalma süresini (s), vreaktör boru reaktörün hacmini (ml), F_{toplam} reaktör koşullarında birleşmiş akımların toplam hacimsel akış hızını (ml/s), $_{Ftoplam,lab}$ ise oksidan ve atık suyun laboratuar koşullarındaki toplam hacimsel akış hızını (ml/s) simgelemektedir.

6.8.2 Hidrojen peroksit çözeltisi konsantrasyon hesaplamaları

Süperkritik su koşullarında deterjan atık suyunun superkritik su oksidasyonuyla arıtılmasına yönelik yapılan deneylerde, oksitleyici madde olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. Kullanılan hidrojen peroksit çözeltileri, ağırlıkça % 35'lik orijinal hidrojen peroksit çözeltisinin (J.T. Baker) saf su ile istenen konsantrasyonlara seyreltilmesi yoluyla elde edilmiştir. Bu orijinal çözeltinin şişe etiketinden okunmuş olan mol kütlesi 34,01 g, 25 °C'deki yoğunluğu ise 1,110 g/L'dir.

Deneylerde kullanılan hidrojen peroksit çözeltileri, deterjan atık suyunun KOİ değerine bağlı olarak hazırlanmıştır. Zira deneylerdeki hedef, bu çözeltilerin sağladığı oksijenin deterjan atık suyunun KOİ değerinin % 50, 100, 150, 200 ve 250'sini karşılayacak kadar olmasıdır. Bunun için gerçekleştirilen hesaplamalarda, öncelikle orijinal hidrojen peroksit çözeltisinin Eşitlik 6.11 ve 6.12 ile ne kadar miktarda oksijene ayrıştığından yola çıkılmaktadır.

$$H_2O_2 \longrightarrow H_20 + {}^1/_2\ O_2 \quad (6.11)$$

$$[H_2O_2] = 1.110\ \frac{\text{g çözelti}}{\text{L}} \cdot 35\ \frac{\text{g H2O2}}{100\ \text{g çözelti}} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{34{,}01\ \text{g H2O2}} = 11{,}632\ \text{mol}\ H_2O_2 \quad (6.12)$$

Eşitliklere göre orijinal çözeltinin sağladığı oksijen 11,632 mol/L'nin yarısı, yani 5,816 mol/L'dir. Deterjan atık suyunun KOİ değeri ise 8600 g O_2/L, ya da 0,2688 mol O_2/L'dir. Deterjan atık suyunun KOİ değerinin % 100' ünü karşılayan bir hidrojen peroksit çözeltisi hazırlamak için, 1 L orijinal çözeltinin 4,895 mol oksijen sağladığı biliniyorsa, 0,2688 mol oksijenin kaç L hidrojen peroksit tarafından karşılanacağına yönelik bir orantı kurulmaktadır. Buna göre, yaklaşık olarak 46,21 ml orijinal hidrojen peroksit çözeltisinden alınıp saf su ile 1 L'ye seyreltildiği takdirde, Deterjan atık suyunun KOİ

değerinin % 100'ünün karşılanabileceği bir çözelti hazırlanmış olmaktadır. Diğer hidrojen peroksit çözeltilerinde de hesaplamalar benzer şekilde yapılmaktadır.

6.8.3 TOK, KOİ, TF, AKM ve Anyonik Yüzey Aktif Madde Dönüşüm Hesaplamaları

TOK, KOİ, TF, AKM ve anyonik yüzey aktif madde dönüşümleri (X_i), Eşitlik 5.14'deki gibi hesaplanmıştır. Sisteme bir hattan sızıntı suyu diğer hattan hidrojen peroksit çözeltisi beslenmiştir ve reaktör girişinde tek hatta birleşmişlerdir. Böylece her bir akım için, hacim iki katına çıkmıştır.

$$[i]_{ilk}/2 = [i]_0 \tag{6.13}$$

$$X_i=\frac{[i]0-[i]f}{[i]0} \tag{6.14}$$

$[i]_{ilk}$, dönüşümü incelenen parametrelerin reaktöre girmeden önceki konsantrasyonu, $[i]_0$ değişkenlerin reaktör girişindeki konsantrasyonları ve $[i]_f$ ise reaksiyondan sonra çıkış akımındaki sıvıda kalan konsantrasyonları ifade etmektedir.

BÖLÜM 7

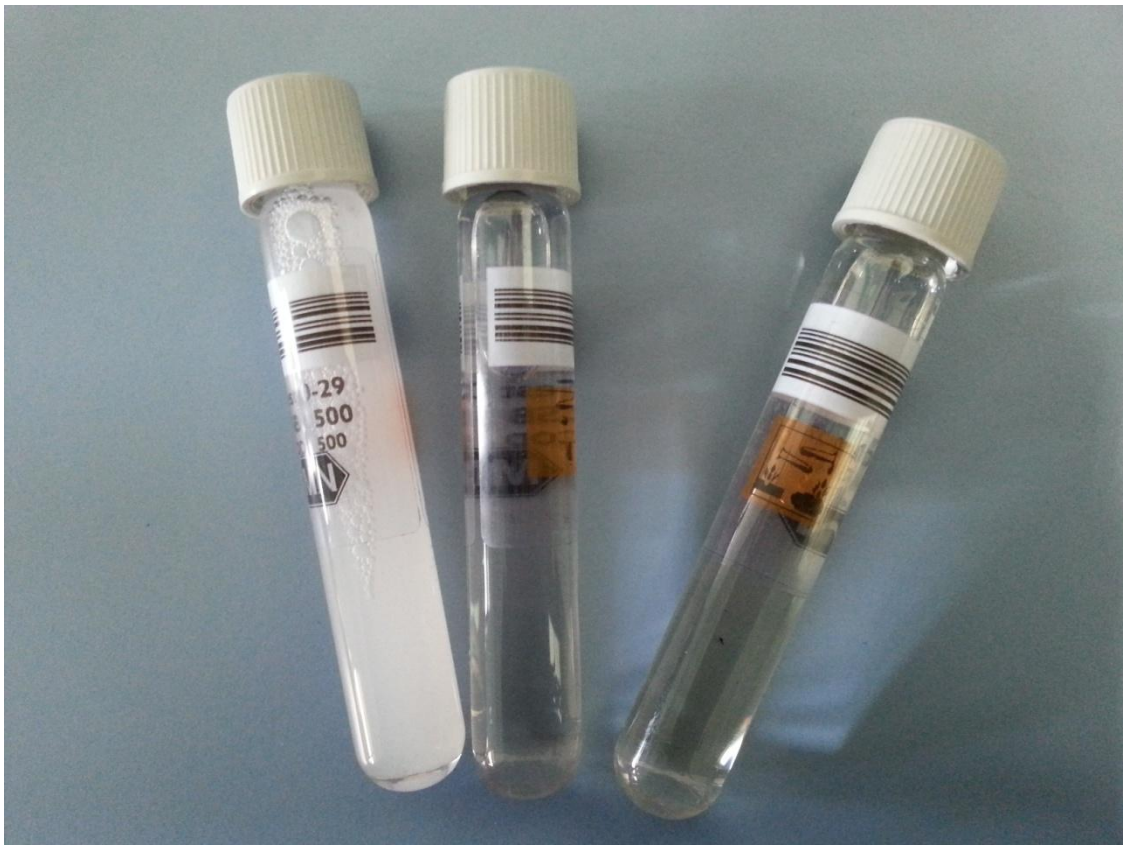
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kullanılan deterjan atık suyu sıvı deterjan üretimi yapan fabrikanın tank yıkama suyundan alınmış olup TOK konsantrasyonu 2930 mg/L, KOİ değeri 8280 mg O_2/L, İK miktarı 88,46 mg/L, TK miktarı 3020 mg/L, TA miktarı 50,14 mg/L' dir. Bu deterjan atık suyu kullanılarak 250 bar sabit basınç altında sıcaklık, reaksiyon süresi ve O_2 konsantrasyonu parametrelerinin TOK giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Deterjan atık suyunun tükenmesi nedeniyle aynı üretim tesisinden tekrar atık su temin edilmiş ve TOK değeri ilk atık suyun TOK değerine yaklaşık olarak ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir. Bu atık suyun TOK konsantrasyonu 3112 mg/L, KOİ değeri 8600 mg O_2 /L, İK konsantrasyonu 30,11 mg/L, TK miktarı 3141,3 mg/L TA miktarı 22 mg/L, askıda katı madde miktarı 375 mg/L, toplam fosfor miktarı 1,073 mg/L ve anyonik yüzey aktik madde miktarı 67 mg/L' dir. İkinci atık su ile de sıcaklığın KOİ değerine ve basıncın TOK giderimine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca atık su ve en yüksek arıtımın sağlandığı koşullarda yapılan deneylerden elde edilen numunelere toplan fosfor miktarı, askıda katı madde miktarı ve toplan anyonik yüzey aktif madde miktarı tayinleri yapılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda TOK konsantrasyonu 68,29 mg/L, KOİ ise 268 mg O_2/L değerlerine kadar düşmüştür.

Kullanılan deterjan atık suyu başlangıçta bulanıktır ve içerisinde katı partiküller bulunmaktadır. Partiküllerin sistemde tıkanmalara neden olmaması için atık su deneylerden önce kaba süzgeç kâğıdı ile süzülmüştür. Atık su deterjanlarda bulunan koku veren parfümler nedeniyle güzel bir kokuya sahiptir. Yapılan deneyler sonucunda ise berrak ve kokusuz numuneler elde edilmiştir.

Şekilde ham deterjan atık suyu, sıcaklık taraması sonucu elde edilen en iyi arıtım verimine sahip ve oksidan fazlası ilave edilmesi sonucu elde edilen en iyi arıtım verimine sahip numunelerin görsel açıdan kıyaslanması verilmiştir. En sol da bulunan tüpte ham deterjan atık suyu bulunmaktadır. Ortadaki tüpte 600 ^{o}C - 60 s'de ve oksijen miktarının % 50'sini karşılayacak kadar hidrojen peroksit çözeltisi ilave edilerek yapılan deneyden elde edilen, TOK içeriği 68.29 mg/L olan numune, en sağda ise 500 ^{o}C-20 s'de oksijen ihtiyacının % 250'sini karşılayacak çözelti ilavesi ile gerçekleştirilen deneyden alınan ve TOK konsantrasyonu 88,6 mg/L olan numune bulunmaktadır.



Şekil 7.1 Ham deterjan atıkuyunun ve arıtım sonunucu elde edilen numunelerin görsel olarak karşılaştırılması

İlk olarak 250 bar sabit basınçta 400 ^{o}C, 450 ^{o}C, 500 ^{o}C, 550 ^{o}C, 600 ^{o}C sıcaklık değerlerinin her biri için 20 s'de oksidan kullanmadan sıcaklığın arıtım üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan bu çalışma sonucu 400 ^{o}C'de % 58,38, 600 ^{o}C' de ise % 76,8 oranında TOK giderimi sağlanmıştır. Daha sonra her bir sıcaklık değeri için 20, 30, 40,

50 ve 60 s olmak üzere atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacının % 50'sini karşılayacak kadar (0.5:1 O_2/KOİ) hidrojen peroksit çözeltisi kullanılarak toplamda 25 deney yapılmıştır. Bu deneyler sonunda TOK miktarında en az % 65,6 en çok ise % 97,67 oranında azalma görülmüştür. En düşük verim 400 ^{o}C 20 s'de elde edilirken en yüksek arıtım verimine 600 ^{o}C-60 s'de ulaşılmıştır.

Yapılan ön çalışmalar ve literatür araştırmalarına göre oksidan miktarının arıtım verimini artıracağı düşünülerek, enerjiden ve süreden tasarruf etmek amacıyla 500 ^{o}C-20 s'de 0.5:1, 1:1, 1.5:1, 2:1 ve 2.5:1 O_2/KOİ oranlarında O_2 konsantrasyonunun arıtım verimine etkisi incelenmiş ve verim % 86,45'dan % 97,67'ye ulaşmıştır.

Üretim tesisinden alınan ikinci parti atık su ile 500 ^{o}C-20 s'de 2,5:1 O_2/KOİ oranlarında O_2 konsantrasyonu kullanılarak basınç etkisi 100, 150, 200, 250 ve 300 bar basınç değerleri için incelenmiş ve 100 barda TOK giderim oranı % 99,57'ye ulaşmıştır.

Son olarak 60 s'de 400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C sıcaklık değerlerinde toplam beş deney yapılarak sıcaklığın KOİ giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Tüm bu deneyler sonucunda en iyi arıtım verimine sahip olan, 250 bar 600 ^{o}C- 60 s, 0,5:1 O_2/KOİ ve 500 ^{o}C-20 s'de 2.5:1 O_2/KOİ koşullarında elde edilen iki numune için toplam fosfor miktarı, askıda katı madde miktarı ve anyonik yüzey aktif madde miktarı tayinleri yapılmıştır. Askıda katı madde miktarı % 90 oranıda, toplam fosfor miktarı % 92 oranında ve anyonik yüzey aktif madde miktarı % 95 oranında azalma göstermiştir.

7.1 Sıcaklığın Arıtım Verimi Üzerine Etkisi

Süperkritik su oksidasyon reaksiyon hızı için genellikle aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k[S]^a[O_2]^b \qquad (7.1)$$

Eşitlikteki [S] terimi okside edilecek bileşik konsantrasyonunu, k terimi ise reksiyon hız sabitini ifade etmektedir [120].

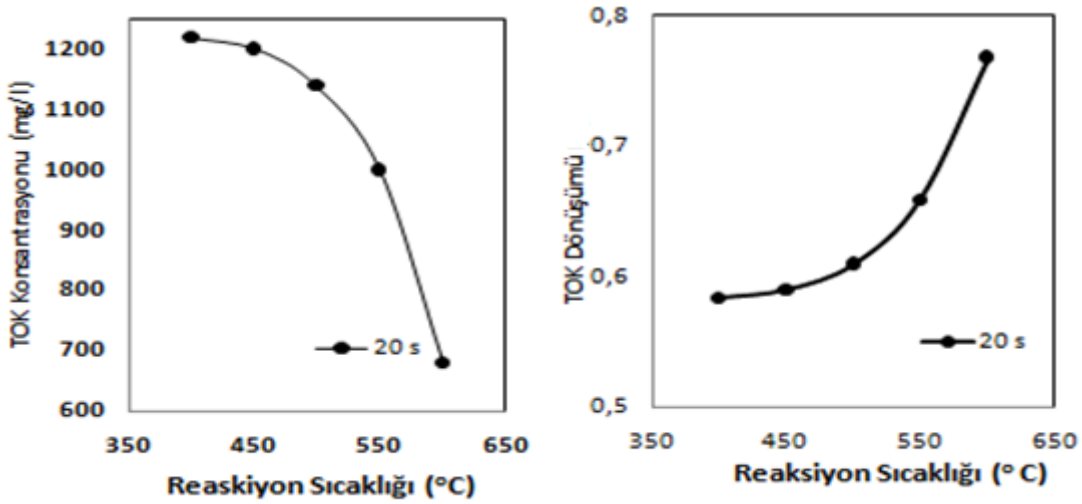
Hız sabiti ne kadar büyükse reaksiyon o kadar hızlı gerçekleşmektedir. Arrhenius denkleminde gösterildiği gibi hız sabiti değeri sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir.

$$k = A\, e^{-Ea/RT} \qquad (7.2)$$

Eşitlik (7.2)'de gösterilen A frekans faktörü ya da Arrhenius sabiti olarak bilinmektedir. Ea, aktivasyon enerjisidir ve tepkimenin yürüyebilmesi için gerekli minimum enerji miktarını ifade eder.

Bu bağıntıya göre sıcaklık arttıkça ve aktivasyon enerjisi azaldıkça hız sabitinin değeri artmakta ve buna bağlı olarak reaksiyon hızı da artmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla aktivasyon enerjisinde büyük bir değişiklik olmamakla beraber, moleküllerin sahip olduğu kinetik enerji sıcaklıkla arttığından, çarpıştıklarında aktivasyon enerjisini aşan moleküllerin oranı artmaktadır [135], [136].

Çalışmalara sıcaklık değişimlerinin ısıl bozunma üzerine etkisini görmek amacıyla 250 bar'da ve 20 saniye reaksiyon suresinde 400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C sıcaklık değerlerinde hidrotermal tarama yapılarak başlanmıştır. Bu deney dizisinde oksidan kullanılmamış atık su reaktöre saf su ile birlikte beslenmiştir. Deneyler sonucu elde edilen TOK konsantrasyonları ve dönüşümleri şekil 7.2'de gösterilmiştir.

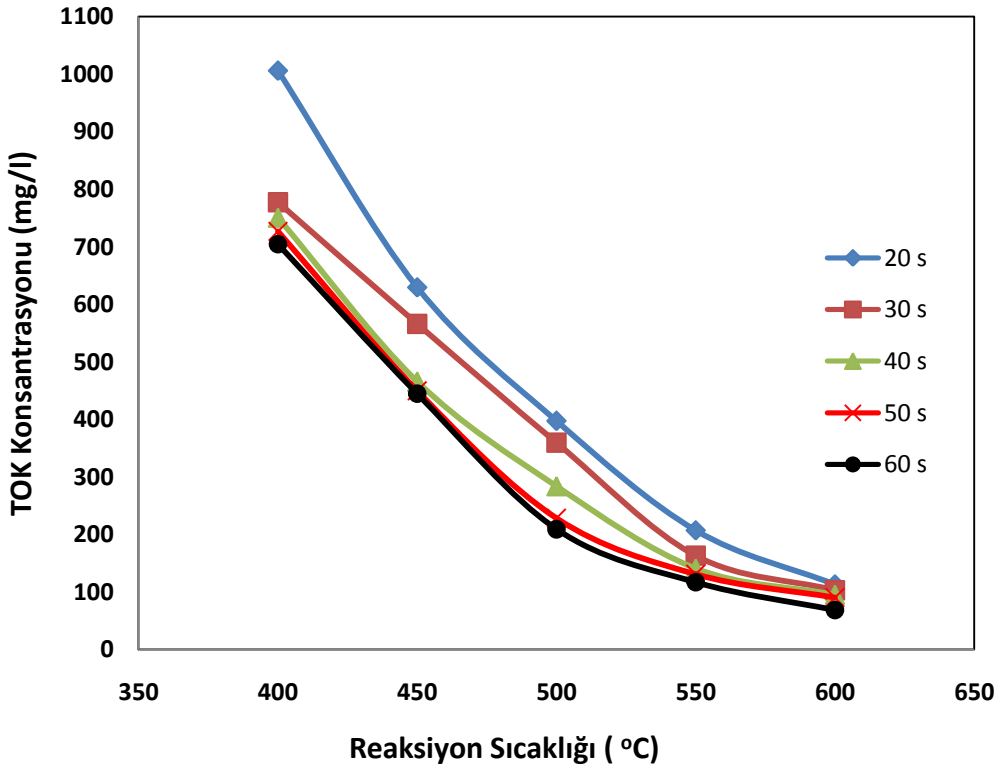


Şekil 7.2 TOK konsantrasyonu ve dönüşüm yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi

Grafikte de görüldüğü üzere oksidant kullanmadan 250 bar basınç ve 20 s reaksiyon süresinde gerçekleştirilen sıcaklık taramasında sıcaklık arttıkça TOK konsantrasyonunun azaldığı dolayısıyla TOK dönüşüm yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. En düşük sıcaklık olan 400 C'de ulaşılan TOK değeri 1220 mg/L, TOK giderim yüzdesi ise % 58,36 iken bu

değerler 600°C'de 678,6 mg/L ve % 76,8'e ulaşsmıştır. Ancak bu koşullarda istenilen oranda arıtım sağlanamadığı için deneylere oksidant olarak KOİ oranının % 50'sini karşılayacak derişimde H_2O_2 çözeltisi kullanılarak devam edilmiştir.

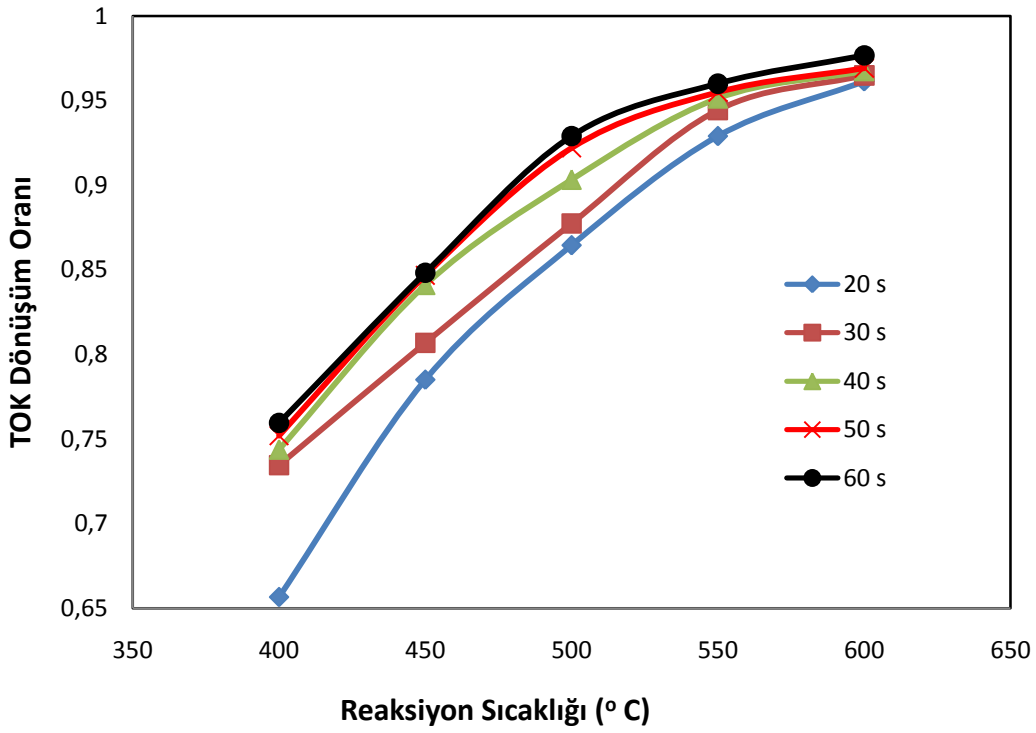
Sıcaklık ve reaksiyon süresi değişimlerinin TOK giderim verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla kimyasal oksijen ihtiyacının yarısını karşılayacak oranda hidrojen peroksit çözeltisi ile 250 bar sabit basınçta 20, 30, 40, 50 ve 60 saniye reaksiyon sürelerinde 400, 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklık değerlerinde 25 adet deney gerçekleştirilmiştir. Grafik yapılan bu deneyler sonucu elde edilen TOK konsantrasyonlarını göstermektedir.



Şekil 7.3 TOK konsantrasyonunun 250 bar sabit basınç ve farklı reaksiyon sürelerinde sıcaklık ile değişimi

Süperkritik koşullardaki yüksek reaksiyon sıcaklığının, yüksek difüzyon ve yüksek kütle aktarımı gerçekleştirdiği ve dolayısıyla reaksiyon hızını arttırdığı bilinmektedir. Reaksiyon sıcaklığı yükseldikçe ve reaksiyon süresi uzadıkça deterjan atık suyu içindeki

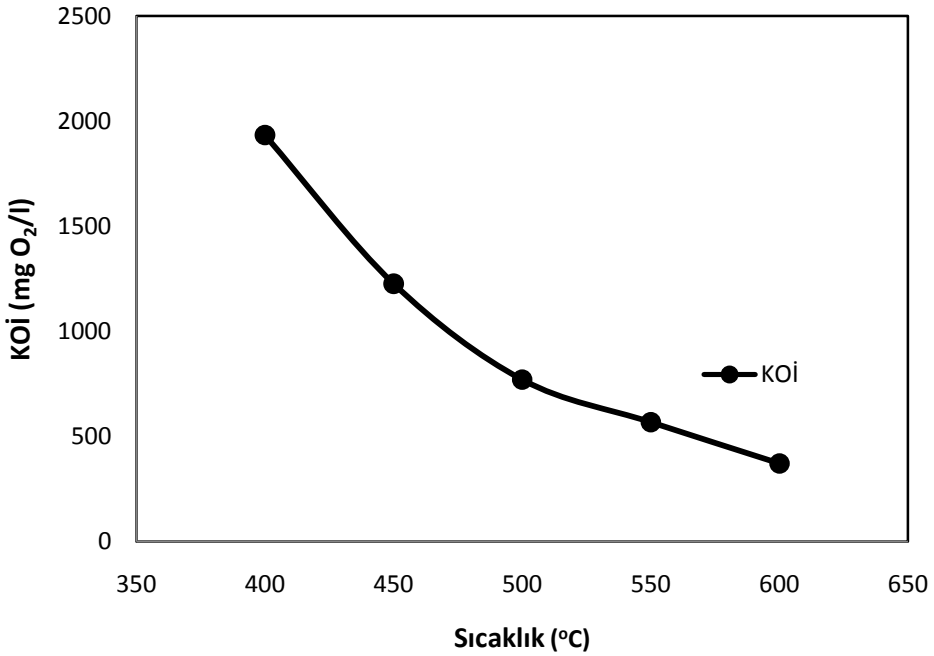
organik maddeler daha fazla reaksiyona girme eğilimi gösterdiğinden TOK değerinin düşmesi ve dönüşümünün artması beklenen bir durumdur. Ancak 20 - 60 saniye arasındaki reaksiyon sürelerinde TOK dönüşüm yüzdelerine bakıldığında sıcaklığın arıtım verimi üzerindeki etkisinin reaksiyon süresine nazaran daha belirgin olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda minimum arıtım verimi tahmin edildiği gibi en düşük sıcaklık ve en kısa reaksiyon süresi olan 400 ^{o}C - 20 s'de elde edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen numunenin TOK değeri 1006 mg/L'dir. 600 ^{o}C – 60 s'de ise en yüksek arıtım verimi elde edilmiş, TOK değeri 68,29 mg/L değerine kadar düşmüştür.



Şekil 7.4 TOK dönüşümünün 250 bar sabit basınç ve farklı reaksiyon sürelerinde sıcaklıkla değişimi

Sıcaklığın artmasıyla beraber TOK oranı azaldığından TOK dönüşüm yüzdesi artış göstermiştir. 400 ^{o}C- 20 s reaksiyon koşullarında dönüşüm yüzdesi % 65,66 iken 600^{o}C-60 saniyede ulaşılan dönüşüm yüzdesi % 97,67'dir.

250 bar basınç altında ve 60 saniye reaksiyon süresinde 400-600 ^{o}C sıcaklık aralığında yapılan deneylerde ise numunelerin KOİ ölçümleri yapılarak sıcaklık değişiminin KOİ değeri üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler ise grafiklerle gösterilmektedir.

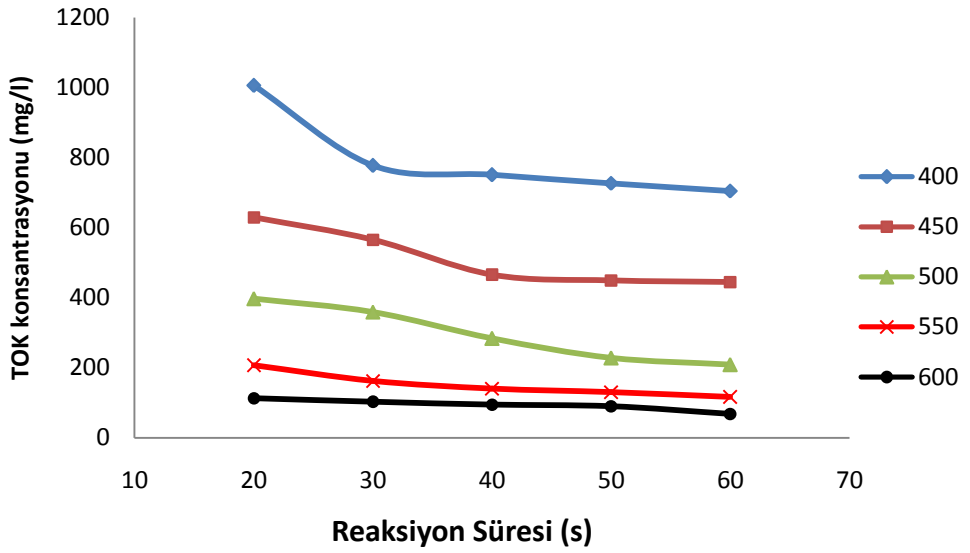


Şekil 7.5 KOİ gideriminin 250 bar sabit basınç 20 saniye reasksiyon süresinde sıcaklıkla değişimi

Grafikten de anlaşıldığı üzere reaksiyonsiyon sıcaklığı arttıkça KOİ değeri azalma göstermektedir. 400 ^{o}C- 60 s'de numunenin TOK değeri 751 mg/L iken KOİ değeri 1934 mg O_2/L, Sıcaklık 600 ^{o}C- 60 s'de ise TOK değeri 90,98 mg/L, KOİ değeri 372 mg O_2/L'dir. % 91,3 oranında KOİ giderimi sağlanmıştır.

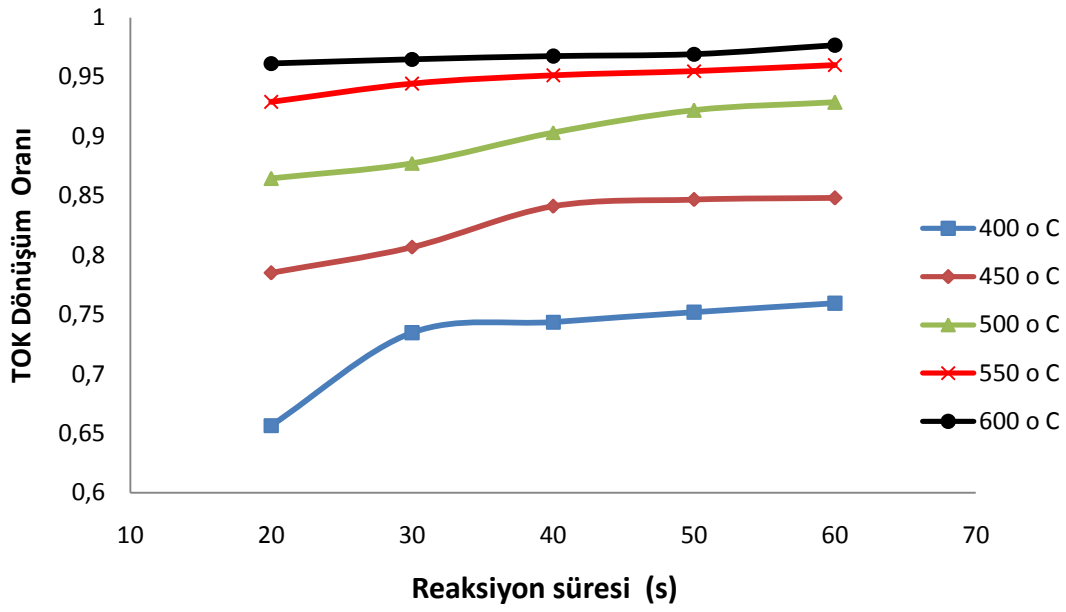
7.2 Reaksiyon Süresinin Arıtım Verimi Üzerine Etkisi

Reaksiyon süresinini TOK giderimi üzerine etkisini incelemek amacıyla 250 bar basınç, 400-600 ^{o}C sıcaklık değerlerinde, reaksiyon süresi 20, 30, 40, 50 ve 60 saniye olan deneyler yapılmıştır. Sonuçlara göre reaksiyon süresinin, süperkritik su koşullarında gerçekleşen çalışmalarda, sıcaklık kadar olmasa da etkili olduğu görülmektedir. Artan reaksiyon süreleri ile birlikte, biyokütle çözeltilerinin organik madde içerikleri daha fazla parçalanarak gaz ürünlere dönüşmektedir.



Şekil 7.6 TOK konsantrasyonunun 250 bar sabit basınç ve farklı sıcaklıklarda reaksiyon süreleri ile değişimi

Grafikte de görüldüğü gibi 20 - 60 saniye arasındaki reaksiyon sürelerinde reaksiyon süresi arttıkça TOK konsantrasyonunda azalma olduğu saptanmıştır. Yapılan deneylerde en yüksek giderim verimlerinin en uzun reaksiyon süreleri sonunda elde edildiği görülmüştür. Bu durumun sebebi; reaksiyon süresinin artmasıyla deterjan atık suyunun reaktörde kalma zamanı da arttığından deterjan atık suyu içeriğindeki maddelerin hidrojen peroksit ile etkileşimi artmakta, kirleticilerin daha fazla parçalanması sağlanmaktadır. 400 ^{o}C- 20 s'de gerçekleştirilen deneyde TOK miktarı 1006 mg/L, 400 ^{o}C -60 s'de gerçekleştirilen deneyde 704,7 mg/L'dir. 500 ^{o}C – 20 s koşullarında yapılan deneyde ise elde edilen TOK miktarı 629,6 mg/L olmuştur. Bu sonuçlar TOK gideriminde sıcaklık etkisinin reaksiyon süresinin etkisinden daha fazla olduğunu göstermektedir.



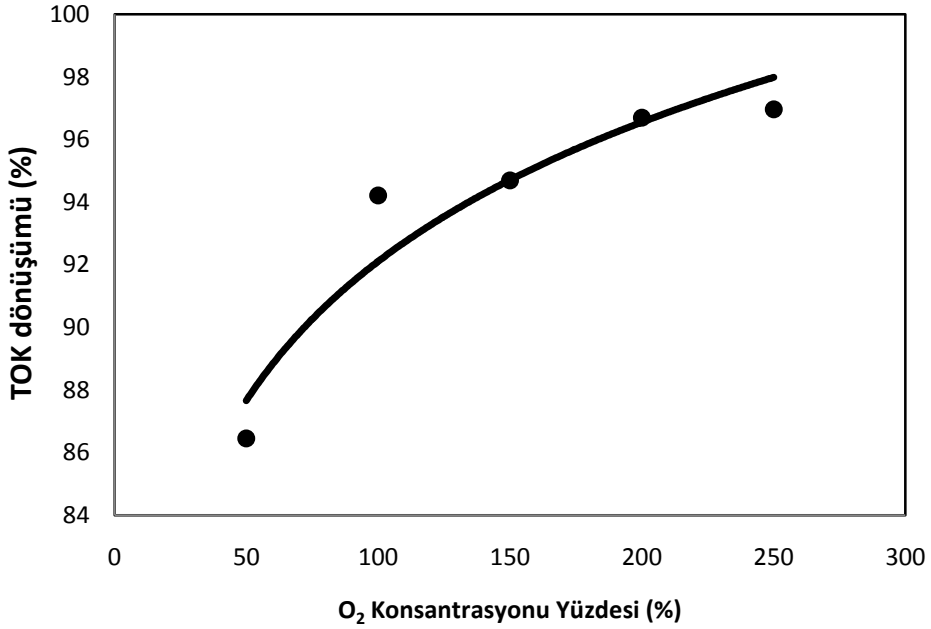
Şekil 7.7 TOK dönüşümünün 250 bar sabit basınç ve farklı sıcaklıklarda reaksiyon süreleri ile değişimi

400 ^{o}C- 20 s'de elde edilen TOK dönüşümü % 65,66, 400 ^{o}C- 60 s'de elde edilen TOK dönüşümü %75,94 olmuştur. 600 ^{o}C- 20 s koşullarında TOK dönüşümü % 96,14 olup 600 ^{o}C- 60 s koşullarında ise maksimum TOK dönüşüm yüzdesi olan % 97,67 değeri elde edilmiştir. Bu sonuçlar TOK dönüşüm yüzdesi değişiminde sıcaklık arttıkça reaksiyon süresinin daha az etkili olduğunu göstermektedir.

7.3 O_2 Konsantrasyonunun Arıtım Verimi Üzerine Etkisi

Yapılan ön çalışmalar sonucu deterjan atık suyu arıtım veriminin oksijen konsantrasyonunun artmasıyla oldukça arttığı görülmüştür. Bu nedenle sıcaklık ve reaksiyon süresi etkileri O_2/KOİ oranının 0,5:1 olduğu koşullarda incelenmiş olup, özellikle sıcaklığın yüksek olduğu durumlarda oldukça iyi arıtım verimleri elde edilmiştir. Hem yüksek sıcaklıklarda TOK dönüşüm yüzdeleri birbirine yakın olduğu için oksijen konsantrasyonu etkisini net bir şekilde görmek zor olacağından hem de enerji ve süreden tasarruf edebilmek amacıyla 500 ^{o}C ve 20 saniyede 0,5:1, 1:1; 1,5:1; 2:1; ve

2,5:1 O_2 /KOİ oranlarında hidrojen peroksit çözeltisi kullanılarak O_2 konsantrasyonundaki değişimin arıtım verimine etkisi incelenmiştir.



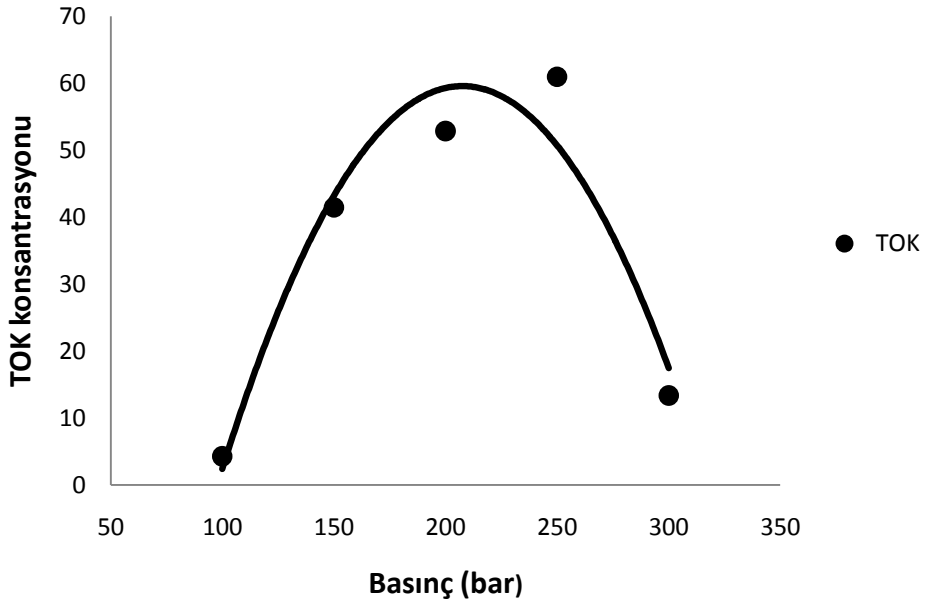
Şekil 7.8 TOK dönşümünün 250 bar sabit basınç ve 500 ^{o}C - 20 s' de oksidan fazlası ile değişimi

Şekil 7.8'de görüldüğü gibi O_2 konsantrasyonu arttıkça toplam organik karbon içeriği de azalmıştır. O_2 konsantrasyonunun 2,5 katına çıkmasıyla arıtım verimi de % 86,45'den % 96,97 değerine ulaşmıştır. Bu koşullar altında KOİ değeri de 268 mgO_2/L'ye kadar düşmüştür. Bu KOİ değeri % 93,7 KOİ giderimine tekabül etmektedir. Elde edilen sonuçlara göre oksijen konsantrasyonunun artması arıtım verimi üzerinde oldukça etkili olduğu anlaşılmıştır.

7.4 Basınç Değişiminin Arıtım Verimi Üzerine Etkisi

Deterjan atık suyu arıtım deneylerinde elde edilen bulgulara göre, 250 bar'da en yüksek arıtımın (% 97,67) gerçekleştiği çalışma koşullarında reaksiyon sıcaklığı 600°C, reaksiyon süresi 60 s ve O_2 /KOİ oranı 0,5:1'dir. Yapılan oksijen konsantrasyonu taramasında O_2/KOİ oranının 2,5:1, sıcaklığın 500 ^{o}C ve reaksiyon süresinin 20 saniye olduğu koşullarda elde edilen arıtım verimi % 96,97 bu değere çok yakın olduğundan

basınç taraması bu koşullarda yapılmıştır. Süperkritik koşullarda deterjan atık suyu arıtımında, basınç parametresinin arıtma verimi üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için 2,5:1 O_2 /KOİ oranında; 100, 150, 200, 250, 300 bar basınçlarda, 500°C sıcaklıkta ve 20 s reaksiyon süresinde 5 adet deneysel çalışma yapılmıştır.



Şekil 7.9 TOK konsantrasyonunun 500 ^{o}C- 20 s reaksiyon sürelerinde basınç ile değişimi

Şekil 7.9, farklı basınç değerlerinin deterjan atık suyu TOK derişiminde ve TOK dönüşümünde meydana getirdiğıı değişimleri göstermektedir.

Süperkritik koşullarda sıcaklık ve basınç değiştikçe akışkanın fiziksel özellikleri de değiştiğinden arıtım verimi bu değişimlerden etkilenmektedir. Grafikte görüldüğü üzere basınç değeri 250 barın altına düştükçe arıtım verimi artmıştır. En iyi arıtım sonucu 100 bar basınç altında yapılan deneyde elde edilmiştir. Bu deney sonucu elde edilen numunenin TOK konsantrasyonu 4,3 mg/L olup TOK dönüşümü % 99,86'dır. Arıtım verimi oldukça yüksek olmasına rağmen bu koşullar süperkritik koşulların altında bulunmaktadır. Süperkritik koşullarda gaz ürünler oluşturularak giderilen organik karbon, süperkritik koşullar altında koklaşarak sistem içinde tıkanmalara sebebiyet vereceğinden arıtım için düşük basınçlar tercih edilmemektedir. 300 bar basınçta elde edilen arıtım da 250 bar basınçta elde edilen arıtımdan daha yüksektir, ancak sistem için daha fazla yüksek basınç istenmeyeceğinden dolayı 250 bar basınç tercih edilmiştir.

7.5 Deneysel Verilerin Kinetik Modelle Karşılaştırılması

Süperkritik su ortamında oksidasyon reaksiyon hızı Eşitlik 7.3'deki gibi ifade edilmektedir.

$$-\frac{d[S]}{dt} = k[S]^a[O_2]^b[H_2O]^c \quad (7.3)$$

[S], reaktanın mmol/L cinsinden konsantrasyonunu, [O_2] oksidanın mmol/L cinsinden konsantrasyonunu, [H_2O] ortamdaki suyun konsantrasyonunu, t reaktörde kalma zamanını, a, b ve c ise sırasıyla S, O_2 ve H_2O'nun reaksiyon mertebelerini göstermektedir. Sıcaklığa bağlı olan k ise reaksiyon hız sabiti olup, Arrhenius kanunu ile Eşitlik 7.2' deki gibi ifade edilir.

Eşitlik 7.2' de, k_0 Arrhenius sabiti, Ea ise aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisi reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli minimum enerjidir. H_2O konsantrasyonunun süperkritik su oksidasyon reaksiyon hızına etkisi tam olarak anlaşılamamıştır. Ancak araştırmacılar yapmış oldukları çalışmalar sonucu H_2O'nun oksidasyon reaksiyonlarına önemli derecede katılmadığını kabul etmişlerdir. Ayrıca reaksiyon ortamının daima % 99'dan fazla H_2O konsantrasyonu içeriğine sahip olmasından dolayı suyun organiklerin giderimi üzerindeki etkisi ihmal edilerek, suyun reaksiyon mertebesi sıfır olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle Eşitlik 7.3 tekrar düzenlendiğinde Eşitlik 7.4 elde edilir. Aşırı oksijenin reaksiyon mertebesi üzerindeki etkisi çok fazla değildir. TOK konsantrasyonundaki değişime kıyasla O_2 konsantrasyonundaki değişimlerin az olmasından dolayı, kinetik incelemede O_2 değişiminin olmadığı kabul edilmiş ve başlangıç konsantrasyonu cinsinden alınmıştır [107].

$$-\frac{d[S]}{dt} = k[S]^a[O_2]^b \quad (7.4)$$

S yerine [TOK], k yerine Eşitlik 7.2' deki ifade yazıldığında;

$$-\frac{d[TOK]}{dt} = k_0 e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)}[TOK]^a[O_2]^b \quad (7.5)$$

Eşitlik 7.5' de TOK ifadesi yerine dönüşüm oranı cinsinden aşağıdaki ifade konularak düzenlendiğinde;

$$TOK = [TOK]_0(1 - X) \quad (7.6)$$

$$-\frac{d(1-X)}{dt} = k_0 e^{(\frac{-Ea}{RT})}[TOK]_0^a(1-X)^a[O_2]^b \quad (7.7)$$

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

$$X = 1 - [1 + (a-1)k_0 e^{(\frac{-Ea}{RT})}[TOK]_0^{a-1}[O_2]_0^b t]^{1/(1-a)} \quad a \neq 1 \quad (7.8)$$

ifadesi elde edilir. Bütün deneysel verileri kullanarak Eşitlik 7.8 non-lineer (doğrusal olmayan) regresyon analizine tabi tutulduğunda, önerilen kinetik model parametreleri k_0, Ea, reaksiyon mertebeleri a ve b elde edilmiş olur.

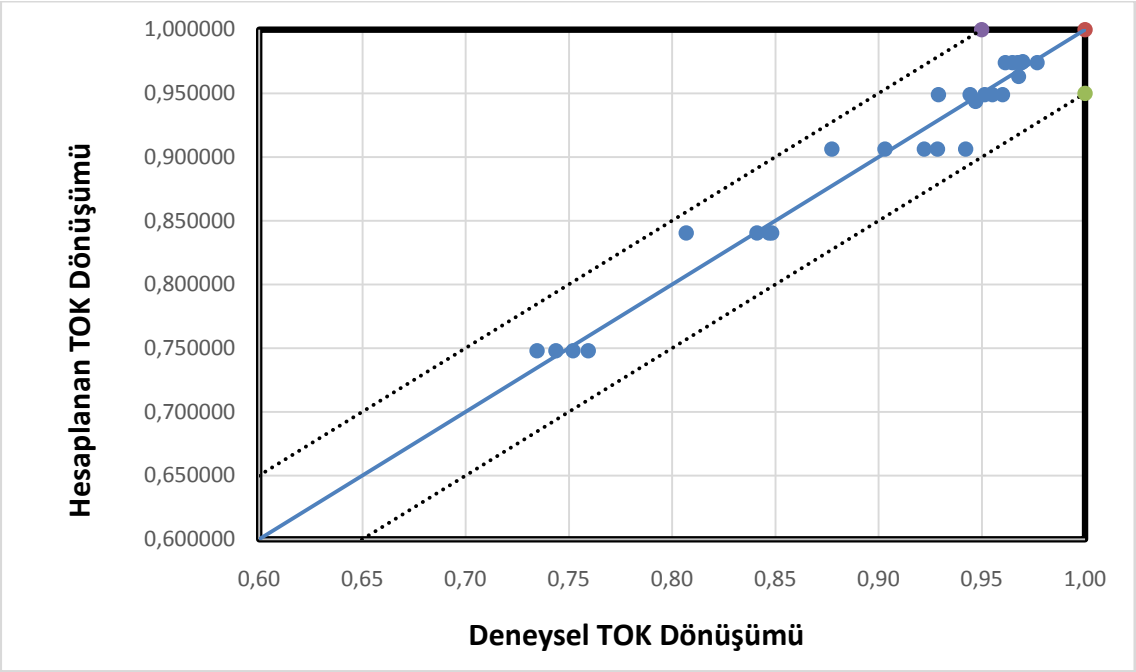
Deneylerden ve model denkleminden elde edilen dönüşüm oranları arasındaki farkın karesini minimize eden (Eşitlik 7.9) k_0, Ea ve *a* ve *b* değerleri Statistica 6.0 Paket Programı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$s^2 = \sum_i^{Ndeney} (X_{deneysel} - X_{model})^2 \quad (7.9)$$

Deneylerde kullanılan deterjan fabrikası atık suyunun oksidasyonu için TOK giderimi cinsinden en uygun genel reaksiyon hız ifadesi Eşitlik 7.10'da gösterilmektedir.

$$-\frac{d[TOK]}{dt} = 0.1156(L/mol\,s) \times e^{\frac{-16{,}890\frac{kJ}{mol}}{RT}} \times [TOK]^{0.995} \times [O_2]^{0.505} \quad (7.10)$$

Eşitlik 6.10'daki kinetik modele göre deneylerin gerçekleştirildiği koşullar için hesaplanan TOK dönüşümlerinin, deneysel olarak elde edilen TOK dönüşümleri ile kıyaslanması Şekil 7.10'da gösterilmektedir. Köşegenin her iki yanındaki 45°'lik paralel kesikli çizgiler, hesaplanan ve deneylerde bulunan değerlerin uyumluluk güven aralığı olarak belirlenmiş olan ±% 5'lik sapmayı belirtmektedir. Şekilde de görülebileceği gibi kinetik modelden elde edilen sonuçların, deneysel sonuçlar ile oldukça uyumlu olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 7.10 Deneysel ve hesaplanan TOK dönüşüm verilerinin karşılaştırılması

BÖLÜM 8

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmaların sonuçlarına göre, SCWO yöntemi ile başta TOK olmak üzere deterjan atık suyunda bulunan TK, TF, AKM, Anyonik Yüzey Aktif Madde gibi kirletici parametrelerin giderilebileceği saptanmıştır. Sıcaklık, reaksiyon süresi, O_2 konsantrasyonu, basınç parametrelerinin arıtım verimi üzerine etkisi incelenmiş ve reaksiyonun kinetik modeli oluşturularak Arrhenius sabiti, aktivasyon enerjisi ve reaksiyon mertebeleri elde edilmiştir.

İlk aşama olarak deterjan atık suyunun hidrotermal parçalanmasını incelemek amacıyla 400 ^oC, 450 ^oC, 500 ^oC, 550^o C ve 600 ^oC reaksiyon sıcaklıklarında 20 saniye reaksiyon süresinde beş adet deney yapılmıştır. İstenilen parçalanma oranına ulaşılamadığı görülerek oksidan ilavesine karar verilmiş ve bir sonraki aşama KOİ değerinin % 50' sini karşılayacak miktarda oksidan ilavesiyle her sıcaklık için 20, 30, 40, 50 ve 60 saniye reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. En düşük arıtım verimi 400 C-20 S' de % 65,6, en yüksek arıtım verimi ise 600 ^oC- 60 s'de % 97,67 olarak elde edilmiştir. Sonraki aşamada 250 bar basınçta ve 500 C- 20 s'de 0,5:1, 1:1, 1,5:1, 2:1 ve 2,5:1 O_2/KOİ oranlarında O_2 konsantrasyonunun arıtım verimine etkisi incelenmiş 0,5:1 O_2/KOİ oranında % 86,45 olan arıtım verimi ve 2,5:1 O_2/KOİ oranında % 96,97'ye ulaşmıştır. Hem sıcaklık- süre taramaları hem de O_2 konsantrasyonu deneylerinde elde edilen maksimum TOK giderimi birbirine çok yakındır. Ancak 600 ^oC – 60 s'de 0,5:1 O_2/KOİ oranıda yapılan deneyin sonucunda TF % 90,2, anyonik yüzey aktif madde % 90 ve KOİ % 91,3 oranıda giderilirken, 500 ^oC- 20 s'de 2,5:1 O_2/KOİ oranıda yapılan deneyde bu

değerler sırasıyla % 92,6, % 94,7 ve % 93,7'ye ulaşmıştır. TN giderimi hakkında ise yapılan ölçümlerde tutarlı sonuçlar elde edilememiştir.

Bu deneyler sonucunda sıcaklık, reaksiyon süresi ve oksidan konsantrasyonunun artması, basınç değerinin ise düşmesi ile arıtım veriminin artacağı gözlenmiştir. Ancak düşük basınçlarda ortam süperkritik olmadığından dolayı gazlaşma yerine koklaşma olduğundan sistemde tıkanıklıklar oluşması söz konusudur. Bu nedenle düşük basınç bu sistem için tercih edilmemektedir. Arıtım sonucu elde edilen numuneler renksiz, berrak ve kokusuzdur.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda deterjan atık suyunu SCWO yöntemi ile arıtılmasında; düşük reaksiyon süreleri gerektirmesi, oksidan konsantrasyonundan fazlaca etkilenmesi, katalizör gerektirmemesi gibi kolaylıklar bulunmaktadır.

SCWO sistemi, yüksek basınçta çalıştığından dolayı basınca dayanıklı ekipmanlar gerektirmektedir. Bu durum ise ekipman maliyetini artırmaktadır. Ayrıca yüksek basınçta çalışma şartları sistem kontrolünü zorlaştırmaktadır. Aynı zamanda oldukça yüksek sıcaklık gerektiren bir arıtım sistemidir. Bu durum enerji sarfiyatını dolayısıyla da maliyeti artırmaktadır. Ancak enerji maliyeti ısının sisteme tekrar aktarılması ile azalma gösterebilir. Süperkritik su oksidasyonu sisteminin diğer iki büyük sorunu ise korozyon ve tıkanmadır. Günümüzde hala araştırmacılar bu problemlerin çözümü için çalışmaktadır. Bu sorunlara rağmen yüksek arıtma verimi, arıtma çıkışlarının alıcı ortama direk olarak deşarj edilebilmesi, arıtma sonucu zararlı gaz emisyonu oluşturmaması, reaksiyon sürelerinin oldukça kısa olması, SCWO arıtma teknolojisinin tercih edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin gelişen teknoloji ile birlikte azalacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Güven, K.C. ve Öztürk, B., (2005). Deniz Kirliliği Analiz Yöntemleri İlgili Uluslar Arası Sözleşmeler, TÜDAV Yayınları, İstanbul.

[2] Minareci, O., Minareci, E. ve Öztürk, M. (2009). " Karaçay'da (Manisa) Deterjan, Fosfat ve Bor Kirliliğinin Araştırılması", E.Ü. Su Ürünleri Dergisi,26 (3): 171-177.

[3] Balcıoğlı, E.B., (2014). "Marmara Denizi Farklı Kıyısal Alan Yüzey Suyunda Anyonik Deterjan Kirliliği Üzerine Bir Ön Araştırma", A.K.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14 (2): 39-44.

[4] Kowalska, İ., (2012). "Seperation of Anionic Surfactants in a Sequential Ultrafiltration – İon Exchange Purificiation System", Pol. J. Environ. Stud. , 21 (3): 677-684

[5] Aboulhassan, M. A., Souabi, S., Yaacoubi, A. ve Baudu, M., (2006). "Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process", Int. J. Environ. Sci. Tech., 3 (4): 327-332.

[6] Verıansyah, B. ve Kim J.D., (2007). "Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: A review", Journal of Environmental Sciences, 19: 513–522.

[7] Akın, A. (2009). Bir Tekstil Yüzey Aktif Maddesinin H_2O_2/UV-C Prosesiyle Arıtılabilirliğinin Yanıt Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi ve Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[8] Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N., (2008). " Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Proses", Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14 (3): 229-236.

[9] Öztürk, B., (2007). Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Kombine Atık su Arıtma Tesisi Atık Sularına Uygulanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

[10] Kutluay, S., (2012). Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Pt Katalizörü Kullanılarak Hidrotermal Arıtımı ve Gazlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[11] Söğüt, O., (2011). Süperkritik Su Oksidasyonu ile Endüstriyel Atık Suların Arıtılması, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[12] Gümüş, D., (2009). Bir Tekstil Fabrikası Atık Suyunun Süperkritik Su Oksidasyonuyla Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[13] Schmieder, H. ve Abeln, J., (1999). "Supercritical Water Oxidation: State of the Art", Chem. Eng. Technol., 22 (11): 903-908.

[14] Şahin, Y. (editör), (2010). Endüstriyel Kimya, 2095, Anadolu Üniversitesi Yayını, Eskişehir.

[15] İzci, E., (1995). Doğal Zeolitlerin Deterjan Üretiminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[16] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı (MEB), (2011). Temizlik Ürünleri, Yayın No: 850CK0056, Ankara.

[17] The Soap And Detergent Association (SDA), (1994). Soaps and Detergents, Washington.

[18] Çeltikli, D. O., (2013). Anyonik ve Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Toprak Ortamında Parçalanabilirliklerinin Tarla Koşullarında Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

[19] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı (MEB), (2012). Deterjan Analizleri, Yayın No: 524KI0087, Ankara.

[20] Richards, A., (2003). Effects of Detergent Use on Water Quality in Kathmandu, Nepal, Yüksek Lisans Tezi, Massachusetts Institute of Technology Department of Civil and Environmental Engineering, Massachusetts.

[21] Minareci, O., (2007). Gediz Nehrinde Deterjan Kirliliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.

[22] Gündoğdu, A., (1995). Sinop İli Sahilinde Anyonik Deterjan Kirliliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sinop.

[23] Yu, Y., Zhao, J. Ve Bayly, E.A., (2008). "Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations", Chinese Journal of Chemical Engineering, 16 (4): 517-527.

[24] Rosen, M.J., (2004). Surfactants And Interfacıal Phenomena, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

[25] Eastoe, J., (2005). Colloidal Science Principles, Methods and Applications, First Edition, Blackwell Publishing, Oxford.

[26] Tüfekçi, S., (2010). Mikroemülsiyon Çözeltilerinin Fiziksel Özellikleri, Polimer-Surfaktant Etkileşimleri, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

[27] Geçgel, Ü., (2008). Polimer - Surfaktant Etkileşimi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

[28] Kurt, G., (2011). İyonik Olmayan Surfaktantlarla Hazırlanan Mikroemülsiyonların Faz Davranışları, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

[29] Batıgöç, Ç., (2010). Yüzey Aktif Maddelerin Etkileşimlerinin ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne

[30] Taner, T., (2006). Katyonik alkiltrimetilamonyum bromür surfaktantlar ile C.I. Reactive Orange 16 Etkilesimi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

[31] Kaya, Y., (2007). Nanofiltrasyon ile Proses Sularından Organik Maddelerin Geri Kazanımının Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[32] Aslan, S., (2012). Trimethoprim'in Anyonik Yüzey Aktif Maddelerle Etkileşiminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[33] Hibbs, J., (2006). Chemistry and Thechnology of Surfactants, First Edition, Blackwell Publishing, Oxford.

[34] Yu, Y., Zhao, J. ve Bayly, A.E., (2008). "Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations", Chinese Journal of Chemical Engineering, 16(4): 517-527

[35] Eastoe, J., ve Tabor, R.F., (2014). Colloidal Foundations of Nanoscience, First Edition, Elsevier, Oxford.

[36] Önder, E., (2001). Yüzey Aktif Maddelerin Elektrokimyasal Yöntemlerle Sudan Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[38] Fung, H., Wibowo, C. ve Ng,K.M., (2007). Chemical Product Design: Toward a Perspective through Case Studies, Elsevier, Oxford.

[39] Laundry Detergent Ingredients Information Sheet: Accord Hygiene, Cosmetic & Speciality Products Industry, Laundry Detergent Ingredients Information Sheet, http://www.washwise.org.au/_documents/Laundry%20detergent%20ingredients%20info%20sheet.pdf , 18.06.15

[40] Şengel B.Ş., (2007). Deterjan Katkı Maddesi Olarak Mikrobiyal Kaynaklı Lipaz Üretim Koşullarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[41] Polat, A., (2009). Bir Damla Su, Birinci Baskı, A4 Ofset Matbaacılık, İstanbul.

[42] Karakaş, M. (2014). "Su Kirliliği", Tabiat ve İnsan, (185): 35-48.

[43] Çakır, E. Ve Kıvanç, M., (2000). "Porsuk Çayı'ndan İzole Edilmiş Bakteriler Tarafından Deterjan Aktif Maddelerinin Biyolojik Parçalanabilirliği", Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 1 (1): 129-135.

[44] Minareci, O., Bilgin, N. Ve Çakır, M., (2013). " İstanbul Büyükçekmece Gölü'nde Anyonik Deterjan Fosfat ve Bor Kirliliğinin Araştırılması", C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 8 (2): 52-60.

[45] Minareci, O., Öztürk, M., Egemen, Ö. VE Minareci, E., (2008). "Manisa Belediyesi Evsel Atık su Arıtma Tesisi Çıkış Sularının, Gediz Nehrine Olan Etkilerinin, Anyonik Deterjan ve Fosfat Parametreleri Açısından Değerlendirilmesi", SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi (E-Dergi), 3(1): 16-25.

[46] Boran, M., Karaçam, H. Ve Kutlu, S., (1998). "Deterjanların Tatlı Su Ortamında Biyolojik Parçalanması", Doğu Anadolu III. Su Ürünleri Sempozyumu,10-12 Haziran 1998, Erzurum.

[47] Akman, Y., Ketenoğlu, O., Kurt, L.ve Düzenli, S., (2004). Çevre Kirliliği (Çevre Biyolojisi), 1. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara.

[48] Vural, N. Ve Duydu, Y., (1990). " Deterjan Aktif Maddelerinin Çevre Toksikolojisi Açısından Değerlendirilmesi", Pharmacia- JTPA, 30 (1): 26-34.

[49] Çetin, P., (2013). İçme Sularından Fosfor Giderimi İçin Yeni Bir Yöntem Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[50] Tülek, S., (2006). Kızılırmak Nehri Su Kalitesi Belirlenmesi ve Ötrofikasyona Bağlı Risk Değerlendirmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

[51] Özecik, F. D., (2006). Sapanca Gölünde Ötrofikasyonun Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

[52] Bülent Ecevit Üniversitei, Katı Madde Tayini, http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/cevrekimyasi2/katimaddetayini.pdf , 30.09.15

[53] Erciyes Üniversitesi, Katı Madde Tayini, http://cevre.erciyes.edu.tr/dosyalar/dokumanlar/2.%20D%C3%B6nem%20Deney%20F%C3%B6yleri/Kat%C4%B1%20Madde%20Tayini.pdf , 14 Ağustos 2015.

[54] Milli Eğitim Bakanlığı (MEB), (2012). Sularda Fiziksel Kontroller, Yayın No: 524KI0340, Ankara.

[55] İstanbul Ticaret Odası (İTO), İçme Suyu Sektör Profili, http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-44.pdf , 18.06.2015

[56] Milli Eğitim Bakanlığı (MEB), Atık Sular, Yayın No: 850CK0103, Ankara.

[57] Bülent Ecevit Üniversitesi, Su Kalitesi Yönetimi, http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/sukalitesi/CEV301-su-kalitesi-yonetimi.pdf , 18.06.2015.

[58] Öztürk, İ., Timur, H. Ve Koşkan, U.,(2005). Atık su Arıtımının Esasları, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, İstanbul.

[59] T.C Atatürk Üniversitesi, Çevre Analiz Laboratuvarı II Deney Notları, http://194.27.49.11/cevre/%C3%87EVRE%20ANAL%C4%B0Z%20LABORATUVARI%20II%20DENEYLER%C4%B0.pdf , 18.06.2015.

[60] Demiröz, K., (2006). Had (Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği) Bilgisayar Modellemesi Kullanılarak Anoksik Tank Hidroliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[61] Aulia, F., (2010). Çöktürme Yönteminin Kullanıldığı Boya Atık su Arıtma Sisteminin Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol ile Ph Kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[62] T.C. Erciyes Üniversitesi, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), http://cevre.erciyes.edu.tr/dosyalar/dokumanlar/2.%20D%C3%B6nem%20Deney%20F%C3%B6yleri/KO%C4%B0.pdf , 30.09.15

[63] Demiröz, K., (2006). Had (Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği) Bilgisayar Modellemesi Kullanılarak Anoksik Tank Hidroliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[64] T.C Atatürk Üniversitesi, Çevre Analiz Laboratuvarı II Deney Notları, http://194.27.49.11/cevre/%C3%87EVRE%20ANAL%C4%B0Z%20LABORATUVARI%20II%20DENEYLER%C4%B0.pdf , 18.06.2015.

[65] Sarı, İ., (2005). Kahramanmaraş (Merkez) Evsel Ve Endüstriyel Atık sularının Toplanıp Uygun Bir Arıtma Yöntemi Seçilerek Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[66] Hidayatillah, R. ve Hidayatillah, A., (2014). "Electrocoagulatıon of Detergent Wastewater Using Aluminium Wire Nettıig Electrode (Awne)", Proceeding of International Conference On Research, Implementation And Education Of Mathematics And Sciences 2014, 18-20 May 2014, Yogyakarta.

[67] Azman, H.E., (2005). Evsel Atık suların Arıtılmasında Arıtma Verimi – Enerji İlişkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[68] T.C. Milli Eğitim Bakanliği (MEB), (2008). Su Arıtma, Yayın No: 524KI0171, Ankara.

[69] T.C. Dokuz Eylül Üniversitesi, Biyolojik Arıtma, http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/bolum05.pdf , 09.04.2015.

[70] Azman, H.E., (2005). Evsel Atık suların Arıtılmasında Arıtma Verimi – Enerji İlişkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[71] T.C. Bülent Ecevit Üniversitesi, Anearobik Arıtım Sistemleri, http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/anaerobik/CEV348-anaerobik-aritim-sistemleri.pdf , 09.04.2015.

[72] Aydemir, D., (2003). Peynir Altı Suyunun Anaerobik Arıtımı ve Biyogaz Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[73] Yüceer, S., (2006). Anaerobik Filtrelerde Substrat Giderme Kinetiğine Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[74] T.C. Dokuz Eylül Üniversitesi, Havasız Arıtma Sistemleri, http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/bolum07.pdf , 09.04.2015.

[75] Turan, M., (2007). Zeolit Sabit Yatakta Reaktif Azo Boyaların Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesi, Araştırma Projesi, İTÜ ve İstanbul Büyükşehir Belediyesi, İstanbul.

[76] Alyüz, B. ve Veli, S., (2005). "Ağır Metal İçeren Atık Su Arıtımında Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler", Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 3: 94-105.

[77] Dinçyürek, Ö., (2006). Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atık Sulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[78] Ozmak, M., Gürten, I., Yağmur, E. ve Aktaş, Z., Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanımı, http://www.ukmk11.ogu.edu.tr/arsiv/ukmk9/S%F6zl%FC%20Sunumlar/7.%20%C7evre%20Dostu%20Teknolojiler/7-571.pdf. 30.09.2015.

[79] Makine Mühendisleri Odası (MMO), Atık su Arıtma Yöntemleri, http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/7d16d00201083a2_ek.pdf?dergi=142 , 09.04.2015

[80] Biroğlu, N., (2012). Bir Tekstil Atık Suyunun Koagülasyon – Flokülasyon – Membran Filtrasyon Süreçleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[81] Salt, Y. Ve Dinçer, S., (2006). "Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri" , Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 3:1-23.

[82] Yıldız, H., (2013). Aneorobik Membran Bioreaktörde Mezbaha Atık Sularının Arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilileri Enstitüsü, Şanlıurfa.

[83] Biroğlu, N., (2012). Bir Tekstil Atık Suyunun Koagülasyon – Flokülasyon – Membran Filtrasyon Süreçleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[84] Kitiş, M., Yiğiy, N.Ö., Köseoğlu H. Ve Bekaroğlu, Ş.Ş., (2009). Su ve Atık su Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri- Arıtılmış Atık suların Geri Kullanımı, Ders Notu, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı ve Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği, Isparta.

[85] Temur, B. O., (2012). Sentetik Tekstil Atık Sularının Anaerobik-Aerobik Ardışık Sistemde Arıtımı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[86] Sert, N. D., (2006). İlaç Endüstrisi Atık Sularında Fenton Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[87] Akarsu, C., Taner, F. Ve Ayol, A., (2014). "Sızıntı Suyunun Elektrooksidasyon Prosesi ile Arıtılması", ISEM 2014 2. Uluslar arası Çevre ve Ahlak Sempozyumu, 24-26 Ekim 2014, Adıyaman.

[88] İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E. Ve Gönüllü, M.T., (2007). "Elektrokimyasal Arıtım Ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması", TÜRKAY 2007 AB Sürecinde Türkiye' de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, 2007, İstanbul.

[89] Avcu, F., (2010). Atık Sulardaki Fenolün Elektrooksidasyon ile Arıtılması İçin Elektroaktif Elektrot Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[90] Öztürk, B., (2007). Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Kombine Atık Su Arıtma Tesisi Atık Sularına Uygulanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

[91] Öztürk, B., (2007). Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Kombine Atık su Arıtma Tesisi Atık Sularına Uygulanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

[92] Alaton, İ.A, Hancı, T.Ö., Karahan, Ö., Pala, İ. Ve Orhon, D., (2011). Yüzey Aktif Maddelerin İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı: Proses Optimizasyonu Ve Toksisite Analizi, İTÜ e-dergi, 21 (1): 69-80

[93] Aygün, A. ve Yılmaz, T., (2010). "Improvement of Coagulation-Flocculation Process for Treatment of Detergent Wastewaters Using Coagulant Aids", International Journal of Chemical and Environmental Engineering, 1 (2): 96-101.

[94] Hidayatillah, R. Ve Hidayatillah, A., (2014). "Electrocoagulatıon of Detergent Wastewater Usıng Aluminium Wire Netting Electrode (Awne)", Proceeding of International Conference On Research, Implementation And Education Of Mathematics And Sciences 2014, 18-20 May 2014, Yogyakarta.

[95] Mahvi, A.H., Maleki, A. Ve Roshani, B., (2004). "Removal of Anionic Surfactants in Detergent Wastewater by Chemical Coagulation", Pakistan Journal of Biological Sciences, 7 (12): 2222-2226.

[96] El-Said, S.M., (2004). " Adsorptıve Removal Of Some Detergents From Waste Water Using Friendly Envıronmental Materials", Ass. Univ. Bull. Environ. Res. 7 (2): 137-147.

[97] Alaton, İ.A, Hancı, T.Ö., Karahan, Ö., Pala, İ. Ve Orhon, D., (2011). Yüzey Aktif Maddelerin İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımı: Proses Optimizasyonu Ve Toksisite Analizi, İTÜ e-dergi, 21 (1): 69-80

[98] Kaya, Y., (2007). Nanofiltrasyon ile Proses Sularından Organik Maddelerin Geri Kazanımının Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[99] Erslan, H.Ö., (2009). Kullanılmış Ağartma Toprağından Üretilen Adsorbentler ile Yüzey Aktif Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[100] Gorzka ,Z., Kazmıerczak, M. ve Fılıpıak, E., (1984). "The Treatment Of Detergents in Industrıal Wastewaters On A Pılot Plant Scale By Catalytıc Oxıdatıon", Studies in Environmental Science, 23:437-443.

[101] Rao, N. N. ve Dube, S., (1996). "Photocatalytic Degradation Of Mixed Surfactants And Some Commercial Soap/Detergent Products Using Suspended TiO_2 Catalysts ",Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 104: 197-199.

[102] Özaltun, D. H., (2015). Süperkritik Su Ortamında Pt/Al_2o_3 Katalizörü Kullanılarak Çeşitli Alkollerden Hidrojen Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[103] Avşar, G., (2008). Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin Ve Rodyum(I) Komplekslerinin Sentezi Ve Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı, Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[104] Gümüş, D., (2009). Bir Tekstil Fabrikası Atık Suyunun Süperkritik Su Oksidasyonuyla Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[105] Gök, A. (2012). Turunçgillerden Farklı Yöntemlerle Uçucu Yağ Elde Edilmesi ve Kimyasal Bileşiminin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[106] Dinçer, S., Acarlı, N. B., Uzun, N.İ. ve Deniz, S., (2007). "Özel Ayırma İşlemlerinde İkinci Bir Seçenek: Süperkritik Akışkan Süreçleri" ,Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 25 (2): 106-128.

[107] Civan, F., (2014). Çöp Sızıntı Suyunun Ni $/Al_2O_3$ Katalizörü Kullanılarak Süperkritik Oksidasyonuyla Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[108] [108] Doğan, A., (2009). Sub- ve Süperkritik Alkollerle Endüstriyel Öneme Sahip Bazı Esterlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[110] Akgün, M., (1999). Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Termodinamik ve Taşınım Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[111] Arıkan, A., (2013). Doku İskelelerinin Süperkritik Karbondioksit Ortamında Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[112] Yılmaz, S., (2008). Süperkritik Metanol Kullanarak Yağlardan Biyodizel Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

[113] Kutluay, S., (2012). Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Pt Katalizörü Kullanılarak Hidrotermal Arıtımı Ve Gazlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[114] Aynacı, F., (2012). Süperkritik Su Ortamında 2-Propanolün Katalitik Gazlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[115] Şimşek, İ., (2009). Subkritik Su Ortamında Aldol Kondensasyon Tepkimelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[116] Kıpçak, E., (2013). Süperkritik Su Koşullarında Zeytin Karasuyundan Hidrojen ve Biyoyakıt Üretimi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[117] Erkonak, H., (2007). Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[118] Susanti, R.F., Kim, J.H. ve Ki, P.Y. (2014). Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications (Chapter 6), Elsevier, Oxford.

[119] Rice, S.F., (1995). Kinetics of Supercritical Water Oxidation, Project 364-DOE, Sandia National Laboratories Combustion Research Facility, Washington.

[120] Brunner, G., (2014). "Oxidation in High-Temperature and Supercritical Water", Supercritical Fluid Science and Technology, 5: 525–568.

[121] Erkonak, H., Söğüt, O.Ö. ve Akgün, M., (2008). "Treatment Of Olive Mill Wastewater By Supercritical Water Oxidation", J. of Supercritical Fluids 46:142–148.

[122] Veriansyah, B., Park,T. J., Lim, J. S. ve Lee Y. W., (2005). "Supercritical water oxidation of wastewater from LCD manufacturing process: kinetic and formation of chromium oxide nanoparticles", J. of Supercritical Fluids 34:51-61

[123] Cui, B., Cui, F., Jing, G., Xu, S., Huo, W. ve Liu, S., (2009). "Oxidation Of Oily Sludge in Supercritical Water", Journal of Hazardous Materials, 165 : 511–517.

[124] Fang, M.J., Kishita, A., Moriya, T. ve Enomoto, H., (2001). "Kinetics Of Oxidation Of Food Wastes With H2O2 İn Supercritical Water", Journal of Supercritical Fluids 19: 251–262.

[125] Wang, S., Guo, Y., Chen, C., Zhang, J., Gong , Y. ve Wang, Y., (2011). "Supercritical Water Oxidation Of Landfill Leachate", Waste Management : 31:2027–2035.

[126] Shin, Y.H., Shin,N.C., Veriansyah, B., Kim, J.H. ve Lee Y.W., (2009). "Supercritical Water Oxidation Of Wastewater From Acrylonitrile Manufacturing Plant", Journal of Hazardous Materials, 163: 1142–1147.

[127] Söğüt, O. Ö. Ve Akgün, M., (2007). "Treatment Of Textile Wastewater by SCWO in A Tube Reactor", J. of Supercritical Fluids, 43: 106–111.

[128] Söğüt, O. Ö. Ve Akgün, M., (2009). “Removal of C.I. Basic Blue 41 from aqueous solution by supercritical water oxidation in continuous-flow reactor”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15: 803–808.

[129] Civan, F., Özaltun, D.H., Kıpçak, E. Ve Akgün, M., (2015). “The treatment of landfill leachate over Ni/Al_2O_3 by supercritical wateroxidation”, J. of Supercritical Fluids 100 : 7–14.

[130] Du, X., Zhang, R., Gan, Z. ve Bi, J., (2013). “Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation”, Fuel 104: 77–82.

[131] Kritzer, P. ve Dinjus, E., (2001). “An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) :Existing problems, possible solutions and new reactor concepts”, Chemical Engineering Journal, 83: 207–214.

[132] Xu, D., Wang, S., Tang, X ., Gong, Y., Guo,Y., Zhang, J., Wang, Y., Ma,H. ve Zhou, L., (2012). “Influence of oxidation coefficient on product properties in sewage sludge treatment by supercritical water”, International Journal o f Hydrogen Energy 38: 1850-1858

[133] Yıldız Teknik Üniversitesi (YTÜ) Çevre Mühendisliği Bölümü Kimyasal Temel İşlemler Laboratuvarı, (2015). Katı Madde Tayinleri, Deney Föyü, İstanbul.

[134] Yıldız Teknik Üniversitesi (YTÜ) Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı, (2015). Yüzey Aktif Madde Tayini, Deney Föyü, İstanbul.

[135] Petrucci, R.H., Harwood, W.S. ve Herring F.G., (2005). Genel Kimya İlkeler ve Modern Uygulamalar 2., 8. Baskı’ dan Çeviri, Akademi Yayıncılık, İstanbul.

[136] Saçak, M., (1993). Kimyasal Kinetik, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No:17, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Sema ŞENTÜRK
Doğum Tarihi ve Yeri	:19.04.1990 Küçükçekmece
Yabancı Dili	:İngilizce
E-posta	:semasenturk01@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Kimya Mühendisliği	İstanbul Üniversitesi	2012
Lise	Fen-Matematik	Orhan Cemal Fersoy Lisesi	2008

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2011	Kervan Gıda	Stajyer
2010	İSKİ	Stajyer