

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

**BİYOLOJİK ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇAMURLARININ SÜPERKRİTİK SU
GAZİFİKASYONU İLE GAZLAŞTIRILARAK ENERJİ ELDESİNİN
ARAŞTIRILMASI**

ELANUR ADAR

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MEHMET SİNAN BİLGİLİ**

İSTANBUL, 2018

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOLOJİK ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇAMURLARININ SÜPERKRİTİK SU
GAZİFİKASYONU İLE GAZLAŞTIRILARAK ENERJİ ELDESİNİN ARAŞTIRILMASI**

Elanur ADAR tarafından hazırlanan tez çalışması 14.12.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mahir İNCE
Gebze Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet DEMİR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2016-05-02-KAP01 ve 2016-05-01-DOP01 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Evsel atıksuların arıtımı sonucu oluşan arıtma çamurların bertarafı yüksek su içermesinden dolayı zor ve maliyetlidir. Yaygın olarak kullanılan bertaraf yöntemlerin çoğunda ön işlem olarak çamurun susuzlaştırılması gerekmektedir. Kısa reaksiyon sürelerinde oldukça yüksek verimle biyokütle gazifikasyonunun sağlandığı süperkritik su gazifikasyonu prosesi, arıtma çamuru bertarafında özellikle son yıllarda çok sayıda araştırmaya konu olan yeni ve gelişmekte olan bir yöntemdir.

Bu güncel araştırma alanında bir çalışma ortamı sağlayarak bilgisini, vaktini ve emeğini esirgemeksizin, çalışmanın her aşamasında gerektiğinde laboratuarda fedakarca desteğini hissettiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet Sinan Bilgili'ye ve bana sorgulamayı öğreten ve bilgisini-desteğini veren hocam Sayın Doç. Dr. Mahir İnce'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Dünyaya geldiğim günden bu yana sevgisi, emeği, desteği ve yeri geldiğinde eleştirileriyle bana güç ve hayat veren başta annem ve babam olmak üzere aileme şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmaların yürütülmesi için imkân sağlayan İnşaat Fakültesi Dekanı Prof. Dr. V. Engin Gülal ve Çevre Mühendisliği Bölümü Başkanı Prof. Dr. Güleda Engin'e teşekkürlerimi sunarım. Geçtiğimiz yıllar boyunca büyük katkılarını gördüğüm hocam Sayın Prof. Dr. Yaşar Nuhoğlu'na şükranlarımı sunarım.

Çeşitli safhalarda ilgi ve emeğiyle değerli katkılarını esirgemeyen Sayın Doç Dr. Elif İnce ve Sayın Prof. Dr. Mehmet Salim Öncel'e; Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Bülent Keskinler'e, çalışmalarımnda her zaman bana yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Yasin Abdullah Uslu'ya çok teşekkür ederim.

Öğrenim hayatımda anlattıkları dersler sayesinde edindiğim ve bana hayat boyu eşlik edeceğine inandığım Çevre Mühendisliği düşünce tarzı ve anlayışı için Atatürk Üniversitesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi'ndeki hocalarıma teşekkür ederim.

Bu tez kapsamındaki çalışmaların organizasyonunu ve finansmanını destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne şükranlarımı sunarım.

Aralık, 2018

Elanur ADAR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
ARITMA ÇAMURU	6
2.1 Aritma Çamuru Kaynakları.....	6
2.1.1 Ön Çökeltim Çamurları	7
2.1.2 Biyolojik Çamurlar	8
2.1.3 Kimyasal Çamurlar	9
2.1.4 İleri Aritma Çamurları	10
2.2 Aritma Çamurlarının Özellikleri.....	10
2.3 Aritma Çamurlarının Arıtımı ve Nihai Bertarafı	14
2.3.1 Biyolojik Yöntemler	16
2.3.1.1 Anaerobik Çürütme.....	16
2.3.1.2 Aerobik Çürütme	17
2.3.1.3 Kompostlaştırma.....	18
2.3.2 Arazide Arıtma	19
2.3.3 Çamurun Ek Yakıt Olarak Kullanılması	20
2.3.4 Aritma Çamurlarının Evsel Nitelikli Katı Atıklarla Depolanması	21

2.3.5	Termal Yöntemler	23
2.3.5.1	Yakma	23
2.3.5.2	Gazifikasyon.....	24
2.3.5.3	Piroliz.....	25
2.3.5.4	Süperkritik Su Gazifikasyonu	26
2.4	Aritma Çamuru Bertaraf Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	27
2.5	Aritma Çamurlarının Bertaraf Maliyetleri	30
2.6	Türkiye’de Aritma Çamurunun Yönetimi	31

BÖLÜM 3

SÜPERKRİTİK SU GAZİFİKASYONU	34
3.1 Süperkritik Su	34
3.2 Süperkritik Su Gazifikasyonu	37
3.3 SKSG Mekanizması	44
3.4 SKSG’nu Etkileyen Faktörler	44
3.4.1 İşletme Parametreleri	45
3.4.1.1 Sıcaklık.....	45
3.4.1.2 Reaksiyon Süresi	46
3.4.1.3 Katı Madde Konsantrasyonu	46
3.4.1.4 Basınç	47
3.4.2 Hammadde Özellikleri	48
3.4.2.1 Temel Bileşenlerin Etkisi	48
3.4.2.2 Protein İçeriğinin Etkisi.....	49
3.4.2.3 İnorganik Elementlerin Etkisi.....	50
3.4.3 Katalizörün Etkisi.....	51
3.4.3.1 Alkali Katalizörler	52
3.4.3.2 Karbon Bazlı Katalizörler	53
3.4.3.3 Metal ve Metal Oksit Katalizörler	54
3.5 SKSG’unda Karşılaşılan Problemler	55
3.5.1 Korozyon.....	55
3.5.2 Tuz ve/veya Char Oluşumu Sonucu Tıkanma	56
3.5.3 Hammaddeyi Pompalama	56
3.6 SKSG ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	57

BÖLÜM 4

MATERYAL-METOT	64
4.1 Hammadde Temini	64
4.2 Deney Düzeneği ve İşletme Şartları	65
4.2.1 Deney Düzeneği	65
4.2.2 Deney Düzeneğinin İşletilmesi	67
4.3 Analitik Yöntemler ve Cihazlar	68
4.3.1 Protein Analizi	71
4.3.1.1 Çözünmüş Protein Analizi (Lowry Yöntemi)	71
4.3.1.2 Ham Protein Analizi (Kjeldahl Yöntemi)	71
4.3.2 Karbonhidrat Analizi	72
4.3.3 Lignoselülozik Madde Analizi	72

4.3.4	Gaz Analizleri	73
4.4	Çalışmada Kullanılan Hesaplamalar	74
4.4.1	Akışkanın Yoğunluğu ve Reaktörde Kalma Süresi	74
4.4.2	TOK Verimi	75

BÖLÜM 5

SONUÇLAR	76
5.1 Arıtma Çamuru Karakterizasyonu	76
5.2 Süperkritik Gazifikasyon Çalışmaları	84
5.2.1 Sıcaklığın Gazlaştırma Verimine Etkisi	85
5.2.2 Katı Madde Konsantrasyonunun Gazlaştırma Verimine Etkisi	88
5.2.3 Katalizör Kullanımının Gazlaştırma Verimine Etkisi	89
5.2.4 Gaz Karışımının Saflaştırılması ve Elde Edilen Gazların Kullanımı	91
5.2.5 Arıtma Çamurunun Enerji Potansiyeli	93
5.3 Gazlaştırma Sonucu Oluşan Sıvı Ürünlerin Özellikleri	94
5.3.1 Farklı Sıcaklık Şartlarında Oluşan Sıvı Ürünlerin Özellikleri	95
5.3.1.1 Temel Parametreler	95
5.3.1.2 Temel Bileşenler	98
5.3.1.3 İnorganik Maddeler	102
5.3.2 Katı Madde Konsantrasyonunun Sıvı Ürün Özellikleri Üzerindeki Etkileri	106
5.3.3 Katalizör İlavesi Sonucu Oluşan Sıvı Ürünlerin Özellikleri	112
5.3.3.1 Temel Parametreler	113
5.3.3.2 Temel Bileşenler	116
5.3.3.3 İnorganik Maddeler	119
5.3.4 Gazlaştırma Sonucu Oluşan Sıvı Ürünlerin Özelliklerinin Deşarj Standartları İle Karşılaştırılması	122
5.4 Katı Ürünün Özellikleri	123
5.5 Kütle - Enerji Dengesi, Maliyet	129
5.6 Sistemde Yaşanılan Problemler ve Çözüm Önerileri	132

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER	134
6.1 Değerlendirme ve Öneriler	134
KAYNAKLAR.....	140
EK-A	
SİSTEM İŞLETME BİLGİLERİ	156
A-1 Sistem İşletme Bilgileri.....	156
A-2 Arıtma Çamurunun Enerji Potansiyeli Hesabı	156
EK-B	
ANALİZ HAKKINDA BİLGİLER	158
B-1 Ham Numunenin Görüntüleri	158
B-2 Arıtma Çamuru ve Katı Ürünün SEM Görüntüleri	158

EK-C	
SİSTEM AİT FOTOĞRAFLAR	161
C-1 Sisteme Ait Fotoğraflar	161
EK-D	
KÜTLE-ENERJİ DENGESİ VE MALİYET	164
D-1 Kütle Dengesi	164
D-2 Enerji Dengesi.....	168
D-3 Maliyet	174
ÖZGEÇMİŞ.....	176



SİMGE LİSTESİ

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
ΔH	Entalpi
ΔH_r	Reaksiyon ısısı
μ	Viskozite
μS	Mikrosiemens
C_p	Molar ısı
c_p	Öz ısı
C_v	Gazların kalorifik değeri
H_{buhar}	Suyun buharlaşma ısısı
HHV	Üst kalorifik değer
kcal	Kilo kalori
kJ	Kilojoule
kW	Kilowatt
M	Molar
Ma	Molekül ağırlık
MJ	Megajoule
mmol	Milimol
MPa	Megapaskal
mS	Milisiemens
N	Normal
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
P	Basınç
pK_w	İyonlaşma sabiti
Q_T	Hacimsel akış debisi
R	İdeal gaz sabiti
rpm	Dakikadaki devir sayısı
T	Sıcaklık
T_r	İndirgenmiş sıcaklık
v	Molar hacim
V_{gaz}	Gaz hacmi
z	Sıkıştırılabilirlik katsayısı
ϵ	Dielektrik sabiti
ρ	Yoğunluk
ρ_{sc}	Kritik şarttaki yoğunluk

ω Merkezsizlik faktörü



KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
AÇ	Arıtma çamuru
ADF	Asit deterjan lifi
ADL	Asit deterjan lignin
ARGE	Araştırma geliştirme
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
BPR	Geri basınç regülatörü
CGE	Karbon gazlaştırma verimi
FAHP	Fuzzy Analytic Hierarchy Process
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi
İSTAÇ	İstanbul Çevre Yönetimi Sanayi ve Ticaret A.Ş
KM	Katı madde
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
NDF	Nötr deterjan lifi
PAH	Poliaromatik hidrokarbonlar
PCB	Poliklorlu bifeniller
PCDD/F	Poliklorlu didioksinler/furanlar
P_k	Kritik basınç
PSA	Basınç salınımlı adsorpsiyon
SEM	Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)
SKA	Süperkritik akışkan
SKSG	Süperkritik su gazifikasyonu
SKSO	Süperkritik su oksidasyonu
T_k	Kritik sıcaklık
TOK	Toplam organik karbon
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UKM	Uçucu katı madde
XRD	X-ray Powder Diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Klasik aktif çamur sisteminin kullanıldığı kentsel atıksu arıtma tesisi akım şeması.....	8
Şekil 2.2	Arıtma tesislerinde çamurların kaynakları ([13]'den uyarlanmıştır).....	9
Şekil 2.3	Arıtma çamurlarının arıtım ve nihai bertaraf yöntemleri	15
Şekil 3.1	Saf bir madde için faz diyagramı [77, 78]	35
Şekil 3.2	Tipik süperkritik su gazifikasyonu proses akış şeması.....	42
Şekil 3.3	25 MPa'da odun tozunun gazlaştırılmasında a) gaz eğrilerine sıcaklığın etkisi (% 5 kuru madde); b) kuru biyokütle içeriğinin elde edilen gaz eğrisine etkisi (873 K) [92]	47
Şekil 3.4	Selülozik maddelerin süperkritik şartlarda ayrışma mekanizması.....	49
Şekil 3.5	Maillard Reaksiyonu	50
Şekil 3.6	Proteinin ayrışma mekanizması [124].....	50
Şekil 4.1	Çalışmada kullanılan sistemin şematik görünümü	66
Şekil 5.1	Arıtma çamurunun süperkritik şartlarda dönüşümü [179]	81
Şekil 5.2	Arıtma çamuru SEM-EDX görüntüleri	82
Şekil 5.3	Arıtma çamuru FTIR analizi sonuçları.....	83
Şekil 5.4	Arıtma çamurunun XRD analizi sonuçları.....	84
Şekil 5.5	Arıtma çamurunun SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında gaz bileşiminin ve gaz hacminin sıcaklıkla değişimi (25 MPa, %1 KM).....	86
Şekil 5.6	Arıtma çamurunun SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında gaz bileşimi ve toplam gaz hacminin katı madde içeriği ile değişimi (25 MPa, 650°C)	88
Şekil 5.7	Arıtma çamurunun SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında katalizör ilavesinin gaz bileşenleri ve toplam gaz oluşumunun etkisi (650°C, 25 MPa, %2 KM)	91
Şekil 5.8	H ₂ üretim, depolama ve kullanımı	92
Şekil 5.9	Tüm çalışmalarda oluşan gaz karışımının enerji içerikleri	93
Şekil 5.10	Arıtma çamurunun farklı sıcaklıklarda süperkritik gazifikasyonu sonucu oluşan sıvı ürünlerin görüntüleri (%1 KM, 25 MPa, 450-650°C)	95
Şekil 5.11	Sıvı ürünlerde temel parametrelerin sıcaklıkla değişimi (%1 KM, 25 MPa)	96
Şekil 5.12	Sıvı ürünlerde KOİ, TOK ve BOİ'nin sıcaklıkla değişimi (%1 KM, 25 MPa)	97
Şekil 5.13	Sıvı ürünlerde temel bileşenlerin sıcaklıkla değişimi (%1 KM, 25 MPa).....	99
Şekil 5.14	Sıvı ürünlerde FTIR analizinin sonuçları (%1 KM, 25 MPa)	101
Şekil 5.15	Sıvı ürünlerde anyonların sıcaklığa göre değişimleri (%1 KM, 25 MPa	103
Şekil 5.16	Sıvı ürünlerde metal konsantrasyonlarının sıcaklıkla değişimi (%1 KM, 25 MPa)	105

Şekil 5.17	Farklı katı madde içeriği sonucu oluşan sıvı ürünlere ait görüntüler (25 MPa, 650°C, %1-%2KM).....	106
Şekil 5.18	Farklı KM konsantrasyonuna sahip arıtma çamurlarının gazlaştırılması sonucu oluşan sıvı ürünlerin FTIR analizi (25 MPa, 650°C).....	112
Şekil 5.19	Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucu oluşan sıvı ürünlerin görüntüleri (25 MPa, 650°C, %2 KM, %0,5-2 KOH)	113
Şekil 5.20	Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sıvı ürün özelliklerinin değişimi (25 MPa, 650°C, %2 KM)	114
Şekil 5.21	Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda oluşan sıvı ürünlerde KOİ ve TOK konsantrasyonları değişimleri (25 MPa, 650°C, %2 KM)	115
Şekil 5.22	Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerde temel bileşenlerin değişimi (25 MPa, 650°C, %2 KM).....	117
Şekil 5.23	Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerde FTIR analizleri (25 MPa, 650°C, %2 KM)	118
Şekil 5.24	Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerde anyon konsantrasyonlarının değişimi (25 MPa, 650°C, %2 KM).....	120
Şekil 5.25	Katı ürün numunesine ait görüntüler (Öğütülmeden önce ve sonra)	124
Şekil 5.26	Ham arıtma çamuru ve gazlaştırma sonucu oluşan katı ürünün FTIR analizleri (25 MPa, 650°C, %2KM+%2 KOH)	124
Şekil 5.27	Ham arıtma çamuru ve gazlaştırma sonucu oluşan katı ürünün SEM-EDS analizleri (25 MPa, 650°C, %2KM+%2 KOH)	126
Şekil 5.28	Gazlaştırma sonucu elde edilen katı üründe farklı noktalarda gerçekleştirilen EDS analizleri (25 MPa, 650°C, %2KM+%2 KOH).....	127
Şekil 5.29	Ham arıtma çamuru ve gazlaştırma sonucu oluşan katı ürünün XRD analizleri (25 MPa, 650°C, %2KM+%2 KOH)	128
Şekil 5.30	Kütle dengesi.....	130
Şekil 5.31	Sistemde yaşanan problemlere örnekler	133
Şekil B.1	Ham numune (öğütülmeden önce ve sonra).....	158
Şekil B.2	Arıtma çamurunun SEM görüntüleri.....	159
Şekil B.3	Katı ürünün SEM görüntüleri	159
Şekil B.4	Katı üründeki demirin magnete yapışması.....	160
Şekil C.1	Sistem ve kontrol panosu	161
Şekil C.2	Gaz hacmi ölçümü ve toplaması	162
Şekil C.3	Sistemi işletirken yaşanan problemlere örnekler (reaktör, rezistans, termokapıl, regülatör)	162
Şekil C.4	Çalışma bittikten sonra reaktörün iç ve dış görüntüsü	163
Şekil D.1	Enerji dengesi diyagramı	174

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Birincil ve İkincil çamurların genel bileşimleri [13].....	12
Çizelge 2.2 Türkiye’de farklı bölgelerde oluşan arıtma çamurunun özellikleri	13
Çizelge 2.3 Arıtma çamuru bertaraf yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	28
Çizelge 2.4 Çamur bertaraf yöntemlerinin maliyet açısından karşılaştırılması [12, 68]	31
Çizelge 3.1 Farklı şartlardaki suyun fizikokimyasal özellikleri [82]	36
Çizelge 4.1 Hammadde, gazlaştırma sonucu oluşan sıvı, gaz ve katı ürünlerde gerçekleştirilen analizler, kullanılan yöntemler ve cihazlar	70
Çizelge 4.2 Gaz standart karışımları	73
Çizelge 5.1 İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik atıksu arıtım tesisinden temin edilen arıtma çamuru karakterizasyonu.....	77
Çizelge 5.2 Arıtma çamuru elementel analiz	80
Çizelge 5.3 SKSG’da sıvı ürünlerin özelliklerinin KM konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (25 MPa, 650°C)	108
Çizelge 5.4 Katalizör ilavesi sonucu oluşan sıvı ürünlerde metal konsantrasyonlarının değişimi (mg/L) (25 MPa, 650°C, %2 KM)	121
Çizelge 5.5 SKKY Deşarj standartları ile arıtma çamurunun süperkritik gazifikasyonu sonucu oluşan sıvı ürün özelliklerinin karşılaştırması.....	122
Çizelge 5.6 Ham arıtma çamuru ve gazlaştırma sonucu oluşan katı üründe metal konsantrasyonları (25 MPa, 650°C, %2KM+%2 KOH).....	128
Çizelge 5.7 Teorik ve Deneysel Kütle Dengesi	129
Çizelge A.1 Sistem işletme bilgileri	156
Çizelge A.2 Oluşan gaz bileşene göre enerji içeriği hesabı	157
Çizelge D.1 AÇ elemental analiz sonucu	164
Çizelge D.2 Deney şartları	165
Çizelge D.3 Teorik kütle dengesi.....	166
Çizelge D.4 Ürün gazın kalorifik değeri	168
Çizelge D.5 Sistemin kapital maliyeti	174
Çizelge D.6 Sistemin işletme ve bakım maliyeti	175

BİYOLOJİK ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇAMURLARININ SÜPERKRİTİK SU GAZİFİKASYONU İLE GAZLAŞTIRILARAK ENERJİ ELDESİNİN ARAŞTIRILMASI

Elanur ADAR

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ

Nüfusun, sanayinin ve teknolojinin hızla artmasına bağlı olarak atıksu arıtma tesislerinin sayısı ve arıtım sonucu oluşan arıtma çamuru miktarı da hızla artmaktadır. Arıtma çamurları %95 gibi yüksek oranlarda su içeriğine ve yaklaşık %70-80 gibi oranlarda organik madde içeriğine sahip olup bertarafı hızla küçülen deponi alanı, artan çevre bilinci, çamur bertarafını yöneten daha sıkı çevresel standartlar ve susuzlaştırma zorlukları dahil olmak üzere birçok sebepten dolayı dünya çapında önemli bir sorun haline gelmiştir. Türkiye’de ve Dünya’da enerji ihtiyacının artması ve mevcut kaynakların azlığı sebebiyle enerji üretiminde alternatif arayışlar sürmektedir. Gerek konvansiyonel arıtım metotlarından kaynaklanan endişeler (ağır metallerin toprakta birikimi, koku oluşumu, yeraltına sızma vs.) gerekse yüksek organik madde ve enerji potansiyeli sebebiyle arıtma çamurlarından enerji geri kazanımına ilgi her geçen gün artmaktadır. Ancak çamurun yüksek su içeriği alternatif bir enerji kaynağı olarak kullanılmasının önündeki en büyük engellerden biridir. Süperkritik su gazifikasyonu ıslak biyokütleden enerji eldesinde kullanılabilirliği araştırılan yeni ve gelişmekte olan

bir teknoloji olup, arıtma çamurlarının herhangi bir ön işleme gerek duyulmadan değerlendirilmesinde özellikle son yıllarda çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. Bu çalışmanın amacı, evsel/kentsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının süperkritik su gazifikasyonu (SKSG) prosesi ile arıtılmasının yanısıra gazlaştırılarak H_2 ve CH_4 içeriği bakımından zengin bir gaz üretilerek enerji elde edilebilirliğinin araştırılmasıdır. Çalışma kapsamında evsel/kentsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında sıcaklığın, katı madde içeriğinin, katalizörün ve hammadde özelliklerinin (temel bileşenler, protein ve inorganik bileşikler) etkileri pilot ölçekli sürekli akışlı reaktörle gerçekleştirilmiş çalışmalarla belirlenmiştir. Bu bağlamda, bu çalışmanın gerçekleştirilmesi ile ülkemizde ilk defa arıtma çamurunun süperkritik şartlarda gazifikasyonu sürekli akışlı ve pilot ölçekli çalışmalarla araştırılmıştır. Çalışma sonucunda sıcaklık artışı ve katalizör ilavesi ile gazlaştırma veriminin ve gaz ürünün H_2 içeriğinin arttığı belirlenmiş, katı madde konsantrasyonunun artması ile katalizör ilave edilmediğinde ise H_2 içeriğinin azaldığı gözlenmiştir. 650 °C sıcaklık, %2 katı madde konsantrasyonu ve %2 KOH katalizör ilavesinde, H_2 miktarı %60'ın üzerinde elde edilmiştir. Bu şartlarda oluşan gazın ısı değeri 7,5 MJ/kg arıtma çamuru olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda %99 üzerinde TOK giderim verimi elde edilmiş ve oluşan sıvı ürünlerde azot hariç tüm parametreler deşarj standartlarını sağladığı belirlenmiştir. Çalışmadan elde edilen veriler ile, süperkritik gazifikasyon prosesinin arıtma çamurundan enerji elde edilmesinde ve bertarafında kullanılabilecek verimli ve alternatif bir yöntem olduğu belirlenmiştir. Ancak, sistem performansının ve ekonomik dezavantajlarının iyileştirilmesi için endüstriyel ölçekli uygulamalardan önce uzun süreli arazi ölçekli çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: arıtma çamuru, süperkritik su gazifikasyonu, hidrojen, inorganik bileşikler, katalizör

**SUPERCRITICAL GASIFICATION OF WASTEWATER TREATMENT PLANT
SLUDGE FOR ENERGY PRODUCTION**

Elanur ADAR

Department of Environmental Engineering

PhD Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ

The number of wastewater treatment plants and accordingly the amount of sewage sludge produced increased rapidly due to the rapid increase in population, industry and technology in the last decades. Sewage sludge has high water content such as 95% and organic matter content of around 70-80%. Disposal of sewage sludge has become a major problem worldwide for many reasons including the limited landfill area, increased environmental awareness, more stringent environmental standards managing the sludge disposal and dewatering challenges. High organic content of sewage sludge makes it an alternative biomass source that can be used for energy production. Thus, researches on alternative methods for energy production from sewage sludge continue due to the increase in energy demand and the scarcity of available resources. Due to concerns arising from conventional treatment methods (accumulation of heavy metals in the soil, odor formation, leakage into the ground, etc.) as well as high organic matter and energy potential, interest in energy recovery

from sewage sludge by supercritical gasification is increasing day by day. However, the high water content of the sludge is one of the biggest obstacles to the use as an alternative energy source. Supercritical water gasification is a new and promising technology which has been investigated for the energy recovery from wet biomass. It has been the subject of many researches for the evaluation of sewage sludge without any need for pre-treatment especially in recent years. The purpose of this study is to investigate the gasification of sewage sludge via supercritical water gasification, gas production with high H_2 and CH_4 content, and the feasibility of energy production from sewage sludge. Within the scope of this study, the effects of temperature, solids content, catalyst addition and raw material properties (basic components, protein and inorganic compounds) on the gasification of domestic/urban wastewater treatment plant sludge by SCWG process were determined by the pilot scale continuous-flow reactor. In this context, the gasification of the sewage sludge at supercritical conditions has been investigated for the first time in Turkey by continuous flow pilot scale reactor. As a result of the study, it was determined that the gasification efficiency and the H_2 content of the gas increased by increasing the temperature and the addition of the catalyst, and decreased the content of H_2 when the catalyst was not added by increasing the solids concentration. At 650 °C temperature, 2% solids concentration and 2% KOH catalyst addition, H_2 yield has obtained at above 60%. The heating value of the gas produced under these conditions has determined to be 7,5 MJ/kg sewage sludge. High TOC removal efficiency (99%) has been obtained and all parameters except nitrogen in the resulting liquid products have been determined to provide discharge standards. According to the obtained results, it can be concluded that the supercritical gasification process is an efficient method that can be used for the energy recovery and safe disposal of sewage sludge. However, long-term field scale studies must be performed before the set-up of the industrial scale systems in order to improve system performance and economical disadvantages.

Keywords: sewage sludge, supercritical water gasification, hydrogen, inorganic compounds, catalyst

1.1 Literatür Özeti

Nüfusun, sanayinin ve teknolojinin günden güne artması ile ortaya çıkan aşırı tüketime bağlı olarak çevre kirliliği de artmaktadır. Buna bağlı olarak arıtılması gereken atıksu miktarı ve bu atıksuyu arıtacak arıtma tesislerinin sayısı da hızla artmaktadır. Evsel ya da endüstriyel atıksuların arıtımı sonucunda çevresel risk oluşturan, yüksek su muhtevasına sahip ve arıtılan atıksu içerisindeki kirleticileri daha konsantre biçimde içeren arıtma çamuru oluşur. Oluşan arıtma çamuru miktarı arıtılan atıksu miktarının yaklaşık %1'i kadardır. Atıksuların arıtımı sonucu oluşan bu arıtma çamurunun uygun yöntemlerle bertaraf edilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde evsel/kentsel atıksuların arıtma süreci amacına ulaşmamış olur. Arıtma çamurunun bertaraf maliyeti arıtma tesisinin işletme maliyetinin yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır. Dolayısıyla arıtma çamurlarının bertarafının ekonomik ve sürdürülebilir alternatiflerle sağlanması gerekmektedir. AB direktiflerine uyum sürecinde gerçekleştirilecek yatırımlar sonrası Türkiye'de üretilecek yıllık % 25 katı madde içeriğine sahip çamur miktarının minimum 5,3 milyon m³ olacağı hesaplanmıştır [1]. Türkiye'de mevcut durumda üretilen arıtma çamurunun önemli bir kısmı katı atık depolama tesislerinde veya düzensiz depo sahalarında bertaraf edilmektedir. Ancak düzenli depolama, arıtma çamurunun özelliklerinden faydalanılmasını engellemektedir. Günden güne artan çevre bilinci ve çevreye duyarlı baskılar sonucunda arıtma çamurlarının geri kazanılabilen özelliklerinden faydalanılması ve çevreye duyarlı yöntemlerle bertaraf edilmesi gerekliliği daha büyük önem kazanmaktadır.

Fosil yakıtların giderek azalması ve çevre kirliliğinin aşırı derecede artmasından dolayı düşük karbon salımlı ve verimli yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesiyle düşük sülfür içeriğinden dolayı oluşabilecek çevre kirliliği azalır ve sıfır CO₂ emisyonu salınımı gerçekleşmiş olur. Evsel/kentsel atıksuların arıtılması sonucu ortaya çıkan arıtma çamuru, atıksu içerisindeki kirleticileri (patojenler, mikrokirleticiler, ağır metaller, vs.) bünyesinde bulunduran yoğun bir kirletici kaynak olmakla birlikte, içeriğindeki azot ve fosfor gibi değerli besi maddeleri ve ısı değeri gibi özellikleri sebebiyle yararlı kullanım alanı olan atık biyokütle olarak değerlendirilebilir. Ham arıtma çamurlarının enerji içeriği ortalama olarak 25.400 kJ/kg kuru madde mertebelerindedir [2]. Türkiye genelinde mevcut arıtma tesislerinden günde ortalama 2.400-3.600 ton (kuru bazda) arıtma çamuru oluşmaktadır. Bu miktar dikkate alındığında şu anda üretilen arıtma çamurunun toplam enerji potansiyeli $6,1 \cdot 10^7 - 9,2 \cdot 10^7$ MJ/gün dür. Bu sebeple, hem arıtma çamurunun çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini ortadan kaldıracak, hem de arıtma çamurunun bileşimindeki değerli bileşikler olan azot, fosfor, diğer makro elementler, organik karbon ve su içeriğinden faydalanarak biyokütle geri kazanımını sağlayabilecek proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Çamurun başka bir ön veya son işlem gerektirmeden bu özelliklerinden faydalanılmasını sağlayacak en iyi alternatiflerden biri süperkritik su gazifikasyonudur [3]. Çünkü süperkritik şartlarda (sıcaklık $\geq 374^\circ\text{C}$, basınç $\geq 22,1$ MPa) su eşsiz çözücü özelliklere sahip olmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, arıtma çamurlarının SKSG ile gazlaştırılmasına yönelik araştırmaların özellikle son yıllarda önemli ölçüde arttığı görülmektedir.

Süperkritik su gazifikasyonu (SKSG), suyun 374°C ve 22,1 MPa üzerindeki üstün çözücü özelliklerinden faydalanılarak biyokütlenin tam oksidasyonunu sağlayan ve metanın yanısıra enerji içeriği yüksek hidrojen gazı üreten bir prosestir. Bu prosesle yüksek su içeriğine sahip biyokütle ön arıtmaya ihtiyaç duymadan verimli bir şekilde enerjiye dönüştürülebilmekte ve elde edilen ürünler daha temiz olmaktadır. Çünkü atıkların içerisinde bulunan su, aynı anda hem reaktant hem de solvent olarak kullanılmaktadır. Böylece kurutmaya ihtiyaç duyulmamakta ve kurutma basamağının olmaması ise prosesi ciddi bir maliyetten kurtarmaktadır. SKSG ile anaerobik çürütmeye kıyasla daha

kısa sürede, yüksek verimde organik maddelerin ayrıştırılmasıyla daha çevreci olan ve metan gazının yanısıra enerji içeriği metana göre daha yüksek olan hidrojen gazından enerji eldesi gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca, SKSG diğer termokimyasal yöntemlere göre daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmekte ve yüksek verimde arıtım gerçekleştiği için oluşan yan ürünlerin arıtımına ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu yöntemde, organik kısım tamamen sentetik doğal gaza dönüştürülür ve bu gaz ısıtma, elektrik üretimi ya da yakıt olarak kullanılabilir. Katı atıktaki inorganik nütrientler (N, P, K, Mg, Ca) daha saf halde tekrar geri kazanılır ve gübre olarak kullanılabilir. Toksik ve biyoaktif bileşikler (prion, hormon, antibiyotik vb.) tamamen parçalanır. Yüksek sıcaklıkta çalışıldığı için biyotoksinler, bakteri ve virüs gibi patojenler de giderilmektedir. Son olarak su içeriği ise çözülmüş organiklerden arınmış sıvı olarak tesisten uzaklaştırılmaktadır [4, 5].

Bu çalışmanın amacı, evsel/kentsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının süperkritik su gazifikasyonu (SKSG) prosesi ile arıtılmasının yanısıra gazlaştırılarak H₂ ve CH₄ içeriği bakımından zengin bir gaz üretilerek enerji elde edilebilirliğinin araştırılmasıdır. Çalışma kapsamında evsel/kentsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında işletme parametrelerinin (katı madde içeriği ve sıcaklık), ham madde özelliklerinin ve katalizörlerin etkileri pilot ölçekli reaktörle belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında evsel/kentsel atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan ve miktarları her geçen gün artan arıtma çamurlarının, mevcut yöntemlere alternatif olabilecek ve herhangi bir ön işlem gerektirmeyecek bir yöntemle H₂ ve CH₄ içeriği bakımından zengin bir gaza dönüştürülerek enerji eldesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Gerçekleştirilmiş olan çalışma ile biyolojik atıksu arıtma çamurlarının SKSG prosesi ile gazlaştırılması ve böylece söz konusu atıkların bertarafı yanında enerji eldesi de sağlanmıştır.

Çalışma kapsamında evsel atıksu arıtma tesisi çamurları sürekli akışlı reaktörde süperkritik şartlarda gazlaştırılarak işletme parametrelerinin gazlaştırma verimine etkileri tespit edilerek optimum işletme şartları belirlenmiş ve optimum işletme şartlarında sistemden elde edilebilecek enerji potansiyeli hesaplanmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin amacı, evsel/kentsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının süperkritik su gazifikasyonu (SKSG) prosesi ile gazlaştırılarak H_2 ve CH_4 içeriği bakımından zengin bir gaz elde edilebilirliğinin araştırılmasıdır. Çalışmanın temel amaçları:

- Evsel/kentsel atıksu arıtma tesislerinden oluşan çamurların SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında işletme parametrelerinin (hammaddenin katı madde muhtevası ve sıcaklık), hammadde özelliklerinin ve katalizör ilavesinin etkilerinin pilot ölçekli çalışmalarla belirlenmesi,

- Optimum işletme şartlarını belirleyerek arıtma çamurunun SKSG ile gazlaştırılmasındaki enerji potansiyelinin belirlenmesi,

olarak sıralanabilir. Gerçekleştirilen pilot ölçekli çalışmalar ile SKSG prosesinin işletme şartları gerçek hammadde kullanılarak optimize edilmiştir.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesiyle;

Evsel/kentsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının SKSG prosesi ile gazlaştırılarak arıtma çamurların önemli bir problem olmaktan çıkıp anaerobik çürütmeye kıyasla daha kısa sürede ve daha verimli enerji elde edilebilecek bir ürüne dönüştürülmesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Arıtma çamurundan enerji eldesinde en yaygın kullanılan yöntemler anaerobik çürütme ve yakmadır. Anaerobik çürütmenin yavaş gerçekleşen bir proses olması ve proses sonucunda oluşan gazın saflaştırma gerekliliği, çürütme sonrası kalan katı madde ve sıvının nihai bertaraf öncesi işlenmesi gerekliliği gibi dezavantajları vardır. Yakma ise yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Ayrıca yeterli verimin elde edilebilmesi için arıtma çamurlarının ön kurutmaya tabi tutulması gerekmektedir. SKSG, arıtma çamurlarının herhangi bir ön işleme tabi tutulmasına gerek olmadan H_2 ve CH_4 içeriği bakımından zengin bir gaz ürün elde edilmesini sağlayan alternatif bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca gazlaştırma sonrası oluşan sıvı ürünün herhangi bir arıtmaya ihtiyaç duyulmadan deşarj edilebileceği beklenmektedir. Bu

sebeple SKSG prosesinin arıtma çamurunun işlenmesi ve bertarafında yaygın olarak kullanılan anaerobik çürütme ve yakma proseslerine karşı bir alternatif olabileceği değerlendirilmektedir.

Çevresel açıdan düşünüldüğünde de, SKSG sonucunda konvansiyonel arıtım yöntemlerine göre daha az zararlı yan ürün oluşması, daha temiz bir atık suyun kanalizasyona deşarjına imkan vermesi ya da çıkan suyun işletmede tekrar değerlendirilmesine imkân sağlaması ve arıtma veriminin yüksek olması hedeflenmektedir. Arıtma çamurunun süperkritik şartlarda gazlaştırılması sonucunda CO salınımı sıfıra yakın olan, hidrojen ve metan bakımından zengin gaz ürün eldesi hedeflenmektedir. Enerji değeri yüksek gazların saf olarak oluşumu hedeflenmekte ve sonuçta kalorifik değeri yüksek gaz ürün elde edilmektedir.

Evsel atıksuların arıtımı sonucu oluşan arıtma çamuru süperkritik su koşulları altında çok kısa sürelerde gazlaştırılabilir. Bu çalışma ile sıcaklık ve katı madde içeriğinin etkilerinin yanısıra temel bileşenlerin ve katalizör kullanımı gibi farklı etkilerin kıyaslanabilmesi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

ARITMA ÇAMURU

Su ve atıksuların arıtımı sonucu oluşan arıtma çamurları (AÇ) sahip oldukları özelliklerinden dolayı arıtılmaları gereken, arıtılmadan çevreye verildiğinde çevre sorunlarına sebep olabilecek, katı ve sıvı bileşenlerden oluşan karışımlardır [6]. Arıtma işlemi sonunda çıkan çamur, askıda katı içeren sıvı olup uygulanan arıtma prosesine bağlı olarak %0,25 ila %12 katı madde içeren kokulu ve yarı akışkan atıklardır [7]. Diğer bir ifade ile içmesuyu ve atıksulara fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemleri uygulanması sonucunda çökebilir veya yüzebilir hale getirilen katı maddeler çamur olarak tarif edilebilir. Hacimce büyük ve oldukça kompleks yapıya sahip olan çamurun bertaraf etme işlemleri arıtma tesisinin toplam yatırım maliyetinin %20-30'unu ve işletme masrafinin %50-70'ini oluşturmaktadır.

Çamur probleminin karmaşık olmasının başlıca sebepleri çamurda koku veren maddelerin olması, biyolojik arıtmada oluşan ve uzaklaştırılması gereken çamurun, ham atıksu içerisindeki organik maddelerden farklı bir yapıda, bozunma ve kokuşma eğiliminde olması, çamurun büyük kısmının sudan oluşması, bu yüzden büyük hacimler işgal etmesi, sahada tutulamayıp diğer alanlara yayılmasına neden olan akıcılığının yüksek olması şeklinde sıralanabilir. Arıtma çamurlarının özellikleri arıtılan suyun niteliğine ve uygulanan arıtma işlemlerine bağlıdır. Stabilize edilmemiş çamur %50-70 C, %6,5-7,3 H, %21-24 O, %15-18 N, %1-1,5 P ve %0-2,4 S içermektedir [8].

2.1 Arıtma Çamuru Kaynakları

Arıtma çamurları genel olarak 3 ana kaynağa sahiptir [9]. Bunlar;

- İçme suyu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurları
- Yerel yönetimlerce işletilen atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurları; sadece evsel atıksu veya evsel, endüstriyel ve yağmur sularının arıtıldığı atıksu arıtma tesisleri [10],
- Endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden gelen arıtma çamurlarıdır.

Arıtma tipine ve amacına göre arıtma çamurlarının türleri farklılık göstermektedir.

Bunlar;

- Çökebilen katı maddelerin oluşturduğu ön çökeltim çamurları,
- Kimyasal arıtma ve koagülasyon sonucu oluşan kimyasal çamurlar,
- Biyolojik arıtma işlemleri sonucu oluşan biyolojik çamurlar,
- İçmesuyu arıtma proseslerinden kaynaklanan alum çamurları,
- İleri arıtma çamuru

olarak sınıflandırılabilir.

Klasik atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurları ön çöktürme, biyolojik ve ileri arıtım çamurlarından kaynaklanmaktadır [10].

2.1.1 Ön Çökeltim Çamurları

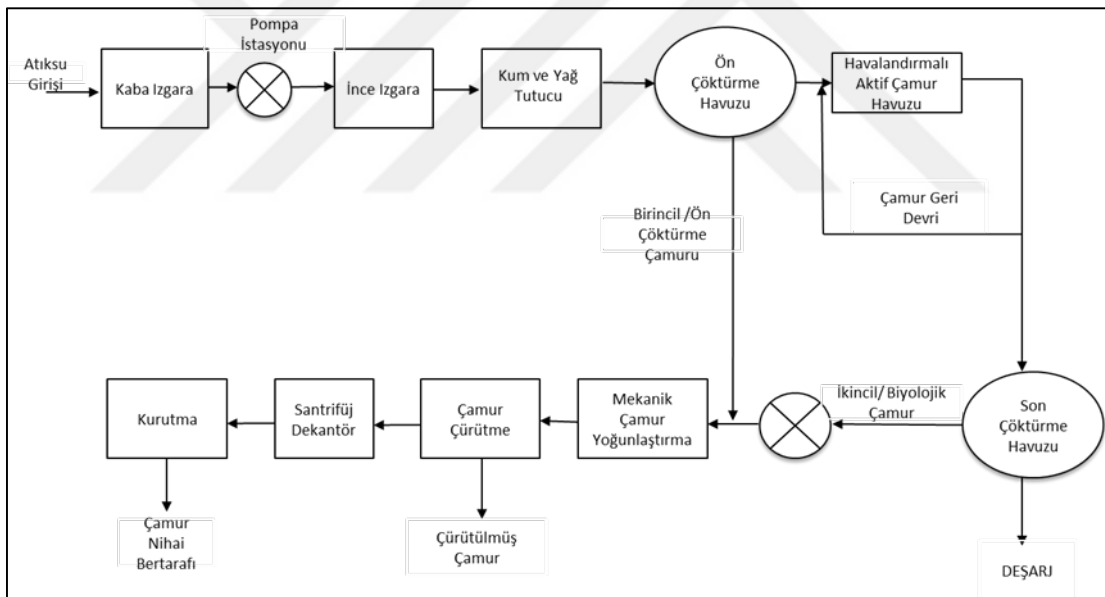
Ön çökeltim çamurları ya da birincil çamur ön çökeltme havuzlarında kendiliğinden çökebilen katı maddeleri içermektedir. Ön çökeltim üniteleri fiziksel ayırma işlemlerinin uygulandığı ünitelerdir. Ön çökeltmede ortalama %50-70 oranında askıda katı madde, %25-40 oranında da biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI_5) giderimi sağlanmaktadır.

Ön çökeltme çamuru karakteristik olarak, grimsi siyah renge ve yapışkan bir yapıya sahiptir. Ayrıca kokuşma eğilimi yüksek ve kolaylıkla çürütülebilmektedir. Yaklaşık %3-5 kuru madde (KM) içerir [11, 12].

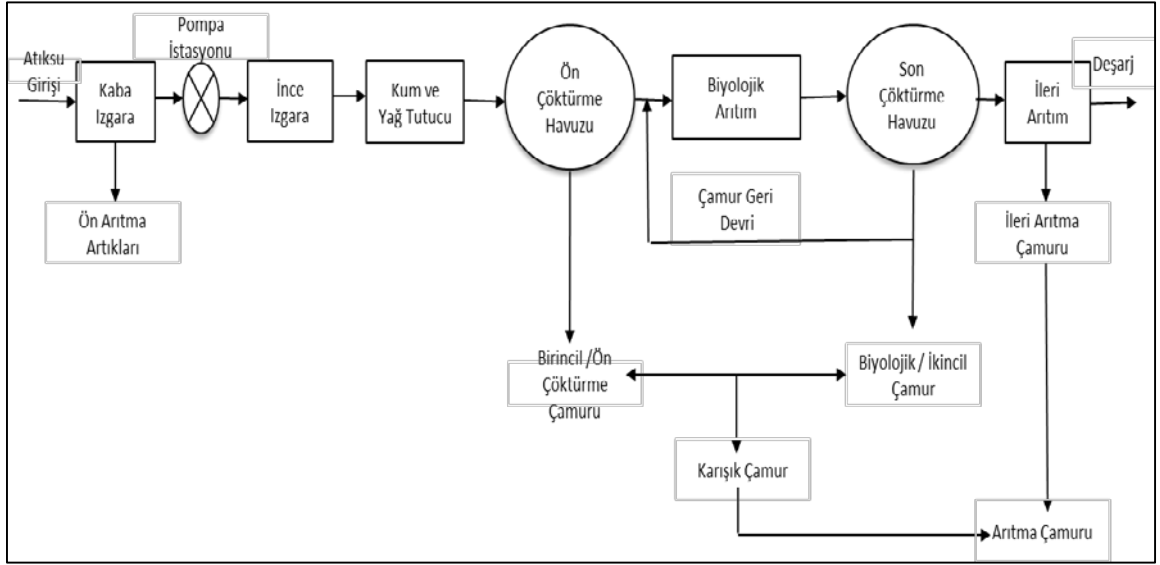
Ön çöktürme çamuru içeriğindeki kuru maddenin %70-80'i organik ve uçucu katı madde olup genel olarak yağlar, bitkisel yağlar, yiyecek kalıntıları, dışkı, kağıt ve deterjanlardan oluşurken, inorganik maddeler ise silisli kum içermektedir [9].

2.1.2 Biyolojik Çamurlar

Biyolojik çamurlar son çöktürme havuzunda çökelen çamurlar olup ikincil çamur olarak da adlandırılmaktadır. Ön arıtmadan sonra atıksuda kalan organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından parçalanması ile oluşur. İkincil çamurların özellikleri kullanılan biyolojik arıtma işlemine (aktif çamur sistemi, lagün sistemi ve biyofiltreler) göre değişmektedir. Aktif çamur prosesi çözünabilir nitelikteki organik maddelerin oksidasyonu amacıyla en yaygın kullanılan biyolojik arıtma işlemidir. Çamur yaşı 20 günün üzerinde olan aktif çamur sistemlerinden kaynaklanan çamurların stabil olduğu kabul edilmektedir. Daha küçük çamur yaşına sahip tesislerden kaynaklanan çamurların stabil hale getirilmesi için çamur çürütme veya benzeri stabilizasyon işlemlerinin uygulanması gerekmektedir [12]. Klasik bir aktif çamur havuzu ile biyolojik arıtmanın gerçekleştirildiği kentsel atıksu arıtma tesisinin akım şeması Şekil 2.1’de, arıtma tesislerinden oluşan çamur kaynakları ise Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.1 Klasik aktif çamur sisteminin kullanıldığı kentsel atıksu arıtma tesisi akım şeması



Şekil 2.2 Arıtma tesislerinde çamurların kaynakları ([13]'den uyarlanmıştır)

İkincil ya da biyolojik çamurların yoğunlaştırma veya susuzlaştırılması birincil çamura göre daha zordur.

İkincil çamuru kahverengi renkli olup septik şartlar oluşması durumunda koyu renkli ve flok ağırlıklıdır. İyi şartlarda toprak kokusuna sahiptir. Yaklaşık %1 kuru madde (KM) içerir. Bu kuru maddenin %70-80'i organik maddelerden meydana gelmektedir [9, 11].

2.1.3 Kimyasal Çamurlar

Kimyasal arıtma işlemi genel olarak koagülasyon, flokülasyon, kimyasal çökeltim, flotasyon ve nötralizasyondan oluşmaktadır ve bu işlemler sonucunda da kimyasal çamur oluşur [14]. Kimyasal çamurların özellikleri de atıksuyun türüne ve arıtımda kullanılan kimyasallara bağlıdır. Örneğin; metal tuzlarının kimyasal yolla giderilmesi ile oluşan çamurlar genellikle koyu renklidir, kimyasal çamurlar fazla miktarda demir içeriyorsa yüzeyi kırmızımtıraktır ve kireç çamurları ise gri-kahverengidir. Kimyasal çamurların kokuları ön çökeltim çamurları kadar kötü değildir [14]. Kimyasal arıtım genellikle biyolojik olarak parçalanamayan toksik organik maddeleri ve ağır metalleri içeren endüstriyel atıksuların arıtımı için kullanılmaktadır. Bu nedenle de kimyasal arıtım sonrası oluşan bu çamurların bertarafında tehlikeli atık bertaraf süreçleri uygulanabilmektedir [12].

2.1.4 İleri Arıtma Çamurları

Özellikle azot ve fosfor gibi alıcı ortamlarda ötrofikasyona sebep olabilecek besin maddelerini sudan uzaklaştırmak için uygulanan ileri arıtım sonucu oluşan çamurlardır [12]. Fosforun fiziksel-kimyasal giderimi ile aktif çamur tesislerinde oluşan çamur miktarı %30 artmakta ve arıtma sırasında bakteri bünyesinde biriken fosfor, atılan çamurun arıtımını zorlaştırmaktadır [15].

2.2 Arıtma Çamurlarının Özellikleri

Arıtma çamurlarının içeriği ve özellikleri arıtılan suyun içeriğine, uygulanan arıtma proseslerine ve arıtma verimine bağlı olarak değişebilmektedir [2]. Çamurun özellikleri çamur arıtım ve bertaraf etme ünitelerinin tasarımında, işletilmesinde ve denetiminde kullanılmaktadır. Çamur arıtımı ve bertaraf planlaması yapılırken arıtma çamuru özelliklerinin detaylı analiz edilmesi ve fizibilite çalışmasının bu analizlerin sonuçlarına göre yapılması gerekmektedir [9].

Arıtma tesisinde çeşitli kademelerden oluşan her çamurun kendine özgü özellikleri vardır. Çamurun katı madde içeriği kaynağına göre değişmekle birlikte ön çökeltim çamurları %3-5, aktif çamur %0,5-2 ve yoğunlaştırılmış çamur ise %5-10 katı madde içermektedir. Katı madde içeriği %15'i geçen çamur akışkanlığını kaybeder. Yoğunlaştırma ve susuzlaştırma uygulandıktan sonra kullanılan yöntemle ilgili olarak katı madde içeriği %50'ye kadar çıkabilmektedir [12].

Çamurun bileşimi genel olarak 6 gruba ayrılabilir [16]:

1. Toksik olmayan organik karbon bileşikler: Bu bileşikler yaklaşık %60 su içerirler. Büyük kısmını ölü bakteriler oluşturur [17].

2. Azot ve fosfor içeren bileşikler: Azot ve fosfor gübre değerinde bileşikler olup sürdürülebilir arıtım için geri kazanılması gereken bileşiklerdir.

3. Toksik inorganik ve organik kirleticiler:

a) Ağır metaller: Çinko (Zn), kurşun (Pb), bakır (Cu), krom (Cr), nikel (Ni), kadmiyum (Cd), civa (Hg) ve arsenik (As) gibi bileşikler olup konsantrasyonları 1 ppm'den az veya 1.000 ppm'den fazla olabilir [16].

Ancak, çamur yönetmeliklerinde arsenik, kadmiyum, krom, bakır, kurşun, molibden, nikel, selenyum, çinko ve civa için sınırlar mevcuttur [18].

b) Toksik organik kirleticiler: Arıtma çamurunda poliklorlubifeniller(PCB), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), dioksinler, pestisitler, lineer alkil sülfonatlar, nonil fenoller, polibromlu bileşikler vs. gibi toksik organik kirleticiler bulunabilirler. Bu organik kirleticilerin çoğu zor ayrışabilen ve taşınım mekanizmaları basit olan bileşiklerdir [18].

4. Patojenler ve diğer mikrobiyal kirleticiler: İnsan metabolik atıklarına ek olarak medikal/tıbbi atıklardan kaynaklanan tehlikeli patojenlerin çoğu (prion gibi) arıtma çamuru arıtımından etkilenmez ve standart analitik metotlarla tespit edilemezler [19].

5. İnorganik bileşikler: Silikatlar, alüminatlar, kalsiyum ve magnezyum içeren bileşikler arıtma çamurunda bulunabilir [16, 17].

6. Su: Arıtma çamuru %95 gibi yüksek oranlarda su içerir [20, 21].

Atıksuların arıtımı sonucu oluşan arıtma çamuru geri kazanılabilen organik karbon, azot, fosfor ve bazı inorganik bileşikler (silikatlar, alüminatlar vs.) içermektedir. İçerdiği ağır metaller (çinko, kurşun, bakır, krom, nikel, kadmiyum, civa vs.) ve arıtımı zor gerçekleşen organik bileşikler (poliklorlubifeniller-PCB, dioksinler, pestisitler vs) çamura tehlikeli özellikler kazandırmaktadır. Arıtma çamuru yüksek miktarda su içermesinden (>%90) dolayı fazla hacim kaplamaktadır. Bu nedenle, arıtma çamurlarının bertaraf yöntemleri sınırlıdır ve yönetimleri finansal ve çevresel açıdan zordur. Ancak, yüksek organik madde içeriği (> %40), içermiş olduğu makro (azot: %3, fosfor: %2, potasyum: %50,5) ve mikro besin elementleri ile bir atık madde değil, aksine yararlanılabilecek bir hammadde özelliği taşımaktadır [6].

Organik çamurlar, biyolojik atıksu arıtma tesislerinde birincil ve ikincil arıtma sonucu üretilen çamurlardır [22]. Çizelge 2.1’de birincil ve ikincil arıtma çamurlarının genel bileşimi verilmiştir. Çizelge 2.2’de ise Türkiye’nin farklı bölgelerindeki evsel arıtma çamurlarının bileşimi verilmiştir. Çizelge 2.2’den de görüleceği gibi arıtma çamurları bölgeye, arıtma ünitesine ve mevsime göre değişkenlik göstermektedir.

Çizelge 2.1 Birincil ve İkincil çamurların genel bileşimleri [13]

Parametre	Birim	Birincil Çamur	İkincil Çamur
Katı madde (KM)	gr/L	12	9
Uçucu katı madde (UKM)	%KM	65	67
pH	-	6	7
C	%KM	51,5	52,5
H	%KM	7	6
O	%KM	35,5	33
N	%KM	4,5	7,5
S	%KM	1,5	1
C/N	-	11,4	7
P	%UKM	2	2
Cl	%UKM	0,8	0,8
K	%UKM	0,3	0,3
Al	%UKM	0,2	0,2
Ca	%UKM	10	10
Fe	%UKM	2	2
Mg	%UKM	0,6	0,6
Yağ	%UKM	18	8
Protein	%UKM	24	36
Lif	%UKM	16	7
Kalorifik değer	kWst/ton UKM	4200	4100

Çizelge 2.2 Türkiye’de farklı bölgelerde oluşan arıtma çamurunun özellikleri

Şehir	Bursa	İnegöl	Karabük-Yenice				Mersin-Tarsus	İstanbul-Paşaköy	
			Yaz	Sonbahar	Kış	İlkbahar			
Parametre Çamur	-	-	-	-	-	-	Aktif Çamur	Susuzlaştırılmış çamur	
pH	6,24	6,86	6,70	6,67	6,30	6,26	6,25	8,01	
İletkenlik,dS/m	3,86	2,74	2,97	2,48	4,83	4,34	-	-	
UKM, %	73,26	61,1	62,5	58,9	69,5	74,8	69,55	-	
TKM, %	-	-	-	-	-	-	15,77	74,48	
TN, %	5,73	4,72	5,77	5,49	6,89	7,71	5,80	-	
TP, %	2,46	0,69	0,97	0,85	1,21	1,22	-	-	
C/N	7,41	7,51	6,30	6,25	5,88	7,71	6,7	8,96	
Ni, mg/kg	131,6	89,25	604,8	563	540,5	466,7	56,9	174,89	
Cu, mg/kg	181,9	187,6	74,79	71,79	67,63	68,26	103,9	356,73	
Zn, mg/kg	819,5	248,2	405	448,2	415,7	1955	701,8	839,14	
Cr, mg/kg	503,5	192	704,3	791,1	677,3	704,9	60	396,5	
Pb, mg/kg	34,74	25,81	24,10	22,35	13,62	20,62	<30	42,021	
Cd, mg/kg	5,87	12,47	4,43	4,52	1,78	1,91	<0,1	1,805	
Mn, mg/kg	308,8	229,7	158,8	171,1	116,1	101,9	-	502,19	
K, %	0,646	0,112	0,53	0,44	0,83	0,72	-	-	
Ca, %	2,331	4,883	6,15	8,17	4,11	2,71	-	-	
Mg, %	0,134	0,646	0,58	0,57	0,54	0,47	-	-	
Na, %	0,158	0,419	0,13	0,14	0,13	0,12	-	-	
Fe, %	0,763	1,052	0,86	0,86	0,70	0,71	-	0,14	
Referans	[23]	[23]	[23]	[23]	[23]	[23]	[24]	[25]	
Şehir	Ankara		Bursa-Doğu		Bursa-Batı		Eskişehir	Kayseri	Samsun-Bafra
Parametre Çamur	Susuzlaştırılmış çamur		Anaerobik stabilizasyon havuzları		Anaerobik stabilizasyon havuzları		Susuzlaştırılmış çamur	Susuzlaştırılmış çamur	Susuzlaştırılmış çamur
pH	6,08		7,09		6,99		5,73	6,43	6,24
İletkenlik,dS/m	3,63		1,86		2,38		5,57	6,29	10,67
UKM, %	55,2		52,8		52,1		80,5	61,6	79,4
TKM, %	23,2		4,91		4,25		16,9	17,8	11,6
TN, %	3,73		2,48		2,07		5,23	4,49	7,81
TP, %	0,72		0,41		0,24		0,46	1,05	0,86
C/N	-		-		-		-	-	-
Ni, mg/kg	96,7		448		202		197	415	35,2
Cu, mg/kg	271		28		353		163	1345	119
Zn, mg/kg	4900		2278		7451		1268	1927	543
Cr, mg/kg	128		411,4		586		85,3	380	19,7
Pb, mg/kg	146		126		73,3		58,8	301	43,3
Cd, mg/kg	4,43		1,69		1,70		0,80	4,33	0,53
Mn, mg/kg	-		-		-		-	-	-
K, %	0,22		0,25		0,24		0,14	0,38	0,31
Ca, %	-		-		-		-	-	-
Mg, %	-		-		-		-	-	-
Na, %	-		-		-		-	-	-
Fe, %	-		-		-		-	-	-
Referans	[26]		[26]		[26]		[26]	[26]	[26]

2.3 Arıtma Çamurlarının Arıtımı ve Nihai Bertarafı

Atıksuların arıtımı sonucu oluşan arıtma çamurlarının miktarı nüfusun artması, şehirleşme ve sanayileşmenin artmasıyla günden güne artmaktadır. Arıtma çamurları organik madde bakımından zengin olan bir biyokütle kaynağı olup karbonhidratlar, proteinler ve lipitlerden oluşurlar. %95 gibi yüksek oranlarda su içermesi sebebiyle fazla hacim kaplayan arıtma çamurlarının bertaraf yöntemleri sınırlıdır ve yönetimleri finansal ve çevresel açıdan zordur. Çamur bertaraf etme işlemleri arıtma tesisi toplam maliyetinin %50'den fazlasını oluşturmaktadır [9, 27, 28] ve atıksu arıtım proseslerinden salınan seragazi emisyonlarının yaklaşık %40'ına katkıda bulunmaktadır [28]. Çamur bertarafı hızla küçülen deponi alanı, artan çevre bilinci, çamur bertarafını yöneten daha sıkı çevresel standartlar ve susuzlaştırma zorlukları dahil olmak üzere birçok sebepten dolayı dünya çapında bir sorun haline gelmiştir.

Sürdürülebilir arıtım; değerli bileşiklerin/öğelerin geri kazanımı ve faydalı tekrar kullanımını ve arıtma çamurunun arıtımında veya arıtımı sonucu oluşan artıkların çevreye ve insanlara olumsuz etkilerinin minimizasyonunu sağlamalıdır.

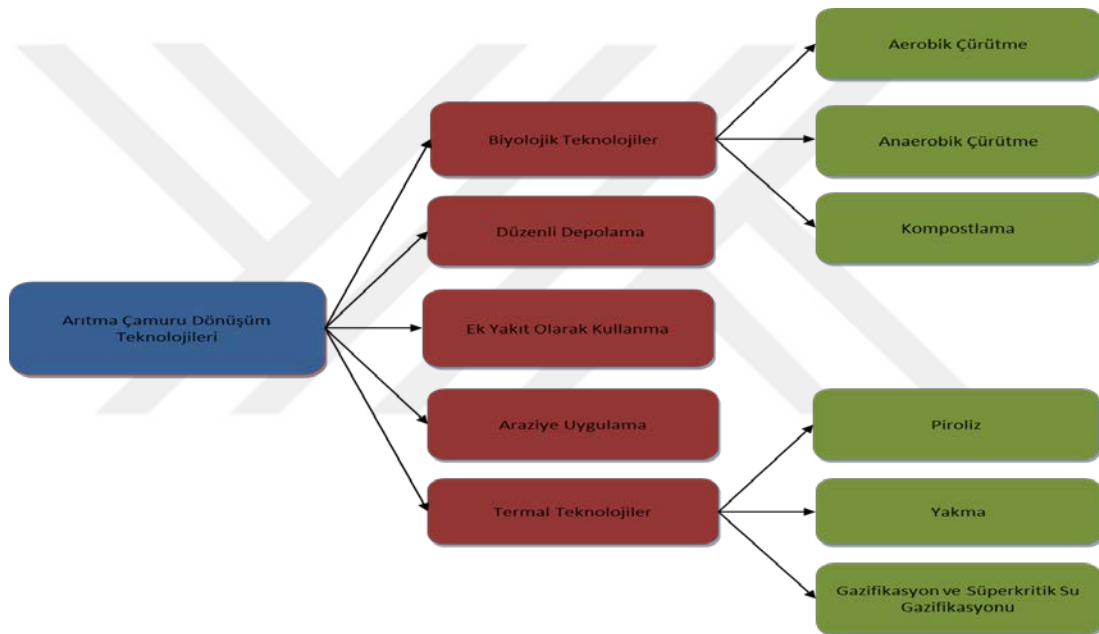
Çökebilir katı maddeler, askıda katı maddeler ve çözünmüş katı maddeler içeren arıtma çamurları yüksek miktarlarda organik madde, besin maddeleri, patojen mikroorganizmalar ve çok miktarda su içerdiklerinden nihai bertaraflarından önce arıtılmaları gereklidir. Atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamurun arıtılması ve depolanması için seçilecek yöntem, atıksu karakterizasyonuna, arıtmada kullanılan kimyasal maddelere ve ilgili mevzuata bağlıdır.

Arıtma çamurlarının arıtmaları stabilizasyon (kireçle, ısıl işlem, anaerobik çürütme, aerobik çürütme, kompostlaştırma, klor oksidasyonu), şartlandırma (kimyasal ve termal), yoğunlaştırma (graviteli, flotasyonlu, santrifüjlü, bantlı ve döner elekli yoğunlaştırıcılar), susuzlaştırma (vakum filtre, santrifüj, bant filtre, pres filtre, çamur kurutma yatakları ve çamur lagünleri), dezenfeksiyon (pastörizasyon ve uzun süreli saklama), ısıl kurutma (flaş, sprey, döner tamburlu, çok hücreli kurutucu ve çoklu etkili buharlaştırıcı) ve termal azaltma (çok hücreli ve akışkan yataklı yakma, katı atıklarla beraber yakma, ıslak hava oksidasyonu ve derin shaft reaktörü) ile gerçekleştirilebilir. Nihai bertarafları ise arazide arıtma, kimyasal sabitleme, düzenli depolama ve

lagünlerde biriktirme ile gerçekleştirilebilir. Ayrıca süperkritik su gazifikasyonu, piroliz ve çamurdan yağ üretim prosesi, çamurdan türetilmiş yakıt ve gazlaştırma ve kombine prosesler de termal bertaraf yöntemi olarak kullanılabilir [8].

Arıtma çamurunun arıtımı ve bertarafında kullanılabilen farklı yöntemleri doğru karşılaştırabilmek için yatırım maliyeti, işletme maliyeti ve son ürünün tekrar kullanımına bağlı olarak oluşacak üç maliyetin dikkatle değerlendirilmesi gerekmektedir.

Bu bölümde detaylı incelenen arıtma çamurlarının (biyokatıların) arıtım ve nihai bertaraf metotları Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 Arıtma çamurlarının arıtım ve nihai bertaraf yöntemleri

Günümüzde çamur arıtım yaklaşımları:

- 1) ek arıtım sağlamak ve taşınımı kolaylaştırmak için kütle ve hacimde azaltılmasını,
- 2) patojen mikroorganizmaların giderimini, istenmeyen kokuların giderimini ve uçucu katı maddelerin stabilize olmasını, ve
- 3) enerji ve faydalı bileşiklerin geri kazanılmasını hedeflemektedir [28]. Arıtma çamurlarından enerji veya ısı kazanımı gerçekleştirmek için anaerobik çürütme, yakma, gazifikasyon, piroliz ve süperkritik su gazifikasyonu (SKSG) yöntemleri kullanılabilmektedir. Anaerobik çürütme ve süperkritik su gazifikasyonu yöntemleriyle

enerji elde etmek için çamurun kurutulmasına gerek yok iken, yakma, gazifikasyon ve piroliz yöntemlerinin veriminin yüksek olması için çamurun su içeriğinin azaltılması gerekmektedir. Enerji geri kazanımı bakımından yakma ile ısı, piroliz ile biyoyağ, gazifikasyon, anaerobik çürütme ve süperkritik su gazifikasyonu ile biyogaz üretilir. Aşağıda bu yöntemler hakkında detaylı bilgiler verilmiştir.

2.3.1 Biyolojik Yöntemler

Biyolojik yöntemlerden çürütme, kullanılan en eski ve en kanıtlanmış/ticarileştirilmiş yöntemlerden biridir. Çürütme işlemi anaerobik veya aerobik olarak gerçekleştirilebilir. Anaerobik çürütme, moleküler oksijen yokluğunda ıslak organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılmasıyla gerçekleşir ve proses sonunda metan gazı elde edilir. Aerobik çürütme ise oksijenli ortamda organik maddeleri stabilize etmek için kullanılan bir prosestir. Aerobik çürütmenin en önemli avantajı işletme problemlerinin daha az olmasıdır [22]. Anaerobik çürütme prosesi %30-60'lık dönüşümün gerçekleştirilmesi için tipik olarak 10-30 gün bekletme süresi gerektirir. Bu durum yöntemin küçük ölçekli olmasını ve merkezileştirilmesini engeller [5]. Çürütülmüş veya çürütülmemiş çamurların doğrudan arazide kullanımı patojenik organizma ve toksik kimyasallar içermesinden dolayı emniyetli değildir. Bu nedenle kompostlaştırma, ön arıtmadan geçmiş çamurlara emniyet ve estetik açıdan kullanıma uygun hale getirmek maksadıyla uygulanan aerobik biyolojik stabilizasyon yöntemidir.

2.3.1.1 Anaerobik Çürütme

Anaerobik çürütme, moleküler oksijen yokluğunda ıslak organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılmasıyla genellikle mezofilik sıcaklıklarda (30-38°C) gerçekleşir [29] ve proses sonunda metan gazı ve gübre olarak kullanılabilen çürütülmüş madde elde edilir [22, 28].

Anaerobik arıtma genel olarak, kompleks organik maddelerin hidrolizi, çözünmüş organiklerin düşük moleküler ağırlıklı organik asitlere dönüşümü ve organik asitlerin metan ve karbondioksit'e dönüştürülerek biyogaz oluşması aşamalarından oluşmaktadır [30, 31, 32, 33]. Anaerobik çürütmenin en yaygın şekilde kullanılmasının sebepleri enerji geri kazanımına ilginin artması, oluşan biyokatı ürünün çevreye zararsız ve

kolaylıkla susuzlaştırılabilir olması ve ekonomik kazanç sağlayan çamurdan yenilenebilir enerji kaynağı elde edilebilmesidir. Ayrıca, yüksek organik madde ve düşük katı madde içeren atıksuların arıtılmasında aerobik proseslerin uygulanmasının pahalı oluşu da anaerobik çürütme proseslerinin gelişmesini sağlamıştır [34]. 1950'lerden sonra anaerobik reaktör teknolojisindeki önemli gelişmeler hız kazanmıştır [35].

Anaerobik çürütme işleminin en önemli avantajı çürütme sonucu oluşan biyogazın başlıca %55-75 CH₄, %25-45 CO₂, %0-3 H₂S, % 0-1 NH₃, %0-5 H₂, % 0-3 N₂ ve % 0-2 O₂ içerip ortalama %60 CH₄, %38 CO₂ ve %2 diğer bileşikler içeren biyogazın ısı değerinin yüksek olmasıdır. Enerji kaynağı olarak biyogazın kullanımı enerji ihtiyacını kısmen azaltır ve seragazi emisyonlarını azaltmaya yardımcı olur [28, 36]. Anaerobik çürütmenin en önemli dezavantajları bekletme süresinin 10-30 gün gibi uzun olması, dolayısıyla da büyük çürütücü tank hacimlerine ihtiyaç duyulması, yöntemin merkezileştirilememesi ve organiklerin gideriminin %30-%60 civarında olmasıdır [5]. Ayrıca, anaerobik çürütme ile çamurdaki enerji yeterince ekstrakte edilemez ve tehlikeli maddeler ve patojenler içeren çamurdaki riskler giderilemezler. Patojenlerin giderimi ve dirençli organik maddelerdeki enerji geri kazanımı piroliz, gazifikasyon ve yakma gibi teknolojilerle gerçekleştirilebilir [29].

Anaerobik çürütmenin diğer bir dezavantajı ise işletimi sırasında köpük oluşmasıdır [37]. Bu dezavantajları gidermek için yani daha yüksek stabilizasyon sağlamak ve bekletme süresini kısaltmak için iki kademeli (termofilik/mezofilik) çürütme işlemleri geliştirilmiştir [2].

2.3.1.2 Aerobik Çürütme

Oluşan çamurların biyolojik stabilizasyonu için kullanılan bir diğer yöntem aerobik çürütme olup yeterli oksijenin sağlandığı koşullarda gerçekleşir. Aerobik çürütme katı madde miktarını azaltmak ve flok oluşturan mikroorganizmaları, kirleticileri ve diğer organik materyalleri gidermek için kullanılan bir prosestir. İşletme için en önemli parametreler sıcaklık, bekletme süresi, oksijen gereksinimi, karıştırma ve ortam pH'ı olup bu parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Anaerobik çürütmeye kıyasla temel avantajları işletiminin kolay olması, yatırım maliyetinin düşük olması ve çürütme sonucunda ekonomik değeri olan, kokusuz, humus benzeri ve biyolojik kararlı

bir ürünün oluşmasıdır. Bu prosesin dezavantajları ise %35-50 arasında giderim verimine sahip olması, enerji geri kazanımı olmaması hatta sürekli havalandırmadan dolayı enerji tüketilmesi ve çürütülmüş çamurun susuzlaştırma karakterinin daha zayıf olabilmesidir. Ayrıca, proses sıcaklık, yer, tank geometrisi, giriş çamurundaki katı madde miktarı, karıştırma/havalandırma ekipmanlarının kalitesi ve tank yapı malzemesinin türü gibi çeşitli parametrelerden büyük oranda etkilenmektedir [33].

Bu dezavantajların en aza indirilmesi ve daha yüksek verim elde edilmesi için klasik çürütme işlemlerinin modifikasyonları kullanılmaktadır [2].

2.3.1.3 Kompostlaştırma

Kompostlaştırma, arıtma tesislerinde oluşan çamur kekini uzaklaştırmak ve stabilize etmek için kullanılan bir yöntemdir. Çürütülmüş ya da kum yataklarında kurutulmuş çamurlar patojenik organizma ve/veya kimyasal toksinler içerebileceği için doğrudan tarımsal amaçlı kullanımları ya da arazide bertaraf edilmeleri uygun değildir [10]. Her geçen gün arıtılması gereken arıtma çamuru miktarının artması, yer sıkıntısı vb. gibi nedenlerden dolayı yeterli düzenli depolama sahalarının olmamasından dolayı kompostlamanın gelişimi hızlanmıştır [38].

Kompostlaştırma, kontrollü oksijen/hava ile biyolojik olarak organik maddenin hacmi, kütlesi ve nemi azaltılarak humus benzeri olan stabil bir ürüne dönüştürülmesidir [39]. Yaygın şekilde kullanılan bu yöntemle elde edilen ürün değerli bir toprak düzenleyicisidir. Patojen bakterilerin yok edilmesi için organik maddenin ayrışması sırasında sıcaklık 70 °C' ye çıkmalıdır. Bu proseste organik maddelerin %20-30'u karbon dioksit ve suya dönüşmektedir [33]. Organik maddelerin bozunması esnasında yüksek mikrobiyal aktivitelerden dolayı bakteriler için yüksek azot gereksinimi arıtma çamurlarından karşılanabilirler. Aktif çamur için C/N oranı 6,3/1 iken karışık çürük çamur için 15,7/1 civarındadır [10]. Türkiye topraklarının büyük bir bölümü organik madde açısından fakir olması ve erozyona yatkın olmasından dolayı iyileştirme (rehabilitasyon) ve ağaçlandırılması gereken çok geniş alanlara sahiptir. Arıtma çamurlarının biyolojik dönüşümü yoluyla elde edilecek kompost ürününün bu gibi farklı amaçlarla kullanılmasında önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Ancak, arıtma çamurundan elde edilen kompostun ağır metal gibi tehlikeli maddeler içermesi,

inorganik madde yani tuz içeriğinin fazla olması durumunda toprak düzenleyicisi olarak kullanımında kısıtlamalar vardır [40].

2.3.2 Arazide Arıtma

Araziye uygulama, tarımsal amaçlı kullanılamayan arazilerin arıtma çamuru içeriğindeki N ve P gibi değerli elementlerin ve kısmen de organik maddelerin toprağa geçmesini sağlayarak toprağın iyileştirilmesi maksadıyla yapılır [12, 14]. Ucuz bir yöntem olması sebebiyle rağbet görmesine rağmen yüksek miktarda toksik ve ağır metal içeriğine sahip olan çamurlar araziye uygulanamazlar [14].

Arıtma çamurlarının tüm türleri (sıvı - yarı katı, katı ve kuru çamur) araziye uygulanabilir [10, 41].

Arıtma çamurları %40-60 organik madde ve önemli miktarlarda makro (N, P, K) ve mikro (Fe, Zn, Mn, Mo, Cu, B) besin elementleri içermektedir. Bundan dolayı da arıtma süreçlerinin sonunda arıtma çamuru içinde halen kalmış olan bu besin elementleri ve organik maddeler, toprak iyileştirici olarak arazilerde kullanılarak ticari gübre kullanımını azaltmakta ya da kısmen ticari gübrelerin yerini almaktadırlar. Ayrıca, bu yöntem sadece organik ve nütrient maddelerin yeniden kazanımı değil aynı zamanda arıtma çamurunun bertarafına imkan sağladığından, hem sürdürülebilir hem de ekonomik bir yöntemdir. Bu uygulama arıtma çamurunun bir atık olarak görülmesi yerine faydalanılabilir bir kaynak olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır. Araziye uygulama yöntemi ABD, Kanada gibi birçok ülkede kullanılan en önemli bertaraf yöntemidir. Arıtma çamurlarının tarım arazilerine uygulanmasında temel prensip çamurun agronomik oranlarda, yani yıllık yükleme bazında çamur ve ürünündeki mevcut N ve/veya P miktarı, ürünün ihtiyacı olan N ve/veya P miktarını geçmeyecek şekilde, çamurun toprağa uygulanmasıdır [12, 42]. Araziye uygulama yöntemi toprağın organik madde bakımından zenginleşmesini, su tutma özelliğinin iyileşmesini, toprağa azot ve fosfor gibi besin maddelerinin verilmesini sağlar. Farklı ülkelerdeki pek çok araştırmacı bu konu ile ilgili çalışmalar yapmaktadır [42, 43, 44, 45, 46, 47]. Williams [48] yaptığı çalışmada hava ile kurutulmuş ham çamuru, hava ile kurutulmuş çürük çamuru ve çiftlik gübrelerini tarım arazilerine uygulayarak ürün verimi ve kalitesi üzerine etkilerini incelemiştir. Çalışmada, arıtma çamurlarının N ve P bakımından faydalı bir kaynak

olduğunu ancak potasyum açısından fakir kaldığını gözlemlemiştir. Özellikle sulu haldeki çürütülmüş çamurun bitkiye N ve P kazandırılması bakımından oldukça değerli bir kaynak olduğu vurgulanmıştır [48]. Arıtma çamurunun araziye uygulanması hakkında yapılan çalışmalar toprağın fiziksel özelliklerini iyileştirdiğini, havalanmasında olumlu etkisi olduğunu, su tutma kapasitesini [49], katyon değiştirme kapasitesini ve organik madde içeriğini arttırdığını ve erozyonu önlediğini göstermiştir [50].

2.3.3 Çamurun Ek Yakıt Olarak Kullanılması

Arıtma çamuru, organik ve nütrient madde içermesinin yanısıra yüksek oranda su içeren biyoattıktır. Arıtma çamurunda susuzlaştırma yani yüksek oranda katı madde içeriğine sahip olması istendiğinde kurutmak gerekmektedir. Atık aktif çamur yaklaşık %1 katı madde içeriğine sahipken, biyoatığın yoğunlaştırılması sonrası %5-6 katı maddeye, mekanik susuzlaştırma sonrası % 20-25 katı maddeye ve termal kurutucular ile katı madde konsantrasyonu %90'ın üzerine çıkarılabilmektedir [51]. Arıtma çamuru farklı şekillerde bağlı su bulundurduğu için kademeli bir şekilde çamurdaki su giderilmektedir. Kurutulan çamurlar ısı ve elektrik elde etmek amacı ile çimento fabrikalarında ve kömür kullanan santrallerde ek yakıt olarak kullanılabilmektedir. Husillos vd. [52] çimento klinker üretiminde ek yakıt olarak arıtma çamurunun kullanılabilirliğini laboratuvar ölçekli çalışmalarla araştırmışlardır. Kullanılan arıtma çamurunun kalorifik değeri 8.293 J/gr olup çimento sanayisinin gereksinimini (6.250 J/gr) sağlamıştır. Arıtma çamurunun çimento üretiminde hammadde kullanımını %14 ve fosil yakıt kullanımını yaklaşık %70 azalttığı gözlenmiştir. Ayrıca oluşan klinkerler daha az kireç içerdiği ve arıtma çamurunun fosfor içermesinden dolayı belit ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) oluşumunda hafif artış olduğu gözlenmiştir. Lin vd. [53] kurutulmuş arıtma çamuru kullanımının üretilen çimentonun özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. %0,5-15 oranında arıtma çamuru ilave edilerek 1450 °C'de 2 saat yakılmıştır. Sonuçta, oluşan klinkerlerin ana bileşenlerinin normal portland çimentosuna benzer olduğunu ve oluşan klinkerlerin liç konsantrasyonlarının Çin standartlarını sağladığını ifade etmişlerdir. Ordu ve Öztürk [54] çalışmalarında arıtma çamurunun alternatif yakıt olarak kullanımının avantajlarını bir çimento tesisinde incelemişlerdir. Sonuçta tesisin 2015 yılı verilerine göre arıtma çamurunun ek yakıt olarak kullanımının tesise

200.514.450 TL kazanç sağladığını ve çimentonun stabilitesini arttırdığını ifade etmişlerdir.

Toprak ve bitki için kabul edilemeyecek seviyede kirlilik içeren arıtma çamurlarından yararlanılacak bir yöntem yakmadır. Yakma, azalan depolama alanları ve araziye uygulamada sağlanması gereken kriterlerin zorlaşması nedeniyle Avrupa Birliği ülkelerinde son yıllarda çamur bertarafı için önemli bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Organik madde açısından zengin olan arıtma çamurlarının yakıt ya da ek yakıt olarak kullanılma potansiyeli vardır. Organik madde yakılarak karbon dioksit ve su buharına dönüştürülür ve aynı zamanda ısı elde edilir. Elde edilen ısı doğrudan kullanılabilir ya da buhar üretilerek elektrik enerjisi elde edilmesinde kullanılabilir. Ayrıca, yakma yöntemi ile çamur hacmi, susuzlaştırılmış çamurun hacminin %10 una kadar düşürülmektedir [55]. Hollanda, Almanya ve Fransa gibi birçok ülke çamurların hacmini ve içerisindeki kirlleticileri azaltmak için yakma alternatiflerini tercih etmektedir; fakat bu yöntemin de fazla enerji harcadığı bilinmektedir [56]. Örneğin Polonya’da 2000-2007 yılları arası depolama oranı azalmış, termal ve toprak uygulamaların kullanımı artmıştır. Ayrıca, Polonya Yönetim Planına göre 2010-2018 yılları arasında termal uygulamaların artması ve tarımsal uygulamaların azalması da beklenmektedir.

Türkiye’de 3 Ağustos 2010 tarihinde yürürlüğe giren 27661 sayılı Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelikte tesis kapasitesi bir milyon eşdeğer nüfusun üzerindeki tesislerin arıtma çamurlarının teknik ve ekonomik açıdan uygun olmadığı durumlarda en az %90 kuru madde içerecek şekilde kurutulması şartı getirilmiştir. Bu şartla önemli bir boyuta getirilen çamur kurutma işlemi, termal kurutma ve güneşle kurutma yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir. Termal kurutma çamur hacmini azaltmada ve elde edilen ürünün değer kazanmasında büyük rol oynayan bir işlemdir [57].

2.3.4 Arıtma Çamurlarının Evsel Nitelikli Katı Atıklarla Depolanması

Düzenli depolama arıtma çamurlarının bertarafında yaygın olarak kullanılan metotlardan biridir. Avrupa Birliği tarafından yayınlanan “Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the Landfill of Waste” direktifi ile biyolojik olarak ayrışabilen atıkların düzenli depolama sahalarında bertarafı ile ilgili olarak 16.07.2003’den geç

olmamak şartıyla, “Üye ülkeler depolama alanlarına gönderilecek biyolojik olarak ayrışabilir atıkların azaltılmasının sağlanması için ulusal stratejilerini kurmak zorundadır.” şeklinde sınırlandırılmıştır [58]. Ancak düzenli depolama:

- Kirletici konsantrasyonları arazi ıslahı ve geri dönüşüm için uygun olmadığı durumlarda,
- Tarım alanları, ormancılık ve arazi ıslahı için yer, topoğrafya ve maliyetler uygun olmaması halinde,
- Yakınlarda yakma tesislerinin olmaması halinde [10]

tercih edilecektir.

Çamurların depolanabilmesi için su içeriğinin en fazla %50 olması gerekir. Aksi takdirde, düzenli depolamada kayma/çökme riski artar. Arıtma çamurlarının depolanması ile deponi sahasının ömrü azalmakta, salınan koku artmakta ve sızıntı suyunun hacmi ve toksik özellikleri artmaktadır. Ayrıca depolama sonucu oluşan ve yüksek kirliliğe sahip olan sızıntı suyunun konvansiyonel yöntemlerle arıtımı zorlaşmaktadır [7, 18].

Son yıllarda yapılan araştırmalarda katı atıklardaki besi maddesi eksikliğini gidermek için arıtma çamuru ile karıştırılması tavsiye edilmiştir [59]. Besin maddelerinin ilavesi ile mikroorganizmalar için gerekli olan azot ve fosforun sağlanmış olduğu ve stabilizasyonun hızlandığı gözlenmiştir. Fakat gerektiğinden fazla arıtma çamuru katı atıklarla depolanırsa, depo içerisinde aşırı miktarda sızıntı suyu oluşabilmekte ve sahanın stabilitesinin bozulmasına neden olabilmektedir [60]. Bunun için arıtma çamurunun katı atıklarla depolanması durumunda besi maddeleri ve sahanın stabilitesini bozmayacak şekilde optimum miktarı belirlenmelidir [2]. Evsel katı atıklarla beraber depolandıklarında arıtma çamurları esas bileşen olmayıp toplam depolama alanındaki oranı genellikle %20-25 civarındadır [10].

Arıtma çamurlarının düzenli depolanmasında uygulanan başlıca yöntemler sadece arıtma çamurları için genişlikleri 3 m’den az olan dar ve genişlikleri 3 m’den fazla olan geniş hendekler veya yığın ve tabakalı depolama yöntemleri iken, arıtma çamurları aynı zamanda katı atık ya da toprakla karıştırılarak da depolanabilir. Çamurun hendeklerde depolanması işlemi toprakta açılan hendeklere çamurun gömülmesidir. Koku

kontrolünü sağlayan toprak sadece çamuru örtmek için kullanılır. Hendek/kanal metodu diğer metotlara kıyasla stabil halde olmayan ya da düşük stabilitedeki çamurlar için daha uygundur. Hendeklerin genişlikleri yeraltı suyu seviyesi, kaya tabakası derinliği ve şev stabilitesi gibi birçok faktöre bağlıdır [12].

2.3.5 Termal Yöntemler

Genellikle amur uzaklaştırma imkanlarının kısıtlı olduğu çok büyük tesislerde, depolama yeri sıkıntısı olan veya arazi fiyatlarının yüksek olduğu yerlerde arıtma çamuru bertarafı için termokimyasal yöntemler tercih edilmektedir. Yakma, piroliz, gazifikasyon ve süperkritik su gazifikasyonu termal yöntemler olup süperkritik su gazifikasyonu ile ilgili çalışmalar özellikle son 10 yılda artmıştır.

2.3.5.1 Yakma

Yakma, termal bir yöntem olup 800-1000°C gibi yüksek sıcaklıklarda stokiyometrik hava ihtiyacının fazlasında atıkların kontrollü olarak yakılmasıdır. Dioksin ve furan gibi tehlikeli bileşiklerin tam yanması için ise 1200°C'lere çıkılması gerekir [61]. Çamurun nihai bertarafı için en yaygın kullanılan termokimyasal yöntemdir. Bunun nedeni, çamur hacminin azaltılması, patojenik mikroorganizmaların yok edilmesi, koku giderimi ve toksik organik bileşiklerin CO₂, H₂O ve ısıya dönüştürülmesidir [28, 55]. Arıtma amurları için yakma ya doğrudan ya da dolaylı olarak yapılmaktadır. Doğrudan yakmada çamurlar evsel atıklarla yakılırken dolaylı yakmada enerji üretimi için yakıt olarak ya da imento gibi sanayide ek bir yakıt ve hammadde (imento hammadde, biriket üretimi, asfalt malzemesi) olarak kullanılmaktadır. Yakmada çok katlı, akışkan yataklı, kombine fırın sistemi, siklon fırınlar ve döner tamburlu fırınlar kullanılmakta ise de akışkan yataklı fırınların kullanımı daha yaygındır. Fırınların kolaylıkla işletilebilmesi ve yüksek verim elde edilebilmesi için beslenen çamurun kuru madde miktarı %30-45 olmalıdır [10, 62]. Çamurun evsel atıklarla yakılması durumunda katı madde içeriği %60-65 olmalıdır. Çimento retiminde maksimum beslenecek arıtma çamuru ise klinker üretim kapasitesinin %5'inden fazla olmamalıdır. Örneğin 2.000 ton/gün imento üretiminde klinker kalitesinin değişmemesi için maksimum 100 ton/gün kuru madde çamur beslenmelidir [10, 63]. Avrupa'da arıtma amurlarının toplam kütlesinin

yaklaşık %15'i yakma yöntemi ile bertaraf edilmektedir [64]. Bertaraf sonucu oluşan ısı çamur kurutma ya da farklı amaçlar (çiçek yetiştirmek için sera ısıtma vb.) için kullanılabilir. Ayrıca, çamurun yakılması sonucu dioksin, furan, uçucu kül, asit gazları (SO_2 , HCl , HF), azot oksitler (NO_x), ağır metaller (özellikle Hg ve Cd), karbondioksit (CO_2) ve uçucu organik bileşikler (VOC) gibi toksik kirleticiler salınabilir. Çamurun azot (N) ve kükürt (S) içerikleri oldukça yüksek olduğu için çamurun yakılması durumunda özellikle NO_x ve SO_x emisyonları dikkatlice incelenmelidir [65]. Fakat toksik gaz emisyonlarını hava kalite standartları sınır değerlerinin altına düşürmek için emisyon kontrol teknolojileri mevcut olup bu gazların salınımından önce arıtılması gerekmektedir [28, 55].

Yüksek kül ve nem içeriğinden dolayı arıtma çamurunun tek başına yakılması genellikle zordur [55]. Bunun için odun pelletleri ve çamur optimum oranlarda karıştırılarak yakılabilir. Ayrıca, çamur ya da çamur külleri çimento fırınlarında (1450°C) porland çimento üretiminde kullanılabilir. Çimento fırınlarından geri kazanılan ısı çamur kurutmada kullanılabilir [28].

Yakma sistemlerinde, yatırım maliyetinin yüksek olmasına, yakma kriterlerinin sıkı olmasına, emisyon gazlarının arıtımından dolayı maliyetin artmasına ve uçucu kül gibi oluşan artıkların bertarafının zor olmasına rağmen arıtma çamurlarının yakılarak bertarafının önümüzdeki yıllarda artması beklenmektedir [12].

2.3.5.2 Gazifikasyon

Biyokütleyi yanabilir gazlara dönüştürmek için kısmi O_2 , hava veya buhar varlığında yüksek sıcaklık ($>800^\circ\text{C}$) ve atmosferik basınçta gerçekleştirilen bir prosestir [28, 65]. Gazifikasyon sonucu oluşan gaz ürünler %8,9-11,2 H_2 , %6,3-10,8 CO , % 0,6-1,0 CO_2 gibi yoğunlaşmayan gazlar ile, % 1,4-2,4 CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ve C_3H_6 gibi hafif hidrokarbonları içermektedir. Ortama bağlı olarak ayrıca O_2 veya N_2 oluşur. Gazifikasyon sonucu oluşan gazın ısı değeri 4 MJ/m^3 civarındadır [28, 55]. Oluşan bu singazın enerji içeriğine bakılarak doğal gaz ya da hidrojen üretimi, çamuru kurutmak için ısı üretimi veya kimyasal sentez için hammadde (metanol üretimi gibi) olarak değerlendirilebilir. Bu yöntemde çamurun su içeriği %10'a kadar azaltılmalıdır [28],

[65]. Gazifikasyon çamurdan kaynaklanan çevresel problemleri azaltan ve kararlı şartlarda ek yakıtı ihtiyaç göstermeyen bir prostestir [55].

Gazlaştırma, yakma teknolojilerine göre daha çevreci bir teknolojidir. Çünkü CO₂, SO₂, NO_x emisyonları bakımından çok daha avantajlıdır. Mevcut kükürt çoğunlukla, SO₂'ye nazaran daha kolay şekilde giderilebilen H₂S şekline dönüşür. Gazlaştırma sırasında NO_x, dioksin ve furan oluşumu gibi problemler oluşmamaktadır [61]. Gazifikasyonda hedef ürün yakıt ya da singaz iken yakmada hedef ürün ısıdır [5]. Gazifikasyon proseslerinin biyokütlenin gazlaştırılmasında etkin bir yöntem olduğu bilinmektedir. Tek prostesten oluşan yakma işleminden farklı olarak gazlaştırma, biyokütle içerisinde bulunan karbonun iç kimyasal enerjisini iki aşamada yakılabilir bir gaza dönüştürür. Üretilen gazın kalitesi standardize edilebilir ve orijinal biyokütleden çok daha fazla yönlü kullanım imkânları sunar.

2.3.5.3 Piroliz

Piroliz yüksek sıcaklıkta (genellikle 300-900°C), oksijensiz ortamda ve atmosferik basınçta organik maddelerin katı char, biyoyağ ve gazlı ürünlere dönüşümünü sağlayan endotermik ve termokimyasal bir proses olup, proses ile tam yanma gerçekleşmez [28, 29, 65]. Biyoyağ, pirolizde hedef ürün olup çeşitli alifatik hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar, uzun karbon zincirli organik asitler ve alkoller vs. gibi kompleks bileşiklerden oluşur [28]. Sıvı hidrokarbonlar, petrokimya gibi birçok sanayide ham materyal olarak kullanılabilir [29, 65]. Gaz ürün ise CO, H₂, CH₄ ve az uçucu organik bileşikler gibi yanabilir gazlar ve CO₂'ten oluşmaktadır. Ürün dağılımı çamurun özelliklerine (uçucu madde ve kül içeriği gibi) bağlıdır. Biyoyağın kalorifik değeri genellikle 30 MJ/kg'dan daha yüksektir. Üretilen biyoyağ arıtıldıktan sonra araçlarda yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca piroliz süresince üretilen katı char düzenli depo sahalarında depolanabilir, aktif karbon olarak kullanılabilir, yakılabilir ya da fosfor içeriğinden dolayı gübre olarak kullanılabilir [28, 29]. Bu prosesin gerçekleşmesi için arıtma çamurunun katı madde (KM) içeriğinin %95 KM' e kadar artırılması gereklidir [65]. Piroliz ile çamur hacminde azalma sağlanır, nihai ürünler sterilize edilir, yakmaya göre %30 daha az gaz emisyonu oluşur, dolayısıyla hava kirliliğini önlemek için ek sisteme ihtiyaç duyulmaz [5, 14]. Piroliz sonucu oluşan maddelerin ayrılması ve

değerlendirilmesi mümkündür ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle PCDD/F emisyonları oluşmaz [10].

2.3.5.4 Süperkritik Su Gazifikasyonu

Biyokütleyi hidrojen zengin sentetik gaza dönüştüren yenilikçi bir teknoloji olan süperkritik su gazifikasyonu (SKSG), suyun basınç ve sıcaklığının kritik nokta ya da yukarısında (22,1 MPa ve 374°C) gerçekleşen bir prosesdir. Suyun yoğunluk, dielektrik sabiti ve organik ve inorganik bileşiklerin çözünürlüğü gibi fiziksel özelliklerinin çoğu kritik bölgede değişir. Süperkritik su yüksek difüzyon hızına, düşük viskozite ve organik bileşikler için iyi çözünürlük sergiler. Süperkritik akışkanların yüksek difüzyon hızına sahip olmaları katı maddelere penetrasyonunu, yoğunluklarının düşüklüğü ise katı matrislerin daha iyi çözünmesini sağlar. Gazifikasyon süresince, süperkritik su hem solvent hem de reaktant olarak rol oynar. SKSG hidrojen verimini artırır, tar oluşumunu azaltır ve diğer termokimyasal yöntemlerin aksine kurutmaya ihtiyaç duymaz. Konvansiyonel gazifikasyon proseslerine kıyasla, SKSG aynı H₂ verimini sağlamak için çok daha düşük reaksiyon sıcaklığı gerektirir [28]. Bu prosesdeki başlıca gaz ürünleri işletme şartları ve katalizör tipine bağlı olarak H₂, CO₂, CH₄, eser miktarda CO ve bazı hidrokarbonlardır [3]. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda SKSG prosesi ile elde edilen gazın % 40-60 arasında H₂; % 30-70 arasında CO₂; % 15-25 arasında CH₄ ve % 5-30 arasında CO içerdiği belirlenmiştir [3]. Bu yöntemde lignin de dahil olmak üzere organik maddelerin büyük bir kısmının çok kısa bir sürede tam oksidasyonu mümkündür. SKSG 700 °C nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştiğinden diğer proseslerden kaynaklanan atık ısının gerekli enerjinin temininde kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Yoshida vd. [66] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, CO₂ emisyonları göz önünde bulundurulduğunda ıslak biyokütlenin bertarafı için süperkritik su gazifikasyonunun çok etkin bir yöntem olduğu belirtilmiştir. SKSG prosesinin en önemli avantajlarından biri de, yüksek katı dönüşümünün sağlanması ve çok düşük miktarlarda kok ve katran oluşumunun gözlenmesidir. Konvansiyonel gazlaştırmada sentez gaz 800°C yukarısında oluşurken, SKSG’de hidrojen ve karbon dioksit 500 °C veya daha yüksek sıcaklıkta elde edilir. Süperkritik suyun çözünürlüğünün ayarlanabilir olması sayesinde gazlaştırma

sonucunda oluşan fazları birbirinden ayırmak, ürünlerin birbirinden ayrışmasını ve daha saf olmasını sağlar [67].

2.4 Arıtma Çamuru Bertaraf Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının bertarafında kullanılan arazide kullanma, düzenli depolama, kompostlaştırma, yakma ve süperkritik su gazifikasyonu yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.3'te özetlenmiştir.



Çizelge 2.3 Arıtma çamuru bertaraf yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Bertaraf Metodu	Avantajlar	Dezavantajlar
Düzenli Depolama	- Maliyeti diğer bertaraf sistemlere göre nispeten daha az - Ham arıtma çamurunun toprak vb. malzeme ile belirli bir katı konsantrasyonuna getirildikten sonra uygulama ve işletmesi nispeten kolay [68]	- İşletme sırasında araçlardan kaynaklanan gürültü ve toz kirliliği ile koku, haşere, fare vb. zararlıların üremesi gibi çevre ve sağlık risklerine sahip olması - Fazla alana ihtiyaç olması - Çok fazla üstüste depolama imkanının olmaması - Katı atıklarla birlikte depolamanın zor ve uygun sonuçlar vermemesi - Kapatılan alanın yeniden kullanılamaması - Depolama sahasına gönderilecek atık miktarı ve cinsinin yönetmeliklerle sıkı bir şekilde kısıtlanmış olması [68]
Arazide Kullanma	- Atık çamur içindeki fosfor ve azot gibi besleyici maddelerin kullanılması - Arıtma çamurunun içindeki organik maddeleri kullanarak toprağın iyileştirilmesi - Uyulması gereken düzenlemelerin bilinmesi - En ucuz çamur bertaraf yöntemi olması [68]	- Arıtma çamuru bir yıl içerisinde belirli miktarda ve dönemde serilebileceği için çamur depolama tesisleri için önemli yatırımların yapılması - Çok sayıda idari anlaşmanın yapılması ve uygulamacılar tarafından kabul görmesi - Arıtma çamurundaki organik mikro kirleticilerin miktarı ve besin zincirine etkileri açısından yetersiz bilgi olması - Yasal uyum kontrolünün zorluğu [68]

Çizelge 2.3 Arıtma çamuru bertaraf yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (devamı)

Kompostlaştırma	• Tarım arazilerine serilmek üzere taşınacak malzemelerin hacimlerinde azalma olması • Nihai ürünün depolanabilir olması • Nihai ürünün potansiyel olarak satılma olanağının olması • Kompostlaştırma prosesinin diğer sistemlerle kombine edilebilir olması • Yakmaya göre daha düşük maliyet gereksinimi • Zirai uygulamadan önce ürünün hijyenizasyonu • Ürünün daha az su ihtiva etmesi nedeni ile araziye serilmesinin daha kolay olması [68]	• Kompostlaştırma prosesinde %45-60 arası susuzlaştırılmış çamura ihtiyaç duyulması [69] • Gözenekliliğin artması için ilave materyallere ihtiyaç duyulması • Fazla yer kaplaması • İşletme maliyeti arıtma çamurunun ham olarak serilmesine göre daha fazla olması • Havalandırmanın enerji sarfiyatına neden olması • Potansiyel koku ve biyoaerosol oluşması • Kompostun nihai ürün olarak kullanılması için bir ihtiyacın olmasının gerekmesi • Üründe bazı patojenlerin kalma riskinin olması • Üründe metal konsantrasyonu ve olgunluk açısından stabilitenin sağlanamaması riskinin olması [68]
Yakma	• Yakma sonrası arıtma çamuru hacminin %65-80 oranlarında azalması [69] • Arıtma çamurlarından enerji olarak yararlanılması • Ortaya çıkan yan ürünlerin asfalt yollarda dolgu maddesi, beton üretimi ve tuğla yapımı gibi farklı amaçlar için kullanılabilmesi • Çamur bileşiminden fazla etkilenmemesi • Güvenilir (bilinen/ uygulanan) sistem olması • Sistemin kapalı olması ve yüksek sıcaklıklar nedeniyle kokuların az olması [68] • Patojenik mikroorganizmaları ve toksik bileşikleri yok etmesi [28]	• Yatırım maliyetlerinin yüksek olması ve dolayısıyla sadece büyük hacimlerin bertarafı için uygun olmaları • Hava kirliliği problemlerinin olması ve arıtmalarının gerekmesi [65] • Ön işlem ve kurutma gereksinimi
Süperkratik Su Gazifikasyonu	• Tam dönüşümün gerçekleşmesi [70] • Hammaddenin kurutulmasına gerek olmaması [70] • Saniye, dakika gibi kısa sürede gerçekleşmesi ve dolayısıyla reaktör hacminin küçük olması [71] • Oluşan gazın ısı değerinin daha yüksek olması [71] • Hidrojen üretiminin gerçekleşmesi • Daha az kirli yan ürünlerin oluşması • İnorganik nütrientlerin daha saf halde tekrar geri kazanılması ve gübre olarak kullanılması [4]	• Yüksek sıcaklık ve basınçtan dolayı yüksek güvenlik önlemleri ile işletilmesi • Arazi ölçekli çalışmaların olmaması • İnorganik tuzlardan dolayı tıkanma ve korozyon problemlerinin olması [72]

Adar vd., [73] anaerobik çürütme, yakma, gazlaştırma, piroliz ve süperkritik su gazifikasyonu prosesleri için dört kriteri (problem çözme, sera gazı emisyonu, teknolojik gelişme ve yasal durum) dikkate alarak SWOT-FAHP analizi gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda SKSG sisteminin problem çözme kriterini en yüksek değerde sağladığı tespit edilmiştir. Seçilen kriterler karşılaştırıldığında ise teknolojinin gelişmişliğinin uygun metot seçiminde problem çözme kriterinden daha az öneme sahip olduğu belirlenmiştir. SKSG sistemi bazı dezavantajlara sahip olmasına rağmen yüksek oranlarda edilmesinin başlıca sebepleri yüksek verim sağlaması, ön arıtım gerektirmemesi, kısa reaksiyon süresi gerektirmesi ve zararlı yan ürünlerin oluşmamasıdır.

2.5 Arıtma Çamurlarının Bertaraf Maliyetleri

Arıtma çamurlarının arıtım yöntemlerine karar vermede maliyet önemli bir kriter olup maliyetler, yerel şartlara ve işletme tesisinin büyüklüğüne göre değişmektedir. Maliyet, yatırım miktarı, finansman metodu, amortisman süreci ve borç alınan miktarın faiz oranlarına bağlı olan toplam yatırım maliyetleri, işletme maliyetleri (enerji, kimyasal madde, bakım, personel maaşları, vergi ve sigorta) ve kalıntı ya da son ürünün tekrar kullanımına bağlı olan maliyetlerden oluşur.

Arıtma çamuru bertaraf metotlarının maliyetlerini karşılaştırırken arıtma çamurunun kalitesi ve dolayısıyla ön işleme maliyetlerinin yöntemden yönteme değişebileceğini düşünmek gerekir [12]. Arıtma çamurunun bertarafı için kullanılan yöntemlerin yaklaşık maliyetleri Çizelge 2.4'te verilmiştir. Düzenli depolama, arazide kullanma, kompostlaştırma ve yakma yöntemlerinin maliyetlerinde Türkiye şartları dikkate alınmıştır. Maliyet açısından en uygun yöntem arazide kullanma iken en pahalı yöntem ise tecrübe gerektiren ve işletilmesi zor olan yakmadır.

Çizelge 2.4 Çamur bertaraf yöntemlerinin maliyet açısından karşılaştırılması [12, 68]

Bertaraf Metodu	Maliyet tahmininde dikkate alınan şartlar	Maliyet
Düzenli Depolama	Yatırım Maliyeti: 1 ha (10.000 m ²) saha hazırlanması	800.000-1.500.000\$
	İşletme Maliyeti: Ham çamurun karıştırılacağı toprak, kil vb. malzemelerin temini, saha içi nakliyeler, saha içi ekipman işletme giderleri	25-35\$/ton
Arazide Kullanma	İşletme Maliyeti: Geçici depolama, çamurun araziye serilmesi ve çamurun kalitesinin belirlenmesi için yapılması gerekli analizlerin maliyeti	10-15 \$/ton
Kompostlaştırma	Yatırım Maliyeti: 100 ton/gün'lük bir tesis için	4.000.000-6.000.000\$
	İşletme Maliyeti: Personel, enerji, karıştırmada kullanılan ekipman giderleri, bakım, idari giderler, vergiler ve kalite kontrol gibi tesisin işletme giderleri	20-40\$/ton
Yakma	Yatırım Maliyeti: 1.000 ton/gün'lük bir tesis için	150.000.000\$
	İşletme Maliyeti:	90-130\$/ton
Süperkritik Su Gazifikasyonu	Yatırım Maliyeti: [74] 120 ton/gün'lük bir tesis için	2.100.000 \$

2.6 Türkiye’de Arıtma Çamurunun Yönetimi

Ülkemizde Avrupa Birliği uyum sürecinde gerçekleştirilen yasal düzenlemelerle çevre konusunda öncelikli alanlar belirlenerek oldukça önemli adımlar atılmıştır [73]. Bu öncelikli alanlardan biri de arıtma çamuru yönetimidir. Bu sebeple, 2872 sayılı Çevre Kanunu ve buna bağlı olan Kentsel Atıksu Arıtımı Yönetmeliği, Atık Yönetimi Yönetmeliği, Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik, Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği, Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik ve Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik çerçevesinde arıtma çamuru yönetimi konusunda mevcut düzenlemeler bulunmaktadır.

TÜİK verilerine göre, 2016 yılı itibariyle belediyelere ait 881 atıksu arıtma tesisinde Türkiye nüfusunun %75'ine (60 milyon) hizmet verilmektedir [76]. Ortalama çamur üretimi kişi başına günde 40-60 gr katı maddedir [11]. Arıtma tesislerinin hizmet verdiği nüfus göz önünde bulundurularak mevcut arıtma tesislerinde evsel/kentsel kaynaklı günlük yaklaşık 2.400-3.600 ton (kuru bazda) arıtma çamuru üretildiği hesaplanmaktadır.

Evsel arıtma çamurlarının ısı değeri 2.500-3.500 kcal/kg (10.500-15.000 kJ/kg) olup arıtma çamurlarının ısı değeri geçirdiği arıtım süreçlerine bağlı olarak değişmektedir. Ham çamurun ortalama ısı değeri 6.000 kcal/kg (25.500 kJ/kg), aktif çamurun ortalama ısı değeri 5.000 kcal/kg (21.000 kJ/kg) ve anaerobik çürütme ile stabilize edilmiş çamurun ortalama ısı değeri ise 2.630 kcal/kg' (11.000 kJ/kg) dır [2].

Ham arıtma çamurlarının enerji içeriği yaklaşık olarak 25.400 kJ/kg (kuru madde) olup bu miktar dikkate alındığında üretilen arıtma çamurunun toplam enerji potansiyeli $6,1 \cdot 10^7 - 9,2 \cdot 10^7$ MJ/gün dür.

Yüksek su içeriğine sahip (%95 gibi) arıtma çamurları için arıtım ve bertaraf metotları anaerobik çürütme, düzenli depolama, yakma ve tarımsal amaçlı kullanma olup, bu yöntemlerin kullanımı için yönetmelikteki bazı kriterlerin (ön arıtım olarak kurutma, ağır metal ve toksik içeriğinin yok edilmesi vs.) yerine getirilmesi gereklidir. Çokgör, vd., [2] tarafından gerçekleştirilen çalışmada Türkiye'deki 234 evsel/ kentsel arıtma tesisinden 145 tanesinden (%62) oluşan arıtma çamuruna stabilizasyon uygulanmadığı, 58 tanesinden (%25) oluşan arıtma çamuruna stabilizasyon uygulandığı ve arıtma tesislerinden 31 tanesinin ise bilgi vermediği ifade edilmiştir. Stabilizasyon uygulanan 58 adet tesisten ise %29'u anaerobik çürütme ile, %53'ü aerobik çürütme ile, %16'sı kireç ile ve %2'si kompostlaştırma ile arıtma çamurunu stabilize etmektedir. Bu 234 arıtma tesisinden oluşan arıtma çamurların %26,9'u bertaraf alternatifleri arasında ekonomik olarak en ucuz ve uygulanması en kolay yöntemlerden biri olması bakımından düzenli depolama ile, %29'u düzensiz depolama ile, %15'i vahşi depolama ile, %13'ü ek yakıt olarak çimento üretiminde kullanarak, %6'sı tarımsal amaçlı, %0,1'i kompostlaştırma ile ve %10'u diğer yöntemlerle nihai olarak bertaraf edilirken, Avrupa Birliği ülkelerinde ise evsel arıtma çamurların %18'i düzenli depolama ile, %23'ü termal

yöntemlerle, %45'i toprakta kullanımla, %7'si kompostlama ile ve %7'si diğer yöntemlerle nihai olarak bertaraf edilmektedir [2].



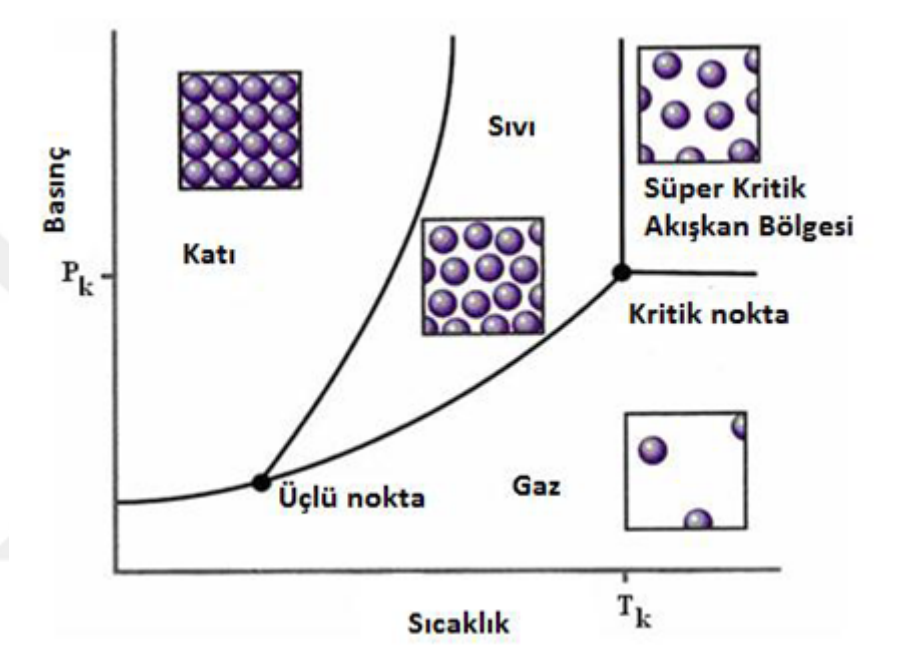
SÜPERKRİTİK SU GAZİFİKASYONU

3.1 Süperkritik Su

Süperkritik şartlar bir maddenin hem sıcaklığı hem de basıncının kritik değerlerin üzerinde olması halinde oluşur. 1822 yılında ağzı sıkıca kapatılmış bir cam kap içerisinde kuru bir maddenin sıcaklığını artırarak süperkritik fazın görünüşünü ilk defa Baron Cagniard de la Tour gözlemlemiştir [77]. Bir süperkritik akışkan (SKA), maddenin bastırılabilirdiği ve bir gaz olarak davrandığı halidir. Kritik basıncın (P_k) üzerinde bir basınçta tutulan bir sıvının bazı özellikleri (yoğunluk, viskozite vb.) sıcaklığın yavaş yavaş arttırılması ile değişir, bu da SKA oluşumunu sağlar. Benzer şekilde kritik sıcaklığın (T_k) üzerinde ısıtılan gaz, yavaşça artan basınçla süperkritik akışkanı oluşturur. Katı kimyasal maddeler, dışardan uygulanan etkilerle basınç ve sıcaklık değerleri değiştirilerek, maddenin homojen ve farklı haline dönüştürülür [78]. Süperkritik akışkanın (SKA) çözme gücü, yoğunluk değişimi ile kontrol edilebilmektedir. SKA'nın çözünürlüğü ve difüzyon hızı yüksektir, yoğunluğu ise küçüktür [77, 78].

Normal su ile karşılaştırıldığında süperkritik su ($T > 374,15$ °C, $P > 22,12$ MPa) çok daha küçük miktarda hidrojen bağına, düşük dielektrik sabitine, düşük viskoziteye ve yüksek difüzyon katsayısına sahiptir [79, 80]. Bu sıcaklığın üzerinde su asidik özellik gösterir ve difüzivitesi artar. Bunun yanında organik bileşikler süperkritik suda yüksek derecede çözünebilir ve tamamen karışabilir. Ayrıca su - organik bileşikler arasındaki kimyasal reaksiyonda yüksek verim elde edilmektedir. Çünkü bu şartlar altında su ve organik maddeler ile elde edilen karışım ara yüzey içermemektedir. Bu da transferi

kolaylaştırmaktadır. Süperkritik su yüksek çözünürlük, düşük viskozite, yüksek difüzyon yeteneğine bağlı olarak mükemmel transfer özellikleri ve hidroliz ya da oksidasyon için yeni reaksiyon özellikleri göstermekte, sonuç olarak kontrol mekanizmasını desteklemektedir. Süperkritik suyun diğer bir avantajı ise klasik gazlaştırma metodunda olduğu gibi piroliz yerine, hidrolize izin vererek biyoatığın polimerik yapısını kırmasıdır. Ayrıca çok düşük miktarda kömürleşme ve katran ile yüksek oranda katı dönüşümü sağlanmaktadır [81]. Şekil 3.1’de saf bir madde için faz diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.1 Saf bir madde için faz diyagramı [77, 78]

Süperkritik bölgede; çözme gücü, yoğunluğun doğrusal bir fonksiyonudur. Yoğunluk, sıcaklık sabit tutulduğunda, artan basınçla kuvvetlice artarken, basınç sabit tutulduğunda, artan sıcaklıkla azalır. Böylece çözme gücü sıcaklık ve/veya basınç ayarlaması ile değiştirilebilir. Difüzyon, süperkritik akışkanlarda, sıvı haline göre daha yüksektir. Viskozite ise, sıvı haldekinden daha düşüktür. SKA’ın bu fiziksel özellikleri kütle transferinin hızlı olmasını sağlar. SKA’ın fiziksel özellikleri sıcaklık ve basınca bağlı olarak geniş bir skalada değişir. Fakat genellikle bu özellikler sıvıların ve gazlardaki değerlerin arasındadır [78]. Çizelge 3.1’de farklı sıcaklık ve basınçtaki suyun fizikokimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 Farklı şartlardaki suyun fizikokimyasal özellikleri [82]

Özellik	Su	Aşırı ısıtılmış buhar	Subkritik Su	Süperkritik Su		
T(°C)	25	400	300	400	400	700
P(MPa)	0,1	0,1	25	25	50	25
ρ (kg/m ³)	997,05	0,32	743,01	166,53	577,74	60,08
ϵ	78,4	1,005	21,48	3,81	12	1,29
pK _w	13,99	-	11,12	16,57	11,56	19,83
μ (mPas)	0,89	0,024	0,092	0,029	0,068	0,038

Genellikle, reaksiyon mekanizmalarının iki farklı tipi (iyonik reaksiyon ve serbest radikal reaksiyon) kritik ve süperkritik şartlarda gerçekleşir. İyonik reaksiyonlar H⁺ ve OH⁻ iyon konsantrasyonları ve suyun yoğunluğunun daha yüksek olmasından dolayı subkritik bölgelerde (<400°C) daha yaygınken, serbest radikal reaksiyonlar dielektrik sabitindeki değişikliklerden dolayı süperkritik şartlarda daha (>400°C) baskındır [83]. Suyun iyonlaşması için iyon sayısı sıcaklığın normal şartlardan kritik şartlara artmasıyla 10⁻¹⁴'ten 10⁻¹¹'e artar ve kritik noktadan sonra ise hızlıca 10⁻²⁰ (mol/L)²'ye azalır. Bu durum kritik bölge yakınlarında iyonik reaksiyonların ve süperkritik şartlar altında ise serbest radikal reaksiyon mekanizmalarının baskın olduğunu doğrular. Hidrotermal şartlarda su reaksiyon ortamı, reaktant ve asit/baz katalizörü olarak hareket eder. Suyun bu rollerinden başka, su hidrojen üretiminde de katalizör ve reaktant olarak önemli rol oynamaktadır. H₂ oluşumu suya bağlı iken CH₄ oluşumu suya bağlı değildir. Ayrıca CH₄ oluşumu hafif ekzotermik iken H₂ oluşumu endotermiktir. Le Chatelier prensibine göre H₂ oluşumu yüksek sıcaklıklarda, CH₄ oluşumu ise yüksek basınçlarda tercih edilir [84]. Kruse vd. [85], SKSG'de oluşan hidrojenin %50'den fazlasının sudan kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir [83].

Kritik bölge yukarısında buharlaşma ve yoğunlaşma gerçekleşmemektedir. Kritik şartlardaki suyun özelliklerindeki bu eşsiz değişikliklerden dolayı atık/atıksu arıtımı, ayırma prosesi, geri dönüşüm, yüzey temizleme ve değerli metal üretimi gibi uygulamalarda yaygın şekilde kullanılır [5].

Süperkritik su, içerisinde kimyasal dönüşüm ve parçalanma reaksiyonlarının gerçekleştiği bir çözücüdür. Kritik sıcaklık olan 374 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda,

suyun oda sıcaklığındaki özelliklerinden farklı bazı özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Örneğin, 25 °C de suyun dielektrik sabiti 78 iken, 400 °C de bu değer 2'ye düşmektedir. Akışkanın polaritesini ve çözünürlüğünü ölçmek için kullanılan dielektrik sabitindeki bu azalma küçük organik bileşiklerin çözünürlüğünün artmasına ve inorganik bileşiklerin çözünürlüğünün ise azalmasına sebep olmaktadır [86]. Dielektrik sabitinin düşmesi ile suyun yoğunluğu da azalır. Böylece süperkritik şartlarda su apolar özellik kazanır ve apolar organik maddelerin su içerisindeki çözünürlüğü önemli ölçüde artar.

3.2 Süperkritik Su Gazifikasyonu

Kömür, yağ ve doğal gaz gibi konvansiyonel enerji kaynakları dünyanın enerji talebinin yaklaşık %84'ünü karşılamaktadırlar. Nüfusun hızla artması ve fosil yakıtların tükenmesi endişeleri CO₂ açısından nötr, yenilenebilir, sürdürülebilir ve bugünün enerji taleplerini karşılayabilen alternatif enerji kaynaklarına ilgiyi arttırmıştır. Konvansiyonel enerji kaynaklarının kullanımındaki artış geri dönüşmez çevresel etkilere neden olmaktadır. Atmosferdeki CO₂ seviyesindeki yükselme küresel ısınmanın-iklim değişikliğinin önemli sebeplerinden birisidir [87, 88]. Temel sera gazı olan CO₂ emisyonları 2010 yılında %5,3 artarak 30,4 milyar tona ulaşmıştır. Uluslararası enerji ajansının senaryolarına göre bu değer 2035 yılında %20 artarak 36,4 milyar tona ulaşması ve uzun vadede küresel iklimde 3,5 °C'lik sıcaklık artışına sebep olması öngörülmektedir [89]. Enerji üretim faaliyetlerinin çevresel etkilerini azaltmak amacıyla düşük karbon salınlı, verimli, sürdürülebilir enerji alternatiflerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Gerek Dünya'da gerekse Türkiye'de enerji kaynaklarına olan talep her geçen gün biraz daha artmakta, dolayısıyla yeni kaynaklar ve çözüm yolları aranmaktadır. Yakın gelecekte birincil enerji kaynakları olan fosil yakıtların tükenmesi veya giderek artan enerji gereksinimini karşılayamayacak olması, bilinen mevcut kaynaklar yanında alternatif kaynaklara yönelmeyi zorunlu kılmaktadır. Biyokütleden elde edilen yakıtları ifade eden biyoyakıtlar bu bağlamda dikkat çeken önemli enerji kaynaklarından biri olarak ortaya çıkmaktadırlar.

Biyokütle, genel ifadesi ile flora ve faunanın fotosentez yoluyla kimyasal enerjiyi depo edebildiği organik materyalleri ifade etmektedir. Dolayısıyla biyokütle bitki ve

bitkilerden elde edilen materyallerden (enerji bitkileri, tarımsal ve ormansal kalıntıları vs.) evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesisi atıkları, evsel katı atık ve gıda proses atıkları gibi çok çeşitli organik atıklar gibi oldukça çeşitli materyalleri içermektedir [90].

Biyokütlenin yenilenebilir bir enerji kaynağı olma potansiyeli mevcuttur. Fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve her geçen gün mevcut kaynakların azalmasına rağmen artan enerji talebine cevap verebilmek için eldeki alternatif kaynakların verimli olarak kullanılması gerekmektedir. Bu maksatla biyokütleden gazlaştırma ile enerji eldesinde kullanılmak üzere gaz yakıt üretimi alternatif bir yöntem olarak dikkat çekmektedir.

Hidrotermal prosesler yüksek sıcaklık ve basınçta üstün reaksiyon özellikleri göstermeleri nedeniyle dünya çapında ilgi görmektedirler. Özellikle yüksek organik içerikli endüstriyel atıkların ve biyokütlenin gazlaştırılmasında oldukça etkin yöntemler olarak ön plana çıkmaktadırlar. Diğer gazlaştırma prosesleri arasında özellikle, kısmi veya tamamen çözünmüş oksijen yokluğunda gerçekleşen Süperkritik Su Gazlaştırması (SKSG) dikkat çekmektedir. Bu yöntem ile endüstriyel atıkların arıtılmalarının yanı sıra, elde edilen gazların yakılması ile içerdikleri enerji potansiyelinden yararlanmak mümkündür. Söz konusu olan bu gaz yakıtlar, yüksek ısıtma gücüne sahip hidrojen ve hafif hidrokarbonlardır [91]. Gaz yakıtlar, hidrokarbon fosil yakıtlara önemli bir alternatiftir. Gazlaştırma sırasında açığa çıkan gazlardan özellikle hidrojenin pek çok potansiyel kullanım alanı vardır. Dünyanın fosil enerji kaynaklarına alternatif olarak enerji geleceğinde kilit rol oynaması beklenmektedir. Hidrojen evrendeki en hafif ve en bol element olup suda, hidrokarbonlarda ve biyokütlerde bileşiklerde mevcuttur. Bu bileşiklerdeki hidrojeni serbest hale getirmek için ise biyolojik, termokimyasal ya da elektrokimyasal prosesler kullanılmaktadır. Hidrojen kimyasal sentezleri, gıda endüstrileri ve rafineriler gibi geniş kullanım alanlarına sahiptir. Hidrojen Dünya'daki hammaddelerin çoğundan üretilebilir ve kimyasal maddeler arasında 120 MJ/kg ile en yüksek spesifik enerjiye sahiptir [82].

Hidrotermal gazlaştırmanın temel amacı süperkritik ve süperkritik koşullara yakın suyun sahip olduğu solvent ve reaktan özelliklerinden faydalanabilmektir. Reaktant davranışı, hidroliz reaksiyonlarının oluşmasını ve böylece yakıtın polimerik yapısının bozunmasını (ayrışmasını) sağlamaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınçta sıkıştırılmış suda

dekompozisyon, klasik piroliz ile benzerlikler gösterirken, suyun hem reaksiyon ortamı hem de reaktant olarak davranması nedeniyle birbirlerinden ayrılmaktadır.

Hidrotermal yöntemde uygulanan yaş prosesler, kuru prosesler ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıklarda gaz oluştuğundan, ardışık reaksiyonlar nispeten daha hızlıdır. Orta seviyeli atıkların reaksiyon ortamındaki yüksek çözünürlüğü, özellikle de süperkritik koşullar altındaki suda, katran ve kok oluşumunu önemli ölçüde engeller. Biyokütle içerisinde yer alan reaktif türlerin suda çözülüp seyreltilmesiyle, katran ve kok gibi istenmeyen ürünlerin polimerizasyon oranı düşürülmüş olur. Böylece, düşük bağıl sıcaklıklarda gerçekleşen hidrotermal gazlaştırmada yüksek gaz kazanımının elde edilmesi sağlanmaktadır [92].

Reaksiyon şartlarına ve istenen temel gazlara bağlı olarak, hidrotermal gazlaştırma üç temel gruba ayrılabilir [92]:

1. Sulu Faz Oluşumu (APR): Biyokütle içerisinde bulunan bileşenlerin (glikoz, sorbitol, gliserol, metanol ve glikol) yanabilir gaz olarak hidrojene ve karbon dioksit gazlaştırılması yaklaşık 215-265 °C sıcaklık aralığında heterojen bir katalizör varlığında gerçekleşir.
2. Kritiğe Yakın Koşullarda 350 °C Sıcaklık Civarında Sıvı Fazda ya da 400 °C Civarında Süperkritik Halde Metana Katalizörlü Olarak Gazlaştırma: Biyokütle ya da organik bileşenler heterojen bir katalizör varlığında yanabilir gaz olarak metana ve karbondioksit gazlaştırılırlar.
3. Süperkritik Su Gazlaştırması: Biyokütle veya organik bileşenler herhangi bir karbon ya da katı katalizörün varlığı olmadan, temel olarak yanabilir gaz olan hidrojen ve karbon dioksit gazlaştırılırlar.

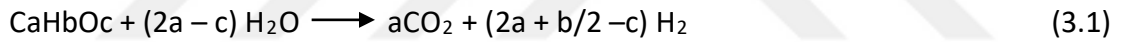
SKSG sulu biyokütlelerin dönüşümü için geliştirilen umut verici ve henüz geliştirilme aşamasında olan bir teknolojidir. Anaerobik çürütme ve APR'ye göre çok yüksek gerçek ve model hammadde konsantrasyonları (%30'a kadar) çok kısa sürede ve %99 gibi yüksek verimde gazlaştırılabilir [29]. SKSG, biyokütlenin yüksek sıcaklıkta (500-800°C) yüksek reaktifliğinden dolayı katalizör yokluğunda karbonun tamamen gaza dönüşümünün gerçekleştiği prosestir. Ancak, uygulamada enerji verimliliği, proses

güvenliği ve reaktör inşaatı için gerekli yatırım maliyetlerini minimize etmek için 600°C altında ve tercihen 500°C'den düşük sıcaklıklarda işletilmesi tercih edilmektedir [5].

Biyokütle ve atıklardaki yüksek oksijen içeriği nedeniyle gazlaştırma neticesinde yüksek miktarda karbondioksit oluşumu gözlenir. Reaksiyon ve soğutmanın sonrasında, karbondioksitin çoğu su içerisinde yüksek çözünürlüğü nedeniyle çözünür. Sıvı fazdan ayrılan basınçlı gaz fazda nispeten daha düşük CO₂ içeriği vardır ve bu nedenle de daha yüksek ısı değeri bulunmaktadır. Yakıt gazı depolamak için ekstra basınç uygulanmasına gerek olmayıp bu durum maliyeti de azaltmaktadır [93].

Kuru proseste, gaz fazı içerisinde inorganik bileşenlerin bulunması çeşitli korozyon problemlerine yol açabilir. Fakat hidrotermal gazlaştırmada inorganik bileşenler sıvı ürün fazında bulunmaktadır. Böylece temizleme sıklığı ve korozyon gibi problemler azaltılmaktadır.

Gazlaştırılacak biyokütle içerisindeki organik bileşenin formülü C_aH_bO_c olarak gösterilecek olursa, SKSG reaksiyonunun stokiyometrik eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilir:



Metana dönüşüm ise aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği şekilde gerçekleşmektedir:



Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gaz kompozisyonlarındaki çeşitlilik, H₂ ve CH₄ oluşumundaki reaksiyon entalpilerinin değişimine bağlıdır. Hidrojen oluşum reaksiyonu endotermik iken, metan oluşum reaksiyonu az miktarda ekzotermiktir. Le Chatelier prensibine göre, yüksek sıcaklıklarda H₂ oluşumu, CH₄ oluşumunu bastırmaktadır. Gaz veriminin basınç ile değişimi ile ilgili literatürdeki çalışmalar çok daha sınırlıdır. Artan basınç ile birlikte, H₂ verimi düşerken, CH₄ verimi artmaktadır. Bunun dışında H₂ oluşumunda CH₄ oluşumuna göre daha fazla suya ihtiyaç duyulmaktadır [67, 93].

SKSG teknolojileri ıslak atık, ıslak biyokütle ve sulu çamurun bertarafı için 1970'lerde geliştirilmiştir [18, 94]. Prosesin temel hedefi yakıt ya da kimyasal üretmek iken ikinci amaç atık bertarafıdır. Bu sebeple gerçek çamurla yapılan çalışmalar sınırlı olup elde edilen ürünlerin bileşimleri değişkendir [3, 95]. Yapılan çalışmalarda hem katalitik hem

de katalitik olmayan şartlarda gaz bileşiminin yaklaşık %40-60 H₂, %30-70 CO₂, %15-25 CH₄ ve %5-30 CO olduğu belirtilmiştir [3]. Geleneksel gazifikasyon proseslerinin aksine, SKSG arıtma çamuru ve yağlı çamur gibi çok ıslak atıkların nem içeriğinden faydalanarak kendisini amorti edebilir.

SKSG prosesinde su, başlangıçta kompleks yapıları basit yapılara dönüştüren hidroliz reaksiyonları için solvent olarak işlev görür. Ardından yüksek sıcaklıktaki su hidrojen gazı ve karbon oksitleri üretmek için basit şekerleri ve organik ürünleri pirolize eder. Süperkritik suda H₂ bağları zayıftır. Bunun anlamı, su-gaz değişim reaksiyonları süresince H₂ vericisi olarak işlev görür. O₂ içeriğindeki artış proses verimliliğini artıran ekzotermik reaksiyonları yavaşlatır [96].

SKSG için kullanılan hammaddeler pompalanabilir olmalı, inorganik içeriği az olmalı ve su içeriği %60'tan fazla olmalıdır. Pompalanabilir atıklara örnek olarak kağıt atıkları, saman tozu, tavuk gübresi, petrol rafineri atıkları, damıtım (bira vs.) atıksuları, gıda sanayi atıkları, deri sanayileri, arıtma çamuru, biyorafineri ve pirolizden oluşan atıksular, alg çamurları, su sümbülü ve su kamışı verilebilir.

SKSG prosesinde düşük işletme sıcaklıklarında gaz verimi katalitik olarak artırılabilir [79]. Ayrıca katalizör ilavesiyle istenmeyen ürünler (char ve katran) ve işletme maliyeti azaltılır [97, 98].

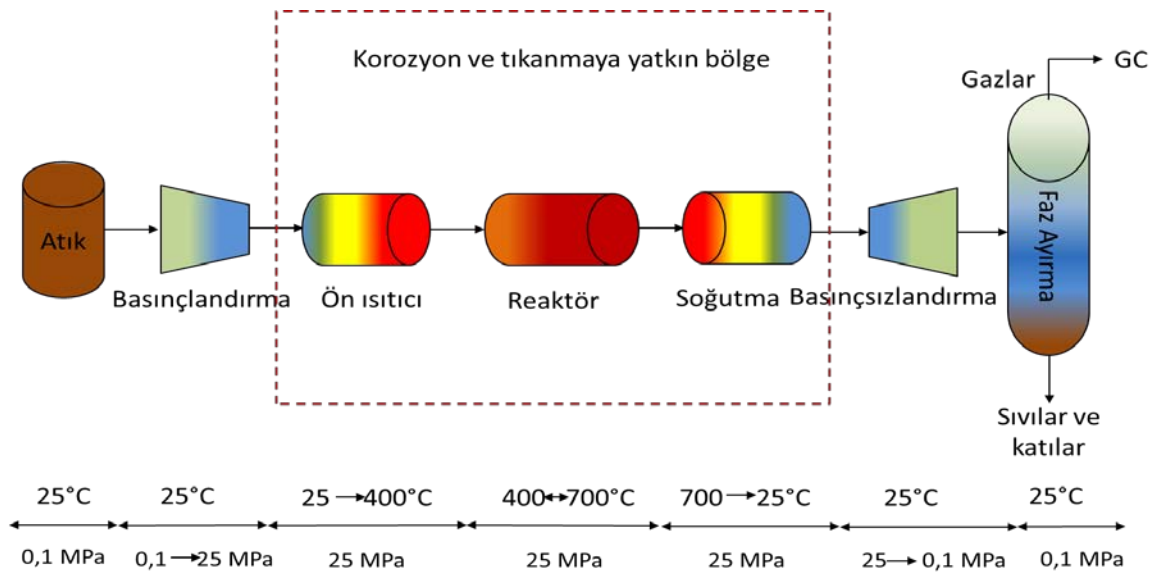
Normal basınçlar altında uygulanan piroliz ve konvansiyonel gazifikasyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında SKSG prosesinin pek çok avantajı vardır. Süperkritik gazlaştırmada suyun kritik nokta üzerinde gösterdiği üstün çözücü ve difüzyon özelliklerinden faydalanılmaktadır. Konvansiyonel gazifikasyon teknolojileri %60'tan fazla su içeren biyokütlelerin arıtımı için uygun değildir. Fakat süperkritik gazlaştırmada, atıkların içerisinde bulunan su, aynı anda hem reaktant hem de solvent olarak kullanılmaktadır. Böylece kurutmaya ihtiyaç duyulmamakta ve kurutma basamağının olmaması süreci ciddi bir maliyetten kurtarmaktadır [99].

SKSG prosesinin en önemli avantajlarından biri, yüksek katı dönüşümünün sağlanması ve çok düşük miktarlarda kok ve katran oluşumunun gözlenmesidir. Konvansiyonel gazlaştırmada sentez gazı elde edilirken, SKSG'de hidrojen ve karbon dioksit 500 °C veya daha yüksek sıcaklıkta elde edilir. Süperkritik suyun çözünürlüğünün ayarlanabilir

olması sayesinde gazlaştırma sonucunda oluşan fazları birbirinden ayırmak, ürünlerin birbirinden ayrışmasını ve daha saf olmasını sağlar [67].

Süperkritik su gazifikasyonu prosesinin metan fermantasyonuna göre enerji eldesi, çevresel etkiler ve ekonomik açıdan pek çok avantajları vardır. Bu yöntemde lignin de dahil olmak üzere organik maddelerin büyük bir kısmının çok kısa bir sürede oksidasyonu mümkündür. Yöntemin atmosferik basınçta gerçekleşen termal gazifikasyon prosesine göre de bazı avantajları söz konusudur. Gazifikasyon 700 °C nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştiğinden diğer proseslerden kaynaklanan atık ısının gerekli enerjinin temininde kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Ayrıca, süperkritik su gazifikasyonu prosesinde reaksiyon su içerisinde gerçekleştiğinden herhangi bir ön kurutma işlemine gerek duyulmamaktadır. Yoshida vd. [100] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, CO₂ emisyonları göz önünde bulundurulduğunda ıslak biyokütlenin bertarafı için süperkritik su gazifikasyonunun çok etkin bir yöntem olduğu belirtilmiştir.

Tipik bir SKSG proses akış şeması Şekil 3.2’de verilmiştir. Normal hava şartlarındaki atığın basıncı işletilecek basınca yükseltilir. Ardından ısıtılarak çalışma sıcaklığına getirilir. Süperkritik şartlarda atığın gazlaştırılmasından sonra oluşan ürünler soğutulur ve basınçsızlaştırılarak normal hava şartlarına getirilir. Oluşan gaz, sıvı ve katı ürünlerin ayrımı gerçekleştirilerek ilgili analizler yürütülür.



Şekil 3.2 Tipik süperkritik su gazifikasyonu proses akış şeması

SKSG'nin Avantajları

SKSG'nin avantajları aşağıdaki sıralanabilir:

1. Reaksiyon sıcaklıkları konvansiyonel gazifikasyon ve piroliz yöntemlerinden daha düşüktür [4],
2. Reaksiyon ara ürünlerinin yüksek çözünürlüğünden dolayı tar/kok oluşumu azdır ve yüksek verim elde edilebilir [4],
3. Üretilen gazın yüksek çözünürlüğünden dolayı tek faz reaksiyonları gerçekleşmektedir [101],
4. Biyokimyasal proseslerde yüksek enerji gerektiren kurutma aşamalarını gerektirmediğinden [19, 102] yüksek su muhtevasına sahip biyokütle için etkin bir yöntemdir [4],
5. Yoğunluk ve sıcaklık kontrol edilerek süperkritik suda dielektrik sabitindeki değişikliklerden dolayı, su semipolar ve nonpolar solvent olarak davranmaktadır. Böylece organikleri çözmek için kütle transferi sınırının az olduğu homojen bir reaksiyon ortamı oluşturmaktadır [4],
6. Çok kısa bekletme süresi ve dolayısıyla küçük boyutlu reaktörlerin kullanımı mümkündür [103],
7. Üretilen hidrojenin yüksek basınçta depolanmasını, kullanımını ve taşınımını kolaylaştırmakta ve böylece üretilen gazın basınçlandırılması için gerekli maliyeti yok etmektedir,
8. Elde edilen gaz ürün çok temiz olup proses sonucunda genellikle NO_x ve SO_x açığa çıkmamakta ve CO konsantrasyonu çok düşük olmaktadır [4].

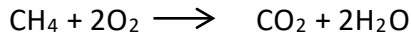
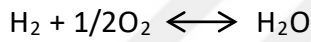
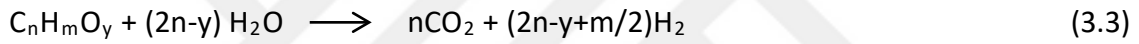
SKSG'nin Dezavantajları:

1. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta işletmeden dolayı korozyona uğrayabilecek üniteler için özel materyal ve yüksek mertebede işletim güvenliliği gerektirir. Materyal işletme basıncına, korozyona ve hidrojen aşındırmasına dayanıklı olmalıdır [97].

2. Endotermik dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleşmesi için yüksek sıcaklıklar gerekir. Bu ise aşırı derecede ısıtma gerektirdiği için aşırı enerji tüketimlerine neden olur.
3. Süperkritik suda tuzların sınırlı çözünürlüğü tıkanmaya neden olabilir. Bu problem beslemedeki inorganik bileşiklerin içeriğinin artmasıyla daha büyük olacaktır. Ancak bazı inorganik bileşikler su-gaz değişim reaksiyonlarını katalizleyerek daha fazla H₂ gazı verimi elde edilmesini sağlayabilir [104, 105]. Ayrıca inorganik türler gübre gibi değerli kimyasalların üretimi için kullanılabilir [82].

3.3 SKSG Mekanizması

Süperkritik su gazifikasyonu kompleks bir proses olup gerçekleşen reaksiyonlar reaksiyon şartlarına bağlıdır. Reaksiyon prosesi başlıca buhar dönüşüm reaksiyonları, su-gaz değişim reaksiyonu, oksidasyon reaksiyonları ve metanasyon reaksiyonlarından oluşur. Oluşan bu reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



Buhar dönüşüm reaksiyonu (3.3) endotermik, oksidasyon reaksiyonları (3.5) ise ekzotermiktir. Bu yüzden, kısmi oksidasyon teknolojisi endotermik gazifikasyon reaksiyonunu içerebilir.

Prosesin verimliliği başlıca hidrojen olmak üzere hammaddenin başlangıç miktarına göre üretilen gaz miktarı olarak ifade edilir. Ayrıca, üretilen gazdaki karbon miktarının hammaddenin başlangıçtaki karbon miktarına oranı sonucu elde edilen karbon gazifikasyon verimliliği ile de ifade edilebilir.

3.4 SKSG'nu Etkileyen Faktörler

Biyokütlenin gazifikasyonu, gazifikasyon verimi ve gaz bileşenleri ile tanımlanır. Özellikle işletme parametrelerinin, hammadde özelliklerinin ve katalizörün gazlaştırma

verimi üzerindeki etkilerini iyi anlamak gereklidir. Bu bölümde SKSG'nu etkileyen bu faktörler hakkında bilgi verilmiştir.

3.4.1 İşletme Parametreleri

SKSG sisteminde verim üzerinde doğrudan etkili olan işletme parametreleri sıcaklık, reaksiyon süresi, katı madde konsantrasyonu ve basınçtır.

3.4.1.1 Sıcaklık

Sıcaklık SKSG prosesinde biyokütlenin dönüşümü, ürün dağılımı ve enerji verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Karbon dönüşümü sıcaklıkla artmaktadır. Biyokütlenin SKSG ile gazlaştırılması üzerine gerçekleştirilen çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda gaz üründe H_2 miktarının yüksek olabilmesi için nisbeten yüksek sıcaklıkların gerekli olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, hidrojen verimi metana göre daha yüksektir [106]. Sıcaklığın etkisini belirlemek için yapılan birçok çalışma mevcuttur. Selüloz ve çam ağacı atıklarının SKSG'de gazlaştırılmasına sıcaklığın (400, 470 ve 550°C) etkisini belirlemek için yapılan bir çalışmada her iki biyoküttele de sıcaklığın artması ile gaz ürünün ve aseton faz ürünün arttığı fakat katı ve su fazı ürünlerinin azaldığı ifade edilmiştir [107]. Xu, vd., [108] 600 °C de 1 M glikozun tamamen gazlaştırıldığını, ancak 580 °C de koyu kahverengi ince bir tabaka halinde yağlı bir katran tabakası oluştuğunu belirtmiştir. Antal vd., [109] yüksek katı madde içeriğine sahip hammaddenin gazifikasyonu için 650 – 800 °C arasındaki sıcaklıkların gerekli olduğunu ifade etmişlerdir. Sealock vd., [110] yüksek sıcaklıklarda H_2 miktarının arttığını belirtmiştir. Guo, vd., [72] tarafından gerçekleştirilen çalışmada 25 MPa basınçta 650 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda biyokütle gazifikasyonunda gaz ürünün H_2 ve CO_2 den oluştuğunu ve maksimum H_2 miktarının 88,623 mol/kg kuru biyokütle olduğunu belirtmiştir. Yüksek ısıtma hızları daha yüksek gazifikasyon verimini sağlayan homojen şartları sağlar. Böylece buhar fazda H_2 ve CO artarken CO_2 azalır [106]. Aksine düşük ısıtma hızlarında ise char ve çözünmüş bileşiklerin girişimine neden olan heterojen reaksiyonlar oluşur [84, 106].

3.4.1.2 Reaksiyon Süresi

Biyokütlenin SKSG ile tam olarak gazlaştırılması ve ürün olarak H_2 ve CO_2 elde edilmesi termodinamik olarak mümkün olup, gazifikasyon prosesinin tamamlanabilmesi için yeterli reaksiyon süresinin uygulanması gerekmektedir. Antal, vd., [111] tarafından gerçekleştirilen çalışmada 0,1 M glikozun 34,5 MPa basınç ve 600 °C'de gazifikasyonu için 28 sn bekletme süresinin yeterli olduğu belirlenmiştir. Lee vd., [112] tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada, 0,6 M glikozun 28 MPa basınçta gazifikasyonunda 700 °C sıcaklıkta gaz miktarlarının en düşük reaksiyon süresi olan 10 saniyeden sonra reaksiyon süresinden bağımsız olarak sabit kaldığı belirlenmiştir. Literatürde farklı biyokütle kaynaklarının SKSG ile gazlaştırılması ile ilgili yapılan çalışmalarda, birkaç saniye ile 2 gün arasında değişen reaksiyon sürelerinin kullanıldığı görülmektedir [113, 114, 115, 116].

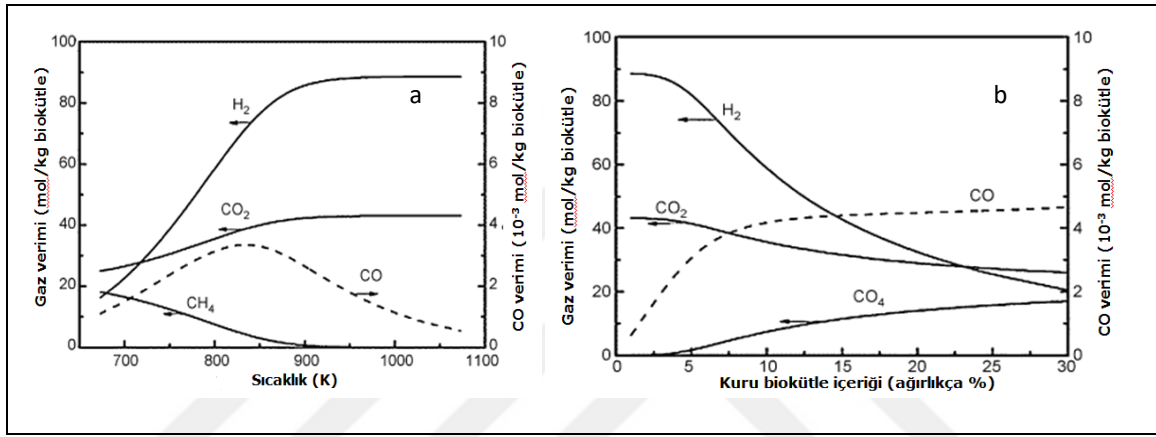
Gaz verimi üzerine reaksiyon süresinin etkileri sıcaklık, basınç, hammadde konsantrasyonu, hammadde özellikleri (zincir uzunluğu, kimyasal yapı ve oksijen içeriği) ve reaktör tasarımı gibi parametrelere de bağlıdır. Tam dönüşüm için kısa zincirli veya oksijenli hidrokarbonlar daha uzun zincirli hidrokarbonlardan daha kısa reaksiyon süresi gerektirir.

3.4.1.3 Katı Madde Konsantrasyonu

SKSG prosesi ile biyokütle gazlaştırılması üzerine gerçekleştirilen çalışmalar, katı madde konsantrasyonunun gazifikasyon prosesi üzerine önemli etkilerinin olduğunu, yüksek katı madde konsantrasyonuna sahip biyokütlenin gazlaştırılmasının daha zor olduğunu ve optimum konsantrasyondan daha yüksek katı madde konsantrasyonunun gazlaştırma verimi ve H_2 miktarını azalttığını göstermektedir. Zhai vd., [117] çürütülmüş çamurun süperkritik şartlarda gazifikasyonu için kuru madde içeriğinin (%5-25) etkisini belirlemek için yaptıkları çalışma sonucunda en yüksek gazifikasyon veriminin %10 kuru madde içeriğinde elde edildiğini belirtmişlerdir. SKSG prosesi ile biyokütle gazlaştırılması üzerine gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise düşük katı madde konsantrasyonunda gaz ürünün temel bileşenlerinin H_2 ve CO_2 den oluştuğu, yüksek katı madde konsantrasyonlarında ise CH_4 miktarının yüksek olduğu belirlenmiştir [102], [118]. Ancak yüksek katı madde içeriği termal verimlilik açısından

gerekli olup sistem ekonomisini etkilemektedir. Bu sebeple, yüksek yoğunluklu biyokütlenin gazifikasyonu için yüksek sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve katalizör kullanımı gereklidir [109].

Şekil 3.3'te gaz kompozisyonu, sıcaklık ve katı madde konsantrasyonu arasındaki ilişki verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi biyokütlenin gazlaştırılması ile açığa çıkan gazın bileşimi reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. 500 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda temel ürünler H_2 ve CO_2 den meydana gelmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda ise temel bileşenler CH_4 ve CO_2 den oluşmaktadır.



Şekil 3.3 25 MPa'da odun tozunun gazlaştırılmasında a) gaz eğrilerine sıcaklığın etkisi (% 5 kuru madde); b) kuru biyokütle içeriğinin elde edilen gaz eğrisine etkisi (873 K) [92]

3.4.1.4 Basınç

Biyokütlenin SKSG'nuna basıncın etkisi oldukça karmaşıktır. Basıncın etkilerini anlamak için süperkritik suyun kritik özelliklerinin incelenmesi gerekir. Basınçla süperkritik suyun yoğunluğu, dielektrik sabiti ve iyonik sayısı artar. Kritik nokta ($\leq 22,1$ MPa) civarında su daha yüksek yoğunluğa sahip olduğundan dolayı iyonik reaksiyon mekanizmaları baskındır. İyonik reaksiyonların baskın olması kompleks molekülleri ayrıştırmak için hidrolizi artırır ve reaksiyonun ilerlemesini engelleme eğilimindedir. Artan basınçla yoğunluk da artar ve böylece solvent molekülleri çözünen moleküller arasındaki etkileşimleri azaltarak çözünen moleküller etrafında bir çözücü kafesi oluşturur [119].

Pirinç kabuğu, farklı basınçlarda (22–34 MPa) ve 500-700 °C sıcaklık aralığında gazlaştırılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda biyokütlenin SKSG üzerinde basıncın etkisinin daha belirgin olduğu tespit edilmiştir [120]. Hollanda, Twente Üniversitesi'nden

araştırmacılar, glikoz ve gliserolün SKSG üzerine basıncın (5-45 MPa) etkilerini araştırmışlardır. Basıncın, incelenen basınç aralığında gaz verimi üzerinde minimal etkisi olduğu bulunmuştur [84].

Daha önce ifade edildiği gibi süperkritik şartlarda minimum basınç 22,1 MPa olup, basıncın etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda yüksek gazifikasyon verimliliği için 25 MPa'ın yeterli olacağı belirtilmiştir. Glikozun 25,5 ve 34,5 MPa basınçlarında gazifikasyonunda aynı verim elde edilmiş, basıncın arttırılmasıyla dayanıklı reaktör malzemesi kullanımının gerektiği ifade edilmiştir [108].

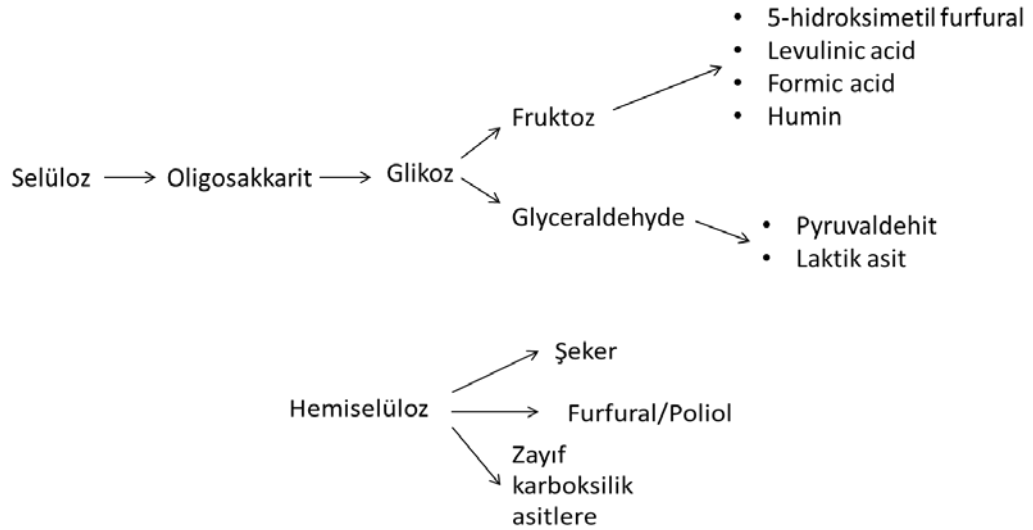
3.4.2 Hammadde Özellikleri

Biyokütle selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi temel bileşenler, proteinler ve inorganik bileşiklerden oluşur. Selüloz ve hemiselüloz karbonhidratlardır; lignin ise aromatik halkalar içerir.

3.4.2.1 Temel Bileşenlerin Etkisi

Farklı bileşenlerin SKSG üzerinde farklı etkileri olmaktadır. Hidrotermal şartlarda karbonhidratlar (selüloz-glikoz, hemiselüloz-ksiloz) furfurallara, alkollere, asitlere ve aldehitlere; lignin ise benzen ve fenollere ayrışır. Lignin ve ara ürünler arasındaki etkileşimlerde hidrojenin kullanılmasıyla hidrojen verimi azalır. Selüloz SKSG'de lignine göre daha fazla H₂ üretir. Lignin ise daha fazla CH₄ üretir.

Süperkritik şartlarda selüloz ve hemiselolüzün ayrışması sonucu oluşan ürünler Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4 Selülozik maddelerin süperkritik şartlarda ayrışma mekanizması

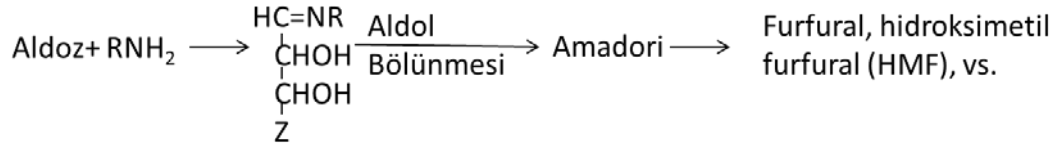
SKSG’de lignin ve fenol gibi dirençli bileşikler proteinlere benzer şekilde serbest radikal tutucular olarak davranırlar. Katalizör ilavesiyle veya az miktarda oksidant ile hemen hemen tam dönüşümü sağlamak mümkün olmaktadır. Düşük miktarlarda oksidant ilavesiyle oksidasyon prosesi engellenerek asit gazifikasyonu ve su-gaz değişimi artırılabilir [83]. Yoshida vd., [66] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, lignin ilavesinin selüloz ve hemiselülozun gazifikasyonu sonucu oluşan H_2 miktarını azalttığı belirlenmiş, sahip olduğu farklı bileşenler sebebiyle çeşitli biyokütle kaynaklarının SKSG ile gazlaştırılmasında değişik sonuçlar elde edilebileceğini ifade etmişlerdir. Guo vd., [99] ligninin tam gazlaştırılması için $700^{\circ}C$ ve yukarısında sıcaklıkların gerekli olduğunu ifade etmişlerdir.

3.4.2.2 Protein İçeriğinin Etkisi

Protein özellikle gıda endüstrisi atıkları ve arıtma çamuru gibi biyokütle kaynaklarında bulunmaktadır. Kruse vd., [121] ve Kruse vd., [122] tarafından proteinlerin SKSG üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda, biyokütledeki protein miktarına bağlı olarak gaz miktarının önemli ölçüde azaldığı, gaz bileşenlerinin ve bazı temel bileşenlerin konsantrasyonlarının değiştiği belirtilmiş, buna göre azot içeren siklik organik bileşiklerin glikoz ve aminoasitler arasında gerçekleşen Maillard Reaksiyonu (proteinli bileşiklerin temelini teşkil eden monomer veya polimer bileşikler ile indirgen şekerler arasında sıcaklığın etkisi ile ortaya çıkan ve azotlu polimerik

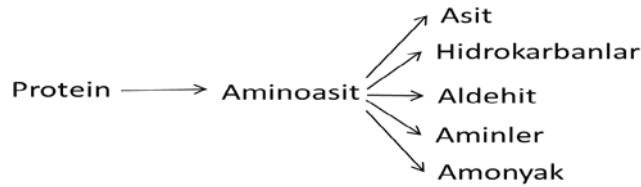
bileşiklerin oluşması ile sonuçlanan enzimatik olmayan bir reaksiyon) sonucu üretildiği sonucu çıkartılmıştır. Bu bileşiklerin güçlü serbest radikal tutucular olduğu ve gaz oluşumu için gerekli olan serbest radikal zincir reaksiyonlarını engelledikleri bilinmektedir.

Süperkritik şartlarda proteinin gerçekleştirdiği Maillard reaksiyonu Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5 Maillard Reaksiyonu

Aminoasit (örneğin amin) ve şeker (örneğin aldoz) aldol reaksiyonu sonucu amadori bileşikleri oluşur. Amadori bileşikleri sonucunda ise ortamdaki ara ürünlerin çeşidine ve miktarına göre çok farklı reaksiyonlar vererek serbest radikal tutucular olan bileşikleri oluşturmaktadır [123]. Maillard reaksiyonu sonucu oluşan siklik organik bileşikler içeren azotlu polimerik bileşikler serbest radikal tutucular olarak davranmaktadır. Böylece H₂ üretimini engellemektedir. Proteinler içerdikleri peptit bağlarından dolayı kararlıdır [124]. Şekil 3.6'da proteinin ayrışma mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.6 Proteinin ayrışma mekanizması [124]

3.4.2.3 İnorganik Elementlerin Etkisi

Gerçek biyokütle örneklerinde potasyum karbonat (K₂CO₃) miktarı genellikle % 0,5'in üzerindedir [115]. Ortamda alkali tuzların bulunması SKSG prosesinde gazlaştırma veriminin artmasını ve ürün gaz içerisinde H₂ miktarının artarak CO miktarının azalmasını sağlamaktadır. Ayrıca daha fazla miktarda sıvı ürün oluşmasını sağlayarak oluşan kok miktarının azalmasını da sağlamaktadır. Biyokütle içerisinde yer alan ve SKSG prosesini etkileyen bir diğer inorganik bileşen ise sülfürdür. Elliott vd., [125]

sülfür varlığının rutenyum katalizörünün aktivitesini azalttığını belirtmişlerdir. Osada vd., [126] tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada da ilave edilen sülfür miktarının arttırılması ile gaz miktarının azaldığı ve gaz içerisindeki CO₂ miktarının arttığı ifade edilmiştir.

3.4.3 Katalizörün Etkisi

SKSG prosesinin ekonomik açıdan uygulanabilir olabilmesi için gazlaştırma veriminin arttırılması ve işletme sıcaklığının azaltılması gerekmektedir. Katalizör kullanımı bu amaçla uygulanan yöntemlerden bir tanesidir.

Katalizörler genel olarak kimyasal reaksiyonlara dahil oldukları halde proses sonunda değişmeden kalırlar. Bir katalizörün kimyasal reaksiyondaki rolü aktivasyon enerjisini azaltmaktır. Ayrıca katalizör, oluşan kimyasal reaksiyonun mekanizmasını da değiştirdiğinden reaksiyon hızını artırır. Katalizörün rolü reaktantlarla bir ara ürün meydana getirmek ve daha sonra kendisi eski haline dönerken bu ara üründen son ürünün oluşmasını sağlamaktır. Tepkime mekanizmasını etkileyerek aktivasyon enerjilerini düşürmek yoluyla reaktör hacmini küçültmek ve reaktör koşullarını normalleştirmek amacıyla katalizörlerin kullanılması ekonomik açıdan çok anlamlı olacaktır. Uygun katalizör kullanımı ile daha düşük sıcaklık ve reaktörde kalma süreleriyle aynı sonucun elde edilebilmesi sağlanarak, sürecin enerji maliyeti düşürülüp, kapasitesinin arttırılması mümkündür [78].

Biyokütlenin termal gazifikasyonu için literatürde farklı katalizörlerin kullanımı ile ilgili çalışmalar mevcuttur [127]. Ancak SKSG prosesinin yüksek basınç, gaz ürün bileşenlerinin farklılığı (H₂ içeriği) ve süperkritik ortamın özgün özellikleri gibi işletme şartları sebebiyle SKSG prosesinde kullanılan katalizörler ile klasik gazifikasyon proseslerinde kullanılan katalizörler farklılık gösterebilmektedir [118]. Katalizörler heterojen (aktif karbon, geçiş metalleri ve oksitleri) ve homojen şeklinde iki sınıfa ayrılır. Homojen katalizörlere kıyasla heterojen katalizörler daha yüksek hidrojen seçiciliğine ve karbon gazifikasyon verimliliğine (CGE) sahiptir ve daha kolay geri dönüştürülebilmektedir. Katalizör yüzey alanının biyokütlenin ağırlığına oranı 15 mm²/mg'dan daha yüksek olduğunda gaz verimi artışı sağlanabilir. Tercih edilen katalizör iyi hidrojen seçiciliği elde etmek için yüksek oranlarda C-C bağlarını

kırabilmeli, baskın su-gaz değişimi reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlayabilmeli, dūřuk oranlarda metanasyonu sağlayabilmeli ve iyi hidrotermal kararlılık sergilemelidir [83]. Katalizörler hem istenilen kimyasal reaksiyonun hızını arttırmalı (aktiflik) hem de seçici olmalıdır, yani istenilen bir ürünün oluşumu sağlanmalıdır [106]. Homojen katalizörde katalizörler karışımla birlikte sürükleneceği için, reaktör çıkışında ürün akımından ayrılmalrı gerekir. Bu yapılmazsa hem ürün akımında bulunan doğal hayata zararlı iyonlar ( rneęin ağır metal iyonları) su kaynaklarına karıştırılmış olur, hem de katalizörün sürekli kaybı işletme maliyetini arttırır. Heterojen katalizör ise yalnızca homojen atıksularda kullanılmaya uygundur, zira giderilmesi istenen bütün organik moleküller katalizör yüzeyine temas edemezse katalitik etki gerçekleşemeyecektir [78]. Katalizör kullanılmadığı durumda ise reaktör duvarları heterojen katalizör gibi, biyokütlerde bulunan alkali tuzlar homojen katalizör gibi ve korozyon ürünü olan Ni, Fe, Cr gibi geçiş elementleri ise katalizör gibi davranabilir [106]. Farklı katalizörlerin etkileri ve katalitik özellikleri (aktivite, seçicilik, stabilite)  zerine birçok çalışma yapılmıştır. Ancak katalizörlerin morfolojik ve mekaniksel (boyut, şekil, dayanıklılık) ve kemofiziksel (yüzey alanı, porozite, asidite, bileşimi ve yoğunluğu)  zellikleri arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için daha fazla araştırma yapılmalıdır [128]. Yapılan çalışmalara göre en iyi verimin potasyumlu bileşiklerin kullanımında elde edildiği ifade edilmiştir. Örneęin selüloz gazifikasyonunda KOH katalizör kullanımı ile %194'l k hidrojen verimi elde edilmiştir [107].

SKSG prosesinde genel olarak alkali, karbon bazlı, metal ve metal oksit katalizörler olmak üzere dört çeşit katalizör kullanılmaktadır [118]. Bu katalizörlerin SKSG prosesine etkileri aşağıda açıklanmıştır.

3.4.3.1 Alkali Katalizörler

Biyokütlenin SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ ve Ca(OH)₂ gibi alkali bileşiklerin önemli etkileri vardır. Yapılan çalışmalarda farklı biyokütle kaynakları veya model  zeltlerin SKSG ile gazifikasyonu  zerine NaOH, KOH, K₂CO₃ gibi alkali katalizörlerin etkileri yaygın olarak araştırılmış, bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar genel olarak alkali katalizör kullanımı ile gaz ürün içerisindeki H₂ ve CO₂ miktarının arttığını ve CO miktarının azaldığını göstermiştir [98, 115, 129, 130].

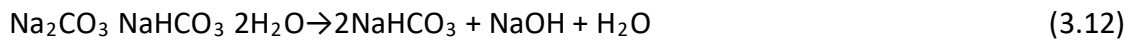
Katalizör olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmasının ise kataliz etkisi yanında CO_2 'i adsorblayarak ürün gaz içerisindeki miktarını azalttığı ve böylece yüksek saflıkta H_2 içeren bir gaz ürün elde edilmesinin sağlandığı belirlenmiştir [131, 132, 133].

Alkali tuzların katalitik etkileri format tuzu oluşumundan kaynaklanan su-gaz değişim reaksiyonun gelişimi ile alakalıdır. Ayrıca alkali tuzları hidrojen üretimini artırmak için C-C bağlarının kopmasını hızlandırabilir. Sinağ vd., [98] K_2CO_3 'ün katalitik mekanizmasını aşağıdaki gibi açıklamışlardır:



Tabiatta doğal olarak bulunan soda minerallerinden en yaygın olanı olan tronanın da SKSG prosesinde etkin bir katalizör olduğu belirlenmiştir. Madenoğlu, vd., [135] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada meşe palamudunun SKSG ile gazlaştırılmasında tronanın katalizör olarak kullanılması durumunda H_2 miktarının yaklaşık 7 kat arttığı belirlenmiştir.

Tronanın H_2 verimi üzerine etkisi aşağıdaki su-gaz değişim reaksiyonları ile açıklanabilir:



3.4.3.2 Karbon Bazlı Katalizörler

Literatürde yapılmış olan çalışmalarda farklı biyokütle kaynaklarından elde edilmiş aktif karbonun SKSG prosesinde katalizör olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar genel olarak karbon bazlı katalizörlerin SKSG prosesinde önemli etkilerinin olduğunu ve biyokütlenin tam gazifikasyonunu

sağlayarak gaz ürün içerisindeki H_2 miktarını arttırdığını göstermektedir. Aktif karbonun en önemli avantajları yüksek katalitik aktiviteye sahip olması, düşük maliyete sahip olması, daha az korozyona sebep olması ve metal bazlı katalizörlerde olduğu gibi ikincil bir kirliliğe neden olmamasıdır.

Ladin odun kömürü, macadamia kabuk kömürü, kömürle aktive edilmiş karbon ve hindistancevizi kabuğu gibi aktif karbonlar, organik hammaddelerin SKSG çalışmalarında ilk olarak Antal ve meslektaşları tarafından çalışılmıştır. Sonuçlar, aktif karbonun sadece karbon gazlaştırma verimliliğini arttırmakla kalmayıp aynı zamanda su-gaz değişim ve metan reaksiyonlarını geliştirdiğini göstermiştir. Ancak, 4 saat sonra karbon gazlaştırma ve 2 saat sonra su-gaz değişim reaksiyonlarında deaktivasyon meydana gelmiştir. Yüzey alanının artması ile H_2 verimi önemli artış göstermemiştir [108]. Sheikhdavoodi vd. [136] aktif karbon kullanımının bir katalizör olmadan gazlaştırmadan daha yüksek karbon verimine yol açtığını da doğrulamıştır. Aktif karbonun, hidrojen üretimi açısından Raney nikelden daha yüksek bir katalitik aktivite gösterdiğini, ancak alkali metal katalizörleri kadar yüksek olmadığını açıklamışlardır. Aktif karbon en çok bilinen heterojen katalizör olmasına rağmen süperkritik su uygulamalarındaki mekanizması tam olarak bilinmemektedir [128].

3.4.3.3 Metal ve Metal Oksit Katalizörler

Metal ve metal oksit katalizörler gerek klasik gazifikasyon ve gerekse süperkritik gazifikasyon proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel olarak yapılan çalışmalarda rutenyum, rodyum, nikel, platinyum, paladyum, bakır, zirkonyum oksit (ZrO_2), alümina (Al_2O_3), seryum oksit (CeO_2) gibi metal ve metal oksit katalizörler kullanılmıştır. Bu çalışmalardan bir kısmında metal ve metal oksit katalizörlerin gazlaştırma verimi ve H_2 miktarının katalizör kullanımı ile arttırıldığı tesbit edilmişken [137, 138] bazı çalışmalarda ise bu katalizörlerin gazlaştırma verimi üzerinde önemli etkilerinin olmadığı [139] rapor edilmiştir. Modell [140] tarafından nikel katalizörü kullanılarak selülozun gazlaştırılması ($374^\circ C$ sıcaklık ve 22 MPa basınçta) amacıyla gerçekleştirilen çalışmada temel gaz ürünleri CO, CO_2 ve H_2 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, katalizör kullanımıyla gerçekleştirilen hızlı ısıtmanın kok oluşumunu engellediği ifade edilmiştir. Nikel katalizörler göreceli olarak düşük maliyetli olmasından dolayı

yaygın şekilde kullanılırlar. Metallerin varlığı CH_4 üzerine az bir etkiye sahiptir. Soy metal katalizörlerin düşük yüklemelerde bile SKSG’de çok aktif olduğu belirlenmiştir. Özellikle rutenyum oksidasyona ve hidrotermal sinterlemeye (topaklaşma) nikelden daha dirençlidir [83]. Metal oksit katalizörlerin en önemli bir avantajlarından biri geri kazanılabilir olmalarıdır. Fakat bu katalizörler süperkritik şartlarda daha çok korozyona neden olurlar [106].

3.5 SKSG’unda Karşılaşılan Problemler

SKSG prosesinin gelişimi ve optimizasyonu için bazı zorlukların üstesinden gelinmelidir. Tüm prosesin enerji verimliliği için ısı değiştirici verimi çok önemlidir. Prosesin optimizasyonunda, temel kimyasal zorluk artan konsantrasyonlarda yüksek gaz verimlerini başarmak iken [72], temel mühendislik zorluğu yüksek enerji geri kazanımını başarmaktır. Teknik uygulamada ise işletmenin korozyon, tuzlardan kaynaklanan tıkanma ve diğer nedenlerden dolayı durmaması önemlidir [84]. Ayrıca katalizörün yüksek basınca dayanıklılığı ve ömrü önemlidir. Bu yüzden de SKSG’nun ekonomik verimliliğini artırmak için uzun ömürlü ve ucuz katalizör üretmek gereklidir [118]. Aşağıda SKSG prosesi ile ilgili teknik uygulama problemleri açıklanmış ve bazı öneriler sunulmuştur.

3.5.1 Korozyon

Biyokütledeki klor, sülfür ve fosfor içeren bileşiklerin oksitlenmesi sonucu oluşan asitler ciddi korozyona sebep olmaktadır [141]. Korozyon SKSG çalışmalarında da gözlenmiştir fakat süperkritik su oksidasyonundakinden çok daha küçük bir problemdir. Habicht, vd., [142] nikel alaşımlı 625’ten imal edilen boru reaktörde 1.000 saatten fazla metanolün süperkritik su şartlarında gazifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada reaktörde korozyon olduğu gözlenmiştir. Kruse vd., [121] sürekli tam karışimli reaktörde (CSTR) hayvan biyokütlesini 500°C ve 30 MPa’da gazlaştırmışlardır. Hayvan dışkısı sülfür içerdiğinden dolayı reaktörde ciddi bir korozyona neden olmuştur. Sinağ, vd., [98] K_2CO_3 katalizörü ile glikozun SKSG’nda zayıf korozyonun olduğunu gösteren nikel (Ni), krom (Cr) ve molibden (Mo) korozyon partiküllerini çıkış suyunda gözlemlemiştir [84]. Korozyon kontrolü korozyona dirençli uygun materyalin seçimi,

kimyasal kontrolü, proses kontrolü ve mekaniksel tasarımıyla sağlanabilir. Kimyasal kontrolü için korozif olmayan atıkla seyreltme, korozif türlerin ön arıtımı, korozif hammaddelerin kullanılmaması ve ön nötralizasyon yapılabilir. Proses kontrolü ve mekaniksel tasarım için ise geçirimli duvar reaktör, film soğutmalı reaktör gibi reaktörler kullanma, akışkan katı faz üzerine adsorpsiyon gerçekleştirme ve korozif bileşiklerin reaktörün duvarına temasını vorteks uygulayarak engellemek gibi alternatifler kullanılabilir. Her şarta dayanıklı materyal bulmak zordur. Beslenecek hammaddeye ve işletme şartlarına dayanıklı malzeme seçilebilir. Ayrıca korozyona dirençli bariyer oluşturmak için astarlar ve kaplamalar kullanılabilir [143].

3.5.2 Tuz ve/veya Char Oluşumu Sonucu Tıkanma

Tuzlar etkili katkı maddeleri olmalarının yanısıra süperkritik su şartlarındaki düşük çözünürlüklerinden dolayı tıkanmaya neden olabilirler. Reaktör şekli ve akış dinamikleri tuz tıkanması olayında önemli etkiye sahiptirler. Karbonatlar gibi tuzlar kolaylıkla borulardan geçerken diğer tuz çeşitleri geçememektedir. Özellikle char ile birleşmeleri sonucunda tıkanma oluşabilmektedir. Tuzların hammadde de olduğu için tuzların ön arıtımla ayrılması önemlidir [84]. Çökeltme sonucu oluşan tıkanmayı önlemek için hammadde reaktöre beslenmeden önce alkali bileşiklerin giderimi, 150-200°C sıcaklıklarında biyokütleyi sıvılaştırma gibi ön arıtmalar uygulanabilir. Reaktörlerin tıkanmasını önlemek için diğer bir çözüm ise çoklu reaktör kullanımıdır [141].

3.5.3 Hammaddeyi Pompalama

Gerekli yüksek basınca ulaşmak için biyokütlenin türüne göre doğru pompa seçimi önemlidir. Bu yüzden biyokütle uygun ön işlemlere tabi tutulmalıdır. Antal vd. [109] mısır jelinin gazlaştırılması için çimento pompası kullanarak istenilen basınca ulaşmayı başarmışlardır [144]. Ayrıca, beslemeden önce sıvılaştırma, biyokimyasal vb. arıtmayla çözünmüş hammaddenin kullanımı ve elektroporasyon gibi sıcak su arıtımının kullanımı pompalamayı daha kolaylaştırmaktadır. Almanya'da kurulu olan VERENA tesisi 100 kg/saat kapasiteye sahiptir. Nikel bazlı alaşım malzemesi seçilmiştir ve sistem 700 °C ve 35 MPa'ya kadar işletilebilmektedir. Biyokütle parçalanıp, uygun su içeriği ile karıştırıldıktan sonra membran pompa ile reaktöre beslenmektedir. Ön ısıtıcı ve

reaktör, bir propan brülöründen gelen sıcak baca gazı ile ateşlenmektedir. VERENA tesisinde biyokütlenin partikül boyutu da öğütücülerle azaltılarak pompalanma işlemine uygun hale getirilmektedir [84]. Yüksek basınçlı konvansiyonel pompalar genelde biyokütlenin tipine ve uygulanan ön arıtmaya bağlı olarak %20 ya da daha az katı içeriğine sahip hammaddeleri pompalayabilirler. Örneğin arıtma çamuru %40 kuru madde içeriğine kadar pompalanabilir [141].

Adar vd., [145] SKSG sistemindeki problemleri ve oluşan riskleri belirlemek için hata türü etki analizi (HTEA) gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada en önemli sorunların tıkanma, korozyon, reaktör tasarımı ve uygun olmayan malzeme seçimi olduğu tespit edilmiştir. Sistemdeki en önemli risklerin ise gaz sıkışması ve/veya tıkanmadan dolayı patlama, yüksek sıcaklıkta işletmeden dolayı yaralanma, kötü işletme şartlarından/düşük verimden dolayı koku oluşumu ve yüksek basınçlı pompa kullanımından dolayı gürültünün olduğu belirlenmiştir.

3.6 SKSG ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Son 20 yıl içerisinde süperkritik su şartlarında gerçek biyokütle ve model biyokütle bileşiklerinin gazlaştırılması konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Bu proste, biyokütle hidrojen, metan, karbondioksit, karbonmonoksit ve düşük miktarda hidrokarbonlara hızlıca ayrışır ve düşük miktarlarda katran ve char oluşur [128, 146, 147]. Çoğu kararlı gazlar ve organik bileşikler superkritik suda çözünür. Süperkritik suyun yoğunluğu, sıcaklık ve basınca bağlı olarak 100-600 kg/m³ aralığında değişir [128].

Genel olarak bakıldığında katalitik SKSG prosesinin verimi hammadde çeşidi ve konsantrasyonu, katalizör tipi ve beslemesi ile katalizör ve hammaddenin temas süresi ile yakından ilişkilidir. Arıtma çamurları, tavuk gübresi, gıda atıkları, algler ve fermentasyon kalıntıları gibi farkı kaynaklardan gelen lignoselülozik biyokütle örnekleri SKSG prosesi ile başarılı bir şekilde gazlaştırılabilir. Lignoselülozik biyokütlenin üç temel bileşeni selüloz, hemiselüloz ve lignindir. SKSG prosesi sırasında öncelikle selüloz 200 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda hidroliz olarak glikoz, früktoz ve şekerler oluşur [84]. Daha sonra karbonhidratlardan furfural, fenoller, asitler ve diğer ara

ürünler oluşarak bunların parçalanması sonucunda H_2 , CO_2 , CO ve CH_4 oluşur. Ancak düşük sıcaklıkta gerçekleşen hidrotermal gazifikasyon proseslerinde özellikle katalizörlerin kullanılmadığı durumlarda önemli oranda kok oluşumu gözlenmektedir [128].

Aritma çamurlarının bertarafı için süperkritik su gazifikasyonu, süperkritik su teknolojilerinden süperkritik su oksidasyonuna (SKSO) alternatif bir yaklaşım olup, SKSO'da O_2 ya da H_2O_2 gibi oksitleyici reaktifler kullanılarak TOK giderimi yapılırken, SKSG'de ıslak biyokütle yanabilir gazlara dönüştürülmektedir. Bu prosesteki başlıca gaz ürünleri işletme şartları ve katalizör tipine bağlı olarak H_2 , CO_2 , CH_4 , eser miktarda CO ve bazı hidrokarbonlardır [3]. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda SKSG prosesi ile elde edilen gazın % 40-60 arasında H_2 ; % 30-70 arasında CO_2 ; % 15-25 arasında CH_4 ve % 5-30 arasında CO içerdiği belirlenmiştir [3].

Literatürde karbon (C) içeren sentetik organik bileşiklerle (glukoz, glisin, metanol, asetik asit, fenol vb.) ve gerçek biyokütlelerle (ağaç, bitki artıkları, saman, hayvan dışkıları, alg, gıda atıkları evsel ve endüstriyel arıtma çamuru, enerji bitkileri vb.) sıcaklık, bekletme süresi, su içeriği [79, 147, 148] katalizör tipi ve miktarı [91, 99, 147, 149, 150] gibi birçok parametrenin gaz verimi üzerine etkisi ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ayrıca arıtma çamurunun bileşiminde bulunan model bileşikler (karbonhidrat, protein ve yağ) [108, 150] ve gerçek arıtma çamuru ya da atıksu [3, 79, 91, 147, 149, 151, 152] kullanılarak C'lu organik maddenin SKSG ile gazlaştırılması üzerine de yoğun şekilde çalışmalar yapılmıştır. Arıtma çamurunun gazlaştırılması ile gerçekleştirilmiş çalışmaların derlemesi de yapılmıştır [153; 154; 155].

Bu bölümde literatürde konu ile ilgili yapılmış bazı çalışmalardan elde edilen veriler özetlenmiştir.

Xu vd. [108] aktifleştirilmiş hindistan cevizi kabuğu ile glukozun üç farklı sıcaklıkta (500, 550, 600°C) süperkritik şartlarda gazifikasyonunu çalışmışlardır. 500 ve 550°C'te gazifikasyon verimi sırasıyla %51 ve %54 iken, 600°C'te %98'lik verim elde edilmiştir. %22 gibi konsantre biyokütlelerin de büyük verimle gazlaştırıldığı görülmüştür. Ayrıca, gliserol, glukoz, arıtma çamuru gibi biyokütle kaynaklarının karbon esaslı çeşitli katalizörler yardımıyla 600 °C sıcaklık ve 34,5 MPa basınç altında gazifikasyonunun

araştırıldığı bu çalışmada gerek model çözeltilerinin gerekse gerçek biyokütle örneklerinin tamamen gazlaştırılabilirdiği ve katalizörlerin deaktivasyon süresinin yaklaşık 6 saat olduğu belirtilmiştir.

Schmieder vd. [149] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, iki boru tipi reaktör ve iki kesikli otoklav içinde karbonhidratlar, aromatik bileşenler, protein model bileşeni olarak glisin ve gerçek biyokütle (saman, odun ve lağım çamuru) ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında farklı reaksiyon süreleri, sıcaklık ve basınç etkileri araştırılmış, 600 °C sıcaklık ve 250 bar basınçta KOH varlığında hidrojen zengin gaz elde edildiği ve ürün gazdaki CO, CH₄ ve C₂-C₄ miktarlarının %1'den az olduğu belirlenmiştir.

Yoshida vd. [66] tarafından gerçekleştirilen çalışmada nikel katalizörü kullanılarak 400 °C sıcaklık, 20 dk reaksiyon süresi ve 25 MPa basınçta lignin ve selülozun SKSG ile gazlaştırılması araştırılmıştır. Lignin ve selüloz arasında gerçekleşen olası bir reaksiyondan kaynaklanan katrandan dolayı yeterli miktarda gaz verimi alınamasa da nikel katalizörünün miktarı arttırıldığında, gaz veriminin yükseldiği tesbit edilmiştir.

Guo vd., [99] tarafından farklı gerçek biyokütlelerin (odun testere tozu, pirinç samanı, pirinç kabuğu, buğday sapı, fıstık kabuğu, mısır sapı, mısır koçanı, süpürge darısı sapı) aynı şartlar altında (650 °C, 25 MPa ve 27 sn bekletme süresi) minyatür bir tesiste gazlaştırılmasının incelendiği çalışmada, hidrojenin molar fraksiyonu %40 iken CO'nun molar fraksiyonunun %1'den az olduğu belirlenmiştir. İncelenen hammaddelerdeki selüloz, lignin ve hemiselüloz miktarlarının değişkenliğinin, biyokütle gazlaştırılmasının da farklı davranışlar göstermesine sebep olduğu belirlenmiş, sıvı atık içerisindeki dönüşmemiş toplam organik karbon (TOK) miktarının oldukça yüksek olması sebebiyle, biyokütlenin bir kısmının gaz ürünler yerine sıvı ürünlere dönüştüğü belirlenmiştir.

Susanti vd. [103] hidrojen gazı verimini arttırmak için yeni bir süperkritik gazlaştırıcı reaktörü üzerinde durmuşlardır. Sistem; reaksiyon bölgesi ve reaksiyon bölgesine direkt bağlı olan izolasyon ve soğutma bölgesinden oluşmaktadır. Reaktör 75° eğimle konumlandırılarak besleme reaktörün alt kısmından yapılmaktadır. Bu sistemde izooktanın 601-676 °C sıcaklık aralığında, 6-33 sn bekletme sürelerinde, ağırlıkça % 5-33 izooktan konsantrasyonlarıyla ve 4507 mmol/L'ye varan oksidan (hidrojen peroksit)

varlığıyla katalizör olmadan gazlaştırılması incelenmiştir. Çalışma sonucunda yüksek sıcaklıkta (637 °C), düşük besleme konsantrasyonunda (%9,9) ve uzun kalma süresinde (18 s) 2701,1 mmol/L hidrojen peroksit varlığında, 6,12 mol H₂/mol-izooktan sonucunu elde ederek, hidrojen veriminin planlanan şekilde arttığını gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak %59,5 hidrojen, %14,8 metan, %22 karbon dioksit ve %1,6 karbonmonoksit elde etmişlerdir.

Zhang vd. [79] tarafından ikincil kağıt çamuru (KÇ) ve arıtma çamurları (birincil, ikincil ve çürütülmüş) enerji kazanımı için 20-120 dakika reaksiyon süresinde ve 400 - 550°C aralığında sıcaklıklarda kesikli reaktörde arıtılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla CO hariç diğer gazların verimlerinin arttığı, H₂ veriminin 400°C'te 1,5 mol/kg iken 550°C'te 14,5 mol/kg KÇ (kuru baz) yükseldiği gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla char miktarı da artmıştır. Reaksiyon süresiyle büyük bir değişiklik gözlenmediği ve char oluşumunda daha az bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, çalışmada kağıt fabrikası çamurunun farklı katı içerikleri (%2, %6 ve % 8,8) de incelenmiştir. Artan katı madde içeriğiyle char oluşumunun önemli miktarda değişmediği fakat gaz veriminin azaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni karbonlu bileşenlerin ayrışması için suyun gerekli olmasıdır. Dört farklı çamur 500°C 60 dk'da gazlaştırılmış, H₂ ve CH₄ üretimi açısından en yüksek verim sırasıyla kağıt çamuru>birincil çamur> ikincil çamur> çürütülmüş çamurlarda elde edilmiştir. Çürütülmüş çamurda verimin az olmasının sebebi olarak ise uçucu madde, kül ve kül bileşimleri gibi özelliklerden dolayı olabileceği ifade edilmiştir.

Afif vd. [3] yapmış oldukları çalışmada kesikli reaktörde 320-410°C ve 11,3-28,1 MPa'da kritik suda aktif çamurun gazifikasyonu için Raney nikel katalizörün etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda üretilen gazın bileşiminin ve miktarının 30 dakikalık bekletmeden sonra değişmediği ancak artan sıcaklıkla verimin arttığı gözlenmiştir. 8 dakikadan sonra hidrotermal sinterlemeyle nikelin boyutunun artmasından dolayı Raney nikelin aktivitesinin azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca çalışmada sülfürün karbon gazifikasyonu üzerine etkisini incelemek maksadıyla sülfür miktarı %0,8'den %3'e arttırılmıştır. Bu artış sonucunda da karbon gazifikasyon hızında %25'lik azalma gözlenmiştir.

Xu vd. [148] yapmış oldukları bir çalışmada susuzlaştırılmış çamurun süperkritik şartlarda gazifikasyonu için havada kurutarak ya da saf su ekleyerek nemin etkisini araştırmışlardır. Araştırma sonucunda %76,2-94,4 su içeriğine sahip çamurların gazlaştırılabileceğini ve su içeriğinin azalmasıyla gaz veriminin azaldığı ve karbonizasyonun arttığı ifade edilmiştir. Gaz verimi azaldıkça sıvı fazda organik madde miktarının arttığı gözlenmiştir. Gaz veriminin artırılması için ise katalizörlerin kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Xu, vd. [147] susuzlaştırılmış çamurun süperkritik şartlar altında gazifikasyonu üzerine alkali tuzların (NaOH, KOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve $Ca(OH)_2$) katalizör etkilerini 450°C ve 30 dk'lık bekleme süresinde otoklav tipi reaktör kullanarak belirlemeye çalışmışlardır. $Ca(OH)_2$ dışında alkali tuzların ilavesiyle hidrojen veriminin arttığı ve char oluşumunun azaldığı belirtilmiştir.

Gong vd. [152] 400°C sıcaklıkta, 60 dk'lık bekletme süresinde ve 23 MPa basınçta 10 farklı susuzlaştırılmış arıtma çamurunun gazifikasyonunu incelemişlerdir. Çalışmada çamurun su içeriğini (%73,48-88,51), organik madde içeriğini (%29,25-73,02), inorganik madde içeriğini, pH'sını ve arıtım prosesinin süperkritik şartlarda gazifikasyonu üzerine etkisini belirlemeye çalışmışlardır. Çalışma sonucunda, oluşan ürünlerin bileşenlerinde farklılık olmadığı gözlenmiştir. Fakat gaz üretimi artan organik madde ve su içeriğiyle lineer bir ilişki göstermiştir. Ayrıca su içeriğinin azalmasıyla char/kok oluşumu artmıştır. Gaz üründeki hidrojenin farklılığının sebebinin ise çamurun su içeriği, inorganik içeriği ve pH ile ilgili olabileceği ifade edilmiştir. Çalışılan 10 farklı çamur çeşidinden yüksek miktarda Na, K, Ni iyonları ve pH değerleri içeren iki çamur çeşidinde yüksek gaz verimi elde edilmiştir.

Qian vd. [154] süperkritik suda arıtma çamuru arıtımında sıcaklık ve oksidasyon katsayısının (n) etkileri ve reaksiyon mekanizmasını kesikli reaktörde ve sabit 25 MPa basınçta incelemişlerdir. Sonuçlar, amonyak azotu, fenoller ve piridinlerin temel kararlı ara ürünler olduğunu göstermiştir. Katı ürünlerin 600°C ve $n = 4$ 'teki ağırlığının, ilk ağırlığın sadece ağırlıkça % 3,5'i olduğu tespit edilmiştir. Katı fazda uçucu organikler 450°C'de ve $n = 0$ 'da neredeyse tamamen salınmıştır. Yanıcı gazların en yüksek verimi $n = 0$ 'da elde edilmiş ve H_2 verimi 600°C'de 11,81 mol/kg'a ulaşmıştır. Ayrıca, 450°C'de

SKSG ve 600°C ve n=1'de SKSO proseslerinin kombinasyonu iyi çıkış suyu kalitesi ve düşük işletme maliyetleri için uygun olduğu gözlenmiştir.

Gong vd. [156] çamur özellikleri ile gazlaştırma ürünleri arasındaki ilişkiyi anlamak için, on farklı türdeki susuzlaştırılmış arıtma çamurunun süperkritik su gazlaştırmasını çalışmışlardır. Deneyler, 60 dakika boyunca 400 °C'de yüksek basınçlı bir otoklavda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, süperkritik suda arıtma çamurunun gazlaştırılmasının başlıca gazlaştırma reaksiyonu, karbonizasyon reaksiyonu ve kalıcı organik kirleticilerin sentez reaksiyonundan oluştuğunu göstermiştir. Reaktanttaki C/H/O bileşimindeki değişikliklerin, gazlaştırma ürünleri üzerinde önemli etkileri olduğu, reaktantın C/H₂O oranının artmasıyla toplam gaz üretiminin arttığı, artan C/H oranı ile char/kok içeriğinin arttığı ve azalan C/O oranı ile de PAH'ların oluşumunun azaldığı ifade edilmiştir.

Xu vd. [157] yeni bir -Mn-Cu karışımı katalizör üretmişlerdir. Bu katalizör % 50,9 CuMn₂O₄, % 46,1 CuO ve % 3,0 Mn₂O₃ bileşenleri içermektedir. Çok komponentli katalizör ilk kez aktif karbon (AC) ve Na₂CO₃ (N) ile birlikte, 450 °C, 25 MPa, 0,3 oksidasyon katsayısı ve 5 saat bekletme süresinde arıtma çamurunun süperkritik su kısmi oksidatif gazlaştırma işlemlerini gerçekleştirmek için kullanılmıştır. Sonuçlar, MnO₂-AC-N, CuO-AC-N ve -Mn-Cu-AC-N'nin arıtma çamuru süperkritik su kısmi oksidatif gazlaştırmasında H₂ verimini ve organiklerin giderim verimini artırdığı gözlenmiştir. -Mn-Cu-AC-N'nin kullanımında H₂ üretimi ve KOİ giderim verimi 202,4 mL/L ve %95,6 elde edilmiştir.

Gong vd. [158] 316L paslanmaz çelik kesikli reaktör kullanarak ısıtma süresince kurutulmuş arıtma çamurunun SKSG'nunda oluşan sıvı ve katı ürünlerdeki PAH konsantrasyonlarının değişimini 22,1 MPa ve 400°C işletme şartlarında araştırmışlardır. Sonuçta, ısıtma esnasında, açık zincirli bileşiklerin ve aromatik bileşiklerin oranı artarken, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla alisiklik bileşikler azalmış ve reaksiyon sıcaklığı 300 °C'den yüksek olduğunda eğilimin daha önemli olduğu görülmüştür. Düşük ısıtma ve soğutma hızı, daha uzun reaksiyon süresi ve artan reaksiyon sıcaklığının özellikle yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların oluşumunu teşvik edeceği ifade edilmiştir.

Amrullah ve Matsumura [159] arıtma çamurundan gaz üretimi ve fosforun geri kazanımını ilk kez sürekli akışlı SKSG sisteminde çalışmışlardır. Sürekli reaktör 25 MPa

basınç, 500-600°C sıcaklık ve 5-60 saniye bekletme sürelerinde işletilmiştir. Organik fosforun, 10 saniye gibi kısa bekletme süresinde hızlıca inorganik fosfora dönüştüğünü tespit etmişlerdir. Oluşan gaz ürün içerisinde ise başlıca H_2 , CO_2 ve CH_4 olduğu belirlenmiştir.



BÖLÜM 4

MATERYAL-METOT

Bu çalışmada, evsel/kentsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının süperkritik su gazifikasyonu yöntemi ile gazlaştırılarak hem arıtma çamurunun bertaraf edilmesi hem de arıtma çamurundan enerji elde edilmesi hedeflenmiştir. SKSG biyokütle gazlaştırılmasında özellikle son yıllarda çeşitli araştırmalara konu olan yeni ve gelişmekte olan bir teknolojidir. Çalışma kapsamında ülkemizde ilk defa sürekli akışlı ve pilot ölçekli bir sistem ile arıtma çamurlarının süperkritik gazifikasyonunda işletme parametrelerinin (katı madde muhtevası, sıcaklık, katalizör miktarı) optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve bu şartlar altındaki enerji potansiyeli belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan yöntem ve analizler bu bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

4.1 Hammadde Temini

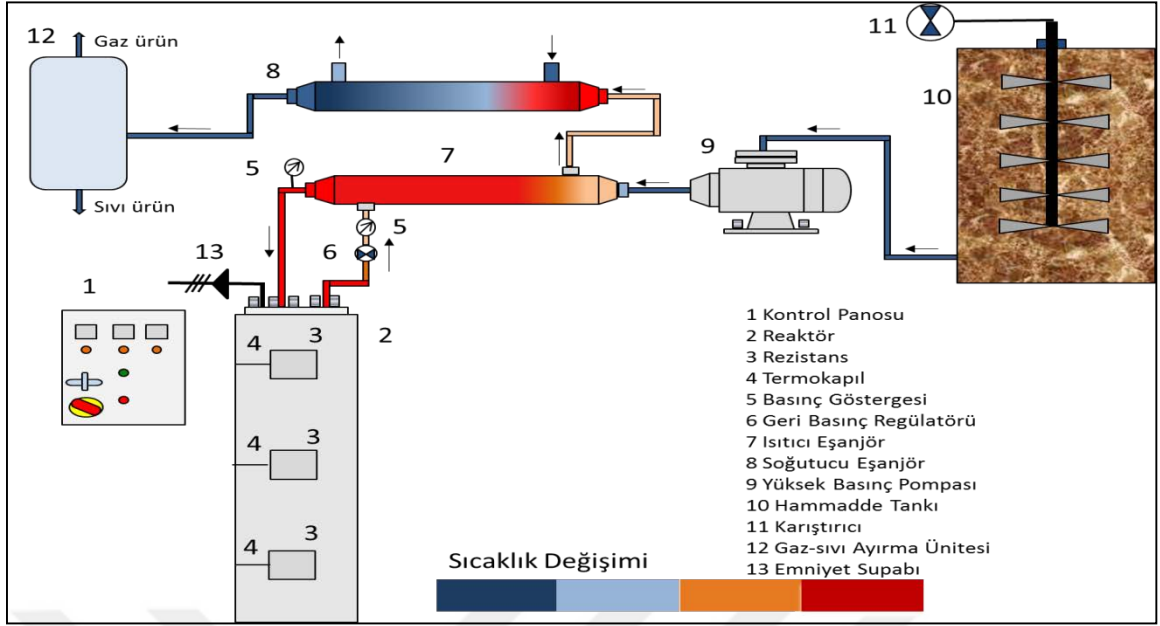
Arıtma çamurunun süperkritik su gazifikasyonu ile gazlaştırılmasında optimum işletme parametrelerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada kullanılan arıtma çamuru İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesis'i'nden temin edilmiştir. İstanbul'un en önemli su kaynaklarından Ömerli Barajı'nı atıksu kirliliğinden koruyan Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesis'i 2000 yılında işletmeye alınmıştır. Tesis kapasitesi günlük 200.000 m³ olup karbon, azot ve fosfor gibi besin maddeleri giderilebilmektedir. Bu tesiste oluşan çamurun katı madde içeriği, çamur susuzlaştırma ve kurutma üniteleri ile arttırılmaktadır. Yani, bu tesiste çamur bertarafında organik maddeleri gidermek için anaerobik çürütme sistemi kullanılmamaktadır.

Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi’den temin edilen kuru çamur 103-105°C’de 24 saat kurutulduktan sonra 2 mm’lik elekten elenmiştir. Gerçekleştirilecek tüm deneysel çalışmalarda aynı özellikte çamur kullanılmasını sağlamak maksadıyla hammadde olarak kuru çamur temin edilmiş ve öğütme işlemi ile partikül boyutu bakımından da homojenize edilmiştir. Böylece pompanın numuneyi beslemesi de kolaylaştırılmıştır. Çalışmada kullanılan arıtma çamurunun karakterizasyonu amacıyla gerçekleştirilen analizler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ek-B’de ham numuneye ait fotoğraflar verilmiştir.

4.2 Deney Düzeneği ve İşletme Şartları

4.2.1 Deney Düzeneği

Arıtma çamurlarının SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında optimum işletme şartlarının belirlenebilmesi için gerçekleştirilen pilot ölçekli çalışma sürekli akışlı, 2 cm et kalınlığına sahip paslanmaz çelik malzemeden özel olarak imal edilen 81 cm yüksekliğinde, 11,5 cm dış ve 7 cm iç çapında boru tipi reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün etkin hacmi yaklaşık 3,2 L’dir. SKSG sistemi genel olarak hammadde hazırlama ve basınçlandırma, reaktör, gaz-sıvı ayırma ve ısı geri kazanımı ve basınç düşürücü olmak üzere 4 temel bileşenden meydana gelmektedir. Sistemin şematik görünümü Şekil 4.1’de verilmiştir. Ek-C’de sisteme ait fotoğraf görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.1 Çalışmada kullanılan sistemin şematik görünümü

Pilot ölçekli SKSG sistemi, arıtma çamurunun homojen bir şekilde sisteme verilebilmesi için 20 L hacminde karıştırmalı bir dengeleme tankına sahiptir. Karıştırma hızı 200-300 rpm'de tutulmuştur. Dengeleme tankından alınan hammadde yüksek basınç pompası (Haskel, M36 Pompa, ABD) ile reaktöre beslenmiştir. Söz konusu reaktör, ısıtma amacıyla kullanılacak yalıtımlı kelepçe tipi rezistans sayesinde eşit bölmelere ayrılmıştır. Sıcaklık kontrolü birbirinden bağımsız olarak yapılabilecek şekilde tasarlanmıştır. Sıcaklık kontrolü reaktör boyunca üç farklı noktaya yerleştirilen termokapılar vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, hammaddenin ısı değiştiriciye girişi ve çıkışındaki sıcaklığı kontrol edebilmek için 2 adet termokapıl kullanılmıştır. Sistemde sıcaklık değerlerinin 350 – 800 °C ayarlanmasını sağlayacak bir kontrol panosu kullanılmıştır. Reaksiyon sonrası sistemden çıkan yüksek sıcaklığa sahip akımın sıcaklığı ısı değiştiricilerle oda sıcaklığına düşürülmüştür. Akışkan geri basınç regülatörüne gelmeden önce içerisindeki katı partiküllerin tutulabilmesi için 0,5 µm filtreden (Parker, 18/28/38P Series, ABD) geçirilmiştir. Reaktörün içerisindeki basınç geri basınç regülatörü (Go Regülatör, Model BP66, ABD) vasıtasıyla 25 ± 1 MPa değerinde sabit tutulmuştur. Reaktörden çıkan akışkan geri basınç regülatörden geçtikten sonra sıvı ve gaz fazın birbirinden ayrılması için gaz/sıvı seperatörden geçirilmiştir. Sıvıdan ayrılan gazlar, gaz bileşenlerinin daha sonra ölçülebilmesi için gaz çantasında (Tedlar Bag, 1 litre) toplanmıştır. Ayrıca, oluşan gazın debisi gaz metre ile (Ritter, MGC1 Model, 1.000

mL/st) ölçülmüştür. Ek-C'de oluşan gaz hacminin ölçümü ve gaz numunesi toplanmasına ait fotoğraflar verilmiştir. Oluşan gaz, sıvı ve katı ürünlerde ilgili parametreler uygun yöntemlere göre analiz edilmiştir.

4.2.2 Deney Düzenekinin İşletilmesi

Sistem çalıştırılmadan önce her deney setinde geri basınç regülatörü (BPR) açılmış ve içinin temizliği kontrol edilmiş ve varsa katı partiküller ve muhtemel kirlilikler giderilmiştir. Ayrıca boru hatlarındaki kalmış olabilecek parçacıkların BPR'nin içine kaçarak basınç ayarlamasını imkansızlaştırması ihtimaline karşı saf su ile temizliği yapılmıştır. Öncelikle saf su ile basınç göstergesine dikkat edilerek BPR kademeli olarak istenen basınca (25 MPa) getirilmiştir. Basınç ayarlaması sırasında BPR'nün birden bire yüksek basınçlara ayarlanmasındansa, küçük artışlarla istenen değere kademeli olarak ulaşılmasının, deney sırasında basıncın kararlı halde tutulma kolaylığı açısından faydalı olduğu tespit edilmiştir. Sistemde istenen basınç sağlandıktan sonra üst, orta ve alt bölgelerdeki termostatlar istenen sıcaklığa ayarlanmış ve ısınmaları beklenmiştir. Termostatlar istenilen sıcaklığa geldikten sonra hammadde beslemesine başlanmıştır. Deneylerde, sistemde istenen sıcaklık ve basınç koşulları oluştuğunda reaktörün ve akışın kararlı hale gelmesi için en az 1 saat besleme yapılmıştır. Deneylerde, sistemin kararlı hale gelmesine yetecek kadar süre geçtikten sonra, reaktörden çıkan gaz ve sıvı ürünler, bir separatör yardımıyla birbirinden ayrılmış ve separatörün üst kısmından ayrılan gaz karışımının bir gaz toplama torbasına (Tedlar Bag) bağlanması suretiyle gaz numunesi alınmıştır. Gaz karışımının içeriği Perkin Elmer Agilent marka 6890N GC-TCD model cihaz ile kantitatif olarak analiz edilmiştir.

Separatörden alt ürün olarak alınan sıvı akımından, deneylerde kullanılmak üzere numune alınmıştır. Elde edilen sıvı ürünlerde Çizelge 4.1'deki deneyler gerçekleştirilmiştir.

Daha önceki deneylerde oluşan kalıntıların sonraki deneyi etkilememesi amacıyla deney düzenekği düzenli temizlik ve bakıma tabi tutulmuştur. Numuneler alındıktan ve deney tamamlandıktan sonra pompadan yaklaşık 30 dakika saf su beslenerek reaktör dahil tüm boru hatlarının içi temizlenmiştir. Temizlemenin ardından su giriş vanası kapatılarak fırının ve reaktörün iç sıcaklığının kendiliğinden düşmesi sağlanmıştır.

Guo vd., [72] % 5 KM içeren biyokütlenin 600 °C sıcaklıkta gazifikasyonunda denge durumunda oluşan gaz miktarının basınçla önemli bir değişim göstermediğini, ancak H₂ miktarının az miktarda arttığını belirtmiştir. Bu sebeple çalışma kapsamında sistemde 25 MPa sabit basınç kullanılmıştır.

Laboratuvar çalışmalarında temel işletme parametrelerinden olan sıcaklık ve hammaddenin katı madde konsantrasyonunun gazifikasyon verimi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için basınç 25 MPa'da ve akış hızı ortalama 25 mL/dk'da sabit tutularak 450, 500, 550, 600, 650 °C sıcaklıklar; % 1 ve % 2 katı madde oranlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Gazlaştırma verimi ve ürün gazın H₂ ve CH₄ içeriğine göre optimum ve en kötü sıcaklık ve katı madde yüzdesi belirlenmiştir. Optimum işletme şartlarında ham biyokütlenin özelliklerinin (selüloz, hemiselüloz, lignin, protein, potasyum, sülfür, kalsiyum, klorür vb.) sistem performansı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda en yaygın olarak kullanılan katalizörlerin alkali katalizörler ve bunların içinde de KOH olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple, bu çalışmada da katalizör olarak KOH kullanılmasına karar verilmiştir. Optimum katalizör miktarının belirlenmesi amacıyla öncelikle %0,5 oranında katalizör ilavesi ile seçilen işletme şartlarında çalışmalar gerçekleştirilmiş, yeterli verim elde edilemediğinden katalizör dozajı %2'ye kadar yükseltılarak çalışmalar tekrarlanmıştır. Katalizör çalışmaları ortalama 15 mL/dk akış hızında 650°C sıcaklık ve 25 MPa basınçta gerçekleştirilmiştir. Ek-A'da sistem işletme bilgileri çizelge halinde verilmiştir.

4.3 Analitik Yöntemler ve Cihazlar

Arıtma çamurunun SKSG ile gazlaştırılmasında temel işletme parametrelerinden olan sıcaklık ve hammaddenin katı madde konsantrasyonu gibi özelliklerinin yanısıra ham biyokütlenin özelliklerinin (temel bileşenler -selüloz, hemiselüloz ve lignin-, protein içeriği, inorganik elementler) ve katalizörün sistem performansı üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada kullanılan arıtma çamurunun karakterizasyonu ve gazlaştırma sonucu oluşan gaz, sıvı ve katı ürünlerin detaylı analizleri su ve atıksu analizleri için APHA Standart Metotlar [160] ve ilgili metotlara göre gerçekleştirilmiştir. Arıtma çamurunun karakterizasyonu için gerçekleştirilen analizler ile SKSG prosesi sonrası elde

edilen sıvı, katı ve gaz ürünlerde gerçekleştirilen analizler ve deney yöntemleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Bu analizlerden TOK, fenol ve gaz analizleri Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde; metaller, SEM-EDX, FTIR ve XRD analizleri Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kimya Bölümü ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz Macro Cube cihazı ile Artvin Çoruh Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde gerçekleştirilmiştir. Selülozik madde analizi ise Konya BSK analiz laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca en iyi giderim verimi olan ve en yüksek H₂ gazı eldesi gerçekleştirilen şartta alınan katı ürünün organik yapısı hakkında bilgi edinmek için FTIR analizi, mineralojik yapısını belirlemek için poli kristal XRD analizi, inorganik içerik ve görüntüsünü elde etmek için SEM-EDS ve metal analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1 Hammadde, gazlaştırma sonucu oluşan sıvı, gaz ve katı ürünlerde gerçekleştirilen analizler, kullanılan yöntemler ve cihazlar

Parametre	Analiz Yöntemi	Cihaz
Hammadde ve Sıvı Ürün Analizleri		
pH, İletkenlik (EC)	-	WTW pH meter ve Conductivity meter
Su Muhtevası	APHA (2012) 2540-B	Elektro Mag M 6040P
Uçucu Katı Madde (UKM), Kül	APHA (2012) 2540-G	Lenton Kül Fırını
Renk	APHA (2012) 2130 B	Nova Spectrophotometre
Bulanıklık	APHA (2012) 2120 C	WTW Turbidity Meter
Toplam Organik Karbon (TOK)	-	Shimadzu TOC-TN Cihazı
KOİ	APHA (2012) 5220-D	Termoreaktör
BOİ	-	Oxitop
NH ₃ /TKN	APHA (2012) 4500-Norg-B-C	VELP DK.6 Parçalama ve VELP-UDK 132 Distilasyon Cihazı
UYA	APHA (2012) 5560-C	Gerhardt-KI Distilasyon Cihazı
Sülfat	APHA (2012) 4500-SO ₄ -2 E	UV-Visible Spektrofotometre
Klorür, Nitrat, Nitrit, Florit,	-	Nova Spectrophotometre Merck Kit
Toplam Fosfor		
Karbonhidrat	Dubois vd., [161] Fenol-sülfürik asit yöntemi	UV-Visible Spektrofotometre
Fenol	-	Perkin Elmer Flexar HPLC
Selüloz, Hemiselüloz, Lignin	Van Soest [162]	Hizmet alımı
Çözülmüş Protein	Lowry vd., [163]	Termal Hot Plate ve Varian 50 CONC UV-Visible Spektrofotometre
Ham Protein	APHA (2012) 4500-Norg-B-C	VELP DK.6 Parçalama ve VELP-UDK 132 Distilasyon Cihazı
Metaller (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Na, K, Mg, Ca, Mn, Al, Si)	APHA (2012) 3500-B	Berghof Parçalama Cihazı, Perkin Elmer Optima 7000 ICP-OES (GTÜ) Agilent 7700 ICP-MS (YTÜ) Shimadzu 9000 ICPE-AES (YTÜ)
Elementel Analizler (CHNS)	-	Macro Cube
SEM-EDX	-	Philips XL 30 SFEG SEM-EDAX Zeiss EVO LS 10 SEM-EDX
XRD	-	Panalytical Xpert Pro
FT-IR	-	Perkin Elmer Spectrum 100
Gaz Ürün Analizleri		
Hidrojen (H ₂), Karbon dioksit (CO ₂), Metan (CH ₄), Karbon monoksit (CO), Hidrojen Sülfür (H ₂ S)	-	Perkin Elmer Agilent 6890N GC TCD

4.3.1 Protein Analizi

4.3.1.1 Çözünmüş Protein Analizi (Lowry Yöntemi)

Çözünmüş protein miktarı literatürde en yaygın metot olan Lowry yöntemine göre belirlenmiştir [163]. Analizde kullanılan kimyasallar standart sığır serum albümini, A, B ve C çözeltileri, 2N NaOH ve Folin reaktifidir. A, B ve C çözeltileri distile suda sırasıyla NaOH ve Na₂CO₃, CuSO₄.5H₂O ve sodyum 2 tartarat içermektedir. A, B ve C çözeltileri 100:1:1 oranında karıştırılarak taze Lowry çözeltisi hazırlanmıştır. Folin çözeltisi, 2N'lik folin reaktifinden 5 mL ve 6 mL saf su alınarak hazırlanmıştır. Distile su ile 100 mg/L protein içeren stok çözelti hazırlanmıştır ve hazırlanan bu stok çözeltiden farklı oranlarda seyreltmeler yapılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Stok çözelti buzdolabında saklanmıştır.

Protein konsantrasyonunu ölçmek için katı numunelerden uygun miktarda alınıp 2N NaOH'ten 3 mL ilave edilmiş ve 100°C'de 10 dk hidroliz edilmiştir. Ardından 4.000 rpm'de 20 dk santrifüj edilmiş, hidrolizat oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 2 mL sıvı numune alınmıştır. 2,8 mL A/B/C çözeltisi karışımından ilave edilip vorteksledikten sonra oda sıcaklığında ve karanlıkta 20 dk bekletilmiştir. Sonrasında 0,4 mL folin çözeltisi ekleyip hızlıca vorteks yardımıyla karıştırıldıktan sonra karışım oda sıcaklığında ve karanlıkta 30 dk bekletilmiştir. Bekleme sonrası oluşan rengin absorbansı 660 nm'de okunmuştur.

Sıvı numunelerde ise santrifüj ya da süzme gerçekleştirilip uygun oranda seyreltme yapıldıktan sonra A/B/C ve folin çözeltisi eklenerek aynı işlem uygulanmıştır.

Standartların konsantrasyonları apsis, absorbansları ordinata yerleştirilerek kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Bu yöntemle elde edilen kalibrasyon eğrisinin formülü aşağıda verilmiştir.

$$\text{Absorbans} = 0,00532 * \text{konsantrasyon} + 0,01753 \text{ (10-100 mg/L için, } R^2=0,99885) \dots (4.1)$$

4.3.1.2 Ham Protein Analizi (Kjeldahl Yöntemi)

Protein analizinde kullanılan bir diğer yöntem Kjeldahl yöntemi olup Danimarkalı kimyacı Johan Kjeldahl tarafından 1883'te geliştirilmiştir. Bu yöntem ile protein halinde

olmayan amin, amid ve amonyum gibi azot içeren tüm bileşikler de protein gibi belirlendiği için bu yöntemle Ham Protein tayini denilmektedir. APHA (2012) 4500-Norg-B-C'ye göre azot miktarı belirlenir. Azot miktarının protein değerine çevrilmesi için pek çok proteinin yapısında %16 N olduğu için yani $100/16=6,25$ değeri ile çarpılarak belirlenir [164].

4.3.2 Karbonhidrat Analizi

Karbonhidrat analizi Dubois vd. [161] tarafından geliştirilen Fenol-sülfürik asit yöntemi ile belirlenmiştir. Standart olarak glikoz kullanılmıştır. Analizde gerekli reaktifler %80 (w/w) fenol çözeltisi, konsantre sülfürik asit ve 1M H₂SO₄'dür. Distile su ile 100 mg/L glikoz içeren stok çözelti hazırlanmıştır ve hazırlanan bu stok çözeltiden farklı oranlarda seyreltmeler yapılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.

Karbonhidrat konsantrasyonunu ölçmek için katı numunelerden uygun miktarda alınıp 1M H₂SO₄'ten 3 mL ilave edilerek 90°C'de 1 saat hidroliz edilmiştir. 4.000 rpm'de 20 dk santrifüj edildikten sonra hidrolizat oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. 2 mL sıvı numune alınarak 5 mL konsantre H₂SO₄ ve 50 µL fenol eklenip hızlıca karıştırıldıktan sonra 30°C'de 15 dk soğuması beklenmiştir ve bekleme sonrası oluşan rengin absorbansı 490 nm'de okunmuştur.

Standartların konsantrasyonları apsis, absorbansları ordinata yerleştirilerek kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Bu yöntemle elde edilen kalibrasyon eğrisinin formülü aşağıda verilmiştir.

$$\text{Absorbans} = 0,01751 * \text{konsantrasyon} - 0,00121 \quad (10-100 \text{ mg/L için, } R^2=0,996) \quad (4.2)$$

4.3.3 Lignoselülozik Madde Analizi

Selüloz, hemiselüloz ve ligninin belirlenmesinde genelde Goering ve Van Soest [162] tarafından geliştirilen yöntem kullanılmaktadır. Son zamanlarda, Ankom Teknolojisi tarafından Van Soest analiz yöntemleri temeline dayanan bir filtre torba yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem Van Soest analiz yönteminin bir modifikasyonu olup kullanılan çözeltiler aynıdır. Ankom Teknolojisinde kullanılan filtre torbalar nitrojen ve kül içermeyen, %72 lik H₂SO₄'e dayanıklı ve 25 mikron gözenek çapına sahip polietilen

torbalaradır. Bu analizler sonucunda NDF (nötr deterjan lifi), ADF (asit deterjan lifi) ve ADL (asit deterjan lignin) sonuçları elde edilir. Burada;

Lignin= % ADL

Selüloz= %ADF-%ADL

Hemiselüloz= %NDF-%ADF

şeklinde hesaplanır [162].

4.3.4 Gaz Analizleri

Aritma çamurunun süperkritik şartlarda gazlaştırılması sonucu oluşan gazın kompozisyonu (CH_4 , CO_2 , H_2 , CO , H_2S) Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki Termal İletkenlik Detektörüne (TCD) sahip Perkin Elmer Agilent 6890N modeli gaz kromatografi (GC) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz için HP Plot Q + Molecular Sieve kolonları ($60\text{m} \times 530\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmış ve gaz akışı 6 mL/dakika'dır. Fırın sıcaklığı 40°C 'de 10 dk bekletildikten sonra ve dakikada 40°C artış ile 120°C 'ye ulaşınca 3 dakika bekletilmiştir. TCD dedektörün sıcaklığı ise 250°C 'dir. Toplam analiz süresi 15 dakikadır.

Çizelge 4.2 Gaz standart karışımları

Gaz Bileşenleri (%)	Standart 1 (Habaş)	Standart 2 (Elit)	Standart 3 (Hat)
Karbondioksit	32	5	-
Karbonmonoksit	2	5	10
Metan	28	4	-
Hidrojen	Balans	4	-
Hidrojen sülfür	-	-	5
Azot	-	-	Balans
Helyum	-	Balans	-

Gaz bileşimini tayin etmek için üç noktalı kalibrasyon üç farklı standart gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada kullanılan gaz standartlarının karışımları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Bu gaz karışımları kullanılarak elde edilen kalibrasyon denkleminin korelasyon katsayısı $R^2 > 0,99933$ elde edilmiştir.

4.4 Çalışmada Kullanılan Hesaplamalar

4.4.1 Akışkanın Yoğunluğu ve Reaktörde Kalma Süresi

Sisteme beslenen arıtma çamurunun büyük kısmı su olduğu için, arıtma çamurunun yoğunluğunun saf suyun yoğunluğuna eşit olduğu kabul edilebilir. Saf su için reaksiyon koşullarında Peng-Robinson eşitliği (4.3) kullanılırsa;

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (4.3)$$

Burada;

a: Merkezsizlik faktörü (ω) ve indirgenmiş sıcaklığa ($T_r = T/T_c$) bağlı parametre,

$$a(\omega, T_r) = a_c \alpha(\omega, T_r) \quad (4.4)$$

$$a_c = \frac{0,45724(RT_c)^2}{P_c} \quad (4.5)$$

$$\alpha(\omega, T_r) = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (4.6)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (4.7)$$

b: Eşhacimdir (itici parametredir)

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c} \quad (4.8)$$

$$Z^3 - (1 - b)Z^2 + (a - 3b^2 - 2b)Z - (ab - b^2 - b^3) = 0 \quad (4.9)$$

Burada Z sıkıştırılabilirlik katsayısı olup (4.9) denklemi yoğunluğa göre tekrar düzenlendiğinde;

$$(b^3P - b^2RT - ab)\rho^3 + (3b^2P - 2bRT - a)\rho^2 - (bP - RT)\rho + P = 0 \quad (4.10)$$

denklemini elde edilir.

Burada;

v: Molar hacim (cm^3/mol)

R: Gaz sabiti

P: Çalışma basıncı (bar)

T: Çalışma sıcaklığı (K)

ρ : Suyun yoğunluğu

göstermektedir.

(4.10) denklemi çözüldüğünde elde edilen gerçek kök, akışkanın işletme şartlarındaki yoğunluğunu vermektedir.

Yukarıdaki denklemlerin çözümü Mathcad 14 programı ile yapılmıştır.

Çalışma şartlarındaki yoğunluğa göre reaktörde kalma zamanı ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

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

Burada;

Vreaktör: Reaktör hacmi (mL)

$\rho_{sc}(P,T)$: Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık ve basınçtaki akışkanın yoğunluğu (gr/mL)

ρ_L : Pompaya beslenen akışkanın yoğunluğu (gr/mL)

Q_T : Sisteme beslenen çözeltinin hacimsel akış debisidir (mL/sn).

4.4.2 TOK Verimi

TOK giderim verimi aşağıdaki eşitliğe göre belirlenmiştir.

$$\% X = \frac{[TOK]_0 - [TOK]_i}{[TOK]_0} \quad (4.12)$$

Burada; $[TOK]_0$ ve $[TOK]_i$, sırasıyla, arıtma çamurundaki başlangıç TOK konsantrasyonunu ve gazlaştırma sonrası oluşan sıvı ürünündeki TOK konsantrasyonunu göstermektedir.

SONUÇLAR

Atıksuların arıtımı sonucu oluşan arıtma çamurlarının süperkritik su gazifikasyonu ile bertarafı ve enerji elde edilebilirliğinin araştırıldığı bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi arıtma çamurunun karakterizasyonu, SKSG prosesine ait işletme parametrelerinin optimizasyonu ve enerji potansiyeli ile ilgili olarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

5.1 Arıtma Çamuru Karakterizasyonu

İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nden temin edilen kuru çamurun karakterizasyonu kapsamında yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik atıksu arıtım tesisinden temin edilen arıtma çamuru karakterizasyonu

Parametre	Ortalama	Parametre	Ortalama
pH (18,6°C)	5,8	Kadmiyum (mg/L)	<0,0005
İletkenlik (µS/cm, 18,6°C)	1.939,0	Krom (mg/L)	0,7
Su Muhtevası (%)	2,0	Bakır (mg/L)	1,2
Uçucu Katı Madde (%)	57,4	Nikel (mg/L)	7,4
Kül (%)	42,6	Kurşun (mg/L)	0,003
TOK (%)	28,6	Çinko (mg/L)	0,4
TN (%)	5,6	Mangan (mg/L)	0,3
Toplam Fosfor (mg/kg)	9.245,0	Demir (mg/L)	3,2
TKN (mg/kg)	22.420,0	Magnezyum(mg/L)	75,0
Sülfat (mg/kg)	460,0	Kalsiyum (mg/L)	94,6
Klorür (mg/kg)	2.970,0	Alüminyum (mg/L)	5,36
Florür (mg/kg)	<2,0	Civa (mg/L)	<0,0002
Ham Protein (%)	27,4	Arsenik (mg/L)	0,3
Ham Selüloz (%)	9,6	Kobalt (mg/L)	0,1
Şeker (%)	2,5	Sodyum (mg/L)	78,5
Humik+ Fulvik Asit (%)	61,0	Gümüş (mg/L)	<0,0005
Hemiselüloz (%)	4,1	Potasyum (mg/L)	428,3
Selüloz (%)	11,1	Titanyum (mg/L)	0,1
Lignin (%)	30,1	Silisyum (mg/L)	1,1
-	-	Platin (mg/L)	<0,01

İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinden (A.A.T) alınan arıtma çamurunun uçucu katı madde içeriği %57,4 olarak belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda

ikincil çamurların organik içeriğinin %59-88 arasında değiştiği belirtilmiştir [165]. Yıldız [12] tarafından yapılan çalışmada Paşaköy İleri Biyolojik A.A.T'den temin edilmiş susuzlaştırılmış arıtma çamurunun UKM içeriğinin %55 olduğu ifade edilmiştir. Arıtma çamurunun kül içeriği % 42,6 olarak belirlenmiştir. Kül içeriğinin yüksek olması özellikle süperkritik koşullarda korozyona sebep olabilecek inorganiklerin (Na, K, Ca gibi) yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Kül yüksek sıcaklıklarda korozif olmakla birlikte 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Na ve K tuzlarının, tarın parçalanma reaksiyonlarını katalizlediği ifade edilmektedir [166]. Arıtma çamurunun pH'ı 5,8 olarak belirlenmiş olup literatürde 6,5-8 aralığında değiştiği ifade edilmiştir [166]. Asidik pH değerlerinde Na, K, N ve Fe içeriği yüksek olan çamurlarda gaz verimi daha yüksek elde edilmiştir [152]. Süperkritik gazifikasyon prosesinde hammaddenin alkali olması proteinler, selülozik maddeler ve lipidlerin hidrolizini kolaylaştırdığından dolayı tercih edilmektedir [167].

Ham arıtma çamurundaki azot ve fosfor konsantrasyonları sırasıyla 56.000 mg/kg (%5,6) ve 9245 mg/kg (% 0,92) olarak tespit edilmiştir. İkincil çamurların azot ve fosfor içeriklerinin sırasıyla %2,4-5,0 ve 0,6-2,3 arasında değiştiği literatürde belirlenmiştir [165]. Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik kapsamında kurşun, kadmiyum, krom, bakır, nikel, civa ve çinko konsantrasyonlarına ait sınırlamalar mevcuttur [168]. Literatürde ise çamur ile ilgili yönetmeliklerde arsenik, kadmiyum, krom, bakır, kurşun, molibden, nikel, selenyum, çinko ve civanın sınırlandırılan metaller olduğu ifade edilmiştir [18]. Bu metallerden nikel, krom, çinko, arsenik ve bakırın değerleri sırasıyla 7,4; 0,7; 0,4; 0,3 ve 1,2 mg/L olarak belirlenmiştir. Ağır metallerden Cd, Hg, Pb ve Zn ise yüksek sıcaklıklarda buharlaşabilir ve gazla sürüklenebilirler [166].

Süperkritik koşullarda reaktör duvarları, biyokütlede bulunan alkali tuzlar ve korozyon ürünü olan Ni, Fe, Cr gibi geçiş elementleri katalizör gibi davranabilir ve reaktör materyalinden sıvı ürünlere karışabilir [106, 169].

Süperkritik gazifikasyon prosesinde hammadde içerisindeki klor, sülfat/sülfür ve fosfor içeren bileşiklerin oksitlenmesi sonucu asitler olduğu için korozyona sebep olabilmektedir [141]. Çalışmada kullanılan arıtma çamurunun fosfor, klorür, florür ve

sülfat içeriği sırasıyla 9.245, 2.970, <2 ve 460 mg/kg olarak belirlenmiştir. Korozyonun az olması için hammaddenin sülfür, klor ve silika içeriği düşük olmalıdır. Korozyonun az olması için hammaddenin S/Cl⁻ oranının 2'den küçük olması gerektiği belirlenmiştir [170]. Bu çalışmada kullanılan arıtma çamurunun S/Cl⁻ oranı 1,6'dır.

Arıtma çamurunun temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz, lignin ve proteinlerden oluşur. Ham arıtma çamurunda bu bileşenlerin miktarları sırasıyla %11,1, %4,1, %30,1 ve %27,4 olarak belirlenmiştir. Literatürdeki bilgilere göre ise arıtma çamurunun temel bileşenlerini protein ve lignin oluşturmaktadır. Arıtma çamuru genel olarak %18-40 protein ve %23-29 lignin içermektedir [171]. Bu bileşikler süperkritik şartlarda birbirlerini etkileyerek nihai ürünlerin bileşimini ve sistemin verimini etkileyebilirler [171]. Yüksek lignin içeren çamurun yüksek Ar-OH (fenol) gruplarına sahip olduğu belirlenmiştir [171, 172]. Zor ayrışabilen bileşiklerden lignin içeriğinin yüksek olması gazifikasyon prosesinde tar oluşumunu arttırabilmektedir [173].

Maillard ürünleri reaksiyon hızını sınırlayan bileşikler [174] olup peptit bağlarından dolayı kararlı bileşiklerdir. Süperkritik şartlarda proteinlerin ayrışması sonucu daha çok fenol oluşumu ve daha düşük gaz verimi elde edilir [122, 156]. Bu yüzden proteinler gibi Maillard ürünlerinin fazla olması istenmemektedir.

Proteinlerin süperkritik şartlardaki ayrışma kademeleri aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir [124].

Proteinler → Aminoasitler → Hidrokarbonlar, Aminler, Amonyak, Aldehitler ve Asitler

Lignoselülozik bileşikler (selüloz, hemiselüloz ve lignin) hidrojen bağları ve Van der Waals bağları ile bağlıdır. Hemiselüloz, pentoz ve heksozların heterojen polimerleri olup kolayca şekerlere hidrolize olurlar. Lignin'in ayrışması ise çapraz bağlı fenol alkol yapısına sahip olması ve güçlü eter (C-O-C) ve (C-C) bağları ile bağlı olmasından dolayı daha zordur [124]. 220°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hemiselülozun tümü ve ligninin önemli bir kısmı çözünür. Kalan lignoselülozik bileşikler ise daha yüksek sıcaklıklarda hidrolize olurlar [108]. SKSG'nda selüloz lignine göre daha fazla hidrojen üretirken lignin daha fazla metan üretmektedir [83].

Aritma çamurundaki humik ve fulvik asit içeriği %61 olarak belirlenmiştir. Aritma çamurundaki humik maddelerin %80'ini humik asitler oluşturmaktadır. Humik asitin yapısı fulvik asite kıyasla daha fazla aromatik ve daha az alifatik bileşik içermektedir. Bu yüzden de fulvik asit daha az enerji içeriğine sahiptir ve süperkritik şartlarda daha kolay gazlaştırılmaktadır [175]. Radikal sönmüleyici olarak davranabilen humik maddeler diğer bileşiklerle etkileşerek H₂ ve CH₄ içeriğinin azalmasına [176], reaktörün tıkanmasına, tar oluşumuna ve korozyona sebep olabilirler [175].

Aritma çamurunun elementel analizi Artvin Çoruh Üniversitesi Bilim-Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (Macro-Cube model cihazı) gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan ham arıtma çamuruna ait elementel analiz sonuçları ile farklı çalışmalarda gerçekleştirilen elementel analiz çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Aritma çamuru elementel analiz

Parametre	Bu çalışma	Dünya*	Türkiye*
C (%)	29,25	40,57	39,48
H (%)	4,43	5,36	6,19
N (%)	5,29	4,50	3,93
S (%)	0,47	1,20	1,45
O (%)	17,98	23,50	25,46
C/N	5,53	9,02	10,05
HHV (MJ/kg)	13,16	15,10	12,00

*Bu bilgiler Werle ve Wilk [65] kaynağından alınmıştır.

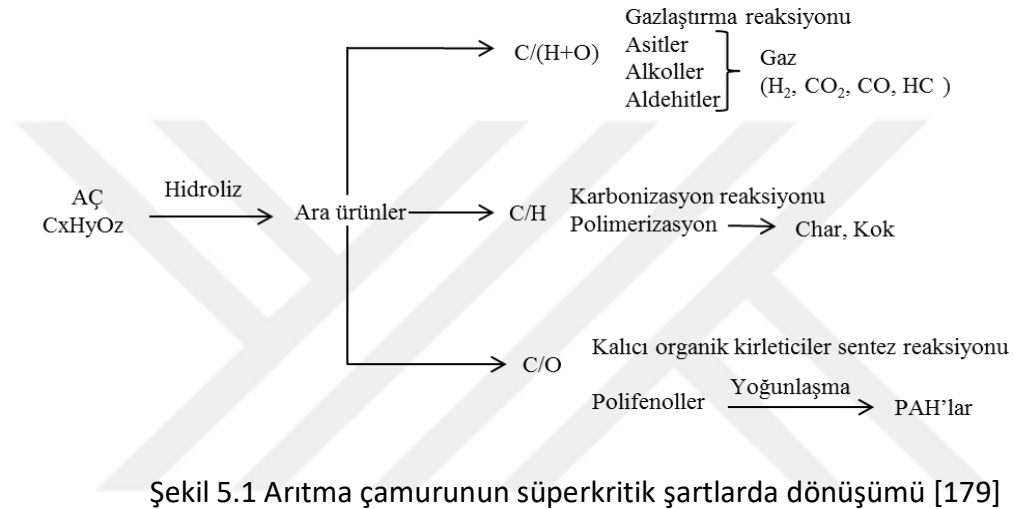
Çalışma kapsamında gerçekleştirilen elementel analiz sonuçlarına göre ham arıtma çamurunun kimyasal formülü C₁₆₇H₃₀₃O₇₇N₂₆S veya basitleştirilmiş haliyle C₂H₄O olarak elde edilmiştir.

Aritma çamurunun üst kalorifik değeri eşitlik (5.1)'de verilen Dulong formülü ile hesaplanmıştır.

$$HHV (MJ/kg) = 0,03383 * \%C + 1,443 * (\%H - \%O/8) + 0,0927 * \%S + 0,01494 * \%N \quad (5.1)$$

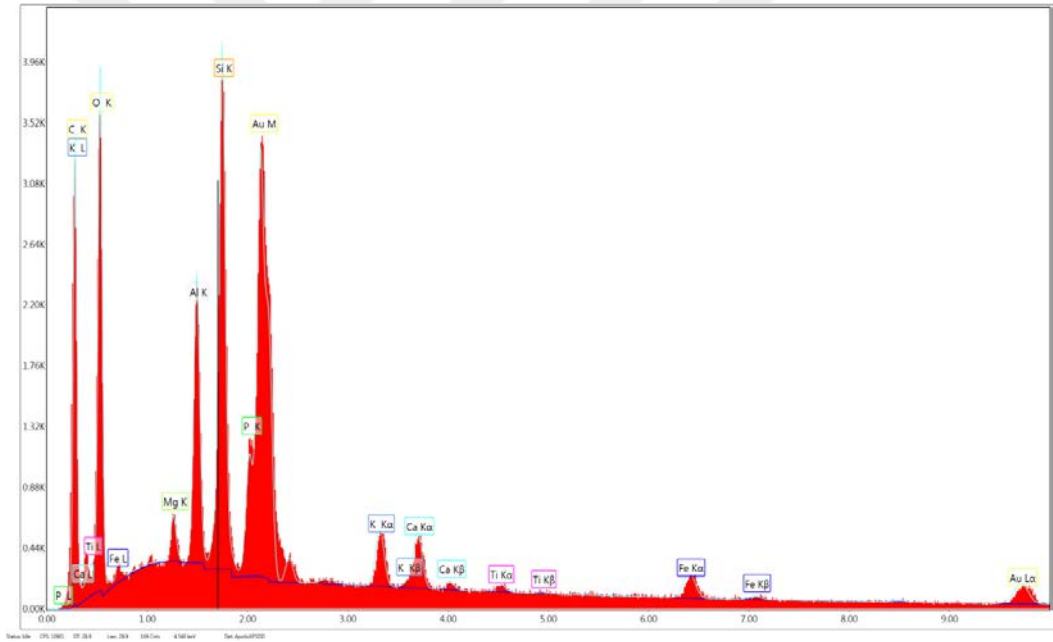
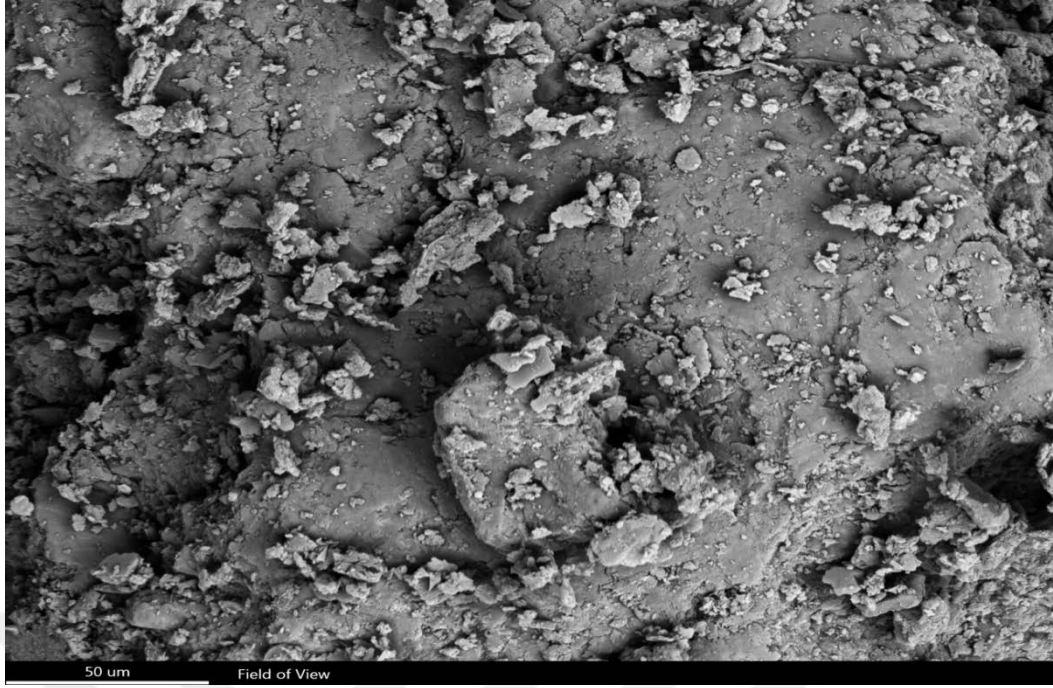
Dulong formülüne göre yapılan hesaplama sonucunda arıtma çamurunun üst kalorifik değeri 13,2 MJ/kg olarak bulunmuştur. Literatürdeki verilere göre aktif çamurun ısı değeri yaklaşık olarak 15 MJ/kg iken stabilize edilmiş çamurunun ısı değeri ise 11 MJ/kg'dır [65].

Süperkritik şartlarda maksimum H₂ üretiminin hammaddenin H/C ve O/C oranlarına bağlı olduğu ifade edilmiştir [177]. O/C oranının 1'den küçük olması kısmi oksidasyonun olduğunu gösterir [178]. Bu çalışmada kullanılan arıtma çamurunun H/C ve O/C oranları sırasıyla 1,8 ve 0,5'dir. C/H+O, C/H ve C/O oranlarındaki artış sırasıyla daha yüksek gaz, char ve PAH üretimine neden olur. Daha yüksek organik madde içeriği daha yüksek gaz üretimine ve başlıca fenoller olmak üzere yağların daha fazla oluşmasına sebep olur [79, 179]. Şekil 5.1'de arıtma çamurunun süperkritik şartlarda dönüşümü şematik olarak gösterilmiştir.



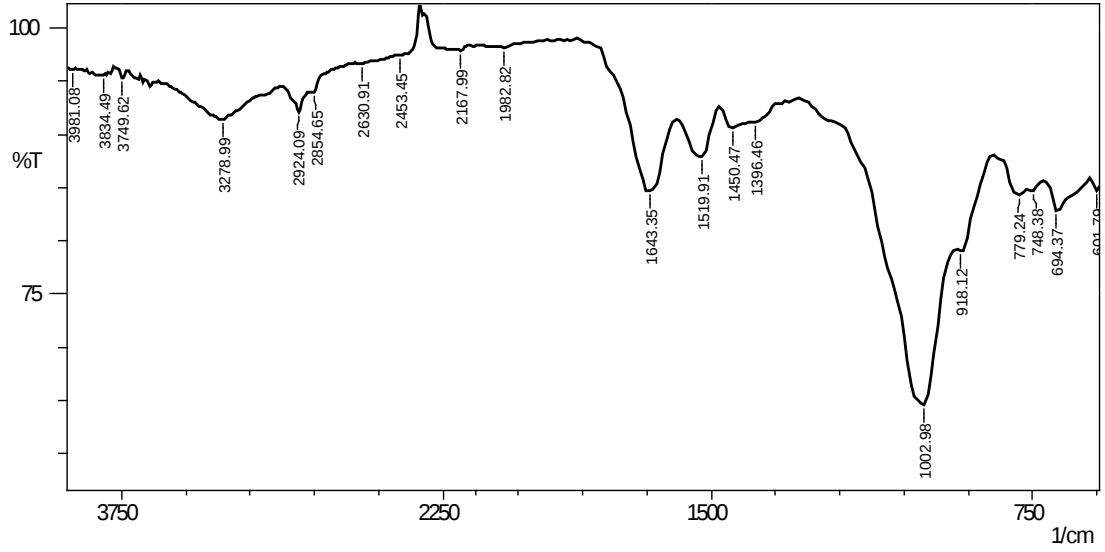
Şekil 5.1 Arıtma çamurunun süperkritik şartlarda dönüşümü [179]

Arıtma çamurunun yapısal ve morfolojik özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için SEM-EDX ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Arıtma çamurunun SEM-EDX görüntüleri Şekil 5.2'de verilmiş olup Ek-B'de daha detaylı SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.2 Arıtma çamuru SEM-EDX görüntüleri

SEM-EDX görüntülerinden arıtma çamurunun düzensiz ve heterojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. EDX analizi sonucunda elementlerin ağırlıkça yüzdeleri belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar elementel analiz sonuçları ile de uyumludur. Al ve Si içeriğinin yüksek olmasının sebebinin arıtma çamurunun susuzlaştırma/kurutmaya tabi tutulmuş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Arıtma çamuru FTIR sonuçları Şekil 5.3'te görülmektedir



Şekil 5.3 Arıtma çamuru FTIR analizi sonuçları

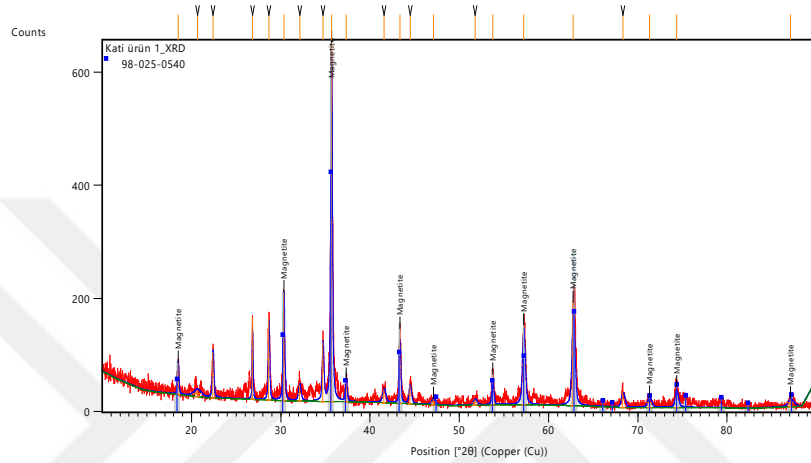
Moleküler bağ karakterizasyonu yapmak ve herhangi bir maddedeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupları, yapıdaki bağların durumunu ve bağlanma yerlerini belirlemek için FTIR analizi yapılabilir. Fonksiyonel gruplar korelasyon tablolarından ya da cihaza yüklenmiş olan kütüphaneden tanımlı olan maddelerle belirlenmektedir. Bu çalışmada, Şekil 5.3'te verilen FTIR analiz grafiği için piklerin olduğu noktalardaki dalga boyu ile korelasyon tablosundaki dalga boyuna karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. FTIR grafiğindeki pikler incelendiğinde, en yoğun pikler 1002.98, 1643.35, 694.37, 918.12, 779.24, 1519.91, 2854.65 ve 2924.09 cm^{-1} de görülmüştür. 1002.98 cm^{-1} deki pik eterlerdeki C-O veya alkil halid sınıfından C-F bağıdır. Aynı zamanda bu bant selülozun varlığını da gösterir [180]. 675-1000 cm^{-1} deki pikler =C-H bağına ait olup alken grubudur. 1643.35 cm^{-1} deki bant ise amid grubundan C=O bağına aittir. 2924.09 ve 2854.85 cm^{-1} deki absorpsiyon bantları alifatik gruplara ve alken grubundan C-H fonksiyonel grubuna ve asit grubundan O-H fonksiyonel grubuna sahiptir. 1519.91 cm^{-1} deki pik ise aromatik sınıftan C=C bağına ait olabilir. 3278.99 cm^{-1} 'deki görülen geniş bant ise hidroksil gruplarının -OH ve -NH gruplarının varlığına işaret etmektedir.

1500-1700 cm^{-1} bantları humik madde gibi organik maddelerin fonksiyonel gruplarına aittir. 1000 cm^{-1} merkezli geniş bant Si-O ve Al-O bağlarına atfedilmektedir. 1450 cm^{-1} bant karbonhidratların varlığını gösterir [181].

SEM-EDX analizi ile FTIR analizi sonuçlarının birbiri ile tutarlı olduğu görülmektedir. Al ve Si içeriği her iki analizde de yüksek elde edilmiştir.

Aritma çamurunun FTIR analizi sonucunda karbonhidrat, azot, protein, humik maddeler, amid, eter gibi alifatik ve aromatik gruplarının olduğu sonucuna varılmıştır.

Aritma çamurunun mineralojik özelliklerini belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Aritma çamuru XRD sonuçları Şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.4 Arıtma çamurunun XRD analizi sonuçları

XRD analiz sonucunda, arıtma çamurunda magnetit (Fe_3O_4) minerali tespit edilmiştir. Literatürde bazı araştırmacıların yapmış oldukları çalışmada ise genellikle silisyum içerikli quartz ve karbonatlardan kalsit (CaCO_3) ve dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) minerallerinin varlığı tespit edilmiştir [28, 181]. Farklı mineral içermesi arıtma çamurunun özelliklerinin bölgeden bölgeye ve uygulanan arıtma yöntemlerine göre değiştiğini göstermektedir.

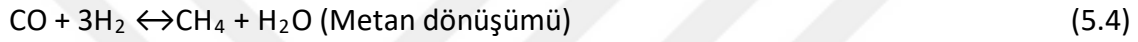
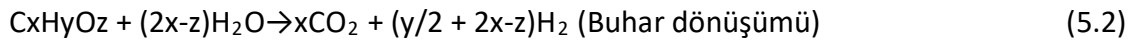
5.2 Süperkritik Gazifikasyon Çalışmaları

Süperkritik gazifikasyon çalışmaları kapsamında her bir deney için kurutulmuş ve öğütülmüş arıtma çamurundan yeterli miktarda alınarak istenen katı madde (KM) içeriğine sahip 10 L’lik bir karışım saf su ile hazırlanmıştır. SKSG sistemi önce saf su ile beslenmiş basınç ayarlandıktan sonra rezistanslar istenilen sıcaklığa ayarlanmıştır. Reaktör ayarlanan sıcaklığa ulaştıktan sonra (yaklaşık 2 saat) istenen katı madde muhtevasına sahip olacak şekilde hazırlanan karışım sisteme beslenmiştir. Her

çalışmada iki gaz numunesi alınmıştır. Gaz numuneleri hammaddenin reaktöre beslenmesinden yaklaşık 1 saat sonra alınmaya başlanmıştır. Sıvı numuneler ise gaz numuneleri alınmaya başladıktan sonra alınmıştır.

5.2.1 Sıcaklığın Gazlaştırma Verimine Etkisi

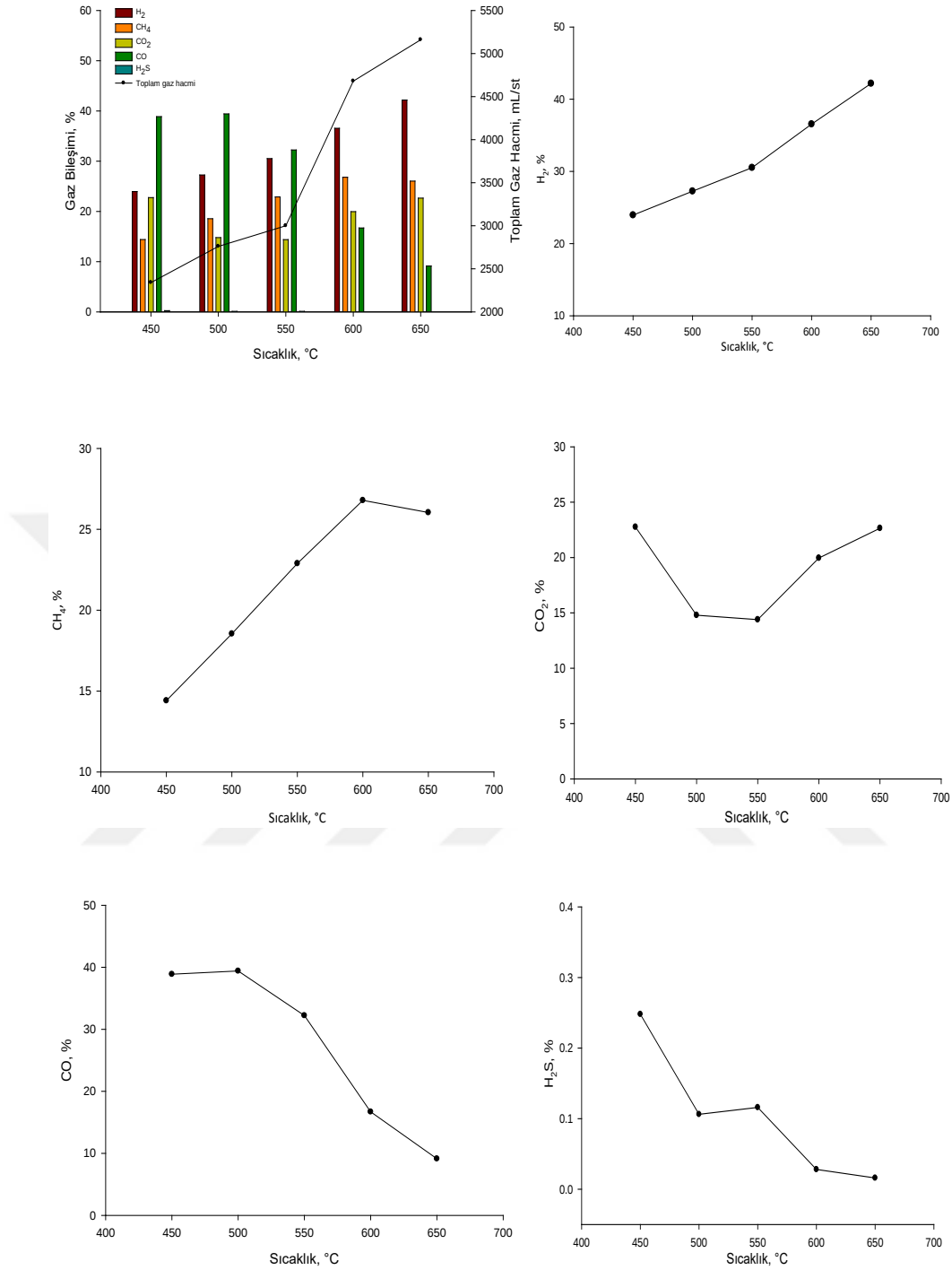
SKSG prosesi ile elde edilen gazın % 40-60 arasında H₂; % 30-70 arasında CO₂; % 15-25 arasında CH₄ ve % 5-30 arasında CO içerdiği belirlenmiştir [3]. Genellikle biyokütle gazifikasyonunda CO içeriği daha düşüktür. SKSG prosesi ile biyokütlenin gazlaştırılmasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir.



H₂'nin kaynağı buhar dönüşümü (5.2) ve su-gaz değişim (5.3) reaksiyonlarıdır. CH₄, CO₂ ve CO'nin kaynağı ise ara ürünlerin reaksiyonlarıdır (dealkilasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon). SKSG prosesi genelde endotermik olduğu için gaz oluşumu yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir. Sıcaklık arttıkça metan dönüşümünde reaksiyon sola doğru gerçekleşir. Oysa SKSG şartlarında metanın kararlı olması sebebiyle sıcaklık arttıkça metan içeriği de artmaktadır [182]. H₂S başlıca sülfür içeren gaz bileşiği olup oluşumunun sıcaklığa ve katalizöre bağlı olmadığı ifade edilmiştir [178]. Azot (N) ve kükürt (S) içeren gaz bileşikleri düşük sıcaklıklarda oluşan gaz bileşenleri olduğundan [174] süperkritik şartlarda oluşumları azdır. Ayrıca, CO₂, N₂, O₂ ve hidrokarbon gibi gazlar süperkritik suda yüksek çözünürlüğe sahiptirler [178]. Bu sebeple de N₂, O₂ gazları ve metan hariç diğer hidrokarbonlar küçük miktarda bulunur.

Aritma çamurunun SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla %1 KM içeriğine sahip çamur kullanılarak 450-650°C sıcaklık aralıklarında çalışmalar gerçekleştirilmiş ve her bir sıcaklıkta oluşan gaz bileşimi analiz edilmiştir.

%1 KM içeriğine sahip arıtma çamuru sisteme ortalama 25 mL/dk debi ile beslenmiştir. Optimum sıcaklığın belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda alınan gaz numunelerinde gaz bileşenlerinin değişimi ve bir saatlik işletme süresince oluşan toplam gaz hacmi Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5 Arıtma çamurunun SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında gaz bileşiminin ve gaz hacminin sıcaklıkla değişimi (25 MPa, %1 KM)

Arıtma çamurunun SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda oluşan gaz ürünlerin bileşiminin reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği gözlenmiştir. 450 °C sıcaklıkta gaz üründeki H₂ miktarı %22 iken, sıcaklık arttıkça kademeli olarak artmış ve 650°C de

%43'e ulaşmıştır. Benzer şekilde gaz ürünündeki CH₄ içeriği de %12'den %26'ya kadar yükselmiştir. Gaz ürün içerisindeki CO ve H₂S miktarları ise sıcaklık arttıkça azalmıştır. 450°C'de %40 civarında ölçülen CO miktarı 650°C'de %9 olarak belirlenmiştir. Sıcaklıktaki artışa bağlı olarak gaz veriminin artması sonucu oluşan saatlik toplam gaz hacmi de artmıştır. 450°C'de gazlaştırma sonucunda 2.340 mL/st gaz oluşurken 650°C'de bu değer 5.160 mL/st olarak ölçülmüştür.

Aritma çamuru karakterizasyonu için gerçekleştirilen analizlerde (FTIR, protein, lignin, hemiselüloz, selüloz, karbonhidrat, humik ve fulvik asit), arıtma çamurunun lignin, karbonhidrat (selüloz ve hemiselüloz), humik maddeler ve protein içerdiği tespit edilmiştir (Çizelge 5.1 ve Şekil 5.3). Bu bileşikler gazifikasyona dirençlidirler ve serbest radikal tutuculardır. Hızlı hidroliz, yüksek gaz verimi ve bu bileşiklerin olumsuz etkilerinin minimizasyonu için daha yüksek sıcaklıklar gereklidir. Bu bileşikleri içeren arıtma çamuru, alg gibi gerçek biyokütleler ile glikoz, alanin ve tuz karışımı içeren model biyokütlenin süperkritik şartlarda gazifikasyonunun incelendiği çalışmalarda da aynı gözlemler yapılmıştır [122, 180, 183, 184]. Arıtma çamuru kompleks bir yapıya sahip olduğu için bu karmaşık bileşikler birbirini etkilemektedir. Örneğin, karbonhidrat ve protein reaksiyona girerek gaz verimliliğinin azalmasına sebep olabilmektedirler [122, 184].

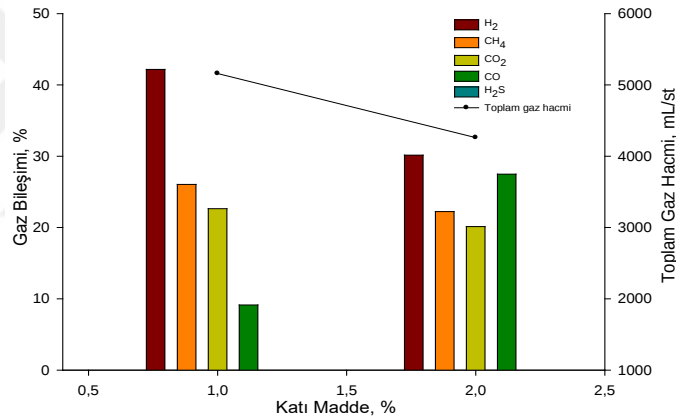
Qian, vd., [154] süperkritik suda AÇ arıtımına sıcaklığın etkisini belirledikleri çalışmada 673 K'de H₂ verimi %19,02 iken 873 K'de %55,39'a yükselmiştir. CH₄, CO₂ ve CO'nın molar fraksiyonları ise azalmıştır. Bu bileşiklerin molar fraksiyonları artan sıcaklıkla sırasıyla %15,17, %53,31 ve %5,19'dan %9,94, %30,72 ve %0,52'ye azalmıştır. Kruse ve Dahmen [174] subkritik ve süperkritik bölgelerde farklı sıcaklıklarda SKSG sistemini çalıştırmışlardır. Düşük sıcaklıklarda metan oluşumu baskınken yüksek sıcaklıklarda hidrojen oluşumunun baskın olduğu ifade edilmiştir. Chen vd., [180] 2013 yılında yapmış oldukları çalışmada kesikli reaktör kullanarak süperkritik şartlarda AÇ'nun gazlaştırılması üzerine sıcaklığın etkisini çalışmışlardır. Çalışma sonucunda sıcaklığın gaz ürünlerin oluşumu üzerine önemli etkisi olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık 350°C'den 450°C'ye yükseltildiğinde H₂, CH₄ ve CO₂ gazlarının molar fraksiyonu artmıştır. Chen vd., [187] akışkan yataklı reaktörde AÇ'nun gazlaştırılmasına sıcaklığın etkisini belirlemişlerdir. Çalışmada sıcaklık arttıkça gaz verimi artmıştır. Oluşan gaz

bileşiklerinin başlıca H_2 , CO , CO_2 ve CH_4 olduğu tespit edilmiştir. $480^\circ C$ 'den $550^\circ C$ 'ye sıcaklık arttıkça H_2 'nin molar fraksiyonu %40,1'den %43,6'ya yükselmiştir. Metan verimine sıcaklığın etkisinin düşük olduğu ifade edilmiştir.

Literatürdeki bilgilere göre düşük katı madde içeriğine sahip model biyokütlelerin gazifikasyonunda ölçülebilir miktarda H_2 gazı elde etmek için $600^\circ C$ 'nin üzerinde sıcaklık gerekmektedir [3].

5.2.2 Katı Madde Konsantrasyonunun Gazlaştırma Verimine Etkisi

Aritma çamurunun SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında katı madde konsantrasyonun gazlaştırma verimine etkisinin belirlenmesi amacıyla %1 ve % 2 KM konsantrasyonlarına sahip çamur kullanılmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda oluşan saatlik gaz hacmi ve gaz bileşimi Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 Aritma çamurunun SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında gaz bileşimi ve toplam gaz hacminin katı madde içeriği ile değişimi (25 MPa, $650^\circ C$)

Şekilden de görüldüğü gibi katı madde içeriğinin artması gaz bileşiminin ve oluşan toplam gaz hacminin değişmesine sebep olmuştur. Katı madde içeriğinin artması ile gaz içeriğindeki H_2 %43'ten %30'a düşmüştür. CH_4 ve CO_2 miktarlarında büyük bir değişim gerçekleşmemiş ve CO içeriği ise artış göstermiştir. Bu durum %2 KM içeriğinde $650^\circ C$ 'de tam gazlaşmanın olmadığını göstermektedir. Tam gazlaşma gerçekleşmediği için toplam gaz hacmi de azalmıştır. Katı madde içeriğinin artmasına bağlı olarak gaz verimin azalmasının sebepleri reaksiyon süresinin yetersiz olması ve ayrışma için gerekli suyun azalması olabilir. Literatürde yapılmış çalışmalardan elde edilen

tecrübeler SKSG sisteminin ekonomik olması için yüksek katı madde içeriği ile çalışılması gerektiğini göstermektedir. Bu sebeple, artan katı madde içeriğinde verimi arttırmak için uygun reaksiyon süresinde çalışılması gerekmektedir. SKSG prosesi ile biyokütle gazlaştırma üzerine yapılan çalışmalar, katı madde konsantrasyonunun gazlaştırma prosesi üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu, yüksek katı madde konsantrasyonu ile biyokütlenin gazlaştırılmasının daha da zorlaştığını ve yüksek katı madde konsantrasyonunun gazlaştırma verimini ve H_2 içeriğini azalttığını göstermiştir [79, 117, 148, 152]. Biyokütlenin gazlaştırılması çalışmalarından elde edilen veriler, düşük katı madde konsantrasyonundaki gaz ürününün temel bileşenlerinin H_2 ve CO_2 olduğunu, yüksek katı madde konsantrasyonlarındaki gaz bileşiminde ise CH_4 içeriğinin yüksek olduğunu göstermiştir [72, 102]. Bununla birlikte, termal verim için yüksek katı madde içeriği gerekli olup sistem ekonomisini önemli ölçüde etkilemektedir.

5.2.3 Katalizör Kullanımının Gazlaştırma Verimine Etkisi

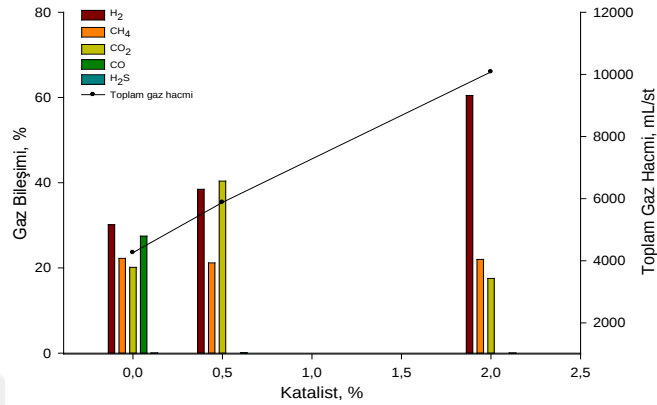
Hidrotermal proseslerde katalizörler reaksiyon sıcaklığını azaltarak sistemin ekonomik olması için reaksiyonları hızlandırmakta ve reaksiyonları istenilen nihai ürünlere doğru yönlendirmektedir. Genel olarak kullanılan katalizörler homojen (alkali) ve heterojen katalizörler (aktif karbon, metal, metal oksit) olarak ikiye ayrılır [128]. Homojen katalizörler kolayca hammaddeye karıştırılabilir ve çözündüğü için pompalanması kolaydır. Ancak içerdikleri inorganik tuzlar sebebiyle sistemde tıkanmaya sebep olabilirler. Heterojen katalizörler ise yüksek aktiviteye ve hidrotermal stabiliteye sahip olmakla birlikte ekonomik değillerdir ve heterojen oldukları için pompa için ayrı bir yük oluşturmaktadırlar.

Çalışmada kullanılan deney düzeneğine uygun olması bakımından karışımda kolayca çözünebilecek bir katalizör kullanılmasına karar verilmiştir. Literatürde biyokütle gazifikasyonu çalışmalarında kullanılan çok sayıda katalizör olmakla birlikte en yaygın kullanılan ve en yüksek verim edilen katalizörün potasyum hidroksit (KOH) olduğu belirtilmiştir [107, 180, 185]. Bu durum alkali metallerin su-gaz değişim reaksiyonunu CO_2 ve H_2 üretimine doğru değiştirmesi ile ilişkilendirilmiştir [107]. Bu sebeple; bu çalışma kapsamında katalizör olarak KOH kullanılmasına karar verilmiştir.

Aritma çamurunun SKSG ile gazlaştırılmasında işletme parametrelerinin optimizasyonu amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda %1 katı madde içeriğine sahip arıtma çamurunun gazlaştırılması sonucunda en yüksek H_2 verimi $650^{\circ}C$ de elde edilmiştir. %2 KM içeriği kullanıldığında ise organik içeriğin artmasına bağlı olarak oluşan gazın enerji içeriğinin de arttığı ancak bu şartlarda tam gazlaşmanın gerçekleşmediği gözlenmiştir. Bu sebeple katalizör etkisi çalışmaları %2 KM konsantrasyonu ve $650^{\circ}C$ sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Aritma çamurunun SKSG ile gazlaştırılmasında katalizör olarak KOH kullanılmasının gaz bileşimi ve oluşan toplam gaz hacmi üzerindeki etkileri Şekil 5.7’de verilmiştir. Çalışma kapsamında %2 KM konsantrasyonuna sahip arıtma çamuruna %0,5 ve %2 oranlarında olmak üzere iki farklı dozda KOH ilave edilmiştir. Katalizör kullanılmadığında gaz içerisindeki H_2 miktarı %30 seviyelerinde iken %0,5 katalizör ilavesi ile %38’e, %2 katalizör ilavesi ile ise %60’ın üzerine çıkmıştır. Gaz ürün içerisindeki CO_2 miktarı ise katalizör miktarı arttıkça %40’dan %18’e kadar azalmış, CH_4 içeriğinde ise önemli bir değişim gözlenmemiştir. Katalizör ilavesi ile H_2 miktarının artması ve CH_4 miktarının değişmemesi su-gaz değişim reaksiyonunun baskın olduğunu ve metanasyonun sınırlandığını göstermektedir [107]. Gaz bileşimi içerisinde CO miktarı ise tespit edilememiştir. Bu durum tam gazlaşmanın gerçekleştiğini, CH_4 miktarının değişmemesi ile birlikte göz önünde bulundurulduğunda ise CO’nin CH_4 ’e dönüşmediğini göstermektedir [130]. Kruse vd., [130] $500^{\circ}C$ sıcaklık ve 25 MPa basınç işletme şartlarında %0 - 5 KOH varlığında %5 lik pirokatekolün gazlaştırılmasını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada başlıca ürünlerin H_2 , CH_4 ve CO_2 olduğunu, %52,4 H_2 üretildiğini ve CO içeriğinin %0,01’den küçük olduğunu ifade etmişlerdir. Hao vd., [186] tarafından glikozun SKSG ile gazlaştırılabilirliği çalışmasında katalizör olarak KOH kullanılması durumunda benzer bir şekilde gaz ürün içerisinde H_2 miktarının arttığı ve CO miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Chen vd., [187] tarafından farklı alkali katalizörler (K_2CO_3 , KOH, Na_2CO_3 , NaOH) kullanılarak akışkan yataklı reaktörde arıtma çamurunun SKSG ile gazlaştırılabilirliği çalışmasında ise H_2 üretimi açısından en verimli katalizörün KOH olduğu ifade edilmiştir. $540^{\circ}C$ sıcaklık, 25 MPa basınç ve %0,5 KOH ilavesinde H_2 ’nin molar fraksiyonu %55,9 elde edilmiştir. Xu vd., [147] susuzlaştırılmış arıtma çamurunun SKSG ile gazlaştırılması üzerine alkali tuzların (NaOH, KOH, K_2CO_3 ,

Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) etkilerini otoklav reaktörde çalışmışlardır. Reaktör 450°C sıcaklıkta ve 30 dakika bekletme süresinde çalıştırılmıştır. Çalışma sonucunda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hariç diğer alkali tuzların H_2 verimini arttırdığını ve K ile Na'lı tuzların CO_2 yakaladıklarından dolayı CO_2 içeriğinin azaldığını tespit etmişlerdir.



Şekil 5.7 Arıtma çamurunun SKSG prosesi ile gazlaştırılmasında katalizör ilavesinin gaz bileşenleri ve toplam gaz oluşumunun etkisi (650°C , 25 MPa, %2 KM)

5.2.4 Gaz Karışımının Saflaştırılması ve Elde Edilen Gazların Kullanımı

SKSG sisteminde arıtma çamurunun gazlaştırılması sonucu oluşan temel gaz bileşenleri H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2S 'dür. Çalışmalar sonucunda elde edilen bu gazlardan H_2 ve CH_4 oluşumu istenen bileşenlerdir. Biyokütleden oluşan CO_2 nötraldir yani atmosferde CO_2 artışına sebep olmaz. Bu sebeple endüstriyel ölçekli bir SKSG tesisinde kontrol yönetimi gerektirecek bileşenler CO ve H_2S 'dür. Ülkemizde yürürlükte olan Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'nde CO ve H_2S için bacadan salınım sınır değerleri sırasıyla 500 kg/st ve 4 kg/st'tir (Ek 2-Tablo 2.1) [188]. Çalışma kapsamında maksimum H_2S ve CO miktarları 450°C 'de %1 katı madde içeriğinde sırasıyla %0,25 ve %40 olarak elde edilmiştir.

Gaz bileşenlerinin mg/m^3 cinsinden konsantrasyonları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\frac{m_g}{m^3} = C * \frac{P * M_a}{R * T} \quad (5.5)$$

Burada;

C: ppm cinsinden gaz bileşenin konsantrasyonu olup %1 gaz bileşeni 10^4 ppm'dir.

Bu durumda %40 ve %0,25 için sırasıyla $40 \cdot 10^4$ ppm ve $0,25 \cdot 10^4$ ppm olarak belirlenir.

P: Atmosfer basıncı, 1 atm'dir

M_a : Gaz bileşenin molekül ağırlığı (gr/mol)

R: İdeal gaz sabiti olup $0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}$

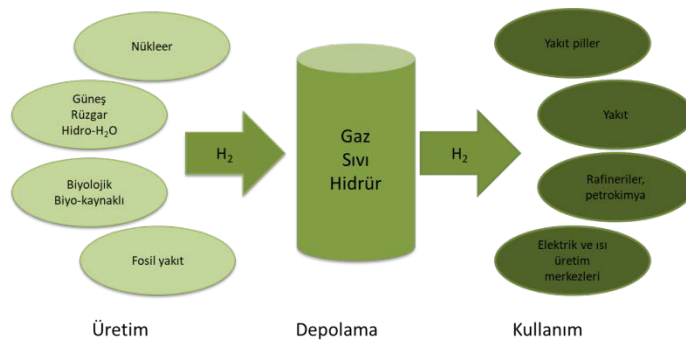
T: Sıcaklık (K)

Bu formül ile CO ve H_2S 'in mg/m^3 cinsinden konsantrasyonları 457.142,9 ve 3.469,4 olarak belirlenmiştir.

Kütleli debiyi belirlemek için gaz debisi ($39 \pm 2 \text{ mL}/\text{dk}$) ile elde edilen mg/m^3 cinsinden konsantrasyonlar çarpılır. CO ve H_2S için kütleli debiler sırasıyla 0,00107 ve 0,0000081 kg/st olarak hesaplanmıştır. Yönetmelikte değerler ile karşılaştırıldığında SKSG sistemi ile en kötü şartlarda bile ilave bir emisyon kontrolüne gerek olmadığı görülmektedir.

Oluşan gaz ürünlerini saflaştırmak için geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan çeşitli prosesler bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın olanları absorpsiyon, adsorpsiyon ve membran separasyon metotlarıdır. Adsorpsiyon yöntemlerinden basınç salınlı adsorpsiyon (PSA) ile CO, CO_2 , N_2 vs. uzaklaştırılarak %99,99 saflıkta H_2 elde edilebilmektedir [188].

H_2 gazı üretimi, depolanması ve kullanım alanları Şekil 5.8'de özetlenmiştir.



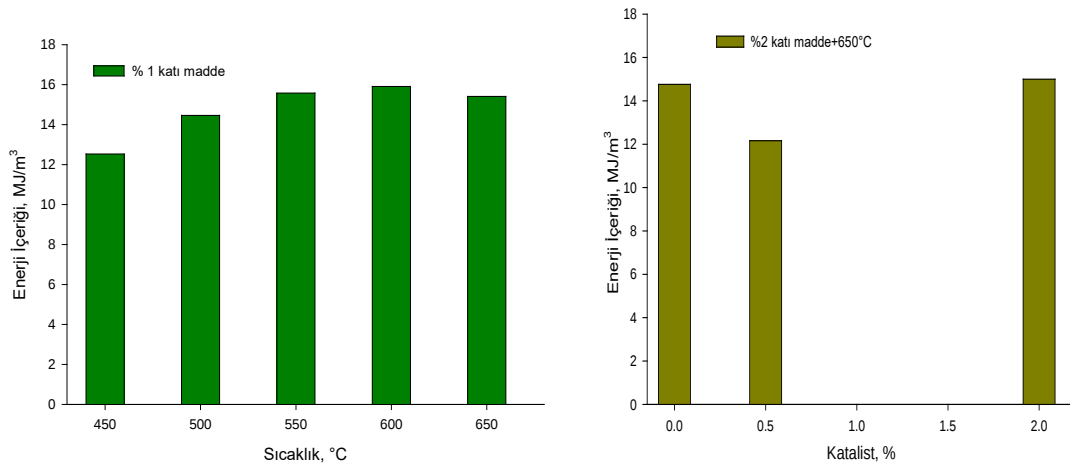
Şekil 5.8 H_2 üretim, depolama ve kullanımı

Saflaştırılan H_2 gazı, basınçlı tanklarda (800 bar civarı) sıvılaştırılmış halde, -253°C altında özel izolasyonlu tanklarda sıvılaştırılmış halde veya özel katı maddeler (metal

granüller, sodyum alüminyum hidrür, sodyum bor hidrür, nanofiberler, nanotüpler ve fullerener gibi karbon yapıları) içinde absorblanarak depolanabilmektedir [189].

5.2.5 Arıtma Çamurunun Enerji Potansiyeli

Tüm çalışmalarda (sıcaklık, katı madde ve katalizör) oluşan gaz bileşenlerinin enerji içerikleri Şekil 5.9’da verilmiştir. Enerji içeriği hesabında ölçülen gaz bileşenlerinden H₂, CH₄ ve CO dikkate alınmıştır.



Şekil 5.9 Tüm çalışmalarda oluşan gaz karışımının enerji içerikleri

Sıcaklık arttıkça H₂ ve CH₄ bileşimlerinin artmasından dolayı yanabilir gaz bileşenlerinin toplamı da sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklık artması sonucunda H₂ ve CH₄ içeriği artmaktadır. H₂ ve CH₄ içeriği sıcaklık 450°C’den 650°C’ye yükseldiğinde sırasıyla %43 ve %48’lik bir artış göstermiştir. H₂ ve CH₄ içeriğinin yüksek enerji içeriklerinden dolayı da oluşan gazın ısı değeri artmıştır. Enerji içeriği yaklaşık olarak 12-16 MJ/m³ arasında değişmiştir. 600 °C’de biraz daha yüksek elde edilmesinin sebebi bu bileşenlerden CO ve CH₄’ın içeriğinin 650°C’dekinden daha fazla olmasıdır.

Katı madde miktarının artması ile H₂ ve CH₄ bileşimlerinin azalmasından dolayı yanabilir gaz bileşenlerinin toplamı da azalmıştır. H₂ ve CH₄ içeriğinin düşük enerji içeriklerinden dolayı da oluşan gazın ısı değeri 15,4 MJ/m³’ten 14,8 MJ/m³’e azalmıştır. Katalizör ilavesi miktarının artması ile H₂ ve CH₄ bileşimleri artmıştır. Enerji içeriği azalmıştır ya da yaklaşık aynı değer elde edilmiştir. Bunun sebebi de katalizör ilave edildiğinde enerji içeriğine sahip olan fakat aynı zamanda kirliliğe ve canlılara zararlı

etkiye sebep olan CO'in oluşumunun azalması (%0,5 katalizör ilavesi) veya hiç (%2 katalizör ilavesi) oluşmamasıdır. %2 katalizör ilavesinde hiç CO oluşmamasına rağmen katalizör ilave edilmeyen çalışmaya yakın değerlerde enerji içeriği elde edilmesinin sebebi ise yüksek kalorifik değere sahip olan H₂ içeriğinin %60 civarında olmasıdır. Yani diğer şartlara kıyasla %50-64 bir artış göstermesidir.

%1 katı madde konsantrasyonuna sahip arıtma çamurunun gazlaştırılması sonucu oluşan gazın ısı değeri 15,4 MJ/m³ tür. Bu veriye dayanarak 1 kg arıtma çamuru başına oluşan gazın ısı değeri 5,2 MJ/kg (5,05±0,36 MJ) olarak hesaplanmıştır. Bu değer arıtma çamurunun ısı değerinin (13,2 MJ/kg) yaklaşık üçte biri kadardır. %2 katı madde+ %2 KOH karışımının gazlaştırılması sonucu oluşan gazın ısı değeri 15 MJ/m³'tür. %1 katı madde içeriğine kıyasla düşük olmasının sebebi ısı değerine sebep olan CO'in oluşmamasıdır. Bu şartta ise 1 kg arıtma çamuru başına oluşan gazın ısı değeri 7,5 MJ/kg (8,12±0,82) 'dır. Ek A-2'de hesaplar detaylı bir şekilde verilmiştir.

Elde edilen verilerden de görüldüğü gibi gazlaştırma verimi arttıkça enerji içeriği artmaktadır. Enerji içeriğinin düşük olmasının sebepleri arasında gaz toplama esnasında kaçak oluşması, gaz çantası ile toplanıp analiz edilinceye kadar ki sürede meydana gelebilecek kaçaklar, ölçülemeyen farklı gaz bileşenlerinin bulunması ve kullanılan hammaddenin katı madde konsantrasyonunun düşük olmasıdır. Arıtma çamuruna yakın enerji içeriğine sahip gaz elde edilebilmesi için %5'in üzerinde katı madde içeriği kullanılmalıdır.

5.3 Gazlaştırma Sonucu Oluşan Sıvı Ürünlerin Özellikleri

Arıtma çamurlarının SKSG ile gazlaştırılmasında esas gaye biyokütleden enerji elde edilmesi olmakla birlikte, oluşan sıvı ve katı ürünlerin bertarafı için ilave bir yük getirmemesi de dikkate alınması gereken önemli parametrelerdendir. Bu sebeple gazifikasyon prosesinde oluşan sıvı ürünlerde çeşitli analizler gerçekleştirilerek proses verimi değerlendirilmiştir. Sıvı ürün analizlerinden elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

Farklı işletme sıcaklıklarından elde edilen sıvı ürünler ile bu çalışmalarda kullanılan hammaddeye ait görüntüler Şekil 5.10'da verilmiştir.

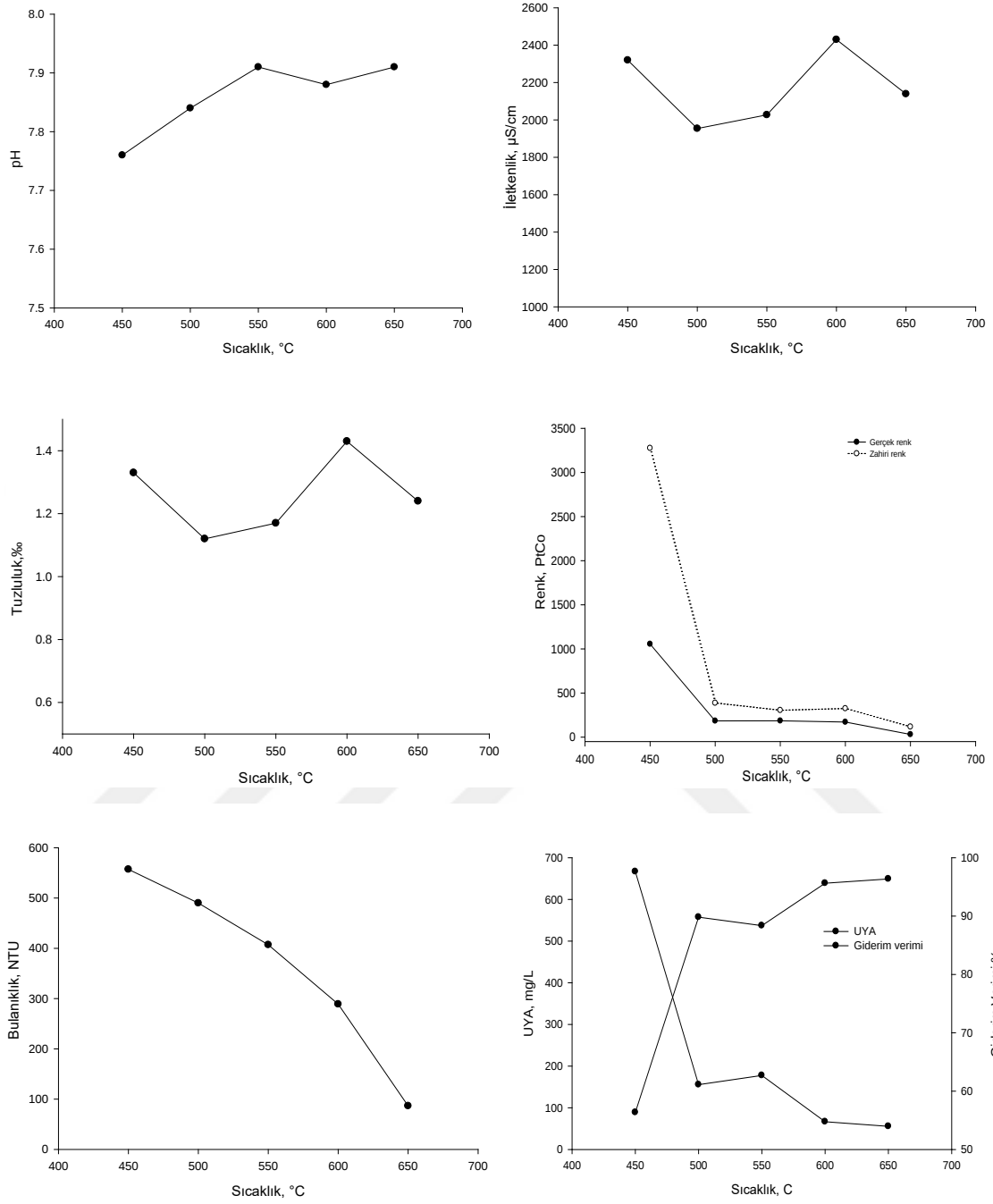


şekil 5.10 Arıtma amurunun farklı sıcaklıklarda süperkritik gazifikasyonu sonucu oluşan sıvı ürünlerin görüntüleri (%1 KM, 25 MPa, 450-650°C)

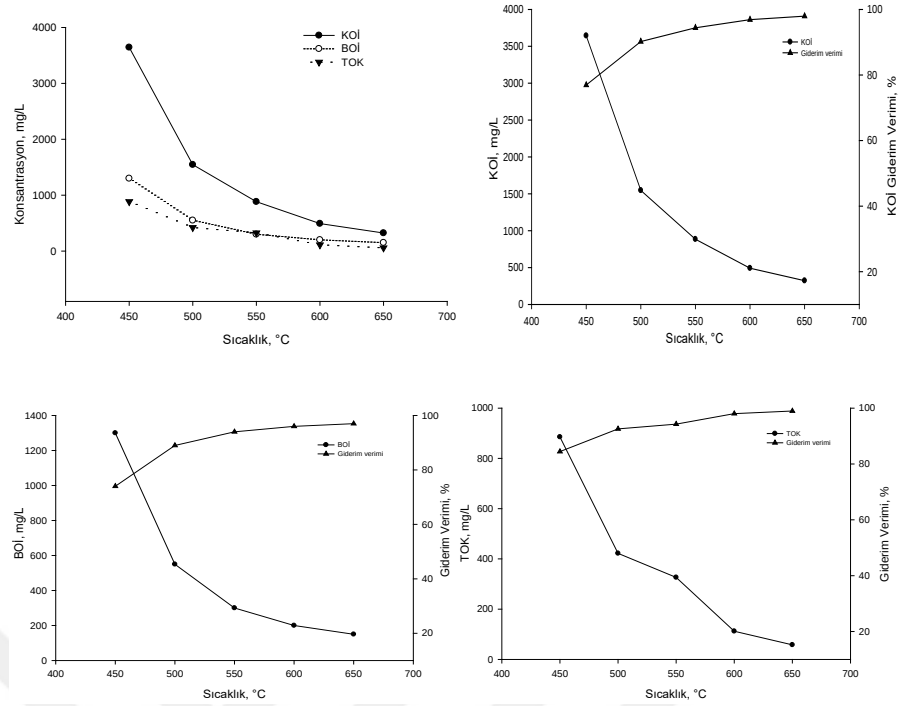
5.3.1 Farklı Sıcaklık şartlarında Oluşan Sıvı Ürünlerin Özellikleri

5.3.1.1 Temel Parametreler

Gazlaştırma sonucu oluşan sıvı ürünlerde kirlilik yükünün belirlenmesi amacıyla pH, iletkenlik (EC), tuzluluk, renk, bulanıklık, uçucu yağ asidi (UYA), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar şekil 5.11 ve şekil 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.11 Sıvı ürünlerde temel parametrelerin sıcaklıkla değişimi (%1 KM, 25 MPa)



Şekil 5.12 Sıvı ürünlerde KOİ, TOK ve BOİ'nin sıcaklıkla değişimi (%1 KM, 25 MPa)

Aritma çamurunun SKSG ile gazlaştırılması sonucu oluşan sıvı ürünlerde pH başlangıç değerine göre bir miktar artış göstermekle birlikte, sıcaklığa bağlı olarak önemli bir değişim görülmemiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda sıvı ürünlerde pH değeri 7,7-7,9 aralığında belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda pH değişiminin reaksiyon süresine ve sıcaklığa bağlı olduğu ifade edilmiştir [114]. Shi, vd. [190] tarafından yapılan çalışmada sıcaklığa bağlı olarak pH'daki artışın ölü mikroorganizmaların ayrışmasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir.

Gazifikasyon prosesi sonucunda farklı sıcaklıklarda oluşan sıvı ürünlerde iletkenlik değeri 1.800-2.400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ değerleri arasında tespit edilmiştir. İletkenlik değeri sudaki iyonik konsantrasyonların bir göstergesidir. Sıcaklık arttıkça gazlaştırma veriminin artmasına rağmen iletkenlik değerlerinde önemli bir değişikliğin görülmemesi, sıvı ürün içerisinde inorganik iyon içeriğinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuç aynı zamanda tuzluluk miktarının ölçümü ile de tutarlılık içerisinde.

Gazlaştırma prosesinde sıcaklık arttıkça katı madde içeriğinin azalması ve tar benzeri ürünlerin daha az oluşması sebebiyle, oluşan sıvı ürünlerde renk ve bulanıklığın azaldığı görülmektedir. Renk giderimi için özellikle 500°C'nin kritik nokta olduğu Şekil 5.11'den

görülmektedir. Bulanıklık değerlerinde ise sıcaklığa bağlı olarak kademeli bir azalma gözlenmiş ve 650°C'de 100 NTU'nun altında belirlenmiştir.

Gazlaştırma sonucu sıvı üründe genellikle asetik asitin bulunduğu ve konsantrasyonunun sıcaklık, basınç ve hammadde türüne bağlı olduğu ifade edilmiştir [191]. UYA yani asetik asitler, gazifikasyonda tam dönüşümün olup olmadığını gösteren bir parametredir [174]. Sıvı ürünler üzerinde gerçekleştirilen UYA analizlerinden elde edilen sonuçlarda da bulanıklık değerlerinde olduğu gibi kademeli bir azalma gözlenmiştir. Sıvı ürünlerde UYA konsantrasyonu 450°C'de yaklaşık 666,7 mg/L civarında iken 650°C'de 55,6 mg/L'ye kadar düşmüştür. Bu durum sıcaklığın artmasına bağlı olarak gazlaştırma veriminin arttığını göstermektedir. UYA giderim verimi 450°C'de %56,4 iken 650°C'de %96,4'e yükselmiştir.

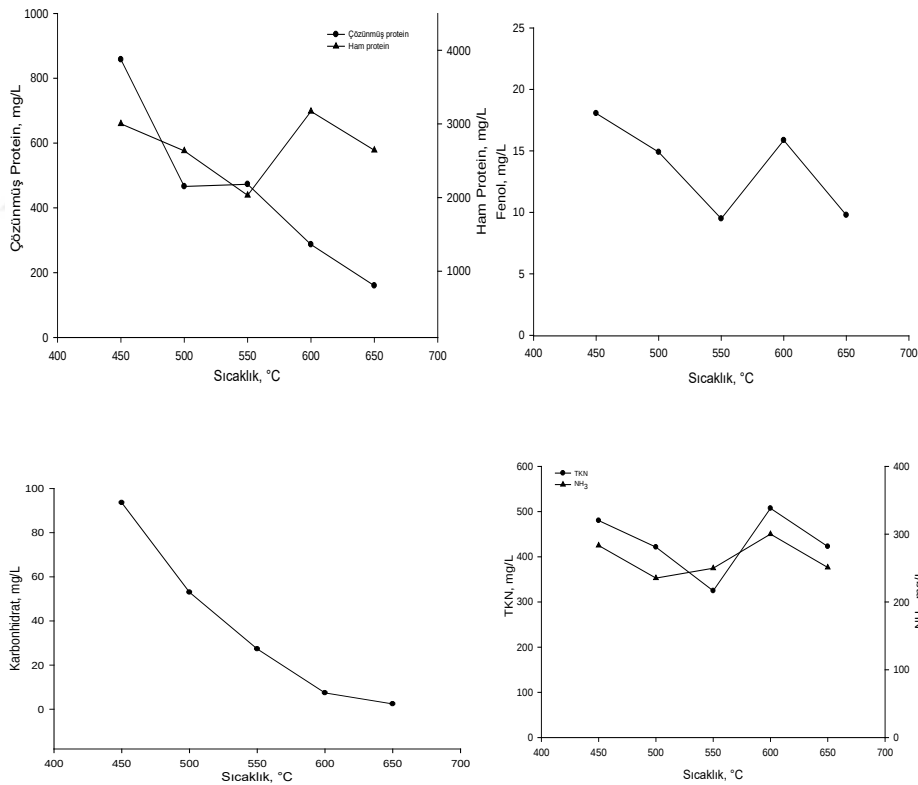
Gazifikasyon sonucunda oluşan sıvı ürünlerde KOİ, BOİ ve TOK konsantrasyonları ve giderim verimlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri Şekil 5.12'de verilmiştir. Genel olarak bu parametrelerin sıcaklığın artmasına bağlı olarak gazlaştırma veriminin artmasıyla azaldığı ve giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. Sıvı üründe KOİ konsantrasyonu 450°C'de yaklaşık 3.700 mg/L iken 650°C'deki konsantrasyonu 300 mg/L seviyelerindedir. KOİ giderim verimi 450°C'de %77 iken 650°C'de %98'e yükselmiştir. BOİ konsantrasyonunda da benzer bir durum söz konusu olup sıvı ürünlerdeki konsantrasyon 1.300 mg/L'den (450°C) 150 mg/L'ye (650°C) düşmüştür. Aynı şekilde TOK konsantrasyonu da 890 mg/L'den (450°C) 60mg/L'ye (650°C) düşmüştür. Bu sonuçlara göre, BOİ ve TOK giderim verimleri 450°C'de sırasıyla %74 ve %84 iken 650°C'de ise %97 ve %99 olarak belirlenmiştir.

Elde edilen bu sonuçlar, arıtma çamurunun 650°C'de süperkritik şartlarda tam gazifikasyonunun gerçekleştiğini ve organik maddenin neredeyse tamamen ayrıştığını göstermektedir [108, 192].

5.3.1.2 Temel Bileşenler

Arıtma çamurunun SKSG ile gazlaştırılması sonucu oluşan sıvı ürünlerde gerçekleştirilen ham protein, çözülmüş protein, fenol, karbonhidrat ve TKN-NH₃-N konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.13'te verilmiştir.

Arıtma çamurundaki temel bileşenler protein, karbonhidrat, selülozik hammaddeler (selüloz, hemiselüloz, lignin), şeker, humik ve fulvik asittir. Çalışmada kullanılan arıtma çamurundaki bu bileşenlerden şeker, humik-fulvik asit ve karbonhidratın içeriği sırasıyla %2,5, %61,0 ve %11,8' dir. Arıtma çamurundaki selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği sırasıyla %11,1; 4,1 ve 30,1 olarak belirlenmiştir. Guo vd. [72] yapmış oldukları çalışmada H₂ üretiminde selüloz ve hemiselülozun birbirini etkilemediğini fakat ligninin ilavesi veya bulunmasından dolayı da hemiselüloz ve selülozda H₂ üretiminin azalmasına sebep olduğunu açıklamışlardır. Çalışma kapsamında kullanılan arıtma çamurunda lignin yüksek oranda bulunduğu için bu bileşenlerin H₂ verimini olumsuz etkiledikleri düşünülebilir. Arıtma çamurundaki ham protein 10.211,25 mg/L, çözülmüş protein ise 5.230 mg/L dir. Bu ise proteinin yaklaşık %51'inin çözülmüş halde olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.13 Sıvı ürünlerde temel bileşenlerin sıcaklıkla değişimi (%1 KM, 25 MPa)

Çözülmüş protein konsantrasyonu 450°C'de 858 mg/L'den 650°C'de 160 mg/L'ye kadar düşmüştür. Ham protein konsantrasyonlarında da benzer bir durum söz konusu

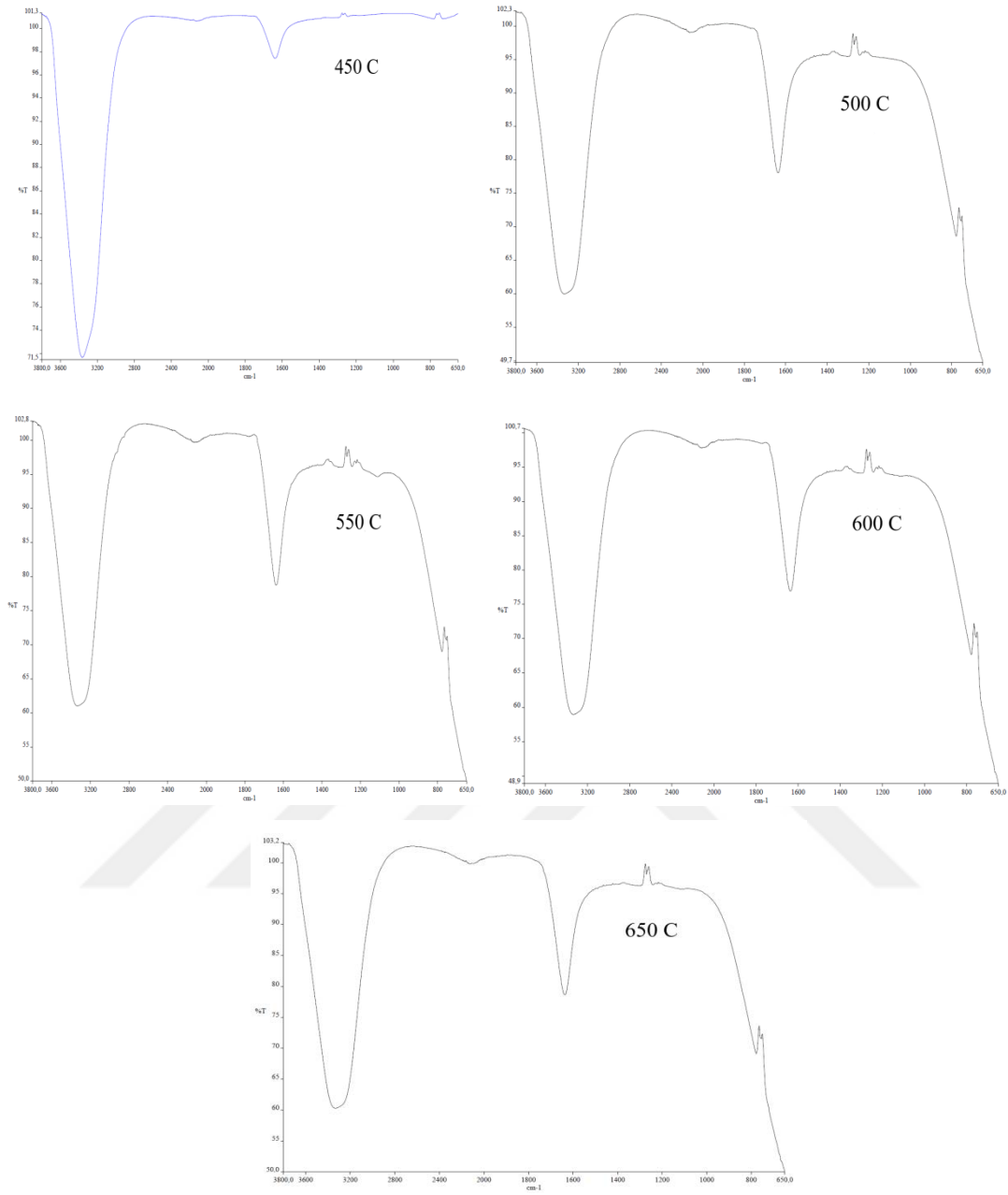
olup konsantrasyonunun sıcaklığa bağı olarak kademeli bir şekilde azaldığı belirlenmiştir.

Süperkritik şartlar altında fenoller de, proteinler gibi serbest radikal tutucular olup reaksiyon hızını azaltarak verimi olumsuz etkiler [174]. Çalışmada kullanılan ham arıtma çamurunda fenol konsantrasyonu 17 mg/L olarak belirlenmiştir. 450°C’de elde edilen çıkış suyunda fenol konsantrasyonu 18 mg/L olarak belirlenmiş, bu değer sıcaklık artışına bağı olarak gazlaştırma veriminin artmasıyla yaklaşık 9,5 mg/L’ye gerilemiştir. Sinağ vd., [115]’e göre düşük gazlaştırma verimlerinde fenol miktarının artması bu şartlarda ligninin ayrışması ve selülozun hidrolizi ile üretilen şekerlerin yoğunlaşması ya da kristalleşmesi ile açıklanmıştır. Kruse [191] ise fenoller ve ligninin reaktifliğinin karbonhidrat dönüşümüne göre düşük olduğunu, fenollerin lignin ve karbonhidratın ayrışması sonucunda oluştuğunu belirtmiştir. Fenollerin sıcaklığa bağı olarak azalması kısa ara ürün konsantrasyonunun azalması ile açıklanmıştır [122].

Gazlaştırma sonucu oluşan sıvı ürünlerde karbonhidrat konsantrasyonu sıcaklık arttıkça kademeli olarak azalmıştır. 450°C’de elde edilen sıvı üründe karbonhidrat konsantrasyonu 94 mg/L iken 650°C’de elde edilen sıvı üründe bu değer 2,4 mg/L’ye kadar azalmıştır. Selülozun da bir karbonhidrat olmasından dolayı bu durum, selülozik maddelerin sıcaklık arttıkça kolayca ayrıştığını göstermektedir.

Amonyak süperkritik şartlarda temel kararlı ara ürünlerdendir [154]. Arıtma çamurundaki proteinin çözünmesi ve hidrolizi, süperkritik şartlarda sıvı ürünlerde NH₃-N konsantrasyonlarının artmasına sebep olabilmektedir. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerde NH₃-N konsantrasyonları 235 mg/L üzerinde belirlenmiştir. Amonyak konsantrasyonu hammadde de 176 mg/L olup gazlaştırma sonucu artış göstermesi arıtma çamurundaki proteinin çözünmesi ve hidrolizinden dolayı olabilir. NH₃ düşük sıcaklıklarda daha kararlı olup sıcaklık arttıkça bir kısmı N₂’a da oksitlenebilir [154].

Sıvı ürünlerde selülozik madde analizleri yapılmadığından dolayı bunların ayrışma ürünleri veya bileşenleri olan fenol ve karbonhidrat analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizleri doğrulamak amacı ile sıvı ürünlerde FTIR analizleri de gerçekleştirilmiş ve bu analizlerden elde edilen sonuçlar Şekil 5.14’de verilmiştir.



Şekil 5.14 Sıvı ürünlerde FTIR analizinin sonuçları (%1 KM, 25 MPa)

FTIR grafiğindeki pikler incelendiğinde $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant su veya fenollerdeki O-H veya aminler ve amidlerdeki N-H gruplarını göstermektedir. Sıcaklık arttıkça bu pikin yoğunluğu azalmıştır. Bu durum azotlu bileşiklerin ayrıştığını göstermektedir. Yani proteinin hidroliz olduğunu gösterir [154].

Protein ve TKN/ NH_3 analizlerinden elde edilen sonuçlar da bunu desteklemektedir. $1680\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ bant alkenlerdeki C=C bağı göstermektedir. $1400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki pikler karboksilik asit, ketonlar, aldehitler, fenil ve florürü (C=N, .C=C, fenil,

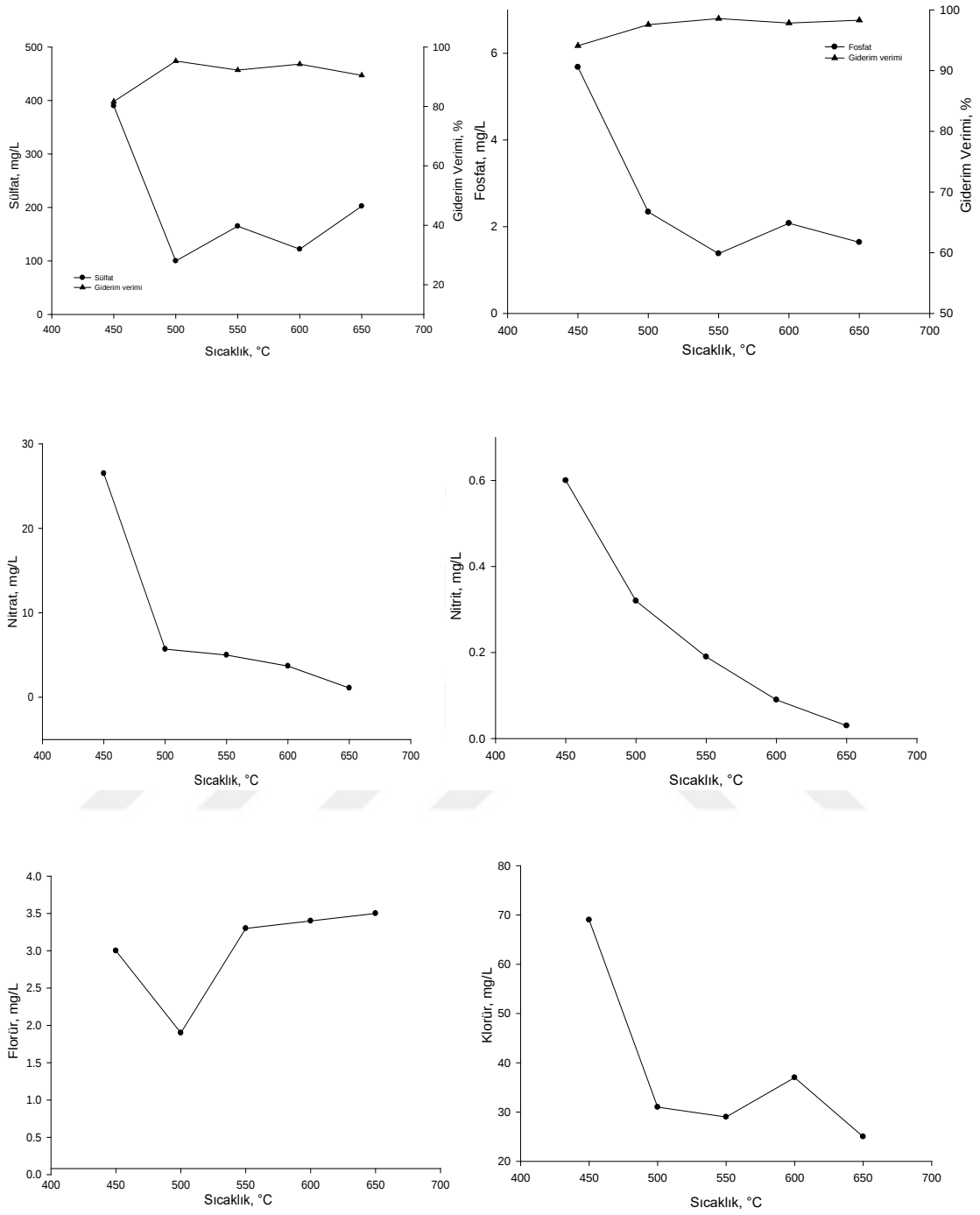
C-O, F) temsil etmektedir [193]. 1600 cm^{-1} deki bant yoğunluğu sıcaklık arttıkça artmıştır. Bu durum farklı ara ürünlerin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, arıtma çamurunda 1002 ve 1450 cm^{-1} de görülen bantlar sıvı ürünlerde oluşmamıştır. Literatürde bu bantların selülozik maddelere ve karbonhidratlara ait olduğu ifade edilmiştir [180, 181]. Buna göre selülozik maddelerin yüksek verimde ayrıştığı buradan da görülmektedir.

5.3.1.3 İnorganik Maddeler

Süperkritik şartlarda inorganik maddeler hem avantaj hem dezavantaj gösterebilmektedirler. Bazı alkali tuzlar (K, Na, Ca vb.) hem su-gaz değişim reaksiyon hızını arttırarak katalizör görevi görmekte hem de tıkanmaya ve korozyona sebep olmaktadır [170, 185]. Ayrıca, alkali tuzlar daha fazla H_2 ve daha az char üretimine sebep olabilir [118].

Aritma çamurunun süperkritik gazifikasyonu sonucu oluşan sıvı ürünlerde sülfat, fosfat, nitrat, nitrit, florür ve klorür konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.15’de verilmiştir.

Sülfür bileşikleri, diğer geçiş metalleri ile kolayca reaksiyona girerek katalizör inhibisyonuna neden olmaktadır ve gazifikasyon verimini olumsuz etkilemektedir [118, 167, 194]. Arıtma çamurunda sülfat konsantrasyonu 2.125 mg/L iken farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerde 100-390 mg/L arasında değişmektedir. En yüksek SO_4^{-2} konsantrasyonu 450 °C’de belirlenmiş ve diğer sıcaklıklarda 100-200 mg/L arasında olup sıcaklık arttıkça büyük değişiklik göstermemiştir. Genel olarak sülfat gideriminde %82-95 aralığında verim elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda gazifikasyon süresince sülfürün çeşitli gazlı bileşiklere (H_2S , karbonil sülfid, sülfürdioksit) dönüşebildiği belirtilmiştir [194]. Sülfürün bir kısmı H_2S gazına dönüşmekte geri kalanı ise katı ve sıvı ürünlerde kalmaktadır. Sülfür içeren organik bileşiklerin düşük sıcaklıklarda ekstrakte olduğu, yüksek sıcaklıklarda ayrıştığı ifade edilmiştir [3, 195]. Sıcaklık arttıkça ayrışmanın gerçekleştiği Şekil 5.15’den de görülmektedir.



Şekil 5.15 Sıvı ürünlerde anyonların sıcaklığa göre değişimleri (%1 KM, 25 MPa)

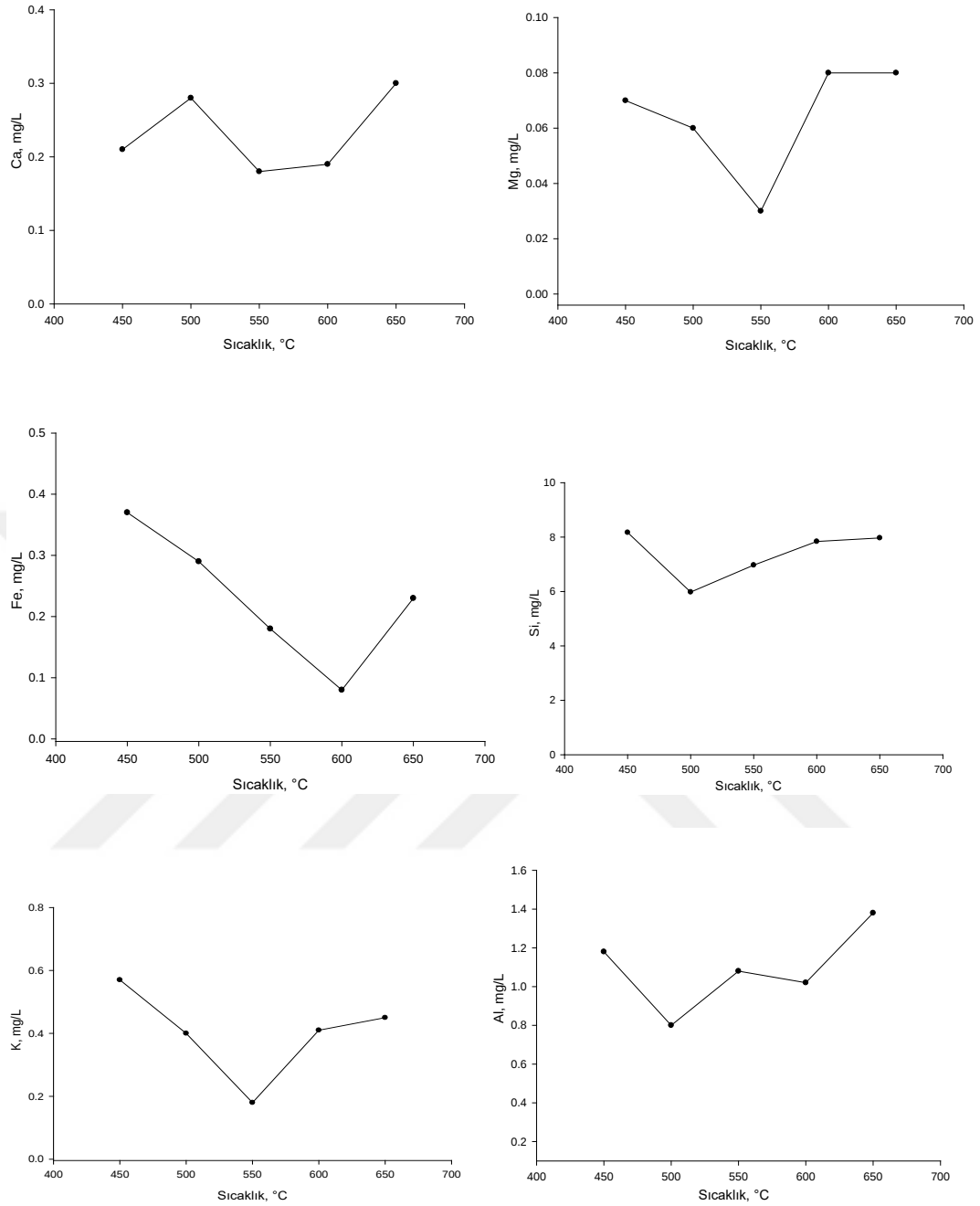
%1 KM içeren arıtma çamurunda (eluatta) fosfor içeriği 96,2 mg/L iken, gazifikasyon sonucu oluşan sıvı üründe fosfor 1,4-5,7 mg/L arasında belirlenmiştir. Genel olarak 500°C ve üzerindeki sıcaklıklarda fosfor konsantrasyonunun 2 mg/L'nin altında kaldığı görülmektedir. Fosfor giderim veriminin sıcaklık arttıkça arttığı ve 650°C'de %98'in

üzerinde giderim verimi elde edildiği belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre arıtma çamurundaki fosforun %1,5-5,9'unun sıvı fazda kaldığı söylenebilir. Literatürde fosforun genellikle katı fazda bulunduğu ifade edilmiş olup sıvı üründe %2 civarında bulunduğu ifade edilmiştir [182]. Bu çalışmada da 450°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Fosfor süperkritik şartlarda düşük çözünürlüğe sahip olmasından dolayı genellikle katı fazda kalır [196].

Arıtma çamurunun farklı sıcaklıklarda gazlaştırılması sonucu oluşan sıvı üründe nitrat konsantrasyonu sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır. 450°C'de 27 mg/L mertebelerinde ölçülen nitrat konsantrasyonu 500°C ve üzerindeki tüm sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerde 5 mg/L'nin altında belirlenmiştir. Nitrit konsantrasyonu da benzer şekilde sıcaklığa bağlı olarak azalmış ve 450°C'de 0,6 mg/L iken 650°C'de 0,1 mg/L'nin altında belirlenmiştir. Florür konsantrasyonu ise çalışılan sıcaklıklarda belirgin bir eğilim göstermemekle birlikte genel olarak tüm sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerde 2-3 mg/L mertebelerinde belirlenmiştir.

Şekil 5.15'te görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerdeki klorür konsantrasyonunun özellikle 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli bir değişim göstermediği görülmektedir. 450°C'de sıvı üründe klorür konsantrasyonu 70 mg/L iken 500°C ve üzerindeki sıcaklıklarda 30 mg/L mertebelerinde ölçülmüştür. Zöhrer vd. [173] süperkritik şartlarda klorürün yapışkan bir şekilde katı fazda kaldığını ifade etmiştir. Bu çalışmada da klorürün sıvı fazda düşük konsantrasyonlarda olması, reaktöre yapışıp kaldığını veya katı üründe yoğun olduğunu göstermektedir.

Arıtma çamurunun süperkritik gazifikasyonunda sıcaklığın inorganik elementler üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla ham arıtma çamurunda ve oluşan sıvı ürünlerde metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Ham arıtma çamurunun metal konsantrasyonları Çizelge 5.1 de verilmiştir. Ham arıtma çamurunda başlıca Ca, Mg, Fe, K, Na, Ni, Si ve Al metal içerikleri yüksektir. Farklı sıcaklıkta elde edilen sıvı ürünlerde ölçülen metal konsantrasyonları Şekil 5.16'da verilmiştir. Genel olarak sıvı ürünlerde alüminyum (Al) ve silisyum (Si) dışındaki metal konsantrasyonlarının düşük olduğu görülmektedir. Bu durum Şekil 5.2'de verilmiş olan SEM-EDX analizleri ile de doğrulanmıştır.



Şekil 5.16 Sıvı ürünlerde metal konsantrasyonlarının sıcaklıkla değişimi
(%1 KM, 25 MPa)

Li, vd. [197] arıtma çamurunun kesikli otoklav reaktörle farklı sıcaklıklarda süperkritik şartlarda gazlaştırılması sonucu katı ürünlerdeki metal konsantrasyonlarının değişimini belirlemek için gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda sıcaklık arttıkça ağır metallerin (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) büyük oranda katı üründe kaldığını tespit etmişlerdir. Yanagida vd. [198] tavuk dışkısı ile gerçekleştirmiş oldukları çalışmada sıvı fazda N, K, Cl'ün; katı

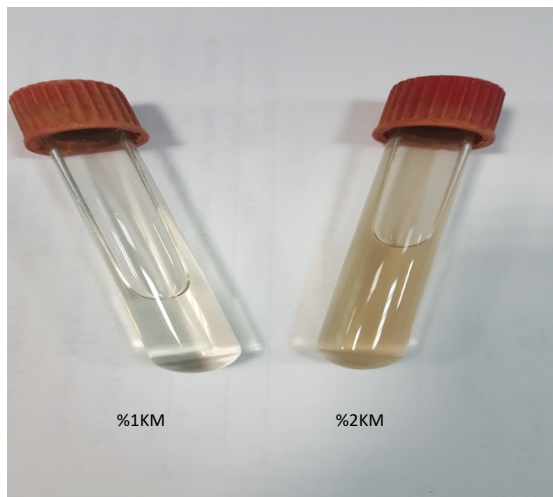
fazda Ca, P, Si'un; ve S'un her iki fazda da bulunduğunu ifade etmişlerdir. Bu çalışmada da sıvı fazda N, S ve Si diğer bileşenlere göre daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Metallerin farklı değişim göstermesi hammaddeki miktarlarına bağlı olduğunu göstermektedir [198, 199]. İnorganik bileşiklerin farklılık göstermesi her bileşenin çözünürlüğünün farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Çözünürlüğü yüksek olan bileşikler sıvı fazda tespit edilebilirken az çözünen bileşikler katı fazda tespit edilmektedir.

Sonuç olarak, SKSG prosesinin ağır metallerin katı fazda kalarak hareketliliğinin engellenmesini ve toksik etkilerinin azaltılmasını sağladığı görülmektedir [190].

5.3.2 Katı Madde Konsantrasyonunun Sıvı Ürün Özellikleri Üzerindeki Etkileri

Aritma çamurunun süperkritik gazifikasyonunda katı madde konsantrasyonunun sıvı ürün özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla, çalışmada kullanılan pompa özelliklerinden dolayı %1 ve %2 KM konsantrasyonlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. KM çalışmaları, sıcaklık çalışmalarında en yüksek gazlaştırma veriminin elde edildiği 650 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Farklı KM konsantrasyonlarında elde edilen sıvı ürünlere ait görüntüler Şekil 5.17'de verilmiştir. KM konsantrasyonundaki artışın görsel olarak daha bulanık ve daha renkli sıvı üründen oluşmasına sebep olduğu burada görülmektedir.



Şekil 5.17 Farklı katı madde içeriği sonucu oluşan sıvı ürünlere ait görüntüler (25 MPa, 650°C, %1-%2KM)

KM konsantrasyonunun gazlaştırma sonucu oluşan sıvı ürün özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla, sıcaklık çalışmalarında gerçekleştirilen tüm deneyler tekrarlanmış ve elde edilen sonuçlar izelge 5.3'te verilmiştir.



Çizelge 5.3 SKSG’da sıvı ürünlerin özelliklerinin KM konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (25 MPa, 650°C)

Parametre	Eluat	%1 KM	%2 KM
pH	7,3	7,9	8,5
EC (µS/cm)	5.130	2.139	3.920
Tuzluluk (‰)	3,0	1,2	2,3
Bulanıklık(NTU)	-	86,7	350
Renk (PtCo)	4.140(2.450)	117(31)*	400(285)*
UYA (mg/L)	1.527,8	55,6	194,4
Fenol(mg/L)	17,0	9,8	34,4
KOİ(mg/L)	15.804,2	322,9	928,9
TOK(mg/L)	5.685,0	58,1	571,2
BOİ(mg/L)	5.000,0	150,0	200,0
Mn(mg/L)	0,3	Tespit edilemedi	0,9
Ca (mg/L)	94,6	0,3	0,6
Mg(mg/L)	75,0	0,1	0,9
Na(mg/L)	78,5	0,01	0,5
K(mg/L)	428,3	0,5	10,9
Fe(mg/L)	3,2	0,2	1,2
Al(mg/L)	5,36	1,4	0,6
Si(mg/L)	1,1	7,9	8,7
Ag(mg/L)	<0,1	0,03	0,01
Cr(mg/L)	0,7	0,01	0,01
Zn(mg/L)	0,4	0,02	0,1
Cu(mg/L)	1,2	0,02	0,03
Ni(mg/L)	7,4	0,01	0,3
Pb,Cd,Ti,Co(mg/L)	≤0,1	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi
NH ₃ (mg/L)	175,8	250,9	660,8
TKN(mg/L)	1.633,8	383,6	722,4
Ham protein (mg/L)	10.211,3	2642,5	4.515,0
Çözülmüş protein (mg/L)	5.230,0	160,0	590,0
Karbonhidrat (mg/L)	27,6	2,4	12,4
Fosfat(mg/L)	96,2	1,6	3,8
Sülfat (mg/L)	2.125,0	202,5	420,0
Klorür (mg/L)	74,0	25,0	58,0
Nitrat (mg/L)	20,1	1,1	3,2
Nitrit (mg/L)	0,3	0,03	0,12
Florür (mg/L)	0,8	3,5	4,8

*Parantez içerisindeki değerler gerçek renk değerleridir.

Çizelge 5.3’de görüldüğü gibi katı madde konsantrasyonunun artması oluşan sıvı ürünlerin özelliklerinin de beklendiği gibi önemli ölçüde değişmesine sebep olmuştur. Katı madde konsantrasyonunun artması sıvı ürünlerdeki Al ve Ag metalleri dışındaki diğer tüm parametreler artış göstermiştir. Artan katı madde içeriği, süperkritik şartlarda reaktant olarak da görev alan suyun miktarının azalmasına, böylece karbonlu maddelerin hidrolizinin azalmasına ve serbest radikal tutucular olan fenol, karbonhidrat ve protein içeriğinin artması ile birlikte bu bileşenlerin birbirlerini etkilemesi sonucu ayrışma veriminin azalmasına sebep olmaktadır [200, 201]. Ayrıca süperkritik şartlarda çözünemeyen inorganik bileşenlerin ve serbest radikal tutucu olan temel bileşenlerin içeriğinin de katı madde içeriği ile artması sonucunda sistemin olumsuz etkilendiği görülmektedir. Gazlaştırma veriminin artması için sıcaklığın [99, 201] ya da bekletme süresinin arttırılması gerekmektedir [114, 201].

%1 KM içeriğinde KOİ giderim verimi %98 iken %2 KM içeriğinde KOİ giderimi %96,8 olarak elde edilmiştir. TOK giderim verimi ise %1 ve %2 KM için sırasıyla %99 ve %94,5 olarak ölçülmüştür. TOK ve KOİ sonuçları ayrışma veriminin azaldığını, arıtma çamuru içerisindeki organik maddelerin tamamen çözünmediğini ve hidrolize olmadığını açık bir şekilde göstermektedir [180]. Katı madde konsantrasyonunun artması sıvı üründe UYA konsantrasyonunun da artmasına sebep olmuştur. Sıvı üründe UYA konsantrasyonunun artması gazlaştırma veriminin azaldığının ve tam gazifikasyonun gerçekleşmediğinin bir göstergesidir [202]. Ham numunede (%2 KM) UYA konsantrasyonu 2.795,9 mg/L iken %2 KM konsantrasyonunda gerçekleştirilen gazifikasyon çalışmasında elde edilen sıvı üründe 194,4 mg/L olarak ölçülmüştür.

Temel parametrelerden TKN, protein, fenol ve karbonhidrat konsantrasyonları çıkış sıvı ürünlerde azalmıştır. %1 KM giriş numunelerinde NH_3 konsantrasyonu 175,8 mg/L iken %2 KM giriş numunelerinde 321,8 mg/L’dir. Çıkış ürünlerinde ise %1 ve %2 KM için sırasıyla 250,9 ve 660,8 mg/L olarak ölçülmüştür. NH_3 konsantrasyonunun hammaddeye göre yüksek olması diğer bileşiklere bağlı olan amonyak bileşiklerinin ayrıştığını ve süperkritik şartlarda kararlı ara ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Siklik organik bileşikler içeren azot, arıtma çamurundaki amino asit bileşikler arasında Maillard reaksiyonu tarafından üretilir. Bu bileşikler güçlü serbest radikal tutucular olup gaz oluşumu için gerekli olan serbest radikal zincir reaksiyonlarını engeller [72]. Bu

sebeple, çıkış numunelerinde amonyak konsantrasyonunun yüksek olmasının Maillard reaksiyonunun gerçekleştiğinin bir göstergesi olduğu söylenebilir.

%2 KM konsantrasyonunda gerçekleştirilen çalışma sonucunda elde edilen sıvı üründe fenol konsantrasyonu 34,4 mg/L olarak ölçülmüştür. Sıvı üründe fenol konsantrasyonunun yükselmesi lignin ve karbonhidrat bileşiklerinin ayrışması sonucu ara ürün olarak fenolün oluşması ile açıklanmaktadır. Ayrıca, serbest radikal tutucu olan fenolün, reaksiyon hızını azaltarak verimin azalmasına sebep olduğu ifade edilmektedir [174, 202]. Kruse vd. [85] tarafından yapılmış olan çalışmada gazifikasyon sonucunda oluşan sıvı üründe fenol konsantrasyonunun değişimi katı madde konsantrasyonu ve reaktör tipine bağlı olarak karşılaştırılmıştır. Sürekli reaktörde KM konsantrasyonunun artması ile sıvı üründe fenol konsantrasyonu artarken, kesikli reaktörde fenol konsantrasyonunun azaldığı belirlenmiştir.

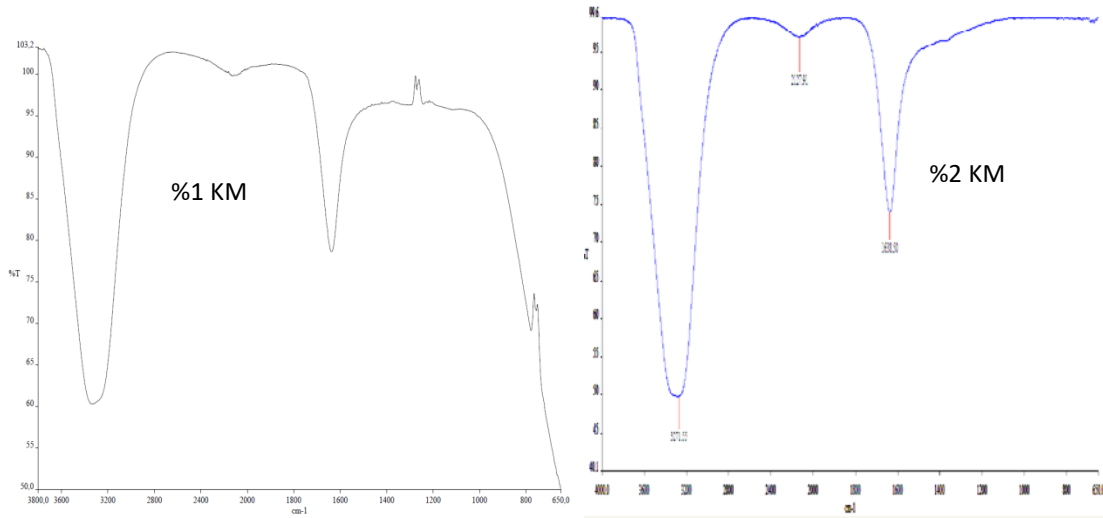
%2 KM ile gerçekleştirilen çalışmada karbonhidrat konsantrasyonu başlangıçta 50,5 mg/L iken, gazifikasyon sonucu elde edilen sıvı üründe karbonhidrat konsantrasyonu 12,4 mg/L olarak belirlenmiştir. Karbonhidrat konsantrasyonunun azalması, dehidrasyon reaksiyonu ile karbonhidratların fenollere dönüşmesi ile açıklanmaktadır [115]. Katı madde konsantrasyonu arttıkça fenol, karbonhidrat, protein gibi bileşiklerin konsantrasyonlarının sıvı üründe daha yüksek olması, ayrışma için yeterli reaksiyon süresinin olmadığını göstermektedir. Katı madde içeriği arttıkça reaksiyon süresi de arttırılmalıdır. Fenoller, asitler vb. ara ürünlerin sıvı ürünlerde fazla olması bu bileşenlerin gaz bileşenlerine dönüşümlerinin tam gerçekleşmediğinin kanıtıdır [107].

İnorganik maddelerden sülfat, fosfat, nitrat, nitrit ve klorür konsantrasyonları giriş numunelerine kıyasla düşük konsantrasyonda ölçülmüş ve %90'ın üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir. Ancak florür giriş numunelerinde 0,8-1,5 mg/L iken çıkış numunelerinde 3,5-4,8 mg/L olarak belirlenmiştir. Amonyak gibi florürün de arıtma çamurunda diğer bileşiklere daha fazla bağlı olarak bulunduğu, ayrışma sonucu konsantrasyonu artan florürün süperkritik şartlarda kararlı bir ürün olduğu söylenebilir. Ayrıca klorür de çıkış numunelerinde düşük konsantrasyonlarda (<58 mg/L) ölçülmesine rağmen %57-66 verimle giderilebilmektedir. Florür ve klorürün daha düşük

verimde giderilmeleri bu bileşenlerin süperkritik şartlarda sülfat, fosfat, nitrat ve nitrite kıyasla daha kararlı olduğunu göstermektedir.

Metallerden Al ve Ag % 1 KM deki sıvı üründe biraz daha yüksek tespit edilmiştir. Diğer metaller ise artan katı madde içeriği ile artış göstermiştir. Artan katı madde içeriği ile metal konsantrasyonlarının artması beklenen bir sonuçtur. Al ve Ag metallerinin azalmasının sebebi %2 KM giriş ve çıkış numunesindeki pH'ın (7,1 ve 8,5) farklılığı ve diğer bileşenlerle etkileşimlerinin fazla olması olabilir. %1 KM giriş ve çıkış numunelerinin pH değerleri ise sırasıyla 7,3 ve 7,9 dur. Çıkış numunelerinin pH'ları arasındaki fark daha fazladır. Bu sebeple bu metallerin çözünürlükleri artmış ve sıvı ortamda kalmaları sağlanmıştır. Zhao vd., [199] inorganik metal bileşiklerinden K ve Mg'un çözünürlüğünün düşük reaksiyon sıcaklığı, düşük reaksiyon basıncı, kısa bekletme süresi ve daha az hammadde konsantrasyonu ile arttığını, Na'un çözünürlüğünün azaldığını ve Si'un çözünürlüğünün ise aynı seviyede kaldığını ifade etmiştir. Arıtma çamurunun hidrotermal arıtımı sonucu metallerin gaz fazında az olacağı ve sadece birkaç metalin olabileceği varsayıldığını ve bu sebeple de gaz fazında analiz edilmediği ifade edilmiştir [190]. Cd, Hg, Pb ve Zn metalleri yüksek sıcaklıklarda buharlaşabilir ve gazla sürüklenebilirler [166]. Arıtma çamurundaki ağır metallerin (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd) çoğunluğunun katı fazda kaldığını ve katı fazda kalmaları hareketliliklerini engelleyeceği için çevresel risklerinin az olacağını açıklamışlardır [190].

%1 ve %2 katı madde konsantrasyonuna sahip arıtma çamurunun 650 °C'de süperkritik gazifikasyonu çalışmaları sonucu oluşan sıvı ürünlerde organik bağları tespit etmek için FTIR analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.18 Farklı KM konsantrasyonuna sahip arıtma çamurlarının gazlaştırılması sonucu oluşan sıvı ürünlerin FTIR analizi (25 MPa, 650°C)

FTIR grafiğindeki pikler incelendiğinde $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ve $1680\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ de bantlar olduğu görülmektedir. $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant su veya fenollerdeki O-H veya aminler ve amidlerdeki N-H gruplarını göstermektedir. %2 KM çalışmasında oluşan sıvı üründe protein ve TKN/ NH_3 daha yüksek belirlenmiştir. FTIR'da da bu pik daha yoğun elde edilmiştir. $1680\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ bant alkenlerdeki C=C bağı göstermektedir. Katı madde arttıkça bu piklerin yoğunluğu artmıştır. Bu da ayrışmanın yeterli derecede gerçekleşmediğini ve organiklerin sıvı fazda kaldığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar sıvı ürünlerde gerçekleştirilen TOK analizleri sonuçları ile de uyumludur. Ayrıca, arıtma çamurunda 1002 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1} de görülen bantlar, sıvı ürünlerde yapılan ölçümlerde oluşmamıştır. Literatürde bu bantların selülozik maddelere ve karbonhidratlara ait olduğu ifade edilmiştir [180, 181]. Bu durum, selülozik maddelerin katı madde içeriği arttıkça verim azalsa da tamamen ayrıştığını göstermektedir.

5.3.3 Katalizör İlavesi Sonucu Oluşan Sıvı Ürünlerin Özellikleri

Katalizör ilavesi süperkritik gazlaştırma uygulamalarında tam gazifikasyonun gerçekleşmediği ve gaz içerisinde metan içeriğinin yüksek olduğu durumlarda kullanılmaktadır [203]. %2 KM konsantrasyonunda $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilen çalışmalarda organik madde gideriminin ve dolayısıyla gazifikasyonun yeterli olmadığı belirlendiğinden, bu şartlarda katalizör kullanılması kararlaştırılmıştır. Arıtma çamurunun süperkritik gazifikasyonunda katalizör ilavesinin oluşan sıvı ürünler

üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla 650 °C sıcaklık ve %2 KM konsantrasyonunda % 0,5 ve %2 (w/w) olmak üzere iki farklı konsantrasyonda katalizör (KOH) kullanılmıştır. Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sıvı ürünlere ait görüntüler Şekil 5.19'da verilmiştir. Katalizör ilavesinin sıvı ürün özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmiştir.



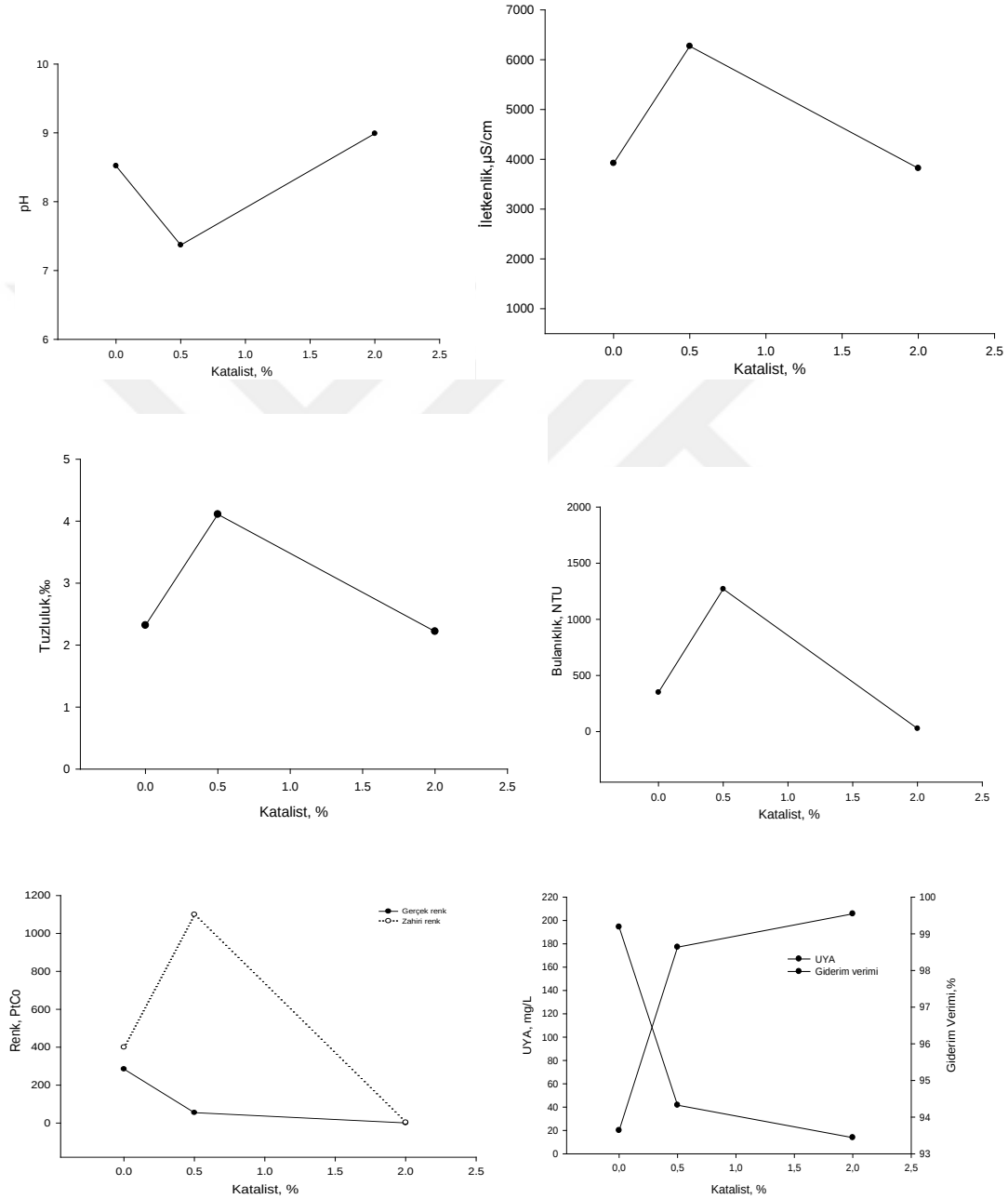
Şekil 5.19 Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucu oluşan sıvı ürünlerin görüntüleri (25 MPa, 650°C, %2 KM, %0,5-2 KOH)

5.3.3.1 Temel Parametreler

Aritma çamurunun gazlaştırılmasında katalizör ilavesinin sıvı ürünlerde pH, iletkenlik, tuzluluk, bulanıklık, renk ve UYA gibi temel parametreler üzerindeki etkileri Şekil 5.20'de verilmiştir. Ham arıtma çamuruna %0,5 ve %2 oranında KOH ilavesinin ardından pH değerleri 13,5'in üzerinde belirlenmiş, gazlaştırma sonucu oluşan sıvı ürünlerde ise pH değerleri sırasıyla 7,4 ve 8,9 olarak ölçülmüştür. pH'ın önce azalıp sonra artış göstermesi ortamdaki inorganik karbon ve/veya asidik maddelerin çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [195].

İletkenlik, tuzluluk, bulanıklık ve zahiri renk değerleri %0,5 katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmada elde edilen sıvı üründe daha yüksek değerlerde belirlenmiştir. Bu durumun sebebi, her çalışma öncesinde ve sonrasında sistem saf su ile yıkanmasına rağmen, su ile temizlenmeyen inorganik bileşiklerin çözünmesinden

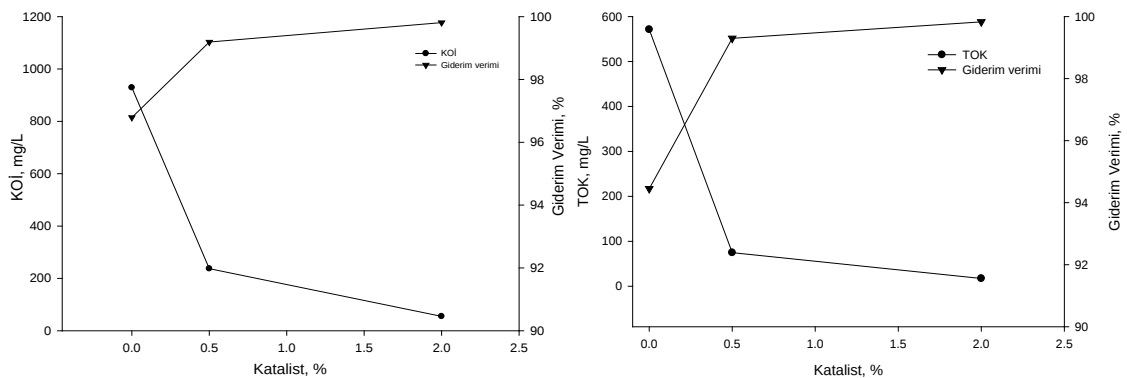
kaynaklandığı düşünülmektedir. Genel olarak, %0,5 ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sıvı ürünlerde iletkenlik, tuzluluk ve bulanıklık değerleri bir miktar artmış, %2 KOH ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sıvı ürünlerde ise bu bileşenlerin azaldığı belirlenmiştir (Şekil 5.19-Şekil 5.20).



Şekil 5.20 Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sıvı ürün özelliklerinin değişimi (25 MPa, 650°C, %2 KM)

UYA konsantrasyonu tam gazlaşmanın gerçekleşip gerçekleşmediğinin belirlenmesinde kullanılan önemli parametrelerden biridir. Süperkritik gazifikasyon çalışmalarında UYA bileşenlerinden olan asetik asitin tam gazlaşmayı engellediği ve genellikle sıvı üründe bulunduğu ifade edilmiştir [204]. Şekil 5.20’de görüldüğü gibi katalizör ilavesi ile UYA konsantrasyonu hızla azalmıştır. %2 KOH ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda sıvı üründe UYA konsantrasyonu 13,9 mg/L seviyelerinde ve giderim verimi ise %99,5 olarak belirlenmiştir. Bu durum KOH ilavesinin gazlaştırma verimini arttırdığını göstermektedir.

Aritma çamurunun gazlaştırılmasında katalizör ilavesinin oluşan sıvı ürünlerin organik içeriği üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla KOİ analizleri gerçekleştirilmiş olup bu analizlerden elde edilen sonuçlar Şekil 5.21’de verilmiştir. Oluşan sıvı ürünlerde KOİ konsantrasyonu %0,5 ve %2 KOH ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalar için sırasıyla 235 ve 55 mg/L olarak belirlenmiştir. Katalizör ilavesi yapılmayan duruma göre KOİ gideriminde önemli bir artış görülmekte olup bu durum tam gazlaşmanın gerçekleştiğini göstermektedir. %0,5 ve %2 katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda oluşan sıvı ürünlerde TOK konsantrasyonu sırasıyla 74,8 ve 17,5 mg/L olarak belirlenmiştir. %2 KM içeriğinde %94,5 TOK giderim verimi elde edilirken, %2 KM+%2 KOH ilavesinde %99,8 giderim verimi elde edilmiştir. Organik maddelerdeki C-H bağlarındaki farklılıklar, süperkritik şartlarda farklı çözünürlük derecelerine sahip olmalarına sebep olmaktadır. Katalizör ilavesi ile bu çözünürlük dereceleri arttırılmış olduğundan katalizör miktarı arttıkça giderim verimi de artmaktadır [205].



Şekil 5.21 Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda oluşan sıvı ürünlerde KOİ ve TOK konsantrasyonları değişimleri (25 MPa, 650°C, %2 KM)

5.3.3.2 Temel Bileşenler

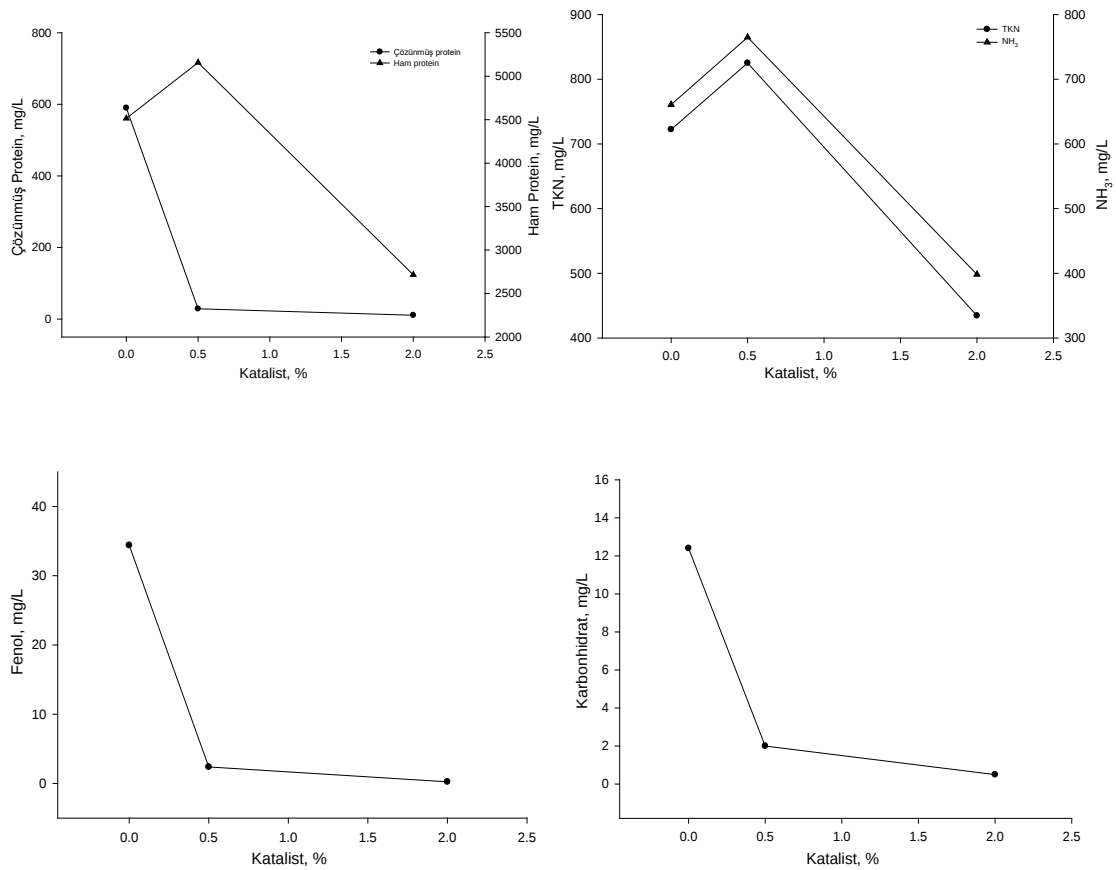
Aritma çamurunun süperkritik gazifikasyonunda katalizör ilavesinin oluşan sıvı ürünlerde çözünmüş protein, ham protein, TKN, $\text{NH}_3\text{-N}$, fenol ve karbonhidrat gibi temel bileşenler üzerindeki etkileri Şekil 5.22’de verilmiştir. Genel olarak ilave edilen katalizör miktarının artması ile bu temel bileşenlerin hızla azaldığı görülmektedir.

Alkali katalizör ilavesi sonucu elde edilen sıvı ürünlerde çözünmüş proteinin giderim veriminin %99’un üzerinde olduğu görülmektedir. Ham proteinin daha düşük giderim verimine sahip olması çözünmüş proteine kıyasla daha kararlı olduğunu gösterir. %0,5 KOH katalizörü ilavesinde ham proteinin artış göstermesinin organiklerin ayrışmasından kaynaklandığı söylenebilir. Aynı şekilde, TKN ve NH_3 içeriği de bu şartlarda artış göstermiştir. Proteinler karbonhidratlardan çok daha yavaş gazlaştırılır. Ayrıca proteinler karbonhidratların ayrışmasını da engelleyebilmektedirler [121]. Ancak tuz ilavesi aktif H_2 oluşumunu sağladığından dolayı proteinlerin olumsuz etkisini azaltarak gazlaşma verimini arttırmaktadır [122].

Katalizör ilavesi sonucu oluşan sıvı ürünlerde amonyak konsantrasyonu, katı madde ve sıcaklık çalışmalarında olduğu gibi giriş numunelerine kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda elde edilmiştir. %0,5 ve %2 KOH ilavesi sonucunda sıvı ürünlerde sırasıyla 764,9 ve 398,3 mg/L olarak ölçülmüştür. %0,5 katalizör ilavesinde TKN ve NH_3 konsantrasyonlarının arttığı görülmektedir. Düşük katalizör miktarında organiklerin ayrışmasından dolayı ortamda azotlu bileşiklerin (TKN, NH_3 , protein) konsantrasyonu artmıştır. Yüksek miktarda katalizör ilavesi ise lignin ve karbonhidratların ayrışması sonucu oluşan fenollerin ve azotlu bileşiklerin katalitik süperkritik şartlarda ayrışmalarının daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır.

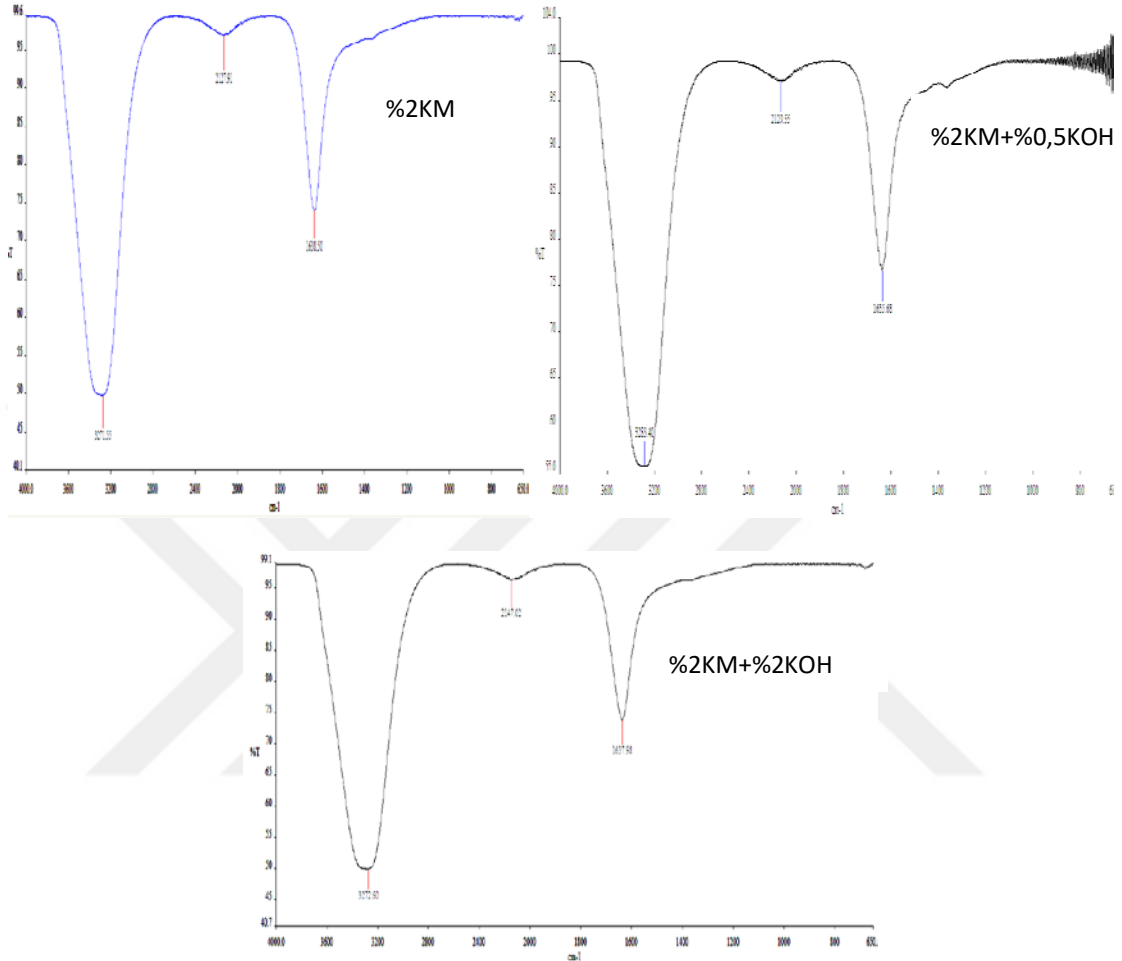
Fenoller tam gazlaştırmanın gerçekleşmesi için üstesinden gelinmesi gereken son engel olarak görülmektedir [85]. Gökkaya, vd. [206] yaptıkları çalışmada yüksek sıcaklıklar, düşük basınçlar ve katalizör kullanımının fenolün gazlaştırılmasını teşvik ettiğini belirtmişlerdir. Katalizör ilave edilmeden gerçekleştirilen %2 KM’i içerikli çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerde fenol ve karbonhidrat konsantrasyonları sırasıyla 34,4 mg/L ve 12,4 mg/L olarak belirlenmiş, %2 KM + %2 KOH ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmada ise sıvı üründe fenol ve karbonhidrat konsantrasyonları sırasıyla 0,24 mg/L ve 0,5 mg/L

olarak tayin edilmiştir. Lignin ve karbonhidratın ayrışması sonucu oluşan fenollerin düşük konsantrasyonlarda ölçülmesi KOH ilavesinin serbest radikal tutucuların olumsuz etkilerini azalttığını ve verimi artırdığını göstermektedir. Xu vd. [147] süperkritik şartlarda susuzlaştırılmış arıtma çamurunun gazlaşmasına alkali tuzların etkilerini 450 °C ve 30 dk reaksiyon süresinde kesikli reaktörde inceledikleri çalışmada katalist ilavesinin sıvı ürünlerdeki TOK ve fenol konsantrasyonunda önemli bir değişikliğe sebep olmadığını açıklamışlardır. Bu çalışmada ise katalizör ilavesi ile TOK ve fenol konsantrasyonlarının %99'un üzerinde bir giderim verimi elde edilerek sırasıyla 17,5 ve 0,24 mg/L olarak belirlenmiştir. Fenolün 0,24 mg/L gibi oldukça düşük konsantrasyonlarda belirlenmiş olması tam gazlaşmanın gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.22 Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerde temel bileşenlerin değişimi (25 MPa, 650°C, %2 KM)

Arıtma çamurunun süperkritik gazifikasyonu sonucu oluşan sıvı ürünlerde organik bağları/bileşikleri belirlemek için FTIR analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.23'te verilmiştir.



Şekil 5.23 Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerde FTIR analizleri (25 MPa, 650°C, %2 KM)

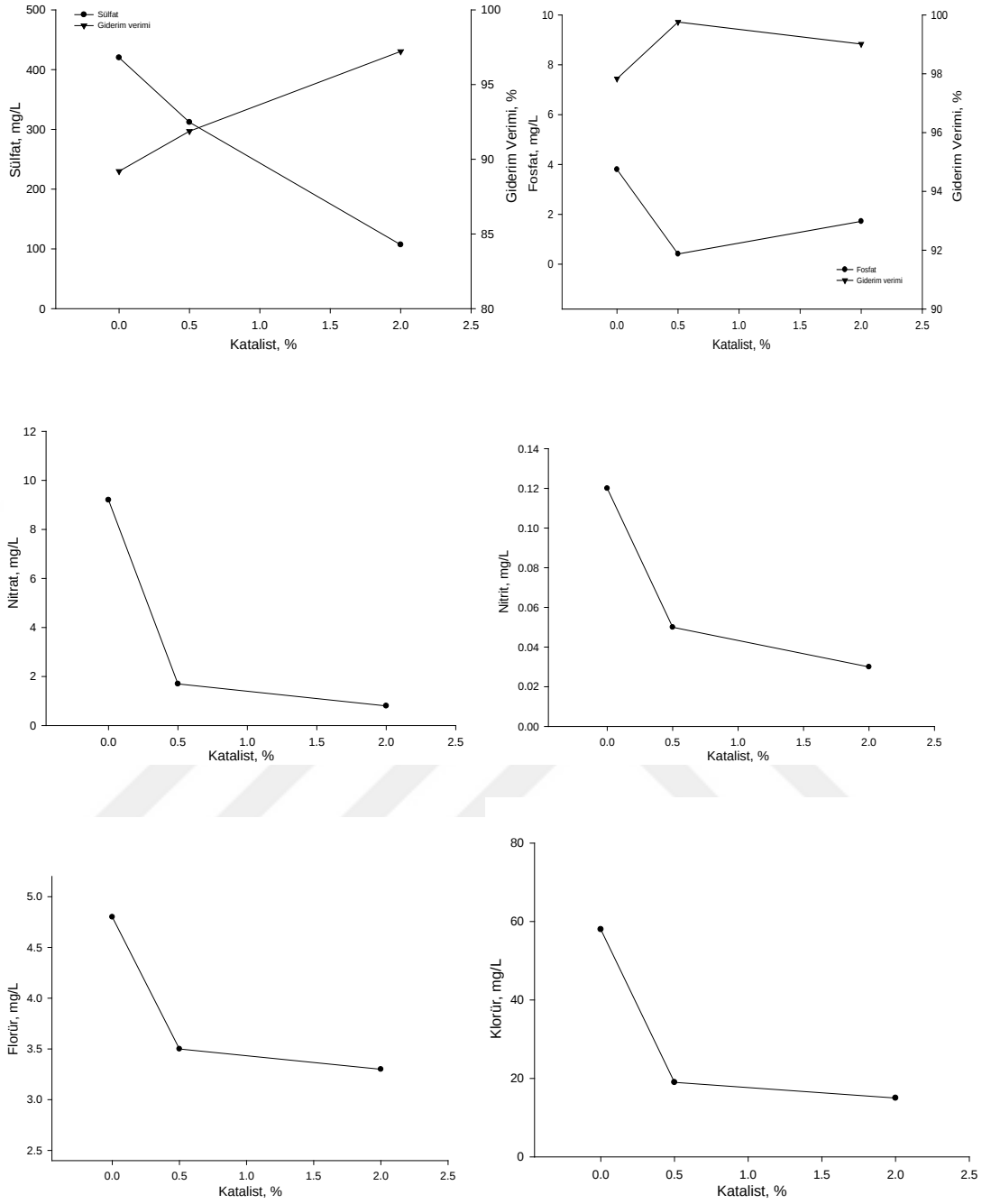
Katalizör ilavesi çalışmaları sonucunda oluşan sıvı ürünlerdeki FTIR grafiklerine bakıldığında katalizörsüz ve farklı katalizör miktarlarında aynı dalga boylarında bantlar oluştuğu ancak yoğunluklarının farklı olduğu görülmektedir. Oluşan bu üç pikin süperkritik şartlarda kararlı olan bileşikler gösterdiği söylenebilir. 3271-3283 cm^{-1} 'deki pik su/fenollerdeki O-H ve aminler/amidlerdeki N-H gruplarını, 2127-2147 cm^{-1} 'deki pik alkinlerdeki $\text{-C}\equiv\text{C-}$ bağını ve 1635-1638 cm^{-1} 'deki pik ise alkenlerdeki $\text{C}=\text{C}$ bağını göstermektedir.

5.3.3.3 İnorganik Maddeler

Aritma çamurununu süperkritik gazifikasyonunda katalizör ilavesinin etkilerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerdeki inorganik maddelerin değişimleri Şekil 5.24’de verilmiştir. Genel olarak anyonların da katalizör ilavesi ile sıvı üründe azaldığı ve konsantrasyonlarının katalizör miktarı arttıkça azaldığı belirlenmiştir.

Afif, vd., [3] kükürt (S) içeren organik bileşiklerin düşük sıcaklıklarda ekstrakte edildiğini ve yüksek sıcaklıklarda ayrıştığını belirlemişlerdir. Alkali şartlarda ise kükürt içeren organik bileşiklerin inorganik formlara dönüştüğü, kalsiyum varlığında CaSO_4 veya CaS şeklinde çökelebildiği ifade edilmiştir [195]. %2 KOH ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmada elde edilen sıvı üründe sülfat konsantrasyonu 107 mg/L olarak ölçülmüş olup giderim verimi %97 olarak belirlenmiştir.

%0,5 ve % 2 KOH ilaveleri ile elde edilen sıvı ürünlerde fosfat konsantrasyonları sırasıyla 0,4 ve 1,7 mg/L olarak belirlenmiş ve giderim verimi %99’un üzerinde tesbit edilmiştir. %2 KOH ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmada sıvı üründe fosfat konsantrasyonunun daha yüksek belirlenmesi katı fazdaki fosfatın bir kısmının tekrar çözünerek sıvı faza geçmiş olabileceğini düşündürmektedir. Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen gazifikasyon çalışmalarında elde edilen sıvı ürünlerde nitrat, nitrit, florür ve klorür konsantrasyonlarının katalizör ilave edilmeden gerçekleştirilen %1 ve % 2 KM çalışmaları sonucu oluşan sıvı ürünlere kıyasla daha düşük konsantrasyonlarda oldukları tespit edilmiştir. Florür konsantrasyonları %0,5 ve %2 KOH ilavesi çalışmalarında çıkış numunelerinde sırasıyla 3,5 ve 3,3 mg/L olarak belirlenmiştir. Süperkritik şartlarda kararlı olan klorür konsantrasyonu ise %2 KOH ilavesi çalışmasında 15 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre genel olarak, serbest radikallerin oluşumunu sağlayan KOH ilavesi ile süperkritik şartlara dirençli olan bileşiklerin sıvı ürünlerde daha düşük konsantrasyonlarda bulunduğu görülmektedir.



Şekil 5.24 Katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerde anyon konsantrasyonlarının değişimi (25 MPa, 650°C, %2 KM)

Katalizör ilavesi çalışması sonucunda oluşan sıvı ürünlerde metal analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4 Katalizör ilavesi sonucu oluşan sıvı ürünlerde metal konsantrasyonlarının değişimi (mg/L) (25 MPa, 650°C, %2 KM)

% 0		% 0,5 KOH		% 2 KOH	
Parametre	Ortalama	Parametre	Ortalama	Parametre	Ortalama
Kadmiyum	-*	Kadmiyum	-	Kadmiyum	-
Krom	-	Krom	-	Krom	-
Bakır	0,03	Bakır	0,04	Bakır	0,04
Nikel	0,3	Nikel	0,13	Nikel	0,03
Kurşun	-	Kurşun	0,01	Kurşun	0,01
Çinko	0,1	Çinko	0,1	Çinko	0,2
Mangan	0,9	Mangan	0,1	Mangan	0,01
Demir	1,2	Demir	8,5	Demir	1,0
Magnezyum	0,9	Magnezyum	0,01	Magnezyum	0,24
Kalsiyum	0,6	Kalsiyum	0,6	Kalsiyum	0,5
Alüminyum	0,6	Alüminyum	0,2	Alüminyum	0,7
Kobalt	-	Kobalt	-	Kobalt	-
Sodyum	0,5	Sodyum	0,45	Sodyum	0,3
Gümüş	0,01	Gümüş	-	Gümüş	-
Potasyum	10,9	Potasyum	114,2	Potasyum	153,4
Titanyum	0,02	Titanyum	0,01	Titanyum	-
Silisyum	8,7	Silisyum	2,1	Silisyum	0,5

* Ölçüm değerinin altındadır

Metal sonuçları incelendiğinde %0,5 KOH ilavesi çalışmasında bazı metallerin (Ca, Na, Ni, Fe ve Si) daha yüksek konsantrasyonlarda belirlendiği görülmektedir. Deneyler sırasında her bir çalışma öncesi sistem iyice yıkanmasına ve %0,5 KOH çalışmasının ikinci tekrarında numune alınmasına rağmen bazı bileşenler yüksek konsantrasyonlarda elde edilmiştir. Bu durum, ilave edilen katalizörden veya önceki çalışmalardan dolayı reaktörde yapışmış halde bulunan inorganiklerin katalizör ilavesi ile çözünmesinden kaynaklanabilir. Ayrıca, KOH tuzlarının korozyonu hızlandırmış olması da mümkündür. Yani reaktör ve/veya ilgili kısımlarda korozyon sonucu çözünmüş metal içeriği artmış olabilir.

5.3.4 Gazlaştırma Sonucu Oluşan Sıvı Ürünlerin Özelliklerinin Deşarj Standartları ile Karşılaştırılması

Çizelge 5.5 SKKY Deşarj standartları ile arıtma çamurunun süperkritik gazifikasyonu sonucu oluşan sıvı ürün özelliklerinin karşılaştırması

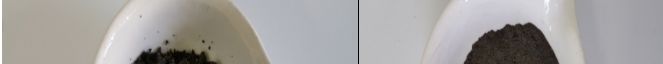
Parametre	Tam Arıtma	Derin Deniz Deşarjı	Sıvı Ürünler (650°C, 25 MPa)		
			%1 KM	%2 KM	%2 KM+%2 KOH
Sıcaklık °C	40	40	30	30	30
pH	6,5-10,0	6-10	7,9	8,5	8,9
AKM	500	350	-	-	-
Yağ ve gres	250	50	-	-	-
Katran kökenli yağlar	50	10	-	-	-
KOİ	4.000	600	322,9	928,9	55,0
BOİ ₅	-	400	150,0	200,0	Ölçülmedi
Sülfat	1.700	1.700	202,5	420,0	107,0
Toplam Sülfür	2	2	-	-	-
Fenol	20	10	9,8	34,4	0,24
Serbest Klor	5	5	-	-	-
TN (TKN)	-	40	423,9	725,7	435,4
TP	-	10	1,6	3,8	1,7
Arsenik	3	10	-	-	-
Siyanür	10	10	-	-	-
Kurşun	3	3	0	0	0,01
Kadmiyum	2	2	0	0	0
Krom	5	5	0,01	0	0
Civa	0,2	0,2	-	-	-
Bakır	2	2	0,02	0,03	0,4
Nikel	5	5	0,01	0,3	0,03
Çinko	10	10	0,02	0,1	0,2
Kalay	5	5	-	-	-
Gümüş	5	5	0,03	0,01	0
Klorür	10.000	-	25,0	58,0	15,0

Süperkritik su gazifikasyonu, arıtma çamurlarının herhangi bir ön işleme gerek duyulmadan doğrudan gazlaştırılmasını sağlayan yeni ve gelişmekte olan bir teknolojidir. Bu teknoloji ile arıtma çamuru içerisindeki organik maddeler tamamen gazlaştırılırken ortaya çıkan sıvı ürünün de ilave bir arıtmaya gerek duyulmadan kanalizasyon sistemine veya alıcı ortama deşarj edilebilecek kalitede olması, sistem maliyeti ve uygulanabilirliği açısından oldukça önemlidir. Bu bakımdan, gazlaştırma sonucu oluşan sıvı ürünlerin özellikleri ülkemizde yürürlükte olan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 25’de verilen Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları [207] ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5’ten de görüldüğü gibi 650°C’de oluşan sıvı ürünlerde %2 KM çalışmasındaki birçok parametre kanalizasyon sistemleri tam arıtma ve deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerindeki kriterleri sağlamaktadır. Tam arıtma kriterlerini sadece fenol sağlamazken derin deniz deşarjı kriterlerini fenol ve TN sağlamamaktadır. Fenol giderimi için granüler veya toz aktif karbonla adsorpsiyon yapılarak %99’un üzerinde bir verimle giderilebilir. Oksidasyon gibi farklı yöntemler de kullanılabilir. TN için de azot geri kazanımı yapılabilir veya amonyak sıyırma vb. yöntemlerle konsantrasyon istenilen değerlere düşürülebilir.

5.4 Katı Ürünün Özellikleri

Arıtma çamurunun süperkritik gazifikasyonu çalışmaları kapsamında en yüksek verimin elde edildiği 650°C sıcaklık, %2 KM konsantrasyonu ve %2 katalizör (KOH) ilavesi çalışması sonucunda elde edilen katı ürün özelliklerinin belirlenmesi maksadıyla, bu şartlarda gerçekleştirilen çalışmadan sonra reaktör açılarak katı ürün numunesi reaktör içerisinden alınmıştır. Alınan katı ürün numunesi öncelikle 105 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Katı üründe su muhtevası, uçucu katı madde muhtevası, pH ve iletkenlik analizleri gerçekleştirilmiş, ayrıca organik, inorganik ve mineralojik özelliklerinin belirlenmesi için FTIR, XRD, SEM-EDS ve metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Katı ürün üzerinde gerçekleştirilen analizler ham arıtma çamuru analizleri ile karşılaştırılmıştır. Reaktörden alınan katı ürün numunesine ait görüntüler Şekil 5.25’te verilmiştir.



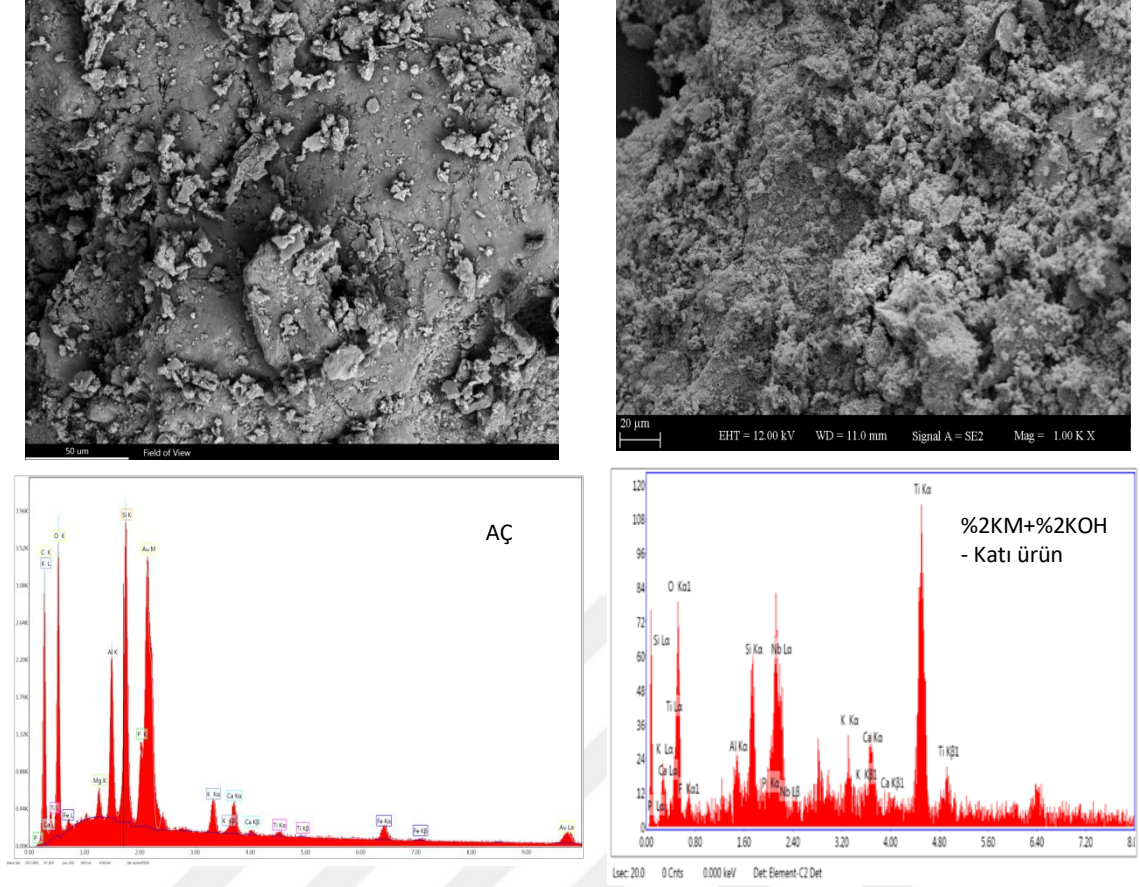
Reaktörden alınan katı ürünün su muhtevası $\%20 \pm 2$, uçucu katı madde içeriği $\%0,1$ ve kül içeriği $\%99,9$ olarak ölçülmüştür. Sonuçlardan da görüldüğü gibi katı ürünün hemen hemen tamamı inorganiklerden oluşmaktadır. pH, iletkenlik ve tuzluluk değerleri ise sırasıyla $8,9 \pm 0,04$; $783,3 \pm 15,9$ ve $\%0,4 \pm 0,01$ olarak belirlenmiştir.

124

Şekil 5.26'dan da görüldüğü gibi ham arıtma çamurunda birçok pik oluşurken, %2 KM+%2KOH ilavesi ile gerçekleştirilen gazifikasyon çalışmasından elde edilen katı üründe 1000 cm^{-1} 'den önce yani parmak izi bölgesinde (1600-400 cm^{-1}) birkaç pik oluşmuştur. 1415-1460 cm^{-1} 'deki pik C=C bağı olup aromatik yapıya sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca bu pik karbonhidratın varlığını göstermektedir. 971,82 cm^{-1} 'deki pik C-O veya alkil halid C-F bağına veya Si-O ve Al-O atfedilebilir. Bu bağlar ise selülozun varlığını gösterir. 683,99 cm^{-1} 'deki pik ise C-Cl bağına atfedilebilir. 650-900 cm^{-1} 'deki bantların aromatik yapılar olduğu ifade edilmiştir [180]. FTIR sonuçlarına dayanarak katı üründe klorürlü, florürlü ve silisyumlu bileşikler gibi daha kararlı ürünlerin kaldığı söylenebilir.

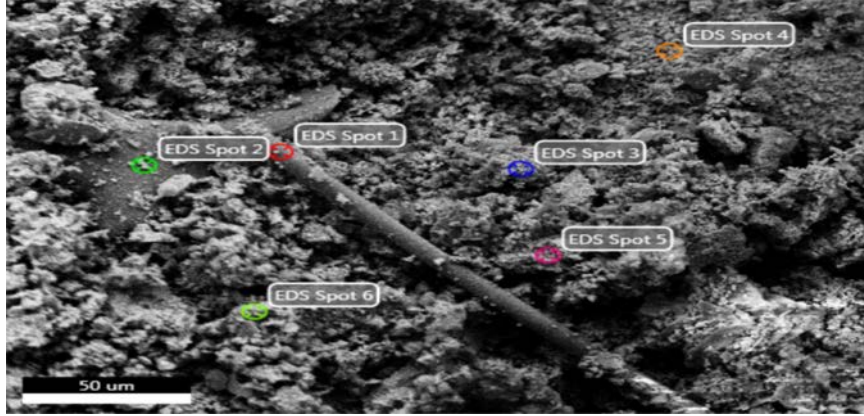
Ham arıtma çamuru ile gazlaştırma sonucu oluşan katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 5.27'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde gazlaştırma sonucu oluşan ürünün ham arıtma çamuruna göre daha homojen olduğu ve daha poroz bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Elde edilen poroz yapı, organiklerin çözünmesi ve hidrolizi sonucu gaz ve diğer ürünlere dönüştüğünü göstermektedir [180]. Ham arıtma çamurunun ise birbirine bağlı bir yapıya (close-knit) sahip olduğu söylenebilir. Ek-B'de gazlaştırma sonucu elde edilen katı ürün ile ilgili ilave SEM görüntüleri verilmiştir.

Gazlaştırma sonucu oluşan katı üründe 6 farklı noktada EDS analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.28'de verilmiştir. Genel olarak arıtma çamuru ile kıyaslandığında, arıtma çamurunda C, O, Mg, Al, Si, K, Ca mevcut iken gazlaştırma sonucu oluşan katı üründe P, Si, O, Ca, Al, K, Ti tespit edilmiştir. K'un yüksek elde edilmesi katalizör olarak KOH ilavesinden kaynaklanmaktadır. Arıtma çamuruna kıyasla inorganiklerin katı üründe daha yüksek konsantrasyonlarda elde edilmesi, bu maddelerin süperkritik şartlarda çözünmemesi dolayısıyla katı üründe kalmaları ve reaktör malzemesi olarak kullanılan paslanmaz çeliğin korozyonu sonucu Mn, P, Si ve Ni bileşiklerinin reaktör içerisinde birikmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Noktaların çoğunda tespit edilen elementler Si, O, Ca, Al, K ve Fe'dir. En yüksek ağırlıkça yüzdeye sahip olan elementler ise 1. noktada Si ve O'dur, 2. noktada Ti; 3, 4, 5 ve 6. noktalarda Fe'dir. Genel olarak incelendiğinde SEM-EDS sonuçlarının XRD sonuçları ile (Şekil 5.29) tutarlı olduğu söylenebilir.



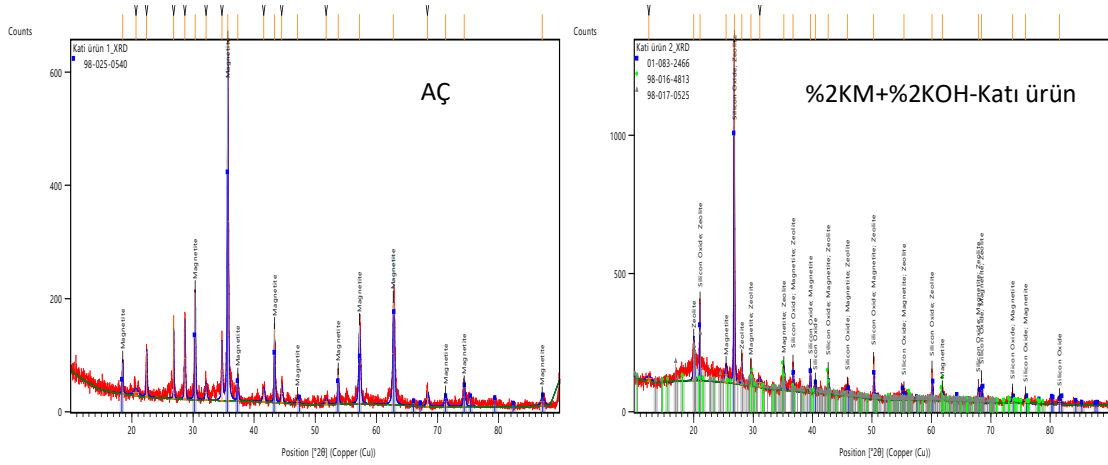
Şekil 5.27 Ham arıtma çamuru ve gazlaştırma sonucu oluşan katı ürünün SEM-EDS analizleri (25 MPa, 650°C, %2KM+%2 KOH)

Ham arıtma çamuru ve gazlaştırma sonucu oluşan katı ürünün mineralojik özelliklerini belirlemek için XRD analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar 5.29’da verilmiştir. XRD analizi ile çözünen ya da yeniden oluşan bileşenler belirlenebilir. XRD analizi sonucunda, arıtma çamurunda magnetit (Fe_3O_4) tespit edilirken, gazlaştırma sonucu oluşan katı üründe silisyum (SiO_2), magnetit (Fe_3O_4) ve zeolit tespit edilmiştir. Ham madde ve katı üründe silisyum ve demir, metal analizlerinde ve SEM-EDS analizlerinde yüksek konantrasyonlarda tespit edilmiştir. Demir ve silisyum elementlerinin katı üründe fazla tespit edilmesi bu bileşiklerin süperkritik şartlarda kararlı olduklarını ve çözünürlüklerinin düşük olduğunu göstermektedir [180]. Silisyum içeriğinin yüksek olması reaktör materyali olan paslanmaz çeliğin korozyonundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca alkali tuzlar özellikle de potasyum ve silisyum oluşumuna sebep olabilmektedir [170]. Oluşan katı ürünün yüksek miktarda Fe içerdiğinin diğer bir kanıtı olarak magnete tutulması gösterilebilir (Ek-B).



Element	1.Nokta	2.Nokta	3.Nokta	4.Nokta	5.Nokta	6.Nokta
	Ağırlıkça,%					
O	28,90	16,54	27,16	19,98	24,50	4,29
Mg	-	-	0,39	0,23	1,15	-
Al	1,17	-	4,43	0,60	1,93	0,05
Si	45,38	2,68	7,68	2,56	4,16	0,50
P	-	0,55	-	0,74	-	-
Zr	-	-	2,17	-	-	-
Nb	14,78	15,86	3,46	10,08	11,66	14,16
Ag	3,27	-	-	-	-	-
K	-	2,35	3,63	1,19	1,83	-
Ca	-	6,20	7,93	2,03	3,18	1,40
Fe	6,50	-	40,05	50,06	44,42	53,23
Ti	-	55,83	-	-	-	-
Co	-	-	3,10	4,07	3,40	3,53
Cr	-	-	-	8,47	3,77	15,47
Ni	-	-	-	-	-	0,10
Mn	-	-	-	-	-	7,28

Şekil 5.28 Gazlaştırma sonucu elde edilen katı üründe farklı noktalarda gerçekleştirilen EDS analizleri (25 MPa, 650°C, %2KM+%2 KOH)



Şekil 5.29 Ham arıtma çamuru ve gazlaştırma sonucu oluşan katı ürünün XRD analizleri (25 MPa, 650°C, %2KM+%2 KOH)

Ham arıtma çamuru ve gazlaştırma sonucu oluşan katı üründe gerçekleştirilen metal analizlerinin sonuçları Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Ham arıtma çamuru ve gazlaştırma sonucu oluşan katı üründe metal konsantrasyonları (25 MPa, 650°C, %2KM+%2 KOH)

Katı Ürün		Arıtma Çamuru	
Parametre	Ortalama (%)	Parametre	Ortalama (%)
Kadmiyum	0,02	Kadmiyum	Tespit edilmedi
Krom	5,78	Krom	Ölçülmedi
Bakır	0,37	Bakır	0,0123
Nikel	5,51	Nikel	0,0213
Kurşun	0,08	Kurşun	0,0076
Çinko	0,27	Çinko	0,0422
Mangan	0,63	Mangan	0,0266
Demir	31,15	Demir	1,96
Magnezyum	0,96	Magnezyum	0,90
Kalsiyum	1,70	Kalsiyum	1,34
Alüminyum	2,35	Alüminyum	0,0004
Kobalt	0,11	Kobalt	0,0007
Sodyum	0,05	Sodyum	0,0879
Gümüş	0,02	Gümüş	Tespit edilmedi
Potasyum	1,91	Potasyum	1,52
Titanyum	0,18	Titanyum	0,0658
Silisyum	0,03	Silisyum	Tespit edilmedi
Fosfor	0,91	Fosfor (%)	0,925

Arıtma çamurunun süperkritik gazifikasyonu sonucu oluşan katı ürün özellikleri genel olarak değerlendirilecek olursa, ürün miktarının çok az olduğu ve bazı değerli metaller

içerdiği görülmektedir. Katı ürünün bertarafından önce bu metallerin geri kazanılması söz konusu olabilir. Ayrıca, adsorbent olarakda kullanılabilir. Örneğin, 450°C’de gazlaştırma sonucu oluşan katı ürünün bakır gideriminde kullanılabilirliği araştırılmış ve %98 civarında giderim verimi elde edilmiştir. Geri kazanım veya tekrar kullanım yapılmadığı takdirde ise %20 civarında su içeriğine sahip katı ürün yapılacak eluat analizlerine göre uygun düzenli depolama sahalarında depolanabilir.

5.5 Kütle - Enerji Dengesi, Maliyet

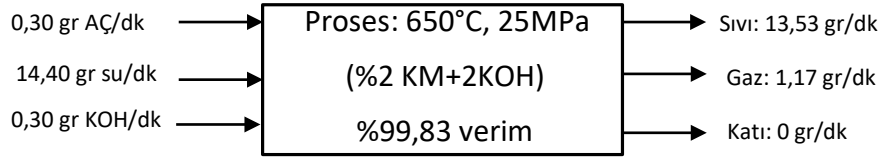
Kütle dengesi hesaplamaları 650 °C’de çalışılan %1 KM (25 MPa, 25 mL/dk akış hızı ve 84 mL/dk gaz debisi) ve %2KM+%2KOH (25 MPa, 15 mL/dk akış hızı ve 171 mL/dk gaz debisi) sonuçları için yapılmıştır. %1 KM için hesaplamalar Ek-D’de detaylı bir şekilde yazılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Teorik ve Deneysel Kütle Dengesi

Birimler	Deneyssel	%1KM	Deneyssel	%2KM
Katalizör	-			%2 KOH
Gaz ürünü (%)				
H ₂	42,18	50,00	60,47	50,00
CO	9,14	20,00	-	20,00
CO ₂	22,65	20,00	17,53	20,00
CH ₄	26,04	-	22,00	-
H ₂ O (g)	-	10,00	-	10,00
AÇ’nin dönüşümü (%)	98,98	100,00	99,83	100,00
Verim (%)				
Gaz-CE	77,17	3,91	88,10	7,98
Gaz-HE	27,95	-	52,73	-
Sıvı	11,91	96,09	5,98	92,02
Katı	10,92	0	5,91	0

Aynı akış hızı şartlarında teorik kütle dengesi hesabına göre %20 gaz verimi (karbon bazlı) elde etmek için katı madde içeriğinin %5 ten büyük, %40 gaz verimi (karbon bazlı) elde etmek için ise katı madde içeriğinin %10’dan büyük olması gerektiği belirlenmiştir. Gaz veriminin yüksek olması için uygun akış hızının belirlenmesi ve oluşan gazların C

içeriği bakımından zengin gazları (sentez gaz olan CO ve biyogaz olan CH₄'i) içermesi gerekmektedir. Şekil 5.30'da %2 KM+%2KOH şartı için kütle dengesi diyagramı verilmiştir.



Şekil 5.30 Kütle dengesi

Enerji dengesi 650°C ve 25 MPa'da işletilen %1 KM ve %2 KM+%2KOH sonuçları için yapılmıştır. Ek-D'de hesaplamalar detaylı bir şekilde verilmiştir. Şekil D.1'de verilen enerji diyagramında görüldüğü gibi %1 KM için A=57,97 W ve F=-378,16 W belirlenmiştir. %2 KM+%2KOH için ise A=114,12 W ve F=-280,36 W olarak bulunmuştur. Burada A hammadde enerjisini F ise enerji kayıplarını ifade etmektedir.

Enerji dengesinin sağlanması için %4 KM+%2 KOH için 25 mL/dk akış hızında (yani 1 gr/dk AÇ ve 23,5 gr/dk su beslenmesi) durumunda H₂ gazının %50 oluşumu varsayımı ile aynı hesaplar yapıldığında enerji dengesi sağlanmaktadır. Yani A=F olmaktadır.

Maliyet hesabı 500°C ve 650°C için gerçekleştirilmiştir ve ayrıntılı bilgiler Ek-D'de verilmiştir. Böyle bir sistem oluşturmak için minimum 75.000 TL yatırım maliyeti gereklidir. Sistem çalışma şartlarının sertliğinden dolayı daha fazla yedek malzeme bulundurmak işletimi hızlandıracaktır. Bunun başlıca sebebi malzemelerin büyük çoğunluğunun yurtdışından temin edilmesidir. Türkiye'de henüz gaz-sıvı karışımı için uygun regülatör, yüksek sıcaklık ve basınca aynı anda dayanabilecek uygun vana vs. bulunmamaktadır. Maliyetin büyük çoğunluğunu (%67-71) işletme maliyeti oluşturmaktadır. Yatırım maliyeti ise toplam maliyetin % 28-30'unu oluşturmaktadır.

İşletim maliyeti enerji tüketimi, su tüketimi ve bakım-onarım maliyetini kapsamaktadır. Fakat bu çalışmada, işletme maliyetinin önemli kısmını enerji tüketimi oluşturduğu için sadece enerji tüketimi dikkate alınmıştır. Gerçek ölçekli uygulamalarda arıtma çamuru doğrudan besleneceği için yıkamak için saf suya gerek duyulmayacaktır. Çeşme suyu ya da arıtılmış uygun atıksu ile yıkama gerçekleştirilebilir. Gazlaştırma sonucu oluşan ürünün soğutulması için soğutma su banyosunun kullanımı direk çeşme suyu ile soğutmaya kıyasla uygun maliyet sağlamaktadır. Soğutma için uygun hacimde ve eksi

derecelerde çalışabilecek bir su banyosu soğutma suyu kullanımını %99 azaltmaktadır. Ayrıca, tam ölçekli sistemde arıtma çamurunun taşınımı ve öğütülmesi olmayacaktır. Sadece mikser ile iyice karıştırılması ve partikül boyutunun küçültülmesi yeterli olacaktır. Yüksek katı madde çalışmaları için ise ekonomik bir şekilde çöktürme yapılarak besleme yapılabilir. Bakım onarım maliyeti sistemin çalışma şartlarının zor olmasından dolayı toplam maliyetin yaklaşık %1'lik kısmını oluşturur. Bakım onarım maliyetini azaltmak için tecrübeli personelle çalışmak sistem işletimi açısından avantaj sağlayacaktır.

Maliyet hesabında 500 ve 650 °C için en önemli fark sistem için kullanılan elektrik tüketim maliyetidir. 500 °C için 1 ton kuru arıtma çamurunun gazlaştırılması için gerekli elektrik maliyeti yaklaşık 91.000 TL iken, bu fiyat 650 °C için yaklaşık 132.000 TL'dir.

Türkiye'de arıtma çamurları belirli oranda kurutulduktan sonra ya çimento fabrikalarında yakılmakta ya da düzenli depolama sahalarına gönderilmektedir. Bu yöntemler ile de sürdürülebilir arıtım gerçekleştirilememekte ve çamurun organik içeriğinden yeterince faydalanılamamaktadır. Ayrıca, Türkiye'nin enerji ihtiyacının %80-90 lık kısmı fosil yakıtlardan sağlanmakta olup artan nüfus ve sanayileşmeden dolayı da alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Atık yönetimi için hazırlanan master planlarında da bu durum dikkate alınmış olup biyokütle kaynakları için yakma ve gazlaştırma yöntemlerinin kullanımı önerilmiştir.

Bu çalışma kapsamında sistem özelliklerinden dolayı %1-2 KM içeriği ile çalışılmıştır. Katı madde konsantrasyonu düşük olduğu için enerji dengesi sağlanamadığı gibi maliyet açısından gelir elde edilememektedir. Enerji dengesini sağlamak için %4 KM üzerinde hammadde ile çalışılması gereklidir. Yenilenebilir enerji üretiminde teşviklerin olduğu gözönünde bulundurulursa sistemin kendini amorti edebileceği söylenebilir.

Fang ve Chunbao [201] arıtma çamurunun süperkritik gazifikasyonu için bir ekonomik analiz yapmışlardır. %15 KM içeriğine sahip arıtma çamurunun (30 kg/st) 600°C ve 28 MPa'da SKSG'nu için sabit kapital yatırım 53.381.495\$ iken, toplam kapital yatırım 64.057.794\$ dır. Hammadde konsantrasyonundaki artış daha az verime ve yan ürünlerin oluşmasına sebep olur. Bu durum kapital ve işletme maliyetlerini olumsuz etkilemektedir. Fakat prosesin karlılığı için gereklidir. Hidrojen satış fiyatını 3,5 \$/kg, AÇ arıtım teşvik fiyatının 550 \$/ton kuru AÇ alınır, yıllık net gelirin 7.060.284 \$ olacağını

ve geri ödeme süresinin de yaklaşık 5,16 yıl olduğunu ifade etmişlerdir. Bu proste temel ürün yakıt hücreleri için H_2 üretimi ve amonyak üretimidir. Kazancı etkileyen önemli unsurlar hammadde konsantrasyonu ve H_2 fiyatıdır. Örneğin %15 KM için H_2 'nin kilogram fiyatı 5\$ olduğunda kazanç elde edilemezken, 7\$ olduğunda ise kazanç elde edilmektedir. Matsumura [70] ıslak biyokütlelerin süperkritik su gazifikasyonunu değerlendirdiği çalışmada ise işletme maliyetinin gerekli olmadığını ifade etmiştir. Çünkü tüm yakıt ve elektrik tüketimi oluşan yan ürün (amonyak) ve ürün gazın bir kısmından elde edilmiştir. Oluşan ürün gaz yakıt hücresi ile elektriğe dönüştürülmüştür. Başlıca reaktör, ısı değiştirici, CO_2 absorblayıcısı, gaz-sıvı ayırıcısı ve yakıt hücreden oluşan sistemin yatırım maliyeti ise $247,3 \cdot 10^6$ yen olduğu ifade edilmiştir.

5.6 Sistemde Yaşanılan Problemler ve Çözüm Önerileri

SKSG prosesinin yüksek basınç ve sıcaklıkta çalıştırılmasından dolayı sık sık problemler yaşanmaktadır. Problemlerin çözümü zaman aldığı için çalışmaları yavaşlatmaktadır. Bu problemlerin başlıcaları şunlardır:

- Termokapıların korozyona uğraması (a),
- Rezistansların arızalanması (b),
- Reaktör veya diğer bağlantı yerlerinde yanlış bağlantı ya da korozyon sonucu kaçak olması (c),
- Kontrol panosunda problemlerin oluşması,
- Regülatörün arızalanması,
- Reaktör, regülatör veya filtrede tıkanma problemlerinin yaşanması.

Tıkanma problemi başlıca basınç regülatöründe oluşmakta ve sistemin kapanmasına sebep olmaktadır. Bu problemi en aza indirmek için hammadde saf su ile hazırlanmaktadır. Ayrıca, literatürde bu problemin sıcak su veya basınçlı hava ile teçhizatların temizlenmesi ile giderilebileceği, sıcaklığın $500^\circ C$ üzerine çıkartılması ve/veya sisteme saf su beslenmesi ile problemin üstesinden gelinebileceği ifade edilmiştir [170]. Bu çalışmada regülatörde tıkanma problemini azaltmak için her deney bitiminde sisteme saf su beslenerek temizlenmiştir. Temizliğe rağmen problem

oluştduğunda ise açılıp su ve hava ile temizlendikten sonra uygun bir şekilde yağlanıp tekrar monte edilmiştir.

Termokapıl, rezistans, kontrol panosu, regülatör ve vana arızalarını hızlı gidermek için kullanılan tüm malzemelerden yedek bulundurulmuştur.

Kaçak ve elektriksel problemleri çözmek için tecrübeli/kalifiye elektrik ve demirci personeli ile çalışılmış ve tüm çalışma boyunca aynı personelden destek alınmıştır.



Şekil 5.31 Sistemde yaşanan problemlere örnekler

Alkali tuzlar, özellikle de potasyum tıkanma, korozyon ve silikat oluşumundan sorumludur [170, 194]. H_2 verimi açısından yüksek verime sahip olan K'lu tuzların kullanımı sistemde korozyona sebep olmuştur. Ayrıca, hammadde olarak gerçek biyokütle kullanımı ve hammaddenin aminoasit içeriği de korozyonu hızlandırır [184]. Ek-C'de sistemde yaşanan problemlere ait başka örnekler de verilmiştir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 Değerlendirme ve Öneriler

Bu çalışmada, atıksuyun biyolojik arıtımı sonucu oluşan yüksek su içeriğine sahip olmasının yanısıra enerji kaynağı olarak da kullanılabilen arıtma çamurunun pilot ölçekli sürekli akışlı SKSG prosesi ile gazlaştırılması, enerji potansiyeli ve bertaraf edilebilirliği araştırılmıştır. Arıtma çamuru bertarafında kullanılan yeni bir proses olan SKSG prosesinde işletme şartlarının (sıcaklık, katı madde ve katalizör) ve hammadde özelliklerinin (temel bileşenler, protein içeriği, inorganik elementler) gazlaştırma verimine etkileri belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle, İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nden kuru olarak temin edilen arıtma çamurunun detaylı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra işletme şartlarından sıcaklığın, katı madde konsantrasyonunun ve katalizörün gazlaştırma verimine etkileri araştırılmıştır. Her bir işletme şartında oluşan sıvı ürünlerin özellikleri detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Optimum şartlarda reaktörde oluşan katı ürün alınarak özellikleri belirlenmiştir. Kütle –enerji dengesi ve maliyet hesapları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler aşağıda özetlenmiştir.

- Türkiye’de ilk defa arıtma çamurunun SKSG’nu çalışması kendi tasarımı olan ve yerli imkanlar kullanılarak üretilen pilot ölçekli bir reaktörle gerçekleştirilmiştir.
- İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi’nden temin edilen çamurun UKM, kül ve TOK içeriği sırasıyla %57,5, %42,6 ve %28,6 olarak belirlenmiştir.

- İşletme şartlarından sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla sistem %1 KM, 25 MPa ve yaklaşık 25 mL/dk akış hızında 5 farklı sıcaklıkta (450-650°C) işletilmiştir. Çalışmada sıcaklık arttıkça gazlaştırma veriminin ve gaz ürünün H₂ içeriğinin arttığı gözlenmiştir. Gaz üründe H₂ ve CH₄ miktarı 450 °C sıcaklıkta sırasıyla %22 ve %12 iken, sıcaklık arttıkça kademeli olarak artmış ve 650°C de %43 ve %26'ya ulaşmıştır. Gaz ürün içerisindeki CO ve H₂S miktarları ise sıcaklık arttıkça azalmıştır. 450°C'de %40 civarında ölçülen CO miktarı 650°C'de %9 olarak belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklık artışı ile saatlik oluşan gazın hacmi de artmıştır. 450°C'de gazlaştırma sonucunda 2.340 mL/st gaz oluşurken 650°C'de bu değer 5.160 mL/st olarak ölçülmüştür. Bu set çalışması sonucunda oluşan gaz içeriğine göre (başlıca H₂ ve CH₄ olmak üzere) optimum sıcaklık olarak 650°C belirlenmiştir.
- İlk sette belirlenmiş olan 650 °C sıcaklıkta katı madde içeriğinin gazlaştırma verimine etkisi %1 ve %2 KM içeren arıtma çamuru kullanılarak araştırılmıştır. KM içeriğinin artması ile gaz veriminin azaldığı gözlenmiştir. H₂ miktarı KM artışı ile %43'ten %30'a azalmıştır. CH₄ ve CO₂ miktarlarında büyük bir değişim gerçekleşmezken, CO içeriği ise artış göstermiştir. Bu durum %2 KM içeriğinde 650 °C'de tam gazlaşma gerçekleşmediği için toplam gaz hacminin de azaldığını göstermektedir. Saatlik toplam gaz hacmi de %2 KM içeriğinde 4.260 mL olarak ölçülmüştür.
- Çalışılan sistem sürekli olduğu için suda iyi çözünebilen, reaktöre kolay pompalanabilen ve yüksek gazlaştırma verimi sağlayan KOH, katalizör olarak kullanılmıştır. %2 KM içeriği kullanıldığında tam gazlaşmanın olmadığı tespit edildiğinden katalizör çalışmaları %2KM konsantrasyonu, 650°C sıcaklık ve 25 MPa'da %0,5 ve %2 KOH ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Katalizör ilave edilmediğinde H₂ miktarı %30 civarlarında iken, %0,5 ve %2 KOH ilave edildiğinde ise sırasıyla %38 ve %60'ın üzerinde tespit edilmiştir. Artan katalizör ilavesi ile gaz üründeki CO₂ miktarı %40'dan %18'e kadar azalmış, CH₄ içeriğinde ise önemli bir değişim gözlenmemiştir. CO ise artan KOH içeriği ile hiç tespit edilememiştir. %0,5 ve %2 KOH ilavelerinde oluşan gazın toplam hacimleri sırasıyla 5.880 mL/st ve 10.080 mL/st'tir.

- SKSG sisteminde arıtma çamurunun gazlaştırılması sonucu oluşan temel gaz bileşenleri H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2S 'dür. Biyokütleden oluşan CO_2 nötraldir yani atmosferde CO_2 artışına sebep olmaz. Bu sebeple endüstriyel ölçekli bir SKSG tesisinde kontrol yönetimi gerektirecek bileşenler CO ve H_2S 'dür. CO ve H_2S için kütleli debiler sırasıyla 0,00107 ve 0,0000081 kg/st olarak hesaplanmıştır. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ndeki değerler ile karşılaştırıldığında SKSG sistemi ile en kötü şartlarda bile ilave bir emisyon kontrolüne gerek olmadığı görülmektedir.
- Enerji içeriği hesabında, ölçülen gaz bileşenlerinden H_2 , CH_4 ve CO dikkate alınmıştır. Sıcaklık optimizasyon çalışmalarında enerji içeriği yaklaşık olarak 12-16 MJ/m³ arasında değişmiştir. KM içeriği arttıkça oluşan gazın ısı değeri de 15,4 MJ/m³'ten 14,8 MJ/m³'e azalmıştır. Katalist çalışmalarında ise yaklaşık 15 MJ/m³ enerji içeriğine sahip gazlar oluşmuştur. %1 KM içeren AÇ'nun gazlaştırılması sonucu oluşan gazın ısı değeri 5,2 MJ/ kg AÇ iken, %2 KM+ %2 KOH karışımının gazlaşması sonucu oluşan gazın ısı değeri ise 7,5 MJ/kg AÇ'dir. Bu sonuçlara göre arıtma çamuruna yakın enerji içeriğine sahip gaz elde edilmesi için SKSG prosesinde %5 üzerinde katı madde içeriği kullanılmalıdır.
- Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlara göre SKSG prosesi için optimum işletme şartları 25 MPa, 650°C, %2 KM+%2KOH olarak belirlenmiştir.
- Temel parametrelerin, temel bileşenlerin ve inorganik maddelerin farklı işletme şartlarındaki gazlaştırma verimi üzerine etkilerini ve değişimlerini belirlemek için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık optimizasyon çalışmasında, sıcaklık arttıkça sıvı ürünün kalitesi de artmıştır. TOK giderim verimleri 450°C'deki %84 iken 650°C'de %99 olarak belirlenmiştir. Serbest radikal tutucular olan fenoller, proteinler ve selülozik maddelerin olumsuz etkileri artan sıcaklıkla azalmıştır. Böylece daha yüksek gaz verimi ve daha temiz sıvı ürün elde edilmiştir. Temel bileşenlerden NH_3 ve inorganik maddelerden klorür daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Metallerden ise Al ve Si sıvı üründe daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. KM çalışmalarında oluşan sıvı ürünlerde ise KM içeriği artışı ile sıvı üründe kirlenici konsantrasyonunun daha

yüksek tespit edildiği görülmüştür. Katalizör ilavesi ile sıvı ürünlerdeki kirletici konsantrasyonu çok düşük tespit edilmiştir. %2KOH ilavesinde oluşan sıvı ürün çok şeffaf olup tüm çalışma şartlarına kıyasla daha düşük kirletici konsantrasyonuna sahiptir. %2 KM+%2 KOH ilavesinde %99,8 TOK giderim verimi elde edilmiştir.

- Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 25’de verilen Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen deşarj standartları ile oluşan sıvı ürünler karşılaştırıldığında %1 KM ve %2 KM+%2KOH çalışmalarında sadece TKN (ya da TN) derin deniz deşarjı standartlarına uymamakta iken, % 2 KM çalışmasında TN ve fenol parametrelerinin SKKY yönetmeliğine uygun olmadığı görülmektedir.
- Optimum işletme şartlarında oluşan katı ürünün ince, kırılğan bir dokuya ve çok küçük yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Katı ürünün su muhtevası, uçucu katı madde muhtevası ve kül içeriği sırasıyla 20 ± 2 , %0,1 ve %99,9 olarak ölçülmüştür. pH, iletkenlik ve tuzluluk değerleri ise sırasıyla $8,9 \pm 0,04$; $783,3 \pm 15,9$ ve $0,4 \pm 0,01$ olarak belirlenmiştir. FTIR analizi sonucunda katı üründe klorürlü, florürlü ve silisyumlu bileşikler gibi daha kararlı ürünlerin kaldığı ve SEM analizi sonucunda daha poroz yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Metal içeriği bakımından da Fe, Cr, Ni, Al, K, Ca, Mg ve P bileşikleri yüksek seviyelerde tespit edilmiştir. Bu bileşiklerden Ni, Cr ve P korozyonun göstergesidir. XRD analizi sonucunda ise katı ürününü silisyum, magnetit ve zeolit içerdiği belirlenmiştir.
- Gerçekleştirilen işletme şartlarında kütle dengesi ile enerji dengesinin sağlanamadığını ve maliyet açısından da ekonomik bir sistem olmadığı görülmüştür. Aynı akış hızı şartlarında teorik kütle dengesi hesabına göre %20 ve %40 gaz verimi (karbon bazlı) elde etmek için katı madde içeriğinin sırasıyla %5 ve %10’dan büyük olması gerekmektedir. Enerji dengesinin sağlanması için ise %4 KM+%2 KOH için 25 mL/dk akış hızında H_2 gazının %50 oluşumu varsayımı ile aynı hesaplar yapıldığında enerji dengesi sağlanmaktadır. Maliyetin büyük çoğunluğunu (%67-71) işletme maliyeti oluşturmaktadır. Yatırım maliyeti ise toplam maliyetin % 28-30’unu oluşturmaktadır. 500 ve 650°C için işletme maliyetleri (enerji tüketimi) yaklaşık olarak sırasıyla 91.000 ve 132.000 TL/ton kuru AÇ’dur.

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde bu çalışma ile sürekli akışlı pilot ölçekli süperkritik su gazifikasyon sistemi ilk kez Türkiye’de işletmeye alınmış ve çalıştırılmıştır. Yenilikçi bir proses olan SKSG sistemi ile arıtma çamurlarının gazlaştırılmasının yüksek gaz verimi ile gerçekleştiği görülmektedir. Artan sıcaklık ve katalizör ilavesinin gaz verimi (özellikle H_2), gaz hacmi ve sıvı ürün kalitesi üzerine olumlu etki yaptığı görülmektedir. Artan katı madde içeriğinin ise ortamdaki su içeriğinin azalmasından dolayı gaz verimini ve sıvı ürün kalitesini düşürdüğü gözlenmiştir. Tehlikeli gaz kirleticilerinin (H_2S , CO) konsantrasyonları çok düşüktür ve ilave arıtım gerektirmez. Oluşan sıvı ürünlerde TKN hariç tüm parametrelerin deşarj standartlarını sağladığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak, arıtma çamuru bertarafından kullanılan konvansiyonel yöntemlerin (yakma, düzenli depolama) aksine, SKSG prosesi herhangi bir ön işlem gerektirmeyen ve çok kullanılan yöntemlere (anaerobik çürütme, düzenli depolama ve yakma) kıyasla da nihai bertaraf öncesi ek arıtım gerektirmeyen bir teknolojidir. SKSG teknolojisi ile daha yüksek enerji içeriğine sahip gaz oluşumu, organiklerin daha hızlı ve yüksek verimde stabilizasyonu, daha temiz ürünlerin oluşumu ve konvansiyonel metotlara kıyasla yüksek verimde hacim azaltımı sağlanmaktadır.

%1-20 içeriğine sahip çamurlar için çok avantajlı bir yöntemdir. Fakat rijit işletme şartlarından dolayı korozyon ve tıkanma problemleri çok sık yaşanmaktadır ve maliyeti olumsuz etkilemektedir. Bu sebeple, gelecekteki laboratuvar ya da pilot ölçekli çalışmalarda farklı akış hızları, katı madde içerikleri ve katalizör türleri ile sistemin performansını değerlendirmek önemli olacaktır. Enerji kütle dengesini sağlamak için minimum %4 KM konsantrasyonu ile çalışılmalıdır. Günümüzde her atıksu bileşimine dayanıklı malzeme bulmak mümkün değildir. Bunun için daha dayanıklı materyal geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmalıdır. Aksi taktirde sadece bazı atıksular (organik, inorganik, katı madde içeriği vb. özelliklerine göre) için endüstriyel ölçekte uygulanabilecek ya da laboratuvar ölçekli AR-GE çalışmaları ile sınırlı kalacaktır.

Endüstriyel ölçekli çalışmalar için, subkritik, kısmi oksidasyon veya katalitik çalışmalarla sistemin ekonomikliği sağlanabilir ve problemlerin oluşumu azaltılabilir.

SKSG sistemi yüksek su içeriğine sahip arıtma çamurunun bertarafı için yeni ve umut verici bir teknolojidir. Bu çalışmadan edinilen tecrübe ve sonuçlarla daha verimli ve daha büyük ölçekte sistemler tasarlanabilecek ve sistemin arazi ölçekli uygulamaları gerçekleştirilebilecektir.



KAYNAKLAR

-
- [1] Akça, L. ve Knudsen, J., (2005). Arıtma Çamurunun Tarımda Kullanılması Halinde Çevrenin ve Özellikle Toprağın Korunmasına İlişkin Konsey Direktifi 86/278/EEC için Direktife Özgü Yatırım Planı, Çevre ve Orman Bakanlığı, Merkezi Finans ve İhale Birimi, Ankara.
 - [2] Çokgör, E.U., Filibeli, A., Erdinçler, A. ve Sanin, D., Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetimi Projesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2015.
 - [3] Afif, E., Azadi, P. ve Farnood, R., (2011). "Catalytic Hydrothermal Gasification of Activated Sludge", Applied Catalysis B: Environmental, 105: 136-143.
 - [4] Waldner, M.H., (2007). Catalytic Hydrothermal Gasification of Biomass For The Production of Synthetic Natural Gas, Doktora Tezi, ETH Zurich, Zurich.
 - [5] Chakinala, A.G., (2013). Supercritical Water Gasification of Biomass: An Experimental Study of Model Compounds and Potential Biomass Feeds, Doktora Tezi, Twente Üniversitesi, Hollanda.
 - [6] Sanin, F.D., (2007). Atıksu Çamurlarının Arıtımı ve Uzaklaştırılması, Çevre ve Orman Bakanlığı, Brifing Notları, Ankara.
 - [7] Filibeli, A., (1997). Arıtma Çamurlarının Genel Özellikleri, İşleme ve Bertaraf Yöntemleri, 19s, DEÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları, İzmir.
 - [8] Yıldız, Ş. Yılmaz, E. ve Ölmez, E., (2009). "Eysel Nitelikli Arıtma Çamurlarının Stabilizasyonla Bertaraf Alternatifleri: İstanbul Örneği", Türkiye’de Katı Atık Yönetim Sempozyumu (TÜRKAY 2009) YTÜ, İstanbul, 15-17.
 - [9] Bilgili, M.S., (2013). Evsel Atık Su Arıtma Tesisi Çamurlarının Katı Atıklarla Birlikte Kompostlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
 - [10] Aydın, S., (2004). "Atıksu Arıtma Tesisi Çamurlarının Değişik Amaçlarla Kullanımının Araştırılması", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
 - [11] Eddy, M., (2003). Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, 4. ed. McGraw-Hill, New York, USA.

- [12] Yıldız, Ş., (2010). Sorunlu Biyoatıkların Aerobik Stabilizasyonu, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Avrupa Komisyonu, (2001). Disposal and Recycling Routes For Sewage Sludge Part 3, European Communities.
- [14] Filibeli, A., (2009). Arıtma Çamurlarının İşlenmesi, 6. Baskı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.
- [15] Krogmann, U. Boyles, L.S. Martel, C.J. ve McComas, K.A., (1997). "Biosolids and sludge management", Water Environment Research, 69: 534-550.
- [16] Rulkens, W., (2008). "Sewage Sludge as a Biomass Resource For The Production of Energy: Overview and Assessment of The Various Options", Energy & Fuels, 22: 9-15.
- [17] Wallace, R. Seredych, M. Zhang, P. ve Bandosz, T.J., (2014). "Municipal Waste Conversion to Hydrogen Sulfide Adsorbents: Investigation of The Synergistic Effects of Sewage Sludge/Fish Waste Mixture", Chemical Engineering Journal, 237: 88-94.
- [18] Kamler, J. ve Andres, J., (2012). "Supercritical Water Gasification of Municipal Sludge: A Novel Approach to Waste Treatment and Energy Recovery", IntechOpen.
- [19] Peterson, A.A. Vontobel, P. Vogel, F. ve Tester, J.W., (2008). "In Situ Visualization of The Performance of a Supercritical-Water Salt Separator Using Neutron Radiography", The Journal of Supercritical Fluids, 43: 490-499.
- [20] Harrison, E.Z., Oakes, S.R., Hysell, M. ve Hay, A., (2006). "Organic Chemicals in Sewage Sludges", Science of The Total Environment, 367: 481-497.
- [21] Hong, J., Hong, J., Otaki, M. ve Joliet, O., (2009). "Environmental and Economic Life Cycle Assessment For Sewage Sludge Treatment Processes in Japan", Waste Management, 29: 696-703.
- [22] Reynolds, T.D. ve Richards, P.A., (1996). Unit Operations and Processes in Environmental Engineering, 2. Baskı, PWS Publishing Company Boston, MA.
- [23] Aşık, B.B., (2011). Farklı Kökenli Arıtma Çamurlarının Tarımsal Amaçlı Kullanım Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı, Uludağ Üniversitesi.
- [24] Halisdemir, B., (2009). Aktif Çamur ve Portakal Posasının Biyogaz Üretim Verimleri ve Bazı Ön İşlemlerin Biyogaz Üretim Verimine Etkilerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Mersin.
- [25] Harmankaya, M., (2013). Anaerobik ve Aerobik Biyoreaktörlerde Arıtma Çamuru Birleşik Tasfiyesinin Atık Bozunması Üzerindeki Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] Terzi, D., (2007). " Türkiye' deki Bazı Atıksu Arıtma Tesislerinden Çıkan Atık Çamurların Bitki Besin Elementleri ve Ağır Metal İçeriklerinin Yıl İçindeki Değişimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [27] Hii, K., Baroutian, S., Parthasarathy, R., Gapes, D.J. ve Eshtiaghi, N., (2014). "A Review of Wet Air Oxidation and Thermal Hydrolysis Technologies in Sludge Treatment", *Bioresource Technology*, 155: 289-299.
- [28] Zhang, L., Xu, C., Champagne, P. ve Mabey, W., (2014). "Overview of Current Biological and Thermo-Chemical Treatment Technologies For Sustainable Sludge Management", *Waste Management & Research*, 32: 586-600.
- [29] Cao, Y. ve Pawłowski, A., (2012). "Sewage Sludge-To-Energy Approaches Based on Anaerobic Digestion and Pyrolysis: Brief Overview and Energy Efficiency Assessment", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 1657-1665.
- [30] Vesilind, P.A., (1980). *Treatment and Disposal of Wastewater Sludges*, 2. Baskı, Ann Arbor Science Publishers, Inc. Michigan, USA.
- [31] Parkin, G.F. ve Owen, W.F., (1986). "Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges", *Journal of Environmental Engineering*, 112: 867-920.
- [32] Speece, R.E., (1983). "Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters", *Environ. Sci. Technol.*, 17 (9): 416A-427A.
- [33] Tchobanoglous, G., Burton, F. ve Stensel, H.D., (2003). "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse", *American Water Works Association Journal*, 95: 201.
- [34] Türker, M., (2003). "Anaerobik Biyoteknoloji: Türkiye ve Dünya'daki Eğilimler 2", *Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu*, 22-24 Ekim, Ankara, 228-236.
- [35] Hughes, D., Stafford, D., Wheatley, B., Baader, W., Lettinga, G., Nyns, E., Verstraete, W. ve Wentworth, R., (1982). "Anaerobic Digestion 1981: Proceedings of the second International Symposium on Anaerobic Digestion held in Travemünde, Federal Republic of Germany, on 6-11 September, 1981 International Symposium on Anaerobic Digestion. 2nd ed. Netherlands, Elsevier Biomedical Press B.V.
- [36] Eastman, J.A. ve Ferguson, J.F., (1981). "Solubilization of Particulate Organic Carbon During The Acid Phase of Anaerobic Digestion", *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 53(3): 352-366.
- [37] Ganidi, N., Tyrrel, S. ve Cartmell, E., (2009). "Anaerobic Digestion Foaming Causes—A Review", *Bioresource Technology*, 100: 5546-5554.
- [38] Hassouneh, O., Jamrah, A. ve Qaisi, K., (1999). "Sludge Stabilization By Composting: A Jordanian Case Study", *Bioprocess Engineering*, 20: 413-421.
- [39] Epstein, E., (2017). *The Science of Composting*, 1. Baskı, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, Basel.
- [40] Jayasinghe, G.Y., Tokashiki, Y., Arachchi, I.D.L. ve Arakaki, M., (2010). "Sewage Sludge Sugarcane Trash Based Compost and Synthetic Aggregates as Peat Substitutes in Containerized Media For Crop Production", *Journal of Hazardous Materials*, 174: 700-706.
- [41] Smith, S.R. (1995). *Agricultural Recycling of Sewage Sludge and The Environment*, 1. Baskı, CAB international, Marlow, UK.

- [42] Kocaer, F. ve Başkaya, H., (2001). "Aritma Çamurlarının Araziye Uygulanması", *Ekoloji Çevre Dergisi*, 11: 12-15.
- [43] Zufiaurre, R., Olivar, A., Chamorro, P., Callizo, A. ve Zufiaurre, R., (1998). "Speciation of Metals in Sewage Sludge For Agricultural Uses", *Analyst*, 123: 255-259.
- [44] Singh, K.P., Mohan, D., Sinha, S. ve Dalwani, R., (2004). "Impact Assessment of Treated/Untreated Wastewater Toxicants Discharged By Sewage Treatment Plants on Health, Agricultural, and Environmental Quality in The Wastewater Disposal Area", *Chemosphere*, 55: 227-255.
- [45] Gascó, G. ve Lobo, M., (2007). "Composition of a Spanish Sewage Sludge and Effects on Treated Soil and Olive Trees", *Waste Management*, 27: 1494-1500.
- [46] Takachi, R., Inoue, M., Ishihara, J., Kurahashi, N., Iwasaki, M., Sasazuki, S., Iso, H., Tsubono, Y., Tsugane, S. ve for the J.S.G., (2008). "Fruit and Vegetable Intake and Risk of Total Cancer and Cardiovascular DiseaseJapan Public Health Center-based Prospective Study", *American Journal of Epidemiology*, 167: 59-70.
- [47] Schowanek, D., David, H., Francaviglia, R., Hall, J., Kirchmann, H., Krogh, P.H., Schraepen, N., Smith, S. ve Wildemann, T., (2007). "Probabilistic Risk Assessment For Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) in Sewage Sludge Used on Agricultural Soil", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 49: 245-259.
- [48] Williams, P.T., (2005). *Waste Treatment and Disposal Technology and Engineering, The Regulation of Sewage Sludge in Agricultural Use*, 2. Baskı, John Wiley & Sons Ltd, NY.
- [49] Wong, J.W.C., Li, K., Fang, M. ve Su, D.C., (2001). "Toxicity Evaluation of Sewage Sludges in Hong Kong", *Environment International*, 27: 373-380.
- [50] Franco-Hernández, O., Mckelligan-Gonzalez, A.N., Lopez-Olguin, A.M., Espinosa-Ceron, F., Escamilla-Silva, E. ve Dendooven, L., (2003). "Dynamics of Carbon, Nitrogen and Phosphorus in Soil Amended with Irradiated, Pasteurized and Limed Biosolids", *Bioresource Technology*, 87: 93-102.
- [51] Flaga, A., (2005). "Sludge Drying", *Proceedings of Polish-Swedish Seminars, Cracow March 1718, (2005) Integration and optimisation of urban sanitation systems*. E. Plaza, E. Levlin, (Editors) TRITA-LWR.REPORT 3018, ISSN 1650-8610, ISRN KTH/LWR/REPORT 3018SE, ISBN 978-91-7178-826-9.
- [52] Husillos Rodríguez, N., Martínez-Ramírez, S., Blanco-Varela, M.T., Donatello, S., Guillem, M., Puig, J., Fos, C., Larrotcha, E. ve Flores, J., (2013). "The Effect of Using Thermally Dried Sewage Sludge As an Alternative Fuel on Portland Cement Clinker Production", *Journal of Cleaner Production*, 52: 94-102.
- [53] Lin, Y., Zhou, S., Li, F. ve Lin, Y., (2012). "Utilization of Municipal Sewage Sludge As Additives For The Production of Eco-Cement", *Journal of Hazardous Materials*, 213-214: 457-465.
- [54] Ordu, Ş. ve Öztürk, E., (2017). "Çimento Fabrikalarında Alternatif Hammadde ve Yakıt Kullanımı: Örnek Çalışma", *Artvin Çoruh Üniversitesi Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 3: 87-92.

- [55] Fytli, D. ve Zabaniotou, A., (2008). "Utilization of Sewage Sludge in EU Application of Old And New Methods—A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12: 116-140.
- [56] Kalderis, D., Aivalioti, M. ve Gidarakos, E., (2010). "Options For Sustainable Sewage Sludge Management in Small Wastewater Treatment Plants on Islands: The Case of Crete", *Desalination*, 260: 211-217.
- [57] Fonda, K.D. ve Lynch, E., (2009). "Going for the Green in Thermal Drying: Evaluation of Innovative New Technologies and Industry Trends", *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2009: 1019-1043.
- [58] European Comission, (2008). *Environmental, Economic and Social Impacts of the Use of Sewage Sludge on Land, Final Report, Part II: Report on Options and Impacts*, Contract DG ENV.G.4/ETU/2008/0076r, Belgium: RPA, Milieu Ltd and WRc.
- [59] Kayhanian, M. ve Rich, D., (1996). "Sludge Management Using The Biodegradable Organic Fraction of Municipal Solid Waste As a Primary Substrate", *Water Environment Research*, 68: 240-254.
- [60] Gülec, S., Onay, T. ve Erdinciler, A., (2000). "Determination of The Remaining Stabilization Potential of Landfilled Solid Waste By Sludge Addition", *Water Science and Technology*, 42: 269-276.
- [61] Kurtuluş, M., (2010). "Lignoselülozik Materyallerden Termokatalitik İşleme Suda Çözündürülen Polisakkaritlerin Moleküler Yapılarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [62] Brunner, C.R., (1980). *Design of sewage sludge incineration systems*, Noyes Data, Park Ridge, New Jersey.
- [63] Michel, F. ve Van der Meer, R., (2003). ""BioMill"-a Sewage Sludge Grinding Plant at ENCI-Part 1: Plant Selection and Safety Concept", *ZKG INTERNATIONAL*, 56: 56.
- [64] R&R, (2010). *Eysel ve Eysel Nitelikli Atıksu Arıtma Çamurunun Arıtımı*, DHV Consultant ve R&R Bilimsel ve Teknik Hizmetler Ltd. Şti., İstanbul.
- [65] Werle, S. ve Wilk, R.K., (2010). "A Review of Methods For The Thermal Utilization of Sewage Sludge: The Polish Perspective", *Renewable Energy*, 35: 1914-1919.
- [66] Yoshida, T., Oshima, Y. ve Matsumura, Y., (2004). "Gasification of Biomass Model Compounds and Real Biomass in Supercritical Water", *Biomass and Bioenergy*, 26: 71-78.
- [67] Kurt, S., (2009). *Investigation of Hydrogen and/or Methane Production From Some Agricultural Residues By Supercritical Water Gasification*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği, İzmir.
- [68] İSTAÇ, (2010). *Arıtma Çamurları Bertaraf Teknolojileri Raporu*, İSTAÇ A.Ş., İstanbul.

- [69] Sadıkoğlu, H.Ö., (2014). Arıtma Çamurlarının Pirolizinde Uçucu Metal Bileşiklerin Kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği, İstanbul.
- [70] Matsumura, Y., (2002). "Evaluation of Supercritical Water Gasification and Biomethanation For Wet Biomass Utilization in Japan", Energy Conversion and Management, 43: 1301-1310.
- [71] Wilkinson, N., Wickramathilaka, M., Hendry, D., Miller, A., Espanani, R. ve Jacoby, W., (2012). "Rate Determination of Supercritical Water Gasification of Primary Sewage Sludge As a Replacement For Anaerobic Digestion", Bioresource Technology, 124: 269-275.
- [72] Guo, L., Cao, C. ve Lu, Y., (2010). Supercritical Water Gasification of Biomass and Organic Wastes, M. Momba, F. Bux (Eds.), Biomass, Rijeka, Croatia, Intech, p. 202.
- [73] Adar, E., Karatop, B., İnce, M. ve ilgili, M.S., (2016). "Comparison of Methods For Sustainable Energy Management with Sewage Sludge in Turkey Based on SWOT-FAHP Analysis", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 62: 429-440.
- [74] Gasafi, E., Reinecke, M.-Y., Kruse, A. ve Schebek, L., (2008). "Economic Analysis of Sewage Sludge Gasification in Supercritical Water For Hydrogen Production", Biomass and Bioenergy, 32: 1085-1096.
- [75] T.C. Resmi Gazete, Avrupa Birliği Müktesebatının Üstlenilmesine İlişkin Türkiye Ulusal Programının Uygulanması, Koordinasyonu ve İzlenmesine Dair Bakanlar Kurulu Kararı [Council of Ministers Decision on the Implementation, Coordination, and Supervision of the Turkish National Program for the Adoption of the Acquis Communautaire]: (25178), 2003.
- [76] TÜİK, (2016). Türkiye İstatistik Kurumu Resmi İnternet Sitesi, <http://www.tuik.gov.tr/Start.do>.
- [77] Yabalak, E., (2010). Subkritik ve Süperkritik Akışkanlarla Kum ve Arıtma Çamurundan Ağır Metal Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [78] Kutluay, S., (2012). Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun PT Katalizörü Kullanılarak Hidrotermal Arıtımı ve Gazlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [79] Zhang, L., Xu, C.C. ve Champagne, P., (2010). "Energy Recovery From Secondary Pulp/Paper-Mill Sludge and Sewage Sludge with Supercritical Water Treatment", Bioresour Technol, 101: 2713-2721.
- [80] Xu, D., Wang, S., Huang, C., Tang, X. ve Guo, Y., (2014). "Transpiring Wall Reactor in Supercritical Water Oxidation", Chemical Engineering Research and Design, 92: 2626-2639.
- [81] Söğüt, O.Ö. ve Akgün, M., (2007). "Treatment of Textile Wastewater by SCWO in a Tube Reactor", The Journal of Supercritical Fluids, 43: 106-111.

- [82] Susanti, R.F., Kim, J. ve Yoo, K.-P., (2014). Chapter 6 - Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production: Current Status and Prospective of High-Temperature Operation A2 - Anikeev, Vladimir, M. Fan, ed. Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications, 1. Baskı, Boston: Elsevier, 111-137.
- [83] He, C., Chen, C.-L., Giannis, A., Yang, Y. ve Wang, J.-Y., (2014). "Hydrothermal Gasification of Sewage Sludge and Model Compounds For Renewable Hydrogen Production: A Review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39: 1127-1142.
- [84] Kruse, A., (2008). "Supercritical Water Gasification", Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2: 415-437.
- [85] Kruse, A., Henningsen, T., Sinağ, A. ve Pfeiffer, J., (2003). "Biomass Gasification in Supercritical Water: Influence of The Dry Matter Content and The Formation of Phenols", Industrial & Engineering Chemistry Research, 42: 3711-3717.
- [86] Zhang, F., Chen, S., Xu, C., Chen, G., Zhang, J. ve Ma, C., (2012). "Experimental Study on The Effects of Operating Parameters on The Performance of a Transpiring-Wall Supercritical Water Oxidation Reactor", Desalination, 294: 60-66.
- [87] Negoro, M., Shioji, N., Miyamoto, K. ve Micira, Y., (1991). "Growth of Microalgae in High CO₂ Gas And Effects of SO_x and NO_x", Applied Biochemistry and Biotechnology, 28: 877.
- [88] Narasimhan, A.M., (2010). Microalgal Bioremediation of Nutrients in Wastewater and Carbon Dioxide in Flue Gas, Master Thesis, Missouri University of Science and Technology, Amerika.
- [89] Administration, U.E.I., (2011). International Energy Outlook 2011: With Projections to 2035: Energy Information Administration.
- [90] Lee, S., Speight, J.G. ve Loyalka, S.K., (2014). Handbook of Alternative Fuel Technologies, 2. Baskı, CRC Press.
- [91] García Jarana, M.B., Sánchez-Oneto, J., Portela, J.R., Nebot Sanz, E. ve Martínez de la Ossa, E.J., (2008). "Supercritical Water Gasification of Industrial Organic Wastes", The Journal of Supercritical Fluids, 46: 329-334.
- [92] Kruse, A., (2009). "Hydrothermal Biomass Gasification", The Journal of Supercritical Fluids, 47: 391-399.
- [93] Arslan, T., (2010). Tekstil Atıksularının Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği, İstanbul.
- [94] Savage, P.E., (2009). "A Perspective on Catalysis in Sub- and Supercritical Water", The Journal of Supercritical Fluids, 47: 407-414.
- [95] Cao, C., Guo, L., Chen, Y., Guo, S. ve Lu, Y., (2011). "Hydrogen Production from Supercritical Water Gasification of Alkaline Wheat Straw Pulping Black Liquor in Continuous Flow System", International Journal of Hydrogen Energy, 36: 13528-13535.

- [96] Han, L.-N., Zhang, R. ve Bi, J.-C., (2008). "Upgrading of Coal-Tar Pitch in Supercritical Water", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 36: 1-5.
- [97] Calzavara, Y., Jousot-Dubien, C., Boissonnet, G. ve Sarrade, S., (2005). "Evaluation of Biomass Gasification in Supercritical Water Process For Hydrogen Production", *Energy Conversion and Management*, 46: 615-631.
- [98] Sinağ, A., Kruse, A. ve Rathert, J., (2004). "Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases during Hydropyrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43: 502-508.
- [99] Guo, L., Lu, Y., Zhang, X., Ji, C., Guan, Y. ve Pei, A., (2007). "Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water: A Systematic Experimental and Analytical Study", *Catalysis Today*, 129: 275-286.
- [100] Yoshida, Y., Dowaki, K., Matsumura, Y., Matsushashi, R., Li, D., Ishitani, H. ve Komiyama, H., (2003). "Comprehensive Comparison of Efficiency and CO₂ Emissions Between Biomass Energy Conversion Technologies—Position of Supercritical Water Gasification in Biomass Technologies", *Biomass and Bioenergy*, 25: 257-272.
- [101] Weingärtner, H. ve Franck, E.U., (2005). "Supercritical Water as a Solvent", *Angewandte Chemie International Edition*, 44: 2672-2692.
- [102] Lu, Y.J., Guo, L.J., Ji, C.M., Zhang, X.M., Hao, X.H. ve Yan, Q.H., (2006). "Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water: A Parametric Study", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31: 822-831.
- [103] Susanti, R.F., Veriansyah, B., Kim, J.-D., Kim, J. ve Lee, Y.-W., (2010). "Continuous Supercritical Water Gasification of Isooctane: A Promising Reactor Design", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 1957-1970.
- [104] Elliott, D.C. ve Sealock Jr, L.J., (1983). "Aqueous Catalyst Systems For The Water-Gas Shift Reaction. 1. Comparative Catalyst Studies", *Industrial & Engineering Chemistry Product Research And Development*, 22: 426-431.
- [105] Watanabe, M., Sato, T., Inomata, H., Smith, R.L., Arai, K., Kruse, A. ve Dinjus, E., (2004). "Chemical Reactions of C1 Compounds in Near-Critical and Supercritical Water", *Chemical Reviews*, 104: 5803-5822.
- [106] García-Jarana, M.B., Sánchez-Oneto, J., Portela, J.R. ve Martínez de la Ossa, E.J., (2014). Chapter 10 - Supercritical Water Gasification of Organic Wastes for Energy Generation A2 - Anikeev, Vladimir, M. Fan, ed. *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*. Boston: Elsevier, 191-200.
- [107] Ding, N., Azargohar, R., Dalai, A.K. ve Kozinski, J.A., (2014). "Catalytic Gasification of Cellulose and Pinewood to H₂ in Supercritical Water", *Fuel*, 118: 416-425.
- [108] Xu, X., Matsumura, Y., Stenberg, J. ve Antal, M.J., (1996). "Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35: 2522-2530.

- [109] Antal, M.J., Allen, S.G., Schulman, D., Xu, X. ve Divilio, R.J., (2000). "Biomass Gasification in Supercritical Water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39: 4040-4053.
- [110] Sealock Jr, L.J., Elliott, D.C., Baker, E.G. ve Butner, R.S., (1993). "Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 1. Historical Perspective and Continuing Developments", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32: 1535-1541.
- [111] Antal, M.J., Manarungson, S. ve Mok, W.S.-L., (1993). Hydrogen Production by Steam Reforming Glucose in Supercritical Water, 1. Baskı, In: Bridgwater A.V. (eds) *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*. Springer, 1367-1377.
- [112] Lee, I.-G., Kim, M.-S. ve Ihm, S.-K., (2002). "Gasification of Glucose in Supercritical Water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41: 1182-1188.
- [113] Karayıldırım, T., Sinağ, A. ve Kruse, A., (2008). "Char and Coke Formation As Unwanted Side Reaction of The Hydrothermal Biomass Gasification", *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 31: 1561-1568.
- [114] Müller, J.B. ve Vogel, F., (2012). "Tar and Coke Formation During Hydrothermal Processing of Glycerol and Glucose. Influence of Temperature, Residence Time and Feed Concentration", *The Journal of Supercritical Fluids*, 70: 126-136.
- [115] Sinağ, A., Kruse, A. ve Schwarzkopf, V., (2003). "Key Compounds of The Hydropyrolysis of Glucose in Supercritical Water in The Presence of K_2CO_3 ", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42: 3516-3521.
- [116] Castello, D., Kruse, A. ve Fiori, L., (2013). "Biomass Gasification in Supercritical and Subcritical Water: The Effect of The Reactor Material", *Chemical Engineering Journal*, 228: 535-544.
- [117] Zhai, Y., Wang, C., Chen, H., Li, C., Zeng, G., Pang, D. ve Lu, P., (2013). "Digested Sewage Sludge Gasification in Supercritical Water", *Waste Management & Research*, 31: 393-400.
- [118] Guo, Y., Wang, S.Z., Xu, D.H., Gong, Y.M., Ma, H.H. ve Tang, X.Y., (2010). "Review of Catalytic Supercritical Water Gasification For Hydrogen Production From Biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 334-343.
- [119] Reddy, S.N., Nanda, S., Dalai, A.K. ve Kozinski, J.A., (2014). "Supercritical Water Gasification of Biomass For Hydrogen Production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 6912-6926.
- [120] Basu, P. ve Mettanan, V., (2009). "Biomass Gasification in Supercritical Water-- A Review", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7.
- [121] Kruse, A., Krupka, A., Schwarzkopf, V., Gamard, C. ve Henningsen, T., (2005). "Influence of Proteins on The Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. 1. Comparison of Different Feedstocks", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44: 3013-3020.

- [122] Kruse, A., Maniam, P. ve Spieler, F., (2007). "Influence of Proteins on The Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. 2. Model Compounds", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46: 87-96.
- [123] Rizzi, G.P., (2003). "Free Radicals in The Maillard Reaction", *Food Reviews International*, 19: 375-395.
- [124] Knez, Ž., Markočič, E., Hrnčič, M.K., Ravber, M. ve Škerget, M., (2015). "High Pressure Water Reforming of Biomass For Energy and Chemicals: A Short Review", *The Journal of Supercritical Fluids*, 96: 46-52.
- [125] Elliott, D.C., Neuenschwander, G.G., Hart, T.R., Butner, R.S., Zacher, A.H., Engelhard, M.H., Young, J.S. ve McCready, D.E., (2004). "Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 7. Process Development For Catalytic Gasification of Wet Biomass Feedstocks", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43: 1999-2004.
- [126] Osada, M., Hiyoshi, N., Sato, O., Arai, K. ve Shirai, M., (2007). "Effect of Sulfur on Catalytic Gasification of Lignin in Supercritical Water", *Energy & Fuels*, 21: 1400-1405.
- [127] Sutton, D., Kelleher, B. ve Ross, J.R.H., (2001). "Review of Literature on Catalysts For Biomass Gasification", *Fuel Processing Technology*, 73: 155-173.
- [128] Azadi, P. ve Farnood, R., (2011). "Review of Heterogeneous Catalysts For Sub- and Supercritical Water Gasification of Biomass and Wastes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 9529-9541.
- [129] Watanabe, M., Inomata, H., Osada, M., Sato, T., Adschiri, T. ve Arai, K., (2003). "Catalytic Effects of NaOH and ZrO₂ For Partial Oxidative Gasification of N-Hexadecane and Lignin in Supercritical Water", *Fuel*, 82: 545-552.
- [130] Kruse, A., Meier, D., Rimbrecht, P. ve Schacht, M., (2000). "Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in The Presence of Potassium Hydroxide", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39: 4842-4848.
- [131] Lin, S.-Y., Suzuki, Y., Hatano, H. ve Harada, M., (2001). "Hydrogen Production From Hydrocarbon By Integration of Water- Carbon Reaction and Carbon Dioxide Removal (HyPr- RING Method)", *Energy & Fuels*, 15: 339-343.
- [132] Lin, S.-Y., Suzuki, Y., Hatano, H. ve Harada, M., (2002). "Developing an Innovative Method, HyPr-RING, to Produce Hydrogen From Hydrocarbons", *Energy Conversion and Management*, 43: 1283-1290.
- [133] Lin, S., Harada, M., Suzuki, Y. ve Hatano, H., (2003). "Comparison of Pyrolysis Products between Coal, Coal/CaO, and Coal/Ca (OH)₂ Materials", *Energy & Fuels*, 17: 602-607.
- [134] Lin, S., Harada, M., Suzuki, Y. ve Hatano, H., (2005). "CO₂ Separation During Hydrocarbon Gasification", *Energy*, 30: 2186-2193.
- [135] Madenoğlu, T.G., Kurt, S., Sağlam, M., Yüksel, M., Gökkaya, D. ve Ballice, L., (2012). "Hydrogen Production From Some Agricultural Residues By Catalytic

Subcritical and Supercritical Water Gasification", *The Journal of Supercritical Fluids*, 67: 22-28.

- [136] Sheikhdavoodi, M.J., Almassi, M., Ebrahimi-Nik, M., Kruse, A. ve Bahrami, H., (2015). "Gasification of Sugarcane Bagasse in Supercritical Water; Evaluation of Alkali Catalysts For Maximum Hydrogen Production", *Journal of the Energy Institute*, 88: 450-458.
- [137] Sato, T., Osada, M., Watanabe, M., Shirai, M. ve Arai, K., (2003). "Gasification of Alkylphenols with Supported Noble Metal Catalysts in Supercritical Water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42: 4277-4282.
- [138] Elliott, D. ve Sealock Jr, L., (1996). "Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments: Low-Temperature Catalytic Gasification", *Trans. Inst. Chem. Eng*, 74.
- [139] Hao, X., Guo, L., Zhang, X. ve Guan, Y., (2005). "Hydrogen Production From Catalytic Gasification of Cellulose in Supercritical Water", *Chemical Engineering Journal*, 110: 57-65.
- [140] Modell, M., (1985). Gasification and Liquefaction of Forest Products in Supercritical Water, In: Overend R.P., Milne T.A., Mudge L.K. (eds). *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, 1. Baskı, Springer, 95-119.
- [141] de Resende, F.L.P., (2009). Supercritical Water Gasification of Biomass, PhD Thesis, University of Michigan, Chemical Engineering, United States.
- [142] Habicht, W., Boukis, N., Franz, G. ve Dinjus, E., (2004). "Investigation of Nickel-Based, Alloys Exposed to Supercritical Water Environments", *Microchimica Acta*, 145: 57-62.
- [143] Marrone, P.A. ve Hong, G.T., (2009). "Corrosion Control Methods in Supercritical Water Oxidation and Gasification Processes", *Journal of Supercritical Fluids*, 51: 83-103.
- [144] Matsumura, Y., Minowa, T., Potic, B., Kersten, S.R.A., Prins, W., Swaaij, W.P.M.v., Beld, B.v.d., Elliott, D.C., Neuenschwander, G.G., Kruse, A. ve Antal, M.J., Jr., (2005). "Biomass Gasification in Near- and Super-Critical Water: Status and Prospects", *Biomass and Bioenergy*, 29: 269-292.
- [145] Adar, E., İnce, M., Karatop, B. ve Bilgili, M.S., (2017). "The Risk Analysis By Failure Mode and Effect Analysis (FMEA) and Fuzzy-FMEA of Supercritical Water Gasification System Used in The Sewage Sludge Treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5: 1261-1268.
- [146] Fiori, L., Valbusa, M. ve Castello, D., (2012). "Supercritical Water Gasification of Biomass For H₂ Production: Process Design", *Bioresour Technol*, 121: 139-147.
- [147] Xu, Z.R., Zhu, W., Gong, M. ve Zhang, H.W., (2013). "Direct Gasification of Dewatered Sewage Sludge in Supercritical Water. Part 1: Effects of Alkali Salts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 3963-3972.

- [148] Xu, Z.R., Zhu, W. ve Li, M., (2012). "Influence of Moisture Content on The Direct Gasification of Dewatered Sludge via Supercritical Water", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 6527-6535.
- [149] Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A., Kluth, M., Petrich, G., Sadri, E. ve Schacht, M., (2000). "Hydrothermal Gasification of Biomass and Organic Wastes", *The Journal of Supercritical Fluids*, 17: 145-153.
- [150] Guo, Y., Wang, S., Wang, Y., Zhang, J., Xu, D. ve Gong, Y., (2012). "Gasification of Two and Three-Components Mixture in Supercritical Water: Influence of NaOH and Initial Reactants of Acetic Acid and Phenol", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 2278-2286.
- [151] Xiadong, X. ve Jerry, A.M., (1998). "Gasification of Sewage Sludge and Other Biomass For Hydrogen Production in Supercritical Water", *Environmental Progress*, 17: 215-220.
- [152] Gong, M., Zhu, W., Xu, Z.R., Zhang, H.W. ve Yang, H.P., (2014). "Influence of Sludge Properties on The Direct Gasification of Dewatered Sewage Sludge in Supercritical Water", *Renewable Energy*, 66: 605-611.
- [153] He, C., Chen, C.-L., Giannis, A., Yang, Y. ve Wang, J.-Y., (2014). "Hydrothermal Gasification of Sewage Sludge and Model Compounds For Renewable Hydrogen Production: A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39: 1127-1142.
- [154] Qian, L., Wang, S., Xu, D., Guo, Y., Tang, X. ve Wang, L., (2015). "Treatment of Sewage Sludge in Supercritical Water and Evaluation of The Combined Process of Supercritical Water Gasification and Oxidation", *Bioresource Technology*, 176: 218-224.
- [155] Adar, E., Ince, M. ve Bilgili, M.S., (2017). "Gasification of Municipal Sewage Sludge By Supercritical Water: A Review", *Fresenius Environmental Bulletin*, 26: 1503-1519.
- [156] Gong, M., Zhu, W., Fan, Y., Zhang, H. ve Su, Y., (2016). "Influence of The Reactant Carbon–Hydrogen–Oxygen Composition on The Key Products of The Direct Gasification of Dewatered Sewage Sludge in Supercritical Water", *Bioresource Technology*, 208: 81-86.
- [157] Xu, D., Lin, G., Ma, Z., Guo, Y., Farooq, M.U. ve Wang, S., (2017). "Partial Oxidative Gasification of Sewage Sludge in Supercritical Water with Multi-Component Catalyst", *Chemical Engineering Research and Design*, 124: 145-151.
- [158] Gong, M., Wang, Y., Fan, Y., Zhu, W., Zhang, H. ve Su, Y., (2018). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation During The Gasification of Sewage Sludge in Sub- and Supercritical Water: Effect of Reaction Parameters and Reaction Pathways", *Waste Management*, 72: 287-295.
- [159] Amrullah, A. ve Matsumura, Y., (2018). "Supercritical Water Gasification of Sewage Sludge in Continuous Reactor", *Bioresource Technology*, 249: 276-283.

- [160] APHA, (2012). Standart Methods For The Examination of Water and Wastewater, 22. Baskı, APHA, Washington DC.
- [161] Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.T. ve Smith, F., (1956). "Colorimetric Method For Determination of Sugars and Related Substances", Analytical Chemistry, 28: 350-356.
- [162] Goering, H., (1970). Forage Fiber Analysis. Apparatus, Reagents, Procedures and Some Applications, 1. Baskı, Agric Handbook, 379: 20.
- [163] Lowri, O., Rosebrough, N. ve Farr, A., (1954). "Protein Measurement with The Folin Reagent", J. Biol. Chem, 193: 265.
- [164] MEGEP, (2011). Gıda Teknolojisi: Gıdalarda Ham Protein Tayini, Milli Eğitim Bakanlığı, <http://megep.meb.gov.tr/> .
- [165] Suárez-Iglesias, O., Urrea, J.L., Oulego, P., Collado, S. ve Díaz, M., (2017). "Valuable Compounds From Sewage Sludge By Thermal Hydrolysis and Wet Oxidation. A Review", Science of The Total Environment, 584-585: 921-934.
- [166] Lumley, N.P.G., Ramey, D.F., Prieto, A.L., Braun, R.J., Cath, T.Y. ve Porter, J.M., (2014). "Techno-Economic Analysis of Wastewater Sludge Gasification: A Decentralized Urban Perspective", Bioresource Technology, 161: 385-394.
- [167] Wood, C.D., (2011). Catalytic Gasification of Pretreated Activated Sludge Supernatant in Near-Critical Water, Master Thesis, University of Toronto, Chemical Engineering and Applied Chemistry, Canada.
- [168] T.C. Resmi Gazete (2010). Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik. (27661).
- [169] Sawai, O., Nunoura, T. ve Yamamoto, K., (2014). "Supercritical Water Gasification of Sewage Sludge Using Bench-Scale Batch Reactor: Advantages and Drawbacks", Journal of Material Cycles and Waste Management, 16: 82-92.
- [170] Tapah, B.F., (2014). Processing of Organic Waste By Catalytic Supercritical Water Gasification, PhD Thesis, University of Birmingham, School of Chemical Engineering, UK.
- [171] Su, Y., Zhu, W., Gong, M., Zhou, H., Fan, Y. ve Amuzu-Sefordzi, B., (2015). "Interaction Between Sewage Sludge Components Lignin (Phenol) and Proteins (Alanine) in Supercritical Water Gasification", International Journal of Hydrogen Energy, 40: 9125-9136.
- [172] Jarde, E., Mansuy, L. ve Faure, P., (2003). "Characterization of The Macromolecular Organic Content of Sewage Sludges By Thermally Assisted Hydrolysis and Methylation-Gas Chromatography–Mass Spectrometer (THM-GC/MS)", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 68-69: 331-350.
- [173] Zöhrer, H., De Boni, E. ve Vogel, F., (2014). "Hydrothermal Processing of Fermentation Residues in a Continuous Multistage Rig – Operational Challenges For Liquefaction, Salt Separation, and Catalytic Gasification", Biomass and Bioenergy, 65: 51-63.

- [174] Kruse, A. ve Dahmen, N., (2015). "Water—A Magic Solvent For Biomass Conversion", *The Journal of Supercritical Fluids*, 96: 36-45.
- [175] Gong, M., Nanda, S., Romero, M.J., Zhu, W. ve Kozinski, J.A., (2017). "Subcritical and Supercritical Water Gasification of Humic Acid As a Model Compound of Humic Substances in Sewage Sludge", *The Journal of Supercritical Fluids*, 119: 130-138.
- [176] Afif, E.J.A., (2010). Catalytic Gasification of Activated Sludge in Near-Critical Water, Master Thesis, University of Toronto, Chemical Engineering and Applied Chemistry, Canada.
- [177] Castello, D. ve Fiori, L., (2015). "Supercritical Water Gasification of Biomass: A Stoichiometric Thermodynamic Model", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 6771-6781.
- [178] Youssef, E.A., (2011). Supercritical Water Gasification of Biomass & Biomass Model Compounds, PhD Thesis, Department of Chemical and Biochemical Engineering, The University of Western Ontario, London, Ontario, Canada.
- [179] Gong, M., Zhu, W., Zhang, H., Su, Y. ve Fan, Y., (2016). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation From Gasification of Sewage Sludge in Supercritical Water: The Concentration Distribution and Effect of Sludge Properties", *The Journal of Supercritical Fluids*, 113: 112-118.
- [180] Chen, Y., Guo, L., Jin, H., Yin, J., Lu, Y. ve Zhang, X., (2013). "An Experimental Investigation of Sewage Sludge Gasification in Near and Super-Critical Water Using a Batch Reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 12912-12920.
- [181] Boutchich, G.E.K., Tahiri, S., Mahi, M., Gallart-Mateu, D., de la Guardia, M., Aarfane, A., Lhadi, E. ve El Krati, M., (2015). "Characterization of Activated Sludge From Domestic Sewage Treatment Plants and Their Management Using Composting and Co-Composting in Aerobic Silos", *J. Mater. Environ. Sci.*, 8: 2206-2220.
- [182] Acelas, N.Y., Lopez, D.P., Brilman, D.W., Kersten, S.R. ve Kootstra, A.M., (2014). "Supercritical Water Gasification of Sewage Sludge: Gas Production and Phosphorus Recovery", *Bioresour Technol*, 174: 167-175.
- [183] Guan, Q., Savage, P.E. ve Wei, C., (2012). "Gasification of Alga *Nannochloropsis* Sp. in Supercritical Water", *The Journal of Supercritical Fluids*, 61: 139-145.
- [184] Chakinala, A.G., Brilman, D.W., van Swaaij, W.P. ve Kersten, S.R., (2009). "Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Water Gasification of Microalgae and Glycerol", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49: 1113-1122.
- [185] Jin, H., Lu, Y., Guo, L., Zhang, X. ve Pei, A., (2014). "Hydrogen Production By Supercritical Water Gasification of Biomass With Homogeneous and Heterogeneous Catalyst", *Advances in Condensed Matter Physics*, 2014.
- [186] Hao, X., Guo, L., Mao, X., Zhang, X. ve Chen, X., (2003). "Hydrogen Production From Glucose Used As a Model Compound of Biomass Gasified in Supercritical Water", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 55-64.

- [187] Chen, Y., Guo, L., Cao, W., Jin, H., Guo, S. ve Zhang, X., (2013). "Hydrogen Production By Sewage Sludge Gasification in Supercritical Water with a Fluidized Bed Reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 12991-12999.
- [188] Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliği Yönetmeliği, (2009). Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
- [189] Beşergil, B., (2009). Yakıtlar Yağlar, 1. Baskı, Gazi Kitabevi.
- [190] Shi, W., Liu, C., Ding, D., Lei, Z., Yang, Y., Feng, C. ve Zhang, Z., (2013). "Immobilization of Heavy Metals in Sewage Sludge By Using Subcritical Water Technology", *Bioresour Technol*, 137: 18-24.
- [191] Kruse, A., (2016). "Supercritical Water Gasification for Biomass-Based Hydrogen Production", *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*, 109-130.
- [192] Yan, B., (2006). "Supercritical Gasification For The Treatment of O-Cresol Wastewater", *Journal of Environmental Sciences*, 18: 644-649.
- [193] Ayol, A., Tezer, Ö. ve Gürgen, A., (2016). "Kentsel Arıtma Çamurlarının Termal Özelliklerinin Araştırılması", *TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Çevre Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1: 27-39.
- [194] Zhang, L., (2011). *Catalytic Supercritical Water Gasification of Sewage Sludge/Secondary Pulp/Paper-Mill Sludge For Hydrogen Production*, PhD Thesis, Queen's University, Civil Engineering, Canada.
- [195] He, C., Wang, K., Yang, Y., Amaniampong, P.N., ve Wang, J.Y., (2015). "Effective Nitrogen Removal and Recovery From Dewatered Sewage Sludge Using A Novel Integrated System of Accelerated Hydrothermal Deamination and Air Stripping", *Environmental Science & Technology*, 49: 6872-6880.
- [196] Kruse, A., Forchheim, D., Gloede, M., Ottinger, F. ve Zimmermann, J., (2010). "Brines in Supercritical Biomass Gasification: 1. Salt Extraction By Salts and The Influence on Glucose Conversion", *The Journal of Supercritical Fluids*, 53: 64-71.
- [197] Li, L., Xu, Z.R., Zhang, C., Bao, J. ve Dai, X., (2012). "Quantitative Evaluation of Heavy Metals in Solid Residues From Sub- and Super-Critical Water Gasification of Sewage Sludge", *Bioresour Technol*, 121: 169-175.
- [198] Yanagida, T., Minowa, T., Nakamura, A., Matsumura, Y. ve Noda, Y., (2008). "Behavior of Inorganic Elements in Poultry Manure during Supercritical Water Gasification", *Journal of the Japan Institute of Energy*, 87: 731-736.
- [199] Zhao, L., Zhang, J., Sheng, C.D., Wang, K. ve Ding, Q.Z., (2012). "Dissolution Characteristics of Inorganic Elements Existing in Biomass during the Supercritical Water Gasification Process", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 34: 1893-1900.
- [200] Yamamura, T., Mori, T., Park, K.C., Fujii, Y. ve Tomiyasu, H., (2009). "Ruthenium(IV) Dioxide-Catalyzed Reductive Gasification of Intractable Biomass

Including Cellulose, Heterocyclic Compounds, and Sludge in Supercritical Water", The Journal of Supercritical Fluids, 51: 43-49.

- [201] Fang, Z. ve Xu, C.C., (2014). Near-Critical and Supercritical Water and Their Applications For Biorefineries, 2. Baskı, Springer, Netherlands.
- [202] Fan, Y.J., Zhu, W., Gong, M., Su, Y., Zhang, H.W. ve Zeng, J.N., (2016). "Catalytic Gasification of Dewatered Sewage Sludge in Supercritical Water: Influences of Formic Acid on Hydrogen Production", International Journal of Hydrogen Energy, 41: 4366-4373.
- [203] Louw, J., Schwarz, C.E. ve Burger, A.J., (2016). "Catalytic Supercritical Water Gasification of Primary Paper Sludge Using A Homogeneous and Heterogeneous Catalyst: Experimental vs Thermodynamic Equilibrium Results", Bioresource Technology, 201: 111-120.
- [204] Fan, Y., Zhu, W., Gong, M., Su, Y., Zhang, H. ve Zeng, J., (2016). "Catalytic Gasification of Dewatered Sewage Sludge in Supercritical Water: Influences of Formic Acid on Hydrogen Production", International Journal of Hydrogen Energy, 41: 4366-4373.
- [205] Amuzu-Sefordzi, B., Huang, J. ve Gong, M., (2014). "Hydrogen Production By Supercritical Water Gasification of Food Waste Using Nickel and Alkali Catalysts", WIT Transactions on Ecology and the Environment, 190: 285-296.
- [206] Gökkaya, D.S., Saglam, M., Yüksel, M. ve Ballice, L., (2015). "Supercritical Water Gasification of Phenol As A Model For Plant Biomass", International Journal of Hydrogen Energy, 40: 11133-11139.
- [207] T.C. Resmi Gazete, (2004). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Karar, 8289.
- [208] Thompson, J.C. ve He, B.B., (2006). "Characterization of Crude Glycerol From Biodiesel Production From Multiple Feedstocks", Applied Engineering in Agriculture, 22: 261-265.
- [209] Yaws, C., (1999). Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Environmental Transport, Safety & Health Related Properties for Organic & Inorganic Chemical, 1. Baskı, McGraw-Hill Professional, Texas.
- [210] Himmelblau, D.M. ve Riggs, J.B., (2012). Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, 8. Baskı, FT Press.
- [211] Felder, R.M. ve Rousseau, R.W., (2005). Elementary Principles of Chemical Processes, 4. Baskı, John Wiley High Education.

SİSTEM İŞLETME BİLGİLERİ

A-1 Sistem İşletme Bilgileri

Sistem işletme bilgileri aşağıda verilmiştir.

Çizelge A.1 Sistem işletme bilgileri

Parametre	AC1-450	AC1-500	AC1-550	AC1-600	AC1-650	AC2-650-0KOH	AC2-650-0,5KOH	AC2-650-2KOH
Sıcaklık, °C	450	500	550	600	650	650	650	650
Basınç, Bar	250±10	250±10	250±10	250±10	250±10	250±10	250±10	250±10
Katı madde,%	1	1	1	1	1	2	2	2
Katalizör,%	0	0	0	0	0	0	0,5	2,0
Akış hızı, mL/dk	25±2	25±2	25±2	25±2	25±2	24±2	15±2	15±2
Gaz debisi, mL/dk	39±2	46±2	50±2	78±2	84±2	71±3	98±3	171±3
Saatlik toplam gaz hacmi, mL	2.340	2.760	3.000	4.680	5.160	4.260	5.880	10.080

A-2 Arıtma Çamurunun Enerji Potansiyeli Hesabı

Bu çalışmada kullanılan arıtma çamurunun elementel analizi sonuçları Dulong formülü kullanılarak enerji içeriği $13,16 \approx 13,2$ MJ/kg olarak hesaplanmıştır. %1 KM içeriğine sahip çamurun ortalama 25 mL/dk hızında 3 saat boyunca sisteme beslenme sonucu gaz oluşum hızı 84 ± 2 mL/dk olarak ölçülmüştür. Bu verilere dayanarak 1 kg arıtma çamuru başına oluşan gazın enerji içeriği aşağıdaki gibi hesaplanır:

Öncelikle oluşan gazın enerji içeriği hesaplanır:

Çizelge A.2 Oluşan gaz bileşene göre enerji içeriği hesabı

Bileşen	%	Ma (gr)	ppm	mg/m ³	kg/m ³	HHV (kJ/kg)	MJ/m ³
H ₂	42,179	2	421.790	34.502,25	0,034502	141.790,0	4,89
CH ₄	26,038	16	260.380	170.391,82	0,170392	55.530,0	9,46
CO ₂	22,648	44	226.480	407.562,37	0,407562	-	-
CO	9,135	28	91.350	104.613,50	0,104613	10.094,0	1,06
Formüller	-	-	ppm=%*10.000	mg/m ³ =ppm*Ma/(24,5)	-	-	$= \frac{\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} * \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{1000}$
Toplam							15,41

%1 KM içeriğine sahip çamur 25 mL/dk hızında sisteme beslendiği için, 1 dakikada 0,25 gr, 3 saatte ise 0,045 kg besleniyor demektir.

Bu besleme sonucunda oluşan gazın bileşiminin enerji içeriği yukarıdaki tabloda 15,41 MJ/m³ olarak hesaplanmıştır.

Bu şartta oluşan gazın debisi 84±2 mL/dk olarak ölçülmüştür. 1 dakikada 84 mL gaz oluşursa 3 saatte 0,01512 m³ (=15.120 mL) gaz oluşur.

Bu durumda, 1 m³ gazın enerji içeriği 15,41 MJ iken oluşan 0,01512 m³ gazın enerji içeriği 0,2330 MJ olarak hesaplanır.

3 saatte 0,045 kg AÇ beslendiğine göre 1 kg AÇ (kuru baz) beslemesi durumunda ise oluşan gazın enerji içeriği 5,18 MJ hesaplanır.

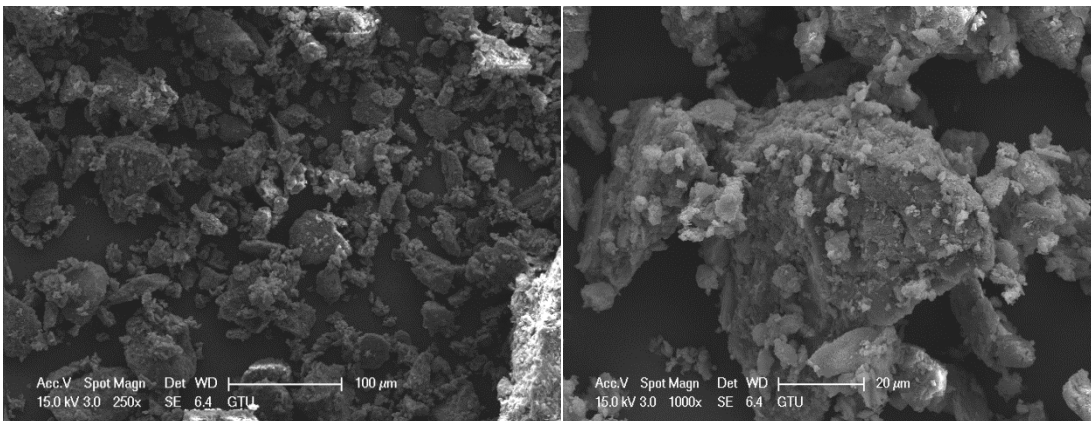
ANALİZ HAKKINDA BİLGİLER

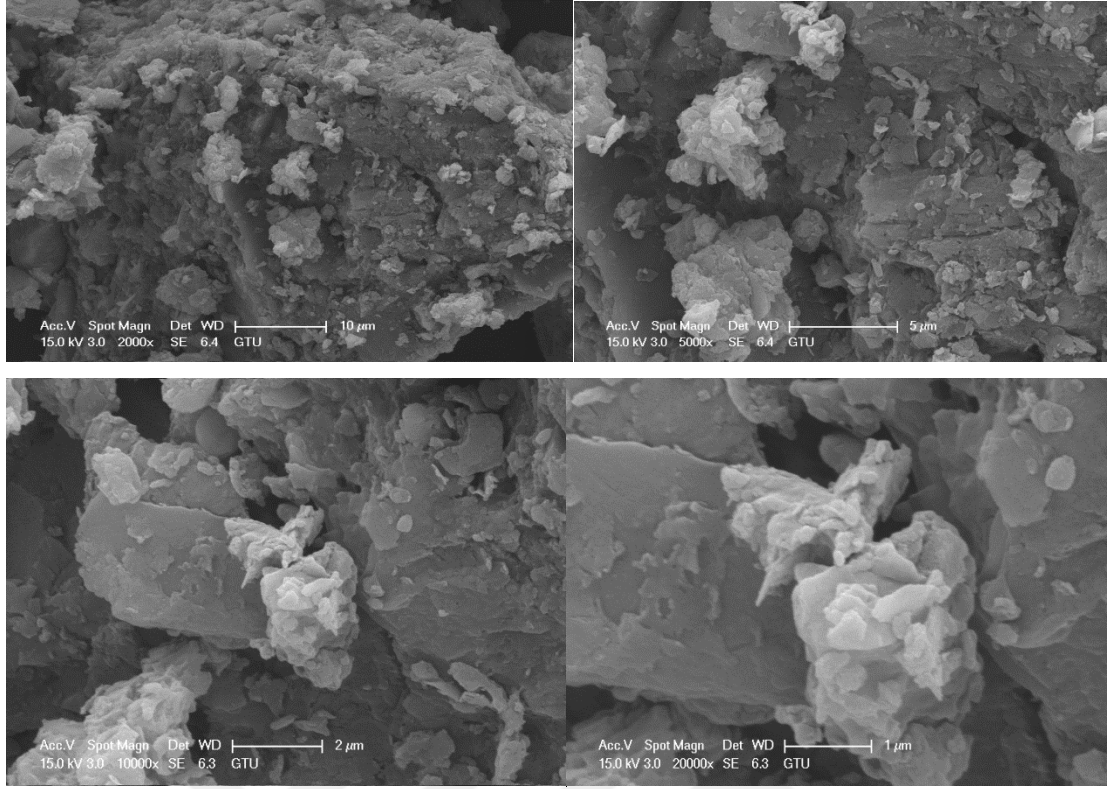
B-1 Ham Numunenin Görüntüleri



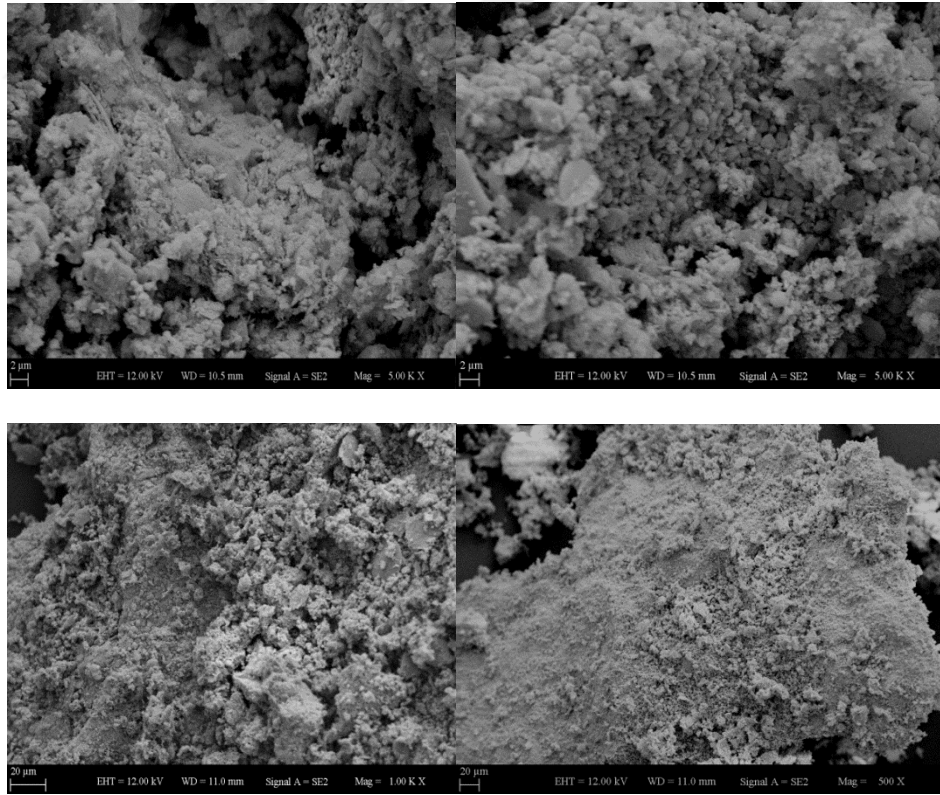
Şekil B.1 Ham numune (öğütülmeden önce ve sonra)

B-2 Arıtma Çamuru ve Katı Ürünün SEM Görüntüleri





Şekil B.2 Arıtma çamurunun SEM görüntüleri



Şekil B.3 Katı ürünün SEM görüntüleri

pH analizi için 1/10 oranında saf su ile karışım 30 dk magnetle karıştırılmıştır. pH analizi yapıldıktan sonra beherdeki numune döküldükten sonra magnete yapışmış halde elde edilen görüntüleri Şekil B.4' te (a ve b) verilmiştir. Çeşme suyunun altında (c) bile magnetten ayrılmamıştır.



Şekil B.4 Katı ürünlerdeki demirin magnete yapışması

SİSTEM AİT FOTOĞRAFLAR**C-1 Sisteme Ait Fotoğraflar**

Sistemin genel görüntüsü ve yaşanan problemler ilgili çekilen resimler aşağıda verilmiştir.



Şekil C.1 Sistem ve kontrol panosu



Şekil C.2 Gaz hacmi ölçümü ve toplaması

Sistemde yaşanan başlıca problemler rezistans, vana, termokapıl ve reaktör korozyonlarıdır. Bunlara örnek aşağıda verilmiştir.



Şekil C.3 Sistemi işletirken yaşanan problemlere örnekler (reaktör, rezistans, termokapıl, regülatör)



Şekil C.4 Çalışma bittikten sonra reaktörün iç ve dış görüntüsü

KÜTLE-ENERJİ DENGESİ VE MALİYET

D-1 Kütle Dengesi

Kütle dengesi hesaplamaları 650 °C'de çalışılan %1 KM ve %2KM+%2KOH sonuçları için yapılmıştır. Hesaplamalar %1 KM için yazılmıştır. %2KM+%2KOH için sonuçlar hesaplanıp çizelge halinde verilmiştir.

Aritma çamurundaki C miktarı elemental analiz sonuçları ile hesaplanmıştır.

Çizelge D.1 AÇ elemental analiz sonucu

	%	Ma (gr/mol)	
C	29.25	12	2.44
H	4.27	1	4.27
O	17.98	16	1.12
N	5.29	14	0.38
S	0.47	32	0.01

Bu verilere göre C_2H_4O olarak kimyasal formül belirlenmiştir.

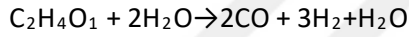
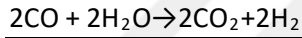
%1 KM ve %2 KM+%2KOH deney şartları Çizelge D.2'de verilmiştir.

Çizelge D.2 Deney şartları

Parametre	Değer	Değer
Sıcaklık, °C	650	650
Basınç, Bar	250±10	250±10
KM içeriği, %	1,00	2,00
Katalizör miktarı, %	0	2 KOH
AÇ Miktar, L	10,00	10,00
Akış hızı, mL/dk	25,00±2	15,00±2
Sıvı miktarı, mL	150,00	300,00
Gaz Debisi, mL/dk	84,00±2	171,00±3
Sıvı ürün, TOK (mg/L)	58,06	17,50

Teorik Kütle Dengesi

AÇ'deki C miktarı=0,25 gr/dk*%29,25/100=0,07313 gr=73,13 mg

Çamur ayrışması/hidrolizi:**Su-gaz değişim reaksiyonu:**

Tüm reaksiyon: $C_2H_4O_1 + 4H_2O \rightarrow 2CO_2 + 5H_2 + H_2O$

Ma (gr/mol) 44 18 44 2

%1 Katı madde için:

10 L karışım: 100 gr çamur + 9.900 gr su =10.000 mL

Akış hızı: 25 mL/dk

AÇ miktarı: $100 \text{ gr çamur} * \frac{25 \text{ ml/dk}}{10000 \text{ ml}} = 0,25 \text{ gr/dk}$

Su miktarı: $9.900 \text{ gr çamur} * \frac{25 \text{ ml/dk}}{10000 \text{ ml}} = 24,75 \text{ gr/dk}$

Mol sayısı: $\frac{0,25 \text{ gr/dk}}{44 \text{ gr mol AÇ}} = 0,0057 \text{ mol/dk}$

Çamurun 1 molü için 2 mol CO₂ üretilir

CO₂'in molü=2*0,0057=0,0114 mol/dk

kütlesi=0,0114*44=0,5016 gr/dk

H₂'nin molü=5*0,0057=0,0285 mol/dk

kütlesi=0,0285*2=0,0570 gr/dk

1 mol çamur ve 4 mol H₂O'dan 1 mol H₂O oluşuyor.

H₂O'nün molü=0,0057 mol/dk

kütlesi=0,0057*18=0,1026 gr/dk

2 mol CO₂ üretmek için 2 mol CO gereklidir.

CO'in molü=2*0,0057=0,0114 mol/dk

kütlesi=0,0114*28=0,3192 gr/dk

Çizelge D.3 Teorik kütle dengesi

Reaktantlar	Ürünler
AÇ=0,25 gr/dk	H ₂ =0,0285/(2*0,0114+0,0285+0,0057)*100=%50
Su=24,75 gr/dk	CO ₂ =0,0114/0,0570*100=%20
Buhar	H ₂ O(g)=0,0057/0,0570*100=%10
	CO=0,0114/0,0570*100=%20
	Toplam gaz ürünleri =0,9773 gr/dk
	%Gaz=0,9773/25*100=%3,9091
	Char (katı) ürün oluşumu az olmasından ihmal edilirse
	Sıvı ürünler %=100-3,9091=96,0909
	%96,0909=100*? gr/dk/ 25→%24,0228 gr/dk
Toplam=25 gr/dk	Toplam=24,0228+0,9773=25 gr/dk

Deneyisel Kütle Dengesi

Gaz verimi:

T=30°C (303K)

V_{gaz}=84,00 mL=0,0840 L

P=1 atm

R=0,082 L.atm/mol.K

$$n_{toplam} = \frac{(1*0,084)}{(0,082*303)} = 0,003381 \text{ mol/dk}$$

$$\text{H}_2 \text{ mol cinsinden; } \%H_2 * \frac{n_{toplam}}{100} = 42,18 * \frac{0,003381}{100} = 0,001426 \text{ mol/dk}$$

$$\text{mol/kg cinsinden; } \frac{H_2 \text{ mol}}{kg \text{ AÇ}} = \frac{0,001426}{0,00025} = 5,7 \text{ mol} \frac{H_2}{kg \text{ AÇ}}$$

$$\text{gr/kg cinsinden; } 5,7 \frac{\text{mol}H_2}{kg \text{ AÇ}} * 2 \frac{\text{gr}H_2}{1 \text{ mol}} = 11,4 \frac{\text{gr}H_2}{kg \text{ AÇ}}$$

$$\text{CH}_4 \text{ mol cinsinden; } \%CH_4 * \frac{n_{toplam}}{100} = 26,04 * \frac{0,003381}{100} = 0,000880 \text{ mol/dk}$$

$$\text{mol/kg cinsinden; } \frac{CH_4 \text{ mol}}{kg \text{ AÇ}} = \frac{0,000880}{0,00025} = 3,52 \text{ mol } \frac{CH_4}{kg \text{ AÇ}}$$

$$\text{gr/kg cinsinden; } 3,52 \frac{\text{mol} CH_4}{kg \text{ AÇ}} * 16 \frac{gr CH_4}{1 \text{ mol}} = 56,34 \frac{gr CH_4}{kg \text{ AÇ}}$$

$$CO_2 \text{ mol cinsinden; } \%CO_2 * \frac{n_{\text{toplam}}}{100} = 22,65 * \frac{0,003381}{100} = 0,000766 \text{ mol/dk}$$

$$\text{mol/kg cinsinden; } \frac{CO_2 \text{ mol}}{kg \text{ AÇ}} = \frac{0,000766}{0,00025} = 3,01 \text{ mol } \frac{CO_2}{kg \text{ AÇ}}$$

$$\text{gr/kg cinsinden; } 3,01 \frac{\text{mol} CO_2}{kg \text{ AÇ}} * 44 \frac{gr CH_4}{1 \text{ mol}} = 132,44 \frac{gr CO_2}{kg \text{ AÇ}}$$

$$CO \text{ mol cinsinden; } \%CO * \frac{n_{\text{toplam}}}{100} = 9,14 * \frac{0,003381}{100} = 0,000309 \text{ mol/dk}$$

$$\text{mol/kg cinsinden; } \frac{CO \text{ mol}}{kg \text{ AÇ}} = \frac{0,000309}{0,00025} = 1,24 \text{ mol } \frac{CO}{kg \text{ AÇ}}$$

$$\text{gr/kg cinsinden; } 1,24 \frac{\text{mol} CO}{kg \text{ AÇ}} * 28 \frac{gr CO}{1 \text{ mol}} = 33,78 \frac{gr CO}{kg \text{ AÇ}}$$

$$\% \text{ Gaz Verimi (Karbon bazlı)} = \frac{\text{Gaz ürünündeki toplam C miktarı}}{\text{AÇ'daki C miktarı}}$$

Bu çalışmada ölçülen C içerikli gaz bileşenleri CO₂, CO ve CH₄ dır.

Gazdaki C içeriği; mol sayısı* C sayısı*Molekül ağırlığı

CH₄'daki C içeriği; 0,000880*1*16=0,0141 gr=14,080 mg

CO'teki C içeriği; 0,000309*1*28=0,0086 gr=8,652 mg

CO₂'teki C içeriği; 0,000766*1*44=0,0337 gr=33,704 mg

Gaz ürünündeki C içeriği=14,080+8,652+33,704=56,436 mg

$$\% \text{ Gaz Verimi (CE)} = \frac{56,436}{73,13} * 100 = \%77,17$$

$$\% \text{ Hidrojen verimi (HE)} = \frac{4n_{CH_4} + 2n_{H_2}}{n_{H, \text{çamur}}} * 100 = \frac{4*0,000880 + 2*0,001426}{4*0,0057} * 100 = 27,95$$

Sıvı verimi:

Sıvı C miktarı (mg)=TOK (mg/L)* V (mL)/1.000 mL/L

$$= 58,06 * 150 / 1.000$$

$$= 8,71 \text{ mg}$$

Sıvı ürün verimi (%)=8,71/73,13*100=11,91

Katı ürün verimi (%)= 100-(77,17+11,91)=10,92

D-2 Enerji Dengesi

Varsayımlar:

- Isı kaybının olmadığı (suyun buharlaşması vs.)
- Isı kapasiteleri her öge için ayrı dikkate alınmıştır.
- Gazların kalorifik değeri ideal gaz olarak dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Teorik Enerji

Teorik Enerji Girişi

Ürün Gazın Kalorifik Değeri

Gaz karışımının kalorifik değeri Wrobel ve Wright [208] eşitliğine göre hesaplanır [170].

$$CV = X_1 \cdot CV_1 + X_2 \cdot CV_2 + \dots + X_n \cdot CV_n$$

Burada;

$X_1, X_2, \dots, X_n$ gaz bileşenlerin mol fraksiyonları

$CV_1, CV_2, \dots, CV_n$ atmosferik basınçta ve 15°C'deki gaz bileşenlerin kalorifik değerleridir.

Deneylerin çalışma şartları: 250 bar ve 650°C, hammadde konsantrasyonu: %1 KM ve %2KM+%2KOH dir. Gaz bileşenlerin ısı değerleri "Calculation of higher heating values of biomass fuels" den alınmıştır [202].

Çizelge D.4 Ürün gazın kalorifik değeri

(25 MPa, 650°C)		%1KM için		%2 KM+%2 KOH için	
Ürün gaz	Cv (15°C, 1 atm)	Mol Fraksiyonu	Cv (MJ/m³)	Mol Fraksiyonu	Cv (MJ/m³)
H ₂	12,90	0,4218	5,4412	0,6047	7,8006
CO	11,90	0,0914	1,0877	-	-
CO ₂	-	0,2265	-	0,1753	-
CH ₄	59,70	0,2604	15,5459	0,2200	13,1340
Toplam			22,10		20,90

Hammadde

Hammadde konsantrasyonu: %1KM

Hammadde akış hızı: 25 mL/dk

$$25 \text{ mL/dk'daki arıtma çamurun miktarı: } 10 \text{ gr} * \frac{25 \frac{\text{mL}}{\text{dk}}}{1000 \text{ mL}} = 0,25 \text{ gr/dk}$$

$$25 \text{ mL/dk'daki suyun miktarı: } 990 \text{ gr} * \frac{25 \frac{\text{mL}}{\text{dk}}}{1000 \text{ mL}} = 24,75 \text{ gr/dk}$$

Aritma çamurun kalorifik değeri 13,16 MJ/kg dır.

Beslenen AÇ'un enerjisi,

$$Q_{AÇ} = 13,16 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} * 0,25 * \frac{10^{-3} \text{ kg}}{\text{dk}} = 0,0033 \frac{\text{MJ}}{\text{dk}} = 3,30 \frac{\text{kJ}}{\text{dk}} = 0,0562 \text{ kW} = 56,20 \text{ W}$$

Beslenen suyun enerjisi,

$$Q_{su} = 0,0042 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} * 24,75 * \frac{10^{-3} \text{ kg}}{\text{dk}} = 0,0001 \frac{\text{MJ}}{\text{dk}} = 0,1040 \frac{\text{kJ}}{\text{dk}} = 0,00177 \text{ kW} = 1,77 \text{ W}$$

Hammaddedeki enerji,

$$Q_{besleme} = Q_{AÇ} + Q_{su} = 56,21 + 1,77 = \mathbf{57,97 \text{ W}}$$

Reaktör

Reaktör 25°C'den 650°C'ye ısıtılmıştır. 1 mol için hesap yapılmıştır. Kimyasalların bileşik özellikleri (spesifik ısı kapasitesi, oluşum ısısı ve entalpi değerleri vb.) "Chemical Properites Handbook" kitabından alınmıştır [170, 209].

Reaktif 1: AÇ

Elemental analizi sonucu $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_1$ olarak belirlenen çamurun molar öz ısısı Kopp kuralına göre belirlenmiştir. Atomik ısı kapasiteleri "Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering" kitabından alınmıştır [210].

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_1 \text{ için } C_p = 2 * (C_p)_C + 4 * (C_p)_H + 1 * (C_p)_O$$

$$C_p = 2 * 7,5 + 4 * 9,6 + 1 * 17$$

$$C_p = 70,4 \text{ J/mol}^\circ\text{C}$$

$$Q_{AÇ} = m * C_p * \Delta t$$

$$(Q_{AÇ}) = 1 \text{ mol} * 70,4 \text{ J/mol}^\circ\text{C} * (650 - 25) = 44.000 \text{ J} = 44,00 \text{ kJ}$$

Çamurda buharlaşma olmayacağından dolayı buharlaştırmak için gerekli ısı hesaplanmamıştır.

Reaktif 2: Su

$$(Q_{su})_1 = 4 \text{ mol} * 74,98 * 10^{-3} \text{ kJ/mol}^\circ\text{C} * (100 - 25) = 22,49 \text{ kJ}$$

0-100 °C için suyun $C_p=74,98 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/ mol}^\circ\text{C}$ 'dir.

Suyun buharlaşma ısısı:

$$(Q_{su})_2 = m \cdot H_{buhar} = 4 \text{ mol} \cdot 0,3404 \text{ kJ/mol} = 1,36 \text{ kJ}$$

250 bar ve 100°C'deki suyun buharlaşma ısısı (H_{buhar}) 0,3404 kJ/mol'dür.

Reaktör için:

Isı hesabı için aşağıdaki denklemler Mathcad 14 (14.0.3.0 sürümü) programı ile çözülmüştür.

$$(Q_{su})_3 = m \cdot \int C_p \cdot dT$$

0-1500°C arası için [211];

$$(Q_{su})_3 = 4 \cdot \int_{100}^{650} (33,46 \cdot 10^{-3} + 0,6880 \cdot 10^{-5} T + 0,7604 \cdot 10^{-8} T^2 - 3,593 \cdot 10^{-12} T^3) dT$$

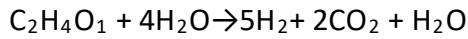
$$(Q_{su})_3 = 4 \cdot 20,3552 = 81,42 \text{ kJ}$$

$$(Q_{su})_{toplam} = 22,49 + 1,36 + 81,42 = 105,27 \text{ kJ}$$

SKSG prosesinde reaktantlar için gerekli toplam ısı:

$$Q_{reaktant} = Q_{su} + Q_{AÇ} = 105,27 + 44,00 = 149,27 \text{ kJ}$$

Reaksiyon Isısı



$$(\Delta H_r)_{reaksiyon} = Q_{reaksiyon} = \sum (\Delta H_r)_{ürün} - \sum (\Delta H_r)_{reaktant}$$

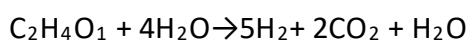
$$\Delta H_r = [2 \cdot \Delta H_f(CO_2) + 5 \cdot \Delta H_f(H_2) + 1 \cdot \Delta H_f(H_2O)] - [1 \cdot \Delta H_f(C_2H_4O_1) + 4 \cdot \Delta H_f(H_2O)]$$

$C_2H_4O_1$ in entalpisi -170,7 kJ/mol (Asetaldehit) olarak alınmıştır [209].

$$\Delta H_r = [2 \cdot (-393,52) + 5 \cdot (0) + 1 \cdot (-241,82)] - [1 \cdot (-170,7) + 4 \cdot (-285,83)] = 285,16 \text{ kJ (Endotermik reaksiyon)}$$

$$Q_{giriş} = Q_{reaktant} + Q_{reaksiyon} = 149,27 \text{ kJ} + 285,16 \text{ kJ} = 434,43 \text{ kJ}$$

Teorik Enerji Çıkışı



5 mol H_2 'nin teorikte mol fraksiyonu 0,50

15°C'de H₂'nin kalorifik değeri (Cv) 12,78 MJ/m³ tür.

Normal şartlarda, 1 mol gaz 24,8 dm³=0,0248 m³ hacim kaplar.

Oluşan H₂'nin(5 mol) hacmi:

$$V_g = \frac{(5 \text{ mol} * 0,0248 \text{ m}^3)}{1 \text{ mol}} = 0,1240 \text{ m}^3$$

Bu yüzden üretilen H₂'nin gerçek ısı değeri=0,1240m³*12,78MJ/m³=1,5850 MJ=1585 kJ

Reaksiyon için toplam enerji girişi, Qgiriş=434,43 kJ

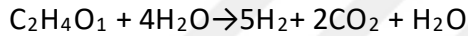
Tüm gaz yandığı varsayımı ile kazanılan net enerji= 1585,00-434,43= 1150,57 kJ/mol AÇ

$$1150,57 * X / 100 = 434,43 \rightarrow X = \%37,76$$

H₂'nin molü;

$$\frac{(H_{2 \text{ mol}} * \text{Giriş enerjisi})}{(1 \text{ mol AÇ} * \text{Üretilen ısınin değeri})} = \frac{5 * 434,43}{1 * 1585} = 1,37 \frac{\text{mol H}_2}{\text{mol AÇ}}$$

Gerçek Enerji Çıkışı



Deneyde üretilen H₂'nin mol fraksiyonu 0,4218

Üretilen H₂'nin gerçek molü=5 mol*0,4218= 2,11 mol'dür.

15°C'de H₂'nin kalorifik değeri (Cv) 12,78 MJ/m³ tür.

Normal şartlarda, 1 mol gaz 24,8 dm³=0,0248 m³ hacim kaplar.

Oluşan H₂'nin(2,11 mol) hacmi:

$$V_g = \frac{(2,11 \text{ mol} * 0,0248 \text{ m}^3)}{1 \text{ mol}} = 0,05 \text{ m}^3$$

Bu yüzden üretilen H₂'nin gerçek ısı değeri=0,05 m³*12,78MJ/m³=0,64 MJ=640,00 kJ

(Teorik enerji değeri 1585 kJ'dur)

Reaksiyon için toplam enerji girişi, Qgiriş=434,43 kJ

Reaksiyondan kazanılan enerji, 640,00-434,43 = 205,57 kJ/mol AÇ

Reaktör:

Reaktör 25°C'den 650°C'ye ısıtılmıştır.

Reaktif 1: AÇ için gerekli enerji

$$(Q_{AÇ})_{r1} = 0,25 \text{ gr/dk} * 1 \text{ mol/44 gr} * 70,4 * (650-25) = 250,00 \text{ J/dk} = 0,25 \text{ kJ/dk.}$$

$$(Q_{AÇ})_{r_{toplam}} = 0,25 \text{ kJ/dk}$$

Reaktif 2: Su için gerekli enerji

$$(Q_{su})_{r1} = 24,75 \text{ gr/dk} * 1 \text{ mol/18,1 gr} * 74,98 * 10^{-3} \text{ kJ/ mol}^{\circ}\text{C} * (100-25) = 7,69 \text{ kJ/dk}$$

0-100 °C için suyun Cp=74,98*10⁻³ kJ/ mol°C'dir.

Suyun buharlaşma ısısı:

250 bar ve 100°C'deki suyun buharlaşma ısısı (Hbuhar) 0,3404 kJ/mol'dür.

$$(Q_{su})_{r2} = m * H_{buhar} = 24,75 \text{ gr/dk} * 1 \text{ mol/18,1 gr} * 0,3404 \text{ kJ/mol} = 0,47 \text{ kJ}$$

$$(Q_{su})_{r3} = m * \int C_p * dT$$

0-1500°C arası için;

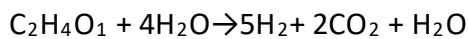
$$(Q_{su})_{r3} = 24,75 \frac{\text{gr}}{\text{dk}} * \frac{1 \text{ mol}}{18,1 \text{ gr}} * \int_{100}^{650} (33,46 * 10^{-3} + 0,6880 * 10^{-5} T + 0,7604 * 10^{-8} T^2 - 3,593 * 10^{-12} T^3) dT$$

$$(Q_{su})_{r3} = 27,83 \text{ kJ}$$

$$(Q_{su})_{r_{toplam}} = 7,69 + 0,47 + 27,83 = 35,99 \text{ kJ}$$

$$(Q_r)_{toplam} = 0,25 + 35,99 = 36,24 \text{ kJ} = 0,6172 \text{ kW} = 617,17 \text{ W}$$

Reaksiyon Isısı:



$$(\Delta H_r)_{\text{teorik}} * 0,25 \text{ gr/dk} * 1 \text{ mol/44 gr} = 285,16 \text{ kJ} * 0,25 \text{ gr/dk} * 1 \text{ mol/44 gr} = 1,62 \text{ kJ/dk}$$

SKSG prosesisi için gerekli toplam ısı:

$$Q_{toplam} = Q_{reaktant} + H_r + Q_r = 1,62 + 36,24 = 37,86 \text{ kJ} = 0,64475 \text{ kW} = \mathbf{644,75 \text{ W}}$$

Soğutma:

Oluşan ürün ise 650°C'den 30°C'ye soğutulmuştur.

AÇ ve suyun özgül ısıları; cp=Cp/Ma'dan hesaplanmıştır.

Burada;

cp:özgül ısı (kJ/kgK)

CP: Molar ısı (kJ/mol°C)

Ma: Molekül ağırlığı (gr/mol)

650°C'deki akıntının enerjisi,

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta t = 0,25 \text{ gr/dk} \cdot 10^{-3} \text{ kg/gr} \cdot 1,6 \cdot (650-30) + 24,75 \frac{\text{gr}}{\text{dk}} \cdot 10^{-3} \cdot 4,12 \cdot (650-30)$$

$$= 0,2480 + 63,2214 = 63,4694 \text{ kJ/dk} = 1,0809 \text{ kW} = 1.080,88 \text{ W}$$

Soğutma esnasındaki enerji kaybı (Qkayıp):

$$Q_{\text{kayıp}} = 644,75 - 1080,88 = -436,13 \text{ W}$$

Basınç düşürmeden enerji kaybı (Qbasınç):

$$Q_{\text{basınç}} = 1.080,80 - (-436,13) = 1.517,01 \text{ W}$$

Arıtma çamurundaki/hammaddedeki enerji

$$A=57,97 \text{ W}$$



$$\text{Reaktör B}=644,75 \text{ W}$$

$$C=A+B=57,97+644,75=702,72 \text{ W}$$



$$Q_{\text{basınç}}=1.517,01 \text{ D} \leftarrow \text{Soğutma E} \rightarrow Q_{\text{kayıp}} = -436,13 \text{ W}$$

$$F=702,72-(-436,13+1.517,01)=-378,16 \text{ W}$$



F=A olmalıdır. Fakat değil

Şekil D.1 Enerji dengesi diyagramı

D-3 Maliyet

Sistemin kapital ve işletme maliyeti hesaplanmıştır. Bu çalışmada, işletme maliyetinin en önemli kısmını oluşturan enerji tüketimi dikkate alınmıştır.

Kapital Maliyet

Çizelge D.5 Sistemin kapital maliyeti

	Adet	Birim Maliyet	Tutar (TL)
Sistem			
Hammadde tankı	1	200	200
Karıştırıcı	1	2.500	2.500
Yüksek basınçlı pompa	2	2.441	5.762
Boru tipi reaktör	1	30.000	30.000
Rezistans	15	150	2.250
Regülatör	2	6.000	12.000
İğne vana	2	600	1.200
K tipi termokapıl	6	15	90
Filtre	1	6.000	6.000
Isı değiştirici	1	2.500	2.500
Gaz-sıvı ayırma ünitesi	1	2.500	2.500
Kontrol panosu (kondaktör, termostat)	1	3.000	3.000
Su banyosu	1	5.900	5.900
Kimyasallar (KOH, H ₂ O ₂)	1	500	500
Toplam			74.402≈75.000

İşletme-Bakım Maliyeti

%2 KM yani 200 gr, 500 ve 650°C'de beslenen miktar 10 L; 25 mL/dk akış hızı ve 6,7 st hesapta kullanılmıştır.

Çizelge D.6 Sistemin işletme ve bakım maliyeti

Enerji Tüketimi (Birim elektrik fiyatı: 0,40 TL/kW*st)				
Bileşen	kW	Zaman (st)	kW*st	Maliyet (TL)
Karıştırma	0,06	6,7	0,40	0,160
Sirkülatör su banyosu	1,60	6,7	10,72	4,288
Sistem 500°C	-	6,7	34,34	13,736
(reaktör, 650°C pompa vs)	-	6,7	54,87	21,948
Toplam 500°C	-	-	-	18,184
(200 gr için) 650°C	-	-	-	26,396
Maliyetler				
	Yatırım, TL	İşletme (TL/ton kuru AÇ)		
500°C	75.000	≈91.000		
650°C		≈132.000		

Pilot ölçekli sayılabilecek böyle bir sistemde 25 mL/dk akış hızında %2 KM içeriğine sahip arıtma çamurun yaklaşık 7 saat sisteme beslenmesi yatırım ve işletme maliyeti için uygun olmadığı görülmektedir. Akış hızı arttırılarak tesis kapasitesi ve uygun pompa seçimi ile beslenen KM içeriği arttırılırsa yatırım ve işletme maliyeti daha uygun olacaktır.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Elanur ADAR
Doğum Tarihi ve Yeri :1986, Erzurum
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta : cm.elanur@gmail.com ; aelanur@artvin.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	İnşaat Mühendisliği	Atatürk Üniversitesi	2009
Lisans	Çevre Mühendisliği	Atatürk Üniversitesi	2008

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2018-	Artvin Çoruh Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2011-2018	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2010-2011	Artvin Çoruh Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Yıldırım, N., Ergüven, G.Ö. ve Adar, E., (2018). "The Chemical and Biochemical Oxygen Demand Reduction By *Armillaria tabescens* in Malathion Supplemented Culture Medium", *Global Nest Journal*, (Basımda), DOI: <https://doi.org/10.30955/gnj.002660>.
2. Adar, E. ve İlhan, F., (2018). "Çevre Laboratuvarlarından Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetimi", *Sakarya University Journal of Science*, 22 (2): 322-332.
3. Ergüven, G.Ö., Yıldırım, M. ve Adar, E., (2017). "The Ability of *Phanerochaete chrysosporium* (ME446) on Chemical Oxygen Demand Remediation in Submerged Culture Medium Supplemented with Malathion Insecticide", *Desalination and Water Treatment*, 94: 231-235
4. Güvenc, S.Y., Alan, B., Adar, E. ve Bilgili, M.S., (2017). "The Impact of Nanoparticles on Aerobic Degradation of Municipal Solid Waste", *Waste Management & Research*, 1-11, <http://dx.doi.org/10.1177/0734242X17695884>.
5. Adar, E., İnce, M., Karatop, B. ve Bilgili, M.S., (2017). "The Risk Analysis by Failure Mode and Effect Analysis (FMEA) and Fuzzy-FMEA of Supercritical Water Gasification System Used in the Sewage Sludge Treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5: 1261-1268, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.006>.
6. Adar, E., İnce, M. ve Bilgili, M.S., (2017). "Gasification of Municipal Sewage Sludge by Supercritical Water: A Review", *Fresenius Environmental Bulletin*, 26 (2a): 1503-1519.
7. Güvenc, S.Y., Alan, B., Adar, E. ve Bilgili, M.S., (2016). "Effect of TiO_2 and Ag Nanoparticles on Migration Behavior of Leachate Contaminants in Aerobic Bioreactor Landfills", *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 34 (4): 493-503.
8. Adar, E., Karatop, B., İnce, M. ve Bilgili, M.S., (2016). "Comparison of Methods for Sustainable Energy Management with Sewage Sludge in Turkey Based on SWOT-FAHP Analysis", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62: 429-440.
9. Varank, G., Demir, A., Adar, E., Bilgili, M.S., Top, S., Güvenc, S.Y. ve Özcoban, M.S., (2016). "Investigation of Liner Systems in Transport of Organic and Inorganic Contaminants in Sanitary Landfill: A Case Study", *Clean-Soil, Air, Water*, 44: 1-8.
10. Bilgili, M.S., Tari, G. T., Adar, E., Balahorli, V. ve Yildiz, S., (2015). "Batch and Continuous Treatability of Oily Wastewaters From Port Waste Reception Facilities: A Pilot Scale Study", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 760: 119-160.
11. Adar, E. ve Bilgili, M.S., (2015). "The Performance of Four Different Mineral Liners on the Transportation of Chlorinated Phenolic Compounds to Groundwater in Landfills", *The Scientific World Journal*, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/171284>.

Kitap

1. Varank, G., Adiller, A., Güvenc, S.Y., Adar, E. ve Demir, A., (2019). *Evaluation of Contaminant Transport Through Alternative Liner Systems from Leachate to Groundwater Using One-Dimensional Mass Transport Model, Recycling and Reuse Approaches for Better Sustainability, Environmental Science and Engineering*, Kitap Bölümü, 1. Baskı, Edt: Balkaya, N., ve Güneysu, S., Springer.

Bildiri

1. Varank, G., Adiller, A., Güvenç, S.Y., Adar, E. ve Demir, A., (2018). "Determination of Transport Coefficients of Inorganic Contaminants Through Alternative Liner Systems from Leachate to Groundwater Using OneDimensional Mass Transport Model", 4th International Conference on Recycling and Reuse, Ekim 2018, İstanbul.
2. Adar, E., Adar, T., Bilgili, M.S., İnce, M. ve Kılıç-Delice, E., (2018). "Çevre Mühendisliği Laboratuvarlarının Ergonomik Koşullar Açısından İncelenmesi ve Risk Analizi", 24. Ulusal Ergonomi Kongresi, Eylül 2018, Erzurum.
3. Adar, E., İnce, M. ve Bilgili, M.S., (2018). "Renewable Energy Production By Supercritical Water Gasification of Sewage Sludge", EurAsia Waste Management Symposium, Mayıs 2018, İstanbul.
4. Adar, E., İnce, M., Uslu, Y.A. ve Bilgili, M.S., (2018). "The Determination of Thermal Properties of Municipal Activated Sewage Sludge", EurAsia Waste Management Symposium, Mayıs 2018, İstanbul.
5. Uygan, S.S.S., Adar, E. ve Bilgili, M.S., (2018). "The Effects of NZVI Nanoparticles on Anaerobic Digestion of Sewage Sludge: A Review", EurAsia Waste Management Symposium, Mayıs 2018, İstanbul.
6. Adar, E., (2017). "Yaşamımız ve Edebiyatımız Açısından Su", 4. Ulusal Su Kongresi/ 1. International Water Congress, 26-29 Ekim 2017, Afyon.
7. Adar, E., (2017). "Innovative Wastewater Technology: Supercritical Water Oxidation", 4. Ulusal Su Kongresi/ 1. International Water Congress, 26-29 Ekim 2017, Afyon.
8. Ergüven, G.Ö., Yıldırım, M. ve Adar, E., (2017). "The COD Removal From Synthetic Malathion Solutions By Armillaria Tabescens Under Submerged Culture Conditions", 2. International Energy&Engineering Conference, 12-13 Ekim 2017, Gaziantep.
9. Adar, E., Bilgili, M.S. ve İnce, M., (2017). "Characteristics of Liquid Product Formed By Supercritical Water Gasification of Sewage Sludge", International Conference on Advanced Engineering Technologies, 21-23 Eylül 2017, Bayburt.
10. Adar, E., Bilgili, M.S. ve İnce, M., (2017). "Problems in Supercritical Water Gasification System Used For Sewage Sludge Disposal", International Conference on Advanced Engineering Technologies, 21-23 Eylül 2017, Bayburt.
11. Yıldırım, N., Ergüven, G.O. ve Adar, E., (2017). "Biodegradation of Malathion By Phanerochaete Chrysosporium (ME446) Under Submerged Culture Conditions: Monitoring By COD Reduction and Laccase Activity in Medium", International Conference on Advances and Innovations in Engineering (ICAIE), 2017, Elazığ.
12. Adar, E., Bilgili, M.S. ve İnce, M., (2016). "The Advantages and Disadvantages of Supercritical Water Gasification in the Disposal of Municipal Sewage Sludge", EurAsia Waste Management Symposium, 2-4 Mayıs 2016, İstanbul.
13. Nuhoglu, Y., Ozdemir A., Erguven, G. Ö., Adar, E. ve Bayhan, H., (2016). "Biodeterioration of Stone Monuments on Historical Buildings in Yildiz Technical University Besiktas Campus -İstanbul – Türkiye", EurAsia Waste Management Symposium, 2-4 Mayıs 2016, İstanbul.

14. Adar, E., Bilgili, M.S. ve İnce, M. (2015). "Gasification of Sewage Sludge by Supercritical Water: A Review", World Research Journals Conference, December 2015, Dubai.
15. Adar, E., Bilgili, M.S. ve İnce, M., (2015). "Gasification with the Supercritical Water Gasification of Sewage Sludge", Teknolojiye Dayalı Kaynak Verimliliği ve Katı Atık Yönetimi or Türkisch Deutsch Abfalltage (TAKAG), 26-29 Mayıs, 2015, İzmir.
16. Adar, E., Demir, A., Varank, G., Top, S. ve Bilgili, M. S., (2014). "Transport of Conventional Contaminants Through Liner Systems", EurAsia Waste Management Symposium, Nisan 2014, İstanbul.

Proje

1. YTÜ, Bilimsel Araştırma Projesi, Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi Çamurlarının Süperkritik Su Gazifikasyonu ile Gazlaştırılarak Enerji Eldesinin Araştırılması, 15 Ocak 2016.
2. YTÜ, Bilimsel Araştırma Projesi, Süperkritik Su Gazifikasyonu ile Arıtma Çamurlarının Gazlaştırılmasında Hammaddede Özelliklerinin Etkisinin Araştırılması, 15 Şubat 2016.
3. YTÜ, Bilimsel Araştırma Projesi, Taban Örtüsünden Ağır Metal Geçişinin Modellenmesi ve Transfer Katsayılarının Hesaplanması, 2 Mayıs 2014.
4. TÜBİTAK Projesi, Biyoreaktör Depo Sahalarında Nanomalzemelerin Davranışları ve Atıkların Ayrışmaları Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması, 15 Ağustos 2013.
5. YTÜ, Bilimsel Araştırma Projesi, TiO₂ Nanopartiküllerinin Organik Katı Atıkların Aerobik Stabilizasyonuna Etkilerinin Araştırılması, 21 Ekim 2013.
6. YTÜ, Bilimsel Araştırma Projesi, Alternatif Taban Sistemlerinden Sızıntı Suyu Kirlenmelerinin Geçişinin ve Taban Sistemlerinde Kullanılan Malzemeler Üzerine Sızıntı Suyu Etkisinin İncelenmesi, 21 Ekim 2013.

ÖDÜLLERİ

1. Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği ve İnşaat Mühendisliği Bölümü Mezuniyet İkincilik Derecesi (Bölüm Bazında)