

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ŞEKER PANCARI VE
ORGANİK KÖKENLİ ATIK SULARIN ARITILMASI VE BRİNE
ÇÖZELTİSİNİN SAFLAŞTIRILMASI PROSESLERİ İÇİN İDEAL
KOŞULLARIN BELİRLENMESİ**

Hatice BODAKÇI

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2015**

Her hakkı saklıdır

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

29/01/2015

Hatice BODAKÇI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ŞEKER PANCARI VE ORGANİK KÖKENLİ ATIK SULARIN ARITILMASI VE BRİNE ÇÖZELTİSİNİN SAFLAŞTIRILMASI PROSESLERİ İÇİN İDEAL KOŞULLARIN BELİRLENMESİ

Hatice BODAKÇI

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kamran POLAT

Bu çalışmada son yıllarda mevcut arıtım yöntemlerine kıyasla avantajlarıyla öne çıkan ileri arıtım tekniklerinden elektrokimyasal arıtım yöntemi kullanılarak şeker pancarı endüstrisi atık suyu, brine çözeltisi ve klorofenol sentetik atık suyunun arıtımı gerçekleştirilmiştir. Atıksuların özelliklerine bakılarak ön dinamik deneyler yapıldıktan sonra Dizayn Expert programı vazıtasıyla cevap yüzey yöntemi kullanılarak optimizasyon deneyleri yapılmıştır.

Başlangıç olarak, şeker pancarı atık suyu incelenmiştir. Ankara Şeker Fabrikası'nın yıkama atık suyu ünitesinden alınan atık suyun EC arıtımı için; akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve NaCl derişimi gibi bağımsız değişkenler kullanılarak bulanıklık ve renk giderim verimi için model oluşturulmuştur. EC prosesinde atık su pH'sı, akım yoğunluğu, NaCl derişimi, işletme süresi gibi değişkenlerin arıtım verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Akım yoğunluğu, elektroliz süresi, pH ve NaCl derişimleri sırası ile 1mA/cm², 67.5 dk, pH: 7.5, 1 gr/L olduğu şartlarda renk giderimi; %82.1 FTU; Bulanıklık % 83.94 NTU olduğu şartlar optimum olarak tespit edilmiştir.

Tezin ikinci aşamasında, Fenol, 2-klorofenol ve 4- klorofenolden oluşan sentetik organik atık suyun EC ile optimizasyon deneyleri yapılarak, KOİ deneylerinden ve GC-MS sonuçlarından en ideal arıtımın hangi koşullarda yapıldığı tespit edilmiştir. Bu optimum değerlerde akım yoğunluğu, elektrolit derişimi, elektroliz süresi ve pH sırası ile 0.49 mA/cm²; NaCl: 1.19 gr/L, işletim süresi; 87.03 dk pH:7.77 olduğu şartlarda KOİ % 59.89 olarak tespit edilmiştir.

Bu tezde yapılan araştırmanın son aşamasında Konya Cihankur Tuz Fabrikasından alınan brine çözeltilerinin EC arıtma yöntemi ile saflaştırılması gerçekleştirilmiştir. Akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve pH sırası ile 0.70 mA/cm²; işletim süresi; 43.24 dk pH:8, olduğu şartlarda sülfat giderimi %77.21, magnezyum giderimi % 85.62, kalsiyum giderimi % 72.53, kimyasal oksijen ihtiyacı ise % 57.70 olduğu şartlar optimum olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma ayrıca brine çözeltisinin saflaştırılmasında bir AR-GE çalışması niteliği taşıdığı için Sanayi Bakanlığı tarafından 01164.STZ.2011-2 numaralı SAN-TEZ projesi olarak desteklenmiştir.

Ocak2015, 216 sayfa

Anahtar Kelimeler: Atıksu arıtım, şeker pancarı elektrokoagülasyon, optimizasyon, brine, klorofenol, Kantitatif analiz, cevap yüzey yöntemi, dizayn expert,

ABSTRACT

Master Thesis

THE DETERMINATION OF OPTIMUM CONDITIONS OF SUGAR BEET WASTEWATER AND ORGANIC WASTEWATER AND THE PURIFICATION OF BRINE SOLUTION PROCESSES BY MEANS OF ELECTROCOAGULATION METHOD

Hatice BODAKCI

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Kamran POLAT

This study is related to purification of sugar beet effluents, brine solution and the artificial waste water containing chlorophenol by the use of electrochemical methods which has so many advantages compared to the current purification methods. After the completion of the pre experiments the optimization tests were carried out using Design Expert program with response surface method .

The first step was the investigation of the sugar beet effluent obtained from the waste water storage unit. Then it was subjected to a electro purification method using Al electrodes . The effect of solution pH , current density, operation period, upon the turbidity and color removal processes were investigated . A model for the removal of turbidity and color was established by the use of optimum conditions. Then the optimum values were found to be 1mA/cm^2 , 67.5 dk , 7.5 and 1g/L for the current density, operation time, pH and NaCl concentration respectively which gave %82.1 FTU efficiency for the removal of color and % 83.94 NUT efficiency for the removal of turbidity.

In the second part of the study the optimum conditions for the purification of artificial waste water containing phenol, 2-chlorophenol and 4- chlorophenol were carried out using the electrochemical method monitoring the COD values and GC-MS data to find the optimum conditions .The optimum current density , , NaCl concentration, operation time and pH value s were found to be 0.49 mA/cm^2 , 1.19 g/L, 87.03 min and 7.77 which resulted a COD value of % 59.89.

The final stage of the study was the purification of the brine solution obtained from Konya Cihankur salt plant by the use of EC methods using the current density of 0.70 mA/cm^2 and pH value of 8.0 the operation time of 43.24 minutes which resulted %77.21 sulphate, % 85.62 magnesium and % 72.53 calcium removal efficiencies with a COD value % 57.70 . The study was supported as a R&D of brine project by number of 01164.STZ.2011-2 within its SAN-TEZ scheme.

January 2015, 216 pages

Key Words: Effluent, purification, sugar beets, electrocoagulation, optimisation, brine, chlorophenol, quantitative analysis, response surface methodology, design expert

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Son yıllarda artan çevre bilinci, kimyasal maddelerin üretilmesinden tüketilmesine kadar tüm evrelerinde çevreye uyumlu olmasının yanında sürdürülebilir bir kalkınma için temiz teknolojileri kullanmayı da zorunlu kılmaktadır. Çevre kalitesini bozan canlı ve cansız ortam için olumsuz etkileri olan bu kirleticilerin ölçülmesi ve belirli sınır değerlerinin altına indirilmesi gerekmektedir. Bu tez; çeşitli endüstri dallarının atıksu geri kazanımı ya da arıtımı noktasında atılabilecek adımlar için alternatif olabilecek Elektrokoagüasyon yönteminin etkinliğini irdelemiş bir çalışmadır.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana her konuda destek olan ve yol gösteren, araştırmalarımın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Kamran POLAT'a (Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı) çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında ve Tez hazırlama dönemimde yardımlarını, zamanını ve hoşgürüsünü hiçbir zaman eksik etmeyen, çalışmalarımın her aşamasında değerli önerileri ve eleştirileri ile beni yönlendiren; engin fikirleri ile yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ'a (Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında Kuantitatif analiz deneylerimde ve Spektroskopik analiz değerlendirmelerinde benden yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım; Prof. Dr. Mustafa Güllü (Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı) ve Prof. Dr. Mustafa Hayvalı (Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı) ayrıca Ankara Üniversitesi Analitik Kimya Bölümü Asistanlarına; çok teşekkür ederim. Çalışmalarımın değerlendirilme kısmında Dizayn Expert programını kendilerinden öğrendiğim, kıymetli vakitlerini benden esirgemeyen Uzman Kimyager Nilüfer VURAL'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve Prof. Dr. Zehra ZEYBEK'e (Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) çok teşekkür ederim. Ayrıca deneysel çalışmalarımda yanımda olan ve

desteklerini eksik etmeyen Yrd. Doç. Dr. Yavuz Demirci'ye (Adıyaman Üniveristesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı); Dr. Lütfiye Canan PEKEL'e ve Yasemin Selay TAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmam boyunca bana SAN-TEZ projesi bursu ile maddi destek sunan Sanayi ve Teknoloji Bakanlığına çok teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca bir an olsun maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen Prof. Dr. Murat KIZIL (Dicle Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) sevgili amcam Yrd. Doç. Dr. Mehmet Nuri BODAKÇI'ya (Dicle Üniversitesi Üroloji Anabilim Dalı) babam Vecdettin BODAKÇI'ya, amcam Hamit BODAKÇI'ya ve her daim desteklerini hissettiğim biricik aileme şükranlarımı sunarım.

Hatice BODAKÇI

Ankara, Ocak 2015

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1 Şeker Endüstrisi.....	7
2.1.1 Şekerin kimyasal yapısı	8
2.1.2 Endüstrinin Türkiye’deki durumu	14
2.1.3 Şeker Endüstrisinde su kullanımı ve atıksuların tanımlanması.....	16
2.1.4 Şeker pancarı atıksuyu arıtım yöntemleri.....	18
2.1.4.1 Fiziksel arıtım.....	19
2.1.4.2 Kimyasal arıtım.....	19
2.1.4.3 Biyolojik arıtım.....	20
2.1.4 Kaynakta kirlenmeyi önleyici düzenlemeler ve geri kazanım uygulamaları.....	21
2.1.5 Şekerpancarı atık suyu arıtımı ile ilgili son yıllarda yapılmış bilimsel çalışmalar.....	22
2.2 Fenol.....	24
2.2.1 Fenollü bileşiklerin elde edilme yöntemleri ve reaksiyonları.....	26
2.2.2 Fenol/ 2-Klorfenol/ 4-Klorfenol’ün tanımı.....	32
2.2.3 Fenol/ 2-Klorfenol/ 4-Klorfenol’ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	35
2.2.4 Fenol/ 2-Klorfenol/ 4-Klorfenol’ün kullanım alanları.....	36
2.2.5 Fenol/ 2-Klorfenol/ 4-Klorfenol’ün canlılar üzerindeki etkisi.....	39
2.2.6 Atıksularda fenol kaynakları.....	42
2.2.6.1 Yüksek konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması.....	44

2.2.6.2 Orta derece konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması.....	44
2.2.6.3 Düşük konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtım yöntemleri.....	45
2.2.7 Fenol ve fenolik bileşiklerin giderilmesinde kullanılan arıtım yöntemleri.....	45
2.2.7.1 Adsorbsiyon yöntemi.....	45
2.2.7.2 Elektrokimyasal arıtım.....	46
2.2.7.3 Kimyasal oksidasyon.....	47
2.2.7.4 Ozon ile fenol oksidasyonu.....	47
2.2.7.5 Fenton prosesi ile fenol oksidasyonu.....	48
2.2.7.6 İleri oksidasyon prosesi.....	48
2.2.7.7 Biyolojik arıtım.....	49
2.2.8 Fenol ve türevlerinin giderimi konusunda son yıllarda yapılmış olan çalışmalar.....	50
2.3 Tuz, Tarihçesi ve Üretim Teknolojileri.....	54
2.3.1 Tuz kaynaklarından tuz üretim yöntemleri ve çeşitli sodyum bileşikleri.....	60
2.3.1.1 Sodyum klorür veya Adi tuz.....	65
2.3.1.2 Sodyum Sülfat.....	68
2.3.1.3 Sodyum Hidrojen Sülfat.....	70
2.3.1.4 Sodyum Nitrat.....	71
2.3.2 Tuzun kullanım alanları.....	73
2.3.2.1 Brine çözeltisinin içeriği.....	75
2.3.2.2 Brine çözeltisinin giderme yöntemleri.....	76
2.3.2.2.1 Elektrokimyasal arıtım ile çöktürme(elektrokoagülasyon).....	77
2.3.2.2.2 Kimyasal çöktürme(kimyasal koagülasyon).....	78
2.3.2.2.3 Çok aşamalı adi damıtma.....	81
2.3.2.2.4 Çok tesirli damıtma.....	81
2.3.2.2.5 Buhar Kompresyonu.....	81
2.3.2.2.6 Ters ozmoz.....	82
2.3.2.2.7 Nanofiltrasyon.....	83
2.3.2.2.8 Ultrafiltrasyon.....	83
2.3.2.2.9 Mikrofiltrasyon.....	83
2.3.2.2.10 Elektrodializ(ED) ve Ters Elektrodializ(EDR).....	83
2.3.2.2.11 İyon Değişimi.....	84

2.3.2.2.12 Mobil tuz Giderme Üniteleri.....	84
2.3.3 Tuzun insan sağlığı üzerindeki etkileri.....	85
2.3.4 Brinenin saflaştırılması ile ilgili son yıllarda yapılmış çalışmalar.....	87
2.4 Atıksu.....	89
2.4.1 Su kirliliği ve atıksu tanımı.....	89
2.4.1.1 Atıksu Parametreleri	90
2.4.1.1.1 Fiziksel parametreler.....	91
2.4.1.1.2 Kimyasal parametreler.....	91
2.4.1.2 Atık sularda bulunan zararlı bazı organik maddelerin endüstriyel kaynakları.....	95
2.4.1.2.1 Fenoller ve türevleri.....	95
2.4.1.2.2 Pestisidler.....	96
2.4.1.2.3 Deterjanlar.....	96
2.4.1.2.4 Uçucu organik bileşikler (UOB).....	97
2.4.1.2.5 Endüstriyel çözücüler.....	97
2.4.1.2.6 Polisiklik aromatikler (PAH'lar).....	98
2.4.1.2.7 Dezenfeksiyon sonucu oluşan organik maddeler.....	99
2.4.2 Endüstriyel kirlenme kontrolü ve deşarj standartları.....	99
2.4.3 Atıksu arıtım teknolojileri ve arıtım parametreleri.....	102
2.4.3.1 Atıksu arıtım teknolojileri.....	102
2.4.3.2 Kimyasal oksijen ihtiyacı.....	103
2.4.3.3 Biyolojik oksijen ihtiyacı.....	103
2.4.3.4 Bulanıklık tayini.....	104
2.4.3.5 Renk tayini.....	105
2.4.4 Elektrokimyasal arıtım prosesleri.....	109
2.4.4.1 Elektrokimyasal arıtım prosesinin esasları.....	110
2.4.4.2 Faraday kanunu ve akım verimi.....	112
2.4.4.3 Elektrokimyasal atıksu arıtım prosesi çeşitleri.....	114
2.4.4.3.1 Elektrooksidasyon(EOx) prosesi.....	115
2.4.4.3.2 Elektroflotasyon (Ef) prosesi.....	116
2.4.4.3.3 Elektrokoagülasyon(EC) prosesi.....	118
2.4.4.4 Elektrokagülasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları.....	119

2.4.4.5 Elektrokoagüasyon teorisi.....	120
2.4.4.6 Elektrokoagüasyonu etkileyen etmenler.....	125
2.5 İstatistiksel Deney Tasarımları.....	127
2.5.1 Dizayn Expert 7.00 paket programı.....	128
2.5.2 Cevap yüzey yöntemi.....	128
2.5.3 Optimizasyon tanımı ve sayısal optimizasyon.....	129
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	131
3.1 Deney Sistemi.....	131
3.1.1 EC deney düzeneği ve deneysel çalışma.....	131
3.1.2 MATLAB simulink programı.....	137
3.1.3 Optimizasyon deneyleri ve seçilen değişken parametreler.....	137
3.2 Kullanılan Atık Suların Özellikleri.....	138
3.2.1 Şeker pancarı atıksuyunun özellikleri.....	138
3.2.2 Brine çözeltilerinin özellikleri.....	139
3.2.3 Klorofenol atıklarının özellikleri.....	139
3.3 Brine Çözeltilerinin Arıtılması İçin Kullanılan Kantitatif Analiz Yöntemleri.....	140
3.3.1 Sülfat için kantitatif analiz yöntemi.....	140
3.3.2 Magnezyum için kantitatif analiz yöntemi.....	142
3.3.3 Kalsiyum için kantitatif analiz yöntemi.....	143
3.4 Kimyasal Oksijen İhtiyacı Deneyleri.....	144
3.5 İşletme Maliyeti.....	147
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	148
4.1 Şeker Endüstrisi Atık Suyunun Elektrokoagülasyonu.....	148
4.2 Sentetik Klorofenollerin Elektrokagülasyonu.....	152
4.3 Brine Çözeltilerinin Elektrokoagülasyonu.....	157
4.3.1 Brine'nin Kantitatif analiz sonuçları değerlendirilmesi.....	158
4.3.2 Brine çözeltilerinin Elektrokimyasal optimizasyon deneyleri.....	160
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	171
KAYNAKLAR.....	174
EKLER.....	180
EK 1 Şeker Pancarı Optimizasyon Grafikleri.....	181

EK 2 Klorfenollü Bileşiklerin Giderim Modellemesinin ANOVA Analizi.....	183
EK 3 Klorofenol Bileşiklerin GC- MS sonuçları.....	189
EK 4 Brine Çözeltisinin Giderim Modellemesinin ANOVA Analizi.....	197
ÖZGEÇMİŞ.....	215

SİMGELER DİZİNİ

A	Amper
Al	Alüminyum
Ce	t Anında Çözeltideki Kimyasal Oksijen İhtiyacı
C0	Başlangıçta Çözeltideki Kimyasal Oksijen İhtiyacı
Fe	Demir
CU	Renkl Birimi
E	Tüketilen Elektrik Enerjisi
FTU	Bulanıklık birimi
F	Faraday Katsayısı
I	Akım Şiddeti (Amper)
J	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)
KW	Kilowatt
mA	Miliamper
Mmol	Milimol
pHi	Çözeltinin başlangıç pH'sı
T	Zaman (dakika)
V	Reaktördeki Toplam Çözelti Hacmi (m ³)
V	Uygulanan Potansiyel Fark (Volt)
W	Enerji Tüketimi (kW.saat.m ⁻³)
dak	Dakika
dev/d	Dakikada alınan devir sayısı
pg	100 birim pancara göre
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonunun (-) logaritması
RfD	Referans Doz

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
ABS	Alkil Benzen Sülfonat
AC	Alternatif Akım

AKM	Askıda katı madde (mg/L)
ANOVA	Varyans analizi
ARC	Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu
BAE	Birleşik Arap Emirlikleri
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı (mg/L)
BATEA	Technology Economically Achievable
BPT	Best Practicable Control Technology
CV	Buhar Komresyon Distilasyonu
CTC	Karbon Tetra Klorür
CYY	Cevap-yüzey yöntemi
DAF	Çözünmüş Hava Flotasyonu
DE	Design Expert
DC	Doğru Akım
DCM	Diklormetan
DE	Design Expert
EC	Elektrokoagülasyon
ED	Elektrodiyaliz
EF	Elektroflotasyon
EOx	Elektrooksidasyon
EPA	Environmental Protection Agency FAC Bulanık Uyarlanabilir Kontrol
GC-MC	Gaz Kromatografisi- Kütle Kromatografisi
HK	Hidrokarbonlar
HFCS	Yüksek Früktozlu Mısır Şurupları
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu
İOP	İleri Oksidasyon Prosesi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LAS	Lineer Alkil Sülfonat
MED	Çok Etkili Distilasyon
MF	Mikrofiltreleme
MSF-RO	Çok Aşamalı Hızlı Distilasyon
NAA	Nütron Aktivasyon Metodu
NF	Nanofiltreleme

NTU	Nefolimetrik Turbidity Unit.
PID	Oransal - İntegral - Türevsel
PBB	Polibrombifenil
PCE	Perkloroetilen
PCB	Poliklorobifenil
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PRBS	Pseudo Random Binary Sequence
RO	Ters Ozmoz
STPP	Sodyum Tri Polisülfat
SKKY	Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği
TCM	Kloroform
TCA	Metilkloroform
TCE	Trikloroetilen
TKF	Triklorofenol
THM	Trihalometanlar
TOK	Toplam organik karbon (mg/L
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UF	Ultrafiltreleme
UOB	Uçucu Organik Bileşikleri
ZSF	Zehirlilik Seyrelme Faktö

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Monosakkaridlerin doğada bulunan D- ve L- izomerler (enantiyomerler), epimer şekerler, enol şekerler, α - ve β - formları (anomerler).....	8
Şekil 2.2 Monosakkaridlerin D- ve L- izomerleri.....	9
Şekil 2.3 D- Mannoz, D-Glukoz, D-Galaktoz şekerleri.....	10
Şekil 2.4 α -D-Fruktofuranoz ve β -D-Fruktofuranoz.....	10
Şekil 2.5 Monosakkaritlerin α - ve β - Anomer formları.....	11
Şekil 2.6 Disakkaritlerin α pozisyonu ile oluşan α -glikozidik bağı ve β pozisyonu ile oluşan β -glikozidik bağı	12
Şekil 2.7 Maltoz, Laktoz, Sukroz (Sakkaroz), Trehaloz, Sellobioz disakkarit çeşitleri	12
Şekil 2.8 Maltoz, laktoz ve sükroz'un bileşimleri	13
Şekil 2.9 Sakkaroz (α -D-glukopiranozil-(1,2) β -D-fruktofuranozit).....	13
Şekil 2.10 Fenolün yapısı ve özellikleri.....	24
Şekil 2.11 Fenol'ün Rezonsans yapısı.....	28
Şekil 2.12 Anilinden fenol eldesi reaksiyonu.....	29
Şekil 2.13 Klorbenzenden Fenol eldesi reaksiyonu.....	29
Şekil 2.14 Sodyum Benzosülfonattan Fenol eldesi reaksiyonu.....	30
Şekil 2.15 Fenol'ün aromatik halka reaksiyonları.....	30
Şekil 2.16 Fenol bileşiğinden diazonyum oluşumu.....	31
Şekil 2.17 Fenollerde Claisen çevirmesi.....	31
Şekil 2.18 Fenol'den para-hidroksiasetofenon oluşumu.....	32
Şekil 2.19 Fenol bileşiğinden kinon eldesi.....	32
Şekil 2.20 Fenolün Üç Boyutlu Kimyasal Yapısı (Molva, 2004).....	33
Şekil 2.21 Fenol ve Türevlerinin Kullanım Alanları.....	38
Şekil 2.22 Fenolün Ozonizasyonu.....	47
Şekil 2.23 Tuz üretim Yöntemleri.....	57
Şekil 2.24 Brine ile Elektrokimyasal çöktürme.....	79
Şekil 2.25 NaOH ile MgCl ₂ 'nin pH eğrisi (T=60oC, 2g/L MgCl ₂ , 200cm ³).....	79

Şekil 2.26 $Mg(OH)_2$ 'in sedimentasyon eğrisi.....	80
Şekil 2.27 Elektrokagüasyon Prosesi.....	110
Şekil 2.28 Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü	111
Şekil 2.29 Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü.....	116
Şekil 2.30 Elektroflotasyon Sisteminin Şematik Gösterimi.....	118
Şekil 2.31 EC sisteminde meydana gelen dönüşümler (Canizares et al., 2005; Holt et al., 2002).....	121
Şekil 2.32 Elektrokagülasyonda oluşacak polimerik Al türleri	123
Şekil 2.33 Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi.....	123
Şekil 2.34 Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi.....	125
Şekil 3.1 EC Deney Düzeneği.....	132
Şekil 3.2 EC ile atık su arıtım sisteminin şematik gösterimi.....	133
Şekil 3.3 EC ile atık su arıtım sisteminin fotoğrafı.....	134
Şekil 3.4 Renk ve Bulanklık tayini için kullanılan su analiz sistemi	136
Şekil 3.5 Simulink programı.....	137
Şekil 3.6 Kimyasal oksijen ihtiyacı deney sistemi.....	145
Şekil 4.1 EC prosesi ile arıtma yapıldığında arıtma süresi ile NaCl derişiminin Renk üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	150
Şekil 4.2 EC prosesi ile arıtma yapıldığında Akım yoğunluğu ve NaCl derişiminin Renk üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	150
Şekil 4.3 Şeker pancarı atık suyunu EC prosesi ile yapılan deney soncunda elde edilen arıtmanın görsel gösterimi.....	151
Şekil 4.4 EC prosesi ile arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile pH'ın KOİ üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	154
Şekil 4.5 EC prosesi ile arıtma yapıldığında NaCl derşimi ve akım yoğunluğunun KOİ üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	154
Şekil 4.6 EC prosesi ile arıtma yapıldığında işletim süresi ve akım yoğunluğunun KOİ üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	155
Şekil 4.7 Klorofenol atık suyunu EC prosesi ile yapılan deney soncunda elde edilen arıtmanın görsel gösterimi.....	156
Şekil 4.8 Klorfenollü atık suyunu EC prosesi ile yapılan deney soncunda elde edilen arıtmanın GC-MC sonuçları	157

Şekil 4.9 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile pH'ın KOİ üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	162
Şekil 4.10 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile pH'ın Ca arıtımı üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	162
Şekil 4.11 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile işletme süresinin Ca arıtımı üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	163
Şekil 4.1 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında pH ile işletme süresinin Ca arıtımı üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	163
Şekil 4.13 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında pH ile işletme süresinin KOİ üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	164
Şekil 4.14 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile işletme süresinin KOİ üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	164
Şekil 4.15 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile pH'ın Magnezyum giderimi üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	165
Şekil 4.16 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile işletme süresinin Magnezyum giderimi üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	166
Şekil 4.17 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında pH ile işletme süresinin Magnezyum giderimi üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	166
Şekil 4.18 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında pH ile akım yoğunluğunun sülfat giderimi üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	167
Şekil 4.19 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında işletme süresi ile akım yoğunluğunun sülfat giderimi üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	167
Şekil 4.20 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında işletme süresi ile pH'ın sülfat giderimi üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları.....	168
Şekil 4.21 Brine çözeltisinin EC prosesi ile yapılan deney sonucunda elde edilen arıtmanın görsel gösterimi.....	170

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Türkiye’ deki şeker fabrikalarının kapasite ve kampanya süreleri.....	15
Çizelge 2.2 Şeker fabrikalarının yüksek kirlilikteki atık sularının kirlilik parametre değerleri.....	17
Çizelge 2.3 Şeker üretim prosesi fabrika çıkışı atık suları için Dünya Bankası Standardı değerleri	18
Çizelge 2.4 Fenolün ana fiziksel özellikleri	34
Çizelge 2.5 Fenol/ 2-klorofenol/ 4-klorofenollerin bazı fiziksel özellikleri	36
Çizelge 2.6 Fenollerin asitlik sabitleri	36
Çizelge 2.7 Endüstriyel atıksulardan kaynaklanan fenol seviyeleri	39
Çizelge 2.8 Çeşitli fenolik bileşiklerin sağlığı etkileyecek sinir konsantrasyonları.....	41
Çizelge 2.9 Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları.....	42
Çizelge 2.10 Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri.....	42
Çizelge 2.11 Bazı endüstrilerin fenol açısından alıcı ortama deşarj limitleri.....	42
Çizelge 2.12 Başlıca tuz kaynağı olan su kütleleri ve tuz miktarları.....	63
Çizelge 2.13 Tuzun genel olarak kullanım alanları.....	74
Çizelge 2.14 Brine örneklerindeki başlıca elementler ve konsantrasyonları.....	75
Çizelge 2.15 Kaya tuzundan elde edilen brine bileşimi.....	75
Çizelge 2.16 Toprak alkali katyon olan Mg^{2+} nin bazı bileşiklerinin çözünürlük çarpımı sabitleri.....	78
Çizelge 2.17 Elektrokimyasal redoks tepkimeleri (Scott 1995).....	111
Çizelge 3.1 EC ile atık su arıtım sisteminde kullanılan ekipmanlar.....	134
Çizelge 3.2 Kullanılan şeker pancarı atıksuyun özellikleri.....	139
Çizelge 3.3 Brine çözeltisinin içeriği.....	139
Çizelge 3.4 Fenol ve klorlufenollerin kimyasal özellikleri.....	140
Çizelge 4.1 Şeker pancarı deneylerinin işletim parametreleri ve çalışma aralıkları.....	148
Çizelge 4.2 Optimizasyon deneyleri için oluşturulan giriş değerleri ve çıkış verileri.....	149
Çizelge 4.3 Klorlufenol atıkları deneylerinin işletim parametreleri ve çalışma aralıkları.....	152

Çizelge 4.4 Klorlufenollerin optimizasyon deneyleri.....	153
Çizelge 4.5 Brine deneylerinin işletim parametreleri ve çalışma aralıkları.....	157
Çizelge 4.6 Brine Optimizasyon deneyleri.....	161

1. GİRİŞ

Dünya’da giderek artan nüfusla birlikte gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme, çok büyük ve çözülmesi giderek zorlaşan bir sorunu; çevre kirliliği problemini de beraberinde getirmiştir. Bugün bu kirlilik doğanın dengesini bozar duruma gelmiş ve insan yaşamını tehdit eden boyutlara ulaşmıştır. Su kirliliği ise çevre kirliliğinin önemli bir boyutunu oluşturmaktadır. Su, hava ve toprakta çevre kirliliği biyolojik ve kimyasal etkenler tarafından oluşturulur. Atık sular yeraltı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynağıdır. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler; organik maddeler (proteinler, karbonhidratlar, yağ ve gres, sürfaktanlar, fenoller, pestisidler, klorlu bileşikler vb.), ağır metal bileşikleri (antimon, arsenik, bor, bakır, baryum, çinko, kurşun, nikel krom, kalay, kobalt, gümüş, magnezyum, malibden, kalyum vb.), siyanür, poliklorobifenil (PCB), polibrobifenil (PBB), aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, asbest, rafinerizasyon ve distilasyon işlemleri sırasında oluşan maddeler, parçalanmaya dirençli deterjanlar olarak özetlenebilir. Bu kirlenme yalnızca su kaynakları ile sınırlı kalmayıp besin zincirine girerek gıda kirlenmesine de neden olmaktadır. Bu kirleticileri içeren atık suların kullanım amacına göre, su standartlarına uygunluğunun kontrol edilmesi ve kirleticiler içeriğinin istenilen seviyeye düşürülmesi gerekmektedir.

Gelişen sanayiye paralel olarak her geçen gün farklı özellikte ve daha yüksek debilerde atık sularla karşı karşıya kalınması ve çeşitli kullanımlar sonucunda bu sıvıların yitirdikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını geri kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı bir arada ihtiyaç dahilinde uygulanmaktadır. Bundan dolayı, gerek maliyet ve gerekse giderim verimi açısından ihtiyaçlara cevap verecek yeni arıtım yöntemleri için arayışlar sürmektedir.

Şeker pancarı üretim sektöründe çevresel kaynaklara önemli düzeyde zarar verme olgusu, su kullanımında kaynak kısıtlılığı ile birlikte yaşanmaktadır. TÜİK çevre istatistikleri değerlerine bakıldığında 27 m³/ton su ihtiyacı olan şeker pancarı prosesi sırasında kullanılan su miktarının % 89,5'i atık su miktarı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu kadar yüksek miktarda su kullanımına ihtiyaç duyulan sektörde, ortaya çıkan atık sular su arıtma havuzlarında belli bir dereceye kadar temizlendikten sonra alıcı ortamlara (kanalizasyon, akarsu, deniz, vb.) verilmektedir.

Endüstriyel kaynaklı pek çok ürün doğada yaygın olarak bulunan fenol miktarının artmasına neden olmaktadır. Fenol ve türevleri sentetik reçine, plastik, biyosid, dezenfektan, boya, antioksidan, patlayıcı ve fotoğrafçılıkta kullanılan bazı kimyasalların üretiminde kullanılmaktadırlar. Bazı fenoller katı ve sıvı yakıtların işlenmesi sırasında yan ürün olarak üretilirler. Klorlu aromatik bileşikler, önemli miktarlarda üretilmeleri, parçalanmaya direnç göstermeleri, toksik olmaları ve sediment ve biyotada birikmeleri gibi nedenlerden dolayı çevre kirleticilerinin başında gelmektedir. Klorlu fenoller ve türevlerinin yıllık üretimi binlerce tonla ifade edilen miktarlara ulaşmaktadır. Örneğin, pentaklorofenolün yıllık üretimi 50000 tondur. Bu maddeler tarımda kullanıldıkları için doğaya girip birikmektedirler. Ayrıca, kazara olan dökülmeler, depolama tanklarının uygun bir şekilde temizlenmemesi, pestisitlerin gömüldüğü yerlerden sızmalar ve üretim yerlerindeki atıkların deşarj edilmesi de kirlenme nedenleri arasındadır (Ünal 2001).

Sofra tuzu tarihsel gelişim boyunca toplumlarda stratejik ticari bir madde olarak rol oynamış, tuz kaynakları ve üretimi zenginlik olarak kabul edilmiştir. Denizlerden veya tuzca zengin göllerden; tuzla adı verilen alanlardan alınan tuzlu suların genelde tabiata açık bir şekilde buharlaştırılması sonucunda kristallendirilmesiyle ham tuz üretimi yapılmaktadır. Diğer bir üretim tarzı da yer altı tuz kaynaklarından elde edilen kaya tuzu (rock salt) olarak adlandırılan maden işletmeciliği veya çözelti madenciliği olarak tuz üretilmesidir. Tuzlalardan ve yer altı kaynaklarından elde edilen tuz; birinci aşamada ham tuz olarak adlandırılarak yer altı maden işletmeciliği ile elde edilmişse kaya tuzu olarak adlandırılmaktadır. Ham tuz firmalarca bir kere daha kristallendirilerek kurutma işleminden sonra rafine tuz olarak kullanıcıya arz edilmektedir. Bu tuza

sofralık rafine tuz adı da verilmektedir. Kimya endüstrisinde, ham tuz, su ya da brinede safsızlıklarla birlikte çözünmektedir. Brinenin prosese verilmeden önce saflaştırılması gerekmektedir. Birinede çözünmüş ham tuzdan gelen safsızlıklar kimyasallarla çöktürülmekte ve çeşitli proseslerle uzaklaştırılmaktadır. Ortamdaki kalsiyum birikimi sirkülasyon hatlarında kabuk bağlamaya sebep olmakta ve ısı transferi ve sirkülasyon verimini düşürmektedir.

Bununla birlikte tuz üretim ve atık suyu oluşum değerlerine bakıldığında; Türkiye’de tuz üretiminin büyük bir miktarı tuz gölünden elde edilen ham tuzdan gerçekleştirilmektedir. Ham tuz NaCl dışında suda çözünen ve çözünmeyen safsızlıkları da içermektedir. Ham tuz kullanılarak hazırlanan yaklaşık 8000 kg/h’lık birine akımından 1000 kg/h tuz üretilmektedir. Genel üretim hattı göz önüne alındığında ortamda sürekli ham tuz ilavesi ile hidrosiklondan dönen üst akım % 23-25 doygunluk derecesine getirilmektedir. Başlangıç akımında bulunan NaCl dışı tuzların sadece % 0.4 lük kısmı (nem+ safsızlık olarak adlandırılan diğer tuzlar) son ürüne karışmaktadır.

Tuz gölünde elde edilen ham tuzun % 94-96’ sı NaCl’ dan oluşmaktadır. Geriye kalan % 4-6’sı ise MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂, CaSO₄ ve eser miktardaki diğer maddelerdir. Bu maddelerin tamamı çözünen ve çözünmeyen safsızlıklar olarak adlandırılmaktadır. Bu safsızlıklar üretim teknolojisinden dolayı sürekli sistemde kaldığından doygunluğu artırmak amacıyla ilave edilen ham tuzla birlikte zamana bağlı birikime sebep olmaktadır. Ortamdaki derişimleri düşük olan bu tuzları ticari ürün olarak elde etme imkânı bulunmasa da, bu tuzlar zamanla enerji verimliği ve üretim verimliği bakımından görünür bir üretim yapmaya engel olabilmektedir. Klasik kimyasal saflaştırma yöntemleri ile bu tuzları üretim hattına almadan uzaklaştırma olanağı bulunmakta, ancak sürekli yapıldığı takdirde ekonomik olarak firmaların rekabet güçlerini olumsuz etkilemektedir. Tesis ömrü ve maliyetler bakımından olumsuz etki yapan bu tuzların bazıları son ürüne safsızlık olarak geçmekte ve kullanım amacına göre problemlere sebep olabilmektedir. Örneğin tekstil endüstrisinde NaCl dışındaki tuzlar toplam sertlikte artışa sebep olmakta ve bu tuzları içeren NaCl tekstil endüstrisinde tercih edilmemektedir.

Elektrokimyasal saflaştırmadaki başlıca maliyetler, kimyasal maliyetler, yatırım maliyetleri ve işletim maliyetleridir. Çöktürülen atıkların uzaklaştırılması, atıklarla birlikte kaybolan tuz maliyeti gibi ek maliyetler de bulunmaktadır. Birine atık suyu arıtımında amaç, enerji ve üretim verimini olumsuz etkileme düzeyine erişen safsızlıkların elektrokimyasal saflaştırma prosesleri ile uzaklaştırılmasıdır. Brine atık sularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımı ve saflaştırılması çalışması hem atık suyun elektrolit içermesinden dolayı yüksek verimle elektroliz olmasını hem de enerji tasarrufu ile maliyette ekonomik külfeti azaltacağı öngörülmektedir.

Ülkemizde doğal su kaynaklarının kısıtlı ve çevresel kirlenmenin giderek arttığı düşünülecek olursa, mevcut su kaynaklarının verimli kullanımı ve çevreyi kirletici etkenlerin giderilmesinin önemi anlaşılabilir.

Elektrokimyasal atık su arıtım yöntemleri, kolay işletme, hızlı işletmeye alınma ve nispeten daha yüksek verimler elde etme gibi özelliklerinden ötürü son zamanlarda daha fazla ilgi görmeye başlamıştır. EC prosesi kimyasal koagülasyon prosesine göre sağladığı bazı avantajlar nedeniyle tercih edilen bir proses haline gelmiştir. Bundan dolayı, bu yeni proses farklı özellikteki atık suların arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntem, atık su geri kazanımı için uygulanan kimyasal ve biyolojik yöntemlere göre daha kolay ve ekonomiktir. Bu yöntemin önem arz eden diğer avantajı ise, proste çevre için zararlı olan kirletici ve zararlı kimyasal reaktifler kullanılmamaktadır.

Elektrokoagülasyon prosesi en basit anlamıyla; suda, askıda ya da çözünmüş halde bulunan kirleticilerin, elektrik akımı ile ortamdan uzaklaştırılması prosesidir. Sudaki kirleticiler, güçlü elektrik alana maruz kalır ve elektriksiz olarak yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile azaltılabilirler. Elektrokimyasal atık su arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik, kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli ve yapısıdır. Bu durumu belirleyen etken ise kullanılan elektrotların özellikleridir. Elektrokimyasal atık su arıtımında en çok elektrooksidasyon (EOx), elektroflotasyon (EF) ve elektrokoagülasyon (EC) prosesleri kullanılmaktadır. Bu prosesler, birlikte veya ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilmektedir. Atık suda

bulunan kirleticilerin bu prosesler ile giderimi sağlanmaktadır. EC’de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotların kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte, daha sonra bu iyonlar sulu çözeltideki hidroksil iyonları ile çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. EC anında oluşan metal hidroksit çökeleğinin adsorpsiyon özelliği çok yüksektir. Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça karmaşıktır. Proseste genellikle EC, EF ve EOX olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiği gözlenmiştir. Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme olacaktır. EC’nin mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal parçacıkların boyutu ve kimyasal türlerin derişimi gibi özellikler de EC prosesi üzerine etki etmektedir. EC’de Al ve Fe elektrotlar en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot malzemeleridir. Elektrokoagülasyon hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli bir potansiyele sahiptir. Yerinde üretilen metal hidroksitlerin mineral yüzeyine adsorplanma eğiliminin kimyasal olarak eklenen metal tuzlarına göre çok daha yüksek olması nedeniyle elektrokoagülasyon etkin bir arıtma teknolojisi olarak ön plana çıkmaktadır. Elektrokoagülasyon uygulamasının gerçekleştirildiği reaktörler basit sistemler olup istenilen boyutta tasarlanabilmektedir. Söz konusu reaktörlerin işletimi kolaydır. Başlangıç ve işletme maliyetleri düşüktür. Uygulamada kimyasal ilavesi yapılmamaktadır. Düşük akım gerektirmekte ve küçük kolloidal parçacıklar etkin bir şekilde destabilize olabilmektedir. Minimum seviyede çamur oluşmaktadır. Oluşan çamur temel olarak metal oksitleri/hidroksitleri içermesi nedeniyle kolay çökebilir ve susuzlaştırılabilir bir yapı sergilemektedir. Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları flotasyonu hızlandırmaktadır. Elektrokoagülasyon uygulamasında en küçük yüklü parçacıklar bunların hareket etmesine neden olan elektrik alan sayesinde koagüle olma eğilimi gösterdiğinden bu arıtma yöntemi kolloidal parçacıkların etkin bir şekilde giderimini mümkün kılmaktadır.

Bu tez çalışmasında elektrokimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan elektrokoagülasyon yöntemi ile, şeker pancarı atık suyu ile klorofenol bileşiklerin arıtılmasında; sıcaklık, pH, elektrolit derişimi, iletkenlik, akım ve elektrolit cinsi gibi değişkenlerin etkisi incelenmiş ve prosesler için en ideal koşullar irdelenmiştir. Ayrıca

bu yöntem ile brine çözeltisi içinde bulunan çok az miktardaki organik ve anorganik tuzların (safsızlıkların) giderilmesi sağlanmıştır.

Ankara Şeker Fabrikası şeker pancarı yıkama suyu atık suyu, Cihankur A.Ş. birine çözeltisi ve organik kökenli bir atık su olan klorofenol sentetik atık su, elektrokimyasal yöntem ile arıtılabilirliği incelenmiş. Atık suyun pH, akım ve arıtım süresi gibi değişkenler değiştirilerek, arıtılması ve uygun koşulların belirlenmesi için, Dizayn Expert programı kullanılarak bir dizi değişkenin sistem yanıtına bakılarak ve en ideal koşullar; renk, KOİ, bulanıklık, GC-MS ve kantitatif analizler gibi çeşitli yöntemlere bakılarak tespit edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Şeker Endüstrisi

Şeker kavramını ilk olarak, Yunanlı tarihçi Dioskorides ortaya koymuştur. Dioskorides, M.Ö 50. yılda yazdığı ‘De Materia Medica’ adlı eserinde, Hindistan ve Arabistan’da bir çeşit bal bulunduğunu ve bu baldan aynen tuza benzeyen bir madde kazanıldığını belirtmektedir. M.Ö. 3000’lerde Hindistan’da, şeker kamışından şeker elde edildiği; Yunanlılar ve Romalıların şeker Hint tuzu ve Asya balı gibi adlar taktıkları bilinir. Haçlı seferleri sonunda Avrupa şekerle tanışır ve 8. yüzyılda önce İspanya’da sonra Güney Fransa’da şeker kamışından şeker üretimi gerçekleştirilir. Ama şeker üretimi ancak 19. yüzyılda büyük boyutlara ulaşır. Şeker, ilk çağlarda daha çok ilaç olarak kullanılmasına karşın, son yüzyılda insanoğlunun belli başlı enerji kaynaklarından biri olmuştur (Üçok ve Akıncı 1973).

Bitkiler havadan aldıkları karbondioksit ve kökleriyle emdikleri sudan kendileri için gerekli olan şekeri yaparlar. Bu şeker, yeni dokuların ya da tohumların yapımında kullanılabilecek kadar bitkinin içinde depolanır. Bazı meyvelerde fruktoz, bazı meyve, sebze ve tahıllarda glikoz; şekerpancarı ve şeker kamışında sofralık şeker sakkaroz şeklinde sentezlenir. Daha sonra işlenerek kullanıma sunulur (Veldet 1965).

Şeker pancarının sistematik sınıflandırması:

Takım : Centrospermae (merkezi çiçekliler) Familya : Chenopodiaceae

Cins : Beta

Seksiyon : Beta (Vulgares)

Tür : Beta vulgaris var. saccharifera

Şeker Endüstrisi, şeker pancarı ve şeker kamışından bir dizi işlem sonucu ham şeker, beyaz şeker, pudra şekeri, esmer kandis, sarı şeker, beyaz kandis, sıvı şeker, yemke ve

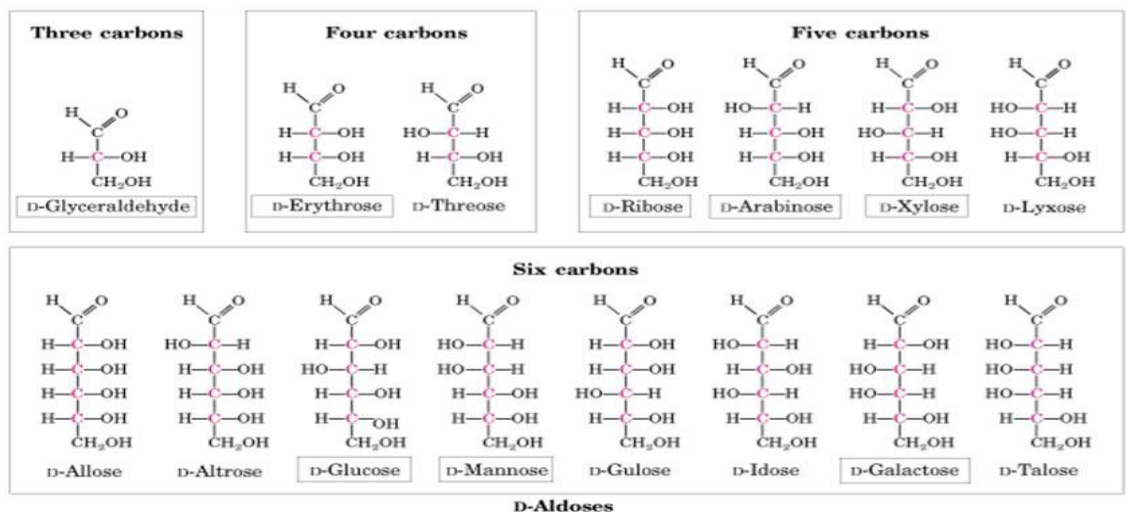
imalat şurubu, şekerli şurup, yapma bal, melas, ispirto gibi ürünlerin elde edildiği üretim sistemi olarak tanımlanabilecek olan bir endüstri daldır (Zeytinoğlu 1964).

Şekerler içinde en tatlısı fruktozdur. Ondan sonra sırası ile sakkaroz, glikoz, maltoz ve laktoz gelir. Şeker vücudumuzda ısı ve enerji sağlamanın yanı sıra yaların oluşumuna da yardımcı olur.

2.1.1 Şekerin kimyasal yapısı

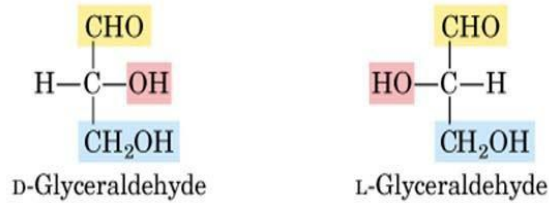
Monosakkaridler, hidroliz yoluyla daha küçük molekülü basit karbohidratlara ayrışmazlar; oligosakkaridlerin ve polisakkaridlerin alt ünitelerini oluştururlar. Monosakkaridler, bir veya daha fazla hidroksil gruplu ya aldehid ya da keton yapısındadırlar. Monosakkaridler, moleküllerindeki toplam karbon sayılarına ve karbonil grubunun cinsine göre sınıflandırılırlar.

Monosakkaridlerin moleküldeki toplam karbon sayısı 3 olanlar triozlar, 4 olanlar tetrozlar, 5 olanlar pentozlar, 6 olanlar heksozlar, 7 olanlar heptozlardır. Monosakkaridlerin molekülde aldehid grubu içerenleri aldozlar, keton grubu içerenleri ketozlardır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Monosakkaridlerin doğada bulunan D- ve L- izomerler (enantiyomerler), epimer şekerler, enol şekerler, α- ve β- formları (anomerler)

Monosakkaridlerde D- ve L-izomerler ayrımı için, karbonil grubundan en uzak olan asimetrik karbon atomu referans alınır. Referans karbon atomu üzerindeki hidroksil grubu projeksiyon formülünde sağda ise, monosakkarid D- izomerdir; solda ise L-izomerdir (Şekil 2.2).

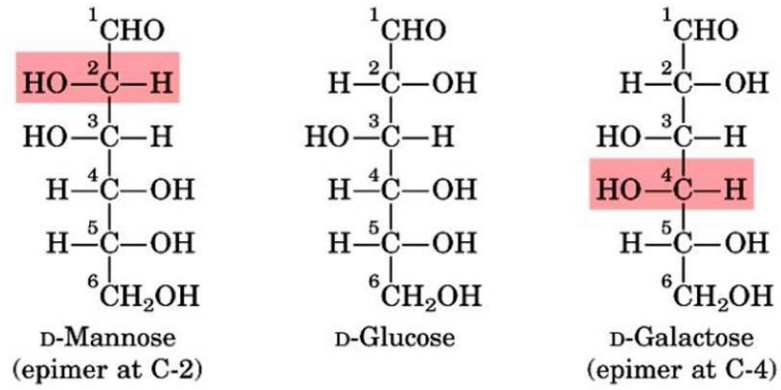


Şekil 2.2 Monosakkaridlerin D- ve L- izomerleri

Canlı organizmada bulunan heksozların çoğu D- izomerlerdir. Örneğin kandaki glukoz, D-glukozdur. Epimer şeker ismi, yalnızca bir asimetrik karbon atomu etrafındaki konfigürasyon bakımından farklı olan iki monosakkarid için kullanılır. Glukoz, altı karbonlu standart şekerdir. Glukozun C-2'de epimeri mannozdur; C-4'de epimeri ise galaktozdur. Enol şekerler ismi, enolleşme (enolizasyon) ara basamağından geçerek birbirlerine dönüşebilen monosakkaridler için kullanılır. Glukoz, mannoz ve fruktoz, enol şekerler olarak da bilinirler (Şekil 2.3).

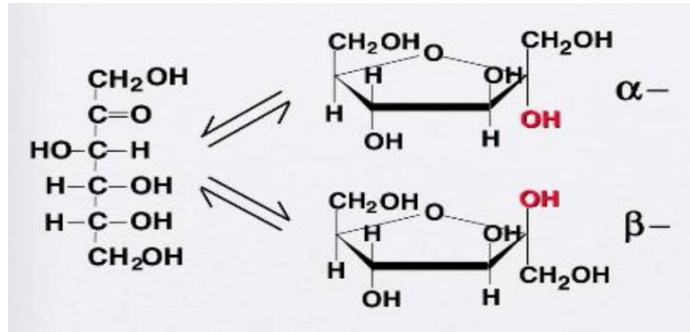
Monosakkaridlerin α - ve β - formları, 5 ve daha fazla karbonlu monosakkaridlerin sulu çözeltilerde halkalı yapılar meydana getirmeleri sonunda ortaya çıkar. D-Glukoz, piran halkasına benzeyen halkalı yapıda, hafifçe farklı optik özellikleri olan, α -D-Glukopiranoz ve β -D-Glukopiranoz diye adlandırılan iki farklı forma sahiptir.

Enol şekerler ismi, enolleşme (enolizasyon) ara basamağından geçerek birbirlerine dönüşebilen monosakkaridler için kullanılır. Glukoz, mannoz ve fruktoz, enol şekerler olarak da bilinirler.



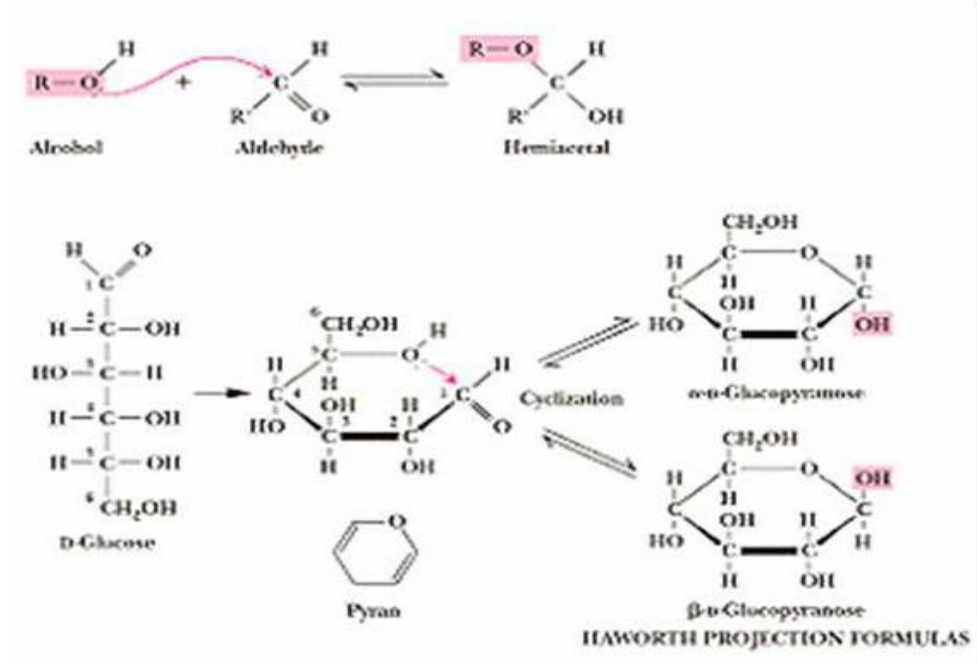
Şekil 2.3 D- Mannoz, D-Glukoz, D-Galaktoz şekerleri

D-Fruktoz, furan halkasına benzeyen halkalı yapıda, hafifçe farklı optik özellikleri olan, α -D-Fruktofuranoz ve β -D-Fruktofuranoz diye adlandırılan iki farklı forma sahiptir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 α -D-Fruktofuranoz ve β -D-Fruktofuranoz

Monosakkaridlerde α - ve β - formlarının oluşması, aldehidler ile alkoller arasında yarı asetaller oluşturan veya ketonlar ile alkoller arasında yarı ketaller oluşturan bir genel reaksiyonun sonucudur. Monosakkaridlerde halkalı yapı oluşmakla fazladan bir asimetrik karbon atomu ortaya çıkmış olmaktadır. Bu asimetrik karbon atomları, anomerik karbon diye adlandırılırlar.



Şekil 2.5 Monosakkaritlerin α - ve β - anomer formları

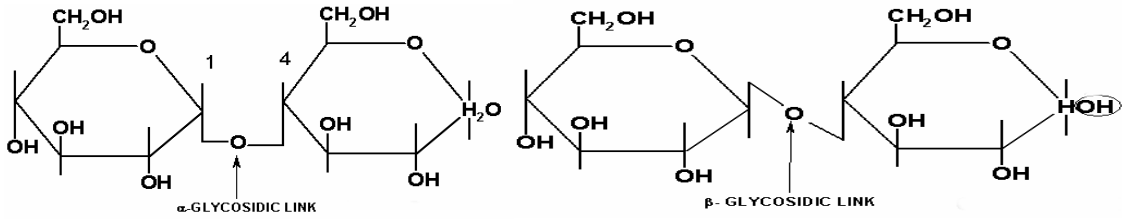
Şekil 2.5.'te görüldüğü gibi Monosakkaritlerin birbirlerinden yalnızca anomerik karbondaki konfigürasyon bakımından farklı α - ve β - formları anomerler diye adlandırılırlar.

D-Glukozun α - ve β - formları, polarize ışığın düzlemini aynı yöne fakat farklı derecelerde çevirirler. Örneğin α -D-Glukoz 112° sağa (+) çevirir; β -D-Glukoz ise 19° sağa (+) çevirir (dekstroz)

Disakkaridler, bir monosakkarid molekülü üzerindeki anomerik karbon hidroksil grubunun bir diğer monosakkarid molekülü üzerindeki bir hidroksil grubu ile reaksiyonlaşması sonucu oluşturulan bir O-glikozidik bağ vasıtasıyla birbirine bağlanmış iki monosakkarid molekülü ile oluşmuş bileşiklerdir.

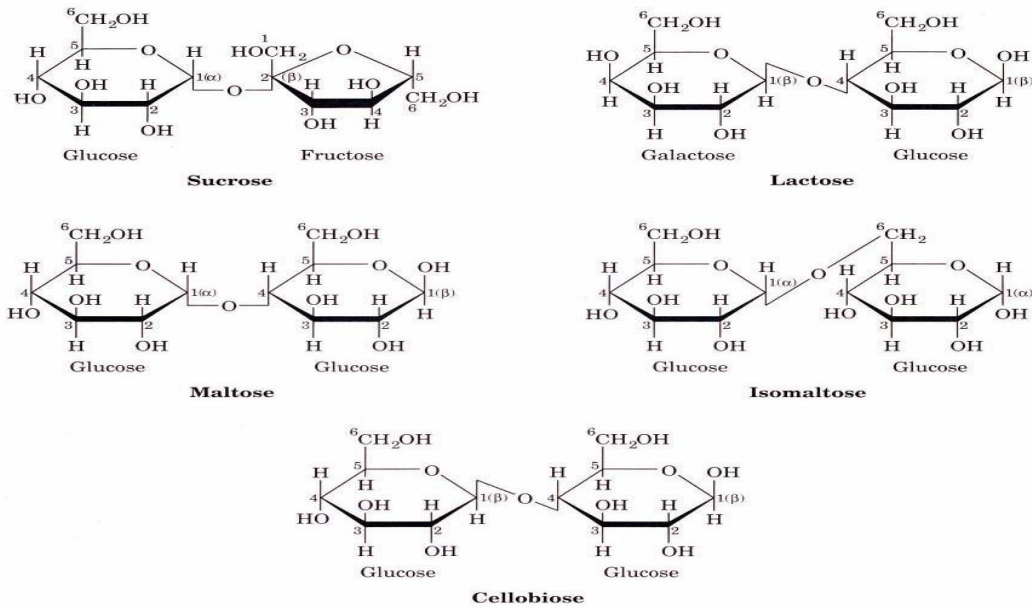
Disakkaridlerin oluşumunu sağlayan glikozidik bağlar, α ve β olmak üzere iki tipte olur. Glikozidik bağın tipini, C-1'deki -OH grubunun pozisyonu belirler. C-1'deki -OH

grubunun pozisyonu α pozisyonu ise α -glikozidik bağ β pozisyonu ise β -glikozidik bağ oluşur (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Disakkaritlerin α pozisyonu ile oluşan α -glikozidik bağı ve β pozisyonu ile oluşan β -glikozidik bağı

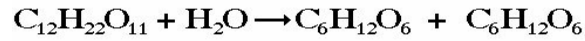
Bazı disakkaridler oluşurken monosakkaridlerin her ikisinin anomerik karbonu oluşuma katılır ve dolayısıyla böyle disakkaridlerin molekülünde anomerik karbon atomu bulunmaz. Molekülünde bir serbest anomerik karbon atomu bulunan disakkaridler, monosakkaridler gibi indirgeyici özellik gösterdikleri halde molekülünde bir serbest anomerik karbon atomu bulunmayan disakkaridler indirgeyici özellik göstermezler. Maltoz, Laktoz, Sukroz (Sakkaroz), Trehaloz, Sellobioz önemli disakkaridlerdir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Maltoz, Laktoz, Sukroz (Sakkaroz), Trehaloz, Sellobioz disakkarit çeşitleri

Maltoz, indirgeyici özelliktedir ve malt şekeri olarak bilinir. Laktoz, indirgeyici özellikte olup süt şekeri olarak bilinir. Sukroz (sakkaroz), indirgeyici özellikte değildir . Trehaloz, indirgeyici özellikte değildir. Sellobioz, indirgeyici özelliktedir.

Disakkaridler sulu asit ile kaynatma suretiyle ve enzimatik olarak hidroliz edildiklerinde kendilerini oluşturan monosakkaridler ortaya çıkar.



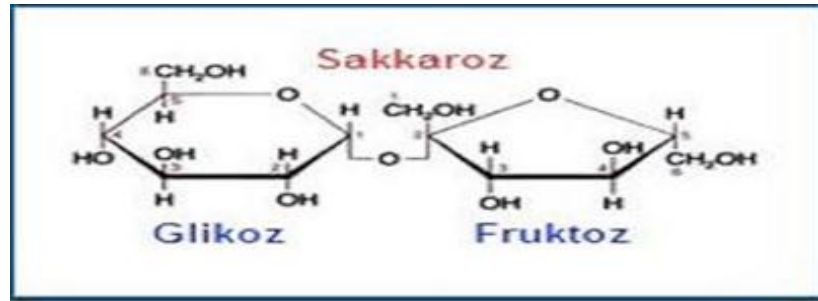
Maltoz $\longrightarrow$ **Glucose + Glucose**

Lactose $\longrightarrow$ **Glucose + Galactose**

Sucrose $\longrightarrow$ **Glucose + Fructose**

Şekil 2.8 Maltoz, laktoz ve sükroz'un bileşimleri

Şeker kamışı ve şeker pancarında bol miktarlarda bulunan sakkaroz bir mol glukoz ve bir mol fruktozdan meydana gelmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Sakkaroz (α -D-glukopiranozil-(1,2) β -D-fruktofuranozit)

Her iki monosakkaritteki indirgen OH grupları glikozidik bağa katıldıklarından dolayı sakkaroz molekülü indirgen değildir. Sakkaroz 2100 °C'de ısıtıldığı zaman parçalanır ve karamel oluşur. Sakkaroz kalsiyum ile suda çözünmeyen bileşikler, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3Ca(OH)_2$ verir. Şeker sanayiinde ve melastan şekerin yeniden kazanılması sırasında bu reaksiyondan faydalanılır. Buna CO_2 eklendiğinde sakkaroz ve kalsiyum karbonat oluşur.

Sakkaroz + Ca(OH)₂ → Ca-sakkarat Ca-sakkarat + CO₂ Sakkaroz CaCO₃.

2.1.2 Endüstrinin önemi ve Türkiye'deki durumu

Şeker, insanların temel gıdalarından birisi olup, en önemli iki kaynağı şeker kamışı ve şekerpancarıdır. Dünyada üretilen toplam şekerin yaklaşık %25'i şekerpancarından, %75'i ise şeker kamışından elde edilmektedir. Şekerpancarı kök-gövdesinde %12-20 oranında şeker bulunmaktadır. Şekerpancarının işlenmesi sırasında ortaya çıkan melas, önemli bir alkol hammaddesi olup, ispiroto sanayinin temelini oluşturmaktadır. Melas ayrıca, küspe haline getirilerek hayvan yemi olarak da kullanılmaktadır. Hasat sırasında ortaya çıkan baş ve yapraklar değerli bir hayvan yemidir. Yeşil yem olarak tüketildikleri gibi kurutulularak veya silaj yapılarak da değerlendirilmektedir. Şekerpancarı bir çapa bitkisi olduğu için kendinden sonra ekilecek bitkiye temiz ve havalanmış bir toprak bırakmaktadır. Şekerpancarı, yetiştirildiği toprağın fiziksel yapısını iyileştirmekte ve toprağın biyolojik aktivitelerini artırmaktadır. Şekerpancarı işgücünün yoğun kullanıldığı bir üretim sistemine sahiptir. Şekerpancarı, ülkemizde üretimi en iyi organize olmuş bitkidir.

Şeker Fabrikaları, Türkiye Cumhuriyeti'nin ilk sanayi işletmelerindendir. Şeker Fabrikası kurma çalışmaları ilk defa, Uşaklı Molla Ömeroğlu Nuri ŞEKER adında bir çiftçi tarafından başlatılmıştır. 6 Kasım 1925 tarihinde ilk Şeker Fabrikasının temelleri atılmıştır (Koyuncu 2006).

Uşak'ta Şeker Fabrikası kurma çalışmaları devam ederken 22 Aralık 1925 tarihinde Alpullu Şeker Fabrikası'nın temelleri atılarak on bir ayda fabrikanın montajı bitirilmiş ve 26 Kasım 1926 tarihinde fabrika işletmeye açılarak ilk Türk şekerini üretmiştir. Türkiye' de sakkaroz kökenli olarak pancar üretimi yapılırken, nişasta kökenli olarak glikoz şurubu, izoglikoz (yüksek früktozlu mısır şurupları-HFCS) ve kristal fruktoz üretimi yapılmaktadır (Erdoğan 2000).

Türkiye’de 1926 yılından günümüze kadar 33 şeker fabrikası kurulmuş ve hizmete açılmıştır. Bunlardan 25 tanesi Türkşeker A.Ş., 6 tanesi Pankobirlik, (Konya, Çumra, Adapazarı, Boğazlıyan, Amasya, Kayseri,) 1 tanesi Pankobirlik ve özel sektör, (Kütahya) olarak işletilmektedir. Son yıllarda şeker fabrikalarının bir kısmının kapatılması, bir kısmının ise özelleştirilmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır.

Şeker pancarının şeker üretim endüstrisinin ülkemiz genelinde dağılımı, kurulu kapasite kullanımı, kampanya süreleri çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Türkiye’ deki şeker fabrikalarının kapasite ve kampanya süreleri

YERİ	KAPASİTE(ton/ pancar)	KAMPANYA SÜRESİ (gün)
Adapazarı	6000	98
Afyon	6000	103
Ağrı	3000	86
Alpullu	4000	71
Amasya	4800	117
Ankara	3000	103
Bor	3000	108
Burdur	4800	106
Elazığ	1800	75
Erzincan	1850	115
Erzurum	3000	73
Eskişehir	7000	103
Ilgın	6000	107
Kastamonu	3600	116
Kayseri	3600	103
Konya	6000	103
Kütahya	1500	103
Malatya	3000	77
Muş	3000	48
Susurluk	7000	103
Turhal	7000	114
Uşak	1500	117

2.1.3 Şeker Endüstrisinde su kullanımı ve atıksuların tanımlanması

Şeker fabrikaları kampanya döneminde fazla miktarda su kullanırlar. Kampanya döneminde işletmede kullanılan su miktarı bir ton pancar için 14-16 m³'tür. (Ülkü 1990), Bu kadar fazla miktarda suyun temini ve kullanıldıktan sonra atılması önemli bir problemdir. Dolayısıyla bugün işletmeler bu suyun önemli bir kısmını geri kazanarak tekrar kullanmaktadırlar. Geri kazanılan su miktarı 12-15 ton/ton pancardır. Atılan atıksu miktarı ise 0,3-2 ton/ton pancardır.

Şeker fabrikası atıksuları çeşitli organik ve inorganik maddeler içerirler. Difüzyon suyu ile prese suyunda organik maddeler, pancar yüzdürme suyunda ise inorganik maddeler fazladır. Atıksuyun ortalama BOİ₅ değeri 2080 mg/l'tir. Şeker fabrikaları atıksuları inorganik maddeler içermekle birlikte, esas kirlenmeye organik maddeler sebep olmaktadır. İnorganik maddeler fabrikalarda kurulu bulunan çöktürme havuzlarında ve lagünlerde giderilmektedir. Organik maddelerin ise çoğu kısmı suda çözünür halde bulunduğundan alıcı ortama gitmektedir. Bu yüzden çökeltim havuzlarından çıkan atıksuların biyolojik olarak arıtılması gerekmektedir.

Şeker fabrikalarında işlenen pancarın tonu, büyüklük birimi olarak alınır ve bunun üzerinden fabrikaların kirli suları birbiri ile kıyaslanabilir. Kirlilik, kullanılan suya ve atılan suya bağlı olmadan işlenen 1 ton pancarda g BOİ₅ olarak ifade edilir.

Proseste tekrar kullanılamayacak kadar kirli ve bu nedenle sirkülasyonları mümkün olmayan atık sular, arıtma tesislerinde arıtıldıktan sonra alıcı ortama verilebilirler. Su dağılım şeması iyi hazırlanmış, su bilançosu iyi yapılmış ve uygulamaya konulmuş bir şeker fabrikasının ortalama kirli atık su miktarı pg. % 30-50 arasında değişmektedir. Buna göre bir fabrikada 100 ton pancarın işlenmesi sonucunda, mutlaka arıtılması gerekli olan 30-50 m³ arasında kirli atık su oluşmaktadır.

Fabrikadan çıkan suların yaklaşık % 10-15'ini oluşturan ve fabrikaya geri alınması mümkün olmayan arıtılması gerekli kirli atık sular aşağıda belirtilmiştir.

- Pancar toprak çamuru sevk suyu (Brükner havuzunun çamurlu suyu)
- Döner filtre çamuru sevk suyu (Karbonatlama çamuru atık suyu)
- Filtre bezleri ve torbalarının yıkama suları
- Fabrika temizlik suları
- Evsel atık sular
- İyon değıştirici reçine rejenerasyon suları [Türkiye’deki şeker fabrikalarında, şerbet dekalsifikasyonu yöntemi (Quentin prosesi) uygulanmadığı için bu atık sular bulunmamaktadır].

Şeker üretim prosesinde fabrika çıkışı arıtılmamış atık sular; tipik olarak 4000-7000 mg/L BOİ, 10000 mg/L’ye kadar KOİ, 5000 mg/L’ye kadar AKM ve yüksek miktarda amonyum içermektedirler. Yüksek organik kirlilikteki atık sular, ciddi boyutta çevre kirlenmesi problemlerine neden olurlar. Bu problemleri çözmek için Şeker endüstrisi, kirlilik önleme teknolojileri ve atık su arıtım stratejilerini belirlemelidir.

Şeker fabrikalarının prosese geri alınması mümkün olmayan yüksek kirlilikteki atık sularının kirlilik parametre değerleri çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Şeker fabrikalarının yüksek kirlilikteki atık sularının kirlilik parametre değerleri

Atık suyun cinsi	pH	KOİ (mg/L)	BOİ ₅ (mg/L)	AKM (mg/L)	Toplam Azot (mg/L)	Toplam Fosfor (mg/L)
Pancar toprağı sevk suyu	6.81	4700	3500	-	55	2.60
Çöktürölmüş filtrasyon çamuru suyu (çöktürme sonrası)	7.2*	8400	5200	450	-	-
Filtre torbası yıkama suları	9.7	8100	5100	-	-	-
Fabrika temizlik suları	7.4	6900	4500	550	58.5	1.45

* Çöktürme havuzuna girmeden önce, ortalama pH 10.9’dur.

Çizelge 2.2’de kirlilik değerleri verilen yüksek kirlilikteki atık su biyolojik arıtmadan sonra alıcı ortamlara deşarj edilmelidir. Çizelge 2.2’de verilen Dünya Bankası Standardındaki şeker fabrikası BOİ₅, KOİ, AKM değerlerinin, çizelge 2.3’de belirtilen parametre değerlerinden belirgin bir şekilde düşük olduğu açıkça görülmektedir.

Çizelge 2.3 Şeker üretim prosesi fabrika çıkışı atık suları için Dünya Bankası Standardı değerleri

pH	6–9
BOİ, mg/L	50
KOİ, mg/L	250
AKM, mg/L	50
Yağ ve gres, mg/L	10
Toplam azot, mg/L	10
Toplam fosfor, mg/L	2
Sıcaklık artışı, °C	≤3

2.1.4 Şeker pancarı atıksuyu arıtım yöntemleri

Fabrikada bazı sular çok fazla miktarda kirlilik içerdiğinden, bu suların fabrikada tekrar kullanılma olanağı yoktur ve bu suların arıtılarak akarsulara verilmesi gerekmektedir. Ortalama olarak şeker fabrikalarında gerekli atık kirli su miktarı %30 ile %50 dolaylarındadır. Başka bir ifade ile 100 ton pancarın işlenmesi ile ortaya çıkan ve arıtılması gereken su miktarı 30-50 m³ civarındadır. Şeker fabrikası atıksularının arıtılması; fabrikadaki çalışma koşullarında, kullanılan süreçlere, alıcı suyun çeşidine ve büyüklüğüne bağlıdır. Soğutma suları gibi az kirli suların arıtılmasında özel işlemler gerekmez, sadece suyun sıcaklığının düşürülmesi yeterlidir. Kimyasal olarak kirletilmiş suların arıtılmasında ise büyük güçlükler ortaya çıkmaktadır.

Şeker fabrikaları atıksuları, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç farklı arıtım tekniği ile arıtılmaktadır.

Şeker pancarı yıkayıcılarından gelen sular kazan alt suyu gibi katı haldeki kirlilikleri içeren sular için en önemli nokta askıda katı maddelerin ve yüzer haldeki katıların

(toprak, kum, yapraklar ve kökler) uzaklaştırılmasıdır. Bunun için ise fiziksel arıtım yöntemleri kullanılır (Özcan 2013).

2.1.4.1 Fiziksel arıtım

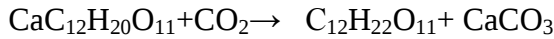
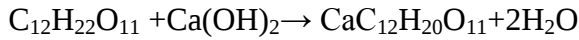
Su çöktürme havuzlarından geçirilerek yüzen kirlilikleri alınır ve ondan sonra çeşitli tipteki döner ızgaralardan ve eleklerden geçirilerek iri katı maddeler uzaklaştırılır. Bundan sonra atıklar kum tutucu ve ön çökeltim havuzlarına verilir. Kum tutucularda atıksulardaki kum ayrılır. Toprak havuzlarda (lagünler) çoğunlukla çok ince askıda katı maddelerin (çoğunlukla iyi kalite, verimli toprak), ayrılması için kullanılır. En iyi sonuçlar bağıl olarak hızlı akan atıksular ile beslenen çökeltim havuzlarından elde edilir (Koyuncu 2006).

2.1.4.2 Kimyasal arıtım

Süreç suların kimyasal arıtımı, bu sular kapalı çevrimde geri döndürüldüklerinde gerekli olmaktadır. Bu durumda iki arıtım yöntemi uygulanabilir:

- Kireçleme
- Sülfürik asit ile kimyasal muamele

Kireçleme işleminde şerbetin pH'sı kademeli olarak önce 10 sonra 12,5'a çıkarılır.



Kireçleme işlemi 2 aşamada gerçekleşir;

1. Pancar ağırlığının % 0,05'i kadar CaO ilave edilir. Biraz beklenir %0,25 daha ilave edilerek pH 10,9'a çıkarılır. Bu sırada şerbet 70-80 °C ye kadar ısıtılır, ve ortamda pıhtı meydana gelir.

2. Kireçlemede pH 12,5'e çıkarılır. Toplam ilave edilen kireç miktarı % 2-3 arasındadır. Bu işlem üstü açık karıştırma tertibatı bulunan malaksör adı verilen sacdan yapılmış kazanlarda olur.

Kireçleme işlemi albuminli bileşiklerin ve çok ince parçacıkların yumaklaşma ve çökmesine yardım eder. Aynı zamanda bakteri giderme özelliği de vardır. Çamur, dikey çökeltme tankından periyodik olarak alınır ve atıklar sürekli çalışan CO₂ doyurucusuna verilir. Çıkış akımının pH'si 8,5'tir. Çökelen kalsiyum karbonat süspansiyonda kalır ve şeker pancarı parçacıkları ile birlikte çökeler (Türk 2007).

Sülfürik asit ile kimyasal muamele yönteminde de, % 0,03-0,05 (şekerpancarı ağırlığı) oranında sülfürik asit kullanılarak iyi bir koagülasyon ve çökeltme elde edilir. Kuru kolloidler, atıklardan melas ve şeker pancarı hamuru ile birlikte geri kazanılır ve hayvan yemi olarak kullanılır. Bu yöntem atıkların, sürece tamamen döndürülmesini amaçlamaktadır (Grimm vd. 2000).

2.1.4.3 Biyolojik arıtım

Biyolojik arıtmada, anaerobik arıtım aerobik arıtmaya yardımcı bir ön hazırlık olarak yapılır. Şeker fabrikaları atıksularının aerobik arıtma alınmadan önce şekerin parçalanarak organik asitlere dönüştürülmesi gerekir. Bu işlem yapılmadığı zaman şeker aerobik arıtmada parçalanmayacak Bac. Subtilis ve Leuconostoc dekstrancum bakterileri tarafından polifruktoz ve poliglukoz polimerlerine dönüştürülür. Bunun sonucunda suyun kirliliği artacağından aktif çamur oluşumu engellenmiş olur ve aerobik arıtım istenen verimde gerçekleşmez (Türk 2007).

Çamur çökeltme havuzları ile bez ve torba yıkamadan gelen atıksular biyolojik arıtmaya gönderilir. Bu işlem de anaerobik ve aerobik olmak üzere iki aşamada yapılır (Koyuncu 2006).

Anaerobik arıtmada anaerobik bakteriler tarafından önce kolay parçalanabilir nitelikte olan karbonhidratlar, sonra da proteinler parçalanarak uçucu organik asitlere ve CO, CO₂, H₂, H₂S, ve N₂'ye dönüşür. Anaerobik arıtmadan optimum bir arıtım elde edilmesi için 25-30 °C'de çalışması önerilmektedir. Bu kademedeki bekleme 5-7 gün olarak kabul edilir ve % 30-50 arasında bir ön arıtım sağlanır.

Anaerobik arıtmadan sonra atıksu aerobik arıtmaya bırakılır. Burada çamur aşılması yapılır ve atıksu hava ile sürekli karıştırılır. Kolay yumaklaşan bu bakteriler sayesinde su çamurundan ayrılır. Şeker fabrikasının kirli suları, kullanılan mikroorganizmalar için gerekli fosfat ve azotlu maddeleri yeteri kadar içermediğinden su fermente girmeden önce üre ve fosfat gübresi ilave edilir. 100 kg KOİ için 3 kg azot ve 0.5 kg fosfor gereklidir. Arıtmadan çıkan su 400-600 mg/L O₂ içerir. Bu su pancar yıkamada tekrar kullanılır (Özcan 2013).

2.1.4 Kaynakta kirlenmeyi önleyici düzenlemeler ve geri kazanım uygulamaları

Pancarın yüzdürülmesi ve yıkanmasından arta kalan çok miktardaki kirli su, içindeki toprak uzaklaştırıldıktan sonra ancak büyük akarsulara verilebilir. Çünkü; bu artık su sadece organik maddeler tarafından kirlenmiş kirliliği kapsar (Çınar 2001). Suyun geri kazanıldığı çalışmalarda doğal olarak kirlilik oranı önemli derecede artmakta ise de (geniş çapta geri kazanan fabrikalarda 4500 mg BOİ₅ /L'ye kadar çıkabilir) mutlak kirlilik oldukça küçüktür (Türk 2007). Suyu geri kazanmadan atan işletmelere oranla yaklaşık olarak %45-65 civarında düşüktür (Koyuncu 2006).

Şeker fabrikası büyük ve suyu az kirli olan akarsuların yanında ise, yoğunlaştırıcı soğutma suyu genellikle bir defa kullanılır ve sonra tekrar akarsuya verilir. Yoğunlaştırıcı soğutma suyunun sıcaklığı, genellikle fabrikanın diğer soğutma suları ile karıştırılarak dönüştürülür. (Erdinç 2000). Yoğunlaştırıcı soğutma suyunun tamamını geri alabilmek yalnız sıcaklığın artması ile değil bründerin de ilavesi ile oluşan hacim artmasını, kullanılan tesislerde suyun buharlaşması sonucu pratik olarak su fazlası olmayacak şekilde dengelemek de olanaklıdır (Çınar 2001).

Fabrikadan geri alınarak tekrar kullanılabilen sular temiz, oldukça temiz veya az kirlenmiş sulardır. Pancar yüzdürme ve yıkama suyu da mekanik ve kimyasal durultma sistemlerinde arıtılıp tekrar fabrikaya geri alınır (Türk 2007). Ayrıca temiz, az kirli ve çok kirli su devrelerini birbirinden ayırıp, temiz su devrelerinden çıkarabilecek atıksuları az kirli su devrelerinde ve oradan çıkan suları çok kirli su devrelerinde kullanarak fabrikada kullanılan suların miktarını azaltmak mümkündür. Sulandırmadan fabrikadan atılabilecek atıkları da bu durumda satmak fabrikada su ekonomisini düzenlemeye yardımcı olacaktır. Bu nedenle döner filtre çamurunu filtreden çıktığı gibi atmak yoluna gidilmelidir. Bu şekilde hem su ekonomisi sağlanır, hem de çevre kirli su ile kirlenmemiş olur.

2.1.5 Şeker Pancarı Atık suyu arıtımı ile ilgili son yıllarda yapılmış bilimsel çalışmalar

Pena vd. (2003) tarafından fermentasyon atıksuyunun ozonla kimyasal yükseltgenmesi çalışılmıştır. Biyolojik olarak arıtılmış melas atıksuyundan ozonla kimyasal yükseltgenme yapılarak renk gideriminde tepime süresi incelenmiştir. kesikli deneylerde ozon dozajının etkisi, renk gideriminde tepkime süresi incelenmiş, uygulanan ozon dozajına bağlı olarak, 30 dakika sonra renk giderimi %71' den % 93'e ve KOİ giderimi % 15'den % 25' e artmıştır. TOK değerleri ozonlama boyunca sabit kalmıştır.

Bogliolo vd. (1996), şeker özütleme sürecinde temiz su geri döngüsü araştırmıştır. Şeker pancarı üretiminde, basınç suyu genellikle seyreltik bir çözeltidir (% 1-3 toplam kat) ve şekerin yanında (toplam katıların % 60-80) çözünmüş tuzlar, kolloidler ve askıda katı maddeler içerir. Bu çalışmada şeker özütlemeye temiz suyun geri döngüsünü yapabilmek için basınç suyunun ters osmoz ile arıtımının fizibilitesi üzerine çalışılmıştır.

Jimenez vd. (2003) tarafından pancar melasının alkolik fermentasyon atıksuyunun aerobik ve anaerobik parçalanması araştırılmıştır. Pancar melasının alkolik fermentasyon atıksuyunun aerobik ve aneorobik parçalanması çalışması için atıksu %

50 seyreltilmiş 8 KOİ 82 g/L ve *Penicillium* sp. *Aspergillus* türleri ile arıtma araştırılmıştır. Ortalama KOİ giderimi yaklaşık % 52.1 olarak belirlenmiştir.

Konu ile ilgili, elektrokimyasal arıtım ve ileri arıtım yöntemleri üzerine çalışmalar çok fazla değildir. Bu konu ile ilgili yapılan bazı çalışmalar şu şekildedir:

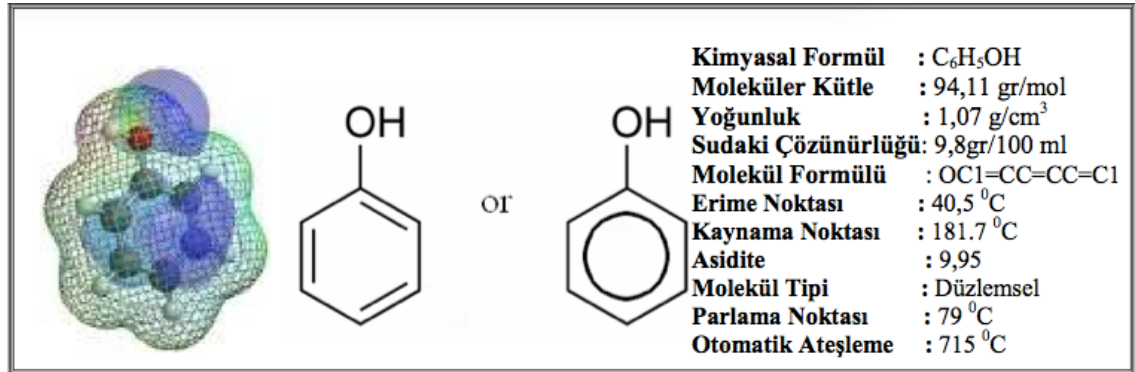
Vlyssides vd. (1997) tarafından pancar melası vinasının elektrokimyasal arıtımı araştırılmıştır. Bu teknikle şekerpancarı atıksuyuna sodyum klorür eklenmiş ve karışım elektrolitik hücreden geçirilmiştir. Deneylerin bir kısmı laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal işlemde klor, kloratlar ve diğer yükseltgenler kullanılmıştır. Bu kimyasal maddelerin güçlü yükseltgenme potansiyeli yüzünden organik kirleticiler yükseltgenerek CO₂ ve H₂O üretmiştir. Bu sonuçlara arıtımın anodun katalitik aktivitesine dayandığı belirlenmiştir. Giriş KOİ derişimi 8.000 mg/L olmuştur. Bu sonuçlar pancar vinasının elektrokimyasal arıtımının uygun ve verimli olabileceğini göstermektedir.

Koyuncu (2006), yaptığı çalışmada, tıkaç akım reaktörde, bor katkılı elmas elektrotlar kullanılarak, şeker endüstrisi atık sularının (şeker fabrikası ve alkol fabrikası atık suları) elektrokimyasal yükseltgeme ile arıtımı araştırılmıştır. Alkol fabrikası atık suyunda; akım yoğunluğunun, destek elektrolit derişiminin, çözelti akış hızının, sıcaklığın ve pH'ın, şeker fabrikası atık suyunda ise; akım yoğunluğunun, destek elektrolit derişiminin ve çözelti akış hızının arıtma verimine etkileri incelenmiştir. Başlangıç KOİ'si ~4500 mg/L olan alkol fabrikası atık suyunda %96, ~1000 mg/L olan şeker fabrikası atık suyunda ise ~%95 KOİ giderimi elde edilmiş olup, her iki atık su için verilen deşarj limitleri sağlanmıştır.

Alpikin (2013), Şeker fabrikası atık suları üzerine bir dizi optimizasyon deneyleri yapmış. Yapılan çalışmalarda Kimyasal koagülasyon deneylerinde KOİ giderim verimlerinin tüm koagülantlar için diğer yöntemlere göre (biyolojik yöntemler) düşük kaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi, kirliliğe neden olan kirleticilerin organik kökenli olması ve kimyasal koagülasyonu çözünmüş madde gideriminde tek başına çok fazla etkili olmamasına bağlanmıştır.

Özcan Sebile (2013), Elektrokoagülasyon yöntemi ile şeker fabrikası atık suyunun arıtılabilirliğini incelemiştir. Yapılan çalışmada sistem değişkenlerinin giderim verimi üzerine etkileri gözlemlenmiş, denemelerde Erzurum Şeker Fabrikası dengeleme havuzundan alınan şeker üretim prosesi atık suyu kullanılmıştır. Demir ve alüminyum elektrot kullanılarak yapılan denemelerde, çözeltiye ilave edilen destek elektrolit KOİ giderim verimini artırırken, enerji tüketimini azaltmış. Alüminyum elektrotla yapılan denemelerde 2,143 mA/cm² akım yoğunluğunda, 150 devir/dakika karıştırma hızında, başlangıç pH'sı 6'da, 100 mmol NaCl eklenmesi ile 180 dakikada KOİ giderimi %97,43'tür. Demir elektrotla yapılan denemelerde 4,286 mA/cm² akım yoğunluğunda, 150 devir/dakika karıştırma hızında, başlangıç pH'sı 8'de, 100 mmol NaCl eklenmesi ile 180 dakikada KOİ giderimi %67,24'tür.

2.2 Fenol



Şekil 2.10 Fenolün yapısı ve özellikleri

Benzen hidrojenlerinden biri veya birkaçı yerine Hidroksil (OH) gruplarının girmesiyle türeyen bileşiklere fenoller denir. Fenoller, aromatik halkaya bir ya da daha fazla hidroksil grubunun bağlandığı aromatik bileşiklerdir. (Şekil 2.10) Saf halde, renksiz veya beyazdan hafifçe pembeye çalan renkte kristal katı şeklindedir. Tatlımsı, buruk bir kokuya sahip fenollerin tespit limiti havada 40 ppb, suda ise 1-8 ppm'dir. Suyu kıyasla çok yavaş buharlaşır, suda orta dereceli bir çözünürlüğe sahiptir ve oldukça yanıcıdır. Ampirik (kimyasal) formülü C₆H₆O şeklindedir. Zayıf asidik özelliğe sahiptir. Alkol değildir. Sulu çözeltisi FeCl₃ ile mor renk verir. Bu fenolün tanınma reaksiyonudur.

Fenol, formaldehit ile polimerleşerek plastik oluşturabilir. Fenoller ve alkoller arasında birçok açıdan benzerlik olmasına rağmen bu benzerlikler yalnızca biçimsel yöndendir. Kimyasal tepkimeleri genellikle büyük ölçüde farklıdır. Fenoller suda asit özelliği gösterirken, alkoller göstermezler, buna karşılık fenoller ester oluşturmaları açısından alkollele benzerler. Birçok fenol özellikle triklorofenol(TKF) antiseptik özellik taşırlar. Ayrıca buhar halinde iken özel kokuya sahip zehirli bir maddedir. Dezenfektan olarak kullanılır. Fenollerin sudaki eriyikleri, demir 3 klorür eriyiğı ile mavi renk meydana getirir. Fenolün sudaki eriyiğine brom suyu damlatılırsa (2, 4, 6) tribrom fenolden ibaret renksiz, kristal yapılu bir çökelek meydana gelir. Bu ayırım fenol için hassastır. Saf halde renksizdir. Deri ile temas ederse deriyi yakar ve zehirlidir. Fenikasıit de denilen fenol, asidik özellik de gösterir.

Fenol hem doğal hem de insan aktiviteleri ile ortaya çıkan kimyasal bir maddedir. Doğal olarak bazı gıdaların içinde, insan ve hayvan atıklarında, bozunmuş organik materyal içinde ve vücutta metabolizma ürünü olarak oluşur. Fenol endüstride yaygın kullanıma sahiptir, bunun yanı sıra dezenfektan olarak ve bazı tıbbi preparatların (göz, burun damlaları, ağrı kesici merhemler, boğaz pastilleri ve spreyleri gibi) içerisinde bulunmaktadır. İnsanlar ağız yolu ile, solunum yolu ve deri yolu ile maruz kalabilirler. Fenole en önemli maruziyet kaynağı, endüstride kullanılması nedeniyle mesleki ortamlardır. Bunun yanı sıra toplumun tükettiğı bazı ürünler; bazı tıbbi preparatlar ve bazı gıdalar, sigara dumanı ve içme suyu ile de maruz kalınabilir. Fenol renksiz ya da beyaz toz halinde bulunur, suda oldukça iyi çözünür ve ticari formları sıvı halde olup tutuşabilme özelliğine sahiptir. Toprakta 2-5 gün, suda 9 günden fazla kalabilen fenolün büyük miktarları havada, suda ve toprakta daha uzun süre kalabilir. Fenol'e solunum yolu ve deri yolu ile yüksek dozlarda maruziyet halinde insanlarda deri, göz ve mukoz membranlarında tahriş edici etkisi yüksektir. İnsanlarda ağız yolu ile yüksek dozda (1 gram düzeyinde) fenol alınmasının çok ciddi toksik etkilere neden olabildiğı (karaciğer, böbrek hasarı ve kalpte olumsuz etkiler biçiminde) ve hatta ölümcül etki gösterdiği bilinmektedir. Fenol'ün insanlarda kanser yaptığına ilişkin yeterli bir bulgu yoktur. Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC), fenölü insandaki karsinojenik etki bakımından Grup 3'te (karsinojenik etki bakımından sınıflandırılmayan) değerlendirmektedir. Deneysel bulgulardan yola çıkarak, fenole uzun süreli ve düşük

dozlarda maruz kalındığında insanda kanser dışındaki olumsuz etkilerin oluşmayacağı dozu (Referans doz-RfD) da hesaplanmıştır. Bu ise; ağız yolu ile vücut ağırlığı başına 0.3 mg dozda fenol yaşam boyu alındığında (70 kg lık bir insan için günde 21 mg) insanda olumsuz sağlık etkileri beklenmez şeklinde ifade edilebilir.

Fenol, metilen klorür ya da herhangi başka bir kimyasal maddenin insanlar üzerinde olası zehirli etkilerine ilişkin yorum yapabilmenin ilk ve mutlak basamağı bir risk değerlendirmesi yapmaktır. Risk değerlendirmesi, kazara ya da kasti olarak çevrede kimyasal madde/maddelere bağlı kirlilik olması halinde bu durumun ekosistem ve insanlar üzerindeki olumsuz/zehirli etkilerini bilimsel yoldan öngörmeyi ve gerekli önlemleri almayı amaçlayan, toksikoloji biliminin birçok alt dalının devreye girdiği bir süreçtir. Bu gibi durumlarda yetkinleşmiş toksikologlar tarafından bir risk değerlendirmesi yapılmadan ve bu süreç tamamlanmadan kesin hüküm bildiren açıklamalar yapılması halk arasında paniğe yol açabileceği gibi tam tersi olayın küçümsenmesine ve önemsiz görülmesine de neden olabilir. Bu nedenle bu tür olaylarda risk değerlendirmesinin yapılması, ya da dünyada daha önce benzer bir durum meydana gelmişse o olaya ait değerlendirmeden yararlanılarak bilimsel bir yol izlenmesi gerekir. Kimyasal bir madde bir fabrikadan doğrudan, ya da bir varil ya da diğer bir kap içinde atık şeklinde atılmışsa çevreye yayılabilir, ancak bu durum her zaman insanlarda maruziyete yol açmaz. Bu bileşik ile sadece temas edildiğinde maruz kalınabilir. Bu da solunum yolu ile, yeme içme yolu ile ya da deri teması ile olabilir. Eğer fenol ya da metilen klorüre maruz kalınmışsa, insanda ortaya çıkacak olumsuz etkiler fenolün ya da metilen klorürün hangi dozda alındığına göre, ne kadar süre ile ve nasıl alındığına göre ve ortamda diğer kimyasal maddelerin bulunup bulunmamasına göre, ayrıca bireyin yaşı, cinsiyeti ve beslenme durumuna göre değişir.

2.2.1 Fenollü bileşiklerin elde edilme yöntemleri ve reaksiyonları

Fenoller aromatik bileşikler arasında başlıca 3 tipte bulunabilirler;

Monohidroksifenoller: Aromatik bileşikler arasında en önemli organikler olarak bilinir. Bu bileşik içerdiği (-OH) nedeniyle ilk bakışta alkol izlenimi verse de suda çok

sınırlı olan ($K_a=1,2 \cdot 10^{-10}$) hidrolizi sırasında az miktarda H^+ ve fenil köküne ayrışır ve bu nedenle zayıf bir asit gibi davranır. Derişik çözeltilerde bakteriler için şiddetli zehir olduğundan, eskiden böcek öldürücü ve dezenfektan maddelerin öldürücü gücü fenole kıyasla verilmekteydi. Doğal fenol, taş kömürü katranından elde edilebilir. Ancak günümüzde sentezle de üretim yapılmaktadır. Kontrollü bazı enzim reaksiyonları yardımıyla sularda 500 mg/L'ye kadar fenolün biyolojik arıtılması güç olup 250 mg/L'ye kadar zehirli etkisi yoktur.

Kresoller: Fenollerin diğer homolog serisi kresollerdir. Kömür katranında bulunurlar ve böcek öldürücü özellikleri vardır. Kresollerin 3 türü mevcuttur; ortokresoller, metakresol ve parakresol. Bazı kresollerin karışımı olan lizol, dezenfeksiyon maddesi olarak satılır. Bu öldürücü etki nedeniyle kresol içeren sanayi sularının biyolojik yöntemlerle arıtılması güç olup, 250 mg/L'ye kadar zehirli etkisi yoktur.

Polihidroksifenoller: Dihidroksifenollerin 3 izomer şekli vardır. Hepsinin de fenole alıştırılmış aktif çamur tesislerinde kolaylıkla okside edildikleri gösterilmiştir. Trihidroksifenollere örnek olarak ise, Pirogallol (1,2,3, trihidroksibenzen) verilebilir.

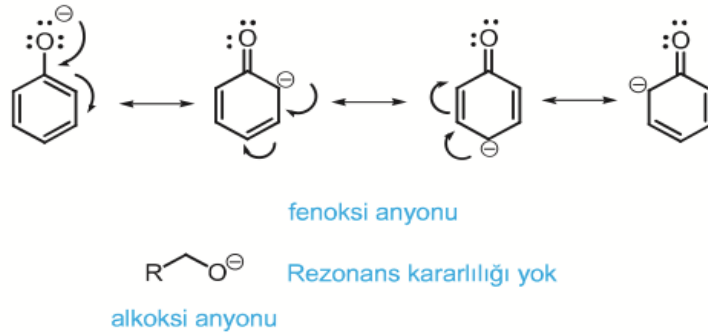
Pirigallol, alkali çözeltilerdeki oksijeni absorbladığı için gaz veya su içindeki oksijen konsantrasyonunu belirlemede kullanılır. Ayrıca kanalizasyon atıksuları ile fotoğraf sanayi atıksularında pirogallol bulunur. Bu tip sular, demir içeren yüzeysel sulara deşarj edildiklerinde mürekkekbimsi demir III pirogallat oluştururlar.

Elde Edilişi: Tabii olarak kömür katranında bulunur ve buradan elde edilir. Klor benzene sodyum hidroksit etki ettirilerek elde edilir. Katalizör olarak bakır kullanılır. Ayrıca anilinden de elde edilir.

Kullanılışı: Fenol, çok geniş kullanma alanına sahiptir. Fenolden başlayarak epoksi ve fenolik reçineler, aspirin ve diğer bazı ilaçlar, zararlı ot ve böcek öldürücüler, azo boyar ve plastik maddeler elde edilebilir. Formaldehit ile asidik ortamda reaksiyona sokulursa novalak adı verilen ve vernik endüstrisinde kullanılan bir reçine elde edilir. Formaldehit

ile bazik ortamda reaksiyona sokulursa ısı ile sertleşen bakalit elde edilir. Bunlara ilaveten deterjan imalatında kullanılan alkil fenoller de, fenolden elde edilirler. Fenol tüketiminin büyük bir kısmı naylon imalatında kullanılan sikloheksanol ve epoksi reçinelerinin hammaddesi olan bifenol-A için olmaktadır.

Fenollerin hibritleşmesi düz zincirli alkollerden farklıdır. Eğer –OH grubu, aromatik yapı üzerinde yan zincirde bulunan tetrahedral karbona bağlı olursa bu bileşikler fenol değil alkol olur. Aromatiklikle ilgili tüm kurallar fenoller için geçerlidir. Fenoller aromatik halkaların gerçekleştirdiği reaksiyonları gerçekleştirebilirken, alifatik alkollerin gerçekleştirdiği reaksiyonların tümünü gerçekleştiremezler. Aromatiklik konusunda gösterildiği gibi fenoller ikinci bir sübstituent ilave edildiğinde orto-para yönlendirici olarak davranırlar. Fenoller suda çözünmezler, ancak sodyum hidroksit (NaOH) gibi güçlü bazlarla suda çözünebilir tuzlar oluşturabilirler. Fenoller aynı zamanda zayıf asidik özellik gösteren yapılardır. Z. fenolün pK_a değeri 10 dur. pK_a değerinin bu derece büyük olması fenolün iyonlaşması ile oluşan fenoksi anyonunun rezonans kararlılığı nedeniyle alkoksi anyonlarına göre daha kararlı olmasıdır.



Şekil 2.11 Fenol'ün Rezonans yapısı

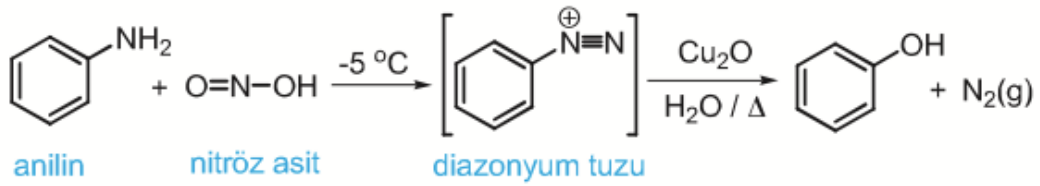
Tüm elektron çekici gruplar, bağlandıkları asitlerin konjuge bazını kararlı hale getirdiği için asitlik gücünü artırır ve tüm elektron itici gruplar ise konjuge bazı kararsız hale getirdikleri için asitliği azaltıcı yönde bir etki gösterirler. Bu nedenle fenol halkasına bağlı elektron çekici gruplar, fenolün asitliğini arttırırken; elektron itici gruplar fenolün asitliğini azaltır (Şekil 2.11).

Fenollerin elde edilişı;

Fenoller genellikle anilinden, klorbenzenden ve sodyum benzensülfonat bileşiklerinden, farklı reaktifler kullanılarak elde edilebilmektedir.

Anilinden fenol eldesi,

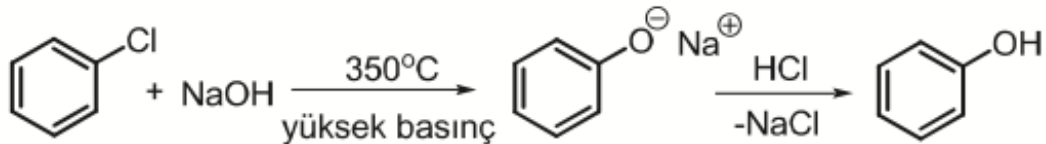
Fenollerin en çok bilinen sentezi, anilinin diazonyum tuzundan katalizör eşliğinde elde edilmesidir. Anilinin diazonyum tuzuna çevrilmesi, aminler konusunda ayrıntılı olarak incelenecektir. Diazonyum tuzundan fenol eldesi genellikle Cu_2O katalizörlüğünde azot gazı çıkışı ile gerçekleşir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Anilinden fenol eldesi reaksiyonu

Klorbenzenden Fenol Eldesi;

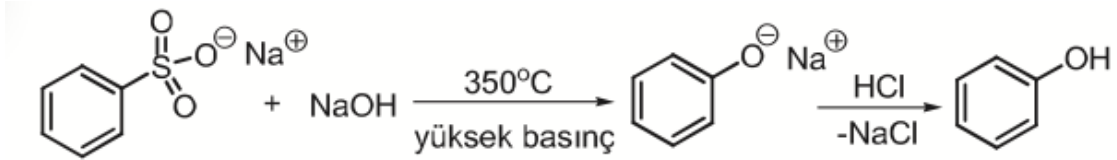
Klor iyi bir çekici grup olmasına rağmen, aromatik halka üzerinde olduğunda yer değiştirme reaksiyonunu gerçekleştiremez. Bu nedenle klorobenzen, yüksek basınç altında sodyum hidroksitle ısıtılarak önce fenolat tuzuna çevrilir. Oluşan bu fenolat tuzu asidik ortamda fenole dönüştürülür (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Klorbenzenden fenol eldesi reaksiyonu

Sodyum Benzosülfonattan Fenol Eldesi,

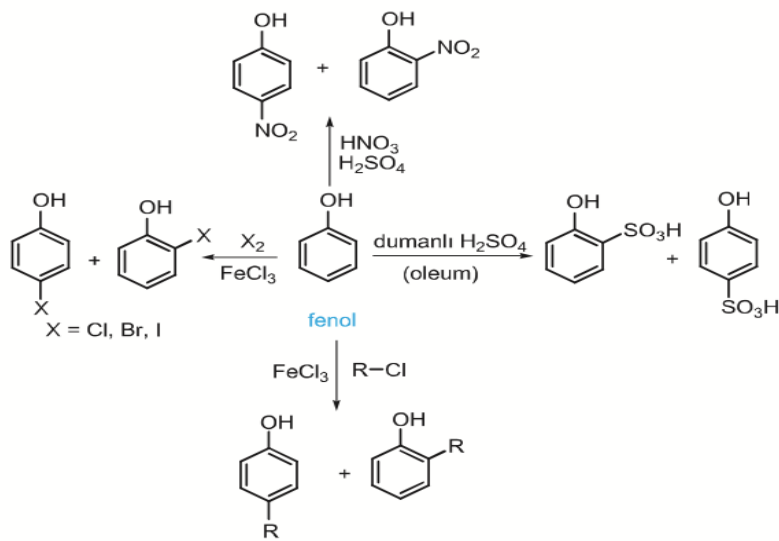
Klorobenzen reaksiyonuna benzer şekilde benzensülfonik asitin tuzu, yüksek sıcaklıkta NaOH ile fenolat tuzuna çevrilir. Oluşan fenolat tuzu, protonlanarak fenolleri oluşturur (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Sodyum Benzosülfonattan fenol eldesi reaksiyonu

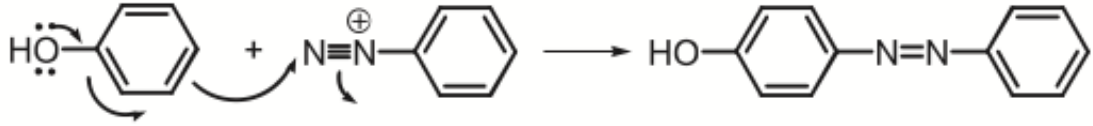
Fenollerin Reaksiyonları;

Fenoller hem alkol olarak OH grubu üzerinden hem de aromatik bir yapı olarak aromatik halka üzerinden reaksiyon verebilme özelliğine sahiptir. Aromatik reaksiyonların da, -OH grubunun orto-para yönlendirici etkisiyle aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda, halojenlenme, nitrolanma, sülfolama ve alkilleme reaksiyonları verirler (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Fenol'ün aromatik halka reaksiyonları

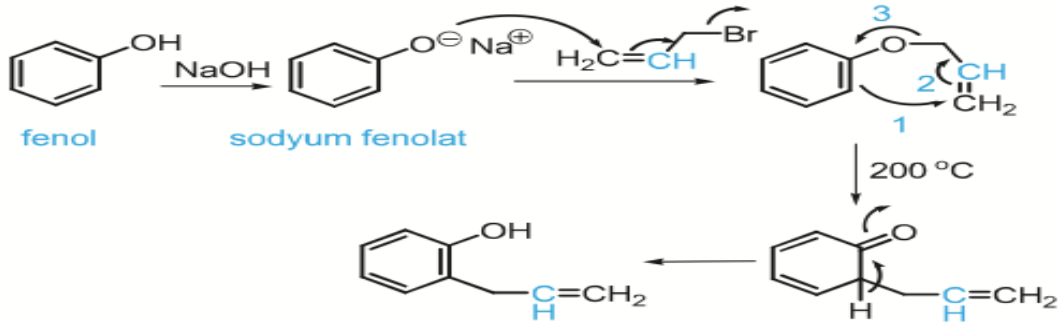
Fenoller diazonyum tuzlarıyla p-hidroksiazobenzen oluşturabilirler. Bu reaksiyonda sterik engeller nedeniyle para konumundan bağanma gerçekleşir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Fenol bileşiğinden diazonyum oluşumu

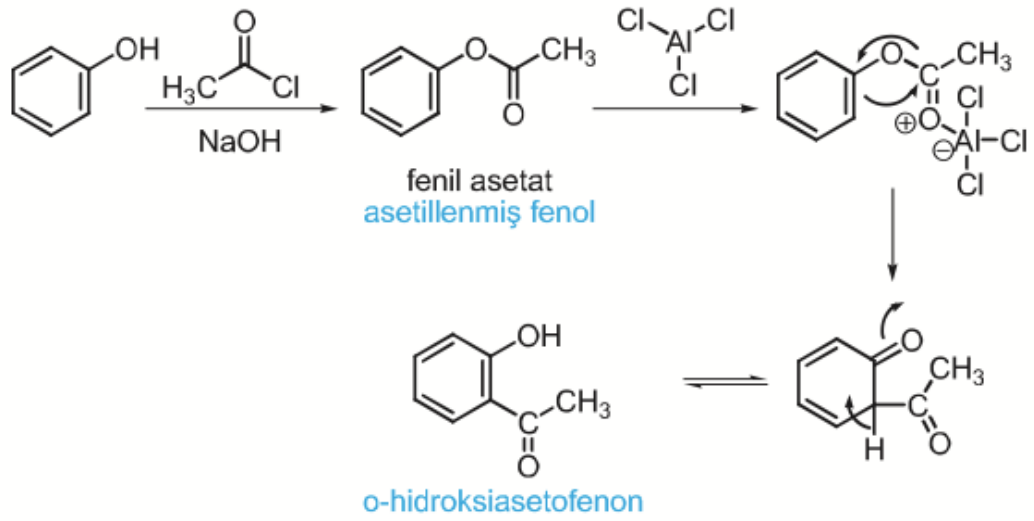
Fenollerin Hidroksi (–OH) Grubu Reaksiyonları;

Fenol kuvvetli bir baz olan sodyum hidroksit (NaOH) ile suda çözünen sodyum fenolat anyonu oluşturulur. Fenolatlar, şekil 2.17’de görüldüğü gibi asitli ortamda karboksilik varlığında tekrar fenole dönüşebilirler. Oluşan fenolat nükleofil olarak allil halojenürler ile polar veya apolar çözücülerde reaksiyona girerek Claisen çevrilmesi gerçekleştirilir.



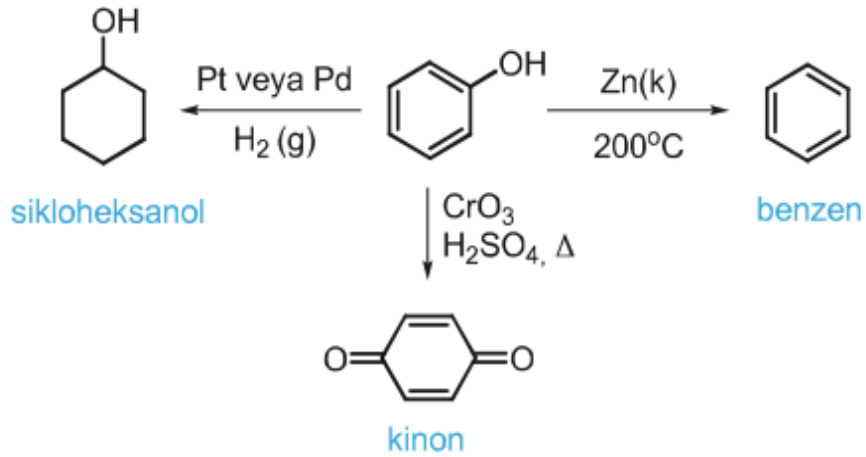
Şekil 2.17 Fenollerde Claisen çevirmesi

Fenoller asetil klorürle bazik ortamda reaksiyona girerek asetillenmiş fenolleri oluştururlar. Oluşan bu ester, katalizör olarak HF, AlCl₃, BF₃, TiCl₄ veya SnCl₄ kullanıldığında orto ve para-hidroksiasetofenona dönüşebilir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18 Fenol'den para-hidroksiasetofenon oluşumu

Fenol, çinko katalizörlüğünde benzene indirgenirken, katalitik indirgenme ile (Pt, Pd / H₂(g)) sikloheksanole indirgenir. Diğer taraftan fenoller asidik ortamda CrO₃ ile yükseltgendiğinde kinon bileşiği elde edilir (Şekil 2.19).



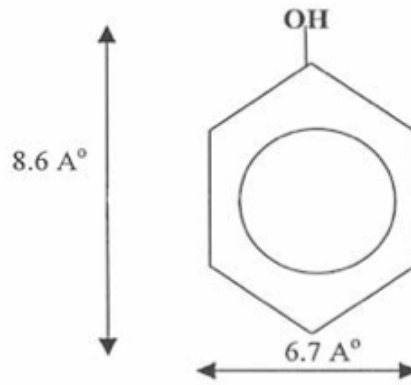
Şekil 2.19 Fenol bileşiğinden kinon eldesi

2.2.2 Fenol, 2-klorofenol, 4-klorofenol'ün tanımı

Literatürde basitçe fenol olarak tarif edilmesine rağmen, fenol deyimi polifenoller, klorofenoller ve fenoksitler gibi kimyasal bileşikler kapsamaktadır (Yıldız vd. 2004).

Kimyasal formülü C_6H_5OH ve moleküler ağırlığı 94.144 g/mol'dür. Zayıf asit özelliği gösterdiği için aşındırıcıdır bu nedenle deriyle temas etmemesi gerekmektedir. Kolayca tutuşur ve suda çabuk çözünür. 25°'de fenolün buhar basıncı 0.41 mm Hg ve log K_{OW} 1.46'dır. Fenol havada 40 ppb'de çoğu insanın algılayabileceği keskin bir koku bırakmaktadır. Bu oran suda yaklaşık 1–8 ppm'dir (Anonymous 1998). Şekil 2.20'de fenolün kimyasal yapısı, çizelge 2.3'de ise fenolün ana fiziksel özellikleri verilmektedir.

Fenol EPA' ya göre en zehirli 126 kimyasal içerisinde 11. sıradadır. İnsan ve hayvanda kanserojenik bir etkisinin olup olmadığı kesin olarak belirlenmediği için D grubu kirletici sınıfında yer almaktadır (<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/phenol.html>; 04.02.2008).



Şekil 2.20 Fenolün üç boyutlu kimyasal yapısı (Molva 2004)

Klorofenoller benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin büyük bir bölümü fenolün klorla tepkimeye sokulmasıyla, bazıları da poliklorlu benzenin hidrolizi ile elde edilir. Örneğin 2-klorofenoller, fenollerin direkt klorlanması ya da o-diklorobenzenin hidrolizi ile üretilmektedir. Direk klorlama işlemi, 50–150 °C sıcaklıkta erimiş fenol içerisinde klor gazının geçirilmesiyle yapılmaktadır.

4-klorofenoller de, 2-klorofenollere benzer şekilde, fenollerin direkt klorlanması yöntemiyle ya da poliklorlubenzenlerin hidroliziyle elde edilmektedir. Poliklorlu

benzenlerin hidroliziyle 4-klorofenol eldesinde halojenli benzenlerin uygun şekle sahip izomerlerine gereksinim vardır.

Çizelge 2.4 Fenolün ana fiziksel özellikleri (Solomons ve Fryhle 2002, Molva 2004)

Endüstriyel kaynaklar	Fenol konsantrasyonu (mg/l)
Petrol rafinerisi	40-185
Petrokimya	200-1220
Tekstil	100-150
Deri	4.4-5.5
Kömür ocağı (fenolsüzleştirme olmaksızın)	600-3900
Kömür dönüşümü	1700-7000
Demir endüstrisi	5.6-9.1
Kauçuk endüstrisi	3-10
Selüloz ve kağıt endüstrisi	22
Ahşap koruma endüstrisi	50-953
Fenolik reçine üretimi	1600
Cam elyafı üretimi	40-2564
Boya üretimi	1.1
Kömür (fenol arıtımı olmaksızın)	28-12.000
(fenol arıtımı ile)	4.5-150
Mineral yağ endüstrisi	50-600
Benzen saflaştırma	210
Azot	250
Kömür katranı	300
Plastik fabrikası	600-2000

Klorofenoller soğutucu, yangın geciktirici, boya, çözen, herbisit ve pestisit olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Yener ve Aksu 1999, Ünal 2001). Düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksik özellik gösterdiklerinden dolayı alıcı ortama deşarjından önce dikkatli arıtım gerektiren ve atık sularda bulunan en yaygın organik kirleticilerdir (Aksu ve Yener 2001).

2.2.3 Fenol, 2-klorofenol, 4-klorofenol'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

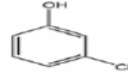
Fenol kendine özgü kokusu olan renksiz bir katıdır ve kristal yapıdadır. Fakat açık havada bırakılan fenol örnekleri çoğu kez yükseltgenerek renkli ürünlere dönüşürler. Fenol örneğine bir miktar hidrokinon (1.4-dihidroksibenzen) eklenirse, fenolün havada yükseltgenmesi önlenir (Hart vd. 1998).

Fenol moleküllerinde bulunan hidroksil grupları fenollerin de alkoller gibi güçlü moleküller arası hidrojen bağları yapabilmesini sağlamaktadır. Bu hidrojen bağları fenollerin kaynama noktalarının, aynı molekül kütlesine sahip hidrokarbonların kaynama noktalarından daha yüksek olmasına yol açar. Örneğin, fenol ve toluenin molekül ağırlıkları aynı olduğu halde, fenolün kaynama noktası (182 °C) toluenin kaynama noktasından (110.6 °C) daha yüksektir.

Fenol hidrojen bağları oluşturarak suda bir miktar çözünse bile muhtemelen sudaki hidrojen bağlarından dolayı fenollerin çoğu suda çözünmeyen ya da çok az çözünen bileşiklerdir (Morrison ve Boyd 1987, İkizler 1993, Solomons ve Fryhle 2002). Fakat etil alkol, kloroform, etil eter, etil asetat, toluen, gliserol gibi organik çözücülerde çok daha iyi çözünebilmektedir (Pazarlıoğlu 1996). Yüksek molekül ağırlığına sahip fenoller ise suda çözünmezler. Fenollerin suda çözünürlükleri içerdikleri hidroksil grubu sayısının artması ile artmaktadır. Tüm fenoller potasyum ve sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünürler. Ayrıca 65 °C'nin üzerinde su ile her oranda karışabilirler. Fenolün erime noktası 43 °C olmasına rağmen su içerdiği zaman erime noktası düşmekte ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunmaktadır (Ün 1984). Bu özelliklerin yanı sıra fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenollere ait bazı fiziksel özellikler çizelge 2.4'de verilmektedir.

Ticari olarak kullanılan 2-klorofenollerin çoğu, 4-klorofenolün üretimi sırasında direkt klorlama işleminde yan ürün olarak elde edilmektedir. Üretilen maddenin büyük miktarı, daha yüksek klorofenollerin elde edilmesinde ara madde olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 2.5 Fenol/ 2-klorofenol/ 4-klorofenollerin bazı fiziksel özellikleri (Morrison ve Boyd 1987, İkizler, 1993, Solomons ve Fryhle 2002)

Adı	Formülü	Molekül yapısı	en (°C)	kn (°C)	Yoğunluk	Suda Çöz. (g /100 g H ₂ O, 25°C'de)
Fenol	C ₆ H ₅ OH		43.0	182	1.058 (20°C)	9.3
2-klorofenol (o-klorofenol)	1,2- ClC ₆ H ₄ OH		8.0	176	1.263 (20°C)	2.8
3-klorofenol m-klorofenol	1,3- ClC ₆ H ₄ OH		33.0	214	1.268 (25°C)	2.60
4-klorofenol (p-klorofenol)	1,4- ClC ₆ H ₄ OH		43.0	220	1.265 (40°C)	2.70

Fenoller yapı olarak alkollere benzemesine rağmen, onlardan çok daha kuvvetli asitlerdir. Birçok alkolün pKa değeri 18 dolaylarındadır. Bununla birlikte, fenollerin pKa değerleri çizelge 2.5'de görüldüğü gibi 11'den daha küçüktür (Solomons ve Fryhle 2002).

Çizelge 2.6 Fenollerin Asitlik Sabitleri (Solomons ve Fryhle 2002, Xiaoli ve Youcai 2006)

Adı	pKa (25°C'da, H ₂ O içerisinde)	K _a	K _{ow}
Fenol	10.02	1.1 x 10 ⁻¹⁰	1,46
2-Klorofenol	8.52	77	2,17
3-Klorofenol	8,80	16	
4-Klorofenol	9,41	6.3	2,35

2.2.4 Fenol/ 2-Klorfenol/ 4-Klorfenol'ün kullanım alanları

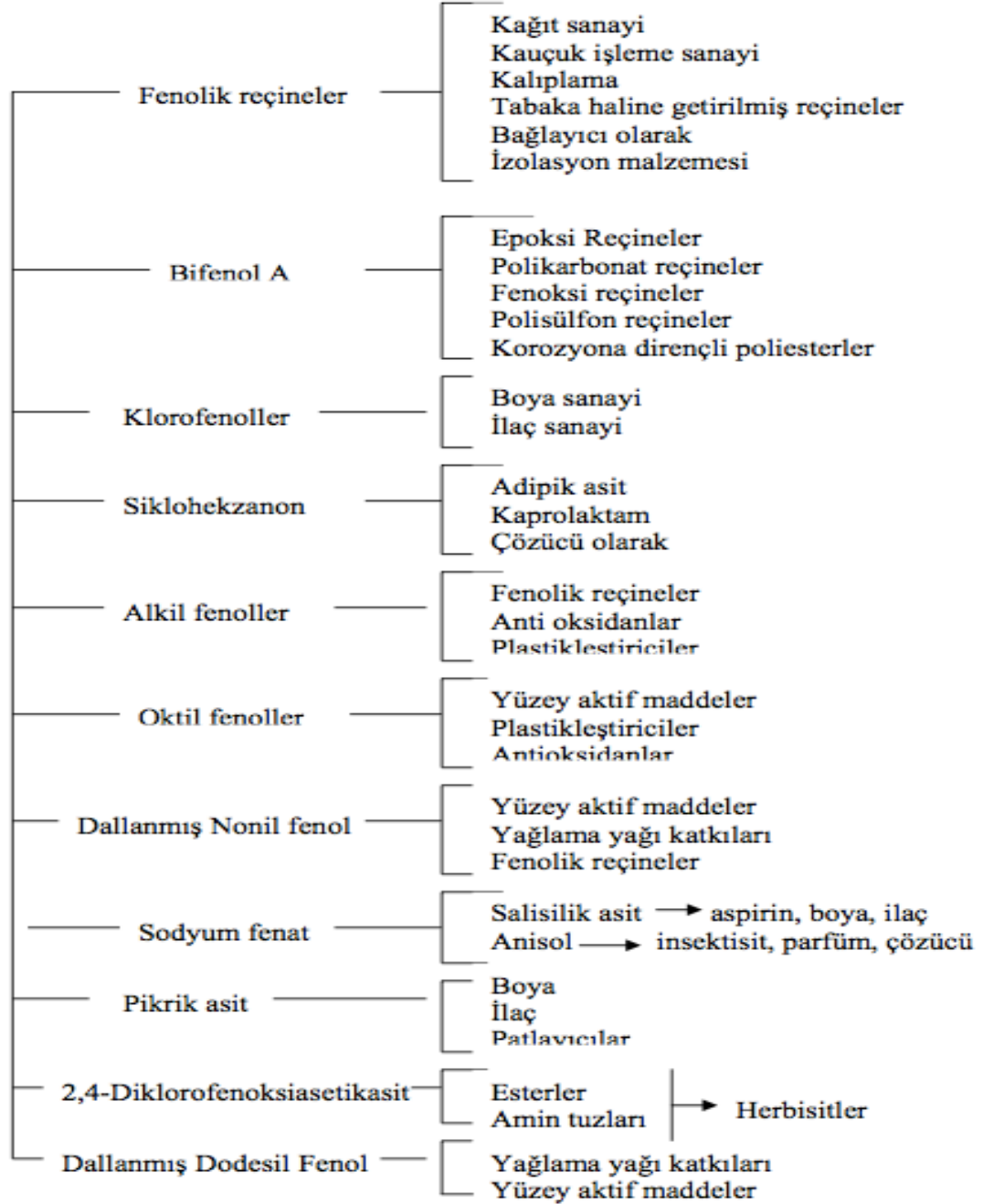
Fenol, ilk olarak 1839 yılında F. Runge tarafından kömür katranından ayrılmıştır. Adı fenol taş kömürü katranında, başka fenolik bileşiklerle beraber bir miktar bulunur ve buradan elde edilebilir, “karbolik asid” adı ile bilinir (Ün 1984). I. Dünya Savaşı

yıllarında, benzenin sülfolanması ve sülfonun hidrolizi ile ilk defa sentetik olarak elde edilmiştir ve bu tarihlerde fenol eldesi için tek kaynak olarak kömür katranı kullanılmıştır. Kömür katranı içerisinde doğal olarak bulunan fenol, organik materyallerin doğal ayrışma sürecinde oluşmaktadır. Bunun yanı sıra insan ve hayvansal atıklarda ve bazı gıdalarda doğal olarak ortaya çıkabilmekte, protein metabolizmasından endojen olarak üretilebilmektedir (Anonymous 2000).

Aromatik yarı uçucu bir hidrokarbon olan fenol pek çok endüstriyel ürünün, kimyasalın ham maddesi olup, 1-7000 mg/l arasındaki konsantrasyonlarda birçok endüstri (petrokimya, kağıt, tekstil, plastik, kimya, dezenfektan, antioksidan endüstrileri, yağ rafinerileri, kimyasal tesisler, kok fırınları, patlayıcı ve fotoğrafçılıkta kullanılan bazı kimyasalların üretimi, kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine, pestisid, insektisid, çözücü endüstrileri, uçak bakım ve dökümhane işletmeleri, azot çalışmaları, cam elyafı fabrikaları, demir-çelik, polimerik reçine ve eczacılık endüstrileri) atıksuyunda bulunmaktadır (Jianlong vd. 2000). Fenolün dünyadaki yıllık üretimi 3 milyon tondan fazladır. Aynı zamanda plastiklerin en önemli bileşenlerinden olan fenoller, Dünya’da ve Türkiye’de en çok fenolik reçine üretiminde, kauçuk işleme, izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin imalinde kullanılmaktadır. Boya ve ilaç endüstrilerinde kullanılan klorofenoller, reçine, antioksidan, plastikleştiriciler ve deterjan imalatında kullanılan alkil fenoller, yüzey aktif maddeler de yine fenolden elde edilirler (Yener ve Aksu 1999, Çokay ve Şengül 2006). Fenol ve türevlerinin kullanım alanları şekil 2.21’de görülmektedir. Çizelge 2.6’da ana atığı fenol olan endüstriler ve bu endüstrilerden çıkan fenol konsantrasyonları verilmektedir. Fenolün esas kullanım alanı bisphenol A (epoksi reçine ve naylon üretiminde kullanılan bir ara madde) ve fenolik reçine üretimidir. Epoksi reçinelerin üretiminde ise orta derecede kullanım alanına sahiptir (Anonymous 1998, Anonymous 2003).

Fenol ve fenolün klorlanmış formları pestisit olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Fenol ve klorofenoller, klorofenol üretimi esnasında, kağıt ağartma işlemi sırasında, suların dezenfeksiyonu ve organik maddelerin yakılması sırasında oluşmaktadır (Ladislao ve Galil 2004). Fenol ve klorofenollerin yoğun şekilde kullanılması sonucunda yeraltı ve yüzeysel sularda değişik konsantrasyonlarda fenol ve klorofenol

kirliliğine rastlanmaktadır (Yener 1997). 4-klorofenol, kimyasal aracı madde olarak, mineral yağların arıtımında seçici, çözücü ve etanol için bir doğallaştırıcıdır. 4-klorofenol tuzları gazolin için anti yapıştırıcı ajan, yakıt gazlarının saflaştırılmasında yıkama sıvısı ve mikrop öldürücü (germisit) olarak kullanılır. 4-klorofenol ve onun alkali metal tuzları p-kresol ya da fenolden daha iyi mikrop öldürücü güce sahiptir (Yener 1997).



Şekil 2.21 Fenol ve türevlerinin kullanım alanları

Çizelge 2.7 Endüstriyel Atıksulardan Kaynaklanan Fenol Seviyeleri (Pazarlıoğlu 1996, Molva 2004)

Endüstriyel kaynaklar	Fenol konsantrasyonu (mg/l)
Petrol rafinerisi	40-185
Petrokimya	200-1220
Tekstil	100-150
Deri	4.4-5.5
Kömür ocağı (fenolsüzleştirme olmaksızın)	600-3900
Kömür dönüşümü	1700-7000
Demir endüstrisi	5.6-9.1
Kauçuk endüstrisi	3-10
Selüloz ve kağıt endüstrisi	22
Ahşap koruma endüstrisi	50-953
Fenolik reçine üretimi	1600
Cam elyafı üretimi	40-2564
Boya üretimi	1.1
Kömür (fenol arıtımı olmaksızın)	28-12.000
(fenol arıtımı ile)	4.5-150
Mineral yağ endüstrisi	50-600
Benzen saflaştırma	210
Azot	250
Kömür katranı	300
Plastik fabrikası	600-2000

2.2.5 Fenol, 2-klorfenol, 4-klorfenol'ün canlılar üzerindeki etkisi

İşyerlerinde imalat süreçlerinde kullanılan fenolün deriyle teması ya da havaya karışması sonucunda ya da bazı tıbbi ürünlerin (pastil ve merhem gibi ağız yoluyla alınan ilaçlar) kullanımından dolayı insanlar fenole maruz kalabilmektedir. Fenol insan sağlığı üzerinde akut ve kronik etkilere sahiptir. Ağız ya da deri yoluyla fenole maruz kalındığında deriye, gözlere ve mukozaya büyük oranda zarar vermektedir. Bu ters etkiler fenolün akut (fenole maruz kalma süresi 14 günden daha azdır) etkisi olarak bilinmektedir.

Kronik maruz kalma sonucunda oluşan etkiler (365 günden daha fazla) ise iştahsızlık, ileri derecede kilo kaybı, ishal, baş dönmesi, idrarda siyah renk oluşumu, sindirim sisteminde tahriş gözlenmekte, kan basıncındaki değişim sonucu karaciğer ve böbrekte hasar ortaya çıkabilmekte, sinir sistemi negatif olarak etkilenmektedir (Arslan vd. 1998, Anonymous 2002). Bazı durumlarda absorbe edilen fenolün kandan süzölmesi sırasında böbreklere verdiği zarar ölümcöl olabilir. Bu tip fenol zehirlenmelerinin karakteristik belirtisi idrarın yeşil, kahverengi ve hatta siyah renkli olmasıdır. Hayvan üzerinde yapılan çalışmalarda da ağız yoluyla fenole maruz kalan hayvanların yavrularında normal olmayan bir gelişme, büyüme geriliği ve kilo kayıpları gözlemlenmiştir.

İnsanlar tıbbi ürünler, sigara ve bazı gıdaların tüketimiyle de fenole maruz kalmaktadır. Akciğer, karaciğer ve böbrekte diğer dokulara göre daha yüksek oranda bulunmasına rağmen vücutta büyük oranda dağılır ve atılımı hızlıdır. Bu nedenle fenolün vücutta önemli bir birikim yaptığı görölmemiştir (Anonymous 2000).

Fenole deri yoluyla temas edildiğinde ıslanan elbiseler hemen çıkartılmalı, fenole maruz kalan deri bol sıcak su veya etil alkol çözeltisi ile yıkanmalıdır. Bu işlem ciddi sonuçlar çıkmadan fenolün giderilmesini sağlar. Fenolün göz ile temas etmesi halinde ise gözler bol sıcak su ile yıkanmalı ve hemen bir doktora başvurulmalıdır.

Fenol ve ilgili bileşikler alıcı ortamda oksijen azalmasına sebep olarak sucul yaşam ve insan üzerinde toksik etki yarattığı için fenol ve onun birçok türevi tehlikeli kirletici olarak düşünölmektedir (Kuleyin 2007). Ayrıca, içme sularının dezenfeksiyonu için yapılan klorlama işlemi sonucunda, çok kötü koku ve tada sahip kanserojen klorofenoller oluşur. Klorofenoller düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksik özellik gösterirler ve aşırı derecede evre kirliliği meydana getirirler. Bu nedenle sulara deşarjından önce bu tür atıksuların arıtılması zorunludur (Kuleyin 2007).

Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından fenoller için sularda izin verilebilir konsantrasyon 0.001 mg/l ve izin verilebilecek maksimum konsantrasyon 0.002 mg/l olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 2 mg/l'lik fenol konsantrasyonları organları etkileyen özelliğinden dolayı deniz faunası üzerinde toksik etki göstermektedir ve 10 ile 100 mg/l

arasındaki konsantrasyonlar 96 saat içinde sucul yaşamın ölümüyle sonuçlanmaktadır. Balıklar için öldürücü derişim değerleri, canlı türüne, sıcaklığa, suda kalma süresine, suda çözünmüş oksijen ve mineral miktarına göre geniş aralıkta değişmektedir (Lanouette 1977, Gattrell ve Kirk, 1990, Körbahti ve Tanyolaç 2003). Çizelge 2.7’de çeşitli fenolik bileşiklerin sağlığı etkileyecek sınır konsantrasyonları verilmektedir. Çizelge 2.8-2.10’da ise Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004)’nde belirlenen bazı standartlar verilmiştir.

Klorofenollerin toksisitesi klorlama derecesi ile artmaktadır. Örneğin, pentaklorofenol konsantrasyonu vücut dokusunda 100 mg/kg’a ulaştığı zaman insan, hayvan ve balıklarda ölümcüldür. Klorofenoller kimyasal potansiyellerindeki artışla gıda zinciri yoluyla da birikebilmektedir (Pazarlıoğlu 1996).

Fenol mikroorganizmalar için de zehirleyici etkiye sahiptir. Fakat fenole dirençli bakteriler tarafından bakteriyel zincir içerisinde biyolojik parçalanmaya uğratılabilirler. Klor içeren fenollerin zehirleyici etkisi ise, izomerden izomere değişim göstermektedir (Yener ve Aksu 1999). Poliklorofenollerde bu etki oldukça yüksektir.

Çizelge 2.8 Çeşitli fenolik bileşiklerin sağlığı etkileyecek sınır konsantrasyonları

Bileşikler	İzlenen Maksimum Konsantrasyon		Koku Başlangıç Kons. (µg/l)*	Tat Başlangıç Kons. (µg/l)*	Tipik Limitler	
	Ham Suda (µg/l)	İçme Suyunda (µg/l)			Zehir Kons. (µg/l)	Kanser Yapıcı Kons. (µg/l)
Fenol	100	1	1000	100	3000	-
2-Klorofenol	10	1	1	1	-	-
4-Klorofenol	10	1	1	1	-	-
2,4 Diklorofenol	10	10	1	1	3000	-
2,6 Diklorofenol	10	1	10	1	-	-
2,4,5 Triklorofenol	1	<0.1	100	1	2600	(x)
2,4,6 Triklorofenol	1	1	100	1	-	12
Pentaklorofenol	1	1	1000	100	21	-

(x) : Çevrede bu bileşiğin davranışı farklıdır. Ayrı tasfiye edilmelidir.

* : Literatürde başlangıç değerleri değişiklik göstermektedir.

Çizelge 2.9 Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları

Parametre	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Fenol (mg/l)	20	10

Çizelge 2.10 Kıta içi su kaynaklarının sınırlarına göre kalite kriterleri

	Su Kalite Sınıfları			
Su Kalite Parametreleri	I	II	III	IV
Fenolik maddeler (uçucu) (mg/L)	0.002	0.01	0.1	> 0.1

Rekreasyon amacıyla kullanılan kıyı ve deniz sularının sağlaması gereken standart değerler temel alındığında fenol miktarı 0.005 mg/l'nin altında olmalıdır. Deniz suyunun genel kalite ölçütlerine bakıldığında ise fenol içeriği 0,001 mg/l seviyelerindedir.

Çizelge 2.11 Bazı endüstrilerin fenol açısından alıcı ortama deşarj limitleri

Endüstri Tipi	Alıcı Ortama Deşarj Limiti (mg/l)	
	2 Saatlik Kompozit Numune	24 Saatlik Kompozit Numune
Kömür Hazırlama, Enerji Üretim Tesisleri	1	0,5
Tekstil Sanayi	1	0,5
Petrol Sanayi	2	1
Kimya Sanayi	2	1

2.2.6 Atıksularda fenol kaynakları

Fenol ve türevleri bilinen en toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdendir. Endüstriyel proseslerde fenol ve fenol türevleri sıkça kullanılmakta ve bu endüstrilerden çıkan

atıklar atıksulardaki fenolik bileşiklerin kaynağını oluşturmaktadır. Fenolik atıklar, özellikle rafineri ve kok fırını atıkları büyük miktarlarda özel arıtma gerektiren atık gruplarını kapsar. Yağ ve siyanidler genellikle fenolik atık sularda büyük miktarda bulunurlar ve bunların giderilmesi ekonomik dezavantajlarına rağmen fenol giderilmesinden önce istenebilir (Alpağut 1995).

Klorlu fenoller ve türevlerinin yıllık üretimi binlerce tonla ifade edilen miktarlara ulaşmaktadır. Örneğin pentaklorofenolün yıllık üretimi 5000 tondur. Bu maddeler tarımda kullanıldıkları için doğaya girip birikebilmektedirler. Ayrıca kazara olan dökülmeler, depolama tanklarının uygun bir şekilde temizlenmemesi, pestisit depolama alanlarından sızıntılar ve üretim yerlerindeki atıkların deşarj edilmesi de kirlenme nedenleri arasındadır (Ünal 2001).

Bu derece önemli bir kirlilik oluşturan fenol içeren atık suların arıtılması için çeşitli fiziksel, kimyasal, biyolojik ve/veya ileri arıtım yöntemleri uygulanmaktadır. Adsorpsiyon, solvent ekstraksiyon, evaporasyon, buhar enjeksiyonuyla distilasyon, hava sıyırma ve biodegradasyon atıksudan fenol ve klorofenollü bileşiklerin giderimi için sorumlu mekanizmalardır. Halkaya bağlı grupların pozisyonu, bağlı grupların sayısı, türü, grupların boyutu ve karmaşıklığı ve bileşenlerin sayısı ise fenol ve klorofenollü bileşiklerin uzaklaştırılmasına etkiyen faktörler arasında sayılabilir (Yener ve Aksu 1999). Örneğin, petrokimya endüstrisinin atık sularında yüksek oranlarda bulunan fenolün arıtımı için yağ hava oksidasyonu tavsiye edilmektedir. Bu yöntem atık sulardaki fenolik bileşiklerin hızla bozulmasını sağlar ve küçük moleküllü organik bileşikler oluşur. Bu küçük moleküllü bileşikler yağ hava oksidasyonu yöntemiyle kolaylıkla atıksulardan uzaklaştırılabilir (Lin ve Wang 2002).

Endüstriyel atıklar çok farklı konsantrasyonlarda fenolik madde içerdiğinden fenollü atıksuları arıtmak için seçilecek arıtım yöntemi, arıtılacak atıksudaki fenol konsantrasyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Örneğin kok fabrikalarının atıkları 4,5 ile 3350 mg/l arasında fenol içerirken, azot fabrikası atıkları 250 mg/l, kauçuk ıslahı atıkları ise 3-10 mg/l fenol içerirler (Alpağut 1995).

Bu nedenle arıtma yöntemleri atık konsantrasyonuna göre üç sınıfa ayrılmaktadır:

- 1- Yüksek konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması,
- 2- Orta derece konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması,
- 3- Düşük konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması.

2.2.6.1 Yüksek konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması

500 mg/l konsantrasyonun üzerindeki fenolik atıklar yüksek konsantrasyonlu atık grubuna girer (Bülbül 1995). Atık sulardaki yüksek konsantrasyondaki fenollerin giderilmesi ekonomik olarak çok caziptir. Uygun koşullar altında, fenoller sulardan 2000–4000 mg/l'nin üzerindeki konsantrasyonlarda ekonomik olarak geri kazanılabilirler (Körbahti ve Tanyolaç 2001). Konsantre halde fenolik madde içeren atıksuların diğer atıksulara karışıp seyrelmeden yakma veya kimyasal oksidasyon işleminin uygulanması tüm fabrika atıksuyundan biyolojik yöntemle veya aktif karbonla fenolik maddelerin uzaklaştırılmasına göre daha ekonomiktir (Ünal 2001).

Yüksek konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtımı kompleks bir sorun değildir ve ekonomik bir yaklaşım olarak geri kazanma teknikleri uygulanabilmektedir (Canizares vd. 2004). Aktif karbon adsorpsiyonu ve çözücü ekstraksiyon yöntemleri fenol geri kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Körbahti ve Tanyolaç 2003).

2.2.6.2 Orta derece konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması

5–500 mg/l arasında fenol konsantrasyonu içeren atıksular bu gruba girmektedir. Toksik substratların yüksek konsantrasyonda olmadığı durumlarda ya da başarılı ilk arıtmada, orta dereceli fenol içeren atık suların arıtılmasında fiziksel, kimyasal, biyolojik ve fizikokimyasal arıtma teknikleri geniş ölçüde kullanılmaktadır (Bülbül 1995).

Organik maddenin konsantrasyonu daha düşük olduğunda arıtma teknolojisinin seçimi daha zordur ve çeşitli arıtma prosesleri alternatif oluştururlar. Ekonomik etmenlerin

temelinde normal olarak biyolojik proseslerin kullanımı tavsiye edilir. Bununla beraber fenolik bileşikler yüksek oranda toksiktir ve bazı koşullarda biyolojik arıtım için elverişsizdir (Canizares vd. 2004).

Orta dereceli fenol konsantrasyonlarındaki fenol giderimi diğer arıtma yöntemleri ile de yapılmaktadır. Bunlardan birisi aktif karbon yöntemidir ve biyolojik arıtmaya rakip olarak görülmektedir (Wu ve Yu 2006).

Fenolün, değişik pH değerlerinde alüminyum ve demir tuzları ile koagülasyonu gibi birkaç uygulaması mevcuttur. Bu yöntemle 100–125 mg/l'lik konsantrasyonlarda sadece % 10–20 oranında verim alınırken permanganat oksidasyonu ile 125 mg/l'de %62.4'lük verim sağlanabilmiştir. Bununla birlikte kireç ilavesi ile % 100' lük bir uzaklaştırma elde edilmiştir (Patterson 1975, Alpağut 1995).

2.2.6.3 Düşük konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtım yöntemleri

5 mg/l'nin altındaki atıklar seyreltik atıklar grubuna girmektedir. Çok yüksek konsantrasyonlar dışında, biyolojik arıtma fenolü genellikle 0.5-1 mg/l seviyesine düşürebilmektedir. Çok düşük konsantrasyonda fenol ve türevlerini içeren atıksuların arıtımında (0.1-1 mg/l) ise ozon ve klordioksit gibi oksitleyicilerin kullanıldığı kimyasal oksidasyon yöntemi ve polifenol oksidazın kullanıldığı enzimatik parçalanma gibi yöntemler kullanılmaktadır (Bülbül 1995). Bu tür seyreltik fenolik atıkların arıtılmasında kimyasal ya da fizikokimyasal yöntemler biyolojik yöntemlerin yerini tutmaktadır. Aynı zamanda adsorpsiyon yöntemi de seyreltik atıksuların arıtılmasında etkili bir yöntemdir (Alpağut 1995).

2.2.7 Fenol ve fenolik bileşiklerin giderilmesinde kullanılan arıtım yöntemleri

2.2.7.1 Adsorbsiyon yöntemi

Fizikokimyasal arıtım prosesleri, yüksek konsantrasyondaki fenollü bileşikleri başarılı bir şekilde arıtamaz. Bu nedenle fenollü atıksu arıtımında en yaygın kullanılan metot

aktif karbon yüzeyine adsorpsiyondur. Toz ya da granül halindeki aktif karbon büyük bir yüzey alanına sahip olmasından dolayı sudaki kirleticileri uzaklaştırabilmektedir. Fenol gibi organik moleküllerin adsorpsiyonunda da önemli bir kapasiteye sahiptir. Fakat kullanılmış karbonun kimyasal ve termal rejenerasyonu ile oluştuğu için çok pahalıdır. Aktif karbonun yüksek maliyetinden dolayı daha ekonomik, pratik ve verimli adsorbentlere ihtiyaç duyulmaktadır (Dentel vd. 1995, Yıldız vd. 2000, Kuleyin 2007) Uçucu kül, bentonit, turba, toprak, aktif silika, pirinç kabuğu vb. organik kirleticilerin adsorpsiyonu için büyük ölçüde kullanılmaktadır (Jianlong vd. 2000, Wu ve Yu 2006).

Son yıllarda, çeşitli türlerdeki kurutulmuş mikroorganizmaların ağır metal adsorpsiyonunda başarıyla kullanıldıkları bilinmektedir. Bu tür adsorpsiyon "biyosorpsiyon", bu amaçla kullanılan adsorbentler de "biyosorbent" olarak tanımlanmaktadır. Aktif çamur sistemlerinde aşırı miktarda üreyen ve atılan aktif çamurun, yüzey özelliklerinden dolayı fenol ve fenol türevlerinin adsorpsiyonunda kullanılabileceği düşünülmüştür. Fenol ve monoklorofenoller yapılarında yer alan OH- ve Cl- gruplarının da yardımıyla, ölü mikroorganizma yüzeyindeki karbonhidrat, lipit ve protein yapılarına bağlanabilirler (Yener ve Aksu 1999).

Fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol giderimi için yapılan çalışmada aktif karbona alternatif olarak önerilen kurutulmuş aktif çamurun, fenolik kirleticiler için neredeyse aktif karbon kadar yüksek kapasitede ve hatta daha yüksek adsorpsiyon hızlarında kullanılabileceği gözlenmiştir (Yener ve Aksu 1999).

2.2.7.2 Elektrokimyasal arıtım

Elektrokimya endüstriyel atıksu arıtımına yeni ve ilginç yaklaşımlar sunmaktadır. Özellikle elektrokimyasal dönüşüm kirletici konsantrasyonu düşük, çok toksik atıklar için cazip bir arıtma yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Elektrokimyasal arıtımda kullanılan ana reaktif elektrondur ve ayrıca bir kimyasal madde ilavesi gerektirmeden reaksiyon elektrotlar vasıtasıyla yürütülmektedir (Rajkumar ve Palanivelu 2004). Elektrokimyasal arıtım tekniği çoğunlukla kullanılan anodun tipine bağlı olsa da,

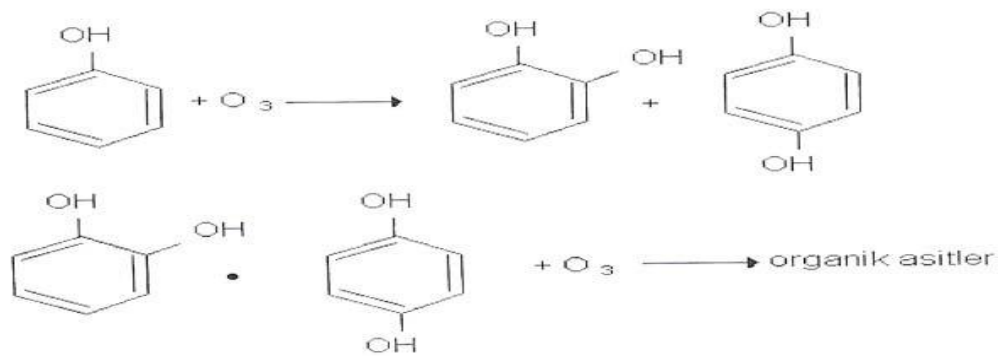
atıksuyun özelliklerine ve işlem şartlarına da bağlıdır ve son yıllarda pilot ölçekli fabrikalarda denenmektedir (Canizares vd. 2002).

2.2.7.3 Kimyasal yükseltgenme

Kimyasal yükseltgenme serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin diğer bir deyimle değerliğinin yükseltilmesiyle sağlanır. Bazı kimyasal arıtım metotları ile (ultraviyole ışın, ozon ya da hidrojen peroksit ile muamele) sudaki klorlu hidrokarbonlar parçalanabilmektedir. Ancak bu proseslerin yüksek işletme ücretlerine rağmen oluşan düşük arıtma verimleri kullanım alanlarını sınırlamaktadır (Jianlong vd. 2000).

2.2.7.4 Ozon ile fenol yükseltgenmesi

Normal basınç ve sıcaklıkta gaz halinde olan ozon, oksijenin bir allotropudur. Ozon ve klor ile yapılan kimyasal oksidasyonun fenol içeren bazı toksik organik bileşikler için etkili olduğu bilinmektedir. Ozon yüksek oksidasyon kabiliyetine sahiptir, büyük moleküllü organik maddeleri çok küçük moleküllere ayırabilmektedir. Ozonlamayla fenol ayrıştırmanın mekanizması şekil 2.22’de verilmiştir (Korkut 2003).



Şekil 2.22 Fenolün Ozonizasyonu

Oksitleyici reaktif olarak ozon kullanılması durumunda 1000 mg/l konsantrasyonda ve pH 7’de % 48 verimle fenol giderimi yapmak mümkündür. Hedef kirletici ile ozonun

reaksiyonu, reaktivasyon hızı, istenilen arıtım derecesine ulaşmak için gerekli ozon ihtiyacı, ozonun dağılımı ile ilgili olası tahliye miktarı, pH ve sıcaklık gibi diğer arıtım değişkenleri oksidasyon prosesinin verimini artıracak faktörler arasında yer almaktadır (Metcalf ve Eddy 2003).

Diğer kimyasal oksidanlarla yapılan fenol giderimine göre ozonlama ile fenol giderimi oldukça avantajlıdır. Ancak ozonun yalnız başına kullanılmasının da kendine özgü sakıncaları vardır. Örneğin ozon yalnız başına çoğu refraktör maddeyi parçalayamaz ve kararlı hale dönüştüremez. Ozon yalnız başına kullanıldığı zaman fenolle reaksiyonları daha hızlı gerçekleşmesine rağmen reaksiyon tam olarak yürümez. Bu durumda farklı modifikasyonlarla (biyolojik arıtmı ile birlikte ya da UV ışınları ile) farklı arıtım gereksinimleri karşılanabilir (Korkut 2003).

2.2.7.5 Fenton prosesi ile fenol oksidasyonu

Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon Fe^{+2} nin $OH^\bullet$ radikalleri meydana getirmek üzere H_2O_2 ile oksidasyonudur.

$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow OH^\bullet + OH^- + Fe^{+3}$ İleri arıtım yöntemlerinden birisi olan Foto-Fenton yöntemi fenol gideriminde oldukça etkili olup, fenolün biyolojik parçalanabilirliğini arttırmakta ve toksisitesini azaltmaktadır. Ayrıca, arıtma esnasında biyolojik arıtma öncesi Fenton/Foto-Fenton prosesinin ön arıtma olarak kullanılması önerilmektedir. Fenolik maddelerin asidik ortamda Foto-Fenton prosesi ile kısa sürede arıtılabildiği belirlenmiştir (Çokay ve Şengül 2006).

2.2.7.6 İleri oksidasyon prosesi

Son yıllarda atıksularda bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin birikimi önemli bir sorun haline gelmektedir. Bu tür atıksuların arıtımında, kirleticilerin biyolojik olarak parçalanamaması nedeni ile klasik biyolojik arıtma yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-floklaştırma, filtrasyon, aktif

karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) ise etkili olabilmelerine rağmen, kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir. İleri oksidasyon prosesleri (İOP), bu tür kirleticilerin arıtımında oldukça etkili yöntemler olarak son yıllarda önem kazanmaktadır. İOP oldukça etkili hidroksil radikallerinin ($\text{OH}\cdot$, redoks potansiyeli=2.8 V) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir. Hidroksil radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında organik kirleticinin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Çokay ve Şengül 2006).

2.2.7.7 Biyolojik arıtım

Biyolojik arıtım birçok atık türünün arıtılmasında en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Doğada kendiliğinden var olan bu arıtım yöntemi teknolojik imkanlar kullanılarak çok miktarda atığın hızlı ve kontrollü olarak arıtılmasını temin etmektedir. Biyolojik arıtım aerobik ve anaerobik arıtım olmak üzere başlıca iki gruba ayrılmakta ve aktif çamur, damlatmalı filtreler, stabilizasyon havuzları, lagünler ve oksidasyon hendekleri gibi çeşitli prosesler kullanılabilmektedir.

Aerobik ve anaerobik fakültatif stabilizasyon tankı, havalandırılmalı stabilizasyon tankı, havalandırılmalı lagün sistemleri, akışkan yataklı biyoreaktör, yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı (UASB) gibi çeşitli biyolojik arıtım prosesleri klorofenollü atıksuları arıtmak için kullanılmaktadır. Fenollü bileşikler özellikle klorlu olanlar yapı olarak herbisit ve pestisitlere benzer ve biyolojik parçalanmaya olan dirençlerinden dolayı biyolojik arıtım prosesleriyle gidermek aslında imkansız yada zordur (Rengaraj vd. 2002). Fakat fenol farklı biyokimyasal arıtım metotlarıyla atıksudan giderilebilmektedir (Galiatsatou vd. 2002). Örneğin, biyodegradasyon için koşulların uygun olmaması halinde çoğu ortamda fenol ve klorlu fenoller kalıcı özellik göstermesine rağmen, klorofenollerin yeraltı suyu ve toprakta biyolojik olarak parçalanması için biyolojik metotlardan yararlanılmaktadır (Ladislao ve Galil 2004).

Biyolojik arıtım canlı mikroorganizmaların aktivitesini gerektirir. Çeşitli mikroorganizmalar besin olarak atık materyali kullanmakta ve doğal metabolik proseslerle daha basit maddelere dönüştürmektedir. Fenolü giderdiği bilinen bazı mikroorganizmalar arasında *Alcaligenes* sp. ve *Acromobacter* sp., *Rhodococcus* sp., *Rhodococcus erythropolis*, *Acinetobacter* sp., *Candida tropicalis* ve *Candida maltosa*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus thermoleovorans* gibi bazı bakterilerin yanı sıra *Fusarium* sp., *Aspergillus* sp., *Penicillium* sp. ve *Graphium* gibi mantarlar da yer almaktadır (Tziotzios vd. 2005). Bu konuda yapılan çalışmalarda saf kültür kullanılabildiği gibi birden fazla mikroorganizma içeren karışık kültür de kullanılmaktadır. Ayrıca mikroorganizmaların tutuklanması şeklinde uygulanan fenol arıtımı dikkat çekmektedir. Mikroorganizmaların tutuklanması prosesin daha verimli olmasını sağlamaktadır. Tutuklanmış hücreler daha yüksek konsantrasyonlarda mikroorganizmanın reaktörde tutulmasını sağlamakta ve böylece toksik maddelere karşı hücreleri korumaktadır (Tziotzios vd. 2005).

Yüksek konsantrasyonlardaki fenollerin toksik etkisi biyolojik arıtmada karşılaşılan en büyük problem olmakla beraber, son yıllarda yapılan çalışmalarda yüksek aşılama hacmiyle fenolün toksik etkisi azaltılabilmiş ve fenolün giderim hızı artırılmıştır. İzole edilen *C. Tropicalis* 'in saf kültürleri ile yapılan bir çalışmada 66 saatlik bir periyotta tuzlu ortamda 2000 mg/l konsantrasyonundaki fenolün tamamen giderilebileceği bildirilmiştir (Jiang vd. 2005).

2.2.8 Fenol ve türevlerinin giderimi konusunda son yıllarda yapılmış olan çalışmalar

Ning vd. (1996), anaerobik aktif çamur granülleri tarafından 2,4-DCP'nin biyosorpsiyonunun çoğunlukla fizikokimyasal proseslere dayandığını bildirmiştir.

Jacobsen vd. ise (1996), gram pozitif bakteri olan *Mycobacterium chlorophenolicum* PCP-1 ile yaptıkları çalışmada pentaklorofenolün (PCP) mikroorganizma tarafından alımının iyonik kuvvet ve çözünmüş organik maddeden etkilenmesine rağmen birincil olarak pH'dan etkilendiğini bildirmiştir. Ayrıca biyosorpsiyon prosesinde

mikroorganizma konsantrasyonunun da etkili olduğu bildirilmiştir. Fungal mycelium üzerine 4-monoklorofenol (4-MCP) ve 2,4-diklorofenolün (2,4- DCP) biyosorpsiyonu araştırılmış ve biyodegradasyon ile fizikokimyasal etkileşimler arasındaki fark belirlenmiştir. 7 günlük çalışma sonucunda biyolojik birikim ve biyolojik parçalanmadan dolayı % 60 ve fizikokimyasal sorpsiyon ile % 40 oranında 4- MCP'nin alındığı grlmştir. Fungus *Emericella nidulans* ile 2,4-DCP'nin biyolojik alımı 4-MCP'ye göre daha düşüktür. Bu durumun 2,4-DCP'nin yüksek toksisitesinden dolayı oluşabileceği bildirilmiştir (Benoit vd. 1998).

Banat vd. (2000), sucul sistem içerisindeki fenolün bentonit üzerine olan adsorpsiyon davranığı ile ilgili yapmış oldukları çalışmada proses üzerinde etkili olan parametreleri temas zamanı, pH ve başlangıç fenol konsantrasyonu olarak bildirmiştir. Yapılan çalışmada adsorpsiyon prosesi 6 saat içinde dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltinin pH'sı ölçülmüş ve bu iki pH değerleri arasında farklılık olduğu grlmştir. pH değerindeki bu farklılığın fenolün iyonizasyonuna bağlı olduğu belirtilmiştir. Bentonitin adsorpsiyon verimi çözeltiden partikül yüzeyine olan sürücü gücün kütle transferine bağlı olarak başlangıç fenol konsantrasyonundaki artış ile artmıştır. Diğer tarafta, bentonit üzerine adsorbe olan fenol yüzdesi başlangıç fenol konsantrasyonu arttığı zaman azalmış ve bentonitin fenol adsorplama kapasitesi 1 mg/g ile sınırlı kalmıştır. Fenol toprakta aerobik ve anaerobik koşullar altında hızlı ve hemen hemen tamamen parçalanabilmektedir (Anonymous 1998). Aerobik koşullar altında 2-5 gün içinde topraktaki fenolün tamamen ayrıştığı, CO₂ ve metanın ayrışma ürünü olarak ortaya çıktığı belirtilmektedir. Bazı toprak tiplerinde ise ayrışma daha hızlı gerçekleşmektedir. (Anonymous 2003). Fakat topraktaki fenol konsantrasyonunun artması biyolojik parçalanma proseslerini sınırlandırıp kirlenme hızını artırarak mikrobiyolojik popülasyon üzerinde toksik etkiye yol açabilmektedir (Anonymous 1994).

Wang vd. (2000), aktif çamur ile pentaklorofenol biyosorpsiyonunda mikroorganizma konsantrasyonu ve pH'nın etkili olduğunu doğrulamışlardır (Ladislao ve Galil 2004).

Güler (2008) yaptığı tez çalışmasında, sucul ortamlardan fenol, 2-klorofenol (2-KF) ve 4- klorofenolü (4-KF) gidermek için biyolojik materyal olarak canlı *A. niger*'in kullanım potansiyelini belirlemeye çalışmıştır. Fenol, 2-KF ve 4-KF' ün biyosorpsiyonu üzerine biyokütle konsantrasyonu, başlangıç pH'ı, başlangıç fenol ve klorofenol konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi deneysel parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Arıtım sonucunda fenol ve 2-KF 48 saat içinde dengeye ulaşırken 4-KF 96 saatlik biyosorpsiyon işleminden sonra dengeye ulaşmıştır. Denge sonunda her üç bileşik için de düşük kirletici konsantrasyonlarında % 90'nın üzerinde giderim verimine ulaşılmıştır. Fenol, 2-KF ve 4-KF biyosorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri analiz edilmiştir ve Langmuir izoterm modelinin biyosorpsiyonu en iyi tanımlayan model olduğu bulunmuştur.

Karacakaya (2009) yaptığı tez çalışmasında, reaktif boyar madde ve fenol içeren atıksuların arıtımında, *Synechocystis* sp. ve *Phormidium* sp. siyanobakterileri ile, fenol ve Reactive Black B, Remazol Blue, Reactive Black B' nin giderim değerleri BG 11 besiyerlerinde incelemiştir. Çalışma Reactive Red için pH 9.5 de Remazol Blue ve Reactive Black B için pH 8.5 de yapılmıştır. Boyar madde ve fenol giderimine triakontanol içeren ve içermeyen ortamlarda bakılmıştır. Yapılan çalışmada triakontanol hormonu içeren besiyerinde, *Synechocystis* sp., 25 ppm Reactive Red içeren ortamda % 25.7, 25 ppm Remazol Blue içeren ortamda %37.5, 25 ppm ve Reactive Black B içeren ortamda % 29.3 giderim yapmıştır. *Phormidium* sp. ise 25 ppm Reactive Red ve triakontanol hormonu içermeyen ortamda % 35.4, 25 ppm Remazol Blue ve triakontanol hormonu içeren ortamda % 25.5, 25 ppm Reactive Black B ve triakontanol hormonu içeren ortamda % 28.3 olmak üzere en yüksek giderimi yapmıştır. Fenol ile yapılan çalışmalar triakontanol hormonu içeren ve içermeyen ortamda aydınlıkta ve karanlıkta yapılmıştır. Artan fenol konsantrasyonlarında (25-500) yapılan denemelerde aydınlık ortamda fenol giderimi % 98.5 ile % 100 arasında, karanlık ortamda ise % 97.2 ile % 100 arasında olmuştur.

Avcı (2010) yaptığı tez çalışmasında, Pt, Al ve Al/Al₂O₃ elektrotların atık sulardaki fenolün giderilmesindeki etkinlikleri araştırmıştır. Deneyler %3,5 NaCl + 50 ppm fenol çözeltisi kullanılarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada üç elektrot

tekniki kullanılarak 0,1V/s tarama hızıyla farklı döngü sayılarında(1,25,50,150) dönüşümlü voltomogramlar elde edilmiştir. İkinci aşamada ise anot ve katot elektrotları arasına 2,5 V potansiyel uygulayarak 540 dakika elektroliz işlemi uygulanmıştır. Üç elektrot yöntemi ile elde edilen dönüşümlü voltomogramlar sonrasında ve elektroliz işlemi sonrasındaki UV spektrumlarında başlangıçtaki fenolün spektrumunun değiştiği gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Pt elektrot kullanıldığında fenolün elektrooksidasyona uğrayarak uzaklaştığı, Al ve Al/Al₂O₃ elektrotlar kullanıldığında ise elektrooksidasyon ile elektrokoagülasyon birlikte gerçekleşerek fenolün uzaklaştırıldığı belirlenmiştir.

Türkoğlu (2010) yaptığı tez çalışmasında, sudaki fenolik kirleticilerin biyokütle kökenli aktif karbon ile ticari aktif karbona adsorpsiyonu ve doymuş aktif karbonların mikrodalga enerji ile rejenerasyonunun gerçekleştirmeye çalışmıştır. Çalışmada, ilk aşamada çay fabrikasından elde edilen çay atığının demineralizasyonu gerçekleştirilmiştir. ikinci aşamada orijinal ve demineralize çay atığından, fosforik asit kullanılarak mikrodalga aktivasyonu ile aktif karbonlar hazırlanmıştır. Sularda önemli kirlilik oluşturan fenol bileşikleri aktif karbonlara (üretilen aktif karbonlar ve ticari aktif karbon) adsorplanmıştır. Son olarak fenol kirleticileri adsorplanmış aktif karbonların katı faz mikrodalga reaktör (SPMR) ve ev tipi mikrodalga fırında ayrı ayrı rejenerasyonları yapılmıştır. Böylece başlangıçtaki aktif karbonun performansındaki değişim, adsorpsiyon-rejenerasyon deneyleri sonucunda belirlenmiştir.

Adsorpsiyon-rejenerasyon deneylerinde kullanılan aktif karbonların başlangıç yüzey alanları; ticari aktif karbonun 1036 m²/g, orijinal çay atığından elde edilen aktif karbonun 1152 m²/g' dır. Hidroklorik asit ile demineralize olmuş çay atığından üretilen aktif karbonun yüzey alanı ise 1235 m²/g'dır. Aktif karbonların adsorpsiyon-rejenerasyon döngüsü gerçekleştirilmiş ve aktif karbonların en az beş rejenerasyona kadar kullanılabileceği belirlenmiştir. Sonuç olarak; biyokütlelerden üretilen aktif karbon, mikrodalga enerji ile rejenere edilerek sulardaki fenol ve para-nitrofenolü (PNP) uzaklaştırmada tekrarlı olarak kullanılabileceği ve aktif karbonların mikrodalga enerji ile rejenerasyonunun, enerji ve zaman tasarrufu sağlayarak maliyeti azaltabileceği belirlenmiştir.

2.3 Tuz' un Tarihçesi ve Üretim Teknolojileri

İnsanın tuzu kullanmaya başladığı zaman kesin olmamakla birlikte, tuzla tanışması oldukça eskiye, M.Ö. 10000 yılına kadar uzanır. Çin'de M.Ö. 3000 yıllarında tuz üretildiği tahmin edilmektedir. Tuzla ilgili ilk yazılı belgeler M.Ö. 2250 yıllarına dek uzanır. Türkiye'de de tuz üretimi oldukça eskilere uzanır. Çankırı, Tepesidelik, Kağızman, Tuzluca gibi yatakların en az 1000 yıldan beri işletildiği düşünülmektedir.

Türkçede kökü Latince'den gelme, tuzla ilgili birçok sözcükler farkında olmadan kullanılmaktadır. Latince Salsun salça olarak, tuzun çeşnilendirilmiş anlamına gelen Salcicius kelimesi Sosis olarak dilimize geçmiştir. Kullanmakta olduğumuz Salamura kelimesi Latince "Salmacudus" Sal ve Maria kelimelerinin birleşmesinden meydana gelmiş olup, tuzlu su anlamını taşımaktadır.

Ekonomik bir değer taşıyan tuz kaynakları katı ve sıvı olarak ikiye ayrılmaktadır. Tuz sıvı halde denizlerde, tuzlu su kaynaklarında ve katı halde kaya tuzu şeklinde bulunmaktadır.

Tuz doğada sıvı ve katı olarak bulunmaktadır. Türkiye'de ve dünyada tuz Deniz, Kaya, Kaynak ve göl olmak üzere dört şekilde çıkartılmaktadır. Türkiye'de tuzun çıkartılması; Cumhuriyet tarihinde özel yasa hükümlerine tabi olmuştur. Bu konuda çıkartılan 11.12.1936 tarihli 3078 sayılı Tuz Kanunu 26.06.2001 tarihine kadar yürürlükte kalmıştır. Bu kanunun yürürlük süresi içinde bir takım değişiklikler yapılmış, ancak tuz stratejik öneme sahip ürünler arasında yer almıştır. Bu sebeple ham tuz çıkarılması Devlet tekelinde tutulmuştur. Bu görevi Tekel adı altında faaliyet gösteren kurum üstlenmiştir. 3078 Sayılı Tuz Kanunu'na göre içinde %96 Sodyum Klorür (NaCl) bulunan her türlü madde tuz olarak adlandırılmakta idi.

Bu yasal düzenleme 26.06.2001 tarihine kadar devam etmiş ve 3078 sayılı Tuz Kanunu 26.06.2001 tarihinde yürürlükten kaldırılmış ve Maden Kanunu kapsamına alınmıştır. Türkiye'de tuz eldesi; deniz, göl ve kaya tuzlarından yapılmaktadır. Hacıbektaş,

Tepsidelik, Sarıkaya, Oltu, Kağızman, Kulp ve Sekili önemli tuzlaldandandır. Buralardan elde edilen tuzlar çeşitli safsızlıklar içermektedir. Örneğin Hacıbektaş'ta elde edilen tuzun analizinde % 0,53 suda çözünmeyen maddeler, % 1,65 kalsiyum sülfat, % 98,12 sodyum klorür bulunmuştur.

Tuz Gölü, Karapınar ve Palas gölleri tuz elde edilen önemli göllerdendir. Ankara'nın Şereflikoçhisar İlçesindeki Tuz Gölünde bulunan Kaldırım ve Kayacık tuzlarından yılda 30.000 ton, İzmir Çamaltı Tuzlasından yılda 150.000 ton tuz elde edilmektedir. Deniz suyundan tuz elde edilen yerler arasında ise Pendik (İstanbul), Tekkegöl (Edirne) ve Akçedeniz (Adana) sayılabilir.

Türkiye'de üretilen kaliteli sofratuzunun analizinde, % 0,24 nem, % 0,003 suda çözünmeyenler, % 0,007 kalsiyum, % 60,52 klor ve eser miktarda magnezyum bulunmuştur. 2001 yılı dünya tuz üretimi 225 milyon ton, Türkiye'nin yıllık üretimi 1,8 milyon ton dolayında gerçekleşmiştir. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) verilerine göre Türkiye'deki başlıca kaya tuzu yataklarında tespit edilen toplam rezerv miktarı 867 milyon ton seviyesindedir. Yıllan yıla tuz üretimi değışmekle beraber Türkiye'de son yıllarda, yılda iki milyon ton civarında tuz üretilmektedir.

Ekonomik bir değert taşıyan tuz kaynakları katı ve sıvı olarak ikiye ayrılmaktadır. Tuz sıvı halde denizlerde, tuzlu gözlerde, tuzlu su kaynaklarında ve katı halde de kaya tuzu şeklinde bulunmaktadır. Bitmez ve tükenmez tuz kaynağı olan denizler dünyanın en büyük tuz rezervlerini oluşturmaktadırlar. Denizlerdeki tuzluluk derecesi; denizlerin tatlı su alıp almadıklarına, coğrafik durumlarına ve iklim koşullarına göre değışik miktarlardadır. Örneğin tuz miktarı Baltık Denizinde bir m³ suda 17 kg iken, Kızıldenizde 45 kg'a kadar çıkmaktadır.

Tuz saf halde, yaklaşık %40 Sodyum ve %60 Klordan olmaktadır. Fiziksel özelliklerine bakılacak olursa; erime noktası 800.8 °C kaynama noktası 1412 °C sertliği 25, özgül ağırlığı 2.1-2.35 gr/cm³dür. Doğadan üretildiğı şekliyle rengi gri, sarı, kırmızı, hatta mavi ve yeşil olabilir. Kapalı denizlerde tuzluluk derecesi fazla olmasına karşın, okyanuslarla açık denizlerde hemen hemen aynıdır.

Bugünkü modern işletmecilik yöntemlerinin bilinmediği buhar, elektrik gibi kolaylıkların henüz keşfedilmediği eski çağlardan beri, tuzun üretildiği bir gerçektir. Eski insanlar bol ve ucuz tuz elde etmek için bütün zeka ve becerilerini kullanmışlardır. Tuzlu suyu yanan bir ateşin üzerine serpererek külle karışık siyah bir tuz almak, tuzlu suyu 7/8 mm çapındaki ipler üzerinden geçirerek kristalleşen tuzları toplamak, bir ateşin üzerine yerleştirilmiş oluk şeklindeki tuğlalardan salamurayı ince bir satıh halinde geçirmek yoluyla tuz elde etmek, düşük yoğunluktaki kaynak sularının tuz içerdiği arttırmak için bunları rüzgara karşı kademeli tahta, çalı veya sazlardan yapılmış eğilimli çitler üzerinden akıtmak gibi ilkel bütün yöntemlere başvurmuşlardır.

Tuz, sanayi için de önemli bir girdi maddesidir. Tekstil sanayinde kumaşların boyanması, üretim sularının ön arıtmasında kullanılan iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonu, gıda sanayi, medikal solüsyonların hazırlanması gibi alanlarda tuzdan yararlanılır. Gıda, sağlık, tekstil, çevre gibi birçok endüstri dalları ile de ilgili olan tuz üretimi, geçmişte ve günümüzde stratejik konuma sahip önemli bir konudur. Özellikle gıda, tekstil, cam, deterjan, soda, tıp, petrokimya ve deri sanayileri gibi çok geniş alanlarda kullanımı vardır. Kaliteli tuz günümüzde, geçmişteki tecrübelerle dayanılarak üretilmektedir. Tuz üretimi ise tarihi çok eski dönemlere dayanmaktadır.

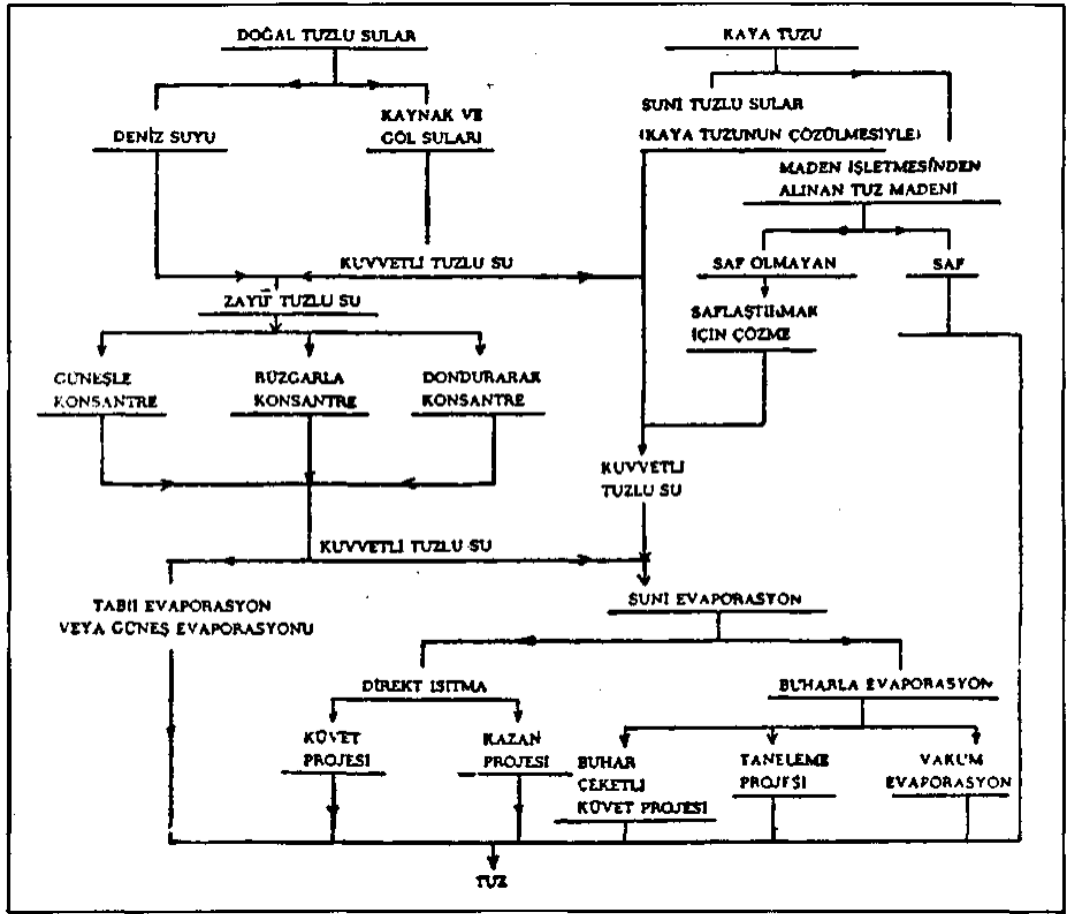
Tuz genellikle toprak altı yataklarından (kaya ve kaynak tuzu), tuzlalardan (rafine tuz), elde edilir. Kaya tuzu ise katı ya da çözelti halinde üretilir. Birinci durumda tuz yatakları nadiren taş ocakları ve daha çok maden ocağı halinde işletilir.

Maden filizi, patlayıcı maddelerle parçalanarak hammadde veya kırma, öğütme ve eleme işlemlerinden sonra, işlenecekleri yere sevk edilir. İkinci durumda ise tuz katmanları içine delikler açılır, içine tatlı su pompalanarak doymuş bir salamura elde edilir ve işleneceği fabrikaya sevk edilir.

Bugün dünyada tuz üretimi, belli başlı iki ana kaynaktan yapılmaktadır:

1. Doğal tuzlu sular

2. Kaya tuzları



Şekil 2.23 Tuz üretim yöntemleri ve çeşitli sodyum tuzları

Dünyanın çeşitli bölgelerinde uygulanan tuz üretim yöntemleri, tuz kaynağına, iklim koşullarına, doğaya ve ekonomik koşullara bağlı olarak büyük değişiklikler gösterirler. Yukarıda genelde uygulanan tuz üretim yöntemleri şematik olarak gösterilmektedir (Şekil 2.23).

Yukarıda görüldüğü gibi tuz üretim yöntemleri, üretim kaynaklarına bağlı olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Bunlardan biri doğal tuzlu sulara uygulanan buharlaştırma (evaporasyon) yöntemi, diğeri ise kaya tuzlarına uygulanan klasik madencilik yöntemleridir.

Buharlaştırma (Evaporasyon) yöntemi; deniz, göl ve diğer doğal tuzlu (kaynakların) suların güneş altında buharlaşması sonucu tuzun kristalleşmesi esasına dayanır. Bu yöntemin uygulanabilmesi için o bölgenin iklim koşullarının uygun olması gerekir. Doğada tuzlu sular; deniz, tuzlu göl, tuzlu su kaynaklarından oluşur. Tuz üretiminde en eski ve en yaygın yöntem olan güneşte buharlaştırma yöntemi basitliği ve ekonomik olması nedeniyle, bugün de birçok yerlerde uygulanmaktadır.

Kaya tuzlarına uygulanan klasik madencilik yöntemleri, yer kabuğu içerisinde birikim yapmış tuz yataklarından üretim bazı klasik madencilik yöntemleriyle yapılır. Bu yöntemler iki ana başlık altında toplanabilir. Bunlardan biri yeraltına inilerek tuzu yerüstüne çıkarmak için uygulanan oda topuk yöntemidir. Diğerisi ise yeri ve hacmi kesinlikle belirlenen tuz yataklarına tatlı su enjekte edilerek, suda eriyen tuzun yeryüzüne çıkarılması olan çözelti madenciliği (Suda Eritme) yöntemidir. Birçok durumda çok daha ekonomik bir sistem olan çözelti madenciliği bilgi, deneyim ve teknik isteyen, ilk yatırım maliyetleri fazla olan bir yöntemdir.

Türkiye’de tuz üretiminin büyük bir miktarı Tuz Gölü’nden elde edilen ham tuzdan gerçekleştirilmektedir. Ham tuz NaCl dışında suda çözünen ve çözünmeyen safsızlıkları da içermektedir. Kimya endüstrisinde, ham tuz su ya da brinede safsızlıklarla birlikte çözünmektedir. Bu yüzden, brinenin prosese verilmeden önce saflaştırılması gerekmektedir. Brinede çözünmüş ham tuzdan gelen safsızlıklar kimyasallarla çöktürülmekte ve çeşitli proseslerle uzaklaştırılmaktadır.

Tuz üretiminde ilk aşamada üretilen tuz, ham tuz olarak adlandırılmaktadır. Tuzun üretilmesindeki en önemli aşama, mevcut tuz kaynaklarından elde edilen çözelti veya kaba tuzun buharlaştırılma yoluyla aşırı doymunluğa getirilip, daha sonrasında kristallendirilerek saflaştırma işlemine tabii tutulmasıdır.

Mevcut tuz yataklarından temin edilen katı veya çözelti halindeki tuzların saflaştırılmasında uygulanan işlem, yüksek sıcaklıkta doymunluğa getirilen tuz çözeltilerinin kristallendirilmesidir. Tabiatla, tuzlardan elde edilen kristal tuzun

içerdiği safsızlıklardan dolayı fiyatı çok düşük ve birçok endüstride rafine edilmeden kullanılma şansı yoktur.

Yapılan tez çalışmasında yaygın bir kullanım olan elektorkoagülasyon yönteminin brine çözeltisinde uygulanması amaçlandı.Brinedeki safsızlıkların bu yöntem ile çöktürülmesi ve optimazyon deneyleri sonunda uygun optimum değerlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bununla birlikte bu konuda yapılacak fabrikasyon çalışmaları için Ar-Ge çalışması niteliği taşımaktadır.

Tuzların Özellikleri ve Kullanım Alanları;

Tuzların çoğu artı ya da eksi yüklü atomlardan ya da iyon denen atom gruplarından oluşur;

- Artı yüklü iyonlar (katyonlar) metalden, eksi yüklü iyonlar (anyonlar) ise asitten gelir.
- Katı haldeki bir tuzun iyonları, belirli bir yerleşim düzeni içinde bir araya gelerek bir kristal oluştururlar.
- Kristalin biçimi tuzdan tuza değişir; örneğin; sodyum klorür kristalleri her zaman küp biçimindedir.
- Tuzların çoğunun kristal hidratlı haldedir, yani kristal yapısına belirli oranda su bağlanmıştır.
- Bu kristalleşme suyu tuzun ısıtılması yoluyla ayrılabilir ve böylece susuz bir yapı elde edilir.
- Çok bilinen bir örnek, su katıldığı zaman mavi bir çözelti oluşturan beyaz, susuz Bakır sülfat tozudur. Bu mavi çözelti buharlaştındığında hidratlı mavi bakır sülfat kristalleri elde edilebilir,
- Tuzların çoğu suda çözünerek (eriyerek) bir çözelti oluşturur. Ama bazı tuzlar suda çözünemez; iki çözelti arasındaki bir tepkime sonucu oluşan bu tür bir tuz dibe çökerek ayrılır ve bir çökelti (katı madde) oluşturur,
- Tuzlar iyonlardan oluştuğundan, suda çözündükleri zaman elektriği iletebilirler.
- Birçok kayaçta tuz bulunur; bu kayaçlardan bazıları, örneğin kireçtaşı, büyük ölçüde kalsiyum karbonat tuzundan oluşmuştur.

- Havadaki karbon dioksitin çok az, miktarı suda çözünerek seyreltik bir asit oluşturur; bu asit de kayaç tuzlarının birçoğunu çözer.
- Bu nedenle ırmaklar, göller, özellikle de denizler ve okyanuslar büyük miktarlarda çözünmüş tuz içerirler ve en geniş doğal tuz çökelekleri kurumuş su yataklarında bulunur.
- Eğer doğada tuzlar olmasaydı, bazı bitkiler ve hayvanlar da olmazdı.
- Ayrıca tuzun evlerde, tıpta ve sanayide önemli kullanım alanları vardır,

2.3.1 Tuz kaynaklarından tuz üretim yöntemleri ve çeşitli sodyum bileşikleri

Ekonomik bir değer taşıyan tuz kaynakları 3'e ayrılmaktadır:

1. Deniz suyunun kurutulmasıyla elde edilen 'deniz tuzu'.
2. Deniz veya kaya tuzunun rafine edilmesiyle elde edilen 'sofra tuzu'.

Deniz suyu; Dünyamızın yaklaşık %70'ini denizler oluşturur. Deniz suyunun da %3,5'ini tuz oluşturmaktadır. Bu oran, denizden denize %1 ile % 4,5 arasında değişiklik göstermektedir. Denizlerden tuz elde etme yöntemi en eski yöntemlerden biridir. Deniz kenarlarına suni göller yapılır, deniz suyu bu suni göllere alınır, güneş enerjisiyle buharlaştırılıp, arta kalan tuz alınarak elde edilir. Deniz suyunda, çok fazla miktarda bulunan sodyum klorla birlikte, doğada bulunan ve suda çözülebilen 84 elementte bulunmaktadır.

Deniz tuzu, kaya tuzu, özellikle de kristal tuz, elementler ve iz elementler bakımından birbirlerine oldukça yakındırlar. Denizlerin tuzu mineraller açısından oldukça zengindir. Ancak deniz tuzu, çevre kirliliğinden dolayı, ağır metallerle yüklüdür. Bunun yanı sıra neredeyse bütün deniz tuzları rafine edilmektedirler.

Sofra tuzu; Rafine edilmiş tuzun kaynağı; deniz ve kaya tuzudur ve 84 element içerir. Bu doğal tuzlar rafine edilerek içerisindeki 82 element ve iz elementler alınır, geriye sadece saf sodyum klor kalır. Böylece rafine tuzun doğal tuzla hiçbir ilişkisi kalmaz. Bundan dolayı sofratuzunun insan vücuduna faydasından çok zararı vardır. Çünkü sofratuz insan vücudundan dışarı atılması gereken bir maddedir.

Vücuttan bu tuzun dışarı atılabilmesi için 1 gram tuza karşılık, 23 misli suya ihtiyaç duyulur. Vücutta yeteri kadar su varsa; böbrekler günde 5-7 gram kadar tuzu dışarı atabilir.

Vücutta yeteri kadar su yoksa, bu zehri dışarı atabilmek için hücrelerdeki su kullanılır. Hücre suyu bu iş için fazla miktarda kullanılırsa, hücrelerde su kıtlığı başlar ve hücreler ölür. Eğer hücre ölmeyip mutasyona uğrarsa, vücutta çeşitli hastalıklar ortaya çıkar.

Rafine edilmiş tuzun, tansiyonu artırmasının sebebi işte burada yatar. Çünkü yüksek tansiyon, vücutta sürekli bir su kıtlığının ürünüdür. Rafine tuzu vücuttan çıkarmak için hücre feda edilince, vücudun hızlı bir biçimde kuruma süreci başlar. Vücut su ile nötrleştiremediği sofra tuzunu kemikler ve eklemler üzerinde kristalleştirir. Buda uzun vadede vücudun ölümüne yol açacak organizma bozukluklarına sebep olur. Adi tuz hem insan ve hayvan besininin çok önemli bir unsuru hem de tüm sodyum ve klorlu bileşiklerin ana ham maddesini oluşturmaktadır. Sodyum hidroksit, sodyum sülfat, sodyum karbonat, klorür asidi, sodyum fosfatlar, sodyum klorat ve sodyum klorit gibi birçok kimyasal bileşiğin temel başlangıç maddesidir. Pratik olarak üretilen klorun hemen tamamı sodyum klorürden sağlanmaktadır.

Bunların dışında bazı iyon değiştiricilerin rejenerasyonu ve organik kimyasal maddelerin hazırlanmasında sodyum klorürün birçok uygulamaları söz konusudur. Ayrıca, insanların günlük hayatında gıdaların hazırlanması ve korunmasında kullanılan çok önemli bir maddedir.

Kaya tuzu; hemen hemen dünyanın pek çok yerinde bulunup çıkarılmaktadır. Ancak kristal tuza, şu ana kadar dünyanın pek az yerinde rastlanmıştır. Kristal tuzların en önemlisi; Pakistan sınırları içinden geçen Himalaya sıradağlarının altında bulunan Himalaya Kristal Tuzudur.

Himalaya Kristal Tuzu, yaklaşık olarak 250 milyon yıl önce ana denizin kuruması sonucu oluşmuştur. Himalaya Kristal Tuzunu kaya tuzundan ayıran en önemli özelliği

ise; yüksek basınç altında kristalleşmiş olmasıdır. Denizleri kurutan yüksek güneş enerjisinin belli bir kısmı bu tuzlarda hapsolarak depo edilmiştir. Himalaya Kristal Tuzu, su içinde çözöldüğünde, milyonlarca yıl önce içinde depo ettiğı bu güneş enerjisini tekrar suya verir.

Yapılan laboratuvar araştırmaları; gerek kristal oluşumu açısından, gerek minerallerin bileşimleri açısından ve gerekse de çıkarılış-üretim biçimi açısından dünyadaki en kaliteli tuzun, Himalaya Kristal Tuzu olduğunu ispatlamıştır. Himalaya Kristal Tuzu; kristalleşme evrimini tamamladığından dolayı molekül yapısı çok küçük ve incedir. Bundan dolayı bu kristal tuz kollodialdır ve hücre içerisine çok rahat bir biçimde girebilmektedir.

Kaya tuzu ile kristal tuz arasındaki bu fark, taş kömürü ile elmas arasındaki farkla aynıdır. Taş kömürü ile elmas kimyasal açıdan aynı minerallere sahiptirler ve her ikisi de karbon atomundan meydana gelmişlerdir.

Kömür kristalleşme evrimini tamamlayamadığı için siyahtır ve saydam değildir. Elmas ise; çok yüksek bir basınç altında yoğunlaşarak saydamlaşmış, sertleşmiş ve parlaktır. İşte kaya tuzu ile kristal tuz arasındaki fark böyledir. Kaya tuzu oldukça kaba bir molekül yapısına sahiptir ve hücre içine girmesi oldukça zordur. Kristal tuz ise bunun tam tersidir.

Dünyadaki tuz kaynaklarının başında sular gelmektedir. Su kaynaklarındaki tuzun %97.61'i de okyanuslardır. Okyanuslardaki tuz oranı, bu su kütesinin bulunduğu iklim kuşağına, akıntılara ve söz konusu su kütlelerine karışan akarsulara bağılı olarak değişir.

Genel olarak okyanusların toplam hacminin %3'ünü tuzlar meydana getirir. Bazı iç denizlerde veya kara içi sularda bu oran %15'e kadar çıkabilmektedir.

Okyanus ve denizler dışındaki diğer önemli tuz kaynakları göller ve tuz bakımından zengin akarsular ile yer altı sularıdır. Başlıca tuz kaynaklarının su kütleleri ve tuz miktarları çizelge 2.11'de verilmiştir.

Çizelge 2.12 Başlıca tuz kaynağı olan su kütleleri ve tuz miktarları

	Miktar (bin m ³)	%
Okyanuslar	1.370.000	97.610
Buzullar, buz ve kar	29.000	2.080
Toprak suyu	4067	0.295
Kaynak suları ve akarsular	126	0.009
Tuzlu göller	104	39.080

Kimya endüstrilerinde birçok sodyum tuzu yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunların büyük bir kısmı doğrudan veya dolaylı olarak adi tuz yani sodyum klorürden üretilmektedir. Bu tuzların endüstrideki fonksiyonları daha çok anyonları bakımından olmaktadır. Dolayısıyla, bu tuzlarda sodyum iyonuna aktif olan bir anyonun taşıyıcısı olarak bakılabilir.

Bu bölümde, sodyum klorür başta olmak üzere bazı sodyum bileşikleri endüstriyel anlamda incelenecektir. Ancak sodyum bileşikleri bunlarla sınırlı değildir ve çeşitli özellikleri bakımından endüstriyel kimyanın başka bölümlerini oluştururlar. Örneğin, alkali endüstrileri, fosfat endüstrileri gibi.

Kimyada Tuzlar; Tuz, kimyada, bir asitle bir bazın tepkimeye girmesi neticesinde meydana gelen maddedir. Tuz bazdaki artı yüklü iyonla asitteki eksi yüklü iyonun tepkimesi neticesinde meydana gelir. Asitle baz arasındaki tepkime nötrleşme tepkimesi olup bu esnada tuz ve su ortaya çıkar. Erimiş tuz veya çözelti halindeki tuzların çoğu eksi ile artı yüklü iyonlarına ayrışır ve elektriği iletir. Tuz adı ayrıca sofr tuzu veya sodyum klorür (NaCl) için de kullanılır.

Tuzları çeşitli şekilde sınıflandırmak mümkündür. Sınıflandırmanın birisi tuzun bünyesinde OH⁻ veya H⁺ iyonunun olup olmayışına bağlı olmaktadır. Bu sınıflandırmada

tuzlar normal, asidik ve Bazik tuzlar şeklinde sınıflandırılır. Normal tuz; tam nötrleşme ürünü olup, meydana getirici asit ve baz kuvvet olarak birbirine denktir. NaCl, NH₄Cl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na₃PO₄ ve Ca₃(PO₄)₂ birer normal tuzdur.

Bazik tuzlar; Bazik tuzlar, bünyelerinde en az bir OH iyonu bulunduran tuzlardır. Suda çözüldükleri zaman ortamı bazik yaparlar. Pb(OH)Cl, Sn(OH)Cl ve Al(OH)₂Cl'de olduğu gibi. Diğer sınıflandırma metodunda ise, basit, çift ve kompleks tuzlar şeklinde sınıflandırılır. NaCl, NaHCO₃ ve Pb (OH)Cl gibi tuzlar basit tuzlardır.

Çift tuzlar; Çift tuzlar iki basit tuzdan meydana gelen tuzlardır. Bunlar suda çözüldükleri zaman kendilerini meydana getiren iyonlara ayrışır. Şaplar da çift tuzlar sınıfına girer. Na Al(SO₄)₂ ve NH₄Cr(SO₄)₂ birer çift tuzdur. Kompleks tuzlar, asit kökü aynı olan iki basit tuzun kompleks kök vererek meydana getirdiği tuzlardır. K₄Fe(CN)₆, K₃Fe(CN)₆, birer kompleks tuzdur. Bunlar suda çözüldükleri zaman kendini meydana getiren tuzların iyonlarına ayrışmazlar. Tuzlar, önce metalin ismi, sonra asidin kökü söylenerek adlandırılır. Na₂SO₄ = sodyum sülfat, KCl = potasyum klorür, KHCO₃ = potasyum Hidrojen karbonat (potasyum bikarbonat) gibi.

Bazı tuzlar, kuvvetli asit ve zayıf bazdan veya kuvvetli baz ve zayıf asitten meydana gelmiştir. Bu tuzlar suda çözüldükleri zaman hidrolize uğrarlar ve çözeltiyi asidik veya bazik yaparlar.

Tuzların elde edilişi

Asit ve bazların nötrleşmesinden elde edilirler:

BAZ + ASİT ----- Tuz + Su

Metallere asit tesir ettirmekle elde edilirler:

METAL + Asit ----- Tuz + H₂

Bazik bir oksite anhidrit tesir ettirmekle elde edilirler:

Bazik Oksit + anhidrit ----- Tuz

Elementlerinden elde edilebilirler:

Metal + HALOJEN ----- Tuz

Metallere baz tesir ettirmekle elde edilirler:

METAL + Baz ----- Tuz + H₂

Bazik bir oksite asit tesir ettirmekle elde edilirler:

Bazik Oksit + Asit ----- Tuz + Su

Bir metal(6A grubu) ile ametalin (7A grubu) tepkimesiyle elde edilirler:

Metal + Ametal ----- Tuz

2.3.1.1 Sodyum klorür veya adi tuz

Adi tuz hem insan ve hayvan besininin çok önemli bir unsuru hem de tüm sodyum ve klorlu bileşiklerin ana ham maddesini oluşturmaktadır. Sodyum hidroksit, sodyum sülfat, sodyum karbonat, klorür asidi, sodyum fosfatlar, sodyum klorat ve sodyum klorit gibi birçok kimyasal bileşiğin temel başlangıç maddesidir. Pratik olarak üretilen klorun hemen tamamı sodyum klorürden sağlanmaktadır. Bunların dışında bazı iyon değiştiricilerin rejenerasyonu ve organik kimyasal maddelerin hazırlanmasında sodyum klorürün birçok uygulamaları söz konusudur. Ayrıca, insanların günlük hayatında gıdaların hazırlanması ve korunmasında kullanılan çok önemli bir maddedir.

Üretim Yöntemleri; Sodyum klorür üretiminde kullanılan yöntemler kaynaklarına bağlı olarak dört grupta toplanabilir. Bunlar,

- a. Kaya tuzu,
- b. Deniz suyu,
- c. Tuzlu göl suları,
- d. Yapay veya doğal kuyu tuz çözeltileridir.

a) Kaya Tuzu: Kaya tuzunun çıkarılması kömür madenciliğine benzer yöntemler ile yapılır. Bunun için bir ana kuyu ile tuz yatağına inilir. Buradan açılan galerilerden alınan tuz parçaları yüzeye çıkarılır ve istenilen tane büyüklüğüne kadar kırıcılarda kırılır. Bu ilk kaba kırma işleminden sonra içinde bulunan safsızlıklardan temizlenir. Kaya tuzu içinde bulunan safsızlıkların en önemlisi kalsiyum sülfat veya alçı taşı

(CaSO₄2H₂O) olmaktadır. İlk temizleme işleminden sonra kaya tuzu ikinci bir kırıcıdan geçirilerek satışa sunulur.

b) Deniz Suyundan Tuz Üretimi: Deniz suyu yaklaşık % 3,5 oranında sodyum klorür ihtiva etmektedir. Bu değer tuzun doygunluk değerinden çok düşüktür. Bu nedenle, iklimin uygun olduğu bölgelerde güneş enerjisi ile buharlaştırma (solar evaporasyon) yöntemi kullanılarak deniz suyu geniş havuzlarda buharlaştırılarak tuzun kristalizasyonu sağlanır. Buharlaştırmanın hızı havanın nemine, rüzgâr hızına ve absorblanan güneş enerjisi miktarına bağlıdır. Deniz suyunun bileşimi bölgelere göre değişirse de ihtiva ettiği tuzların % 99'dan fazlasını sekiz iyon oluşturmaktadır. Bunlar; % 54,8 klorür, % 30,4 sodyum, % 7,5 sülfat, % 3,7 magnezyum, % 1,2 kalsiyum, % 1,1 potasyum, % 0,3 karbonat ve % 0,2 bromürdür.

Birbirine geçişler ile bağlı olan çok geniş yüzeyli havuzlara (tuzla) alınan deniz suyu güneş ve rüzgârın etkisiyle buharlaştırılarak tuzun çökeceği derişikliğe kadar getirilir. Suyun arka arkaya girdiği ve buharlaştığı çeşitli havuzlarda çöken tuz ortamın Baume` dercesine, yani çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak değişik saflıkta olmaktadır. Örneğin, 25-27 °Be` arasında çöken tuz % 98 lik en temiz üründür. Bundan sonra 27-29 °Be` arasında çöken tuz ise % 92-95 lik olup, en fazla miktarda çöken kısımdır. Daha sonra tuzlama işlerinde kullanılacak olan kaba bir ürün elde edilir. Bu tür tuzlalarda deniz suyundan tuz üretimi aşamalarını şu şekilde özetlemek mümkündür.

- Deniz suyunun ön buharlaştırma havuzlarına alınması
- Bu havuzlarda Fe₂O₃, CaCO₃ ve CaSO₄ bileşiklerinin çökeltilmesi amacıyla ön buharlaştırma işleminin yapılması
- Sodyum klorür doygunluk sınırına gelen çözeltinin üretim havuzlarına alınarak derişiklendirilmesi ve tuzun kristalizasyonunun sağlanması
- Na₂SO₄ ve MgSO₄ çökmesi başlamadan çözeltinin üretim havuzlarından uzaklaştırılması
- Üretim havuzlarında biriken tuzun sezon sonunda toplanması

c) Tuzlu Göl Suları: Tuzlu göllerden tuz üretiminde de yine güneş enerjisinden yararlanılarak, deniz suyunda olduğu gibi tuzlalarda üretim yapılmaktadır. Ancak tuz oranı yüksek olan göllerde modern tuzlaların yanı sıra yaz aylarında meydana gelen hızlı buharlaşma sonunda gölün seviyesi düşmekte ve doğal olarak kenarlarda tuz kristalizasyonu olmaktadır. Gerek tuzlalarda üretilen tuz gerekse doğal olarak biriken tuz depolanarak rafine edilmektedir.

d) Yapay veya Doğal Kuyu Çözeltileri: Kaya tuzu yatağına bir sondaj işlemiyle kuyu açılır ve tuzlu kısma su pompalanır. Elde edilen doymuş çözelti yukarıya çıkarılır ve daha sonra saflaştırma işlemleri uygulanır. Kuyuların hazırlanmasında, tuz yatağına bir seri kuyu açılır ve su bir kuyu içinden gönderilir. Birbirine yakın olan iki kuyu arasındaki tuzu çözen su doymuş çözelti halinde birincisine bağlı kuyulardan dışarı alınır. Bu şekilde çalışma verimliliği artırmaktadır. Aslında, derin olmayan kuyulara suyu bir borudan pompalayıp tuzlu çözeltinin diğer borudan çıkarıldığı yöntem yıllardır kullanılmaktadır.

Tuzun Rafinasyonu prosesi ; Tuz çözeltilerinin kristallendirilmesindeki güçlük, tuzun çözünürlüğünün sıcaklıkla pek fazla değişmemesinden kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı, derişik sodyum klorür çözeltilerinin yalnızca soğutulması ile kristallenme sağlanamaz. Sıcak çözeltinin buharlaştırılması sonucu çözücü azalmasından dolayı tuz çökerek ayrılabilir. Dolayısıyla kristellendirme ancak bir buharlaştırma işlemi ile gerçekleştirilir. Rafine tuz elde etmek için hazırlanan doymuş tuz çözeltileri, doğrudan evaporatörlere gönderilebilirse de, doğal tuz çözeltileri veya yeraltı madenciliği ile kuyulardan elde edilen doymuş tuz çözeltilerine buharlaştırma işlemi uygulanmadan önce içindeki safsızlıklardan temizlemek için bir ön temizleme işlemi uygulanmalıdır. Tuzlu sularda bulunan safsızlıklar ya tuz yataklarının oluşumu sırasında tuzla birlikte kristallenen CaSO_4 , CaCO_3 ve Fe_2O_3 bileşikleri, ya tuz kristalleri arasında kalan MgCl_2 , MgSO_4 vs. gibi kolayca çözünen bileşikler ya da kükürtlü bileşiklerden kaynaklanan ve tuzlu suda çözünmüş olarak bulunan H_2S gazıdır.

Belirtilen safsızlıklar analitik yöntemler ile ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra tuzlu sulara uygulanan buharlaştırma işlemlerini iki grupta toplamak mümkündür. Bunlardan

ilki, tuzlu suların direkt veya indirekt ısıtılan tavalarda buharlaştırılması işlemidir. Bunun çok çeşitli uygulamaları bulunmaktadır.

İkinci yöntem ise, vakum evaporatörlerinde buharlaştırma işlemidir. Çalışma prensibi aynı olmasına rağmen, teknik donanımları birbirinden farklı olan birçok evaporatör tipleri geliştirilmiş ve endüstride uygulanmaktadır. Bu vakumlu buharlaştırıcının asıl kısmı tuzlu çözeltinin vakumda buharlaştırılmasıyla derişiklendirildiği borulu bir kazandır. Ayrılan tuz kristalleri belli bir kısımda toplanır ve zaman zaman anahtarı yardımıyla başka bir bölmeye aktarılır. Burada tuzlu su ile yıkanan tuz kristalleri vakumun kaldırılmasıyla dışarı alınır. Tabanda biriken tuzlu çözelti (salamura) tekrar buharlaştırma kazanına devrettirilir.

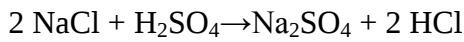
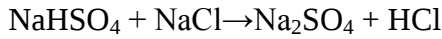
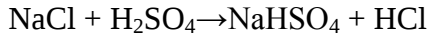
2.3.1.2 Sodyum Sülfat

Sodyum sülfat; endüstrinin ihtiyacına bağlı olarak susuz (anhidrit) olarak veya on mol su ile kristallenmiş hali olan glauber tuzu şeklinde üretilmektedir. Sodyum sülfat kraft kâğıt hamuru hazırlanmasında sodyum sülfüre dönüştürülerek kullanılır. Deterjan hazırlanmasında katkı maddesi olarak çok fazla tüketilmektedir. Bundan başka cam ve seramik yapımında, bazı boyar maddelerin hazırlanmasında, tekstil endüstrisinde ve tıpta kullanılmaktadır.

Sodyum sülfat doğal tuz çözeltilerinden kristalizasyon ile ayrılabilirdiği gibi sülfat asidi veya amonyum sülfatın adi tuz ile reaksiyonundan üretilmektedir. Ayrıca, viskoz rayonu, sellofan, klorür asidi, sodyum bikromat, fenol, formik asit üretiminde ve tinkalden borik asit üretiminde yan ürün olarak elde edilmektedir. Bakırlı pirit cürufklarının NaCl ile kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin işlenmesi sırasında da sodyum sülfat oluşmaktadır. Türkiye’de Acı göl, Tersakan ve Bolluk gölleri önemli ölçüde sodyum sülfat içermektedir. Bu göllerde yazın suların buharlaşması ile kalın tabakalar halinde glauber tuzu ayrılmaktadır.

Sodyum Sülfat Üretim Yöntemleri

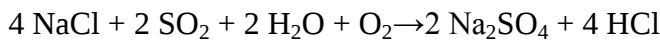
a) Tuz-Sülfat Asidi Yöntemi: Adi tuz üzerine sülfat asidi etkisiyle sodyum sülfat şu reaksiyonlar gereğince üretilmektedir. Bu reaksiyonlar ile aynı zamanda klorür asidi de üretilmektedir.



İlk reaksiyon oda sıcaklığında başlar ve 150-300 °C arasında tamamlanır. Meydana gelen sodyum bisülfatın ortamdaki sodyum klorür ile reaksiyona girerek sodyum sülfat vermesi reaksiyonu 600 °C civarında tamamlanır.

Genellikle tuz ve stokiometrik oranda sülfat asidi bir Mannheim tipi fırında karıştırılarak tek basamakta sodyum sülfat ve hidrojen klorüre dönüştürülmektedir. Fırın içi aside dayanıklı refrakter tuğlalar ile döşenmiş, dışı ise çelikten yapılmıştır. Fırındaki reaksiyon karışımı merkezdeki döner bir mile bağlı kollar üzerindeki kürekler yardımı ile sürekli olarak karıştırılır. Adi tuz ile sülfat asidinin devamlı olarak karıştırılıp ısıtıldığı döner fırınların kullanılmasıyla da sodyum sülfat üretilmektedir.

b) Hargreves Yöntemi: İlk olarak Avrupa’da kullanılmış olan bu yöntemin esası, tuzdan hazırlanmış briketler üzerinden 500-600 °C de SO₂ ve O₂ karışımı ile su buharı geçirilmesi sırasında oluşan reaksiyona dayanmaktadır. Robinson yöntemi olarak da bilinmekte olan bu metot artık endüstriyel önemini kaybetmiştir.



Bunların dışında, çeşitli şekilde elde edilen sodyum sülfat çözeltileri yüksek sıcaklıkta buharlaştırılarak veya glauber tuzunun tuğla astarlı döner fırınlarda ısıtılması sonucu suyu giderilmek suretiyle de sodyum sülfat üretilmektedir.

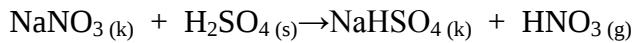
c) Glauber Tuzu Üretimi: Kritik sıcaklık olan 32,4 °C nin üstünde susuz sodyum sülfat (anhidrit), altında sodyum sülfat dekahidrat (glauber tuzu) katı fazı oluşturmaktadır. 32,4 °C nin üstündeki sıcaklıkta yapılan buharlaştırma ile susuz sodyum sülfat ayrılır, bununla birlikte bu sıcaklıkta hazırlanan doymuş çözelti soğutulacak olursa glauber tuzu kristallenerek izole edilir. Dolayısıyla sıcak ve doymuş çözelti vakumda buharlaştırılarak soğutulursa (adyabatik vakum evaporatörleri), hem buharlaşma hem de soğuma nedeniyle glauber tuzu ayrılmaktadır. Endüstride glauber tuzu elde edilecek çözelti ya ham sodyum sülfattan ya da doğal tuzlu sulardan elde edilmektedir. Bu durumda ortamda bulunan safsızlıkları önce uzaklaştırmak gerekmektedir. Örneğin, ortamda olabilecek sülfat asidini nötralleştirmek veya demir, alüminyum ve kalsiyumu çöktürmek için kireç sütü katılır. Çözeltinin durulması beklenir ve berrak kısım kristalizörlere gönderilerek glauber tuzunun oluşumu sağlanır. Esasında glauber tuz

2.3.1.3 Sodyum Hidrojen Sülfat

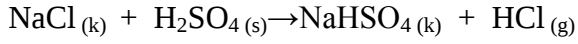
Sodyum hidrojen sülfat endüstride kolay kullanılan katı bir asit olup sülfat asidi gibi reaksiyon verir. Endüstriyel temizleme işlemlerinde ve metal paklanması için kullanılır. Ayrıca, az da olsa, boyar madde banyolarında ve çeşitli kimyasal proseslerde kullanımı söz konusudur.

Sodyum Hidrojen Sülfat Üretimi

Sodyum hidrojen sülfat, nitrat kaynağı olarak Şili güherçilesinin kullanıldığı yıllarda, sodyum nitratın sülfat asidi ile reaksiyonundan elde edilirdi. Bu üretim şeklinin temelini oluşturan reaksiyon 85-100 °C lerde tamamlanmaktadır.



Daha sonraları, adi tuz ile sülfat asidinin reaksiyonuna dayanan Mannheim prosesi ile üretilmiştir. Reaksiyon 150-300 °C ler arasında tamamlanmaktadır.



2.3.1.4 Sodyum Nitrat

Doğal sodyum nitrat Şili nitratı (güherçilesi) olarak bilinir. Çünkü en önemli doğal sodyum nitrat yatakları Şili’de bulunmaktadır. Şili nitratı 19. yüzyılın ikinci yarısında dünya azotlu gübre ihtiyacının yaklaşık % 70’ini karşılamıştır. Yüksek kaliteli bir ürün hem endüstri için hem de gübre olarak aranan bir maddedir. Doğal sodyum nitrat az da olsa Anadolu, Kafkasya, Kolombiya ve Kaliforniya’da bulunmaktadır.

Sodyum Nitrat Üretim Yöntemleri

a) Doğal Sodyum Nitrat Üretimi

Doğal sodyum nitrat, orijinine bağlı olarak, belirli oranlarda NaCl, Na₂SO₄, CaSO₄ ve SiO₂ ihtiva etmektedir. Sodyum nitratın bu safsızlıklardan ayrılarak kristallendirilmesi üretimin esasını oluşturur. Bunun için, ham tuz önce kırılarak belirli tane boyutuna getirilir veya uygulanan yöntemle bağlı olarak gerekirse öğütülür. Bu ham cevher su ile çözülerek, çözünmeyen safsızlıklardan ayrılır. Elde edilen çözeltilerden sodyum nitratın ayrılması, sodyum klorür ile arasındaki soğukta ve sıcakta çözünme farkına dayanır. Sodyum nitratın sıcakta çözünürlüğü, sıcakta ve soğukta çözünürlüğü pek farklı olmayan sodyum klorür ile sodyum sülfatın çözünürlüğünden çok daha fazladır. Bu durumda, nitrat ve klorür karışımı kaynar suda doymuş bir çözelti verinceye kadar çözündürülüp soğutulduğu zaman NaNO₃ kristalleri kolaylıkla ayrılmaktadır. Bu kristaller ancak eser miktarda NaCl içermektedir.

İşlemlerin yürütülüşü, cevherdeki üç esas bileşene ait çözünürlük diyagramlarına göre düzenlenmiş ve iki kristalizasyon tekniği kullanılmaktadır. Bunlar, eski bir yöntem olan “Shanks metodu” ve 1923 ten sonra geliştirilmiş olan “Guggenheim metodu”dur. Her iki yöntemde de cevher önce ekstraksiyona tabi tutulmakta ve elde edilen çözelti kristallendirilmektedir. Shanks metodunda ekstraksiyon işlemi 137-138 °C’lerde

kaynamakta olan tanklarda ters akım prensibine göre yapılırken, kristalizasyon 22 °C'ye kadar soğutularak gerçekleştirilir. Guggenheim prosesinde ise, ters akımlı ekstraksiyon 50-55 °C civarında yapılırken, doymuş çözelti önce 15 °C'ye sonra da 5 °C'ye kadar soğutularak kristallendirilir. Oluşan sodyum nitrat kristalleri santrifüj ile ayrıldıktan sonra kurutulur. Daha ileri bir kurutma; sodyum nitratı eritmek ve püskürterek granül haline getirmek suretiyle yapılmaktadır.

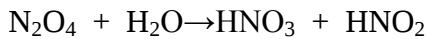
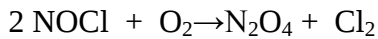
b) Nitrik Asitten Sodyum Nitrat Üretimi

Günümüzde sodyum nitrat, büyük miktarlarda, amonyağın oksidasyonu prosesi ile elde edilen nitrat asidinden hareketle üretilmektedir. Bunun için, nitrik asit NaCl veya Na₂CO₃ ile reaksiyona sokulmaktadır.

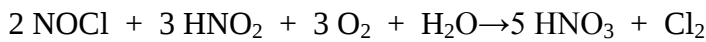
Adi tuz yani sodyum klorür nitrat asidi ile reaksiyona sokulduğu zaman, sodyum nitrat yanında klor gazı ve nitrosil klorür yan ürün olarak meydana gelir.



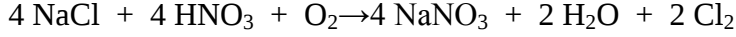
Bu proses klor gazı üretmesi bakımından çok önemli bir yöntemdir. Burada elde edilen NOCl buharları oksijen ile temas ettirilerek, azot tetraoksit ve klor gazına dönüşmesi sağlanır. Sıvılaştırılan karışımdan klorun destilasyon ile ayrılmasından sonra azot tetraoksit suda absorblanarak nitrat ve nitrit asitlerine dönüştürülür.



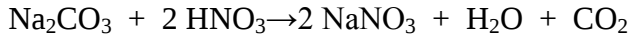
Bu asitler de prosese devrettirilerek, hem nitrat asidi hem de beraberinde bulunan nitrit asidi nitrat asidine dönüştürülerek kullanılmaktadır.



Prosesdeki tüm değişmeleri göz önüne alarak sodyum nitrat üretiminin toplam reaksiyonunu şu şekilde belirtmek mümkündür.



Soda ve seyreltik nitrat asidi ile yapılan üretim işleminde ise, oluşan sodyum nitrat reaksiyon çözeltisinin buharlaştırılması ile elde edilmektedir.



Prosesin gerçekleştirilmesi için amonyum sülfat üretiminde kullanılan satüratörden yararlanılabilir. Benzer şekilde bir üretim, nitrat asidi tesislerinde ortaya çıkan NO₂ gazının bir kulede sodyum karbonat çözeltisiyle absorbe edilmesi sonucu yan ürün şeklinde yapılmaktadır. Çözeltinin buharlaştırılmasından sonra elde edilen kristal ürün genellikle eritilir ve nem çekici özelliğini azaltmak için bir soğutma bölümüne püskürtülerek granül haline getirilir.

2.3.2 Tuzun kullanım alanları

Tuz, besin maddesi olarak gıda sanayide, tarımda, tıpta, trafikte ve sanayide kullanılmasının yanında, (Çizelge 2.13) depolama ve diğer amaçlarla kaya tuzu yataklarında mağaralar oluşturma tuzun yeni kullanma biçimidir. Çözelti veya kuru yöntemle kaya tuzu madenciliğinde açılan mağaranın değerlendirmesinin maliyet üzerinde önemli etkisi vardır.

Çizelge 2.13 Tuzun genel olarak kullanım alanları

Besin maddesi olarak	Yemeklerde	Ekmek yapımında	Gıda maddelerinde
Tarımda	Hayvan yeminde	Ağaç bakımında	Yabani otların imhasında
Tıpta	Enjeksiyonda	Kompres yapımında	-
Trafikte	Karayollarında buz mücadelesinde	Demiryollarında buz mücadelesinde	-
Sanayide	Küçük ve büyük sanayide; · Konserve yapımı · Et ve balık · Gübre · Dericilik · Kozmetik · Çeliğe sertlik vermede · Tekstil alanında	Sodyum üretiminde; · Sodyum hidroksit · Sodyum sülfat · Sodyum nitrat · Sodyum siyanit · Sodyum bisülfat	Klorin üretiminde; · Kalsiyum klorid · Hidroklorik asit · Sodyum klorid

Tuz mağaralarında doğalgaz, propan, bütan, kerosen, fuel oil, jet yakıtı gibi hidrokarbonlar, siyanür, zehirli veya radyoaktif atıklar, bayat ilaçlar, baca kurumları v.b. endüstriyel atıklar ve basınçlı hava depolanabilir (Tan 2013).

Ensütride ve hayatın birçok alanında önemli bir yere sahip olan tuz, sıvı olarak deniz ve göllerden elde edilirken; katı halde kaya tuzlarında bulunur. Deniz suyu ve tuz gölü brine bileşimleri çizelge 2.14’de, kaya tuzu brine bileşimleri ise çizelge 2.15’de ele alınmıştır (Kılıç 2001). Brinede bulunan kalsiyum, magnezyum ve sülfat iyonları başlıca safsızlıklar olup, saflaştırma prosesleri ile bu safsızlıkların giderilmesi ve kontrol edilmesi gerekmektedir.

Çizelge 2.14 Brine örneklerindeki başlıca elementler ve konsantrasyonları

BAŞLICA ELEMENTLER	Tuz Gölü Brine Konsantrasyon (g/L)	Deniz Suyu Brine Konsantrasyon (g/L)
Na	111.2	10.5
K	1.4	0.38
Mg	3.5	1.35
Ca	0.85	0.4
Cl ⁻	180	19
SO ₄ ⁻²	8.2	2.7

Çizelge 2.15 Kaya tuzundan elde edilen brine bileşimi

KİMYASAL BİLEŞİKLER	%
NaCl	26.3292
CaSO ₄	0.1221
CaCl ₂	0.0029
MgCl ₂	0.0065
Su	73.5393

2.3.2.1 Brine çözeltisinin içeriği

Tuz kaynaklarından elde edilen ham tuzun %94-96'sı NaCl'den oluşmaktadır. Geriye kalan %4-6'sı ise MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂ ve eser miktardaki diğer maddelerdir. Bu maddelerin tamamı çözünen veya çözünmeyen safsızlıklar olarak adlandırılmaktadır. Bu safsızlıklar üretim teknolojisinden dolayı sürekli sistemde kaldığından doygunluğu arttırmak amacıyla ilave edilen ham tuzla birlikte zamana bağlı birikim gerçekleşmektedir. Ortamdaki derişimleri düşük olan bu tuzları ticari ürün olarak elde etme imkanı bulunmasa da, bu tuzlar zamanla enerji verimliği ve üretim verimliği bakımından fisibil bir üretim yapmaya engel olabilmektedir.

Kimyasal saflaştırma ile bu tuzları üretim hattına almadan uzaklaştırma olanağı bulunmakta, ancak sürekli yapıldığı takdirde ekonomik olarak firmaların rekabet güçlerini olumsuz etkilemektedir. Bu sebeple bu tuzların belli doygunluk derecelerine ulaştıkları günlerde kimyasal saflaştırmanın yapılması önerilmektedir (Tan 2013).

2.3.2.2 Brine çözeltisini giderme yöntemleri

Ham tuzda bulunan çözünabilir safsızlıklar ($MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaSO_4$ vs.) zamanla sistemde birikmekte ve enerji/üretim verimini olumsuz etkileyebilmektedir. Ortamda biriken kalsiyum sirkülasyon hattında, özellikle ısı değiştiricilerde kabuk oluşumuna sebep olmakta ve başlangıç noktasındaki anlık verime ulaşımı engellemektedir. Tesis ömrü ve maliyetler bakımından olumsuz etki yapan bu tuzların bazıları son ürüne safsızlık olarak geçmekte ve kullanım amacına göre problemlere sebep olabilmektedir.

Örneğin tekstil endüstrisinde NaCl dışındaki tuzlar toplam sertlikte artışa sebep olmakta ve bu tuzları içeren NaCl tekstil endüstrisinde tercih edilmemektedir. Enerji ve üretim verimini olumsuz etkileme düzeyine erişen safsızlıkların kimyasal saflaştırma prosesleri ile uzaklaştırılması gerekmektedir. Mevcut sistemle kombine edilerek modern kontrol elemanları ile kontrol edilecek üretim prosesi sayesinde yüksek sarfiyet gerektiren kullanım alanları için de tuz üretimi yapılabilir.

(i). Distilasyon işlemi ;

- Çok aşamalı hızlı distilasyon (MSF) en çok kullanılan distilasyon yöntemidir. Tuzlu suyu yüksek sıcaklıkta ısıttıktan sonra gittikçe azalan basınca tabi tutmak ve maksimum miktarda su buharı (tatlı su) üretmek suretiyle yapılır.
- Çok etkili distilasyon (MED) düşük sıcaklıklarda işlev yapar ama çok-aşamalı hızlı distilasyonla aynı prensipte çalışır.
- Buhar kompresyon distilasyonu (VC) genellikle diğer işlemlerle birlikte kullanılır. Suyu buharlaştırmakta kullanılan ısı, ısıнын doğrudan değişiminden değil buharın kompresyonundan gelir.

(ii). Membran işlemi ;

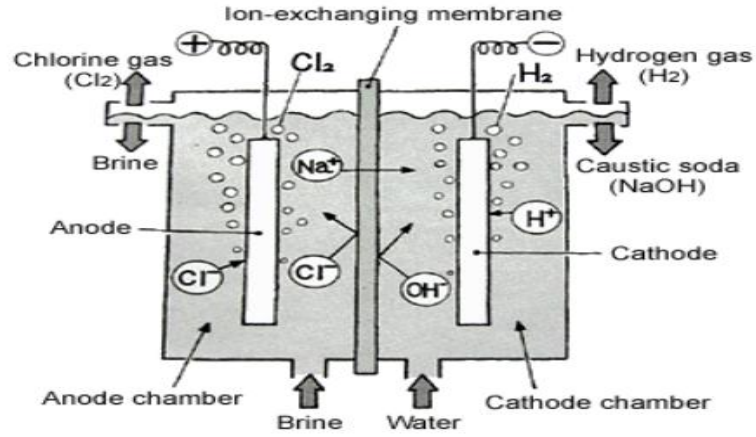
- Ters ozmoz (RO) tuzlu suyu membrandan geçmeye zorlayarak tuzunun giderildiği basınç bazlı bir işlemdir.
- Nanofiltreleme (NF)
- Ultrafiltreleme (UF)
- Mikrofiltreleme (MF)
- Elektrodializ (ED); voltaj bazlı bir işlemdir; tuzların membrandan geçmesini sağlayarak tatlı su üretilen bu yöntemde elektrik potansiyelinden yararlanılır.

Hali hazırdaki teknolojiler sayesinde suyu tuzdan arındırmak mümkündür. Aşağıdaki tabloda kaynak suyun desalinasyon kapasitesi görülmektedir. Dünya kapasitesinin % 18'i Suudi Arabistan'da gerçekleşmektedir; bunu % 17'yle ABD, % 13'le BAE, %6'yla İspanya ve % 5'le Kuveyt izlemektedir (Wangnick 2005).

2009 Mayıs ayı itibariyle çalışan en büyük desalinasyon tesisi Suudi Arabistan'daki 947,890 m³/d'lik Jubail-2'dir. Çalışan en büyük MSF-RO (çok-aşamalı hızlı distilasyon ve ters ozmoz) tesisi ise Birleşik Arap Emirlikleri'nde bulunan 456,000 m³/d'lik Fujairah 1'dir. Ayrıca, Orta Doğu'da kapasiteleri 500,000 m³/d'yi aşan beş tesis daha yapım aşamasındadır. Bunlardan en büyüğü yakında tam kapasite çalışmaya başlaması beklenen Suudi Arabistan'daki 880000 m³/d'lük Shoaiba 3'tür.

2.3.2.2.1 Elektrokimyasal arıtım ile çöktürme(elektrokoagülasyon)

Elektrokoagülasyon yöntem ile brinenin arıtılması işleminde, çözeltide bulunan MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂, CaSO₄ vs safsızlıklar, serbest halde bulunan -OH iyonları ile birleşerek çökerler (Şekil 2.24).



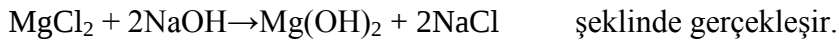
Şekil 2.24 Brine ile Elektrokimyasal çöktürme

2.3.2.2.2 Kimyasal çöktürme(kimyasal koagülasyon)

Mg(OH)₂'nin çöktürülmesi;

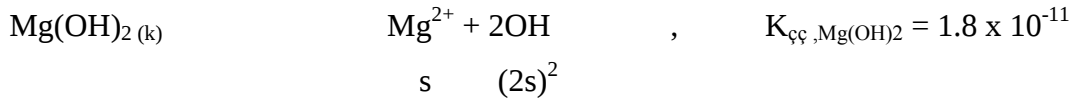
Sudaki çözünürlüğü çok düşük olan Mg(OH)₂, brinedeki magnezyum iyonlarına baz ilavesi ile elde edilir. Mg(OH)₂'nin çöktürülmesiyle, magnezyum uzaklaştırılmış olur. Magnezyumun bazı bileşiklerinin çözünürlük çarpımı sabitleri çizelge 2.16'da verilmiştir.

Bu tepkime:



Çizelge 2.16 Toprak alkali katyon olan Mg²⁺ nin bazı bileşiklerinin çözünürlük çarpımı sabitleri

ANYON	Mg ²⁺ bileşikleri için K _{çç} değerleri
CO ₃ ²⁻	3.5 x 10 ⁻⁸
OH ²⁻	1.8 x 10 ⁻¹¹
C ₂ O ₄ ²⁻	8.6 x 10 ⁻⁵
PO ₄ ³⁻	1.0 x 10 ⁻²⁵



$$K_{\text{çç}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$K_{\text{çç}} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$K_{\text{çç}} = 1.8 \times 10^{-11} = 4s^3$$

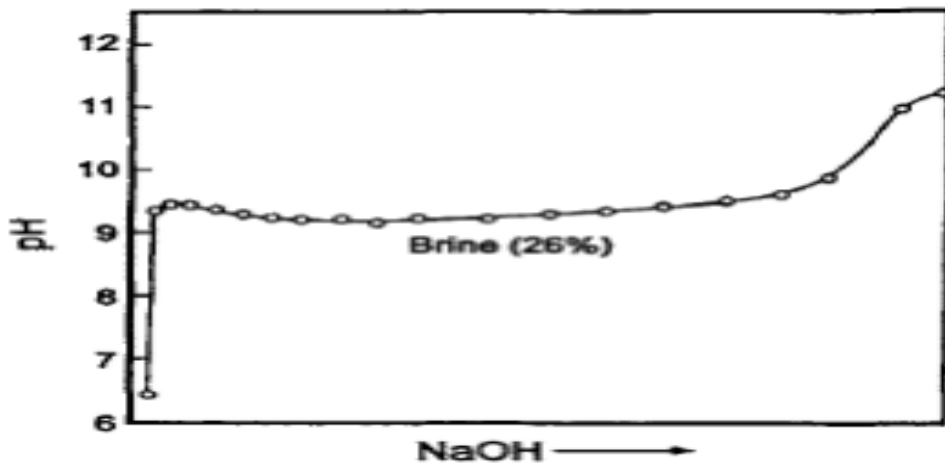
$$s = 1.65 \times 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = 3.3 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = 3.48$$

$$\text{pH} = 10.52$$

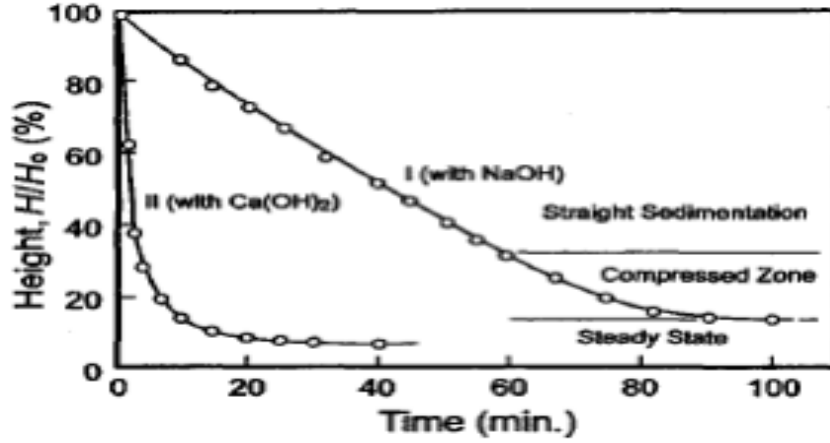
%26'lık brinede, MgCl_2 'nin NaOH ile titre edilmesiyle pH eğrisi elde edilmiştir. Şekil 3.1'de pH eğrisi gösterilmiştir. Mg(OH)_2 'nin çözünürlüğü, az miktarda NaOH ilavesiyle artış göstermiş ve $\text{pH}=9$ oluncaya kadar yükselme gözlenmiştir. (Şekil 2.25) Çökme işlemi başlayınca pH yavaş bir şekilde değişmeye başlar. Çökme işlemi tamamlandığında ise pH hızlı bir şekilde yükselme gösterir.



Şekil 2.25 NaOH ile MgCl_2 'nin pH eğrisi ($T=60^\circ\text{C}$, 2g/L MgCl_2 , 200cm^3)

Magnezyum hidroksit, sodyum hidroksit bazı ile çöktürülür ve çökelti beyaz jel kıvamındadır. Magnezyum hidroksitin sedimentasyonunda, çökme zamanla lineer hal gösterirken çökme bölgesindeki katının derişimi sabit kalır ve çökme hızı azalma

gösterir. Belli bir süreden sonra ise çökeltme hızı yatışkın hal alır. Sodyum hidroksit ile çöktürülen magnezyum hidroksitinin sedimantasyon eğrisi şekil 2.26’da verilmiştir.



Şekil 2.26 Mg(OH)_2 'in sedimantasyon eğrisi

Sülfat giderimi;

Brindeki safsızlıkların başında sülfat gelmektedir. Bu safsızlığın giderilebilmesi için brineye baryum iyonu ilave edilir. İlave edilebilecek iki baryum kaynağı vardır. Bunlar BaCO_3 ve BaCl_2 'dir. BaCO_3 çözünmezken, BaCl_2 suda çözünebilir. Ayrıca BaCO_3 , düşük konsantrasyonda Ba^{+2} tutabilmek için yavaşça çözünür ve çöktürme reaksiyonunun oluşumunu geciktirir. BaCO_3 'ün aksine BaCl_2 brineye eklendiği anda hızlıca reaksiyona girerek çöktürmeyi gerçekleştirir.

Brinedeki sülfat, BaCl_2 ilavesi ile baryumla kompleks oluşturur ve BaSO_4 çöker. Çökelti (BaSO_4), süzme işlemi gerçekleştirilmesiyle brineden ayrılır. Böylece, brinede bulunan sülfat safsızlığı giderilmiş olur.

Kalsiyum giderimi;

Brinedeki safsızlıklardan bir diğeri ise kalsiyumdur. Kalsiyumun brineden uzaklaştırılması için oksalik asit ilave edilir. Oksalik asit ilavesi ile kalsiyum ve oksalat tepkimeye girerek, kalsiyum oksalat çökeleği oluşur.

Çökelti, süzme işleminin gerçekleştirilmesiyle brineden ayrılır. Böylece, brinede bulunan kalsiyum safsızlığı giderilmiş olur (Tan 2013).

2.3.2.2.3 Çok aşamalı adi damıtma

Çok aşamalı adi damıtma (distilasyon) tüm damıtma teknikleri arasında en güçlü olanıdır ve birim başına çok büyük üretim kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, bu yöntem dünyada en çok tercih edilen yöntemdir. MSF bir dizi oda, ya da aşamaya sahiptir; her bir aşamada gitgide düşen sıcaklıkta ve basınçta suyun hızla buharlaşması sağlanır. Daha sonra bu buhar tüplerde yoğunlaştırılır ve yoğunlaşma ısısından enerji sağlanır. MSF işlemindeki aşamaların sayısı sistemin ısıyı ne kadar etkili kullanacağıyla ilişkilidir.

2.3.2.2.4 Çok tesirli damıtma

Çok tesirli damıtma (MED) ince-film buharlaşma yöntemidir. Bu yöntemde, bir odanın ürettiği buhar bir sonraki odada daha düşük sıcaklık ve basınçta yoğunlaşır; bu da buharlaşma için ek ısı sağlar. MED teknolojisi termal buharlaşma tercih edildiğinde veya gerekli olduğunda artan bir sıklıkla kullanılmaktadır; çünkü pompalama ihtiyacı daha azdır ve MSF'ye oranla güç kullanımı daha azdır. MED tesisleri başlangıçta boyut olarak sınırlıydı ama günümüzde bunun aksi örnekler mevcuttur. Örneğin, Suudi Arabistan'da bulunan Jubail tesisi günde 800,000 m³'lük tuz giderme kapasitelidir. 1990'lı yıllardan bu yana, MED endüstriyel düşük dereceli ısı bazlı tuz giderme için tercih sebebidir. En büyük MED tesislerinde termal buhar kompresyonu yapılmaktadır; termal buhar kompresyonunda sürecin etkisini artırmak için ısıнын yanı sıra buhar basıncı da kullanılır.

2.3.2.2.5 Buhar kompresyonu

Buhar kompresyonu (VC) buharlaştırıcıdaki buharın mekanik olarak sıkıştırıldığı bir işlemdir ve çıkan ısı besleme suyunun buharlaştırılmasında kullanılır. VC üniteleri

günde 3,000 m³'den az kapasiteli küçük tesislerdir ve soğutma suyu ve düşük maliyetli buhar bu birimlerde kullanılmaz. VC sistemleri çok yüksek tuz yoğunluklarında çalışabilir ve VC işlemi birçok sanayi sistemlerinin kalbini oluşturur.

2.3.2.2.6 Ters ozmoz

Damıtma ve elektrodiyalize kıyasla, RO 1970'li yıllarda kullanılmaya başlayan nispeten yeni bir metottur. RO, sıkıştırılmış tuz solüsyonundaki suyun membrandan geçerek eriyiklerden ayrıldığı yarı geçirgen bir membran ayırma işlemidir. Hidrolik basınç gücü 1 ile 8300 kPa arasındadır. Bu işlem solüsyon/difüzyon kontrollü olarak tanımlanabilir. Ayırma için ısıtma veya faz değişikliğine ihtiyaç yoktur. Tuz giderme için gereken enerji, besleme suyunu sıkıştırmak için kullanılır. Uygulamada, tuzlu besleme suyu kapalı bir havuza pompalanır ve burada sıkıştırılır. Bir miktar su membrandan geçerken, kalan besleme suyu tuz içeriğinde artar. Aynı zamanda, bu besleme suyunun bir kısmı membrandan geçmeden boşaltılır. Bu kontrollü boşaltım olmazsa sıkıştırılmış besleme suyu tuz birikiminin içinde artmaya devam edecektir; bu da süper-doymuş tuzların çökmesi ve membranlara olan ozmotik basıncın artması gibi problemler yaratacaktır.

Boşaltılan besleme suyunun miktarı % 10'la 50 arasındadır; bu değer besleme suyunun tuz içeriğine, basınca ve membran türüne göre değişir. Membran montaj, basınçlı tüp ve membrandan oluşur. Membran gelen basıncın tümüne direnç gösterecek yeterlilikte olmalıdır. Yarı geçirgen membranlar tatlı su geçirme ve tuz geçişini önleme yetenekleri açısından çeşitlilik taşırlar. Hiçbir membran tuzu tutma yeteneği açısından mükemmel değildir; bu yüzden, membrandan küçük bir miktar tuz geçişi olabilir. RO sistemi şu öğerlerden oluşur:

- ilk arıtma
- yüksek basınçlı pompa
- Membran montaj
- Son arıtma

2.3.2.2.7 Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon membranları sertlik gibi iki değerlikli iyonları reddederken tek değerlikli iyonları saklar. NF aynı zamanda, sentetik organik kimyasalları giderip yan-ürünlerin dezenfeksiyonunu da sağlar. Bu yüzden, nanofiltrasyon membranları su yumuşatma, organik, sülfat ve virüs gidermek için kullanılır. Nanofiltrasyon membrandaki gözenekler genellikle 0.001 μm 'den küçüktür; geçirdiği parçaların ağırlıkları ise 1000 ile 10000 dalton arası değişir.

2.3.2.2.8 Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon membranları renk, yüksek-ağırlıkta çözünen organik bileşenler, bakteriler ve virüs oluşumuna yol açan kirli maddelerin giderilmesi için kullanılır. Ultrafiltrasyon membranları basınç bazlı bir elek mekanizmasıyla çalışır; membranların gözenekleri 0.002 ile 0.1 μm arası büyüklükte ve geçirdiği parçaların ağırlıkları 10000 ile 100000 dalton arasındadır.

2.3.2.2.9 Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon membranları bulanıklığın azaltılması ve su yosunu ve bakteri gibi partiküllerin giderilmesinde kullanılır. Mikrofiltrasyon membranları NF veya UF membranlarına kıyasla daha düşük bir basınç altında çalışır. Membran gözeneklerinin büyüklüğü 0.03 ile 10 μm arası, geçirdiği parçaların ağırlıkları 100000 daltondan daha fazladır.

2.3.2.2.10 Elektrodializ (ED) ve Ters Elektrodializ (EDR)

Elektrodializ, direkt akım voltajıyla iyonların iyon-değişim membranlarından geçirilerek tuzu giderilmiş su elde edildiği elektrokimyasal ayırma işlemidir. ED ve EDR işlemlerinde iyon-seçici membranlar aracılığıyla iyon türleri sudan ayrıştırılır. EDR, ED işlemine benzer özellik taşır. ED ve EDR işlemleri tuzlu suyu tuzdan

arındırmak için kullanılır, deniz suyunu değil; çünkü tuzluluk oranı arttıkça maliyet de artar.

2.3.2.2.11 İyon değişimi

İyon değişimi metodunda sudaki istenmeyen iyonların giderilmesinde reçineden yararlanılır. Örneğin, evlerde ve belediye su bakım tesislerinde katyon değişim reçinesi kullanılarak “sert” sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonları giderilir. İyon değişimi temelde su yumuşatma ve mineralsizleştirme amaçlı olarak kullanılır; bu yüzden belediyelerde iyon değişim uygulamaları sınırlıdır. İyon-değişim sürecinde su önce hidrojen formunda katyon değişim tüpünden geçerek tuzdan arınır. Bu süreçte Hidrojen iyonları solüsyondaki katyonların yerini alır. Daha sonra, su hidroksil formunda anyon-değişim tüpünden geçer; burada anyonların yerini hidroksil iyonları alır. Bu iyonlar da sudaki hidrojen iyonlarıyla tepkimeye girer. Bu süreç neredeyse tamamen iyondan arındırılmış su üretimini sağlar. Değiştiriciler yıprandığında yenilenebilir katyon değiştirici asitle, anyon değiştirici bazla. Problem şu ki, 1 birim tuzun giderilmesi için 1.5 birim asit ve 1.5 birim baz gerekir. Bu yüzden bu işlem ekonomik açıdan diğer desalinasyon tekniklerine oranla daha pahalıdır. Bu nedenle, iyon değişiminin asıl kullanım alanı ultra saf su üretimidir. RO veya ED teknikleriyle tuz oranı büyük oranda giderilmiş suların son rötuşu için iyon değişimi tekniği kullanılır.

2.3.2.2.12 Mobil tuz giderme üniteleri

Mobil tuz giderme üniteleri acil su ihtiyacı olan yer ve zamanda su kaynağı sağlar. Bu üniteler kolayca taşınabilir (hava, kara veya deniz yoluyla) ve kuraklık veya su sıkıntısı yaşanan yerlere kurulabilir. Bu üniteler sayesinde içilebilir suyun esnek bir biçimde var olan belediye su depolarından sağlanması mümkün olur. Kuraklık şartlarında iyileşme olması halinde bu üniteler kolayca başka yerlere taşınabilir. Mobil tuz giderme üniteleri su arıtma üniteleridir genellikle Ters Ozmoz (RO) üniteleri ve kamyonla veya hava yoluyla taşınabilen ve kuraklık çeken bölgelerde ortaya çıkan su ihtiyacına acil çözüm sağlayan birimlerdir. Bu üniteler kuyular, göller, denizler, lagünler, nehirler ve okyanuslar gibi doğal su kaynaklarından tatlı su üretimini mümkün kılan yapılardır. Tuz

giderme üniteleri farklı boyutlarda olabilir ve suyun saf hale getirilmesinde farklı kimyasal bakımlar ve membranlar kullanabilir. Su ham kaynaktan mobil tuz giderme ünitesine pompalanır, burada koagülasyonun başlaması için polimer kullanılır. Daha sonra, çok parçalı filtreden geçirilir ve iyon değişimi gerçekleşir. Ardından kartuş filtreden geçirilir. Bu süreç suyu 5 mikro metreden büyük partiküllerden arındırır ve neredeyse tüm bulanıklık da temizlenir. Temizlenen su, yüksek basınçlı pompadan ters ozmoz modüllerine geçirilir. İşlenmiş su, ham suyun % 90-99.9 oranında temizlenmiş halidir. Kullanım aşamasından önceki son işlem suyun klorlanması işlemidir. Mobil tuz giderme üniteleri pek çok model ve kapasiteye sahiptir. Önemli olan nokta, bu ünitelerin tıpkı geleneksel ters ozmoz desalinasyon üniteleri gibi modüler oluşudur. Bu sayede, gerekli görüldüğü durumlarda ek modüller ve konteynerlerin kullanımıyla kapasite artırılabilir. Mobil tuz giderme üniteleri (çoğunda ters ozmoz kullanılır) elektrik enerjisiyle çalışır.

2.3.4 Tuzun insan sağlığı üzerine etkileri

Tuz vücudun önemli bir bileşimini oluşturur. Kanda ve diğer vücut sıvılarında fazla miktarda bulunur. Dokularda ise daha az bulunur. Yetişkin bir insanda 50-60 gr kadar NaCl vardır. Vücudun terlemesiyle çıkardığı tuz yine dışarıdan alınacak tuzla karşılanır. Bitkisel besinlerle beslenen insanların tuza ihtiyacı, hayvansal besinlerle beslenenlerden daha fazladır. Yani ette daha fazla NaCl bulunmaktadır.

Dokulardaki tuzların başlıca görevi normal ozmatik basıncı muhafaza etmektir. Sodyum iyonu vücudun ozmotik (gelişen) yapısında çok önemli rol oynar. Yani hücrelere besleyici maddenin (vitamin, mineral, enzim, amino asit ve glikoz gibi) girişi ve hücrelerdeki artık maddelerin dışarı çıkarılmasında, kısaca transportta rol oynar. Ayrıca sinir ve kaslarda uyarıları iletmede rol oynar. Sodyum-potasyumla birlikte hücrelere giriş ve çıkışları kontrol ederler. Sodyum beyin hücreleri arasında iletişimi sağlar ve sodyum eksiliği beyin hücreleri arasındaki iletişim hızını azaltır.

Klor iyonunun yetersizliği kanın pH değerinin asitleşmesine bu durum ise asi doza sebep olur, asi dozsa çok tehlikeli bir durumdur. Akciğer iltihaplanması, aşırı kusma ve

ishale sebep olur. Klor bilindiği gibi şehirlerin su şebekesine katılır, çünkü klor mikrop ile öldürür. Klor aynı şekilde bağırsaklardaki zararlı bakterilere ve bunların ürettiği zehirli gaz ve zehirli alkollerini zararsız hale getirir. Az tuz alındığında sodyum yetersizliği nedeniyle kalp ritim bozukluğu, yorgunluk, baş ağrısı ve bayılma gibi rahatsızlıklar ortaya çıkar.

Yüksek tansiyona karşı alınan ilaçlar (antihipertensif) üreyi artırır, trigliserid, kolesterol ve şeker metabolizmasını bozar, kan akışını yavaşlatır ve bu da yüksek tansiyona sebep olur.

Tuz azlığı insanlarda hücre dejenerasyonu ve yaşlanmasını hızlandırmakta ve biyokimyasal açlığa neden olmaktadır. Tuz azlığı böbrek zayıflığı, karaciğer stresi ve adrenal tükenmesine yol açabilmektedir. Ayrıca kalp kasları kapakçıklarının yorulması olabilmektedir. İyi doğal deniz tuzunun iyileştirme gücü C ve E vitaminleri ve diğer besinlere eşit olduğu savunulmaktadır. Gereğinden az sofraya tuzu tüketimi, kusma, zihni bulanıklık, ağrılara neden olabileceği gibi sodyum yetersizliği aynı belirtiler ile birlikte solunum yetersizliğine de neden olabilir. Fazla tuz tüketimi ise vücutta ödeme yol açabilir. Ayrıca aşırı tuz tüketimi kan basıncının yükselmesine de neden olabilmektedir.

Gereğinden fazla tuz tüketiminin tansiyonu arttırıcı etki gösterdiği bilinir. Fakat bu durum herkes için geçerli değildir. Çünkü sodyum vücutta depolanan minerallerden biri değildir ve fazlası idrar ve ter yolu ile vücuttan atılır. Fakat bazı kişiler sodyuma karşı duyarlı olabilir ve bu bireylerde aşırı tuz tüketimi yüksek tansiyona neden olabilir. Fazla tuz tüketimi, idrarda kalsiyum atılımını da artırarak kemiklerden kalsiyum kaybına neden olur. Kemiklerden kalsiyum kaybının artışı ise kemik erimesini (osteoporoz) ve kemiklerin kırılma riskini artırır. Modern tıbbaya göre tuz, alkol ve sigara gibi diyetten uzaklaştırılması gereken bir madde olarak görülür ve yüksek tansiyonun en önemli sebeplerinden biri olarak kabul edilir. Yüksek tansiyon ve kalp hastaları için düşük tuz diyeti rafine tuzlar için geçerlidir. Doğal deniz tuzu bir çok mineral içeren sodyum klorürün birikimini engelleyen ve kan basıncını düşüren bir madde olmaktadır. Deniz tuzu fazla sodyumu uzaklaştırmaktadır. Tuz diyeti/azlığı aynı zamanda insanlarda hücre dejenerasyonu ve yaşlanmasını hızlandırmakta ve biyokimyasal açlığa neden

olmaktadır. Tuz azlığı böbrek zayıflığı, karaciğer stresi ve adrenal tükenmesine yol açabilmektedir. Ayrıca kalp kasları kapakçıklarının yorulması olabilmektedir. İyi doğal deniz tuzunun iyileştirme gücü C ve E vitaminleri ve diğer besinlere eşit olduğu savunulmaktadır. Tuz gıda değildir. Onu kullanmak KCl_2 , $CaCl_2$, RCl_2 ve diğer kimyasal maddeleri akılsızca kullanmak demektir. Tuz beden tarafından hazım olunamaz ve kullanılamaz. Tuzun terkiibinde hiçbir vitamin ve besin değeri yoktur.

Tuzun zararları sayılamaz derecede çoktur. Öyle ki böbrek, kalp, idrar yolları, eklemlerde, kan dolaşım sisteminde ve sindirim sisteminde akıl almaz rahatsızlıklar yapar. Tuz eklemlerde ve dokularda yığılarak şişkinliklere ve ağrılı, sancılı romatizma hastalığına sebep olur. Tuz kalbe zehir gibi tesir eder. Tuz organizmada "kalsiyumun" yok olmasına sebebiyet verir. Bunun yanında tuz şişmanlığa ve omuriliğin kireçlenmesine neden olur.

2.3.4 Brinenin saflaştırılması ile ilgili son yıllarda yapılmış çalışmalar

Turek vd. (1995) yapılan çalışmada, brine numunesinden magnezyum hidroksit çöktürülerek, içerdikleri magnezyum ve klor miktarları belirlenmiştir. $Mg(OH)_2$ 'nin sedimentasyon ve filtrasyon hızını arttırmak amacıyla, brineye NaOH ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Lartey vd. (1997) bu çalışmada, brine numunelerinin kimyasal geri kazanımı için analizleri yapılmıştır. Yapılan NAA (Neutron Activation method) analizleri sonucunda numunelerde hacimce Mg^{2+} veya $MgCl_2$ miktarlarının yüksek olduğu gözlenmiştir. Numunelerin AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) analizleri ile de aynı sonuçlar elde edilmiştir. NaOH ilavesi ile çöktürme işlemi gerçekleştirilerek $Mg(OH)_2$ 'nin geri kazanımı sağlanmıştır.

Huang vd. (2000) yapılan çalışmada, pH prosesinin, kuvvetli doğrusal olmadığı ve değişken ölü zaman davranışı gösterdiği vurgulanmıştır. Bu nedenlerden dolayı, yapılan kontrolde zorluklar meydana gelmiştir. Sistem parametrelerini değiştirmek için

kendinden ayarlamalı bir kontrol edici geliştirilmiş ve kendinden ayarlamalı PID kontrol edici içeren bir yaklaşım önerilmiştir.

Tan vd. (2002) bu çalışmada, doğrusal olmayan sistem için uygun bir kendinden ayarlamalı PID kontrol edici geliştirilmiştir. İşletim koşulları göz önüne alınarak, kendinden ayarlamalı algoritma sistem tanımlaması devreye girerek, sistem ve kontrol algoritması parametrelerini ayarlamak sureti ile güçlü bir etkinlik elde edilmesini sağlamıştır.

Alpbaz vd. (2006) yapılan çalışmada, ortam pH değeri, kendinden ayarlamalı PID kontrol algoritması ve bilgisayar bağlantılı kontrol sistemi kullanılarak kontrol işlemi gerçekleştirilmiştir. Kontrol yöntemi olarak ARMAX modelini kullanmışlardır. Kontrol edilen prosesin dinamiklerini belirlemek için PRBS (Pseudo Random Binary Sequence) fonksiyonu kullanılmış ve sistem çıkışı ölçülmüştür.

Alamdire vd. (2007) bu çalışmada, brine numunelerinden magnezyum hidroksitinin çöktürülmesi sağlanmıştır. Magnezyum içeren brine numunesine NaOH ilavesi ile çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca $Mg(OH)_2$ 'nin çöktürülmesi ile ilgili matematiksel bir model geliştirilmiştir.

Bulut vd. (2010) yapılan çalışmada, göl suyu örneklerinin bazı fizikokimyasal parametreleri (pH, sertlik, klorür, kalsiyum, magnezyum, sülfat, sıcaklık, çözünmüş oksijen, bulanıklılık, organik madde) incelenmiştir. Bu veriler çok değişkenli istatistiksel analizler kullanılarak değerlendirilmiştir.

Uysal vd. (2010) bu çalışmada, göl yüzey suyu kalitesindeki mevsimsel değişimler değerlendirilmiştir. Örnek alınan bütün istasyonlarda yıl boyu bazı parametrelerin minimum ve maksimum değerleri bulunmuştur. Bu parametreler, iletkenliğe, pH, sıcaklık, toplam sertlik, magnezyum, sülfat, kalsiyumdur.

Tan (2013) yaptığı çalışma kapsamında, tuz çözeltilerindeki safsızlıkları analitik ayırma işlemleri (titrasyon) uygulanarak gidermiştir. Saflaştırma işleminden sonra; magnezyum klorüre ($MgCl_2$), sodyum hidroksit ($NaOH$) ilave edilerek magnezyum hidroksitin ($Mg(OH)_2$) pH kontrollü olarak çöktürülmesi gerçekleştirilmiş, geri kazanımının Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol (Self Tunning PID Control) ile sağlanmıştır. yapılan matematiksel işlemler sonucunda, magnezyumun $NaOH$ ile tepkimesi sonucu $Mg(OH)_2$ 'nin çöktürülmesi için en iyi işletim şartının $pH=10.52$ olduğu hesaplanmıştır. Tüm kontrol çalışmaları sonucunda da en iyi işletim şartının ayarlanan $pH 11'$ de olduğu bulunmuştur.

2.4 Atıksu

2.4.1 Su kirliliği ve atıksu tanımı

Su kirliliği, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarda kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasıyla oluşur. Atık su ise, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir.

Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tür kirlilik gösterirler. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirliliğe neden olur. Sıcaklık ve pH, nehirler ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki biyolojik oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır. Zamanla suda birikime sebep olan kurşun, civa

gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanabilen organik maddeler ve inorganik atıklar atık suda kimyasal kirlilik yapar. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara verilmesi sonucunda oluşur. Bazı endüstriyel atık sulardaki dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atık suların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır. Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir;

Bozulmadan kalanlar; Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır. Değişebilenler; Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler. Kalıcılar; Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.

Biyolojik kirliliği, organik atıkların etkisiyle su kaynaklarında üreyen algler, küfler ve bakteriler oluştururlar. Bu canlılar zamanla ortamdaki oksijeni tüketirler. Oksidasyon işlemine bağlı olarak, ekzotermik reaksiyonlar suyun sıcaklığını yükselterek diğer canlıların yaşaması için gereken oksijen miktarını düşürmeye devam eder. İngiltere’de Ulusal Araştırma Enstitüsü tarafından yapılan bir araştırma sonucunda, içme sularında doğal ve sentetik 324 adet organik bileşik tanımlanmıştır. Bu bileşiklerin hemen tamamının çok düşük derişimlerde kanserojen oldukları ifade edilmiştir.

2.4.1.1 Atıksu parametreleri

Atık su özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gruplandırılabilirler. Bu özellikleri gösteren parametreler şunlardır.

2.4.1.1.1 Fiziksel parametreler

Atıksuyun fiziksel özellikleri; toplam katı madde, koku, ısı ve renk olarak sıralanabilir.

Toplam Katı Madde: Ortalama olarak evsel atıksular 720 mg/lt toplam katı madde içerir. Toplam katı maddenin yaklaşık 500 mg/lt'si çözülmüş halde, geri kalanı ise askıda katı durumdadır. Çözülmüş ve askıdaki katılar sabit ve uçucu halde olabilirler. Arıtma işlemlerinin çoğu, askıdaki katı madde ve uçucu çözülmüş katı maddelerin uzaklaştırılması için tasarlanır.

Koku: Atıksuda bulunan organik maddelerin bozulmasıyla oluşan gazlar kokuya neden olmaktadır. Havalandırmasız ortamda kalan atıksu kısa süre içerisinde septik hale gelir. Septik suyun en belirgin kokusu hidrojen sülfür gazının meydana getirdiği kokudur. Yağlar, petrol ve organik çözücüler de atıksuyun kokmasına neden olur.

Sıcaklık: Genellikle atıksu sıcaklığı, kış aylarında hava sıcaklığından daha yüksektir. Yaz aylarında ise hava sıcaklığından daha düşüktür.

Atık suda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi ve bulanıklığı atık suyun en önemli fiziksel parametrelerini oluşturur. Atık suda bulunan toplam katı madde, çökebilir katıları, askıda katıları ve çözülmüş katıları içerir. Askıda katılar kaba kirleticilerin göstergesi olup basit fiziksel arıtım yöntemleri ile arıtılabilirler. Çökebilir katılar, yer çekimi etkisi ile çöker ve atık suyun membran filtrelerden süzülmesi esnasında filtre üzerinde tutunurlar. Çözülmüş maddeler ise atık suların membran filtreden geçirilmesinden sonra atık sularda kalan maddelerdir. Sıcaklık ve pH nehirlerde ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdir. Bu iki parametre, çözülmüş oksijen ve biyolojik oksijen ihtiyacı gibi birçok kalite parametresinin değerini belirleyici rol oynar. Koku ölçümü insanın koku alma hassasiyetine bağlı bir parametredir. Taze kullanılmış sular hoş olmayan küf kokuludur. Başka kokular endüstri atıklarının veya septik ev atıklarının suya karıştığının göstergesidir.

Suyun bulanıklık derecesi (türbiditesi), çok güvenilir olmakla beraber suyun içerdği katı maddenin derişimi hakkında bilgi verebilir. Bulanıklık derecesi, sudaki katıların belli şiddetteki ışığı absorbe etme derecesi veya ışığı dağıtma derecesi cinsinden ifade edilir. Suyun içindeki askıda kolloidal katıların suya verdiği renge “zahiri renk” denir ve bu renk genellikle gridir. Atık sularda görülen diğer renkler suya endüstriyel atıkların katıldığıının göstergesidir.

2.4.1.1.2 Kimyasal parametreler

Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ): Atıksudaki organik maddelerin biyokimyasal oksidasyonu sırasında mikroorganizmalar tarafından kullanılan çözünmüş oksijenin miktarıdır. Biyokimyasal oksidasyon yavaş bir işlemdir ve teorik tamamlanma süresi sonsuzdur. 20 günlük bir süre içerisinde, oksitlenme % 95-99 tamamlanır, BOİ testi için kullanılan 5 günlük sürede ise oksitlenme % 60-70 arasında gerçekleşir.

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ): KOİ testi atıksuların organik madde içeriğini ölçmek için yapılmaktadır. Oksitlenebilen organik madde kimyasal oksitleyici olan potasyum dikromat kullanılarak ölçülmektedir. Bir atıksuyun KOİ’si genel olarak BOİ’sinden daha yüksektir. Çünkü biyolojik olarak oksitlenemeyen birçok bileşik kimyasal olarak oksitlenebilmektedir. KOİ testi 3 saatte yapılabilirken, BOİ testi 5 gün içinde sonuçlanmaktadır. Bu nedenle KOİ ile BOİ arasında bağlantı kurulabilir. Aradaki bağlantı bir kere belirlendiğinde KOİ ölçümleri atıksu karakterizasyonunda kullanılabilir. Ülkemizde yapılan deneysel çalışmalara göre KOİ/BOİ oranının 1,6-2,5 arasında değiştiği belirlenmiş olup, bu değer ortalama 2 olarak kabul edilebilir. Bu konu Atıksu arıtım teknolojileri başlıklı konu adı altında daha geniş anlatılmaktadır.

pH: Atıksudaki hidrojen iyonu konsantrasyonunun parametresidir. Atıksuyun pH değeri biyolojik ve kimyasal arıtma işlemlerinin belirlenmesinde önemlidir. İçme suyunun pH değeri 6-8 arasında, deniz suyunun 8, doğal suların 7 ve evsel atıksuyun ise 7-8 arasındadır.

Klorür: Evsel atıksularda, klorürlerin belli başlı kaynağı insan idrarıdır. Su sertliğinin yüksek olduğu yörelerde, su yumuşatıcılarının kullanılması ile büyük miktarda klorür atıksuya karışmaktadır. Alıcı ortamda yüksek miktarda klorür konsantrasyonlarının bulunması, alıcı ortamın atıksu deşarjına maruz kaldığının bir göstergesidir.

Alkalinite: Atıksuda alkalinite; kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum gibi elementlerin hidroksit, karbonat ve bikarbonatlarının varlığından veya amonyaktan oluşmaktadır. Atıksu genelde alkalidir.

Azot: Atıksudaki mikroorganizmalar için bir besin maddesidir. Azot yeterli olmadığı durumlarda, atıksuyun arıtılması için azot ilavesi gerekebilir. Evsel atıksuda azot biyolojik arıtım için gerekli miktarda vardır. Alıcı ortama deşarj edilen arıtılmış suda azot varsa, alıcı ortamda hem oksijen tüketimine hem de ötrifikasyona sebep olabilir. Atıksudaki azot başlıca, proteinli maddelerden ve üre'den kaynaklanmaktadır. Bakteriler tarafından parçalanan bu bileşikler amonyak oluşumuna sebep olurlar. Oksijenli bir ortamda bakteriler amonyağı nitrit ve nitrata oksitlerler. Nitrat azotu atıksudaki azot bileşiklerinin son oksidasyon kademesidir.

Fosfor: Atıksudaki mikroorganizmalar için bir besin maddesidir. Alıcı ortama deşarj edilen arıtılmış atıksuda fosfor varsa, alıcı ortamda ötrifikasyona sebep olabilir.

Kükürt: Sülfat iyonu doğal olarak atıksuda mevcuttur. Sülfatlar, kimyasal olarak, anaerobik (oksijensiz) koşullarda, bakteriler tarafından sülfürlere ve hidrojen sülfüre indirgenir. Daha sonra biyolojik olarak sülfürik asite oksitlenir.

Ağır metalller ve Zehirli Bileşikler: Nikel, kuşun, krom, kadmiyum, çinko, bakır ve cıva gibi ağır metaller ve oluşturdıkları bileşikler mikroorganizmalar için zehirlidir. Bu nedenle Atıksuyun biyolojik arıtımı safhasında sorunlar yaratırlar. Evsel atıksularda ağır metaller ve zehirli elementler bulunmaz.

Gazlar: Evsel atıksularda bulunan gazlar; azot, oksijen, CO₂, H₂S, amonyak ve metandır. Çözünmüş oksijen, aerobik mikroorganizmaların ve diğer aerobik canlıların solunumu için gereklidir. Atıksulardaki oksijen miktarı, mikroorganizmaların oksijen tüketimi sebebi ile çok düşüktür. Atıksuda bulunan organik maddelerin anaerobik parçalanmasının yan ürünlerinden biri metan gazıdır. Bu gaz çabuk alev alan ve patlama tehlikesi olan bir gazdır. H₂S gazının ise toksik etkisi çok fazladır.

Atık suyun kimyasal özelliklerini, içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Atık sularda biyolojik olarak bozunabilen organik maddeler üç grupta toplanırlar:

- Proteinler (yüksek molekül ağırlıklı aminoasitler)
- Karbonhidratlar (şeker, nişasta, selüloz)
- Lipidler (sıvı ve katı yağlar)

Tipik bir evsel atık suyun organik kısmı, %40-60 protein, %25-30 karbonhidrat ve %10 lipid içerir. Atık suyun içerdiği organik maddeler BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOİ (Toplam Oksijen İhtiyacı), TOK (Toplam Organik Karbon) gibi kimyasal parametreler cinsinden ifade edilir. Atık suların içerdiği inorganik bileşikler ise toksik olmayıp, ancak çok yüksek dozlarda kirletici olarak düşünülebilirler. Kum, çakıl ve mineral tuzlar inorganik katılar arasında sayılırlar.

Fenol ve türevleri önemli kirleticilerdendir. Zehirleyici etkiye sahip olmaları nedeni ile biyolojik bozunmayı kısıtlandırmaktadırlar. Ayrıca sularda kötü tat ve kokmaya neden olurlar. Ayrıca atık sularda çeşitli derişimlerde çözünmüş gazlar da bulunur. Oksijen yüzeysel havalanma sonucu suya geçer ve atık su arıtımında çözünmüş oksijen miktarı önemli bir kimyasal parametredir.

2.4.1.1.3 Biyolojik parametreler

Evsel atıksularda bulunan belirgin organizma grupları; bitkiler, hayvanlar, fungi, protozoa, virüsler, bakteriler ve algler gibi mikroorganizmalardır. Evsel atıksudaki

mikroorganizmaların birçoğu insanlar ve hayvanlar için hastalık yapıcı özelliktedir. Koliform bakterileri insan atıklarından kaynaklanan kirlenmenin bir göstergesi olmaktadır. Algler de tat ve koku problemlerine yol açmaktadır. Atıksuyun arıtımı esnasında organik maddeler bakteriler aracılığıyla parçalanmaktadır.

İçme ve kullanma suyunun güvenilir olup olmadığını ve kalite kriterini sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek için bakteriyolojik testler yapılır. Sularda bulunabilecek tek hücreli veya çok hücreli patojenik organizmaların miktarı bu testlerle belirlenir. En çok rastlanan patojen türleri koli basili ve streptokoktur. Sağlığa zarar vermeden suyun kullanılabilmesi açısından bu ölçümler büyük bir önem taşır.

2.4.1.2 Atık sularda bulunan zararlı bazı organik maddelerin endüstriyel kaynakları

2.4.1.2.1 Fenoller ve türevleri

Fenol ve türevleri bilinen en toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdendir. Fenol ve türevleri toksik özellikleri nedeniyle atıksularda bu bileşiklerin miktarlarına sınırlandırmalar getirilmiştir. Endüstriyel atık akımlarında sıkça fenol ve türevlerine rastlanmaktadır. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon, petrokimyasallar petrol arıtım ve organik sentezlerin atık akımları bol miktarda fenol kirliliği içerir. Fenolik bileşenler ayrıca kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine, pestisid endüstrileri atık sularında ve doğal olarak insan ve hayvan idrarında da ölçülebilir miktarda yer almaktadır. Ayrıca soğutucu, yangın söndürücü, boya, çözücü, pestisid ve insektisid endüstrileri atık sularında da bol miktarda haloaromatik kirleticiler bulunmaktadır. Fenollü suların içilmesi şiddetli ağrılara, böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Fenol içeren atık suların arıtılması için çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar sıvı membran ile ekstraksiyon, aktif karbon ile adsorpsiyon, reçine ile organokiller, yağ hava oksidasyonu, reaktifler ile kimyasal bozunma ve elektrokimyasal yöntemlerdir. Petrokimya endüstrisinin atık sularında yüksek oranlarda bulunan fenolün arıtımı için yağ hava oksidasyonu tavsiye edilmektedir. Bu yöntem atık sulardaki fenolik

bileşiklerin hızlı bozunmasını sağlar ve küçük moleküllü organik bileşikler oluşur. Bu küçük moleküllü bileşikler yaş hava oksidasyonu yöntemiyle kolaylıkla atıksulardan uzaklaştırılabilir.

2.4.1.2.2 Pestisidler

Günümüzde dünya nüfusu hızla artmakta, artan nüfus sayısı da yiyecek talebindeki hızlı artışı beraberinde getirmektedir. Artan yiyecek ihtiyacının karşılanması yolu tarımda birim alandan daha fazla verim alınmasını sağlamaktan geçmektedir. Ancak tarım arazilerinde yüksek verim alınmasını etkileyen pest denilen doğal zararlılar (böcekler, mantarlar, kemirgenler, nematadlar ve akarlar vb.) mevcuttur. Böceklerden mantarlara zararlı böcekler ve kemirgenlere, akarlar ve nematadlar gibi canlılara kadar değişen canlı grupları, tarımda yüksek verim alınmasını etkilemekte bir anlamda da insanların yiyeceklerine ortak olmaktadır. İşte bu durumun önlenmesi ve insanlarla hayvanlara zararlı olan çeşitli hastalıkların engellenmesi amacıyla pestisit adı verilen kimyasal maddeler tarımda kullanılmaktadır. Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan suni organik kimyasal maddeler, tarım alanlarında kullanılan pestisit ve herbisitler, suda doğal olarak güç parçalanarak bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerin bir kısmı canlı bünyelerinde birikime ve toksik etkilere neden olurlar. Diğer bir kısmı ise canlı bünyede mutagen ve kanserojen etkiler yapar.

2.4.1.2.3 Deterjanlar

Sentetik deterjanların içerdikleri fosfor nedeni ile alıcı ortamlarda ötrofikasyona neden olduklarının yanı sıra ayrıca deterjanların sulara neden olduğu köpük, estetik bir sorun olarak ortaya çıkar. Bunun ötesinde deterjanlar kimyasal yapılarına bağlı olarak alıcı su ortamlarında çeşitli düzeylerde kirliliğe neden olabilirler. Deterjanların ham maddesi olan alkilbenzen sülfanatlar (ABS) alıcı ortamlarda parçalanması çok güçtür. Bu nedenle pek çok ülkede deterjan üreten endüstriler ABS üretimini durdurmuş ve onun yerine lineer Alkil Sülfanat (LAS) üretimine başlamışlardır. LAS'lar aerobik koşullarda biyolojik olarak kolay ayrışabilmekte ve deterjanlarla kirlenme problemi azalmaktadır. Bir diğer önemli kirlenici maddede deterjanlarda katkı maddesi olarak kullanılan ve

yüzey aktif maddelerin etkinliğini artırmada özelliği olan Sodyum Tripolifosfat (STPP) olup, kullanımında da çeşitli kısıtlamalar ve yasaklamalar söz konusudur. Katkı maddelerinin birinci görevi suyu yumuşatmaktır. Bunların birçok avantajları yanı sıra fosfor içermesi nedeni ile önemli çevre problemlerine yol açmaktadır. Çünkü STPP içerdiği yüksek düzeydeki P (fosfor) nedeni ile sularda alg çoğalmasının artmasına ve dolayısıyla oksijen azaltımına neden olmaktadır. Bu durumda su canlıları yok olup, Ötrofikasyon ortaya çıkmaktadır.

2.4.1.2.4 Uçucu Organik Bileşikler (UOB)

Atık sularda bulunan organik bileşiklerin çoğu uçucu organik bileşiklerdir. Bunların buhar basıncı yüksek olduğundan arıtma tesislerinde ve alıcı ortamlarda emisyonu koku ve toksit kirlenmeye sebep olurlar. Atık sulardan yayılabilecek muhtemel UOB'ler şöyle sınıflandırılabilirler; Aromatik hidrokarbonlar (HK), klorlu HK, oksijenli HK ve alifatik HK. Endüstri ve ticari aktiviteler kentsel atık sudaki UOB'lerin en büyük kaynaklarıdır. UOB'ler için başlıca endüstriyel kaynaklar kimya ve petrokimya üretimleri, elektronik üretimi (örn. Devre üretimi sırasında oluşan atıklar) ve petrol rafinerileridir. UOB'lerin ticari kökenli başlıca kaynakları ise araç ve makine tamirhaneleri, kuru temizleyiciler, hastaneler, boyahaneler, petrol ve kimyevi madde dağıtımıdır.

Evsel, endüstriyel ve ticari kökenli kaynakların yanısıra UOB'ler arıtma tesislerinden de oluşurlar. Su dezenfeksiyonu sırasında trihalometanlar (THM'ler) oluşup ve UOB kaynağı oluşturabilirler. Bununla beraber atık su arıtma tesisinde dezenfeksiyon ve koku kontrolü için yapılan klorlamada UOB kaynağı olarak ortaya çıkar. Ayrıca biyokimyasal dönüşümler sırasında da UOB'ler oluşabilir.

2.4.1.2.5 Endüstriyel Çözücüler

Sayıları her geçen gün artan ve pek çok endüstriyel aktivitede kullanılan bu grup bileşiklerin kanserojen oldukları bilinmekte ve bu nedenle bu bileşiklerin derişimleri

içme sularında sınırlandırılmaktadır. Bu bileşiklerin en yaygın olarak kullanılan ilk altısı; boya, metal işleri, eczacılık, asetat film yapımında kullanılan diklorometan (DCM); florokarbon sentezi ve eczacılıkta kullanılan chloroform (TCM); metal ve plastik temizlemede kullanılan metil kloroform (TCA); yine florokarbon sentezi ve yangın söndürücülerde kullanılan karbon tetraklorür (CTC); metal temizleme ve kuru temizlemede kullanılan trikloroetilen (TCE) ve perkloroetilen (PCE) olarak sıralanmaktadır. Bu bileşiklerden TCE, PCE, TCA ve DCM içme sularında sık sık rastlanan endüstriyel çözücüler olarak tanımlanmaktadır.

Sulara karışan diğer bir kısım ise, ultraviyole ışınlarının tesiri ile oksitlenmekte ve zehirli olmayan son ürünlere dönüşmektedirler. Genel olarak bu bileşiklerin atmosferik yarı ömrü, üç ay olarak tanımlanırken; bazı bileşikler için (örneğin TCA) bu süre beş yıl gibi bir düzeye ulaşabilmektedir. Diğer taraftan, buharlaşma yoluyla atmosfere karışan bileşikler, atmosferde oldukça yoğun düzeylere erişebilmekte ve yağmurla tekrar yüzey sularına dönebilmektedirler.

2.4.1.2.6 Polisiklik Aromatikler (PAH'lar)

Temel olarak organik maddelerin tam yanmaması sonucu ortaya çıkan bu bileşikler, egzoz emisyonları, yakıt kullanımı ve kısmen de, bakteri ve bitki faaliyetleri sonucu ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla, egzoz emisyonları, yakıt kullanımı başlıca kaynaklar olarak ortaya çıkmaktadır. Sindirim sistemi kanserlerine yol açtığı bilinen bu bileşikler, çözünürlükleri çok yüksek olmamakla beraber, partiküler maddelerin üzerinde kolayca adsorblanabilmeleri nedeniyle, askıda katı maddenin yüksek olduğu sularda yüksek derişimlere erişebilmektedirler. Demir boruların yüzeyinde kullanılan bitüm kaplamanın, suya PAH ların geçmesine yol açtığı bilinmektedir. En yüksek çözünürlüğe sahip PAH bileşiği olan fluorantan (240 Mg/L) bu yolla suya geçmekte ve derişimi, tanımlanmış sınır değerleri aşabilmektedir.

Avrupa Birliği ve Dünya Sağlık Teşkilatı, söz konusu altı bileşiğin toplam derişimi için, içme sularında 0.0002 mg/l sınır değerini önermektedir.

2.4.1.2.7 Dezenfeksiyon sonucu oluşan organik maddeler

Klorun, sularda bulunan doğal organikler olan hümik ve fulvik asitler ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan klorlu organik bileşikler, sularda bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri yada THM'ler olarak tanımlanırken, sularda doğal olarak bulunan bromür de, THM oluşumuna yol açmaktadır.

Literatürde, uygulanan klor miktarının, suda bulunan organik madde miktarına oranının, oluşan yan ürünlerin türlerini belirleyen en önemli faktör olduğu belirtilmektedir. Örneğin, düşük klor dozlarında, fenol suya tat veren klorofenole çevrilirken, yüksek dozlarda tatsız klorlu kinonlara çevrilmektedir.

2.4.2 Endüstriyel kirlenme kontrolü ve deşarj standartları

Endüstriyel atıksu yönetiminde,

- Yeni kurulacak endüstriler için temiz teknoloji seçimi
- Tesis içi kontrol
- Atıksuların arıtılması(deşarj standartlarının sağlanması)

yaklaşımları yer almaktadır (Alp 2009).

Deşarj standartları, atıksuların alıcı ortamlara deşarjı için sahip olmaları gereken özelliklerdir. Bu özellikler kirletici parametreler için konsantrasyon ve yük bazında tanımlanır. Doğrudan alıcı ortam (göl,deniz,akarsu) yada kanal şebekesine deşarj seçeneklerine göre belirlenir.

Deşarj standartları, alıcı ortamın belirlenen amaçlarla kullanımını sağlamalı ve alıcı ortam kalitesini hedeflenen kalite seviyesine çıkaracak şekilde geliştirmelidir. Kısıtlamalar dengeli ve ekonomik ve teknolojik olarak uygulanabilir olmalıdır. Kontrolü mevcut imkanlarla yapılabilmelidir.

Deşarj standartları,

- Alıcı Ortam kalitesine dayanan standartlar (Su kalitesi modelleri)
- Teknoloji bazlı standartlar (Best Practicable Control Technology-BPT ve Best Available Technology Economically Achievable-BATEA) şeklinde sınıflandırılır (Alp 2009).

Arıtımın iki aşaması vardır;

a) Ortak Arıtma

Ortak arıtma, evsel ve endüstriyel atıksuların birlikte ortak bir arıtma sisteminde arıtılmasıdır. Uygulamaları, Organize Sanayi Bölgeleri ve yerleşim yerleri yakınındaki endüstrilerdir.

Ortak arıtma, insan gücü ve arazinin daha etkin kullanılmasına, debi değişimlerinin dengelenmesine, büyük arıtma debileri dolayısı ile daha farklı alternatiflerin seçilebilmesine, arıtmada gerek duyulan besi maddesinin (Nütrient) evsel atıksulardan sağlanmasına ve deşarj kontrollerinin daha basit ve etkili yapılabilmesine imkan verir (Alp, 2009).

b) Ön Arıtma

Ön arıtma, birden fazla atıksu kaynağından toplanan atıksuların birleştirilerek tek bir sistemde arıtılması durumunda (ortak arıtma), ortak sistemlere ve çevreye zararlı olacak bileşenlerinin zararsız düzeye indirilmesi ve gerekiyorsa atık yüklerinin ortak arıtma için uygun düzeye getirilmesi için arıtılmasıdır. Ön arıtma, kanalizasyon sistemini korumalı, bakım ve onarım personelinin korumalı, çevreyi korumalı ve ortak arıtma sisteminin çalışmasını korumalıdır (Alp 2009).

Türkiye’de Yasal Düzenleme;

Endüstriyel atıksuların kontrolü için mevcut durumda yasal düzenleme, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY)’dir. Her bir endüstri için ayrı ayrı altbaşlıklar altında, deşarj kriterleri getirilmiştir.

Su Tekrar Kullanımı ve Kaynakta Atık Kontrolü;

Endüstriyel proseslerde, ürün kalite kontrolü ile tekrar kullanım için üst limit belirlenir. Örneğin kağıt endüstrisinde kapalı sistem su devresinde çözünmüş organik maddeler her bir çevrimde bir miktar daha artarak birikirler. Bu da kabuk kontrol maliyetini yükseltir, kağıt makinelerinin kapalı kalma sürelerini arttırır, bazı durumlarda da kağıt stoklarında renk bozulmalarına neden olur. Maksimum geri kazanım bu problemler ortaya çıkmadan önce gerçekleşir (Öztürk vd. 2004).

Tekrar kullanım söz konusu olduğunda suyun kullanılacağı amaca göre arıtma seviyeleri de farklı olur. Kağıt makineleri duş sularında püskürtme uçlarında tıkanmaya neden olmamak için tekrar kullanılacak suda katıların giderilmesi gerekir. Domates işleme tesislerinde domates yıkama suyunun saf olması gerekmez, ancak mikrobiyolojik kirlenmeye yol açmamak üzere dezenfeksiyon gerekir.

Yan ürün geri kazanımı genellikle su tekrar kullanımı ile birlikte olur. Kağıt üretiminde elyaf geri kazanımı arıtılmış suyun tekrar kullanımına olanak verir. Kaplama tesislerinde yıkama sularının iyon değiştirmeye tabi tutulması ile tekrar kullanılabilir kromik asit elde edilir. Endüstride buna benzer birçok durum vardır.

Bira üretiminde su tasarrufu 3. yıkamanın kaynatmada ve sonraki yıkamanın fiçı temizlemede kullanımı ve soğutma suyunun temizleme amacıyla kullanımı ile sağlanır. Toplam atık yükü, atık taneciklerin yarı kuru vaziyette ayrılması, mayanın fermentörlerden filtrasyon ve kurutma için uzaklaştırılması ve soğuk depolama

tanklarında çökeltinin çamur halinde uzaklaştırılması ile azaltılabilir. Birçok durumda bu operasyonlar sonucu ticari değeri olan yan ürünler elde edilir (Öztürk vd. 2004).

Rafinerilerde kullanılmış kostik çözeltisi yüksek konsantrasyonda sülfür, merkaptan ve fenolat içerir. Bu atığın arıtma tesisine verilmeksizin bağımsız olarak arıtımı, arıtma tesisi maliyetini önemli ölçüde düşürerek ticari değeri olan ürüne dönüştürülebilir. Bir çok kimyasalın üretildiği bir organik kimya endüstrisinde detaylı bir atık yükü azaltma çalışması sonucu kaynaktan atık kontrolü ile 42,000 m³/gün debi ve 25,300 kg BOI/gün lük BOI yükü 31,400 m³/gün ve 16,800 kg BOI/gün'e indirilmiştir

2.4.3 Atıksu arıtım teknolojileri ve arıtım parametreleri

2.4.3.1 Atıksu arıtım teknolojileri

Atıksu arıtımında temel hedef, atıksuyun deşarj edildiği ortamlarda halk sağlığına ve ekolojik dengeye olabilecek menfi etkilerin en az düzeye indirilmesidir. Atıksu arıtımında gerçekleşen temel aşamalar şunlardır;

1. Askıdaki katı maddelerin uzaklaştırılması
2. Zararlı ağır metal ve zehirli bileşiklerin uzaklaştırılması
3. Biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin uzaklaştırılması
4. Alıcı ortam durumuna bağlı olarak azot ve fosforun uzaklaştırılması
5. Patojenik organizmaların yok edilmesi

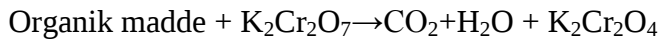
Atıksu parametrelerinden hangisinin ne derecede arıtılacağı, kanunlar ve yönetmeliklerle tespit olunmaktadır. Alıcı ortamların kirlilik Özümseme kapasitelerine bağlı olarak belirlenen deşarj standartları ülkeden ülkeye farklılıklar gösterebilmektedir. Bir akarsuya yapılacak deşarj ile bir deniz ortamına veya bir göl ortamına yapılacak deşarj kriterleri değişik olmaktadır. Arıtılmış sular, eğer sulama suyu olarak kullanılacaksa, sulama suyu standartlarına göre arıtım kademelerinin belirlenmesi

gerekmektedir. Endüstriyel atıksular için evsel atıksulara göre tamamen farklı standartlar kullanılmaktadır.

Türk Çevre Kanunu'nun "Su Kirliliğinin Kontrolü" Yönetmeliğinde toplam nüfusa bağlı olarak farklı arıtma metotları için evsel atıksu deşarj standartları belirtilmiştir. Aynı yönetmelikte endüstriler için ve deniz ortamına yapılacak atıksu deşarjları için de standartlar yer almaktadır.

2.4.3.2 Kimyasal oksijen ihtiyacı

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), sudaki yükseltgenebilir maddelerin kimyasal yolla oksitlenmeleri için gerekli olan oksijen miktarıdır. Atık su numunesi H_2SO_4 ve standardize edilmiş $K_2Cr_2O_7$ 'in fazlası ile geri döngülü olarak 2 - 3 saat kaynatılır. Atık suda bulunan çoğu organik maddeler $K_2Cr_2O_7$ ile aşağıdaki tepkimeye girerler.



Bu esnada stokiometrik olarak numune içinde yükseltgenebilir maddeye eşdeğer miktarda $K_2Cr_2O_7$ kullanılır ve geriye kalan $K_2Cr_2O_7$ standart demir-2-amonyum sülfat ile titre edilerek bulunur. Kullanılan $K_2Cr_2O_7$ oksitlenen organik madde miktarını gösterir.

2.4.3.3 Biyolojik oksijen ihtiyacı

Bir suyun kirlilik derecesini en iyi belirten kriter biyokimyasal oksijen ihtiyacı değeridir. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), su içinde bulunan organik bileşiklerin biyokimyasal olarak parçalanabilmesi için gerekli olan oksijen miktarıdır. Bu deney uygulamada aşağıdaki amaçlar için yapılır.

1. Suyun kirlilik yükünün (kirlenme derecesinin) belirlenmesi
2. Arıtma tesislerinde suyun temizlenme derecesinin belirlenmesi

3. Arıtılmış suyun çevre kaynaklara deşarjı halinde yönetmeliklerde verilen limit değerlere uygun olup olmadığının belirlenmesi

2.4.3.4 Bulanıklık tayini

Sudaki bulanıklık kil, silt, parçalanmış organik ve inorganik maddeler, çözünmüş renkli organik bileşikler, plankton ve mikroskobik organizmaların meydana getirdiği askıdaki katı maddelerden kaynaklanır. Bulanıklık, çözeltide ışığın saçılma ve absorbe olmasına neden olan optik bir özelliktir.

Bulanık su estetik olmadığı gibi patojenik (hastalık yapıcı bakteri bulundurabilir) de olabilir. Bulanıklığı ölçülecek su örneği de ışık görülmeyinceye kadar aynı tüpe konularak gerekli suyun hacmi ölçülür. $BS \cdot VS = BX \cdot VX$ eşitliğinden Bx (bulanıklığı ölçülecek örneğin birimi) hesaplanır. Eşitlikteki BS=standardın birimi olup 1 alınır. Standart olarak lt sinde 1 mg SiO₂ içeren süspansiyon kullanılır ve bu 1 birim olarak kabul edilir. İçme suyu 5 birimi geçmemelidir.

Bulanıklık öncelikle estetik açıdan önemlidir. Suda bulunan askıdaki katı maddeler ve çözünmüş organik maddeler bulanıklığa neden olmaktadır. Dolayısıyla, istenmeyen maddelerin varlığına işaret etmektedir. Öte yandan, bulanıklığı yüksek olan sular klorlandığı zaman, çok daha zararlı ürünlerin ortaya çıkacağından kuşulanılmaktadır. Bu yüzden iyi bir klorlama için bulanıklık 1 değerinden düşük olmalıdır. Bulanıklığın kaynağı, endüstriyel kirlenme, evsel kirlenme ve doğal bozunma olabilir. Bulanıklık ölçüm cihazlarında bulanıklık ölçümü, gelen ışık demetinden 90°'lik açı ile yayılan ışık ile yapılmaktadır. 90°'lik bir belirleme açısı, partikül boyutundan kaynaklanan değişimlere düşük hassasiyet göstermektedir. Nefolometrik metot 40 nefolometrik birimlik (NTU) formazin polimer süspansiyonu kullanılarak kalibre edilir. Çeşitli standartlarda bulanıklık değeri şöyledir; TSE: 25 NTU (Nefolimetric turbidity unit) WHO:5 NTU , EPA:5 NTU

Suların bağıl bulanıklığı, bulanıklık derişimiyle doğrusal olarak değişen ve içme suyu standartlarında bulanıklık şiddeti ölçümünde kullanılan NTU birimine uygun süspansiyon meydana getirebilen standart bir maddenin değişik derişimlerdeki süspansiyonları ile numune doğrudan karşılaştırılarak veya kolorimetrik metotla tayin edilebilir.

Formazin metodunda uygun derişimlerdeki Hidrazinyum Sülfat ve Hekzametilen Tetramin çözeltilerinin karıştırılması ile meydana gelen Formazin polimeri standart bulanıklık süspansiyonu olarak kullanılır. Hazırlanması kolay olan bu polimerin ışığı dağıtma özelliği kilden ve bulanık doğal su standartlarından daha iyidir.

Numunelerin Korunması;

Bulanıklık analizleri numunenin alındığı gün yapılmalıdır. Numuneler karanlıkta 24 saat kadar saklanabilir. Eğer daha uzun bir süre saklamak gerekiyorsa numuneye koruyucu olarak 1 g/l kadar Civa (II) klorür ilave edilir. Analizden önce bütün numuneler iyice çalkalanmalıdır.

Girişimler ve Giderilmeleri;

Bulanıklığı tayin edilecek su numunelerinde çabuk çöken kaba ve serbest parçaların bulunması, deney esnasında okuma tüpünde hava kabarcıklarının oluşması, su yüzeyinin sarsıntı nedeniyle oynaması ve kullanılan cam kaplardaki lekeler hatalı sonuçlara neden olur.

2.4.3.5 Renk tayini

Diğer su kalite parametrelerinde olduğu gibi renk parametresinin de içme ve kullanma sularında belli standart değerlerde olması gerekmektedir. Bataklık ve orman alanlarından kaynaklanan doğal maddeleri içeren sular suya kahverengi-sarı bir renk verirler. Bu tür suların hem estetik hem de psikolojik nedenlerden ötürü içme suyu

olarak kullanılması istenmez. Halk sağlığı ile ilgili kuruluşlar, kullanma suyu temin edilecek kaynaklara estetik nedenlerden dolayı, renk parametresine 15 birim (Hazen Metodu) sınır değerini getirmişlerdir. Suyun rengi, doğal metal iyonları (demir ve manganez gibi), humus ve turba maddeleri, plankton, bitkiler ve endüstriyel atıklardan dolayı oluşabilmektedir. Herhangi bir kaynaktan temin edilecek suyun, kullanım amacına bağlı olarak (içme suyu olarak, sanayi proseslerinde kullanım vb.) renk giderimi (arıtımı) işlemin gerekebilmektedir.

İki tür renk kavramı vardır:

- Gerçek renk: Atıksu numunesi içindeki bulanıklık oluşturunca partiküllerin doğurduğu rengin önüne geçilmesi için santrifüj ve filtrasyon tatbik edilmiş numunedeki renktir.
- Zahiri renk: Santrifüj veya filtrasyon yapılmaksızın doğrudan ölçülen renktir.

Bazı sanayi atıklarında bulunan koloidal ve askıda maddeler o atıksuyun rengine önemli derecede katkıda bulunurlar, bu durumdaki atıksu numunelerinde her iki renk türü ölçülebilmektedir.

Atıksularda renk oluşumunun kaynağı olan en önemli sanayi kollarından birisi tekstil endüstrisidir. Tekstil endüstrisi atıksuları, üretim birimlerinde kullanılan değişik özellikte boyalar, yüzey aktif maddeler ve tekstil yardımcı maddelerden kaynaklanan yüksek organik madde içerikleri nedeniyle kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) ve renk olmak üzere değişken kirlilik parametrelerini içermektedir. Renk, atıksu deşarjında mevcut standartlara göre sınırlayıcı bir parametre olmamakla birlikte estetik açıdan bir problem yarattığı gibi suyun yeniden kullanım imkânını da kısıtlamaktadır.

Oluşan atıksu miktarı ve kirlilik parametreleri dikkate alındığında tekstil endüstrisi atıksuları diğer endüstrilerden kaynaklanan atıksulara nazaran daha fazla kirletici özellik taşımaktadırlar. Aynı zamanda kullanılan hammaddeler, işletmenin üretim tipi, üretimde kullanılan teknoloji ve kullanılan kimyasal madde farklılıkları da kirleticilerin

tür ve konsantrasyonlarında çeşitli değişikliklere neden olabilmektedir. Proses suyu kullanımı amaçlı geri dönüşüm veya boya içeren atıksuların kontrolü konusunda giderek artan düzenlemeler nedeniyle ayırma ve ayrı arıtım şemaları konularında artan ilgi, yüksek boya içerikli atıksuların arıtımını daha da önemli hale getirmektedir.

Boyalı atıksular çok düşük konsantrasyonlarda bile alıcı ortamlarda ciddi estetik ve ekolojik problemlere yol açmaktadırlar. Boyalar yalnızca estetik problemlere değil, aynı zamanda biyolojik girişimlere, ışığa, sıcaklığa ve oksidasyona da direnç gösterirler. Renkleri, biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile atıksu arıtımında problemler yaratmaktadırlar.

Renk hariç tüm kirleticiler genel olarak fiziksel ve kimyasal metotlarla azaltılabilir. Atıksuyun rengi tek bir yöntemle etkili olarak kontrol edilememektedir. Bu nedenle boyalı atıksuların temel problemi boyama prosesleri esnasında oluşan renktir. Boyama ve tekstil proseslerinden kaynaklanan atıksuyun kompozisyonu, boyar maddenin özelliğine, tipine ve ilave edilen bileşenlerin konsantrasyonuna bağlı olarak günden güne ve her saat önemli ölçüde değişmektedir. Boyarmadde içeren atıksuların konvansiyonel arıtımı; biyolojik arıtma, kimyasal koagülasyon ve adsorbsiyon sistemlerini içerir. Ancak boyalı atıksular aktif çamur prosesi gibi konvansiyonel biyolojik proseslerle kolayca ayrıştırılamamaktadır. Atıksularda boyar madde ve renk; yaş oksidasyon, H_2O_2/UV , O_3 ile ileri oksidasyon teknikleri, aktif karbon adsorbsiyonu ve Al veya Fe çözülmüş elektrotları kullanılarak yapılan elektrokoagülasyon yöntemleri ile etkili bir şekilde yok edilebilmektedir; ancak bu yöntemlerin maliyetleri diğerlerine kıyasla daha yüksektir.

Renk Ölçüm Metotları

- Spektrofotometrik Metot

Spektrofotometre yardımıyla renk ölçümü, absorbans ya da tutulan ışığın fiziksel rengi demektir. Spektrofotometre yardımıyla absorplama miktarı tespit edilir ve renklilik miktarı hassas bir şekilde belirlenir.

- Tristumulus Filtre Metodu

Filtre Fotometrisi içindeki fotoelektrik pil ve özel ışık kaynağı ile donatılmış 3 adet tristumulus filtresi, genel kontrol amaçlarına uygun renk verileri oluşturmak için kullanılır. Çözelti vasıtasıyla her üç filtre içinde tristumulus ışık iletkenliği oranı tespit edilir. İletkenlik değerleri daha sonra trikromatik sabitlere ve renk karakteristiği değerlerine dönüştürülür.

- Görsel Karşılaştırma Metodu

Bu metoda göre renk, numunenin bilinen konsantrasyonlarındaki renk çözeltileri ile görsel olarak karşılaştırılması sonucu tespit edilir. Karşılaştırma aynı zamanda kalibre edilmiş cam disklerle de yapılabilir. Platin-kobalt metodu (Hazen metodu) standart bir metottur. 1 mg/l platin ile üretilen renk, standart birim olarak kabul edilir. Ölçümlerde 500 mg/l platin içeren K_2PtCl_6 'dan stok çözelti hazırlanır. Uygun tonu sağlamak için kobalt klorür eklenir. Stok çözeltinin rengi 500 birimdir. Çalışma standartları bu çözelti seyreltilerek hazırlanır. Standart çözeltiler, "Nessler Tüpleri" olarak adlandırılan camdan yapılmış renk karşılaştırma tüplerine konur. 0'dan 70'e kadar olan tonlarda çalışılır. Eğer numune 70 birimden fazla renge sahipse, ölçüm numunenin destile su ile seyreltilmesinden sonra yapılır ve sonuçlar seyrelme göz önüne alınarak hesaplanır. Bu metot, içilebilir suların ve doğal maddelerin oluşturduğu rengi içeren sularda yapılan renk ölçümlerinde kullanılır. Aşırı renkli ve endüstriyel atıksular için uygun değildir.

Renklilik Sayısı (RES);

Hazen (Pt-Co) renk ölçüm yöntemi sadece doğal suların renk ölçümünde kullanılabilir. Hekzakloroplatinat standart çözeltisi numunenin gözle karşılaştırılmasıyla rengin "mg/l Pt-birimi" şeklinde belirlendiği bu yöntemde çevre kirlетici metaller kullanıldığı için özellikle Avrupa Birliği ülkelerinde Hazen yönteminin uygulanmasından vazgeçilmektedir. 1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre doğal sular ve açık renkli endüstriyel atıksuların rengi optik bir cihaz yardımıyla ölçülmektedir. Burada söz konusu olan, numunenin 0,45 µm membran filtreden süzülmesinden sonra ölçülen gerçek renktir. Bir su numunesinin renginin şiddeti, en yüksek maksimum absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki

ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir. Renk gideriminin bir spektrofotometre yardımıyla ölçülmesiyle de kantitatif olarak belirlenir. Endüstriyel atıksuların rengini 1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre belirleyebilmek için görünür ışık spektrumu içinde yer alan üç dalga boyu seçilmiştir. Bu dalga boyları ve getirilen sınır değerleri aşağıda verilmiştir:

$\lambda(1)=436$ nm (sarı) : 7 m^{-1} $\lambda(2)=525$ nm (Kırmızı) : 5 m^{-1} $\lambda(3)=620$ nm (Mavi) : 3 m^{-1}
 $\lambda(1)=436$ nm'de ölçüm zorunludur. $\lambda(2)$ ve $\lambda(3)$ dalga boylarında ise belirlenen değerlerde çok az sapmalar olabilir. Karakterizasyonun daha iyi olması için ekstinksiyon maksimumuna yakın değerlerde de ölçüm yapılması faydalı olur. Ölçümden önce çözünmemiş maddelerin girişimini önlemek için su numunesi filtre ya da santrifüj edilmelidir.

2.4.4 Elektrokimyasal arıtım prosesleri

Atık su arıtım yöntemlerinde bilinmesi gereken en önemli konu, her şeyin göz önünde bulundurulması gerektiği ve güncel renk giderim yöntemlerinin ötesinde, ikincil etkenlerin de göz önünde bulundurulmasının kaçınılmaz olduğudur. Bu etkenler şunları içermektedir;

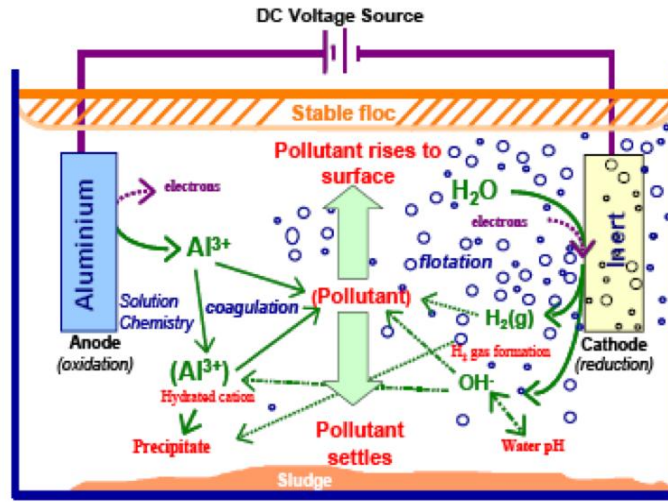
- Çamur oluşumu ve bertaraf maliyetleri
- İşletmedeki ustalık seviyesi
- İşletme ve bakım ihtiyacı
- Uzun süreli sistem güvenilirliği
- Toplam sistem maliyeti

Bu çalışmada, son yıllarda diğer arıtım yöntemlerine kıyasla avantajlarıyla öne çıkan ileri arıtım tekniklerinden elektrokimyasal arıtım yöntemleri irdelenmiştir. Bu aşamada elektrokimyasal arıtım yöntemlerinden en çok kullanılan elektrokoagülasyon (EC) yönteminin temel mekanizması, diğer arıtım yöntemlerine göre avantaj ve

dezavantajları, önemli işletme parametreleri ve bu parametrelerin proses üzerindeki etkileri incelenmiştir.

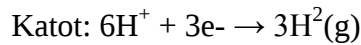
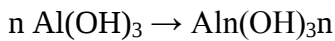
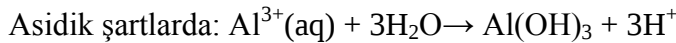
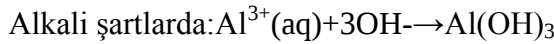
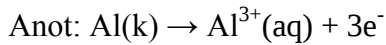
2.4.4.1 Elektrokimyasal arıtımı prosesinin esasları

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten hareket eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır (Scott 1995).



Şekil 2.27 Elektrokagüasyon prosesi

Anot ve katot tepkimeleri:

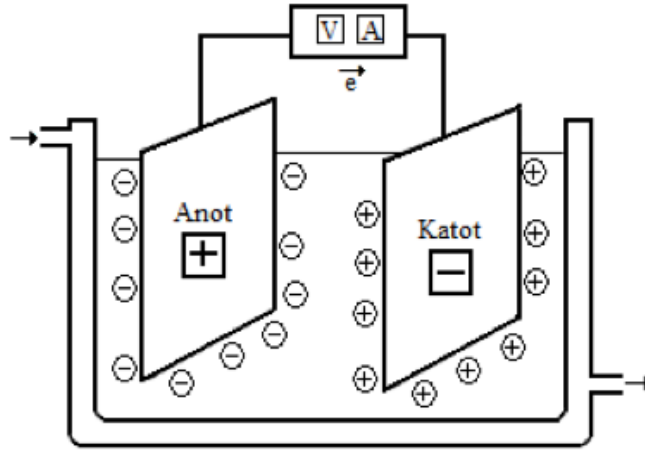


Bir elektroliz hücresinin şematik görüntüsü şekil 2.28'te, anot ve katotta gerçekleşen tepkimeler ise çizelge 2.16'da verilmiştir. Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için

anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyonlar ve katyonlar) olması gerekir.

Çizelge 2.17 Elektrokimyasal redoks tepkimeleri (Scott 1995)

Anot tepkimeleri	Katot tepkimeleri
Anot elektron verir	Katot elektron alır
Anotta yükseltgenme olur	Katotta indirgenme olur
Anotta çözünme olur	Katotta birikme olur
Anyonlar anotta toplanır	Katyonlar katotta toplanır
Anolit bölge oluşur	Katolit bölge oluşur
Anotta oksijen çıkışı gözlenir: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) \uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Katotta hidrojen çıkışı gözlenir: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) \uparrow + 2\text{OH}^-$
Ortamda klorür iyonu var ise anotta klor çıkışı gözlenir: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) \uparrow + 2\text{e}^-$	Ortamdaki çözünen gaz indirgenir: $\text{O}_2(\text{g}) \uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



Şekil 2.28 Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü (Pletcher ve Walsh 1990)

Elektrokimyasal prosesleri çevre kirlilik problemlerini önlemede ve çözmede ön plana çıkaran esas kriterler aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Scott 1995).

Çok yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu faz ayrımları gerçekleşir. Birçok kirleticinin ve maddenin bu prosesler ile çok düşük derişimlere kadar ayrılması söz konusudur.

Enerji verimliliği: Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan tepkimelerden dolayı oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre tasarımlar ile enerji verimi artırılabilir. Böylece klasik sistemlere göre daha az enerji tüketimi ortaya çıkmış olacaktır.

Otomasyona uyma kabiliyeti: Elektrokimyasal proseslerde elektriksel değişkenler (voltaj ve akım gibi) genellikle veri elde etmeyi kolaylaştırma, proses kontrolü ve otomasyonu için uygun özelliklerdir.

Çevreye uyum: Elektrokimyasal proseslerde ana tepken elektrottur. Proseste genellikle fazladan tepkenlere ihtiyaç yoktur. Ayrıca bu proseslerin birçoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

Maliyet tesirliliği: Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlanması basit ve ucuzdur. Birçok ekipmana göre çok az bir alan işgal etmektedir.

2.4.4.2 Faraday kanunu ve akım verimi

Faraday Kanunu; değişik elektrolit çözeltilerinden aynı elektrik miktarının geçmesiyle, elektrotlarda serbest hale geçen madde miktarları arasındaki bağlantıyı verir. Aynı elektrik miktarı, birden fazla farklı elektrolit çözeltilerden geçtiği takdirde elektrotlarda bir ekivalent sayıda maddenin ayrılması için 96496 amper saniye ya da kulona (yaklaşık olarak 96500 kulon) ihtiyaç vardır. Bu miktara “1 faraday” denir.

Elektrotlardan ayrılarak serbest hale geçen madde miktarı, çözeltiden geçen elektrik miktarı ile doğru orantılıdır. Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday Kanunu ve akım verimi eşitlikleridir (Pletcher ve Walsh 1990, Scott 1995). Bir elektrokimyasal hücrede geçen akımın miktarı q ve akım şiddeti I ile t zamanı arasındaki ilişki eşitlik (2.1) ile tanımlanır.

$$q = \int (I dt) \quad (2.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse;

$$m = q/nF = It/nF \quad (2.2)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte;; n: çözünen metalin tesir değeri, F: Faraday sabiti ve 96485 C/mol e- değerine eşittir. Bu proseslerde her bir elektrotta bir veya birden fazla tepkime eşzamanlı olarak gerçekleşir. Bu tepkimeler akım verimi ile ilişkili olup, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli kriterdir. Bir elektrokimyasal sistemde, akım verimi (CE) yük geçişine bağlı olarak tanımlanır;

$$CE = q_p/q_T \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte;; q_p: oluşan ürünün harcadığı yük ve q_T: toplam harcanan yük değerini ifade etmektedir. Oluşan ürün veya harcanan tepkenin miktarı esas alınarak ölçülen (m_{act}) ve teorik (m) akım verimi arasındaki ilişki;;

$$CE = m_{act}/m \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir. (2.2) eşitliği (2.4) eşitliğinde yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$CE = m_{act} \cdot nF/q \quad (2.5)$$

Bir elektrottaki toplam akım, her tepkenin akımlarının toplamına eşit olacaktır. Bu durumda bir elektrottaki toplam akım I_j,

$$I = \sum I_j \quad (2.6)$$

olacaktır. Elektrokimyasal proseste herhangi bir andaki akım verimi, akıma bağı olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$CE = I_j / I$$

2.4.4.3 Elektrokimyasal atıksu arıtım prosesi çeşitleri

Elektrokimyasal atık su arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli ve yapısıdır. Bu durumu belirleyen ise kullanılan elektrotların özellikleridir. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri deflorinasyon, ağır metal giderimi, yağ giderimi, organik madde giderimi, askıda katı madde giderimi, renk giderimi, nitrat giderimi, fenol giderimi, arsenik giderimi, poliaromatik organik kirlilik, lignin ve organik kirliliğin gideriminde yaygın olarak kullanılabilmektedir (Mollah vd. 2001, Chen 2004, Alinsaf vd. 2005). Elektrokimyasal atık su arıtımında en çok elektrooksidasyon (EOx), elektroflotasyon (EF) ve elektrokoagülasyon (EC) prosesleri kullanılmaktadır. Bu prosesler birlikte veya ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilir. Atık suda bulunan kirleticilerin bu prosesler ile okside, adsorbe veya reaktör yüzeyinde birikerek ayrılması sağlanmaktadır.

Elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinde, ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır (Rajeshwar vd. 1994, Szpyrkowicz vd. 1995, Vlyssides vd. 2001). EOx'de, elektrokimyasal olarak oluşan OH radikali ile organik maddelerin oksidasyonu olmaktadır. Elektroflotasyonda ise, oksidasyondan ziyade çıkan gazlar (O₂ ve H₂) yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması işlemi gerçekleşmektedir. EC'de, ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturup kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. EC prosesinde kirleticilerin kısmen de EOx'i gerçekleşmektedir. EC'nin diğer proseslerden farkı, ortamdan kirletici gideriminde oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olayları birlikte olabilmektedir. Ancak EC prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır (Pekel 2013).

2.4.4.3.1 Elektrooksidasyon(EOx) prosesi

Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses “elektrooksidasyon” prosesi olarak bilinir. Elektrooksidasyon prosesinde en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir (Rajeshwar vd. 1994, Szpyrkowicz vd. 1995).

RuO₂, CO₃O₄ ve MnO₂, titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anot diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotlar da çok iyi sonuçlar vermektedir. Sigara endüstrisi (Bejankiwar 2001), tekstil endüstrisi (Vlyssides vd. 1997) ve deri endüstrisinin (Szpyrkowicz vd. 1995) atıksu arıtımında, elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile giderim veriminde olumlu sonuçların elde edildiği görülmüştür.

Elektrotların bulunduğu ortam çok önemli olup, iki tip oksidasyon söz konusudur. Bunlar anodik (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyondur:

- Direkt Oksidasyon

Sistemde kullanılan elektrotların (anot-katot) yüzeyinde gerçekleşir. Direkt oksidasyon prosesinde önemli kısım anottur. Anot materyali olarak Fe, Al, Pt, Ti, Ti/IrO₂, Pb/PbO₂, IrO₂, TiO₂, cam karbon, poroz karbon, fiber karbon gibi materyaller kullanılır. Katot materyali olarak ise genellikle çelik, Pt ve Ti kullanılır (Yokovlev vd. 1988). Katalitik aktivitesi yüksek anotlar yardımıyla suyun hidrolizi sağlanır ve aşağıda verilen reaksiyon gereği OH radikalleri oluşturulur. Organik kirleticilerin bu radikalleri adsorplamasıyla, organik kirleticilerin bozunması sağlanır (Panizza vd. 2000).

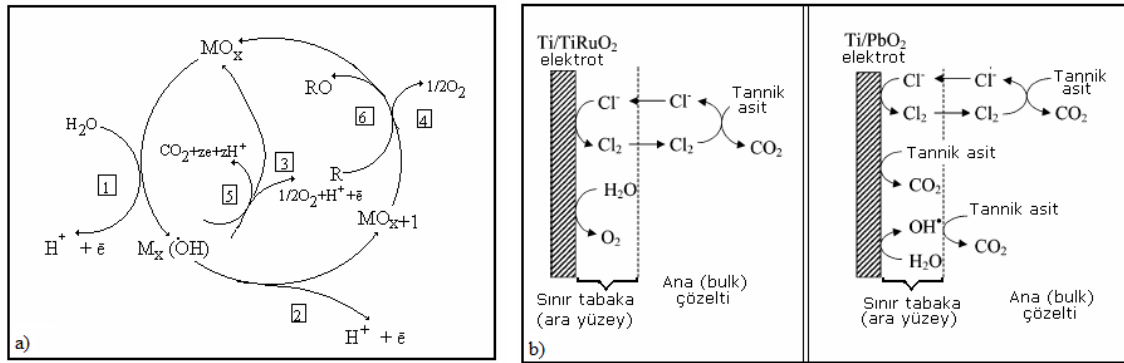


Direkt oksidasyon oranı, organik kirliliğin türüne, katalitik aktiviteye, akım yoğunluğuna ve difüzyon oranına bağlıdır.

- İndirekt Oksidasyon

İndirekt oksidasyon işlemi elektrot yüzeyinde veya yakınında değil, elektrotlar arasındaki su ortamında meydana gelir (Rajkumar ve Palanivelu 2004).

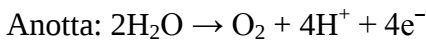
Organik maddelerin küçük bileşenlere parçalanması, direkt oksidasyonda meydana gelen radikalların bozunması sonucunda oluşmuş birincil (Cl_3 , O_2 gibi) ve ikincil (ClO_2 , O_3 ve H_2O_2 gibi) oksidantların su ortamına difüze olması ile gerçekleşir. İndirekt oksidasyonun gücü difüzyon oranına, sıcaklığa ve pH'sına bağlıdır (İsrailides vd. 1997). Elektrokimyasal dönüşüm ve parçalanmanın şematik görünümü şekil 2.29'da verilmiştir.

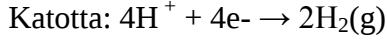


Şekil 2.29 Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü

2.4.4.3.2 Elektroflotasyon (Ef) prosesi

Atıksu arıtımında en fazla kullanılan elektrokimyasal arıtım proseslerinden bir diğeri elektroflotasyondur (Chen 2004, Gao vd. 2005). Elektroflotasyon; elektrolitik şartlara göre oluşan gaz kabarcıkları (H_2 , O_2 gibi) tarafından kolloidal partiküllerin adsorplanarak su yüzeyine doğru hareket ederek toplanması işlemidir. Bu gazların oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir:

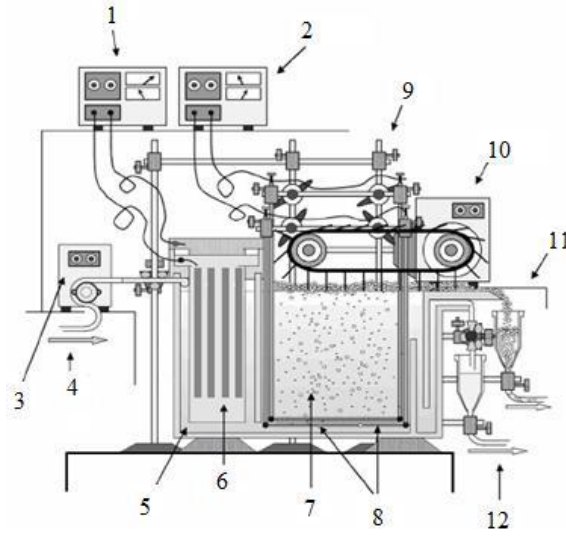




Flotasyon (yüzdürme) prosesleri genel olarak akışkanlardan askıda katı maddeleri ayırmak için kullanılmaktadır. Elektroflotasyonda bu olay boyut sınırlandırması olmaksızın gerçekleşir. Elektroflotasyon prosesinde üretilen kabarcıklar, genellikle 5-100 µm çapında olup, yüksek dispersiyona sahiptirler. Kabarcıkların sayısı elektrotların yüzey alanına bağlı olarak, 10-20 milyon/cm² arasında değişmektedir. Elektroflotasyonda, hücre içinde elektrotların yerleştirilme biçimi, prosesin işleyişi açısından önemlidir. Elektroflotasyon hücresinde anot, genellikle alt kısma yerleştirilir. Paslanmaz çelikten yapılan katot ise, anodun 10-50 mm üstüne yerleştirilir (Chen 2004).

Elektroflotasyon prosesinin verimi; oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve şekline bağlıdır. Akım yoğunluğu, elektrot materyali, pH ve sıcaklık değiştirilerek kabarcıkların sayısı ve büyüklüğü kontrol edilebilmekte olup, bu sayede elektroflotasyonun hızı arttırılabilmektedir (Panizza vd. 2000). Şekil 2.30'da EF prosesinin bulunduğu bir sistem şematik olarak gösterilmiştir. Deşarj edilecek atık suyun BOİ değerinin düşürülmesindeki başlıca işlemler, su içindeki katı süspansiyonların, yağların, emülsiyonların ve kolloidal partikülerin ve diğer organik maddelerin ayrılmasıdır. Flokülasyon kimyasallarının (Fe³⁺ gibi) eklenmesi veya hava flotasyonu genellikle çökelmeden daha hızlı bir ayırım sağlar.

(1. EC güç kaynağı, 2. EF güç kaynağı ,3.Perilstatik pompa , 4.Atık su girişi , 5. EC reaktör , 6. EC elektrotlar, 7. EF reaktör , 8. EF elektrotlar , 9. Elektrot tutucuları,10. Köpük sıyrıcı, 11. Köpük toplayıcı , 12. Atık su arıtım çıkışı)



Şekil 2.30 Elektroflotasyon sisteminin şematik gösterimi (Pekel 2013)

2.4.4.3.3 Elektrokoagülasyon (EC) prosesi

EC’de alüminyum (Al) ve/veya demir (Fe) anot olarak kullanılır. Anot ve katotlarda oluşan hidroliz tepkimeleri tarafından alüminyum veya demir hidroksit flokları ortaya çıkar. Bu şekilde üretilen floklar hızla çökerek veya flotasyonla yüzeyde toplanarak atıksulardaki kirleticilerin giderimine neden olurlar. EC’de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{+3} ve Fe^{+2} , Fe^{+3} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. EC anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon özellikleri çok yüksektir. EC proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980’li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin stabilitesi, yani kararlılığının kırılmasında alternatif akımlı EC sistemi kullanılmıştır.

Yirminci yüzyılda, atık suların arıtımında EC prosesinin kullanımı sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliğinin özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde arttığı görülmektedir. Bununla birlikte son zamanlarda atık sulardaki

kirleticilere getirilen kısıtlamalar nedeniyle EC'nin kullanımına olan ilgi artmıştır (Mollah vd. 2001). EC, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal proses endüstrisinde kullanılır. Ayrıca gıda, yağ, boya, maden sanayi atık suları, organik madde içeren sızıntı suları, lokanta, flor giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atık sularının arıtımında kullanılır. Bu arada, yüksek ilk yatırım maliyeti, EC'nin diğer arıtma teknolojileri kadar yaygın kullanımını engellemiştir. EC'ye olan ilginin artmasındaki başlıca nedenler, EC'nin birçok su ve atık su için basit ve verimli bir arıtma yöntemi oluşundandır.

2.4.4.4 Elektrokagüasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları

EC'nin avantajları: (Mills 2000, Mollah vd. 2001, Chen 2004)

- Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir.
- Arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berraktır.
- Oluşan çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğu için kolaylıkla kararlı hale getirilir ve susuzlaştırılabilir. Çamur miktarı azdır.
- Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte, daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağlı su içermektedirler. Asidik ortama dirençli ve kararlı olup, süzmeyle daha hızlı ayrılabilirler.
- Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında, EC çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katı içerir.
- EC prosesleri en küçük kolloidal parçacıkları giderme avantajına sahiptirler. Çünkü cihazların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırır.
- EC'de kimyasal madde kullanımından kaçınılır ve böylece kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek derişimdeki kimyasal maddenin sebep olduğu ikincil kirlenme olasılığı ve aşırı kimyasalların nötralizasyonu sorunu ortadan kaldırılmış olunur.
- Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticileri çözelti yüzeyine taşıyabilir, böylece kirleticilerin daha kolay ayrılmaları sağlanır.
- EC hücresi içindeki elektrotlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilir, böylece daha az bakım gerektirir.

- EC prosesi için kırsal alanlarda elektrik, güneş panellerinden temin edilebilir.
- EC'nin dezavantajları: (Mills 2000, Mollah vd. 2001, Chen 2004)
- Çözünen 'harcanan elektrot'ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde geçirimsiz film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir.
- Atık su çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.

2.4.4.5 Elektrokoagülasyonun teorisi

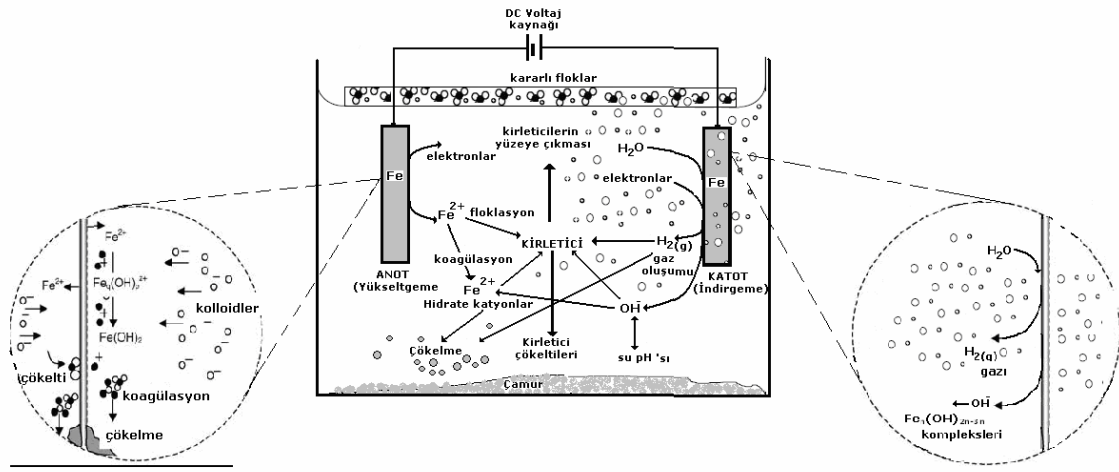
Çözeltili sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça komplekstir. Prosesde genellikle elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon olmak üzere üç önemli mekanizma meydana gelmektedir (Mollah vd. 2001). Elektrokoagülasyon prosesin mekanizmasında koagülasyon, adsorbsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri yer alır (Şanlı 2006).

Elektrokoagülasyon prosesinde sulu ortamda elektrik akımı ile destabilize olmuş kirleticiler çöktürme ve flotasyonla giderilmektedir. Elektrokoagülasyonda yaygın olarak kullanılan elektrotlar alüminyum (Al^{+3}) ve demir (Fe^{+3} , Fe^{+2})'dir (Bayar 2007). Bu elektrotlar suyla reaksiyona girerek $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Sistemde arıtım metal hidroksitlerin oluşmasıyla başlamaktadır. Metal hidroksitler sudaki değişik kirletici parametreleri adsorbe ederek sudan uzaklaştırmaktadır. Oluşan yumaklara katottan çıkan hidrojen gazı kabarcıkları yapışarak onları yüzmeye zorlar ve reaktörün üst kısmına çıkarırlar. Bu da elektrokoagülasyon prosesinde bazı kirleticilerin elektroflotasyon ile uzaklaştırıldığına kanıttır. Bu sonuçlara göre elektroflotasyonun giderim verimi asidik ya da bazik bir ortamda nötral bir ortama göre daha yüksek olmaktadır (Chen 2004). Bu olay elektrokoagülasyonda kirletici giderim verimini yükseltir. Bu verim işletme şartlarının optimizasyonu ile daha da artırılabilir. Diğer taraftan çözünmüş organik ve inorganik yapıdaki kirlilik oluşturu maddelerin kısmen de olsa oluşan flokların yüzeyinde adsorplanarak giderilmesi söz konusudur. Elektrokoagülasyon deneylerinde, oksitlenmiş formların öncelikli olarak oluştuğu, sisteme verilen enerjinin bu yapıların

oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisini sağladığı ve çözünür kirleticilerin birleşerek aside dayanıklı formda çökelti oluşturdukları belirlenmiştir (Kurt 2007).

Genel olarak baktığımızda elektrokoagülasyon yöntemi, elektrokimyasal pil (elektrolitik pil) oluşumu esasına dayanmaktadır. Bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katot basit bir elektrokoagülasyon pilini oluşturur. Akım uygulandığı zaman anotta oksidasyon, katotta redüksiyon gerçekleşir. Bu durumda anot elektrokimyasal olarak çözünmekte ve katot ise pasivizasyona uğramaktadır (Bayar 2007).

Elektrokoagülasyon reaktöründe gerçekleşen olaylar Şekil 2.31’da gösterilmiştir (Can 2010).



Şekil 2.31 EC sisteminde meydana gelen dönüşümler (Canizares vd. 2005, Holt vd. 2002)

Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle art arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (İlhan 2006):

Anodun yükseltgenmesi sonucu koagülantların oluşması,

Kirleticilerin destabilizasyonu, askıda partiküllerin süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması. Destabilize edilmiş bileşenlerin floklar oluşturmak üzere bir araya gelmesi,

Kirleticilerin destabilizasyonu, askıda partiküllerin süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması mekanizması ise aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Karadağ 2009):

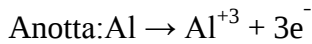
Çözeltiye verilen akımla anottan çözünen iyonların etkileşimi sonucu yüklü taneciklerin etrafındaki difüze çift tabakanın sıkıştırılması.

Tanecikler arasındaki itme kuvvetlerini azaltan zıt iyonlar Van Der Waals çekim kuvvetlerini etkinleştirir ve pıhtılaşmanın meydana gelmesini sağlar. Böylelikle net yük sıfır olur.

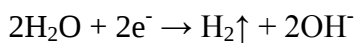
Koagülasyondan sonra, suda kalan kolloidal partiküllerin birleşmesi ile flokların oluşması (Mollah vd. 2004).

Elektrokoagülasyon işleminde elektrot malzemesinin seçimi, sistemin verimi üzerine çok önemli etkiye sahiptir. En yaygın elektrot malzemeleri demir ve alüminyumdur. (Mollah vd. 2001). Her iki malzeme de özellikle ucuz, kolay bulunabilen ve etkili elektrot malzemeleridir (Şahin 2009).

Elektrokoagülasyon işleminde anotta çözülebilir Fe ve Al iyonları Fe^{+2} ve Al^{+3} formlarına yükseltgenmekte, katotta ise suyun elektrolizi sonucu H^+ ve OH^- iyonlarının oluşumu meydana gelmektedir. OH^- iyonları çözelti içine difüzlenerek $Fe(OH)_2$ veya $Al(OH)_3$ oluşturmak üzere tepkime verirler. Bu esnada organik ve kolloidal kirleticiler, oluşan $Fe(OH)_2$ veya $Al(OH)_3$ kompleksleriyle birleşip eşzamanlı olarak çöker (Chen 2004). Elektrot malzemesi olarak alüminyum kullanıldığında elektrot reaksiyonları (Yıldız 2003):

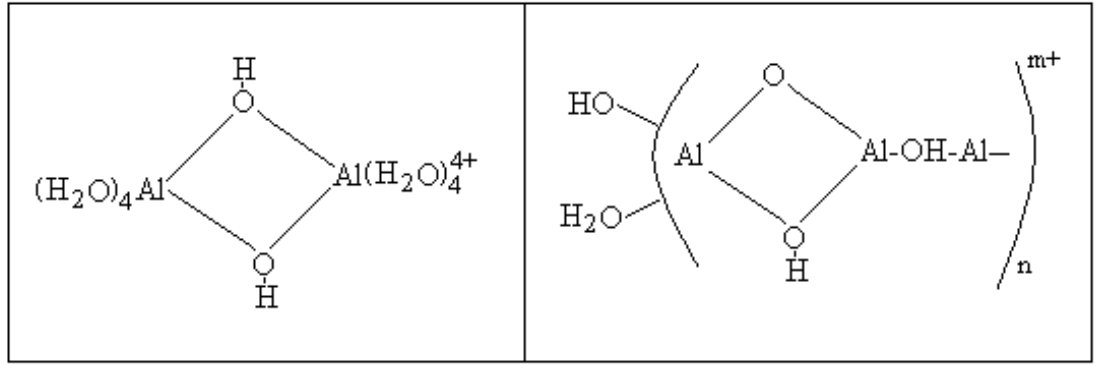


Katotta:

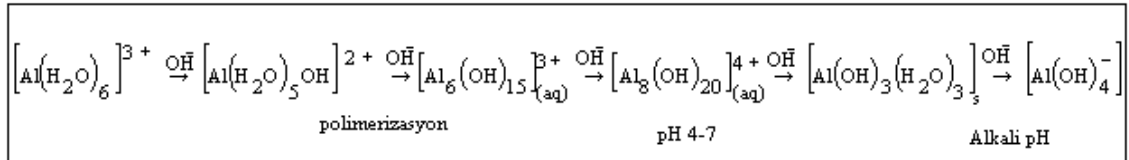


Çözeltide:

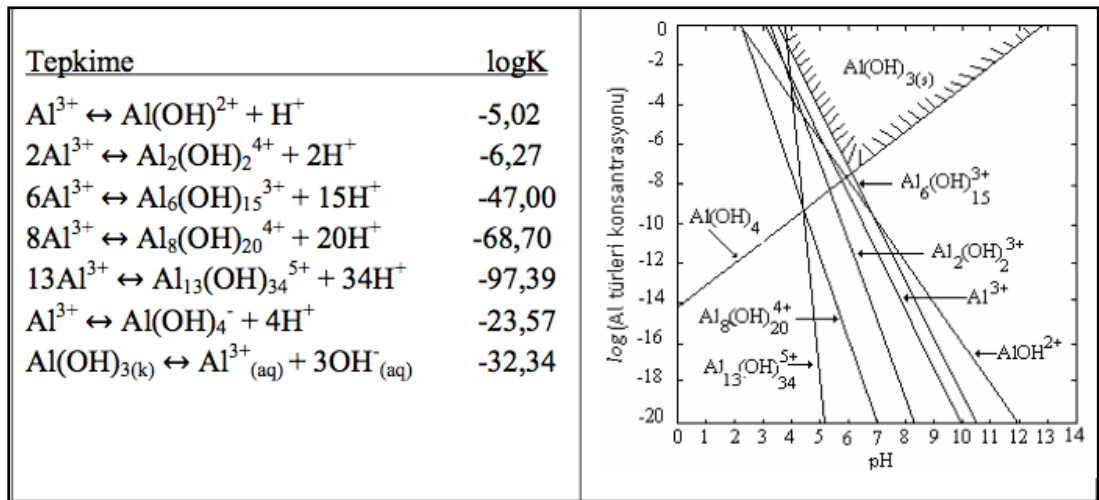




Şekil 2.32 Elektrokoagülasyonda oluşacak polimerik Al türleri (Gürses vd. 2002)



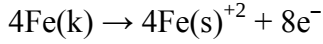
Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak reaksiyon sonucu $\text{Al}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{OH})^{+2}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4$ gibi diğer bazı alüminyum bileşikleri şeklinde görülebilir. Al^{+3} iyonlarının hidrolizi ile $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{+2}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{+2}$ oluşur. Hidroliz ürünleri geniş bir pH aralığında $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}(\text{OH})^{-4}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}$, $\text{Al}(\text{OH})^{+4}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}$ gibi birçok monomerik ve polimerik türleri oluşturabilir (Şimşeker 2009).



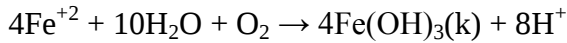
Şekil 2.33 Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi

Anot olarak demir kullanılması durumunda Fe(OH)_n 'in oluşumunda iki farklı mekanizma öne sürülmektedir ($n=2$ veya 3 olmak şartı ile). Anot ve çözelti reaksiyonları aşağıda verildiği şekilde gerçekleşir (İlhan 2006):

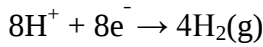
• 1. Mekanizma Anot:



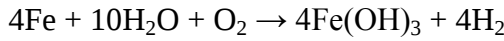
ve çözeltideki çözünmüş oksijen ile;



Katot:

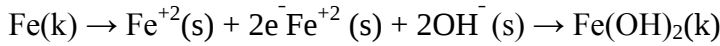


nihai olarak toplam reaksiyon ise

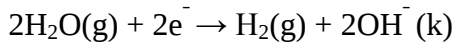


şeklinde özetlenebilir.

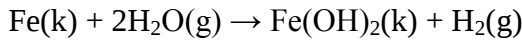
• 2. Mekanizma: Anot:



Katot:

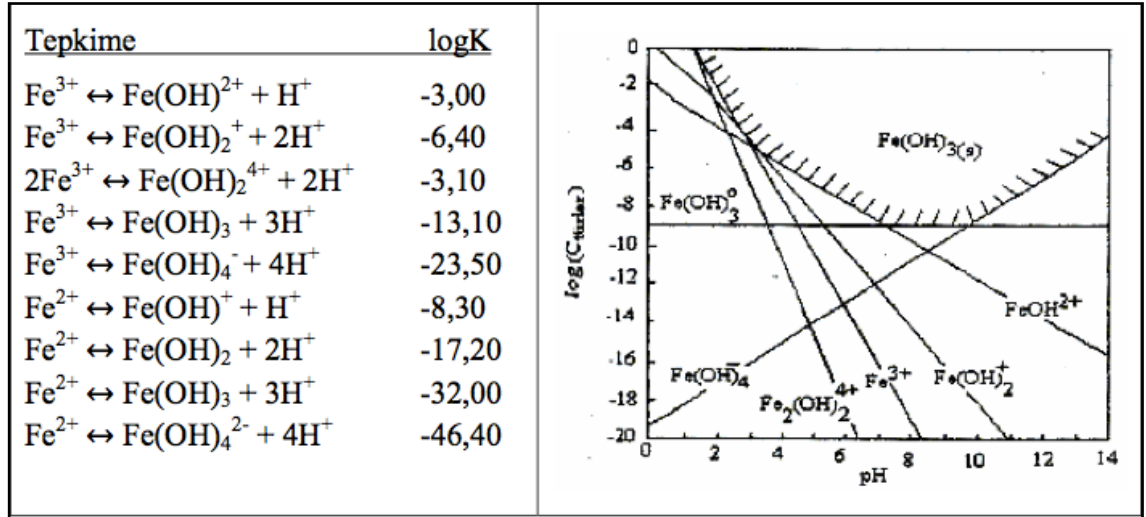


nihai olarak toplam reaksiyon ise;



şeklinde özetlenebilir.

Yine demir elektrodun elektrokimyasal oksidasyonu ile üretilen demir iyonları, su ortamının pH değerine bağlı olarak monomerik Fe(OH)_3 iyonlarını ve $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{+3}$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_5(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_4(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O)}_5(\text{OH})_2^{+4}$ ve $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O)}_6(\text{OH})_4^{+4}$ polimerik iyonlarını oluşturabilir. Demir iyonları çözeltinin pH'sına bağlı olarak hidratlamaya uğrayabilir ve solüsyon pH'sına bağlı olarak asidik koşullar altında Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_3 bileşikleri oluşturabilir. Alkali koşullar altında ayrıca Fe(OH)^{-6} ve Fe(OH)^{4-} iyonları görülebilir (Mollah vd. 2001). Redoks reaksiyonu ile üretilen H_2 , çözünmüş veya askıdaki maddeleri flotasyon yoluyla giderebilir. Polimerik Fe^{+3} ve Al^{+3} hidroksit kompleksleri ile ağır metalin adsorpsiyon ve absorpsiyonu geniş bir şekilde belirtilmiştir. Demir iyonlarının su arıtımında flotasyon ajanı olarak avantajı alüminyuma göre toksik etkisinin olmamasıdır (Mollah vd. 2001).



Şekil 2.34 Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi (Benefield vd. 1982, Metcalf ve Eddy 1991)

Şekilden hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre Fe-hidroksi komplekslerinin oluştuğu görülmektedir.

2.4.4.6 Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen etkenler

EC mekanizması; ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de EC prosesi üzerine etki etmektedir (Mollah vd. 2001).

Elektrokoagülasyon mekanizması, sulu ortamın kimyası ile bilhassa iletkenlikle sıkı bir ilişki içerisinde. Buna ilaveten elektrokoagülasyona etkin parametreler arasında; pH, tanecik boyutu, kimyasal bileşenlerin konsantrasyonları da sayılabilir (Mollah vd. 2001). Elektrokoagülasyona etki eden parametreler şu şekilde açıklanmıştır (Yıldırım 2007).

- Akım yoğunluğu ve elektriksel yük: Elektrokoagülasyon sisteminde akım miktarı, elektrotlardan ayrılan Al^{+3} ve Fe^{+2} miktarını belirler. Elektrokimyasal eşdeğer kütle alüminyum için 335,6 mg/(A.saat), demir için 1041 mg/(A.saat)'dir. Büyük akım, küçük elektrokoagülasyon ünitesi demektir. Bununla birlikte; çok büyük akım da elektrik enerjisinin israf edilmesi demektir. Daha da önemlisi; çok büyük akım

yoğunluğu, akım veriminde önemli bir azalmaya neden olmaktadır (Karadağ 2009). Yüksek akım verimliliğini sağlamak için akım yoğunluğunun seçimi akış hızı ile birlikte pH ve sıcaklık gibi işletme parametreleri ile yapılmalıdır. Elektrokoagülasyon sistemini uzun süre kesintisiz çalıştırmak için önerilen akım yoğunluğu 2-2,5 mA/cm²'dir. Akım verimi alüminyum için %120-140 iken demir için %100 civarındadır. Alüminyum elektrotlarda akım veriminin yüksek olması alüminyumun amfoter bir metal olmasından kaynaklanır. Arıtılmış suyun kalitesi, üretilen iyonların miktarına (mg) veya elektriksel yüke, akım verimine ve zamana bağlıdır. Atıksuyun arıtılması için kritik değerlerde elektriksel yüke ihtiyaç vardır. Elektriksel yük kritik değere ulaştığında akımı daha fazla artırmak çıkış suyunun kalitesinde önemli bir değişiklik meydana getirmez (Tatar 2006).

- NaCl'nin varlığı: Arıtılacak su veya atıksuyun iletkenliğini artırmak için genelde tuz kullanılır. Ortamda klorür iyonlarının bulunması elektriksel yüke katkıda bulunabileceği gibi HCO₃ ve SO₄⁻² gibi anyonların olumsuz etkilerini de önemli ölçüde azaltır. Karbonat veya sülfat iyonlarının varlığı elektrotların yüzeyinde izolasyon tabakasını oluşturan Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının çökmesine neden olur. Bu izolasyon tabakası ise, elektrotlar arasındaki potansiyeli artırarak akım veriminde önemli bir azalışa sebep olmaktadır. Bu nedenle mevcut anyonlar içinde su ve atıksu arıtımında elektrokoagülasyonun normal çalışmasını sağlamak için %20 oranında Cl⁻'ün olması gerekir. Ortama ilave edilen NaCl suyun iletkenliğini artırarak elektrik sarfiyatının azalmasına da neden olur. Aynı zamanda elektrokimyasal olarak üretilen klor su dezenfeksiyonunda da etkilidir (Özyonar 2007).
- pH'nın etkisi: Elektrokoagülasyon üzerine su veya atıksu pH'sının etkisi, hem akım verimi hem de metal hidroksitlerin çözünürlüğü ile olmaktadır. Alüminyumun akım verimi genellikle asidik ya da alkali şartlarda nötral durumdan daha yüksektir. Arıtım verimi kirleticinin doğasına bağlı olmakla birlikte en iyi kirletici gideriminin yaklaşık olarak pH 7'de olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte enerji tüketimi iletkenliğin değişiminden dolayı nötral pH'da daha yüksektir. İletkenliğin yüksek olduğu durumlarda pH'ın etkisi önemsizdir (Öztürk 2006).

- Sıcaklık: Literatürde yapılan çalışmalar, alüminyumun akım veriminin sıcaklığın 60 °C'ye kadar artmasıyla arttığını göstermektedir. Daha fazla sıcaklık artışı elektrokogülasyon veriminde düşüşe neden olur. Sıcaklıkla elektrokoagülasyon verimindeki artışın nedeni olarak, sıcaklığın elektrot yüzeyindeki alüminyum oksitfilminin yok edilmesine katkıda bulunması gösterilebilir. Bununla birlikte sıcaklık çok yüksek olduğu zaman $Al(OH)_3$ jelinin büyük porları büzüşecek ve bu durum elektrot yüzeyinde muhtemelen daha fazla tortu oluşmasına neden olacaktır (Kurt 2007).

- Güç kaynağı: Elektrokimyasal bir reaktöre uygulanan akım; denge potansiyel farkını, anot potansiyelini, katot potansiyelini ve çözeltinin potansiyel düşüşünü karşılayacak değerde olmalıdır (Şahin 2009). Elektrokoagülasyon sistemlerinde genellikle doğru akım (DC) güç kaynağı kullanılmaktadır. Elektrot yüzey oksidasyonunu veya pasifleşmesini mümkün olduğu kadar azaltmak için güç kaynağının yönü belirli zaman aralıklarında değiştirilir (Kaplan 2007).

2.5 İstatistiksel Deney Tasarımları

Endüstriyel boyutlardaki bir işletme tasarlanırken amaç, istenilen kalitede ürünün elde edilebileceği en ekonomik işletme maliyetine sahip tesisi kurmaktır. Bu koşulları sağlayan parametreleri bulmak çok fazla sınamayı beraberinde getirmekte, dolayısıyla zaman ve ekipman maliyeti artmaktadır.

Yapılan araştırmalarda, incelenen kimyasal tepkimenin veya tepkime zincirinin mekanizmasının bilinip bilinmemesi önem arz eder. Mekanizması bilinen tepkimeler zincirinin girdileri ve koşullar bilindiğinde, model oluşturularak sonuçlar tahmin edilebilir ve deneyler bu şekilde planlanabilir. Ancak daha önce mekanizması açığa çıkarılmamış, karmaşık, birden fazla tepkime zincirinin ve mekanizmasının aynı ortamda aynı zaman dilimi içinde farklı hızlarla geliştiği durumlarda deneylerin planlanması ve model oluşturulması daha güç bir iştir. Bu tarz deneylerin planlanması ve yürütülmesinde son yıllarda yaygınlaşarak kullanımı artan Cevap Yüzey Yöntemi

geliştirilmiştir. Aşağıda Dizayn Expert paket programı ve Cevap yüzey yöntemi açıklanmaktadır;

2.5.1 Design Expert (DE) 7.0.0 paket programı

Bu program herhangi bir proseste girdi ile çıktı arasındaki ilişkiyi belirlemek için planlanmış bir yaklaşımla çalışır. Bu nedenle hemen her proseste ölçülebilen girdi ve çıktı için kullanılabilir. DE numerik değerler arasındaki ilişkiyi analiz ederek istatistiksel bir anlam sağlar. Bu program birçok istatistiksel yöntemle çalışır. Bunlar;

1. İki düzeyli faktöriyel programlama: Bu yöntem ürününüzü ya da prosesinizi etkileyen etkeni tanımlar.
2. Genel faktöriyel programlama: Sınıf etkenleri arasındaki en ideal kombinasyonu verir ve ürünü ya da prosesi etkileyen etkeni tanımlar.
3. Cevap yüzey yöntemi: En ideal proses ayarlarını bulur. Bunu optimum performansla gerçekleştirir.
4. Karışık tasarım teknik yöntemi: Optimum formülasyonu bulur.
5. Proses etkenlerinin kombinasyonu, karışımın bileşenleri, sınıf etkenleri: DE’de Taylor yöntemini uygulayarak öğrenilmesi gerekenleri verir.

Ayrıca Design-Expert programı cevap yüzey yönteminin görüntülenebilmesi için üç boyutlu grafiklerin gösterimine de sahiptir.

2.5.2 Cevap yüzey yöntemi

Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology (RSM)) mühendislik prosesleri ile ilgili problemlerin çözülmesinde araştırmacılara yardımcı olan matematiksel ve istatistiksel yöntemlerin kullanıldığı bir tasarımdır. Yöntemin en yoğun uygulamaları çok sayıda değişkenin sistemin davranışını etkilediği endüstriyel araştırmalarda olmuştur. Bu yöntemde tepkime verimi, üretim maliyeti gibi nitelikler cevap olarak adlandırılır. Cevap üzerinde etkisi olan sisteme girilen bağımsız değişkenler ise araştırmacının kontrolündedir. Deneysel strateji, matematiksel yöntemler ve istatistiksel yaklaşımların bir arada değerlendirildiği cevap yüzey yöntemi incelenen sistem üzerinde etkili deneysel

araştırmaların yapılmasını sağlar. Endüstriyel bir çok alanda kullanılmasının yanında, son zamanlarda literatür çalışmalarında optimum deney koşullarını belirlemek amacıyla da kullanılmaktadır.

Cevap yüzey yönteminin amacı, bir prosesin gelecekteki cevabını tahmin edebilmek için öncelikle uygun bir yaklaşım fonksiyonu elde etmek ve bağımsız değişkenlerin en iyi cevabı veren optimum değerlerini belirlemektir. Problemin optimizasyon aşamasında cevabı maksimize/minimize eden bağımsız değişken değerleri belirlenir. Yüksek verim elde etmek istenen kimyasal proseslerde bu geçerlidir, ancak cevap yüzey prosedürleri araştırmacının sistemin veya prosesin mekanizmasını anlamasını sağlamak amacıyla kullanılamaz. Yöntemin amacı, daha çok optimum çalışma parametrelerini belirlemek veya değişkenlerin belirli işletme koşulları altında en uygun çalışma bölgesini saptamaktır (Körbahti 2003).

Birçok deneysel çalışmada, istenen cevap (bağımlı değişken) sistem içerisinde kontrol edilebilen bağımsız değişkenlere bağlıdır. Çoğu RSM probleminde, cevap ile bağımsız değişken arasındaki ilişki bilinmemektedir. Pratikte RSM'nin uygulanmasında ilk basamak, cevap (bağımlı değişken) ile işletim parametreleri (bağımsız değişkenler) arasında matematik bir model geliştirmektir. Geliştirilen yaklaşım modeli, tamamen sistemde bağımsız değişkenlerin değiştirilmesi ile gözlenen sonuçlardan üretilmektedir. Bu sonuçlar, istatistiksel tekniklerin birleşiminden oluşan çoklu regresyonla analiz edilerek bir sonuç modeli oluşturulur. Regresyon ve korelasyon analizleri, optimum deney koşullarını belirlemekte yardımcı olan istatistiksel yöntemlerdir. Sonuç olarak oluşturulan model, proses değişkenlerini içeren ve deney sonuçlarını temsil eden matematiksel bir ifadedir (Design-Expert User's Guide 2005).

2.5.3 Optimizasyon tanımı ve sayısal optimizasyon

Design-Expert programında optimizasyon modülü, cevapların ve etkenlerin gereksinimlerini karşılayan farklı etken seviyelerinin kombinasyonlarını araştırır. Optimizasyonun uygulanabilmesi için her cevap analiz edilerek en uygun model kurulmalıdır. Bir tek cevabın veya çoklu cevapların optimizasyonu grafiksel ya da

sayısal olarak elde edilebilir. Optimizasyon için uygulanabilen amaçlar doğrultusunda istenen yaklaşım fonksiyonu maksimize ve minimize edilebilir, hedef gösterilerek veya istenen değerler arasında hesaplanabilir. Öncelikle her parametre için minimum ve maksimum seviyeler belirlenmelidir. Her amaç için istenen yaklaşım fonksiyonunun şekli ve büyüklüğü belli bir ağırlık oranı atanarak ayarlanabilir. Amaçların önem sırası, amaçlar karşılaştırılarak belirlenebilir ve değiştirilebilir.

Amaçlar genel fonksiyon içinde Design–Expert programı tarafından bir araya getirilerek maksimize edilir. Tarama sırasında herhangi bir noktadan başlayarak maksimum eğime doğru işlemler gerçekleştirilir. Sayısal optimizasyonda tercih oranını maksimum yapacak noktalar belirlenmeye çalışılır. Amacın niteliği, ağırlık oranı veya önem sırası ile değiştirilebilir. Cevap yüzeylerin eğriliğine ve fonksiyondaki kombinasyonlara bağlı olarak birden fazla maksimum elde edilebilir. Design-Expert programı, tasarımdaki birçok noktadan başlayarak en iyi yerel maksimum değerini bulmasını sağlar.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Deney Sistemi

3.1.1 EC deney düzeneği ve deneysel çalışma

Bu çalışmada ilk olarak şeker fabrikası atık suyu daha sonra klorofenol sentetik atığı ve son olarak brine çözletilerinin arıtımı için EC yönteminin kullanıldığı bir arıtma sistemi oluşturulmuştur. Çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, elektrotların kullanıldığı EC prosesinde atıksu pH'si ve akım yoğunluğunun etkilerinin arıtım verimi üzerindeki etkilerini görmek amacıyla atıksuyun renk ve bulanıklık giderim verimlerine bakılmıştır. Böylece atıksuların ön arıtım performansları incelenerek çalışma aralıkları saptanmaya çalışılmıştır.

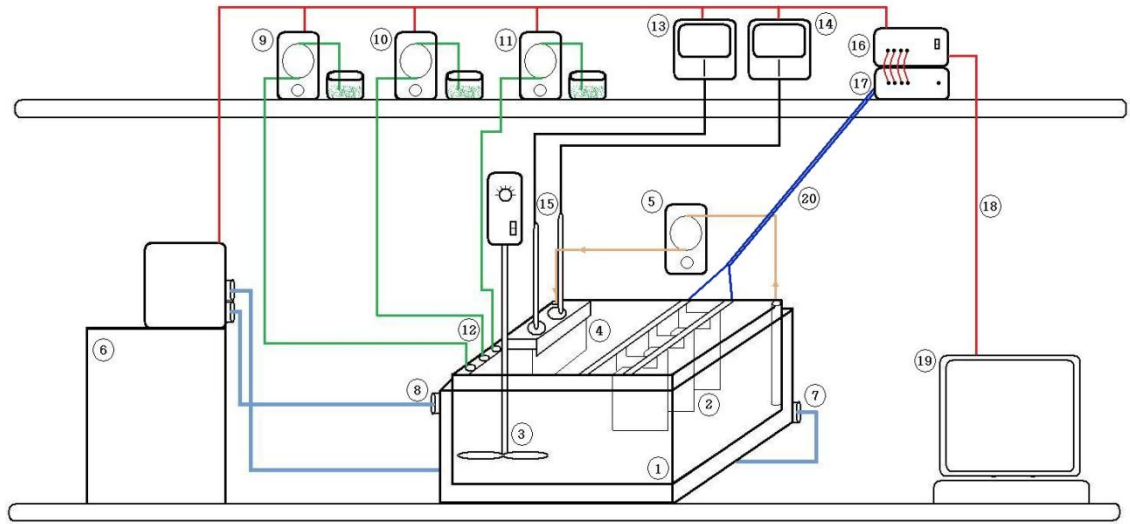
Çalışmanın ikinci aşamasında ise bağımlı ve bağımsız değişkenlere bağlı olarak sayısal optimizasyon uygulamaları incelenmiştir. Şeker pancarı atıksuyunun elektrokimyasal arıtımının optimizasyonu D- optimal esaslı Cevap Yüzey Yöntemi(CYY) kullanılarak yapılmıştır. Modele etkiyen değişken parametreler olarak akım yoğunluğu, elektroliz süresi, pH ve NaCl derişimi seçilmiş, cevap olarak bulanık ve renk giderim değerlerine arıtım verimi yüzdesi tespit edilmiştir.



Şekil 3.1 EC Deney düzeneği

EC deneyleri için şekil 3.1’de görüldüğü gibi paslanmaya dayanıklı plexiglass malzemeden yapılmış dikdörtgen kesitli EC reaktörü, elektrot sayısı, elektrotlar arası mesafenin ayarlanmasına olanak sağlayacak ve otomasyon sistemini de kapsayacak şekilde tasarlanarak imal ettirilmiştir. EC deneylerinde her biri 60 mm x 60 mm x 3 mm boyutlarında alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. EC reaktöründe akım ve voltaj doğru akım güç kaynağı (MAY11-PS Constant Current Power Supply) ile sağlanmıştır ve bir kontrol elemanı (MAY11-ESA Electrophoresis Control Unit) vasıtasıyla kontrol edilmiştir. Gerekli olduğu takdirde bilgisayardan gönderilen sinyallerle elektrotlara giden akım istenen değere ayarlanabilmektedir. EC reaktörü içinden tepkime boyunca sıcaklık artışı olmaktadır. Tepkimenin istenen şartlarda gerçekleşmesi için ilgili sıcaklığın istenen değerlerde sabit tutulması gerekmektedir. Bu amaçla kimyasal endüstrilerde çok kullanılan bir ısıtma ve soğutma sistemi (Hoefer RCB20-PLUS) monte edilmiştir. Sistemi istenilen sıcaklıkta tutabilmek için reaktörün dış çepherine soğutma ceketı yapılmıştır. EC reaktörünün sıcaklığını kontrol etmek için MATLAB-Simulink

programı ile bilgisayar kontrol sistemi kullanılmıştır. Aynı zamanda bu simulink programında pH ve iletkenliğin kontrolünün da gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Sıcaklık kontrolunu gerçekleştirmek amacıyla soğutma ceketinin içinden geçen soğutma suyunun akış hızını ayarlamak için bilgisayar kontrollü bir açma kapama vanası (T-GP 101.5, 1/4'') kullanılmıştır. Reaktör içerisine pH, iletkenlik ve sıcaklık ölçüm cihazlarının (Mettler-Toledo) akımdan etkilenmemeleri için ayrı bir hazne yapılmıştır. Deneyleri gerçekleştirmek amacıyla tasarlanan reaktör ve kontrol elemanlarını içeren sistemin şematik gösterimi şekil 3.2’de, sistemin fotoğrafı şekil 3.3’te verilmiştir. Sistemde kullanılan ekipmanlar ve özellikleri çizelge 3.1’de özetlenmiştir



Şekil 3.2 EC ile atık su arıtım sisteminin şematik gösterimi

1.EC reaktörü,2. anot ve katot elektrotlar,3. karıştırıcı,4.ölçüm haznesi,5.standart pompa,6.su sirkülatörü,7.cekete soğutma suyu girişi,8.cekette soğutma suyu çıkışı;; 9-10-11:asit-baz-tuz çözeltisi pompası;; 12: asit-baz-tuz çözeltisi girişi,13.pH-sıcaklık ölçüm elemanı,14.iletkenlik-sıcaklık ölçüm elemanı,15.pH-sıcaklık-iletkenlik problemleri,16.kontrol ünitesi,17.sabit akım güç kaynağı,18.bilgisayar veri iletim kablosu, 19.bilgisayar, 20.elektrot-güç kaynağı bağlantı kablosu.



Şekil 3.3 EC ile atık su arıtım sisteminin fotoğrafı

Çizelge 3.1 EC ile atık su arıtım sisteminde kullanılan cihazlar (Pekel 2013)

Cihaz adı	Cihaz fotoğrafı	Cihaz markası	Cihaz kullanım amacı
İletkenlik, pH ve sıcaklık ölçüm elemanları		Mettler-Toledo	İletkenlik, pH ve sıcaklık değerleri dijital olarak okunur ve bu değerler bilgisayara iletilir.
Alüminyum elektrotlar			EC'de anot ve katot elektrotlar olarak kullanılırlar.
Peristaltik pompa		Aspen Standard Pump	Reaktör içerisindeki atık suyun sabit akış hızında ölçümlerin alındığı hazne içerisine iletilmesini sağlar.

Çizelge 3.1 EC ile atık su arıtım sisteminde kullanılan cihazlar (Pekel 2013) (devam)

Kontrol ünitesi ve güç kaynağı		MAY11_ESA Electrophoresis Control Unit MAY11-PS Constant Current Power Supply	Bilgisayarda kontrol amacına yönelik hesaplanan değerler kontrol ünitesine gönderilir ve oradan sinyaller ilgili ekipmanlara iletilir. Güç kaynağı ise sabit akım sağlar.
Karıştırıcı		MS-3020 Lab. Stirrer	Elektroliz esnasında reaktör içerisinde homojen bir karışımın gerçekleşmesini sağlar.
Bilgisayar		PRO 2000	Sistemdeki tüm veriler bilgisayara aktarılır ve sistemdeki değişiklikler simulink programı üzerinden yapılır.
Bulanıklık, renk ve KOİ ölçüm cihazı		Orbeco su analiz sistemi, 975 MP	Arıtılan suyun analizinde kullanılır.

Çizelge 3.1 EC ile atık su arıtım sisteminde kullanılan cihazlar (Pekel 2013) (devam)

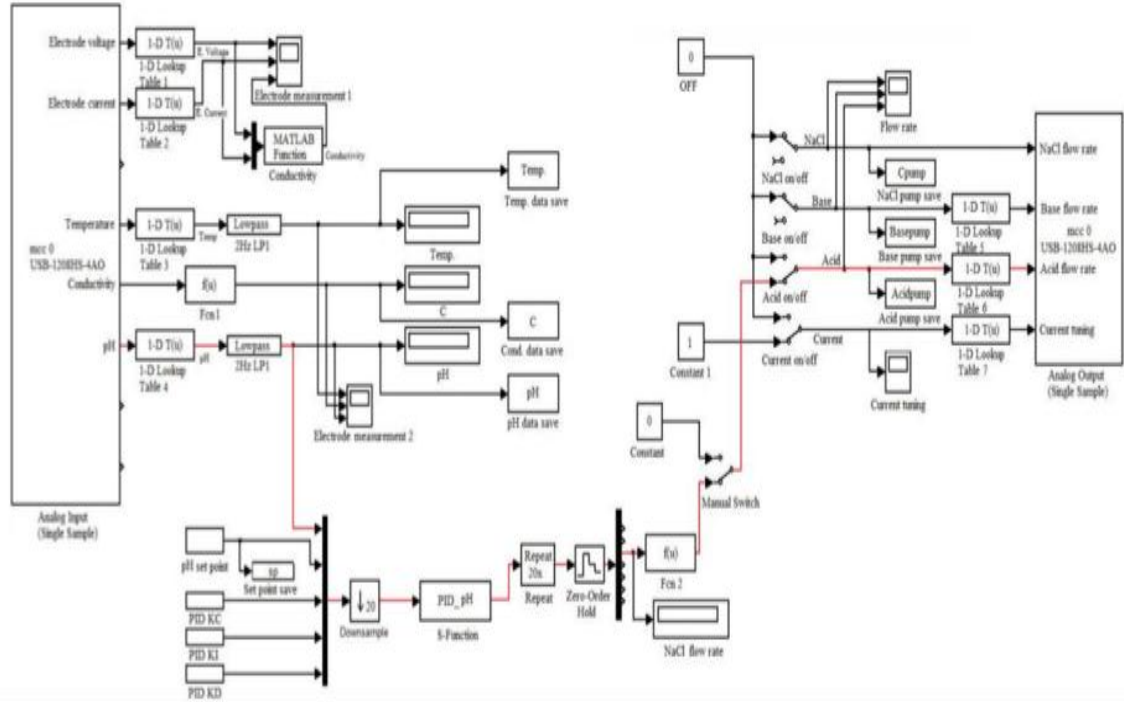
Su sirkülatörü		Hoefer RCB20-PLUS	Elektroliz esnasında reaktör içerisindeki atık su sıcaklığının istenilen değerde tutulması için ceketten su geçişini sağlar.
Soğutma suyu açma kapama vanası		T-GP 101.5, 1/4"	Soğutma suyunun akışı açma kapama vanası ile kontrol edilir.
İletkenlik-sıcaklık ve pH-sıcaklık probu		Mettler-Toledo	Reaktör içerisindeki hazneden elektroliz boyunca iletkenlik, pH ve sıcaklık ölçümlerini alır.



Şekil 3.4 Renk ve Bulanklık tayini için kullanılan su analiz sistemi (Technical Bulletin ORBECO- HELLIGE / The Model 975-MP portable Water Analysis System)

3.1.2 MATLAB simülink programı

Şekil 3.5'te görülen simulink programında deneyler yapılamadan önce akım yoğunluğu manuel olarak yapılmış ve sistem başlatılmıştır. Böylece bilgisayar sinyali vasıtası ile elektrotlara akım gönderilmiş ve elektroliz sağlanmıştır.



Şekil 3.5 Simulink programı

3.1.3 Optimizasyon deneyleri ve seçilen değişken parametreler

Deneylerde Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) kullanılarak, D-optimal tasarım esas alınmış olup, akım yoğunluğu, elektroliz süresi, pH ve NaCl derişimi bağımsız değişkenleri ile bulanıklık ve renk giderim verimlerinin belirlenmesi için model oluşturulmuştur. Önerilen model için ANOVA tablosu oluşturulmuş, model üzerine etki eden model terimlerinin önem dereceleri belirlenmiştir. Şeker pancarı atıksuyunun EC ile arıtımında bulanıklık ve renk giderim veriminin belirlenmesi amacı ile oluşturulan modelin kadratik modele uygun olduğu görülmüştür. RSM deneysel çalışmalar sonucu, bulanıklık ve renk giderim verimine bakılarak EC'nin kullanılabilirliğinin test edilmesi

için Design Expert 7.0.0. bilgisayar yazılımı kullanılarak verilen değerler arasından optimum şartlar belirlenmiştir. Bu program ile sayısal, grafiksel ve nokta tahmini olmak üzere üç farklı optimizasyon işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada, sayısal optimizasyon yöntemi kullanılmıştır.

Bağımlı ve bağımsız değişkenler için farklı öngörüler oluşturularak optimizasyon işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Bu aşamada, her bir değişken için,

- Minimize etme,
- Maksimize etme,
- Hedef değer belirleme,
- Aralıkta olma durumu,
- Sabit bir değere eşitleme gibi farklı alternatifler bulunmaktadır. En uygun optimizasyon çözümüne ulaşmak için, bir veya birden çok bağımlı değişken (yanıt) dikkate alarak çözüm üretilebilmektedir. Üretilen çözümün en uygun olup olmama durumu istenilirlik değerlerinin kıyaslanması ile yapılabilmektedir. En büyük istenilirlik değeri en uygun çözümü göstermektedir. İstenilirlik değeri en fazla 1 olabilmektedir. En iyi çözüm belirlenirken de verilen çözümler içinde istenilirliği 1'e (desirability = 1) en yakın olan üç çözüm bu çalışma kapsamında dikkate alınmıştır.

3.2 Kullanılan atıksuların özellikleri

3.2.1 Şekerpancarı Atıksuyunun özellikleri

Araştırmada Ankara Şeker fabrikası yıkama atık suyu ünitesinden sağlanan atıksu kullanılmıştır. Deneyler esnasında kullanılan atıksuyun karakteristik özellikleri Çizelge 3.2'de verildiği gibidir. Atıksuyun başlangıç pH'sının ayarlanmasında derişik Sulfrik asit ve sodyum hidroksit kullanılmış olup analizlerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

Çizelge 3.2 Kullanılan şeker pancarı atıksuyunun özellikleri

Parametreler	Değerler
İletkenlik (μ/cm)	1460
BOİ5 (mg/L)	800
Bulanıklık (NTU)	9.4
pH	5.17
KOİ (mg/L)	2580

3.2.2 Brine çözeltisinin özellikleri

Brinede bulunan kalsiyum, magnezyum ve sülfat iyonları başlıca safsızlıklar olup, saflaştırma prosesleri ile bu safsızlıkların giderilmesi gerekmektedir (Çizelge 3.3).

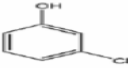
Çizelge 3.3 Brine çözeltisinin içeriği

BAŞLICA ELEMENTLER	Tuz Gölü Brine Konsantrasyon (g/L)	Deniz Suyu Brine Konsantrasyon (g/L)
Na	111.2	10.5
K	1.4	0.38
Mg	3.5	1.35
Ca	0.85	0.4
Cl ⁻	180	19
SO ₄ ⁻²	8.2	2.7

3.2.3 Klorofenol atıklarının özellikleri

Fenoller yapı olarak alkollere benzemesine rağmen, onlardan çok daha kuvvetli asittir. Birçok alkolün pKa değeri 18 dolaylarındadır. Bununla birlikte, fenollerin pKa değerleri 11'den daha küçüktür (Solomons ve Fryhle, 2002). Çizelge 3.4'te fenol ve klorofenollerin kimyasal özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.4 Fenol ve klorofenollerin kimyasal özellikleri

Adı	Formülü	Molekül yapısı	en (°C)	kn (°C)	Yoğunluk	Suda Çöz. (g /100 g H ₂ O, 25°C'de)
Fenol	C ₆ H ₅ OH		43.0	182	1.058 (20°C)	9.3
2-klorofenol (o-klorofenol)	1,2-ClC ₆ H ₄ OH		8.0	176	1.263 (20°C)	2.8
3-klorofenol m-klorofenol	1,3-ClC ₆ H ₄ OH		33.0	214	1.268 (25°C)	2.60
4-klorofenol (p-klorofenol)	1,4-ClC ₆ H ₄ OH		43.0	220	1.265 (40°C)	2.70

3.3 Brine Çözeltilerinin analizinde kullanılan kantitatif yöntem

3.3.1 Sülfat için kantitatif analiz yöntemi

Deneyde kullanılan araç-gereçler ve kimyasallar:

1-10 cm³'lük pipetler

Damlalık

Süzgeç kağıdı

100-150cm³'lük erlen

Sabit tartıma getirilmiş kroze

Kül fırın

%25'lik HCl

%10'luk BaCl₂

Brine numunesi

Sülfat tayini için izlenmesi gereken adımlar:

- Numune, 50 ml'lik bir erlene süzgeç kağıdıyla süzülür.

- Çözeltiden pipetle 150 ml'lik bir erlene, 10 ml konur ve 100 ml çizgisine kadar damıtılmış suyla tamamlanır.
- Ortamın asidik olabilmesi için, %25'lik derişik HCl çözeltisinden damlalıkla 2-3 damla ilave edilir.
- Çözelti ısıtılarak kaynama noktasına ulaşınca kadar beklenir.
- Çözeltinin kaynamaya başladığı andan itibaren, %10'luk BaCl₂ çözeltisinden pipet yardımıyla 10 ml yavaşça eklenir.
- Baryumun, baryum sülfat (Ba(SO₄)) olarak çöktürölmesi için 5ml BaCl₂ fazlası eklenir ve çözelti bulanıklaşır.
- Bulanıklaşan çözelti çalkalanarak, sıcak su banyosunda 3 saat kadar bekletilir.
- 3 saatin sonunda berraklaşan çözelti, 50 ml'lik bir erlene, önceden tartılmış olan süzgeç kağıdıyla süzölür.
- Erlen ve süzgeç kağıdı, saf su ile 3-4 kez yıkanarak madde kaybının minimuma düşmesi sağlanır.
- Süzgeç kağıdında kalan, baryum sülfattır.
- Kroze, 800 °C'de kül fırınında yakıldıktan sonra, desikatörde soğutularak sabit tartıma getirilerek tartılır.
- Süzgeç kağıdı katlanarak kroze içine konur ve kül fırınında 800 °C'de yaklaşık 2,5 saat bekletilir.
- Kroze, desikatörde soğutulduktan sonra tartılır.

3.3.2 Magnezyum için kantitatif analiz yöntemi

Deneyde kullanılan araç-gereçler ve kimyasallar:

1-10cm³'lük pipetler

Damlalık

Süzgeç kağıdı

Büret

100-150 cm³'lük erlen

100-150 cm³'lük beher

0.01M EDTA

Tampon çözelti (NH₄Cl+NH₃)

İndikatör tablet (Hekzametilen tetra-amin)

%5'lik oksalik asit

%25'lik NH₃

Brine numunesi

Magnezyum ve Kalsiyum tayini için izlenmesi gereken adımlar:

- 5 ml'lik numune, 100 ml'lik bir erlene konulur ve 20 ml damıtılmış su ile 5 ml %5'lik oksalik asit ilave edilir.
- %25'lik NH₃'den 2,5-3 ml ilave edilerek kalsiyum, kalsiyum oksalat olarak çöker.
- NH₃ ilavesinden sonra bulanıklaşan çözelti, süzgeç kağıdı ile 100 ml'lik erlene süzülür. Tampon çözelti ile erlen ve süzgeç kağıdı 3-4 kez yıkanır. Süzüntüde magnezyum, süzgeç kağıdında da kalsiyum oksalat kalır. Süzüntü damıtılmış su ile 100 ml'ye tamamlanır ve iyice çalkalanır.
- 150 ml'lik bir beherin 100ml çizgisine kadar damıtılmış su konulur ve 1 tane indikatör tablet eklenerek çözelti rengi yeşil olur. 2,5 ml tampon çözelti ilavesi ile çözelti rengi pembeye döner. 0.01M EDTA çözeltisi ile titre edilir ve yeşile döndüğü an dönüm noktasıdır. 10 ml'si pipet yardımıyla alınarak, süzüntünün içinde bulunduğu erlene ilave

edilir ve çözelti kırmızı renklidir. 0.01M EDTA ile titre edilir. Çözeltinin kırmızıdan yeşile döndüğü an dönüm noktasıdır.

0.01M EDTA hazırlanması:

EDTA'nın disodyum tuzu olan $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dan 4gram alınarak, 80 °C'de bir saat kadar etüvde kurutulur. Yaklaşık 3.7224 ~ 3.8 gramı 0.1 mg yaklaşımla tartılarak saf su ile 1 litreye tamamlanır. Mol kütlelerinin 372.25 g/mol olduğu göz önüne alınarak tartılan miktara göre tam molaritesi hesaplanır.

Tampon Çözeltisi (pH=10) :

Yoğunluğu 0.9 g/ml olan derişik amonyaktan 57 ml alınıp, 7 g amonyum klorür ile karıştırılır ve su ile 100 ml'ye tamamlanır.

3.3.3 Kalsiyum için kantitatif ayırma yöntemi

Deneyde kullanılan araç-gereçler ve kimyasallar:

1-10 cm³'lük pipetler

Damlalık

Süzgeç kağıdı

100-150cm³'lük erlen

%25'lik HCl

%25'lik NH₃

%10'luk BaCl₂

%5'lik oksalik asit

Kalsiyum ve sülfat safsızlıklarının numuneden ayrılması için izlenmesi gereken adımlar:

- Numune, 50 ml'lik bir erlene süzgeç kağıdıyla süzülür. Pipetle 150 ml'lik bir erlene, 10 ml konur ve 100 ml çizgisine kadar damıtılmış suyla tamamlanır. Ortamın asidik

olabilmesi için, %25'lik derişik HCl çözeltisinden damlalıkla 2-3 damla ilave edilir. Isıtılarak kaynama noktasına ulaşınca kadar beklenir.

- Çözeltinin kaynamaya başladığı andan itibaren, %10'luk $BaCl_2$ çözeltisinden pipet yardımıyla 10 ml yavaşça eklenir. Baryumun, baryum sülfat ($Ba(SO_4)$) olarak çöktürülmesi için 5ml $BaCl_2$ fazlası eklenir. Çözelti bulanıklaşır.
- Bulanıklaşan çözelti çalkalanarak, sıcak su banyosunda 3 saat kadar bekletilir. 3 saatin sonunda berraklaşan çözelti, 50ml'lik bir erlene, önceden tartılmış olan süzgeç kağıdıyla süzülür. Böylelikle sülfat, numuneden ayrılmış olur.
- Süzüntüden 5 ml'lik alınarak, 100 ml'lik bir erlene konulur ve 20 ml damıtılmış su ile 5 ml %5'lik oksalik asit ilave edilir. %25'lik NH_3 'den 2,5-3 ml ilave edilerek kalsiyum, kalsiyum oksalat olarak çöker.
- NH_3 ilavesinden sonra bulanıklaşan çözelti, süzgeç kağıdı ile 100 ml'lik erlene süzülür. Tampon çözelti ile erlen ve süzgeç kağıdı 3-4 kez yıkanır. Süzüntüde magnezyum, süzgeç kağıdında da kalsiyum oksalat kalır. Böylelikle kalsiyum da çözeltiden ayrılmış olur ve süzüntüde sadece magnezyum kalır (TAN, Y. S. 2013).

3.4 Kimyasal Oksijen İhtiyacı Deneyi

KOİ analizleri standart metotlarda geri soğutma (kapalı reflüx) sistem metoduna göre yapılmış olup metodun detayları aşağıda verilmiştir. (Şekil 3.6)

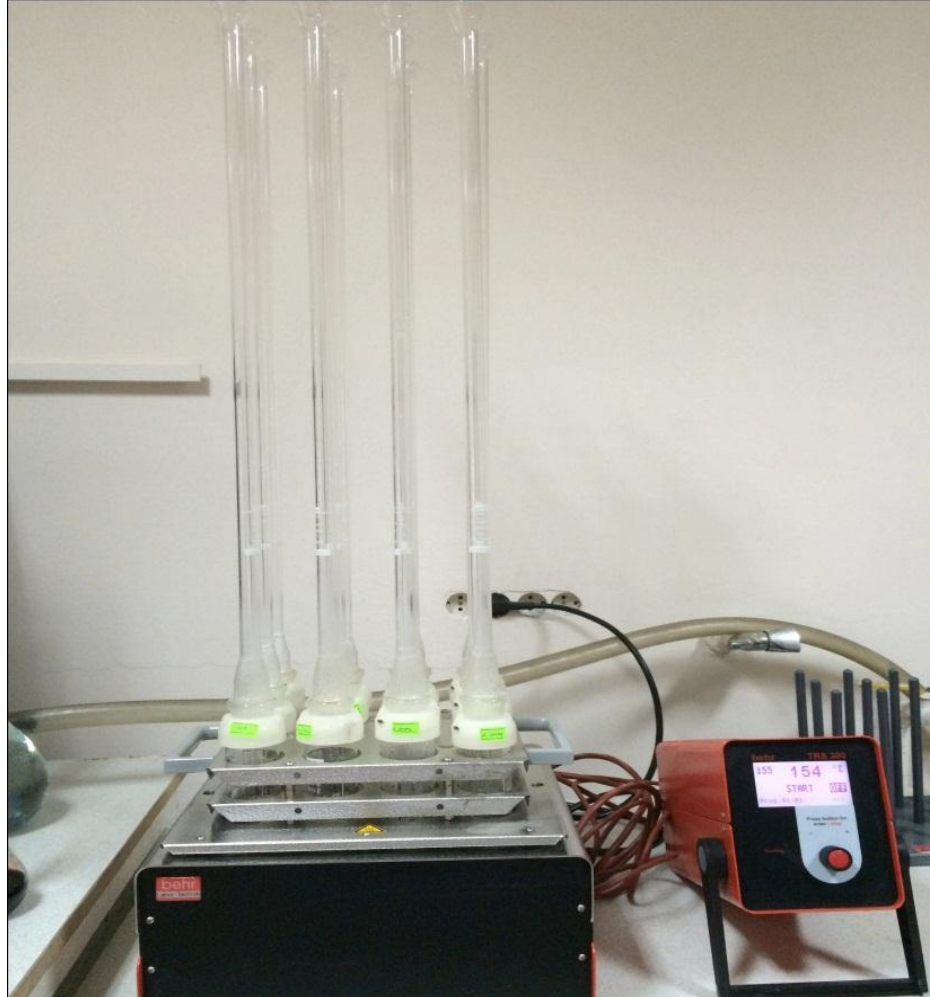
Standart potasyum bikromat parçalama çözeltisi, 0,0167M 2 saat 103 °C'de kurutulmuş 4,913 gr K_2CrO_7 üzerine 500 ml su eklenir. 167 ml derişik sülfirik asit içinde 33.3 gr $HgSO_4$ çözülür, oda sıcaklığında soğutulur ve 1000 ml ye tamamlanır.

Sülfirik asit çözeltisi, 1 kg'ında 5,5 gr gümüş sülfat içeren derişik sülfirik asit. Gümüş sülfatın çözünmesi 1-2 gün alır (10,12 gr Ag_2SO_4 1L derişik H_2SO_4 'de çözülür)

Standart demir amonyum sülfat çözeltisi, 0,1N 39,2 gr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ distile suda çözülür. Çalkalayarak azar azar 20 ml derişik sülfirik asit eklenir. Soğutulur ve 1000 ml'ye seyreltilir. Bu çözelti kullanıldığı her gün standart bikromat çözletisine karşı ayarlanmalıdır.

Ferroun belirteç çözeltisi, 1,485 gr 1,10 fenontrolin monohidrat ve 695 mg $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ destile suda çözülür ve 100 mL'ye seyreltilir.

Civa sülfat (HgSO_4) kristal Sülfamik asit nitritlerin bozucu etkisinin ortadan kaldırılması istenildiğı takdirde gereklidir.



Şekil 3.6 Kimyasal oksijen ihtiyacı deney sistemi

Deneyde Numune iyice karıştırılır daha sonra numunenin 20 ml'si bir pipet yardımı ile şekilde görülen tüplere aktarılır. Numunedeki KOİ'nin yüksek olduğu tahmin ediliyorsa, daha az bir hacim alınarak destile su ile 50 ml'ye tamamlanır. Ayrıca seyreltme gerektiğinde bir balon jode seyreltme yapılarak uygun hacim alınarak deneye başlanır. KOİ cihazı deney tüplerine birkaç kaynama taşı atılır ve 1.0 gr civa sülfat ($HgSO_4$) konulur. Tüp, musluk altında çalkalanarak soğutulurken 30 ml gümüşlü sülfürik asit ($Ag_2SO_4-H_2SO_4$) ilave edilir. Burada civa sülfatın tamamı çözülmelidir. Deney tüpüne, bir pipetle 10 ml standart dikromat çözeltisi konur ve karıştırılır daha sonra tüp, KOİ cihazına yerleştirilir. Daha sonra kayna sırasında madde kaybını önlemek için geri soğutucu görevi gören aparat tüpün üzerine yerleştirilir (Şekil 3.6) . Isıtıcı açılır, 150°'de 2 saat süreyle kaynatılır. Süre dolduktan sonra deney tüpü soğuk su banyosunda soğumaya bırakılır, daha sonra 120 ml saf su deney tüpüne ilave edilir ve 2-3 damla ferroin indikatörü konur. Standart DAS çözeltisi ile mavi-yeşilden, kırmızımsı kahverengi renge kadar titre edilir. (kullanıldığı her gün standart DAS çözeltisinin, standart dikromat çözeltisi ile mutlaka faktör tayini yapılmalıdır.)

DAS Standardizasyonu;

10 ml standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi 100 ml'ye tamamlanır. Üzerine 30 ml derişik H_2SO_4 ilave edilip soğumaya bırakılır. Demir amonyum sülfat (DAS) ile 0.10-0.15 ml (2-3 damla) ferroin indikatörü kullanılarak titre edilir ve aşağıdaki eşitlikte harcanan $K_2Cr_2O_7$ değeri yerleştirilerek DAS'ın molaritesi hesaplanır. Böylece standart DAS çözeltisi, her kullanıldığı gün için, standart dikromat çözeltisi ($K_2Cr_2O_7$) ile ayarlanmış olur.

Kimyasal oksijen ihtiyacı miktarı, mg/lit. (suyun yoğunluğu 1 g/ml. olarak kabul edilirse KOİ miktarı, ağırlıkça ppm cinsinden ifade edilmiş olur) olarak aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$KOI \cdot (mg / lit) = (A - B) \cdot N \cdot 8000 V$$

Burada;

A: Şahidin demir amonyum sülfat sarfiyatı, ml

B: Numunenin demir amonyum sülfat sarfiyatı, ml N: Demir amonyum sülfat çözeltisinin normalite

3.5 İşletme Maliyeti

Enerji tüketiminin hesaplanması:

$$W(\text{kW.saat.m}^{-3}) = I.V.t/v$$

Burada, W; enerji tüketim değerini, I; uygulanan akım şiddetini, V; sistemde oluşan potansiyel farkı, t; zamanı ve v; reaktördeki toplam çözelti hacmini göstermektedir (Can 2010).

• Akım yoğunluğunun hesaplanması: $J = AI / A$

Burada, J; akım yoğunluğunu (mA/cm^2), I; uygulanan akım şiddetini (amper), A; aktif elektrot yüzey alanını (cm^2) göstermektedir (Can 2010).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde Elektrokimyasal çalışmalar sonucu elde edilen veriler sırası ile verilmiştir. İlk olarak şeker pancarı atıksuyu arıtımı sonrası bulanıklık ve renk giderimi verileri çizelge ve grafikler ile gösterilmiştir. ikinci bölümde klorofenollerin KOİ sonuçları ve GC-MC sonuçları verilmiştir. Son olarak brine çözeltisinin KOİ ve kantitatif analizler sonucu elde edilen bulguları verilmiştir.

4.1 Şeker Endüstrisi Atık Suyunun Elektrokoagülasyonu

Ankara Şeker fabrikasının Şeker pancarı yıkama suyu ünitesinden alınan atıksuyu, şeker endüstrisi atık suyu olarak tanımlanmıştır. Bu atıksuyun EC prosesi ile arıtılması gerçekleştirilmiştir. Bu arıtma ile ilgili tüm bilgiler ve bulgular aşağıda sırası ile verilmiştir. Aşağıda çizelge 4.1 de gösterildiği gibi şeker pancarı atıksu ile ilgili yapılan deneylerdeki işletim parametreleri çalışma aralıkları verilmiştir.

Çizelge 4.1 Şeker pancarı deneylerinin işletim parametreleri ve çalışma aralıkları

	Bağımsız değişken	Birimler	-1 seviye	+1 seviye
A	Akım yoğunluğu	mA/cm ²	0,5	1,50
B	Elektroliz süresi	dk	15	120
C	Başlangıç pH'si	-	5,00	9,00
D	Elektrolit derişimi	g/L	0	2,00

Çizelge 4.1'de gösterildiği gibi arıtılacak şeker pancarının deneylerinde optimizasyon çalışmalarında kullanılacak -1 ve +1 seviyeleri sunulmuştur.

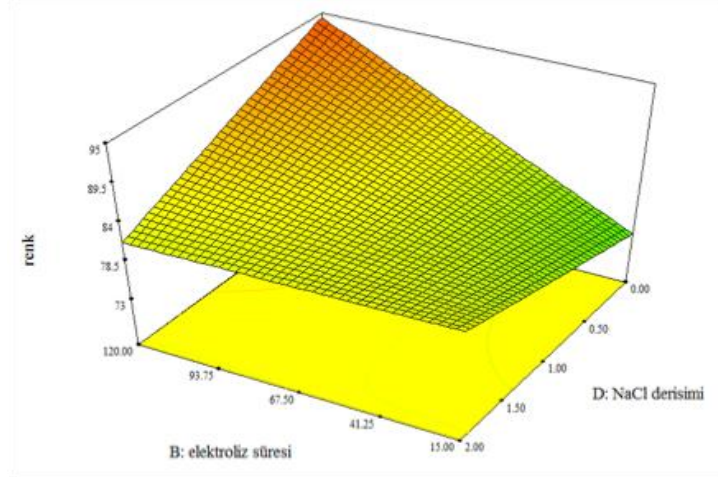
Çizelge 4.2'de optimizasyon çalışmaları için kullanılacak tüm veriler gösterilmiştir. Bu çizelgede önce yapılacak deneylerin işletim şartları verilmiştir. Bunlar sırası ile zaman,

başlangıç pH'sı, NaCl derişimi değerleridir. Bu değerler kullanılarak şeker pancarı atık suyunun EC prosesi ile arıtmı gerçekleştirilmiştir. Bu arıtım sonunda atıksuyun bulanıklık ve renk tespiti yapılmıştır. Arıtmanın etkinliğini gözlemek için giriş atığın renk ve bulanıklığı, çıkış renk ve bulanıklığı ile karşılaştırılmış ve yüzde verimliliği hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2 Optimizasyon deneyleri için oluşturulan giriş değerleri ve çıkış verileri

No	Elektrot	Akım yoğ.	Süre	Başlang ıç pH	NaCl	Giriş Bul.	Ç. Bul.	% Bul.	G. Renk	Ç. Renk	%Renk
1	Al	1,5	15.00	7,5	2.00	760	34.2	97.8	3560	113	96.8
2	Al	1	60.00	7,5	1.00	420	34.2	98.87	2000	0.61	99.9
3	Al	0,5	120.00	5	0.00	420	34.2	95.62	2000	81.8	95.95
4	Al	1,5	67.50	5	0.00	420	34.2	95.33	2000	33	98.35
6	Al	0,5	60.00	7,5	0.00	488	34.2	96.28	2210	160	92.7
7	Al	0,5	15.00	5	2.00	760	34.2	69.48	3560	928	73.94
8	Al	1,5	60.00	7,5	0.00	760	34.2	76.85	3560	790	77.81
9	Al	1,5	15.00	5	1.00	760	34.2	43.03	3560	1800	43.44
10	Al	1,5	15.00	5	0.00	488	34.2	61.48	2210	961	56.52
11	Al	1,5	90.00	9	0.00	420	34.2	99.45	2000	17.50	99.12
12	Al	0,5	120.00	7,5	2.00	420	34.2	95.82	2000	24.80	98.76
13	Al	1,5	67.50	9	0.00	420	34.2	92.24	2000	17.70	99.11
14	Al	0,5	120.00	9	0.00	760	34.2	64.61	3560	1344	62.25
15	Al	1,5	120.00	5	0.00	420	34.2	93.14	2000	121.6	93.92
16	Al	0,5	15.00	7,5	0.00	760	34.2	87.25	3560	1560	56.18
17	Al	1	15.00	5	0.00	760	34.2	65.13	3560	1328	62.7
18	Al	1,5	15.00	9	0.00	488	34.2	96.97	2210	50.40	97.72
19	Al	0,5	120.00	9	0.00	488	34.2	88.12	2210	26.76	98.79
20	Al	1,5	120.00	9	2.00	420	34.2	75.00	2000	172	91.4
21	Al	1,5	15.00	7,5	2.00	760	34.2	67.24	3560	958	73.09
22	Al	0,5	60.00	9	2.00	488	34.2	86.07	2210	352	84.08

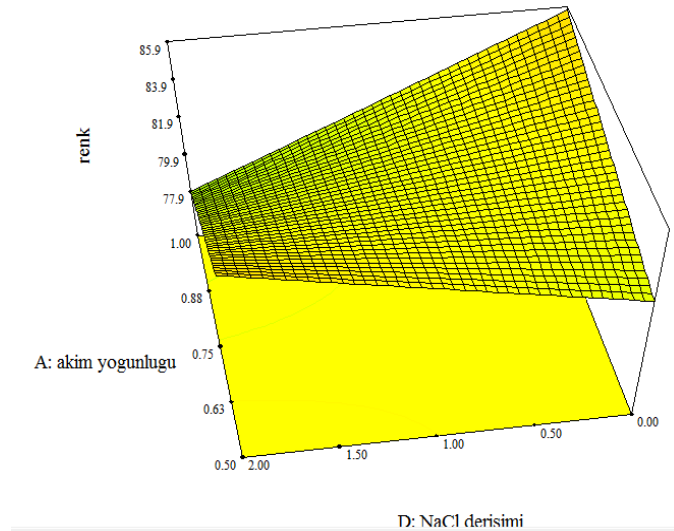
Çizelge 4.2'de kullanılan deneysel veriler ve arıtım sonunda elde edilen sonuçlar kullanılarak optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalar için Dizayn Expert bilgisayar programı kullanılmıştır. Bu programın kullanılması ile elde edilen sonuçlar grafik Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 EC prosesi ile arıtma yapıldığında arıtma süresi ile NaCl derişiminin Renk üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.1'deki grafikte görüldüğü gibi renk giderimi doğrudan elektrotlar tarafından üretilen iyon derişimi ($Al^{+3} / +2$) ile ilgilidir. Elektroliz süresi arttıkça iyonların derşimlerinde ve hidroksit floklarında artış gözlenmesine yol açar, buna bağlı olarak elektroliz süresi arttıkça renk giderimi veriminde artış gözlenmiştir.

Şekil 4.2'de Akım yoğunluğu ve NaCl derişiminin renk üzerindeki etkisi gösterilmektedir.

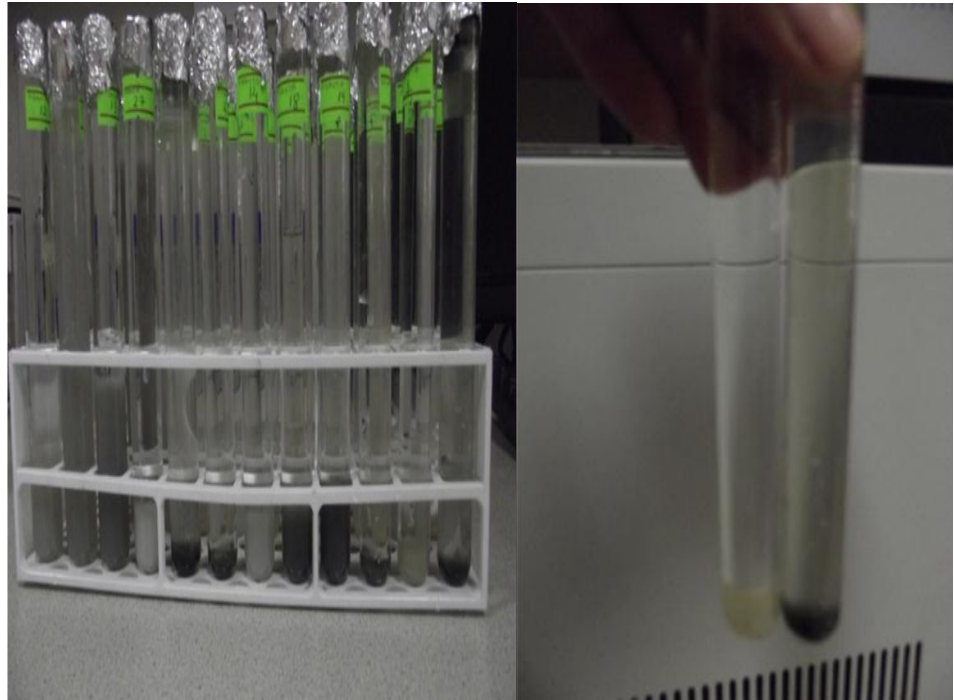


Şekil 4.2 EC prosesi ile arıtma yapıldığında Akım yoğunluğu ve NaCl derişiminin Renk üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekilden de görüldüğü gibi Akım yoğunluğunun artması ile birlikte Al elektrodunun çözünmesi de artmakta bunun sonucunda flok oluşumu da artmaktadır. Böylece gaz kabarcıklarının yoğunluğu artarken boyutlarının azalmasına neden olmakta; sonuçta yüzeye doğru daha büyük bir akış meydana gelirken kirleticilerin daha hızlı giderimini kolaylaştırmaktadır. Bundan dolayı çözelti içinde flok üretiminde artış olmakta ve böylece renk giderimi verimi artmaktadır.

Şekil 4.1 - 4.2’de gösterilen grafiklerden EC prosesinin arıtma veriminin en iyi olduğu optimum şartlar bulunmuştur. İlgili optimum değerler aşağıda sırasıyla verilmiştir. (Konuyla ilgili diğer grafikler EK 1’de yer almaktadır)

Akım yoğunluğu $1\text{mA}/\text{cm}^2$, sürenin 67.5 dk, pH: 7.5, Elektrolit derişiminin 1 gr/L olduğu şartlarda renk giderimi; %82.1 FTU; Bulanıklık % 83.94 NTU olduğu şartlar optimum olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.3 Şeker pancarı atık suyunun EC prosesi ile yapılan deneyler sonucunda optimum arıtım gösteren deney tüpleri

Şekil 4.3'te Şeker pancarı atık suyunun EC prosesi ile yapılan deney soncunda elde edilen arıtmanın görsel görünümü verilmiştir. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi arıtmanın bulanıklık ve renk giderimini sağladığı görülmüştür.

4.2 Sentetik klorofenollerin Elektrokoagüasyonu

Sentetik olarak hazırlanan fenol, 2- klorofenol ve 4-klorofenol bileşiklerinden oluşan atık suyun demir elektrotlar kullanılarak EC prosesi ile arıtılması gerçekleştirilmiştir. Aşağıda çizelge 4.3'de gösterildiği gibi klorofenol sentetik atıksuyu ile ilgili yapılacak deneylerdeki işletim parametreleri verilmiştir.

Çizelge 4.3 Klorofenol atıkları deneylerinin işletim parametreleri ve çalışma aralıkları

	Bağımsız değişken	Birimler	-1 seviye	+1 seviye
A	Akım yoğunluğu	mA/cm ²	0,5	1,50
B	Elektroliz süresi	dk	15	120
C	Başlangıç pH'si	-	5,00	9,00
D	Elektrolit derişimi	g/L	0	2,00

Çizelge 4.3'de arıtılacak klorofenol deneylerinde optimizasyon çalışmalarında kullanılacak -1 ve +1 seviyeleri sunulmuştur. Çizelge 4.4 'de optimizasyon çalışmaları için kullanılacak tüm veriler gösterilmiştir. Bu tabloda önce yapılacak deneylerin işletim şartları verilmiştir. Bunlar sırası ile akım, süre, başlangıç pH'sı, NaCl derişimi değerleridir. Bu değerler kullanılarak fenol atık suyunun EC prosesi ile arıtmı gerçekleştirilmiştir. Bu arıtım sonunda elde edilen sonuçların verimliliği kimyasal oksijen ihtiyacı deneyi ile tespit edilmiştir. Arıtmanın etkinliğini gözlemek için giriş atığn KOİ'si, çıkış KOİ'si ile karşılaştırılmış ve yüzde etkinlik hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4 Klorofenollerin Optimizasyon deneyleri

Deney No	Akım	pH	NaCl (gr)	Süre(dk)	% KOİ
1	1.5	7.5	2	15	81.07
2	1	7.5	1	60	52.28
3	0.5	5	0	120	73.87
4	1.5	5	0	60	93.94
5	1	7.5	0	60	93.2
6	0.5	7.5	0	60	84.1
7	0.5	5	2	15	86.37
8	1.5	7.5	0	60	73.49
9	1.5	5	1	15	44.7
10	1.5	5	0	15	73.87
11	1.5	9	0	90	58.1
12	0.5	7.5	2	120	85.72
13	1.5	9	0	60	38.5
14	0.5	9	0	120	36.09
15	1.5	5	0	120	50.03
16	1.5	9	0	15	71.43
17	0.5	9	0	120	27.19
18	1.5	9	2	120	39.80
19	0.5	9	0	15	42.86
20	1	9	1	60	29.58
21	0.5	7.5	2	120	50.11

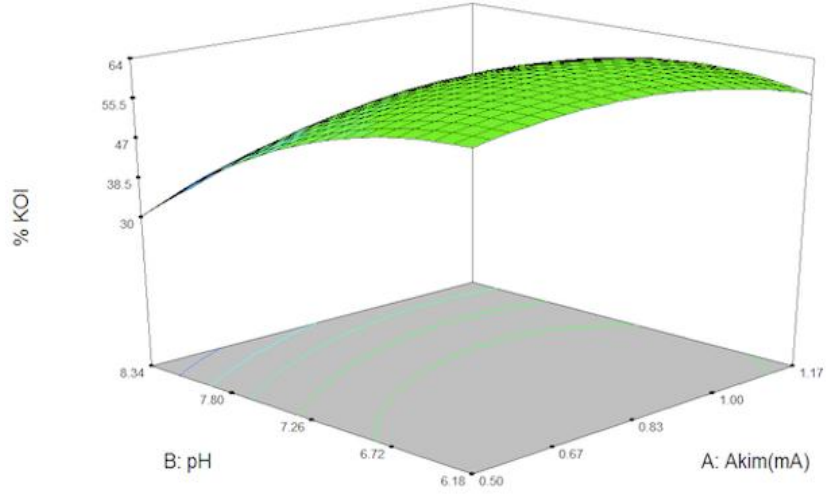
Çizelge 4.4’de kullanılan deneysel veriler ve arıtım sonunda elde edilen sonuçlar kullanılarak optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalar için Dizayn Expert bilgisayar programı kullanılmıştır. Bu prgramın kullanılması ile elde edilen sonuç aşağıdaki şekillerde sırası ile verilmiştir.

Design-Expert® Software

% KOİ
93.94
27.19

X1 = A: Akım(mA)
X2 = B: pH

Actual Factors
C: NaCl = 1.35
D: Süre(dk) = 73.50



Şekil 4.4 EC prosesi ile arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile pH'ın KOİ üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

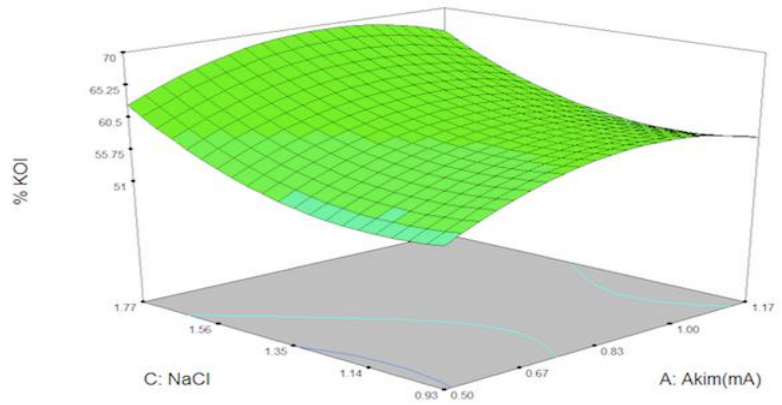
Şekil 4.4'te NaCl'ün 1.35 ve sürenin 73.50 olduğu sabit değerlerde % KOİ giderimine bakıldığında pH'ın 7.26 ve akımın 0.90 olduğu noktalarda fenol atıklar için KOİ maksimum giderim değerine ulaşmıştır.

Design-Expert® Software

% KOİ
93.94
27.19

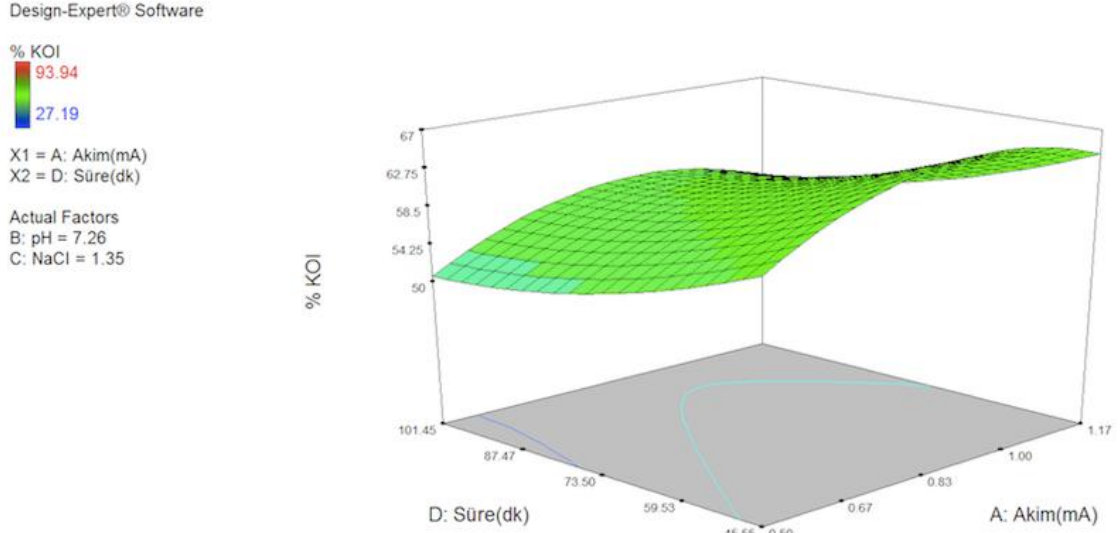
X1 = A: Akım(mA)
X2 = C: NaCl

Actual Factors
B: pH = 7.26
D: Süre(dk) = 73.50



Şekil 4.5 EC prosesi ile arıtma yapıldığında NaCl derşimi ve akım yoğunluğunun KOİ üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.5 grafiğinde NaCl'in 1.77 civarında akımın ise 0.83 olduğu noktalarda KOİ giderimi maksimum değere ulaşmıştır. Eyer noktalı yüzey, optimum noktalardan uzaklaştıkça cevap değerleri yöne göre artış yada azalış göstermiştir.

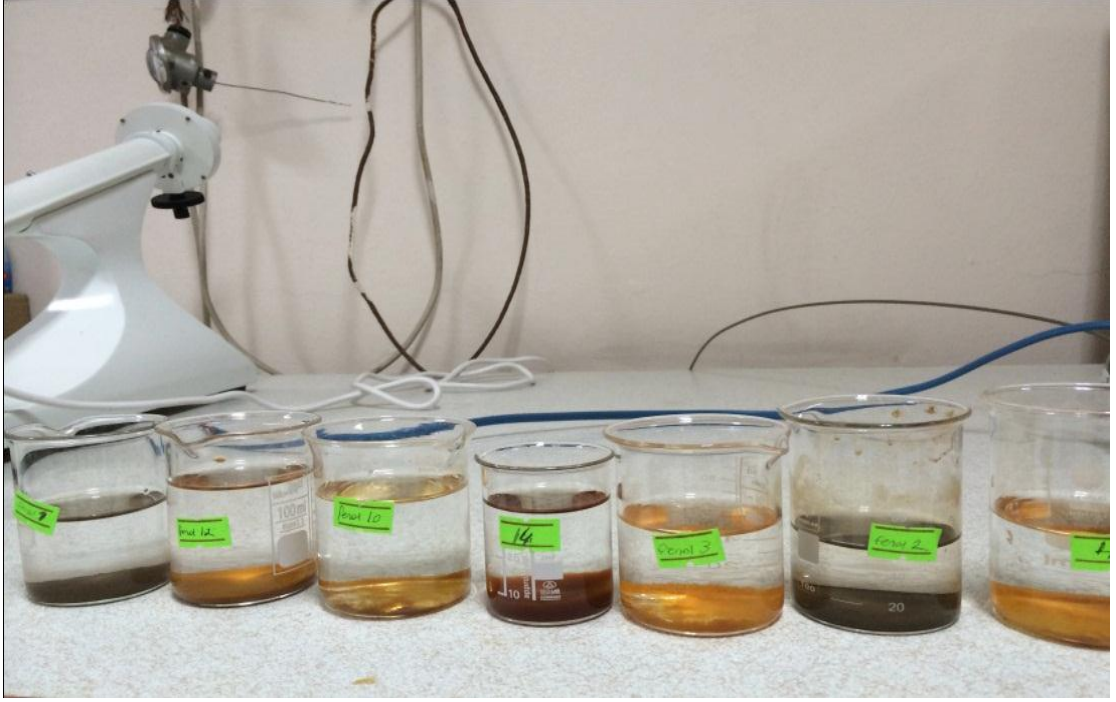


Şekil 4.6 EC prosesi ile arıtma yapıldığında işletim süresi ve akım yoğunluğunun KOİ üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.6 grafiğinde sürenin 45.57 dakika ve akımın 0.83 olduğu noktalarda KOİ giderimi maksimum noktalardan geçmiştir. optimum cevap noktalarından uzaklaştıkça KOİ gideriminde düşüş gözlenmiştir.

Şekil 4.4 - 4.6'de gösterilen grafiklerden EC prosesinin arıtma veriminin en iyi olduğu optimum şartlar bulunmuştur. İlgili optimum değerler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

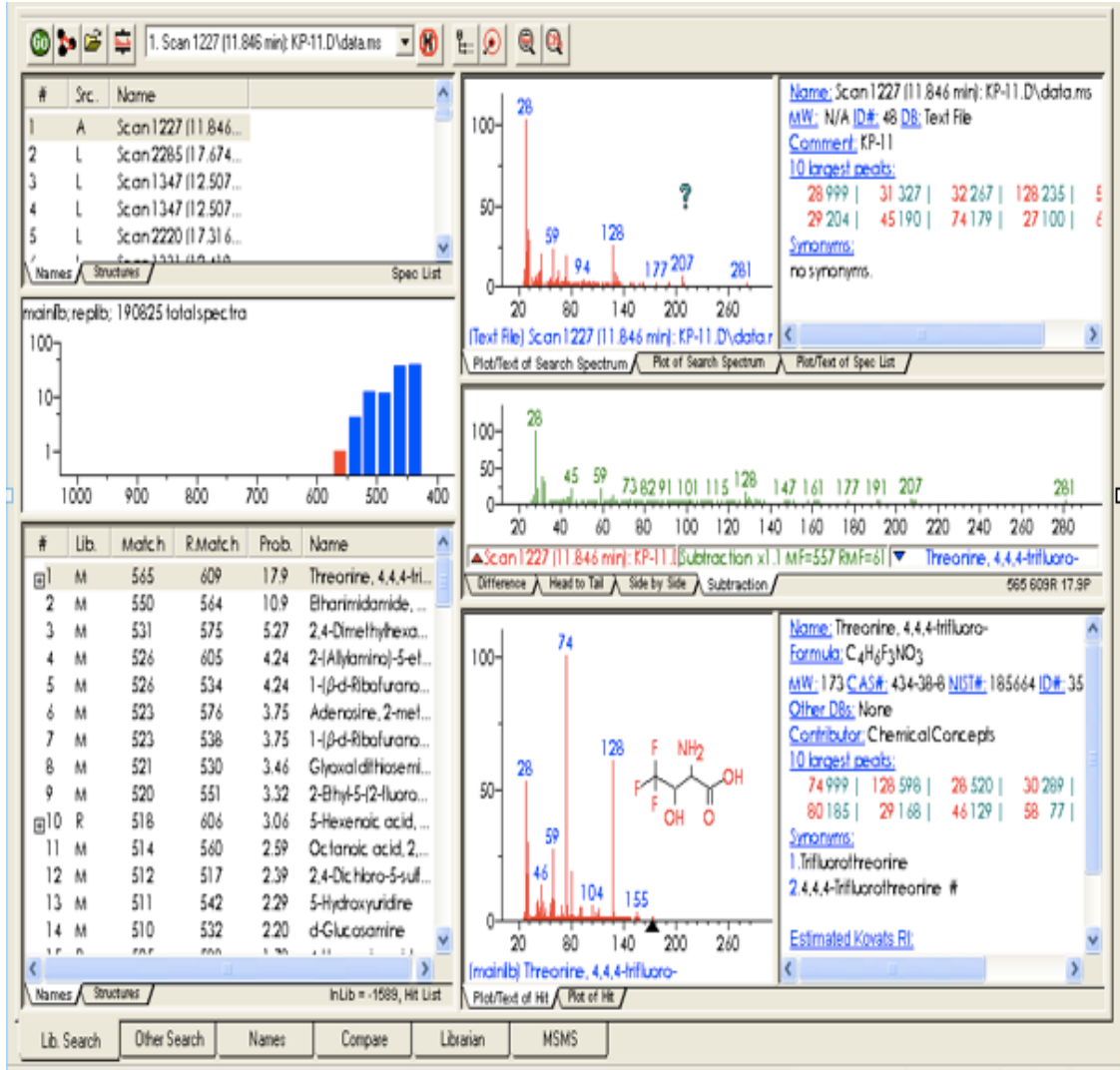
Akım yoğunluğu 0.49 mA/cm^2 , sürenin 87.03 dk, pH: 7.74, Elektrolit derişiminin 1.19 gr/L olduğu şartlarda KOİ'nin 59.89 olduğu şartlar optimum şartlar olarak tespit edilmiştir. Deneyler sırasında Fe elektrotlarla yapılan arıtım sonrasında safsızlıkların çökmesi ile berraklaşan çözelti sonuçları şekil 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7 Klorofenollü sentetik atık suların Fe elektrot kullanılarak yapılan EC deneyleri sonucunda elde edilen arıtılmış çözeltiler

Şekilde görüldüğü gibi demir elektrotlar kullanıldığı için meydana gelen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökmesi ile arıtmanın bulanıklık ve renk gideriminin sağlandığı görülmektedir.

Ayrıca bu çözeltilerin analizi GC-MS ile de yapılmıştır. Arıtmadan sonraki çözeltiler içinde kalan klorofenol miktarları arıtmadan önceki atık su çözeltileri içindeki miktar ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.8’de arıtılmış klorofenol çözeltisinin GC-MS’si görülmektedir.



Şekil 4.8 Klorofenol atık suyunun EC prosesi ile yapılan deney sonucunda elde edilen arıtmının GC-MS sonuçları

4.3 Brine çözeltilerinin Elektrokoagüasyonu

Aşağıda brine çözeltisi ile yapılan deneylerdeki işletim parametreleri verilmiştir.

Çizelge 4.5 Brine deneylerinin işletim parametreleri ve çalışma aralıkları

	Bağımsız değişken	Birimler	-1 seviye	+1 seviye
A	Akım yoğunluğu	mA/cm ²	0,5	1
B	Elektroliz süresi	dk	15	60
C	Başlangıç pH'si	-	5,00	9,00

Çizelge 4.6’da optimizasyon çalışmaları için kullanılacak tüm veriler gösterilmiştir. Bu tabloda önce yapılacak deneylerin işletim şartları verilmiştir. Bunlar sırası ile akım, süre, başlangıç pH’sı, NaCl derişimi değerleridir. Bu arıtım sonunda elde edilen sonuçların verimliliği KOİ deneyi ile tespit edildikten sonra brinenin içinde bulunan safsızlıkların giderimine de bakılmıştır. Kantitatif analiz yöntemi kullanılarak magnezyum, kalsiyum ve sülfat bileşiklerinin giderimi giriş değerleri ile kıyaslanarak hem KOİ hem de kantitatif analiz hesaplamaları yapılmış buna göre optimum koşullar belirlenmiştir.

4.3.1 Brine’nin kantitatif analizi sonuçları değerlendirilmesi

Brine Çözeltilerinin Kantitatif analizi ile elde edilen bulgular standart metodlar kitabında ilgili bölümlerin hesaplamaları referans alınarak tespit edilmiş ve giriş değerleri ile kıyaslanarak yüzde arıtım değerleri hesaplanmıştır.

- Sülfat için hesaplama;

$$\begin{aligned} \text{SO}_4^{2-} \text{ için Gravimetrik Faktör (G.F.)} &= \frac{\text{Sülfatın mol kütlesi (g/mol)}}{\text{Baryum sülfatın mol kütlesi(g/mol)}} \\ &= \frac{96.0626}{233.3896} \\ &= 0.4116 \end{aligned}$$

Optimizasyon deneylerinden 2. Deney için sülfat miktarı hesabı;

$$\text{Sabit tartıma getirilmiş kroze ağırlığı} = 17.5859 \text{ g}$$

$$\text{Süzgeç kağıdı + kroze ağırlığı} = 17.6044 \text{ g}$$

$$[\text{Süzgeç kağıdı + kroze ağırlığı}] - [\text{Kroze ağırlığı}]$$

$$= 17.6044 - 17.5859$$

$$= 0.0185 \text{ g Ba}_2(\text{SO}_4)$$

Numunedeki sülfat miktarını gram olarak hesaplamak için:

$$\begin{aligned}
&= \text{G.F.} \times \text{Ölçülen Tartım (g)} \\
&= 0.4116 \times 0.0185 \\
&= 0.00761 \text{ g (SO}_4\text{)}^{-2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
10 \text{ ml numune için 1 lt'deki sülfat miktarı} &= 0.00761 \times 100 \\
&= 0.76 \text{ g/lt (SO}_4\text{)}^{-2}
\end{aligned}$$

0.76 g/lt (SO₄)⁻² miktarı, brinenin giriş değeri olan 1.33 g/lt (SO₄)⁻² ile kıyaslandığında % 42.86 Sülfat giderimi olduğu tespit edilir.

- Magnezyum için elde edilen bulgular

3 ml 100 ml'ye seyreltildi.

10 ml alındı $3 \times 10 = 0.3 \text{ ml ana numune}$

3. Deney Sonucunu göz önüne alınacak olursa;

Titrasyon sonucu : $V_{\text{harcanan EDTA}} = 7.6 \text{ ml}$

$$\text{Mg(mg/ml)} = (V_{\text{harcanan EDTA}} \times 0.2432 \times 1000) / V_{\text{başlangıç numune}}$$

$$\begin{aligned}
\text{Mg(mg/ml)} &= (7.6 \times 0.2432 \times 1000) / 0.3 \\
&= 61.6
\end{aligned}$$

Giriş brinede hesaplanan Mg miktarı ile kıyaslandığında %100-%17.27 =%82.73 arıtım verimi gösterdiği tespit edilir.

- Ca hesabı için Elde Edilen Bulgular;

Optimizasyon deneylerinden 2. Deney için Ca miktarı hesabı;

$$\text{Sabit tartıma getirilmiş kroze ağırlığı} = 19.7608 \text{ g}$$

$$\text{Süzgeç kağıdı + kroze ağırlığı} = 19.7750 \text{ g}$$

$$[\text{Süzgeç kağıdı + kroze ağırlığı}] - [\text{Kroze ağırlığı}]$$

$$= 19.7750 - 19.7608$$

$$= 0.0142 \text{ g}$$

$$\text{Ca- için Gravimetrik Faktör (G.F.)} = 0.7147 \cdot \text{CaO}$$

$$= 0.7147 \cdot 0.0142$$

$$= 0.0101 \text{ g Ca}$$

$$\text{Giriş Brinede Ca için G.F} = 0.7147 \cdot 0.1785$$

$$= 0.1275 \text{ g Ca}$$

$$\begin{array}{ll} 0.1275 \text{ g Ca miktarı, arıtım sonrası} & 0.0101 \text{ g Ca oluyorsa;} \\ 100 & \times \text{ arıtım sağlanmıştır.} \end{array}$$

$$x = (100 \cdot 0.0101) / 0.1275$$

$$= \% 79.21 \text{ Ca için arıtım sağlanmıştır.}$$

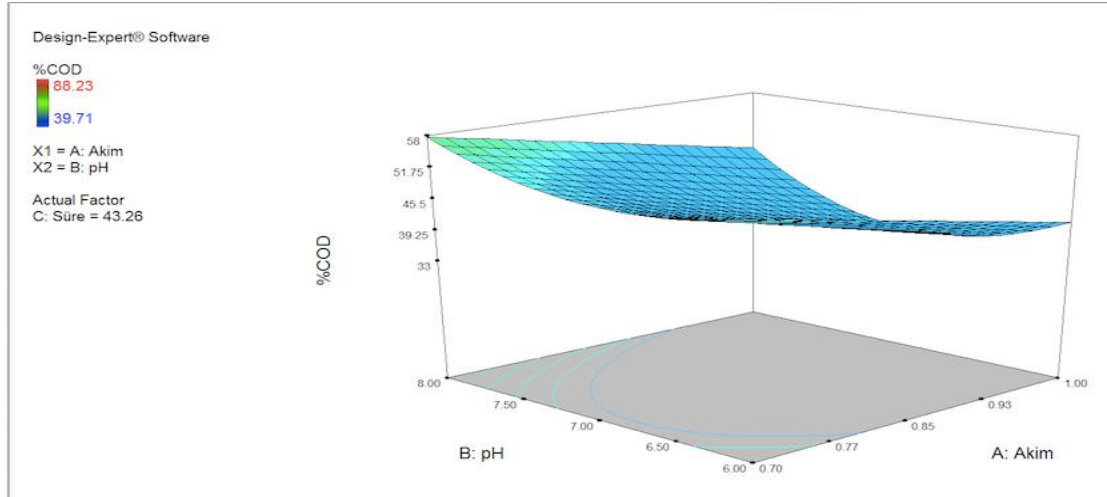
4.3.2 Brine çözeltilerinin optmizasyon deneyleri

Brine çözeltilerinin EC deneylerinde optimum işletim koşullarının belirlenmesi için Design Expert 7.0.0.(deneme sürümü) paket programı altındaki cevap yüzey yöntemi (CYY) kullanılmıştır. Yapılan deneylerde arıtım üzerinde etkisi olan parametrelerden, çalışmaların birinci aşamasında pH, akım yoğunluğu ve işletim süresi, bağımsız parametreler olarak belirlenmiş ve program yardımıyla istatistiksel deney tasarımı yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) , Kalsiyum, magnezyum ve Sülfat giderimleri bağımsız değişkenler olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.6 Brine Optimizasyon deneyleri

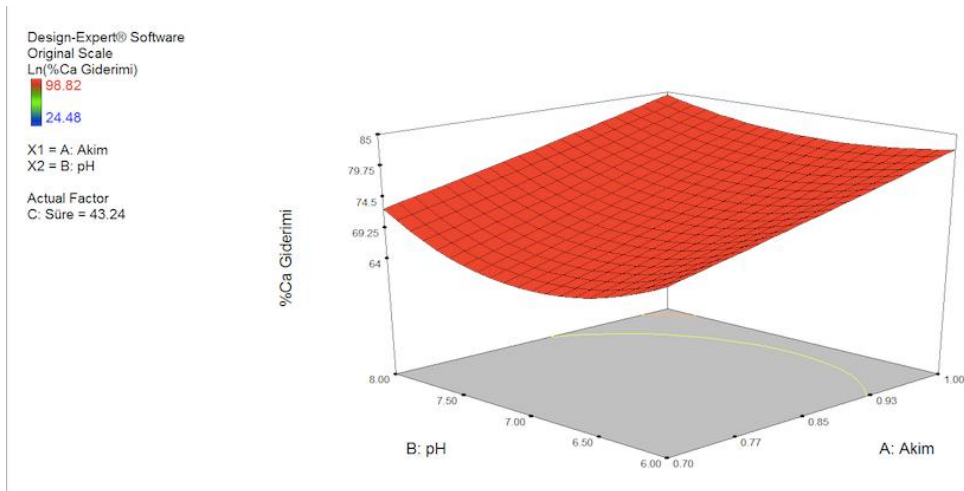
Deney No	Akım	pH	Süre(dk)	% COD	% Sülfat Giderimi	% Kalsiyum giderimi	% Magnezyum Giderimi
1. Deney	0.5	7.5	15	77.95		89.34	95.91
2. Deney	0.5	7.5	30	58.83	42.86	79.51	84.1
3. Deney	0.5	7.5	60	55.89	90.23	24.48	82.73
4	1	7.5	15	41.18		92.16	80.91
5	1	7.5	30	39.71	90.23	90.36	86.37
6	1	7.5	60	35.29	84.22	93.18	84.1
7	0.5	5	15	52.94		91.46	81.82
8	0.5	5	30	47.05	85.72	91.93	88.64
9	0.5	5	60	88.23	89.48	90.83	86.37
10	1	5	15	94.11		92.24	87.73
11	1	5	30	72.73	79.70	85.57	86.82
12	1	5	60	68.19	99.25	97.98	88.19
13	0.5	9	15	68.19	87.97	93.18	86.37
14	0.5	9	30	72.73	84.97	92.00	89.37
15	0.5	9	60	72.73	99.25	94.28	86.14
16	1	9	15	86.37		98.82	84.55
17	1	9	30	72.73	77.45	93.57	86.37

Çizelge 4.6’da kullanılan deneysel veriler ve arıtım sonunda elde edilen sonuçlar kullanılarak optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Bu çizelgedeki sayısal değerler kullanılarak sistem üzerinde etki eden değişkenler arasında ilgileri gösteren grafikler çizilmiştir. (Şekil 4.9 - 4.20)



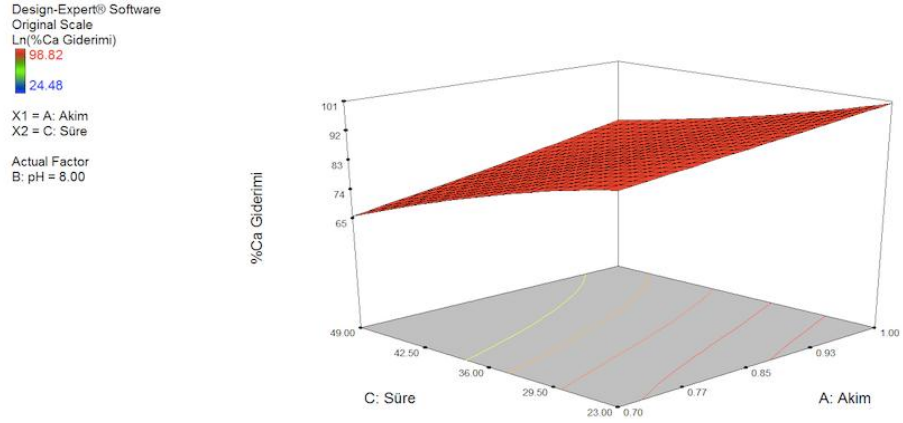
Şekil 4.9 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile pH'nın KOİ üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi sürenin 43.26 olduğu akımın 0.70 ; pH'nın 8.0 olduğu değerlerde en iyi % 58 KOİ giderimi olmuştur. Bu giderim alüminyum elektrotta gözlenmiştir. Model eşitliğine göre akım, KOİ gideriminde negatif etki etmiştir. Akım arttıkça KOİ giderimi azalmıştır. Ayrıca model eşitliğinden pH'nın artması ile KOİ giderimine pozitif etki göstermiştir.



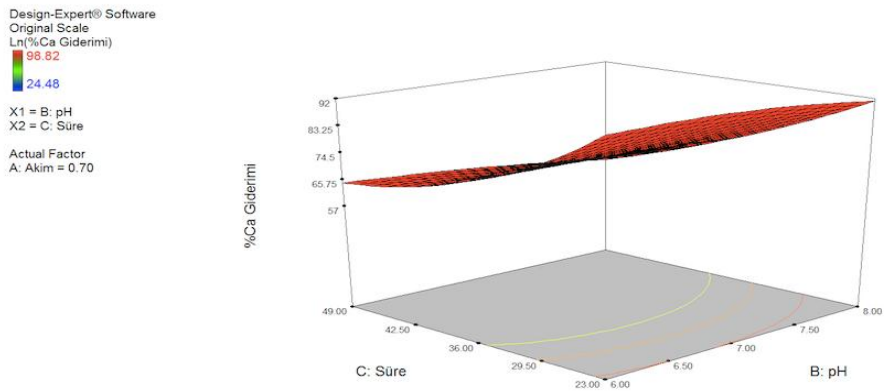
Şekil 4.10 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile pH'nın Ca arıtımı üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.10 grafiğinde akım yoğunluğu azaldıkça Ca gideriminde de azalma görülmektedir. pH'ın ve akım yoğunluğunun azaldığı bölgelerde Ca giderimi minimum noktalardan geçmektedir. pH ve akımın artması maksimum cevap yüzeyine ulaştırmıştır, böylece maksimum Ca giderimi % 85'tir. En uç değerler pH'ın ve akımın optimum olduğu bölgedir.



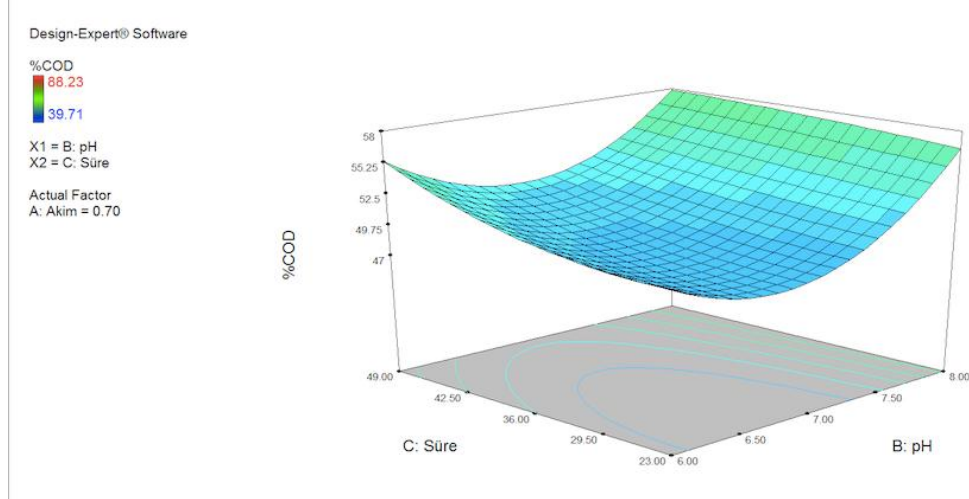
Şekil 4.11 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile işletme süresinin Ca arıtımı üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artması Ca giderimini maksimum olduğu noktalara ulaştırmaktadır bununla birlikte sürenin 23 dakika akımın da 1 mA olduğu noktalarda en iyi Ca giderimi olmuştur. Model eşitliğine bakıldığında sürenin azalması Ca giderimine negatif etki ettiği görülmektedir.



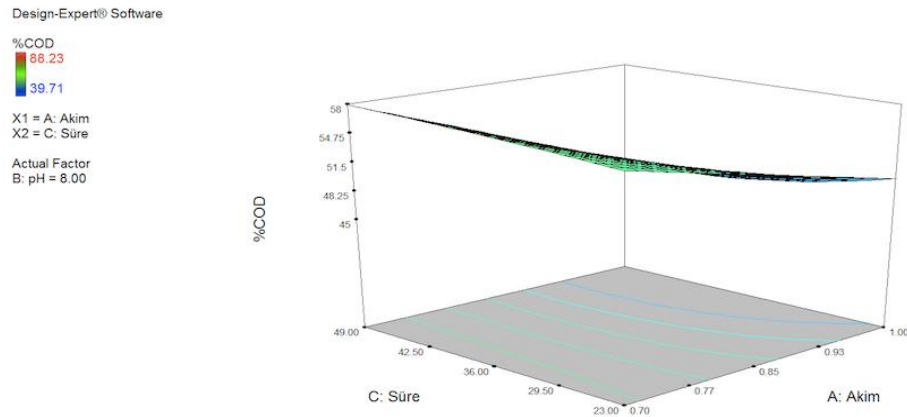
Şekil 4.12 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında pH ile işletme süresinin Ca arıtımı üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.12 de pH'ın lineer artışı Ca giderimine pozitif katkı oluşturmakta iken sürenin 23 olduğu civarda olduğu bölgede Ca gideriminin % 92 ile maksimumdan geçmiştir.



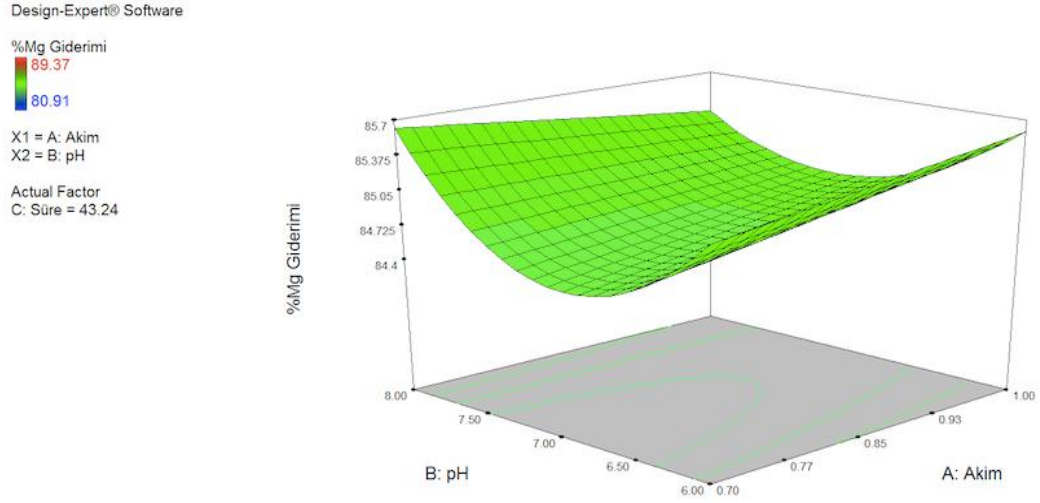
Şekil 4.13 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında pH ile işletme süresinin KOİ üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.13'de görüldüğü gibi pH'ın 7.30 ve sürenin 36 dakika olduğu noktalarda KOİ giderimi minimumdan geçmiştir. Bu noktalardan uzaklaştıkça cevap değerlerinde artış gözlemlenmiştir. pH'ın 8 ve sürenin 49 olduğu noktalarda maksimum KOİ giderimi olmuştur.



Şekil 4.14 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile işletme süresinin KOİ üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.14 grafiğinde akımın 0.70 olduğu değerde maksimim KOİ giderimi gözlenirken, sürede meydana gelen artış sürekli KOİ giderimini arttırmış, maksimum sürede en iyi KOİ giderimi sağlanmıştır.



Şekil 4.15 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile pH'nın Magnezyum giderimi üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.15'de görüldüğü gibi pH'ın 7.40 ve akımın 0.85 olduğu minimum yüzey noktalarında KOİ giderimi minimumdan geçmiştir. Bu noktalardan uzaklaştıkça cevap değerlerinde artış gözlemlenmiş ve akımın 7 ve ph'ın 8 olduğu noktalarda Mg giderimi %85.7 ile maksimuma ulaşmıştır.

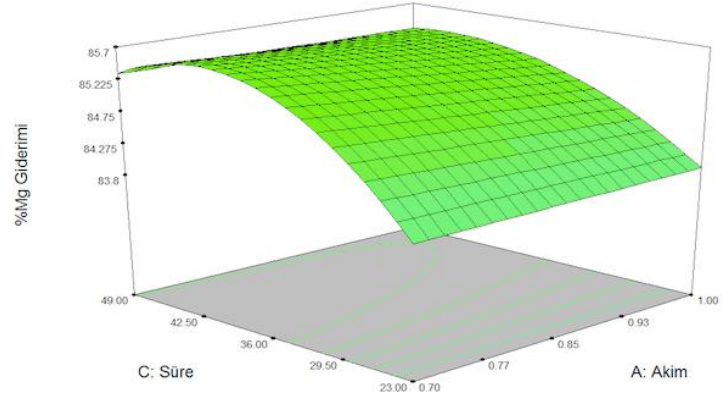
Design-Expert® Software

%Mg Giderimi

89.37
80.91

X1 = A: Akım
X2 = C: Süre

Actual Factor
B: pH = 8.00



Şekil 4.16 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında akım yoğunluğu ile işletme süresinin Magnezyum giderimi üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.16 grafiğinde sürenin 42.50 dakika, akımın ise 0.85 arasında olduğu değerlerde Mg giderimi %83 civarındadır. Maksimum noktalı yüzey noktalardan uzaklaştıkça cevap değerlerinde düşüş gözlenmiştir.

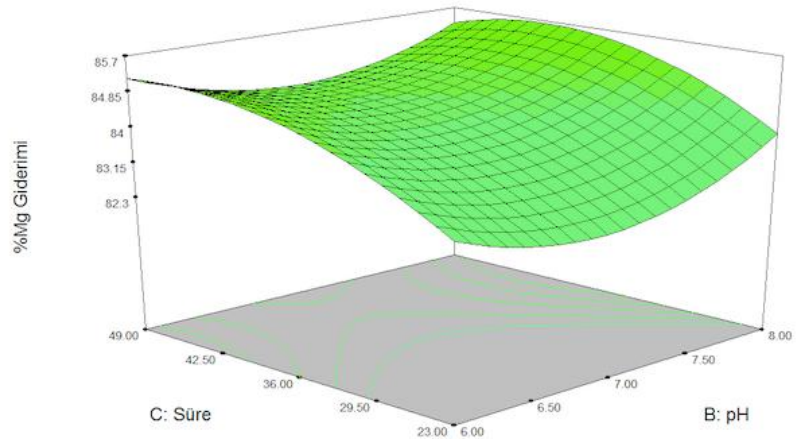
Design-Expert® Software

%Mg Giderimi

89.37
80.91

X1 = B: pH
X2 = C: Süre

Actual Factor
A: Akım = 0.70



Şekil 4.17 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında pH ile işletme süresinin Magnezyum giderimi üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.17 grafiğinde sürenin 36 civarında pH'ın ise 8 olduğu noktalarda Mg giderimi %85 civarında maksimum değere ulaşmıştır. Eyer noktalı yüzey, optimum noktalardan uzaklaştıkça cevap değerleri yöne göre artış yada azalış göstermektedir.

Design-Expert® Software

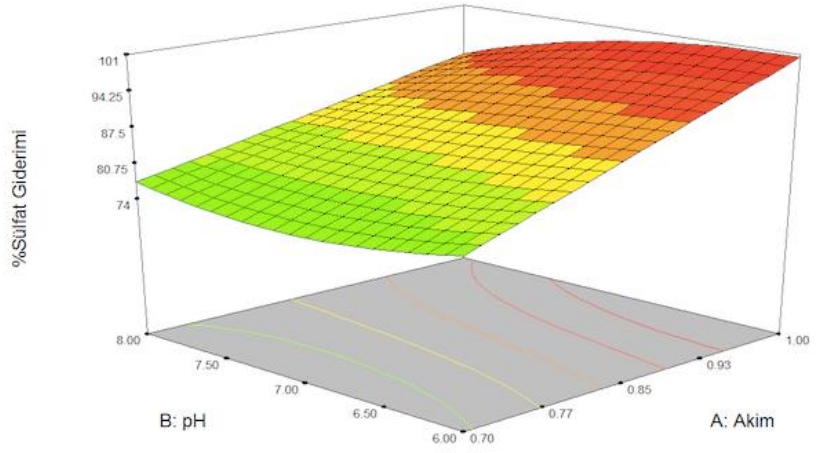
%Sülfat Giderimi



X1 = A: Akım

X2 = B: pH

Actual Factor
C: Süre = 43.24



Şekil 4.18 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında pH ile akım yoğunluğunun sülfat giderimi üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.18'de akım arttıkça Sülfat gideriminde artış meydana gelmekte ve akımın maksimum 1 olduğu, pH'ın 6 olduğu noktada en iyi sülfat giderimi gözlenmektedir.

Design-Expert® Software

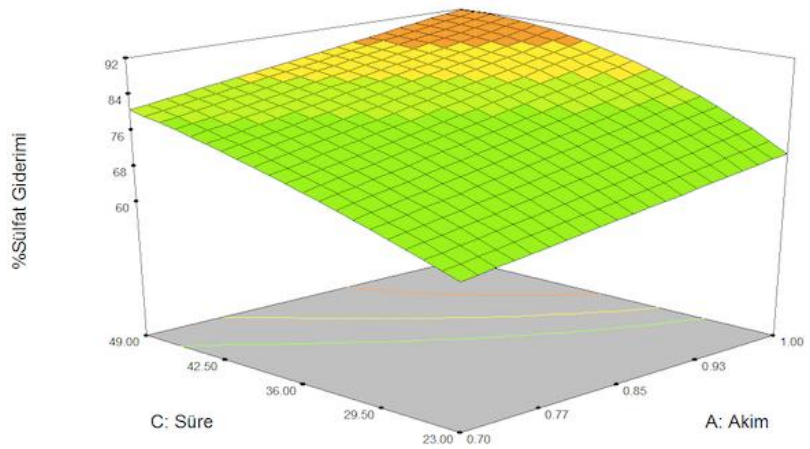
%Sülfat Giderimi



X1 = A: Akım

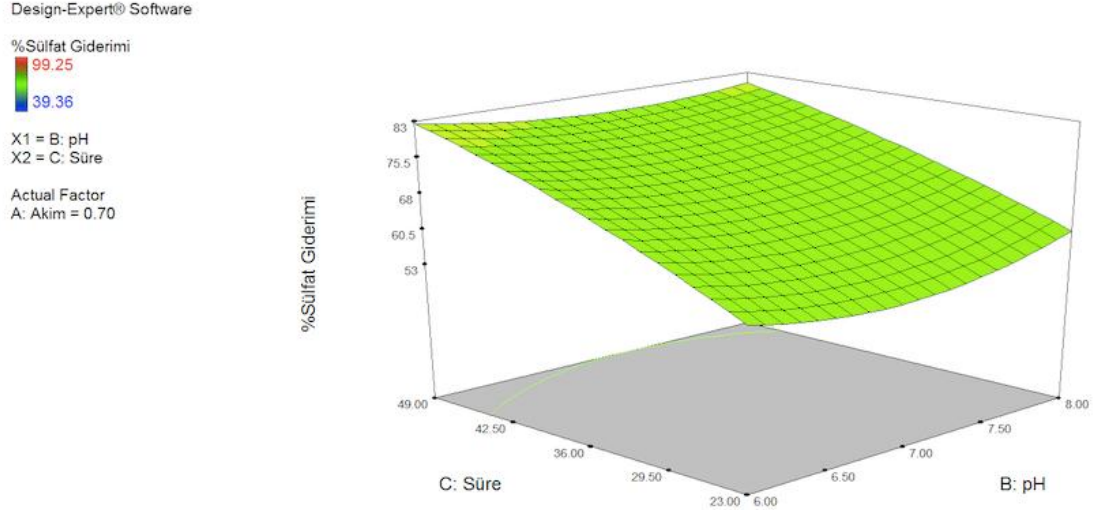
X2 = C: Süre

Actual Factor
B: pH = 8.00



Şekil 4.19 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında işletme süresi ile akım yoğunluğunun sülfat giderimi üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.19 grafiğinde sürenin 49 dakika, akımın ise 1 olduğu noktalarda sülfat giderimi % 92 değeri ile maksimum noktalardan geçmektedir. Maksimum noktalı yüzey noktalarından uzaklaştıkça cevap değerleri düşüş göstermiştir.



Şekil 4.20 EC prosesi ile brine çözeltisinde arıtma yapıldığında işletme süresi ile pH'ın sülfat giderimi üzerindeki etkisinin optimizasyon sonuçları

Şekil 4.20 grafiğinde pH'ın 6 civarında, sürenin ise 49 dakika olduğu noktada sülfat giderimi maksimum değere ulaşmaktadır. Model değerlerine bakıldığında sürede meydana gelen artış sülfat gideriminde sürekli pozitif etki oluşturmaktadır.

Şekil 4.9 - 4.20'ye kadar gösterilen grafiklerden EC prosesinin arıtma veriminin en iyi olduğu optimum şartlar bulunmuştur. Brine çözeltisinin elektrokimyasal arıtımının optimizasyonu RSM kullanılarak yapıldığında, akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve pH sırası ile 0.70 mA/cm^2 ; işletim süresi; 43.24 dk pH:8, olduğu şartlarda sülfat giderimi % 77.21 , magnezyum giderimi %85.62, kalsiyum giderimi % 72.53, kimyasal oksijen ihtiyacı ise % 57.70 olduğu şartlar optimum olarak tespit edilmiştir.

Brine çözeltisinin optimizasyon değerleri sırasıyla; akım: 0.7 ; t: 43.24 dakika ve kullanılan güç kaynağı; 24 V ise;

Kullanılan Enerji hesabı;

Aşağıda, EC reaktörünün kullanıldığı optimum deney arıtım sonucu enerji tüketimi, ve elektrot tüketimini kapsayan toplam birim arıtma maliyeti hesaplamaları verilmiştir.

Arıtımı yapılan Şekerpancarı atıksuyu, brine ve klorofenollerin optimum akım koşullarında ortalama akım değerleri ve ortalama elektrot giderimine bakıldığında

Elektrik sarfıyatı:

$$W(\text{kW.saat.m}^{-3}) = 0.7 \cdot 24 \cdot (43.24/60) / 1$$

$$= 1,1800 \text{ kW.saat.m}^{-3}$$

$$ES = E \times 0,0068 \text{ €} / 1 \text{ kWsa}$$

$$ES = 1,1800 \text{ Wsa} \times 1 \text{ kWsa} / 1000 \text{ W} \times 0,068 \text{ €} / 1 \text{ kWsa}$$

$$= 0,08024 \text{ €}$$

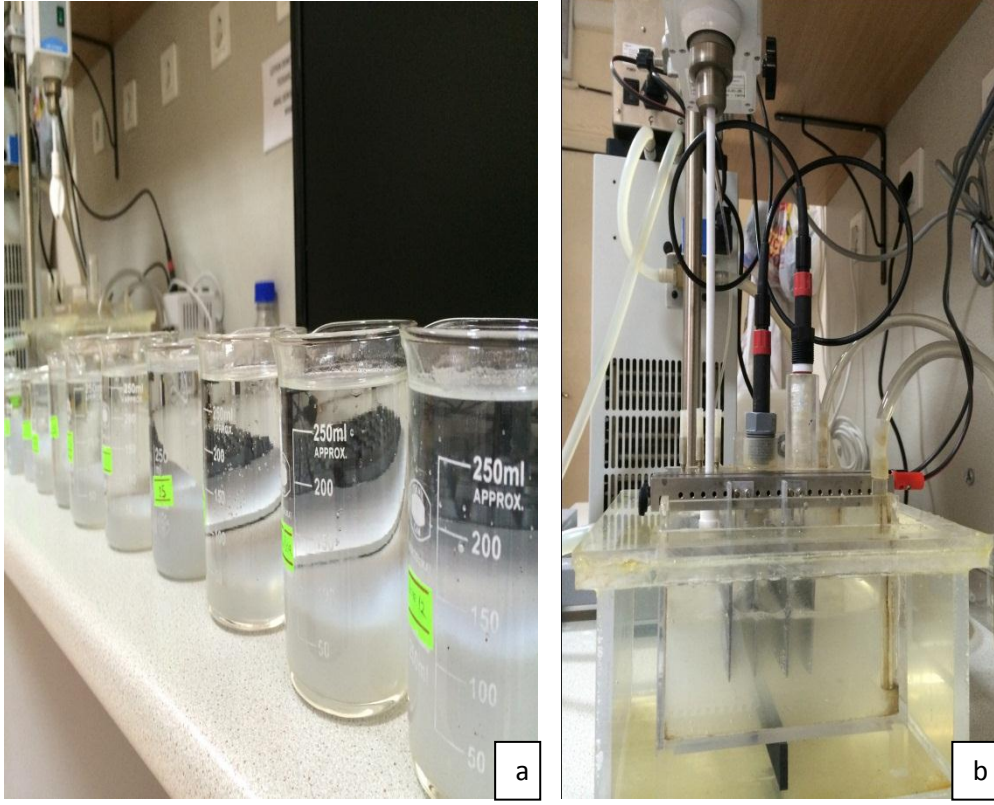
$$\text{Elektrot tüketim maliyeti} = M_{\text{Toplam}} \times \text{Birim elektrot maliyeti}$$

$$\text{Elektrot tüketim maliyeti} = 0,9350 \times 10^{-3} \text{ Kg} \times 3,06 \text{ €} / \text{Kg}$$

$$= 0,002861 \text{ €}$$

Elektrokoagüasyon deneyleri sonucunda brinede bulunan safsızlıklardan dolayı $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve $\text{Na}_2(\text{SO})_4$ gibi çökelekler oluşturularak safsızlıklardan arındırılması sağlanmıştır. Deneyler sırasında Al elektrotlarla yapılan arıtım sonrasında

safsızlıkların çökmesi ile berraklaşan çözeltinin görsel olarak sonuçları da gösterilmiştir . Bu da şekil 4.21.a.b’de gösterilmektedir.



Şekil 4.21 Brine çözeltisinin EC prosesi ile yapılan deney soncunda elde edilen arıtmanın görsel gösterimi

Şekil 4.21’de Brine çözeltisinin EC prosesi sırasında çökelek sonrası (a) ve elektroliz ünitesinin (b) görsel görünümü verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Al elektrotlar kullanıldığı için meydana gelen safsızlıkların çökmesi ile arıtmanın bulanıklık ve renk giderimi sağlanmıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Araştırmanın ilk aşamasında şeker pancarı ile Al elektrotlarla EC reaktörlerinde deneyler yapılmıştır. Arıtılan atık suyun bulanıklık ve renk giderim verimine bakılmıştır. Sistem davranışının en ideal olduğu arıtım koşullarında (sıcaklık,pH, iletkenlik ve voltaj) toplam arıtım maliyetleri çıkarılmıştır. Çalışmanın başlangıcında dinamik deneyler yapıp atık suyun doğasına göre arıtım için uygun işletim parametreleri belirlenmiş olup optimizasyon deneylerine geçilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında Şeker pancarı yıkama atık suyunun elektrokimyasal arıtmında, akım yoğunluğu, elektroliz süresi, pH ve elektrolit derişimleri sırası ile 1mA/cm², 67.5 dk pH: 7.5, 1 gr/L olduğu şartlarda renk giderimi; %82.1 FTU; Bulanıklık % 83.94 NTU olduğu şartlar optimum olarak tespit edilmiştir.

Düşük akım yoğunluğunda elektrolit derişiminin verim üzerinde çok fazla bir etkisinin olmadığı ancak yüksek akım yoğunluğunda, düşük elektrolit derişimlerinden daha fazla bulanıklık giderimine olumlu katkısı olduğu görülmüştür Akım yoğunluğu arttıkça bulanıklık giderimi artış göstermiştir.

Elektroliz süresinin kısa tutulduğu deneylerde elektroliz süresi arttıkça elektrolit derişimindeki artış giderim veriminde hafif bir artışa neden olurken daha uzun süreli deneylerde herhangi bir artış görülmemiştir. Buradan elektrolit derişiminin bulanıklık giderim verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Elektroliz süresinin ise bulanıklık giderimi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Süre arttıkça giderim verimi artış göstermektedir.

Bulanıklık ve renk giderim veriminin elektroliz süresi ve akım yoğunluğundaki artış ile artış gösterdiği görülmüştür. Bulanıklık ve renk parametreleri dışında kimyasal oksijen ihtiyaçları deneyleri de yapılmış, fakat bu atık biyolojik kökenli olduğu için her KOİ deneyinde giriş KOİ değeri değiştiği için istikrarlı bir gözlem yapılamamıştır. Bunun sebebi ise biri diğerinden sadece bir saat ara ile bekletilmiş atık su olsa bile, içinde bulunan bakterilerin sürekli atıksuyun doğasını değiştirebilme potansiyelinde olmasından dolayıdır. Literatüre bakıldığında genelde sentetik atık su ile çalışılmış ve

KOİ deneyleri yapılmıştır. Fakat tezde etkili gözlem yapılması için sentetik atık su tercih edilmemiştir. Her deney için günlük taze atık su temin etme zorluğundan dolayı deney için sağlıklı koşullar oluşturulamamış ve KOİ deneyleri değerlendirilememiştir. Nitekim Literatürde Alpikin (2013) kimyasal koagülasyonla şekerpancarı atıksuyunun artımını sağlarken KOİ veriminin düşük kaldığını gözlemlemiştir. Özcan (2013) Şeker fabrikası üretim prosesi atık suyu ile ilgili EC ile yaptığı arıtımda KOİ verilerini %67,24 civarında tespit etmiş bu durumda şeker pancarı fabrikalarının atık su ünitelerinin içerik farklılığı ile KOİ tespiti yapabilmek olanağı verebildiği sonucu çıkarılabilir.

Araştırmanın ikinci bölümünde klorofenoller için EC arıtımı gerçekleştirilmiştir. Optimum değerlerde akım yoğunluğu, elektrolit derişimi, elektroliz süresi ve pH sırası ile 0.49 mA/cm²; NaCl: 1.19 gr/L, işletim süresi; 87.03 dk pH:7.77 olduğu şartlarda KOİ % 59.89 olarak tespit edilmiştir. Design Expert programı ile tespit edilen bu optimum arıtım değerlerinin yanında 8 adet ideal ve ideale yakın arıtım sonuçları GC-MC analizleri ile de incelenmiştir. Elde edilen değerlerde girişte var olan Klorofenollere arıtım sonrasında eser miktarda rastlanmıştır. Litratüre bakıldığında Türkoğlu (2010), yaptığı tez çalışmasında sudaki fenolik kirleticilerin biyokütle kökenli aktif karbon ile ticari aktif karbona adsorpsiyonu ve doygun aktif karbonların mikrodalga enerji ile rejenerasyonunun gerçekleştirmeye çalışmıştır. Literatürde genellikle adsorpsiyon ve Siyanobakterilerle fenolik kirleticilerin arıtılmaya çalışıldığı gözlenmiş bununla birlikte Avcı (2010) yaptığı tez çalışmasında Pt, Al ve Al/Al₂O₃ elektrotların atık sulardaki fenolün giderilmesindeki etkinliklerini elektrooksidasyonla incelemiş ve 0,1V/s tarama hızıyla farklı döngü sayılarında(1,25,50,150) dönüşümlü voltomogramlar elde etmiştir. Adsorpsiyon ve Siyanobakteriler ile yapılan arıtım yöntemlerinde arıtım verimliliği sağlandığı gibi elektrokoagülasyon yönteminin de etkili bir yöntem olduğu söylenebilir.

Çalışmanın üçüncü kısmında brine ile EC arıtımı incelenmiştir. Brine çözeltisi homojen berrak bir çözelti olduğu için arıtım sonrası bulanıklık ve renk değişiminden yola çıkılarak arıtım verimi değerlendirilememiştir. KOİ ve analitik çalışmalarla (kantitatif analiz) arıtım verimi tespit edilmiştir. KOİ deneyleri sırasında çözeltide bulunan yoğun

CI'den dolayı deneylerde CI girişimi meydana gelmiştir. Girişimin önüne geçebilmek için giriş brine çözeltisi ve arıtılmış brine çözeltisi farklı yüzdeliklerde seyreltilmiş olup gümüş sülfat miktarı normal ölçüsünün iki katına çıkarılarak girişimin önüne geçilmiştir. Brine çözeltisinde akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve pH sırası ile 0.70 mA/cm²; işletim süresi; 43.24 dk pH:8, olduğu şartlarda sülfat giderimi %77.21, magnezyum giderimi % 85.62, kalsiyum giderimi % 72.53, kimyasal oksijen ihtiyacı ise % 41.97 olduğu şartlar optimum olarak tespit edilmiştir. Literatürde genellikle kimyasal çöktürme yöntemi ve PID kontrol sistemleri ile safsızlıkların giderilmeye çalışılmıştır. Elektrokoagülasyon yöntemi ile brinenin safsızlıklarından arıtımı yapılan çalışmada başarılı sonuçlanmıştır; bu yöntem kimyasal madde kullanmaksızın ve az enerji ile arıtım sağladığı için diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlı olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada önerilen bilgiler aşağıda sunulmuştur.

Şekerpancarı atıksularının %90 lara varan renk ve bulanıklık giderimi yapıldığı için bu tür bulanıklığı fazla olan ve atıksulara deşarjı çevreye sorun olabilecek endüstriyel atıksuların EC ile arıtımının uygunluğu gözlenmiştir dolayısıyla bu tür bir prosesin endüstriyel boyutta uygulanabilirliği önerilebilmektedir.

Brine çözeltilerinin içerdikleri safsızlıklarının EC prosesi ile giderilebildiği tespit edilmiş dolayısıyla bu konuda tuz fabrikalarında brine çözeltisi kristalizatöre verilmeden safsızlıklardan kurtulması için EC prosesi ile arıtılabilirliği önerilebilir.

Sentetik Klorfenollü bileşiklerin Elektrokoagülasyon ile elde edilen başarılı arıtım sonrasında diğer aromatik ve alifatik organiklerin oluşturulduğu atıkarın da arıtılabileceği söylenbilir.

Bu üç prosesin gerek pilot çalışmalarında ve gerekse endüstriyel boyuttaki çalışmalarda istenilen optimum şartlarda çalışması çok önemlidir. Böyle optimum şartlarda proseslerin çalışması için de kontrol sistemleri çok önemli hale gelmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda ilgili proseslerin çeşitli değişkenlerinin kontrol edilmesi önerilebilir. Bunun için de ileri düzeyde kontrol sistemleri denenebilir.

KAYNAKLAR

- Anonim. 2003. Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Yayınları, Cumhuriyetin 80. Yılında Türk Şeker Sanayi'', No. 221, Ankara
- Anonim. 2008. SSKY, . Şeker Fabrikaları atıksularının Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre deşarj standartları, resmi gazete tarihi: 31.12.2004, Resmi Gazete Sayısı: 25687
- Anonymous. 1998. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological profile for phenol. Update. Atlanta, GA.
- Anonymous, 2000a. Toxicological Review Phenol, EPA, In support of summary information on integrated risk information system (IRIS), (CAS No. 108-95-2), 1-104.
- Anonymous. 2000b. U.S. Environmental Protection Agency, Toxicological Review Phenol. (CAS No. 108-95-2). In Support of Summary Information on Integrated Risk Information System (IRIS), 96 s.
- Anonymous. 2002. Environmental Protection Agency (EPA), Manual Report for List of Chemical Priority, USA.
- Anonymous. 2003 Environment Agency, 2003. Contaminants in Soil: Collation of Toxicological Data and Intake Values for Humans: Phenol. R&D Publication Tox 9. 1-21. (www.environment-agency.gov.uk).
- Anonymous. 2005. Su kirliliği Kontrol Yönetmeliği
- Anonymous. 2012. KOİ Tayini, Erciyes Üniversitesi Lab-II. Standards Methods 1989-5220 D.
- Alamdiri, A. and Rahimpour, M.R. 2007. Kinetics of Magnesium Hydroxide Precipitation from Sea Bittern, 47,215-221
- Alpbaz, M., Hapoğlu, H., Özkan, G. and Altuntaş, S. 2006. Application of Self-Tuning PID Control to a Reactor of Limestone Slurry Tritrated, Chemical Engineering Joynral, 116, 19-24
- Aksu, Z. and Yener, J. 1998. Investigation of the biosorption of phenol and monochlorinated phenols on the dried activated sludge. Process Biochem., 33 (6), 649- 655.
- Alpağut, M. 1995. Atıksulardan Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 80 s.
- Aksu, Z. and Yener, J., 2001. A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. Waste Management, 21, 695-702.
- Avcı, F. 2010. Atıksulardaki Fenolün Elektrokoksidadasyon ile Arıtılması için Elektroaktif Elektrot Geliştirilmesi, Çukurova Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı. Adana.

- Akın, A.B. 2010. Şeker Endüstri Atık Sularının Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile arıtılabilirliğinin incelenmesi ve Optimum İşetim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi AÜ, Ankara
- Bayar, S. 2007. Tavuk İşletme Sanayi Atıksularının Elektrokoagülasyon Metodu ile Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Ogliogio, M. Bottino, A., Capannelli, G. De Petro, M. Servida, A. Prezzi, G. and Valini, G. 1996. Clean water recycle in sugar extraction process: Performance analysis of reverse osmosis in the treatment of sugar beet press water, Desalination, 108, 261-271
- Bulut, C. and Atay, R. 2010. Evaluation of Surface Water Quality, Istanbul University, Journal of Aquatic Science, 25, 9-18
- Bülbül, G. 1995. Atıksulardaki Fenol Kirliliğinin Serbest ve Kalsiyum Aljinat'a Tutturulmuş P. Putida ile Giderilmesinin Kesikli Karşılaştırmalı ve Dolgulu
- Canizares, P., Lobato, J., Garcia-Gomez, J. and Rodrigo, M. A. 2004. Combined adsorption and electrochemical processes for the treatment of acidic aqueous phenol wastes. Journal of Applied Electrochemistry, 34, 111-117
- Canizares, P., Martinez, F., Jimenez, C., Lobato, J. and Rodrigo, M.A. 2006. Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes. Ind. Eng. Chem. Res., 45, 8749-8756.
- Can, B.Z. 2010. Sulu Çözeltilerden Arsenik ve Bor'un Birlikte Ve Seçimli Olarak Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Giderimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Çokay, E. ve Şengül, F., 2006. Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı. Cilt:8, Sayı:2, 1-9.
- Çınar, H. 2001. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması, Lisans Bitirme tezi, 54-70 Eskişehir.
- Erdoğan, Z. 2000. "Şeker Pancarı Ziraatı ile Şeker Sanayii'nin Ekonomik Gelişmeye Etkileri", Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Eremektar, G. Goksen, S., Germirli Babuna, F., and Dogruel, S. 2006. Coagulation-Flocculation of Wastewaters from a Water-Based Paint and Allied Products Industry and its Effect on Inert COD. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 41; 1843-1852.
- Grimm, J.H., Bessarabov, D.G., Simon, U. and Sanderson, R.D. 2000. Characterization of doped tin dioxide anodes prepared by a sol-gel technique and their application in a SPE reactor, Journal of Applied Electrochemistry, 30, 293-302
- Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N and Karvouni, G., 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. Bioresource Technology, 61 (2), 163-170.
- İlhan, F. 2006. Sızıntı Sularının Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- İlknur, G. 2008. Atıksulardan Fenol ve Türevlerinin Biyolojik Yöntemlerle Giderilmesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Samsun.
- İşler, N. Şeker Pancarı M.K.Ü. Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü
- Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N. and Stentiford, E. 2000. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology*, 75, 157-161.
- Jimenez. Antonio, M., Borja, Rafael. and Martin, Antonio 2003. Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcholic fermentation wastewater, *Process Biochemistry*, 38, 1275- 1284
- Kaplan, F. 2007. Zeytin Kara Suyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin, Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak, Elektrofenton Yöntemi ile Parçalanmaları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Karadağ, E.K., 2009. Elektrokoagüasyon Yöntemi ile Karışım Halindeki Tekstil Boyar Maddelerin Renk Giderimi. Yüksek lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Kurt, U., 2007. Fenton ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Evsel Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kılıç, Ö. & A.M., Uyanık Z. 2001. Tuz Gölü'nden Tuz Yan Ürünleri Üretimi/ Araştırılması. 321
- Koyuncu, A.G. 2006. Şeker Endüstrisi Atık Sularının Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, AÜ, Eskişehir.
- Körbahti, B. K. And Tanyolaç, A. 2003. Modeling of a continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal. *Chemical Engineering Communications*, 190:5, 749-762.
- Kuleyin, A., 2007. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 144, Issues 1-2, 307-315.
- Ladislao, B. and Galil, N., 2004. Biosorption of phenol and chlorophenols by acclimated residential biomass under bioremediation conditions in a sandy aquifer. *Water Research*, 38, 267-276.
- Lin, S. H. And Wang, C. S., 2002. Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method. *Journal of Hazardous Materials*, B90, 205–216.
- Latery, R.B, 1997. Recovery of Useful Chemicals from Local Salt Bitterns, *Journal of Applied Science and Thecnology*, Vol. 2, Nos. 1&2, 77-84
- Metcalf and Eddy. 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Mc. Graw Hill International Edition, Newyork.
- Molva, M., 2004. Removal of Phenol from Industrial Wastewaters Using Lignitic Coals, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Teknoloji Enstitüsü, İzmir, 79 s.

- Morrison, R. T. and Boyd, R. N., 1987. Organic Chemistry. Allyn and Bacon, Inc. 5. Baskı, United States, America, 997-1016s.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L. 2001. Electrocoagulation (EC)- Science and Applications. Journal Hazardous Materials, Vol: B84, 13 (!), 29-41.
- Öztürk, İ., Timur, H., ve Koşkan, U. 2005. Atık Su Arıtımının Esasları. T.C Çevre Orman Bakanlığı, Ankara.
- Özoynar, F., 2007. Entegre Et ve Et Ürünleri Tesisleri Atıksularının Kimyasal Koagülasyon Ve Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Özgürses, M.T., 2003. Elektrokoagülasyon ile Reaktif Tekstil Boya Çözeltilerinin Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, Kocaeli.
- Öztürk, T., 2006. İzmit Eysel ve Tehlikeli Katı Atık Düzenli Depolama Tesisi Elektrokimyasal ve Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Kocaeli Üniversitesi Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Özcan, S. 2013 Şeker Pancarı Atık Sularının Elektrokimyasal Yöntem ile Arıtılması Yüksek Lisans Tezi. AÜ. Erzurum
- Pazarlıoğlu, N. K., 1996. Biodegradation of phenol from industrial wastewaters by using immobilized *Pseudomonas putida* DSM 50026, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 104 s.
- Pena, M., Coca, M., Gonzalez, G., Rioja, R. and Garcia M.T (2003), Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone, Chemosphere, 51, 893- 900.
- Pekel, L.C 2013. Tekstil Atık Sularının Elektrokimyasal Yöntem ile Arıtılması, Doktora Tezi, AÜ, Ankara.
- Perendeci, A. D. Süral. Türkiye Atıksu Kirliliği ve Arıtım Stratejileri
- Rajeshwar, K., İbanez, J. G. and Swai, G.M., 1994. Electrochemistry and the environmental, Journal of Applied Electrochemistry, 24 (1), 1077-1091.
- Rajkumar, D. And Palanivelu, K., 2004. Electrochemical treatment of industrial wastewater. Journal of Hazardous Materials, B113, 34 (2), 123-129.
- Rengaraj, S., Moon, S. H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2002. Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. Waste Management 22, (5), 543- 548(6).
- Shamim, A. and Mahmoud, T.A. 1982. Wastewater From a Sugar Refining Industry. Water Research, Vol. 16; 345-355.
- Scott, K., 1995. Electrochemical processes for clean technology. The Royal Society of "Chemistry Cambridge UK, 18 (1), 12-62.

- Solomons, T.W.G. and Fryhle, C.B., 2002. Organik Kimya.7. Basımdan Çeviri (Editörler: Gral Okay, Yılmaz Yıldırım).Literatür Yayınları: 84, İstanbul. 1258 s
- Şahin, O.,2009, Fenol İçeren Atıksuların Elektrokimyasal Metot ile Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi Gebze İler Teknoloji Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Şanlı, N. 2006. Deri Sanayi Atıksularının Elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Şimşeker, M. 2009. Tekstil Endüstrisi İndigo Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Diğ er Fiziksel- Kimyasal Yöntemler ile Arıtımı. Yükseklisans Tezi, istanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tan, Y.S. 2013. Tuz Çözeltilerinden Çöktürmeyle Magnezyum Hidroksitin $Mg(OH)_2$ Geri Kazanılmasında Kendinden Ayarlamalı Oransal İntegral Türevsel Hareket(STPID) ile pH Kontrolü, Yüksel Lisans Tezi, A. Ankara.
- Tan, K.K., Huang, S. And Ferdous, R., 2002. Robust Self-Tuning PID Controller for Nonlinear System, Journal of Process Control, 12, 753-761.
- Tatar, M., 2006. Demir Elektrotlar kullanılarak Elektrokoaglsyon Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden SCN^- İyonlarının Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Trkoğ lu, S. 2010. Sudaki Fenolik Kirleticilerin Farklı Adsorplayıcılara Adsorpsiyonu ve Katının Mikrodalga Rejenerasyonu ,Yüksek Lisans Tezi. Kimya Mühendisliğı Ana Bilim Dalı. A. Ankara
- Turek, M. and Gnot, W., 1995. Precipitation of Magnesium Hydroxide from Brine, 34, 244-250
- Uysal, K. and Köse, E., 2011. Assessment of Seasonal Variations in Surface Water Quality, DP Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Sayı 24.
- ok, O., Akıncı, Minci vd. 1973. ‘‘Cumhuriyetimizin 50. Yılında Şeker Sanayimiz’’ ,sf.13, Ankara
- n, R., 1984. Organik Kimya. T.C. İstanbul Üniversitesi Yayınları Sayı: 3220, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 759-762s.
- nal, M. ., 2001. Endüstriyel atıksulardan klorlu fenollerin biyolojik yöntemlerle parçalanması. Ekoloji Çevre Dergisi, Cilt: 11, Sayı: 41, 16-19.
- Veldet, T. 1965. ‘‘Vücudumuzun En nemli, En Tatlı, En Saf, En Ucuz Huvvet Kaynağı Şekerdir’’, Pancar Dergisi, S.159, Sf.3, 15 Aralık.
- Vlyssides, A.G., İsrailides, C.J., Lozizidou, M., Karvouni G. and Mourafeti, V. 1997.Electrchemical treatment of vinnase from beet molasses, Water Science Tech. Vol.26 No.2-3, pp 271-278
- Yener, J., 1997. Atıksulardaki Fenol ve Monoklorofenollerin Değ iş ik Adsorbent ve Biyosorbentlerle Gideriminin Karşılaştırmalı Olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 108 s.

- Yıldız, Y.Ş., Bingöl, Z., İrdemez, Ş. ve Demircioğlu, N., 2004. Aktif karbon kullanarak atıksulardan fenol giderimi. I. Ulusal Çevre Kongresi, Sivas 13-15 Ekim 2004. 473-478, Türkiye.
- Zeytinoğlu, E. 1964 ‘‘Türkiye’deki Şeker Endüstrisi’’ ,İstanbul.
- Wu, J.and Yu, H., 2006. Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics. Journal of Hazardous Materials, B 137, 498-508.

EKLER

EK 1 Şeker Pancarı Optimizasyon Grafikleri

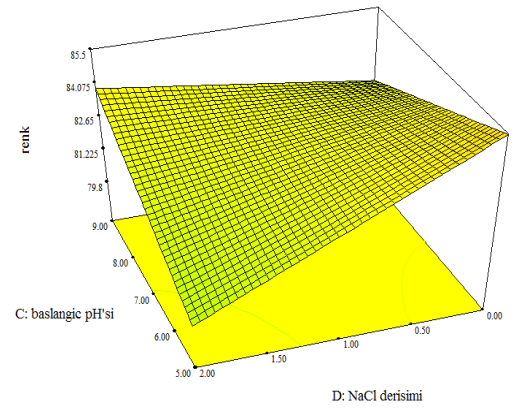
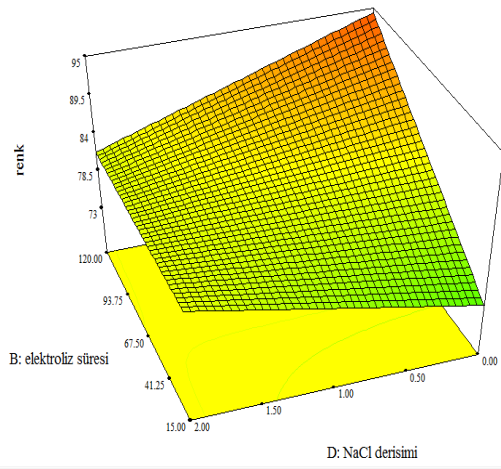
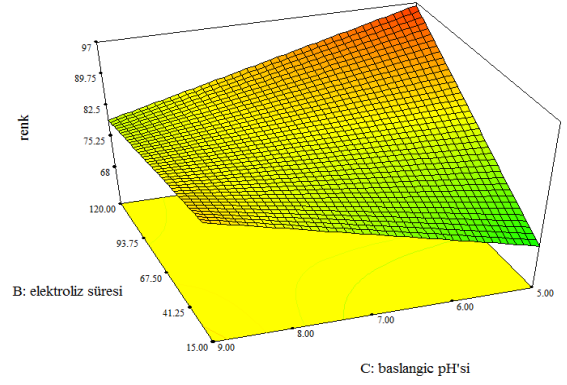
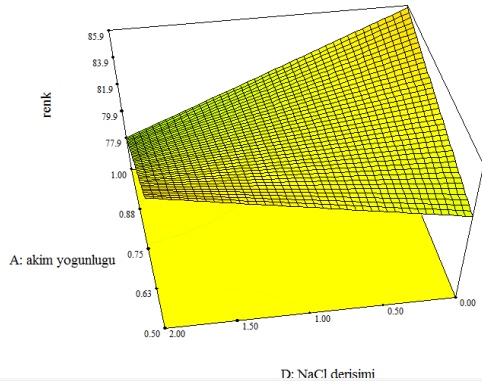
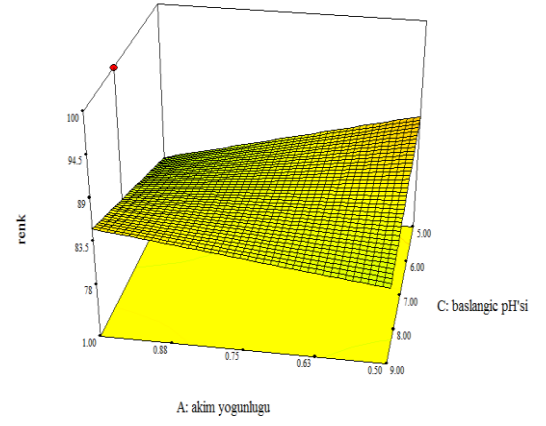
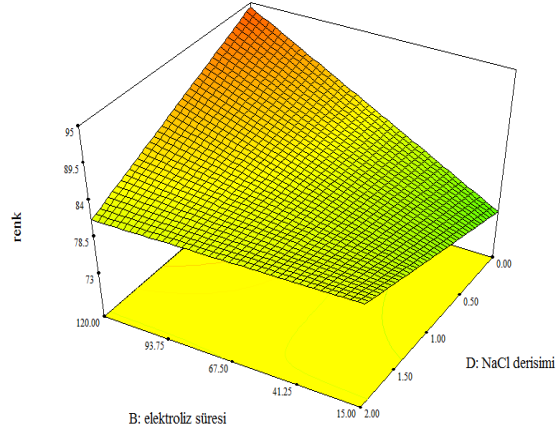
EK 2 Klorfenollü Bileşiklerin Giderim Modellemesinin İstatistiksel Analizi

Ek 3 Klorfenollü Bileşiklerin GC- MS sonuçları

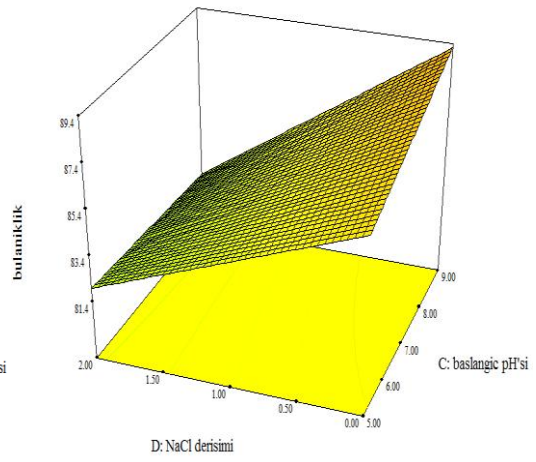
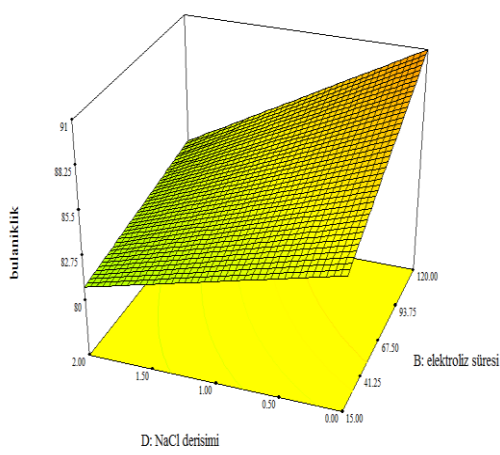
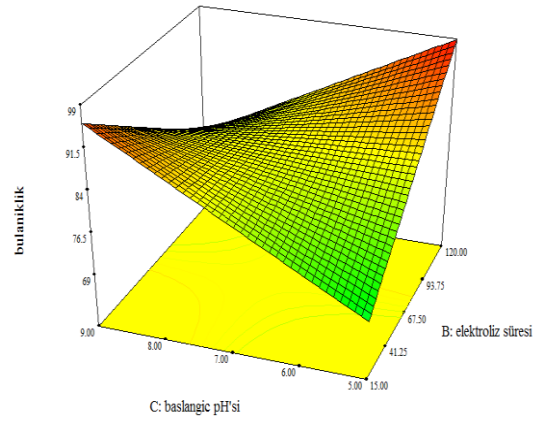
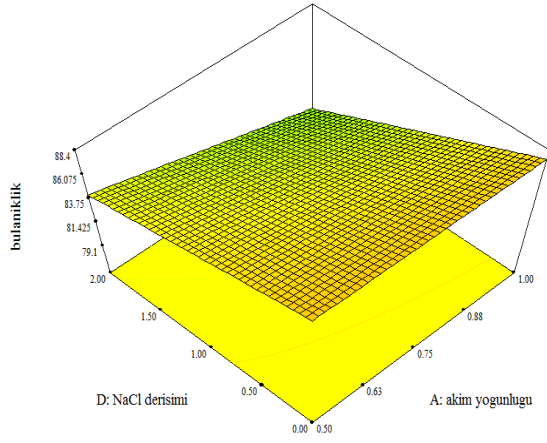
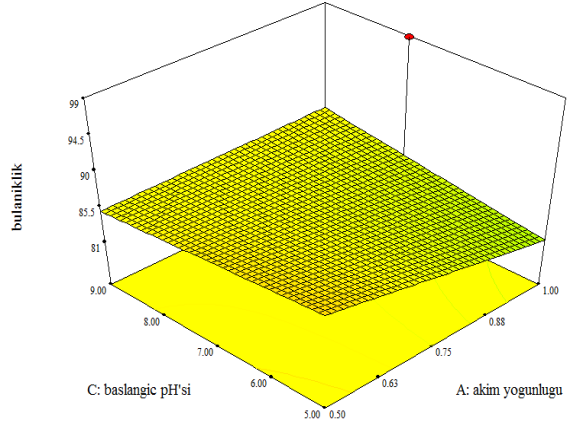
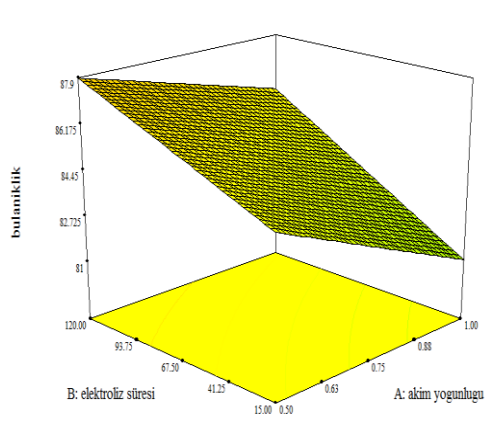
Ek 4 Brine Çözeltisinin Giderim Modellemesinin İstatistiksel Analizi

EK 1 Şeker Pancarı Optimizasyon Grafikleri

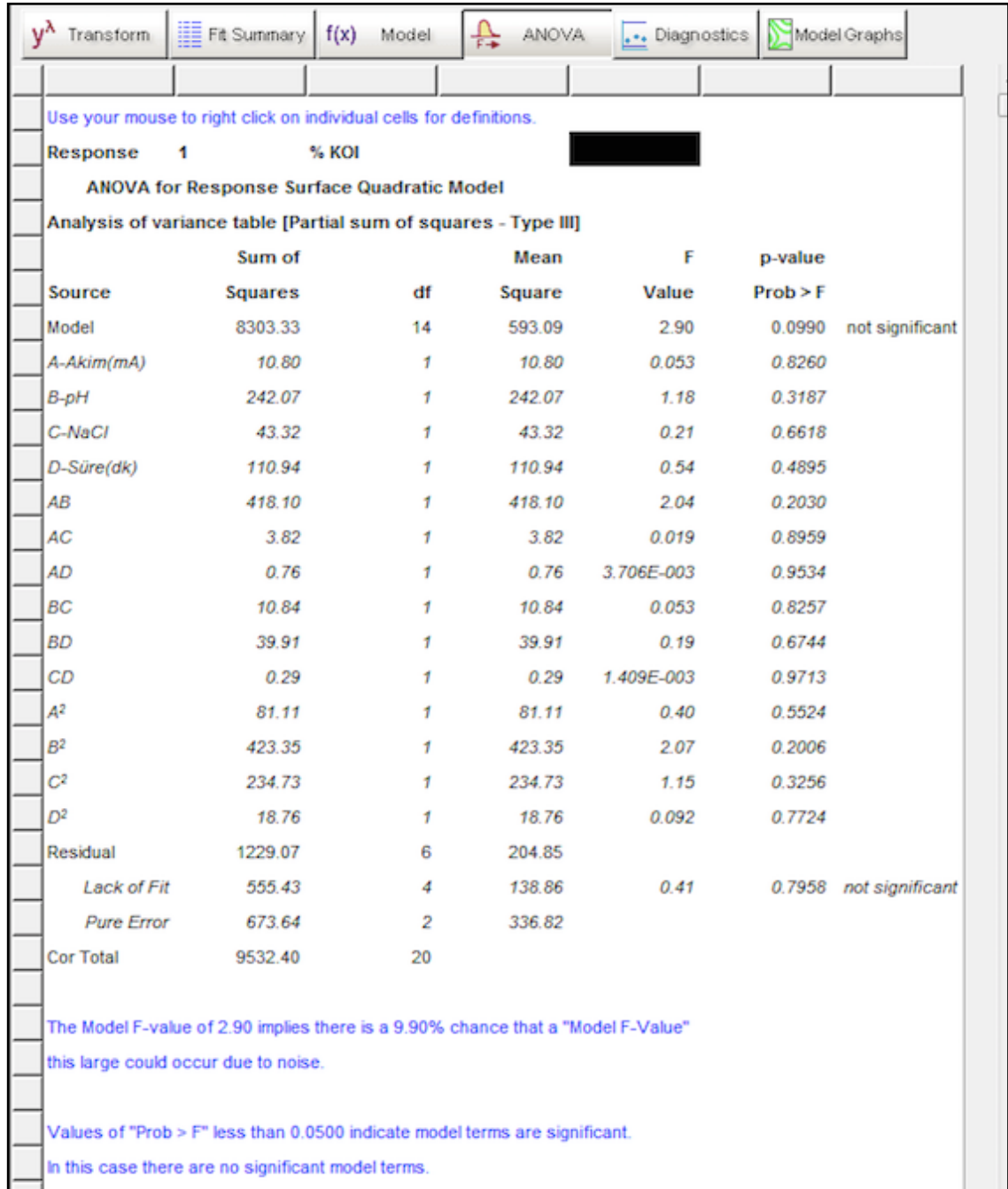
RENK



BULANIKLIK



EK 2 Klorfenollü Bileşiklerin Giderim Modellemesinin ANOVA Analizi



$y^{\wedge}$ Transform Fit Summary $f(x)$ Model ANOVA Diagnostics Model Graphs						
	Coefficient		Standard	95% CI		
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF
Intercept	59.89	1	9.42	36.84	82.95	
A-Akim(mA)	3.47	1	15.11	-33.51	40.45	38.13
B-pH	-11.21	1	10.31	-36.43	14.02	24.40
C-NaCl	4.79	1	10.42	-20.70	30.28	45.71
D-Süre(dk)	-4.51	1	6.12	-19.49	10.47	8.60
AB	4.73	1	3.31	-3.37	12.83	5.43
AC	-0.37	1	2.69	-6.96	6.22	9.92
AD	-0.16	1	2.69	-6.73	6.41	3.35
BC	0.90	1	3.89	-8.63	10.42	27.28
BD	1.07	1	2.43	-4.87	7.02	3.64
CD	0.076	1	2.03	-4.90	5.05	6.30
A ²	-5.59	1	8.88	-27.33	16.15	18.82
B ²	-7.73	1	5.38	-20.89	5.43	8.69
C ²	4.25	1	3.97	-5.46	13.96	29.44
D ²	1.90	1	6.28	-13.47	17.28	11.80
Final Equation in Terms of Coded Factors:						
$\begin{aligned} \% \text{ KOI} = & \\ & +59.89 \\ & +3.47 * A \\ & -11.21 * B \\ & +4.79 * C \\ & -4.51 * D \\ & +4.73 * A * B \\ & -0.37 * A * C \\ & -0.16 * A * D \\ & +0.90 * B * C \end{aligned}$						

$y^{\wedge}$	Transform	Fit Summary	f(x) Model	ANOVA	Diagnostics	Model Graphs
Final Equation in Terms of Coded Factors:						
$\begin{aligned} \% \text{ KOI} = & \\ & +59.89 \\ & +3.47 * A \\ & -11.21 * B \\ & +4.79 * C \\ & -4.51 * D \\ & +4.73 * A * B \\ & -0.37 * A * C \\ & -0.16 * A * D \\ & +0.90 * B * C \\ & +1.07 * B * D \\ & +0.076 * C * D \\ & -5.59 * A^2 \\ & -7.73 * B^2 \\ & +4.25 * C^2 \\ & +1.90 * D^2 \end{aligned}$						
Final Equation in Terms of Actual Factors:						
$\begin{aligned} \% \text{ KOI} = & \\ & -88.15605 \\ & -5.01788 * \text{Akim(mA)} \\ & +70.52575 * \text{pH} \\ & -67.63921 * \text{NaCl} \\ & -0.77242 * \text{Süre(dk)} \\ & +12.04950 * \text{Akim(mA)} * \text{pH} \\ & -2.43594 * \text{Akim(mA)} * \text{NaCl} \\ & -0.016127 * \text{Akim(mA)} * \text{Süre(dk)} \\ & +1.98789 * \text{pH} * \text{NaCl} \\ & +0.035463 * \text{pH} * \text{Süre(dk)} \end{aligned}$						

Transform	Fit Summary	Model	ANOVA	Diagnostics	Model Graphs
-----------	-------------	-------	-------	-------------	--------------

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 \% \text{ KOI} = & \\
 & -88.15605 \\
 & -5.01788 * \text{Akim(mA)} \\
 & +70.52575 * \text{pH} \\
 & -67.63921 * \text{NaCl} \\
 & -0.77242 * \text{Süre(dk)} \\
 & +12.04950 * \text{Akim(mA)} * \text{pH} \\
 & -2.43594 * \text{Akim(mA)} * \text{NaCl} \\
 & -0.016127 * \text{Akim(mA)} * \text{Süre(dk)} \\
 & +1.98789 * \text{pH} * \text{NaCl} \\
 & +0.035463 * \text{pH} * \text{Süre(dk)} \\
 & +6.55803\text{E-}003 * \text{NaCl} * \text{Süre(dk)} \\
 & -42.49659 * \text{Akim(mA)}^2 \\
 & -6.60271 * \text{pH}^2 \\
 & +24.51614 * \text{NaCl}^2 \\
 & +2.43454\text{E-}003 * \text{Süre(dk)}^2
 \end{aligned}$$

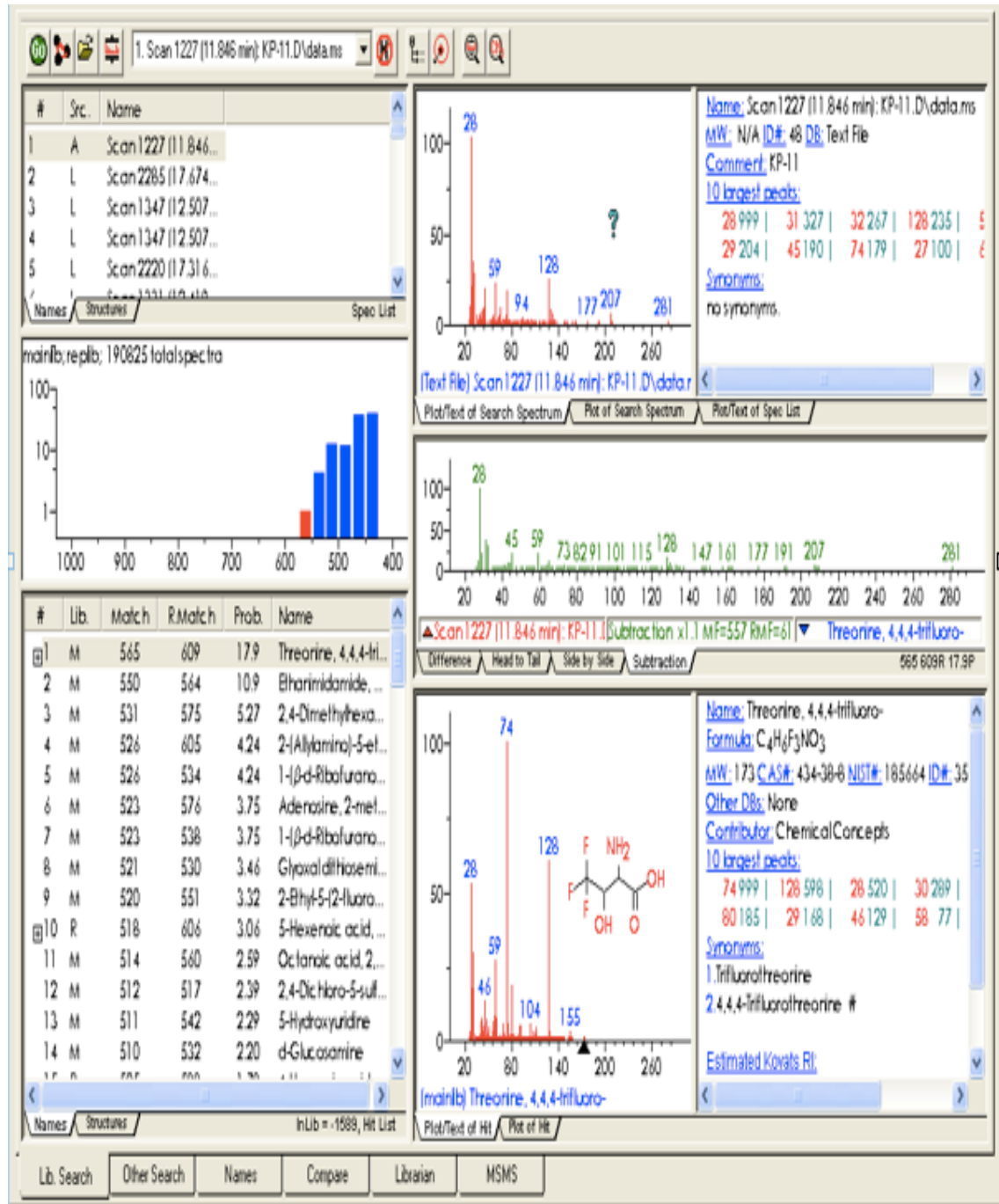
The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.
 In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

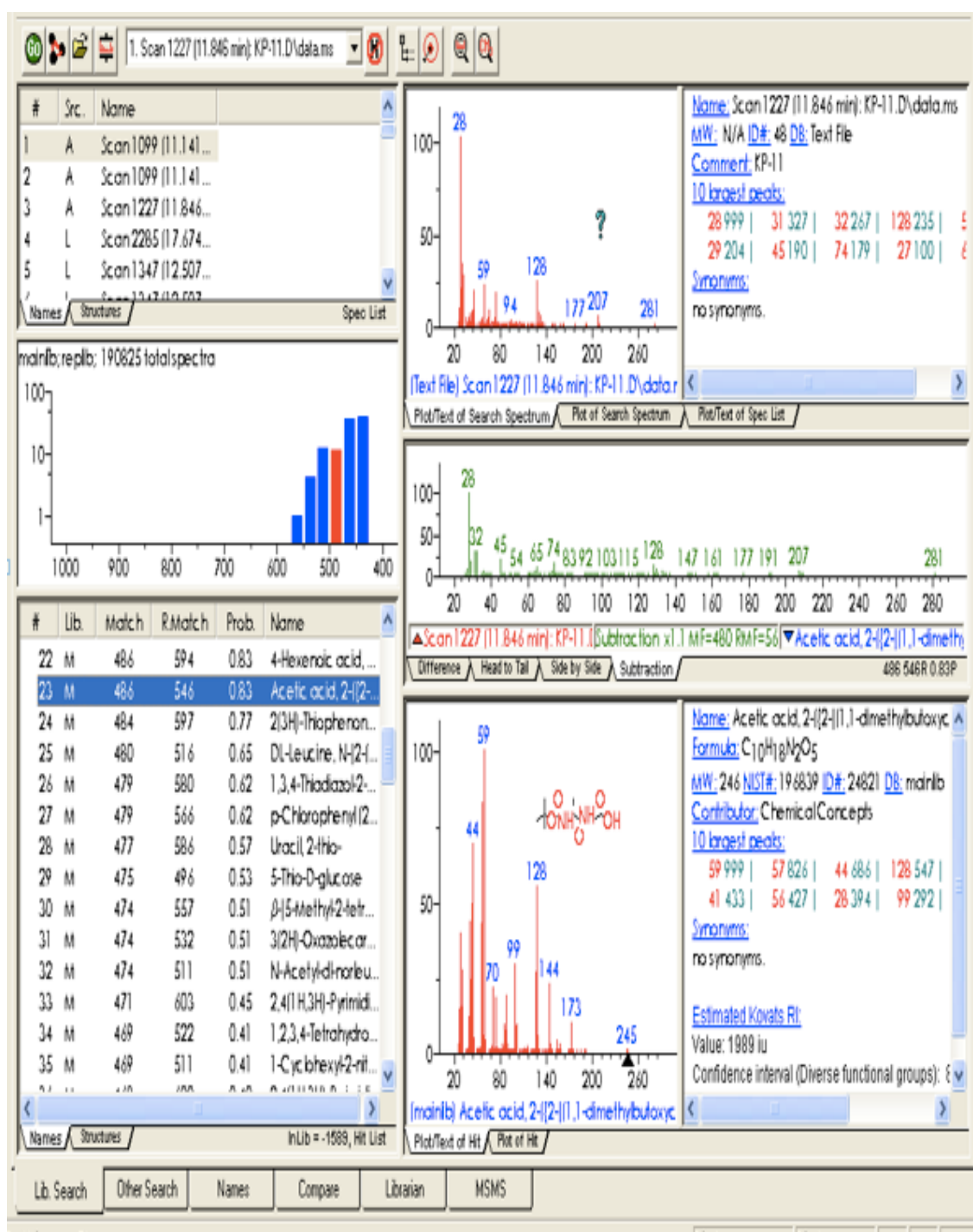
Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

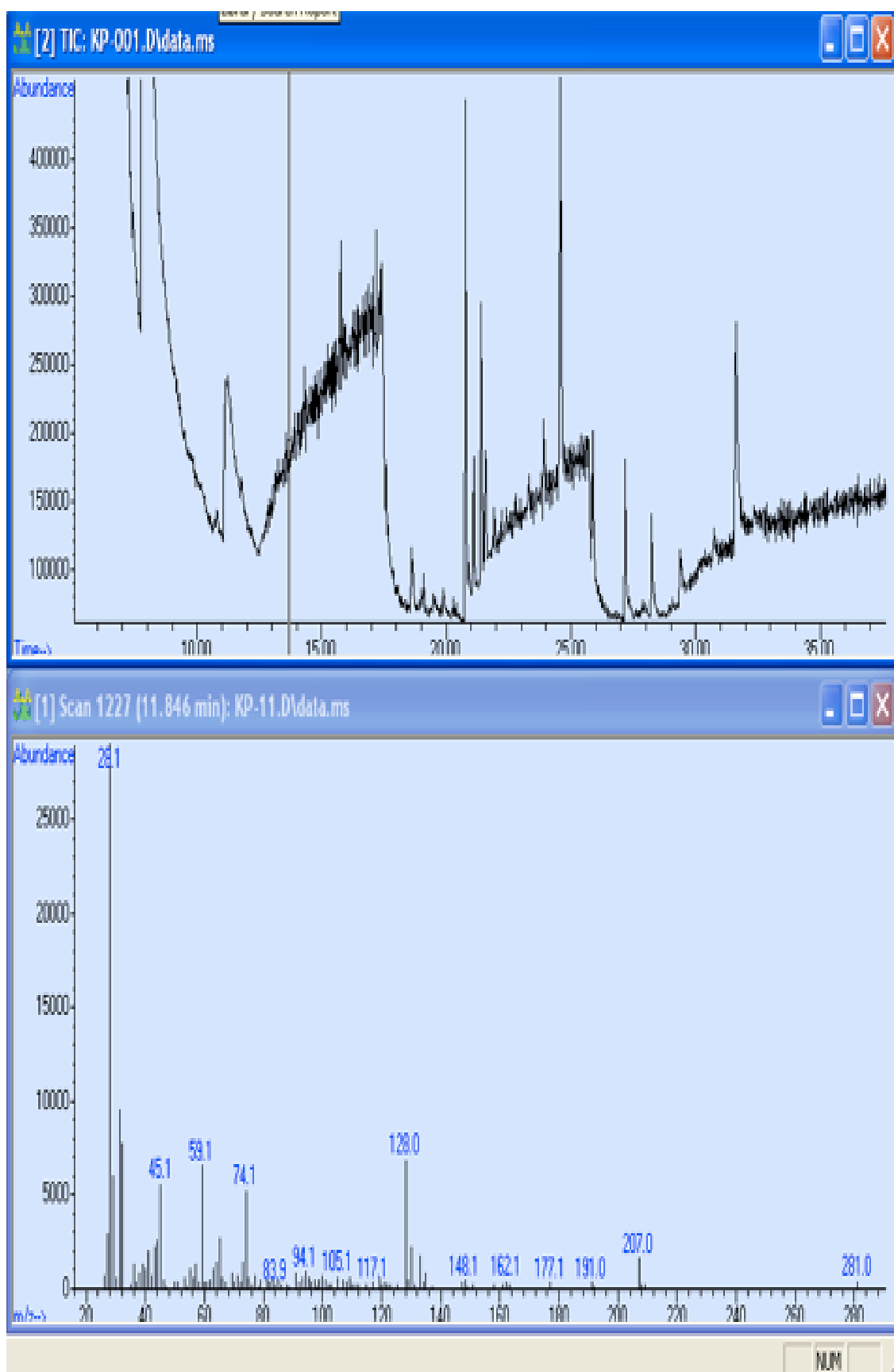
- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

Criteria		Solutions		Graphs													
Solutions	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Constraints																	
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Weight	Upper Weight	Importance											
Akim(mA)	is in range	0.442292	1.16771	1	1	3											
pH	is in range	6.17782	8.34218	1	1	3											
NaCl	is in range	0.933778	1.76622	1	1	3											
Süre(dk)	is in range	45.5536	101.446	1	1	3											
Solutions																	
Number	Akim(mA)*	pH*	NaCl*	Süre(dk)*	Desirability	Selected											
1	0.49	7.74	1.19	87.03	1.000												
2	1.03	6.66	1.36	70.55	1.000												
3	0.81	7.06	1.64	69.95	1.000												
4	0.75	6.87	1.23	82.66	1.000												
5	0.49	7.68	1.24	100.38	1.000												
6	0.98	7.60	0.97	91.71	1.000												
7	0.46	6.62	1.41	75.67	1.000												
8	0.81	6.77	1.42	71.39	1.000												
9	0.51	8.13	1.17	72.29	1.000												
10	1.16	6.84	1.63	53.63	1.000												
11	1.15	6.98	1.42	49.96	1.000												
12	1.05	6.91	1.33	87.78	1.000												
13	0.88	6.71	1.36	65.82	1.000												
14	0.87	8.10	1.29	94.95	1.000												
15	1.06	7.87	1.27	48.49	1.000												
16	1.05	6.26	1.03	64.80	1.000												
17	0.51	7.27	1.67	82.11	1.000												
18	1.09	6.49	1.11	91.50	1.000												
19	0.59	6.21	1.32	82.51	1.000												
20	0.65	7.78	0.97	81.41	1.000												
21	0.62	8.22	1.56	95.31	1.000												

EK 3 Klorofenollerin GC-MC Sonuçlar







1. Scan 1227 (11.846 min): KP-11.D\data.ms

#	Src	Name
1	A	Scan 1227 (11.846 min)
2	L	Scan 2285 (17.674 min)
3	L	Scan 1347 (12.507 min)
4	L	Scan 1347 (12.507 min)
5	L	Scan 2220 (17.316 min)

mainlib; replib; 190825 total spectra

Name: Scan 1227 (11.846 min): KP-11.D\data.ms
MW: N/A ID#: 48 DB: Text File
Comment: KP-11
10 largest peaks:
28 999 | 31 327 | 32 267 | 128 235 | 5
29 204 | 45 190 | 74 179 | 27 100 | 6
Synonyms:
no synonyms.

(Text File) Scan 1227 (11.846 min): KP-11.D\data.ms

Plot/Text of Search Spectrum Plot of Search Spectrum Plot/Text of Spec List

#	Lib	Match	R.Match	Prob.	Name
1	M	565	609	17.9	Threonine, 4,4,4-tri...
2	M	550	564	10.9	Elhanimidamide, ...
3	M	531	575	5.27	2,4-Dimethylhexa...
4	M	526	605	4.24	2-Allylamine-5-et...
5	M	526	534	4.24	1-(β-D-Ribofurano...
6	M	523	576	3.75	Adenosine, 2-met...
7	M	523	538	3.75	1-(β-D-Ribofurano...
8	M	521	530	3.46	Glyoxal dihydrate...
9	M	520	551	3.32	2-Ethyl-5-(2-fluoro...
10	R	518	606	3.06	5-Hexenoic acid, ...
11	M	514	560	2.59	Oxalonic acid, 2...
12	M	512	517	2.39	2,4-Dichloro-5-sul...
13	M	511	542	2.29	5-Hydroxyuridine
14	M	510	532	2.20	d-Glucosamine

mainlib; replib; 190825 total spectra

Name: Threonine, 4,4,4-trifluoro-
Formula: C₄H₆F₃NO₃
MW: 173 CAS#: 434-38-8 NIST#: 185664 ID#: 35
Other DBs: None
Contributor: ChemicalConcepts
10 largest peaks:
74 999 | 128 598 | 28 520 | 30 289 |
80 185 | 29 168 | 46 129 | 58 77 |
Synonyms:
1. Trifluorothreonine
2. 4,4,4-Trifluorothreonine #
Estimated Kovats RI:

(mainlib) Threonine, 4,4,4-trifluoro-

Plot/Text of Hit Plot of Hit

Lib. Search Other Search Names Compare Librarian MSMS

1. Scan 1099 (11.141 min): KP-11.D\data.ms

#	Src.	Name
1	A	Scan1099 (11.141 min)
2	A	Scan1099 (11.141 min)
3	L	Scan1099 (11.141 min)
4	L	Scan1099 (11.141 min)
5	L	Scan1099 (11.141 min)

mainfb; replb; 190825 total spectra

100
50
0

20 80 140 200 260

Name: Scan1099 (11.141 min): KP-11.D\data.ms
MW: N/A ID#: 53 DB: Text File
Comment: KP-4
10 largest peaks:
28 999 | 128 498 | 31 431 | 59 294 | 7
32 267 | 45 247 | 29 237 | 65 168 | 13
Synonyms:
no synonyms.

(Text File) Scan1099 (11.141 min): KP-11.D\data.ms

Plot/Text of Search Spectrum Plot of Search Spectrum Plot/Text of Spec List

100
50
0

20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280

Scan1099 (11.141 min): KP-11.D\data.ms Subtraction x1.0 MIF=469 RMF=47 d,l-2,6-Diaminohexanedioic acid

Difference Head to Tail Side by Side Subtraction 508 521R 0.29P

#	Lib.	Match	R.Match	Prob.	Name
58	M	513	567	0.36	Acetic acid, 2-(2-...
59	M	512	632	0.34	Bromoacetic aci...
60	M	512	516	0.34	2,4-Dichloro-5-sul...
61	M	511	524	0.33	4-(cis-2,3,4,trans-6...
62	M	509	513	0.30	1,3-Dithiane-4-thio...
63	R	508	567	0.29	Octanoic acid, 2-...
64	M	508	521	0.29	d,l-2,6-Diaminohexanedioic acid
65	R	507	549	0.28	Piperidine, 1,1'-di...
66	M	507	518	0.28	1-(β-D-Ribofuranosyl)-...
67	M	505	609	0.26	Cyclohexanone, ...
68	R	504	628	0.25	2-Amino-5-chloro...
69	M	504	595	0.25	o-Chlorophenolic...
70	M	503	603	0.24	Acetic acid, 4-chl...
71	M	503	600	0.24	2(3H)-Thiophenon...

Lib. Search Other Search Names Compare Librarian MSMS

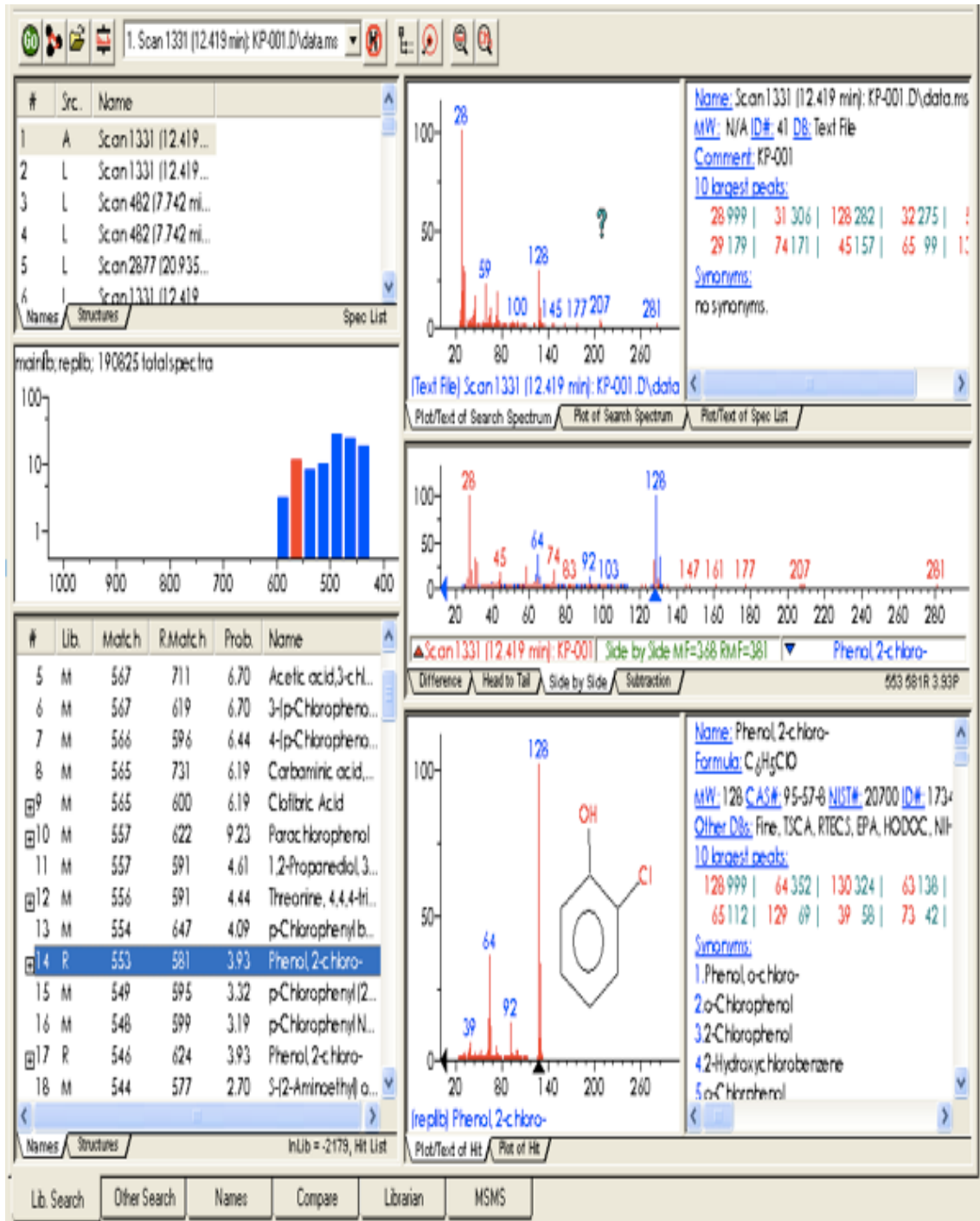
Name: d,l-2,6-Diaminohexanedioic acid
Formula: C₇H₈N₂O₄
MW: 190 CAS#: 2577-62-0 NIST#: 235912 ID#: 1
Other DBs: None
Contributor: Japan AIST/NIMC Database-Spec
10 largest peaks:
56 999 | 28 573 | 128 553 | 82 499 |
83 396 | 84 288 | 154 230 | 42 216 |
Synonyms:
1,2,6-Diaminohexanedioic acid #
Estimated Kovats RI:
Value: 1708 iu

(Mainfb) d,l-2,6-Diaminohexanedioic acid

Plot/Text of Hit Plot of Hit

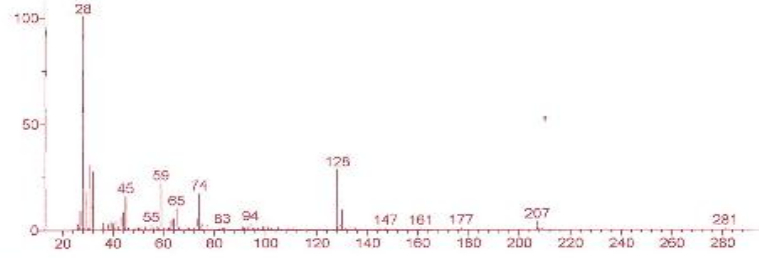
100
50
0

20 80 140 200 260

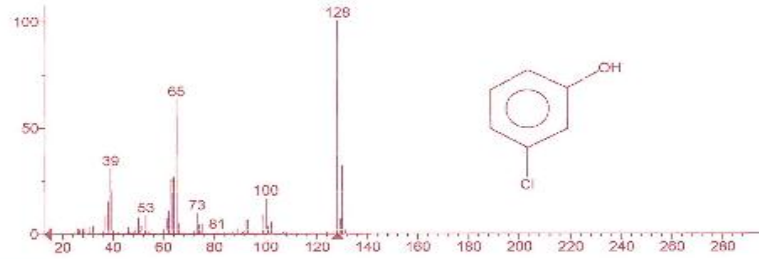


(Giriş Numunesi GC-MS sonucu)

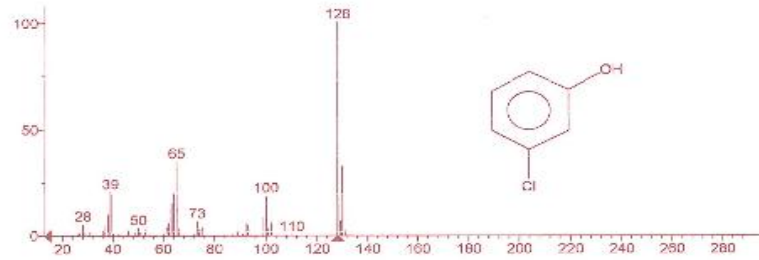
Unknown: Scan 1331 (12.415 min) KP-001.D\data.ms
Compound in Library Factor = -2179



Hit 1: Phenol, 3-chloro-
C6H5ClO, MF: 580, RMF: 638, Prob: 10.9%; CAS: 108-43-0; Lib: replib; ID: 17344.

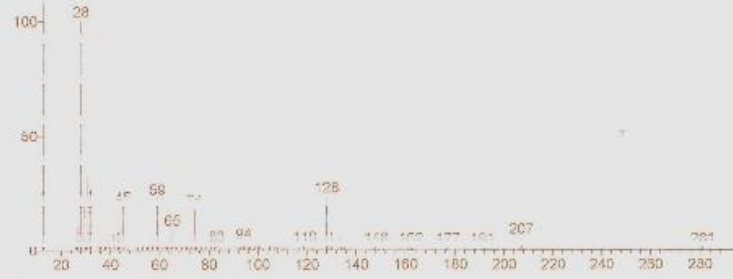


Hit 2: Phenol, 3-chloro-
C6H5ClO, MF: 577, RMF: 643, Prob: 10.9%; CAS: 108-43-0; Lib: mainlib; ID: 80173.

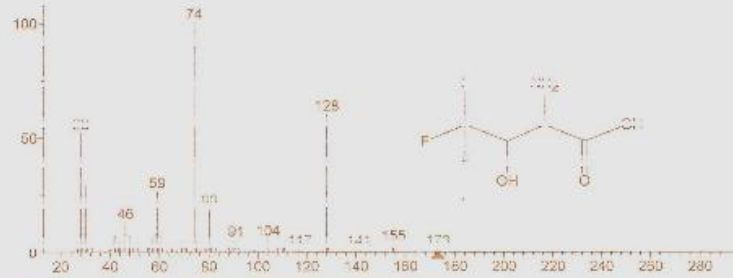


(Giriş Klorofenol numunesi GC-MC sonucu)

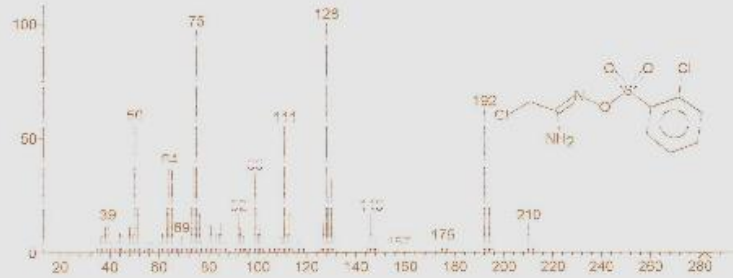
Unknown Scan: 1227 (11.846 min): KR-11.D\data.ms
Compound in Library Factor = -1559



Hit 1: Threonine, 4,4-difluoro-
C₄H₉F₂NO₃; MF: 565; RMF: 609; Prob: 17.9%; CAS: 434-30-8; Lib: mainlib; ID: 55354



Hit 2: Ethanimidamide, 2-chloro-4-(2-chlorobenzesulfonyloxy)-
C₈H₈Cl₂N₂O₃S; MF: 550; RMF: 564; Prob: 10.9%; Lib: mainlib; ID: 80206



(Sentetik Klorofenol atığının EC arıtımı sonrasında GC-MS sonucu)

Ek 4. Brine Cözeltisinin Giderim Modellemesinin İstatistiksel Analizi

Constraints

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Akim	is in range	0.7	1	1	1	3
pH	is in range	6	8	1	1	3
Süre	is in range	23	49	1	1	3
%COD	maximize	39.71	88.23	1	1	3
%Sülfat Giderim	maximize	39.36	99.25	1	1	3
%Ca Giderimi	maximize	24.48	98.82	1	1	3
%Mg Giderimi	maximize	80.91	89.37	1	1	3

Solutions

Number	Akim	pH	Süre	%COD	%Sülfat Giderim	%Ca Giderimi	%Mg Giderimi	Desirability	Selected
1	0.70	8.00	43.24	57.7036	77.2137	72.5358	85.6262	0.565	Selected
2	0.70	8.00	43.52	57.7148	77.3962	72.211	85.6194	0.565	
3	0.70	8.00	42.72	57.6822	76.8696	73.1378	85.6366	0.565	
4	0.70	8.00	44.16	57.7403	77.807	71.4651	85.6007	0.565	
5	0.70	8.00	44.99	57.7718	78.3284	70.4905	85.5699	0.564	
6	0.71	8.00	43.06	57.1586	77.7343	73.2579	85.6153	0.563	
7	0.70	7.99	41.94	57.4942	76.2696	73.8465	85.6213	0.562	
8	0.70	8.00	47.09	57.8461	79.5976	67.9725	85.4577	0.561	
9	0.74	8.00	43.24	56.2469	78.9439	73.9307	85.5867	0.560	
10	0.74	8.00	41.78	56.1453	78.0941	75.5717	85.6006	0.560	
11	0.70	7.94	42.66	56.9107	76.4642	72.2781	85.5125	0.552	
12	0.70	8.00	36.29	57.3744	72.2168	80.148	85.521	0.552	
13	0.70	8.00	34.09	57.2504	70.4448	82.3383	85.3775	0.542	
14	0.70	6.00	49.00	55.4094	82.5503	64.7411	85.1768	0.535	
15	0.70	6.00	49.00	55.2715	82.7428	64.8786	85.1822	0.535	
16	0.70	6.00	48.89	55.3593	82.4811	64.8527	85.1797	0.535	
17	0.71	6.00	49.00	55.0815	83.0093	65.0664	85.1896	0.535	
18	0.72	6.00	49.00	54.5823	83.7072	65.5638	85.2088	0.534	

The "Model F-value" of 1.44 implies the model is not significant relative to the noise. There is a 32.41 % chance that a "Model F-value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case there are no significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 28.21 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 1.03% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.

Significant lack of fit is bad – we want the model to fit.

Std. Dev.	0.26	R-Squared	0.7276
Mean	4.45	Adj R-Squared	0.2217
C.V. %	5.77	Pred R-Squared	-7.9763
PRESS	15.20	Adeq Precision	5.732

A negative "Pred R-Squared" implies that the overall mean is a better predictor of your response than the current model.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 5.732 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient	df	Standard	95% CI		VIF
	Estimate		Error	Low	High	
Intercept	4.38	1	0.15	4.02	4.75	
A-Akim	0.089	1	0.082	-0.11	0.28	5.95
B-pH	0.018	1	0.067	-0.14	0.18	3.90
C-Süre	-0.18	1	0.083	-0.38	0.015	4.32
AB	-1.050E-003	1	0.021	-0.051	0.049	1.15

Response	3	%Ca Giderimi				
Transform:	Natural log	Constant:	0			
ANOVA for Response Surface Cubic Model (Aliased)						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	1.23	13	0.095	1.44	0.3241	not significant
A-Akim	0.077	1	0.077	1.16	0.3165	
B-pH	4.994E-003	1	4.994E-003	0.076	0.7911	
C-Süre	0.31	1	0.31	4.76	0.0654	
AB	1.619E-004	1	1.619E-004	2.456E-003	0.9619	
AC	0.074	1	0.074	1.12	0.3241	
BC	2.022E-003	1	2.022E-003	0.031	0.8659	
A ²	0.000	0				
B ²	0.076	1	0.076	1.15	0.3189	
C ²	1.357E-003	1	1.357E-003	0.021	0.8900	
ABC	6.156E-005	1	6.156E-005	9.341E-004	0.9765	
A ² B	0.000	0				
A ² C	0.000	0				
AB ²	0.20	1	0.20	3.11	0.1213	
AC ²	0.052	1	0.052	0.79	0.4023	
B ² C	0.31	1	0.31	4.76	0.0654	
BC ²	5.305E-003	1	5.305E-003	0.081	0.7848	
A ³	0.000	0				
B ³	0.000	0				
C ³	0.000	0				
Residual	0.46	7	0.066			
Lack of Fit	0.45	4	0.11	28.21	0.0103	significant
Pure Error	0.012	3	3.982E-003			
Cor Total	1.69	20				

Response	1	%COD				
ANOVA for Response Surface Cubic Model (Aliased)						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	3874.75	13	298.06	3.60	0.0484	significant
A-Akim	490.00	1	490.00	5.91	0.0453	
B-pH	104.31	1	104.31	1.26	0.2989	
C-Süre	3.21	1	3.21	0.039	0.8496	
AB	27.68	1	27.68	0.33	0.5814	
AC	464.35	1	464.35	5.60	0.0498	
BC	0.058	1	0.058	6.978E-004	0.9797	
A ²	0.000	0				
B ²	2766.89	1	2766.89	33.39	0.0007	
C ²	53.35	1	53.35	0.64	0.4487	
ABC	327.30	1	327.30	3.95	0.0872	
A ² B	0.000	0				
A ² C	0.000	0				
AB ²	777.20	1	777.20	9.38	0.0183	
AC ²	44.57	1	44.57	0.54	0.4871	
B ² C	1.576E-003	1	1.576E-003	1.902E-005	0.9966	
BC ²	59.44	1	59.44	0.72	0.4250	
A ³	0.000	0				
B ³	0.000	0				
C ³	0.000	0				
Residual	579.98	7	82.85			
Lack of Fit	476.55	4	119.14	3.46	0.1681	not significant
Pure Error	103.43	3	34.48			
Cor Total	4454.73	20				
The Model F-value of 3.60 implies the model is significant. There is only						

y ^λ Transform		Fit Summary		f(x) Model		ANOVA		Diagnostics		Model Graphs	
	Coefficient			Standard	95% CI		95% CI				
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF					
Intercept	4.38	1	0.15	4.02	4.75						
A-Akim	0.089	1	0.082	-0.11	0.28	5.95					
B-pH	0.018	1	0.067	-0.14	0.18	3.90					
C-Süre	-0.18	1	0.083	-0.38	0.015	4.32					
AB	-1.050E-003	1	0.021	-0.051	0.049	1.15					
AC	0.029	1	0.027	-0.036	0.094	1.43					
BC	-5.032E-003	1	0.029	-0.073	0.063	1.46					
A ² ALIASED Intercept, A											
B ²	0.038	1	0.036	-0.046	0.12	1.28					
C ²	-7.012E-003	1	0.049	-0.12	0.11	1.51					
ABC	-4.509E-004	1	0.015	-0.035	0.034	1.14					
A ² B ALIASED B, AB											
A ² C ALIASED C, AC											
AB ²	-0.035	1	0.020	-0.081	0.012	3.65					
AC ²	0.024	1	0.027	-0.040	0.089	3.95					
B ² C	0.051	1	0.023	-4.278E-003	0.11	3.83					
BC ²	-7.939E-003	1	0.028	-0.074	0.058	4.08					
A ³ ALIASED Intercept, A											
B ³ ALIASED Intercept, B, B ²											
C ³ ALIASED Intercept, C, C ²											
=====											
W A R N I N G											
The model you selected has terms that are aliased with one another.											
If you continue, the least squares parameter estimates for aliased models											
will not be unique and the resulting contour plots will be misleading.											
=====											

y^A	Transform	Fit Summary	f(x) Model	ANOVA	Diagnostics	Model Graphs
Final Equation in Terms of Coded Factors: $\begin{aligned} \text{Ln}(\% \text{Ca Giderimi}) = & \\ & +4.38 \\ & +0.089 * A \\ & +0.018 * B \\ & -0.18 * C \\ & -1.050\text{E-}003 * A * B \\ & +0.029 * A * C \\ & -5.032\text{E-}003 * B * C \\ & +0.038 * B^2 \\ & -7.012\text{E-}003 * C^2 \\ & -4.509\text{E-}004 * A * B * C \\ & -0.035 * A * B^2 \\ & +0.024 * A * C^2 \\ & +0.051 * B^2 * C \\ & -7.939\text{E-}003 * B * C^2 \end{aligned}$ Final Equation in Terms of Actual Factors: Not available for ALIASED models. The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node. In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu. Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the: 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals. 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error. 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values. 4) Box-Cox plot for power transformations.						

AC	-2.31	1	0.97	-4.61	-2.656E-003	1.43	
BC	0.027	1	1.02	-2.38	2.44	1.46	
A ² ALIASED Intercept, A							
B ²	7.34	1	1.27	4.34	10.35	1.28	
C ²	1.39	1	1.73	-2.71	5.49	1.51	
ABC	1.04	1	0.52	-0.20	2.28	1.14	
A ² B ALIASED B, AB							
A ² C ALIASED C, AC							
AB ²	2.14	1	0.70	0.49	3.79	3.65	
AC ²	0.71	1	0.97	-1.59	3.01	3.95	
B ² C	-3.631E-003	1	0.83	-1.97	1.97	3.83	
BC ²	-0.84	1	0.99	-3.19	1.51	4.08	
A ³ ALIASED Intercept, A							
B ³ ALIASED Intercept, B, B ²							
C ³ ALIASED Intercept, C, C ²							
=====							
WARNING							
The model you selected has terms that are aliased with one another.							
If you continue, the least squares parameter estimates for aliased models							
will not be unique and the resulting contour plots will be misleading.							
=====							
Final Equation in Terms of Coded Factors:							
%COD =							
+41.97							
-7.08 * A							
+2.67 * B							
-0.58 * C							

Transform	Fit Summary	Model	ANOVA	Diagnostics	Model Graphs
-----------	-------------	-------	-------	-------------	--------------

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \%COD = & \\
 & +41.97 \\
 & -7.08 * A \\
 & +2.67 * B \\
 & -0.58 * C \\
 & -0.43 * A * B \\
 & -2.31 * A * C \\
 & +0.027 * B * C \\
 & +7.34 * B^2 \\
 & +1.39 * C^2 \\
 & +1.04 * A * B * C \\
 & +2.14 * A * B^2 \\
 & +0.71 * A * C^2 \\
 & -3.631E-003 * B^2 * C \\
 & -0.84 * B * C^2
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

Not available for ALIASED models.

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.
 In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

$y^{\wedge}$ Transform Fit Summary $f(x)$ Model ANOVA Diagnostics Model Graphs						
	Coefficient		Standard	95% CI		
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF
Intercept	84.39	1	1.13	81.72	87.07	
A-Akim	0.20	1	0.60	-1.22	1.62	5.95
B-pH	0.11	1	0.49	-1.05	1.27	3.90
C-Süre	0.86	1	0.61	-0.57	2.30	4.32
AB	-0.23	1	0.15	-0.59	0.14	1.15
AC	-0.11	1	0.20	-0.58	0.37	1.43
BC	-0.067	1	0.21	-0.56	0.43	1.46
A ² ALIASED Intercept, A						
B ²	0.78	1	0.26	0.16	1.40	1.28
C ²	-0.57	1	0.36	-1.42	0.27	1.51
ABC	0.086	1	0.11	-0.17	0.34	1.14
A ² B ALIASED B, AB						
A ² C ALIASED C, AC						
AB ²	-0.19	1	0.14	-0.53	0.15	3.65
AC ²	0.23	1	0.20	-0.24	0.71	3.95
B ² C	-0.084	1	0.17	-0.49	0.32	3.83
BC ²	-0.12	1	0.20	-0.60	0.37	4.08
A ³ ALIASED Intercept, A						
B ³ ALIASED Intercept, B, B ²						
C ³ ALIASED Intercept, C, C ²						
=====						
WARNING						
The model you selected has terms that are aliased with one another.						
If you continue, the least squares parameter estimates for aliased models						
will not be unique and the resulting contour plots will be misleading.						
=====						

Screen Tips
Transform
Fit Summary
f(x) Model
ANOVA
Diagnostics
Model Graphs

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \%Mg\ Giderimi = & +84.39 \\
 & +0.20 * A \\
 & +0.11 * B \\
 & +0.86 * C \\
 & -0.23 * A * B \\
 & -0.11 * A * C \\
 & -0.067 * B * C \\
 & +0.78 * B^2 \\
 & -0.57 * C^2 \\
 & +0.086 * A * B * C \\
 & -0.19 * A * B^2 \\
 & +0.23 * A * C^2 \\
 & -0.084 * B^2 * C \\
 & -0.12 * B * C^2
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

Not available for ALIASED models.

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.

In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

Transform Fit Summary Model ANOVA Diagnostics Model Graphs						
A negative "Pred R-Squared" implies that the overall mean is a better predictor of your response than the current model. "Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 7.514 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.						
	Coefficient		Standard	95% CI	95% CI	
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF
Intercept	80.43	1	6.32	65.48	95.37	
A-Akim	12.44	1	3.36	4.50	20.38	5.95
B-pH	-1.81	1	2.74	-8.29	4.67	3.90
C-Süre	13.12	1	3.40	5.09	21.16	4.32
AB	-1.91	1	0.87	-3.96	0.14	1.15
AC	0.40	1	1.12	-2.26	3.05	1.43
BC	-1.55	1	1.17	-4.33	1.22	1.46
A ² ALIASED Intercept, A						
B ²	0.91	1	1.47	-2.56	4.37	1.28
C ²	-3.85	1	2.00	-8.58	0.88	1.51
ABC	-0.27	1	0.60	-1.70	1.15	1.14
A ² B ALIASED B, AB						
A ² C ALIASED C, AC						
AB ²	-2.99	1	0.80	-4.89	-1.09	3.65
AC ²	-2.05	1	1.12	-4.70	0.61	3.95
B ² C	-1.20	1	0.96	-3.47	1.07	3.83
BC ²	0.24	1	1.14	-2.46	2.95	4.08
A ³ ALIASED Intercept, A						
B ³ ALIASED Intercept, B, B ²						
C ³ ALIASED Intercept, C, C ²						
=====						
WARNING						

Transform
Fit Summary
f(x) Model
ANOVA
Diagnostics
Model Graphs

%Sülfat Giderimi =

+80.43

+12.44 * A

-1.81 * B

+13.12 * C

-1.91 * A * B

+0.40 * A * C

-1.55 * B * C

+0.91 * B²

-3.85 * C²

-0.27 * A * B * C

-2.99 * A * B²

-2.05 * A * C²

-1.20 * B² * C

+0.24 * B * C²

Final Equation in Terms of Actual Factors:

Not available for ALIASED models.

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.
In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

y ^Δ Transform		Fit Summary		f(x) Model		ANOVA		Diagnostics		Model Graphs	
Use your mouse to right click on individual cells for definitions.											
Response		2		%Sülfat Giderimi							
ANOVA for Response Surface Cubic Model (Aliased)											
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]											
		Sum of		Mean		F		p-value			
Source		Squares		df		Square		Value		Prob > F	
Model		6319.04		13		486.08		4.41		0.0285	
A-Akim		1512.95		1		1512.95		13.73		0.0076	
B-pH		47.96		1		47.96		0.44		0.5305	
C-Süre		1643.27		1		1643.27		14.91		0.0062	
AB		535.01		1		535.01		4.85		0.0634	
AC		13.75		1		13.75		0.12		0.7343	
BC		192.56		1		192.56		1.75		0.2278	
A ²		0.000		0							
B ²		42.19		1		42.19		0.38		0.5557	
C ²		408.73		1		408.73		3.71		0.0955	
ABC		22.85		1		22.85		0.21		0.6626	
A ² B		0.000		0							
A ² C		0.000		0							
AB ²		1522.73		1		1522.73		13.82		0.0075	
AC ²		366.96		1		366.96		3.33		0.1108	
B ² C		171.27		1		171.27		1.55		0.2526	
BC ²		4.92		1		4.92		0.045		0.8387	
A ³		0.000		0							
B ³		0.000		0							
C ³		0.000		0							
Residual		771.40		7		110.20					
Lack of Fit		768.37		4		192.09		190.68		0.0006	
Pure Error		3.02		3		1.01					
Cor Total		7090.44		20							
The Model F-value of 4.41 implies the model is significant. There is only											

y^A Transform	Fit Summary	$f(x)$ Model	ANOVA	Diagnostics	Model Graphs
-----------------	-------------	--------------	-------	-------------	--------------

=====

W A R N I N G

The model you selected has terms that are aliased with one another.
 If you continue, the least squares parameter estimates for aliased models
 will not be unique and the resulting contour plots will be misleading.

=====

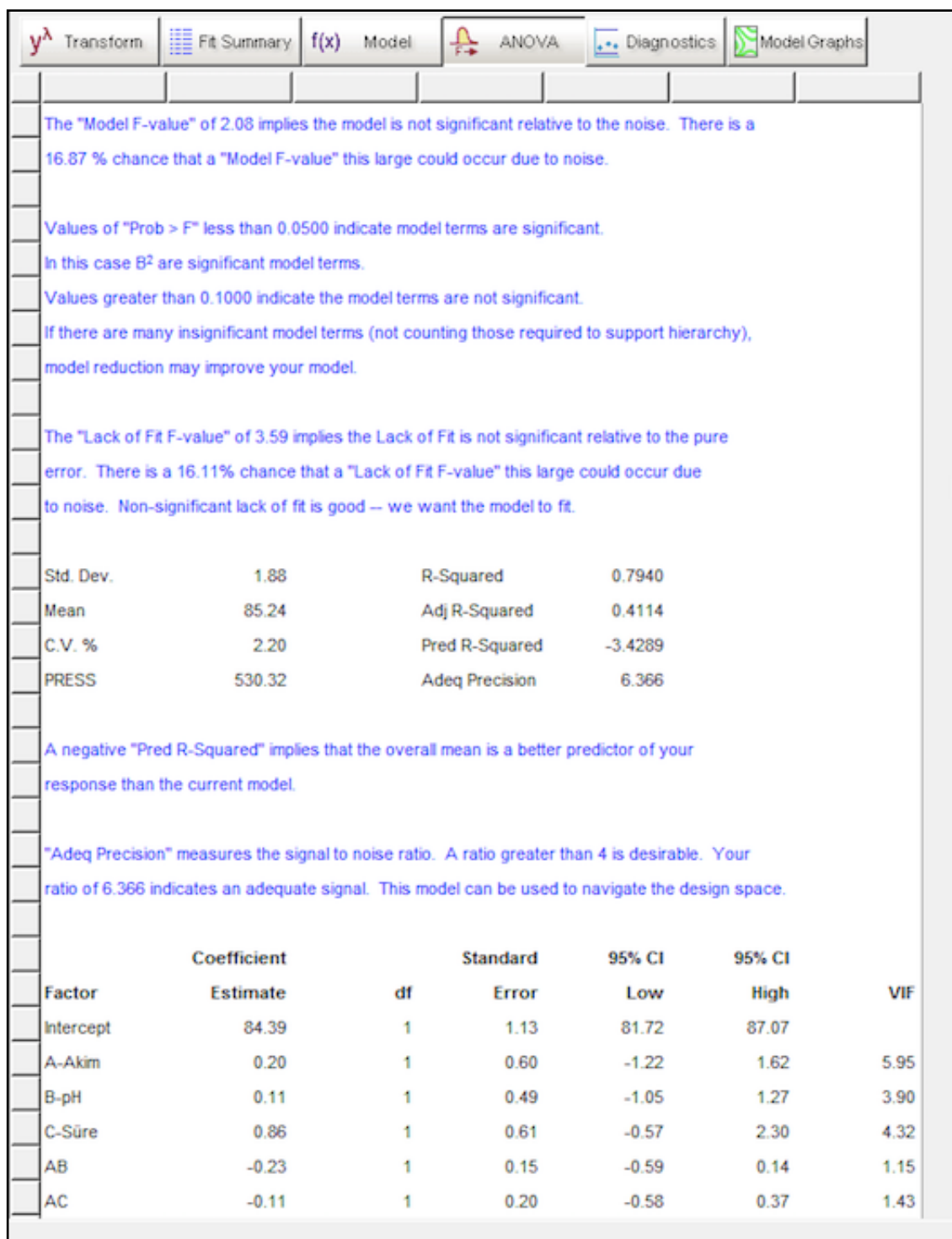
Final Equation in Terms of Coded Factors:

%Sülfat Giderimi =
 +80.43
 +12.44 * A
 -1.81 * B
 +13.12 * C
 -1.91 * A * B
 +0.40 * A * C
 -1.55 * B * C
 +0.91 * B²
 -3.85 * C²
 -0.27 * A * B * C
 -2.99 * A * B²
 -2.05 * A * C²
 -1.20 * B² * C
 +0.24 * B * C²

Final Equation in Terms of Actual Factors:

Not available for ALIASED models.

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hatice BODAKÇI

Doğum Yeri : Silvan / Diyarbakır

Doğum Tarihi : 15/12/1986

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Silvan Lisesi (2001-2004)

Lisans : Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik
Alanlar Eğitimi / Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalı (2007-2012)

Tezsiz Yüksek Lisans : Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve
Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Öğretmenliği Anabilim
Dalı (2012)

Tezli Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim
Dalı (Şubat 2012- Şubat 2015)

Katıldığı Proje ve Sertifikalar

İngiltere Sheffield Üniversitesi ‘‘Molecular Recognition by Computational Chemistry
and Supramolecular Chemistry ‘ projesi (Erasmus programı ile staj / Haziran-Ekim
2010 Sheffield-Cambridge / İNGİLTERE) ([http://www-
hunter.ch.cam.ac.uk/index.php?page=people&topic=alumni§or=Further_Research](http://www-hunter.ch.cam.ac.uk/index.php?page=people&topic=alumni§or=Further_Research))

Avrupa Birliği Youth in Action projesi Eğitimi ‘‘Training for Trainers in Sustainable
Development Education’’ ve Sunum ‘‘In Turkey Sustainable Development and

Turkey’s position in Rio de janeiro Conference’’ (Kasım 2012-Slettestrand /DANİMARKA)

Avrupa Birliği Youth Exchange projesi Türkiye Grup liderliği ‘‘Youth able to Live Sustainable Project’’ ve Sunum ‘‘Solar Technology and Sustainable Development’’ (Mart 2014 Yerevan / ERMENİSTAN)

Kalkınma Ajansı Tarafından kabul edilen Engelli Derneklerine yönelik ‘‘Sosyal Girişimcilik ve Sosyal İşetme Kurma Eğitimi’’ isimli proje.

2014 Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11) Katılım Belgesi

Ulusal Kongre Sunum

Bodakçi H., Pekel, L.C., Demirci,Y., Alpbaz, M.,Polat,K. Elektrokaogüasyon Yöntemi ile Şeker Pancarının Arıtılmasında Optimizasyon Çalışmaları, UKMK 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir, Türkiye.