

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TESKTİL ATIKSULARININ  
SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA GAZLAŞTIRILMASI**

Kimya Mühendisi Tuba ARSLAN

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mesut AKGÜN**

**İSTANBUL, 2010**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ.....	4
2.1. Türkiye’de Tekstil Sektörü.....	4
2.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri.....	4
2.2.1. Haşılama.....	5
2.2.2. Yıkama ve Haşıl Sökme.....	6
2.2.3. Ağartma.....	6
2.2.4. Mercerizasyon.....	7
2.2.5. Boyama.....	7
2.2.6. Apreleme.....	7
2.3. Su Tüketimi ve Atık Su Karakterizasyonu.....	7
2.3.1. Atıksu Alt Karakterizasyonu.....	8
2.3.2. Tekstil Atıksuyu Kaynakları ve Karakterleri.....	10
2.3.3. Boyama Prosesinden Kaynaklanan Atıksu Özellikleri.....	17
3. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR.....	20
3.1. Süperkritik Akışkan Olarak Kullanılan Maddeler.....	22
3.1.1. Süperkritik Su.....	23
3.1.2. Süperkritik karbondioksit.....	23
3.1.3. Süperkritik Metanol.....	24
3.2. Süperkritik Akışkan Uygulamaları.....	24
4. GAZLAŞTIRMA PROSESLERİ.....	30
4.1. Gazlaştırmanın Temel Kimyası.....	31
4.2. Gazlaştırma Çeşitleri.....	32
4.2.1. Sabit Yataklı Gazlaştırma.....	32
4.2.1.1. Yukarı Akışlı Gazlaştırıcı.....	32
4.2.1.2. Aşağı Akışlı Gazlaştırıcı.....	33
4.2.1.3. Çapraz Akışlı Gazlaştırıcı.....	34
4.2.2. Akışkan Yataklı Gazlaştırıcı.....	34
4.2.2.1. Sirlüle FB Gazlaştırıcısı.....	35

4.2.2.2	Kabarcıklı Yatak FB Gazlaştırıcısı.....	35
5.	HİDROTERMAL GAZLAŞTIRMA.....	38
5.1	Hidrotermal Gazlaştırmanın Temel Özellikleri.....	38
5.2	Hidrotermal Gazlaştırma Çeşitleri.....	39
5.2.1	Süperkritik Gazlaştırma.....	41
5.3	Gaz Oluşumu.....	42
5.4	Süperkritik Gazlaştırma Uygulamaları.....	43
6.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	45
6.1	Deneyin Yapılışı.....	45
7.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	47
7.1	Sabit Reaksiyon Süresinde Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırma.....	48
7.1.1	Gaz Ürün Kompozisyonu.....	52
7.2	Sabit Besleme Debisinde Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırma.....	59
8.	SONUÇ VE ÖNERİLER	61
	KAYNAKLAR.....	62
	İNTERNET KAYNAKLARI.....	64
	EKLER.....	65
EK 1	Deney Koşullarına Göre Elde Edilen Sonuçlar.....	65
	ÖZGEÇMİŞ.....	66

## SİMGE LİSTESİ

$\mu\text{m}$	: Nanometre
$\rho_{SC}$	: Suyun süperkritik koşullardaki yoğunluğu
$\rho_L$	: Normal koşullardaki su yoğunluğu
$^{\circ}\text{A}$	: Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	: Celcius sıcaklık birimi
Atm	: Atmosfer
cP	: Santipuz
dk	: Dakika
H	: Entalpi
$^{\circ}\text{K}$	: Kelvin
Kg	: Kilogram
Lt	: Litre
m	: Metre
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
MJ	: Megajoule
MPa	: Megapaskal
N	: Newton
$P_c$	: Kritik basınç
s	: Saniye
$T_c$	: Kritik sıcaklık
$V_{\text{Reaktör}}$	: Reaktör hacmi

## **KISALTMA LİSTESİ**

ADMI	: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi
AKM	: Askıda Katı Madde
APR	: Sulu Faz Oluşumu
CV	: Kaloriferik Değerler
EPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı
FB	: Akışkan Yataklı Gazlaştırıcı
FID	: Alev İyonizasyon Dedektörü
GC	: Gaz Kromatografisi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
SC	: Süperkritik
SCF	: Süperkritik Akışkan
SCWG	: Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırma
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TCD	: Termal İletkenlik Dedektörü
TOK	: Toplam Organik Karbon

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Tekstil endüstrisinde kullanılan hammaddeler.....	5
Şekil 3.1	Saf bir maddenin faz diagramı.....	20
Şekil 3.2	Saf bir akışkanın süperkritik hale geçiş safhaları.....	21
Şekil 3.3	280 bar basınçta suyun yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi.....	23
Şekil 3.4	Naftalinin süperkritik karbondioksit içerisindeki çözünürlüğü.....	24
Şekil 3.5	Süperkritik akışkanların analitik kimyada kullanımı ile ilgili çıkan yayın sayıları.....	25
Şekil 3.6	Süperkritik akışkanlar ve karbon dioksit kelimelerini kullanarak yapılan içerik taraması.....	26
Şekil 4.1	Yukarı akışlı gazlaştırıcı.....	33
Şekil 4.2	Aşağı akışlı gazlaştırıcı.....	34
Şekil 5.1	25MPa’da ağırlıkça %5 kuru biyokütle içeriğine sahip odun tozunun gazlaştırılmasında gaz eğrilerine sıcaklığın etkisi.....	39
Şekil 5.2	25 MPa basınç ve 873 K sıcaklıkta kuru biokütle içeriğinin elde edilen gaz eğrisine etkisi.....	40
Şekil 5.3	Suyun faz diagramı üzerinde hidrotermal proses bölgelerinin belirtilmesi.....	40
Şekil 6.1	Deney düzeneği.....	46
Şekil 7.1	Değişik sıcaklık ve reaksiyon sürelerine göre tekstil atıksuyu içerisindeki TOK konsantrasyonunun değişimi.....	49
Şekil 7.2	Tekstil atıksuyunun TOK dönüşümü.....	50
Şekil 7.3	Tekstil atıksuyunun süperkritik su ortamında gazlaştırılması sonucunda çıkan toplam gaz debisinin sıcaklık ve reaksiyon süresine göre değişimi.....	51
Şekil 7.4	Besleme debisi başına üretilen gaz miktarı.....	52
Şekil 7.5	Reaksiyon süresi ve sıcaklık değişiminin metanın hacim yüzdesine etkisi.....	53
Şekil 7.6	Reaksiyon süresi ve sıcaklık değişiminin hidrojenin hacim yüzdesine etkisi.....	54
Şekil 7.7	Reaksiyon süresi ve sıcaklık değişiminin etanın hacim yüzdesine etkisi.....	55
Şekil 7.8	Reaksiyon süresi ve sıcaklık (a) propan ve (b) propilen miktarına etkisi.....	56
Şekil 7.9	Reaksiyon süresi ve sıcaklığın karbon monoksit miktarına etkisi.....	57
Şekil 7.10	Reaksiyon süresi ve sıcaklığın karbon dioksit miktarına etkisi.....	58
Şekil 7.11	Sabit besleme debisinde sıcaklık ve reaksiyon sürelerine göre tekstil atıksuyu içerisindeki TOK konsantrasyonunun değişimi.....	59
Şekil 7.12	Tekstil atıksuyunun sabit besleme debisi ve değişik sıcaklık ile reaksiyon süresinde süperkritik gazlaştırması sonucunda elde edilen Gaz Yüzdeleri.....	60
Şekil 7.13	Elde edilen gaz ürünün yanması (7.5 mL/dk besleme debisi, 650°C, 250 bar).....	60

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Alt kategorilere göre su oluşturan işlemler.....	9
Çizelge 2.2	Tekstil atıksularında bulunan kimyasallar.....	11
Çizelge 2.3	Tekstil işlemlerinden kaynaklanan kirleticiler.....	13
Çizelge 2.4	Alt kategorizasyona göre ortalama atıksu konsantrasyon değerleri.....	16
Çizelge 2.5	Boyama atıksularının karakteristikleri.....	18
Çizelge 3.1	Fazların fiziksel ve taşınım özelliklerinin karşılaştırılması.....	21
Çizelge 3.2	Çeşitli süperkritik çözücülerin kritik özellikleri.....	22
Çizelge 3.3	Endüstride süperkritik akışkan uygulamaları.....	25
Çizelge 3.4	Süperkritik teknoloji kullanan firma örnekleri.....	27
Çizelge 4.1	Gazlaştırıcı çeşitlerinin karşılaştırılması.....	36
Çizelge 5.1	Düşük konsantrasyonda şarap prosesi atığının gazlaştırma aşamaları	44
Çizelge 6.1	Elde edilen tekstil atıksuyu değerleri.....	45
Çizelge 6.2a	Sabit reaksiyon süresinde sıcaklık taraması deneyleri.....	46
Çizelge 6.2b	Sabit reaksiyon süresinde sıcaklık ve besleme debisi taraması deneyleri.....	46

## **ÖNSÖZ**

Çalışmalarımı finanse eden TÜBİTAK'a (108M546), çalışmalarımda yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Ekin Kıpçak ve Arş. Gör. Onur SÖĞÜT'e, projeyi bana veren ve çalışmalarımı yakinen takip edip yardımcı olan değerli hocam Doç.Dr. Mesut AKGÜN'e ve her zaman destek olan aileme teşekkürler.

## ÖZET

Yeni nesil gazlaştırma yöntemlerinden olan süperkritik su ortamında gazlaştırma; yüksek termal verimli, kurum ve katran oluşumunun bastırıldığı yüksek katı dönüşümlü sistem sunmaktadır. Yüksek organik içerikli tekstil atıksularını, süperkritik su ortamında gazlaştırma yöntemi ile bir taraftan arıtıp, diğer taraftan içerdiği organik bileşenlerden gaz yakıt elde etmek mümkündür. Bu çalışmada tekstil boyama atıksuyunun süperkritik su koşullarında gazlaştırılması üzerine çalışılarak, sıcaklık ve reaksiyon sürelerinin ürün gazlar ile TOK (Toplam Organik Karbon) konsantrasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneyler 500-650 °C sıcaklık aralığında, 30-90-150 s kalma sürelerinde ve 25 MPa basınçta gerçekleştirilmiştir. Atıksuyun içindeki organik maddeler H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ve C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gibi daha küçük moleküllü ara ürünlere veya CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi son ürüne dönüşmüşlerdir. TOK içeriği 770,3 mg/L olan tekstil atıksuyunda %80'in üzerinde TOK dönüşümü elde edilirken; gaz ürün kompozisyonunda %40'a varan metan ve %15'e varan hidrojen gazı elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrotermal gazlaştırma, Süperkritik su, Tekstil atıksuyu

## **ABSTRACT**

As a new gasification method, supercritical water gasification, presents a system with high thermal efficiency and excellent solid conversion by avoiding the production of tar and cokes. By using supercritical water gasification, it is possible to treat textile wastewater while obtaining gaseous fuel from the organic compounds. In this work, supercritical water gasification of textile wastewater is examined by subtaining the effect of temperature and residence time on the product gaseous composition and TOC (Total Organic Carbon) conversion. The reaction temperatures ranged between 500-650 °C with residence times 30-90-150 s under 25 MPa pressure. The organic compounds in the wastewater converted to smaller molecules like H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> or final products like CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O. The TOC concentration of textile wastewater (770,3 mg/L) is converted with the efficiency more than 80%, while 40% methane yield and 15% hidrogen yield is obtained in the product gaseous composition.

**Keywords:** Hydrothermal Gasification, Supercritical water, Textile wastewater

## 1. GİRİŞ

Çağımızın en önemli sorunları kuşkusuz enerji ve çevre sorunlarıdır. Endüstrideki ilerleme ile son on yıldaki nüfus yoğunluğundaki artış, atık su arıtımının ilerlemesine ve öneminin artmasına neden olmuştur. Bunun yanında, teknolojik gelişmeler ve daha çağdaş yaşama arzusuyla enerji kaynakları hızla tüketilmektedir. 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 karşılayamaması, bilinen mevcut kaynaklar yanında; alternatif kaynaklarına da yönelmeyi zorunlu kılmaktadır.

Türkiye'nin sürekli sosyal ve ekonomik olarak gelişen bir ülke olması, enerji ihtiyacının özellikle de elektrik için gittikçe artmasına neden olmaktadır. Enerjinin, büyümek için Türkiye'nin birinci önceliği olmasının yanı sıra, Türkiye'nin enerji talebinin, enerji üretiminden çok daha hızlı artması Türkiye'yi hızla büyüyen bir enerji ithalatçısı konumuna sokmaktadır.

Türkiye'nin lokomotif endüstrilerinden biri olan tekstil endüstrisi, ülkedeki 500 büyük sanayi kuruluşunun 117'sini oluşturmakta ve son yıllarda hızla ilerleyerek Dünya üzerinde önemli bir yere sahip olmaktadır (Yılmaz, 2006). Bununla birlikte, birçok alt kategorilere sahip olan tekstil endüstrisi, su kullanımının oldukça yoğun olduğu bir sektördür. Hava emisyonları, kullanılan enerji miktarı, katı atıklar, koku rahatsızlığı gibi başka önemli sorunları olsa da esas çevresel endişe, boşaltılan su miktarı ve bunun taşıdığı organik yük ile ilgili olmaktadır.

Renk, yüksek sıcaklık, yüksek KOİ, çözünmüş katı madde ve zaman zaman yüksek alkalinite gibi sorunları barındıran tekstil atık suları, hacmi ve kompozisyonu göz önüne alındığında diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir (Birgül vd., 2007). Tekstil atık suyunun önemli bir bölümü yıkama ve boyama prosesleri sırasında oluşmakta ve elyafa tutunamayan boyalar, inorganik ve organik yardımcı kimyasallar; boyama prosesinden kaynaklanan atık sularda renk, yüksek çözünmüş katı madde, yüksek KOİ ve yüksek BOİ<sub>5</sub>'e neden olmaktadır (Sevimli, 2000). Yüksek miktarlarda kirlilik içeren tekstil atıksuları, çevreye boşaltılması yerine bertaraf edilmesi gereken ciddi bir sorundur.

Bu sorunlara cevaben önerilebilecek başlıklardan biri gazlaştırma yöntemi ile organik bileşenleri enerji eldesinde kullanılmak üzere gaz yakıtıya dönüştürmedir. Tek prosesten oluşan yakma işleminden farklı olarak gazlaştırma; biokütle veya organik bileşenler içerisinde bulunan karbonun iç kimyasal enerjisini iki aşamada yakılabilir bir gaza dönüştürür. Üretilen gazın kalitesi standardize edilebilir ve orijinal biokütleden çok daha fazla yönlü kullanım imkanları sunar. Böylece, bir sorun olarak doğaya bırakılan atıklar sorun olmaktan çıkıp gaz yakıtıya dönüşerek enerji kaynağı haline getirilebilmektedirler.

Geleneksel gazlaştırma yöntemlerde; proses kontrolünün zorluğu, verimin yeterli olmaması, cüruf ya da is gibi problemler yaşanırken; alternatif bir gazlaştırma yöntemi olarak geliştirilen hidrotermal gazlaştırma proseslerinde, suyun aynı anda gösterdiği solvent ve reaktan özelliklerinden faydalanılmaktadır. Bu proses ile yaş biokütle içerisindeki organik yapılar metan, hidrojen, karbon dioksit, karbon monoksit ve C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> hidrokarbonlarına dönüşmektedir. Diğer gazlaştırma prosesleri arasında özellikle, kısmi veya tamamen çözülmüş oksijen yokluğunda gerçekleşen süperkritik su gazlaştırmasına (SCWG) ışık tutulmaktadır.

Akışkanlar, kritik noktaları civarında sıvıya benzer çözme yeteneği kazanırlar ve sıvılara göre daha iyi taşınım özellikleri gösterirler. Basınç ve sıcaklığın değiştirilmesiyle kolaylıkla istenen değerlere ayarlanabilen bu özellikler, ayırma işlemlerinin ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesinde önemli rol oynarlar. Doğadaki en önemli çözücü olan suyun, süperkritik koşullarda reaksiyon çözücüsü olarak çok ilginç özellikleri vardır. Suyun kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri sırasıyla 374,8 °C ve 221,3 bar'dır (22,13 MPa). Özellikleri, benzer bir polar sıvıdan hemen hemen apolar bir akışkana doğru değişir. Bu değişim, oldukça geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Su, kritik noktadan daha yüksek sıcaklıklarda beklenenden daha asidik olur ve difüzyon hızı artar. Su ile yüksek sıcaklıklarda çalışılıyor olması, ısı reaksiyon hızını artırır, bu da reaktördeki karıştırma hızını artırarak organik maddelerin iyi çözünmesini, oksijenle hızlı reaksiyona girilmesini ve tuzların çöktürülmesini sağlar. Bu nedenle süperkritik su, çözünürlüğe dayalı bir kontrol mekanizması, düşük viskozite ve yüksek difüzyon yeteneğine dayalı mükemmel taşınım özellikleri ve hidroliz veya kısmi oksidasyon için yeni reaksiyon imkanları sunan bir çözücüdür (Söğüt vd., 2007).

SCWG yöntemi ile suyun kritik üstü noktada sahip olduğu üstün özelliklerinden faydalanarak yüksek termal verim, hidrojen zengin gazın tek kademedeki üretimi, is ve katranı bastıran yüksek katı dönüşümü sağlanarak, enerji üretiminde kullanılabilir gaz yakıtı eldesi

amaçlanmıştır. Geleneksel gazlaştırma yöntemlerinde, içinde %95 oranında su bulunduran biokütle veya organik atıklar sorun oluşturmaktadırlar. Fakat süperkritik gazlaştırmada, atıkların içerisinde bulunan su, aynı anda hem reaktan hem de solvent olarak kullanıldığından kurutmaya ihtiyaç duyulmamakta ve kurutma basamağının olmaması prosesi ciddi bir maliyetten kurtarmaktadır (Guo vd., 2008). Tüm bunlar göz önüne alındığında, sorun kaynağı olan bir atıktan, arıtılmış su ile birlikte enerjiye çevirmek üzere gaz yakıt eldesi mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada, bir tekstil firmasından alınan boyama atıksuyunun süperkritik gazlaştırma yöntemi ile gazlaştırılması; farklı kalma süreleri, debi ve sıcaklıklarda incelenerek elde edilen TOK ve gaz yüzdeleri karşılaştırılmıştır.

## 2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

Tekstil endüstrisi; yün, pamuk, sentetik ve örme kumaşların yapımında kullanılan liflerden, kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü üreten endüstri dalı olarak tanımlanmaktadır (Birgül, 2006). Tekstil sektörü; giyim, ev döşemesi ve endüstri kullanımı gibi üç önemli nihai ürünün yaygın talebi doğrultusunda bu talebi karşılayabilmek için hizmet veren, küçük ve orta ölçekli girişimlerin sayıca baskın olduğu heterojen bir sektördür ve üretim sanayinin en komplike endüstri zincirlerinden biridir (Şenoğlu, 2006). Günlük yaşamımızın her aşamasında, yatak örtüsünden, perdeye, havludan, işe giderken giydiğimiz giysilere kadar tekstil yaşamın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Bu çeşitlilik tekstil endüstrisi içinde, çok çeşitli proseslerin oluşmasına neden olmuştur.

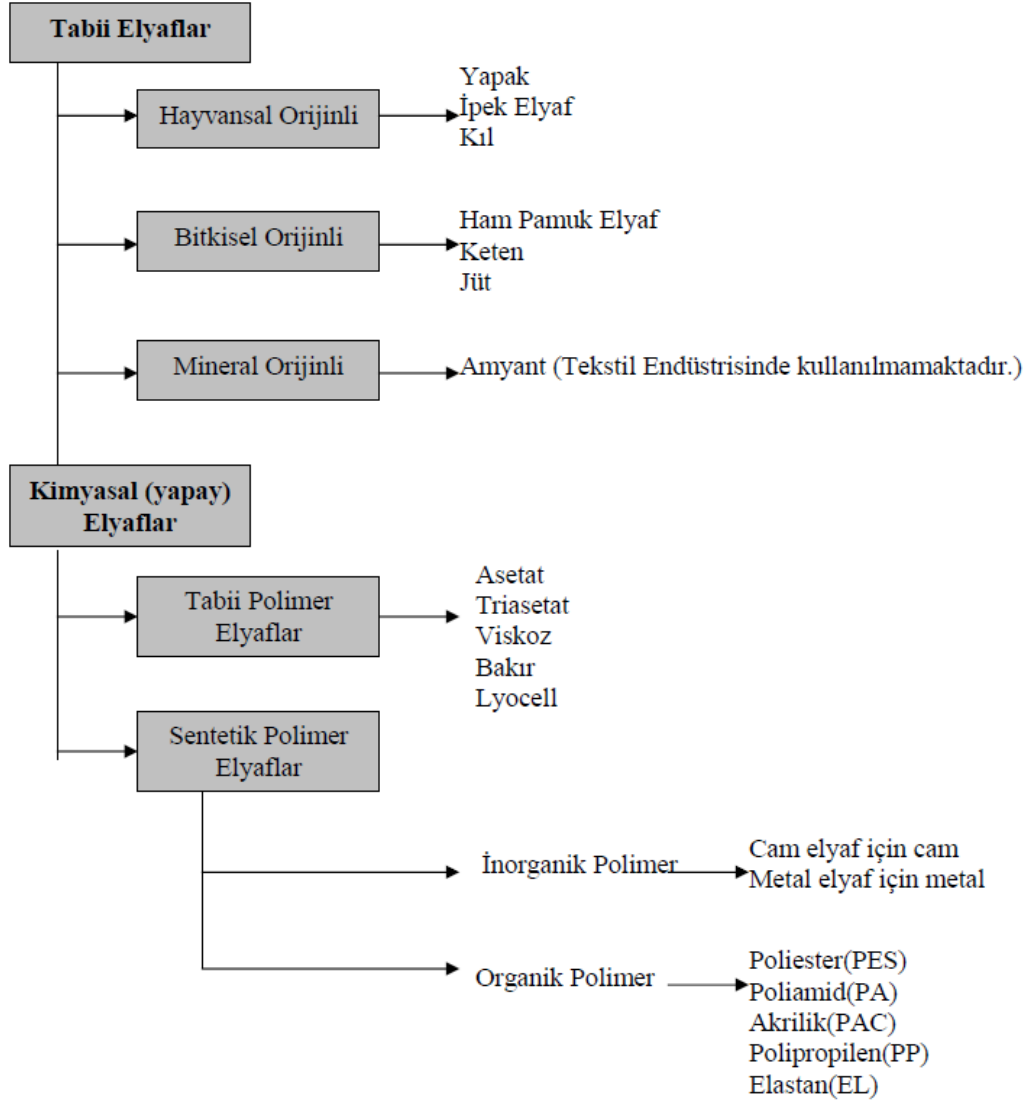
### 2.1 Türkiye’de Tekstil Sektörü

Türkiye’de tekstil ve hazır giyim sanayii, ihracatın ve ülke ekonomisinin itici konumunda olan bir sektördür. Türkiye tekstil endüstrisinde kullanılacak hammadde kaynaklarına, iş gücü ve teknik bilgiye sahip olduğundan özellikle son yıllarda hızla ilerleyerek Dünya üzerinde önemli bir yere sahip olmuştur.

1997 yılı verilerine göre, Türkiye’nin 500 büyük sanayi kuruluşunun 117’si tekstil konfeksiyon firmasıdır. Tekstil sektörü ülkede yaratılan katma değer (GSMH) 1/10’undan, ülke ihracatının 1/3’ünden fazlasını gerçekleştirmektedir. Tekstil ve hazır giyim sektörünün imalat endüstrisi içindeki katma değer payı 1/6’dır (Yılmaz, 2006).

### 2.2 Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri

Tekstil endüstrisinin ana hammaddesi elyafıdır. Doğal elyaflar arasında pamuk, keten, kenevir, yün, ipek, mohair ve kıllar; fabrikasyon elyafları arasında reyon, kazein, asetat-selüloz ester, naylon, poliester, akrilik ve vinil bulunur (Köseoğlu, 2004). Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan proses ve işlemler, islenen elyafa bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzerler. Endüstride uygulanan ana işlemler; haşılama, haşıl sökme, ağartma, merserize etme, boyama, apreleme olmak üzere gruplandırılabilirler (Gökkuş, 2006).



Şekil 2.1 Tekstil endüstrisinde kullanılan hammaddeler (Schönberger vd., 2003).

### 2.2.1 Haşılama

İnce kumaşların dokunması esnasında çok ince iplik kullanılır. Fakat bu incelikteki iplik, dokuma sırasında maruz kalacağı gerilimlerin etkisiyle kopar. Bu tür durumlarda, nişasta ve dekstrin gibi maddeler kullanılarak kumaş geçici olarak sağlamlaştırılır. Bu işleme haşılama denir (Gökkuş, 2006). Haşılama işlemindeki amaç, çeşitli mekanik zorlamalarla karşı karşıya kalan liflerin birbirine daha iyi yapışarak, daha kapalı, daha sağlam bir hale getirmek ve kayganlıklarının artmasını sağlayarak dokumada performans arttırmaktır (Köseoğlu, 2004).

Haşıl maddeleri çoğunlukla doğal nişastalar, modifiye selülozlar ve sentetiklerdir. Sentetik ipliklerde haşıl maddesi olarak nişasta bileşikleri yerine polivinil alkol (PVA), karboksi metil

selüloz ve poliakrilik asit gibi maddelerin kullanımı biyolojik oksijen ihtiyacını arttıran en büyük etkenlerdendir (Birgöl, 2006).

### **2.2.2 Yıkama ve Haşıl Sökme**

Boyama ve aprelemeye kumaş hazırlamak için, haşılama operasyonundan gelen haşıl maddelerinin giderilmesi gerekir. Bu işlem, tekstil atıksularında toplam kirlilik yükünün yaklaşık %50'sini oluşturur. Boyama ve apreleme için temiz kumaş hazırlamak amacıyla sodyum hidroksit, klor, silikatlar, sodyum bisülfid ve deterjanlar, nişastanın hidrolizi için de asitler ve enzimler kullanılır. Uygulanan elyafın cinsine göre, kullanılacak kimyasal suyun sıcaklığı ve temas süreleri değişir. Yıkama işlemi, toplam atık yükünün %30 artmasına sebep olur. Boyama proseslerinden önce haşıl maddelerinin giderilmesi önemlidir. Aksi halde haşıl maddeleri boyanın elyafa nüfuz etmesini engeller veya boyanın rengini değiştirir (Gökkuş, 2006).

### **2.2.3 Ağartma**

Bu proste kullanılan kimyasallar, ipliklerin renginin ve pisliklerinin giderilmesini sağlamaktadırlar. Başlıca kullanılan ağartma maddeleri, güçlü oksitleyici maddeler olan sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir. Bu maddeler, prosten giderilen pisliklerle birlikte çıktı olarak deşarj edilir. Ağartıcı maddelerden özellikle hidrojen peroksit pamuklu kumaşların ağartılmasında kullanılır. Peroksit; su ve oksijene bozunur ve çözünmemiş katı parçalar ya da gözlenebilen artıklar bırakır. Peroksit ilavesi ile atık akımında oksijen miktarını artırır (Gökkuş, 2006).

Ağartma prosesi üç adımda gerçekleştirilir;

- 1.Kumaş; ağartıcı maddeler, aktifleştirici katkı maddeleri, stabilizator ve diğer gerekli kimyasallarla doyurulur.
- 2.Kumaşın yeterli sıcaklıkta yeterli süre ağartıcı ile teması sağlanır.
- 3.Kumaş yıkanır ve kurutulur.

Tekstil atıksularında toplam BOİ'nin yaklaşık %5'i ağartma prosesinden gelmektedir. (Gökkuş, 2006).

#### **2.2.4 Merserizasyon**

Merserizasyon işlemi, malzeme özelliklerinin geliştirilmesi için pamuklu iplik veya kumaşların işlenmesine denmektedir. Pamuklu iplik düşük sıcaklıklarda (15°C) sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve daha sonra alkalinitesinin giderilmesi için çalkalanır. Kumaş ise bu proseste yıkanır ve sülfürik veya hidroklorik asit kullanımı ile nötralize edilir. Böylece çıkış suyunda aşırı deşarj önlenir (Gökkuş, 2006).

#### **2.2.5 Boyama**

Kumaş ve ipliğe gerekli renklerin verilmesi için boyama prosesi kullanılmaktadır. Boyama işlemi oldukça çeşitli yollarla; boyalar, yardımcı kimyasallar kullanılarak yapılır. Boyama genelde sıcak boya çözeltilerinde uygulanır. Boyamayı izleyen proseslerde daima boya maddelerinin bir kısmı boya eriyiğinde kalmakta ve dolayısıyla çıkış suyunda yer almaktadırlar. Boyama prosesinde kullanılan ve ürüne karışmamış olan boyanın oranı %40 seviyelerine varacak kadar yüksek olabilmektedir. Bu oranı proseste gerçekleştirilecek denemeler ve dikkatli uygulamalar ile %5 seviyelerine kadar çekilebilmek mümkündür. Böylece hem maliyetten tasarruf sağlanabilmekte, hem de çevresel etki azaltılabilmektedir (Gökkuş, 2006).

#### **2.2.6. Apreleme**

Fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen kumaşın işlenmesi apreleme olarak adlandırılır. Apreleme işlemi ile görünüş, yumuşaklık, sağlamlık, pürüzsüzlük ve parlaklık gibi özelliklerin daha iyi olması sağlanır. Kullanılan maddeler; nişasta (kola) ve dekstrin kolası, doğal ve sentetik balmumu, sentetik reçineler, amonyum ve çinko klorit, yumuşatıcı maddeler ve çeşitli özel kimyasallar içerir. Bu kimyasalların kullanımı ile aşınma kalitesi düzelir, su geçirmeme, yanmama ve küflenmeme gibi özellikler sağlanır (Gökkuş, 2006).

### **2.3 Su Tüketimi ve Atıksu Karakterizasyonu**

Tekstil endüstrisi su kullanımının oldukça yoğun olduğu bir sektördür. Hava emisyonları, kullanılan enerji miktarı, katı atıklar, koku rahatsızlığı gibi başka önemli sorunları olsa da esas çevresel endişe, boşaltılan su miktarı ve bunun taşıdığı yükü ile ilgili olmaktadır.

Tekstil endüstrisinin yapısı, işlenen hammaddelerin farklılığı başta olmak üzere, uygulanan proseslerin ve her proses için uygulanan teknolojilerin çeşitliliği, kullanılan kimyasal maddeler ve yardımcılarının farklılığı gibi nedenlerden dolayı değişkenlik gösterir. Endüstrinin çevresel etkileri alt-kategorizasyon bazında ele alınsa da aynı alt kategori içinde yer alan farklı işletmelerde kullanılan su miktarı ve oluşan atıksu miktarları, yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı hem miktar hem de içerik bakımından birbirlerinden farklıdır. Örneğin Örgü Kumaş Terbiyesinde 150-165 m<sup>3</sup>/ton.ürün su kullanılıyorken, yapağı yıkamada 35-62 m<sup>3</sup>/ton.ürün su kullanılmaktadır (Şenoğlu, 2006).

### 2.3.1 Atıksu Alt Karakterizasyonu

Atık Su Karakterizasyonu, tesis içi kontrol, proses farklılıkları gibi faktörler göz önünde bulundurularak atık sular sınıflandırılmaya ve böylece de arıtma sistemi seçiminde kolaylık sağlamaya çalışılmıştır. Tekstil endüstrisinde atık su miktarını ve karakterini belirleyen en önemli faktör hammadde kullanımudur. Atık su miktar ve karakterini belirleyen diğer önemli faktör, kimyasal maddeler ve su kullanımındaki değişikliklerdir (Sevimli, 2000). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre tekstil endüstrisi atık suları yedi alt kategoriye ayrılmaktadır [1]:

- Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye,
- Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri,
- Pamuklu Tekstil ve Benzerleri,
- Yün Yıkama, terbiye, Dokuma ve Benzerleri,
- Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
- Halı Terbiyesive Benzerleri
- Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri

Çizelge 2.1'de gösterildiği gibi, tekstil endüstrisinde kullanılan hammaddeler, son ürünler, su kullanımı ve atık su özelliklerinin benzerlikleri göz önüne alınarak EPA tarafından on adet atık su alt kategorisi belirlenmiştir [2]:

Çizelge 2.1 Alt kategorilere göre su oluşturan işlemler [2]

Alt Kategoriler	İşlemler
Yapağı Yıkama	Yıkama
	Durulama
Yünlü Kumaş Son İşlemler	Boyama
	Ağartma
	Yıkama
	Durulama
	Karbonizasyon ve Yıkama
	Dinkleme ve Yıkama
Az Su Kullanılan İşlemler	Haşılama
Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri	Haşıl Sökme
	Piştirme-Yıkama
	Merserize-Yıkama
	Ağartma-Yıkama
	Boyama-Yıkama
	Basma
	Apre-İkmal
Örgü Kumaş Son İşlemler	Yıkama
	Piştirme ve Ağartma
	Boyama-Yıkama
	Basma
	Apre-İkmal
Halı Üretimi Son İşlemleri	Boyama ve Baskı
	Kurutma
	Lateks Kaplama
Stok ve Elyaf Son İşlemleri	Boyama
	Ağartma
	Merserizasyon
	Yıkama

- Yapağı Yıkama Alt Kategorisi
- Yünlü kumaş Son İşlemleri
- Az Su Kullanılan İşlemler
- Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri
- Örgü Kumaş Son İşlemleri
- Halı Üretimi Son İşlemleri
- Stok ve Elyaf, Boyama ve Son İşlemleri
- Dokusuz Yüzeyle Kumaş Son İşlemler
- Keçeleştirilmiş son işlemler
- Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi

Halı üretimi dışında tüm yünlü kumaş işlemleri 1. ve 2. kategorilerin, pamuk ve sentetik üretimi 3, 4, 5 ve 7. kategorilerin, halı üretimi ise 3. ve 6. kategorilerin kapsamındadır.

### **2.3.2 Tekstil Atıksuyu Kaynakları ve Karakterleri**

Tekstil atıksuları; renk, yüksek sıcaklık, yüksek KOİ, çözünmüş katı madde ve zaman zaman yüksek alkaliniteye sahip olmaları ile bilinirler. Tekstil, deri ve boya endüstrisi gibi farklı endüstrilerden kaynaklanan atıksular potansiyel kanserojen olarak bilinen tehlikeli ve toksik bileşikleri içermektedirler. Hacmi ve kompozisyonu göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir. Çizelge 2.2’de tekstil atıksularında bulunan ve kirliliğe neden olan kimyasallar ve fonksiyonları verilmiştir (Birgül vd., 2007).

Çizelge 2.3’te ise proseslere göre açığa çıkan kirleticiler verilmiştir. İnorganik ve organik olarak gruba ayrılan kirleticilerden de görülebileceği gibi, söz konusu olan organik kirleticilerin miktarı oldukça fazladır. Çizelgeden de görülebileceği gibi bu kirleticilerin bir kısmı biyolojik olarak ayrışabilirken, çoğu ayrışmamakta ya da ekstra bir proses gerektirmektedir.

Çizelge 2.2 Tekstil Atıksularında Bulunan Kimyasallar, (EPA, 1996).

Tanımlama	Örnekleme	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum Klorür	Boyanın elyafa geçirilmesi
	Sodyum Sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize etmek
	Magnezyum Sülfat	Geciktirici
Asitler (mineral)	Hidroklorik Asit	pH kontrolü
	Sülfürik Asit	Nötralizasyon
	Fosforik Asit	Reçine atıklarının temizlenmesi
	Borik Asit	Arta kalan boyaların temizlenmesi
Asitler (organik)	Formik Asit	pH kontrolü
	Asetik Asit	Reçine küründe katalizör
	Oksalik Asit	
	Sitrik Asit	
Alkaliler	Kostik	pH kontrolü
	Soda Külü	Peroksitle kasarda aktivatör
	Trisodyum fosfat	Reaktif boyalarla boyanan elyaflar için aktivatör
	Sodyum bikarbonat	Nötralizasyon
	Amonyak	Merserizasyon
	Sodyum metasilikat	
	Potasyum ortosilikat	
	Sodyum pirofosfat	
	Boraks	
	Disodyum fosfat	
Tampon Çözeltiler	Monosodyum fosfat	pH kontrolü
Ayraçlar	Etildiamin tetraasetik asit	Kompleks sertlik sağlama
		Geciktirici
		Boyanın elyafa uygulanmasını düzenleme

Çizelge 2.2 (Devamı)		
Disperse Olan ve Yüzey Aktif Maddeler	Anyonik	Dispers boyalar
	Katyonik	Yumuşatıcılar
	İyonik Olmayan	Boyanın elyafa uygulanmasını düzenleme
Oksidanlar	Peroksit	Kasar
	Sodyum Klorit	Arta kalan boyların çıkarılması
	Sodyum Hipoklorit	
	Perkarbonat	
	Perborat	
	Periyodat	
	Permanganat	
İndirgeyici	Sodyum hidrosülfid	Vat ve sülfür boyların çözündürülmesi
	Bisülfid	Arta kalan boyanın giderilmesi
	Tiyosülfid	
	Tiyöüre dioksit	
Taşıyıcılar	Fenil fenoller	Absorpsiyonu arttırıcı
	Klorlu benzenler	
Ağır Metaller	Bakır	Boyanın elyafa tutunmasını arttırmak
	Krom	
	Kobalt	
Bükücü Yağlar	-	Bükme proseslerine ilave edilir
Boyar Maddeler	Çeşitli	Elyafı boyamak için

Çizelge 2.3 Tekstil işlemlerinden kaynaklanan kirleticiler (BA: Biolojik olarak ayrışır, YA: Biolojik olarak yavaş ayrışır, B: Bilinmiyor, A: Aklimasyondan sonra yavaş ayrışır, X: Biolojik olarak ayrışmaz), (Correia vd., 1994).

Proses	Elyaf	Kirleticiler	
		İnorganik Maddeler	Organik Maddeler
Haşıl Sökme	Pamuk Keten Viskon	$\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Cl}^-$	Karboksimetil selüloz (YA), enzimler (A), yağlar (YA), yarıselülozlar (A), modifiye nişasta (BA), non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), nişasta (BA), mumlar (YA)
	İpek Asetatlar Sentetikler	$\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	Karboksimetil selüloz (YA), enzimler (A), yağlar (YA), jelatin (A), polimerik haşıklar (X), polivinil alkol (A), nişasta (BA), balmumu (YA)
Pişirme	Pamuk	$\text{Na}^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	Anyonik yüzey aktif maddeler (A), pamuk mumları (X), yağlar (YA), gliserol (BA), yarıselülozlar (A), non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), peptik maddeler (A), haşıklar (A), sabunlar (A), nişasta (BA)
	Viskon Asetat	$\text{Na}^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	Anyonik detarjanlar (BA), yağlar (YA), sabunlar (BA), non-iyonik detarjanlar (BA), haşıklar (BA), mumlar (A)
	Sentetikler	$\text{Na}^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	Anyonik yüzey aktif maddeler (A), anti-statik maddeler (X), yağlar (YA), non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), petrol türevleri (A), haşıklar (BA), sabunlar (A), mumlar (YA)
	Yün (iplik ve kumaş)	$\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	Anyonik detarjanlar (A), glikol (YA), mineral yağlar (YA), non-

			iyonik detarjanlar (A), sabunlar (A)
	Yün (elyaf)	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{Cl}^-$	Asetat (BA), anyonik yüzey aktif maddeler (A), format (BA), azotlu maddeler (B), Sabunlar (A), lanolin (A), yün gresi (YA), yün mumu (YA)
Kasar	Pamuk Keten Viskon Jüt	$\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{ClO}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{O}_2^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{SiO}_3^{2-}$	Format (BA)
	Sentetik Asetatlar	$\text{F}^-$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	
	Yün	$\text{Na}^+$ , $\text{O}_2^{2-}$ ,	Oksalat (BA)
Merserizasyon	Pamuk Keten	$\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	Alkol sülfatlar (A), anyonik yüzey aktif maddeler (A), krezoller (A), siklohezanol (A)
Karbonizasyon	Yün	$\text{Na}^+$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	Lanolin (A), yüzey aktif maddeler (A), yün gresi (YA)
Kabartma	Yün	$\text{Na}^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	Asetat (BA), format (BA), sabunlar (A), lanolin (A), yün gresi (YA)
Yanmaya Karşı Dayanıklılık	Pamuk Yün	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Ti}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{B}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{F}^-$	Klorlu plastikler (X), melamin reçinesi (X), sentetik reçineli tutkallar (B), tetrabisihidroksimetil - fosfonyumklorür (B), tiyore reçinesi (X)
Güve Yenmesine Dayanıklılık	Yün	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{F}^-$	Klorlu bileşikler (X), format (BA), pentaklor fenol lorat (X)
Su Geçirmezlik	Pamuk Yün	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$	Asetat (BA), disperse olan maddeler (B), floroakrilik esterleri (B), format (BA), jelatin (BA), malamin reçinesi (X), parafin mumu (X), silikon reçineler (X), steramidmetil piridinyum klorür (X)

Boyama	Pamuk Viskon Keten	$\text{Na}^+$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{CO}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{O}_2^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	Naftol (A), asetat (BA), naftolik asidin amidleri (BA), anyonik disperse olan maddeler (A), anyonik yüzey aktif maddeler (A), katyonik fikse olan maddeler (X), kloro aminler (YA), formaldehit (A), format (BA), nitro aminler (YA), non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), artan boyalar (X), sabunlar (A), çözünebilen yağlar (YA), sülfatlı yağlar (A), tannik asit (A), tartrat (BA), üre (BA)
	Yün	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$	Asetat (BA), disperse olan maddeler (B), format (BA), laktat (BA), artan boyalar (X), sülfatlı yağlar (A), tartrat (BA)
	Poliamid	$\text{Na}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$	Asetat (BA), format (BA), poliamid oliginler (B), artan boyalar (X), sülfatlı yağlar (A)
	Akrilik	$\text{Na}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$	Asetat (BA), aromatik aminler (A), format (BA), yüzey düzelticiler (B), fenolik bileşikler (A), artan boyalar (X), geciktiriciler (B), yüzey aktif maddeler (A), tiyore reçinesi (A)
	Poliester	$\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , $\text{ClO}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$	Asetat (BA), anyonik yüzey aktif maddeler (A), antistatik maddeler (X), disperse olan maddeler (A), boya taşıyıcılar (YA), EDTA (X), etilen oksit (B), format (BA), mineral yağlar (YA), non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), artan boyalar (X), sabunlar (A), solventler (A)

Çizelge 2.4 Alt kategorizasyona göre ortalama atıksu konsantrasyon değerleri (YD: Yetersiz Data), (EPA, 1996).

Alt Kategoriler	Renk ADMI	Sülfür mg/l	Krom mg/l	Fenol mg/l	Yağ-Gres mg/l	AKM mg/l	KOI/BOI <sub>5</sub>	KOI mg/l	BOI <sub>5</sub> mg/l	Sıc. °C	pH	Su Kul. l/kg
Yapağı Yıkama	YD	YD	YD	YD	580	3,310	3,100	7,030	2,270	28	8,0	11,7
Yünlü kumaş son işlemler	YD	YD	YD	YD	YD	60	3,500	590	170	62	7,0	238,6
Az su kullanılan işlemler	YD	YD	YD	YD	YD	185	2,400	692	293	21	10,0	9,2
Dokunmuş kumaş son işlemler										37	10,0	
Basit Proses	800	70	40	50	70	60	3,3	900	270			78,4
Kompleks proses	YD	100	110	55	45	110	3,0	1,060	350			86,7
Kompleks proses+haşıl sökme	YD	YD	1100	145	70	155	3,0	1,240	420			113,4
Örgü kumaş son işlemler										39	8,0	
Basit proses	400	55	80	110	85	55	4,1	870	210			135,9
Kompleks proses	750	150	80	100	50	60	2,9	790	270			83,4
Çorap işlemleri	450	560	80	60	100	80	4,5	1,370	320			69,2
Halı üretimi son işlemler	490	180	30	130	20	65	2,7	1,190	440	20	8,0	46,7
Stok ve elyaf son işlemler	570	200	100	170	20	40	3,77	680	180	38	11	100,1
Dokusuz yüzeyli kumaş son işlemler	YD	YD	YD	YD	YD	80	13,1	2,360	180	-	-	40
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	YD	YD	YD	580	30	120	2,75	550	200	-	-	212,7

### 2.3.3 Boyama Prosesinden Kaynaklanan Atıksu Özellikleri

Organik bir bileşiğin boyar madde olabilmesi için öncelikle kromofor grubu içermesi gerekmektedir. Kromofor denilen grubun özelliklerine bağlı olarak, görünür ışığın belli dalga boyundaki kısımları yutulurken geri kalan kısımları yansıtması sonucunda göz tarafından renkler algılanmaktadır. Işık absorpsiyonu için molekülün doymamış olması gerekmektedir. Kromofor gruplar 2500-10000 Å arasında seçimli absorpsiyon yapan gruplardır. Kromofor grupları; nitro (R.NO<sub>2</sub>), nitrozo (-N<sub>2</sub>O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), etilenik çifte bağ (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S) gibi çifte bağlı gruplardan oluşmaktadır. Kromofor dışında boyar madde olacak organik bileşikte bulunması gereken gruplar, oksokrom amino (-NH<sub>2</sub>), yer değiştiren amino (NHR, -NR<sub>2</sub>), hidroksil (-OH), metoksil (-OCH<sub>3</sub>), sülfonik (SO<sub>3</sub>H) ve karboksil (COOH) gruplarıdır (Sevimli, 2000).

Boyama prosesinin kimyası ve işlemin kesikli ya da sürekli oluşu; boyama sırasında oluşan atık suların kirlilik yüklerini belirlemektedir. Atıksu karakterini ise su-boya oranı ile boyanın ne kadarının elyafa tutunduğu oluşturmaktadır. Elyafa tutunamayan boyalar, inorganik ve organik yardımcı kimyasallar; boyama prosesinden kaynaklanan atık sularda renk, yüksek çözünmüş katı madde, yüksek KOİ ve yüksek BOİ<sub>5</sub>'e neden olmaktadır. Çizelge 2.5'te değişik boyama operasyonundan kaynaklanan atık suların kirlenici özellikleri verilmiştir.

Tekstil endüstrisinde ortaya çıkan atık suların büyük bir kısmı boyama işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Atıksuda bulunan kirleniciler; yüksek renk ve organik madde içeriğine neden olmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların, çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır.

Boyama işlemleri genel olarak asidik veya bazik pH'larda gerçekleştirildiğinden, ortaya çıkan atık suların pH'sı da genelde nötr olmamakta ve ortaya karmaşık karakterde atık sular çıkmaktadır. Yeterli arıtma sağlanamaması durumunda, söz konusu atık sularda bulunan boyarmaddeler alıcı ortamlarda renk ve toksisiteye neden olmaktadır. Renk; ilk etapta estetik açıdan sorun teşkil etmesine rağmen yüksek seviyelere ulaştığında, doğal sularda ışık geçirgenliğini azaltarak, fotosentezi engelleyebilmektedir (Temoçin, 2006).

Çizelge 2.5 Boyama atıksularının karakteristikleri, (EPA, 1996).

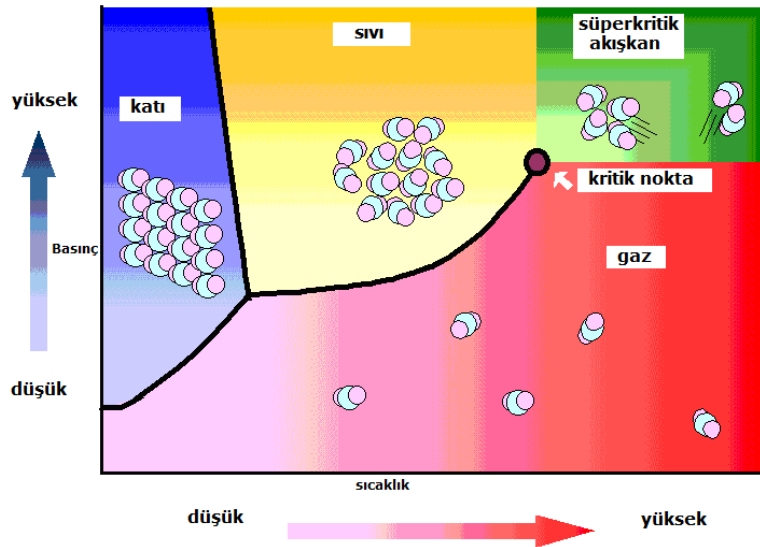
Boya Türü	Elyaf Türü	pH	Renk ADMI	BOI <sub>5</sub> Mg/l	TOK Mg/l	AKM Mg/l	ÇKM Mg/l	Cl Mg/l
Asit	Poliamid	5,1	4000	240	315	14	2028	14
Asit/Krom	Yün	4,0	3200	135	210	9	1086	33
2:1 Metal Kompleks	Poliamid	6,8	370	570	400	5	3945	0
Bazik	Poliakrilik	4,5	5600	210	255	13	1469	27
Bazik	Poliester	5,0	1300	1470	1120	4	1360	17
Direk (geliştirilmiş)	Rayon	3,2	2730	12	55	13	918	130
Direk	Rayon	6,6	12500	15	140	26	2669	61
Bakırlandıktan sonra direk	Pamuk	5,0	525	87	135	41	2763	520
Reaktif (kesikli)	Pamuk	11,2	3890	0	150	32	12500	9800
Reaktif (sürekli)	Pamuk	9,1	1390	102	230	9	691	57
Azoik	Pamuk	9,3	2415	200	170	387	10900	7630
Sülfür (sürekli)	Pamuk	3,7	450	990	400	34	2000	42
Vat	Pamuk	11,8	1910	294	265	41	3945	190
Dispers (yüksek sıcaklık)	Poliester	10,2	1245	198	360	76	1700	1680
Dispers (oda sıcaklığı)	Poliester	7,8	315	234	300	39	914	33
Dispers	Poliester (halı)	7,1	215	159	240	101	771	101
Dispers	Poliamid (halı)	8,3	100	78	130	14	396	28
Dispers/Asit/Bazik (sürekli)	Poliamid (halı)	6,5	<50	130	160	49	258	22
Dispers/Asit/Bazik (kesikli)	Poliamid (halı)	6,7	210	42	130	8	450	10
Dispers/Vat (sürekli)	Pamuk + Poliester	9,1	365	360	350	9	691	167

Ayrıca boyarmaddelerin bazı su organizmalarında birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır

### 3. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

Süperkritik davranış ilk önce 1822’de Baron Cagniard de la Tour tarafından keşfedilmiştir. 1879’da Hannay ve Hogarth, süperkritik akışkanların yoğunluklarının sıvıya yakın olduğunda katı bileşenlerin bu akışkanlarda çözünebildiklerini farketmişlerdir. 1898’de Villard, 1,2-iyodoetanı üretebilmek için süperkritik akışkan ve iyodini kullanmıştır. Daha sonraları süperkritik koşullar altında, kimi zaman kasıtsız olarak, birkaç üretim prosesi yürütülmüştür. Özellikle 1980’lerden sonra süperkritik akışkanlara duyulan ilgi artmış ve dünya endüstrisinde çeşitli alanlarda yerlerini bulmuşlardır (Solorzano, 2004).

Bir maddenin basınç-sıcaklık faz diyagramında, gaz sıvı denge eğrisi üzerinde ileri doğru hareket edildiğinde sıcaklık ve basınç artmaktadır (Şekil 3.1). Bu ilerleyiş sırasında, sıvının yoğunluğu azalırken, gazın yoğunluğu gittikçe artmaya başlamaktadır. Bunun neticesinde iki fazın yoğunlukları gittikçe birbirine yaklaşmakta, gaz ve sıvı arasındaki farklar gittikçe kaybolmaktadır. Gaz ve sıvının tek faz haline geldiği bu noktaya kritik nokta denmektedir. Bu noktada madde akışkan olarak adlandırılır. Sıcaklığı ve basıncı kendi kritik basıncı ve sıcaklığının üzerinde olan akışkanlar ise süperkritik akışkan olarak tanımlanmaktadır (Arslan, 2008).



Şekil 3.1 Saf bir maddenin faz diyagramı [3]

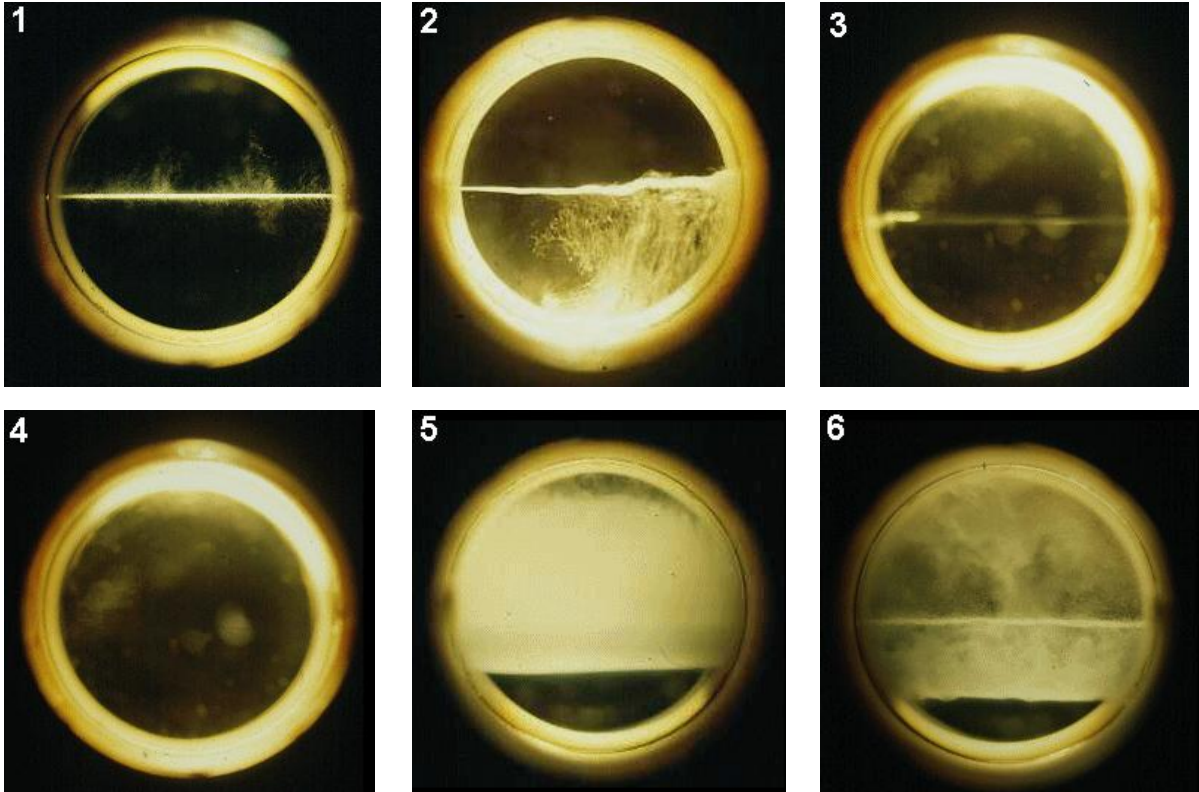
Süperkritik akışkanlar, basınç ve sıcaklığın değiştirilmesi ile kimyasal yapılarında bir değişiklik olmayan, fakat fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, difüzyon hızı, dielektrik sabiti,

vb.) gaz ile sıvı arasında değişen akışkanlardır. Dolayısıyla süperkritik akışkan sürekli olarak özellikleri ayarlanabilir bir çözücü olarak düşünülebilir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 Fazların fiziksel ve taşınım özelliklerinin karşılaştırılması [4]

Faz	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Viskozite (cP)	Difüzyon hızı (mm <sup>2</sup> /s)
Gaz	1	0,01	1-10
SCF	100-800	0,05-0.1	0,01-0,1
Sıvı	1000	0,5-1,0	0,001

Viskoziteleri gazlarınkine, yoğunlukları sıvılarınkine yakındır, yayınlıkları ise gazlarla sıvıların arasındadır. Düşük viskozite ve yüksek yayınlık, gaza benzeyen kütle aktarım özellikleri sağlar. Bu nedenle süperkritik akışkan ortamında gerçekleşen enzimatik bir tepkimede ortam içinde dağılmış enzimlerin aktif konumlarına girdilerin kütle aktarım hızı artar, kütle aktarım kısıtlamalı tepkimeler, süperkritik akışkan içinde sıvılarınkinden daha hızlı gerçekleşebilir (Çelebi, 2007).



Şekil 3.2 Saf bir akışkanın süperkritik hale geçiş safhaları (1.Kritik koşulların altında iki ayrık faz, 2. Sıcaklık yükselişiyile birlikte sıvının genişlemesi, 3. İki fazın ayrıklığının azalması, 4. Yeni bir süperkritik faz oluşumu, 5. Sistemin soğutulmasıyla tersinir prosesin görülmesi, 6. Sıvı ve buhar fazının birbirinden ayrılması.)

Süperkritik akışkanların diğer çözücülerin yerine kullanılabilmesi için birkaç önemli sebep vardır. Genellikle bu seçimi yönlendiren; çözme yeteneği ve uygun taşınım özellikleri, sistem basıncının ve/veya sıcaklığın ayarlanması ile kimyasal potansiyelin kolayca değiştirilmesidir. 1980'lerden sonra SCF'lere duyulan ilginin biraz daha artmasının sebepleri öyle sayılabilir

- Distilasyon gibi enerjiye dayalı ayırma tekniklerinde enerji masraflarının giderek artması,
- Devletin sanayi çözücülerinin iyileştirilmesinin istemesi ve artan baskılar sonucu yapılan araştırmalarda, CO<sub>2</sub> gibi bir çözücünün çevre kirliliğine yol açmadan kullanılabilir olduğunun anlaşılması,
- Kullanılan çözücülerin kritik basınçlarının 50 atm'ye yakın olması ve bunların çözücü spektrumunda geniş rol oynaması,
- Difüzyon ve viskozite gibi taşınım özelliklerinin gazlarınkine benzer olması,
- Yüzey gerilmelerinin sıfır olması nedeniyle mikro gözenekli maddelere kolayca nüfuz edebilmeleri,
- Yoğunluklarının sıvılarınkine yakın olması ve çözme gücünün basınçla artması.

### 3.1 Süperkritik Akışkan Olarak Kullanılan Maddeler

Oldukça yüksek sıcaklık ve basınçlar gerektirmesine rağmen kritik noktaları üzerinde tüm gazlar süperkritik akışkan oluşturabilir. Çözücünün molekül ağırlığının artması veya polaritenin ya da moleküller arası hidrojen bağlarının artması süperkritik çözücülerin kritik sıcaklığını artırır

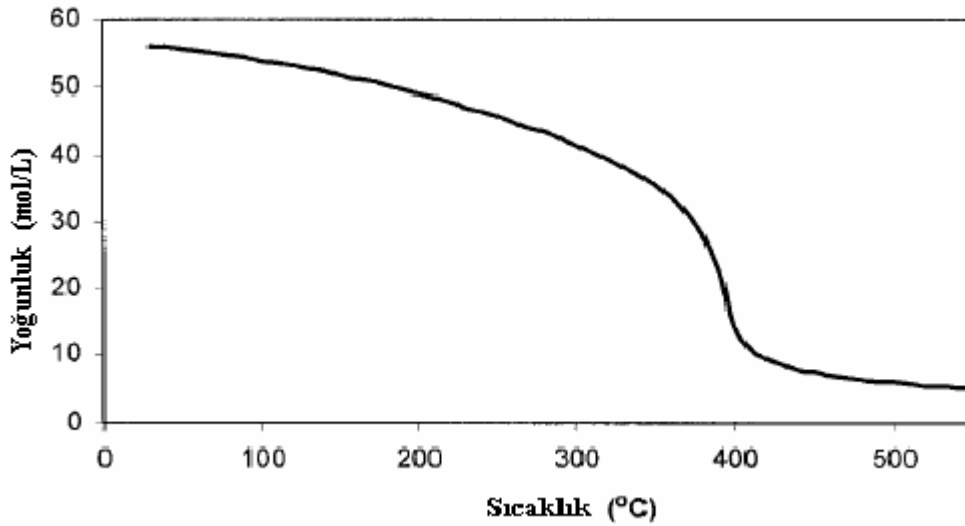
Çizelge 3.2 Çeşitli Süperkritik Çözücülerin Kritik Özellikleri (Arslan, 2008)

Çözücü	Molekül Ağırlığı	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	Yoğunluk
	g/mol	°C	atm	g/cm <sup>3</sup>
Karbon dioksit	44,01	30,95	72,8	0,469
Su	18,02	374,15	218,3	0,348
Metan	16,04	-82,75	45,4	0,162
Etan	30,07	32,15	48,1	0,203
Propan	44,09	96,65	41,9	0,217
Etilen	28,05	9,25	49,7	0,215
Propilen	42,08	91,75	45,4	0,232

Çizelge 3.2 (Devamı)				
Metanol	32,04	239,45	79,8	0,272
Etanol	46,07	240,75	60,6	0,276
Aseton	58,08	234,95	46,4	0,278

### 3.1.1 Süperkritik Su

Su, 374,15 °C sıcaklık ve 218,3 atm basınç üzerinde süperkritik özellik gösterir (Çizelge 3.2). Bu koşullarda suyun, su buharı ile NŞA'daki suyun yoğunluğu arasında bir yoğunluk değeri vardır. Gazlara yakın difüzyon hızı ve sıvılara yakın çarpışma hızına sahip olur. Fiziksel özelliklerinin değişmesiyle birlikte, süperkritik ortamda su, polar olmayan maddelerin tam olarak çözünmesini sağlar (Arslan, 2008).

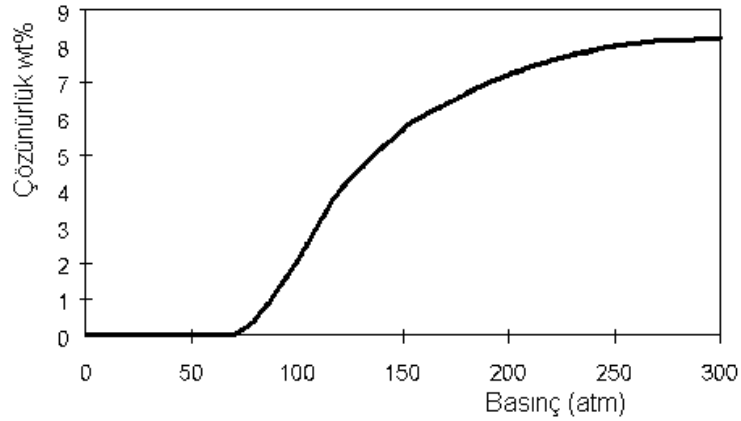


Şekil 3.3 280 bar basınçta suyun yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi, (Arslan, 2008)

### 3.1.2 Süperkritik karbon dioksit

Karbon dioksit, 31,1 °C ve 72,8 atm üzerinde süperkritik akışkan özelliği gösterir (Çizelge 3.2). Çevre faktörlerine uygun bir çözücü olduğu için son yıllarda birçok proses uygulamasında dikkatle incelenmeye başlamıştır. Zehirli ve yanıcı olmaması, korozif olmaması ve ekonomik olarak uygun olması süperkritik ortamı olarak yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlamıştır.

Polar biyomoleküller, farmasötik aktifler, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler için düşük çözünürlük gösterir. Süperkritik karbondioksit kloroflorokarbonlarda çözünebilir, floropolimer içeren bileşikler büyük bir oranda çözebilir. H<sub>2</sub> gibi gazlar sıvı çözücülerde az miktarda çözünür ancak süperkritik karbon dioksit ile büyük oranda karışırlar. Aynı zamanda süperkritik karbondioksitin hidrojenasyonu ve süperkritik karbondioksitten karbonat oluşumu gibi bir takım reaksiyonlarda, karbon dioksit hem reaksiyon ortamı hem de reaktan olarak kullanılabilir



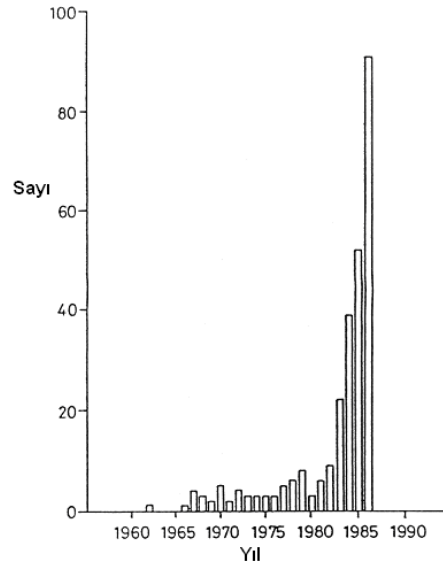
Şekil 3.4 Naftalinin süperkritik karbondioksit içerisindeki çözünürlüğü [5]

### 3.1.3 Süperkritik metanol

Metanol, 239,45 °C sıcaklık ve 79,8 atm basınç değerleri üzerinde kritik özellik gösterir (Çizelge 3.2). Bu değerler süperkritik karbon dioksit ve süperkritik su değerleri arasında olup, ayrılma ve organik bileşiklerin sentezinde kullanılırlar. Temel uygulama alanları atık plastik ve biyokütle gibi organik bileşiklerin ayrıştırılmasıdır. Reaksiyonlara elverişli olması sebebiyle son zamanlarda biyodizel üretiminde kullanılmaktadır (Kuzucular, 2007).

### 3.2 Süperkritik Akışkan Uygulamaları

Süperkritik akışkanlar, ayarlanabilir çözücü özelliklerinden dolayı özellikle ekstraksiyon, reaksiyon ve ayırma teknolojilerinde ilgi görmektedirler. 1980'lere kadar yeterli ilgi göremeyen süperkritik akışkanlar, endüstriyel proseslerde çekici uygulamaların olduğu 1980'lerden sonra, Şekil 3.5'te görüldüğü üzere hızla ilgi görmeye başlamışlardır. İlgili yayınların sayısında ciddi bir artış söz konusu olmuştur.



Şekil 3.5 Süperkritik akışkanların analitik kimyada kullanımı ile ilgili çıkan yayın sayıları (Smith, 1999)

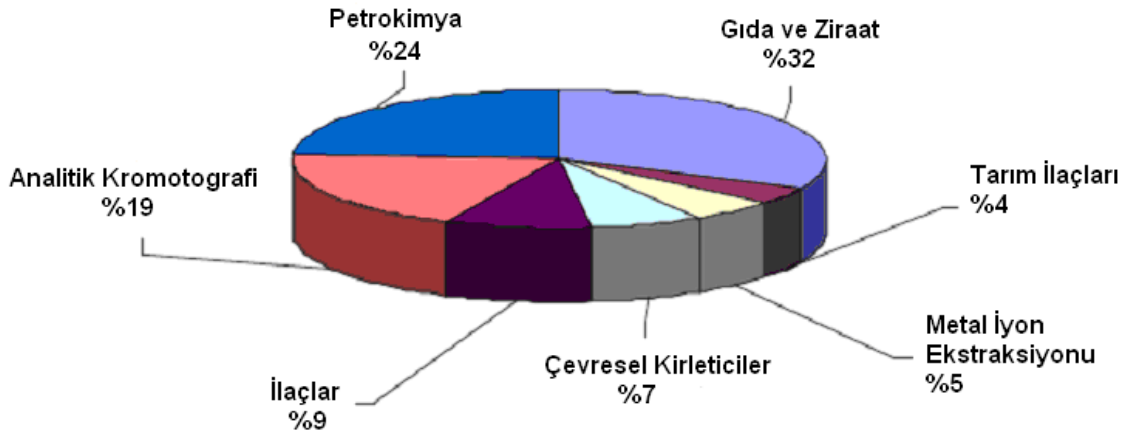
1980'lerden sonra süperkritik akışkanlar endüstride hatırı sayılır miktarda uygulama yeri bulmuşlardır. 1996'da Phelps vd., 1980'lerden 1990 ortalarına kadar yapılmış olan bazı süperkritik akışkan uygulamalarını Çizelge 3.3'deki gibi listelemiştir.

Çizelge 3.3 Endüstride süperkritik akışkan uygulamaları (Solorzano, 2004)

Yıl	Uygulayıcı Firma	İşlem Gören Materyal
1982	SKW/Trotsberg	Şerbetçiotu
1984	Fuji Flavor Co.	Tütün
	Barth & Co.	Şerbetçiotu
	Natural Care Byproducts	şerbetçiotu, kırmızı biber
1986	SKW/Trotsberg	Şerbetçiotu
	Fuji Flavor Co.	Tütün
	CEA	Aromalar, ilaçlar
1987	Barth & Co.	Şerbetçiotu
	Messer Griesheim	Çeşitli
1988	Nippon	Tütün
	Takeda	Antibiyotiklerden aseton tortusu
	CAL-Pfizer	Aromalar

1989	Clean Harbors	Atıksular
	Enesco Inc.	Katı atıklar
1990	Jacobs Suchard	Kahve
	Raps & Co.	Baharatlar
	Pitt-Des Moines	Şerbetçiotu
1991	Texaco	Rafine edilmiş atıklar
1993	Agisana	Botaniklerden ilaç eldesi
	Bioland	Kemikler
1994	AT & T	Fiber optik lifleri

Çizelgeden de görülebileceği gibi, 1980’lerde süperkritik akışkanların uygulama alanı bulunduğu noktalar gıda, aroma ve arıtım endüstrileriydi. 1990’ların başında ise ilaç ve petrokimya endüstrisinde yer aldı. 1990’ların sonlarına doğru süperkritik kromatografisi hakkında yapılan çalışmalarda artış gözlemlendi (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Süperkritik akışkanlar ve karbon dioksit kelimelerini kullanarak yapılan içerik taraması (1999-2000), (Solorzano, 2004)

Daha sonraları yapılan çalışmalar ile, yüksek yatırım maliyeti, yüksek basınç kullanımı, kesikli sistemle çalışılması gibi dezavantajları gidermek için ilgi çekici çalışmalar yapılmış ve çözümler üretilmiştir. Örneğin, 1999’da Alan Propp ve Mark Argyle, sürekli üretim prosesi geliştirmeyi başarmışlardır 2002’de Thomas Swan & Co. Ltd yaptıkları çalışmalar ile çokamaçlı süperkritik akışkan prosesi geliştirmiş ve böylece hidrojenasyon, alkilasyon,

eterifikasyon ve hidroformülasyon reaksiyonları tek ve kesintisiz sürekli akışlı bir sistemde gerçekleştirilebilmiştir.

Günümüzde, çok daha fazla endüstriyel uygulamalar geliştirilmiştir. Çizelge 3.4'te bazı şirketlerin kullandıkları süperkritik akışkan teknolojilerini, proses materyallerini ve avantajlarını göstermektedir. Bu çizelge, gerçekleştirilmiş SFC uygulamalarının küçük bir örneğidir fakat başarısını ispatlamış bir şekilde endüstride kullanıldıklarının bir nevi ispatı niteliğindedir.

Çizelge 3.4 Süperkritik teknoloji kullanan firma örnekleri (Solorzano, 2004)

Uygulayıcı Firma	Endüstri/Uygulama	Gelişmeler/Avantajlar
Nektar	Tıbbi ürünler: İlaç partikülleri ve partikül işlenmesi	Daha iyi partikül kıvamı, formüle edilmiş tedavi edicilerde daha uzun süre kararlılık, biyouygunluğun geliştirilmesi, maliyet düşüşü
SCFluids Inc.	Elektronikler: Yarıiletken cihaz üretimi	SCF, yüksek yüzey geriliminden ve kapiler kuvvetlerden doğan su bazlı temizlik problemlerinin üstesinden gelmiştir.
Kensa Group, Inc.	Tıbbi ürünler: Materyallerin sterilizasyonu (biyomedikal uygulamalarda kullanılan makromoleküler ve polimerik malzemeler)	SC CO <sub>2</sub> duvardaki hücrelere ve malzemelere nüfus olabilmektedir. Bu da sonda gibi malzemelerin sterilizasyonu için oldukça kullanışlı bir özelliktir. SC CO <sub>2</sub> aynı zamanda kapsüllenmiş ilaçların ve diğer hassas maddelerin dekompozisyonu, polimer malzeme üzerinde kalan ve toksik reaksiyon verebilen kalıntılar gibi problemlerin üzerinden gelebilmektedir.
Inhale Therapeutic Systems Inc. And Johnson & Johnson	Tıbbi ürünler: İlaç partikülü formasyonu	İlaç maddelerini oluşturan polimorfik ve çözünen formların SEDS/SCF prosesleri ile taranması

Çizelge 3.4 (Devamı)		
Thomas Swan & Co. Ltd & Nottingham Üniversitesi	Kimya: Organik Sentezler	Yüksek seçicilik, ekonomik ve çevre dostu. Kimyasal prosesleri basitleştirip, kesikli proseslerde verim ve seçicilik üzerine kolaylık sağlaması
Dainippon Screen Mfg. Col. Ltd. Ve Kobe Steel Ltd.	Temizlik: SC CO <sub>2</sub> litografide (taşbaskısı) kurutma ajanı olarak kullanılabilir. Su temizliği için de kullanışlıdır.	Sıvı ile karşılaştırıldığında daha iyi difüzyon özellikleri vardır, bu sayede SFC çok ince taneli nanoyapılara rahatça nüfuz edebilir. Kurutma prosesi sırasında, sıvı-gaz arayüzü olmaması sayesinde SFC kapiler gerilim yaratmaz. Nanoyaplardan spesifik materyallerin ekstraksiyonunda ya da giderilmesinde kullanılabilir.
Merck & Co.	Tıbbi Ürünler	Halihazırda proses bozukluklarını düzeltme, safsızlık giderimi ve standart saflaştırma üzerine çalışmaları sürdürmektedir.
Mitsubishi Materials	Temizlik: Hidrokarbon kaynaklarından temiz yakıt eldesi ve hassas cihazların temizliğinde.	Gaz gibi mükemmel difüzyon özellikleri
Supercritical Fluid Technologies Inc.	Tıbbi ürünler, polimer kimyası, reaksiyon kimyası, nutrasötikler: Partikül formasyonu. Biyolojik olarak aktif içeriklerin ekstraksiyonu. Protein saflaştırılması, Aroma ekstraksiyonu ve konsantre edilmesi	Güzel kokuların ekstraksiyonu ve katılması, vitamin ekstraksiyon, anti-oksidan ekstraksiyonu, aktif içeriklerin konsantre edilmesi, bileşenin monomer ve oligomer katılımının yenilenmesi, kuvvetli metallere bağlayıcı giderimi, reaksiyonlar ve organik ürün sentezi, hidrojenasyon reaksiyonları, polimerizasyon reaksiyonları ve sentezi.

Çizelge 3.4 (Devamı)		
Express Seperations Ltd. & Leeds Üniversitesi	Ziraat, tıbbi ürünler, metal işlenmesi, gıda-dışı tarım	Endüstriyel ölçekte SCF uygulaması sağlamaktadır. Yüksek verimde ekstraksiyon, ayırma ya da doyurma gerektiren endüstrileri içermektedir. Kontamine olmuş toprakların arıtılması ve toksikliğinin giderilmesi, akıllı böcek ilaçlarının ayrılması, tarım ilaçlarının mısır ve mısır ekstraktlarından ayrılması
Eifel Technologies	Tıbbi Ürünler	Geliştirilmiş farmakinetik özellikler, daha iyi nano-boyutlu partikül formasyonu. İlaç partikül formasyonu geniş aralıkta ilaç çeşitleri için uygulanabilmektedir: oral, enjekte, soluma vd.

#### 4. GAZLAŖTIRMA PROSESLERİ

Teknolojik gelişmeler ve daha çağdaş yaşama arzusuyla enerji kaynakları hızla tüketilmektedir. 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 karşılayamaması, bilinen mevcut kaynaklar yanında; alternatif kaynaklara da yönelmeyi zorunlu kılmaktadır.

Merceği Türkiye'ye doğrultacak olursak, Türkiye coğrafı konumu sayesinde enerjice zengin olan Orta Doğu ve Orta Asya bölgelerinin ortasında doğal bir köprü görevi görmektedir. Sosyal ve ekonomik gelişimi dolayısıyla enerji ihtiyacı özellikle elektrik için gittikçe büyümektedir. Enerji, büyümek için Türkiye'nin birinci önceliğidir. Yerel enerji ihtiyacındaki artış, Türkiye'yi yabancı menşeli enerjiye bağlı hale getirmiştir.

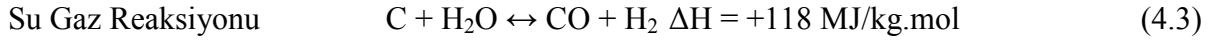
Azalan fosil yakıtlara zıt olarak artan enerji talebine cevap verebilmek için, yeni arayışlara girilmeli ve eldeki alternatif kaynakların verimli olarak kullanılması gerekmektedir. Bu sorunlara cevaben önerilebilecek başlıklardan biri gazlaştırma ile enerji eldesinde kullanılmak üzere gaz yakıt üretimidir.

Gazlaştırma işlemlerinde özellikle Türkiye'de önemli ölçüde bulunan biokütle veya endüstriyel atık suları kullanmak mümkündür. Böylece, bir sorun olarak doğaya bırakılan atıklar sorun olmaktan çıkıp, içindeki organik kirlilikler gaz yakıtı dönüşerek enerji kaynağı haline gelmektedirler.

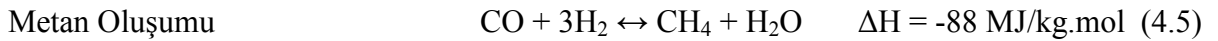
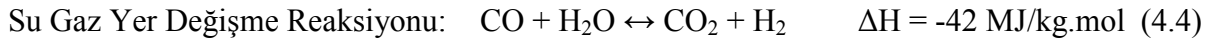
Söz konusu olan gazlaştırma, biokütlenin veya atık suyun hava, oksijen ya da buhar gibi bir gazlaştırma ortamında ısıtılarak gaz yakıtı dönüşürmesi işlemidir. Tek prosesten oluşan yakma işleminden farklı olarak, gazlaştırma biokütle içerisinde bulunan karbonun i kimyasal enerjisini iki aşamada yakılabilir bir gaza dönüşürür. Üretilen gazın kalitesi standardize edilebilir ve orijinal biokütleden çok daha fazla yönlü kullanım imkanları sunar. Örneğin, gaz güç motorlarında, gaz türbinlerinde veya sıvı yakıtların üretimi için kimyasal hammadde olarak kullanılabilir. Gazlaştırma, biokimyasal ve termokimyasal prosesleri içerir.

#### 4.1 Gazlaştırmanın Temel Kimyası

Gazlaştırıcı içerisinde geçen reaksiyonlar şu şekilde özetlenebilmektedir:



Üç proses bize en fazla enerjinin karbonun karbonmonoksit oksidasyonundan elde edilmektedir. Yakma işleminde, karbonun karbonmonoksit kısmi oksidasyonunda, tüm oksidasyon sırasında açığa çıkan enerjinin %65'i oluşmaktadır. Yakmadan farklı olarak, gazlaştırma ile sadece karbon monoksit, hidrojen ya da su buharı gibi sıcak gaz ürün elde edilir (McKendry, 2002).



Oklar, reaksiyonların dengede olduğunu ve sıcaklık, basınç ve tepkime veren türlerin konsantrasyonuna bağlı olarak çift yönlü olarak gerçekleşebileceğini göstermektedir. Gazlaştırma ile oluşan ürün gaz karışımı; karbon monoksit, karbon dioksit, metan, hidrojen ve su buharından oluşmaktadır.

Gazlaştırma ajanının çeşidine, çalışma methoduna ve proses çalışma şartlarına göre üç çeşit kalitede gaz ürün elde edilebilmektedir. Ana gazlaştırma ajanı genellikle havadır fakat oksijen/su buharı ve hidrojenasyon da kullanılmaktadır. Katalitik su buharı gazlaştırması da tüm performansı ve verimi etkileyen başka bir çalışma şeklidir. Üç farklı kalitede gazın kaloriferik değerleri (CV) de birbirinden farklıdır (McKendry, 2002):

Düşük CV	: 4-6 MJ/Nm <sup>3</sup>	Hava ve buhar kullanımıyla
Orta CV	: 12-18 MJ/Nm <sup>3</sup>	Oksijen ve buhar kullanımıyla
Yüksek CV	: 40 MJ/Nm <sup>3</sup>	Hidrojen ve hidrojenasyon kullanımıyla

Düşük CV gaz direkt olarak yakmada ya da motor yakıtı olarak kullanılır. Orta ve yüksek CV gazlar, öncelikle de metan ve metanol ise temel kimyasallara dönüşmede hammadde olarak kullanılabilir. Gazlaştırma için oksijenin kullanılmasının maliyetli olması nedeniyle, 50

MWth'ye kadar olan prosesler için genellikle hava kullanılır. Bu yöntemin dezavantajı ise, hava ile birlikte gelen nitrojenin ürün gazın derişimini azaltması, net olarak 4-6 MJ/Nm<sup>3</sup> CV gaz vermesidir (karşılaştırma yapacak olursak, doğal gazınki 36 MJ/Nm<sup>3</sup>'tür. Oksijen ile gazlaştırma 10-15 MJ/Nm<sup>3</sup> CV verirken, su buharı ile gazlaştırma 13-20 MJ/Nm<sup>3</sup> CV vermektedir. Buradan yola çıkılarak, ekonomik faktörlere göre farklı kalite aralıklarındaki gaz ürünler arasından tercih yapılabilir. Hava/oksijen ile verilen reaksiyonun aksine, karbonun su buharı ile reaksiyonu (su-gaz reaksiyonu) endotermiktir, 700 °C sıcaklıklara transfer olabilmesi için ısıya ihtiyacı vardır. Kendi kendilerine ısıl olarak yeterli olan gazlaştırıcılar oto-termal olarak isimlendirilirken, eğer ısıya ihtiyaçları varsa allo-termal olarak isimlendirilirler: en genel olanları oto-termal olanlardır. Biokütlenin enerjiye gazlaştırma veya piroliz yardımıyla dönüştürülmesindeki tüm verim %75-80 olarak belirlenmiştir (McKendry, 2002).

## 4.2 Gazlaştırma Çeşitleri

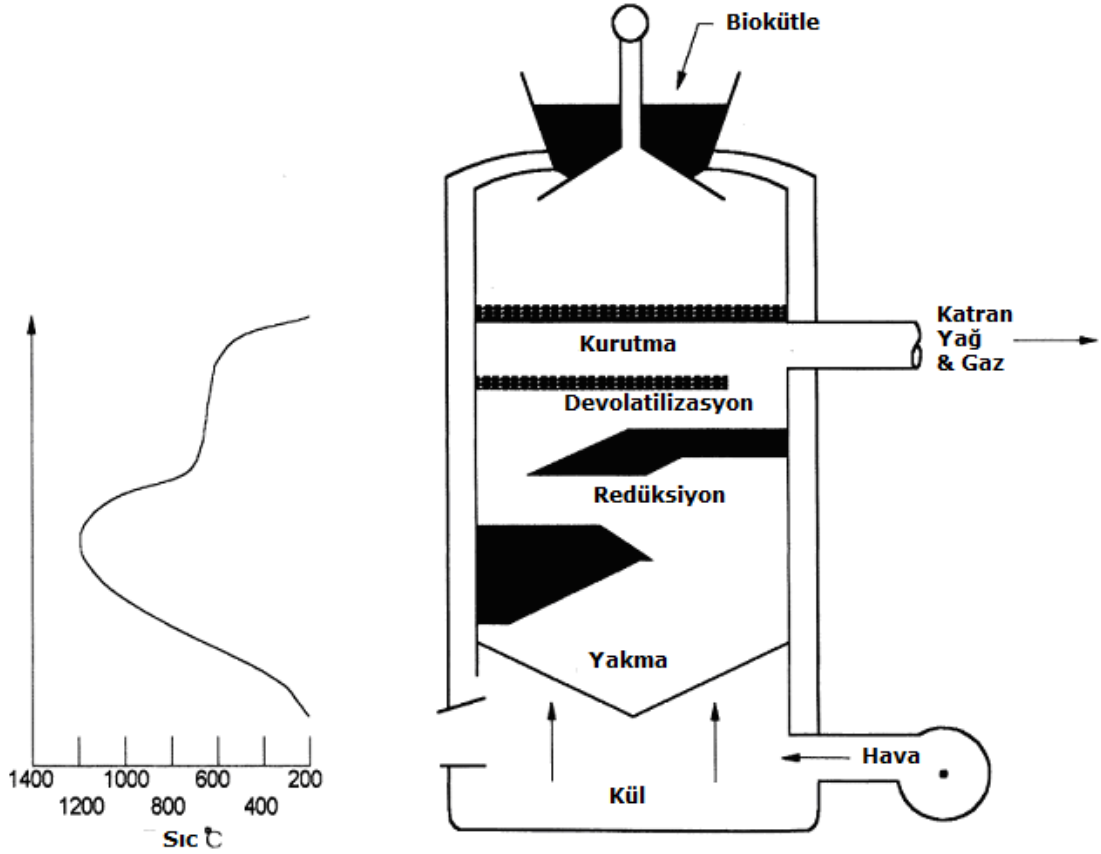
Gazlaştırıcılar temelde sabit yatak ve akışkan yatak olmak üzere iki çeşittir, her iki çeşidin de kendi içinde varyasyonları vardır. Üçüncü bir çeşit olarak, kömür gazlaştırması için ek çözümlü süspanسیون gazlaştırıcısı geliştirilmiştir, fakat beslenen malzemenin bölünmesinin gerekmesi (<0.1-0.4 mm) odun gibi fiber materyallerde problem oluşturmaktadır. Bu da prosesi birçok biokütle için uygun olmayan hale getirmektedir ve fazla üzerinde durulmamıştır (McKendry, 2002).

### 4.2.1 Sabit yataklı gazlaştırma

Sabit yataklı gazlaştırıcı, gazlaştırma için geleneksel bir yöntemdir. 1000 °C civarında sıcaklıklarda işletilir. Hava akışının yönüne bağlı olarak, yukarı akışlı (Şekil 4.1), aşağı akışlı (Şekil 4.2) ve çapraz akışlı olmak üzere üçe ayrılır.

#### 4.2.1.1 Yukarı akışlı gazlaştırıcı

Yukarı akışlı gazlaştırıcıda besleme yukarıdan hava ise alttan verilir. Izgaranın hemen üzerinde oluşmuş katı is (uçucuların bırakılmasından sonra geride kalan katı atık) gazlaştırıcının üst kısmında yakılır ve sıcaklık 1000 °C'ye çıkmış olur. Tabandaki izgaranın içinden kül çıkarken, sıcak gazlar yukarıdan çıkar.



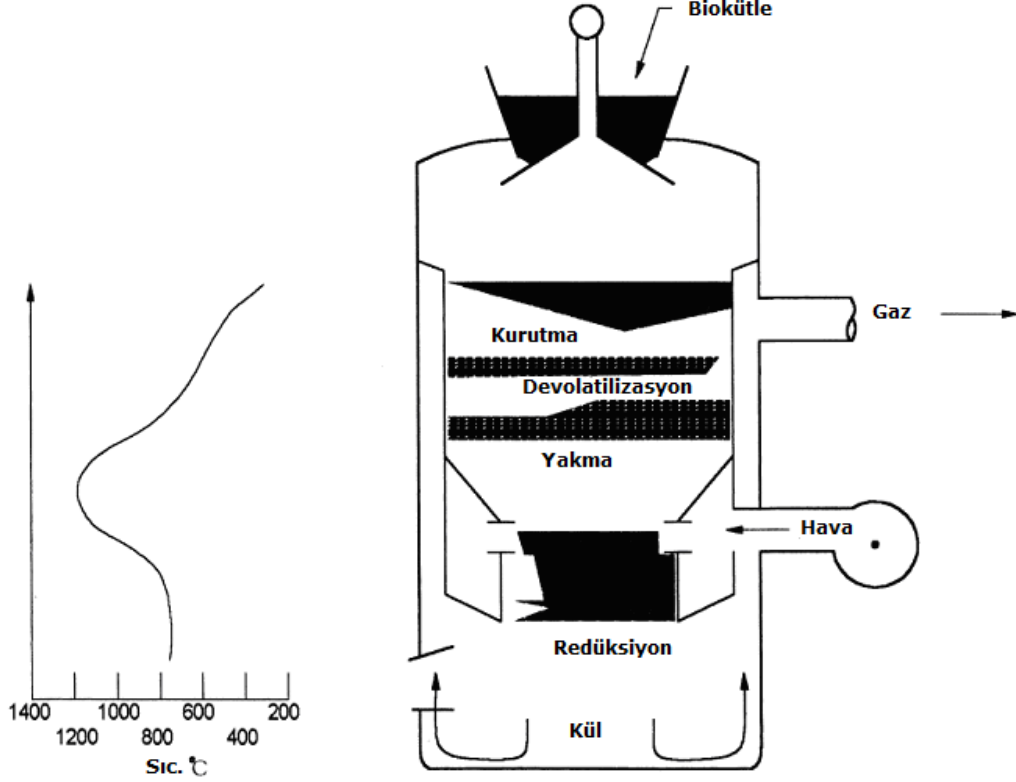
Şekil 4.1 Yukarı akışlı gazlaştırıcı

Yine gazlaştırıcının yukarısında, biokütle piroliz edilir ve üst bölge içerisinde besleme kurutulur, gazlar 200-300 °C'ye soğutulur. Uçucu bileşenlerin açığa çıktığı piroliz bölgesinde bir miktar katran oluşumu gözlenir. Bu miktarın bir kısmı yukarıdaki biokütlenin üzerinde kısmı olarak yoğunlaşır, bir kısmı ise gazlaştırıcıyı ürün gazlar ile terk eder. Gazlaştırma bölgesindeki gazlaştırma havaya su buharı ekleyip havayı nemlendirerek kontrol edilir. Gazlaştırıcıyı terk eden düşük sıcaklıktaki gazlar göz önüne alındığında, prosesin tüm enerji verimliliği yüksektir. Ama aynı zamanda gaz içeriğinde katran miktarı da fazladır. Beslemenin filtre etkisi gazdaki bu partiküllerin azalmasına yardım etmektedir (McKendry, 2002).

#### 4.2.1.2 Aşağı akışlı gazlaştırıcı

Aşağı akışlı gazlaştırıcıda, besleme ve hava aynı yönde gider (Şekil 4.2). Ürün gazlar gazlaştırıcıyı sıcak bölgeyi geçtikten sonra terk ederler, bu da katranların kısmi çatlamasını mümkün kılarak, ürün gaz içeriğindeki katran miktarının azalmasını sağlar. Gazlar, gazlaştırıcıyı 900-1000 °C'de terk ettiği için aşağı akışlı bir gazlaştırıcıda tüm enerji verimi

sıcak gaz içerisinde giden ısı içeriği nedeniyle düşüktür. Ürün gazdaki katran içeriği yukarı akışlı gazlaştırıcıya göre daha azdır, fakat gazdaki partikül miktarı fazladır (McKendry, 2002).



Şekil 4.2 Aşağı akışlı gazlaştırıcı

#### 4.2.1.3 Çapraz akışlı gazlaştırıcı

Çapraz akışlı bir gazlaştırıcıda, besleme aşağı doğru giderken, hava beslemesi yandan yapılır, ürün gazlar ise aynı hızda diğer taraftan alınır. Sıcak yakma/gazlaştırma bölgesi hava girişindedir. Piroлиз ve kurutma bölgeleri kabın daha yukarıdaki bölgelerinde gerçekleşmektedir. Kül alt kısımdan alınır. Birimi terk eden ürün gazın sıcaklığı 800-900 °C civarındadır. Bunun sonucu olarak, tüm enerji verimi düşüktür ve gazdaki katran içeriği fazladır (McKendry, 2002).

#### 4.2.2 Akışkan yataklı gazlaştırıcı

Akışkan yataklı gazlaştırıcı (FB) seneler boyunca kömürün gazlaştırılması için kullanılmıştır. Avantajı, gazlaştırma bölgesinin her yerinde aynı sıcaklığın dağılımının sağlanabilmesidir. Bu iyi sıcaklık dağılımı, ince taneli yatak kullanımı ile sağlanır. Yatak materyalinin akışkan

olduğu bu tip gazlaştırıcıda, sıcak yatak materyalinin, yakma gazının ve biokütle beslemesinin karışması sağlanır.

İki çeşit FB tipi gazlaştırıcı vardır:

- sirküle akışkan yatak
- kabarcıklı akışkan yatak

Üçüncü bir tip henüz geliştirilme aşamasındadır. İçten sirkülasyonlu olan bu gazlaştırıcı, yukarıda bahsedilen iki çeşidin özelliklerini tek gazlaştırıcıda birleştirecekti. Henüz pilot ölçekli çalışmaları sürmektedir (McKendry, 2002).

#### **4.2.2.1 Sirküle FB Gazlaştırıcısı**

Bu tip gazlaştırıcılar yüksek kapasiteli beslemelerin üstesinden gelebilmekte ve kağıt endüstrisinde ağaç kabuğu ve diğer orman tortularının gazlaştırılması için kullanılmaktadır. Yatak materyali reaksiyon kabı ve siklon ayrıştırıcı arasında sirküle edilir. Burada ayrıca kül giderilirken yatak materyali ve is reaksiyon kabına geri döndürülür. Gazlaştırıcılar yüksek basınçlarda çalıştırılabilirler. Son kullanıma yönelik uygulamalarda gazın gazlaştırma arkasından gaz türbininde sıkıştırılması gerekmektedir (McKendry, 2002).

#### **4.2.2.2 Kabarcıklı Yatak FB Gazlaştırıcısı**

Kabarcıklı yatak FB gazlaştırıcıları alt kısmı kalburlu olan bir kaptan oluşmaktadır. Bu kalburlu kısımdan hava girişi gerçekteşmektedir. Kalburun üzerinde ince taneli materyalden hareketli bir yatak bulunmaktadır ve biokütle beslemesi buradan yapılmaktadır. Yatak sıcaklığı 700-900 °C'ye ayarlanmakta ve hava/biokütle oranı ile kontrol edilerek muhafaza edilmektedir. Biokütle sıcak yatak içerisinde is ve gaz bileşenlerine piroliz edilmekte, yüksek moleköl ağırlığına sahip bileşenler sıcak yatak materyaline temas ederek çatlamakta ve böylece düşük katran içerikli gaz oluşmaktadır (genellikle <1-3 g/Nm<sup>3</sup>) (McKendry, 2002).

Gazlaştırıcı çeşitlerinin birbirlerine karşı avantaj ve dezavantajları Çizelge 4.1'deki gibi sıralanabilir.

Çizelge 4.1 Gazlaştırıcı çeşitlerinin karşılaştırılması (Rampling, 1993)

Gazlaştırıcı Çeşidi	Avantaj	Dezavantaj
Yukarı Akışlı Sabit Yatak	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Basit ve pahalı olmayan proses</li> <li>• Gaz çıkış sıcaklığı 250 °C</li> <li>• Basınç altında tatmin eder çalışma</li> <li>• Yüksek karbon dönüşüm verimi</li> <li>• Gazda düşük toz seviyesi</li> <li>• Yüksek termal verimlilik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek zift oluşumu</li> <li>• Kanallama potansiyeli</li> <li>• Köprüleme potansiyeli</li> <li>• Düşük besleme miktarı</li> <li>• Cüruf oluşturma potansiyeli</li> </ul>
Aşağı Akışlı Sabit Yatak	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Basit proses</li> <li>• Ürün gazda ziftin sadece iz oranda bulunması</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minimum besleme miktarı</li> <li>• Beslemede kül oranının limitli olmasının gerekmesi</li> <li>• Kapasite büyültmesini kısıtlaması</li> <li>• Cüruf ve köprüleme potansiyeli</li> </ul>
Akışkan Yatak	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Esnek besleme oranı ve kompozisyonu</li> <li>• Yüksek kül içerikli yakıtları kabul etmesi</li> <li>• Basınçlandırılabilir olması</li> <li>• Yüksek metan içerikli ürün gazı oluşması</li> <li>• Yüksek hacim kapasitesi</li> <li>• Kolay sıcaklık kontrolü</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Çalışma sıcaklığının kül cüruflanması nedeniyle limitlenmesi</li> <li>• Ürün gazının sıcaklığının yüksek olması</li> <li>• Gaz içerisinde yüksek zift miktarı</li> <li>• Uçan kül içerisinde yüksek miktarda karbon bulunma ihtimali</li> </ul>
Sirküle Akışkan Yatak	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Esnek proses</li> <li>• 850 °C sıcaklığa kadar mümkün olan çalışma sıcaklığı</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Korozyon ve yıpranma riski</li> <li>• Biokütle kullanıldığında zayıf çalışma kontrolü</li> </ul>
Çifte Akışkan Yatak	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oksijene gerek yoktur</li> <li>• Küçük yatağa rağmen yüksek metan miktarı</li> <li>• Okside edici içerisinde sıcaklığın limitli olması</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Küçük yatak miktarına rağmen yüksek zift oluşumu</li> <li>• Basınç kontrolünün zor olması</li> </ul>

Çizelgeden de görülebileceği gibi geleneksel gazlaştırma çeşitlerinde proses kontrolünün zorluğu, verimin yeterli olmaması, cüruf ya da is gibi problemler yaşanmakta ve alternatif arayışlara gidilmektedir. Belirtilen geleneksel gazlaştırma çeşitlerinin yanı sıra, bioküteller ve biyokütellerin yanı sıra, atık sular için oldukça iddialı alternatif bir yöntem olarak, üzerine fazla çalışma yapılmamış olan hidrotermal gazlaştırma bulunmaktadır. Bu gazlaştırma çeşidinde, yüksek verim öngörülmekte ve çeşitli çalışmalarla incelenmektedir.

## 5. HİDROTERMAL GAZLAŞTIRMA

Hidrotermal prosesler yüksek sıcaklık ve basınçta üstün reaksiyon özellikleri göstermeleri nedeniyle dünya çapında ilgi görmektedirler. Yüksek organik içerikli endüstriyel atıkların ve biokütlenin gazlaştırılmasında oldukça etkin özellikler göstermektedirler. Diğer gazlaştırma prosesleri arasında özellikle, kısmi veya tamamen çözülmüş oksijen yokluğunda gerçekleşen Süperkritik Su Gazlaştırmasına ışık tutulmaktadır. 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 (Jarana vd., 2008).

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 oynamaktadır.

### 5.1 Hidrotermal Gazlaştırmanın Teknik Özellikleri

Hidrotermal gazlaştırmanın ana fikri süperkritik ve süperkritik koşullara yakın suyun sahip olduğu solvent ve reaktan özelliklerinden faydalanabilmektir. Reaktan davranışı, hidroliz reaksiyonlarının oluşmasını sağlamaktadır. Bu da yakıtın polimerik yapısının bozunmasını (ayırışmasını) sağlamaktadır. Sıcak ve yüksek basınçta sıkıştırılmış suda dekompozisyon, klasik piroliz ile benzerlikler gösterirken, suyun hem reaksiyon ortamı hem de reaktan 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: Biokütle içerisinde yer alan reaktif türlerin suda çözülüp seyreltilmesiyle, katran ve kok gibi istenmeyen ürünlerin polimerizasyon oranı düşürülmüş olur. Tüm bunlar, düşük bağıl sıcaklıklarda gerçekleşen hidrotermal gazlaştırmalarda yüksek gaz kazanımının elde edilmesini sağlar (Kruse, 2009).

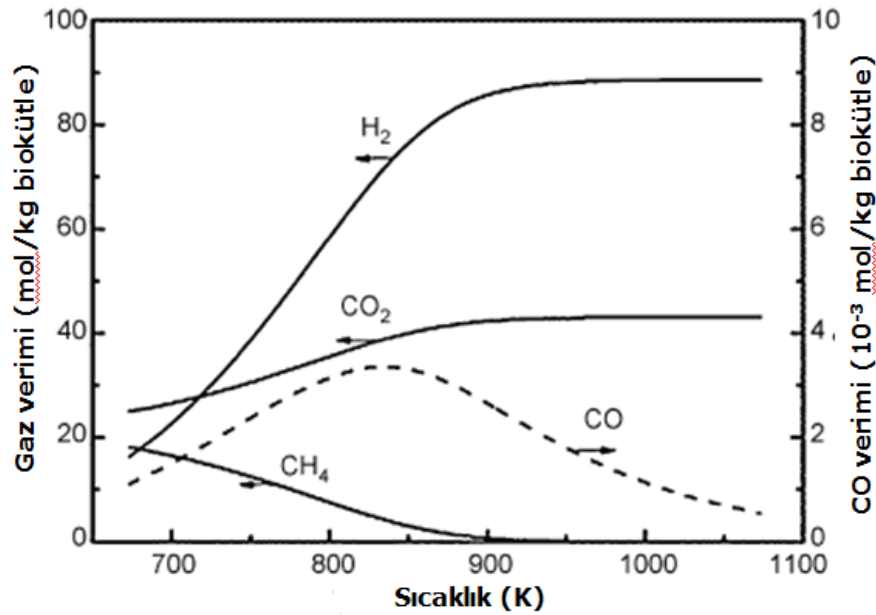
## 5.2. Hidrotermal Gazlaştırma Çeşitleri

Söz konusu olan başarı, yüksek gaz kazanımlarının yanı sıra özel gaz kompozisyonları elde etmektir. Örneğin, metanın termokimyasal oluşumu sadece hidrotermal yol ile olabilir, çünkü yüksek metan kazanımının elde edildiği düşük sıcaklıklarda, “kuru” şartlar altındaki biyokütlenin reaktifliği çok düşüktür. Reaksiyon şartlarına ve istenen temel gazlara bağlı olarak, hidrotermal gazlaştırma üç temel çeşide ayrılabilir (Kruse, 2009):

**1. Sulu Faz Oluşumu (APR):** Biokütle içerisinde bulunan bileşenlerin (glukoz, sorbitol, gliserol, metanol ve glikol) yanabilir gaz olarak hidrojene ve karbon dioksite gazlaştırılması yaklaşık 215-265 °C sıcaklık aralığında heterojen bir katalizör varlığında gerçekleşir.

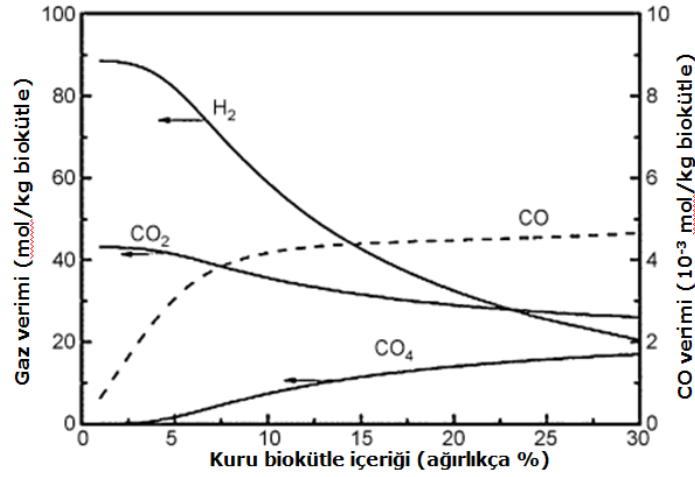
**2. Kritiğe yakın koşullarda 350 °C sıcaklık civarında sıvı fazda ya da 400 °C civarında süperkritik halde metana katalizörlü olarak gazlaştırma:** Biokütle ya da organik bileşenler heterojen bir katalizör varlığında yanabilir gaz olarak metana ve karbondioksite gazlaştırılırlar.

**3. Süperkritik Su Gazlaştırması:** Biyokütle ve ya organik bileşenler herhangi bir karbon ya da katı katalizörün varlığı olmadan, temel olarak yanabilir gaz olan hidrojen ve karbon dioksite gazlaştırılırlar.



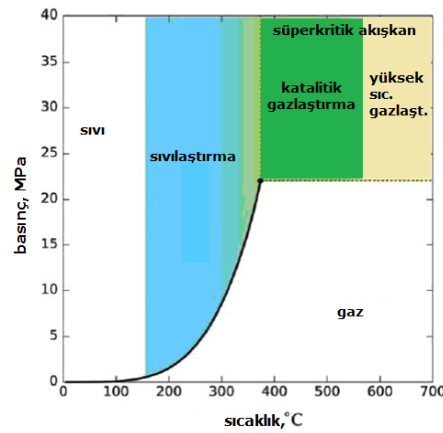
Şekil 5.1 25MPa'da ağırlıkça %5 kuru biyokütle içeriğine sahip odun tozunun gazlaştırılmasında gaz eğrilerine sıcaklığın etkisi (Kruse, 2009)

Şekil 5.1 gaz kompozisyonu ve sıcaklık arasındaki bağıntıyı gösterir. Şekil 5.2 ise konsantrasyon ile gaz kompozisyonu arasındaki bağıntıyı vermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi istenen ürün metansa (2. gazlaştırma çeşidi) hidrojene göre (3. gazlaştırma çeşidi), daha düşük sıcaklıklarda çalışmak gereklidir. Ayrıca hidrojen, düşük konsantrasyonda ve düşük sıcaklıkta (1. gazlaştırma çeşidi) tercih edilen üründür.



Şekil 5.2 25 MPa basınç ve 873 K sıcaklıkta kuru biokütle içeriğinin elde edilen gaz eğrisine etkisi (Kruse, 2009)

Kritik altı ya da kritiğe yakın koşullarda, katalizör varlığının daha düşük sıcaklıklarda bariz bir avantajı vardır. Bu da, çok daha düşük yatırım maliyetini beraberinde getirir çünkü 600-700 °C sıcaklıklarda gerçekleşen süperkritik gazlaştırmaya uygun metal alaşımlarının maliyeti oldukça yüksektir.



Şekil 5.3 Suyun faz diagramı üzerinde hidrotermal proses bölgelerinin belirtilmesi (Kurt, 2009)

### 5.2.1 Süperkritik gazlaştırma

Süperkritik gazlaştırmada suyun kritik nokta üzerinde yani süperkritik halde gösterdiği üstün çözücü ve difüzyon özelliklerinden faydalanılmaktadır. Geleneksel gazlaştırma yöntemleri için, içinde %95 oranında su bulunduran biokütle ve ya organik atıklar sorun oluşturmaktadırlar. Fakat süperkritik gazlaştırmada, atıkların içerisinde bulunan su, aynı anda hem reaktan hem de solvent olarak kullanılmaktadır. Böylece kurutmaya ihtiyaç duyulmamakta ve kurutma basamağının olmaması prosesi ciddi bir maliyetten kurtarmaktadır (Guo vd., 2008).

SCWG prosesinin en önemli avantajlarından biri, yüksek katı dönüşümünün sağlanması ve çok düşük miktarlarda is ile katran oluşumunun gözlenmesidir. Konvensiyonel gazlaştırma sentez gazı içerisinde gerçekleşirken (yields), SCWG'de hidrojen ve karbon dioksit 500 °C veya daha yüksek sıcaklıkta elde edilir. Yüksek su girişi sayesinde, oluşan hidrojenin yarısı sudan meydana gelmektedir (Yanik vd., 2007).

Süperkritik suyun çözünürlüğünün ayarlanabilir olması sayesinde gazlaştırma sonucunda oluşan fazları birbirinden ayırmak, ürünlerin birbirinden ayrışmasını ve daha saf olmasını sağlar (Kurt, 2009).

Geleneksel gazlaştırma prosesleri ile karşılaştırıldığında, yaş biyokütle, organik atıkların süperkritik gazlaştırılmasının avantajları şu şekilde belirlenmiştir:

- Çok daha yüksek termal verim,
- Düşük CO eğrisi içeren hidrojen zengin gazın tek kademede üretilebilmesi
- Kurum ve katran oluşumunun bastırılabilmesi ve yüksek katı dönüşümü
- Heteroatomların (S, N ve halojenler) prosesi sulu atık ile pahalı bir gaz temizlemesine ihtiyaç duymadan terketmesi.
- CO<sub>2</sub>'nin sudaki yüksek çözünürlüğü nedeniyle, yüksek basınçta kolayca ayrılabilmesi
- Yüksek basınçta hidrojen eldesinin mümkün kılınması

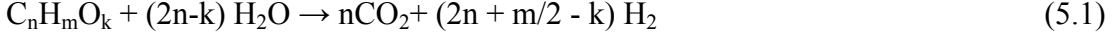
Su kullanımı sayesinde asit ve baz eklentilerinin önüne geçilebilmiş olunur. Bu da atığın temizlenmesini çok daha kolay ve daha az maliyetli kılar (Kurt, 2009).

### 5.3 Gaz Oluşumu

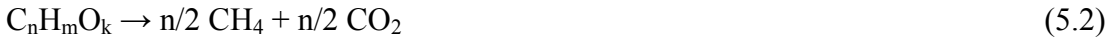
Biyokütle ve atıklardaki yüksek oksijen içeriği nedeniyle gazlaştırma neticesinde yüksek miktarda karbondioksit oluşumu gözlenir. Reaksiyon ve soğutmanın sonrasında, karbondioksitin çoğu su içerisinde yüksek çözünürlüğü nedeniyle çözünür. Sıvı fazdan ayrılan basınçlı gaz fazda nispeten daha düşük CO<sub>2</sub> içeriği ve bu nedenle de daha yüksek ısı değeri bulunmaktadır. Yakıt gazı depolamak için ekstra basınçlamaya gerek yoktur, ki bu da genellikle maliyetli bir basamaktır.

Kuru proseste, gaz faz içerisinde klorid inorganik bileşenlerin bulunması çeşitli korozyon problemlerine yol açabilir. Fakat hidrotermal gazlaştırmada inorganik bileşenler sıvı ürün fazında bulunmaktadır. Bu da daha az temizleme çabası ve daha az korozyon problemleri demektir.

Eğer gazlaştırılacak biokütle içerisindeki organik bileşenin formülü C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>k</sub> olarak gösterilecek olunursa, SCWG reaksiyonunun stokiyometrik eşitliği şu şekilde yazılabilir:



Metana dönüşüm ise aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği şekilde gerçekleşmektedir:



Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gaz kompozisyonlarındaki çeşitlilik, H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> oluşumundaki reaksiyon entalpilerinin çeşitlilik göstermesine bağlıdır. İlki endotermik iken, ikincisi az miktarda ekzotermiktir. Le Chatelier prensibine göre, yüksek sıcaklıklarda H<sub>2</sub> oluşumu, CH<sub>4</sub> oluşumunu bastırmaktadır. Gaz veriminin basınç ile bağlantısı çok daha az bildirilmiştir. Artan basınç ile birlikte, H<sub>2</sub> verimi düşerken, CH<sub>4</sub>'ünkü artmaktadır. H<sub>2</sub> oluşumunun CH<sub>4</sub> oluşumuna göre daha fazla suya ihtiyacı vardır. Biokütle konsantrasyonundaki artış, daha düşük su konsantrasyonu demek olduğundan, CH<sub>4</sub> oluşumunu destekleyen bir durumdur (Kurt, 2009).

#### 5.4 Süperkritik Gazlaştırma Uygulamaları

Günümüzde atıkların süperkritik suda gazlaştırılması hakkında çok az rapor vardır. Son 10 yıl içerisinde süperkritik su içinde gerçek biyokütle ve biyokütle model bileşiklerinin gazlaştırılması için geniş çalışmalar geliştirilmiştir. Yapılan bir çalışmada, iki boru tipi reaktör ve iki kesikli otoklav içinde karbonhidratlar, aromatik bileşenler, protein model bileşeni olarak glisin ile ve gerçek biyokütle (saman, odun ve lağım çamuru) ile çalışmışlardır. Sonuç olarak farklı kalma sürelerinin, sıcaklıkların ve basınçların etkileri rapor edilmiştir. 600 °C sıcaklık ve 250 bar basınçta KOH varlığında hidrojen zengin gaz elde edilmiştir. Ürün gazdaki CO, CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> miktarları %1'den az çıkmıştır (Schnieder vd., 2000).

Başka bir çalışmada, farklı gerçek biyokütlerin (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 s kalma süresi) minyatür bir tesiste gazlaştırmasını incelemiştir. Genel olarak, hidrojenin molar fraksiyonu %40 iken CO'nun molar fraksiyonu %1'den az bulunmuştur. Biyokütlerdeki K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içeriği düşük CO konsantrasyonunu etkileyen sebep olmuştur. İncelenen beslemelerdeki selüloz, lignin ve hemiselüloz miktarlarının değişkenliği, biyokütle gazlaştırmasının da farklı davranışlar göstermesine sebep olmuştur. Sıvı atık içerisindeki dönüşmemiş toplam organik karbon (TOK) oldukça yüksektir. Bu nedenle, biyokütlerin bir kısmı gaz ürünler yerine sıvı ürünlere dönüşmüştür (Guo vd., 2007).

Di Blasi vd. (2007), yukarı akışlı odun gazlaştırıcısından çıkan atıksuların SCWG yöntemi ile gazlaştırılması üzerine çalışmıştır. Yukarı akışlı gazlaştırıcıdan çıkan yüksek tar içerikli karışım toplanarak 450-5481 °C sıcaklık aralığında, 46-14s kalma süresinde 25 Mpa basınçta laboratuvar ölçekli reaktörde SCWG'ye tabi tutulmuştur. TOK verimleri %30-%70 arasında değişirken, gaz verimleri 0,4-1,0 arasında bulunmuştur. Böylece, yaş biokütle dışında, geleneksel biokütle gazlaştırıcılarından çıkan atıklarda da kullanılabilmesi ortaya çıkmıştır.



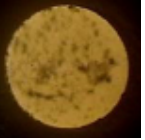
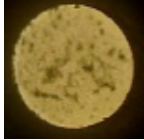
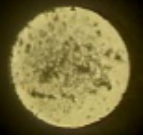
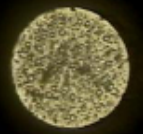
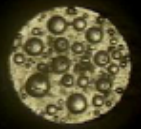
Yoshida vd. (2004), yaptıkları çalışmada nikel katalizörü kullanarak 400 °C sıcaklık, 20 dk kalma süresi ve 25 Mpa basınçta lignin ve selülozu SCWG ile gazlaştırmışlardır. Lignin ve selüloz arasında gerçekleşen olası bir reaksiyondan kaynaklanan katrandan dolayı yeterli miktarda gaz verimi alamazlar da nikel katalizörünün miktarı artırıldığında, gaz veriminin yükseldiğini gözlemlemişlerdir.

Susanti vd. (2010), 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, su ve besleme reaktörün alt kısmından yapılmaktadır. Bu sistemde izooktanın 601-676 °C sıcaklık aralığında, 6-33 s kalma sürelerinde, ağırlıkça %5-33 izooktan konsantrasyonlarıyla ve 4507 mmol/l'ye varan oksidan (hidrojen peroksit) varlığıyla katalizör olmadan gazlaştırması 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/mol-izooktan sonucunu elde ederek, hidrojen veriminin planladıkları gibi arttığını gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak %59,5 hidrojen, %14,8 metan, %22 karbon dioksit ve %1,6 karbonmonoksit elde etmişlerdir.

Bocanegra vd. (2010), yaptıkları bir çalışmada şarap üretim atıklarının SCWG ile gazlaştırmasını inceleyerek, testlerin aşamalarını görüntülemiştir. Düşük konsantrasyonda olan bir şarap prosesi atığının gazlaştırma safhaları ve sıcaklığa göre değişimi Çizelge 4.2'deki gibi gözlemlenmiştir.

Çizelgede belirtilen şekillerden de görülebileceği gibi, süperkritik sıcaklığa gelindiğinde dekompozisyon başlamaktadır. Düşük konsantrasyonlu bir atık için, dekompozisyon neredeyse tamamen gerçekleşmektedir. Resimlerden yola çıkarak, süperkritik su gazlaştırmasının organik atık dönüşümleri için oldukça etkin bir yöntem olduğunu tekrar söylememiz mümkündür.

Çizelge 5.1 Düşük konsantrasyonda şarap prosesi atığının gazlaştırma aşamaları (Bocanegra vd., 2010)

			
0 s, 28°C, 1 Bar	7 s, 125°C, 1 Bar	21 s, 288°C, 202 Bar	30 s, 374°C, 233 Bar
			
94 s, 496°C, 278 Bar	118 s, 85°C, 1 Bar	280 s, 31°C, 1 Bar	

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışmada, Yalova'da faaliyet gösteren Ersur Tekstil AŞ. fabrikasından alınan tekstil boyama atıksuları kullanılmıştır. Tekstil atıksuyunun başlangıç TOK'u (Toplam Organik Karbon) ve reaktörden çıkan sıvının TOK miktarları TOK-TN (Toplam Nitrojen) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (HACH-LANGE IL550 TOC-TN). Atıksuyun Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ölçümleri ise Standart Method 5220B'ye göre yapılmıştır (Eaton vd., 2005). Tekstil atıksuyunun elde edilen TOK ve KOİ konsantrasyon değerleri Çizelge 6.1'de verildiği gibidir.

Çizelge 6.1 Elde edilen tekstil atıksuyu değerleri

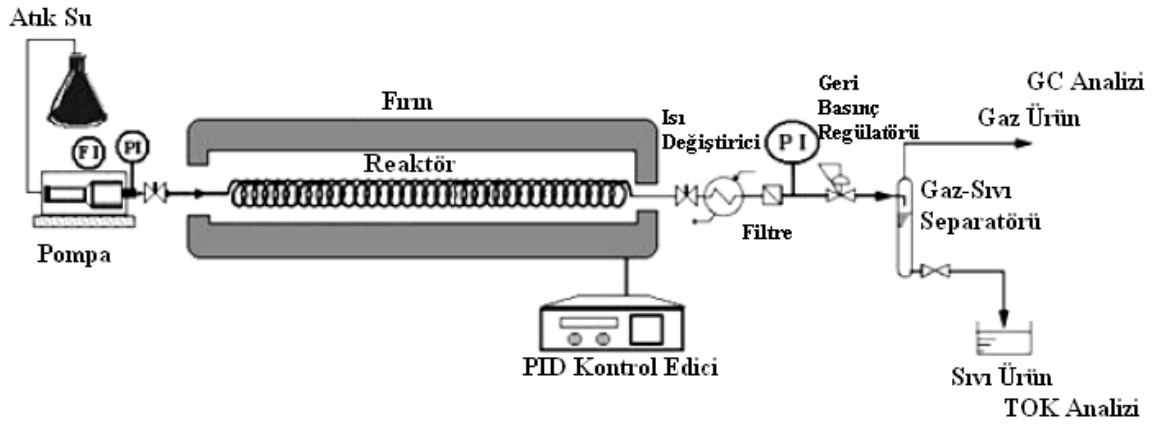
Yapılan Ölçüm	Ölçülen Değer
KOİ	3500 mg/L
TOK	770,3 mg/L
pH	3,7

Reaktörden çıkan gazların ölçümleri Perkin Elmer'in ASTM D1945, ASTM D1946, ASTM D2597 ve DIN 51872-4 metodlarına göre yapılmıştır. Ölçümler, FID ve TCD dedektörleri bulunan Clarus 500 RGA-1115 model GC ile gerçekleştirilmiştir.

### 6.1 Deneyin Yapılışı

Deneyler, Şekil 6.1'de görüldüğü gibi boru tipi reaktör, PID kontrollü fırın, pompa, ısı değiştirici, geri basınç regülatörü ve gaz separatörü içeren bir deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Sistem; fırın (Protherm, model SPT 11/70/750) içerisine yerleştirilmiş 280 cm uzunluğunda, 4,35 mm iç çapında boru tipi reaktör içermektedir. Tekstil atıksuyu yüksek basınçlı pompalar (Autoclave Engineers, Series III pump) ile süperkritik gazlaştırmanın gerçekleştiği boru tipi reaktöre pompalanmaktadır. Reaktör içerisinde suyun süperkritik hale geçmesini sağlayan sıcaklık ve basınç şartları söz konusudur. Tekstil atıksuyunun süperkritik haldeki reaktöre girmesi ile birlikte SCWG işlemi başlamaktadır. Reaktör çıkışında bulunan ısı değiştirici yardımı ile reaktörden çıkan sıcak akışkan soğutulmakta ve böylece reaksiyon durdurulmaktadır. Reaktör içerisindeki basınç, reaktör çıkışında bulunan geri basınç regülatörü (BPR) (Go Regulator, Inc.) ile kontrol edilmektedir. Basınç 25 MPa±1'de tutulmaktadır. Akışkan geri basınç regülatörüne girmeden önce, içerisinde bulunabilecek olası katı partikülleri tutabilmek için 0,5 µm filtre kullanılmaktadır. Reaktörden çıkan sıvı, BPR'den geçtikten sonra, sıvı ve gaz fazın birbirinden ayrılması için

gaz-sıvı separatörüne girmektedir. Sıvı kısım TOK ölçümleri için TOK cihazına, gaz kısım ise içeriğinin tayin edilmesi için GC'ye gönderilmektedir.



Şekil 6.1 Deney düzeneği (PI: Basınç göstergesi, FI: Debi göstergesi)

Sıcaklık, kalma süresi ve debi etkilerinin incelenmesi için 28 adet deney yapılmıştır. Deney planı Çizelge 6.2a ve 6.2b'de belirtildiği gibidir.

Çizelge 6.2a Sabit reaksiyon süresinde sıcaklık taraması deneyleri

Kalma Süresi (s)	Sıcaklık (°C)			
30	500	550	600	650
90				
150				

Çizelge 6.2b Sabit besleme debisinde sıcaklık ve reaksiyon süresi taraması deneyleri

Debi (ml/dk)	Sıcaklık (°C)	Kalma Süresi (s)
4,00	500	56,8
	550	49,6
	600	44,5
	650	40,6

## 7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yeni nesil gazlaştırma yöntemlerinden olan süperkritik su ortamında gazlaştırma; yüksek termal verimli, kurum ve katran oluşumunun bastırıldığı yüksek katı dönüşümlü sistem sunmaktadır. SCWG ile atıksuyun içerisinde bulunan suyun süperkritik koşullarda gösterdiği üstün özelliklerden faydalanarak su oranı %95'e varan yaş atıkların gazlaştırılması gerçekleştirilebilmektedir. Yüksek organik içerikli tekstil atıksularını, süperkritik su ortamında gazlaştırma yöntemi ile bir taraftan arıtıp, diğer taraftan içerdiği organik bileşenlerden gaz yakıt elde etmek mümkündür. Bu çalışmada Erzurum Tekstil firmasının tekstil boyama atıksularının süperkritik gazlaştırılması üzerine çalışılmıştır. Sabit reaksiyon süresinde 12 adet, sabit besleme debisinde 4 adet olmak üzere, boru tipi reaktörde SCWG deneyleri yapılmış, sıcaklık ve reaksiyon sürelerinin ürün gazlar ile TOK konsantrasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneyler, 500, 550, 600 ve 650 °C derecelerde 30, 90 ve 150 saniye reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilebilmiştir (Çizelge 6.2a, Ek 1). Süperkritik su ortamında değişik reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyon süresini aynı tutabilmek için, süperkritik haldeki su yoğunluğu dikkate alınarak besleme debisi hesaplanmıştır. Dolayısıyla, düşük reaksiyon sıcaklıklarında besleme debisi daha fazladır. Kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir [1,2]:

$$\tau = \frac{V_{\text{Reaktör}}}{F} \times \frac{\rho_{SC}(P, T)}{\rho_L} \quad (7.1)$$

Eşitlik (7.1)'de  $V_{\text{Reaktör}}$ , reaktör hacmini (mL);  $\rho_{SC}(P, T)$ , süperkritik koşullarda basınç ve sıcaklığa bağlı suyun yoğunluğunu (g/mL);  $\rho_L$ , normal koşullardaki suyun yoğunluğunu (g/mL);  $F$ , reaktöre beslenen tekstil atıksuyu hacimsel debisini (mL/s) göstermektedir. Reaksiyon ortamının hemen hemen tamamı sudan oluştuğu için, süperkritik koşullarda ve normal koşullardaki akışkan yoğunluğu, sadece suyun yoğunluğu olarak alınmış ve hesaplamalarda saf suyun bu koşullardaki yoğunluğu kullanılmıştır. Reaksiyon şartlarındaki saf suyun yoğunluğu Eşitlik (7.2) ile verilen Peng–Robinson hal denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Peng ve Robinson, 1976).

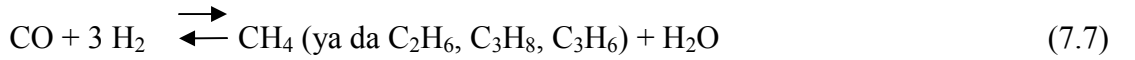
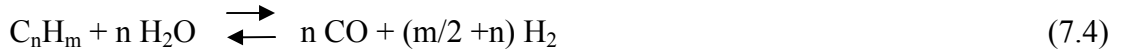
$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (7.2)$$

Eşitlik (7.2) denkleminin yoğunluk cinsinden düzenlenmiş hali aşağıdaki denklem ile verilir:

$$(b^3P + b^2RT - ab)\rho^3 - (3b^2P + 2bRT - a)\rho^2 + (bP - RT)\rho + P = 0 \quad (7.3)$$

Eşitlik (7.3)'de  $a(T)$  ve  $b$ , saf suyun kritik sıcaklığı ( $T_c$ ), kritik basıncı ( $P_c$ ) ve asentrik faktörüne göre hesaplanmış hal eşitliği sabitlerini;  $T$ , çalışma sıcaklığını;  $P$ , çalışma basıncını;  $R$ , genel gaz sabitini göstermektedir.

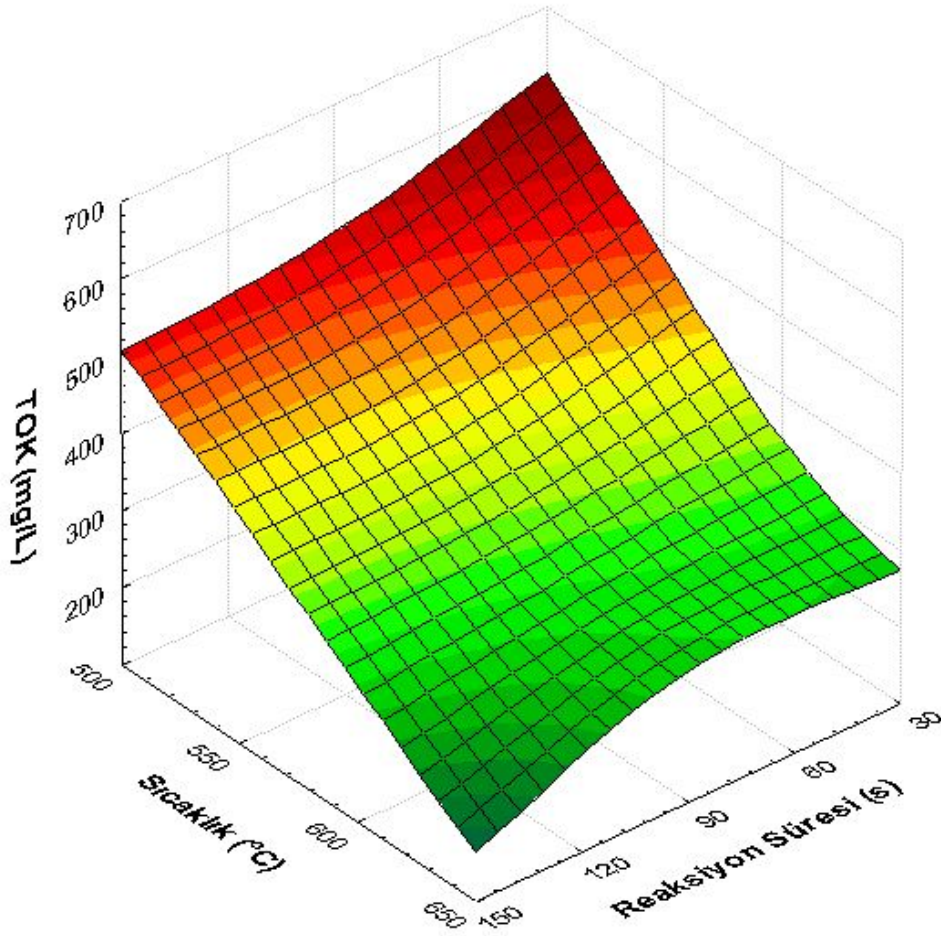
Tekstil atıksuyunun hidrotermal gazlaştırılması sırasında, atıksuyun içindeki organik maddeler  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$  ve  $C_3H_8$  gibi daha küçük moleküllü ara ürünlere veya  $CO_2$ ,  $N_2$  ve  $H_2O$  gibi son ürüne dönüşürler. Gaz formundaki ürünler, sistemden gaz olarak ayrılırken, işlem sonrası dönüşmemiş organikleri de içeren atıksu, sistemden sıvı olarak ayrılır. Tekstil atıksularının hidrotermal gazlaştırılması sırasında oksijen kullanılmamasına rağmen ya da besleme akımının oksijen içermemesine rağmen, çıkan gaz ürünler içerisinde mol %'si olarak önemli miktarlarda  $CO$  ve  $CO_2$  olduğu gözlemlenmiş ve ölçülmüştür. Bu durum, süperkritik halde bulunan suyun bir kısmının  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarına ayrıştığı, ve atıksu içindeki organik maddelerle reaksiyona girdiğini göstermektedir. Gazlaştırma sırasında çıkan gazlar temelinde, gazlaştırma reaksiyonunun muhtemel mekanizması Eşitlik 7.4 - 7.7 denklemleriyle yazılabilir:



### 7.1 Sabit Reaksiyon Süresinde Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırma

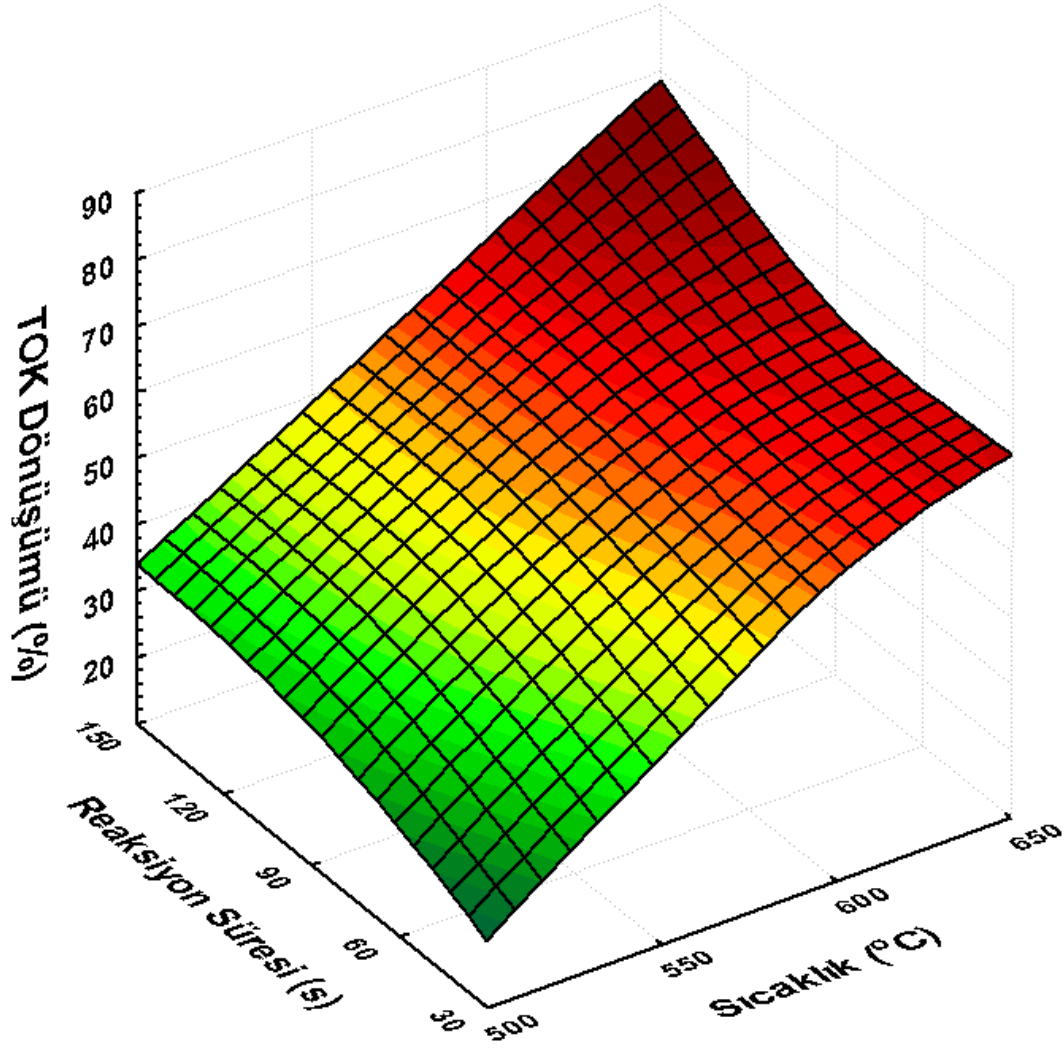
Tekstil atıksuyunun süperkritik su ortamında gazlaştırılması sonucunda elde edilen gaz ürünlerin ve TOK konsantrasyonunun, 30, 90 ve 150 s'de sabit tutulan reaksiyon sürelerinde sıcaklık ile değişimleri incelenmiştir. Şekil 7.1'de görüldüğü gibi, ham tekstil atıksuyunun TOK içeriği (770,3 mg/L) reaksiyon sıcaklığı 500 °C'den 650 °C'ye çıkarken düşmektedir. Aynı zamanda, reaksiyon süresi arttığında da TOK değeri düşmektedir. Bu beklenen bir durumdur. Reaksiyon sıcaklığı yükseldikçe ve reaksiyon süresi uzadıkça, atıksu içindeki organik maddeler daha fazla reaksiyona girmekte ve gaz fazına geçmektedir. Ancak, TOK değerindeki değişim, reaksiyon süresinin uzatılmasından ziyade sıcaklık arttırıldığında daha fazla gerçekleşmektedir. Bu durum, TOK dönüşümü cinsinden Şekil 7.2'de daha net

görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta, reaksiyonun uzun olması durumunda tekstil atıksuyu içindeki organik karbonun gaz faza geçmesi % 80'in üzerine çıkmaktadır.



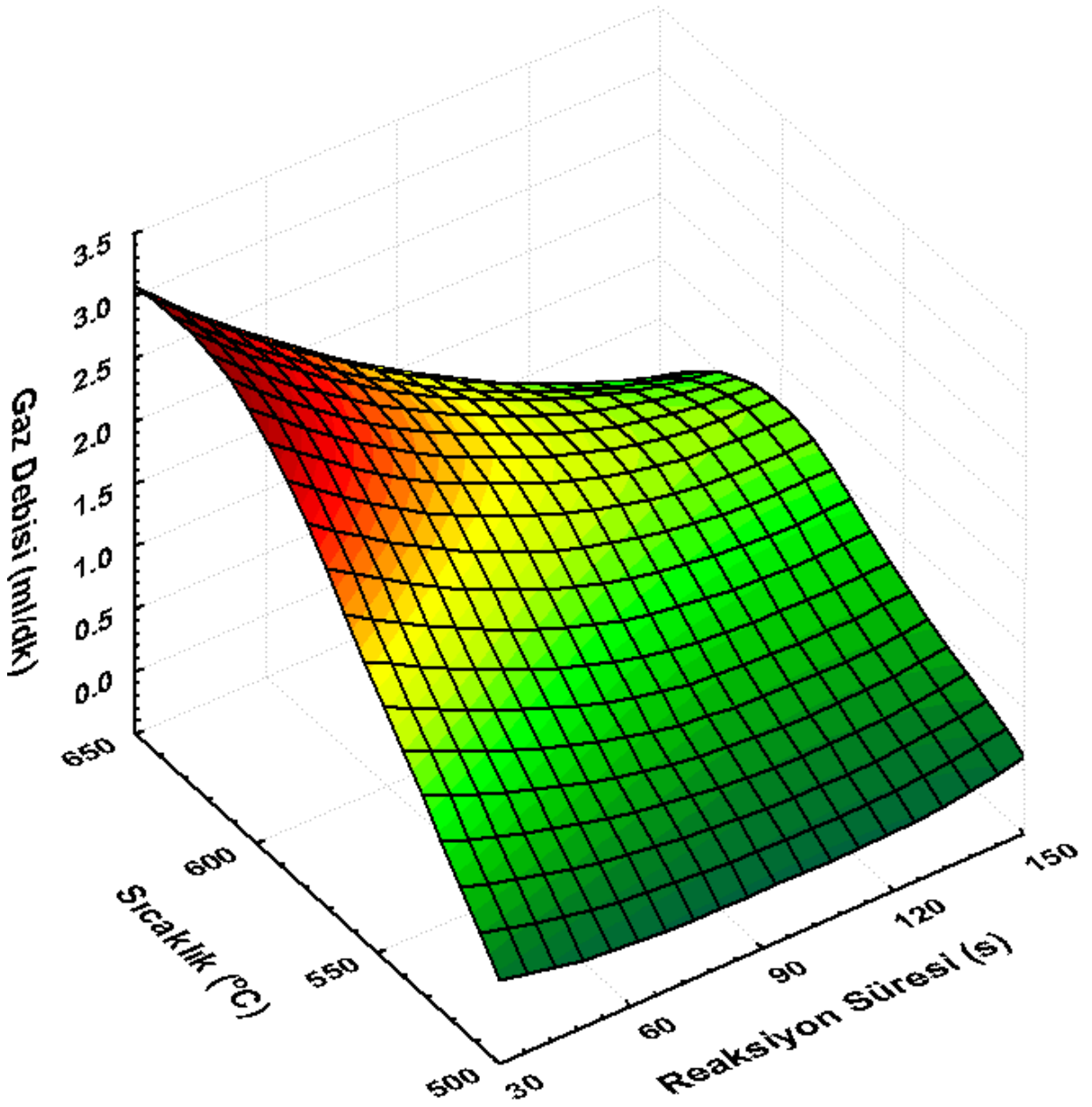
Şekil 7.1 Değişik sıcaklık ve reaksiyon sürelerine göre tekstil atıksuyu içerisindeki TOK konsantrasyonunun değişimi

Atıksu içindeki karbon içeriğindeki değişim Şekil 7.2'de görüldüğü gibi dönüşüm oranı cinsinden verilebilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi arttıkça, dönüşüm oranı artmakta, %80'lere varmaktadır. Bu da 650 °C sıcaklık ve 150 s reaksiyon süresinde yaklaşık %80 oranında atıksu içerisindeki karbonun gaz ürüne dönüştüğü anlamına gelmektedir.

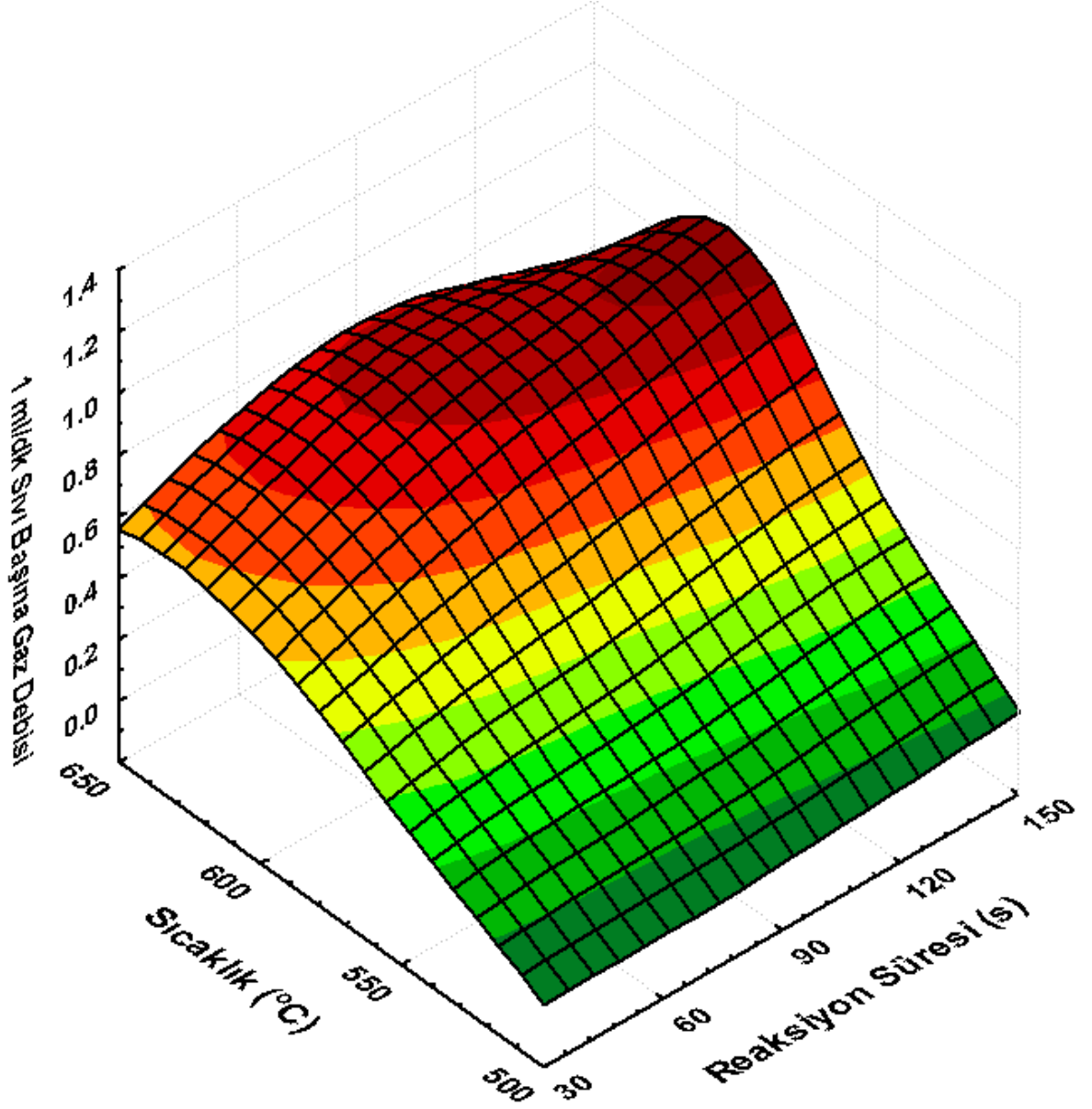


Şekil 7.2 Tekstil atıksuyunun TOK dönüşümü

Şekil 7.3, çeşitli sıcaklıklarda reaksiyon sürelerine göre sistemden çıkan gaz debisini göstermektedir. Özellikle 650 °C reaksiyon sıcaklığı civarında 30 saniyelik reaksiyon süresinde çıkan gaz debisin maksimuma çıktığı gözlenmiştir (3.0 mL/dk). Ancak, bu sonuç yanıltıcı olabilir. Çünkü süperkritik su ortamında değişik reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyon süresini sabit tutmak için, süperkritik haldeki su yoğunluğu dikkate alınarak besleme debisi hesaplanmıştır. Dolayısıyla, düşük reaksiyon sıcaklıklarında besleme debisi daha fazladır. Dolayısıyla, reaksiyon sonucu oluşan gaz miktarını, sisteme beslenen madde miktarına göre değerlendirmek daha doğru olur. Şekil 7.4, birim kg başına sistemden elde edilen gaz miktarını göstermektedir. Şekilden de görüleceği gibi, reaksiyon sıcaklığı arttıkça ve reaksiyon süresi arttıkça üretilen gaz miktarı (gaz verimi) artmaktadır. Bu da Şekil 7.3'ün değerlendirmesinde ulaşılan sonucu doğrulamaktadır. Yani tekstil atıksuyu içerisindeki toplam karbon miktarı artan sıcaklıkla daha fazla azalmakta, gaz fazına geçmektedir. Bu 550 °C'de 150 saniye reaksiyon süresinde maksimuma çıkmıştır.



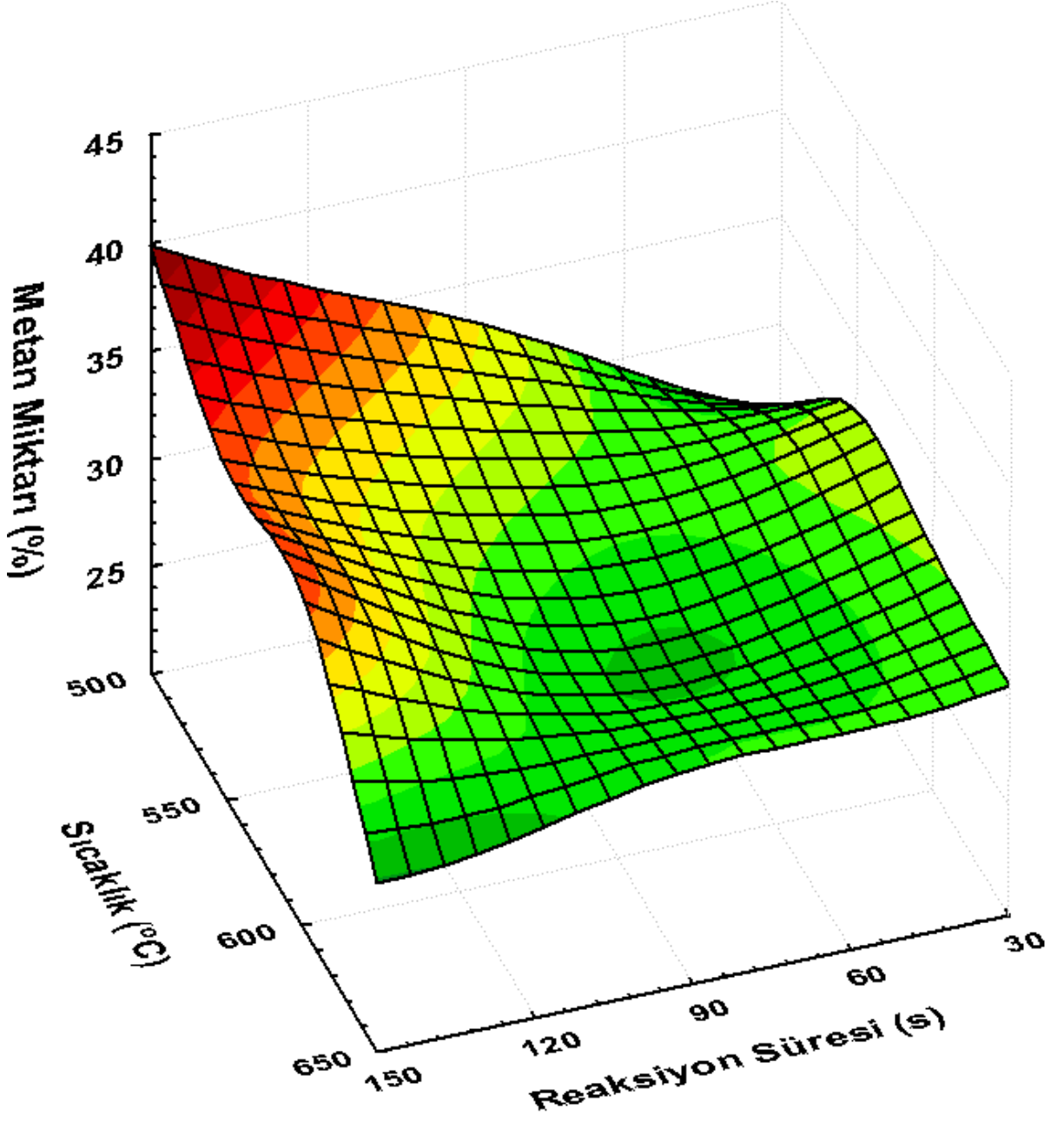
Şekil 7.3 Tekstil atıksuyunun süperkritik su ortamında gazlaştırılması sonucunda çıkan toplam gaz debisinin sıcaklık ve reaksiyon süresine göre değişimi



Şekil 7.4 Besleme debisi başına üretilen gaz miktarı

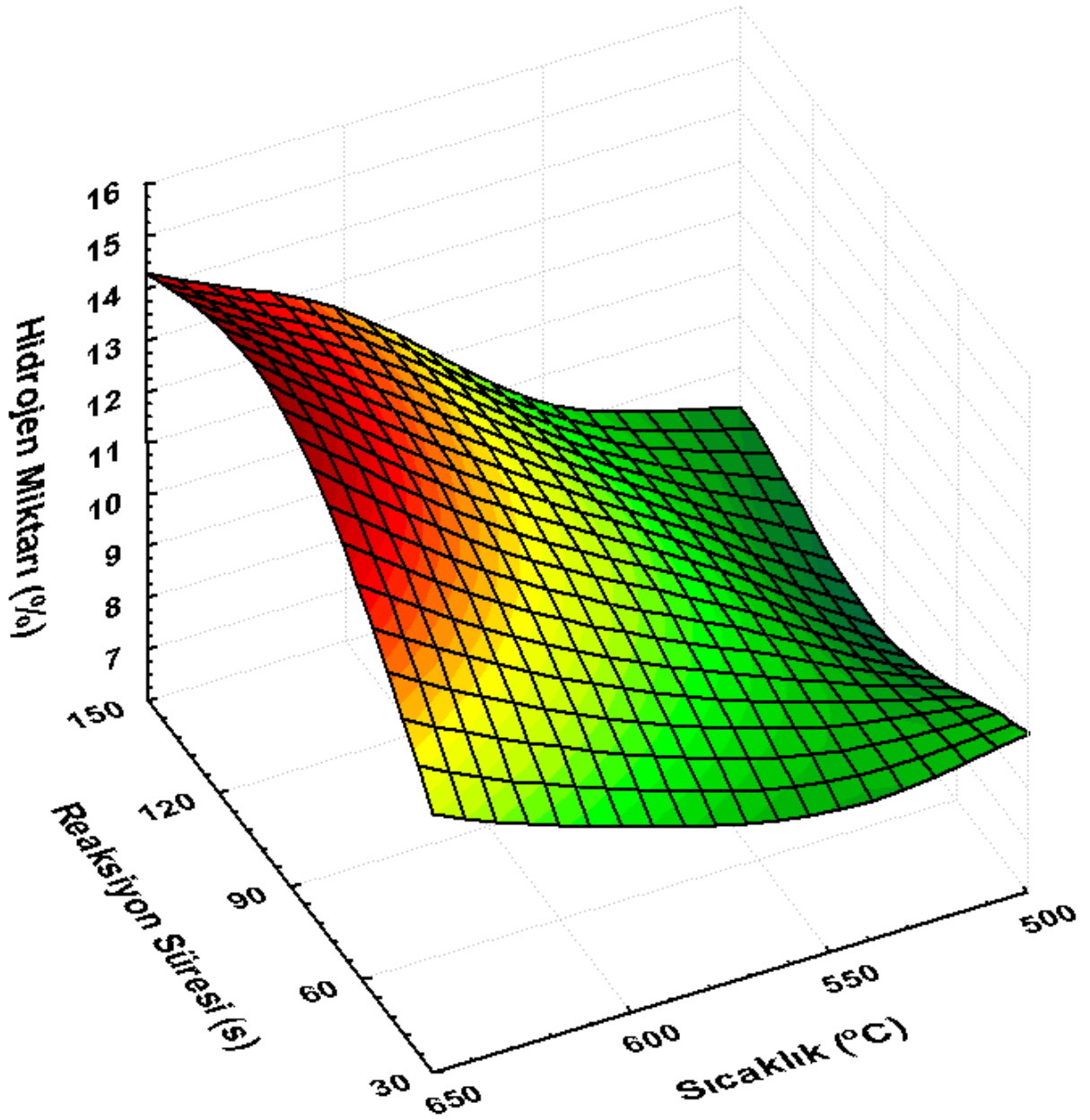
### 7.1.1 Gaz Ürün Kompozisyonu

Yapılan ölçümler neticesinde, elde edilen gaz bileşiminin metan, hidrojen, etan, propan, propilen, karbonmonoksit, karbondioksit ve az miktarda diğer karbon içerikli gazlardan oluştuğu gözlemlenmiştir. Tekstil atıksuyunun süperkritik su ortamında gazlaştırılması sonucunda elde edilen gaz ürün içindeki metan miktarı (% mol), sıcaklığın artması ile azalmakta, reaksiyon süresinin artmasıyla da artış göstermektedir (Şekil 7.15). Şekilden de görüldüğü gibi, en yüksek metan içeriğine 500 °C sıcaklık ve 150 s reaksiyon süresinde ulaşılmış ve %40'a varan metan içeriği elde edilmiştir



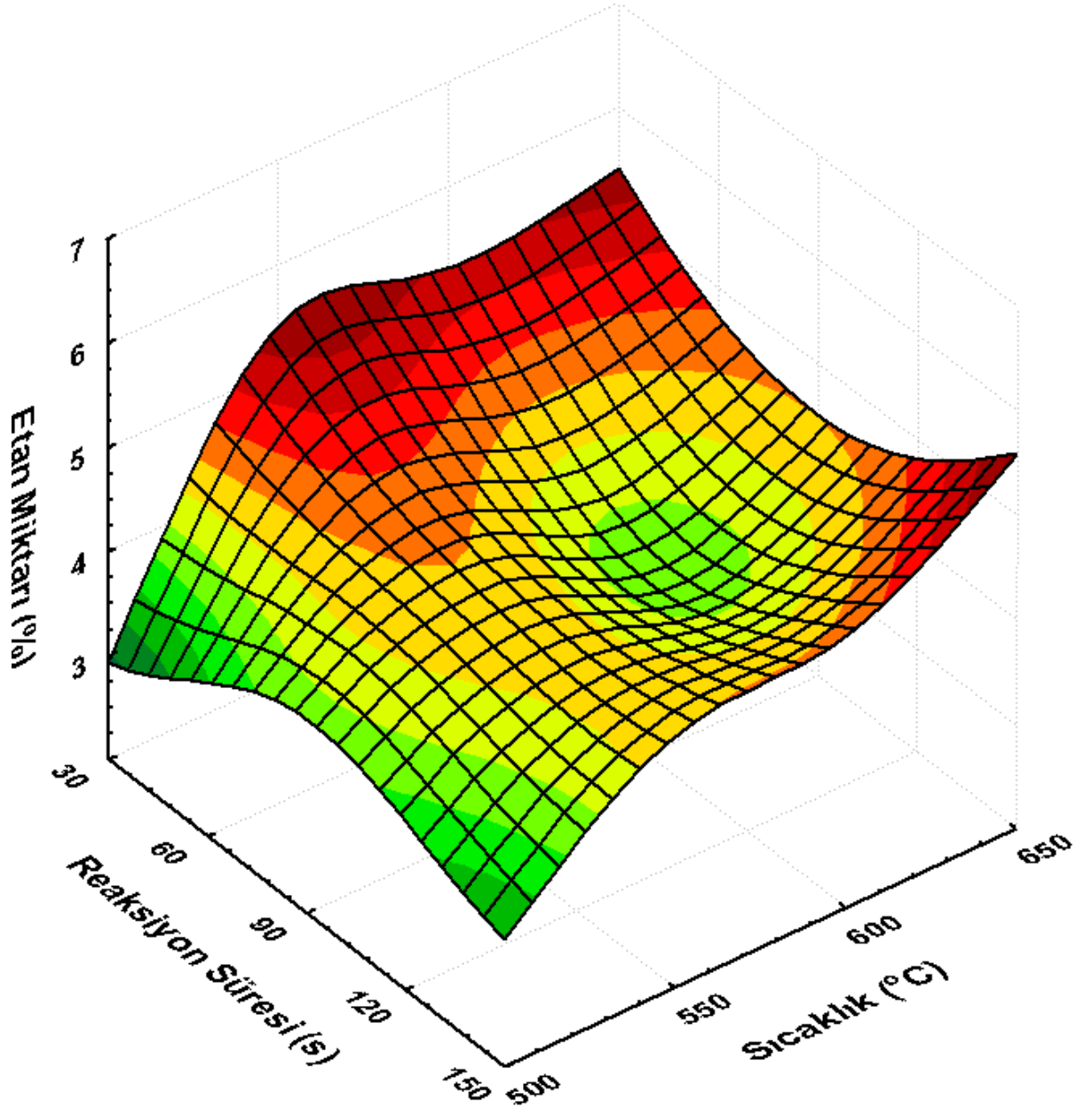
Şekil 7.5 Reaksiyon süresi ve sıcaklık değişiminin metanın hacim yüzdesine etkisi

Diğer taraftan, gazlaştırma sonucunda elde edilen gaz karışımındaki hidrojen içeriği, sıcaklık ve reaksiyon süresi yükseldikçe, artış göstermiştir. Şekil 7.6'dan da görüldüğü gibi %15'lere varan hidrojen içeriği elde edilmiş ve en yüksek yüzdeye 650 °C sıcaklık ve 120 s reaksiyon süresinde ulaşılmıştır.

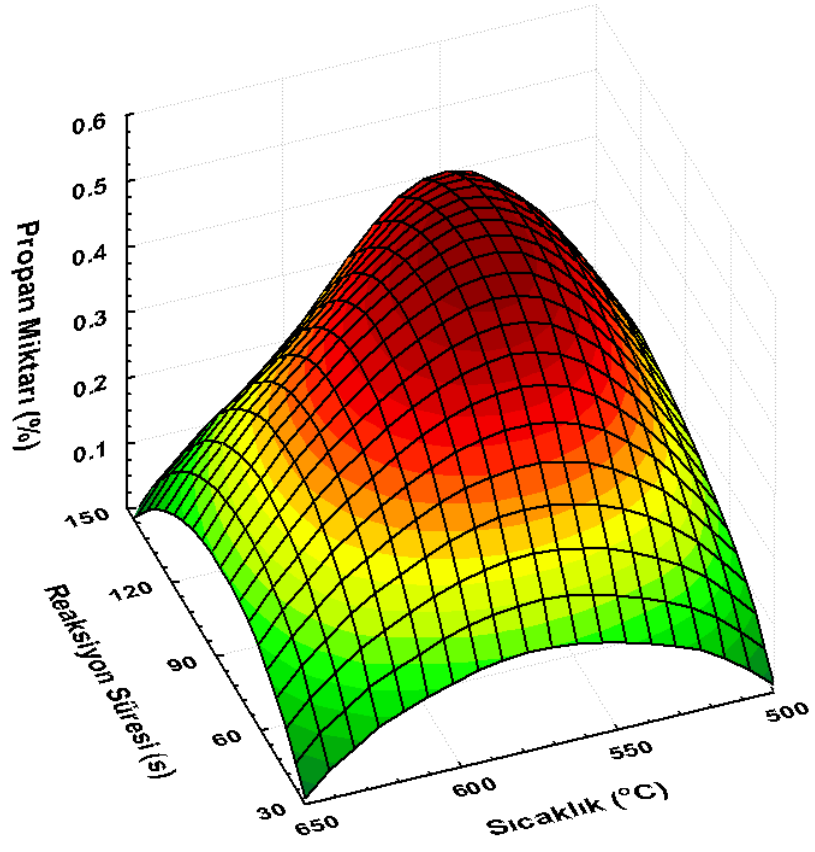


Şekil 7.6 Reaksiyon süresi ve sıcaklık değişiminin hidrojenin hacim yüzdesine etkisi

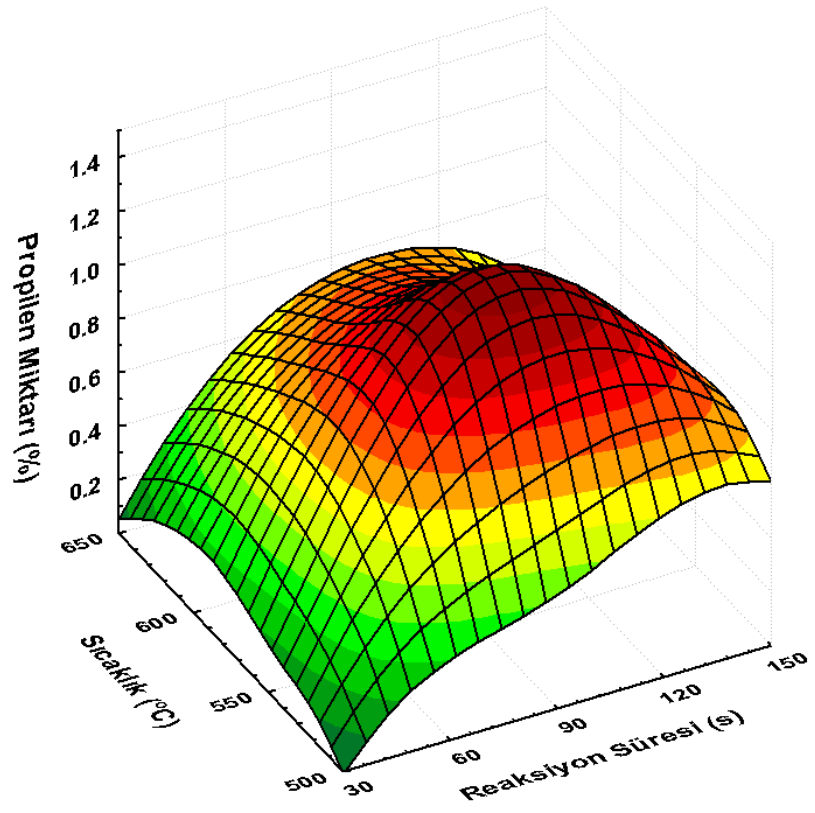
Şekil 7.7’de de ürün gaz karışımındaki etan içeriği düşük reaksiyon sürelerinde reaksiyon sıcaklığındaki yükselmeyle artış göstermektedir. En yüksek değerine 650 °C ve 30 saniye reaksiyon süresinde ulaşılmış, değeri %5,5’lere kadar çıkmıştır. Diğer taraftan, gaz ürünlerdeki içerikleri düşük olsa da, daha yüksek molekül ağırlıklı gazlar da üretilmiştir. Şekil 7.8a ve 7.8b’de, sırasıyla propan ve propilen içeriğinin sıcaklıkla ve reaksiyon süresiyle değişimi görülmektedir.



Şekil 7.7 Reaksiyon süresi ve sıcaklık değişiminin etanın hacim yüzdesine etkisi

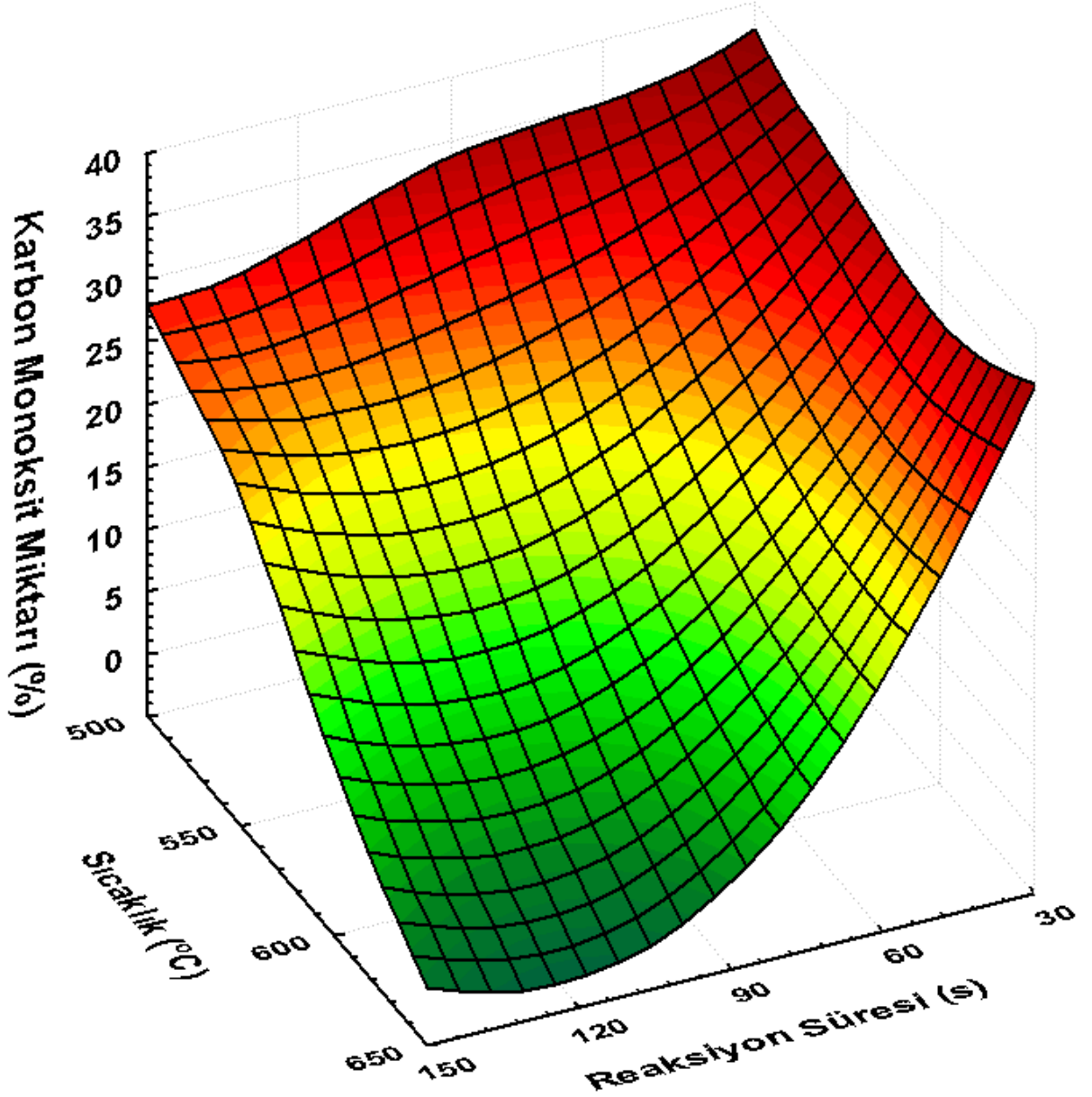


(a)



Şekil 7.8 Reaksiyon süresi ve sıcaklık değişiminin (a) propan ve (b) propilen miktarına etkisi

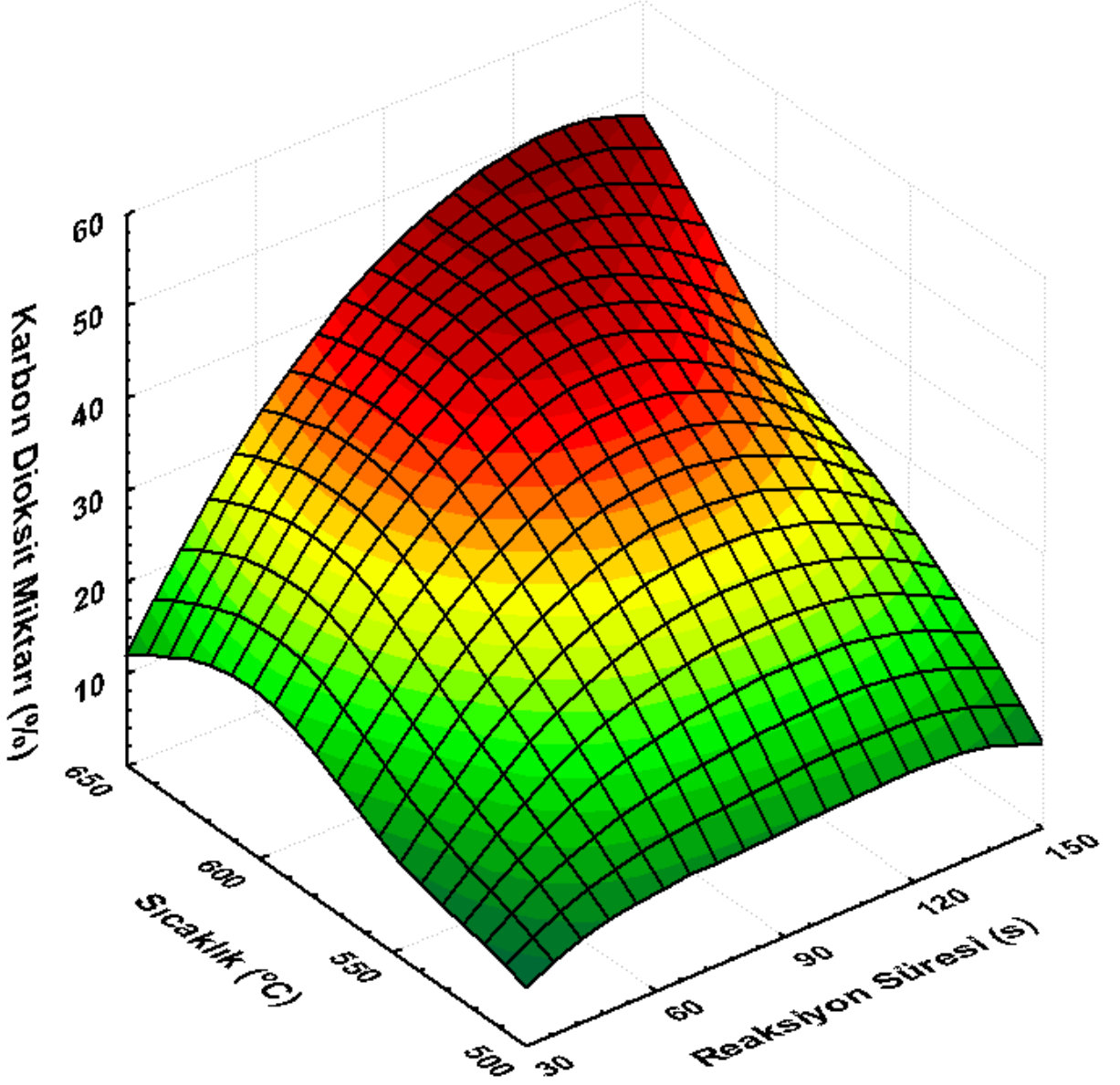
Yanıcı bir gaz olan karbon monoksitin toplanan gaz bileşeni içerisindeki yüzdesinin en fazla olduğu nokta; Şekil 7.9'dan da görülebileceği gibi sıcaklığın en düşük ve kalma süresinin de en kısa olduğu noktadır. Çünkü ara ürün niteliğinde olan karbon monoksit, sıcaklık ve reaksiyon süresi arttığında oksijen ile birleşerek kabondioksite dönüşmektedir. Bu nedenle sıcaklık ve kalma süresi yükseldiğinde gittikçe azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.9 Reaksiyon süresi ve sıcaklığın karbon monoksit miktarına etkisi

Karbon monoksit gazının Şekil 7.9'da izlemiş olduğu yolun aksine, karbon dioksit gazı sıcaklık ve kalma süresinin artmasıyla gittikçe artmıştır. Bunun nedeni, sıcaklık ve kalma

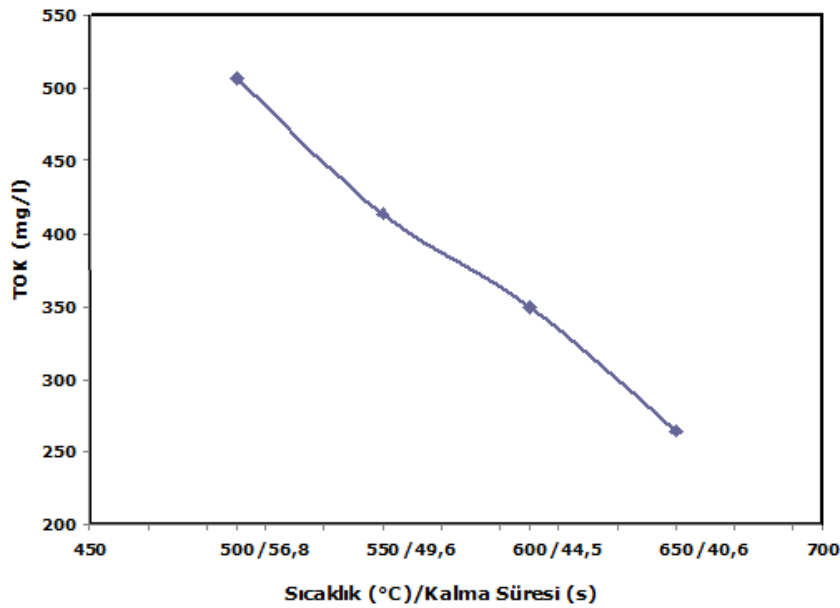
süresi artışıyla karbon monoksitin karbon dioksite dönüşmesi ve gaz ürün içindeki karbon dioksit miktarını gittikçe arttırmaktadır. Şekil 7.10'da görüldüğü gibi, reaksiyon süresinin 150 saniye tutulduğunda, 650 °C civarında karbon dioksit miktarı maksimuma çıkmakta ve değeri % 50'lere yaklaşmaktadır.



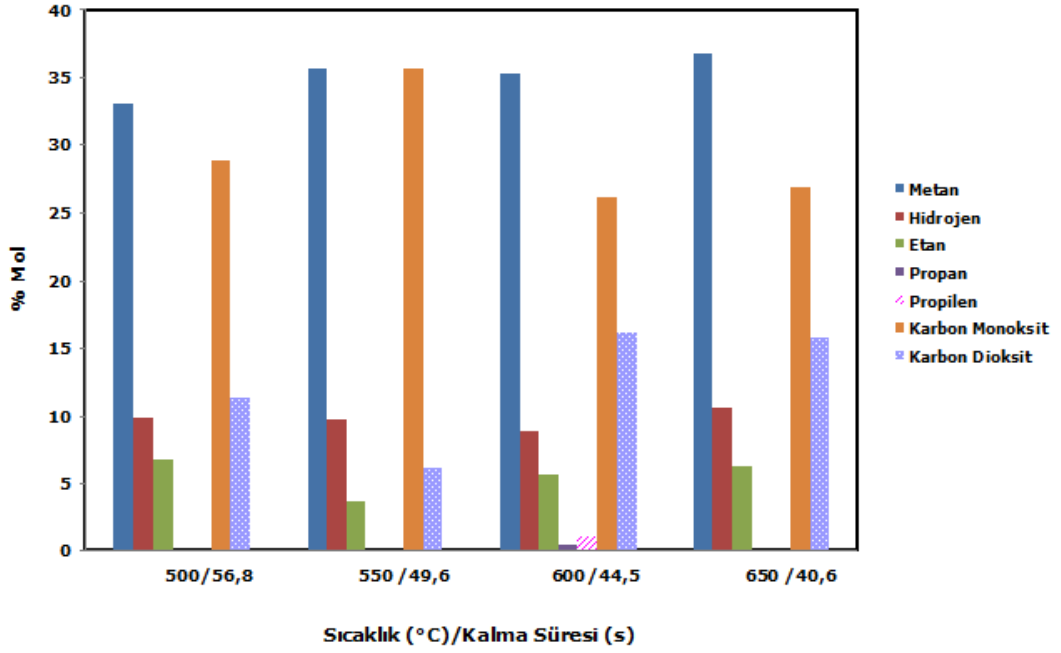
Şekil 7.10 Reaksiyon süresi ve sıcaklığın karbon dioksit miktarına etkisi

## 7.2 Sabit Besleme Debisinde Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırma

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda veriler, değişik sıcaklıklarda sabit reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla, reaksiyon süresinin sabit tutulabilmesi, akışkan yoğunluğundaki değişimden dolayı besleme debisinin değiştirilmesi anlamına gelmektedir. Yani, Eşitlik (7.1)'e göre, aynı reaksiyon süresi için, sıcaklığın artırılması durumunda besleme debisinin de azaltılması anlamına gelmektedir. Ancak bu düzenleme, her koşulda kütle bazında reaktöre giren madde miktarında değişikliğe neden olmaktadır. Bu sefer, her sıcaklık koşulunda atıksu besleme debisini 4 mL/dk'da sabit tutarak, sıcaklığı artırarak reaksiyon süresinin azalması sağlanmıştır (Çizelge 6.2b, Ek 1). Şekil 7.11'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça reaksiyon süresinin azalmasına rağmen (tekstil atıksuyunun reaktör içinde daha az kalmasına rağmen) TOK içeriğinde muazzam azalma görülmektedir. Diğer taraftan, üretilen biyoyakıtın ana bileşenlerini oluşturan metan ve hidrojen mol %'de de artışlar tespit edilmiştir (Şekil 7.12). Şekil 7.12'de gaz karışımının değişimi topluca verilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi karbon monoksit yüzdesi sıcaklık ve reaksiyon süresi arttıkça azalırken, karbon dioksit tam tersine gittikçe artmıştır. Çünkü yüksek sıcaklık ve reaksiyon süresinde karbon monoksitin karbon dioksite dönüşümü gerçekleşmiştir. Sıcaklık ve kalma süresi arttıkça, ürün gazdaki metan yüzdesi gittikçe artmıştır. En yüksek metan ve hidrojen yüzdesi 550 °C sıcaklık ve 49,6 s reaksiyon süresinde elde edilmiştir.



Şekil 7.11 Sabit besleme debisinde sıcaklık ve reaksiyon sürelerine göre tekstil atıksuyu içerisindeki TOK konsantrasyonunun değişimi



Şekil 7.12 Tekstil atıksuyunun sabit besleme debisi ve değişik sıcaklık ile reaksiyon süresinde süperkritik gazlaştırması sonucunda elde edilen gaz yüzdeleri

SCWG sonucunda reaktörden çıkan gaz ürün tutuşturulduğunda Şekil 7.13'te görüldüğü gibi, alev oluşmuş ve gaz ürünün enerji eldesi amaçlı kullanılabileceği görülmüştür.



Şekil 7.13 Elde edilen gaz ürünün yanması (7.5 mL/dk besleme debisi, 650°C, 250 bar)

## 8. SONUÇ ve ÖNERİLER

Tekstil endüstrisinde, su kullanımının en yoğun olduğu proseslerden biri olan boyama işleminde çok fazla miktarda atıksu açığa çıkmaktadır. Boyama atıksuları; değişken karakterleri, yüksek organik kirlilikleri, renkleri ve neden oldukları toksisite nedeniyle doğal yaşamı tehdit eden önemli bir çevresel sorundur. Alıcı ortama, işleme tabi tutulmadan direkt verilmeleri durumunda ciddi problemleri beraberlerinde getirmektedirler.

Yeni nesil gazlaştırma yöntemlerinden olan süperkritik ortamda gazlaştırma yönteminde, süperkritik haldeki suyun üstün çözücü ve difüzyon özelliklerinden faydalanıp, yüksek organik kirlilik içeren atıksuları yüksek termal verimle gazlaştırmak mümkündür. Süperkritik koşullarda gazlaştırmada su, aynı anda hem reaktan hem solvent olarak kullanılmakta ve kurutma basamağına ihtiyaç duyulmadan, yüksek enerji değeri olan yakılabilir gazlar tek kademede elde edilebilmektedir. Yüksek dönüşüm sağlanmakta ve geleneksel gazlaştırma yöntemlerinde rastlanan katran ve is oluşumunu önemli ölçüde bastırılmaktadır.

Yüksek organik kirlilik içeren tekstil boyama atıksuyunu süperkritik su ortamında gazlaştırma yöntemi ile gazlaştırarak, bir taraftan gazlaştırma sonucunda prosesi terk eden suda iyi TOK dönüşümleri elde edilirken, diğer taraftan ısıl değeri olan hidrojen, metan, propan, etan ve karbondioksit ile karbonmonoksit gazları yüksek verimde elde edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, TOK dönüşümünün sıcaklık ve reaksiyon süresiyle doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiş ve 650 °C sıcaklık ile 150 s reaksiyon süresinde %80'e varan TOK dönüşümü elde edilmiştir. Oluşan toplam gaz debisi sıcaklık ve reaksiyon süresiyle doğru orantılı olarak artarken; 500 °C ve 150 s'de %40'a varan metan oranı, 650 °C 90 s'de ise %15'e varan hidrojen oranı yakalanmıştır. Deney koşullarına göre elde edilen sonuçlar Ek 1'de yer almaktadır.

Tekstil atıksuyunun süperkritik su ortamında gazlaştırmasının ilk defa incelendiği bu çalışmada, çevre için problem olan bir atık, bir taraftan önemli ölçüde arıtılırken, diğer taraftan içeriğindeki organik kirlilikler yakılabilir gazlara dönüştürülmüş ve böylece kayda değer olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Süperkritik su ortamında gazlaştırma, sunduğu avantajlar ile yüksek TOK dönüşümü ve termal verim göz önünde bulundurulduğunda tercih edilebilir bir yöntemdir. Yapılacak başka çalışmalarla geliştirilmeye ve desteklenmeye açıktır.

## KAYNAKLAR

- Arslan, T., (2008), “Süperkritik Su Ortamında Peyniraltı Suyunun Arıtılması”, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Birgül, A., (2006), “Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa
- Birgül, A. ve Akal Solmaz, S.K., (2007), “Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması”, Çevkor Ekoloji, 62: 72-80.
- Bocanegra, P.E., Reverte, C., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Barsan, M.M., Butler, I.S., Kozinski, J.A. ve Gökalp, I., (2010), “Gasification Study of Winery Waste Using A Hydrothermal Diamond Anvil Cell”, Journal of Supercritical Fluids, 53:72-81.
- Correia, V.M., Stephenson, T. ve Judd, S.J., (1994), “Characterization of Textile Wastewaters- A Review”, Environmental Technology, 15:917-929.
- Çelebi, N., (2007), “Süperkritik Akışkan Ortamında Kiral Hidroksi Ketonların Sentezi”, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Di Blasi, C., Branca C., Galgano, A., Meier, D., Brodzinski, I. ve Malmros, O., (2007), “Supercritical Gasification of Wastewater From Updraft Wood Gasifiers”, Biomass and Bioenergy, 31:802-811.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E. W., Greenberg, A. E. ve Franson, M. A. H., 2005, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington DC.
- EPA, (1996), “Manual, Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry”, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, EPA/625/R-96/004.
- Gökkuş, Ö., (2006), “Dispers Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Guo, L.J., Lu, Y.J., Jin, H., Zhang, X.M., Cao, C.Q. ve Guo, X., (2008), “Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water With a Fluidized Bed Reactor”, International Journal of Hydrogen Energy, 33:6066-6075.
- Guo, L.J., Lu, Y.J., Zhang, C.M., Ji, Y. Guan ve Pei, A.X., (2007), “Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water: A Systematic Experimental and Analytical Study”, Catal. Today, 129: 275-286.
- Jarana, M.B., Sanchez-Oneto, J., Portela, J.R., Sanz, E. ve Martinez de la Ossa, E.J., (2008), “Supercritical Water Gasification of Industrial Organic Wastes”, Journal of Supercritical Fluids” 46: 329-334.
- Kuzucular, F., (2007), “ Süperkritik Akışkan Uygulamaları ve İlgili Tasarım Parametrelerinin İncelenmesi”, Bitirme Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Köseoğlu, G., (2004), “Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Renk Sorununun İleri Aktif Çamurlu Ardışık Kesikli Bioreaktör ile Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Kruse, A., (2009), “Hydrothermal Biomass Gasification”, Journal of Supercritical Fluids, 47:391-399.

- Kurt, S., (2009), "Investigation of Hydrogen and/or Methane Production from Some Agricultural Residues by Supercritical Water Gasification", Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- McKendry, P., (2002), "Energy Production From Biomass (Part 3): Gasification Technologies", *Bioresource Technology*, 83:55-63.
- Peng, D.Y. ve Robinson, D.B. (1976), "A new two constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64.
- Rampling, T., (1993), "Fundamental Research on the Thermal Treatment of Wastes and Biomass: Literature Review of Part Research on Thermal Treatment of Biomass and Waste", ETSUB/T1/00208/Rep/1, Denmark.
- Schnieder, 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", *Journal Of Supercritical Fluids*, 17: 145-153.
- Schönberger, H. ve Schafer, T., (2003), "Best Available techniques in Textile Industry", Environmental Research of the Federal Ministry of the Environment Nature Conservation and Nuclear Safety, Research Report 200 94 329 UBA-FB 000325/e.
- Şenoğlu, S., (2006), "Avrupa Birliği-Türkiye Çevre Politikaları Oluşum Süreci ve Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü (IPPC) Direktifinin İncelenmesi (Tekstil Endüstrisi Örneği)", Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Sevimli, M., (2000), "Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama ile Renk Giderimi ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi" Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Smith, R., (1999), "Supercritical Fluids in Separation Science – the Dreams, the Reality and the Future", *Journal of Chromatography A*, 856: 83-115.
- Solorzano, G.I.B., (2004), "Supercritical Fluid Technology: Computational and Experimental Equilibrium Studies and Design of Supercritical Extraction Process", Doktora Tezi, Notre Dame Üniversitesi.
- Söğüt, O. Ö. ve Akgün, M., (2007), "Treatment of textile wastewater by supercritical water oxidation in continuous flow reactor", *Journal of Supercritical Fluids*, 43 (2007) 106–111.
- Susanti, R.F., Veriansyah, B., Kim, J.D., Kim, J. ve Lee, Y.W., (2010), "Continuous Supercritical Gasification of Isooctane: A Promising Reactor Design", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:1957-1970.
- Temoçin, H., (2006), "Tekstil Atıksularının Renginin Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Yanik., J., Ebale, S., Kruse, A., Sağlam, M. ve Yüksel, M., (2007), "Biomass Gasification in Supercritical Water: Part 1. Effect of the Nature of Biomass", *Fuel*, 86: 2410-2415.
- Yılmaz, S., (2006), "Türkiye’de Tekstil sanayinin 1980-2000 Yılları Arasındaki Durumu ve Mekansal Dağılımı", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- 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.

**İNTERNET KAYNAKLARI**

- [1] <http://www.mevzuat.adalet.gov.tr/html/23053.html>
- [2] <http://www.epa.gov/>
- [3] [che.tohoku.ac.jp](http://che.tohoku.ac.jp)
- [4] <http://sunny.vemt.bme.hu/sfe/angol/supercritical.html>
- [5] [dwb.unl.edu/.../www.phase4scf.com/scf.htm](http://dwb.unl.edu/.../www.phase4scf.com/scf.htm)

Ek 1 Deneş koşullarına göre elde edilen sonuçlar (Basınç: 250 bar)

Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Reaksiyon Süresi (s)	Beleme Debisi (ml/dk)	TOK (mg/l)	Elde Edilen Net Gaz Miktarı (ml/dk)	Metan (%mol)	Hidrojen (%mol)	Etan (%mol)	Propan (%mol)	Propilen (%mol)	Karbon Monoksit (%mol)	Karbon Dioksit (%mol)	Nitrojen (%mol)	Diğer Gazlar (%mol)
500	0,09860	30	7,58	615,30	0,16	24,9466	9,3845	2,5589	0,0370	0,0890	36,7183	8,2726	17,0988	0,8943
500	0,09860	90	2,53	530,40	0,07	34,3517	6,7125	4,2280	0,1412	0,1734	37,2289	8,1050	8,6189	0,4404
500	0,09860	150	1,52	505,90	0,13	40,1424	8,5739	3,0852	0,1603	0,6650	25,7321	10,4416	10,7060	0,4935
550	0,07931	30	6,61	487,65	1,45	34,0348	8,4334	6,2317	0,0970	0,0382	35,3254	6,7318	8,4165	0,6912
550	0,07931	90	2,21	397,70	0,50	30,7030	10,1862	4,8402	0,5039	1,6282	17,5812	30,7647	3,3680	0,4245
550	0,07931	150	1,32	405,90	0,43	33,0853	8,8752	4,6761	0,4878	0,8077	24,6937	23,8649	3,3779	0,1314
600	0,07118	30	5,94	327,30	3,10	30,6819	9,6217	4,8731	0,1160	0,3031	30,5255	20,8907	2,7548	0,2332
600	0,07118	90	1,98	300,45	1,76	26,7790	11,9831	3,1181	0,3865	0,8276	7,0309	47,2072	2,4704	0,1972
600	0,07118	150	1,19	285,90	1,46	38,9323	13,0162	4,3332	0,1018	0,0087	7,9714	27,2228	7,9981	0,4155
650	0,06500	30	5,42	270,40	3,03	30,3400	10,9000	5,4468	0,0199	0,0476	36,5413	11,2197	5,1505	0,3342
650	0,06500	90	1,81	292,50	1,50	31,6117	15,4566	4,5672	0,1327	0,7076	0,6283	42,7246	3,7808	0,3905
650	0,06500	150	1,08	154,85	0,47	26,6844	13,9809	5,7206	0	0,5255	0	49,1330	3,5040	0,4516
500	0,09860	56,8	4,00	506,55	0	33,0621	9,7486	6,7895	0	0,0302	28,8008	11,3077	9,6231	0,6380
550	0,07931	49,6	4,00	413,40	0,77	35,5253	9,7226	3,6636	0	0	35,5736	6,0544	9,2086	0,2519
600	0,07118	44,5	4,00	349,60	1,05	35,1928	8,8616	5,6752	0,3745	1,0015	26,0504	16,1439	5,4028	1,2973
650	0,06500	40,6	4,00	265,05	1,45	36,7069	10,5349	6,1675	0,0088	0,0021	26,9251	15,7772	3,6622	0,2153

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi 20.12.1986

Doğum Yeri İstanbul

Lise 1997-2004 Adile Mermerci Anadolu Lisesi

Lisans 2004-2008 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak.  
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2008-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enst.  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Çalıştığı Kurumlar**

2008-2010 Coşkun Kauçuk San. Ve Tic. Ltd. Şti.  
2010-Devam Ediyor SESTEK Ses ve Bilgisayar Teknolojileri A.Ş.