

Afyon Alkaloid Fabrikası Atık suyunun Kimyasal  
ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtılması

Pelin TEKELİOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat 2014

Treatment of Opium Alkaloid Factory Wastewater with  
Chemical and Electrochemical Methods

Pelin TEKELİOĞLU

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

February 2014

Afyon Alkaloid Fabrikası Atık suyunun Kimyasal  
ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtılması

Pelin TEKELİOĞLU

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Belgin KARABACAKOĞLU

Şubat 2014

## ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Pelin TEKELİOĞLU' nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Afyon Alkaloid Fabrikası Atık suyunun Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle arıtılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Yrd. Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

**İkinci Danışman** : -

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Yrd.Doç.Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

**Üye** : Prof.Dr. Neşe ÖZTÜRK

**Üye** : Prof.Dr. Yusuf YAVUZ

**Üye** : Yrd.Doç.Dr. Yeliz AŞÇI

**Üye** : Yrd.Doç.Dr. İlker KIPÇAK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada Afyon Alkaloid Fabrikası kolon altı atık suyunun kimyasal koagülasyon, fenton, elektro-Fenton ve mikroeletroliz yöntemleri ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Giderim yüzdesi KOİ derişimi üzerinden incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda 20458 mg/L KOİ değerine sahip atıksu kullanılmıştır. Kimyasal koagülasyon yönteminde pH, koagülant türü ve koagülant dozunun etkileri; fenton yönteminde pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ve FeSO<sub>4</sub> derişiminin etkileri; elektro-Fenton yönteminde akım şiddeti, iletkenlik, pH ve elektrot türünün etkileri; mikroeletroliz yönteminde ise pH ve destek elektrolit kullanımının etkileri incelenmiştir. Kimyasal koagülasyon deneylerinde en yüksek KOİ giderimi olan %50 değerine pH=3 ve 600 mg/L Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> koagülant dozajı ile ulaşılmıştır. Kimyasal koagülasyon sonrası KOİ derişimi %50 oranında azaltılan atıksuya fenton yönteminin uygulanmasıyla pH=3, 1600 mg/L FeSO<sub>4</sub> ve 3200 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlarında % 67,7 giderim elde edilmiştir. Sonuç olarak, Afyon Alkaloid Fabrikası atık suyunun KOİ derişimi 20458 mg/L değerinden 3302 mg/L değerine indirilmiştir. Elektro-Fenton ve mikroeletroliz yöntemleri uygulanmış, sırasıyla %13,9 ve %11,26 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Afyon alkaloid atıksuyu, KOİ giderimi, kimyasal koagülasyon, fenton, elektro-Fenton, mikroeletroliz.

## SUMMARY

In this study, treatability of opium alkaloid wastewater was examined by the methods of chemical coagulation, fenton, electro-Fenton and microelectrolysis. Percentage of removal was examined in terms of COD concentration. In experimental studies, wastewater having 20458 mg/L COD concentration was used. The effects of pH, coagulant type and coagulant dose were examined in chemical coagulation method. In fenton method; the effects of pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and FeSO<sub>4</sub> concentrations were investigated. The effects of current density, solution conductivity and pH and types of electrodes were studied in electro-Fenton method. Also, the effects of solution pH and conductivity were examined in microelectrolysis experiments. Maximum COD removal ratio of 50% was achieved at pH of 3, 600 mg/L Al (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> dosage in chemical coagulation method. After the coagulation process, the wastewater having 10288 mg/L COD concentration was treated by fenton method and the highest COD removal efficiency was obtained as 67.7% at pH = 3, 1600 mg/L of FeSO<sub>4</sub> dosage and 3200 mg/L of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage. As a result, COD concentration of opium alkaloid wastewater was decreased from 20458 mg/L to 3302 mg/L. Electro-Fenton ve microelectrolysis methods applied and COD removal efficiency were obtained respectively 13,9% and 11,26%.

Keywords: Opium alkaloid wastewater, COD removal, chemical coagulation, fenton, electro-Fenton, microelectrolysis.

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Yrd.Doç.Dr Belgin KARABACAĞOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmada kullandığım atık suyu sağlayan Afyon Alkaloid Fabrikası Müdürü Erkan DİNÇ'e ve desteklerini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZET.....</b>	<b>v</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. AFYON ALKALOİDLERİ ENDÜSTRİSİ VE ATIKSULARI.....</b>	<b>3</b>
2.1 Afyon Alkaloidleri Endüstrisi.....	3
2.1.1. Kırıcı Ünitesi.....	3
2.1.2. Katı-Sıvı Ünitesi.....	3
2.1.3. Sıvı-Sıvı Ünitesi.....	4
2.1.4. Kristalizasyon Ünitesi.....	4
2.2. Afyon Alkaloidleri Fabrikasında Üretilen Başlıca Ürünler.....	6
2.3. Afyon Alkaloidleri Fabrikası Atıksuları.....	7
2.4. Afyon Alkaloid Atıksuyunun Arıtımı ile İlgili Önceki Çalışmalar.....	9
<b>3. KULLANILAN GİDERİM YÖNTEMLERİ.....</b>	<b>11</b>
3.1. Fenton Süreci ve Fenton Sürecini Etkileyen Faktörler.....	11
3.1.1. pH.....	13
3.1.2. Demir İyonu Değişimi.....	13
3.1.3. Hidrojen Peroksit Değişimi.....	13
3.1.4. Sıcaklık.....	13
3.1.5. Kirletici Değişimi.....	14
3.1.6. Tamponlayıcı Tipi.....	14
3.2. Elektro-Fenton Süreci.....	15
3.2.1. Elektro-Fenton sisteminin avantajları.....	16
3.2.2. Prosesin Dezavantajları.....	17
3.3. Kimyasal Koagülasyon Ve Flokülasyon.....	17
3.3.1. Koagülan Özellikleri.....	18
3.3.2. Koagülan Yardımcıları.....	20

## İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3.3. Flokülasyon.....	21
3.4. Mikroelektroliz.....	21
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>25</b>
4.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
4.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	25
4.3. Deney Düzenegi ve Kullanılan Yöntem.....	28
4.3.1. Kimyasal Koagülasyon Deneyleri.....	28
4.3.2. Kesikli Fenton Prosesi.....	28
4.3.3. Elektro-Fenton Deneyleri.....	29
4.3.4. Mikroelektroliz Deneyleri .....	29
<b>5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....</b>	<b>31</b>
3.3. Kimyasal Koagülasyon Üzerine pH Etkisi.....	31
5.2. Kimyasal Koagülasyon Üzerine Koagülant Dozu Etkisi .....	33
5.3. Fenton Deneyinde En Uygun pH Tayini .....	36
5.4. FeSO <sub>4</sub> Dozunun Etkisinin Belirlenmesi .....	38
5.5. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Dozunun Etkisinin Belirlenmesi .....	39
5.6. Elektro-Fenton Yöntemiyle KOİ Giderimine Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	41
3.3. Elektro-Fenton Deneylerine pH'ın Etkisi.....	42
5.8. Elektro-Fenton Deneylerine İletkenlik(Eklenen Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Etkisi.....	44
5.9. Elektrot Türünün Etkisi.....	45
5.10. Mikroelektroliz Yöntemiyle KOİ Giderimine pH Etkisi.....	47
5.11. Mikroelektroliz Yöntemiyle KOİ Giderimine İletkenlik Etkisi .....	48
<b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>52</b>
<b>7. KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>54</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Afyon Alkaloidleri Endüstrisi üretim süreci akım şeması	5
2.2. Morfin, kodein ve tebain'in moleküler yapısı	6
3.1. Elektro-Fenton sürecinin reaksiyon mekanizması	16
3.2. Alüminyum için pH ile zeta potansiyelinin değişim	19
3.3. Mikroelektroliz reaktörü	23
4.1. Kimyasal koagülasyon deney düzeneği	28
4.2. Mikroelektroliz yöntemi ile KOİ giderimi deney düzeneği	30
5.1. Kimyasal koagülasyonda pH'ın KOİ giderimi üzerine etkisi	33
5.2. Kimyasal koagülasyonda koagülant dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi	36
5.3. KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi	37
5.4. KOİ gideriminin FeSO <sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	39
5.5. KOİ gideriminin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	40
5.6. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ giderimine akım yoğunluğunun etkisi	42
5.7. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ giderimine pH değişiminin etkisi	43
5.8. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ giderimine elektrot türünün etkisi	46
5.9. Mikroelektroliz ile KOİ giderim deneylerinde pH'ın etkisi	48
5.10. Mikroelektroliz ile KOİ giderimine iletkenlik değerinin etkisi	51

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Afyon alkaloidleri endüstrisi atıksu karakterizasyonu	7
2.2. Ekstraksiyonda kullanılan kimyasal maddeler ve miktarları	8
3.1. Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları	14
5.1. Demir (III) klorür için pH'ın kimyasal koagülasyon üzerine etkisi	31
5.2. Alüminyum klorür için pH'ın kimyasal koagülasyon üzerine etkisi	32
5.3. Alüminyum sülfat için pH'ın kimyasal koagülasyon üzerine etkisi	32
5.4. Demir (III) klorür için koagülant dozajının kimyasal koagülasyon üzerine etkisi	34
5.5. Alüminyum klorür için koagülant dozajının kimyasal koagülasyon üzerine etkisi	35
5.6. Alüminyum sülfat için koagülant dozajının kimyasal koagülasyon üzerine etkisi	35
5.7. Fenton yöntemiyle KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi	37
5.8. FeSO <sub>4</sub> dozunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi	38
5.9. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi	40
5.10. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ gideriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi	41
5.11. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi	43
5.12. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ gideriminin Eklenen Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> miktarına bağlı değişimi	44
5.13. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ gideriminin elektrot türüne bağlı olarak değişimi	45
5.14. Mikroelektroliz yöntemiyle KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi	47
5.15. 25 mS/cm iletkenlik değerinde mikroelektroliz yöntemiyle KOİ giderimi	49
5.16. 30 mS/cm iletkenlik değerinde mikroelektroliz yöntemiyle KOİ giderimi	50
5.17. 35 mS /cm iletkenlik değerinde mikroelektroliz yöntemiyle KOİ giderimi	50

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ VE AMAÇ

Bolvadin'de bulunan Afyon Alkaloid Fabrikası 20000 ton haşhaş kapsülü işlemekte ve yıllık yaklaşık 140 ton morfin üretimi yapmaktadır. 1980 yılında devreye alınan Afyon alkaloidleri endüstrisi üretim miktarı ve kalitesi açısından dünya çapında stratejik bir konuma sahiptir. Afyon alkaloidleri endüstrisinden, ülkemizin tüm baz morfin, baz kodein, baz etil morfin, kodein fosfat ve dionin ihtiyacı karşılanırken, yurt dışına da önemli miktarda ihracat yapılmaktadır.

Haşhaş kapsülünden morfin üretimi için kullanılan proses özütleme esasına dayalıdır ve bu işlem için oldukça fazla miktarda toluen ve bütanol gibi çözücüler kullanılmaktadır. Üretim sırasında açığa çıkan atıksuların kaynağını toluen ve bütanol geri kazanımının yapıldığı damıtma işleminin kolon altı suları oluşturmaktadır. Fabrika atıksularının arıtımı için 2002 yılında biyolojik arıtım prosesi kurulmuş, ancak kısa süre kullanıldıktan sonra hizmet dışı kalmıştır. Fabrika atıksuları Akarçay'a deşarj edilmekte buradan Eber gölüne ulaşmaktadır. Bu atıksular için çevresel açıdan en ciddi problem yüksek KOİ ve BOİ içeriğine sahip olmasıdır. Ayrıca toplam çökebilen katı madde içeriği de yüksektir. Ekim alanlarının sınırlı olması ve ekimin yapıldığı çoğu ülkede haşhaş alkaloidleri endüstrisi proses atıksularında fazla bir çalışma yapılmaması sebebiyle atıksu karakteristikleri ve uygun arıtma teknolojileri konusunda bilimsel literatürde detaylı bir bilgi oldukça azdır. Organik madde içeriği nedeniyle kirlilik potansiyeli oldukça yüksek olan bu atıksular ciddi bir su kirliliği oluşturmakta ve bu nedenle güvenilir arıtma proseslerinin seçimini zorunlu kılmaktadır (Aydın, 2002).

Atıksuların endüstriyel ölçekte arıtılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında kimyasal koagülasyon işlemi gelmektedir. Koagülasyon genel olarak, kolloidlerin ve askıdaki maddelerin sulara kimyasal madde ilave edilerek daha iyi çökebilen yapılara dönüştürülmesi işlemidir (Öztürk, 2006). Koagülasyon dışında ilgi çekici bir diğer yöntem ileri oksidasyon prosesleri arasında yer alan fenton prosesidir. Fenton prosesinde  $H_2O_2$ 'nin  $Fe^{2+}$  iyonlarıyla katalizlenmesi yolu ile  $OH^{\cdot}$

radikallerinin oluşturulması amaçlanır. OH<sup>•</sup> radikalleri oldukça iyi bir yükseltgen olup, organik maddeleri kolayca parçalayabilir (Yıldırım, 2007). Bu proses oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin avantajlarına sahip olmakla birlikte aynı zamanda su içerisindeki oksijen miktarını da artırabilmektedir (Gökkuş, 2009). Elektro-Fenton yöntemi ise OH<sup>•</sup> radikallerinin elektrot tepkimeleri aracılığıyla yerinde üretimini hedefleyen elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntem kirlilik yükü yüksek atıksuların arıtımında oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Deneyleerde kullanılan diğer bir yöntem olan mikroeletroliz ise alternatif bir enerji kaynağından enerji almak yerine galvanik korozyondan oluşan mikroskobik anotlardan enerji alarak elektrolize çok benzer bir ilke üzerine çalışır. Örneğin demir ya da alüminyum gibi metal talaşları granül aktif karbon ile atık su içerisinde karıştırıldığı zaman, metal ile karbon parçaları arasında çok sayıda galvanik hücre oluşur. Mikroskobik ölçülerde oluşan bu galvanik hücrelerde eşzamanlı redoks tepkimeleri ile önemli bir elektron akışı meydana gelir. Genel olarak organik bileşiklerin gideriminde verimi daha da arttırmak için mikroeletroliz yöntemi, geliştirilmiş havalandırma teknikleri ile birlikte kullanılabilir. (Ying, 2012)

Bu çalışmanın amacı Afyon Alkaloid Fabrikası atıksuyunun kimyasal koagülasyon, fenton, elektro-Fenton ve mikroeletroliz prosesleri ile arıtılabilirliğini incelemektir. Fenton yönteminde pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ve FeSO<sub>4</sub> derişiminin; kimyasal koagülasyon yönteminde pH ve koagülant türü ve dozajının; elektro-Fenton yönteminde akım şiddeti, iletkenlik, pH ve elektrot türünün; mikroeletroliz yönteminde ise pH ve destek elektrolit kullanımının KOİ giderim verimi üzerinde etkileri incelenmiştir.

## BÖLÜM 2

### AFYON ALKALOİDLERİ ENDÜSTRİSİ VE ATIKSULARI

#### 2.1. Afyon Alkaloidleri Endüstrisi

Afyon-Bolvadin'de bulunan Toprak Mahsulleri Ofisi (TMO) Afyon Alkaloidleri Fabrikası haşhaş kapsülünden başta baz morfin olmak üzere baz kodein, baz etil morfin, kodein fosfat ve dionin üretmektedir. Fabrika kapalı sistemde ve otomatik olarak çalışmaktadır. Temel kimyasal işlem özütlemedir. Katı-sıvı özütleme ve sıvı-sıvı özütleme kullanılan ekstraksiyon işlemleridir. Süreç günlük 72 ton haşhaş kapsülü işleme kapasitesine sahiptir. Ayrıca üretim işlemi sırasında saatte 9640 kg küspe atığı meydana gelmektedir. Fabrika 4 ayrı üniteden oluşmaktadır. Bu üniteler ve fonksiyonları aşağıda verilmiştir (Aydın, 2002).

##### 2.1.1. Kırıcı ünitesi

Kırıcı ünitesinde kapsül yabancı maddelerden arındırılmakta, işlenebilen boyutlarda kırılıp pnömatik olarak fabrikaya sevki sağlanmaktadır.

##### 2.1.2. Katı-Sıvı ünitesi

Bu üniteye kapsül önce belli oranda su ve kireç çözeltisiyle karıştırılarak ekstraksiyona tabi tutulur. Bu karışım preslerden geçirilerek sıkılmakta ve morfinin su fazına geçmesi sağlanmaktadır.

Morfin içeren sulu özüt önce sülfürik asitle sonra da soda çözeltisi ile pH ayarlamasına tabi tutulmaktadır. pH'ın 9'a ayarlandığı, pH-9 ekstraktı denilen sulu karışım dekantör ve separatörden geçirilerek temizlenmekte ve sıvı-sıvı ünitesine gönderilmektedir.

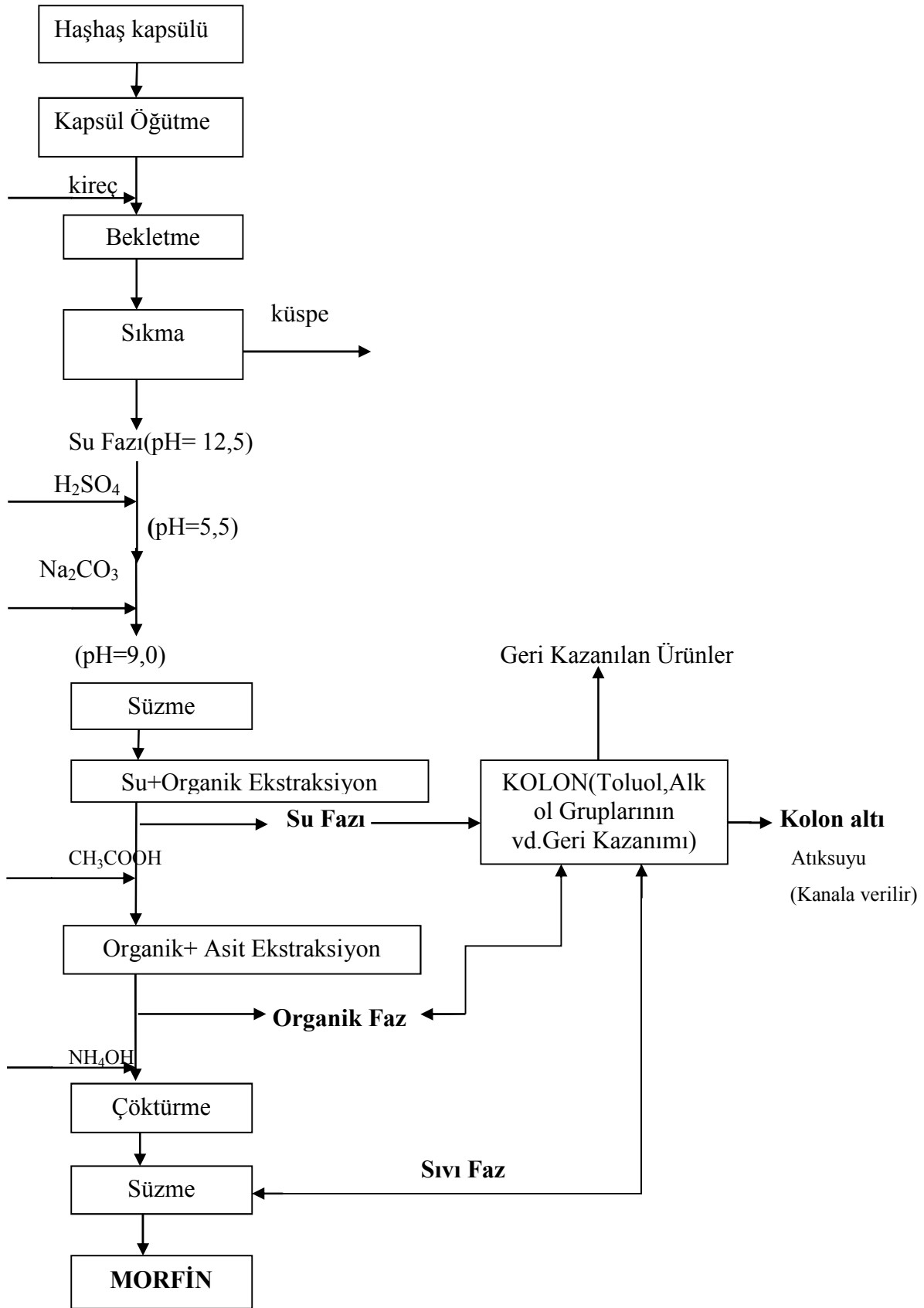
### **2.1.3. Sıvı-sıvı ünitesi**

Bu ünite de su fazındaki morfin önce ekstraktörlerde butol fazına çekilir. Kirli butol fazı seperatörde temizlendikten sonra içindeki morfin, asit ekstraktörlerinde asetik asit çözeltisi ile sulu asit fazına çekilir. Ayrıca bu ünite de özütlemeye kullanılan butol-su karışımından butol, büyük distilasyon kolonunda geri kazanılmaktadır.

### **2.1.4. Kristalizasyon ünitesi**

Kristalizasyon ünitesinde morfin asetat çözeltisindeki morfin sulu amonyak çözeltisi kullanılarak çöktürülür. Santrifüj edilerek alınan yaş morfin kurutma tamburunda kurutularak paketlenir. %85-86 AMA(morfinin kuru miktarı) morfin içeren morfin hidrat mamul madde deposuna teslim edilir.

Üretim süreci Şekil 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.1. Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Üretim Süreci Akım Şeması (Aydın, 2002)

## 2.2. Afyon Alkaloidleri Fabrikasında Üretilen Başlıca Ürünler

Alkaloid genellikle karmaşık bir yapısı olan ve önemli farmakolojik özelliklere sahip, azot ihtiva eden bazik bir bitkisel üründür. Morfin afyondan elde edilen toplam alkaloid içeriğinin %10-16'sını oluşturan en yaygın ve en önemli alkaloid'tir. Fabrikada üretilen alkaloidler baz morfin, kodein baz, baz etil morfin, kodein fosfat ve dionin'dir. (Özdemir, 2006). Son dönemlerde morfin ve kodein, ağrı kesici ilaçlarda kullanılan önemli bir ticari kaynak haline gelmiştir. Bir diğer farmasötik açıdan önemli alkaloid, kodein üretimi için kullanılan tebain'dir. Morfin, kodein ve tebain'in molekül yapıları Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Morfin, kodein ve tebain'in moleküler yapıları (Özdemir, 2006)

Tıbbi amaçlar için lisanslı afyon ekimi şu anda dünyada 12 ülkede yapılmaktadır. Dört ana üreticisi Hindistan, Avustralya, Türkiye ve Fransa'dır. Türkiye'de üretilen afyon alkaloidlerinin %95'i ihraç edilmektedir. 2003 yılında, Avustralya 151 ton morfin üretimiyle dünya üretiminin% 33,5' ini, 145 ton üretim ile Türkiye dünya üretiminin %32'sini oluşturmaktadır. Fransa ve İspanya sırasıyla 68 ve 44 ton üretim ile dünya üretiminin %15 ve %10' unu oluşturmaktadır (Özdemir, 2006).

### 2.3. Afyon Alkaloidleri Fabrikası Atıksuları

Alkaloid fabrikası atıksuları, düşük pH, son derece yüksek KOİ ve BOİ değerleri ve karakteristik koyu kahverengi renge sahiptir. Çizelge 2.1’de Afyon alkaloidleri endüstrisi atıksu karakterizasyonu verilmiştir.

Çizelge 2.1. Afyon alkaloidleri endüstrisi atıksu karakterizasyonu (TÜBİTAK MAM 2013 temmuz ayı araştırma projesi’nden)

Parametre/ Tarih	9.7.2013	10.7.2013	11.7.2013	12.7.2013
pH	5,86	4,69	4,98	4,07
AKM (mg/L)	420	165	240	280
T-KOI (mg/L)	39328	31225	31542	30739
BOI (mg/L)	13491	10491	10551	10551
Renk (Pt/Co)	4000	3500	2500	3125
İnorganik TÇKM	16300	21980	11660	11100
İletkenlik (µS/cm)	28000	26300	24400	22800
Sülfat (mg/L)	12711	11931	8245	12518
Nitrat (mg/L)	280	369	118	245
Na (mg/L)	5824	6052	5824	3814
Mg (mg/L)	27	49	27	36
Ca (mg/L)	63	78	63	51
Tuzluluk (%)	17,2	16,1	14,8	13,8
Bütanol (ppm)	0,39	3,27	1,14	0,34
Toluen (ppm)	0,13	1,10	0,06	0,14

Alkaloid atıksularındaki ana kirliliğin sebebi haşhaş kabuğundaki fitin olarak belirtilmiştir (Aydın, 2002). Fitin bazı tohumlarda, özellikle buğday tanelerinde bulunan fosfatlı organik bir maddedir. Alkaloid atık suyunda bulunan diğer kirleticiler selüloz, renk veren eser miktarda bulunan maddeler, morfin, kodein ve tebain'dir. Üretim prosesinde özütleme işlemi esnasında kullanılan maddeler çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Özütlemeye kullanılan kimyasal maddeler ve miktarları

<b>Sarfedilen kimyasal madde</b>	<b>Kg\Ton kapsül</b>
Kireç	92,5
Toluen	7,5
Soda	94,6
Asetik asit	22,3
Sülfürik asit	48,3
Amonyak (%25'lik)	5,6
Butanol	5,1
Kostik	1,1

Atıksu üretimi işlenmiş afyon kapsülü tonu başına yaklaşık 9 m<sup>3</sup> tür. Böylece günde 480 m<sup>3</sup> yüksek organik içeriğine sahip akış hızı 27,5 m<sup>3</sup>/sa atıksu elde edilir. Alkaloid fabrikası atıksuları Akarçay Nehri'ne, buradan da Eber Gölüne deşarj edilmektedir (Bural, 2008).

Afyon Alkaloid Fabrikası atıksularının arıtımı için fabrika bünyesinde %70 arıtma verimi hedeflenerek kurulmuş bir biyolojik arıtma tesisi bulunmaktadır. Tesis kurulum aşamasından sonra çalıştırılarak bir süre kullanılmış ancak istenen verime ulaşamadığından kullanım dışı kalmıştır.

## 2.4. Afyon Alkaloid Atıksuyunun Arıtımı ile İlgili Önceki Çalışmalar

Ülkemizde haşhaş kapsülünün işlenip morfin üretildiği tek fabrika Afyon Alkaloid Fabrikasıdır. Fabrikanın atıksularının arıtımı ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu konuda daha önce yapılan az sayıdaki çalışmada ağırlıklı olarak kimyasal ve biyolojik yöntemlerin giderim üzerine etkileri incelenmiştir. Fakat probleme tümüyle çözüm getirilememiştir. 2013 yılının ortalarında TÜBİTAK MAM tarafından atıksuların arıtımı için uygun yöntem belirlenmesi için bir proje başlatılmış olup henüz rapor edilmemiştir.

Aydın (2002), laboratuvar ölçekli biyolojik arıtma sistemi ve fenton oksidasyonu olmak üzere 2 aşamalı bir çalışma yapmıştır. 24320 mg/L başlangıç KOİ'sine sahip atıksu biyolojik arıtmadan sonra KOİ'si 650 mg/L'ye düşmüş ve renk 4450 Pt-Co olarak ölçülmüştür. Optimum pH 4 ve reaksiyon zamanı 30 dk bulunmuş, 200 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 600 mg/L FeSO<sub>4</sub> kullanılarak %90 KOİ giderimi ve % 95 renk giderimi elde edilmiştir.

Koyuncu (2003), gelişmiş bir sistem olan membran teknolojisini tercih etmiştir. 2000 mg/L KOİ ve 1750 Pt-Co renk değerine sahip tam ölçekli aerobik arıtma tesisi çıkış suyu, laboratuvar ölçekli anaerobik/aerobik yöntemler uygulanarak 950 mg/L KOİ ve 1100 Pt-Co renk değeri deneyler sonunda elde etmiştir. Nanofiltrasyon(NF) ve ters osmoz (RO) yöntemleri ile % 95 KOİ giderimi ve renk giderimine ulaşmıştır.

Özdemir (2006), Afyon alkaloid atıksuyunun anaerobik arıtılabilirliğini ve aynı zamanda anaerobik arıtılabilirliğin radyasyon ön-arıtım üzerine etkisini araştırmıştır. 2400, 6000 ve 9600 mg/L KOİ değerlerine sahip afyon alkaloid atıksuyu ile Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) analizi gerçekleştirmiştir. Bu analizde hem BM içeren hem de içermeyen reaktörler kullanılmıştır. En yüksek anaerobik arıtım verimi (%77) 9600 mg/L KOİ giriş değerine sahip BM içeren reaktörde elde edilmiştir.

BMP deneyi kullanılarak ışınlamanın etkisi araştırılmıştır. Bunun için giriş KOİ değerleri 14 ve 25 g/L olan alkaloid atık suyu ve 40 ve 140 kGy olmak üzere iki ışınlama dozu kullanılmıştır. 14 g/L giriş KOİ'sinde her iki doz için de ışınlamanın herhangi bir etkisi olmamıştır. Ancak, 25 g/L giriş KOİ'sinde 140 kGy ve 40 kGy doz almış atık su içeren reaktörlerdeki gaz üretim hızı belli bir zamandan sonra orjinal atık su içeren reaktöre oranla yüksek olmuştur.

Bural (2008), Afyon alkaloid fabrikası atıksularının aerobik biyolojik arıtımı ve ön ışınlama arıtılabilirliğe etkisini araştırmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında alkaloid atık suyunun biyolojik parçalanabilirliği kesikli reaktörler kullanılarak araştırılmış, sonuç olarak atık suyun yüksek oranda biyolojik parçalanabilir olduğu tespit edilmiştir (% 83 – 90 KOİ giderimi). Işınlamanın etkisini araştırmak için orijinal ve ışınlanmış atık sular (40 kGy ve 140 kGy dozlarında) BOİ<sub>5</sub>/KOİ değerleri ve aerobik kesikli reaktörlerde yapılan arıtılabilirlik deneyleri ile kıyaslanmış ve ışınlamanın biyolojik arıtılabilirliğe önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

## BÖLÜM 3

### KULLANILAN GİDERİM YÖNTEMLERİ

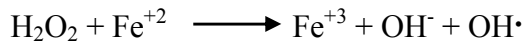
Bu başlık altında kullanılan giderim yöntemleri sıralanmıştır.

#### 3.1. Fenton Süreci ve Fenton Sürecini Etkileyen Faktörler

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın kabul görmektedir. Ayrıca çevrede OH<sup>•</sup> aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon Fe<sup>+2</sup>'in OH<sup>•</sup> meydana getirmek üzere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonudur (Mıdık, 2011).



Hidrojen peroksit ve demir iyonları asidik ortamda daha karardır. Asidik koşullar altında, aşırı demir iyonlarının bulunduğu ve organik madde içeren sulu bir sisteme hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki redoks reaksiyonları meydana gelir (Gökkuş, 2009).

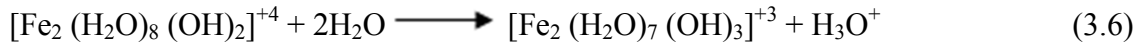


(3.1)



Reaksiyonlarda görüldüğü gibi oksidasyon için hidrojen peroksit, Fe (II) ve organik maddeleri kullanılmaktadır. Oluşan hidroksil radikali (OH<sup>•</sup>) RH gibi doymamış boya molekülünü parçalayarak boya molekülündeki kromofor veya kromojen yapıyı yok ederler. Böylece bu boyalar kimyasal olarak bozunarak renksiz hale gelirler. Daha sonra ise atık suda rengi giderilen boya molekülleri ise yumaklaştırılıp çöktürülerek

sudan ayrılmaktadır. Dolayısıyla proses hem oksidasyon hem de koagülasyon proseslerinin avantajlarına sahiptir (Gökkuş, 2009).



Fenton sürecinin oksidasyon etkinliği, reaksiyon ortamının pH'sı, sıcaklık, reaksiyon süresi (kesikli sistemler için), hidrojen peroksit konsantrasyonu ve kullanılan katalizör miktarı gibi çeşitli değişkenlere bağlıdır.

Fenton reaksiyonları genellikle aşağıdaki sıra takip edilerek gerçekleştirilmektedir;

- Başlangıçta asidik koşullar sağlanır, pH değerinin asitle 2–4 aralığına getirilmesi
- Demir (II) tuzu ilavesi.
- Hidrojen peroksit ilavesi ve hidroksil radikallerinin oluşumu.
- Reaksiyon (Oksidasyonla organik kimyasallar daha küçük moleküllere dönüşür (Demir (II), demir (III)'e yükseltgenir).
- Kostik soda çözeltisi veya kireç sütü ile nötralize edilerek pH 7-8 aralığına getirilir.

Fenton sürecini etkileyen faktörler;  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimleri, pH, sıcaklık ve organik ve inorganik kirleticilerin miktarıdır. Bu parametreler reaksiyon verimini tayin etmektedir.

### 3.1.1. pH

Fenton süreciyle kirleticilerin parçalanmasında işletme pH'ı etkin bir parametredir ( Lin and Lo, 1997; Kang and Hwang, 2000 ). Fenton süreciyle yapılan çalışmalarda, çoğunlukla optimum pH 3 olarak bulunmuştur ( Neyens and Baeyens, 2003). Daha düşük pH' larda daha az hidroksil radikali üretilmektedir. pH>4 olması halinde Fe<sup>+2</sup> komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır.

### 3.1.2. Demir iyonu derişimi

Demir iyonu derişiminin artmasıyla parçalanma hızı artar. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Hatta, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır.

### 3.1.3. Hidrojen peroksit derişimi

Hidrojen peroksit derişiminin artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır (Kang and Hwang, 2000). Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit derişimi durumunda hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Aynı zamanda fazla hidrojen peroksit derişimi KOİ'nin artmasına da neden olmaktadır.

### 3.1.4. Sıcaklık

Fenton sürecinde diğer etkin bir parametre de sıcaklıktır. Yapılan bir çalışmada 30 °C sıcaklık optimum olarak bulunmuştur ( Lin and Lo, 1997). Sıcaklığın 10 °C 'dan 40 °C' ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği, 40 °C üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması tavsiye edilmiştir ( Rivas et al., 2001).

### 3.1.5. Kirletici derişimi

Genellikle, daha düşük kirletici derişimi uygundur. Endüstriyel atıksular için çoğu zaman fenton süreciyle oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir.

### 3.1.6. Tamponlayıcı tipi

pH ayarlama da kullanılan tamponlayıcının tipi de önemlidir. En yüksek oksidasyon verimini asetat tamponu verirken, en az verim fosfat ve sülfat tamponu ile elde edilmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

Fenton oksidasyonu ve koagölasyon proseslerinin çeşitli avantajları bulunmaktadır. Bu süreçler sudaki oksijen miktarını da arttırmaktadır. Çizelge 3.1'de fenton metodunun avantajları ve dezavantajları verilmiştir (Benitez et al., 2001).

Çizelge 3.1. Fenton sürecinin avantajları ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
İlk yatırım ihtiyacı az	İlave kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtma için zehirlilik azalması	Çamurun bertaraf maliyeti
Farklı süreçlere uygunluğu	Polimerizasyon reaksiyonları potansiyeli
Toksik ve dayanıklı bileşiklerin kısmen etkisizleşmesi	Normal kimyasal reaksiyonların devam etmesi
Ani başlama süresi	Potansiyel korozyon problemleri
Düşük hidrolik bekleme süresi(1-2 saat)	Köpük kontrolü
Kimyasal olarak inert çamur arıtımı	Özel emniyet düşüncesi
Düşük çıkış KOİ değeri	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ·nin bazı analizlerde girişim yapması
Kolay uygulanan süreç olması	

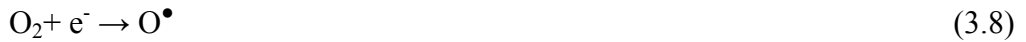
### 3.2. Elektro-Fenton Süreci

Son yıllarda, elektrokimyasal teknolojilerin su ve atıksu arıtımı uygulamalarında bir artış vardır. Elektrokimyaya dayalı yeni bir ileri oksidasyon yöntemi olan elektro-fentonda oksijenle doyurulmuş ve elektrokimyasal işlem sürecinde katotdan sürekli oksijen geçirilen ve  $Fe^{+2}$  içeren sulu çözeltilerde  $H_2O_2$  ve takiben  $OH^\bullet$  radikalleri üretimi anında gerçekleşir. Aynı ortamda bulunan kirletici dayanıklı organikler  $OH^\bullet$  radikalleri ile reaksiyona girerek parçalanır ve işlem süresi yeterli olursa giderek mineralize olurlar (Yüksel, 2009).

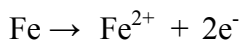
Elektro-Fenton süreçlerinde,  $H_2O_2$  asidik ortamda bir katot (grafit, camsı karbon, cıva, karbon keçe ve\veya oksijen-difüzyon) elektrot üzerinde elektriksel olarak üretilir ve oluşan  $OH^\bullet$  radikalleri yüksek oksijen voltajlı bir anot (platinyum,  $PbO_2$ ,  $IrO_2$  veya boron doped diamond ) elektrotun yüzeyinde adsorplanır. Degradasyon olayı anot elektrotun yüzeyinde adsorplanan  $OH^\bullet$  radikalleri tarafından gerçekleştirilmektedir (Solmaz vd, 2010).

Elektro-Fenton sisteminde gerçekleşen reaksiyonlar:

Katotta gerçekleşen reaksiyonlar:



Anotta gerçekleşen reaksiyonlar:



Sistemde kullanılan oksijenin % 75'i bu reaksiyon sonucu oluşan oksijenden sağlanır.

$OH^\bullet$  radikalinin oluşumuna ilişkin reaksiyonlar;





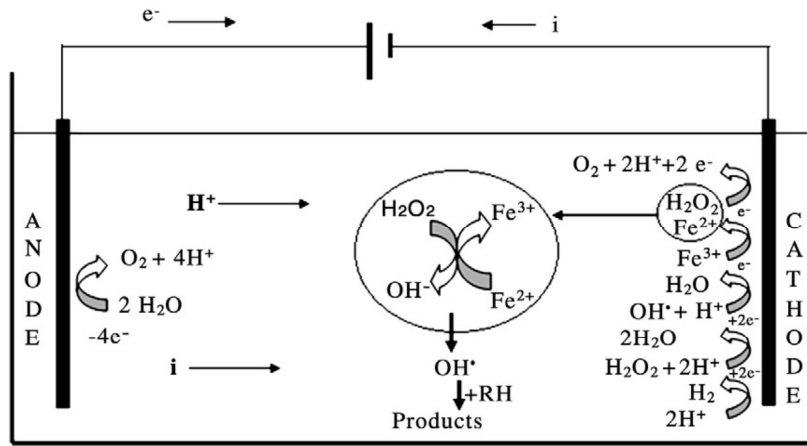
Bu tepkime sonucunda oluşan  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları katotta tekrar indirgenebilir.



Elektro-Fenton sürecine ait kimyasal net bağıntı bu dört reaksiyonun toplanmasıyla elde edilir (Yüksel, 2009).



Şekil 3.1'de elektro-Fenton sürecinin reaksiyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.1. Elektro-Fenton sürecinin reaksiyon mekanizması  
(Nindheesh and Gandhimathi, 2012)

### 3.2.1. Elektro-Fenton sisteminin avantajları

- $\text{H}_2\text{O}_2$  ihtiyaç duyuldukça yerinde ve sürekli üretilebilir. Bu nakliye ve depolamayı ortadan kaldırır.
- Seyreltik  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözeltisi işlem sırasında güvenliği artırır.
- Üretim prosesi ılımlı sıcaklık ve basınçta basitçe gerçekleştirilir.
- $\text{Fe}^{2+}$  katotta tekrar üretilebilir.
- Oksijen veya hava gönderilmesi tepkime çözeltisinin karışımını artırır.

### 3.2.2. Prosesin dezavantajları

$H_2O_2$  katot ara yüzeyinde birikebilir ve belki kısmen bozunabilir. Yüksek derişimlerde protonlar elektronlar ile yarışır ve hidrojen gazı açığa çıkar. Her iki etkide  $H_2O_2$  üretiminde akım verimini azaltır. Bu nedenle asidik çözeltilerde, katodik potansiyel ve çözelti pH' ı akım veriminin kontrolünde iki önemli faktördür .

### 3.3. Kimyasal Koagülasyon ve Flokülasyon

Kimyasal koagülasyon, kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmelerinin sağlanması olayıdır. Flokülasyon ise oluşan bu yumakların daha büyük floklar oluşturulması için yapılan işlemdir. Bu amaçla, uygun kimyasal maddeler ilave edilir. Alum gibi bir kimyasal madde atık suların arıtımı için uzun sürelerden beri geniş ölçüde kullanılmıştır.

Koagülasyon, kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması ile bir araya gelip yeterli Van der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesi ile gerçekleştirilir. Elektrolitteki zıt yüklerin neden olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azalması ile sağlanır (Akın, 2010).

Koagülasyon yönteminden iyi verim alınabilmesi için etkili koagülantın bulunması gerekir. İnorganik koagülantlar, arıtılan atıksuyun fizikokimyasal özelliklerini değiştirebildikleri için bazı dezavantajlar yaratabilirler ( $FeCl_3$  tuzunun eklenmesi nötral atıksuyun pH'ını düşürür). İnorganik koagülantlar aynı zamanda etkili çökme için uygun olmayan çamur oluşturabilirler. Bu problemi önlemek için yüksek molar ağırlıklı doğal veya sentetik polimer kullanımı koagülant olarak kullanılan inorganik tuzlara oranla birçok avantaja sahiptir. Böyle polimerler suda çözünürler. Bu nedenle hem koagülant olarak kullanılabildikleri gibi koagülasyon prosesinde renkli atıksuların arıtımı için katalizör olarak da kullanılabilirler. Koagülasyon yönteminin dezavantajı çamur tabakasının oluşmasıdır. Oluşan çamurun uzaklaştırma problemi

arıtma maliyetini arttıracığından koagülant olarak inorganik tuzlar yerine polielektrolit kullanılabilir (Sert, 2006).

Yumaklaştırıcı olarak genellikle demir ve alüminyum tuzları ile kireç/demir tuzlarının kombinasyonu kullanılmaktadır. Ayrıca renk gideriminde aktif alümina, bentonit ve kaolin de kullanılmaktadır.

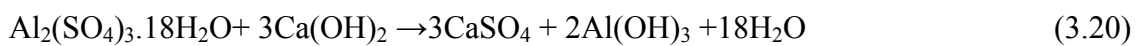
Sıcaklık, pH, tuz konsantrasyonu, organik maddelerin türü ve konsantrasyonu renk giderimini etkileyen parametrelerdir. Çöktürme ve yumaklaştırma ile optimum koşullar sağlandığında % 80-90 verim elde edilebilir (Sert, 2006).

Çöktürme ve yumaklaştırma ile verimli bir renk giderimi sağlanmaktadır. Ancak yöntemin bazı dezavantajları da vardır. Bunlar aşağıda sıralanmıştır.

- Optimum koşullar çok sayıda denemeden sonra belirlenebilmektedir.
- Denemelerin tekrarlanması arıtma süresini ve maliyetini arttırmakta, oluşan kekin bertarafı da problem yaratmaktadır.
- % 4 - 10 oranında kalıntı oluşmaktadır.
- Aşırı koagülant kullanılması halinde büyük miktarda çamur oluşmaktadır.
- Devamlı olarak kimyasal madde kullanımı işletme maliyetini arttırmaktadır.
- Katyonik yumaklaştırıcıların fazlalığı amonyak derişimini arttırmaktadır.

### 3.3.1. Koagülant özellikleri

Atıksu arıtma uygulamalarında en çok kullanılan koagülant alüminyum sülfattır (Alum -  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ). Alkalinite bulunan bir ortamda suya alum ilave edildiğinde aşağıdaki reaksiyon olur:

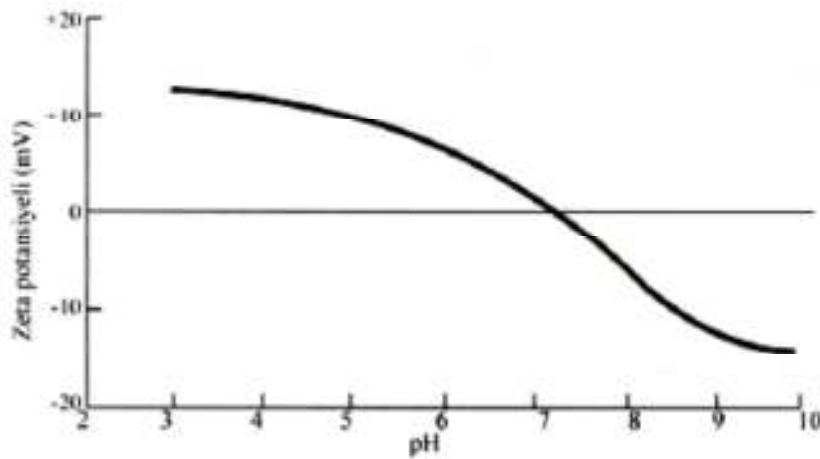


pH 4’de çözültide 51,3 mg/l  $Al^{+3}$  mevcuttur. Alkali şartlarda ise susuz alüminyum oksit çözünür:



$$[AlO_2^-][H^+] = 4 \times 10^{-13} \quad (3.23)$$

pH=9,0’ da çözültide 10,8 mg/L alüminyum vardır. Alum flokları pH=7,0 de çok az çözünür. pH=7,6 nın altında flok yükü pozitif, pH= 8,2 nin üstünde ise negatiftir. Bu limitler arasında flok yükü karışıktır. Bu ilişki zeta potansiyeline bağlı olarak Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Alüminyum için pH ile zeta potansiyelinin değişimi

Demir tuzları da yaygın olarak kullanılan koagülantlardır. pH 3-13 aralığında çözünmeyen sulu demir hidroksit oluşur:



$$[Fe^{+3}][OH^-]_3 = 10^{-36} \quad (3.25)$$

Asidik pH’da flok yükü pozitif, alkali pH’da negatif, pH 6,5-8,0 aralığında ise karışık yüklüdür. Ortamda anyonların bulunması flokülasyon derecesini etkiler. Sülfat iyonu asit aralığında flokülasyonu yükseltir, alkali aralığında ise düşürür. Klorür iyonu hem asit hem bazik pH’da flokülasyon derecesini biraz yükseltir. Kireç gerçek bir

koagülant değildir ancak bikarbonat alkalitesiyle birleşerek kalsiyum karbonat, ortofosfat ile birleşerek kalsiyum hidroksiapatit oluşturur. Magnezyum hidroksit yüksek pH seviyelerinde çöker. İyi ayırma için ortamda bir miktar jelimsi  $Mg(OH)_2$  olması gerekir, ancak bu durumda oluşan çamurun susuzlaştırılması zorlaşır. Kireç çamuru genellikle sıkıştırılabilir, susuzlaştırılabilir ve tekrar kullanım için kalsiyum karbonatı kirece dönüştürmek üzere kalsinleştirilir (Özyonar, 2007).

### 3.3.2. Koagülant yardımcıları

Bazı kimyasalların katılması flok büyümesini ve çökelmeyi hızlandırmaktadır. Aktifleştirilmiş silika, alüminyum hidratin çok mikro seviyesindeki parçalarıyla birlikte birleşen bir kısa zincirli polimerdir. Yüksek dozajlarda, silika elektronegatif özelliğinden dolayı flok oluşumuna engel olmaktadır. Genellikle kullanılan dozaj 5-10 mg/L arasındadır. Polielektrolitler yüklü floklarla, partiküller arasında köprü kuran ve adsorplayan gruplar içeren yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Büyük floklar (0,3-1 mm) alum ve demir klorürle bağ kuran polielektrolitlerin az miktarları ( $1-1,5 \text{ mg/L}^{-1}$ ) katıldığı zaman oluşur. Polielektrolitler aslında pH ile alakalı değildirler ve kolloid üzerindeki yükün etkisini azaltan bir koagülant gibi davranırlar. Üç tip polielektrolit vardır. Bunlar;

- Flok partikülleri veya negatif kolloidleri üzerine adsorplayan katyonik polimerler,
- Kolloid ve polimer arasında hidrojen bağına izin veren ve bir kolloid parçasının anyonik gruplarla yer değiştirmesini sağlayan anyonik polimerler,
- Polimer içerisindeki polar gruplar ve katı yüzeyi arasında hidrojen bağları ile floküle olan ve adsorplanan non iyonik polimerlerdir (Yılmaz, 2004).

### 3.3.3. Flokülasyon

Arıtılacak suya eklenen koagülantlar yardımıyla durağan halden çıkarılan kolloid parçacıkların birbirleriyle temas ederek çökebilir kümeler haline getirilmesi, yavaş karıştırma ile flokülasyon işlemi sırasında gerçekleştirilir. Parçacıkların birleşerek çökebilir kümeler haline gelmesi için öncelikle temas halinde olmaları gerekir. Su ortamlarında Brownion hareketi, akışkan makaslama ve parçalı çökme olmak üzere üç fiziksel mekanizma kolloid parçacıkların hareket etmesine yol açar.

- **Brownion hareketi (Perikinetik flokülasyon):** Bu mekanizma kolloid parçacıkların etraflarındaki su molekülleriyle çarpışmaları sonucu hareket etmelerine yol açar. Su ortamındaki termal enerjinin neden olduğu bu taşınım mekanizması termal hareket olarak ta adlandırılır. Zamanla tanecik sayısındaki azalmanın, tanecik sayının karesi ile orantılı olduğu ifade edilmektedir.
- **Akışkan makaslama (Ortokinetik flokülasyon):** Akışkan makaslama, suyun kütleli olarak hareket ettirilmesi (genelde bir karıştırma mekanizması ile) sonucu kolloid parçacıkları hareket haline getirir ve birbirleriyle temasını sağlar. Flokülasyon tanklarında yavaş karıştırma aracılığıyla oluşturulan bu mekanizma flokülasyonu gerçekleştiren ana unsurdur. Tanecik sayısında azalma hızı; hız gradyanı, tanecik çapı ve tanecik sayısına bağlıdır.
- **Parçalı çökme:** Yer çekiminin ortaya çıkardığı ve su ortamlarında dikey olarak etkili olan bir hareket mekanizmasıdır. Yer çekimi nedeni ile çökelen kolloid parçacıklar farklı çökme hızlarına sahiptirler ve hızlı çökelen parçacıklar göreceli olarak daha yavaş çökmekte olan parçacıklarla temas haline gelirler (Karcıoğlu, 2008).

### 3.4. Mikroelektroliz

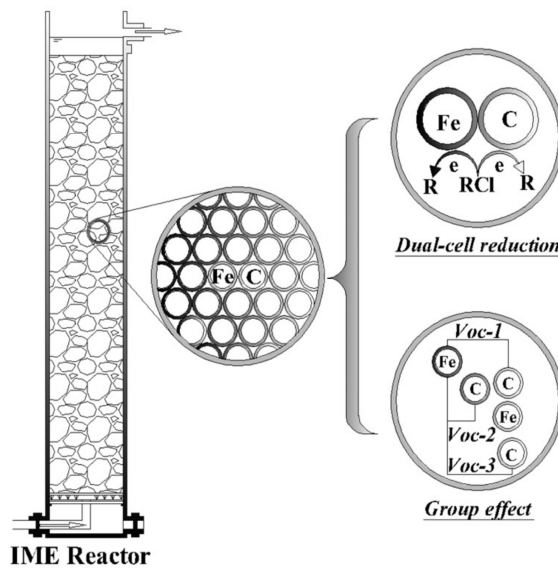
Mikroelektroliz yöntemi organik bileşikleri arıtmak için bilinen yöntemlere alternatif olarak düşünülmüştür. Diğer su arıtma işlemleri ile karşılaştırıldığında, mikroelektroliz çevre dostu ve ekonomik ve birincil hücre oluşumları olan ek enerji ve kimyasal gerekmemesi nedenleriyle arıtım uygulamaları için büyük bir potansiyele sahiptir (Ying, 2012).

Mikroelektroliz alternatif bir enerji kaynağından enerji almak yerine galvanik korozyondan oluşan mikroskobik anotlardan enerji alarak elektrolize çok benzer bir ilke üzerine çalışır. Örneğin demir ya da alüminyum gibi metal talaşları granül aktif karbon ile atık su içerisinde karıştırıldığı zaman, metal ile karbon parçaları arasında çok sayıda galvanik hücre oluşur. Mikroskobik ölçülerde oluşan bu galvanik hücrelerde eşzamanlı

redoks tepkimeleri ile önemli bir elektron akışı meydana gelir. Atık demir talaşlarından elde edilen enerjiyi içerisinde barındırması nedeniyle sistem, dışarıdan enerji verilen bilinen elektroliz yöntemine göre daha ucuzdur (Ying, 2012). Genel olarak organik bileşiklerin gideriminde verimi daha da arttırmak için mikroeletroliz yöntemi, geliştirilmiş havalandırma teknikleri ile birlikte kullanılabilir.

Bununla birlikte bu yöntemin bazı dezavantajları vardır. Örneğin, hücrenin çalışması sırasında pasifleşme demir topağı oluşumuna yol açar ve bu da etkileşim alanını ve giderim oranını azaltır. Bu nedenle, belirli bir giderimden sonra mikroeletroliz yavaşlar. Ayrıca, çözelti içinde demir iyonları artan konsantrasyonu sonraki giderim süreçleri için sorun oluşturur. Bu nedenle belirli zaman aralıkları ile yataktaki dolguyu yenilemek gereklidir. Bu dezavantajları önlemek ve kirletici maddelerin bozulmasını arttırmak için, mikroeletroliz farklı yöntemlerle birleştirilmelidir (Ren, 2011).

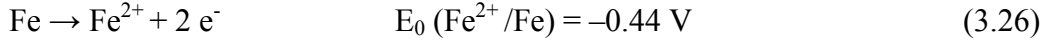
Mikroeletroliz (aynı zamanda iç elektroliz veya demir talaşı filtrasyonu olarak da bilinir) etkili bir atık su arıtma yöntemidir. Metal korozyonu teorisine göre, karbon çeliğinden demir ve karbon sistemi elektrot olarak kullanılır. Elektronlar bir çok mikrokarbon anotların galvanik korozyonuyla elde edilmektedir. (Ren, 2011). Tipik bir mikroeletroliz reaktörü Şekil 3.3’ de verilmiştir.



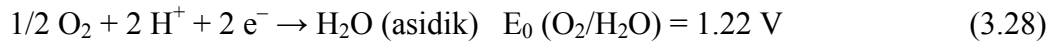
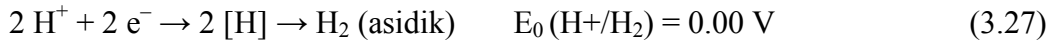
Şekil 3.3. Mikroeletroliz reaktörü (Ying, 2012)

Yarı hücre reaksiyonları aşağıdaki gibi verilebilir:

Anot (yükseltgenme):



Katot (indirgenme):



Çok sayıda demir talaşı ve karbon parçacıkları yüzeylerinde mikroskobik ölçekte meydana gelen bu eş zamanlı yarı hücre reaksiyonları sonucunda önemli bir elektron akışının olduğu sistem oluşur. Ayrıca katotta oksijenin iki elektronunun indirgenmesiyle asidik çözeltiden hidrojen peroksit oluşturulur (Ren, 2011).



Elektro-Fenton yöntemiyle hidrojen peroksit oksitleme gücü mikroeletroliz işlemi sırasında asidik çözelti içinde korozyon tarafından oluşturulan  $\text{Fe}^{2+}$  etkisi altında geliştirilmiştir. OH radikali ( $\text{OH}^\bullet$ ) ve  $\text{Fe}^{3+}$ , hidrojen peroksit ve  $\text{Fe}^{2+}$  arasında klasik fenton reaksiyonu oluştururlar (Ren, 2011).



Seçici olmayan OH radikalleri atık su içerisinde organik kirleticilerin okside yeteneği sayesinde güçlü bir oksidan olarak hareket ederler (Ren, 2011).

$\text{Fe}^{2+}$  yükseltgenmesi :



Çökme:



Organik kirleticiler OH radikalleri veya mikroeletroliz işlemi sırasında oluşturulan diğer oksidanlar tarafından oksitlenir. Ek olarak, kirleticiler de adsorplanır ve demir-karbon tarafından çökeltir (Ren, 2011).

Mikroeletroliz 1970' lerden bu yana atıksu arıtımında kullanılmaktadır ve şimdiye kadar Çin'de atık su arıtma için yeni bir elektrokimyasal yöntem olarak petrol, ilaç, boyama gibi birçok endüstriyel alanlarda uygulanmıştır. Ayrıca Kuzey İrlanda'daki bir tesiste yeraltı sularına karışmış olan trikoloroeteni temizlemek için kullanılmaktadır (Ying, 2012).

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 4.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal koagülasyon deneylerinde koagülant olarak  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  ve  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ayrıca Aquademex marka polielektrolit kullanılmıştır. Fenton ve elektro-Fenton deneylerinde fenton reaktifleri olarak  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mikroeletroliz deneylerinde ise granül aktif karbon, karbon çeliği talaşı ve destek elektrolit olarak  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılmıştır. Ayrıca tüm deneylerde pH ayarlamada  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaOH}$  kullanılmıştır. Tüm kimyasal maddeler Merck marka olup analitik saflıktadır.

#### 4.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

KOİ absorbans değerlerinin ölçülmesinde UV-Visible Spektrofotometre ( Aquamate, Thermoelectron Corp.) kullanılmıştır. pH ayarlanması ve ölçülmesinde pH Metre (Orion 3-Star Portable ) kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcı ısıtıcı (Hotplate stirrer) ortam sıcaklığını istenen değerde sabit tutarken aynı zamanda çözeltinin istenilen hızda karışımını sağlamak için kullanılmıştır. Peristaltik pompa (Heidolph pumpdrive 5206) mikroeletroliz deneylerinde atıksuyun istenilen akış hızında reaktöre verilmesini sağlamıştır.

#### KOİ Ölçümü

KOİ analizinde kapalı reflux kolorimetrik yöntemi kullanılmıştır (Standard Methods, 1985). Bu amaçla Aquamate marka UV spektrofotometre, termoreaktör ve KOİ küvet test kitleri (Matriks) kullanılmıştır. Deney boyunca belirli zaman aralıkları ile alınan örnekler santrifüjlendikten sonra bu örneklerden 0,2 mL alınarak KOİ test tüplerine eklenmiştir. Bu tüpler termoreaktörde 148 °C'de 2 saat bekletildikten sonra soğutulmuş ve UV spektrofotometrede 620 nm dalga boyunda absorbans okunmuş ve aşağıdaki formüle göre KOİ derişimi (mg/L) olarak ölçülmüştür.

$$\text{KOİ derişimi (mg/L)} = 22700 \cdot k \cdot \text{Absorbans} \quad (4.1)$$

k: Test kitleri ile birlikte verilen kalibrasyon faktörü

KOİ analizinde kullanılan test kitleri  $\text{Cl}^-$  girişimini engellemekte ancak  $\text{H}_2\text{O}_2$  girişimi görülebilmektedir. Analiz numunesinde  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve başlangıç KOİ derişimine bağılı olarak KOİ değerinin gerçek değerinden daha fazla okunması sıkça görülen bir durumdur. Bazı araştırmacılar bu girişimi elimine etmek için yöntemler önerirken (Wu and Englehardt, 2012), bazıları ise ölçülen değerden gerçek KOİ değerine geçmek için bazı eşitlikler geliştirmiştir (Kang et al., 1999; Lee et al., 2011). Yapılan literatür incelemesine göre ölçülen KOİ değerinden gerçek KOİ değerine geçmek için (4.2) eşitliği kullanılmıştır. Bunun için deneylerde KOİ analizinin hemen öncesinde atıksudaki  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi ölçülmüş ve gerçek KOİ derişimi aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

$$\text{Gerçek KOİ (mg/L)} = \text{Ölçülen KOİ (mg/L)} - 0,58 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg/L)} \quad (4.2)$$

## **$\text{H}_2\text{O}_2$ Tayini**

Ortamda kalan  $\text{H}_2\text{O}_2$  'in KOİ ölçümüne girişim yapıp yapmadığını tespit etmek için tayin edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılacak işlemler aşağıda verilmektedir.

- 5 g Potasyum hidrojen ftalat 250 mL distile suda çözüdür. (çözelti I).
- 16,5 g KI, 0,5 g NaOH ve 0,05 g amonyum molibdat tetra hidrat 250 mL distile suda çözüdür (çözelti II).

Fenton uygulanan numune içindeki  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in derişimi 50 mg/L'den az olacak şekilde seyreltilir.

2,5 mL çözelti I ve 2,5 mL çözelti II balon jøjeye konulup karıştırılır ve üzerine 1 mL numune eklenir. Hazırlanan numune 10 mL'ye distile su ile tamamlanır ve çözeltinin absorbansı 351 nm'de ölçülür.

Adsorbans değerinin 1'den büyük olması durumunda, numunenin içindeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 50 mg/L'den az olacak Őekilde seyreltilir ve yukarıdaki işlemler tekrarlanır.

Őahit olarak 2,5 mL zelti I ve 2,5 mL zelti II alınıp 10 mL' ye distile su ile tamamlanır ve 351 nm'de adsorbans değeri okunur

$$[ \text{H}_2\text{O}_2 ] = [ A_{\text{numune}} - A_{\text{Őahit}} ] \cdot \text{Seyreltme faktörü} / 0,7776 \text{ (mg/L)} \quad (4.3)$$

### **Yüzde giderim**

$$\% \text{ Giderim} = (C_0 - C / C_0) \times 100 \quad (4.4)$$

C<sub>0</sub>:BaŐlangıçtaki atıksu KOİ derişimi (mg/L)

C: Fenton prosesi sonrası çözeltideki KOİ derişimi (mg/L)

### **Enerji Tüketimi**

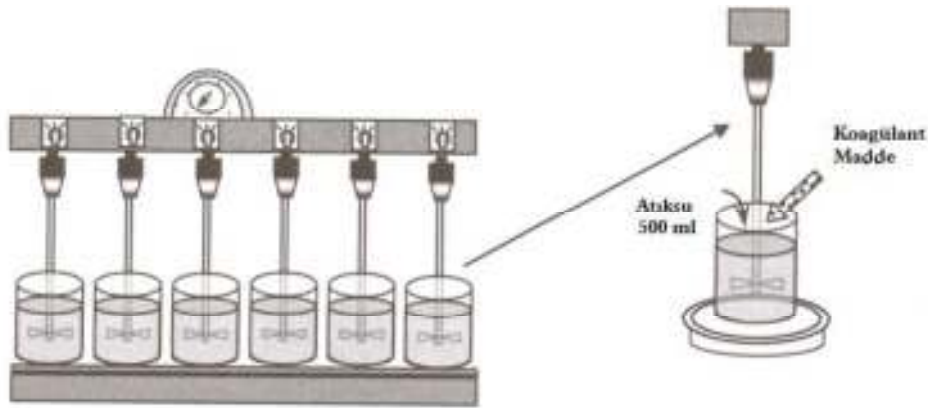
$$\text{Enerji Tüketimi (kWh/L)} = E \cdot I \cdot t / V \quad (4.5)$$

E:gerilim, I:akım Şiddeti, t:zaman, V:zelti hacmi

### 4.3. Deney Düzeneği ve Kullanılan Yöntem

#### 4.3.1. Kimyasal koagülasyon deneyleri

Kimyasal koagülasyon deneyleri 80 mg  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  ya da  $Al_2(SO_4)_3$  kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir koagülant madde için en iyi KOİ giderim sonuçlarını veren kimyasal dozu belirlenmiştir. Deneylerde 200 mL atıksu alınarak üzerine koagülant ilave edildikten sonra pH ayarlaması yapılmış ve daha sonra 5 dk 500 d/dk'da hızlı karıştırıldıktan sonra 2 mg polielektrolit ilave edilerek 25 dk 100 d/dk yavaş karıştırılmıştır. 30 dakika çökme süresinden sonra filtre kağıdı yardımıyla süzölen numunelerde KOİ analizleri yapılmıştır. Kimyasal koagülasyon üzerine bir deney düzeneği Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Kimyasal koagülasyon deney düzeneği

#### 4.3.2. Kesikli Fenton Prosesi

Fenton yöntemiyle model çözeltiden, KOİ gideriminin yapıldığı bu çalışmada; pH,  $H_2O_2$  dozu ve  $FeSO_4$  dozu incelenmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan atık su numunesi Afyon Alkaloid Fabrikasından temin edilmiştir. Atıksuyun iletkenliği 19 mS/cm olarak ölçölmüştür.

Deneylerde kullanılan atıksuya kimyasal koagülasyon uygulanmış atıksu 300 mL alınarak çalışılmıştır. Analizler için kullanılan numunelerin başlangıç derişimleri ve fenton uygulandıktan sonrası derişimleri UV Spektrofotometre cihazıyla okunmuştur.

### 4.3.3. Elektro-Fenton Deneyleri

Elektro-Fenton yöntemi ile yapılan arıtımda başlangıç pH'sı, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, akımın büyüklüğü, iletkenlik (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı), gibi işletme parametreleri kullanılarak istenilen reaksiyonların baskın tutulması mümkündür. Bu nedenle de, yapılan bu çalışma kapsamında, söz konusu parametrelerin optimum değerlerini belirleme çalışmaları yapılmıştır.

Atıksuya daldırılan elektrot sistemi; paralel olarak birbirine 5,5 cm aralıkla bağlı 2 adet paslanmaz çelik plakadan hazırlanmış bir ünedir. Elektrokoagülasyon sistemi; paralel bağlı elektrotlar, doğrusal akım güç kaynağı ile ampermetre ve voltmetre ünitelerinden oluşmaktadır. Elektrot türünün etkisinin belirlendiği ve karbon-karbon elektrot kullanılan deneylerde ortama FeSO<sub>4</sub> ilavesi yapılmıştır. Çözeltilerin istenilen pH'a getirilmesi damla damla 0,5 M HCl ilavesiyle gerçekleşmiştir. Destek elektrolit olarak çözeltiye farklı miktarlarda 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilmiştir.

### 4.3.4. Mikroelektroliz Deneyleri

Mikroelektroliz yöntemi ile atıksu giderimi için kurulan deney düzeneği Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Deneyde kullanılan cam reaktör hacmi aktif karbonla doldurulup ölçüldüğünde 63 mL bulunmuştur. Hava ve çözelti beslemesi için kullanılan hortumların iç çapı 3/16 inç, dış çapı 5/16 inç ve et kalınlığı da 1/16 inç'tir. Reaktöre her bir deney için 300 mL atıksu beslenmiştir.

Cam reaktör 20 mL karbon çeliği talaşı ve 20 mL granül aktif karbon ile doldurulmuştur. Karbon çeliği ve aktif karbon reaktöre doldurulmadan önce bazı ön işlemlere tabi tutulmuştur. Karbon çeliği önce % 5'lik NaOH çözeltisi ile ve daha sonra da % 5'lik HCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra en son olarak distile su ile yıkanarak süzöldü ve kuruması için etüve bırakılmıştır. Aktif karbon da distile su ile yıkandıktan

sonra kuruması için etüve konulmuştur. Reaktör çözelti besleme girişi seviyesine kadar cam Rasching halkaları doldurulduktan sonra aktif karbon ve karbon çeliği karışımı reaktöre doldurulmuştur. Hava girişi ve çözelti giriş-çıkış bağlantıları yapıldıktan sonra deney düzeneği hazır hale getirilmiştir. Mikroelektroliz yöntemi deney düzeneği Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Mikroelektroliz yöntemi deney düzeneği

## BÖLÜM 5

### DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

#### 5.1. Kimyasal Koagülasyon Üzerine pH Etkisi

Sistem üzerine pH etkisini belirleyebilmek için yapılan deneylerde diğer faktörler sabit tutularak araştırmalar yapılmıştır. Kullanılan her koagülant için sabit 250 d/dk karıştırma hızı ile 600 mg/L dozajda ve pH 2-8 aralığında çalışılmıştır. Bu şartlarda KOİ giderimleri hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 5.1-5.3’de gösterilmiştir. Kimyasal koagülasyonda pH’ın KOİ giderimi üzerine etkisi şekil 5.1’de grafik üzerinde gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Demir (III) klorür için pH’ın kimyasal koagülasyon üzerine etkisi(250 d/dk karıştırma hızı, 600 mg/L dozajda)

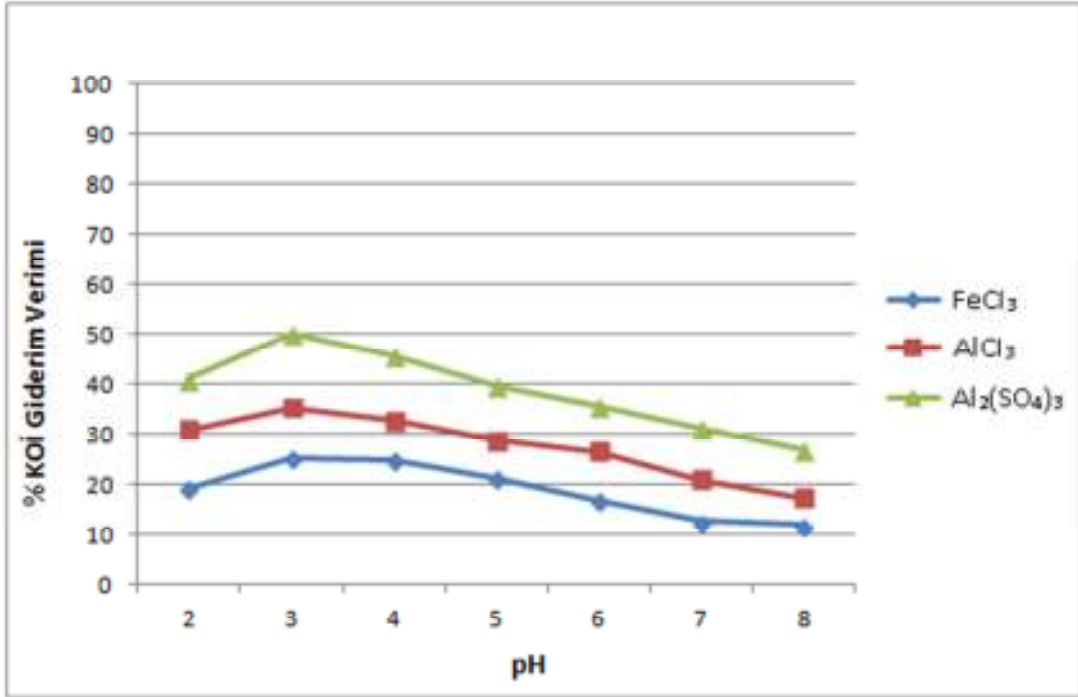
pH	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)
2	20458	16458	19,5
3	20458	15300	25,2
4	20458	15388	24,8
5	20458	16104	21,2
6	20458	17005	16,8
7	20458	17856	12,7
8	20458	18012	11,9

Çizelge 5.2. Alüminyum klorür için pH'ın kimyasal koagülasyon üzerine etkisi (250 d/dk karıştırma hızı,600 mg/L dozajda)

<b>pH</b>	<b>Giriş KOİ (mg/L)</b>	<b>Çıkış KOİ (mg/L)</b>	<b>KOİ Giderimi (% )</b>
2	20458	14110	31,0
3	20458	13200	35,4
4	20458	13720	32,9
5	20458	14562	28,8
6	20458	15004	26,6
7	20458	16160	21,0
8	20458	16894	17,4

Çizelge 5.3. Alüminyum sülfat için pH'ın kimyasal koagülasyon üzerine etkisi (250 d/dk karıştırma hızı ile 600 mg/L dozajda)

<b>pH</b>	<b>Giriş KOİ (mg/L)</b>	<b>Çıkış KOİ (mg/L)</b>	<b>KOİ Giderimi (% )</b>
2	20458	12048	41,1
3	20458	10228	50,0
4	20458	11120	45,6
5	20458	12300	39,8
6	20458	13125	35,8
7	20458	14055	31,3
8	20458	14992	26,7



Şekil 5.1. Kimyasal koagülasyonda pH'ın KOİ giderimi üzerine etkisi (250 devir/dk karıştırma hızı,600 mg/L dozaj)

Şekiller incelendiğinde görüleceği gibi tüm koagülantlar için % KOİ giderimi, pH 3'e kadar belirgin bir artış göstermiş ancak pH 3'ten itibaren büyük ölçüde giderimler düşmüştür. Bu nedenle daha sonraki deneylerde pH 3 olarak seçilmiştir. Grafikler incelendiğinde asidik koşullarda giderim verimlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

## 5.2. Kimyasal Koagülasyon Üzerine Koagülant Dozu Etkisi

Kimyasal koagülasyon prosesine koagülant dozajının etkisini belirleyebilmek için pH'ın etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen sonuçlar kullanılmıştır. pH 3'te yürütülen deneylerde her bir koagülant için dozaj 400-1000 mg/L aralığında değiştirilerek KOİ giderimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir (Çizelge 5.4 - 5.6).

Çizelge 5.4. Demir (III) klorür için koagülant dozajının kimyasal koagülasyon üzerine etkisi

<b>Koagülant Dozajı, (mg\L)</b>	<b>Giriş KOİ (mg/L)</b>	<b>Çıkış KOİ (mg/L)</b>	<b>KOİ Giderimi (% )</b>
400	20458	16742	17,9
500	20458	16100	21,1
600	20458	15342	24,8
700	20458	15807	22,5
800	20458	16022	21,4
900	20458	16982	16,7
1000	20458	17358	14,9

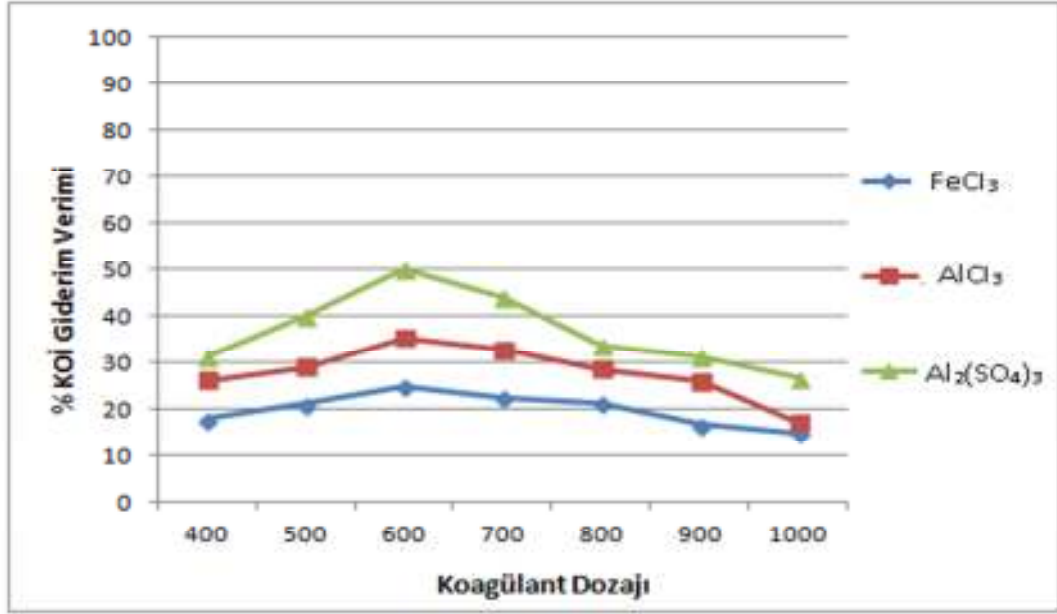
Çizelge 5.5. Alüminyum klorür için koagülant dozajının kimyasal koagülasyon üzerine etkisi

<b>Koagülant Dozajı, mg\L</b>	<b>Giriş KOİ (mg/L)</b>	<b>Çıkış KOİ (mg/L)</b>	<b>KOİ Giderimi (% )</b>
400	20458	15083	26,2
500	20458	14520	29,0
600	20458	13220	35,3
700	20458	13735	32,8
800	20458	14605	28,6
900	20458	15167	26,0
1000	20458	16933	17,2

Çizelge 5.6. Alüminyum sülfat için koagülant dozajının kimyasal koagülasyon üzerine etkisi

<b>Koagülant Dozajı, (mg/L)</b>	<b>Giriş KOİ (mg/L)</b>	<b>Çıkış KOİ (mg/L)</b>	<b>KOİ Giderimi (% )</b>
400	20458	14008	31,3
500	20458	12244	40,0
600	20458	10228	50,0
700	20458	11422	44,0
800	20458	13582	33,6
900	20458	14020	31,4
1000	20458	14994	26,7

Yukarıda verilen çizelgedeki sonuçlara göre koagülant dozajının % KOİ giderimleri üzerindeki etkisi grafiksel olarak Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2. Kimyasal koagülasyonda koagülant dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi

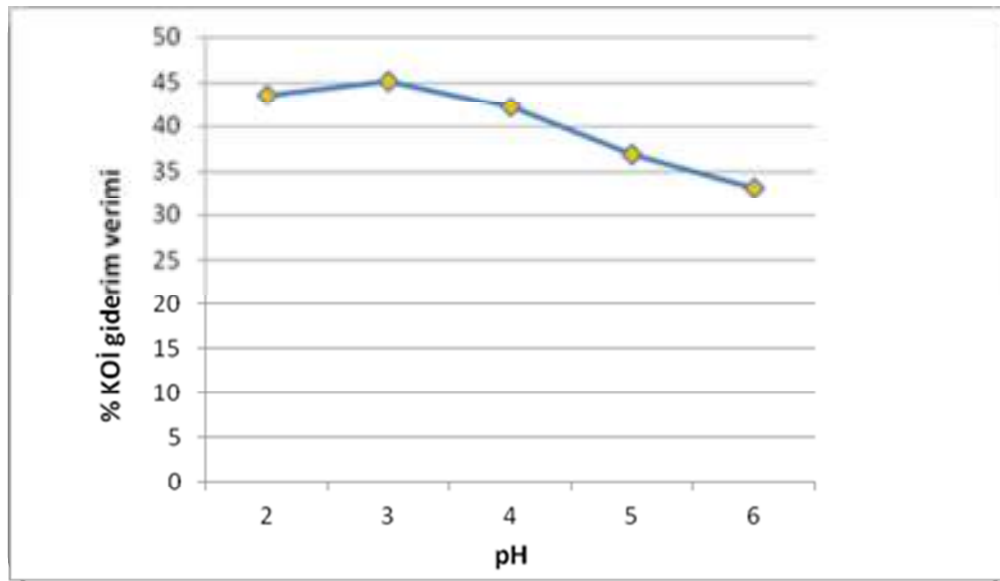
Şekil 5.2. incelendiğinde görüleceği gibi, tüm koagülant tipleri için KOİ giderimi 600 mg/L düzeyine kadar artmış, sonrasında dozaj miktarı arttıkça düşmüştür. Yine şekilden en iyi KOİ gideriminin Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> koagülantı ve 600 mg/L dozajında %50 olduğu görülmektedir. Bu nedenle daha sonraki deneylerde bu şartlarda kimyasal koagülasyon uygulanarak deneylere devam edilmiştir.

### 5.3. Fenton Deneyinde En Uygun pH Tayini

Kimyasal koagülasyon uygulanan atıksu 300 mL hacminde hazırlanmıştır. Atıksu 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1N NaOH kullanılarak pH=2,3,4,5,6 değerlerine ayarlanmıştır. Atıksuyun pH değeri 4,68 'dir. 250 rpm karıştırma hızında 30 dk karıştırılmıştır. Her bir numuneye 400 mg/L FeSO<sub>4</sub> ve 400 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiştir.

Çizelge 5.7. Fenton yöntemiyle KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi (FeSO<sub>4</sub>=400 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=400mg/L, 20°C)

pH	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)
2	10288	5796	43,6
3	10288	5645	45,1
4	10288	5952	42,1
5	10288	6490	36,9
6	10288	6882	33,1



Şekil 5.3. KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi

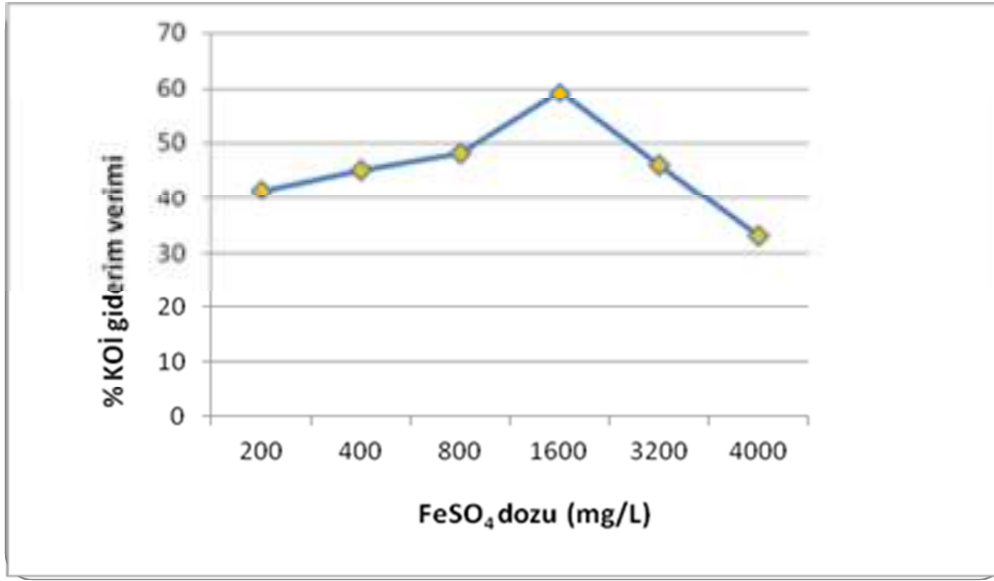
Çizelge 5.7 ve Şekil 5.3'te görüldüğü gibi 400 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 400 mg/L FeSO<sub>4</sub> dozlarında 20°C sıcaklıkta pH 2, 3, 4, 5 ve 6 değerlerinde şekil 5.3'e bakıldığında KOİ giderimi açısından pH 3'ün en uygun değer olduğu görülmektedir. Bu nedenle optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiştir.

#### 5.4. FeSO<sub>4</sub> Dozunun Etkisinin Belirlenmesi

Uygun FeSO<sub>4</sub> miktarının belirlenmesinde 20°C sıcaklıkta, optimum pH değeri 3 ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu 400 mg/L' de sabit tutularak farklı FeSO<sub>4</sub> dozları ile çalışılmıştır. 200 mg/L - 4000 mg/L arasında değişen miktarlarda FeSO<sub>4</sub> ilave edilmiştir. Analizler UV spektrofotometre cihazı ile yapıp, giderim verimleri hesaplanmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozuna karşı % KOİ giderim verimi grafiği Şekil 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.8. FeSO<sub>4</sub> dozunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi(pH=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=400mg/L)

FeSO <sub>4</sub> Dozu (mg/L)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)
200	10288	5990	41,4
400	10288	5605	45,2
800	10288	5284	48,3
1600	10288	4183	59,1
3200	10228	5504	46,1
4000	10228	6825	33,2



Şekil 5.4. KOİ gideriminin FeSO<sub>4</sub> derişimine bağlı olarak değişimi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=400 mg/L, pH=4)

Bu adımda bilinen FeSO<sub>4</sub> derişimlerine yakın değerler seğilerek KOI giderim verimlerinin nasıl değişeceğini belirlemek üzere farklı dozlarda çalışılmıştır.

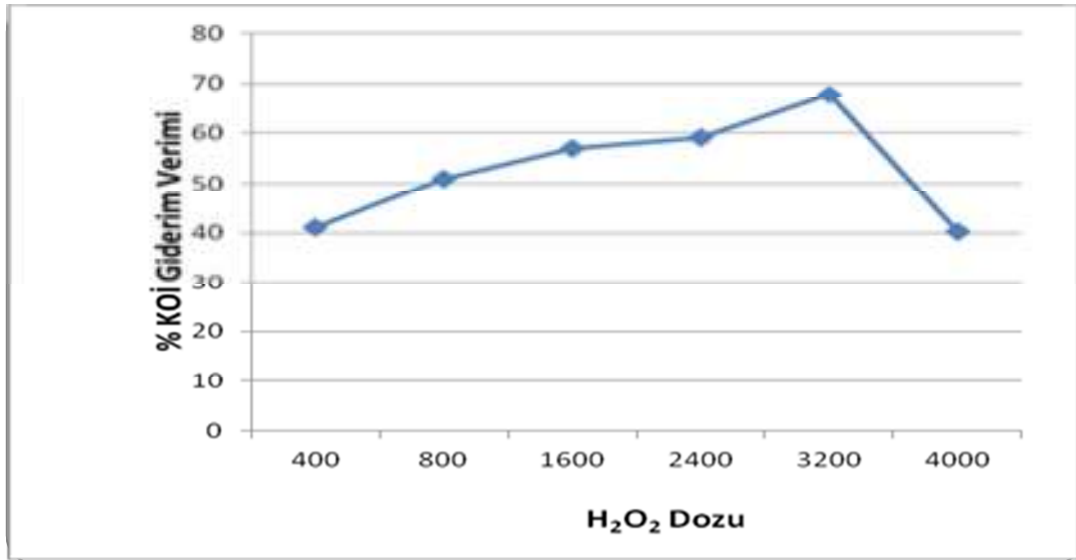
Şekilden görülebileceği gibi 1600 mg/L FeSO<sub>4</sub> dozunda % 59,1 ile en iyi giderimin elde edildiği görülmüştür. Bu sebeple diğer deneylerde FeSO<sub>4</sub> dozu 1600 mg/L değerinde sabit tutularak çalışmalara devam edilmiştir.

### 5.5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Dozunun Etkisinin Belirlenmesi

Fenton prosesinde en uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının belirlenmesi için, pH = 4 ve optimum FeSO<sub>4</sub> konsantrasyonu 1600 mg/L değerinde sabit tutularak, 400-4000 mg/L arasında 5 farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Analizler UV Spektrofotometre cihazı ile yapılıp, giderim verimleri hesaplanmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozuna karşı % KOİ giderim verimi grafiği çizilerek Şekil 5.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.9. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi(FeSO<sub>4</sub>=1600 mg/L, pH =4)

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Dozu (mg/L)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)
400	10228	4304	58,0
800	10228	4176	59,4
1600	10228	3955	61,5
2400	10228	3876	62,3
3200	10228	3302	67,7
4000	10228	5105	50,3

Şekil 5.5. KOİ gideriminin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi(FeSO<sub>4</sub>=1600 mg/L, pH=4 )

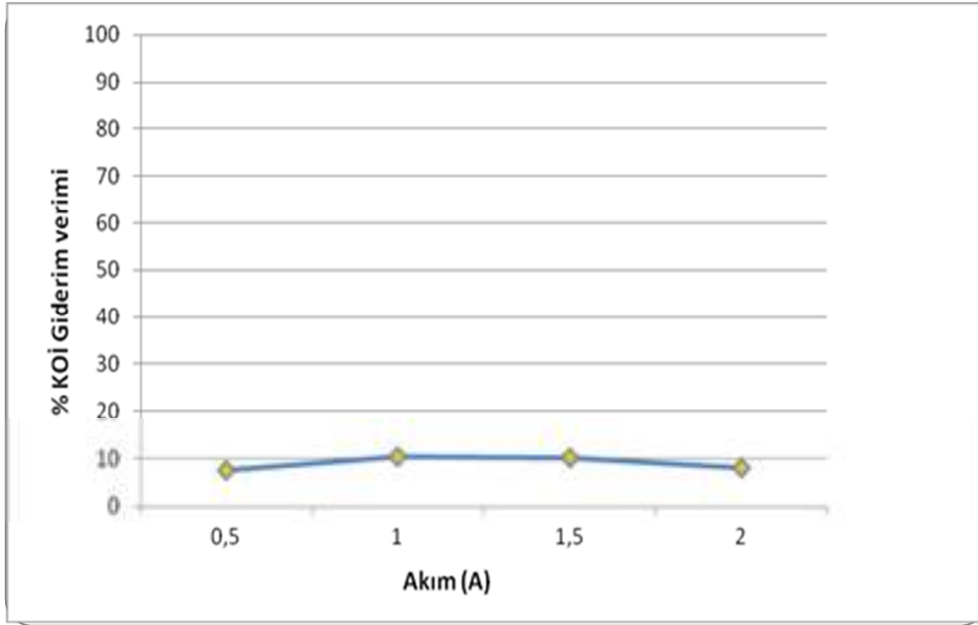
Şekil 5.5 ve Çizelge 5.9’da 3200 mg\l hidrojen peroksit değeri optimum doz olarak gözlenmektedir. Bu değerde % 67,7 KOİ giderimine ulaşılmıştır

### 5.6. Elektro-Fenton Yöntemiyle KOİ Giderimine Akım Yoğunluğunun Etkisi

300 ml atıksu alınarak pH 4'e ayarlandı. Çalışmada paslanmaz çelik elektrotlar kullanıldı. Farklı akım yoğunluklarında çalışılarak 250 rpm ile 30 dk karıştırılarak en yüksek giderim sağlayan akım bulundu. Elektro-Fenton yöntemiyle alkaloid atık suyunun arıtılmasında akım yoğunluğunun, KOİ derişimine etkisi Çizelge 5.10 ve Şekil 5.6 'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ gideriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi (pH=4, 20°C, 30 dk reaksiyon süresi)

Akım (A)	Başlangıç KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Kalan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Düzeltilmiş KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi kWh/L
0,5 A	10288	10200	1170	9521	7,5	0,017
1,0 A	10288	9956	1286	9210	10,7	0,033
1,5A	10288	9994	1298	9241	10,4	0,05
2,0 A	10288	10212	1305	9455	8,1	0,066



Şekil 5.6. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ giderimine akım yoğunluğunun etkisi (pH=4, 20°C, t=30dk reaksiyon süresi)

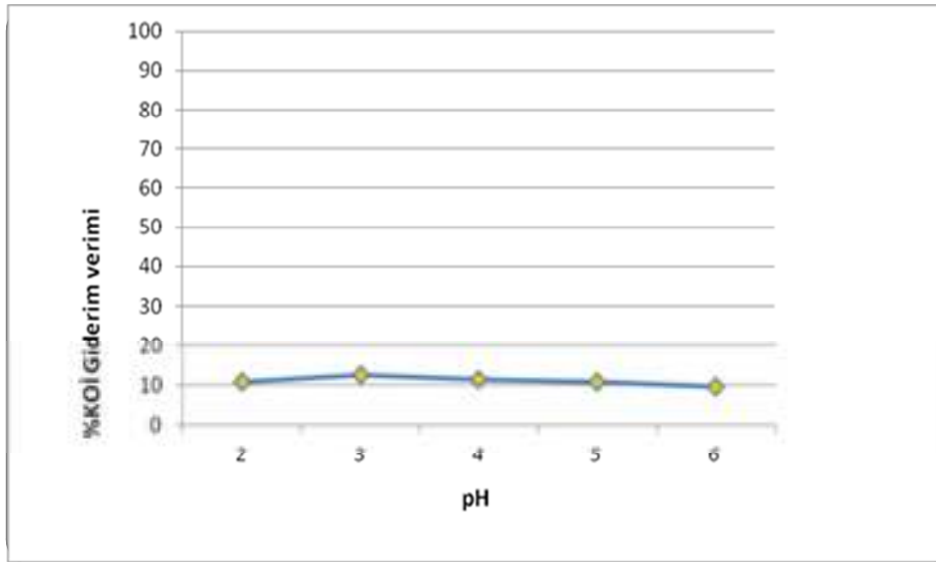
Şekil 5.6 ‘dan görülebileceği gibi % KOİ giderim verimi akımın 0,5 A’den 1 A değerine artmasıyla artmış, 1,5 A değerinde çok büyük değişme göstermemiştir. 2 A değerinde ise tekrar azalmaya başlamıştır. En yüksek giderim verimine ise 1 A’de %10,4 ile ulaşılmıştır. Bu sebeple diğer parametreler belirlenirken akım bu değerde sabit tutulmuştur.

### 5.7. Elektro-Fenton Deneylerine pH’ın Etkisi

Deneylerde 300 mL atıksu alınarak, pH=2, 3, 4, 5, 6 değerlerine ayarlanmıştır. Atıksuyun pH değeri 4,68’dir. 250 d/dk karıştırma hızında ve 1A akımda 30 dk karıştırılmıştır. Elektro-Fenton yöntemiyle atık suyun arıtılmasında pH’ın KOİ giderimine etkisi Çizelge 5.11 ve Şekil 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.11 Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi (Akım=1A, 30 dk reaksiyon süresi)

pH	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Kalan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Düzeltilmiş KOİ (mg/L)	KOİ Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/L)
2	10288	9810	1085	9180	10,7	0,033
3	10288	9665	1158	8994	12,6	0,033
4	10288	9842	1272	9104	11,5	0,033
5	10288	9987	1412	9168	10,8	0,033
6	10288	10200	1560	9295	9,7	0,033



Şekil 5.7. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ giderimine pH değişiminin etkisi (20 °C, Akım=1A)

Şekil 5.7'den görülebileceği gibi pH 3 değerinde %12,6 ile en yüksek KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Daha yüksek pH değerlerinde KOİ giderim verimlerinde

düşme gözlenmiştir. Bu sebeple devam eden elektro-Fenton deneylerinde pH 3'e ayarlanmıştır.

### 5.8. Elektro-Fenton Deneylerine İletkenlik (Eklenen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Etkisi

Deneylerde 300 mL atıksu alınarak pH değeri 3'e ayarlanmıştır. Farklı miktarlarda Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenerek iletkenlik 20, 25, 30, 35 mS/cm değerlerine ayarlanmıştır. Kalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarları hesaplanmıştır. Elektro-Fenton yöntemiyle atık suyun arıtılmasında iletkenlik (eklenen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), KOİ derişimine etkisi Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ gideriminin eklenen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarına bağlı değişimi

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> miktarı (g)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Kalan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Düzeltilmiş KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/L)
0,3	10288	11382	1125	10730	0	0,045
0,6	10288	11870	1355	11084	0	0,055
0,9	10288	12956	1572	12054	0	0,070
1,2	10288	13194	1712	11774	0	0,092

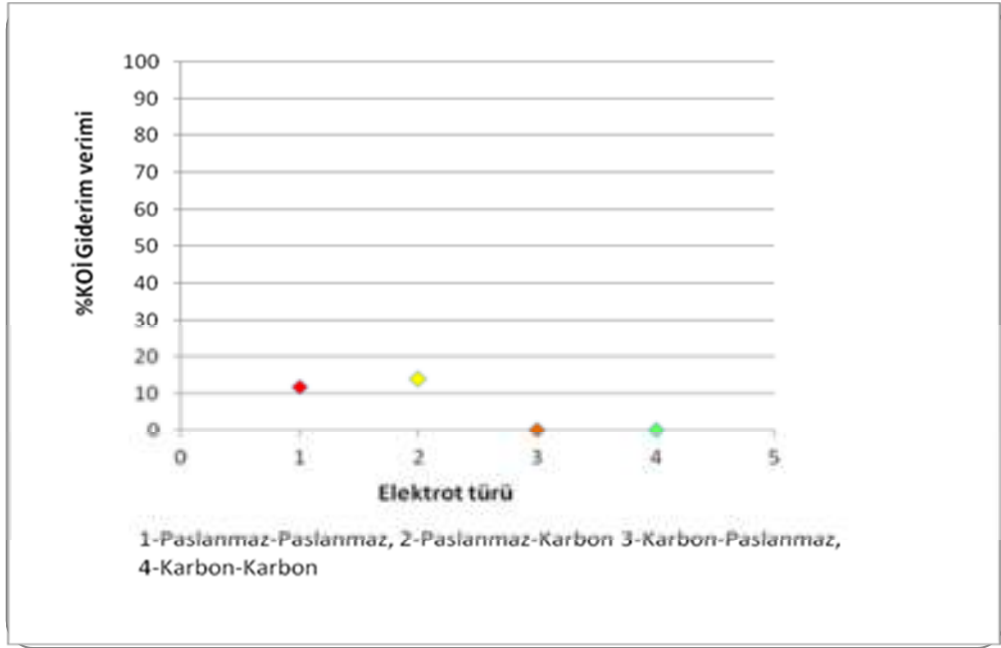
Çizelge 5.12'de görüldüğü gibi iletkenlik değerin arttırılmasıyla KOİ çıkış değerleri artmıştır. İletkenliğin değiştirilmesinin negatif bir etkisi olduğu için, deneylerimizde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilmemesine karar verilmiştir. Ayrıca destek elektrolit kullanımı enerji tüketimini arttırmaktadır.

### 5.9. Elektrot Türünün Etkisi

Deneylerde 300 mL atıksu kullanılarak pH 3'e getirilerek akım 1A değerine ayarlandı. Elektrot olarak sırasıyla paslanmaz-paslanmaz, paslanmaz-karbon, karbon-paslanmaz, karbon-karbon elektrot kullanılmıştır. Elektro-Fenton yöntemiyle atık suyun arıtılmasında elektrot türünün KOİ derişimine etkisi Çizelge 5.13 ve Şekil 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.13. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ gideriminin elektrot türüne bağı olarak değışimi

Elektrot türü	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Kalan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Düzeltilmiş KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E.I.t/V (kWh/L)
Paslanmaz(+) Paslanmaz(-)	10288	9956	1520	9074	11,8	0,033
Paslanmaz(+) Karbon(-)	10288	9944	1889	8849	13,9	0,017
Karbon(+) Paslanmaz(-)	10288	11638	1945	10510	0	0,02
Karbon(+) Karbon(-)	10288	11097	1855	10321	0	0,013



Şekil 5.8. Elektro-Fenton yöntemiyle KOİ giderimine elektrot türünün etkisi (20°C, Akım=1A, pH=3, t=60 dk reaksiyon süresi)

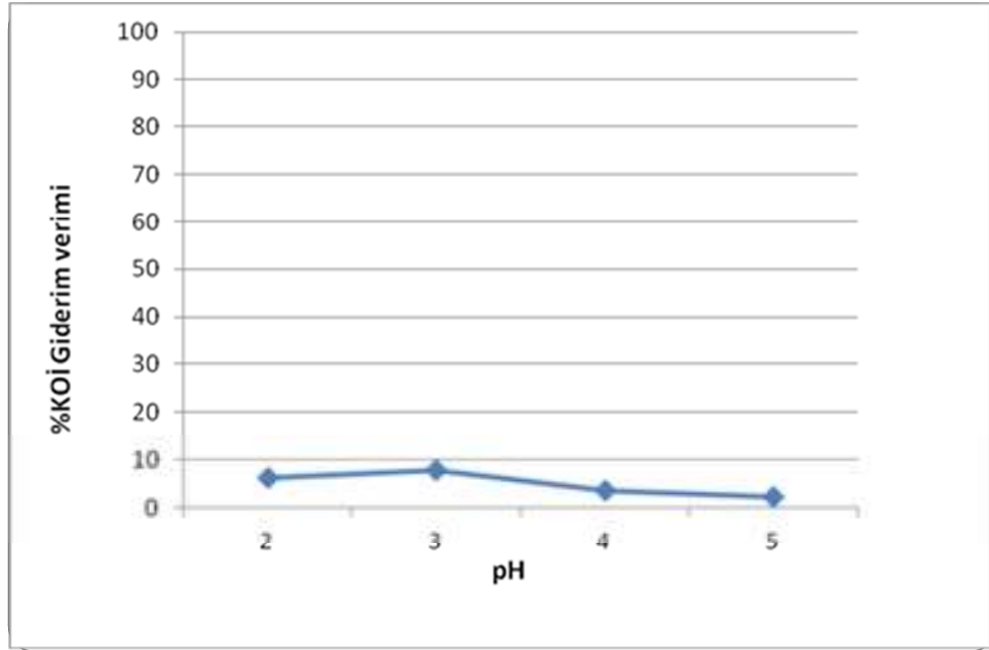
KOİ giderim verimine elektrot türünün etkisinin araştırıldığı deneylerde Çizelge 5.13 ve Şekil 5.8'den görülebileceği gibi paslanmaz çelik (+) - paslanmaz çelik (-) elektrotlar kullanıldığında % 11,8 giderime ulaşılmıştır. Yine paslanmaz çelik (+) - karbon elektrot (-) kullanıldığında % 13,9 giderim verimi elde edilmiştir. Karbon elektrot ve paslanmaz çelik yerleri değiştirildiğinde KOİ giderim verimi artmıştır. Yine her iki kutba karbon elektrot bağlanarak yapılan deneyde KOİ giderim verimi azalmamış, artmıştır. En yüksek giderim verimine ise paslanmaz çelik anot, karbon elektrot katoda bağlandığında ulaşılmıştır. Ayrıca enerji tüketimine bakıldığında en düşük enerji tüketimi 0,17 kWh/L ile bu elektrotlardır.

### 5.10. Mikroelektroliz Yöntemiyle KOİ Giderimine pH Etkisi

Deneylerde önemli bir parametre olan pH'ın KOİ giderimine etkisi incelenmiştir. 300 mL'lik 4 erlene atıksu alınarak pH değerleri sırasıyla 2,3,4,5'e ayarlandı. Reaktör dolgu maddesi karbon çeliği ile aktif karbon olan sistemde 60 d/dk pompa hızı, pH değeri 2 olan çözeltilerden küvete başlangıç numunesi alınarak çözeltinin bulunduğu erlen deney düzeneğine bağlandı ve hava beslemesi yapılarak 60 d/dk pompa hızında deneye başlandı. Erlenlerden 30 dakika sonra küvetlere numune alındı. Diğer pH değerleri için deneyler tekrarlandı. Son olarak alınan bu numunelerin derişimleri UV spektroskopisi cihazında okundu.

Çizelge 5.14 Mikroelektroliz yöntemiyle KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi(Pompa Hızı : 60 d/dk)

<b>pH</b>	<b>Giriş KOİ (mg/L)</b>	<b>Çıkış KOİ (mg/L)</b>	<b>KOİ Giderimi (%)</b>
2	10228	9584	6,3
3	10228	9420	7,9
4	10228	9855	3,6
5	10228	9999	2,2



Şekil 5.9. Mikroelektroliz ile KOİ giderim deneylerinde pH'ın etkisi Pompa Hızı : 60 d/dk, Reaktör Yatak Türü : Karbon Çeliği – Aktif Karbon )

Şekil 5.9'dan görüldüğü gibi mikroelektroliz yöntemiyle en yüksek KOİ giderimine pH 3 değerinde %7,9 ile ulaşılmıştır. pH 4 ve 5 değerlerine ayarlandığında KOİ giderimi düşmüştür.

### 5.11. Mikroelektroliz Yöntemiyle KOİ Giderimine İletkenlik Etkisi

Reaktör dolgu maddesi karbon çeliği ile aktif karbon olan sistemde 60 d/dk pompa hızı, pH değeri 3 olan deney düzeneğinde  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eklenerek mikroelektroliz yöntemiyle KOİ gideriminde elektriksel iletkenliğin etkisi incelenmiştir. 300 mL atıksu alınarak 60 d/dk pompa hızı, pH değeri 3 olan sisteme 0,6 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilave edildi. Hazırlanan çözeltiden küvete başlangıç numunesi alındı. Reaktöre hava beslemesi yapıp pompa hızı 60 d/dk olarak ayarlandıktan sonra deneye başlandı. Çözeltinin bulunduğu erlenden her 30 dakikada bir küvetlere numune alındı. Alınan bu numuneler UV spektroskopi cihazında okutularak derişimleri bulundu.

Çizelge 5.15. 25 mS/cm iletkenlik değerinde mikroeletroliz yöntemiyle KOİ giderimi ( Pompa Hızı : 60 d/dk , pH : 3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=0,6 g , Reaktör Yatak Türü : Karbon Çeliği – Aktif Karbon )

<b>t (dk)</b>	<b>Giriş KOİ (mg/L)</b>	<b>Çıkış KOİ (mg/L)</b>	<b>KOİ Giderimi (%)</b>
0	10228	10228	0
30	10228	10008	2,2
60	10228	10004	2,2
90	10228	9999	2,2
120	10228	9995	2,3

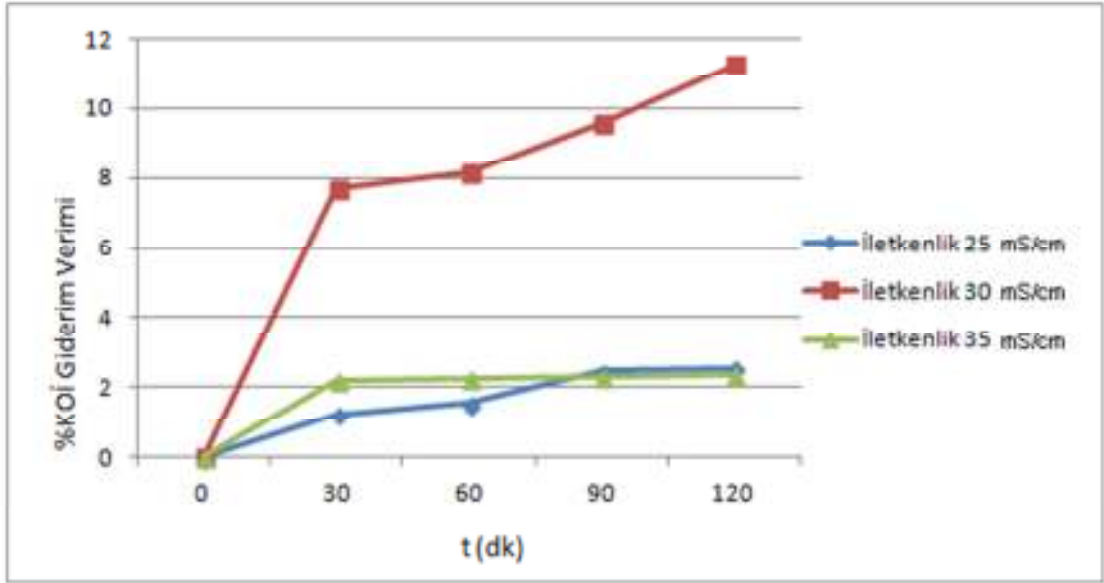
Çizelge 5.16. 30 mS/cm iletkenlik değerinde mikroeletroliz yöntemiyle KOİ giderimi ( Pompa Hızı : 60 d/dk , pH : 3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=0,9 g , Reaktör Yatak Türü : Karbon Çeliği – Aktif Karbon )

<b>t (dk)</b>	<b>Giriş KOİ (mg/L)</b>	<b>Çıkış KOİ (mg/L)</b>	<b>KOİ Giderimi (%)</b>
0	10228	10228	0
30	10228	9458	7,7
60	10228	9414	8,1
90	10228	9270	9,6
120	10228	9102	11,3

Çizelge 5.17. 35 mS/cm iletkenlik değerinde mikroeletroliz yöntemiyle KOİ giderimi ( Pompa Hızı : 60 d/dk , pH : 3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1,2 g Reaktör Yatak Türü : Karbon Çeliği – Aktif Karbon )

<b>t (dk)</b>	<b>Giriş KOİ (mg/L)</b>	<b>Çıkış KOİ (mg/L)</b>	<b>KOİ Giderimi (%)</b>
0	10228	10228	0
30	10228	10105	1,2
60	10228	10075	1,5
90	10228	9983	2,5
120	10228	9975	2,5

Mikroeletroliz ile KOİ giderimine iletkenlik değerinin etkisi Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10.Mikroelektroliz ile KOİ giderimine iletkenlik değerin etkisi

Elde edilen grafiğe göre dolgu maddesi karbon çeliği ve aktif karbon olan cam reaktörde elektriksel iletkenlik arttıkça zamanla giderim azalmıştır. KOİ giderimi elektriksel iletkenliğin 30 mS/cm olduğu çözeltide aynı sürede elektriksel iletkenliği 25 mS/cm olan çözeltideki KOİ giderimine göre daha fazladır. Ancak elektriksel iletkenlik daha fazla arttığında reaktörde çok fazla korozyon gerçekleşmekte ve bu da giderimi düşürmektedir. İletkenlik değeri 35 mS/cm değerine getirildiğinde en yüksek % 2,5 giderim elde edilebilmiştir. Bu sebeple optimum şartlar %11,26 giderim verimiyle iletkenliğin 30 mS/cm olduğu değerde görülmektedir.

## BÖLÜM 6

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yüksek oranda çözünmüş KOİ'ye sahip haşhaş alkaloidleri endüstrisi kolon altı atıksuları için ileri arıtma alternatifleri düşünülmüştür. Bu amaçla çalışmada kimyasal koagülasyon yöntemi, fenton, elektro-Fenton ve mikroeletroliz yöntemleri kullanılmıştır.

Kimyasal koagülasyon deneylerinde demir(III) sülfat, alüminyum klorür ve alüminyum sülfat koagülant olarak kullanılmıştır. Her bir koagülant için uygun pH ve koagülant dozu araştırılmıştır. Koagülant maddeleri kendi aralarında kıyaslandığında en yüksek arıtım performansına alüminyum sülfat koagülant ile ulaşıldığı görülmüştür. En yüksek giderim verimi ise pH=3 ve 600 mg/L dozajında %50 olarak elde edilmiştir. Ve devam eden deneylerde atık su üzerinde önce kimyasal koagülasyon çalışılarak, diğer yöntemler uygulanmıştır.

Kınlı (1994) tarafından TMO Afyon Alkaloidleri Fabrikası çıkış sularında, KOİ parametresi bazında fizikokimyasal arıtma, adsorpsiyon, kimyasal arıtma ve kimyasal oksidasyon teknikleri kullanılarak artırılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda arıtma tesisine başlangıçta 23250 mg/l 'lik KOİ değeri ile atıksuyun fizikokimyasal yöntemlerle arıtılmasına yönelik koagülant olarak alum( $Al_2SO_4 \cdot 18H_2O$ ), demir (II) sülfat ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), demir(III) sülfat ve demir(III) klorür ( $FeCl_3$ ) kullanılmıştır. Adsorpsiyon yöntemiyle artırılabilirlik için adsorbant olarak toz aktif karbon, diatomit toprağı ve perlit tozu kullanılmıştır. Atıksuyun kimyasal arıtımı çalışmalarında ise kimyasal olarak çimento tozu ve sekiz değişik tipte karboksimetil selüloz kullanılmıştır. Kimyasal oksidasyon yöntemiyle artırılabilirlik için oksidant olarak potasyum permanganat( $KMnO_4$ ), Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ve potasyum persülfat ( $K_2S_2O_8$ ) kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda atıksuyun söz konusu yöntemlerle deşarj standartlarına kadar indirilemeyeceğı görülmüş ve en iyi KOİ arıtımı potasyum permanganat, alum, demir(III) sülfat ve demir(III) klorürle elde edildiğı bildirilmiştir. KOİ arıtım verimleri maksimum %40-45 mertebelerinde bulunmuştur. Ekonomik

olması sebebiyle özellikle alum üzerinde durulmuş ve kimyasalın kullanılması durumunda, deneysel sonuçlarına göre başlangıç KOİ değeri 1000 mg/L mertebelerinde olan arıtma tesisi çıkış suyunun bu tip ileri arıtım sonrası %45 KOİ giderebilen bu yöntemin, bir fizikokimyasal arıtım sisteminden beklenen %30-60 KOİ verim sınırları içinde kalması sebebiyle uygulanabilir olduğu kabul edilmiştir.

Fenton deneylerinde en uygun pH'ın belirlenmesi amacıyla 400 mg/L FeSO<sub>4</sub> ve 400 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarları sabit tutularak pH 2, 3, 4, 5 ve 6 değerlerinde çalışılmıştır. Deney sonuçlarına bakıldığında en iyi KOİ giderimi sağlanan değer pH 3 olarak belirlenmiştir. Uygun FeSO<sub>4</sub> miktarının belirlenmesi amacı ile 20 °C sıcaklıkta 400 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı ve bulunan pH=3 değeri sabit tutularak farklı FeSO<sub>4</sub> miktarları ile çalışılmıştır. En iyi KOİ giderimi 1600 mg/L dozunda % 59,1 oranında elde edilmiştir. Yine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının belirlenmesi amacıyla pH 4'te FeSO<sub>4</sub> dozu 1600 mg/L dozunda sabit tutulmuştur. En iyi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu 3200 mg/L olarak bulunmuş, bu dozda % 67,7 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Literatür sonuçları, Afyon Alkaloid Fabrikası atık suyunun arıtılmasında optimum koşulların etkisinin çok önemli olduğunu göstermektedir. Aydın (2002), Afyon Alkaloid Fabrikası atık suyunun arıtılması çalışmasında biyolojik arıtım sonrası fenton süreci çalışmıştır. 600 mg/L FeSO<sub>4</sub> ve 200 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimum dozlarında fenton oksidasyonu ile, çıkış suyundaki KOİ'de % 87, renkte ise % 95 giderim sağlamıştır.

Elektro-Fenton deneylerinde pH, akım yoğunluğu, iletkenlik, elektrot türü etkisi araştırılmıştır. En uygun akımı belirlemek amacıyla 0,5, 1, 1,5 ve 2A akımlarında çalışılmıştır. pH=4, 20°C ve 30 dk karıştırma zamanı ile 1A'de % 10,4 giderim elde edilmiştir. Uygun pH'ı belirlemek amacıyla pH=2,3,4,5,6 değerlerine ayarlanmış, 250 d/dk karıştırma hızında ve 1A akımda 30 dk karıştırılmıştır. pH =3 değerinde %12,6oranında giderim elde edilmiştir. İletkenlik değerinin artırılmasının elektrofenton deneyine olumlu yönde bir katkısı olmamıştır. Bu yüzden diğer deneylerde atıksuyun iletkenliği değiştirilmemiştir. Son olarak elektro-Fenton yöntemiyle KOİ giderimine elektrot türünün etkisi araştırılmıştır. Paslanmaz çelik (+)

– Karbon (-) elektrot kullanıldığında %13,9 KOİ giderimi elde edilmiştir. Yine bu elektrotlar ile en düşük enerji tüketimi elde edilmiştir.

Mikroelektroliz deneylerinde yine pH ve iletkenlik etkisi araştırılmıştır. Farklı pH değerlerinde çalışılan mikroelektroliz deneylerinde, pH=3'te %7,89 ile en yüksek giderim elde edilmiştir. Reaktör dolgu maddesi karbon çeliği ile aktif karbon olan sistemde 60 d/dk pompa hızı, pH değeri 3 olan deney düzeneğinde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenerek mikroelektroliz yöntemiyle KOİ gideriminde elektriksel iletkenliğin etkisi araştırılmıştır. İletkenlik değeri 25 mS/cm, 30 mS/cm ve 35 mS/cm değerlerine ayarlanmıştır. En fazla giderim 30 mS/cm değerinde % 11,3 olarak bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlar fenton ve kimyasal koagülasyon yöntemlerinin Afyon Alkaloid Fabrikası atık sularının arıtılmasında kullanılabileceğini göstermektedir. Bu iki yöntem birlikte kullanıldığında başlangıç KOİ'si 20588 mg/L'den 3302 mg/L değerine düşmüş ve toplam % 83,8 giderim verimine ulaşılmıştır. Ancak iki yöntemle elde edilen KOİ giderim sonuçları Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde verilen deşarj standartlarını (Alkaloid atıksuları için 1500 mg/L) sağlamamaktadır. Elektro-Fenton ve mikroelektroliz yöntemlerinin ise bu atıksu için düşük giderim sağladığı ve bu nedenle kullanımının uygun olmadığı görülmüştür.

Alkaloid atıksuyunun fenton ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile arıtımında çalışılan parametre sayısı artırılarak daha yüksek verim elde edilip edilemeyeceği araştırılabilir. Çalışma oda sıcaklığında yapıldığından bir diğer önemli parametre olan sıcaklık özellikle fenton yönteminde artırılarak çalışılabilir. Biyolojik oksijen ihtiyacı yüksek olan atıksuda ilk etapta biyolojik arıtım daha sonra diğer kimyasal yöntemler denenebilir. Çalışılan atıksu KOİ derişimi yüksek ve arıtılması güç bir kirliliğe sahip olduğundan tek bir yöntem yeterli değildir. Koagülasyon sonrası %50, koagülasyon ve fenton birlikte kullanıldığında %83,8 giderim elde edilebilmiştir. Fenton işlemini takiben adsorpsiyon uygulaması yapılarak KOİ değerinin deşarj sınırlarına indirilmesi için çalışmalar yürütülebilir. Ayrıca fenton süreci ve kimyasal koagülasyon yöntemiyle ilgili uygulanabilirlik açısından değerlendirildiğinde, kimyasal tüketimlerinin ve buna bağlı olarak işletme maliyetlerinin belirlenmesi sürecin uygulanabilirliğini ortaya koymak açısından faydalı olacaktır.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akın Aliplik, B., 2010, Şeker Endüstrisi atıksularının kimyasal koagülasyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi ve optimum işletim koşullarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 110 s.
- Aydın, A.F., 2002, Afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının biyolojik prosesler ve fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı, Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 192s.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J and Leal, A.I., 2001, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, Water Research 35, 1338 p.
- Bural, C.B., 2008, Aerobic biological treatment of opium alkaloid wastewater – effect of gamma radiation and fenton's oxidation as pretreatment, Department of Environmental Engineering, Middle East Technical University 162 p
- Gökkuş, Ö., 2009, Boyar madde içeren tekstil atıksularında fenton prosesi ve kimyasal koagülasyon uygulanarak renk ve KOİ gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.
- Gürtekin, E. ve Şekerdağ N., 2008, Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Prosesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, Fırat Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, 229-236 s.
- Kang et al., 1999, Correction of hydrogen peroxide interference on Standard chemical oxygen demand test, Water Research. 33, No. 5, 1247-1251.
- Kang, Y.W. and Hwang, K., 2000. Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process, Water Research. (10), 2786-2790.
- Karcıoğlu, Z., 2009, Endüstriyel atıksulardan kimyasal koagülasyon yöntemi ile bor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 143 s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Koyuncu, İ., 2003, An advanced treatment of high-strength opium alkaloid processing industry wastewaters with membrane technology: pretreatment, fouling and retention characteristics of membranes, *Desalination*, 265-275.
- Lee, E., Lee, H., Kim, Y.K., Sohn, K., Lee, K., 2011, Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater, *Int J. Environ. Sci. Tech*, 381-388.
- Lin, S.H. and Lo, C.C., 1997, Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Research*, 2050-2056.
- Mıdık, F., 2011, Reaktif 145 azo boyar maddesinin ve 2,4-diklorofenoksiasetik asit pestisitinin yüksüz nano demir, fenton ve foto-Fenton prosesleri ile karşılaştırmalı giderilmesi, 104 s.
- Neyens, E. and Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, B98 33-50 .
- Nidheesh P.V. and Gandhimathi R., 2012, Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination* 299, 1–15.
- Özdemir, R.T., 2006, Anaerobic treatment of opium alkaloid wastewater and effect of gamma-rays on anaerobic treatment, Department of Environmental Engineering, Middle East Technical University , Master of Science, 105 p.
- Öztürk, T.,2006, İzmit evsel ve tehlikeli katı atık düzenli depolama tesisi sızıntı sularının elektro ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi,Kocaeli Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü , 202s.
- Özyonar F., 2007, Entegre et ve et ürünleri tesisleri atıksularının kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleriyle arıtılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi ,Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü ,100s.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Ren, Y., 2011, Oxidation of phenol by microbubble-assisted microelectrolysis, *Chemical Engineering Journal*, 699-706 .
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O. and Frades, J. 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by fenton's reagent, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (4), 1873- 1880.
- Sert, D., 2006, İlaç endüstrisi atıksularında fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 77s
- Solmaz K.A., Azak H., Üstün G.E., Morsünbül T., 2010, Pestisit gideriminde fenton proseslerinin kullanımına yönelik bir envanter çalışması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 15, Sayı 1 ,182 s.
- Wu, T. and Englehardt J.D., 2012, A new method for removal of hydrogen peroxide interference in the analysis of chemical oxygen demand, *Environ. Sci. Technol.* 46, 2291–2298.
- Yıldırım, Ö., 2007, Kağıt endüstrisi atıksularının elektro-Fenton yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 58s.
- Yılmaz, M.T., 2004, Bor Endüstrisi Atıksularının Fizikokimyasal Yöntemlerle Arıtılması, Atatürk Üniversitesi, Doktora Tezi, Erzurum
- Ying, D., 2012, Treatment of mature landfill leachate by internal micro-electrolysis integrated with coagulation: A comparative study on a novel sequencing batch reactor based on zero valent iron, *Chemical Engineering Journal*, 426-433.
- Yüksel, E., 2009, Elektro-Fenton yöntemiyle yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 194s.