

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALKİD REÇİNESİ ÜRETİMİ
ATIKSU PROFİLİ VE ARITILABİLİRLİĞİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Deniz ÇAKIR
(501071706)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Haziran 2009

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Olcay TÜNAY (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Kadir ALP (İTÜ)
Prof. Dr. Semiha ARAYICI (İÜ)**

HAZİRAN 2009

Değerli Aileme ve Sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimin başarıyla tamamlanmasında tecrübesi, bilgisi ve hoşgörüsüyle bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Olcay TUNAY'a, Çalışmalarına sabır ve özveriyle destek olan değerli hocam Prof. Dr. Işık KABDAŞLI'ya,

Önemli katkılar sağlayan hocam Yard. Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ'e

Bugüne kadar eğitimimde emeği geçen tüm öğretmenlerime,

Laboratuvar çalışmaları süresince tüm olanakları hizmetimize sunan İ.T.Ü. Laboratuvarı Personeli'ne,

Tezimin tamamlanması için gerekli numuneleri ve bilgileri bıkmadan temin eden Marshall firmasından Çevre Müh. Sn. Eymen DAYMEN'e, Akzo Nobel firmasından Üretim Müd. Sn. Necati PAŞALI'ya, numunelerin ulaştırılmasında emeği geçen Sn. Arif ÇAKIR ve Sn.Selim ÜNAL'a,

Laboratuvar çalışmaları esnasında beni yalnız bırakmayan ve deneylerime önemli katkılarda bulunan sevgili yüksek lisans arkadaşlarıma,

Ve hayatım boyunca desteğini benden hiç esirgemeyen, daima yanımda olan ve her türlü özveride bulunan CANIM AİLEM'e teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2009

Deniz ÇAKIR
Çevre Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. ALKİD REÇİNESİ, ÜRETİMİ VE OLUŞTURDUĞU KİRLENME	5
2.1 Alkid Reçineler	5
2.1.1 Reçineler	5
2.1.2 Alkid reçinelerin tarihçesi	5
2.1.3 Alkid reçinelerin genel özellikleri	6
2.2 Alkid Reçinesi Üretimi.....	7
2.2.1 Alkid reçinesi üretiminde kullanılan hammaddeler	8
2.2.2 Alkid reçinelerin sınıflandırılması	12
2.2.3 Alkid reçinesi üretiminde kullanılan teknikler	14
2.2.3.1 Alkoliz prosesi.....	14
2.2.3.2 Asidoliz prosesi	15
2.2.3.3 Yağ asidi prosesi.....	15
2.2.3.4 Polikondenzasyon prosesi	18
2.2.4 Alkid reçinesi üretim prosesleri.....	18
2.2.5 Alkid reçinesi üretiminde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar	25
2.3 Sektör Bazında Değerlendirme	33
2.3.1 Organik kimyasallar plastikler ve sentetik elyaflar	33
2.3.2 Alt kategorizasyon	34
2.4 Alkid Reçinesi Üretim Prosesleri Kirletici Özellikleri	35
2.4.1 Su kirlenmesi	35
2.4.2 Atıksu ve kirletici kaynakları	36
2.4.3 Kirletici parametreler	36
2.5 Örnek Tesis	37
2.5.1 Genel bilgiler	37
2.5.2 Tesiste alkid reçinesi üretim prosesi	38
2.5.2.1 Boya endüstrisi alkid reçine üretim prosesi	39
2.5.3 Alınan önlemler	39
2.6 Arıtma Prosesleri.....	40
2.6.1 Havalandırma prosesi.....	40
2.6.1.1 Havalandırma prosesi teorisi.....	41

2.6.1.2 Havalandırma işlemleri	42
2.6.2 Asit kraking prosesi	43
2.6.3 Kimyasal oksidasyon	45
2.6.4 İleri kimyasal oksidasyon	50
3. YAPILAN ÇALIŞMALAR	53
3.1 Alkid Reçinesi Üretimi Atıksu Karakterini Temsil Eden Çalışmalar	53
3.2 Alkid Reçinesi Üretimi Atıksu Arıtılabilirliği ile İlgili Çalışmalar	54
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	61
4.1 Atıksu Karakterizasyonu	61
4.2 Planlanan Çalışmalar	64
4.3 Materyal Metod.....	67
4.3.1 Havalandırma deneyleri.....	67
4.3.2 Asit kraking deneyleri	69
4.3.3 Koagülasyon flokülasyon deneyleri	69
4.3.4 Oksidasyon deneyleri	69
4.3.5 İleri oksidasyon deneyleri.....	71
4.3.6 Sabunlaştırma deneyleri	71
4.3.7 Kullanılan ölçüm yöntemleri	71
4.4 Deneysel Çalışma	72
4.4.1 Havalandırma deneyleri.....	72
4.4.1.1 Uçucu fraksiyon absorpsiyon deneyleri	80
4.4.2 Asit kraking deneyleri	82
4.4.3 Koagülasyon flokülasyon deneyleri	85
4.4.4 Oksidasyon deneyleri	87
4.4.4.1 Klor oksidasyonu	88
4.4.4.2 Hidrojen peroksit oksidasyonu	91
4.4.4.3 Ozon oksidasyonu	93
4.4.5 İleri oksidasyon deneyleri.....	94
4.4.6 Sabunlaştırma deneyleri	96
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	99
KAYNAKLAR.....	103
EKLER	107
ÖZGEÇMİŞ.....	111

KISALTMALAR

KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	: Toplam Organik Karbon
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
AKM	: Askıda Katı Madde
USEPA	: United States Environmental Protection Agency
OKPSE	: Organik Kimyasallar Plastikler ve Sentetik Elyaflar
SIC	: Standard Industrial Classification
UOM	: Uçucu Organik Madde
DDT	: Dikloro Difenol Trikloroetan
αBHC	: Alfa Benzen Hekzaklorür
Hng	: Ham Numuneye Göre
HŞ	: Havalandırma Şiddeti

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	: Kuruma yeteneklerine göre yağların sınıflandırılması.....	12
Çizelge 2.2	: Yağ uzunluğuna göre alkidlerin sınıflandırılması	13
Çizelge 2.3	: Değişik miktarlardaki keten yağının alkid özelliklerine etkisi.....	23
Çizelge 2.4	: Çeşitli yağların alkid özelliklerine etkisi.....	23
Çizelge 4.1	: Alkoliz atıksuyu karakteri.	61
Çizelge 4.2	: Esterifikasyon prosesi atıksu karakterizasyonu.	62
Çizelge 4.3	: 1. Numune, kontrol parametreleri ve değerleri.....	62
Çizelge 4.4	: Atıksu karakteri ile ilgili literatür karşılaştırmaları	64
Çizelge 4.5	: Havalandırma prosesi, hava şiddeti değerleri.....	68
Çizelge 4.6	: 1. Esterifikasyon numunesi, havalandırma deneyi sonuçları, 32 saat.....	73
Çizelge 4.7	: 2. Numune, farklı hava şiddetleri ile yürütülen havalandırma deneyi sonuçları, 32 saat.....	77
Çizelge 4.8	: 3. Numune, havalandırma deneyi sonuçları, 32 saat.	78
Çizelge 4.9	: Havalandırma deneyi sonuçları, 32 saat.....	78
Çizelge 4.10	: Danışman firma Envirotek, havalandırma prosesi, karşılaştırma değerleri.	79
Çizelge 4.11	: Baskı tekstil atıksuyu, havalandırma prosesi, karşılaştırma değerleri.....	80
Çizelge 4.12	: Absorbanlı havalandırma deneyi, KOİ giderimi	82
Çizelge 4.13	: Asit kraking deney sonuçları, 1000 mg/L FeCl ₃ , 10 mg/L polielektrolit, pH 2-2.5	83
Çizelge 4.14	: Ham atıksu, koagülasyon flokülasyon deneyi.	86
Çizelge 4.15	: Havalanmış atıksu, koagülasyon flokülasyon deneyi	87
Çizelge 4.16	: Ham numune, klor oksidasyonu.	88
Çizelge 4.17	: Ham numune, asit kraking, klor oksidasyonu	89
Çizelge 4.18	: Havalanmış numune, asit kraking, klor oksidasyonu, 1.....	89
Çizelge 4.19	: Havalanmış numune, asit kraking, klor oksidasyonu, 2.....	89
Çizelge 4.20	: Havalanmış numune, asit kraking, koagülasyon flokülasyon, klor oksidasyonu.	90
Çizelge 4.21	: Ham numune, hidrojen peroksit oksidasyonu.	91
Çizelge 4.22	: Havalanmış numune, asit kraking, hidrojen peroksit oksidasyonu. ...	92
Çizelge 4.23	: Havalanmış numune, asit kraking, koagülasyon flokülasyon, hidrojen peroksit oksidasyonu	92
Çizelge 4.24	: Hidrojen peroksit oksidasyonu, düşük pH	93
Çizelge 4.25	: Havalanmış numune, asit kraking, ozon oksidasyonu	93
Çizelge 4.26	: Fenton deneyi sonuçları	95
Çizelge 4.27	: Ham numune, kademeli Fenton deneyi sonuçları.....	95
Çizelge 4.28	: Sabunlaştırma deneyi sonuçları.	97

Ek A.1	: Numune 1, absorbandsız havalandırma ile KOİ değişimi.....	108
Ek A.2	: Numune 1, absorbandsız havalandırma ile TOK değişimi.....	109
Ek A.3	: Numune 1, havalandırma ile KOİ/TOK oranı değişimi.....	110
Ek A.4	: Numune 1, absorbanlı havalandırma deneyi 148 saat.....	110

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Sektörde yaygın kullanımı olan polialkoller.	9
Şekil 2.2	: Sektörde yaygın kullanımı olan polifonksiyonel asitler.	10
Şekil 2.3	: Triglicerid yağ yapısı.	10
Şekil 2.4	: Kullanılan yağ asitleri.	11
Şekil 2.5	: Alkoliz reaksiyonu.	16
Şekil 2.6	: Asidoliz reaksiyonu.	17
Şekil 2.7	: Polikondenzasyon reaksiyonu ...	18
Şekil 2.8	: Monogliserid prosesi ikinci aşama reaksiyonu.	20
Şekil 2.9	: Yağ asidi prosesi alkid oluşum reaksiyonu.	21
Şekil 2.10	: Yağ asidi prosesi modifikasyon reaksiyonu.	22
Şekil 2.11	: Reaktör örneği.	24
Şekil 2.12	: Ftalik asit etilen glikol reaksiyonu.	25
Şekil 2.13	: Ftalik asit etilen glikol reaksiyonu 1. Aşama	26
Şekil 2.14	: Yarı ester ürün.	26
Şekil 2.15	: Uzun zincirli polyester ürün	26
Şekil 2.16	: Ftalik anhidrit etilen glikol reaksiyonu.	27
Şekil 2.17	: Lineer düz zincirli ürün.	28
Şekil 2.18	: Çapraz bağlanmış polyester yapı.	28
Şekil 2.19	: Ester değişimi reaksiyonu.	29
Şekil 2.20	: Alkoliz reaksiyonu.	29
Şekil 2.21	: Asidoliz reaksiyonu	29
Şekil 2.22	: Reaktan miktarına göre alkoliz reaksiyonu.	30
Şekil 2.23	: Termal polimerizasyon reaksiyonu.	31
Şekil 2.24	: Diels Alder Reaksiyonu	32
Şekil 2.25	: Sübstitüsyonlu katılma reaksiyonu	32
Şekil 2.26	: Esterleşme reaksiyonu	33
Şekil 2.27	: Marshall Boya ve Vernik Sanayi A.Ş.	37
Şekil 2.28	: İki film kavramı	41
Şekil 4.1	: Absorbansız havalandırma düzeneği	67
Şekil 4.2	: Absorbanlı havalandırma düzeneği	68
Şekil 4.3	: Ozon reaktörü ve seri bazlı üç adet gaz yıkama şişesi	70
Şekil 4.4	: Ozon reaktörüne bağlı ozon üretici.	70
Şekil 4.5	: Havalandırma deneyi KOİ değişim grafiği.	72
Şekil 4.6	: Havalandırma deneyi giderim verimi değişim grafiği.	73
Şekil 4.7	: Havalandırma deneyi TOK değişim grafiği.	76
Şekil 4.8	: Havalandırma deneyi KOİ/TOK değişimi.	76
Şekil 4.9	: Absorbanlı havalandırma deneyi kütle değişim grafiği.	81

ALKİD REÇİNESİ ÜRETİMİ ATIKSU PROFİLİ VE ARITILABİLİRLİĞİ

ÖZET

Çevre kirlenmesinde önemli yer tutan endüstriyel kirlenmenin en önemli boyutlarından bir tanesi toksik ve kuvvetli atıksulardır. Alkid reçineleri başta kaplama ve boya endüstrisi olmak üzere bir çok kullanım alanı bulunan gerek Dünya’da gerek Türkiye’de üretimi yaygın ve çeşitli kapasitelerde gerçekleştirilen bir üründür. Bu ürünün üretimi kuvvetli organik atıksu oluşumuna yol açmaktadır. Alkid reçinesi atıksularının arıtımı ile ilgili yapılmış çalışma sayısı sınırlıdır. Bu atıksuların, özellikle küçük ölçekli tesislerde az miktarda üretimi biyolojik arıtmadan çok fiziksel-kimyasal arıtma yöntemleri ile, en azından ön arıtma düzeyinde arıtımını zorunlu hale getirmektedir.

Bu çalışmanın amacı, alkid reçinesi atıksularının karakterizasyonunun yapılması ve bu atıksuların arıtımında kullanılabilecek fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemlerinin belirlenerek, bu yöntemlerin performansları ve uygulama esaslarının ortaya konmasıdır. Bu amaç çerçevesinde gerçekleştirilen çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Alkid reçinesi üretimi atıksuları temel kirlenici parametresi olarak organik madde içermekte olup KOİ konsantrasyonu 20000-40000 mg/L arasında değişmektedir. Atıksu numunelerine öncelikle havalandırma, asit kraking ve koagülasyon flokülasyon prosesleri ve bunların kombinasyonları uygulanmış, bu uygulamalar ile atıksuyun organik içeriğinde % 50’nin üzerinde azalma sağlanmıştır. Kimyasal oksidasyon çalışmaları klor, ozon, hidrojen peroksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu oksidanlardan ozonun işletme problemlerine yol açtığı tespit edilmiştir. Klorun nötr pH’ta yürütülen oksidasyonu ile hidrojen peroksitin asidik pH’ta uygulanması benzer ve % 50’ye varan organik madde giderimleri sağlamış ve pratik olarak uygulanabilecek oksidasyon alternatifleri olarak değerlendirilmiştir. İleri oksidasyon yöntemi olarak Fenton prosesi uygulaması yapılmış, % 60’lık bir giderim verimi ile bu prostesten en yüksek organik madde giderimi elde edilmiş, prosesin optimum koşulları belirlenmiştir. Ayrıca geri kazanmaya yönelik kalsiyum ve baryum sabunlarının oluşturulmasına dayanan bir kimyasal çöktürme uygulaması da yapılmıştır.

CHARACTERIZATION AND TREATABILITY OF ALKYD RESIN PRODUCTION WASTEWATER

SUMMARY

Some of the most important size of industrial pollution which has an important part in environmental pollution are toxic and strong wastewaters. Alkyd resin is a product that have very much usage areas as first in coating and paint industries and its production is realized in common and various capacities in both Turkey and The World. Production of this product leads to formation of strong organic wastewater. The number of studies which is done about refining alkyd resin wastewater are limited. Small amount production of this wastewaters especially in small-scale facilities make it neccessary to treat with using physical-chemical treatment method rather than biological treatment at least in pre-treatment level.

The purpose of this study is making characterization of alkyd resin wastewater and to assess the performance of these methods and application principles which can be used for physical and chemical treatment. The results which has been realized as a part of this purpose can be summarized below.

Wastewaters of alkyd resin production includes organic matters as main pollutant parameter and its COD concentration changes between 20000-40000 mg/L. Wastewater samples are performed with air stripping, acid cracking and coagulation flocculation applications and with their combinations. More than 50 percent reduction in organic-compounds is provided with these applications. Chemical oxidation has been realized by using chlorine, ozone and hydrogen peroxide. It is inspected that one of these oxidants, ozone caused problems. With execution at neutral pH of chlorine and execution at asidic pH of hydrogen peroxide, yielded similar and 50 percentage of organic matter reduction has been provided and it is assessed that can be applied as a practical alternative for oxidation. Fenton process application is performed as an advanced oxidation method and the highest organic matter reduction with 60 percentage removal efficiency from this process. Optimum conditions of this process has been obtained. Moreover aiming material recovery, a chemical precipitation application has been done based on forming calcium and barium soaps.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Endüstrileşme sürecinin hızla devam ettiği dünyamızda, çevre problemleri her gün biraz daha artmakta ve bu problemler toplumların gözünde daha büyük önem taşımaktadır. Özellikle ‘çevre ve insan’ stratejisiyle hareket eden gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde, çevresel problemlerin çözüme ulaştırılması yoğunluk kazanmaktadır. Yaşamın bir parçası olan çevrenin ve doğal kaynakların en iyi şekilde kullanılması ve devamlılığı için endüstride yapılan çalışmalar ve alınan önlemler de paralel olarak artış göstermektedir.

Günümüzde çevre bilincine ulaşmış tüm dünya ülkelerinde, doğal kaynakların korunumu ve sürekliliği açısından önemli faaliyetlerden biri olan “atık yönetimi” endüstride öncelikli yer almaktadır. Bilinmelidir ki ürün ve ürün gruplarının çeşitliliği, atık yönetimi alanını genişletmekte, zorlaştırmakta, dolayısıyla bu durum endüstrilerden kaynaklanan atıksulara da yansımaktadır.

Çevre mühendisliği açısından büyük önem taşıyan, arıtılması hayli zor olan atıksu türlerinden birisi de bu tezin çalışma konusu olan alkid reçinesi üretimi atıksularıdır.

Alkid reçinesi, “Organik Kimyasallar, Plastikler ve Sentetik Elyaf lar ” endüstrisi adı altında, bir esterifikasyon prosesi neticesinde üretilmekte ve inşaat, boya, otomotiv, kaplama vs. gibi çok ve farklı ölçekli sanayi dalında geniş kullanım alanı bulmaktadır. Örneğin yüzey kaplama endüstrisinde alkid reçinesi kullanımı, diğer solvent bazlı organik kaplayıcı maddeler içinde son 30 yıldır en yüksek oranı teşkil etmektedir. Dünya genelinde ve ülkemizde yaygın kullanım alanı bulan bu maddelerin üretimi neticesinde ortaya çıkan atıksular çevre mühendisliği açısından göz ardı edilemeyecek derecede öneme sahip atıksulardır.

Bir seri esterifikasyon reaksiyonundan oluşan alkid reçinesi üretimi atıksuları, kuvvetli organik madde içeren atıksulardır. Bunun yanı sıra toksik madde muhteva ederler. Ancak alkid reçinesi üretimi atıksularının biyolojik arıtılabilirliği konusunda herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Bununla beraber alkid reçinesi atıksuları, düşük

akımlarla, küçük miktarlarda oluşur. Bu durum da atıksuyun fiziksel, kimyasal yöntemlerle arıtılabilme potansiyelinin ortaya konmasını zorunlu kılmaktadır.

Üretimi giderek artan, buna rağmen atıksu arıtımı problemlili ve zor olan alkid reçineleri atıksuları ile ilgili yapılan çalışmalar ve değerlendirmeler oldukça kısıtlıdır. Bu çerçevede alkid reçinesi üretimi atıksularının fizikokimyasal yöntemlerle ön arıtılabilirliğinin incelenmesi önem taşımaktadır.

Bu bilgiler ışığında yaygın olarak boya ve kaplama sanayinde kullanılan alkid reçinesi üretimi atıksularının karakterizasyonunun yapılarak, atıksu profilinin ortaya konması, muhtelif fizikokimyasal ön arıtma yöntemleri ile arıtılabilirliğinin irdelenmesi, değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Çevre mühendisliğinde atıksuların arıtımında, en fazla problem teşkil eden atıksular kuvvetli organik madde içeriğine sahip atıksulardır. Kuvvetli organik madde içeren atıksular arasında kaynak bazında arıtılabilirliği en az incelenen buna karşın hem ülkemizde üretimi yaygın olarak yapılan atıksulardan biri de konsantre “Esterifikasyon Prosesi” atıksularıdır. En tipik esterifikasyon proseslerinden biri de “Alkid Reçinesi Üretimi ” prosesidir. Alkid reçineler, polialkoller ile polifonksiyonel asitlerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu meydana gelen bir çeşit sentetik reçinedir.

Deneyisel çalışmalarda, ülkemizde faaliyet göstermekte olan bir boya ve vernik sanayinden alınan, alkid reçinesi üretimi prosesini atıksuları kullanılmıştır.

Yüksek organik madde muhtevasına sahip, arıtılabilirliği hayli zor olan ve bununla beraber toksik madde içeren bu atıksuların;

Karakterizasyonunun yapılması, organik madde içeriğini temsil eden parametrelerin tespitiyle genel atıksu profilinin çıkarılması, atıksuyun fiziksel ve kimyasal yapısının tanımlanması, bu atıksuların çeşitli yöntemlerle ön arıtılabilirliğinin ortaya konabilmesi için teknik ve ekonomik yönden uygulanabilir fiziksel – kimyasal ön arıtma yöntemlerinin deneyisel olarak araştırılması ve çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi bu tez çalışmasının esas amacıdır.

Tanımlanan amaca yönelik olarak çalışma iki aşamada ele alınmıştır;

- Çalışmanın ilk aşamasında, fiziksel ayırım yöntemlerine yer verilmiş, nispeten basit, uygulaması kolay ve maliyeti düşük bu yöntemlerin sağlayabileceği verimler ve atıksu yapısındaki değişimler belirlenmiştir.
- İkinci aşamada ise, kimyasal oksidasyon yöntemlerinin uygulamaları yine basitten daha radikal yöntemlere doğru incelenerek değerlendirilmiştir.

Bu kapsamda çalışmanın;

2. Bölümünde alkid reçinesi genel özellikleri ve üretim prosesleri ele alınmış, üretim esnasında gerçekleşen reaksiyonlar incelenmiş, üretim sektör bazında değerlendirilerek, esterifikasyon prosesine bağlı atıksu karakteri ve kirletici parametreler ortaya konmuştur. Numunenin temin edildiği örnek tesis ve uygulanabilir arıtma yöntemleri de bu bölümde ele alınmıştır.

3.Bölümde bu atıksularla ilgili yapılan kısıtlı sayıdaki atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirlik ile ilgili çalışmalar değerlendirilmiştir.

4. Bölümde yapılan deneysel çalışmalar ile öncelikle tez çalışmasına esas teşkil eden atıksuyun karakterizasyonu ortaya konmuş devamında planlanan çalışmaların materyal ve metod kısmında belirtilen düzende uygulanmasıyla arıtılabilirlik deneyleri sonuçları elde edilmiş ve yorumlanmıştır.

2. ALKİD REÇİNESİ ÜRETİMİ VE OLUŞTURDUĞU KİRLLENME

2.1 Alkid Reçineler

2.1.1 Reçineler

Reçineler, bitkilerde bir yağ içerisinde erimiş halde veya zamkılarla birlikte bulunurlar. Ancak reçineler bitkilerden saf olarak elde edilmeyip, yağ gibi çeşitli maddelerin reaksiyona sokulması ile elde edilir. Bugün sanayide tabii reçinelerin yerini büyük ölçüde suni reçineler almıştır. Suni reçineler, fiziksel yönden tabii reçinelere benzese de kimyasal yönden farklılıklar gösterirler. Suni reçineler en çok boya, kaplama malzemesi, vernik, yapıştırıcı ve iyon değiştiricilerin üretiminde kullanılır [1]. Boya ve kaplama endüstrisinde reçineler, bağlayıcı madde olarak kullanılır. Reçineler (bağlayıcılar), boya filminin fiziksel dayanımını sağlar ve bu dayanım sayesinde yapışma, çizilme, darbe direnci, esneklik, kimyasal maddelere karşı dayanım, korozyon direnci gibi birçok fonksiyonel özellik bu sayede oluşur. Ayrıca bu maddelerin kuruma süresi özelliklerini de tayin ederler. Bilinen reçine türleri, polyester reçineler, *standart alkid reçineler*, nitroselüloz reçineler, fenolik reçineler, üre reçineleri, melamin reçineler, poliüretan reçineler, epoksi reçineler poliamidler, polivinil grupları, poliakrilat reçineler, silikonlar olarak sıralanabilir [2].

2.1.2 Alkid reçinelerin tarihçesi

Polialkollerle polifonksiyonel asitlerin reaksiyonu sonucunda meydana gelen bir sınıf sentetik reçineye 1927 yılında Kienle tarafından alkid adı verilmiştir [3]. Bu isim “alcohol” kelimesinin “al” hecesi ile “acid” kelimesinin “cid” hecesinin birleşmesi ve fonetik değişmesinden meydana gelmiştir.

Polifonksiyonel asitlerin polialkollerle kondenzasyon polimerizasyonu sonucu meydana getirdiği bu reçine karakterli madde, uzun zamandan beri bilinmektedir. 1847’de Barzelius tartarik asit ile gliserinin reaksiyonu sonucu kırılğan ve reçinemsî bir polimer olan ilk polyester ürününü elde etmiştir. 1856’da Van Bemmelen tarafından reçinemsî polyester ürün eldesinde ilk sistematik buluş yapılmıştır. Van

Bemmelen sırasıyla süksinik asit, sitrik asit ve ayrıca süksinik-benzoik asit karışımının gliserin ile kondenzasyon ürünlerini elde etmiştir. Bu çeşit polimerler üzerinde 1856'da Debus, 1863'de Lourenco, 1880'de Furaro ve Danesi tarafından çalışmalar yapılmıştır. Desplat tarafından 1859'da etilen glikolün D-tartarik asitle olan polikondenzasyon ürünü elde edilmiştir. 1894'de Vorlander etilen glikolün maleat, fumarat ve süksinat polyesterlerini elde etmiştir. Kırılgan ve camsı gliserol-ftalik anhidrit polimeri ilk defa 1901'de Watson Smitt tarafından yapılmıştır [4].

Alkid reçineleri üzerindeki sistematik araştırmalar 1912'de General Electric Company tarafından başlatılmıştır. Bu şirketten Freidburg, Arsem, Callahan, Dawson ve Howell gliserin-ftalik anhidrit reaksiyonlarını incelemiş ve ftalik anhidritin bir kısmı bir monobazik asit ile değiştirilirse ürünün daha elastiki olduğunu ve yalnızca gliserin-ftalik anhidrit ile elde edilen ürüne göre daha iyi çözünme özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir [4].

Alkid reçinelerin önemi doymamış yağ asidi içeren gliserin ftalatın eldesine kadar fark edilmemiştir. Yağ asitlerinin alkid reçinesinin yapımına sokulması General Electric' ten Kienle tarafından başarılmasından sonra alkid reçineleri yüzey kaplama sanayinde önemli yer almıştır. Birinci Dünya Savaşı ve sonrasında yapılan çeşitli buluşlar bu sanayiye yardımcı olmuştur [5].

2.1.3 Alkid reçinelerin genel özellikleri

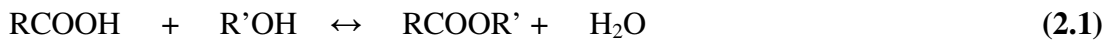
Alkid reçinesi kaplama ve boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir çeşit sentetik reçinedir [6]. Bu reçineler, daha önce de belirtildiği gibi polialkoller ile polifonksiyonel asitlerin kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşurlar. Reaksiyon sonunda düz zincirli alkidler elde edilir. Bu halleri ile kullanım alanları sınırlı olduğundan alkid reçineler, diğer reçinelerle, yağlarla veya daha basit yapıdaki alkol ve asitlerle modifiye edilirler. En yaygın kullanım alanı bulan alkidler yağ ile modifiye edilmiş alkidlerdir. Öyle ki daha sonra, yağ ile modifiye terimi atılarak, bu tip kaplayıcı maddeler için sadece alkid terimi kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan ancak yağ modifikasyonu içermeyen saf polyester bazlı kaplayıcı maddelere de yağsız alkid veya doymuş polyester denilmiştir [7]. Üretilen alkid reçinelerin %97'si yüzey kaplamada kullanılır [4]. Yüzey kaplama endüstrisinde alkid reçineler, diğer solvent bazlı organik kaplayıcı maddeler içinde son 30 - 40 yıldır hala en yüksek oranı teşkil etmektedir. Bunun birçok nedeni vardır; depolama stabilitesinin yüksek

olması, maliyet/performans dengesi açısından ucuz olması ve istenilen performans özelliklerine ulaşmak için modifikasyon kolaylığı gibi başlıca nedenler sıralanabilir. Alkid reçineler hızlı ve sert kuruyan, düşük esneklikli film özelliklerinden, yavaş kuruyan, yumuşak ve esnek film özelliklerine kadar değişik şekillerde modifiye edilebilirler. Rozin, fenolik, stiren ve akrilatlarla modifiye edilen reçinelerin kuruma ve performans özellikleri daha da mükemmelleştirilebilir. Poliamid reçinelerle modifiye edilerek, tiksotropik alkid reçineleri elde edilir. Bu ürünler dış şartlara karşı mükemmel dayanıklılık gösterdiği gibi parlaklıklarını da çok uzun süre koruyabilmektedirler [7].

Alkid reçineler diğer kaplama malzemelerine göre daha az maliyetli ve uygulama süresince film tabakası gösteren bir kaplama modeli oluştururlar. Fakat, bu ince alkid film tabakası, özellikle dış koşullarda, akrilik ve poliüretan film tabakalarından daha az dirençlidir [8]. Ayrıca Alkid reçineler polyester olduklarından ve özellikle oksidasyonla kuruyan filmleri, normal ester hidrolizine maruz kalabilecek olmalarından dolayı, suya, alkalilere ve asitlere karşı hassastırlar [9]. Yukarıda da belirtildiği gibi tüm bu dezavantajlara karşın istenilen performansa ulaşabilmek için modifikasyon kolaylıkları vardır. Diğer taraftan, ester yapıları, aynı yağ uzunluğundaki epoksi esterlere kıyasla, ultraviyole ışınlarına ve ısıya karşı dayanıklı olup, parlaklık ve renklerini uzun bir süre koruyabilirler [7].

2.2 Alkid Reçinesi Üretimi

Esterifikasyon: Esterleşme genel olarak, organik asit ve alkolün reaksiyona girerek ester ve su oluşturduğu endotermik bir reaksiyondur. Reaksiyonda asidik yağlar da reaktan olarak kullanılabilir. Genel formülü ile bir esterifikasyon reaksiyonu, reaksiyon 2.1’de gösterilmektedir.



Karboksilli Alkol Ester Su

Asit

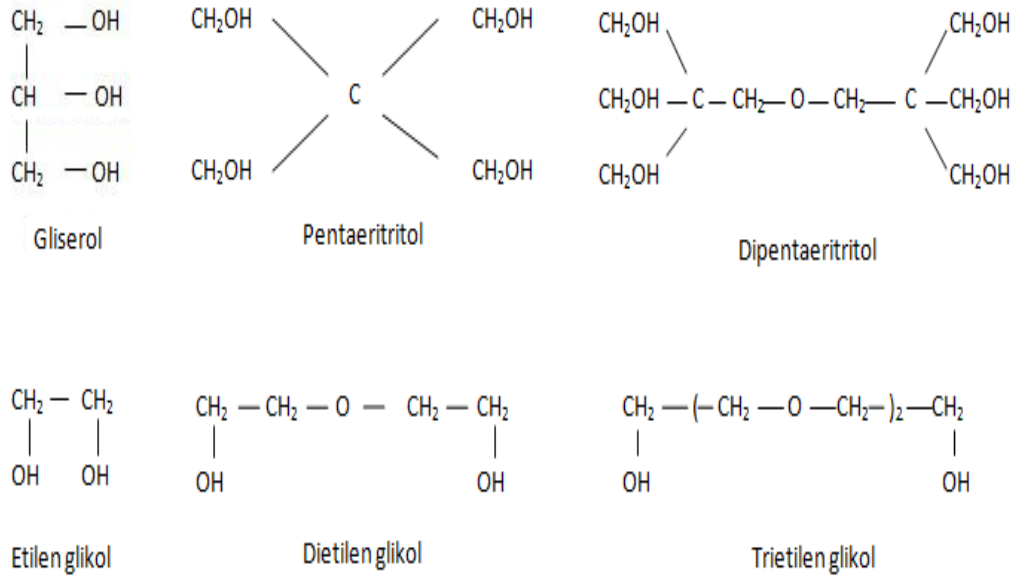
Esterleşme reaksiyonunun tersi bir hidroliz reaksiyonudur. Dolayısıyla reaksiyonu esterleşme lehine çevirmek için oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Yapısında birden çok hidroksil grubu bulunduran alkollerle yapılan esterleşme reaksiyonları basit (mono) alkollerle yapılanlara göre daha karmaşıktır. Çünkü polioller yağ asitleriyle veya esterlerle karışmazlar. İyi bir reaksiyon için 230-235°C sıcaklık ve iyi bir karıştırma gereklidir [10]. Yüksek sıcaklıklarda yürütülen esterleşme reaksiyonlarında son ürün olarak sayısız izomer ve yan ürünün bulunduğu renkli karışımlar oluşur [11]. Esterleşme reaksiyonlarında yan ürün oluşumu reaksiyonun asit katalizör veya enzim varlığında yürütülmesi ile engellenebilmektedir.

2.2.1 Alkid reçinesi üretiminde kullanılan hammaddeler

Alkid reçine üretiminde herhangi bir polialkol ve poliasidi kullanmayı düşünmek teorik olarak doğru olmakla beraber uygulamada kullanılan polialkol ve poliasit çeşidi sınırlıdır. Aşağıda bu alanda kullanılan önemli polialkoller ve polifonksiyonel asitler verilmiştir [12].

Alkid reçine üretiminde kullanılan polialkoller, gliserol, pentaeritritol, dipentaeritritol, etilenglikol, dietilenglikol, trietilenglikol, propilenglikol, trimetilpropanol, sorbitol, mannitol vb. olarak örneklenebilir [7]. Bunlardan en yaygın kullanılan polialkoller, gliserol ve pentaeritritoldür [13]. Uzun yağ alkidlerinde, yüksek fonksiyonel gruplu olması nedeniyle pentaeritritol tercih edilir. Kısa ve orta yağ alkidlerinde suya dayanıklılık, parlaklığını muhafaza ve sağlamlık özelliklerini verebildiğinden pentaeritritol-glikol karışımı tercih edilmektedir. Şekil 2.1’de yaygın kullanım alanı bulan polialkoller kimyasal yapıları ile gösterilmektedir.

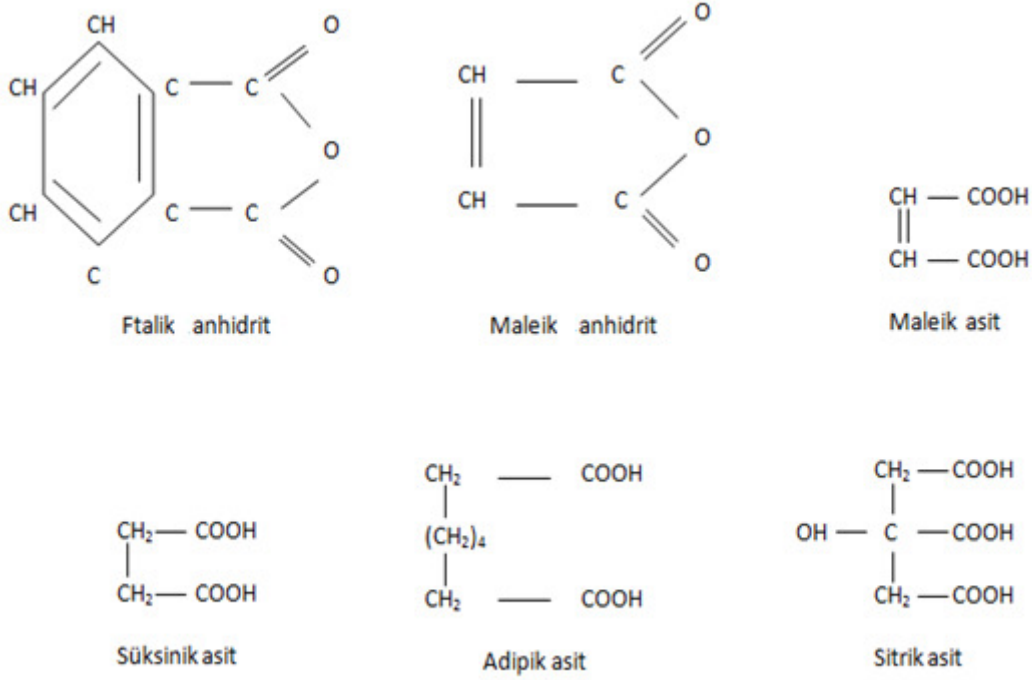
Kullanılan polifonksiyonel asitler ise genelde, ftalik asit anhidrit, maleik asit anhidrit, maleik asit, adipik asit, fumarik asit, benzoik asit, sebasik asit, sitrik asit, azeleik asit, süksinik asit, akorotik asit, trikarbalik asit, karbikanhidrit olarak karşımıza çıkar [7]. En çok kullanılan polifonksiyonel asit türü ftalik asit anhidrittir. Ucuz olan bu asit türü ile üretilen alkid reçineler kaplandıkları malzemeye sağlamlık, sertlik ve stabilite verirler. Maleik asidin giriş maddesi olarak kullanıldığı üretimlerde ise reçinenin erime noktası hayli yüksektir. Sağlam, dayanıklı ve sert alkidler, adipik asit veya diğer uzun zincirli dibazik asitlerin kullanımı neticesinde oluşurlar [14].



Şekil 2.1 : Sektörde yaygın kullanımı olan polialkoller

Benzoik asit, alkid reçinelerinde, zincir durdurucu etki gösterdiğinden molekül ağırlığı kontrolü için kullanılır. Filmlerin ilk kuruması hızlı olur ve filmin dış koşullarda parlaklığını uzun süre korumasını sağlar. İzofthalik asit, yüksek viskozite ve daha çabuk kuruma sağlamak için kullanılan dibazik asit türüdür. Maleik anhidrit ve fumarik asit, doyamamış yağın çifte bağları ile Diels-Adler reaksiyonu yaparak yüksek viskoziteli ve çabuk kuruyan alkidlerin üretiminde kullanılır. Adipik asit veya sebasik asit, lineer polimerlerin üretiminde kullanılır. Bu tür asitlerin kullanımından oluşan alkidlerin filmleri esnek ve daha az rijittir. Alkid reçinelere plastifiyan özellik kazandırmak amacıyla kullanılır. En yaygın kullanım alanı teneke kutu kaplamacılığında kullanılan polyester reçine üretimidir [7]. Yaygın olarak kullanılan polifonksiyonel asitler kimyasal yapıları ile Şekil 2.2’de verilmektedir.

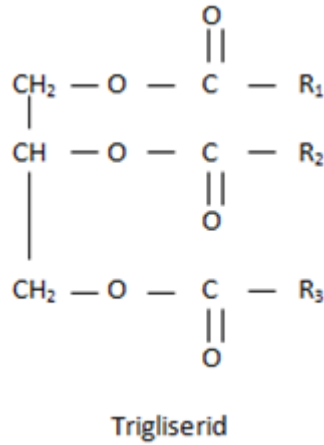
Ftalik anhidrit ile gliserolün reaksiyonu sonucunda elde edilen alkid reçineler ticari olarak çok az kullanım alanı bulmuşlardır. Buna karşılık bitkisel yağlar ve diğer uygun reçinelerle modifiye edilmiş alkidler yüzey kaplama materyalleri olarak kullanılabilirler. Yağla modifiye alkidler yumuşak viskoz reçinelerdir. Bunlar bir çözücü ile inceltirilip daha sonra kuruyucu ilave edilmesiyle kaplayıcı olarak kullanılırlar [3].



Şekil 2.2 : Sektörde yaygın kullanımı olan polifonksiyonel asitler

Alkid reçine üretiminde en çok kullanılan yağlar ve yağ asitleri, keten yağı, ayçiçek yağı, soya yağı, hint yağı, laurik asit, miristik asit, palmitik asit, stearik asit, oleik asit, risinoleik asit, linoleik asit, linolenik asit vb. olarak sıralanabilir [2]. Yağlar trigliserid yapılı maddelerdir. Trigliseridler, bitkisel ve hayvansal yağlarda bulunurlar. Bunlar uzun zincirli yağ asitleri içeren trigliseridler yapısında olup, bir mol gliserinin üç mol yağ asidiyle meydana gelen esterleridir.

Asitlerin zincir uzunlukları C 12'den C 18'e kadar değişir, ancak en çok rastlanan C18 türleridir. Trigliseridlerin genel yapısı Şekil 2.3' te gösterildiği gibidir.



Şekil 2.3 : Trigliserid yağ yapısı

Trigliserid yapıda görülen R_1 , R_2 , R_3 yağ asidi radikalleridir. Yağ asitleri yapısal olarak bazı farklılık gösterirler. Bu farklılıklar;

- $C=C$ çifte bağ sayısı (doymamışlık derecesi)
- Çifte bağların rölatif pozisyonu (konjugasyon derecesi)
- Karbon iskeletinde polar grupların olup olmadığı (OH veya $C=O$)' dır.

Yağlar birbirleriyle karşılaştırıldığında karakterlerindeki değişikliğin nedeni, yağ asidi yapılarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Her bir yağ molekülünde birden fazla yağ asidi türü bulunabileceğinden, belirli bir yağın özellikleri direkt olarak yağ asidi kompozisyonu ile ilişkilendirilir [7]. Çünkü yağ asitleri trigliserid molekülünün hem en büyük kısmını hem de en reaktif kısmını oluşturdıklarından, bir yağın kimyasal ve fiziksel özellikleri, büyük ölçüde yağ asitlerinin özelliklerine bağlıdır [4]. En çok kullanılan yağ asitleri kimyasal formülleri Şekil 2.4'te verilmiştir.

$CH_3-(-CH_2-)_{10}-COOH$	$CH_3-(-CH_2-)_{7}-COOH$	$CH_3-(-CH_2-)_{14}-COOH$
Laurik asit	Miristik asit	Palmitik asit
$CH_3-(-CH_2-)_{16}-COOH$	$CH_3-(-CH_2-)_{7}-CH=CH-(-CH_2)_7-COOH$	
Stearik asit	Oleik asit	

Şekil 2.4 : Kullanılan yağ asitleri

Doğal yağ asitleri karboksil grubu düz hidrokarbon zincirin sonuna bağlı alifatik asitlerdir. Bazı istisnalar dışında bunların hepsi çift sayıda karbon atomu içerirler. Her bir asidin diğerinden farkı, zincirdeki karbon atom sayısı ve eğer mevcut ise karbon atomları arasındaki çift bağların yeri ve sayısıdır. Hiç çift bağ içermeyen yağ asitleri doymuş yağ asitleridir. Bir veya daha çok çift bağ içeren yağ asitleri doymamış yağ asitleridir [4]. Gliserid yağlar genellikle kuruyan, yarı kuruyan, kurumayan yağlar olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma, yağın havada kuruyabilme yani atmosfer koşullarında belirli bir film oluşturabilme yeteneğini yansıtır. Bu yetenek direkt olarak yağ asidi kompozisyonu ile ilişkilidir [7]. 18 karbon atomlu ve yalnız bir çift bağa sahip asitlerden oluşan yağlar kurumazlar. İki veya daha fazla doymamışlığa sahip asitlerden oluşan yağlar ise kuruyan yağlardır. Çin odun yağı ve dehidrate hint yağında olduğu gibi eğer doymamış bağlar konjuge ise bu durum boya ve lak tekniğinde daha çabuk kuruma ve daha iyi suya

dayanıklılık gibi özellikler ortaya çıkarır [4]. Genel olarak en az iki çift bağ içeren yağ asitleri, havadaki oksijenle reaksiyona girerek çapraz bağ oluşturur. Bu tip yağlar hava kurumalı yağlar diye sınıflandırılır. Kurumanın hızı çift bağların konjuge olmasıyla artar [7]. Çizelge 2.1’de organik yüzey kaplamada kullanılan bazı yağların kuruma yeteneklerine göre sınıflandırılması verilmiştir.

J. H. Greaves hava kurumalı özelliğine sahip yağların kuruma kabiliyetlerine nitelik kazandırmak amacıyla kuruma endeksi denilen bir eşitlik tanımlamıştır[9];

$$\text{Kuruma Endeksi} = (\% \text{ Linoleik asit} + 2 \times \% \text{ Linolenik asit}) \quad (2.2)$$

Buna göre kuruma endeksi 70’den büyük olan yağlar kuruyan yağ sınıfına girer.

İyot indisi tayiniyle bir yağın doymamışlık derecesini ölçmek mümkündür. Trigliserid yağların sanayide değerlendirilmesi yönünden doymamışlık derecelerine ve buna bağlı olarak kuruma ve polimerizasyon özelliklerine göre sınıflandırması yapılırken iyot indisleri temel alınır. İyot indisi 130 ve üzeri yağlar kuruyan yağ sınıfına girerler. Yarı kuruyan yağların iyot indisleri 90-130 aralığında iken kurumayan yağlarda bu değer 90’dan küçüktür. Konjuge yağların iyot indisleri Woburn metoduyla daha hassas bir şekilde tayin edilebilir. Daha yaygın kullanılan Wijs metodu ise, konjuge olmayan sistemler için daha kantitatifdir [4].

Çizelge 2.1 : Kuruma yeteneklerine göre yağların sınıflandırılması [2].

Kuruyan	Yarı Kuruyan	Kurumayan
Çin	Balık	Hint
Oiticica	Soya	Koko
Keten	Ayçiçek	Hidrojenize Hint
	Safran	Sentetik Yağ
	Dehidrate Hint	Asitleri
	Ağaç	Zeytinyağı

2.2.2 Alkid reçinelerin sınıflandırılması

Alkid reçinelerin karakterini esas olarak hammadde olarak kullanılan yağ veya yağ asitleri tayin eder. Kullanılan polialkol ve/veya polifonksiyonel asitlerin de karakterizasyona etkisi mevcuttur. Ancak bu hususta esas belirleyici hammaddeler yağlar/yağ asitleri bunların miktarı ve tipi olduğundan alkid reçinelerin

sınıflandırılması ile ilgili hususları çalışmanın bu kısmında aktarmak uygun görülmüştür.

Alkid modifikasyonunda kullanılan yağ miktarı ürünün özelliklerine etki eden bir faktördür. Yağ miktarının azalmasıyla viskozite artar ve buna ilave olarak film sertliği parlaklığı, renk dayanıklılığı artar. Yağ miktarının artmasıyla boya akışında üstünlük, fırça ile satha tatbik etmede üstünlük ve pigment öğütmede kolaylık sağlanır [4].

Alkid reçinesinin modifiye edilmesinde kullanılan yağın cinsi de modifiye edilmiş alkid reçinesinin özelliklerine büyük ölçüde etki eder. Yağla modifiye edilmiş alkid reçinesinin yeterli kuruma özelliğine sahip olabilmesi için modifikasyonda kullanılan yağ veya yağ asidinin iyot değerinin (iyot indisi ile, yağın doymamışlık derecesini ölçmek mümkündür bu şekilde kuruma özelliği hakkında bir sınıflandırma yapılabilmektedir) 125-135 arasında olması gerekir. Daha düşük iyot değerli yağlar alkide iyi kuruma özelliği vermezler ve kuruma çok uzun zaman alır. Daha önce de belirtildiği gibi yağı oluşturan yağ asitlerinde konjuge çifte bağlar varsa bu durumda suya dayanıklılık ve daha çabuk kuruma gibi bazı üstün özellikler de elde edilir [4].

Kurumayan yağlarla modifiye edilen alkidler havada kuruyan vernik yapımında kullanılamazlar. Bunlar selülozik vernik yapımında kullanılabilirler. Bu nedenle modifiye alkid reçinesi üretiminde yarı kuruyan ve kuruyan yağlar tercih edilir [4].

- Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandırma : Yağ uzunluğu reaksiyon bitiminde elde edilen bir alkid reçinesinin toplam katı reçinedeki yağ (veya trigliserid yağ üzerinden hesaplanan yağ asidinin) yüzdesiyle ifade edilir. Bu sınıflandırma Çizelge 2.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.2 : Yağ uzunluğuna göre alkidlerin sınıflandırılması [2].

Alkid Türü	Yağ Oranı
Çok uzun yağlı alkidler	yağ oranı % 70’den fazla
Uzun yağlı alkidler	yağ oranı % 55-70 arası
Orta yağlı alkidler	yağ oranı % 45-55 arası
Kısa yağlı alkidler	yağ oranı % 45’den az

Uzun yağlı alkidler, çok iyi yayılma, elastikiyet, kolay sürülebilirlik gösterir. Buna karşılık yüksek yağ içeriği dezavantaj da getirir. Filmin sertleşmesi uzun zaman alır.

Sararma ve parlaklık gibi özellikler kullanılan yağın cinsine bağlı olarak değişir. Esas itibarıyla dekoratif boyalarda kullanılır.

Orta yağlı alkidlerin en önemli özelliği diğer bağlayıcılarla kombine edilebilmeleridir. Çoğu bazik pigmentlerle uyur. Kısmen selülozik reçinelerle de kombine edilirler. Genel olarak sanayi boyalarında, hava ve fırın kurumalı boyalarda, radyatör, oto tamir, korozyon boyalarında kullanılır.

Kısa yağlı alkidler esas olarak fırın kurumalı, asit kurumalı boyalarda ve selülozik reçine kombinasyonlarında kullanılır. Kurumayan yağlarla imal edilenleri yüksek sararma direnci ve yüksek sıcaklıklara dayanan filmler verir. Selülozik reçineyle kombine edilmiş kısa yağlı alkidler, özellikle mobilya sektöründe büyük bir kullanım alanı bulur. Buna ilave olarak metal boyalarında, kağıt laklarında da kullanılırlar. Alkidleri yağ tipine göre de sınıflandırmak mümkündür [2].

- Yağ Tipine Göre Sınıflandırma

Oksitlenebilen alkidler; kuruyan veya yarı kuruyan yağ veya yağ asitleri içeren ve hava oksidasyonu ile film oluşturabilen alkidlerdir. Bu tip alkidlerin yağ uzunluğu genellikle % 45'in üzerindedir.

Oksitlenemeyen alkidler; bu tip alkidler kurumayan yağ veya yağ asitleri içeren ve oksidasyonla film oluşturmeyen alkidlerdir. Bunlar amino, üre-formaldehit, nitro selüloz ve üretan prepolimeri gibi başka polimer tipleriyle kombine edilip reaksiyona girmeleriyle kürenirler. Oksitlenmeyen alkidlerin yağ uzunlukları genellikle % 45'in altındadır [7].

2.2.3 Alkid reçinesi üretiminde kullanılan teknikler

2.2.3.1 Alkoliz prosesi

Bu proste yağ, polikondenzasyon reaksiyonuna girebilmesi için önceden bir polialkolle, monogliserid oluşturmak üzere reaksiyona sokulur. Alkoliz prosesi esnasında yağ ile polialkol arasında bir ester değişimi olur. Triglicerid, reaktif olan monogliseride dönüştürülür. Alkoliz reaksiyonu Şekil 2.5'te gösterilmektedir.

Pratikte alkoliz prosesinde yağın tamamı monogliseride dönüşmez ve bu da zaten zorunlu değildir. Oluşan monogliseridin yanı sıra digliserid de oluşur.

Reaksiyonun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklığa ve katalizörlere ihtiyaç duyulur.

2.2.3.2. Asidoliz prosesi

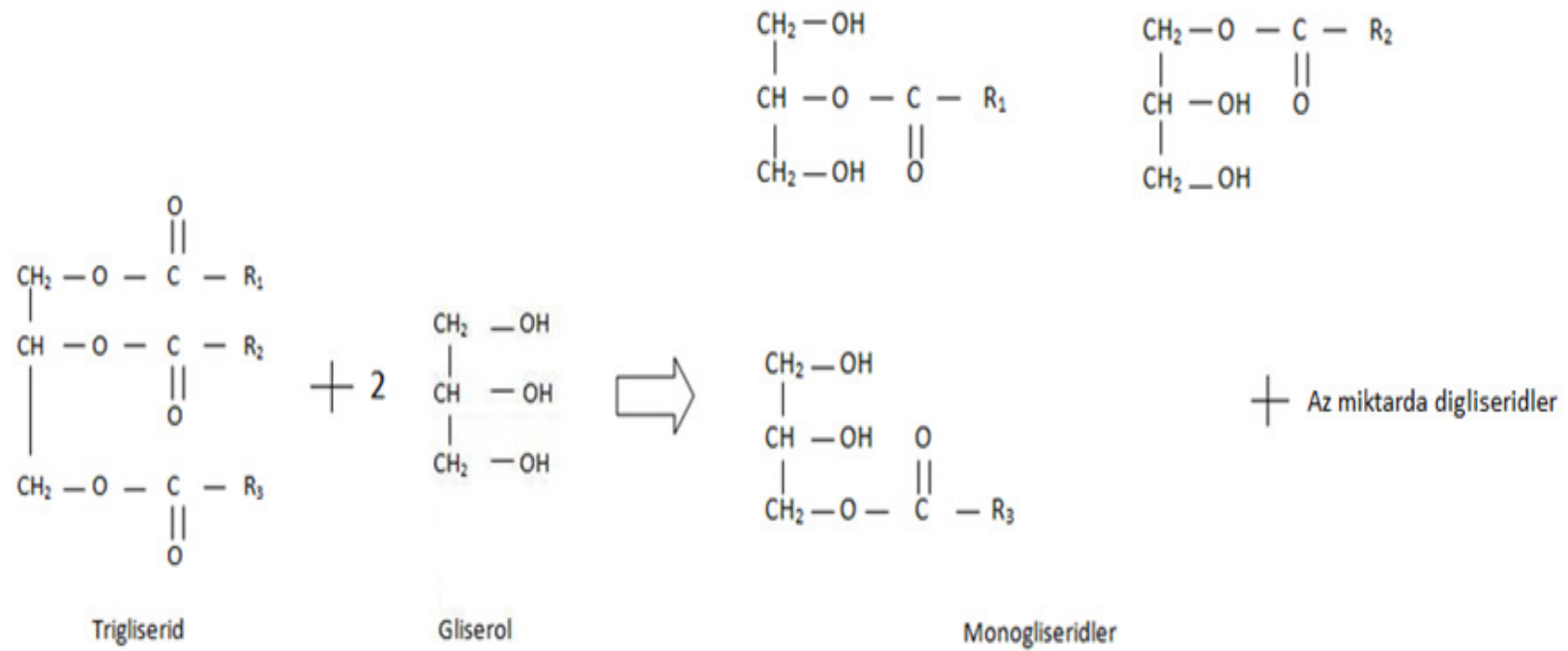
Bu proste yağ ile yağlarda çözünmeyen bir asit reaksiyona girer. Yağın izoftalik asit ile asidolizi Şekil 2.6'daki gibidir. Reaksiyon yüksek sıcaklıkta yürür, hızlandırmak için de çinko katalizör gereklidir. Alkoliz reaksiyonundan daha fazla proses sürelerine ihtiyaç duyulduğundan, ürünün renklenmesi ve yağın polimerize olma olasılığından dolayı pek tercih edilmeyen bir metottur.

Asidoliz daha çok, dikarboksilli asidin reaksiyon güçlüğünün ortaya çıktığı durumlarda başvurulanan bir yöntemdir [7].

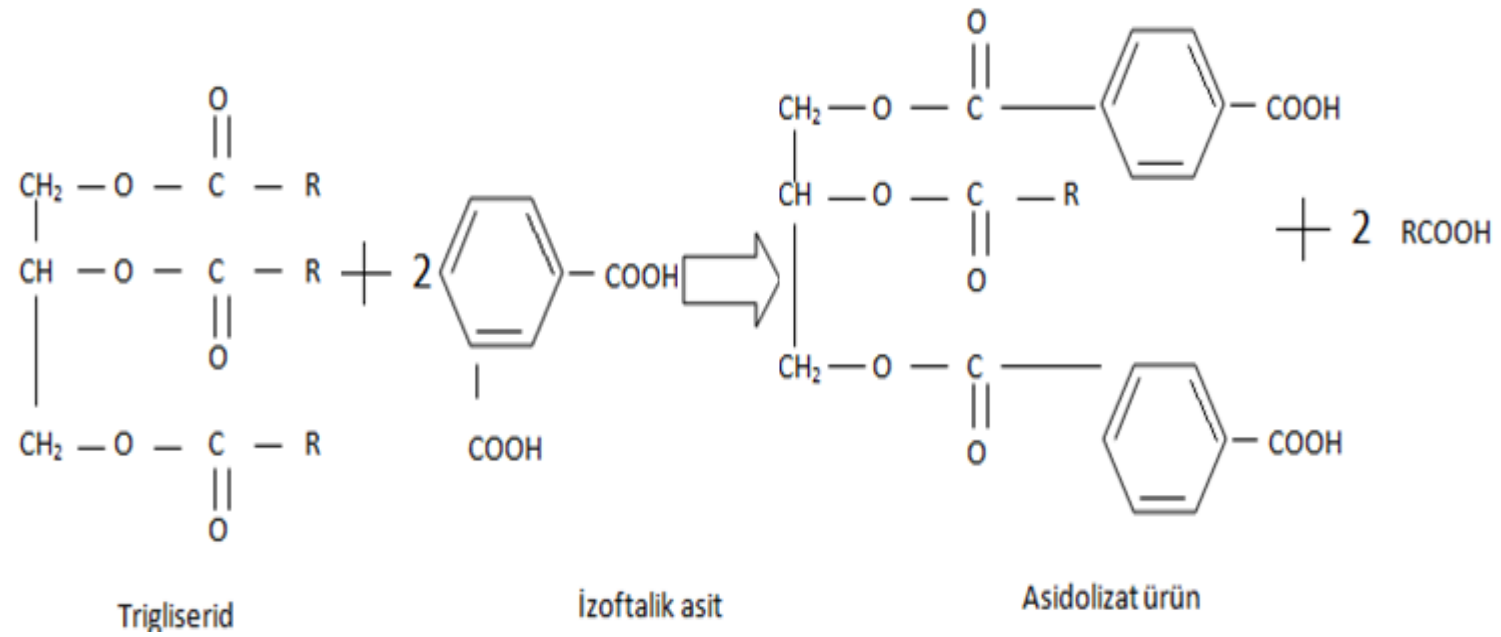
2.2.3.3 Yağ asidi prosesi

Yağlardan üretilen yağ asitleri, karboksilli asit grupları ve polialkoller direkt olarak polikondenzasyon reaksiyonuna katılır. Yani yağ asitleri, poli karboksilli asitler ve polialkollerin olduğu ortamda alkid reçinesi üretilir.

Yağ asitleri yağlardan daha pahalı olmasına rağmen, proses süresinin yağlı alkid üretimine göre daha kısa olması, tek aşamada reçinenin üretilmesi ve nispeten daha açık renkli reçinelerin üretilmesi yüzünden avantajlıdır.



Şekil 2.5 : Alkoliz reaksiyonu



Şekil 2.6 : Asidoliz reaksiyonu

2.2.3.4 Polikondenzasyon prosesi

Polikondenzasyon reaksiyonu bir seri esterleşme reaksiyonundan oluşur. Bir hidroksil grubu ve bir karboksilli asit grubu ester bağı oluşturmak üzere reaksiyona girer. Açığa çıkan su reaksiyonun ilerlemesi için ortamdan uzaklaştırılır. Polikondenzasyon reaksiyonu Şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7 : Polikondenzasyon reaksiyonu

Ticari alkid üretiminde iki yöntem kullanılır.

- Füzyon Prosesi: Bu proste reaktanlar alkoliz prosesinden sonra 180-240°C arasında reaksiyona tabi tutulur ve oluşan suyun ortamdan buharlaşarak uzaklaştırılması sağlanır. Günümüzde bu proses hemen hemen kullanılmamaktadır.
- Solvent (Azeotropik) Prosesi: Alkid üretiminde en çok kullanılan ve en güvenilir yöntemdir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan su azeotrop oluşturabilen bir çözücü yardımıyla ortamdan uzaklaştırılır. Füzyon prosesine göre daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıkta çalışma imkanı sağlar [7].

2.2.4 Alkid reçinesi üretim prosesleri

Alkid reçineler hammadde olarak yağların veya direkt yağ asitlerinin kullanılması ile iki farklı şekilde üretilebilirler [6]. Yağlardan veya yağ asitlerinden üretim, farklılıklarıyla değerlendirilecek olursa;

Monogliserid prosesi : Yağ asitleri yerine yağ alındığı takdirde yağın alkoldeki çözünürlüğü çok az olduğundan “alkoliz” prosesi gerçekleştirilir [3].

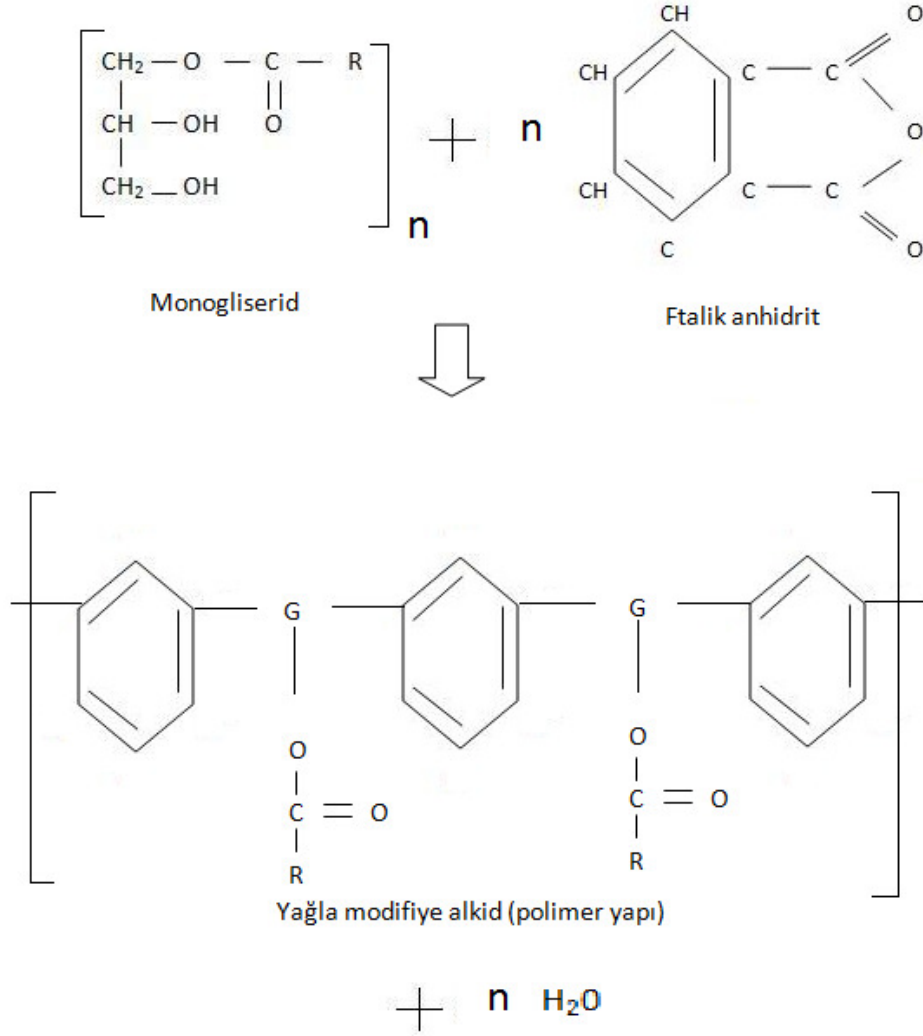
Reaksiyona asit dahil edilmeden önce yağın alkol ile transesterifikasyonu ayrı adımlarda gerçekleştirilmelidir [6]. Bu proste yağın polikondenzasyon reaksiyonuna girebilmesi için önceden bir polialkolle, monogliserid oluşturmak üzere reaksiyona sokulması sağlanır. Alkoliz prosesi esnasında yağ ile polialkol arasında bir ester değişimi olur [7]. Bu iki aşamalı prosedür monogliserid işlemi olarak adlandırılır [6].

Transesterifikasyon reaksiyonu bazik katalizör varlığında 230-250°C de meydana gelir [6]. Yağla modifiye edilmiş alkid reçinesi üretiminde yağların alkolizinde bazik

karakterli katalizörler veya diğer metalik bileşikler kullanılır. Alkali metal hidroksitler alkolize etkilidir, fakat alkid reçinesine koyu renk verip suya hassas hale getirirler. En yaygın kullanılan bazik katalizörler; kurşun-4-oksid, kurşun-2-asetat, sodyum hidroksit, lityum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve kalsiyum asetatdır. Kullanılması gereken katalizör miktarı kurşun asetat için ağırlıkça yağ miktarının % 0.03 – 0.04 veya lityum hidroksit için % 0.01-0.03 kadar olmalıdır[7]. Sonuç olarak transesterifikasyon reaksiyonu neticesinde bir kararlı alkol, monogliseric, bir miktar digliseric ve dönüştürülmüş kuru yağlardan oluşan bir karışım elde edilir. Karışımın içeriği, başlangıçtaki gliserol yağa oranına, katalizör varlığına ve sıcaklığa bağlıdır. Genellikle bu reaksiyon denge noktasına gelmez. Reaksiyonun işleyişi Şekil 2.5'te verilmiştir.

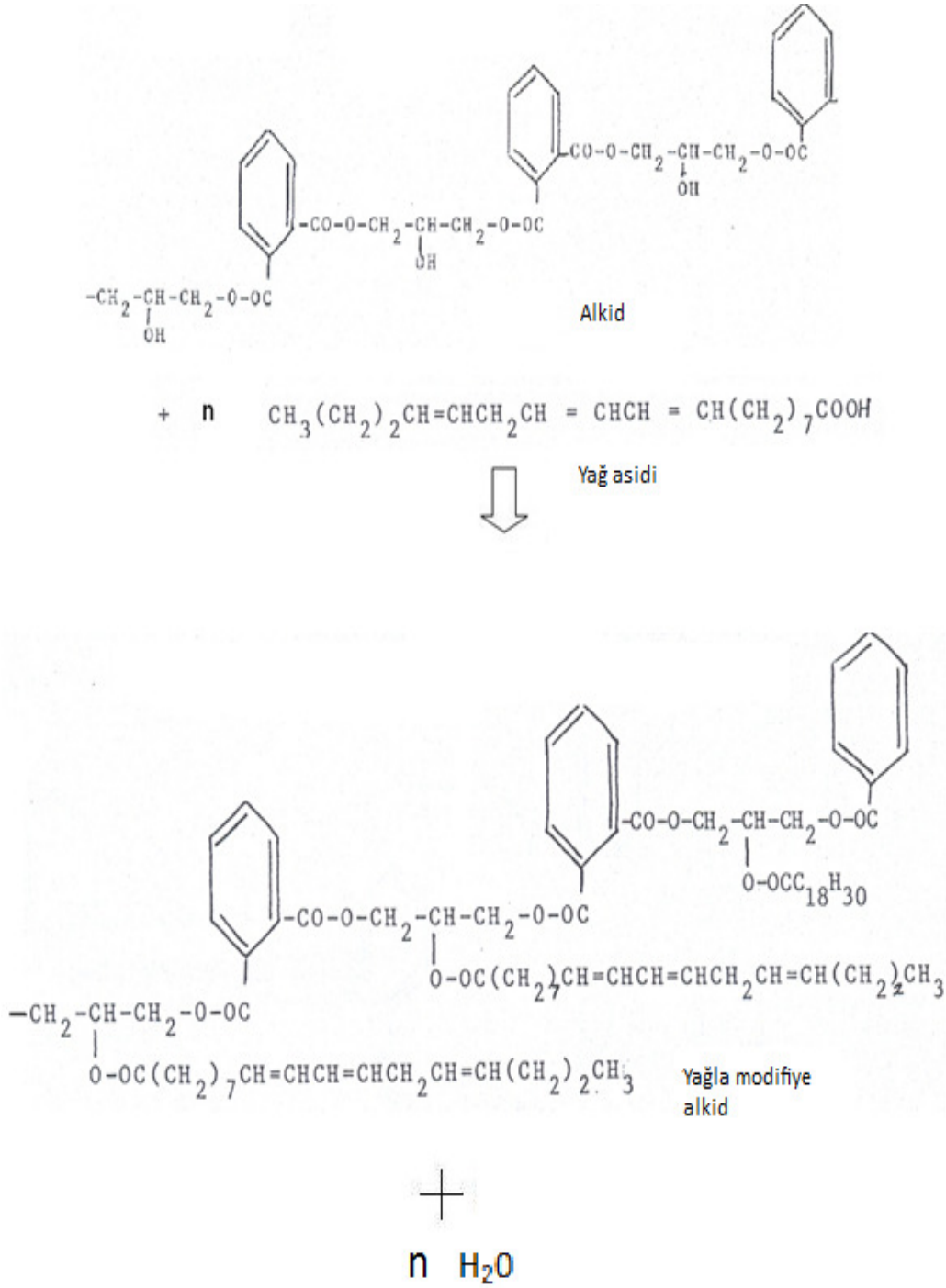
Yağla modifiye edilmiş alkid reçinesi üretiminde bir alkoliz reaksiyonu olan gliseroliz kademesinin tamamlanıp tamamlanmadığını anlamak için reaktanların analitik tayinleri yapılabileceği gibi daha basit bir yol olarak reaksiyon ürününün alkoldeki çözünürlüğünden faydalanılabilir. Gliseroliz reaksiyonu karışımı başlangıçta alkolde çözünmez. Ancak reaksiyon sonunda elde edilen kısmi gliserid karışımı alkolde çözünür. Bu testte metanol ve gliseroliz reaksiyonu ürünü hacmen 3:1 oranında alınıp karıştırılır ve berrak bir çözelti elde edilmeye çalışılır [4]. Katalizörsüz olarak yürütülen reaksiyonlar 280°C ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilirler [4].

İkinci aşamanın başlangıcı olarak 180°C'ye soğutulan karışıma asit eklenir [15]. Alkidin viskozitesi ve özellikleri, reaksiyon esnasında asit ilavesinden önce değişim gösterebilir. Bir çok deneyin transesterifikasyonun uzunluğunu değerlendirmek için yürütülmesine karşın, hiçbir genel yargıya ulaşılammıştır. Çünkü gliserolün yağa başlangıçtaki oranı büyük çeşitlilikler gösterir. Asit ilavesinden sonra karışım 220-255°C ye ısıtılır ve yağ ile modifiye edilmiş alkid reçinesi elde edilir [6]. Monogliseric prosesinin son aşaması Şekil 2.8'de gösterilmektedir [15].



Şekil 2.8 : Monogliserid prosesi ikinci aşama reaksiyonu

Yağ asidi prosesi : Bu yöntemde polialkol, yağ asitleri ve polifonksiyonel asit beslemesi aynı anda yapılmaktadır. Hammaddeler direkt olarak polikondenzasyon reaksiyonuna katılırlar. Yağlardan monogliserid oluşumu için bir alkoliz prosesine gerek duyulmamaktadır [15]. Proses 220-255 ° C’ de yürütülür [6]. Yağ asitleri yağlardan daha pahalı olmasına rağmen proses süresinin yağlı alkid reçine üretimine göre daha kısa olması, tek aşamada reçinenin üretilmesi ve nispeten daha açık renkli reçinelerin üretilmesi sebebiyle avantajlıdır [7]. Maddelerin her üçünün beraberce ısıtılmasıyla uygun bir ürün elde edilse de diğer bir yol olarak da önce asit ve alkolden berrak, yumuşak bir reçine elde edilip, bu sıcak alkide yağ asidini ilave ederek ısıtmaya devam etmek önerilebilir [4]. Reaksiyonlar Şekil 2.9 ve 2.10’da işleyiş sırasıyla verilmektedir.



Şekil 2.10 : Yağ asidi prosesi modifikasyon reaksiyonu

Yağ miktarının alkid reçinesi üzerine etkisi; tahta üzerine sürülen uzun yağlı alkidlerin boya ve vernikleri daha uzun zaman dayanıklılık gösterir. Fakat reçine içindeki yağ miktarı ne kadar fazlaysa kuruma süresi o kadar uzundur. Ayrıca yağın tipi de elde edilen alkide çeşitli özellikler verir[15]. Yağ miktarı ve yağ tipinin alkid özelliklerine etkisi üzerine örnekler Çizelge 2.3 ve 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Değişik miktarlardaki keten yağının alkid özelliklerine etkisi

Keten yağı	Proses işleme zamanı (dak.)	Asit indisi	Kuruma süresi (dak.)
55	730	1.1	180
48	118	11.4	100
40	114	12.4	60
35	78	22.8	30
30	41	53.4	20-25

Çizelge 2.4 : Çeşitli yağların alkid özelliklerine etkisi

Yağ	Proses işleme zamanı (dak.)	Asit indisi	Kuruma süresi (dak.)
Tung	27	53	200
Keten	118	11,4	100
Soya	285	3,6	200

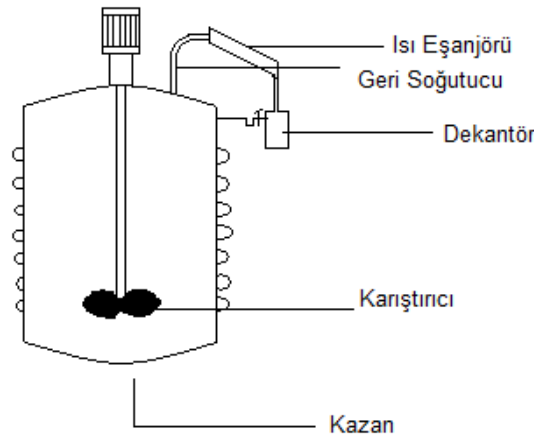
Gliserin ftalik anhidrit oranının alkid reçinesi üzerine etkisi; gliserin ftalik anhidrit oranı, $2/3$, $2,2/3$, $2,4/3$ ve $3/3$ alınabilir. Asit değeri kullanılan ftalik anhidrit miktarının bir göstergesidir. $2/3$ molar oranı en yüksek asit değerine sahiptir. $3/3$ molar oranı ise en düşük asit değerine sahiptir. $2/3$, $2,2/3$ ve $2,4/3$ molar oranlı alkid reçineleri mükemmel su direncine sahiptir. Ftalik anhidrit miktarı azalırken alkali direnci biraz azalır. $3/3$ molar oranlı alkid reçinesi çok düşük alkali ve su direncine sahiptir [15].

Çözücü ortamda alkid reçinesi üretimi; alkid reçinesi üretiminde esterleşme reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ester CO_2 ve N_2 gibi inert gaz geçişiyle ortamdan uzaklaştırılır. Ester suyunun uzaklaştırılması yanı sıra madde kayıpları da meydana gelir. Kayıp miktarı, cihaz, hazırlık ve deney prosedürüne ve şarj maddelerine bağlıdır. Düşük kaynayan polioller buharlaşır. Ftalik anhidrit süblime olur. Polioller ve diğer şarj maddeleri karbonize olur. İyi karıştırma yapılmazsa jelleşme olabilir [15].

Esterleşme reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ester suyu, su ile azeotrop halinde kaynayan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Bu amaçla reaksiyon ortak bir çözücü

varlığında yürütülür. Çözücü sisteminde sıcaklık kontrolü daha iyi sağlanır. Çözücüler olarak ksilen, toluen, aromatik nafta ve klorlanmış hidrokarbonlar kullanılabilir [15].

Alkid reçine reaktörü; reçine üretimi sanayide reaktör adı verilen, çeşitli büyüklükteki, paslanmaz çelikten kazanlarda gerçekleştirilir. Reaktör basınca ve vakuma dayanıklı olmalıdır, bu nedenle aşağıdaki resimde görüldüğü gibi kazanın tabanı ve tavanı düz olmayıp, bombe şeklindedir. Reaksiyon sırasında oluşan su ksilenle uzaklaştırılıyorsa kare kesit daha uygundur, çünkü suyun kat edeceği mesafe daha kısadır. Reaksiyon sonucu alkid reçine 220-260°C’de erimiş halde ele geçer ama, oda sıcaklığında katılaşacağı için takriben 140-160°C’ye kadar soğutulup (hala sıvı halde iken) karıştırma altında solvent ilave edilir ve böylece o alkid reçinenin verilen solvent içerisindeki çözeltisi ele geçer. Reaktörler sadece pişirme kazanlarından ibaret olmayıp, birkaç üniteden meydana gelir [2]. Sanayide kullanılan reaktörlerin basit yapısı Şekil 2.11’de verilmiştir.



Şekil 2.11 : Reaktör örneği

Reaktör içine monte edilmiş sonda ile sıcaklık her an kontrol edilir. Sıcaklığın artmasıyla bir taraftan reaksiyon süratlenir, diğer taraftan ortaya çıkan uçucu komponentler üst bombeye, oradan geri soğutucuya ve eşanjöre gelerek, burada yoğunlaşıp, dekantöre geçer. Örneğin ksilen / su azeotrop karışımında olduğu gibi dekantörde su alt fazı, ksilen üst fazı oluşturularak, ksilen reaktöre aradaki bağlantı borusuyla geri döner ve sirkülasyona devam eder . Modern reaktörde reaktör içinde viskoziteyi sürekli olarak (numune almaya gerek kalmadan) kontrol eden bir sonda bulunur. Belli frekanstaki titreşimlerin bir kısmı reaktör sıvısının viskozitesine bağlı

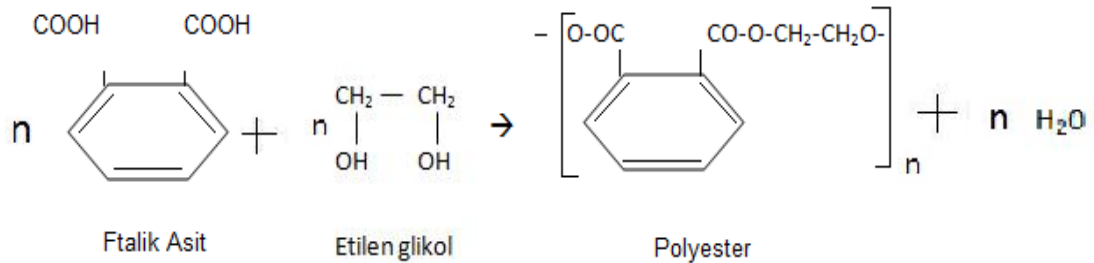
olarak yutulur. Fark dijital göstergede ve / veya printerda diyagram halinde o malın dinamik viskozitesi olarak ele geçer. Reaktörlerin boya sanayisinde ısıtılmaları genel olarak kızgın yağla yapılır. Tabiatıyla soğutulmaları da soğuk yağla aynı hattan sağlanır. Bilgisayarla çalışan tam otomatik sistemlerde pişirilecek alkid reçinenin pişirme eğrisi, viskozitesi mikroprosesöre yüklenir. Tüm pişirme işlemi, verilen eğriye uygun bir şekilde bilgisayar kontrollü olarak cereyan eder. Pişirme esnasında gerek vakum, gerekse azeotrop karışimli reaksiyonlarda, eşanjörden sonra gelen gözetleme camından reaksiyon sürati ve gidişatı izlenir. Reaktör kazanının üst bombesinde bulunan gözetleme camından da kazan içi gözetlenir. Pişmiş ve laboratuardan onay almış alkid reçine, reaktör kazanının alt bombesindeki vana yardımıyla boşaltılır, filtre edilir ve kullanıma sunulur [2].

2.2.5 Alkid reçinesi üretiminde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar

Alkid reçine üretiminde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar şöyle sıralanabilir:

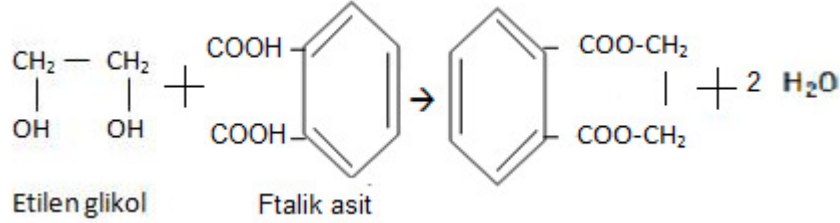
1. Alkidi oluşturan komponentler veya alkid modifiye edici maddeler arasında esterleşme, ester değişimi (alkoliz ve asidoliz) ve eterleşme reaksiyonları,
2. Monobazik yağ asitlerinin doymamış hidrokarbon kısımlarının çeşitli maddelerle verdikleri katılma reaksiyonları,
3. Diğer doymamış alkid maddeleriyle serbest radikal tipli katılma reaksiyonları,
4. Tam olarak bilinmeyen yan reaksiyonlar [4].

Daha önce bahsettiğimiz en yaygın kullanım alanı bulan ftalik asit ve etilen glikol arasındaki reaksiyon Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



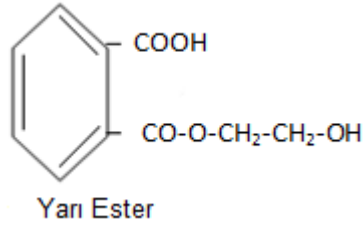
Şekil 2.12 : Ftalik asit etilen glikol reaksiyonu

Alkol ve asit arasındaki reaksiyondan pratik olarak nötral bir ürün olan polimer ester yanında su açığa çıkar. Buna göre ftalik asit ve etilen glikolün Şekil 2.13'te gösterilen bir ester ürününü oluşturması beklenebilir.



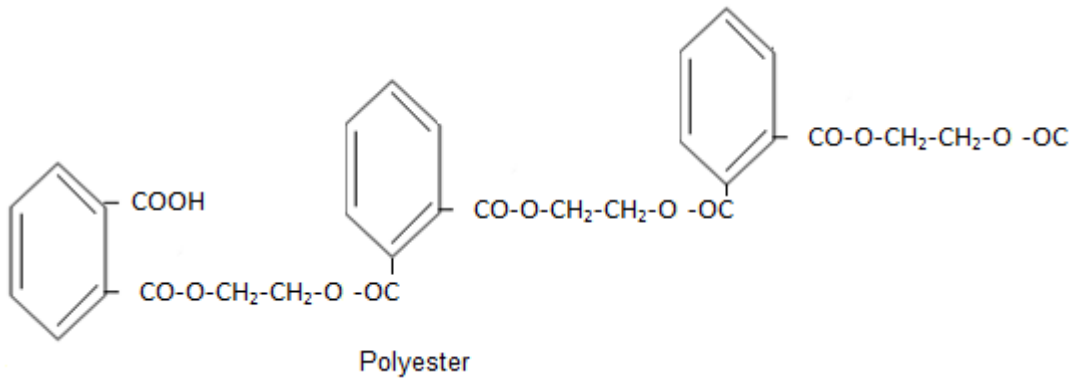
Şekil 2.13 : Ftalik asit etilen glikol reaksiyonu 1. aşama

Ancak pratikte bu ester ürünü yerine ilk kademede glikol monoftalat formülünde bir yarı ester meydana gelir. Şekil 2. 14'te bu yarı ürün görülmektedir.



Şekil 2.14 : Yarı ester ürün

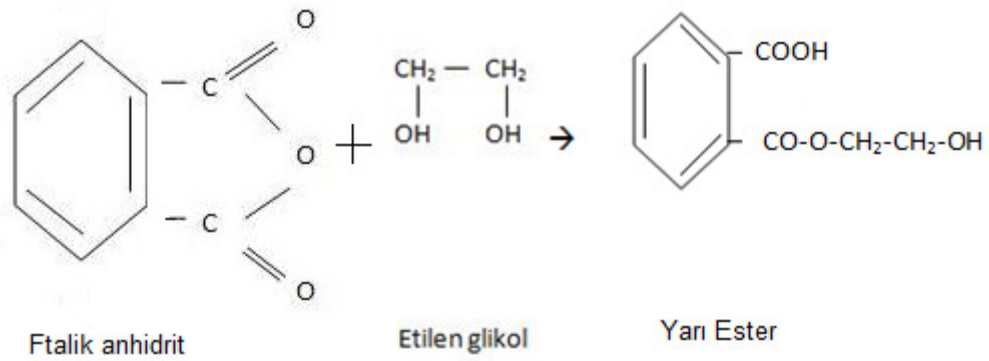
Yarı ester üzerindeki karboksil grubu ile hidroksil grubunun reaksiyona girmesi sterik yönden çok güçtür. Buna karşılık herhangi bir yarı ester molekülündeki karboksil grubu ile bir diğer yarı ester molekülündeki hidroksil grubu kolaylıkla reaksiyon vererek uzun zincirli reçine moleküllerini (polikondenzasyon ürünlerini) oluştururlar. Uzun zincirli molekül yapısı Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15 : Uzun zincirli polyester ürün

Yukarıda alkid reçinesi oluşum reaksiyonlarının açıklanması esnasında reaksiyon komponentlerinden birinin ftalik asit olarak gösterilmiş olmasına karşın pratikte bunun yerine ftalik anhidrit kullanılır. Ftalik anhidrit, kömür katranından elde edilen naftalinin vanadyum pentaoksit katalizörü varlığında hava ile kısmen oksitlenmesiyle elde edilir. Daha ucuz bir hammadde olması yanında reçine üretiminde asit yerine kullanıldığı takdirde daha az miktarda ester suyu ayrıldığı için tercih edilir[4].

Örneğin yarı ester oluşumu ftalik anhidrit kullanıldığında hiç su çıkmaksızın gerçekleşir. Bu reaksiyon ise Şekil 2.16'da gösterilmiştir.

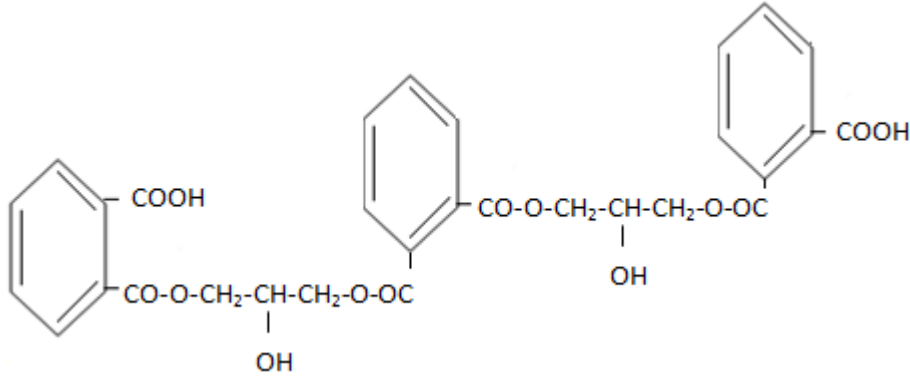


Şekil 2.16 : Ftalik anhidrit etilen glikol reaksiyonu

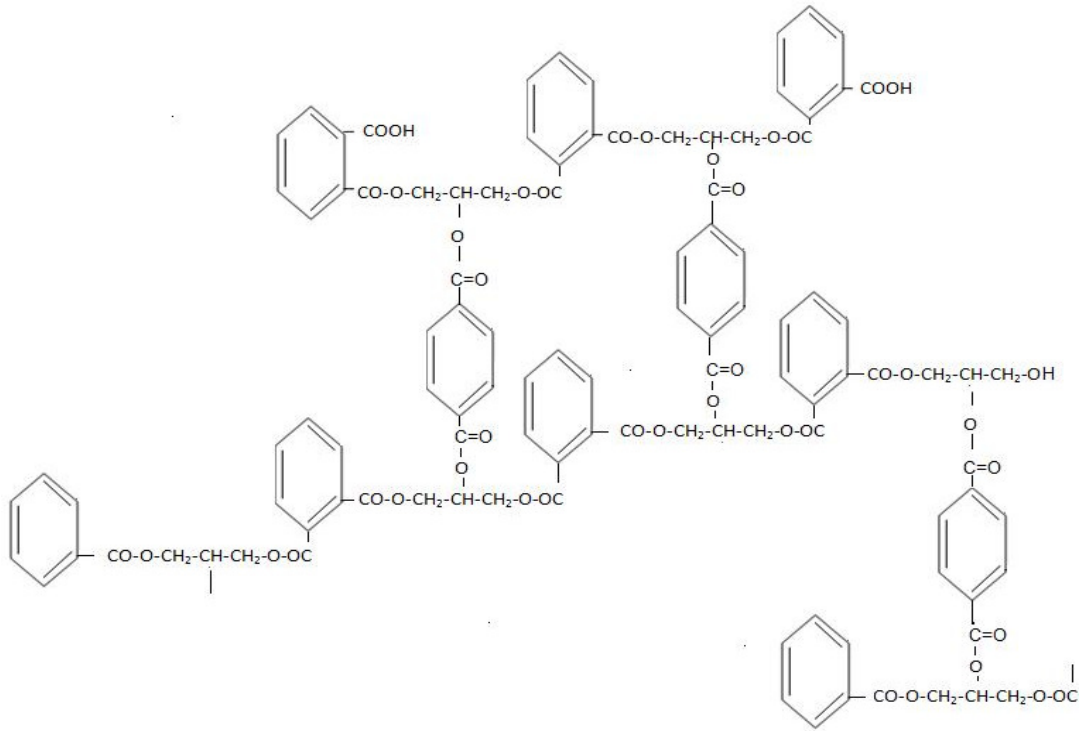
Reçine kimyasında, uzun zincirli moleküllerin elde edilebilmesi için reaksiyona giren madde moleküllerinin en az iki reaktif gruba sahip olmaları gerektiği saptanmıştır. Bu gereksinme, ftalik asit ve etilen glikol örneğinde açıklanmıştır. Her iki molekülde de sadece iki reaktif grup varsa reaksiyon sonunda uzun zincirli lineer moleküllü bir reçine elde edilir. Bu ürün termoplastiktir yani ısı etkisiyle yumuşama özelliği gösterir.

Reaksiyona giren bileşiklerden birisi veya her ikisi ikiden fazla reaktif gruba sahipse, reaksiyonda ilk olarak uzun lineer zincirli ürünler oluşur, daha sonra bu düz zincirler taşıdıkları fonksiyonel grupların reaksiyona girmesiyle çapraz bağlanmaya uğrarlar[4]. Örneğin reaksiyon için gliserin ve ftalik anhidrit kullanılırsa önce lineer düz zincirli bir ürün oluşur.(Şekil 2.17)

Bu ürünün içerdiği hidroksil grupları ftalik anhidrit veya bir başka zincir üzerindeki asit grupları ile esterleşerek çapraz bağlanmayı gerçekleştirir. Söz konusu bu çapraz bağlanma Şekil 2.18'de temsili olarak gösterilmiştir.



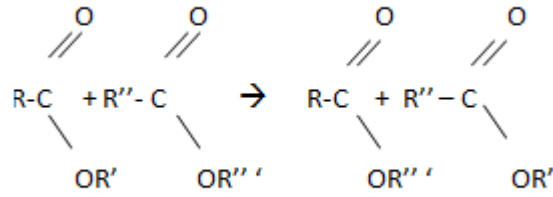
Şekil 2.17 : Lineer düz zincirli ürün



Şekil 2.18 : Çapraz bağlanmış polyester yapı

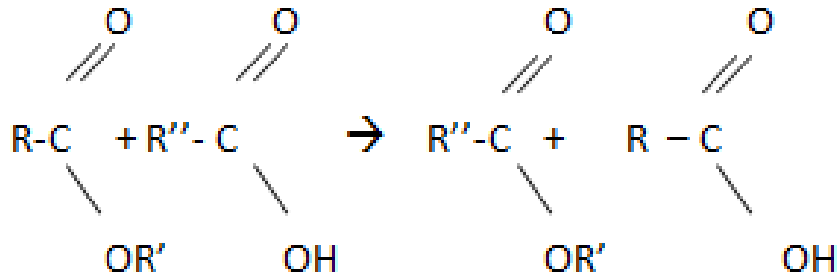
Bu şekilde oluşan çapraz bağlanmış moleküller artık lineer değil iki veya üç boyutludur, genellikle çözünmezler ve erimezler. Bu sebeple bu reçineler (ısı ile sertleşen) termohardening veya ısı etkisi ile dönüşebilen anlamına gelen “heat convertible” olarak sınıflandırılır.

Ester değişimi Şekil 2.19’da gösterildiği gibi iki ester molekülü arasında gerçekleşen bir reaksiyon olduğundan, alkid üretiminde özellikle son ürünün molekül büyüklüğü dağılımındaki etkisinden dolayı önemlidir.

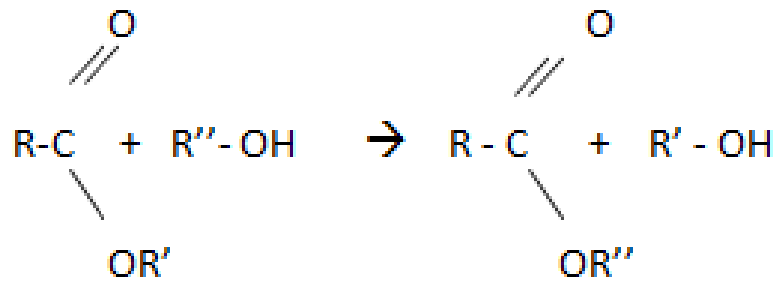


Şekil 2.19 : Ester değişimi reaksiyonu

Alkoliz ve asidoliz esterleşme reaksiyonunun özel durumlarıdır ve yalnızca hidroksil, karboksil ve ester gruplarını ilgilendirirler. Yağ ile modifiye alkid reçinesi üretiminde gerçekleşen önemli reaksiyonlardır[4]. Asidoliz ve alkoliz reaksiyonları sırasıyla Şekil 2.20 ve 2.21’de gösterilmiştir.

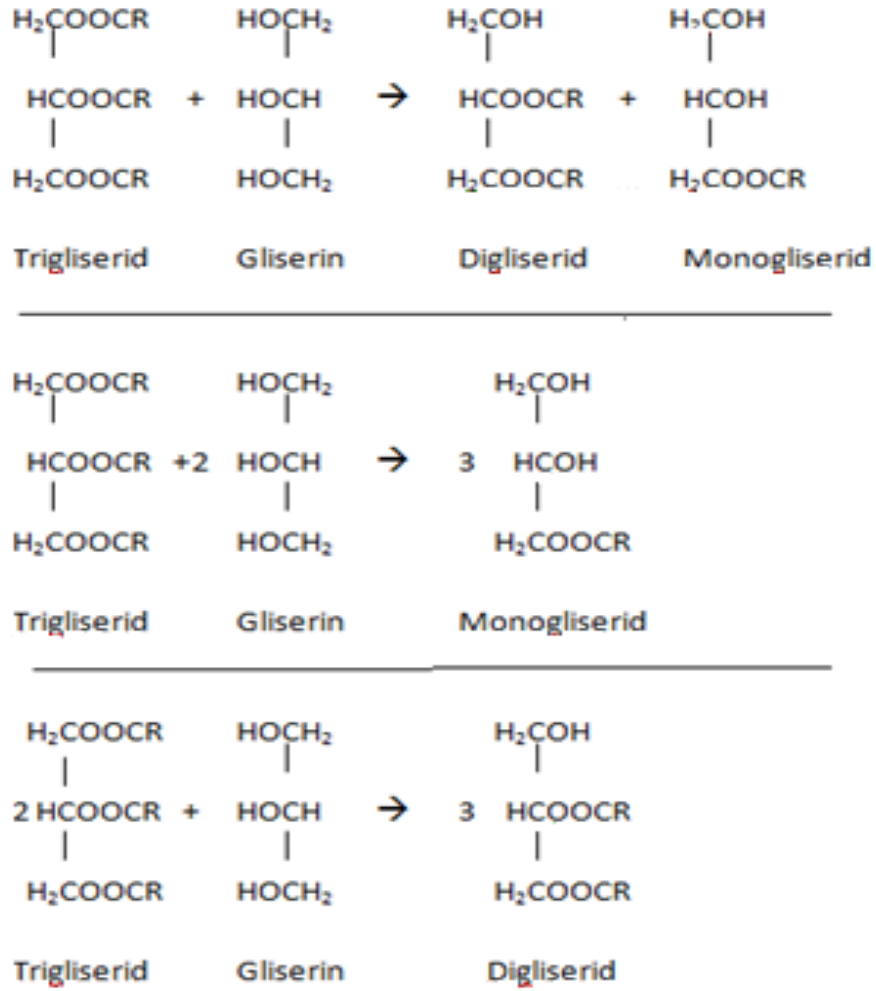


Şekil 2.20 : Alkoliz reaksiyonu



Şekil 2.21 : Asidoliz reaksiyonu

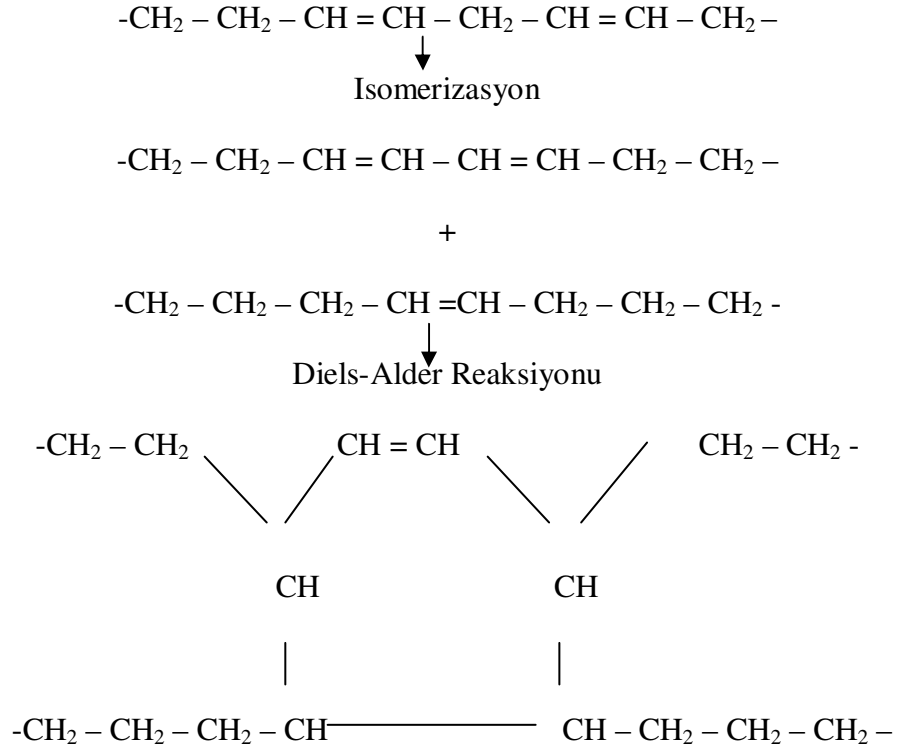
Gliseroliz bir alkoliz reaksiyonu olup, trigliseridin gliserinle olan reaksiyonundan ibarettir. Bu reaksiyon farklı reaktan miktarına göre teorik olarak Şekil 2.22’deki gibi yürür.



Şekil 2.22 : Reaktan miktarına göre alkoliz reaksiyonu

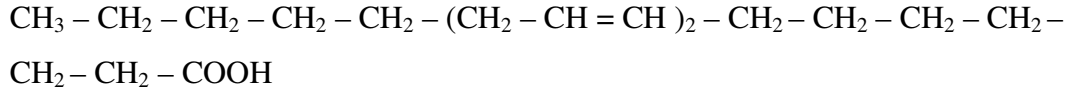
Denklemlerden görüldüğü gibi en az bir mol trigliserid sırasıyla 0.5, 1 ve 2 mol gliserin ile teorik olarak 1.5 mol di-, 1 mol di- ile 1 mol mono- , 3 mol monogliserid verir. Trigliseridlerin ortalama molekül ağırlığı 860 ve gliserininki 92 kabul edilirse bu üç reaksiyonda gliserinin reaksiyona giren teorik miktarı trigliseridin ağırlığı esas alındığında sırasıyla % 5.3, % 10.7 ve %21.4'tür.

Yağlı alkid reçinelerinin oluşumu esnasında esterleşme reaksiyonu dışında başka reaksiyonlar da gerçekleşmektedir. Bunlardan birisi yağın termal polimerizasyonudur. Termal polimerizasyon, yağ asitlerinin konjuge çift bağlarının verdiği katılma reaksiyonu sonucunda oluşur. Bu konjugeleşme yağ asidinin içerdiği çifte bağların ısı etkisi veya başka nedenlerle isomerizasyonu sonucu oluşur[4]. (Şekil 2.23)



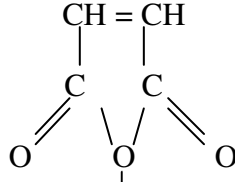
Şekil 2.23 : Termal polimerizasyon reaksiyonu

Yukarıda belirtilen reaksiyon sonucunda yüksek viskoziteli ürünler meydana gelir. Keten yağı yüksek sıcaklıkların dışında bile termal polimerizasyona uğrayabilir. Brett yaptığı araştırmalar sonucu % 70 keten yağı içeren alkidlerin 7 saat 280°C 'de tutulması sonucunda yağ asitlerinin % 25'inin termal polimerizasyona uğradığını, buna rağmen 30 saat 240°C'de yalnız % 6'sının termal polimerizasyona uğradığını tespit etmiştir. Soya yağı ve tall yağı yağ asitleri 240°C'de çok az termal polimerizasyona uğrarlar. Polimerizasyonun gerçekleşme derecesi yağın tipine, reaksiyon süresi ve sıcaklığı ile reaksiyon ortamına geçebilen atmosferik oksijen miktarına bağlıdır. Maleik anhidrit doymamış yağ asitleri ile Diels-Alder reaksiyonunu verir [4]. Söz konusu reaksiyon temsili olarak Şekil 2.24'te gösterilmiştir.

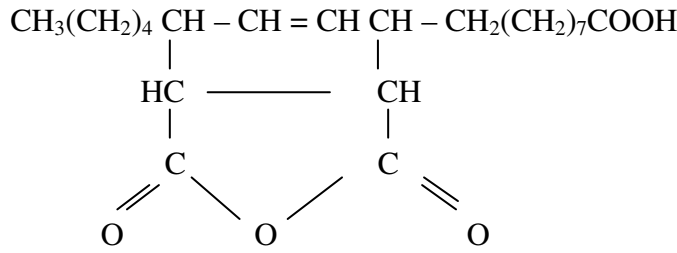


Linoleik Asit

+

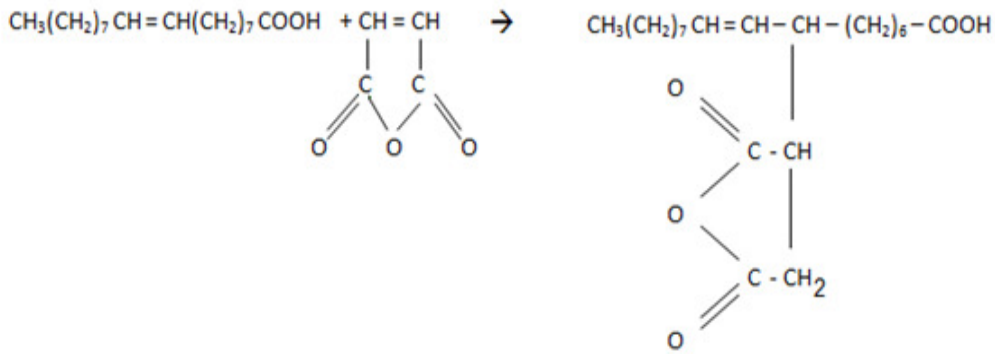


Maleik Anhidrit



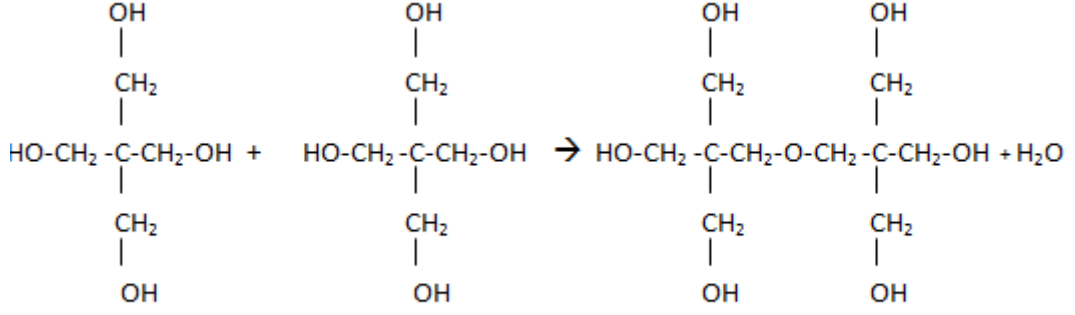
Şekil 2.24 : Diels Alder Reaksiyonu

Yağ asitleri yalnız bir çift bağ içerirse, süstitüsyonlu katılma olarak isimlendirilen bir başka tip katılma reaksiyonu gerçekleşir.(Şekil 2.25)



Şekil 2.25 : Süstitüsyonlu katılma reaksiyonu

Maleik anhidrit veya fumarik asit ile olan bu reaksiyonlar alkid kimyasında viskoziteyi arttırmak, daha iyi renk vermek film sertliğini sağlamak maksadıyla uygulanır. Reçine oluşumu esnasında yağın termal polimerizasyonuna paralel olarak alkol komponentin hidroksil grupları arasında Şekil 2.26'daki esterleşme reaksiyonu da meydana gelebilir.



Şekil 2.26 : Esterleşme reaksiyonu

Reaksiyon esnasında esterleşme suyundan fazlasının toplanması eterleşme reaksiyonunun olduğunu gösterir. Eterleşme suyu, asit değerinde azalma olmaksızın reaksiyondan açığa çıkar. Eterleşme reaksiyonu, alkoliz kademesi sırasında katalizörle, polialkolün fazlası mevcut olduğu zaman daha kolay yürür. Sorbitol gibi bazı polialkoller eter oluşturmaya daha fazla yatkındır. Sorbital altı hidroksil grubuna sahip olduğundan alkoliz ve esterleşme sıcaklıklarında su ayrılması yaparak iç eter meydana getirir[4].

2.3 Sektör Bazında Değerlendirme

2.3.1 Organik kimyasallar plastikler ve sentetik elyaflar

Alkid reçine üretim prosesleri, EPA'nın (U. S. Environmental Protection Agency) yaptığı tanımlamada Organik Kimyasallar Plastikler ve Sentetik Elyaf Endüstrisi'nde (OKPSE) değerlendirilmektedir [21].

OKPSE endüstrisi 1000'den fazla kimyasal üretim tesisiyle benzen, toluen, polipropilen, polivinil klorür, naylon ve polyester gibi 25000'in üstünde son ürün temin etmektedir. OKPSE endüstrisi büyük ve karmaşık bir yapıya sahiptir ve bünyesinde bir çok kompleks tesis içerir. Bazı tesisler büyük ölçeklerde sürekli kimyasal proseslerle üretimi gerçekleştirirken bazı tesisler kesikli sistemlerde küçük hacimlerle özel kimyasal maddeler üretirler [22].

Organik Kimya Endüstrisi 19. Yy.'ın başlarında çalışmalarına başlamıştır. 1900'lü yılların başlarında ise OKPSE endüstrisi organik kimya endüstrisinden türeyerek üretimlerine başlamıştır. Öyle ki ilk ticari polimerler organik kimya sektörü tarafından temin edilen ham maddelerle üretilmiştir. Devamında ürünlerin

kullanımdaki artış ve piyasadaki ürün çeşitliliği OKPSE endüstrisini organik kimya endüstrisinin büyük bir tüketicisi haline getirmiştir. 1920 ve 1930’lu yıllar boyunca, hammadde endüstrisi kaynaklarının, daha az pahalı olan petrol türevlerine çevrilmesi fiyatları düşürmüş ve organik kimyasallar, plastikler ve sentetik elyaflar için yeni satış alanları, pazarlar açmıştır. İkinci Dünya Savaşı’yla beraber, Amerika Birleşik Devletleri’nde petro-kimya bazlı modern OKPSE endüstrisi iyice yerleşmiştir.

Günümüzde, OKPSE endüstrisi iki ayrı tipte üretim tesislerini kapsamaktadır: bunlardan bir grubu kimyasal madde sentezler, diğeri ise farklı proseslerle organik kimyasalları son ürünlere dönüştürür. OKPSE endüstrisi bünyesindeki tesislerinin büyük çoğunluğu hemen hemen bütün endüstriler ve tüketici piyasası tarafından kullanılabilecek geniş yelpazede kimyasal hammadde temin eder [21].

OKPSE endüstrisini tanımlayabilmek için bir çok yol vardır; fakat ürün grubu sayısı veya ürün satış hacmi gibi geleneksel olarak kullanılan profiller, endüstrinin karmaşıklığını ve çeşitliliğini minimize eder [21].

2.3.2 Alt kategorizasyon

OKPSE, atıksuları ürün veya ürün gruplarının üretimine bağlı olarak sınıflandırır. Ürün grupları, Standart Endüstriyel Sınıflandırma Sistemi’ne (U.S.Department of Commerce Bureau of the Census Standard Industrial Classificationssystem) göre altkategorilere ayrılmaktadır. Bu ürün grupları Standart Endüstriyel Sınıflandırma Sistemi Kodları ile (SIC) aşağıdaki şekilde verilmektedir [22].

- SIC 2821 – Plastik Maddeler, Sentetik Reçineler ve Ebonitleşmeyen Elastik Polimerler
- SIC 2823 – Selülozik Yapay Elyaflar
- SIC 2824 – Selülozik Harici, Sentetik Organik Elyaflar
- SIC 2865 – Sıklık Hammaddeler ve Ara Ürünler, Boyalar ve Organik Pigmentler
- SIC 2869 – Başka Şekilde Sınıflandırılmayan Endüstriyel Organik Kimyasallar

Bu ürün gruplarından alkid reçineler, plastik maddeler, sentetik reçineler ve ebonitleşmeyen elastomerler grubu altında karşımıza çıkmaktadır. Proses bazında ise alkid reçine üretimi esterifikasyon prosesi altkategorisinde ele alınmaktadır.

2.4 Alkid Reçinesi Üretim Prosesleri Kirletici Özellikleri

2.4.1 Su kirlenmesi

Çevre mühendisliğinde atıksuların arıtımında, en fazla problem teşkil eden atıksu türlerinden biri kuvvetli organik madde içeriğine sahip atıksulardır. Özellikle, organik kimya sanayi yüksek konsantrasyonda kuvvetli organik madde içeriğine sahip atıksu çıkışları gösterir. Organik kimya sanayi alt kategorisinde karşılaştığımız, kaynak bazında arıtılabilirliği en az incelenen, buna karşın hem dünyada hem de ülkemizde üretimi yaygın olarak yapılan ve biyolojik arıtılabilirlik sorununu sergileyen proseslerden biri de Esterifikasyon Prosesleri'dir. Alkid reçineleri, dünya genelinde ve ülkemizde giderek artan kullanım alanları bulmaktadırlar. Geniş kullanım alanı bulan bu maddelerin üretimi esterifikasyon prosesi ile gerçekleştirilmektedir ve proses neticesinde su çıkışı gözlemlendiğinden, alkid reçine üretimi proseslerinde atıksu oluşumu kaçınılmazdır. Bu atıksular, çevre mühendisliği ve atıksu arıtımı açısından hayli önem arz etmektedirler. Organik hammaddelerin kullanılarak, uzun zincirli polyester ürünlerin elde edildiği bu proses atıksuları, kuvvetli organik madde içeriğine sahiptir. Arıtımında her ne kadar biyolojik yöntemler tercih edilse de, bu yöntemler ile verimli organik madde giderimi sağlanamamaktadır. Çünkü kuvvetli organik atıksular, yüksek konsantrasyonlarının yanı sıra, moleküler yapılarından ötürü yeterli derecede biyolojik ayrışabilirlik özelliğine sahip değildir. Bu durum da biyolojik arıtma yanında bir arıtma uygulamasını gerekli kılmaktadır. Biyolojik arıtma uygulamalarını yetersiz kılan bir başka sebep ise proseslerde kullanılan organik çözücülerin biyolojik arıtmada oluşturdukları toksik etkilerdir. Bu karakterdeki atıksuların arıtımında biyolojik arıtma yeterli görülmeyerek bir fizikokimyasal ön arıtma ile kombine edilmeleri gerektiği düşünülebilir. Oksidasyon redüksiyona dayalı fiziksel – kimyasal prosesler düşünülen kombinasyonlar için uygun olabilmektedirler. Kimyasal oksidasyon ve ileri kimyasal oksidasyon yöntemleri hemen her tür kirleticinin parçalanmasını sağlayabildikleri gibi, sudaki maddelerin biyolojik parçalanabilirliğini de

artırmaktadırlar. Sonuç olarak bir oksidasyon prosesinden geçirilen atıksu biyolojik arıtıma daha çok yanıt verebilir.

2.4.2 Atıksu ve kirletici kaynakları

Organik Kimyasallar, Plastikler ve Sentetik Elyaflar Endüstrisi, üretim proseslerinde yüksek hacimlerde su kullanmaktadır. Su kullanımı ve atıksu oluşumu üretim proseslerindeki bazı noktalardan ve yardımcı faaliyetlerden kaynaklanır[21].

Alkid reçine üretim prosesi olan esterifikasyon prosesi sonunda su oluşur ve bu su reaksiyonun devamlılığı açısından çeşitli metodlarla ortamdan uzaklaştırılır. Özetle konumuza esas teşkil eden atıksu kaynağı, üretimin gerçekleştiği proses olup, çıkan atıksu esterifikasyon suyudur.

Alkid reçine üretimi esterifikasyon sularının kirletici kaynakları ise 2.4.1 Su Kirlenmesi Başlığı'nda belirtildiği üzere organik hammaddeler ve organik çözücülerden ileri gelmektedir. Sudaki organik maddeler, sayı ve çeşitçe çok, uzun zincirli büyük moleküllerdir. Biyolojik parçalanabilirlikleri oldukça düşüktür bu sebeple sularda organik kirliliğe neden olurlar.

2.4.3 Kirletici parametreler

OKPSE endüstrisi atıksuları değerlendirilirken çok sayıda kirletici parametre karşımıza çıkar. EPA'ya göre bunlar:

- Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı BOİ₅
- pH
- Kimyasal Oksijen İhtiyacı KOİ
- Toplam Organik Karbon TOK olarak sıralanır [21].

Dikkat edileceği üzere yukarıda listelenen parametrelerin hemen hepsi organik kirliliği temsil edici parametrelerdir. Sudaki kirlenme organik hammaddelerden kaynaklanmaktadır dolayısıyla atıksuların organik madde temsil edici parametrelerle değerlendirilmesi kaçınılmazdır. Ayrıca alkid reçinesi üretim prosesleri sonucu çıkan atıksu uçucu organik maddeler içermektedir. Bu nedenle atıksudaki uçuculuğu yüksek madde içeriğini temsil eden UOM parametresi de göz önünde bulundurulmalıdır. UOM parametresi ile molekül ağırlığı düşük, hidrofob yapılı maddeler belirtilmektedir.

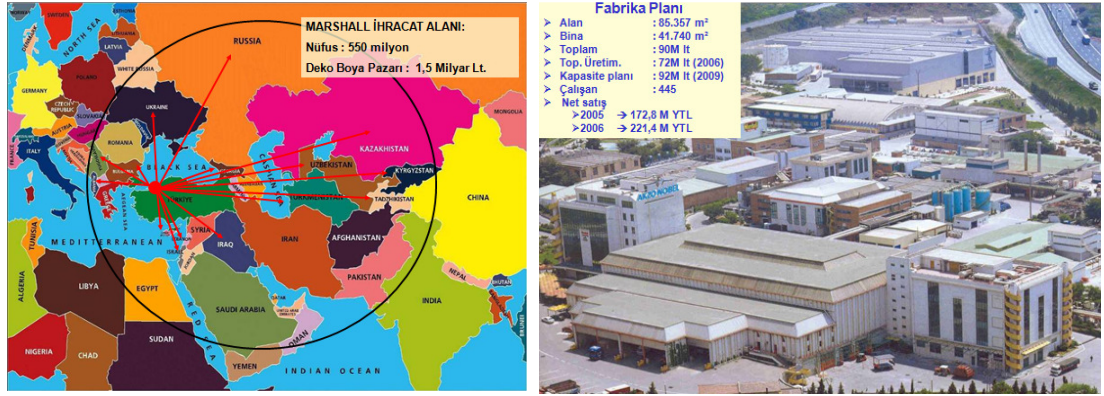
2.5 Örnek Tesis

Alkid reçineler ve alkid reçine içeren kaplama malzemeleri boya endüstrisi, otomotiv endüstrisi, inşaat yapı malzemeleri üretim endüstrisi ve kaplama endüstrisinde yaygın kullanım alanı bulmaktadır.

Söz konusu alkid reçine üretimi atıksuları Kocaeli-Dilovası Organize Sanayi Bölgesi'nde faaliyet gösteren Marshall Boya ve Vernik Sanayi A.Ş. tarafından temin edilmiştir.

2.5.1 Genel bilgiler

Marshall, 1954 yılında çam ve reçinesinden kolofan elde etmek üzere, İstanbul Topkapı-Maltepe Mevkii'nde kurulmuştur. 1972 yılında, deniz, kara ve hava taşımacılığı kolaylığından yararlanmak maksadıyla teknolojik açıdan şartları çok daha elverişli olan Gebze'nin Eynarca Mevkii'ne taşınmıştır. 1998 yılında Marshall Akzo Nobel Şirketler Grubu bünyesinde yerini almıştır. Şirket, boya, vernik, sentetik reçine ve koyulaştırıcı kimyasal madde üreten şirketler grubu olarak dünya pazarında yerini almıştır.



Şekil 2.27 : Marshall Boya ve Vernik Sanayi A.Ş.

Fabrika 1958 yılında Türkiye'de ilk alkid üretimini gerçekleştirmiştir. Tesiste üretilen diğer kimyasallar; solvent bazlı boyalar, ahşap grubu ürünler, vernikler, su bazlı boyalar, dış cephe boyaları, PVAlar, macunlar, tutkallar, tinerler, ısı yalıtım ürünleri olarak sıralanabilir [23].

2.5.2 Tesiste alkid reçinesi üretim prosesi

Ester ünitesinde genel olarak sentetik boyanın bağlayıcısı olan alkidler ve çeşitli tipte (doymuş, doymamış) polyesterler üretilmektedir. Ünitenin ürettiği bu ürünler boya ve oto boya endüstrileri tarafından kullanılmaktadır.

Alkid reaksiyonu endotermik (ısı isteyen) bir reaksiyondur. Bundan dolayı reaktörler içinde bulunan serpantinlerden geçen çok sıcak kızgın yağ (250–265 ° C) vasıtasıyla reaktör içi ısıtılır [23].

Ester ünitesinde alkid üretimi genellikle iki şekilde yapılır:

Yağdan alkid üretimi: Yağdan alkid üretiminde, yağ direkt olarak dibazik asitlerle reaksiyona giremediği için önce bir alkolle reaksiyona sokulur. Reaksiyonun gerçekleştiği alkoliz testi ile anlaşılır. (Alkoliz testi, Bir hacim mono gliserid ve iki hacim metanol alınıp karıştırıldıktan sonra karışımda yağ fazı yok ise reaksiyonun tamamlandığını gösteren bir çeşit testtir.) Bu reaksiyon sonucu oluşan mono gliseridler, dibazik asitle reaksiyona sokularak alkid üretimi gerçekleştirilir. Reaksiyonun yürütülebilmesi için ortamdan suyun uzaklaştırılması gerekir. Su ortamdan vakumla ya da azot gibi inert bir gazla uzaklaştırılır. Ayrıca suyla azeotropik bir karışım oluşturan ksilen veya tolüen gibi solventlerle de uzaklaştırılabilir. Ksilen, suyla beraber reaktörden ayrıldıktan sonra, reflüks kabında yoğunluk farkından dolayı ayrılır ve tekrar kullanılmak üzere reaktöre verilir. Üniteye bütün bu yöntemler kullanılabilir [23]. Proses mekanizması bölüm 2.2.3 ve 2.2.4'te ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

100 tonluk alkid üretim için yaklaşık 2000 kg su çıkışı olmaktadır [23]. Ksilen de yine üretim tipine bağlı olarak değişiklik göstermekle beraber 100 tonluk üretim için 600 kg ksilen çıkışı olarak tespit edilmiştir [23].

Bakım onarım öncesi reaktör yıkamalarından 70 ton kostikli su (düşük konsantrasyonlu), 70 ton da temiz su kullanılmaktadır. Kullanım sonrası sular arıtma tesisine verilmektedir [23].

Yağ asidinden alkid üretimi; Yağ asidinden alkid üretiminde, yağdan alkid üretiminden farklı olarak alkoliz reaksiyonu yoktur. Yağ asitleri dibazik asitlerle direk olarak reaksiyon vererek alkid oluştururlar. Polyesterler, polialkollerle dibazik veya polibazik asitlerin (veya asit anhidritlerinin) polikondezsasyonu sonucu elde

edilen polimerdir. Polimerin çapraz bağ yapabilmesi için, doymamış gruba sahip bir monomer (örneğin, stiren) içinde inceltilerek elde edilir. Doymamış polyester üretimi alkid üretim yöntemleri ile yapılır. Kullanılan polialkoller: mono etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol, dipropilen glikol vs. gibi sıralanırken, kullanılan dibazik veya polibazik asit veya asit anhidritleri: ftalik anhidrit, maleik anhidrit, tetra hidro ftalik anhidrit benzoik asit vs. Olarak örneklenebilir.

Doymamış polyesterler uzun zincirli moleküllerden oluşurlar ve doymamış çifte bağ ihtiva ederler. Polyesterleri sertleştirmek için sertleştirici ve hızlandırıcılar kullanılır. Bunlar peroksitler ve kobalt naftanatlarıdır [23].

2.5.2.1 Boya endüstrisi alkid reçine üretim prosesi

Alkid üretimi iki aşamalı proses olarak aşağıdaki şekilde gerçekleştirilir.

1- Trigliserid Yağın Monogliseride dönüştürülmesi (Alkoliz)

Soya Yağı + Pentaeritritol + Li-Stearat (Katalizör) + 250°C Temperatur → Monogliserid + Digliserid(az) (2.3)

2- Esterifikasyon:

Monogliserid + Ftalik anhidrit + Maleik anhidrit (çok az : <1%) Refluks için Ksilen (~2%) → Esterleşme Reaksiyonu → Alkid reçine + Reaksiyon suyu (kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan su) (2.4)

Reaksiyonlarda kullanılan hammadde miktarları yüzde bazında, soya yağı ~% 60, ftalik ~25% , maleik < %1 ve pentaeritritol~%15 olarak ifade edilmektedir [23].

2.5.3 Alınan önlemler

Tesisten alkid reçine üretimi atıksuları ile ilgili şu bilgiler elde edilmiştir:

Alkid reçinesi üretiminde reaksiyon sonucu oluşan su ksilenle uzaklaştırılabilmektedir. Oluşan suyu uzaklaştırmak için solvent yerine azotu da alternatif olarak kullanabilmektedirler. Genelde refluks (suyun uzaklaştırılması) için solvent (ksilen) uygulamaktadırlar. Bu sularda KOİ değerlerinin hayli yüksek olduğunu saptamışlardır. Fusion metodla, refluks için ksilen kullanılmadan yapılan alkid üretimi sonucu açığa çıkan suda da KOİ değerleri yüksek çıkmıştır. Özetle solventin atıksuda bu açıdan bir fark arz etmediği sonucuna varılabilir. Oluşan reaksiyon suyu kokulu bir atıksudur. Esas kokuya neden olanın, esterifikasyon

sonucunda yan reaksiyon ile oluşan büyük molekülü, örneğin eterik oligomerler ve daha küçük yapıda eterik, ketonik ve aldehit yapılı karbonil grupları olduğunu öngörmüşlerdir. Özellikle kroton aldehitin başlıca kokuya neden (ve KOİ değerinin yüksek çıkmasına sebep) olan bileşik olabileceği düşünülmüştür[23]. Esterifikasyon prosesi atıksuyu 80000 mg KOİ/L değerinde KOİ 'ye sahiptir [24].

Fabrikadaki atıksu arıtma tesisi; dengeleme, koagülasyon-flokülasyon-çöktürme ve biyolojik arıtımın gerçekleştirildiği bir aktif çamur ünitesinden oluşmaktadır.

Tesiste her çeşit üretim sonucu çıkan atıksular, yıkama suları dengeleme tankında karıştırılarak sisteme verilmektedir. Yüksek organik madde konsantrasyonuna sahip alkid atıksularını arıtmak için sisteme kontrollü olarak besleme yapılmış, şok yüklemeden kaçınılmış fakat kesin bir çözüme varılamamıştır.

Neticede anlaşılmaktadır ki, alkid reçine üretimini de kapsayan esterifikasyon prosesleri atıksuları, biyolojik parçalanabilirliği az, yüksek konsantrasyonda kuvvetli organik madde içermektedirler. Ve çeşitli ön arıtlardan geçerek konvansiyonel arıtmaya verilmelidirler.

2.6 Arıtma Prosesleri

Alkid reçine üretimi, ülkemizde de çok yaygın olmasına karşın, atıksuların arıtımı için kısıtlı çalışmalar mevcuttur. Çoğu üretim tesisi bu atıksuları konvansiyonel arıtma tesislerinde, kontrollü ve seyreltilmiş atıksu beslemeleri ile arıtmayı denemekte ancak bu durumda bile atıksu arıtma tesisi bu atıksulardan ciddi hasarlar görmektedir. Tez çalışmasında bu atıksuların arıtılabilirliğini artırmak amacıyla gerçekleştirilmesi öngörülen bazı fiziksel-kimyasal ön arıtma prosesleri ele alınmaktadır. Bu bölümde bu ön arıtma proseslerinin arıtma mekanizmaları genel bilgilerle sunulmaktadır.

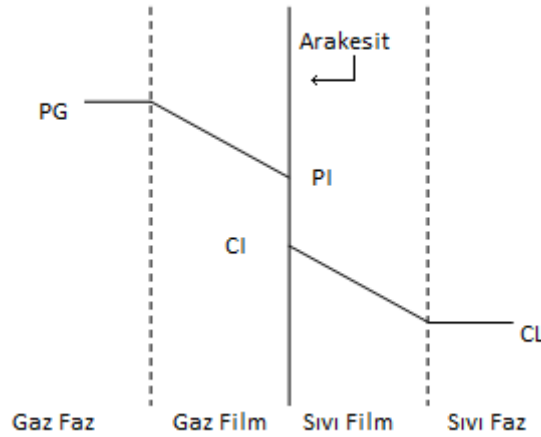
2.6.1 Havalandırma prosesi

Havalandırma ya da diğer bir deyişle gaz transferi, çevre mühendisliğinde genelde atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan bir işlemdir. Su arıtımında da koku veya tat problemlerine ya da korozyona yol açan bir çok maddenin su ortamından

uzaklaştırılması ve dezenfeksiyon amacıyla suyun klorlanması da gaz transferine dayanan işlemlerdir. Genel anlamda maddelerin bir fazdan diğerine aktarılması ya da transferi olarak tanımlayabileceğimiz havalandırma, temelde kütle transferine dayanan fiziksel bir işlemdir [25].

2.6.1.1 Havalandırma prosesi teorisi

Gaz transferini açıklayan bir çok matematiksel model olmasına rağmen, 1923 yılında Whitman ve Lewis tarafından geliştirilen ve iki film teorisi olarak bilinen modelin gerçekte gaz transferini en iyi tanımlayan model olduğu kabul edilir ve gaz transferi teorisi bu modeli esas alır. İki film teorisi, kütle transferinin gerçekleştiği gaz ve sıvı fazları arasında biri gaz ve diğeri de sıvı olmak üzere iki çok ince film tabakası olduğunu öngörür. Bu iki film tabakası, fazlar arasındaki kütle transferine karşı belirli bir oranda direnç gösterir. Çözünürlüğü düşük gazlar için bu direnç, gazın sıvı faza geçmesine karşı uygulanır. Yüksek çözünürlüklü gazlar içinse direnç gazın sıvı fazdan gaz fazına geçmesine karşıdır [25]. İki film teorisi Şekil 2.28’de gösterilmektedir.



Şekil 2.28 : İki film kavramı

İki film modeline göre sıvı ve gaz fazlar arasında gaz transferi sadece moleküler yayılım mekanizması yoluyla olur. Fick’in moleküler yayılım kanununa göre iki faz arasındaki transfer oranı fazların arakesit alanı ve fazlar arasındaki konsantrasyon gradyanı ile doğru orantılıdır. Matematiksel olarak ifade edilecek olur ise;

$$dC/dt = K_L (A/V) (C_t - C_s) \quad (2.5)$$

Denklemden, dC/dt gaz transfer oranını (mg/L.sn), K_L katsayı (cm/sn), A fazların arakesit alanı (cm²), V arakesitin suda kapladığı hacim (cm³), C_t t anında gazın sıvı fazdaki konsantrasyonu (mg/L), C_s gazın sıvı içerisindeki doygunluk denge konsantrasyonu (mg/L) olarak ifade edilmektedir. Eşitlik 2.5'teki A ve V 'nin fiziksel olarak belirlenmesi olanaksızdır. Bu nedenle A/V ifadesi K_L ile birleştirilir ve kütle transfer katsayısı olarak bilinen K_{La} ile ifade edilir. Birimi 1/sn'dir. Böylece 2.5 eşitliği 2.6 halini alır.

$$dC/dt = K_{La} (C_t - C_s) \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6 herhangi bir gazın sıvı fazdan gaz faza transferi için geçerlidir. Bu eşitlik entegre edildiğinde sıvı fazdan gaz faza ya da gaz fazdan sıvı faza kütle transferi için aynı matematiksel ifade elde edilir.

$$(C_t - C_s) / (C_0 - C_s) = e^{(-K_{La} t)} \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7 herhangi bir gazın hem sıvı fazdan gaz faza hem de gaz fazdan sıvı faza transferi için geçerlidir. C_s bir gazın sıvı ortamındaki doygunluk ya da başka deyişle denge konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bir gazın herhangi bir sıvı ortamındaki doygunluk konsantrasyonu ortamın sıcaklığına ve gazın sıvı ortama komşu olan gaz fazdaki kısmi basıncına bağlıdır ve Henry kanunu yardımıyla belirlenir.

$$\text{Henry Kanunu : } p \times P_T = H \times c \quad (2.8)$$

İfadede, p gazın havadaki mol oranı (mol/mol), P_T toplam basınç (atm), H sıcaklığa bağlı Henry sabiti, c denge halinde çözünmüş gazın sudaki mol oranı (mol/mol)'dir. Önemli olan bir gazın sıvı bir ortamdaki doygunluk konsantrasyonunun gazın, sıvı ortama komşu olan gaz fazdaki kısmi basıncına bağlı olduğudur [25].

2.6.1.2 Havalandırma işlemleri

Uygulamada kullanılan çeşitli havalandırma prosesleri aşağıda sıralanan esaslar göz önüne alınarak tasarlanır.

- Gaz transfer oranı (hızı) konsantrasyon gradyanı ile ya da başka bir deyişle gazın doygunluk konsantrasyonu ile herhangi bir t anındaki konsantrasyonu arasındaki fark ile doğru orantılıdır.
- Gaz transfer hızı gaz ve sıvı faz arasındaki temas yüzeyi ile doğru orantılıdır.

- Havalandırma süresi ya da bekletme süresi arttıkça transfer edilen gaz miktarı da (gaz konsantrasyonu doygunluğa ulaşana dek) artacaktır.
- Gazın çözünürlüğünü belirleyen basınç ve sıcaklık gaz transferi işlemini doğrudan etkileyen önemli faktörlerdir. Ayrıca sıcaklık kütle transfer katsayısını da (K_{La}) etkiler. Havalandırma proseslerinin tasarımı prosesin kullanım amacı belirler. Ancak genelde baz alınan faktör havalandırma süresi (t)'dir. Şelale havalandırma, dolgu havalandırma kuleleri ve difüzörlü havalandırma prosesleri en yaygın kullanılan proseslerdir [25].

Havalandırma işlemi ile, koku ve tada sebep olan gazlar, uçucu organik maddeler, CO_2 ve H_2S gibi korozyona sebep olan gazlar ve metan gibi çeşitli gazlar su ortamından uzaklaştırılırken, suyun O_2 'ye doyurulması sağlanabilir [26].

2.6.2 Asit kraking prosesi – koagülasyon flokülasyon prosesi

Asit kraking, sularda bulunan kararlı yağ emülsiyonlarını kırmak için kullanılan bir yöntemdir. Stabil bir emülsiyon, sudan fiziksel veya kimyasal bir arıtma olmaksızın ayrılmaz veya çökelmez. Atıksu arıtımında sular emülsifiye olmuş yağlardan emülsiyon (asit) kırma metoduyla ayrılabilirler. Kimyasal ilavesi ile gerçekleştirilen bu proses, kimyasalın tipine, dozajına, pH'a, karıştırma hızına, sıcaklığa ve reaksiyon süresine bağlıdır [27].

Atıksulardan yağların Asit kraking ile uzaklaştırılması koagülasyon-flokülasyon prosesleri mekanizmasına dayanır. Suya ilave edilen kimyasal ile emülsiyonlar kırılır ve çökebilir forma dönüştürülür. Bu şekilde koagülasyon ve flokülasyona fırsat tanınır. Kimyasallar (alum, demir üç klorür, polimerler, emülsiyon kırıcılar vs.) vasıtasıyla suya reaktif katyonlar (H^+ , Fe^{3+} , Al^{3+}) verilir. Bu katyonlar vasıtasıyla suda destabilizasyon sağlanarak emülsiyonların su içinde stabil halde durmasını sağlayan elektrostatik kuvvetler kırılır ve emülsiyonlar suda çökebilir forma dönüştürülür [27].

Kolloidlerin ve yağ emülsiyonlarının destabilizasyonu için çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak kimyasal koagülasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Kullanılacak koagülanın seçimi bu maddelerin nasıl hareket ettiğinin bilinmesi ile mümkün olmaktadır. Farklı koagülanlar kullanılarak farklı yollarla kolloidlerin

destabilizasyonu sağlanabilmektedir. Kolloid destabilizasyonunda temel olarak dört farklı mekanizmadan söz etmek mümkündür [28].

- Çift Tabaka Bastırılması: Çözelti içerisindeki zıt yüklü toplam iyon sayısının artırılarak kayma yüzeyinin daraltılması esasına dayanır. Aradaki mesafenin azaltılmasıyla kolloidler Van der Waals kuvvetleriyle birbirlerini çekerler. Çift tabaka bastırılması iyonik güç artırılarak yani ortama çapı fazla büyük olmayan ancak pozitif yükü fazla olan iyonlar konularak yapılır. Bu amaçla su ortamına ‘farksız’ olarak adlandırılan elektrolitler temin edilir. Na^+ gibi 1A grubu metalleri farksız elektrolit olarak kullanılabilir.[28].

- Yük Nötralizasyonu: Çift tabaka bastırılmasının özel halidir. Ortamdaki negatif yüke eşdeğer pozitif yük ilave edilmesi prensibine, başka bir deyişle stern tabaka içerisindeki yüklerin nötralize edilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu metod kullanılırken dikkat edilmesi gereken nokta, partikülün yüzeyine adsorblanan katyonlardan etkileneceği göz önünde bulundurularak çok fazla koagülan ilavesinin restabilizasyona yol açmasını önlemektir [30]. Yük nötralizasyonu, stabil kolloid ile sıvı faz arasındaki zeta potansiyeli olarak adlandırılan yük farkının düşürülmesi yoluyla yada sıvı fazın kolloid yüküyle ters işaretli iyonlarla beslenmesi ve böylece yük dengesinin bozularak flok oluşumunun sağlanması yoluyla gerçekleştirilir [29].

- Yumak İçinde Tutulma: kolloidlerin katı madde yumağı içerisine alınarak çökeltilmesi işlemidir. Bu amaçla hidroksitlerinin çözünürlüğü oldukça düşük olan Fe^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} gibi metal iyonları kullanılmakta ve bu şekilde etkili çökeltme sağlanmaktadır. Ancak tüm kolloidleri içine almak için çok fazla koagülan ilavesi gerekeceğinden maliyeti oldukça yüksek bir yöntemdir.

- Köprüleme: Kolloidlerin destabilizasyonu sentetik polimerlerin kullanılmasıyla sağlanır. Kolloidler negatif yüklü oldukları için çoğunlukla aniyonik polimerler kullanılmaktadır. Polimer molekülleri kolloidal taneciklerin yüzeylerinde uygun noktalarda reaksiyona giren kimyasal gruplar içermektedir. Bir polimer molekülü kolloidal tanecik ile temas ettiğinde bu kimyasal grupların bir kısmı kolloidal taneciğin yüzeyinde adsorblanır, geri kalan kısmı ise sıvı faz içerisinde çözeltiye geçer. Eğer iki tanecik polimer adsorbsiyonuna uygun fonksiyonel uçları ile temas ederse segmentler arası bağlantı olur ve tanecik polimer kompleksi oluşur. Burada polimer köprü görevi yapar. Eğer ikinci tanecik yoksa, oluşan segmentler

orijinal taneciğın diğır uçlarında adsorblanır, polimer köprü görevi yapamaz ve restabilize tanecikler oluşur. Aşırı polimer dozlanması sonucu kolloidal maddelerin restabilizasyonu meydana gelir ve köprü oluşumu gerçekleşmez. Uzun süreli karıştırma da kolloidal sistemi restabilize edebilir ve polimer tanecik bağları kırılarak oluşan yumaklar tekrar ayrılır [28].

Asit krakingde başka bir önemli nokta ise pH'tır. Düşük pH'larda alum, demir üç klorür gibi koagülanlarla suya bol miktarda katyon sağlanır ve bu suda efektif bir yük nötralizasyonu sağlar, bir kısım yağın kırılmasından sonra pH'ın artırılması ile koagülan tuzlarının hidroksit katıları oluşur ve bu floklar sudaki destabilize yağ zerreciklerini yakalar veya adsorblar. Böylelikle sudaki destabil hale gelen yağlar ya kendi ağırlıkları altında çökerek, ya da oluşan katı faz tarafından tutularak sudan ayrılırlar [27].

Karıştırma koagülasyon ve flokülasyon prosesleri için çok önemlidir. Kimyasalın suya ilave edildiği anda gerçekleştirilen hızlı karışma suya verilen katyonların homojen bir dağılım göstermesini sağlarken, yavaş karıştırma aşamasında destabil hale geçen maddelerin floklaşması, daha büyüyen floklar ile sudan çökmesi sağlanır. Karıştırma homojen dağılımı sağlayacak kadar kuvvetli, flokların kırılmasını önleyecek kadar düşük şiddetli olmalıdır. Karıştırma su muhtevası, kullanılan koagülan vs. faktörlere göre optimize edilebilir [27].

Kimyasal Asit kraking prosesi, yağlı sularda yüksek giderim verimi potansiyeline sahip bir uygulamadır. Güvenilir bir procestir. Prosesin esas parametreleri pH veya sıcaklıktır. Bazı uygulamalarda suya asit ilavesi ile pH'ın düşürülmesi ve/veya atıksuyun ısıtılması efektif bir Asit kraking işlemi sağlar. Çünkü suya asit ilavesi ile bol miktarda H^+ iyonu temin edilir. Yük nötralizasyonu ile destabilizasyon sağlanır. Yaygın olarak kullanılan kimyasallar; alüminyum tuzları, demir tuzları ve koagülan yardımcıları olarak karşımıza çıkmaktadır [27].

2.6.3 Kimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanan bir procestir. Bir veya daha fazla elektron, oksitlenmekte olan kimyasaldan, transferi başlatan kimyasala yani oksidana transfer edilir Bu proses indirgenme yükseltgenme (redoks) prosesi olarak da bilinmektedir. Oksidan madde kendini redükler iken hedef kirletici ve su içindeki safsızlıklar oksitlenir. Oksidasyon

redüksiyon reaksiyonu sonucunda kimyasalların değerklikleri değışir. Bir kimyasalın değerkliğinin azalması esnasında başka bir kimyasalın değerkliğinin artması yani redüksiyon ve oksidasyon reaksiyonları eşzamanlı seyrederek. Elektron kaybeden bir tür olmadan başka bir türün elektron kazanmasından söz edilemez. Dolayısıyla oksidasyon – redüksiyon reaksiyonları birbirinden bağımsız düşünülemez. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararlı son ürüne dönüştürülmesidir [31].

Su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere çevrilmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun hale getirilmesi amacıyla uygulanır [32].

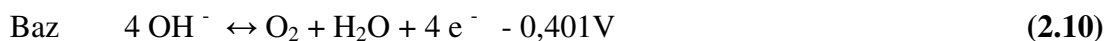
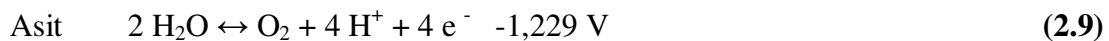
Kimyasal oksidasyonun her zaman tam olarak gerçekleşmesi gerekli olmayabilir. Oksidasyon son ürün oluşumuna kadar devam ettirilebileceği gibi, ara ürün varlığında sonlandırılması da söz konusu olabilir [31].

Kimyasal oksidasyonun çevre mühendisliğindeki başlıca uygulamaları arasında ; demir – mangan giderimi, organik bileşiklerin giderimi, mikroorganizmaların giderimi, renk giderimi, tad-koku giderimi, siyanür giderimi, sülfür giderimi, amonyak giderimi, krom indirgenmesi sıralanabilir [32].

Kimyasal oksidasyon uygulamalarında arıtmanın amacına göre bazı kısıtlamalar bulunmaktadır. Bunlar içinde en önemlisi oksitleyicinin reaksiyon sonunda zararlı artıklar bırakmamasıdır [31]. Bunun dışında oksitleyicinin arıtma veriminin yüksek olması, diğer arıtma işlemleri için zararlı olmaması, kolay uygulanabilir olması ve ekonomik olması istenir [32].

Yaygın kullanılan kimyasal oksidanlar ve bunların etki mekanizmaları aşağıda belirtilmektedir.

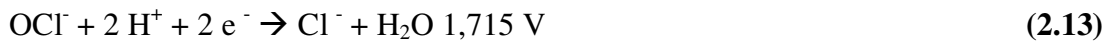
Oksijen : En yaygın ve en ekonomik oksidasyon vasıtasıdır. Oksijen ile oksidasyon daha çok havalandırma prosesi ile gerçekleştirilir. Oksijen suda az çözünür. Oksijenin atomlara reaktifliğinin yüksek olmasına karşın molekül olarak reaktifliği çok azdır. Asit ve bazik çözeltilerde oksijenin su ile verdiği reaksiyonların standart elektrod potansiyelleri aşağıdaki şekildedir.



Havalandırma ile oksidasyon başlıca demir ve sülfür oksidasyonunda kullanılmaktadır. Bunun dışında tat ve koku kontrolü ve diğer oksidasyon proseslerine yardımcı olarak kullanılmaktadır [32].

Klor: Klor su ve atıksu arıtılmasında en yaygın kullanılan maddedir. Günümüzde klorla oksidasyon sonucu oluşan zararlı ve zehirli bileşikler nedeniyle klorla oksidasyon daha bilinçli ve dikkatle gerçekleştirilmektedir. Elde edilmesi, depolanması, uygulanması, verimi ve ekonomisi ile üstün özellikler taşıyan klor hala bir çok alanda uygulanmaktadır. Klorun ve klor bileşiklerinin özellikleri ve klor kimyası dezenfeksiyon açısından da önem arz etmektedir. Oksidan olarak klor en yaygın şekilde gaz klor veya hipokloritler olarak kullanılmaktadır. Gaz klor suda hızla ayrışarak hipokloröz asidi verir (HOCl). Zayıf bir asit olan hipokloröz asidin iyonlaşması ile hipoklorit iyonu (OCl⁻) oluşur. HOCl ve OCl⁻ gerek kimyasal oksidasyonda gerekse dezenfeksiyonda klor reaksiyonlarını oluşturan iki temel türdür. Klor su ve atıksulardaki inorganik maddelerin oksidasyonunda en etkin ve yaygın oksidandır. Renk giderilmesi organik madde ve zehirli madde giderilmesinde de belirtildiği gibi belirli önlem ve kısıtlamalar dikkate alınarak önemli ölçüde kullanıma sahiptir.

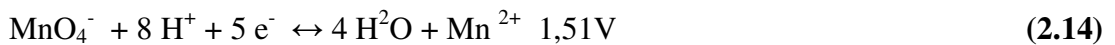
Klor Türleri ve Elektrod Potansiyelleri



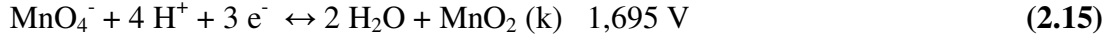
Klorofenol oluşumları klorla oksidasyon uygulamalarında göz önünde tutulmalıdır [31].

Kloraminler ve klor dioksit de kimyasal oksidasyonda oksidan olarak kullanılabilen kimyasallardandır.

Potasyum permanganat : Potasyum permanganat kristal halde, kullanımı kolay, suda % 5 oranına kadar çözünen ve koşullara bağlı olarak kuvvetli oksidasyon yapabilen bir bileşiktir. KMnO₄ kuvvetli asit ortamda (pH< 3)



pH 3-11.5 arasında



reaksiyonunu verir.

Potasyum permanganat demir ve mangan oksidasyonunda, tat, koku ve renk kontrolünde kullanılır. Organik madde oksidasyonunda sınırlı bir etkisi vardır. Aldehitler, merkaptanlar, fenol ve doymamış asitlerle reaksiyon verir [31]. THM prekürsörlerini tamamen oksitleyemez. Siyanür oksidasyonunda kullanılabilir [32].

Hidrojen peroksit : Hidrojen peroksit suda çözünür ve sulu çözeltide oldukça kararlıdır. Oksidasyon gücü oldukça yüksek olan hidrojen peroksit asit ortamda



reaksiyonunu verir. Hidrojen peroksit, demir oksidasyonunda, klor giderilmesinde ve çeşitli organik maddelerin özellikler metal iyonları katalizi eşliğinde oksidasyonu için kullanılır. Son yıllarda UV-H₂O₂ oksidasyonu giderek önem kazanmaktadır [32].

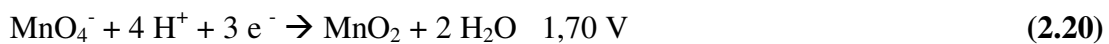
Ozon : Normal basınç ve sıcaklıkta gaz halinde olan ozon, oksijenin bir allotropudur (O₃). Ozonun suda 20 °C 'de çözünürlüğü 0.57 g/L'dir. Çözünürlük artan sıcaklıkla azalır. Ozon gerek gaz halinde gerekse sulu çözeltisinde çok kararsız olup süratle bozunur. Bozunma sıcaklık arttıkça hızlanır, ayrıca metaller metaloksitler bozunmayı hızlandırır. Çözelti halindeki ozonun bozunması, hidroksil iyonunun etkisiyle çok daha hızlıdır. Ozonun reaktifliği bozunma eğilimine paralel olarak çok yüksektir. Ozonun kararsız bir madde olması nedeniyle taşınması, depolanması mümkün olmadığından kullanılacağı yerde ve anda üretilmesi gerekir [32].

Ozon eldesi



olmak üzere gerekli enerji yüksek voltajlı elektrik alanında sağlanarak gerçekleştirilir. Oksijen kaynağı olarak hava kullanıldığında % 2, oksijen gazı kullanıldığında % 6 'ya kadar konsantre ozon akımı elde edilebilir.

Ozonun oksidasyon gücü aşağıda diğer kuvvetli oksidanlarla karşılaştırılmasından görüleceği gibi çok yüksektir.





bazik ortamda



oksidasyon gücü düşer.

Oksidasyon gücü çoğu element ve bileşiği gerekli koşullarda sağlandığında en yüksek oksidasyon kademesine çıkartmaya yeterlidir. Ozonun sulara oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Ozon organik maddelerde karbon bağlarını kolayca parçalar hatta aromatik halkayı kırar. Bazı organik maddeleri kısmen parçalar ve reaksiyon ürünleri ozonla daha fazla okside olmaz. Buna karşı çoğu oksidasyon ürünü başlangıç maddelerine göre biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılır. Ozonla önemli oranda parçalanan başlıca türler aşağıda verilmiştir [32].

Ozonla Oksitlenebilen Türler

Deterjanlar : Alkil benzen sülfonat, anyonik deterjanlar, non-anyonik deterjanlar

Fenoller: Fenol, o,m ve p- krezoller, katekol, ksilenoller

Klorlu hidrokarbonlar: Klorobenzenler

Pestisitler: DDT, α ,BHC, dieldrin, malation, metil paration, aldrin

Aromatik hidrokarbonlar : 3,4 Benzopiren, piren, 1,2 benzantrasen, 3,4 benzofloranten, 11,12 benzofloranten, bifenil

Ozon alkoller, aldehitler, aldehytlere, karboksilik asitlere oksitler. Karboksilik asitler ozonla oksitlenmez. Fenol oksalik aside dönüştürülür. Alkenler, aldehit, keton ve karboksilik asitlere oksitlenir [32]. Dezenfeksiyonda yaygın kullanılır. Zor oksitlenebilir maddelerin oksidasyonu için en uygun yöntemlerden biridir [31].

Amonyak nitrata oksitlenir. Organik sülfürler sülfoksitlere, aminler aminoksitlere oksitlenerek koku giderimi sağlanır. Ozonun sudaki bazı maddeler tarafından harcanması söz konusudur.

Hidroksil iyonu



İle başlayan bir zincir reaksiyonu ile önemli miktarda ozon harcar. Demir II ve organik maddelerle de benzer reaksiyonlar gerçekleşir. Bikarbonat iyonu zincir reaksiyonunun HO. radikalini



reaksiyonu ile reaktif olmayan bikarbonat radikaline dönüştürerek durdurur.

Kullanım yerleri arasında başlıca, renk, tat, koku giderme, demir, mangan giderme, siyanür, fenol ve diğer organik maddelerin oksidasyonu sayılabilir [32].

2.6.4 İleri kimyasal oksidasyon

Son yıllarda özellikle organik maddelerin oksidasyonu için yeni yöntem ve uygulamalar geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin bir kısmı araştırma aşamasındadır. Bazıları ise küçük ölçeklerde uygulamaya konmuştur [32]. 1970'lerden bu yana, ileri oksidasyon yöntemleri, yeraltı suyu evsel ve endüstriyel atıksu gibi muhtelif kaynaklardaki, düşük ve yüksek organik bileşiklerin giderimi için uygulanmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri yüksek maliyetlerine karşın, dayanıklı, toksik ve biyolojik parçalanamayan maddelerin giderilmesinde en uygun arıtma metodudur[31]. Bu yöntemlerin önemli bir kısmı oksidanların UV ile birlikte uygulanmasına dayanmakta bazıları iki oksidanın birlikte uygulanmasına dayanmaktadır. Bu çerçevede öne çıkan bazı yöntem ve uygulamalar aşağıda özetlenmiştir [32]. İleri oksidasyon proseslerinde organik bileşikler, hidroksil radikalleri tarafından, (karbondioksit ve su) kadar mineralize edilebilirler.

İleri oksidasyon yöntemlerinin en önemli yararları ;

- organik maddelerin büyük ölçüde tam mineralizasyonu ,
- dayanıklı bileşiklerin giderimi,
- biyolojik proseslerle kolay kombinasyonu olarak sıralanabilir.

Halokarbon, hidrokarbon organikleri, aromatikler , azot/fosfor/kükürt bileşikleri, humik maddeler, ağır metaller ve siyanür çeşitli ileri oksidasyon prosesleri ile parçalanabilir [31].

Fenton Prosesi : Çeşitli biçimlerde uygulanan Fenton prosesi, su ve toprak kirliliği kontrolünde kullanımı giderek artan bir prosestir. Geleneksel karanlık fenton uygulaması, bir veya daha fazla oksidanın (genelde hidrojen peroksit ve /veya

oksijen) ve bir katalizörün (metal tuzu, genelde demir) kullanımını kapsar. Foto-Fenton prosesi ise Fe^{3+} ve Fe^{2+} 'nın redüklenmesi esnasında kirleticilerin parçalanmasını sağlayan güneş ışığı veya yapay ışık kaynağı ile aydınlatılmış bir proses şekli olarak karşımıza çıkar. Reaksiyonlar büyük oranda serbest radikaller üretir ve bu radikaller bir çok organik madde ile reaksiyon vererek parçalanmalarını sağlarlar. Reaksiyonlar en önemli, en reaktif ve de bütün ileri arıtma yöntemlerinin karakteristiğinde bulunan hidroksil radikali türünü oluşturur. Fenton prosesi ile radikal oluşumu reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.



Eşitlik 2.25'te hidroksil radikallerinin oluşum reaksiyonu görülmektedir. Eşitlik 2.26'da hidroksil radikallerinin organik madde ile reaksiyonu temsil edilmiştir. 2.27 ve 2.28 numaralı eşitliklerde Fenton benzeri reaksiyonlar görülmektedir. Eşitlik 2.29 ise Fe^{3+} 'nın Fe^{2+} 'ya rejenerasyonu verilmiştir. Fenton benzeri reaksiyonlar, demirin Fe^{3+} olarak kullanıldığı ve Fe^{2+} 'ye rejenerasyonu ile devamlılığın sağlandığı bir Fenton türüdür.

En önemli Fenton elemanları olan hidrojen peroksit ve demir tuzları nispeten ucuzdurlar. Demir çok bol ve toksik olmayan bir eleman iken hidrojen peroksit de temini ve taşınımı nispeten kolay, seyrelmiş formunda çevresel açıdan iyi huylu bir maddedir.

Fenton prosesi çeşitleri ; Fenton prosesleri, foto-Fenton prosesleri, modifiye edilmiş foto-Fenton prosesleri, Fenton benzeri uygulamalar olarak homojen, demir oksit katalizörleri, elektrokimyasal Fenton prosesleri, çiftleşmiş Fenton – mikrobiyal prosesleri heterojen Fenton uygulamaları olarak sıralanabilir.

Fenton proseslerinde ; pH, demir - hidrojen peroksit oranı, oksijen, inorganik karbon konsantrasyonları ve ligant mevcudiyeti reaksiyon seyrini etkileyen önemli faktörlerdir [41].

3. YAPILAN ÇALIŞMALAR

3.1 Alkid Reçinesi Üretimi Atıksu Karakterini Temsil Eden Çalışmalar

Alkid reçinesi üretimi, Bölüm 2’de belirtildiği üzere esterifikasyon prosesi ile gerçekleşmektedir. Bu üretim sonucu oluşan atıksu karakterini temsil eden çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Schwingel ve diğerleri yaptıkları çalışmada, alkid reçinesi üretimi sonucu oluşan atıksuların arıtımında, Fenton ve foto-Fenton proseslerinin, KOİ, TOK ve fenolik bileşenlerdeki giderim verimini kıyaslamışlardır. Çalışmaya göre, tipik atıksu karakteri 80750 mg/L KOİ, 33600 mg/L TOK, 3.19 μ S/cm iletkenlik, 63.4 mg/L toplam fenol ve pH 2.02 değerine sahiptir [24].

Meriç ve diğerleri, organik kimya endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtılabilirliğini inceledikleri bir çalışmada, bu atıksuların genellikle kuvvetli organik yapıda olduklarını ve toksik bileşenler içerdiklerini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, organik kimyasallar plastikler ve sentetik elyaflar endüstrisinde, esterifikasyon alt kategorisine dahil edilen polyester üretimi atıksularını, küçük ölçekli bir tesisten temin etmişlerdir. Tesis temelde üç ayrı kategoride üretim gerçekleştirmektedir ve hepsi de esterifikasyon prosesini baz almaktadır. Bunlar; polyester reçine, doymamış polyester ve doymuş polyester kategorileridir. Çalışmaya göre atıksu, 200000 mg/L mertebesinde KOİ değerine sahiptir ve kirleticilerin çoğu çözünmüş yapıda maddelerdir. Numunenin pH değeri ise 3’den küçüktür [34].

Eremektar ve diğerleri, yaptıkları çalışmada alkollü içecek üretiminden gelen atıksuların, inert KOİ fraksiyonlarının, iki kademeli biyolojik arıtmadan sonraki durumlarını değerlendirmişlerdir. Alkollü içecek üretiminden kaynaklanan bu atıksular kuvvetli atıksu yapısındadır. Yapılan karakterizasyona göre atıksuyun toplam KOİ’si 14000 mg/L, çözünmüş KOİ’si 8000 mg/L, pH’ı 3.94 ve AKM’si 145 mg/L’dir [35].

O’Shaughnessy ve diğerleri, yüksek organik kuvvetteki endüstriyel atıksuların ileri arıtım yöntemleri ile arıtılması konulu çalışmada, Fenton proseslerinin yüksek KOİ

değerine sahip atıksuların arıtılabilirliğine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada yüzey temizleyici ve koruyucu maddelerin üretiminden gelen atıksular değerlendirilmiştir. Atıksu 10000 mg/L'den büyük KOİ değerine sahiptir. Çalışmada 15000-20000 mg/L aralığında giriş KOİ değeri bulunan kuvvetli organik atıksularla deneyler yürütülmüştür [37].

Kim ve diğerleri, kondenzasyon prosesleri sonucu oluşan kuvvetli atıksuların anaerobik biyolojik parçalanabilirliğini değerlendirdikleri çalışmada, biyolojik olarak zor parçalanabilen bu atıksuların KOİ'sinin 10000-20000 mg/L olduğunu belirtmişlerdir [36].

3.2 Alkid Reçinesi Üretimi Atıksu Arıtılabilirliği İle İlgili Çalışmalar

Schwingel ve diğerleri yaptıkları çalışmada, alkid reçinesi üretimi sonucu oluşan atıksuların arıtımında, Fenton ve foto-Fenton proseslerinin, KOİ, TOK ve fenolik bileşenlerdeki giderim verimini kıyaslamışlardır. Foto-Fenton prosesleri güneş ışığı ve yapay ışık kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Arıtılabilirlik, demir kaynağı ve konsantrasyonu, numunenin pH'ı, hidrojen peroksit konsantrasyonu ve ışık kaynağı gibi bir çok faktöre bağlıdır. Çalışma sonunda optimum çalışma koşulları, pH 3, 15.15×10^{-3} mol/L FeSO_4 , 0.30 mol/L H_2O_2 ve 6 saat reaksiyon süresi olarak belirtilmiştir. En iyi sonuçlar, güneş ışığının kullanıldığı foto-Fenton prosesi ile elde edilmiştir. Güneş ışığının kullanıldığı foto Fenton prosesi ile % 99.5 KOİ ve % 99 TOK giderim verimi görülmüştür. Fenton ve yapay ışığın kullanıldığı foto Fenton prosesleri ile daha az ancak göz ardı edilemeyecek giderim verimleri elde edilmiştir. Bu değerler KOİ ve TOK için % 60'ın üstündedir. En iyi fenol giderim verimi yapay ışıkla çalıştırılan foto-Fenton sisteminde elde edilmiştir. Bu değer % 95 olarak tespit edilmiştir. Çalışma, alkid reçine üretimi atıksularının arıtımının, güneş ışığı ile gerçekleştirilen foto-Fenton prosesleriyle hayli efektif olduğunu belirtmektedir [24].

Meriç ve diğerleri, yaptıkları çalışmada, organik kimyasallar endüstrisinden kaynaklanan kuvvetli atıkların arıtılabilirliğini değerlendirmişlerdir. Çalışmada literatür bilgileri, konvansiyonel ve ileri arıtma yöntemlerinin yüksek konsantrasyonlu atıksulara uygulanabilirliğinin tayini açısından dikkatle ele alınmıştır. Detaylı arıtılabilirlik çalışmaları, küçük ölçekli bir polyester üretim tesisinden kaynaklanan atıksulara uygulanmıştır. Üretim prosesleri yalnızca

esterifikasyon reaksiyonlarını içermekte ve oluşan atıksu 200000 mg /L'nin üzerinde KOİ konsantrasyonu içermektedir [34].

Uygulanabilir arıtma yöntemleri olarak, düşük yüklemeli bir aktif çamur sisteminden oluşan bir biyolojik arıtma ve H₂O₂ ile yapılacak bir kimyasal oksidasyon uygulaması belirlenmiştir. Biyolojik arıtılabilirlik çalışması, 10 gün bekletme süresinin temin edildiği bir aktif çamur sistemiyle, 1/100 oranında seyreltilmiş ham atıksu beslenmesi neticesinde % 80 KOİ giderimi göstermiştir [34].

Ham atıksuyun, asit koşullarda, FeCl₃ katalizörlüğünde, hidrojenperoksit ile kimyasal oksidasyonunda ise % 70 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Bu verimin sağlanması için gerekli kimyasal miktarı da 1 kg H₂O₂/ m³ atıksu olarak saptanmıştır. Bu uygulamalar ile 2000 mg KOİ/L'den daha düşük KOİ değerlerine ulaşılabilmektedir [34].

Kabdaşlı ve diğ, baskı tekstil atıksuları karakterizasyonu üzerine yaptıkları bir çalışmada kuvvetli organik atıksu olarak nitelendirilen ve toksik maddeler içeren atıksuya havalandırma ön işlemi uygulamışlardır. Böylelikle biyolojik arıtmaya zarar vermesi muhtemel kuvvetli organik madde konsantrasyonlarını düşürmüşlerdir. 47000 mg/L giriş KOİ değerine sahip 1. numunenin havalandırma prosesi sonrası çıkış KOİ'si 29000 mg/L, 50000 mg/L giriş KOİ'sine sahip 2. numunenin havalandırma sonrası çıkış KOİ'si 30000 mg/L olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarla kuvvetli organik madde ve toksik bileşenler içeren atıksuda havalandırma prosesi ile % 35-40 mertebesinde KOİ giderimi sağlanmıştır [38].

Lin ve diğerleri, yaptıkları bir çalışmada, yüksek miktarda renk, uçucu madde ve kuvvetli organik madde içeren atıksular için fiziksel, kimyasal, biyolojik arıtma kombinasyonlarını denemişlerdir. 80000 mg/L KOİ' nin üzerinde organik madde muhtevası olan yarı iletken üretimi endüstrisi atıksuyuna havalandırma prosesi uygulanmıştır. Böylelikle hem UOM hem de KOİ giderimini amaçlamışlardır. Deney sonuçları, havalandırma prosesi sonrasında KOİ'nin 50000 mg/L gibi halen yüksek değerlere sahip olduğunu göstermiştir. Havalandırma prosesi için organik madde giderim verimi % 37.5' tir [39].

Toröz, yaptığı çalışmada, yün yıkama atıksularının arıtılabilirliğini değerlendirmiştir. Yün yıkama işlemlerinden kaynaklanan atıksularda yağ, KOİ ve AKM konsantrasyonları oldukça yüksektir. Emülsiyon halinde yağ içeren bu atıksulara,

asitle emülsiyon kırma metodu uygulanmıştır. Atıksuyun KOİ değeri 15800 - 42000 mg/L olarak belirtilmiştir. Asitle emülsiyon kırma deneyleri optimum çalışma koşullarında gerçekleştirildiğinde % 80-95 yüksek KOİ, Yağ Gres ve AKM giderimi sağlanmıştır [40].

Libralato ve diğerleri, yaptıkları bir çalışmada, yağlı atıksulardan havalandırma ve evaporasyon ile organik ve inorganik madde giderimini değerlendirmişlerdir. Yağlı atıksulardaki toksisite problemleri konvansiyonel aktif çamur arıtımı ile çözümlenememektedir. Çalışmada bu proseslerin toksisite üzerine etkilerini de araştırmışlardır. Çalışmalarda sözü edilen atıksu 10200-40000 mg/L aralığında toplam KOİ değerine sahiptir. Araştırmacılar bu atıksuya uygulanan bir kimyasal kırma işlemi ardından, evaporasyon ve havalandırma prosesleri verimlerini değerlendirmişlerdir. Uygulanan işlemler neticesinde atıksuyun KOİ konsantrasyonunda > %97 değerinde giderim verimi elde edilmiştir. Büyük oranlarda amonyak ve toksisite giderimleri de gözlenmiştir [45].

Tony ve diğerleri yaptıkları bir çalışmada, hidrokarban yağları ile kontamine olmuş çıkış suları arıtımında, ileri oksidasyon prosesleri uygulamalarını araştırmışlardır. İleri oksidasyon prosesleri Fe^{2+}/H_2O_2 (Fenton reaktifleri), $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ (Foto – Fenton reaktifleri) ve UV-fotolizi ile yürütülmüştür. Dizel yağı ve suyun emülsiyonundan oluşturulan bir sentetik atıksu kullanılmıştır. Deneylerde yapay bir UV kaynağının ve Fenton reaktiflerinin kullanıldığı bir foto-Fenton uygulamasından yararlanılmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki, KOİ giderim hızı foto-Fenton parametrelerinden (Fe^{2+} , H_2O_2 konsantrasyonları ve giriş pH'ı) etkilenmektedir. İlave olarak, bu çalışma arıtma metodunun, hidrokarbon yağları ile kontamine olmuş gerçek bir atıksuya uygulanabilirliğini göstermektedir. Gerçek atıksu, bir petrol dolum tesisi yakınlarındaki oto yıkama tesisinden kaynaklanmaktadır. Deneysel sonuçlar bu durumda arıtma metodunun etkinliğini göstermektedir. İstatistiksel sonuçlar göstermiştir ki, foto Fenton prosesi parametrelerinin (Fe^{2+} , H_2O_2 konsantrasyonları ve giriş pH'ı) optimizasyonu ile KOİ giderim verimi % 70'den daha yüksek değerlere ulaşabilmektedir [42].

Gömeç ve diğerleri çalışmalarında, KOİ değeri 200000 mg/L'ye ulaşabilen zeytin karasularının, ortak bir kanal sistemine deşarjından önce, bu atıksulara fizikokimyasal ön arıtma yöntemlerinin uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Numuneler, Türkiye'deki bir zeytinyağı endüstrisinden alınmıştır. Asit kraking,

polielektrolit ve kireç ilavesini içeren çeşitli ön arıtma yöntemleri uygulanmıştır. Asit krakingli ve/veya asit krakingsiz katyonik polielektrolitle gerçekleştirilen bir ön arıtma uygulamasını takiben $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 'in uygulandığı bir Fenton oksidasyonu prosesi de bir ileri arıtım prosesi olarak incelenmiştir. Çalışmaların gerçekleştirildiği atıksuyun toplam KOİ değeri 17400 mg/L ve çözünmüş KOİ değeri 2775 mg/L olarak belirtilmiştir. Atıksuyun pH'ı 3.8 ve Yağ-Gres içeriği 8825 mg /L'dir. Asit kraking deneylerinde numune pH'ı 2'nin altına çekilmiştir. Asit kraking uygulaması ardından, atıksudaki Toplam KOİ değerindeki giderim % 73 olarak ölçülürken, çözünmüş KOİ'de giderim gözlenmemiştir. Asit kraking uygulaması, 5 ppm anyonik polielektrolit ilavesi ile yürütüldüğünde, toplam KOİ giderim verimi % 81'e yükselmiştir. Maksimum toplam KOİ giderimi olan % 67, 0.5 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranının sağlandığı 2000 mg/L Fe^{2+} ve 4000 mg/L H_2O_2 dozajları ile pH 3.57'de sağlanmıştır. Ham numuneye göre toplam giderim verimi ise toplam KOİ parametresi için % 94 değerindedir. Fizikokimyasal ön arıtma çalışmaları, asit kraking kullanılarak, polielektrolit ilavesi ile veya polielektrolit ilavesi olmaksızın toplam KOİ, AKM ve UAKM gideriminde tatmin edici sonuçlara ulaşmaktadır. Maksimum toplam KOİ giderimi 100 ppm katyonik polielektrolit uygulaması ile sağlanmıştır. İleri oksidasyon uygulaması ardından toplam KOİ giderim verimi, asit krakingi yapılmış, 10 ppm katyonik polielektrolit dozlaması ile %74'ten % 89'a ulaşmıştır [43].

Lin ve diğerleri yaptıkları çalışmada, yarı iletken madde üretimi endüstrisi kuvvetli atıksularının arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Atıksu, koyu renk, yüksek KOİ konsantrasyonu, inatçı uçucu organik madde ve düşük biyolojik parçalanabilirlik ile karakterize edilmektedir. Konvansiyonel aktif çamur arıtım metodu esasen mümkün görülmemektedir. Bu çalışmada kombine fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma metodları değerlendirilmiştir. Kombine arıtma yöntemleri, havalandırma, modifiye Fenton oksidasyonu ve ardışık kesikli reaktör metodlarını içermektedir. Deneysel çalışmalar kombine arıtma yöntemlerinin optimum çalışma koşullarının ve efektifliğinin tespit edilmesi için yürütülmüştür. Söz konusu atıksu 80000 mg/L 'ye ulaşan KOİ ve 35000 mg/L izopropil alkol içeriğine sahiptir. Havalandırma prosesi ile atıksuyun izopropil alkol içeriğinin % 95'i giderilmiştir. Havalandırma prosesi sonunda KOİ değeri ise 50000 mg/L'ye düşmüştür. Bu KOİ değeri Fenton deneyi için yüksek görülmüş ve atıksu, düşük kuvvette bir başka atıksu ile 1:3 oranında karıştırılmıştır. Karışım atıksuya uygulanan Fenton deneyi sonucunda % 95 KOİ

giderim verimi elde edilmiştir. Fenton deneyi koşulları, 70°C sıcaklık, 5 g/L FeSO₄ ve 45 g/L H₂O₂ dozajı, 180 dakika oksidasyon süresi olarak belirtilmiştir. ardışık kesikli reaktör yöntemi ile de KOİ de % 85 giderim verimi gözlenmiştir. ardışık kesikli reaktör çıkışı KOİ değeri 90 mg /L olarak ölçülmüştür [44].

Lin ve diğerleri, yaptıkları bir diğer çalışmada yine yarı iletken madde üretimi endüstrisi kuvvetli atıksularına Fenton ve ozon oksidasyonu yöntemlerini uygulamışlardır. Fenton prosesi ardından partiküler madde giderimi için polialuminyum klorür ve polimer ile kimyasal koagülasyon gerçekleştirmişlerdir. Deneysel sonuçlar göstermiştir ki, uygulanan oksidasyon yöntemleri ile KOİ konsantrasyonunun 15000 mg/L'den 150 mg/L'ye düşürülmesi, atıksuyun renginin tamamen giderilmesi, iyi kalitede arıtılmış atıksu eldesi mümkün olabilmektedir. 70°C sıcaklık, pH 3, 5 g/L FeSO₄, 45 g/L H₂O₂ konsantrasyonu, 180 dakika reaksiyon süresi tanınan bir Fenton deneyi koşullarında % 952'in üzerinde KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Fenton deneyi ardından uygulanan bir ozon oksidasyonu deneyi ile Fenton neticesinde ulaşılan 800 mg/L KOİ değeri 150 mg/L KOİ değerine ulaşabilmektedir. Uygulanan ozon debisi 599 mg/dakika olarak belirtilmiştir [46].

Canizares ve diğerleri yaptıkları bir çalışmada, yağ su emülsiyonlarında koagülasyon ve elektrokoagülasyon proseslerinin KOİ giderimine etkisini kıyaslamışlardır. Söz konusu atıksuyun KOİ giderim verimi, uygulanan koagülasyon teknolojisine bağlı olmaksızın, uygulanan koagülan (Aluminyum tuzları) ve pH'tan büyük oranda etkilenmektedir [47].

Hancı ve diğerleri, kimyasal arıtmanın, zeytin karasularının aromatik karbon içeriğine ve partiküler büyüklük dağılımı bazında organik madde profiline etkisini inceledikleri çalışmada, 25000-300000 mg/L KOİ ve 10000-100000 mg/L TOK değerine sahip zeytin karasularına koagülasyon-flokülasyon, Fenton ve elektrokoagülasyon uygulamalarını değerlendirmişlerdir. 53000 mg/L KOİ ve 19000 mg/L TOK değerine sahip atıksuya farklı kimyasallarla uygulanan koagülasyon-flokülasyon prosesi ile %20-40 arasında KOİ, % 25-37 arasında TOK giderim verimleri elde etmişlerdir. Organik madde gideriminde en yüksek verim, % 40 ile 3000 mg/L konsantrasyonda FeCl₃ ve 10 mg/L polimer ilavesi ile pH 5'te gözlenmiştir. Giriş KOİ'si 48000 mg/L olan bir başka zeytin karasuyunda gerçekleştirilen Fenton uygulaması bu atıksuda %30'un üzerinde KOİ giderim

verimi elde edilemediğini göstermektedir. pH değişimi ve demir : peroksit oranları da giderim verimini bu noktada etkilememektedir. Giderim TOK bazında ise %25'in altında kalmaktadır [48].

Zayas ve diğerleri, kahve atıksularından kimyasal flokülasyon ve ileri oksidasyon yöntemleri ile KOİ giderimini değerlendirmişlerdir. Çalışmada, kahve atıksuları, yüksek KOİ ve düşük AKM konsantrasyonları ile karakterize edilmişlerdir. Atıksu, yüksek organik yüklü bir atıksudur. Çeşitli organik makromoleküller içermektedir. Bu durum da bu atıksuların konvansiyonel biyolojik arıtma yöntemleri ile arıtılabilirliğini engellemektedir. Çalışma 4000-4600 mg/L KOİ değerine sahip bu atıksularda ileri oksidasyon prosesi ile kombine edilmiş bir koagülasyon flokülasyon prosesi ele alınmıştır. Kimyasal koagülasyon flokülasyon prosesi ile atıksuyun KOİ değeri 1600-2000 mg/L değerine düşürülmektedir. Yalnızca koagülasyon flokülasyon uygulaması ile atıksudan %55-60 mertebesinde KOİ giderimi sağlanırken, koagülanın kireçle kombinasyonu neticesinde KOİ giderim verimi % 67'ye ulaşmaktadır. Kimyasal koagülasyon flokülasyon, UV/H₂O₂ veya UV/O₃'dan oluşan bir ileri oksidasyonla birleştirildiğinde KOİ giderim verimi %84-86 olarak gözlenmiştir [49].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Atıksu Karakterizasyonu

Çalışılan tesiste alkid reçine iki aşamalı reaksiyon sonucu elde edilmektedir. Tesisten gelen atıksu da iki farklı reaksiyon çıkış suları olarak değerlendirilmektedir. Bunlar reaksiyona da adını veren alkoliz çıkış suları ve esterifikasyon çıkış sularıdır. Atıksuların kaynaklandığı reaksiyonlar bölüm 2.5.2.1 Alkid Üretimi Prosesi'nde belirtilmektedir.

Miktar bakımından kıyaslama yapıldığında, gün boyu gerçekleştirilen 60-100 ton alkid üretiminden 1000-2000 kg su çıkışı olmaktadır ve bu suyun yalnızca 20-30 kg'lık kısmı alkoliz reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Özetle oluşan atıksuyun büyük kısmı ikinci aşamada gerçekleştirilen esterifikasyon sularından oluşmaktadır. Alkoliz reaksiyonu atıksularının analizi Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge : 4.1 Alkoliz atıksuyu karakteri

Parametreler	Değer
pH	2.5 - 2.7
KOİ (mg/L)	300000 - 400000
TOK (mg/L)	40000 - 45000
Yağ-Gres (mg/L)	1065

Analiz sonuçlarına göre alkoliz reaksiyonu sonucu açığa çıkan su çok yüksek KOİ, TOK değerlerine sahiptir, organik madde muhtevası hayli yüksektir. Numunenin yağ gres içeriği de yine yüksek denebilecek bir seviyededir. Alkoliz, reaksiyon sonunda reaktif bir yağ karışımının olduğu bir prodestir. Su çıkışının da gliserolize (monogliseridlerden oluşan yağ karışımı oluşumuna) bağlı olarak böyle kuvvetli yapıda çıkması beklenen bir durumdur. Numunenin KOİ/TOK oranı ≈ 8.5 olarak hesaplanmaktadır. Ancak yoğun KOİ, TOK ve Yağ-Gres içeriğinden ötürü alkoliz reaksiyonu sonucu ortaya çıkan bu suların atıksu olarak kontrolünün yapılması pek

mümkün değildir. Bu atıksular konsantre yapılarından ötürü “Tehlikeli Atık” sınıfına girmektedirler, ve tehlikeli atıkların bertarafı gereğince gereken işlemler yapılmak üzere tesisten uzaklaştırılmaktadırlar.

Atıksu oluşumunun esas sebebi olan esterifikasyon prosesinde kondenzasyon suyu olarak oluşan suyun karakterizasyonu aynı tesisten farklı zamanlarda gelen numuneler üzerinde yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Esterifikasyon prosesi atıksu karakterizasyonu

Parametreler	1. Numune	2. Numune	3. Numune
pH	2 - 2.5	2 - 2.5	2 - 2.5
KOİ (mg/L)	35000 - 38000	23000 - 24000	35000 - 40000
TOK (mg/L)	8000 - 8500	6000 - 7000	8000 -12000

Esterifikasyon prosesi atıksu karakterini temsil edici parametreler esas olarak organik maddeler olup bunların değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Bunun haricinde, kullanılan hammaddeler ve uygulanacak arıtma prosesleri göz önüne alındığında, bazı parametrelerin de kontrol amacıyla tayini uygun görülmüştür. Bu parametreler ve değerleri ise Çizelge 4.3’te belirtilmiştir.

Çizelge 4.3 : 1. Numune, kontrol parametreleri ve değerleri

Parametreler	1.Numune Değerleri
AKM (mg/L)	< 70
Cl ⁻ (mg/L)	< 10
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	< 10
Yağ - Gres (mg/L)	≈ 15

Çizelge 4.3 değerlendirildiğinde görülmektedir ki tayini yapılan, ikinci derece önem taşıyan parametreler, beklenildiği üzere hayli düşük konsantrasyonlara sahiptir. Bu durum da, esterifikasyon atıksularının temel kirletici parametrelerinin KOİ, TOK olduğunu ortaya koymaktadır.

Esterifikasyon suyu analizleri, atıksuyun kuvvetli organik madde içeriğine sahip olduğunu göstermektedir. Numuneler birbiri ile kıyaslandığında aynı mertebede KOİ

ve TOK içeriklerine sahip oldukları görülmektedir. İlk numune için KOİ/TOK oranı ≈ 4.4 , ikinci numune için ≈ 3.5 üçüncü numune için ise ≈ 4 'tür. Yapısal olarak numuneler benzerlik gösterirken KOİ/TOK oranındaki bu fark atıksu karakterindeki dalgalanmalarla açıklanabilir. Üretimde kullanılan hammadde özellikleri, üretim sürecindeki değişiklikler, koşullar, atıksu karakterinde dalgalanmalara sebep olabilmektedir. Diğer taraftan esterifikasyon prosesi atıksuları üretim icabı değişken yapıya sahiptirler. Atıksu karakteri ortam koşulları, sıcaklık, pH vb. parametrelerden önemli oranda etkilenebilir. Genel yargıyla bu sular organik madde muhtevalarına göre değerlendirildiğinde kuvvetli organik atıksu karakterindedirler. KOİ değişim aralığı 20000-40000 mg/L iken TOK değeri 6000-12000 mg/L olarak tespit edilmiştir. Suyun pH'nın düşük olmasının nedeni ise reaksiyondaki asidik ortamdır. Atıksuyun AKM içeriğine bakıldığında düşük denebilecek düzeyde olduğu görülmektedir. Bu da sudaki kirliliğin temel nedeninin suda bulunan çözünmüş maddelerden ileri geldiğini ortaya koymaktadır. Organik ve inorganik çözünmüş madde muhtevası kıyaslandığında sudaki inorganik çözünmüş madde muhtevasının Cl^- ve SO_4^{2-} tespitiyle, önemsenecek düzeyde olduğu ortaya konulmuştur. Sudaki kirlilik, büyük ölçüde içindeki çözünmüş kuvvetli organik maddelerden kaynaklanmaktadır. Aslında çözünmüş olarak nitelenen bu organik maddelerin kısmen mikron boyutundan küçük, çok ince dağılmış kolloid yapılar şeklinde olması söz konusudur. Bu organik maddeler, prosesin yapısı gereği, uzun zincirli, polimer yapılı, yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerdir. Bu organik maddeler moleküler ve geometrik yapı olarak suda çeşitlilik göstermektedirler. Ayrıca suda uzun zincirli bu yapıların yanı sıra yağ muhtevası da mevcuttur. Ancak suyun yağ içeriği 15 mg /L mertebelerinde tespit edilmiştir. Çünkü sudaki yağ kökenli maddeler serbest yağ asidi formunda diğer bir deyimle polar yapıda olup solventte çözünmeyen yapıdadırlar. Organik çözücülerin kullanıldığı yağ-gres tayiniyle tespit edilememektedirler.

Esterifikasyon prosesinde oluşan suyu ortamdan azeotrop bir karışım halinde uzaklaştırmak için solvent kullanılmaktadır (Eşitlik 2.4). Solvent daha sonra atıksudan faz ayırımı metodu ile ayrılmaktadır. Bu da atıksuda belirli bir miktarda solvent muhtevası olduğunu göstermektedir. Atıksuyun uçucu organik madde içeriği de solvent vb. gibi organik çözücülerin yanı sıra küçük moleküllu diğer bileşenlerden ileri gelmektedir. Uçucu organik madde muhtevasını tespit edebilmek için herhangi

bir analiz yöntemi uygulanmamıştır. Ancak atıksudaki bileşenlerin uçucu kısmı çalışmanın daha sonraki bölümlerinde yer alan ve planlarda belirtilen “Havalandırma Çalışmaları” ile tespit edilmeye çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalarla elde edilen alkid reçinesi atıksuyu profili, kuvvetli organik madde içeriğine sahip muhtelif atıksularla ilgili yapılan literatür çalışmaları ve bu çalışmalarda sunulan atıksu karakterleri ile kıyaslanmıştır. Kıyaslamalar Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Atıksu karakteri ile ilgili literatür karşılaştırmaları [24,35-37]

Literatür Çalışması	Atıksu Genel Özellikleri	KOİ (mg/L)	pH
Schwingel ve diğ. (2007)	Alkid reçinesi atıksuları	80000	2.02
Eremektar ve diğ. (1999)	Alkollü içecek endüstrisi kuvvetli organik atıksuları	14000	3.94
O’Shaughnessy ve diğ. (2003)	Yüzey temizleyici madde üretimi endüstrisi kuvvetli organik atıksuları	15000 - 20000	Belirtilmemiştir
Kim ve diğ. (2000)	Kondenzasyon prosesi sonucu kuvvetli organik atıksular	10000 - 20000	Belirtilmemiştir

Literatür çalışmalarından görülmektedir ki kuvvetli organik karakterdeki atıksular 10000 - 20000 mg/L mertebelerinde KOİ değerine sahiptir. Esterifikasyon prosesi sonucu oluşan atıksuların KOİ değerinin 100000 mg/L mertebesine ulaşabildiği görülmektedir.

Genel yargıyla, tesisten temin edilen esterifikasyon suyu, literatürden elde edilen veriler ışığında, kuvvetli organik madde içeren atıksu sınıfında yer almaktadır.

4.2 Planlanan Çalışmalar

Alkid reçinesi üretimi atıksularının kuvvetli organik madde içeriğine sahip olduğu önceki bölümlerde de vurgulanmıştır. Arıtımı problemlili ve zor olan kuvvetli organik atıksuların organik madde içeriği, buna paralel olarak KOİ ve TOK konsantrasyonları hayli yüksektir. Bu durum söz konusu atıksuların biyolojik arıtma

uygulamasından önce yüksek oranlarda seyrelme ihtiyacı olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca bu atıksular kuvvetli organik madde içermelerinin yanı sıra, solvent gibi toksik özelliğe sahip, kirletici maddeler de ihtiva etmektedirler. Bu durum da esterifikasyon atıksularının daha ileri arıtmaya seyreltilerek dahi verilmesine mani olmaktadır.

Esterifikasyon atıksularının ciddi ön arıtma yöntemleri ile kombine edilmeleri gerekmektedir. Böylelikle toksik etkisi olan maddeler atıksudan uzaklaştırılabilir. Ayrıca atıksuda çeşitli fazlarda bulunan organik kirleticiler, muhtelif fizikokimyasal ön arıtma yöntemleri ile giderilerek atıksuyun organik madde içeriği azaltılabilir. Atıksu yapısı göz önüne alınarak uygulanan çeşitli fiziksel – kimyasal ön arıtma yöntemleri ile atıksu nihai arıtmaya daha çok ve kolay yanıt verir hale getirilebilir. Esterifikasyon prosesi yapısından ötürü, alkid reçinesi üretimi atıksuları farklı organik madde fraksiyonlarına sahiptir. Uygulanan ön arıtma alternatifleri ile atıksudaki organik madde fraksiyonları tespit edilir, çeşitli faz ayrımı ve kimyasal oksidasyon uygulamaları ile sudan uzaklaştırılır.

Tez konusu çalışmada, atıksuyun organik madde muhtevasını temsil edici *KOI* ve *TOK parametrelerinin azaltılması* ile solvent vb. *toksik maddelerin giderimi* esas hedef olarak belirlenmiştir.

Önemle vurgulandığı gibi bu atıksular solvent gibi biyolojik arıtmada direkt olarak toksik etki yapan maddeler ihtiva ettiğinden öncelikle bu solvent yapısında maddelerin atıksudan uzaklaştırılması gerekir. Solventler çok çeşitli yollarla sudan uzaklaştırılabilmektedir. Bir çok solvent geri kazanma prosesi bu tipte uygulamalar içermektedir. Ancak çalışmanın öncelikli amacı sudan solventleri uzaklaştırmak olduğundan basit, ekonomik ve işletimi kolay yöntemlerle atıksu organik çözücülerden arındırılmalıdır. Sudaki uçuculuğu fazla olan ester fraksiyonlarının uzaklaştırılması ve toksik maddelerin giderilmesi basit bir hava ile sıyırma prosesi ile gerçekleştirilebilir. Ayrıca uçucu organik fraksiyonun belirlenmesi sonraki aşamalarda yürütülecek organik madde tespiti deneylerinin güvenliği ve hassasiyeti açısından da yararlı olacaktır. Bu düşünceden hareketle uçucu kısmın tespitinden sonra uçurulan küçük moleküllü basit yapılu maddelerin, bir su fazında tutularak daha sonra atıksu arıtımına tabi tutulması, arıtılabilirliklerinin incelenmesi için de absorbanlı başka bir havalandırma sistemi çalıştırılmıştır. Havalandırma prosesi ile uçucu maddeler uzaklaşınca suda belirli miktarda organik madde azalması

beklenmektedir. Bununla birlikte sudaki organik madde yapısının hala uzun zincirli polimer yapı olduğu ve atıksuda serbest yağ asitlerinin varlığı öngörülmektedir.

Bu noktada esterifikasyon atıksularında çözünmemiş halde bulunan ince dağılmış kolloidlerin faz ayrımı yöntemiyle giderimi bir başka arıtma kademesi olarak belirlenmiştir. Asit kraking gibi destabilizasyona dayalı bir uygulama ile atıksudaki emülsiyeye olmuş, çözünmeyen polimer yapılu bileşikler sudan uzaklaştırılabilmektedirler. Kolloid destabilizasyonuna dayanan bu arıtma metodunda atıksuyun düşük pH karakterinden yararlanmak da mümkündür.

Atıksulardan kolloidal maddelerin giderimini sağlayan bir başka yol da koagülasyon flokülasyon prosesi olarak bilinmektedir.

Yukarıda sayılan, faz ayrımında etkinliği bilinen basit ve ucuz çeşitli fizikokimyasal arıtma yöntemleri, esterifikasyon atıksuyuna belirli sıralarda uygulanmıştır. Numune tipine göre değişik verimlerle sonuçlandırılan fizikokimyasal arıtma yöntemleri Bölüm 4.4'te değerlendirilmiştir.

Atıksu yapısı gereği yüksek miktarda, uzun zincirli polimer yapıda, organik madde içermektedir. Bu yapı tek kademeli arıtma tesislerinde, biyolojik üniteye şok yükleri ve zor zincir yapıları ile problemlere yol açmaktadır. Bu atıksuların biyolojik arıtmada probleme yol açmaması için mevcut kimyasal yapısının bozulması, polimer yapının ve uzun zincir moleküllerinin kırılması, özetle sudaki organik kirleticinin yapısının değiştirilmesi de alkid reçinesi atıksu arıtımında önemli bir noktadır. Fiziksel yöntemler tek başlarına kimyasal yapının bozulması konusunda yetersiz kalmaktadır. Mevcut yapıyı bozabilmek için kimyasal prosesler kullanılmalıdır. Kimyasal ve / veya ileri kimyasal oksidasyon prosesleri mevcut yapının bozularak kolay, basit yapılu bileşenlere dönüştürülmesi konusunda hayli etkili proseslerdir. Ancak mevcut atıksudaki bu kirleticiler miktar olarak fazla, moleküler olarak kuvvetli kirleticilerdir. Bu durum kimyasal ve ileri kimyasal oksidasyon prosesleri maliyet/performans açısından değerlendirildiğinde ekonomik açıdan problem oluşturur. Bu noktada basit, ekonomik, uygulanması kolay fizikokimyasal prosesler ile atıksuyun oksidasyon proseslerine hazırlanması, ön arıtımı fikrinin önemi yinelenmektedir. Fiziksel proseslerle atıksudaki kirleticilerin kimyasal yapısına müdahale edilemez ancak fiziksel olarak sudan faz ayrımı ile gerçekleştirilecek arıtma çalışmaları, daha sonraki aşamalarda oksidasyon proseslerinin

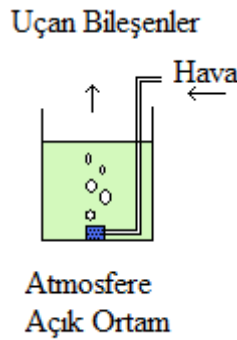
uygulanabilirliğini artırabilmektedir. Her bir arıtma kademesi ile atıksudan belirli tipte, belirli formda kirleticiler çeşitli proseslerle uzaklaştırılabilirler ve böylelikle her kademe, atıksuyu öncelikle oksidasyon sonrasında nihai arıtma prosesine hazırlayıcı görevi görür. Bu düşüncelerle hem klor, ozon ve hidrojen peroksit ile kimyasal oksidasyonun hem de atıksu yapısına en uygun ileri arıtma yöntemi olarak değerlendirilen Fenton prosesinin, yukarıda sözü edilen fiziksel ayırım yöntemlerini takiben ve ham numunelerde gerçekleştirilmesi planlanmıştır.

Bu esnada çalışmalara paralel olarak atıksudaki uzun zincirli molekül yapısının sabunlaşma reaksiyonları ile kırılabilceği fikri de araştırma konusu olmuş ve sabunlaştırma prosesi ile bazı metal elementler vasıtasıyla bu ester yapılarının suda çözünmeyen tuzlarının (sabunlarının) oluşturulması planlanmıştır.

4.3 Materyal Metod

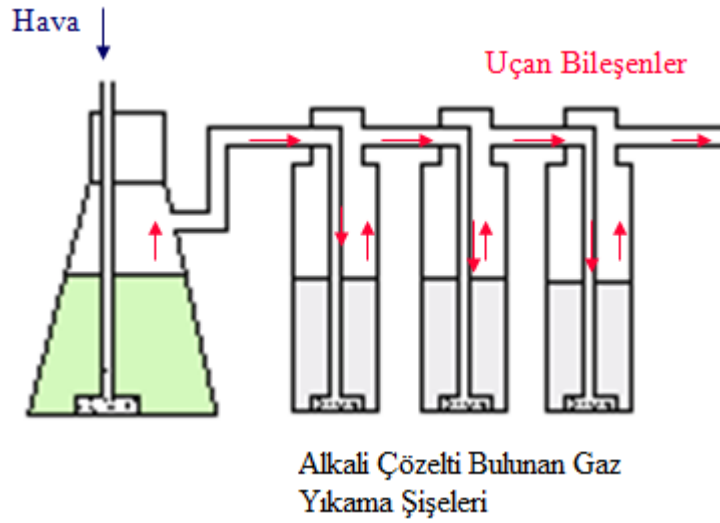
4.3.1 Havalandırma deneyleri

Havalandırma deneyleri absorbanlı ve aborbansız olmak üzere iki farklı sistemde yürütülmüştür. Absorbansız sistemde, cam bir beher içinde bulunan belirli hacimdeki esterifikasyon suyu numunesi iki farklı pH'ta(orijinal pH 2 ve nötr pH7) havalandırılmıştır. Deney düzeneği Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Havalandırma hava hattından sağlanan havanın bir difüzörle sisteme verilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Havalandırma deneyleri 32 saat boyunca sürdürülmüş, başlangıçta, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12 ve 32 saatlerinde alınan numunelerde KOİ ve TOK ölçümleri yapılmış pH'ın havalandırma boyunca değişip değişmediği kontrol edilmiştir. Havalanma süresince belirgin bir pH değişimi gözlenmemiştir.



Şekil 4.1 : Absorbansız havalandırma düzeneği

Absorbanlı sistemde ise, Şekil 4.2’de gösterilen bir deney düzeneği kurulmuştur. Bu düzende uçan bileşenlerin birbirine seri bağlı üç adet gaz yıkama şişesi içinde bulunan alkali su fazındaki absorbanda tutulması amaçlanmıştır. Alkali su fazı olarak NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Havalandırma orijinal pH olan pH 2’de gerçekleştirilmiştir. Havalandırma 148 saat boyunca sürdürülmüştür. Başlangıçta, 1, 2, 4, 7, 21, 25, 71.5, 77 ve 148 saatlerinde numune alınıp KOİ ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca hem havalanan numunenin hem de yıkama şişelerindeki alkali çözeltinin pH kontrolleri yapılmıştır.



Şekil 4.2 : Absorbanlı havalandırma düzeneği

Havalandırma deneyleri boyunca birim numune hacmi başına verilen hava miktarının etkisini tespit etmek amacıyla, numunelere farklı şiddetlerde hava temin edilmiştir. Çeşitli hava debileriyle gerçekleştirilen havalandırma deneylerinde uygulanan esterifikasyon numunesi hacmi başına hava hacmi değerleri Çizelge 4.5’te belirtilmiştir.

Çizelge 4. 5 : Havalandırma prosesi, hava şiddeti değerleri

Havalandırma Şiddeti (HŞ)	Birim Hacim Numuneye Uygulanan Hava Hacmi
Q	1.6 m ³ /L
2Q	3.2 m ³ /L
4Q	6.4 m ³ /L

4.3.2 Asit kraking deneyleri

Asit kraking deneyleri havalandırılmış/havalandırılmamış numunede, numunenin orijinal pH'ı olan pH 2'de üç aşamalı gerçekleştirilmiştir. Öncelikle numune 15 dak. hızlı karıştırma süresince bir koagülan yardımıyla koagülasyona tabi tutulmuştur. Kullanılan koagülan demir üç klorür çözeltisidir. Ve 1000 mg FeCl₃/L olacak şekilde numuneye dozlanmıştır. 15 dakika sonunda numune 1-2 dakika boyunca yavaş karıştırılmış bu esnada 10 mg/L olacak şekilde noniyonik polielektrolit ilave edilmiş ve yavaş karıştırma da 15 dakika boyunca sürdürülmüştür. Üçüncü aşama olan çöktürme aşamasında çökelme için numuneye minimum 2 saat süre tanınmış ve üst faz ile çökelti fazı birbirinden ayrılmıştır. Üst fazda KOİ deneyi yapılmıştır.

4.3.3 Koagülasyon flokülasyon deneyleri

Koagülasyon flokülasyon deneyleri asit kraking yapılmış numunelere uygulanmıştır. Ham veya havalanmış numunelerde, asit kraking deneyi üst fazı çıkışına, farklı koagülan ve dozajlarla gerçekleştirilmiştir. Kullanılan koagülanlar alüminyum sülfat (Alum) ve demir üç klorür çözeltileridir. 1000 mg FeCl₃/L, 1500 mg FeCl₃/L ve 1000 mg/L Alum konsantrasyonlarında koagülan olacak şekilde, pH'ı 6-6.5'e getirilmiş asit kraking üst faz numunelerine 15 dakika hızlı karıştırma, 1-2 dakika yavaş karıştırma, 10 mg/L konsantrasyonda polielektrolit ilavesi, 15 dakika yavaş karıştırma ve minimum 2 saat çöktürme uygulanmıştır. KOİ deneyleri koagülasyon flokülasyon prosesi sonrası üst faz numunelerinde gerçekleştirilmiştir.

4.3.4 Oksidasyon deneyleri

Oksidasyon deneyleri ön arıtlardan geçmiş ve geçmemiş ham numunelerde gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon deneyleri boyunca genelde oksidasyonu yapılacak numunedeki KOİ' ye eşdeğer miktarda oksidan dozajı uygulanmıştır. Oksidasyon deneyleri üç farklı oksidan kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlar klor, hidrojen peroksit ve ozon oksidanlarıdır. Klor, sodyum hipoklorit çözeltisi şeklinde ham ve ön arıtlardan çıkmış numunelere dozlanmıştır. Klorla oksidasyon deneyleri pH 7'de gerçekleştirilmiştir. Klorlama sürecinden sonra numunedeki bakiye klor Na₂S₂O₃ ile sudan uzaklaştırılmıştır. Tüm KOİ deneylerinden önce Cl⁻ miktarının deneye girişim yapıp yapmadığı deneyle tespit edilmiştir.

Hidrojen peroksit deneylerinde % 35'lik H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır. Hidrojen peroksit oksidasyonu pH 7'de ve pH 2'de yürütülmüştür. Deney sonrası sudaki kullanılmayan hidrojen peroksit, ölçümlere girişimi önlemek için katalaz dozlanarak giderilmiştir.

Ozonlama deneyleri ise oksijen gazından ozon üreticisi yardımıyla 3 saat süresince ozon reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 4.3 ve 4.4'de gösterilmektedir. Kullanılmayan bakiye ozon tespiti için reaktör çıkışına üç seri gaz yıkama şişesi bağlanmıştır. Reaktörden çıkan ozon, gaz yıkama şişelerindeki % 2'lik potasyum iyodür çözeltisinde tutulmuştur. Numunenin köpürmesinden ötürü deney 1 L'lik kolonda 600 mL numunede gerçekleştirilmiştir. Üç saat sonunda numunede KOİ değeri tespit edilmiştir.



Şekil 4.3 : Ozon reaktörü ve seri bazlı üç adet gaz yıkama şişesi



Şekil 4.4 : Ozon reaktörüne bağlı ozon üretici

4.3.5 İleri oksidasyon deneyleri

İleri oksidasyon uygulaması Fenton prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Farklı numunelerde gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde, demir iki sülfat çözeltisi ve hidrojen peroksit kimyasalları kullanılmıştır. Uygulamada kimyasallar direkt veya kademeli olarak iki farklı şekilde ilave edilmiştir. Demir iki sülfat ilavesi ardından hidrojen peroksit ilave edildiği anda Fenton deneyi başlatılmış, deney pH 2-2.5 aralığında sürdürülmüştür. Temin edilen farklı oksidasyon süreleri neticesinde numune pH'ı 7'ye getirilerek $\text{Fe}(\text{OH})_3$ katısı çökmesi gözlenmiştir. Üst fazda KOİ deneyleri yapılmıştır.

4.3.6 Sabunlaştırma deneyleri

Ham veya bazı ön arıttımdan geçmiş numunelerde gerçekleştirilen sabunlaştırma deneyleri toprak alkali metal elementleri olan baryum ve kalsiyum elementleriyle gerçekleştirilmiştir. Sabunlaştırma pH 4-4,5 ve pH 10'da denenmiştir. Ba^{2+} ve Ca^{2+} iyonları BaCl_2 ve CaCl_2 çözeltileriyle temin edilmiştir. Metal iyonlarının suya ilave edilmesi, istenen pH'ın ayarlanması ve homojen karışımın sağlanmasının ardından numuneler çökmeye bırakılmış ve üst faza KOİ ve TOK deneyleri uygulanmıştır. Bütün sabunlaştırma deneylerinde numunelerde BaCl_2 ve CaCl_2 kantitatif katı oluşumu gözlenecek şekilde dozlama yapılmıştır.

4.3.7 Kullanılan ölçüm yöntemleri

Deneylerdeki ölçümler sırasında kullanılan tüm analiz yöntemleri, KOİ hariç, Standart Yöntemlere uygun olarak yapılmıştır (APHA, 1998). KOİ ölçümlerinde ISO 6060 (ISO, 1986) yöntemi kullanılmıştır. Askıda katı madde tayininde AP40 Millipore marka cam elyafı, sülfat tayininde ise 0.45 μm 'lik Sartorius AG marka selüloz asetat filtre kağıtları ve Millipore süzme düzeni kullanılmıştır. TOK ölçümleri Tekmahr-Dorhmann marka Apollo 9000 Model karbon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. pH ölçümleri numunenin ester yapısından ötürü Merck marka pH indikatör kağıdı ile mahzur görülmediği takdirde ise 0.001 duyarlıklı Orion 720A+ marka pH metre ile yapılmıştır. Deneylerde karıştırıcı olarak IKA Werke marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Numunelerin pH ayarlamaları çeşitli normalitelerde H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Ozon üretiminde Sander S 1000 marka cihaz kullanılmıştır.

4.4 Deneysel Çalışma

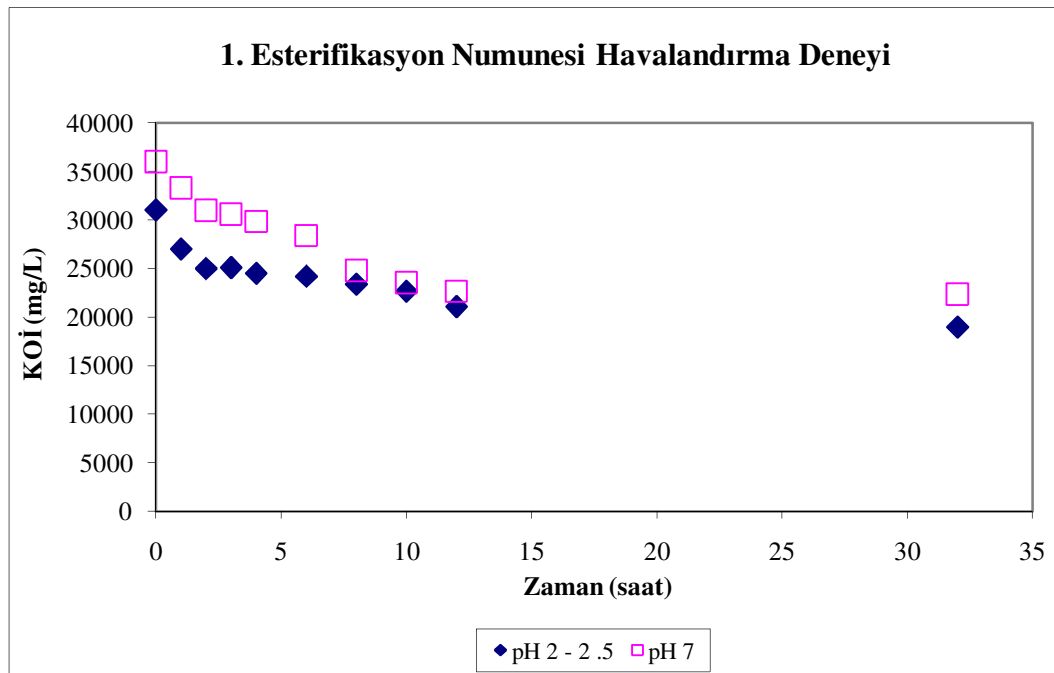
Çalışmanın bu kısmında yürütülen deneysel çalışmalar 4.2 Planlanan Deneysel Çalışmalar başlığında ele alındığı düzende değerlendirilecek, sonuçlar belirtilen sırada irdelenecektir. Bu sıraya göre sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Tez çalışması boyunca atıksu, aynı tesisten farklı zamanlarda gelen farklı esterifikasyon suyu numuneleri olarak temin edilmiştir. Bazı deneyler gerekli görüldüğü hallerde her üç numunede de yapılmış ve yine gerekli görülen noktalarda birbirleri ile kıyaslamalar yapılarak yorumlanmıştır.

4.4.1 Havalandırma deneyleri

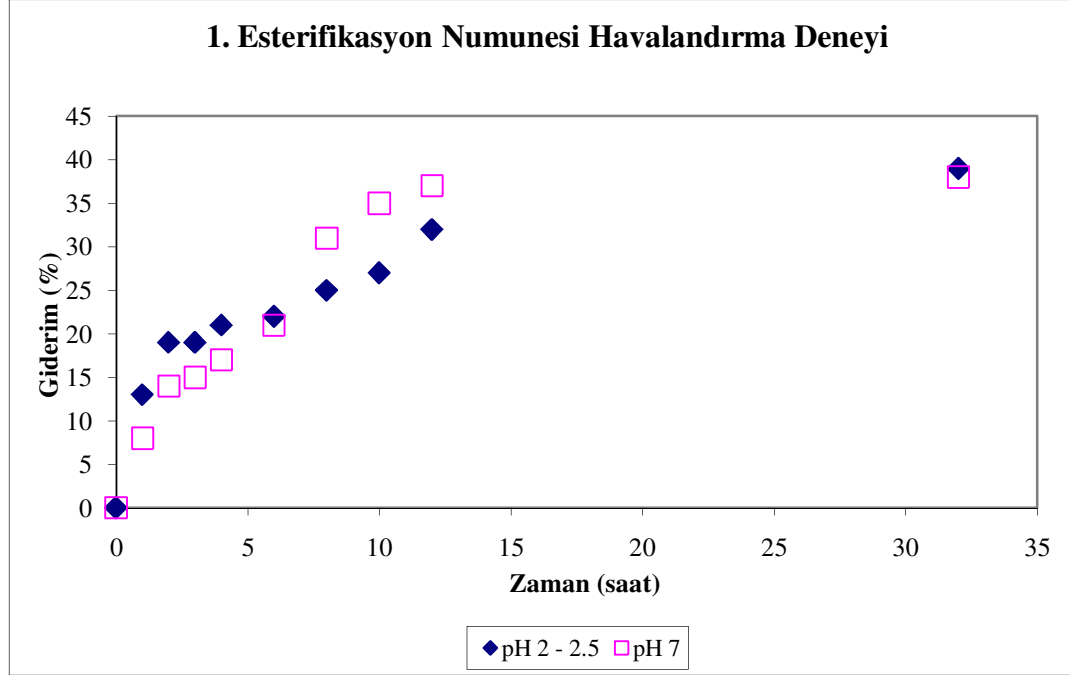
Havalandırma prosesi, atıksu numunesinden, su fazından gaz fazına geçme ile uzaklaştırılabilecek kirleticiler hedef alınarak uygulanmış bir prosestir. Çalışmada, havalandırma prosesi ile atıksuya değişik miktarlarda hava temin edilmiştir. Sözü edilen bu hava miktarları Çizelge 4.5'te verilmiş ve aşağıda da kısaca özetlenmiştir. Birim havalandırma şiddeti Q , birim hacim atıksu numunesi başına havalandırma süresi boyunca temin edilen hava hacmini ifade etmektedir. Ve Q , $1.6 \text{ m}^3/\text{L}$ olarak belirlenmiştir.

- 1. Esterifikasyon Numunesi Absorbansız Sistemde Havalandırma Deneyi Sonuçları



Şekil 4.5 : Havalandırma deneyi KOİ değişim grafiği

Şekil 4.5'te 1. esterifikasyon numunesinin absorbandsız sistemde difüzörle gerçekleştirilen havalandırılması sonucu KOİ' nin zamana göre değişim grafiği görülmektedir. İki farklı pH değerinde gerçekleştirilen çalışmalar sunulmuştur. Şekil 4.6 ise zamana göre KOİ giderim verimlerini yansıtmaktadır. 32 saatlik havalandırma sonucu KOİ değerleri ise Çizelge 4.6 ve Ek A.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : Havalandırma deneyi KOİ giderim verimi değişim grafiği

Çizelge 4.6 : 1. Esterifikasyon numunesi, havalandırma deneyi sonuçları, 32 saat

1.Numune, Havalandırma Şiddeti (HŞ) = $4Q = 6.4 \text{ m}^3/\text{L}$			
Havalandırma Koşulları	1. Ham Numune Giriş KOİ (mg/L)	Havalandırma Sonrası Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)
pH = 2- 2.5, t = 32 saat	31000	19000	39
pH = 7, t = 32 saat	36000	22330	38

Her iki grafikten de görülmektedir ki, havalandırma neticesinde numunedeki KOİ konsantrasyonu zamanla azalmaktadır. Bunun nedeni sudaki uçucu organik

maddelerin havalandırma ile sudan uzaklaşmasıdır. Öncelikle yüksek uçuculuğa sahip, organik çözücü karakterindeki maddeler, pH'a bağımlı olmaksızın havalandırmanın ilk safhalarında dahi su fazından gaz fazına (hava fazına) geçerek atıksudan kolaylıkla uzaklaşmaktadırlar. Çünkü solventler hidrofobik (suyu sevmeyen) bileşenler olduğundan sudan uzaklaşma eğilimi göstererek atmosfere geçerler. Uçucu kısmı oluşturan diğer komponentler (örneğin basit yapıli esterler) de solventler kadar olmasa da uçuculuğu yüksek ve sudan uzaklaşma eğiliminde olan bileşenlerdir. Bu organik bileşenler sudan kademe kademe uzaklaşınca bu durum organik kirliliği temsil eden parametrelere, KOİ ve TOK değerlerine yansır. KOİ değerindeki azalma yaklaşık 12 saat boyunca hızlı denebilecek düzeyde devam etmiş, 12 saat sonunda uçuculuğun azaldığı bir eğri göstermiştir. İlk 12 saatte uçuculuğu yüksek bileşenler hızla sudan uzaklaşmışlardır. Farklı pH'lar birbirleri ile kıyaslandığında benzer eğimlerde KOİ azalması görülmektedir. Numunenin orijinal pH'ı olan pH 2'de suda bulunan serbest ester yapıların uçucu fraksiyonları da sudan uzaklaşabilmektedir. pH'ın 7'de çalıştırılmasıyla ise asidik ortamda uzaklaşamayan ancak gaz fazına geçme potansiyeli olduğu düşünülen bileşenler tespit edilmek istenmiştir.

Deney sonuçlarına göre; pH 2'de başlangıç KOİ konsantrasyonu 31000 mg/L iken 12. saat sonunda bu değer 21100 mg/L'ye düşerek % 32'lik bir giderim verimi göstermektedir. pH 7 değerinde ise yine 12. saat sonunda KOİ konsantrasyonu 36000 mg/L'den 22650 mg/L'ye düşmüştür. Giderim verimi % 37 olarak ölçülmüştür. 32 saat sonunda, pH 2'de uçuculuğun pH 7' ye nazaran daha fazla olduğu görülmektedir. Öyle ki bu durum deneyin başlangıcı t=0 anında dahi başlangıç KOİ değerine yansımaktadır. pH 2'de çalıştırılan sistemde t=0 numunesini almak için geçirilen vakitte dahi bir kısım organik maddenin uçtuğu ve bunun da KOİ değerine yansıdığı görülmektedir. pH 2 için KOİ 19000 mg/L ölçülerek %39'luk giderim verimi gösterirken pH 7 için KOİ 22330 mg/L ile % 38'lik verim sağlamıştır. 32 saatlik havalandırmanın tamamı düşünüldüğünde daha düşük olan KOİ değerine pH 2'de daha kısa sürede ulaşıldığı görülmektedir. pH 2'de 32 saat sonra KOİ 19000 mg/L, pH 7'de 32 saat sonra KOİ 22330 mg/L olarak ölçülmüştür.

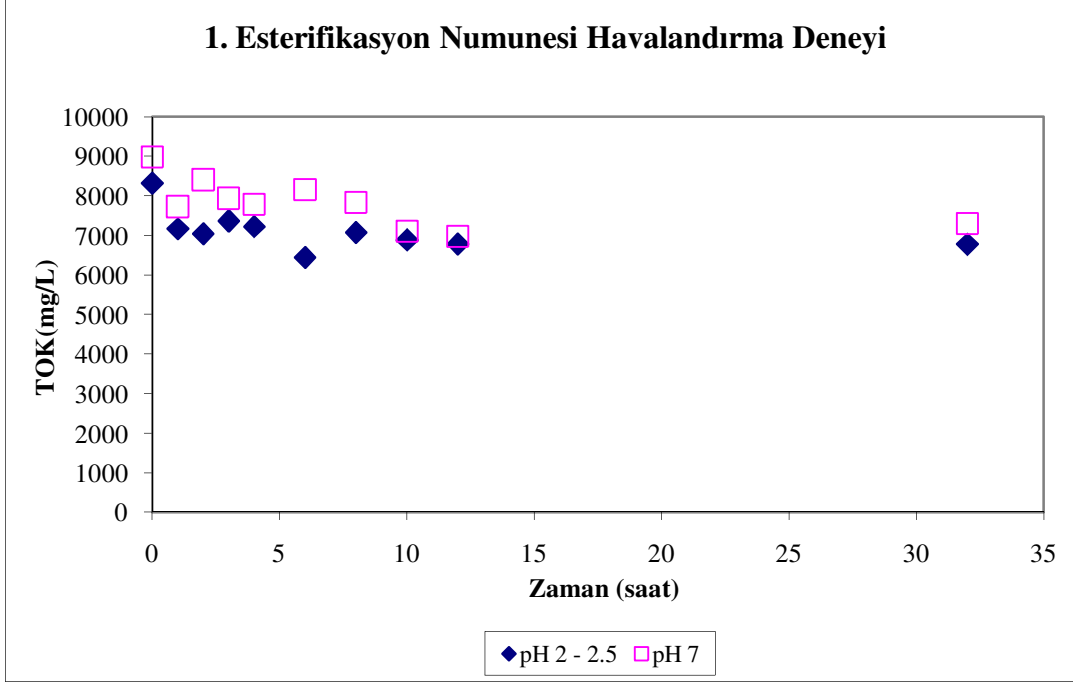
Havalandırma prosesinde uçucu maddeler yapısal olarak incelendiğinde şu durumla karşılaşılmalıdır; suda uçabilen bileşenler iki kısma ayrılabilir. Bunlardan ilki apolar yapıli, suda çözünme eğiliminde olmayan, uçuculuğu yüksek, her pH'ta

uçabilen bileşenlerdir. Ve bunlar söz konusu atıksuyun uçucu kısmının esasını oluşturmaktadırlar. Bu bileşenler her pH'ta, pH 2 veya pH 7 fark etmeksizin su fazından uzaklaşabilirler. 32 saatlik havalandırma sonucunda iki farklı pH değerinde elde edilen KOİ değerlerinin çok farklı olmaması da bunu ispatlamaktadır. Suda uçucu kısmı oluşturan, her pH'ta uçabilen apolar yapılar, 32 saat sonunda sudan uzaklaşmışlardır ve bunlar atıksudaki KOİ konsantrasyonunun % 30-40'lık kısmını oluşturmaktadır. İkinci kısım bileşenler ise pH 2'de uçuşma eğilimi gösteren yapılardır. Bu yapılar pH 2'de küçük yapıli moleküller halindedir. Düşük pH'ta iyonlaşmamış halde bulunurlar. pH arttıkça bu polar yapıların iyonlaşması artma eğiliminde olacaktır ve bunun sonucunda uçuculukları azalacaktır. Bu nedenle düşük pH'ta iyonlaşmamış (moleküller) halde bulunan polar uçucular pH 2'de uçarak apolar maddelerin oluşturduğu % 30'luk uçucu fraksiyona küçük bir katkıda bulunurlar. Bunlar uçuculuğu yüksek olan %30'luk apolar fraksiyonun yanında ihmal edilebilecek büyüklüktedir ve deney sonuçlarına da böylesine küçük bir KOİ farkıyla yansımaktadır.

Grafikler göstermektedir ki pH 7'de uçuculuk 32 saatte sonlanmaktadır. 12 saatte ulaşılan KOİ değeri 22650 mg/L iken 32 saat sonunda ulaşılan KOİ 22350 mg/L'dir. pH 7'de havalandırma pratik olarak sonlanmıştı. KOİ değeri pratikte azalmıyor yargısına ulaşılabilir. pH 2'de ise grafikten görülmektedir ki havalandırma süresi 32 saatten uzun tutulursa KOİ değeri azalmaya devam edecektir. Ancak bu azalma çok yavaş bir şekilde gerçekleşeceğinden, reaksiyon süresi, maliyet, verim bakımından değerlendirildiğinde havalandırmanın 32 saatte sonlandırılması mantıklı olmaktadır.

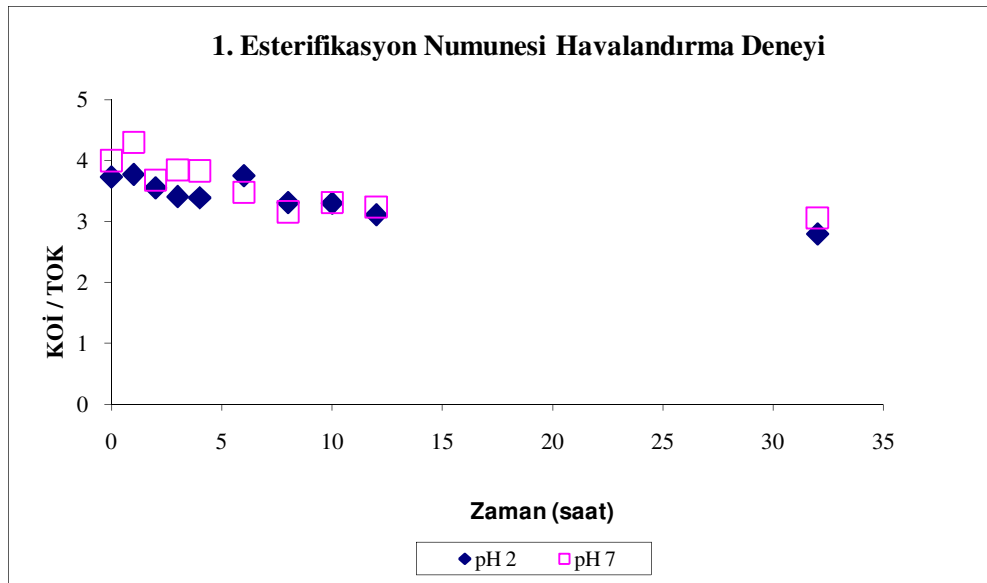
Havalandırma süresinde giderim hızları (grafikte eğimler) farklılık göstermektedir. Buna numunenin yapısal karmaşıklığı neden olarak gösterilebilir. Numune pH, sıcaklık, basınç vb. ortam koşullarından kolaylıkla etkilenebilecek yapıdadır. Bu durum tek bir faktörle açıklanamayacak düzendedir. Olayın değişkenliği tek bir faktöre bağlanamayacak karmaşıklıktadır.

Şekil 4.7 ve Ek A.2'de aynı numuneye ait havalandırma sonucunda zamanla değişen TOK değerleri görülmektedir. KOİ grafikleri ile değerlendirme yapıldığında her iki parametre konsantrasyonları birbirine paralellik gösterecek şekilde azalmıştır. TOK ölçüm sonuçları da KOİ ölçüm sonuçları ile aynı düzende devam etmektedir. Grafikte muhtemel deneysel sapmaların olduğu görülebilir.



Şekil 4.7 : Havalandırma deneyi TOK değişim grafiği

pH 2’de TOK değeri başlangıçta 8310 mg/L iken 12 saat sonunda 6780 mg/L, 32 saat sonunda 6770 mg/L ölçülmüş ve buna göre verimler sırasıyla % 18, % 19 olarak hesaplanmıştır. pH 7’de ise başlangıçta hesaplanan TOK 8985 mg/L iken, 12 saat sonunda 6975 mg TOK/L ile % 22 giderim göstermiş, 32 saat sonunda giderim 7300 mg TOK /L ile % 19’a düşmüştür. Pratik olarak 12 saat ile 32 saat arasında belirgin bir değişim gözlenememektedir. Havalandırma süresince numunenin KOİ/TOK oranının nasıl değiştiği ise Şekil 4.8 ve Ek A.3’de görülmektedir.



Şekil 4.8 : Havalandırma deneyi KOİ/TOK değişimi

Şekil 4.8’de ilk 12 saatteki dalgalanmalar yukarıda değinildiği gibi numunenin yapısal karmaşıklığından kaynaklanmaktadır. Ancak grafik göstermektedir ki KOİ/TOK oranı her iki pH’ta da 10 saatten sonra kararlı bir hal alıp, azalmakta ve dengeye gelmektedir. Bu da numunedeki organik madde kompozisyonunun belirgin şekilde değiştiğini göstermektedir.

1.Esterifikasyon numunesinde iki farklı pH’ta havalandırma prosesi gerçekleştirilmiştir. İki ayrı pH değerlerinde ciddi KOİ giderim farkı görülmeyerek çalışmanın sonraki aşamasında yürütülen deneylerde, havalandırma prosesi yalnızca numunenin kendi pH’ı olan pH 2’de gerçekleştirilmiştir. 1. Esterifikasyon numunesinde gerçekleştirilen havalandırma deneyleri ile hem havalandırmanın pH ile değişimi hem de havalandırma boyunca numunedeki yapısal değişiklikler tespit edilmiştir.

- 2. Esterifikasyon Numunesi Absorbansız Sistemde Havalandırma Deneyi Sonuçları

2. esterifikasyon numunesinde havalandırma prosesi tekrarlanmıştır. Ancak bu tekrar deneyi, 1.deneyde kullanılan havalandırma şiddetinin etkisini de görmek amacıyla farklı hava şiddetiyle gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.7’de sunulmuştur.

1.numunenin havalanma esnası giderim grafiği numune uçuculuğu ile ilgili sınırlı da olsa belli bilgiler vermiştir. Bu bilgiler ışığında havalandırma prosesinin 12. saat civarında kesilmesi yeterli görülebilir. Ancak numunelerin kıyaslanabilir olması için tüm numunelere aynı sürenin uygulanması esas alınmış ve bütün numuneler için 32 saat havalandırma süresi tanınmıştır. 32 saat havalandırılan numunelerden havalandırma öncesi (t=0) ve havalandırma sonrası (t=32 saat) KOİ ve TOK tayinleri yapılmıştır.

Çizelge 4.7 : 2. Numune, farklı hava şiddetleri ile yürütülen havalandırma deneyi sonuçları, 32 saat

2. Numune				
Havalandırma Şiddeti	pH	2. Numune Giriş KOİ (mg/L)	Havalandırma Sonrası Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)
2Q	2 - 2.5	23000	16050	30
Q	2 - 2.5	23000	19570	15

- 3. Esterifikasyon Numunesi Absorbansız Sistemde Havalandırma Deneyi Sonuçları

Çizelge 4.8 : 3. Numune, havalandırma deneyi sonuçları, 32 saat

Numune 3, HŞ : Q/8			
pH	3. Numune Giriş KOİ (mg/L)	Havalandırma Sonrası Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)
2 - 2.5	40310	31730	21

Çizelge 4.8’den anlaşılabacağı gibi, 3. Esterifikasyon numunesinde çok daha düşük havalandırma şiddetinde oldukça önemli düzeyde bir KOİ giderimi sağlanmıştır. Bu da uçucu fraksiyonun numuneler arasında farklı oranlarda bulunmasıyla açıklanabilir. Bu durumda numunelerin konsantrasyonu ve genel özelliklerine bağlı olarak yürütülen tüm deneylerin genel değerlendirilmesi, bütün sonuçların toplu olarak verildiği Çizelge 4.9’dan yararlanılarak aşağıdaki şekilde yapılabilir.

Çizelge 4.9 : Havalandırma deneyi sonuçları, 32 saat

Numune No. - Havalandırma Şiddeti	pH	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)
1. Numune 4Q	2 - 2.5	31000	19000	39
2. Numune 2Q	2 - 2.5	23000	16050	30
2. Numune Q	2 - 2.5	23000	19570	15
3. Numune Q/8	2 - 2.5	40310	31730	21

Havalandırma şiddetinin KOİ giderimine etkisi 2. Numune üzerinde yürütülen deneylerde açık bir biçimde görülmektedir. Buna karşın havalandırma şiddeti, KOİ giderimini etkileyen tek faktör değildir. Numunenin uçucu fraksiyonu ve bu fraksiyonun uçuculuk düzeyi de KOİ gideriminde rol oynamaktadır. 1. Numunede yüksek konsantrasyonda KOİ’nin %40 kadarı uçucu fraksiyon olarak görünür iken, 2. numunede yine oldukça yüksek bir havalandırma şiddetiyle bu fraksiyon % 30’a düşmüş gibi görünmektedir.

Buna karşın konsantrasyonu en yüksek olan 3. numunede çok düşük bir hava debisiyle oldukça önemli düzeyde bir uçucu fraksiyonun giderilmesi mümkün olmuştur.

Numunelerde genel olarak toplam KOİ'nin artmasıyla, uçucu fraksiyonun yükselmesi gibi bir genel eğilimden söz etmek mümkündür. Ancak bu hususun yapılacak ilave çalışmalar ile desteklenen ihtiyacı söz konusudur.

Elde edilen bu sonuçların literatür verileri ile doğrudan karşılaştırılabilmesi için aynı atıksular üzerinde yürütülen tek bir deneysel çalışma olup bunun sonucu Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 : Danışman firma Envirotek, havalandırma prosesi, karşılaştırma değerleri [33]

Ham Numune Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)
81890	58590	29

Yürütülen havalandırma deneyinde temin edilen hava debisi değeri belli değildir, yüksek debi olduğu belirtilmiştir. Havalandırma için temin edilen süre 16 saattir. KOİ giderimi bazında elde edilen verim % 29'dur. Havalandırma süresi kısa olmasına karşın yukarıda yapılan değerlendirmelerin doğruluğunu, diğer bir deyişle konsantre bir atıksuda %29 KOİ giderim veriminin elde edilmesi, yüksek uçucu fraksiyonun bulunduğunu göstermektedir [33].

Literatürde havalandırma ile uçucu organik madde giderimi konusunda, literatür araştırması kısmında da verilen çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bunlar arasından baskı tekstil atıksuyu havalandırması örnek olarak verilebilir. Çizelge 4.11'den görüleceği gibi, bu atıksuda havalandırma işlemleri ile elde edilen KOİ giderimleri de % 30-40 mertebelerindedir [38]. Ancak atıksu bileşimleri çok farklı olduğu için doğrudan bir karşılaştırmanın fazla bir yararının olması beklenmemektedir.

Çizelge 4.11 : Baskı tekstil atıksuyu, havalandırma prosesi, karşılaştırma değerleri [38]

	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)
Empirme baskı atıksuyu 1.num.	47000	30000	36
Empirme baskı atıksuyu 2.num.	50000	30000	40

Havalandırma işlemi sonuçlarının genel bir değerlendirmesini aşağıdaki şekilde yapmak mümkündür. Havalandırma işleminin önemli oranda KOİ giderimi sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca solvent gibi toksik bileşenlerin uzaklaştırılmasını da sağladığı ve bu çerçevede daha sonraki arıtma aşamalarına yardımcı olacağı söylenebilir. Bu değerlendirmeler ile havalandırma işleminin yapılması yararlı olarak görülmektedir. Bu işlemin yürütülmesi ve işlemin atıksu yapısında neden olabileceği değişimlerle ilgili varılan genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- 32 saat olarak gerçekleştirilen havalandırma proseslerinde uçucu madde giderimi sonlanmaktadır. Bu da bize havalandırmalarda tanınan sürelerin yeterli olduğunu göstermektedir.
- pH değişimi ile uçuculuk önemli boyutlarda değişmemektedir. Organik madde giderimi arasındaki küçük farklar göz ardı edilebilecek seviyededir.
- Numune kendi pH'ında havalandırıldığında, numune içindeki küçük moleküllü maddeler de düşük pH'ta moleküler halde bulunduğundan, bu pH'ta uçucu madde giderimi nötr pH'a nazaran biraz daha fazla olmaktadır. Ayrıca proses kendi pH'ında havalandırıldığında pH ayarlama gereksinimi de ortadan kalkmaktadır.
- KOİ/TOK oranındaki ciddi farklılıklar numunenin organik madde kompozisyonunda belirgin yapısal değişiklikler olduğunu ortaya koymaktadır.
- Havalandırma prosesi verimi büyük oranda havalandırma şiddeti ve düzeneği ile ilişkilidir. Dolayısıyla havalandırma kullanılan sisteme verilen hava debisine bağlı olarak değişken verimler almak söz konusudur. Debinin belirlenmesinde atıksuyun konsantrasyonu ve uçucu madde içeriğinin de oransal olarak dikkate alınması yararlı olacaktır.

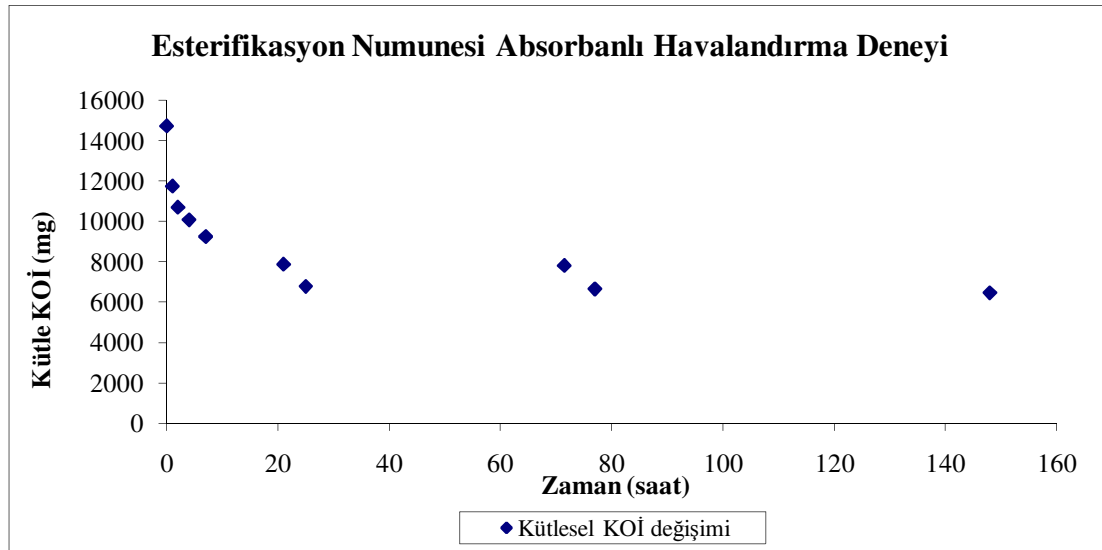
4.4.1.1 Uçucu fraksiyon absorpsiyon deneyi

Uçan organik fraksiyon moleküler yapı gereği basit, düşük moleküler ağırlıklı organik maddelerdir. Eğer havalandırma ile uçurulan kısım bir su fazında

tutulabilirse basit yapıli organik kirleticilerin konvansiyonel arıtma yöntemleri ile kolayca arıtılabileceği bilinmektedir. Bu maksatla absorbanlı sistem çalıştırılarak uçan organik kısım alkali bir su fazında tutulmak istenmiştir. Burada hedef kirleticiler düşük pH'ta uçuculuğu olan ancak bir su fazı ile karşılaştıklarında, o su fazında tutulma eğilimi gösterebilecek kirleticilerdir. Bu nedenle de su fazı olarak asit pH'ta uçucu olan maddelerin absorblanabileceği bir alkali su fazı düşünölmüşür. Her pH'ta uçabilen apolar maddeler suda çözünme eğiliminde değildirler ve bunlar hedef tutulacak maddeler olarak düşünölemezler. Su fazdan gaz faza geçen bileşenlerin tespiti için yürütölen deney sonuçları aşağıda verilmiştir.

- 1.Esterifikasyon Numunesi Absorbanlı Sistemde Havalandırma Deneyi Sonuçları

148 saat boyunca gerçekleştirilen havalandırma esnasında, numune erlenindeki KOİ değişimi kütle bazında (mg) şekil 4.9 ve Ek A.4'de görölmektedir. KOİ sonuçları ise izelge 4.12'de görölmektedir.



şekil 4.9 : Absorbanlı havalandırma deneyi kütle değişim grafiği

Numune erlenindeki KOİ t=0 zamanında kütle bazında 14720 mg değerindedir. Kapalı sistemde havalandırma 148 saat süresince gerçekleştirilmiştir. t=148 saat zamanında numune erlenindeki KOİ değerisi ise 6470 mg olarak ölçölmüşür. (t₀-t₁₄₈) zamanları arasında giderilen KOİ değerisi yine kütle bazında 8250 mg olarak ölçölmüşür. Buna göre giderim oranı ≈ % 56 olarak ölçölmüşür. Yani ≈ % 56'lık bir KOİ miktarı numuneden uçurulmuştur.

Çizelge 4.12 : Absorbanlı havalandırma deneyi, KOİ giderimi

Numune 1, HŞ: 15Q			
Deney Koşulları	1.Numune Giriş KOİ (mg/L)	Havalandırma Sonrası Çıkış KOİ(mg/L)	Giderim (%)
Absorbanlı Sistem pH 2 - 2.5 t=148 saat	36800	24330	34

Kapalı sistemde tutmak istediğimiz bu 8250 mg'lık KOİ'nin alkali su fazında (absorbanda) tutulan kısmı ise 545 mg KOİ ile $\approx$ % 6,6'ya tekabül etmektedir. Anlaşılaçağı üzere uçurulan fraksiyon absorbanda tutulamamış, atmosfere kaçırmıştır. Çünkü uçuculuğı yüksek olan solventler hidrofobik yapıdadır ve su fazında tutulma eğiliminde değildirler. Ancak havalandırma prosesi ile atmosfere verilen bu toksik bileşenlerin kontrolü de zorunlu olmaktadır. Neticede uçan bu bileşenlerin bir katı ya da yağ ortamında tutulması ve tehlikeli atık olarak uzaklaştırılması daha makul bir fikirdir. Nitekim sanayide bu tür maddeler için tutucu olarak yağ fazında maddeler (örnek : spindle oil) kullanılmaktadır.

4.4.2 Asit kraking deneyleri

Havalandırma ile organik madde muhtevası düşürülen numunenin KOİ ve TOK değerleri halen yüksektir. Bu sebeple atıksudaki faz ayırma proselerine devam etmek maksadıyla başka bir fiziksel arıtma olan emülsiyon (asit) kırma deneyleri yürütölmüştür.

Deneylerde havalandırılmamış ham ve havalandırılmış numunelerin orijinal pH'ı olan pH 2'de asit kraking deneyleri uygulanmıştır. Numunelere eşit miktarda kimyasal dozlanmış, deney koşullarının aynı olmasına özen gösterilmiştir. Bütün asit kraking deneylerinde koagölan 1000 mg/L olacak şekilde FeCl₃, koagölan yardımcısı 10 mg/L olacak şekilde noniyonik polielektrolit şeklinde dozlanmışır. Asit kraking deneyi sonuçları toplu halde Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.13 : Asit kraking deney sonuçları, 1000 mg/L FeCl₃, 10 mg/L polielektrolit, pH 2-2.5

		Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Ham Numuneye Göre Toplam Giderim (%)
1.Numune	Ham Numunede	31000	24480	21	21
	Havalanmış Numune 4Q	19000	12800	33	59
2.Numune	Ham Numunede	23000	19350	16	16
	Havalanmış Numune 2Q	16050	13960	13	40
	Havalanmış Numune Q	19570	17330	12	25
3.Numune	Ham Numunede	40310	33750	16	16
	Havalanmış Numune Q/8	31730	28 590	10	29

Sonuçlara göre; 32 saat havalandırılmış ve ardından asit kraking yapılmış 1.numunede KOİ değeri 12800 mg/L çıkmış ve havalanma sonrası giriş değeri olan 19000 mg/L KOİ değerine göre %32 giderim göstermiştir. İşlem eşdeğer koşullarda ham numuneye uygulandığında KOİ 31000 mg/L'den değeri 24480 mg/L' ye düşmüştür. Giderim verimi %21'dir. Ham numunede üst fazın partiküler madde içermesi nedeniyle bir de süzüntü KOİ ölçülmüştür. 22440 mg /L olarak ölçülen süzüntü KOİ ile giderim veriminin % 28'e çıkması mümkündür. Organik madde içeriği TOK parametresi cinsinden ifade edilmek istendiğinde ise, havalanmış numunede asit kraking sonrası TOK 5800 mg/L, ham numunede TOK 7340mg/L olarak ölçülmüştür. Buna istinaden TOK giderim verimleri de ham numune TOK değeri olan 8310 mg/L 'ye göre havalanmış asit kraking yapılmış numunede toplam % 30 ve ham numunede % 12 giderim verimi olarak hesaplanmıştır.

2.numunede asit kraking ile elde edilen KOİ giderim verimi gerek ham gerek havalanmış numunelerde 1. numuneye göre daha düşük ve sırasıyla %16, 13 ve 12'lik verimler olarak belirlenmiştir. Buna ilave olarak havalanmış numunelerde elde edilen giderim verimleri 1. numunenin tersine ham numunede elde edilenden daha düşüktür.

3.numunede, ham numune asit kraking sonucu 2. numune ile elde edilen KOİ giderim verimiyle aynı düzende olup, havalanmış 3. Numunede, 2. numuneye göre daha da düşük KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Genelde ham numunelerde KOİ giderimi daha yüksek verimlerle elde edilmektedir. Burada istisna olarak havalandırılmış 1. esterifikasyon numunesinde elde edilen yüksek düzeyde KOİ giderimidir(%32). Bu numune yapısının asit krakingde önem taşıdığını ve bu prosesin değişken verimde olduğunu ve dikkate alınması gerektiğini göstermektedir. Havalandırma prosesinin numunelerin genel yapısında havalandırma deneyi yorumları kısmında da değinildiği gibi değişime yol açtığı ve bunun da asit kraking prosesine yansıdığını söylemek mümkündür. Bu değişim bazı hallerde asit krakinge olumlu, bazı hallerde olumsuz etki göstermektedir.

Verim açısından değerlendirildiğinde % 10-33 gibi geniş bir aralıkta değişen verimler söz konusudur.

Ham numunelere asit kraking tek kademe işlem olarak uygulandığında KOİ giderim verimi %16-21 arasında değişmektedir.

Havalandırma prosesini takiben asit kraking olarak iki kademe işlem olarak uygulandığında ise KOİ giderimi % 25-59 arasında değişmektedir.

Asit kraking prosesi verimi, büyük ölçüde atıksuda bulunan maddelerin yapılarına ve fiziksel şekillerine bağlıdır. Bu nedenle hem uygulama şekline, hem atıksu yapısına bağlı olarak elde edilen verimler geniş bir aralıkta değişmektedir.

Toröz ve diğerlerinin yaptığı çalışmada, yün yıkama işlemlerinden kaynaklanan atıksulara asitle emülsiyon kırma işlemi uygulanmış, KOİ değeri 15800-42000 mg/L arasında değişen ve esas olarak yün yağı içeren organik maddelerin bulunduğu bu atıksuda, proses ile % 80-95 arasında değişen KOİ giderim verimlerine ulaşılmıştır. Burada yüksek verimlerin elde edilmesinin temel nedenlerinden bir tanesi KOİ'yi oluşturan bileşenin atıksuda serbest yağ olarak bulunuyor olmasıdır [40].

Gömeç ve diğerleri, KOİ değeri 200000mg/L'ye ulaşan zeytin karasularında asit kraking prosesi ile % 70 civarında KOİ giderimi elde etmişlerdir. Ancak bu giderimin esas olarak partiküler KOİ ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir [43].

Söz konusu çalışmada ele alınan esterifikasyon atıksuyunda organik maddeler tam olarak çözünmüş olmasa dahi, partikül boyutlarının son derece küçük olması söz konusudur. Kullanılan filtrelerle sudan ayıramamaktadır. [43].

Asit kraking prosesinde diğer uygulamalara nazaran verimler düşük gibi görünse de atıksu yapısı dikkate alındığında sonuçların beklenen sınırlar içerisinde bulunduğu söylenebilir [43].

Asit kraking prosesi çeşitli numune türlerinde uygulandığında belli oranlarda KOİ giderimi olmuştur. Ancak giderim oranları numune yapısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Sonuç olarak, asit kraking ve çöktürme sonucu faz ayrımı ile uzaklaştırılabilir fraksiyon tespit edilmiş ve giderilmiştir.

4.4.3 Koagülasyon flokülasyon deneyleri

Alkid üretimi atıksuları arıtımı düşünüldüğünde bu atıksular fiziksel karakterleri ile önemle dikkate alınması gereken atıksulardır. Bu sulara faz ayrımı, fizikokimyasal süreçler ile sudan uzaklaştırılabilen bir çok kirletici fraksiyonu bulunmaktadır. Bu kirleticiler atıksudan uzaklaştırıldığında bu durum atıksuyun organik madde içeriğine

ve beraberinde KOİ, TOK parametrelerine yansımaktadır. Söz konusu atıksuya uygulanabilecek muhtelif fiziksel ön arıtma yöntemlerinin uygulanması ve değerlendirilmesi bu durumda hayli yararlı olmaktadır. Atıksuda çözünmemiş olarak bulunan, kolloid yapıda organik maddelerin giderilmesi için uygulanabilecek bir başka fiziksel arıtma yöntemi ise koagülasyon flokülasyon prosesidir. Bu proses ile suda bulunan kolloid yapıda maddelerin destabilizasyon ile çökerek ayrılabilir forma dönüştürülmesi sağlanırken oluşan katı faz üzerinde çözünmüş kirleticilerin adsorpsiyonu da gerçekleşebilmektedir. Bu düşünceler çerçevesinde esterifikasyon atıksularına çeşitli koagülan ve koagülan yardımcıları, farklı arıtma kademelerinde, farklı dozlarda uygulanmıştır.

Tez çalışmasında yürütülen bütün koagülasyon flokülasyon deneyleri 3 numaralı numune üzerinde gerçekleştirilmiş. Ham veya havalandırılmış numunelere asit kraking işlemi ardından koagülasyon için FeCl_3 ve Alum ile koagülasyon uygulanmıştır. Bu yumaklaştırıcılar için optimum pH'ı temsil eden pH 6-6.5 değerleri arasında çalışılmıştır. Yumaklaştırıcı yardımcısı olarak 10 mg/L konsantrasyonda anyonik polielektrolit kullanılmıştır. Ham numune üzerinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14'te sunulmuştur. Havalanmış 3. esterifikasyon numunesinin asit kraking devamında koagülasyon flokülasyon işleminden geçmiş numunenin çıkış KOİ değerleri ve giderim verimleri ise Çizelge 4.15'te verilmektedir.

Çizelge 4.14 : Ham atıksu, koagülasyon flokülasyon deneyi

3. Ham Esterifikasyon Numunesinde Gerçekleştirilen Koag-Flok.						
Asit Kraking Çıkışı	1000 mg/L FeCl_3 , 10 mg/L poli.		1500 mg/L FeCl_3 , 10 mg/L poli.		1000 mg/L Alum, 10 mg/L poli.	
KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)
33750	30950	8	31320	7	—	—
35500	—	—	—	—	30190	15

Çizelge 4.15 : Havalanmış atıksu, koagülasyon flokülasyon deneyi

3. Havalanmış Esterifikasyon Numunesinde Gerçekleştirilen Koag-Flok.						
Asit Kıraking Çıkışı	1000 mg/L FeCl ₃ , 10 mg/L poli.		1500 mg/L FeCl ₃ , 10 mg/L poli.		1000 mg/L Alum, 10 mg/L poli.	
KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)
28590	21530	25	21975	23	21170	26

Sonuç olarak ham numunelere uygulanan koagülasyon flokülasyon işlemlerinde en yüksek verimin alındığı alumda dahi tatmin edici bir verim elde edilememiş, buna karşın havalanmış numunelerdeki sonuçlar birbirlerine çok yakın, anlamlı daha da önemlisi uygulama açısından anlamlı sonuçlar vermiştir.

Havalanmış numunede verimlerin daha yüksek olması havalandırma prosesinin sonucunda numunede polar yapıdaki bileşenlerin daha zenginleşmesi ve bunların koagülasyon sonucu adsorpsiyonla giderim potansiyelinin artışına bağlanabilir. Küçük atıksu miktarları söz konusu olduğunda elde edilen %25 civarı verimler için uygulanan 1000 mg/L civarı dozlar, koagülasyon uygulamasının dikkate alınabilir bir uygulama olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Hancı ve diğerleri yaptıkları çalışmada, koagülasyon flokülasyonla zeytin karasuyunda %20-40 arasında KOİ giderimi sağlamışlardır. FeCl₃'ün kullanıldığı bu çalışmada 10 mg/L de polimer ilavesi yapılmıştır. Yapı itibarı ile çalışma konusu atıksu ile paralellik gösteren tez konusu atıksudaki giderim verimi aralığı ile bu çalışmanın giderim verimi örtüşmektedir [48].

Diğer taraftan makromolekül içeren kahve atıksularında koagülasyon flokülasyon ile elde edilen KOİ giderim verimi % 55-60 değerleri ile bu çalışmadaki verimin üzerindedir [49].

Bu durumun da yine atıksu yapısından kaynaklandığını söylemek mümkündür.

4.4.4 Oksidasyon deneyleri

Faz ayırımı ile fiziksel karakterizasyonun değiştirilmesi dışında, bu atıksuların kimyasal yapısının bozulması da diğer bir aşamadır. Oksidasyon prosesleri ile sudaki

mevcut polimer yapı, uzun zincirli makromoleküler yapı değiştirilebilir. Bu durumun tespiti için atıksuda kimyasal oksidasyon uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

Faz ayrımı ile fiziksel açıdan büyük oranda arıtımı gerçekleştirilmiş atıksuyun, oksidasyon proseslerine ne denli yanıt verdiği değerlendirilmeye alınmıştır. Basit, ucuz ve yaygın kullanım alanı bulan, klor, hidrojen peroksit ve ozon oksidanları ile gerçekleştirilen kimyasal oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon deneyleri farklı arıtma kademeleri ile belirli kirletici fraksiyonları giderilmiş ve karşılaştırma yapmak amacıyla ham numunelerde gerçekleştirilmiştir.

4.4.4.1 Klorla oksidasyon deneyleri

Tez çalışmasında yer alan tüm klorla oksidasyon deneyleri pH 7’de gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.16’da 2. esterifikasyon numunesi üzerinde yürütülen klor oksidasyonu sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.16 : Ham numune, klor oksidasyonu

2.Numune		
Ham Numune Giriş KOİ (mg/L)	KOİ yarı eşdeğeri 12500 mgCl ₂ /L dozajı sonrası KOİ (mg/L)	KOİ eşdeğeri 25000 mgCl ₂ /L dozajı sonrası KOİ (mg/L)
23000	16280	13955
Giderim	30%	40%

Sonuçlardan görülmektedir ki KOİ’ye eşdeğer miktarda klor dozlandığında giderim verimi % 40 değerine ulaşmaktadır. Dozajın iki katına çıkarılması KOİ giderimine çok yansımaya da eşdeğer oksidan dozajının tercih edilmesi %40’lık arıtma verimlerine ulaşılması açısından daha avantajlı görünmektedir. Eşdeğer fazlası dozlama yapılması ise ekonomik yönden uygun görülmemektedir. Bundan sonra yapılan bütün klor deneyleri KOİ başına oksitleyici madde ihtiyacı dikkate alınarak KOİ bazında %100 sitokiyometride gerçekleştirilmiştir.

2. Ham numuneye yapılan asit kraking çıkışına, çıkış KOİ değerine eşdeğer miktarda klor dozlandığında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17’dedir.

Çizelge 4.17 : Ham numune, asit kraking, klor oksidasyonu

2. Numune		
Ham Numune KOİ (mg/L)	Asit kraking Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ eşdeğeri 19350 mg Cl ₂ /L dozajı sonrası KOİ (mg/L)
23 000	19350	14550
Giderim (%)	16	25

Klorlama giriş KOİ'si 19350 mg/L'ye göre % 25, ham numuneye göre toplam % 37'lik giderim verimi sağlamıştır.

Havalandırma sonrası asit kraking yapılmış numune çıkışına uygulanan eşdeğer klor oksidasyonu sonuçları yüksek ve düşük debinin uygulandığı farklı havalandırma prosesleri ile 4.18 ve 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.18 : Havalanmış numune, asit kraking, klor oksidasyonu, 1.

2. Numune			
Ham Numune KOİ (mg/L)	2Q Havalandırma Çıkış KOİ (mg/L)	Asit kraking Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ eşdeğeri 13960 mg Cl ₂ /L dozajı sonrası KOİ (mg/L)
23 000	16050	13960	10550
Giderim (%)	30	13	25

Yüksek debi ile havalandırılan numunede klorla oksidasyon prosesi toplam giderim verimi %54 iken, bir önceki arıtma çıkışına göre giderim verimi yine %25 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.19 : Havalanmış numune, asit kraking, klor oksidasyonu, 2.

2. Numune			
Ham Numune KOİ (mg/L)	Q Havalandırma Çıkış KOİ (mg/L)	Asit kraking Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ eşdeğeri 17330 mg Cl ₂ /L dozajı sonrası KOİ (mg/L)
23 000	19570	17330	11700
Giderim (%)	15	12	32

Düşük debi ile havalandırılan numunede klorla oksidasyon prosesi toplam giderim verimi %50 iken, bir önceki arıtma çıkışına göre giderim verimi %32 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.20 : Havalanmış numune, asit kraking, koagülasyon flokülasyon, klor oksidasyonu

3. Numune				
Ham Numune KOİ (mg/L)	Q/8 Havalandırma Çıkış KOİ (mg/L)	Asit kraking Çıkış KOİ (mg/L)	Alum Koagülasyonu Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ eşdeğeri 21170 mg Cl ₂ /L dozajı sonrası KOİ (mg/L)
40310	31730	28590	21170	18800
Giderim (%)	21	10	26	11

3.Numune üzerinde yürütülen klorla oksidasyon deneylerinde, 2. esterifikasyon numunesinde yürütülen klorla oksidasyon deneyleri ile elde edilen KOİ giderim verimine karşın çok düşük sonuçlar alınmıştır. Ham numune KOİ değeri baz alındığında ise klorla oksidasyon çıkışı toplam KOİ giderim verimi 2.numune ile neredeyse aynı sonucu vermiştir. Sonuçlar giderim verimleri ile Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Genel olarak klor oksidasyonu, asit kraking yapılmış numunelerde giriş KOİ değerine nazaran % 25-30’luk giderim verimi gösterirken, hava debisi ne olursa olsun havalanmış ve asit kraking yapılmış numunede klor oksidasyonunun toplam verimi %50-55 değerlerine ulaşmaktadır.

Havalanmamış numunelere asit kraking sonrası veya asit kraking uygulamadan yapılan klor oksidasyonları ile KOİ giderim verimi ham numune baz alındığında toplamda % 37-40 mertebelerinde kalmaktadır.

2.Numunede düşük debili havalandırmanın giderim verimine olumsuz etkileri asit kraking prosesi çıkışına kadar devam etmektedir. Yüksek debide havalanmış suda yapılan asit kraking ile toplamda % 40’lık verim elde edilirken, düşük debide havalanmış suda yapılan asit kraking ile toplamda % 25’lik verim elde edilebilmiştir. Bunun nedeni düşük debili havalandırma ile uçurulan fraksiyonun % 15 dolaylarında kalmasıdır. Oysa ki bu değer yüksek havalandırma debisinde % 30 olarak

ölçülmektedir. Ancak klorlama prosesi havalandırma verimi ne olursa olsun bir havalandırma prosesinden geçmiş numunede %50'ler mertebesinde giderimi her halükarda gösterebilmektedir.

Numunenin geçtiği arıtma kademeleri ve giriş KOİ'den bağımsız olarak klorlama ile %30-%40'lık verimler elde edilmiştir. Hatta KOİ'nin sitokiyometrik olarak yarısı kadar dozlama yapılan deneyde dahi %30 gibi yüksek verimler elde edilmiştir.

Sonuç olarak klor oksidasyonunun bitiminde en düşük KOİ değerine ulaşan ve en yüksek toplam giderim verimini gerçekleştiren akım şeması, havalandırma (tercihen yüksek debide), asit kraking ve eşdeğer klor oksidasyonu olarak karşımıza çıkmaktadır.

4.4.4.2 Hidrojen peroksit ile oksidasyon deneyleri

Tez çalışmasında yer alan hidrojen peroksit oksidasyonu deneyleri pH 7 ve pH 2-2.5 olmak üzere iki farklı koşulda gerçekleştirilmiştir.

2.numune üzerinde, numuneye hiçbir işlem uygulamadan yapılan hidrojen peroksit oksidasyonu sonuçları Çizelge 4.21'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.21 : Ham numune, hidrojen peroksit oksidasyonu

2.Numune	
pH=7	
Ham Numune KOİ (mg/L)	12500 mgH ₂ O ₂ /L dozajı sonrası KOİ (mg/L)
23000	17000
Giderim (%)	26

Ayrıca hidrojen peroksit ile oksidasyon, yine klorla oksidasyon deney sonuçları ile kıyaslanabilir olması açısından klorlamanın en yüksek verim ile elde edildiği 2. numunenin, yüksek debide havalandırma, asit kraking çıkışına uygulanmıştır. İlave edilen hidrojen peroksit dozu KOİ eşdeğeri olarak hesaplanmıştır. Deney sonucu Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22 : Havalanmış numune, asit kraking, hidrojen peroksit oksidasyonu

2. Numune pH =7			
Ham Numune KOİ (mg/L)	2Q Havalandırma Çıkış KOİ (mg/L)	Asit kraking Çıkış KOİ (mg/L)	13960 mgH ₂ O ₂ /L dozajı sonrası KOİ (mg/L)
23 000	16050	13960	11825
Giderim (%)	30	13	15

Deney sonucunda ham numune giriş KOİ'si baz alındığında toplamda %49 'luk, bir önceki arıtma aşamasına nazaran %15 giderim verimi elde edilmiştir. Bu verim aynı arıtmalardan geçmiş numuneye sitokiyometrik dozlanan klorla oksidasyon deneyi ile elde edilen verimin % 70'i düzeyindedir. Hidrojen peroksit oksidanı, klor oksidanı ile kıyaslandığında hem son kademe giderim veriminde hem de toplam giderim veriminde klor oksidasyonu daha iyi sonuçlar vermiştir. Toplam giderim verimi klor oksidasyonu ile % 54 iken H₂O₂ oksidasyonu ile % 49 seviyesinde kalmıştır. Pratikte her iki oksidanla elde edilen sonuçlar aynıdır. Ancak kesin değerlendirme yapılmak istenirse, klorun 2. esterifikasyon atıksuyu için daha üstün bir oksidan olduğu sonucuna varılabilir.

Çizelge 4.23 : Havalanmış numune, asit kraking, koagülasyon flokülasyon, hidrojen peroksit oksidasyonu

3.Numune pH =7				
Ham Numune KOİ (mg/L)	Q/8 Havalandırma Çıkış KOİ (mg/L)	Asit kraking Çıkış KOİ (mg/L)	Alum Koagülasyonu Çıkış KOİ (mg/L)	21170 mg H ₂ O ₂ /L dozajı sonrası KOİ (mg/L)
40 310	31730	28590	21170	14870
Giderim (%)	21	10	26	30

Çizelge 4.24 : Hidrojen peroksit oksidasyonu, düşük pH

2. Numunede Hidrojen Peroksit Oksidasyonu Ham Numune KOİ : 23000 mg/L pH : 2 - 2.5					
Aritma Kademesi	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Aritma Kademesi	KOİ (mg/L)	Giderim (%)
Ham Numune	23000	–	Havalandırılmış Numune	19570	–
Asit Kreaking	19350	16	Asit Kreaking	17330	11
H ₂ O ₂ Oksidasyonu	13000	33	H ₂ O ₂ Oksidasyonu	9640	44

Meriç ve diğerlerinin yaptığı çalışmada, organik madde içeriği 200000mg/L KOİ değerlerine ulaşan polyester atıksularında H₂O₂'nin FeCl₃ katalizörü ile oksidasyonu değerlendirilmiştir. Uygulamada KOİ(mg)/H₂O₂(mg) oranı 1/0.5- 1/4 olacak şekilde kimyasal dozajları uygulanmıştır. Deneyler sonucunda bu atıksularda hidrojen peroksit oksidasyonu ile %32-66 arasında değişen KOİ giderim verimleri elde etmişlerdir. Kuvvetli bir atıksu olan ve tez konusu atıksuya polimer yapı olarak benzerlik gösteren bu atıksuda elde edilen H₂O₂ oksidasyonu giderim verimleri esterifikasyon suyu giderim verimleri ile aynı mertebededir.

4.4.4.3 Ozon oksidasyonu deneyleri

Oksidasyon denemelerinde kullanılan bir başka oksidan ise ozon gazıdır. Ozonla oksidasyon deneyi havalandırılmış, asit kreaking yapılmış numunede numunenin kendi pH'ında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Çizelge 4.25'deki gibidir.

Çizelge 4.25 : Havalandırılmış numune, asit kreaking, ozon oksidasyonu

2. Numune t= 3 saat pH = 2 – 2.5			
Ham Numune KOİ (mg/L)	Q Havalandırma Çıkış KOİ (mg/L)	Asit kreaking Çıkış KOİ (mg/L)	216 mg/saat O ₃ debisi ile Çıkış KOİ (mg/L)
23000	19570	17330	14500
Giderim (%)	15	12	16

Ozonla gerçekleştirilen oksidasyon deneyleri sonucunda ham numuneye göre toplam KOİ giderim verimi %37 olarak ölçülmüştür. Bir nceki arıtma aşaması çıkışına göre ise giderim verimi %16 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki ozon oksidasyonu da klor oksidasyonu kadar efektif sonuçlar vermemiştir. Bu durumun bir çok nedeni vardır. Numunenin yüksek hidrokarbon içeriği ve yapısı ozonlama deneyi sırasında yüksek düzeyde köpük oluşumuna yol açmıştır. Kontrol edilemeyen köpük dolayısıyla hem numune temas yüksekliği yeterince yüksek tutulamamış hem de istenen ölçüde gaz beslemesi yapılamamış, düşük beslemede ise sistemin uzun süre çalıştırılması mümkün olmamıştır. Bu nedenlerden dolayı elde edilen %16'lık KOİ giderim verimi, ozonun tam oksidasyon performansını yansıtmamaktadır. İşletme problemlerinden bağımsız olarak düşünüldüğünde ozonun çok daha yüksek giderim verimi vermesi beklenebilir.

Sonuçta ozon uygulamasının başka şekilde gerekleştirilemeyeceğinden, karşılaşılan problemlerin uygulamada da meydana geleceği düşünülerek ozonla ilgili çalışmalarda daha ayrıntılı bir inceleme ve değerlendirmeye gidilmemiştir.

4.4.5 İleri oksidasyon

Alkid reçinesini üretimi atıksularına, atıksuyun fiziksel ve kimyasal yapısı göz önünde bulundurularak , Fenton prosesinin bir ileri oksidasyon yöntemi olarak uygulanması uygun görülmüştür.

Fenton reaktanları olan $\text{FeSO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ oranı 1:10 olarak seçilmiş ve deneyler bu orana bağlı kalarak tek seferde ya da kademeli olarak uygulanmıştır. Farklı arıtma kademelerinden çıkmış atıksuya tek seferde 1:10 oranında Fenton kimyasalları uygulanmıştır. Çizelge 4.26'da bu uygulama sonunda elde edilen KOİ değerleri ve giderim verimleri verilmiştir.

Çizelge 4.26 : Fenton deneyi sonuçları

2. Numuneye Uygulanan Fenton Deneyi 200 mM H ₂ O ₂ , 20 mM FeSO ₄ pH 2-2.5 Ham Numune Giriş KOİ : 23000 mg/L					
2.Ham Numuneye Asit Kreaking Uygulaması Ardından Fenton			2. Havalanmış Numuneye Asit Kreaking Uygulaması Ardından Fenton		
Oksidasyon Süresi (Saat)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Oksidasyon Süresi (Saat)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)
Ham Numune	23000	–	Havalanmış Numune	19570	–
Asit Kreaking Çıkışı	19350	16	Asit Kreaking Çıkışı	17330	11
3. Saat Fenton Çıkışı	10140	48	3. Saat Fenton Çıkışı	11170	36
6. Saat Fenton Çıkışı	ölçülemedi	–	6. Saat Fenton Çıkışı	8175	27

Ham numuneye uygulanan kademeli Fenton deneyi sonuçları ise Çizelge 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.27 : Ham numune, kademeli Fenton deneyi sonuçları

2. Numuneye Uygulanan Kademeli Fenton Deneyi Ham Numune Giriş KOİ : 23000 mg/L pH 2-2.5		
Arıtma Kademesi	KOİ (mg/L)	Giderim (%)
Asit Kreaking Uygulaması Çıkışı	19350	16
1. Kademe 2.5 mM FeSO ₄ , 25 mM H ₂ O ₂	13450	30
2. Kademe 5 mM FeSO ₄ , 50 mM H ₂ O ₂	13790	29
3. Kademe 7.5 mM FeSO ₄ , 75 mM H ₂ O ₂	14330	26

Konsantre organik madde içeren esterifikasyon suyu numunesine Fenton reaktanlarının beslenmesi ile reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesi sonucunda numunede karbonizasyon oluşmuş, numune rengi koyulaşmış, bu da hem oksidasyonun ilerlemesini hem de deneyin takibini ve ölçümleri zorlaştırmıştır. Kademeli Fenton deneylerinin planlanması bu oluşumun bir sonucu olarak gerçekleştirilmiştir. Ancak düşük H₂O₂ dozlarında da aynı oluşum gözlenmiş ve

uygulamadan beklenen düzeyde verim alınamamıştır. Buna karşın, 2. numuneye asit kraking sonrası uygulanan Fenton prosesinde 3 saat sonra elde edilen % 48’lik KOİ giderim verimi ve havalandırılmış numuneye asit kraking uygulaması ardından yapılan Fenton oksidasyonunun 6 saatlik süre sonunda elde edilmiş olan %53’lük KOİ giderimi Fentonun yukarıda sözü edilen oluşuma rağmen başarılı olduğunu ve yüksek düzeyde oksidasyon gerçekleştirdiğini ortaya koymaktadır.

Kademeli deneylerde daha düşük H₂O₂ dozajlarında elde edilen verimlerde yukarıda sözü edilen verimler çerçevesinde anlamlı ve uygun değerlerdir.

Alkid reçine ile ilgili yapılmış tek çalışma olan Schwingel ve arkadaşlarının çalışmasında, KOİ’si 80750 mg/L olan alkid reçinesi üretim suyunda Fenton prosesi , 300 mM H₂O₂ ve 15 mM FeSO₄ dozajlarında pH 3’te, 6 saat süreyle yürütülmüş %75 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bu verim tez konusu çalışmasında elde edilen verim ile mertebe bakımından uyumludur. Schwingel ve arkadaşlarının çalışmasında, elde edilen yüksek verimin nedeni, düşük seçilerek pH’ın yüksek tutulmuş olmasıdır.

Zeytinyağı atıksularında yürütülen bir başka çalışmada pH 3.5’ ta 4000 mg/L H₂O₂ ve 2000 mg/L Fe²⁺ dozajlarında 17400 mg/L toplam KOİ içeren atıksuda %67 KOİ giderimi elde edilmiştir. Mertebe bakımından ve kısmen yapı bakımından esterifikasyon atıksuyuna benzerlik gösteren bu çalışmada elde edilen verim yine Fenton deneyinde elde edilen verimle aynı düzeydedir.

4.4.6 Sabunlaştırma deneyleri

Sabunlaştırma deneyleri; 32 saat havalanmış ve 32 saat havalanmış, asit kraking, koagülasyon flokülasyon, klorla oksidasyon yapılmış numuneye uygulanmıştır. İki farklı pH’ta numunelerde sabunlaşma olup olmadığı kontrol edilmiştir. Yapılan ilk sabunlaştırma deneyinde belirgin bir faz ayrımı görülmemesine karşın numunelerin KOİ değerinde değişimler tespit edilmiştir. Sabunlaştırma ile faz ayrımı gerçekleşip gerçekleşmediğinin belirlenmesi için sabunlaştırma deneyler suda disperse olan katı fazın flokleşerek çökebilmesine yardımcı olmak açısından bir koagülanla desteklenmiştir. Koagülan olarak 500 mg/L olacak şekilde FeCl₃ kullanılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.28 : Sabunlaştırma deneyi sonuçları

2. Numune				
Kullanılan 2A Grubu Metal	Arıtma Kademesi	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)
Baryum (6.7 g/L) BaCl ₂	Q Şiddetle Havalanma Asit Kraking Klorla Oksidasyon Baryum Çöktürmesi	11700	8670	26
	Q Şiddetle Havalanma Baryum Çöktürmesi	19570	18560	5
Kalsiyum (3.4 g/L) CaCl ₂	Q Şiddetle Havalanma Asit Kraking Klorla Oksidasyon Kalsiyum Çöktürmesi	11700	8645	26
	Q Şiddetle Havalanma Kalsiyum Çöktürmesi	19570	18200	7

Sabunlaştırma deneyleri yalnızca havalandırma prosesinden geçmiş numunelerde bir fark yaratmamıştır, ancak belirli fiziksel ve kimyasal ön işlemlerden geçmiş, mevcut ester yapısı değişmiş numunelerde metallerin (toprak alkali veya ağır metaller) esterleri bağlayarak suda çözünmeyen tuz oluşturduğu sabunlaştırma prosesi giriş KOİ değerine göre % 25’lik bir giderim farkı yaratmıştır. Bunun sebebi büyük miktarda oksidasyon deneyi neticesinde polimer yapının bir kısmının basit ester yapısına dönmesi ve bu ester yapılarının metallerle çökmesidir. Sabunlaştırma prosesleri oksidasyonu yapılmış, kimyasal yapısı değiştirilmiş numunelere uygulandığında verimli sonuçlar elde edilmektedir.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Alkid reçine üretimi dünyada ve ülkemizde giderek yaygınlaşmaktadır. Ancak üretim sonucu oluşan atıksular, arıtılabilirlik açısından çeşitli problemler doğurmaktadır. Atıksu, toksik madde ihtiva eden, kuvvetli organik atıksu karakterindedir. Bu da tek kademeli konvansiyonel arıtma tesislerinde bu atıksuların arıtılabilirliğini neredeyse imkansız kılmaktadır.

Tez çalışması, üretimi yaygın olan bu maddelerin, arıtılması hayli zor atıksularının karakterizasyonunun yapılması ve uygun ön arıtma işlemlerinden geçirilmesi ile biyolojik, fiziksel veya kimyasal nihai arıtım uygulamalarında arıtılabilirliğini ortaya koymayı amaçlamaktadır. Hem uzun zincirli polyester yapıda organik madde içermelerinden ötürü hem de toksik bileşenlerinden ötürü bu atıksuların yapılarının uygun ön arıtma yöntemleri ile nihai arıtıma hazırlanması gerekmektedir.

Çalışmada bu ön arıtma metotları fiziksel-kimyasal arıtma işlemleri olarak değerlendirilmiştir.

Atıksu numuneleri, boya üretiminde alkid reçineyi bağlayıcı olarak kullanan ve üretimini kendi tesisinde gerçekleştiren bir boya fabrikasından temin edilmiştir. Yapılan deneylerle atıksuyun organik madde muhtevasının hayli yüksek olduğu KOİ ve TOK parametreleri ile belirlenmiş ve literatürle desteklenmiştir. Uygulanan prosesler hem organik madde içeriğini makul seviyelere düşürmek hem de bu maddelerin kimyasal yapısına müdahale ederek son kademe arıtma uygulamalarında arıtılabilirliklerinin artırılması yönünde gerçekleştirilmiştir. Organik maddenin muhtelif fraksiyonlarda olduğu ve her bir ön arıtma kademesiyle bu kirletici fraksiyonların sudan uzaklaştırılabildiği yapılan ön deneylerle tespit edilmiştir. Numunedeki uçucu kısmın giderilmesi için bir havalandırma, emülsiyon haldeki organik maddenin giderilmesi için bir asit kraking ile çeşitli fraksiyonlar sudan uzaklaştırılmıştır. Uygulanan kimyasal oksidasyon prosesleri ile numunenin moleküler yapısının değiştirilmesi, basitleştirilmesi ve biyolojik ya da diğer kimyasal arıtma yöntemleri ile arıtılabilir hale getirilmesi amaçlanmıştır. Oksidan olarak

hidrojen peroksit, klor ve ozon uygulamaları denenmiş, ileri oksidasyon yöntemlerinden ise Fenton prosesi uygulanmıştır. Ayrıca bir sabunlaştırma uygulaması yapılmıştır. Çalışma sonunda elde edilen bilgiler aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- Alkid üretimi atıksuları deneyleri üretimden alınan üç atıksu numunesi üzerinde yapılmıştır. Çeşitli parametrelerin ölçümüyle değerlendirilen atıksuyun temel kirletici parametresinin organik madde ve bunu temsil eden KOİ ve TOK parametreleri olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan ölçümlerde KOİ'nin 20000-40000 mg/L , TOK'un 6000-12000 mg/L, KOİ/TOK oranının ise 3.5-4.5 aralığında değiştiği belirlenmiş, ve bu değerlerin literatürdeki bu konuda yapılmış verilerle uyum halinde olduğu belirlenmiştir.

- Atıksuyun toksik içeriğinin önemli kısmını oluşturan solventler ve diğer uçucu maddelerin giderilmesi için ilk aşamada hava ile sıyırma işlemi uygulanmıştır. Çeşitli hava debilerinde yürütülen işlemler sonucunda numunenin kendi pH'ı olan 2-2.5 arasında ve 1.6-6.4 m³/L_{numune} hava debilerinde %21-39 arasında KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Havalandırma prosesi süre açısından değerlendirildiğinde 32 saatlik sürenin optimum havalandırma süresi olarak kabul edilebileceği ortaya konmuştur. Sıyırma işleminde toplanan gazın, alkali su fazında absorpsiyonu başarılı olmamış, giderilen KOİ'nin ancak % 6'sı absorblanabilmiştir.

- Asit kraking deneyleri pH 2-2.5 arasında seçilen optimum 1000 mg/L FeCl₃ ve 10 mg/L polielektrolit kullanılarak yürütülmüştür. Hem ham hem de havalandırılmış numunede yürütülen deneyler sonucunda %10-33 arasında değişken verimler elde edilmiş, bazı esterifikasyon sularında havalandırılmış numuneler daha yüksek KOİ giderimi sağlarken, bazılarında bu durumun tersi görülmüştür. Bu işlem sonucunda havalanmış numunelerde ham numunelere göre toplam KOİ giderim verimi % 59'lara kadar yükseltilebilmiştir.

- Koagülasyon flokülasyon prosesi asit kraking çıkışı numunelere uygulanmış ve FeCl₃ ile Alum kullanılarak gerçekleştirilmiş, yardımcı olarak polielektrolit kullanılmıştır. Havalandırılmış numunelerde daha verimli olarak görülen proseste, gerek FeCl₃ gerekse Alum için 1000 mg/L dozajlarda %25 KOİ giderimi elde edilmiştir.

- Kimyasal oksidasyon, klor, hidrojen peroksit ve ozon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan ozonlama deneyinde %16 KOİ giderimi gibi sınırlı bir

verim elde edilmiştir. Bunun nedeni ozon uygulamasında çıkan işletme problemleridir. Ozon oksidasyonu ile ilgili ayrıntılı değerlendirme yapılmamıştır.

Diğer oksidanlarla gerçekleştirilen uygulamalara ait sonuçlar aşağıda değerlendirilmiştir.

Nötr pH'ta yürütülen klorla oksidasyon uygulamaları özellikle ham numunede % 40 KOİ giderimi ile oldukça başarılı olmuştur. Ön işlem yapılmış numunelerde ise klorla oksidasyon verimi %11-%32 arasında değişmiş ve toplamda KOİ giderme verimi olarak % 55'lere ulaşılmıştır.

Hidrojen peroksitle oksidasyon hem pH 7'de hem de pH 2'de yürütülmüştür. pH 2'de havalandırılmış ve asit krakingi yapılmış numunede % 44 ile en yüksek verim elde edilmiştir. pH7'de yürütülen oksidasyon çalışmalarında en yüksek verim havalandırma ardından asit kraking ve alum koagülasyonu işlemlerinden geçmiş numunede % 30 KOİ giderimi olarak elde edilmiştir.

- İleri oksidasyon yöntemi olarak numunenin renkli oluşu da dikkate alındığında ve uygulanabilir yöntem olarak Fenton seçilmiştir. Bu yöntemin uygulanmasında hızlı reaksiyon ve buna bağlı olarak karbonizasyon gözlenmiş, yapılan kademeli hidrojen peroksit ilavesi bu oluşumun giderilmesini sağlamamıştır. Buna karşın çeşitli numunelerde yürütülen Fenton uygulamalarından KOİ giderimi bakımından tatmin edici sonuçlar alınmış ve oksidasyon prosesleri arasında uygulama potansiyeli en yüksek proses olarak Fenton öne çıkmıştır. KOİ'si 23000 mg /L olan 2. numunede yürütülen Fenton proseslerinde asit kraking sonrası yapılan uygulamada 200 mM H₂O₂ ve 20 mM FeSO₄ kullanımında pH 2-2.5'ta 3 saatlik sürede % 48 KOİ giderimi, havalandırılmış ardından asit kraking yapılmış numunede aynı doz ve koşullarda 6 saat sonunda % 53 KOİ giderimi elde edilmiştir.

- Kalsiyum ve baryumla yürütülen sabunlaştırma prosesi, numunenin kimyasal oksidasyonu sonrası fonksiyon görmüş, kalsiyum ve baryumla yapılan çöktürme işlemleri sonucunda %26 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Yapılan bu çalışmada alkid üretimi atıksularının karakterizasyonu yapılmış ve atıksuların fiziksel ve kimyasal arıtılabilirliği geniş bir proses çeşitliliğinde incelenmiş, denenmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Sonuçlar proseslerin sıralarına, koşullara bağlı olarak değişken verimler gösterdiğini ve belli bir nihai verim elde edebilmek için atıksuyun yapı ve toplam organik madde konsantrasyonuna bağlı olarak karar verilemesinin daha doğru olduğunu ortaya koymuştur. Bu çerçevede uygulanacak ön arıtma işlemleri için en uygun bir veya birkaç arıtma şeması vermek

yerine bu tezde tanımlanan işlem performansları ve onların sonuçlarda özetlenen karakteristiklerinden yararlanılarak atıksu debi ve arıtma ihtiyacına bağlı olarak en uygun düzenin seçiminin her durum için ayrı ayrı yapılmasının daha doğru bir yaklaşım olduğu düşünülmektedir. Bu konuda yapılan çalışma sayısı çok sınırlıdır ve yürütülen bu tez çalışmasında daha ileri incelemelerle uygulamada kolaylık sağlayacak çeşitli çalışma önerileri düşünülmüştür. Bunlardan başlıcaları aşağıda tanımlanmıştır.

1. Tüm fiziksel proseslerde özellikle hava ile sıyırma prosesinde ayrılan fraksiyonların kimyasal olarak tanımı hem bu proseslerin daha iyi tanımlanması hem de atık olarak uzaklaştırılacak kısmın ele alınması bakımından yararlı olacaktır.

2. Kimyasal oksidasyonun atıksuyun konsantre yapısı çerçevesinde ortaya çıkan zorluklar nedeniyle daha üst düzeyde performans sağlayamadığı düşünülmektedir. Bu nedenle atıksuyun çeşitli seyreltiler halinde oksidasyonu, oksidasyon sonucu oluşan maddelerin yapıları da dikkate alınarak incelenirse hem proses dizaynı hem de daha ileriki arıtma işlemleri açısından yararlı olacaktır.

3. Bu çalışmada sadece ön deneme mahiyetinde gerçekleştirilen sabunlaştırma prosesi aslında geri kazanmaya yönelik bir proses olup elde edilen giderme verimleri oldukça yüksektir. Bu prosesin daha ayrıntılı incelenmesi hem atıksu arıtımı hem de madde geri kazanımı açısından yarar sağlayabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Url-1** <<http://www.wikipedia.org>> , alındığı tarih 15.01.09.
- [2] **Paksoy, A.S.**, 2000. *Boya El Kitabı*, Kimya Müh. Od., İstanbul
- [3] **Poyne, H. F.**,1954. *Organic Coating Technology*, **1**, 269, John Wiley and Sons
- [4] **Kalpçı, A.**, 1984. Bazı doymamış yağ asidi ile modifiye edilmiş hint yağından alkid reçinesi eldesi üzerine, *Y.Lisans Tezi*, İTÜ
- [5] **Kirk-Othmer**, 1972. *Encyclopedia of Chemical Technology*, **1**, 852, Interscience Publishers
- [6] **Kirk-Othmer**, 1972. *Encyclopedia of Chemical Technology*, **2**, 147, Interscience Publishers
- [7] **Mecit, O.**, 2001. Atık polietilentereftalat'tan özel blok kopolimerler ve çevre dostu alkid reçine üretimi, *Doktora Tezi*, İTÜ
- [8] **Northwest and Montreal Sections of FSCT**, 1995. *J. Coat. Technol.* , **67** (850),19
- [9] **Occaa**, 1983. *Surface Coatings 1, Raw Material and Their Usage*, Chapman and Hall, **1**, Second Edition
- [10] **Kurşun, E.**, 2002. Ayçiçek asidik yağının enzimatik esterleşmesi ile yağ asidi esterlerinin üretimi, *Y.Lisans Tezi*, İTÜ
- [11] **Piri, E.**, 2003. Ayçiçek asidik yağının enzimatik esterleşmesi, *Y.Lisans Tezi*, İTÜ
- [12] **Poyne, H. F.**, 1954. *Organic Coating Technology*, **1**, 289, John Wiley and Sons
- [13] **Ramadan, A.M. ve Maoustafa, M. ve Darwish, S.I. ve Naser, A.**, 1987. *Water Soluble Compositions Based on Maleinized Bisphenol Derivatives of Fatty Acids*, Jocca, 76-78
- [14] **Speight, J.**, **2002**. *Chemical and Process Design Handbook*, Mc Graw Hill, New York
- [15] **Özeroğlu, C.**, 1987. Balık yağından alkid reçine ve vernik üretimi, *Y.Lisans Tezi*, İTÜ

- [16] Chem. Abstr. 93, 27863 r (1980), 94, 63397 u (1981), 94, 210406 d (1981).
- [17] Chem. Abstr. 68, 14127 n (1968), 60, 3168 c (1964).
- [18] Chem. Abstr. 53, 7622 i (1959), 31, 5 (1937).
- [19] Chem. Abstr. 64, 15604 g (1966).
- [20] Chem. Abstr. 53, 11859 h (1959).
- [21] USEPA, 1987. *Final Development Document for Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Organic Chemicals Plastics and Synthetic Fibers Point Source Category*, **1**, 500-544
- [22] Url-2 <<http://www.epa.gov>> , alındığı tarih 15.01.09.
- [23] Marshall Boya ve Vernik Sanayi A.Ş. 2008. Tesis verileri, Kişisel görüşme
- [24] Schwingel de Oliveira,I. ve Viana,L. ve Verona,C. ve Fallavena,V.L.V. ve diğ., 2007. Alkydic resin wastewater treatment by fenton and foto feton processes, *Journal of Hazardous Materials*, **146 (3)**, 364 -368
- [25] Duran, M. ve Demirer, G.N., 1997. *Su Arıtımında Temel İşlemler*, TBMMO Çevre Müh. Od., Ankara
- [26] American Water Works Association, 1971. *Water Quality and Treatment* , Mc Graw Hill
- [27] USEPA, 2003. *Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Metal Products and Machinery Products Point Source Category*, 239-241
- [28] Weber, J.R.ve Walter, J., 1972. *Psychochemical Processes for Water Quality Controll*, Wiley Inc.
- [29] Nemerrow, N.L. ve Agardy, J.F., 1997. *Strategies of Industrial and Hazardous Waste Management*, Van Nostrand Reinhold, New York
- [30] Pontius, F.W., 1990. *Water Quality and Treatment*, Mc Graw Hill
- [31] Wang, L.K. ve Hung, Y.T. ve Shammass, N. K., 2006. *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, **4**, Handbook of Environmental Engineering, Humana Press Inc., New Jersey
- [32] Tünay,O., 1996. *Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler*, İTÜ, İstanbul
- [33] Envirotek Arıtma Teknolojileri Sanayi Ticaret A.Ş., 2008. Tesis verileri, Kişisel görüşme
- [34] Meriç S. ve Kabdaşlı I. ve Tünay O. ve Orhon D., 1999. Treatability of strong wastewaters from polyester manufacturing industry, *İ.T.Ü., Water Sci.Tech.*, **39** (10-11), 1-7

- [35] Eremektar, G. ve Babuna, G. F. ve Ince, O., 1999. Fate of inert cod fractions in two stage biological treatment of a strong wastewater, *Journal of Environmental Science and Health*, **34** (6), 1329-1340
- [36] Kim, B. R. ve Zinbo, M. ve Adams, J. A. ve Young, W. C., 2000. Nonbiodegradable organic compounds found in automotive spraybooth scrubber water, *Water Environment Research*, **73**(4), 405-412
- [37] O'Shaughnessy, J. C. ve Bergendahl, J. ve Sykes, D., 2003. Advanced oxidation treatment of high organic strenght industrial wastewaters, *Environmental Technology*, **43**, 147-165
- [38] Kabdaşlı, I. ve Gürel, M. ve Tünay, O., 2000. Characterization and treatment of textile printing wastewaters, *Environmental Technology*, **21**, 1147-1155
- [39] Ling, H. S. ve Chang, D. K., 2002. Combined physical, chemical, biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant, *Journal of Hazardous Materials*, **97** (2003) 159–171
- [40] Toröz, İ., 1988. Yün yıkama atıksularının asitle emülsiyon kırma metoduyla arıtılması üzerine bir araştırma, *Doktora Tezi*, İTÜ
- [41] Parsons, S., 2004. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment* , IWA Publishing
- [42] Tony, M. A. ve Purcell, P. J. ve Zhao, Y. Q. ve Tayep, A. M. ve Sherbiny, M. F., 2009. Photo-catalytic degradation of an oil-water emulsion using the photo-fenton treatment process: effects and statistical optimization, *Journal of Environmental Science and Health*, **44** (2), 179-187
- [43] Gomec, C. Y. ve Erdim, E. ve Turan, I. ve Aydin, A. F. ve Ozturk, I., 2006. Advanced oxidation treatment of physico-chemically pre-treated olive mill industry effluent, *Journal of Environmental Science and Health*, **42**(6)
- [44] Lin, S. H. ve Jiang, C. D., 2002. Fenton oxidation and sequencing batch reactor treatments of high-strength semiconductor wastewater, *Desalination* **154** (2003), 107-116
- [45] Libralato, G. ve Ghirardini, A. V. ve Avezzu, F., 2007. Evaporation and air stripping to assess and reduce ethanolamines toxicity in oily wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, **153**(2008), 928-936
- [46] Lin, S. H. ve Kiang, C. D., 2005. Optimization of high strength semiconductor wastewater by sequential fenton oxidation and gas-induced ozonation, *Science and Engineering*, **27**, 225-232

- [47] **Canizares, P. ve Martinez, F. ve Jimenez, C. ve Saez, C.ve Rodrigo, M. A.,** 2007. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions, *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 44-51
- [48] **Hanci, T. O. ve Dulekgurgen, E. ve Alaton, I. A. ve Orhon, D.,** 2008. Effect of chemical treatment on the aromatic carbon content and particle size distribution based organic matter profile of olive mill wastewater, *Fresenius Environmental Bulletin*, **17**(11a) , 1790-1795
- [49] **Zayas, P. T. ve Geissler, G. ve Hernandez, F.,** 2006. Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Sciences*, **19** (2007), 300-305

EKLER

EK A Tablolar

EK A.1 Numune 1, absorbansız havalandırma ile KOİ değişimi

1. Esterifikasyon Numunesi Havalandırma Prosesi					
t=32 saat					
pH 2 - 2.5			pH 7		
Zaman (saat)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Zaman (saat)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)
0 saat	31000	0	0 saat	36000	0
1 saat	27000	13	1 saat	33300	8
2 saat	25000	19	2 saat	31000	14
3 saat	25100	19	3 saat	30600	15
4 saat	24500	21	4 saat	29850	17
6 saat	24200	22	6 saat	28400	21
8 saat	23400	25	8 saat	24800	31
10 saat	22650	27	10 saat	23550	35
12 saat	21100	32	12 saat	22650	37
32 saat	19000	39	32 saat	22350	38

EK A.2 Numune 1, absorbansız havalandırma ile TOK değişimi

1. Esterifikasyon Numunesi Havalandırma Prosesi					
t=32 saat					
pH 2 - 2.5			pH 7		
Zaman (saat)	TOK (mg/L)	Giderim (%)	Zaman (saat)	TOK (mg/L)	Giderim (%)
0 saat	8310	0	0 saat	8985	0
1 saat	7160	14	1 saat	7730	14
2 saat	7035	15	2 saat	8410	6
3 saat	7355	12	3 saat	7940	12
4 saat	7220	13	4 saat	7780	13
6 saat	6440	22	6 saat	8155	9
8 saat	7070	15	8 saat	7830	13
10 saat	6880	17	10 saat	7100	21
12 saat	6780	18	12 saat	6975	22
32 saat	6770	19	32 saat	7300	19

EK A.3 Numune 1, havalandırma ile KOİ/TOK oranı değişimi

Zaman (saat)	KOİ/TOK	
	pH 2	pH 7
0	3.73	4
1	3.77	4.3
2	3.55	3.68
3	3.41	3.85
4	3.39	3.83
6	3.75	3.48
8	3.31	3.16
10	3.30	3.31
12	3.11	3.24
32	2.8	3.06

EK A.4 Numune 1, absorbanlı havalandırma deneyi 148 saat

Zaman (saat)	Kütle (mg)	Giderilen Kütle (mg)	Giderim (%)
0	14720	0	0
1	11750	2970	20
2	10700	4020	27
4	10085	4640	32
7	9250	5475	37
21	7880	6840	47
25	6790	7935	54
71.5	7810	6910	47
77	6660	8065	55
148	6470	8250	56

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Deniz ÇAKIR

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul - 1985

Adres: -

Lisans Üniversitesi: İstanbul Üniversitesi

Yayın Listesi: -