



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BOYA ATIKSUYUNUN KİMYASAL VE İLERİ ARITMA
YÖNTEMLERİ İLE ARITILMASI**

**Çev.Müh. Hande DİNÇ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Mühendisliği Programı**

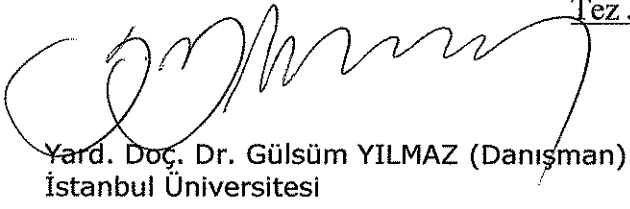
**Danışman
Yard.Doç.Dr.Gülsüm YILMAZ**

Kasım, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 09/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

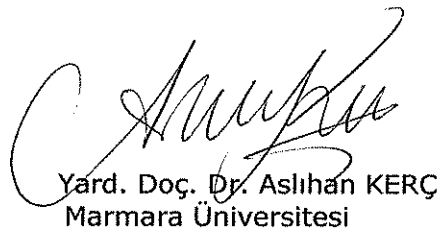
Tez Jürisi


Yard. Doç. Dr. Gülsüm YILMAZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi


Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi


Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi


Doç. Dr. Hasine KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi


Yard. Doç. Dr. Aslıhan KERÇ
Marmara Üniversitesi

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tezimin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen, bana yol gösteren ve kendisini tanımaktan büyük mutluluk duyduğum değerli hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Gülsüm YILMAZ'a,

Tez çalışmam süresince her konuda yardımlarını aldığım ve destekleriyle yanımda olan çok değerli arkadaşlarım İstanbul Üniversitesi doktora öğrencileri Karın ALEKSANYAN MAĞDEN ve Gamze ERŞAN'a

Her konuda bilgilerinden yararlandığım değerli İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölüm hocalarıma, tüm öğretim üyeleri, araştırma görevlilerine ve öğrenim hayatımda bugünlere ulaşmamı sağlayan ilköğretimden itibaren üzerimde emeği olan tüm hocalarıma,

Tez çalışmam süresince gösterdiği ilgi ve destek için eşim Yetkin DİNÇ ve varlığıyla hayatıma değer katan kızım Derin DİNÇ'e

Öğrenim hayatım boyunca sonsuz bir özveriyle beni destekleyen babam Mehmet ALTINTAŞ, annem Yıldız ALTINTAŞ ve kardeşim Selin ALTINTAŞ'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2011

Hande DİNÇ

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| ÖNSÖZ | İ |
| İÇİNDEKİLER | İİ |
| ŞEKİL LİSTESİ | V |
| TABLO LİSTESİ | VI |
| KISALTMALAR | VII |
| ÖZET..... | VIII |
| SUMMARY | X |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL KISIMLAR | 3 |
| 2.1. KOAGÜLASYON-FLOKÜLASYON | 3 |
| 2.1.1. Koagülasyon -Flokülasyonda Kullanılan Kimyasallar ve Reaksiyonları..... | 5 |
| 2.1.1.1 Alüminyum Sülfat | 6 |
| 2.1.1.2 Demir sülfat..... | 7 |
| 2.1.2. Koagülant Maddelerin Özellikleri | 7 |
| 2.1.3. Polielektrolitler..... | 8 |
| 2.1.4. Koagülasyonun Amacı | 8 |
| 2.1.5. Koagülasyon ve Flokülasyondaki Dezavantajlar | 9 |
| 2.1.6. Koagülasyon-Flokülasyon ile Yapılan Bazı Çalışmalar | 9 |
| 2.2. FENTON..... | 13 |
| 2.2.1. Fenton Oksidasyonu..... | 13 |
| 2.2.2. Fenton Oksidasyonu Reaksiyonları | 14 |
| 2.2.2.1. Redoks Reaksiyonları | 14 |
| 2.2.2.2. Koagülasyon Reaksiyonları | 15 |

| | |
|---|----|
| 2.2.3. Fenton Oksidasyonunun Avantajları ve Dezavantajları..... | 15 |
| 2.2.4 Fenton Osidasyonuna Etki Eden Faktörler | 16 |
| 2.2.4.1. pH..... | 16 |
| 2.2.4.2. Sıcaklığın Etkisi..... | 17 |
| 2.2.4.3. Demir İyonu Türü..... | 17 |
| 2.2.4.4. Demir İyonu Konsantrasyonu | 17 |
| 2.2.4.5. FeSO ₄ | 18 |
| 2.2.4.6. H ₂ O ₂ Konsantrasyonu | 18 |
| 2.2.4.7. Reaksiyon Süresi | 19 |
| 2.2.5. Fenton Oksidasyonu ile Yapılan Bazı Çalışmalar | 20 |
| 3. BOYA ENDÜSTRİSİ | 25 |
| 3.1. TANIM VE GENEL ÖZELLİKLER..... | 25 |
| 3.2. TÜRKİYEDE BOYA ENDÜSTRİSİ..... | 25 |
| 3.3. BOYA ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER..... | 27 |
| 3.3.1. Bağlayıcılar | 27 |
| 3.3.2. Pigmentler | 29 |
| 3.3.3. Dolgu Maddeleri | 31 |
| 3.3.4. Çözücüler | 32 |
| 3.3.5. Katkı Maddeleri | 32 |
| 3.3.6. pH Düzenleyiciler | 36 |
| 3.4. BOYALARIN SINIFLANDIRILMASI..... | 36 |
| 3.4.1. Su Bazlı Boyalar | 37 |
| 3.4.2. Solvent Bazlı Boyalar | 38 |
| 3.4.3. Toz Boyalar..... | 38 |
| 3.5. SU BAZLI BOYA ÜRETİM PROSESİ..... | 39 |
| 3.6. SU BAZLI BOYA ATIKSU KAYNAKLARI..... | 40 |
| 3.7. ATIKSU DEŞAJ STANDARTLARI | 41 |
| 4. MALZEME VE YÖNTEM..... | 43 |
| 4.1 ATIKSU KARAKTERİZASYONU | 43 |
| 4.2. ANALİZLER | 44 |
| 4.2.1. Arıtılabilirlik Çalışmasında Kullanılan Analiz Yöntemleri..... | 44 |
| 4.2.1.1. Renklilik Sayısı (RES) | 44 |
| 4.2.1.2. İletkenlik Analizi..... | 46 |

| | |
|---|----|
| 4.3. KOAGÜLASYON - FLOKÜLASYON İLE ARITILABİLİRLİK ÇALIŞMALARI..... | 46 |
| 4.3.1. Demir Sülfat ve Alüminyum Sülfat Koagülantlarıyla Kimyasal Çöktürme Deneyleri..... | 46 |
| 4.3.2. Optimum Dozaj Belirleme..... | 47 |
| 4.3.3. Optimum pH Belirleme..... | 47 |
| 4.3.4. Uygun Polielektrolit Seçimi..... | 48 |
| 4.4. FENTON İLE ARITILABİLİRLİK ÇALIŞMALARI..... | 48 |
| 4.4.1. Fenton Oksidasyonu Uygulaması..... | 48 |
| 4.4.2. Çökme Süresi Optimizasyonu..... | 49 |
| 4.4.3. Fe ²⁺ Dozu Optimizasyonu..... | 49 |
| 4.4.4. H ₂ O ₂ Dozu Optimizasyonu..... | 49 |
| 4.4.5. Fenton Oksidasyonu Deneyleri..... | 49 |
| 5. BULGULAR..... | 51 |
| 5.1. KOAGÜLASYON - FLOKÜLASYON ÇALIŞMALARI..... | 51 |
| 5.1.1. Polielektrolit Seçimi..... | 51 |
| 5.1.2. Optimum Polielektrolit Dozajının Belirlenmesi..... | 52 |
| 5.1.3. Demir Sülfat ile Yapılan Deneysel Çalışmalar..... | 52 |
| 5.1.3.1. Demir Sülfat İçin Optimum pH Belirlenmesi..... | 52 |
| 5.1.3.2. Optimum Demir Sülfat Dozajının Belirlenmesi..... | 55 |
| 5.1.4. Alüminyum Sülfat ile Yapılan Deneysel Çalışmalar..... | 58 |
| 5.1.4.1. Optimum Alüminyum Sülfat Dozajının Belirlenmesi..... | 58 |
| 5.1.4.2. Alüminyum sülfat İçin Optimum pH Belirlenmesi..... | 61 |
| 5.2. FENTON OKSİDASYONU İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR..... | 63 |
| 5.3. KOAGÜLASYON-FLOKÜLASYON SONRASI FENTON OKSİDASYONU ÇALIŞMALARI..... | 63 |
| 6. TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 69 |
| KAYNAKLAR..... | 72 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 77 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | | |
|-----------|---|----|
| Şekil 2.1 | : Bir süspansiyondaki disperse partiküllerin koagülasyonu | 3 |
| Şekil 3.1 | : Türkiye’de boya tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı..... | 26 |
| Şekil 3.2 | : Su Bazlı Boya Üretim Prosesi Akım Şeması | 40 |
| Şekil 5.1 | : Uygun polielektrolit seçimi (1-12020, 2-12040, 3-12050, 4-13050, 5-14020) | 50 |
| Şekil 5.2 | : Optimum polielektrolit miktarı | 51 |
| Şekil 5.3 | : Demir Sülfat ile Optimum pH Belirlemede Çöken Çamur Miktarı | 53 |
| Şekil 5.4 | : Demir Sülfat ile Optimum pH Belirlemede KOİ Giderim Verimi.. | 53 |
| Şekil 5.5 | : Optimum Demir Sülfat Dozajının Belirlenmesi..... | 56 |
| Şekil 5.6 | : Optimum Alüminyum Sülfat dozajının belirlenmesi | 58 |
| Şekil 5.7 | : Alüminyum Sülfat ile optimum pH belirlemesi | 60 |
| Şekil 5.8 | : Fe ²⁺ Konsantrasyonunun KOİ Giderim Verimine Etkisi | 63 |
| Şekil 5.9 | : Sabit FeSO ₄ 2000 mg/L konsantrasyonunda H ₂ O ₂ /FeSO ₄ =2,4,5, 10,15,20,25,30,35,40 oranlarında H ₂ O ₂ konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi | 64 |

TABLO LİSTESİ

| | | |
|-------------------|--|----|
| Tablo 2.1 | : Kimyasal Arıtmada Kullanılan Koagülant Maddeler | 5 |
| Tablo 2.2 | : Fenton reaksiyonunun diğer ileri oksidasyon yöntemleri ile maliyet kıyaslaması | 24 |
| Tablo 3.1 | : Boya endüstrisi su bazlı boya üretimi su kullanım ve atıksu oluşum noktaları | 41 |
| Tablo 3.2 | : Boya endüstrisi atıksuları alıcı ortam deşarj değerleri | 42 |
| Tablo 3.3 | : Atıksu alıcı ortam deşarj değerleri Sektör: Kimya Sanayi (Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi ve Benzerleri) | 42 |
| Tablo 4.1 | : Kullanılan atıksuyun karakterizasyonu | 43 |
| Tablo 5.1 | : Demir Sülfat dozajının farklı pH'da çıkış KOİ, KOİ giderim verimi ve çöken çamur miktarı değerlendirmesi | 52 |
| Tablo 5.2 | : Demir Sülfat dozajının farklı pH'da çıkış renk değeri ve renk giderim verimi | 54 |
| Tablo 5.3 | : Demir Sülfat dozaj çalışmasında çıkış KOİ, KOİ giderim verimi ve çöken çamur miktarı değerlendirmesi | 55 |
| Tablo 5.4 | : Demir Sülfat dozaj çalışmasında çıkış renk değeri ve renk giderim verimi | 56 |
| Tablo 5.5 | : Alüminyum Sülfat dozaj çalışmasında çıkış KOİ, KOİ giderim verimi ve çöken çamur miktarı değerlendirmesi | 58 |
| Tablo 5.6 | : Alüminyum Sülfat dozaj çalışmasında çıkış renk değeri ve renk giderim verimi | 59 |
| Tablo 5.7 | : Alüminyum Sülfat dozajının farklı pH'da çıkış KOİ, KOİ giderim verimi ve çöken çamur miktarı değerlendirmesi | 60 |
| Tablo 5.8 | : Alüminyum Sülfat dozajının farklı pH'da çıkış renk değeri ve renk giderim verimi | 61 |
| Tablo 5.9 | : Su bazlı boya atıksuyu için koagülasyon-flokülasyon sonuçları | 61 |
| Tablo 5.10 | : $H_2O_2/Fe^{2+}=10$ oranında KOİ giderim verimi | 63 |
| Tablo 5.11 | : Sabit $Fe^{2+}=2000$ mg/L konsantrasyonunda $H_2O_2/FeSO_4=2,4,5,10,15,20,25,30,35,40$ oranlarında KOİ giderim verimi | 64 |
| Tablo 5.12 | : $H_2O_2/Fe^{2+}=10$ oranında farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarında reaksiyon süresinin Fenton prosesine etkisi | 65 |
| Tablo 5.13 | : Ön Arıtma: Demir Sülfat ile koagülasyon-flokülasyon | 66 |
| Tablo 5.14 | : İkincil arıtma: Sabit Fe^{2+} konsantrasyonunda Fenton oksidasyonu | 66 |
| Tablo 5.15 | : İki kademeli arıtma sonrası KOİ giderim verimleri | 66 |
| Tablo 5.16 | : $FeSO_4$ ile Koagülasyon sonrası Fenton Oksidasyonu uygulamasında sabit Fe^{2+} konsantrasyonunda farklı H_2O_2/Fe^{2+} oranlarında çıkış renk değeri ve renk giderim verimi | 67 |

KISALTMALAR

| | |
|------------|-----------------------------|
| AKM | : Askıda Katı Madde |
| EÇT | : Elektriksel Çift Tabaka |
| KOİ | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| RES | : Renklilik Sayısı |
| VDW | : Van Der Walls |
| ZSF | : Balık Biyodeneyi |

ÖZET

BOYA ATIKSUYUNUN KİMYASAL VE İLERİ ARITMA YÖNTEMLERİ İLE ARITILMASI

Endüstriyel atıksular farklı sektörler tarafından oluşturulur. Bu nedenle endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılacak teknolojilerde farklılık gösterirler. Bu sektörler arasında bulunan inşaat boya üretimi yapan boya endüstrisinin atıksularının arıtılabilmesi için kimyasal ve ileri arıtma yöntemleri kullanılabilir. Bu arıtım yöntemlerinin arasında koagülasyon-flokülasyon ve Fenton oksidasyonu yöntemleri önemli bir yer tutmaktadır.

Boya endüstrisi atıksuları renkli atıksulardır ve arıtma sonundaki renk giderimi arıtma yöntemi seçimindeki belirleyici unsurlardan biridir. 24.04.2011 tarihinden itibaren Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği deşarj standartlarında renk parametresi aranmaktadır. Bu çalışmada arıtılabilirlik incelenirken çıkış renk değerlerinin standartlara uygunluğu da dikkate alınmıştır.

Bu çalışmanın amacı boya atıksuyunun arıtılabilirliğini ve renk giderimini koagülasyon-flokülasyon ve Fenton oksidasyonu metotlarıyla incelemektir. Atıksu inşaat boyası üreten bir boya endüstrisinden temin edilmiştir.

Boya atıksuyu 2400-45000 mg/L KOİ konsantrasyonuna ve 2900-3500 mg/L askıda katı madde konsantrasyonuna sahiptir. Çalışmada kullanılan atıksular üç farklı zamanda alınmış ve +4 °C'de depolanmıştır.

Kimyasal koagülasyon-flokülasyon deneyleri alüminyum sülfat ve demir sülfat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum koagülant dozajı ve optimum pH'ı belirlemek için jartest deneyleri çeşitli koşullarda yapılmıştır. Birinci atıksuda 3000-9000 mg Fe²⁺/L demir sülfat konsantrasyonunda pH 5-10 aralığında, ikinci atıksuda 2000-9000 mg Al/L alüminyum sülfat konsantrasyonunda pH 3-11 aralığında çalışılmıştır.

İlk olarak belirlenen bir koagülant dozajında optimum pH saptanmıştır. pH ayarı için NaOH kullanılmıştır. Daha sonra pH 6'da optimum koagülant dozajı belirlenmiştir. Koagülasyon performansı KOİ giderim verimi dikkate alınarak belirlenmiştir.

Koagülasyon-flokülasyon deneylerinde pH 6'da 4000 mg Fe²⁺/L demir sülfat dozajında %88 KOİ giderimi, 4000 mg Al/L alüminyum sülfat dozajı ve pH 5'te %97 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Koagülasyon-flokülasyon deneylerinde yüksek renk giderimi sağlanmış ancak giriş renk değerleri yüksek olduğundan arıtma sonrası çıkış renk değerleri ile yönetmelikteki standartlara ulaşamamıştır.

Fenton oksidasyonu, H₂O₂/Fe²⁺=10 oranında ve 2000 mg/L sabit Fe²⁺ konsantrasyonunda farklı H₂O₂/Fe²⁺ oranlarında gerçekleştirilmiştir. Fenton oksidasyonu çalışmasında H₂O₂/Fe²⁺=10 oranında, 2000 mg/ Fe²⁺ konsantrasyonunda %96 KOİ giderim verimi, sabit Fe²⁺ konsantrasyonunda ise H₂O₂/Fe²⁺=25 oranında ve 2000 mg/L Fe²⁺ konsantrasyonunda %99 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Fenton oksidasyonu ile renk tamamen giderilmiştir. Fenton oksidasyonunda oksidasyon süresi 4 saat olarak optimize edilmiştir.

Son olarak iki kademeli arıtma çalışması yapılmış, ön arıtma olarak belirlenen 4000 mgFe²⁺/L demir sülfat konsantrasyonu ile koagülasyon-flokülasyon sonrasında ikinci arıtma olarak 50 mg/L Fe²⁺ konsantrasyonu sabit tutularak farklı H₂O₂/Fe²⁺ oranlarında Fenton oksidasyonu uygulanmıştır. Ön arıtma sonunda 3210 mg/L çıkış KOİ konsantrasyonuna sahip çıkış suyu elde edilmiştir. Daha sonra ön arıtma çıkış suyuna ikinci arıtma uygulanmıştır. İkinci arıtma sonunda 669 mg/L çıkış KOİ konsantrasyonuna ulaşılmıştır. İki kademeli arıtmanın KOİ giderim verimi %97'dir. İki kademeli arıtma sonunda renk gideriminde yönetmelikteki standartlara ulaşamamıştır.

SUMMARY

TREATMENT OF THE DYE WASTEWATER BY CHEMICAL AND ADVANCED TREATMENT METHODS

Industrial wastewaters are generated by the different sectors. For this reason, the technologies used in industrial waste water treatment are different. The dye wastewater produced by paint industry could be effectively treated with chemical and advanced treatment methods. Among all these methods coagulation-flocculation and Fenton oxidation have an important potential.

The wastewaters from the paint industry are colorful wastewaters and therefore choosing the right treatment management for color removal is crucial. Since April 24th 2011, the Water Pollution Control Regulations has been looking for color parameters in water discharging. In this study, when the treatability was examined, whether the output color value is compatible with the standards were also considered.

The aim of this study is to investigate the color removal and treatability of the paint wastewater by coagulation-flocculation and Fenton oxidation methods. The wastewater was taken from a paint industry that produce construction paint.

The characterization of the dye wastewater is 24000 to 45000 mg/L of COD, 2900 to 3500 mg/L of SS. The wastewater used in this study was taken from three different times and stored at +4^oC.

Chemical coagulation-flocculation experiments were performed using aluminum sulfate and ferrous sulfate. In order to determine to optimum coagulant dose and the pH condition, jarrest were carried out at various conditions. 1st wastewater with the concentration of ferrous sulfate 3000-9000 mg Fe²⁺/L and pH 5-10, 2nd wastewater with the concentration of aluminum sulfate 2000-9000 mg Al/L and pH 3-11.

At first optimum pH was determined at a dose of coagulant. For the adjustment of the pH, NaOH was used. After this, the optimum coagulant dose was determined at pH 6. The performance of coagulation was determined by taking into COD removal efficiency.

In the coagulation-flocculation studies, 88% COD removal was achieved at 4000 mg Fe^{2+} /L of ferrous sulfate dosage at pH 6, 97% COD removal was achieved at 4000 mg Al/L of aluminium sulfate dosage at pH 5. At the coagulation-flocculation experiments, high color removal were provided, but treatment output color values could not be reached the regulations standards because of input values were high.

The fenton oxidation was performed by using $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10$ and the constant 2000 mg/L Fe^{2+} concentration and various $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ dosages. In Fenton oxidation studies 96% COD removal was achieved at $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10$ and 2000 mg/L Fe^{2+} concentration, 99% COD removal was achieved at $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 25$ and 2000 mg/L Fe^{2+} concentration. Color was removed completely with Fenton Oxidation. The optimum reaction time of Fenton oxidation was determined as 4 hours.

Finally, two-stage treatment study was done, after coagulation flocculation with as a pre-treatment 4000 mg Fe^{2+} /L ferrous sulfate concentration, as a second treatment 50 mg/L Fe^{2+} concentration was kept constant and various $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ dosages, Fenton oxidation was applied. At the end of the pre-treatment 3210 mg/L COD concentration was obtained. After that second treatment was done to pre-treatment's output water. At the end of the second treatment 669 mg/L COD concentration was reached. COD removal efficiency of two stage treatment is 97%. At the end of the two stage treatment, in color removal, the study was failed to reach in accordance to standards of the regulations.

1. GİRİŞ

Türkiye'deki kentleşme süreci ile birlikte başlayan ekonomik değişim ve yaşam kalitesinin artması süreci, başta inşaat sektörü ile beraber boya ve yan sanayilerin üretimlerini de olumlu yönde etkilemektedir.

Ülkemizde boya tüketiminin, kullanım alanlarına göre dağılımına bakıldığında inşaat boyalarının % 58 'lik bir paya sahip olduğu görülmektedir. Bugün Türk boya sektörü; Avrupa'nın altıncı büyük boya üreticisi konumundadır. Sektördeki üretime paralel olarak oluşan atıksu miktarı da artmaktadır. Bu nedenle boya endüstrisi, atıksularının arıtılması konusunda önem verilmesi gereken sektörlerden biridir.

Bu çalışmanın amacı boya endüstrisinden gelen yüksek kirliliğe sahip su bazlı boya atıksularının koagülasyon-flokülasyon ve fenton yöntemleri ile arıtma olanaklarının araştırılmasıdır. Yapılan çalışmada Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine 2011 yılında eklenen renk parametre ve standartları da dikkate alınmış ve sonuçlar standartlara uygunluk açısından değerlendirilmiştir.

Bu amaçla yapılan çalışmanın ikinci bölümünde ilk olarak koagülasyon-flokülasyon prosesi tanımlanmış, proseste kullanılan koagülantlar ve özellikleri hakkında bilgi verilmiş, koagülasyonun amacı, avantaj ve dezavantajları belirtilmiş, konu hakkında mevcut çalışmalara yer verilmiştir. İkinci aşamada ise fenton prosesi tanımlanmış, prosesin mekanizması açıklanmış, prosese etki eden faktörler hakkında bilgi verilmiş, fenton prosesinin avantaj ve dezavantajları belirtilmiş, konu hakkında mevcut çalışmalara yer verilmiştir.

Üçüncü bölümde çalışma kapsamında kullanılan malzeme ve analiz yöntemleri tanımlanmış, yapılan arıtılabilirlik çalışmaları hakkında bilgiler verilmiş ve deney programı sunulmuştur.

Dördüncü bölümde yapılan çalışmaların sonuçları sayısal verilerle sunulmuş, KOİ ve renk giderim verimi açısından incelenmiştir.

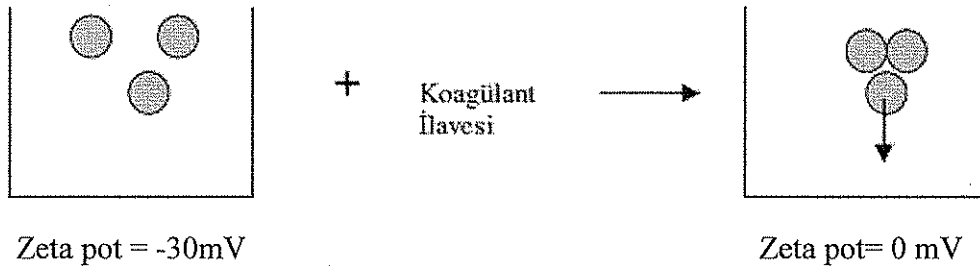
Beşinci bölümde ise yapılan çalışmanın sonuçları değerlendirilerek en uygun yöntemin tespiti amacıyla öneriler sunulmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KOAGÜLASYON-FLOKÜLASYON

Koagülasyon ve flokülasyon; flok oluşturan kimyasal bir reaktifi, çökelemeyen katılarla birleştirmek ve yavaş çökelen askıda katıları hızlı çökeltmek için su ve atıksuya bu kimyasal reaktifin ilavesini içeren bir prosestir [1]. Suyu kimyasal madde katılarak, koloidal ve askıda katı maddelerin destabilize edilmesine ve destabilize edilmiş katı maddelerin birleşmesine koagülasyon denir [2].

Bir sıvı içerisinde disperse halde bulunan katı taneleri genellikle belirli bir yüzey elektrik yüküne ve zeta potansiyele sahiptir. Aynı elektrik yükünü taşıyan taneler, elektrostatik olarak birbirlerini itmekteler ve böylece çökmeden askıda durabilmektedirler. Tanelerin bir araya gelmesine diğer bir engel ise tanelerin yüzeylerine adsorplanmış su tabakasıdır. Bu su tabakası da tanelerin birbirlerine iyice yakınlaşmasına engel olmakta ve taneler arasındaki Van Der Walls (VdW) çekim kuvvetlerinin etkinliğini azaltmaktadır. Ortama ilave edilecek bir kısım inorganik elektrolitler yani $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ gibi koagülantlar yardımıyla katı tanelerinin zeta potansiyelleri sıfıra veya sıfıra yakın bir değere indirilerek aralarındaki elektriksel çift tabaka (EÇT) itme kuvvetleri (yani elektrostatik itme kuvvetleri) yok edilebilir veya azaltılabilir. Böylece taneler arasındaki VdW çekim kuvvetleri egemen hale gelerek taneleri bir araya getirir ve taneler topaklanarak koagüle olurlar [3].



Şekil 2.1: Bir süspansiyondaki disperse partiküllerin koagülasyonu

Koagülasyon, kimyasal arıtma prosesinin ilk adımıdır ve hızlı karıştırma olarak da adlandırılır. İyi dizayn edilen bir hızlı karıştırma prosesi, gerekli olan kimyasal miktarının azalmasına ve flokülasyon ünitesinin veriminin artmasına sebep olacaktır. Etkili bir koagülasyon yapabilmek için, su kütlesi boyunca üniform olarak koagülantın hızlı dağılımı gereklidir. Böylece koagülant sudaki bütün askıda katı maddelerle ilişki kurar [1].

Flokülasyon suda çözünebilir, çok yüksek molekül ağırlıklı organik polimerler kullanılarak taneciklerin bir araya getirilmesi işlemidir [4].

Flokülasyonda, atıksuyun uygun hızda karıştırılması sonucunda koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük tanecikler, birbirleriyle birleşir ve kolay çökebilecek floklar oluşturulur [5].

Kimyasal ilave edildikten sonra, flokülasyon veya yavaş karıştırma işlemi kimyasal arıtma proseslerinin önemli bir adımıdır. Flokülasyon yavaş hareket eden pedallarla hafifçe karıştırarak geliştirilir. Yavaş karıştırma sonucu, küçük ve gelişmiş flokların birbirleriyle teması sonucu kolay çökebilir yumaklar meydana gelir. Floklar büyürken, şiddetli bir karıştırma flokların parçalanmasına sebep olur. Karıştırma işlemi dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Böylece uygun boyutta flok teşkil edecek ve daha hızlı çökecektir. Su arıtımında karıştırma süresi genellikle 15–45 dakika arasında alınmaktadır [1].

Su ve atıksu arıtımında, koagülasyon-flokülasyon prosesinin kullanılabilirliğini anlamak için jar test deneyi yaygın şekilde kullanılan bir metottur. Arıtma tesisi şartlarını temsil eden prosedürler tatbik edilirse, jar test hızlı ve ekonomik olarak önemli bilgiler üretir. Jar testlerden elde edilen sonuçlar sadece prosesi anlamada değil, aynı zamanda direkt olarak tesis dizaynına, işletmesine ve modifikasyonuna uygulanabilir [1].

Koagülasyon - flokülasyon prosesi 3 ana bölümden meydana gelmektedir. Birincisi koagülant ilavesi ile hızlı karıştırma, ikincisi polielektrolit ilavesiyle yavaş karıştırma ve son olarak oluşan yumakların çökeltmesi için çökeltme işlemlerinden oluşur. Hızlı karıştırma işlemi ile koagülant maddenin suya hızlı bir şekilde homojen olarak

dağılması sağlanır. Bu işlem oldukça kısa olmakla birlikte 15 sn-5dk arasında gerçekleşebilir. Ancak süre uzadıkça oluşan yumakların kırılması söz konusu olabilir. Bu uygulamada hız 200-300 dev/dk arasında kullanılabilir. Yavaş karıştırma işlemi taneciklerin bir araya getirilip yumakların daha büyük hale getirilmesi için yapılır. Karıştırma genellikle 15-45dk arasında ve 20-120 dev/dk arasında gerçekleştirilmektedir. Oluşan yumakların çökerek uzaklaştırılması için çöktürme süresi 30-60dk arasındadır [9].

2.1.1. Koagülasyon - Flokülasyonda Kullanılan Kimyasallar ve Reaksiyonları

Klasik kimyasal arıtmada etkili olan reaksiyonların, kullanılan kimyasala bağlı olarak ele alınması gerekir. Koagülasyon flokülasyon işleminde yaygın olarak Ca(OH)_2 kullanılmakla birlikte alümin, FeCl_3 , FeSO_4 ve polimerler kullanılır. Kimyasal arıtmada en çok kullanılan koagülantlar ve özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Yumaklaştırma işlemini hızlandırmak ve daha büyük yumaklar elde etmek için yumaklaştırma işleminde aktif silika, polielektrolitler, kil ve kalsit gibi yardımcı koagülant maddeler de kullanılmaktadır [1].

Tablo 2.1: Kimyasal arıtmada kullanılan koagülant maddeler

| Kimyasal madde | Formülü | Rengi | Asitliği veya Alkaliliği |
|------------------|---|---------------------------------|--------------------------|
| Alüminyum Sülfat | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | Beyaz, katı form | Asit |
| Sodyum Aluminat | $\text{NaAlO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Beyaz | Alkali |
| Demir Klorür | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Kahverengi, katı veya sıvı form | Asit |
| Demir Sülfat | $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Sarımsı kahverengi, katı form | Asit |
| Demir Sülfat | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Yeşil, katı | Asit |
| Sönmüş Kireç | Ca(OH)_2 | Beyaz | Alkali |
| Sönmemiş Kireç | CaO | Beyaz | Alkali |

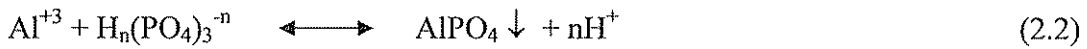
2.1.1.1. Alüminyum Sülfat

Kısaca alüm olarak ifade edilen bileşimin kimyasal formülü $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$ 'dur. Suda kolayca çözünebilir [3]. Demir sülfat ile birlikte en çok kullanılan iki koagülanttan biridir. Yüksek verimli bir arıtma kimyasalıdır [6].

Evsel atıksu arıtma sistemlerinin bir çoğunda küçük boyutlardaki askıda katıları flokleştirmek için alüm kullanılmaktadır. Birçok araştırmacı, alüminyum tuzlarıyla koagülasyonda iyi bir renk ve bulanıklık gideriminin sağlandığını göstermişlerdir. Alüm, kalsiyum ve magnezyum bikarbonat alkalinitesi içeren bir suya ilave edildiği zaman aşağıdaki reaksiyon meydana gelir [1].



$Al(OH)_3$, atıksu içerisindeki askıda maddeleri çöktüren jelatinimsi bir floktur. Atıksuların arıtımında partikül giderimi, alüminyum tuzlarının yüksek OH/Al oranından olumlu bir şekilde etkilenirler. Yukarıdaki reaksiyon magnezyum bikarbonat ile de tamamen aynıdır, sadece kalsiyumun yerine magnezyum geçer. Reaksiyonlardan görüldüğü gibi, kullanılan alüm miktarına bağlı olarak yeterli miktarda alkalinitenin suda bulunması gereklidir. Eğer suda yeterli miktarda alkalinite yoksa ortama kireç verilerek ilave edilmelidir. Alüminyum iyonları, sudaki fosfor iyonlarıyla da reaksiyona girerek alüminyum fosfat oluşturur ve çöker [1].



$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ kullanıldığında, oluşacak reaksiyon aşağıda verildiği gibidir;



şeklinde olur. Reaksiyona göre 1 gr PO_4^3P için 10.8 gr alüm gerekmektedir, ancak pratikte gereken alüm miktarı bundan daha yüksektir [1].

Alümün etkili bir şekilde kullanılması için atıksuyun pH değerinin 5.5–6.5 civarında olması gereklidir [1].

Alum tatbiki sonrasında demir sülfat ve demir III klorür' e oranla proses mekaniği üzerinde görsel kirlilik yaratmaması estetik açıdan tercih edilmesine neden olmaktadır. Kuru halde korozif özelliği yoktur. Çözelti halindeyken korozif özellik gösterir. Korozif özelliğinden dolayı plastik, cam elyaf ya da paslanmaz çelik içerisinde bulundurulmalıdır [6].

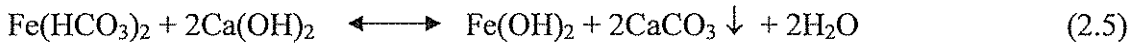
2.1.1.2. Demir Sülfat

Arıtma proseslerinin kimyasal reaksiyonlarının en önemli parçası olan koagülasyon (pıhtılaştırma) aşamasında en yaygın kullanılan iki kimyasaldan biri Demir sülfattır. Yüksek verimli bir arıtma kimyasalıdır [6]. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kimyasal formülüne sahiptir ve genellikle granül halde üretilir [3]. Demir sülfatın çalışma aralığı atıksuyun bulanıklık vb. değerlerine bağlı olarak 5 – 10 pH aralığı olarak kabul edilir [6].

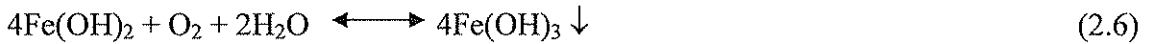
Demir (2) sülfat kimyasal çöktürücü olarak genellikle tek başına kullanılmaz. Çünkü çöktürme işleminin gerçekleşmesi için kirecin ilave edilmesi gereklidir. Demir (2) sülfat yalnız kullanıldığında aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir [1].



$Ca(OH)_2$ şeklinde kirecin ilave edilmesi ile aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



$Fe(OH)_2$ atıksudaki oksijenle birleşerek demir (3) hidroksit'e oksitlenir. Çözünmeyen $Fe(OH)_3$, alüm flokuna benzer şekilde iri ve jelatinimsi bir yapıdadır [1].



2.1.2. Koagülant Maddelerin Özellikleri

Koagülant olarak kullanılan kimyasal madde;

- Suda kolay çözünebilmeli

- Sudaki partikülleri en iyi şekilde çökeltebilecek kararlılıkta olmalı
- Çökelen kısmın tekrar suda çözünmeyecek tarzda teşkil etmesi
- Piyasada kolayca temin edilebilen türde olması
- Ucuz olması
- Meydana gelen katı formların çevreye zarar vermeyecek türde olması gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir [1].

2.1.3. Polielektrolitler

Polielektrolitler yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. İçerdikleri adsorplanabilen gruplardan dolayı partiküller veya yüklü floklar arasında köprü oluştururlar [7].

Koagülant olarak kullanılan metal tuzlarının etkisini artırmak amacıyla atıksu arıtımında kullanılırlar. Polielektrolit, koagülantlarla birlikte kullanıldığında gayet çabuk çökelen, büyük ve yoğun pıhtılar teşkil ederler [1]. Alum veya demir klorür ile birlikte düşük dozlarda (1-5mg/l) polielektrolit ilavesi ile büyük floklar (0.3-1mm) oluşur [7]. Sıkışmadan dolayı oluşacak çamur miktarı da daha stabil ve hacimce daha azdır. Polielektrolit kullanılması ile birlikte koagülant miktarı da düşmektedir [1].

Polielektrolitler pH dan etkilenmeksizin koloidin etkin yükünü azaltarak koagülasyonu sağlarlar. Üç tip polielektrolit vardır: katyonik polielektrolitler, negatif kolloid veya flokları adsorblar; anyonik polielektrolitler, kolloid parçacıklarda anyonik gruplarla yer değiştirerek kolloid ve polimer arasında hidrojen bağına izin verir; iyonik olmayan (naniyonik) polimerler ise katı yüzeyleri ile polimerdeki polar gruplar arasında hidrojen bağı ile parçacıkları adsorblayarak floklaşmalarını sağlar [7].

Koagülasyonda kompleks reaksiyonlar söz konusu olduğundan optimum pH dozu ve koagülant dozajını tespit etmek için laboratuvar çalışmaları yapılmalıdır [7].

2.1.4. Koagülasyonun Amacı

- İnorganik ve organik bulanıklığın giderilmesi
- Hakiki ve zahiri bulanıklığın giderilmesi
- Zararlı bakterilerin ve patojenlerin yok edilmesi
- Alglerin ve plankton organizmalarının giderilmesi

- Tat ve koku veren maddelerin yok edilmesidir [8].

2.1.5. Koagülasyon - Flokülasyondaki Dezavantajlar

- Optimum koşullar çok sayıda denemeden sonra belirlenebilmektedir. Denemelerin tekrarlanması arıtma süresini ve maliyetini artırmakta, oluşan kekin bertarafı da problem yaratmaktadır.
- % 4 – 10 oranında kalıntı oluşur.
- Aşırı koagülant kullanılması halinde büyük miktarda çamur oluşmaktadır.
- Devamlı olarak kimyasal madde kullanımı işletme maliyetini artırmaktadır.
- Katyonik yumaklaştırıcıların fazlalığı amonyak konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır [10].

2.1.6. Koagülasyon-Flokülasyon ile Yapılan Bazı Çalışmalar

Dovletoglou ve diğ. (2002), yaptıkları çalışmada boya endüstrisi atıksularının koagülasyonla giderimini incelemişlerdir. Araştırmada koagülant olarak demir sülfat, alüminyum sülfat, PACl ve bir çok ticari polielektrolit kullanılmıştır ve koagülant dozunun ve etkili pH'ın atıksu arıtımına olan etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada demir sülfat ilavesiyle gerçekleştirilen koagülasyon prosesinde % 30 – 80 KOİ ve % 70- 99 bulanıklık giderimi elde edilmiştir. Ayrıca demir sülfat için optimum pH'ın 9.7' ye yakın olduğu ve gerekli koagülant dozunun 2000 mg/L olduğu belirlenmiştir. Alum ilavesiyle gerçekleştirilen koagülasyon prosesinde ise pH ayarlamasına gerek olmadığı ve % 70-95 KOİ , % 90- 99 bulanıklık giderimi için etkin koagülant dozu 2500 mg/L olarak belirlenmiştir. Giderim verimini artırmanın alum çöktürdükten sonra pH'ın 10'a kadar yükseltilmesiyle mümkün olacağı belirlenmiştir. PACl ile gerçekleştirilen koagülasyonda ise KOİ ve bulanık giderimi %98 olarak belirlenmiştir. PACl için optimum pH' ın 7 ve etkin koagülant dozunun 4000 mg/L olduğu bulunmuştur. En etkin arıtma veriminin (% 80- 90) alum veya PACl'un polielektrolitlerle kullanılması sonucu elde edildiği saptanmıştır. Arıtılmış atıksuyun pH değerinin 6-7 aralığına düşmesinden dolayı alum ile gerçekleştirilen koagülasyon prosesinin iki adımda yapılmasının daha etkili olacağı ve en iyi sonuçların pH'10 da elde edildiği belirlenmiştir [11].

Eremektar ve diğ. (2006), su bazlı boya endüstrisi atıksularının koagülasyon-flokülasyonla arıtımını incelemişlerdir. Atıksu karakterizasyonu 2340-2520 mg/L KOİ,

310-715 mg/L TKM ve bulanıklık 115-180 NTU olarak verilmiştir. Koagülant olarak sodyum bentonit, alum, FeCl₃ ve FeSO₄ kullanılarak, farklı pH ve koagülant dozajlarında denemeler yapılmıştır. Değerlendirmede KOİ giderim verimi, maliyet ve inert KOİ değerleri dikkate alınmış ve atıksuyun orijinal pH'sında (pH=5.9) 50 mg/L FeCl₃ dozajında en optimum sonuç elde edilmiştir (KOİ giderim verimi % 40). En yüksek KOİ giderim verimi, pH 9'da 100 mg/L FeCl₃ ile % 60 elde edilmiştir [12].

Aboulhassan ve diğ. (2006), boya endüstrisi atıksularından kaynaklanan organik ve renkli maddelerin koagülasyon- flokülasyonla giderim verimi ve oluşan çamur miktarlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada Koagülant olarak demir klorür ve flokülant olarak Polysep 3000 (PO) (doğal katyonik flokülant), Superflok A-1820 (SU) (sentetik aniyonik polimer) ve Praestol 2515 TR (PR) (sentetik aniyonik polielektrolit) kullanılmıştır. Bu çalışmada polimerlerin demir klorürle kombinasyonları kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre demir klorürün etkin olduğu pH aralığı 8-9 ve optimum dozu 650 mg/L dir. Demir klorür ile gerçekleştirilen proseste KOİ giderimi % 82 ve renk giderimi % 94 olarak belirlenmiştir. Araştırmada boya atıksularının arıtımında sırasıyla koagülant ve polimerik katkı maddesi kullanılmasıyla yalnız koagülant kullanılan proseslere göre daha etkin renk, KOİ, bulanıklık giderimi elde edilmiştir ve oluşan çamur miktarının daha az olduğu belirlenmiştir. Koagülasyon-biflokülasyon proseslerinin koagülasyon-monoflokülasyon proseslerine göre daha etkin olduğu belirlenmiştir. Çalışmada boya endüstrisi atıksu arıtımında kullanılacak en uygun proses kombinasyonunun sırasıyla demir klorür, polysep 3000 (katyonik flokülant), praestol 2515 TR (aniyonik flokülant) olduğu belirlenmiştir. Verilen KOİ ve renk miktarı için en düşük susuzlaştırılmış çamur miktarını elde edildiği belirlenmiştir [13].

Dey ve ark. (2002), su bazlı boya üretim prosesinde yeniden kullanılan sudan kaynaklanan kirlenme ve ürün kalitesindeki bozulmadan dolayı, su bazlı boya atıksularının koagülasyon-flokülasyonla arıtımından sonra microfiltrasyon ile ileri arıtılarak yeniden kullanımını incelemişlerdir. Koagülant dozajı bulanıklık ve zeta potansiyeliyle optimize edilmiştir. Kimyasal arıtma çıkış suları, 0.2 µm gözenek çaplı

mikrofiltrasyona tabii tutularak, süzüntüde mikrobiyolojik inceleme yapılmıştır. Atıksuyun karakterizasyonu 5632 mg/L KOİ, 588 mg/L BOİ5, 2864 mg/L TKM, 5632 NTU bulanıklık olarak verilmiştir. Alumla koagülasyon deneylerinde, maksimum bulanıklık giderimi pH 7.5'da elde edilmiştir. 700 mg/L alum dozajında, 6 mg/L aniyonik polimer kullanımı ile KOİ giderim verimi % 74 ve bulanıklık giderim verimi % 99.6 elde edilmiştir. Mikrofiltrasyondan sonra suların mikrobiyal kirlenmeye neden olmadan tesis icinde kullanılabilceği, ancak mikrofiltrasyondan önce koagülasyon ile arıtmanın gerekli olduğu belirtilmiştir [14].

Lin ve ark. (2002), yaptıkları çalışmada, yüksek oranlarda fenol içeren atıksuların arıtımında, ilk aşamada metal klorürler kullanarak koagülasyon metodunu ve ikinci aşamada polimerik bir reçine olan XAD-4 kullanarak adsorpsiyon metodunu uygulamışlardır. Yaptıkları çalışmanın ilk aşamasında baryum klorür ile % 95 verim elde etmişler ve metal klorürler için optimum koagülasyon pH'ını 13 olarak bulmuşlardır. İkinci aşamada ise XAD-4 reçinesinin, kalan fenollü suları, belirlenmiş limitlerin altında indirmede yeterli bir adsorbent olduğunu belirtmişlerdir [15].

Özbelge ve ark. (2002), lastik-tekstil atıksularından fenolün uzaklaştırılmasında değişik koagülantlar ($Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$) kullanarak koagülasyon metodunu denemiş, sonuç olarak 23 °C' de ve pH 12 de % 50'lik $FeCl_3$ çözeltisi ile sönmüş kireç ($Ca(OH)_2$) kullanarak % 94'lik bir arıtma verimi sağlamışlardır [16].

Fahim ve ark. (2001), bir konserve balık tesisinin atıksularının arıtılmasında koagülasyon-flokülasyon metodunu denemişler ve $FeCl_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$ koagülantlarını kullanarak, kireçli ($Ca(OH)_2$) ve kireç kullanmadan denemeler yapmışlardır. En iyi sonuçları, $FeCl_3$ (0,4 g/l) ve $Ca(OH)_2$ (0,2 g/l) kullanarak elde etmişler ve sırasıyla 989 ve 1324 mg/l olan BOİ 5 ve KOİ değerlerini, sırasıyla 204 ve 320 mg/l'ye düşürmüşlerdir [17].

Keskinoğlu ve ark. (2005), bir zeytinyağı fabrikasının atıksularındaki, fenol, yağ ve KOİ uzaklaştırılmasında, ilk aşamada asit kraking ve bunu takiben koagülasyon ve adsorpsiyon, ayrıca ileri oksidasyon işlemlerini denemişlerdir. Asit kraking işlemi ile koagülasyon metodunun verimli bir yol olduğunu belirtmişler ve kullandıkları

$Al_2(SO_4)_3$ ve $FeCl_3$ koagülantlarının, KOİ ve fenol uzaklaştırmada yaklaşık aynı sonuçları elde ettiklerini belirtmişlerdir (% 94– 95 KOİ, % 90 – 91 fenol) [18].

Al-Malack ve ark. (1999), bir kimya fabrikasının atıksularının arıtılmasında koagülasyon ve çöktürme yöntemini uygulamışlardır. Koagülant olarak $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ ve $FeSO_4$ kullanmışlardır. Fabrikanın iki ayrı deşarj akımından alınan örneklere göre, ilk akımda en iyi sonuçları pH 9 iken ve 200 mg/l $FeCl_3$ kullanarak, KOİ ve atıksu arıtımındaki verimi sırasıyla % 99,6 ve % 99,3, ikinci akımda ise yine pH 9 iken KOİ ve atıksu arıtımındaki verimi sırasıyla % 96,3 ve % 95,9 olarak elde etmişlerdir [19].

Song ve ark. (2003), değişik pH ve koagülant miktarlarında, bir tabakhanenin atıksularındaki kirleticileri, kabul edilen limitlerin altına indirebilmek için koagülasyon yöntemini uygulamışlardır. Koagülasyon verimliliğini, KOİ, krom, renk ve askıdaki katıların giderilmesi cinsinden incelemişlerdir. Koagülant olarak alüminyum sülfat ve ferrik klorür kullandıkları koagülasyon deneylerinin, tabakhane atıksularının arıtımı için etkili bir metod olduğunu belirtmişlerdir. Çalıştıkları deneylerde optimum pH'ı 7,5, optimum koagülant miktarını 800 mg/l olarak bulmuşlardır. Buna göre, KOİ, askıdaki katı madde ve krom uzaklaştıma verimleri sırasıyla, % 30 – 37, % 38 – 46, % 74 – 99 olarak bulunmuş ve yaklaşık % 85 – 86 arasında renk giderimi sağlanmıştır [20].

Meyssami ve diğ. (2005) Zeytinyağı üretim fabrikasının atıksularının arıtılması amacıyla yapılan bir diğer çalışmada, çitosan, nişasta, alüm ve ferrik klorürün, koagülasyon işlemindeki etkileri, jar testleri ve türbidimetrik ölçümlerle incelenmiştir. Optimum pH, iyonik kuvvet ve koagülant miktarının etkileri jar testleri ile, daha sonra ise en uygun koagülant miktarında yapılan flotasyon deneylerinde ise, sıcaklık, surfaktan konsantrasyonu ve hava akış hızının, bulanıklık ve KOİ uzaklaştırma üzerine etkileri incelenmiştir. Jar testlerinde, pH 6'da, çitosan ve alüm için sırasıyla 15 ve 25 ppm konsantrasyonlarda, en düşük bulanıklık değeri elde edilmiştir. Flotasyon deneylerinde ise, 3 l/dak akış hızı ve 45 s'lik havalandırma süresinde, 100 ppm'lik çitosan konsantrasyonunda, 20 °C ve pH da optimum değerler elde edilmiştir. Buna göre, optimum koagülasyon ve flotasyon koşullarında, zeytinyağı emülsiyonundaki KOİ uzaklaştırma verimini % 95 oranında sağlamışlardır [21].

Ma ve Xia (2009), su bazlı mürekkep atıksularının fenton ve koagülasyon prosesleri ile arıtımını incelemişlerdir. Atıksu siyah renkli, nötr pH, 4350-5200 mg/L KOİ ve 195 mg/L AKM'ye sahiptir. Fenton prosesinde, pH ayarlandıktan sonra FeSO₄ ve H₂O₂ ilave edilmiştir. Maksimum KOİ ve renk giderimi pH 4'de 25 mg/L FeSO₄ ve 50 mg/L H₂O₂ dozajında elde edilmiştir. Koagülasyonda PAC ve FeSO₄ kullanılmıştır. Maksimum KOİ ve renk giderimi pH 9'da, 700 mg/L PAC ve 300 mg/L FeSO₄ dozajlarında elde edilmiştir. Fenton prosesinin koagülasyon ile birleştirilmesiyle KOİ giderim verimi % 93.4, renk giderim verimi % 100 ve AKM giderim verimi % 87.2 elde edilmiştir [22].

2.2. FENTON

2.2.1. Fenton Oksidasyonu

Endüstriyel atıksuların arıtımında biyolojik prosesler geniş uygulama imkanı bulmasına karşın, biyolojik kalıcı organik maddelerin hızlı gideriminin beklendiği sistemler için ileri oksidasyon prosesleri daha uygun hale gelmiştir [23].

Fenton metodu 1894 yılında Henry John Horstman Fenton tarafından bulunmuştur. Fe²⁺ ve hidrojen peroksit (H₂O₂) arasındaki zincirleme reaksiyonlar sonucu hidroksil radikallerinin meydana geldiğini belirtmiştir. Oluşan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitlenme gücüne sahiptirler. Hidrojen peroksit ferro iyonu sistemi "Fenton reaktifi" olarak bilinmektedir [24].

Atıksu arıtma tekniği olarak kullanılan Fenton prosesi, atıksu içerisinde oksitlenebilir formda bulunan maddelerin gideriminde, giderilen madde türüne bağlı olarak etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Fenton reaksiyonu, atıksu için tanımlanan KOİ, toksisite ve renk gibi kolektif parametrelerin gideriminde ve biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılmasında etkili olabilmektedir [25].

Bu metodun gelecekte bütün boyalı atıksuların arıtımında etkili bir şekilde ve ekolojik açıdan da güvenli olarak daha çok uygulanacağı tahmin edilmektedir. Bunun yanında,

H₂O₂, boyama proseslerinde ön arıtma reaktifi olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu, Fenton yönteminin daha ekonomik olmasını sağlamaktadır [26].

Fenton metoduyla yapılan arıtma işlemi aşağıdaki sırada gerçekleşmektedir:

1. Başlangıçta asidik koşullar sağlanır. Bunun için uygun pH aralığı 2-5 arasındadır.
2. Önce Fe²⁺ tuzları, sonra hidrojen peroksit ilave edilerek, hidroksil radikalleri oluşturulur. Oksidasyonla organik yüksek moleküllü maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşür. Fe²⁺ bu esnada Fe³⁺ 'e yükseltgenir.
3. Reaksiyondan sonra, kireç veya sodyum hidroksit ile nötralizasyon yapılarak ortam pH'ı Fe³⁺ floklarının en uygun çökelebilmeye aralığı olan pH= 8-9'a getirilir.
4. Nötralizasyon sonrasında ortamdaki Fe³⁺ floklarının yeterince çökebilmesinin temin edildiği bir bekleme süresinin sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılır [25].

2.2.2. Fenton Oksidasyonu Reaksiyonları

2.2.2.1. Redoks Reaksiyonları

Fenton oksidasyonu reaksiyonunun temeli yüksek oksitleme kapasitesine sahip OH• radikallerinin oluşumudur. Fenton reaksiyonunun mekanizması oldukça komplekstir ve kararlı sonuçlar alabilmek için optimum şartlar korunmalıdır. Fe²⁺ ve hidrojen peroksidin reaksiyonları asidik koşullarda daha karardır. Fenton oksidasyonu için en uygun değer olan pH 3-4 degeri sürekli kontrol edilerek stabil kalması sağlanmalıdır. Organik maddelerin ve Fe²⁺ iyonlarının var olduğu bir su ortamına hidrojen peroksit verildiğinde Reaksiyon (2.7)'deki kompleks reaksiyonlar meydana gelir [27].

Fenton oksidasyonu, reaksiyon esnasında yüksek oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikallerinin oluşumunu destekleyen ve aşağıdaki denklemlerle ifade edilen kimyasal mekanizmalar içermektedir [28].



Ortamdaki Fe²⁺ hidroksil radikallerinin diğer bir reaksiyonuyla Fe³⁺ 'e yükseltgenir.



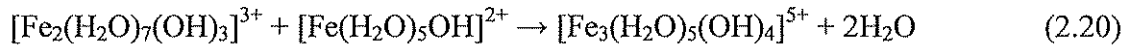
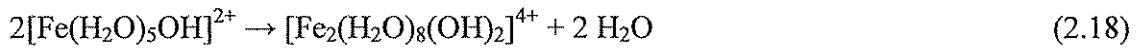
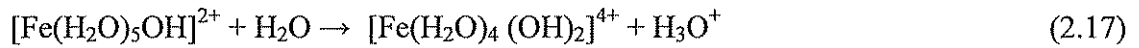
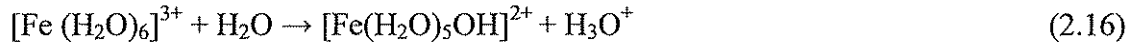


Fe^{3+} , ün katalitik etkisiyle hidroksil ve hidroperoksil radikal olusum mekanizmaları ile hidrojen peroksit bozunur.



2.2.2.2. Koagülasyon Reaksiyonları

Organik maddelerin parçalanarak ürünlere dönüşmesi renk giderimi açısından da avantaj sağlamaktadır. Demir iyonları suya verildiği zaman hidroksil iyonları ile ferrik hidroksi kompleksleri oluşturur ve aşağıdaki koagülasyon reaksiyonları meydana gelir [27].



2.2.3. Fenton Oksidasyonunun Avantajları ve Dezavantajları

Fenton oksidasyonunun avantajları;

1. İlk yatırım maliyetlerinin azlığı
2. Biyolojik arıtma için zehirlilik azalması
3. Farklı proseslere uygunluğu
4. Toksik ve dayanıklı bileşiklerin kısmen etkisizleştirilmesi
5. Ani başlatma süresi (1-2 saat)

6. Kimyasal olarak inert çamur arıtımı
7. Yüksek verimlilik
8. Artık bırakmamak
9. Çok çeşitli maddelerin arıtımında kararlılık
10. Ek ekipmana gerek duymamak
11. Kirleticileri kolay yok etmek [28].

Fenton oksidasyonunun Dezavantajları;

- 1-İlave kimyasal maliyeti
- 2-Çamur oluşumu ve uzaklaştırma maliyeti
- 3-Uygun kimyasal reaksiyon şartlarının sürdürülmesinin zor olması
- 4-Köpük kontrolü ihtiyacı
- 5-Korozyon problemi [27].

2.2.4. Fenton Oksidasyonuna Etki Eden Faktörler

2.2.4.1. pH

Asidik koşullarda redoks sistemi daha karardır. Bazik bölgede verimin düşmesi, sulu Fe^{2+} iyonunun Fe^{3+} kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi şeklinde açıklanır. pH değeri 3,5'ten düşük olduğu zaman hidrojen peroksit ve Fe^{2+} daha karardır. Fe^{2+} iyonları pH değeri 4'den yüksek olduğunda kararsızdır ve kolayca demir hidrokso kompleksleri üretmeye meyilli demir iyonları oluştururlar [27].

Yüksek pH değerlerinde hidrojen peroksit, oksitleme yeteneği azaldığından kararsızdır. Fe^{2+} iyonları ve hidrojen peroksidin kararsızlığı redoks sistemini ve renk gidermeyi etkilemektedir. $FeSO_4$ ilavesi ile pH değerinde düşme meydana gelir. Bunun sebebi içerisinde serbest halde H_2SO_4 bulundurmasıdır. H_2O_2 ilavesi ile pH'da daha büyük bir düşme meydana gelir. Organik maddelerin organik asitlere parçalanması da pH'nın düşmesine yol açar. pH'nın değişimi sık sık kontrol edilerek reaksiyonun istenen düzeyde yürütmesi sağlanmalıdır. pH'da düşme meydana gelmiyorsa H_2O_2 'nin reaksiyonu inhibe edici tepkimelere meylettği ifade edilebilir [25].

2.2.4.2. Sıcaklığın Etkisi

Yüksek sıcaklıkta organik madde giderimi düşük sıcaklıktakinden daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık hidrojen peroksidin dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonun ilerleyen safhalarında sıcaklık artışı meydana gelebilir ve sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalır. Bu H₂O₂ dozunun 10-20 mg/L değerlerini aştığı durumlarda meydana gelir. Sıcaklığın 40-50 oC'nin üstüne çıkması H₂O₂'i H₂O ve O₂'ne parçalayacağından oksidasyon verimliliği düşer. Fenton uygulaması için optimum sıcaklık aralığı 20-40 °C'dir [27].

2.2.4.3. Demir İyonu Türü

Ortamda reaksiyon için yeteri kadar organik madde ve H₂O₂ bulunması durumunda katalitik dönüşüm zinciri derhal başlar. Reaksiyonları katalizlemek için Fe²⁺ veya Fe³⁺ tuzlarından hangisinin reaksiyonun katalizinde kullanıldığının önemi olmadığı vurgulanmış, ancak düşük hidrojen peroksit konsantrasyonlarında (<10-25 mg/l gibi) Fe²⁺'nin daha başarılı olduğu gözlemlenmiştir [29].

Reaksiyon (2.21)'den de görüleceği gibi; klorür veya sülfat tuzlarının ortamda bulunması, yüksek hızlı uygulamalarında Cl₂ oluşumu dışında başka bir olumsuzluğa yol açmaz [30].



2.2.4.4. Demir İyonu Konsantrasyonu

Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından fenton reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hızı artmaktadır. Ancak öyle bir konsantrasyona ulaşılır ki bundan sonra ilave edilen demir iyonu, verimi arttırıcı etkide bulunamaz. Tespit edilen bu konsantrasyon, organikleri içeren atıksu numunesi için Fenton uygulamasındaki optimum demir dozunu ifade eder [29].

Bir atıksuya Fenton prosesinin uygulanabilmesi için;

- Organik madde konsantrasyonuna bakılmaksızın reaksiyonun makul bir zaman diliminde gerçekleşmesi için minimum demir konsantrasyonu 3-15 mg/L arasında olması,
- Fe/Organik Kirlilik Yüğü= 1/10-50 (Ağırlık/Ağırlık) mertebesinde bulunması,
- Atıksuyun karakteristiğinin, Fe'i bağlayarak etkinliğini giderecek fosfat, EDTA, formaldehit, sitrik ve okzalik asit gibi maddeleri belirgin ölçüde içermemesi gerekmektedir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için, uygulamada, gerekli demir konsantrasyon aynı zamanda Fe/H₂O₂ oranı şeklinde de ifade edilmektedir. Bu amaçla kullanılan genel aralık değerleri: 1/5-25 (Ağırlık/Ağırlık) şeklindedir. [30].

2.2.4.5. FeSO₄

Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından Fenton Reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Demir sülfat dozunun artması veya azalması renk giderme veriminde etkilidir. Daha yüksek dozaj, daha iyi etki demektir. Demir sülfat dozunun artması, redoks reaksiyonunun tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olur.

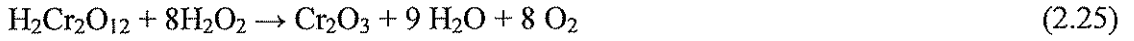
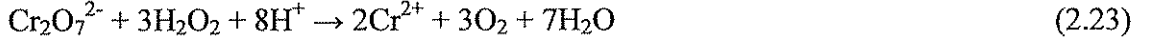
Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hızı artmaktadır. Ancak öyle bir konsantrasyona ulaşılır ki bundan sonra ilave edilen demir iyonu verimi artırıcı etkide bulunamaz. Tespit edilen bu konsantrasyon, organikleri içeren atıksu numunesi için Fenton uygulamasındaki optimum demir dozunu ifade eder [25].

2.2.4.6. H₂O₂ Konsantrasyonu

Hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında renk giderme verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür. Ağır kirlilik yüküne sahip kirli sularda başlangıçtaki demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır. Ancak artan oksidan konsantrasyonu artımı belli bir değere kadar olumlu etkilerken; belli bir konsantrasyondan sonra aşırı H₂O₂'nin OH• radikalleri ile reaksiyona girerek (denklem 2.22) oksidasyon verimini önemli derecede düşürdüğü gözlemlenmiştir [25].



Yukarıda verilen reaksiyona göre oluşan HO₂• serbest radikali de zincir reaksiyonlarını devam ettirir, ancak OH• radikaline göre daha düşük bir oksidan potansiyeline sahiptir. Bu nedenle arıtım performansını, başka bir deyişle KOİ giderim verimini arttırmak için H₂O₂ konsantrasyonunun uygun (optimum) bir değere ayarlanması çok önemlidir. Ayrıca artırılmış suda hidrojen peroksit kalması KOİ analizlerine pozitif girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır [27].



Bunun yanı sıra eğer ortamda yeterince H₂O₂ bulunmuyorsa proses esnasında istenmeyen ara ürünler meydana gelebilir. Fazladan H₂O₂ ilavesiyle reaksiyonlar seri olarak devam ettirilebilir. Bu toksisite giderme maksatlı atıksu ön arıtımında sık sık gözlemlenebilir. H₂O₂ optimum dozuna ulaşıldığında KOİ giderimi ve toksisite indirgenmesinde ani artan verimlilikler gözlemlenir [30].

2.2.4.7. Reaksiyon Süresi

Reaksiyon zamanı atıksudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir. Ağır kirlilik yüküne sahip kirli sularda başlangıçtaki demir ve H₂O₂ konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır [29]. Reaksiyonun tamamlandığını belirlemek zahmetlidir. Serbest H₂O₂ çoğu atıksu analizinde girişime neden olur. pH: 7-10 değerlerine yükseltilerek veya bisüfit ile nötralize ederek girişimi önlemek mümkündür. Serbest H₂O₂ nin varlığı atıksudaki renk değişimini takip ederek tespit edilebilir. Koyu renkli olan atıksuların, H₂O₂ varlığında rengi berraklaşır [30].

Genelde reaksiyonun tamamlanabilmesi için, düşük organik içerikli atıksularda 1 saatin altında başarı sağlanırken, çok yüksek organik içerikli atıksularda 10-24 saat gibi yüksek süreler beklenebilmektedir [29].

2.2.5. Fenton Oksidasyonu ile Yapılan Bazı Çalışmalar

Kurt ve ark. (2006), su bazlı boya atıksularının fenton prosesi ile arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Atıksu, çeşitli türde televizyon üretimi yapan Profilo fabrikasından alınmış olup, KOİ ve pH değerleri sırasıyla 1990 mg/L ve 6,5'dur. Deneysel çalışmalar kolon ve tam karışımli reaktör olmak üzere iki farklı reaktör tipinde gerçekleştirilmiştir. Kolon tipi reaktör denemelerinde, iki farklı kolon boyutu seçilerek; reaktör tipi, dozaj ve farklı pH değerleri gibi deneysel koşullar optimize edilmek üzere test edilmiştir. Kullanılan kolon reaktörlerin uzunluk ve çapları sırasıyla 10 cm x 1,5 cm ve 5 cm x 0,5 cm'dir. Kolon reaktörler değişik boyutta demir tozuyla doldurulmuştur (0,3-0,6 mm; 0,6-1,2 mm ve >1,2 mm). Demir iyonu kaynağı olarak farklı denemelerde hem demir tozu, hem FeSO₄.7H₂O kullanılmıştır. Kolon tipi reaktör çalışmalarında, demir tozlarının demir iyonu sağlamak için etkili bir kaynak olmadığı saptanmıştır. Ayrıca demir iyonlarının çözünebilmesi için pH'nın çok düşük olması (pH=1.5) ve filtrasyon hızını düşüren göreceli olarak küçük boyutta demir tozlarının kullanılması gerekliliği, kolon tipi reaktörlerde demir tozu kullanılarak yapılan çalışmanın pratikte uygulanabilir olmadığını göstermiştir. Tam karışımli reaktörlerde 10 g demir tozu ile 70 saat reaksiyon süresi sonunda % 80 giderim verimi elde edilmiştir. Demir tozunun dozajının 10 g/L'nin üstünde artırılmasının giderim verimini artırmadığı görülmüştür. Demir sülfat kullanılan fenton prosesinde, pH 3'de 100 mg/L Fe²⁺ dozajında farklı H₂O₂ dozajları denenmiş ve 830 mg/L H₂O₂ dozajında % 30 verim elde edilirken, 3320 mg/L H₂O₂ dozajında 10 saatlik reaksiyon süresinden sonra % 80 giderim verimi elde edilmiştir. Giderim veriminde Fe²⁺'nin artırılmasının gerekli olmadığı; KOİ giderim verimini artırmak için Fe²⁺ dozajının 15 mg/L'nin üstünde H₂O₂ dozajını oldukça yüksek (3320 mg/L) tutulmasının gerekli olduğu belirtilmiştir [31].

Tekin ve diğ., (2005) tarafından yapılan çalışmada, ilaç atıksuyunun biyolojik parçalanabilirliğini arttırmak amaçlı Fenton oksidasyonunu ön arıtım olarak kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada Fenton oksidasyonu sonucu %45-65 değerleri arasında KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Fenton prosesinin hemen ardından ardışık kesikli reaktör (AKR) ile aerobik arıtım uygulandığında KOİ giderim veriminin % 98'e ulaştığını ve deşarj standartlarının sağlandığını belirtmişlerdir [32].

Esplugas ve diğ. (2002), tarafından yapılan çalışmada, fenol parçalanmasında fotokatalitik oksidasyon, O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/UV/H₂O₂, UV/ H₂O₂ ve Fenton proseslerinin karşılaştırılması üzerine yaptıkları çalışma sonucunda reaksiyonunun diğer reaksiyonlara göre çok daha hızlı olduğu, fotokatalitik ve UV proseslerine nazaran yaklaşık 40 kat, ozon ile oksidasyona nazaran ise 5 kat hızlı olduğu görülmüştür. O₃/UV'de max. fenol parçalanması %92.6; O₃/H₂O₂'de %93.4; UV'de %24.2; UV/ H₂O₂'de %90.6; O₃/UV/H₂O₂'de %99.4; fotokatalitik oksidasyonda %77.7 iken ozon ve Fenton ile oksidasyonda %100 giderim sağlanmıştır [33].

Bali ve diğ. (2004), tarafından yapılan çalışmada, tekstil boyamada kullanılan Direct Yellow 12 (DY12) ve Direct Red 28 (DR28) içeren sentetik atıksularının oksidasyonunda UV, UV+H₂O₂, Foto-Fenton kullanmıştır. Elde edilen sonuçlar UV veya H₂O₂'nin tek başına kullanılması durumunda renk giderme veriminin ihmal edilebilir seviyelerde olduğunu göstermiştir. Elde edilen max. Mineralizasyon verimleri ve reaksiyon süreleri DY12 ve DR28 için sırasıyla %100-60 dak ve %98- 90 dak.'dır [34].

Dutta ve ark. (2001), metilen mavisinin Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğini araştırdıkları çalışmalarında Fe²⁺/H₂O₂ oranını 1/1 (mol/mol) olarak belirlemişlerdir. Çalışmada pH = 2,2- 2,6 iken 1 saat sonunda boya giderimi %98'den fazla ve KOİ giderimi de %81 olarak bulunmuştur [35].

Aydın ve diğ. (2002), tarafından yapılan çalışmada, Afyon alkaloidleri atıksularının arıtımında fenton prosesini kullanmıştır. Gerçek işletme koşulları dikkate alınarak havasız reaktörün besleme suyunun seyreltilmesi ardışık kesikli reaktör (AKR) çıkış suyu ile yapılmış ve başlangıç KOİ' sinin %1.6-2'sini oluşturan ve biyolojik arıtmadan gelen mikrobiyal ürünlerin de bulunduğu bu çıkış suyu kullanılarak Fenton oksidasyonu yapılmış ve 600 mg/l FeSO₄ ve 200 mg/l H₂O₂ optimum dozlarında fenton oksidasyonu ile KOİ'de %90, renkte ise %95 giderim sağlanmıştır [36].

Lau ve ark. (2001), klasik Fenton oksidasyonu ile sızıntı suyunun arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda 1 g KOİ başına 0,28 g Fe²⁺ ve 0,18 g H₂O₂ kullanılmasını önermişlerdir. Ayrıca optimum Fe²⁺ dozu = 300 mg/L ve optimum H₂O₂

dozu = 200 mg/L bulunmuştur. Bu şartlar altında giriş KOİ değeri 15700 mg/L iken çıkış KOİ değeri 447 mg/L'ye kadar düşmüştür [37].

Yu ve ark. (1998), Fenton prosesi ile 4,4'-diaminostilben-2,2'-disülfonik asit içeren atıksuyun arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Optimum Fe^{2+} dozu 150 mg/L ve optimum H_2O_2 dozu 2000 mg/L olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında KOİ gideriminde %90 ve renk gideriminde de %95 civarında verimler elde edilmiştir [38].

Martinez ve ark. (2003), aşırı kirlenmiş ilaç endüstrisi atıksularında (KOİ=362.000) fenton prosesini kullanmışlardır. Atıksu örneklerinden askıda katı madde süzildikten sonra, oksidasyon öncesi pH değeri 4,0 olarak ayarlanmıştır. 100ml örnek, 500ml'lik erlene konulmuş ve sıcaklık kontrolünü kolaylaştırmak için su banyosuna daldırılmıştır. Daha sonra, istenilen derecede Fe^{2+} konsantrasyonunu sağlamak için $FeSO_4$ eklenmiştir. Fenton reaksiyonunu başlatmak için yavaş yavaş %33'lük (w/v) H_2O_2 eklenmiştir. Reaksiyon sırasında, karışım manyetik olarak karıştırılmıştır. 5, 10, 30, 60 ve 90. dakikalardan sonra örnekler alınarak, hemen analiz edilmiştir. Alınan örnekler saf su ile 500 defa seyreltilmiş ve oksidasyonu durdurmak için 1M NaOH kullanılmıştır (pH12,0). H_2O_2 fazlalığından kurtulmak için seyreltilmiş çözelti 10 dakika kaynatılmıştır ve oda sıcaklığında soğutulmuştur. Deneysel çalışmalar 0 ile 6 M arası hidrojen peroksit, 0 ile 0,6 M arası demir iyonu ve 25 ile 55°C arası sıcaklıklarda yürütülmüştür. H_2O_2 'in 5M üstündeki denemeleri başarılı olamamıştır, çünkü yüksek egzotermik reaksiyondan dolayı mor bir renk oluşmuştur. Deney sonucunda şu bulgular elde edilmiştir: Fenton prosesini sıcaklık, demir iyonu ve hidrojen peroksit etkilemektedir; optimal dozaj 3M H_2O_2 ve 0,3M demir iyonunda arıtma verimi %56,4 olmuştur; bu atıksu için, sıcaklık etkisi çok azdır; toplam arıtma veriminin %90'ı oksidasyon prosesinin ilk 10 dk'sında gerçekleşmiştir. Doğrudan biyolojik arıtmanın söz konusu olmadığı bu tür atıksuların ön arıtımı için Fenton ile arıtmanın uygun bir alternatif olduğu belirtilmiştir [39].

Szpyrkowicz ve ark. (2001), "disperse boya" oksidasyonunu karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Araştırmada elektrokimyasal proses, ozon, hipoklorit ve Fenton prosesleri karşılaştırılmıştır. Boya atığı hazırlanırken 3 farklı boya karıştırılmıştır: 0,181 g/L "Disperse Yellow 126" (Dispersol D-7G), 0,034 g/L "Disperse Red 74" (Fonon

SBWFL) ve 0,158 g/L “Disperse Blue 139” (Blu Navy Sumikaron S-2GL). Daha sonra Polivinil alkol (0,444 g/L) eklenmiştir ve hazırlanan çözeltinin KOİ’si 1425 mg/L’ye eşit olmuştur. Deney sonucunda, tekstil endüstrisinde en çok kullanılan hipoklorit ilavesiyle arıtma en kötü sonuçları vermiştir. 6 g/L hipoklorit dozajında % 35 renk giderimi elde edilmiştir. En iyi sonuç Fenton prosesi ile elde edilmiştir. pH 3’de ve hidrojen peroksit ve demir sülfat konsantrasyonları sırasıyla 600 ve 550 mg/L’de renk tamamen giderilmiş ve çıkış KOİ değeri 100 mg/L elde edilmiştir [40].

Nerud ve diğ. (2001), tekstil endüstrisi, azo boyar maddeleri üzerinde gerçekleştirdikleri 1 saatlik Fenton proseslerinde, %58 ile % 92 arasında değişen giderim verimliliği elde etmişlerdir. Aynı çalışma için organik peroksit kullanımıyla reaksiyon süresinin bir kat daha yavaş gerçekleştiği ve gün bazında ise % 99’luk verim değerlerine ulaşıldığı gözlenmiştir [41].

Shyh ve diğ. (2001), yine tekstil atıksularının renksizleştirilmesine yönelik yaptıkları Fenton oksidasyonu ile renkli polivinil alkol (PVA) ve reaktif boyar maddeleri (R94H) arıtmışlardır. Hidroksil radikalleri 30 dakikalık sürede etkin bir renk giderimi (%96) sağlamış, fakat KOİ giderimini düşük (%36) seviyede kalmıştır. Çalışmada optimum pH 3-5 civarı bulunmuştur [42].

Sheng ve Chang (2003), yaptıkları çalışmada yüksek dayanımlı yarı iletken bir atıksuyun arıtılmasını deneysel olarak araştırmışlardır. Atıksu karakterize edildiğinde, koyu siyah renkte, pH’ı $9,5 \pm 0,7$ düzeylerinde, yüksek KOİ içeriğine sahip ($71,300 \pm 3750$ mg/l), BOİ/KOİ oranı $0,124 \pm 0,018$ olan, uçucu organik karbon içeren, $3,244 \pm 312$ $\mu\text{mho/cm}$ iletkenliğe sahip, toplam askıda katı maddesi 10mg/l olan ve düşük biyopaçalanabilirliğe sahip olduğu göze çarpmaktadır. Bu tip bir atıksuyun böyle kombinasyonlar (fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler – Fenton reaksiyonu, kimyasal koagülasyon, hava ile sıyırma, ardışık kesikli reaktör) denenerek sinerjik bir etki oluşturması (yoksa geleneksel aktif çamur sistemi ile bu atıksuyun arıtılabileceğine dikkat çekilmiş) beklendiği için bu çalışma yapılmış. Bu kombinasyon yöntemi incelendiğinde farklı optimum işletme şartları belirlenmiştir.

Bu çalışmada Fenton oksidasyonu 70°C'de 5g/l FeSO₄ ve 45 g/l H₂O₂ dozlanarak 180 dakikalık bir ayrışmaya tabi tutulmuştur. Yapılan çalışma sonucunda 80000 mg/lt civarında olan KOİ içeriği 100 mg/lt'ye indirgenebilirken, atıksuyun rengi tamamen giderilmiş. Uygulama sonucundaki su kalitesine bakıldığında deşraj limitlerinin çok üstünde bir su kalitesine erişildiği gözlemlenmiştir [43].

Rodriguez (2003), Nitrobenzen ve Fenol mineralizasyonunu, Fenton, Foto-Fenton ve UV/H₂O₂ yöntemlerini kullanarak başarıyla gerçekleştirmiş ve çalışmaları kinetik veriler açısından incelendiğinde, hız ifadesinin 1. Derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu belirlemiştir. [bileşik]/[H₂O₂] > 0.016, [bileşik]/ [Fe] > 0.17 ve [H₂O₂]/ [Fe] > 11 molar oranları olacak şekilde yapılan çalışmalarda, [H₂O₂]/ [bileşik] molar oranı, nitrobenzen için 16, Fenol için 5'den daha büyük olduğu durumlarda, hız ifadesinin H₂O₂ konsantrasyonundan etkilenmediğini ortaya koymuştur [44].

Fenton Prosesinin ekonomik boyutunun diğer ileri oksidasyon yöntemleri ile kıyaslamasını ise yine Azbar (2004), aşağıdaki tablo ile ortaya koymuştur [45].

Tablo 2.2: Fenton reaksiyonunun diğer ileri oksidasyon yöntemleri ile maliyet kıyaslaması [45].

| Proses | Maliyet (S/m3) | KOİ giderimi,% |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|
| FeSO ₄ 7H ₂ O | 0.07 | 60 |
| Fenton reaktifleri | 0.23 | 96 |
| O ₃ | 5.28 | 92 |
| UV | 1.1 | -- |
| H ₂ O ₂ /UV | 1.26 | 90 |
| O ₃ /UV | 6.38 | 94 |

3. BOYA ENDÜSTRİSİ

3.1. TANIM VE GENEL ÖZELLİKLER

Boya, sıvı haldeki bir bağlayıcı madde ile asılı halde bulunan pigmentlerden oluşan ve örtücü bir katman oluşturacak biçimde genellikle katı yüzeyde uygulanan koruyucu ve dekoratif bir kaplama malzemesidir [46].

Boyalarda, pigment veya pigment karışımının bir kısmı bağlayıcı ile karıştırılıp iyi bir dispersiyon ve ezilme elde ettikten sonra bağlayıcının geri kalan kısmının, ilave maddelerin ve çözücülerin eklenmesiyle yapılacak renk ve viskozite ayarından sonra süzülüp ambalajlanması ile elde edilir [47].

Boyanın dekoratif ve koruyucu özellikleri vardır. Boyaya kazandırılan dekoratif özellikler, örtücülük renk parlaklık matlık iken boyaya kazandırılan koruyucu özelliklerde korozyon su, yağ, asit güneş ışığı ısı ve ısı değişimine dayanım ve aynı zamanda bunların dışında işaretleme, elektrik yalıtkanlığı, anti bakteriyel koruma amaçları ile de kullanılabilirler [48].

3.2. TÜRKİYEDE BOYA ENDÜSTRİSİ

Türk boya sektörü; Avrupa'nın altıncı büyük boya üreticisi konumundadır. Dünyada boya üretimi günümüzde 29,4 milyon ton civarındadır. Boya pazarının büyüklüğü ise 71,7 milyar dolara ulaşmış durumdadır. Sektörün toplam üretim kapasitesi yıllık yaklaşık 800 bin tona ulaşmıştır [49].

Ülkemizde boya sektöründe 9 büyük firmanın yanı sıra 350 'ye yakın atölye tipi, siparişe ve fiyata bağlı üretim yapan ve boya pazarının yaklaşık olarak % 40'na sahip olan küçük ve orta ölçekli üreticiler de bulunmaktadır [50].

Yıllık boya üretiminin yaklaşık yüzde 80'i büyük ve orta ölçekli kuruluşlar tarafından gerçekleştirilmektedir.

Ülkemizde boya tüketiminin, kullanım alanlarına göre dağılımında;

İnşaat boya ve vernikleri yüzde 58,

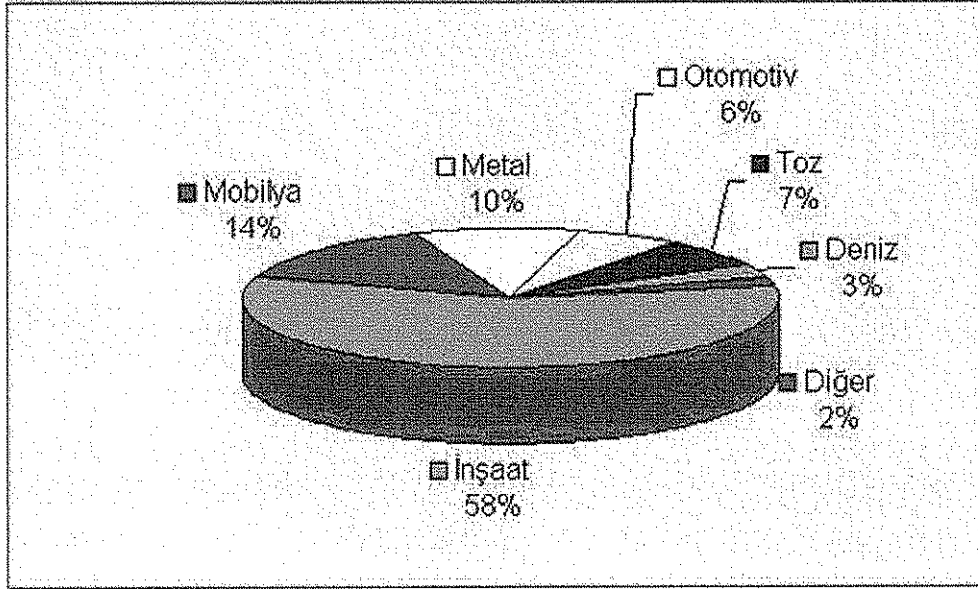
Ahşap mobilya boyaları yüzde 14,

Metal boya ve vernikler yüzde 10,

Toz boya yüzde 7,

Otomotiv boyaları yüzde 6,

Deniz boyaları yüzde 3 ve diğer boyalar yüzde 2'lik bir paya sahiptir. (Şekil 3.1) [49].



Şekil 3.1: Türkiye'de boya tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı

Ülkemiz boya üretimi büyük ölçüde inşaat sektörüne yönelik olduğundan, üretim miktarı mevsimlere göre farklılık göstermekte, inşaat çalışmalarının yoğun olduğu yaz aylarında diğer aylara göre iki kata yakın artmaktadır.

Türkiye'deki kentleşme süreci ile birlikte de başlayan ekonomik değişim ve yaşam kalitesinin artması süreci, başta inşaat sektörü ile beraber boya ve yan sanayilerin üretimlerini de olumlu yönde etkilenmektedir [49].

Türk boya endüstrisi dörtte üçü iç piyasada üretilen kaplama reçineleri haricinde, özellikle ham madde, pigment ve solventler bakımından büyük ölçüde ithalata bağımlı olmakla beraber kapasite kullanım oranının %60' larda seyrettiği ulusal boya piyasası için Doğu Avrupa, Balkanlar, Kafkas ülkeleri ve Rusya iyi bir potansiyel ihracat pazarı oluşturmaktadır [46].

Sektörün başlıca pazarları arasında Rusya, Romanya, Azerbaycan-Nahcivan, Ukrayna, Kafkasya, Balkan Ülkeleri, İsrail ve İran yer almaktadır [49].

3.3. BOYA ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER

3.3.1. Bağlayıcılar

Tüm boyalar uygulandıkları yüzey üzerinde sürekli, sağlam ve yapışan bir film oluştururlar. Dolayısıyla tümünün formülünde bir film yapıcı yer alır. Film yapıcılar, bağlayıcılar olarak da adlandırılırlar. Film yapıcılar ya da bağlayıcılar, boyaların tümünün omurgasını oluşturur, pigment parçalarını düzgün boya filmi oluşturmak üzere bağlar ve aynı zamanda boyanın yüzeye yapışmasını sağlar. Boyaya yapışma, sertlik, sağlamlık, dış etkenlere karşı dayanıklılık özelliklerini verirler [47].

Boyanın %10-%95'lik kısmını oluşturur.Boyanın kuruma süresi, yapışma, esneklik, darbe dayanımı, sertlik, kimyasal maddelere karşı direnç gibi fonksiyonel özellikleri büyük ölçüde bağlayıcının cinsine bağlıdır [46].

Su bazlı boyada kullanılan bağlayıcılar, homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılır. Polimerizasyon, yalnız bir tür monomerle yapılmışsa elde edilen polimerizasyon ürünü, homopolimer, farklı monomerlerden yapılmışsa elde edilen polimerizasyon ürünü kopolimerdir. Homopolimer; polivinil asetatır (PVA). Homopolimer yapıdaki bağlayıcılar iç cephe boyalarında (mat ve parlak) güvenle kullanılır. U.V dayanımı çok iyi olmadığından dış cephe boyaların üretiminde tercih edilmez. Yüksek pigment bağlama kapasitesine sahiptir. Boyada düşük PVC (pigment hacim konsantrasyonu) ile yüksek, iyi akıcılığa, renk kabulüne ve depolama stabilitesine ulaşabilir.

Kopolimer bağlayıcılar; vinil akrilik kopolimer, stiren akrilik kopolimer ve saf akrilik kopolimer olarak üç çeşittir.

Vinil akrilik kopolimerler iç ve dış cephe (parlak ve yarı parlak) su bazlı boya üretiminde güvenle kullanılır. Yüksek su ve alkali dayanıklılığı vardır. U.V dayanıklılığı düşük olduğundan dış cephe boyalarda tercih edilmez.

Stiren akrilik kopolimerler (Lateks), su ve alkali direnci çok yüksektir. Pigment bağlama kapasitesi çok iyidir. Silikat boyalar ve silikonlu boyalarda uyumludur. Yüze yapışması mükemmeldir. İç ve dış cephe boyalarda güvenle kullanılır. Dış cephe boyalarda zamanla sararmaya neden olabilir. Sürtünme (ovalama) direnci çok yüksektir. İç ve dış cephede parlak, yarı parlak, yarı mat ve mat boyaların üretimine uygundur. Saf akrilik kopolimer; renk kabulü ve U.V direnci çok iyidir. Atmosfer şartlarına dayanıklıdır. Yarı mat ve yarı parlak dış cephe boyaları ve parlak iç cephe boyaları üretiminde güvenle kullanılır. Fleksibilite özelliği vardır [46]. Bağlayıcı olarak en çok PVA (polivinil asetat) kullanılmakla birlikte akrilik, alkid, poliüretan, polyester, hidrokarbon, nitroselülöz, poliüretan emülsiyonlar da kullanılmaktadır. Vinil asetat bir katalizörün polimerizasyonu sonucu türetilen renksiz, termoplastik, suda çözünebilir, reçinemsiz yüksek polimerdir. Genellikle, düşük kaliteli su-bazlı kaplamalarda akrilik esaslı boya bağlayıcı olarak kullanılır. Alkid reçineler, bitkisel ve hayvansal yağ ile iki karboksil gruplu asit ve alkollerden oluşan bir esterdir. Nitroselulozik reçinelerin, kullanım alanı ağırlıklı olarak mobilya ve otomobil boyalarıdır. Akrilik reçineler, genellikle oto son katlarında ve kaliteli dayanıklı ev eşyalarında kullanılır. Solvent içermeyen boya formülasyonlarında sulu emülsiyonlar bağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Saf poli(akrilat) reçineler emülsiyon polimerizasyonlar ile sentez edilmektedir. Akrilik reçinelerin üretimi için; metil akrilat (MA) , etil akrilat(EA), butil akrilat (BA) monomerleri kullanılarak homo ve kopolimer birleşikleri emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Boya endüstrisinde baskın bağlayıcı olarak metil metaakrilatların ana monomer olarak kullanıldıkları saf su bazlı poli(akrilik) reçineler bağlayıcı olarak kullanılmaktadır [51].

3.3.2. Pigmentler

Boyaya renk veren maddelerdir. Pigmentler kimyasal yapı, fiziksel form ve optik özellikler bakımından büyük değişiklikler gösterir. Boya formülasyonlarında kullanılan solventlere getirilen kısıtlamalar dolayısıyla su bazlı boya formülasyonlarında olan ilgilinin arttığı belirtilmiştir [46].

Pigmentler, prensip olarak boyalarda kullanılan çözücülerde çözünmezler. Buna karşılık boya çözücü ve bağlayıcılarının oluşturduğu sıvı ortam içinde kararlı bir şekilde yayılmış mikron boyutlu katı asıtlılar halinde bulunurlar. Pigmentlerin çözücü-bağlayıcı ortamında kararlı asıtlılar halinde homojen biçimde yayılması boya üretiminin en kritik adımını oluşturur [48]. Boyanın stabilitesi ve kalitesindeki en önemli faktör pigment partiküllerinin dispersiyon derecesidir. Su bazlı boyalarda klasik solvent bazlılara göre daha yüksek pigment kümeleşme derecesi gözlenmektedir [46].

Pigmentlerin renk özelliklerini, öncelikle pigment molekülünün kimyasal yapısında yer alan renk verici gruplar ve yardımcı renk grupları belirler. Öte yandan aynı kimyasal moleküllerden oluşan bir renk pigmentin temel tanecik büyüklüğünün değişmesi de birçok pigment özelliğine etki etmektedir. Örneğin pigmentin tanecik büyüklüğü azaldıkça, pigmentin, rengi kısa dalga boyuna doğru kayar. Bu şekilde renk şiddeti ve saydamlığı artar, örtücülüğü değişir, dış dayanımı ve çözgen direnci azalır [48].

Pigmentler gibi renk verme özelliğinde olan bir diğer hammadde grubu da boyarmaddelerdir. Boyarmaddelerin pigmentlerden temel farkları, boya çözücüleri içinde çözünmeleridir. Boyarmaddeler pigmentlerden daha düşük dış dayanıma ve daha düşük ısı kararlılığına sahiptirler [47].

Pigment yapılarına göre 3 farklı pigment grubu vardır;

1-İnorganik pigmentler: Donuk ve örtücüdürler. Dış dayanımları iyi, solvent dirençleri yüksektir ve ucuzdur [48]. Etkili örtücülük sağlar, fakat renk seçenekleri sınırlıdır. Boya verniklerinde çözünmezler özgül ağırlıkları genel olarak yüksektir. Isıya karşı dayanıklılıkları fazladır. İnorganik pigment olarak titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) demir oksit (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), molibden bileşikleri, kadmiyum bileşikleri, metal

tozları (Al_2O_3 , ZnO , PbO , CuO) kullanılmaktadır. İnorganik pigmentler çeşitli ürünlerde uygulanmaktadır. Bunlara örnek olarak boyalar, seramikler, plastikler, camlar verilebilir. İnorganik pigmentlerin bu ürünlerde uygulanabilir olmasının en büyük nedeni yüksek termal ve U.V stabilitesine sahip olmalarıdır. Krom sarı ($PbCrO_4$), kadmiyum sarı (CdS), ve kadmiyum kırmızı ($CdS/CdSe$) yaygın olarak kullanılan inorganik pigmentlerdir. Fakat bu pigmentlerin kullanılmasına dair kısıtlama getirilmiştir. Çünkü bu pigmentler Cd, Cr, Pb, Se gibi toksik elementler içermektedir. Bu elementler sadece insan sağlığına değil çevre için de oldukça zararlı oldukları bilinmektedir. Birçok araştırmacı tarafından metal oksit ve bileşiklerinden oluşan yeni daha az toksik veya çevre dostu pigmentler sentezlenmiştir. Son zamanlarda CeO_2 pigment olarak cazip gelmektedir. Çünkü yüksek termal ve kimyasal stabiliteye sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca ince CeO_2 partiküllerini hazırlamak için birçok proses mevcut olduğu belirtilmiştir. CeO_2 'in kristal kafesi içine başka bir elementin katılımıyla pigmentlerin renk tonunu kontrol edilmesinin mümkün olacağı kabul edilmektedir [52].

2-Organik pigmentler: Yüksek parlaklığa, ışığa dayanıma sahiptir, dışa dayanım ve örtücülüğü iyidir. Bu pigmentlerin dezavantajı ise pahalı olmalarıdır [48]. Organik pigmentler olarak azo bileşikler örnek verilebilir [46].

3-Metalik pigmentler: Boyaya matlık, zımparalanabilme, dolgu gücü ve maliyet avantajı sağlayan iri taneli toz malzemelerdir. Metalik pigmentlere talk, barit, kalsit, silika, mika, kil gibi örnekler verilebilir.

Bir pigmentin boyadaki örtücülük gücü ise boya içerisindeki pigment miktarına, dispersiyon derecesine ve tane iriliğine bağlıdır [48].

Pigment tanecikleri şekil olarak beş ayrı sınıfa ayrılır.

1-küresel,

2- kübik,

3-düğümlü,

4-iğne,

5-fleyk (levha) şeklinde olabilir.

Birçok pigmentin tanecikleri küre şeklinde olduğundan tane iriliği ortalama çap olarak mikron cinsinden ölçülür. 37 mikron ve üstü pigment, 1-37 mikron arası mikrofotograf ile 1 mikron ve altı pigment ise elektron mikroskop ile ölçülebilir. Pigmentlerin tane iriliği ise boyada örtücülük gücü, renk verme kuvveti, yüzey parlaklığı ve düzgünlüğü, renk ayrılması (flooding ve floating), akışkanlık, pigmentin çökme hızı, bağlayıcı ile olan kimyasal ve fiziksel reaktifliği gibi özellikleri etkileyebilir [48].

3.3.3. Dolgu Maddeleri

Dolgu maddeleri içinde buldukları ortamda çözünmeyen taneciklerden oluşan, temel kullanılmama nedeni boya maliyetini düşürmek olan, bununla birlikte boyanın bazı teknik özelliklerinin de iyileşmesine yol açan katı malzemelerdir. Önemli bir bölümü doğal, sınırlı bir bölümü sentetik olarak elde edilen dolgular 1-100 mikrometre arasında değişen ortalama tane boyutuna sahiptirler [48].

Boyaya kazandırdıkları başlıca özellikler şunlardır; çökmeyi önler, boyanın akma eğilimini azaltır, sürtünme, aşınma, nem, ışık ve korozyona karşı boya filminin ömrünü uzatır, katlar arasında yapışmayı sağlar, boya filmi etli ve dolgun hale getirir, matlaşmayı sağlar. Talk, kalsit, barit gibi mineralleri öğütülür ve boyada dolgu olarak kullanılır. Dolgularda pigmentler gibi çözünmezler ve bağlayıcı çözeltisi içinde koloidal halde bağlayıcı tarafından sarılmış olarak bulunurlar. Bunların örtücülükleri pigmentlere oranla çok daha az ve fiyatları çok daha düşüktür. Bundan dolayı dolgular, bir boya sisteminde gereksiz pigment kullanımını önler ve boyanın reolojik özellikleri, örtücülük gibi karakterine etki ederken, diğer taraftan fiyat düşürücü bir rol oynar [46].

Dolgularla renk pigmentlerini ayıran temel özellik renk ve örtücülük özellikleridir. Dolguların renksiz olmaları ve boya bağlayıcı filmi içinde saydam davranmaları istenir. Boya bağlayıcılarının kırılma indislerinin genel olarak 1,5 civarında olduğu dikkate alınrsa kırılma indisleri 1,5-1,6 arasında değişen boya dolgularının bu bağlayıcı içerisinde oldukça saydam davranacağı anlaşılabilir [48].

Dolgu maddelerinin boya içerisinde girdiğinde özellikle kırılma indisi, tane iriliği, yoğunluk, yüzey alanı veya yağ absorpsiyonu, disperse edilebilirlik, diğer boya girdileri

ve kimyasalları ile tepkime yatkınlığı, sertlik gibi özellikleri önemlidir. Dolgu maddeleri spesifik boyalarda dikkatli seçilmelidir. Bunlar boyada kıvamı, yayılmayı geliştirdiği gibi pigmentin çökmesini engellerler [53].

3.3.4. Çözücüler

Sıvı organik kaplamaların gerek üretimi sırasında gerekse uygulamaları aşamasında akışkanlıklarının ayarlanmasına ihtiyaç duyulur. Bu amaçla kaplama formülünde yer alan bağlayıcıları inceltebilecek özelliklere sahip sıvılar kullanılır. Bazı organik kaplamalarda ise, inceltme amacıyla su kullanılır. Çözücü olarak su kullanılmasının avantajı boyada kokusuz ve çevreye zararsız olmasıdır [48].

Boya endüstrisinde çözücüler boya viskozitelerini uygulama yapmak için gerekli düzeye indirmek ve düzgün kaplama sağlamak amacıyla kullanılırlar. Çözücüler genellikle uçucu organik sıvılar olup uygulama sonunda film tabakasından tamamen uçarlar. Çözücüler alifatikler, ketonlar ve alkoller olarak sınıflandırılmaktadır. Polivinil alkol, n-bütanol, izobütanol ve benzil alkol önemli çözücüler arasındadır [54].

3.3.5. Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri boya formüllerinde genelde çok az miktarda (%2-3) boya bünyesine katılan ancak boyanın teknik özellikleri üzerinde önemli değişikliklere neden olan malzemelerdir [53].

Katkı maddeleri boyaya dispersiyonun daha kısa zamanda ve daha az enerji ile gerçekleştirilmesi, yüzey kusurlarının oluşumunun önlenmesi, akma davranışının ayarlanması, köpüklerin giderilmesi, bakteri ve mantar oluşumunun engellenmesi, sert ve dayanıklı kuru filmler oluşturulması, mor ötesi ışınlarla karşı kararlılığın sağlanması ve boya filmde istenen düzeyde matlaştırılmış ve ipeksi dokuya sahip görünümün sağlanması gibi özellikleri verirler [47].

Katkı maddelerinden bazıları;

Kurutucular: Kurucular organik asitlerin metallerle reaksiyonundan oluşmuş tuzlardır. Kurutucuların (driers) miktarı çok iyi ayarlanmalıdır. Aksi halde kabuklaşma, kırışma gibi boya kusurları ortaya çıkabilir [55].

Yüksek kurutma etkisine sahip kurşun sabunları yardımcı kurutucular arasında belirgin bir yer tutar. Ancak kurşun bileşiklerinin zehirleyici etkileri nedeniyle kurşun kurutucuların kullanımında giderek bir azalma yaşanmaktadır. Bunun yerine aynı etkiye sahip kurutucular tercih edilmektedir [48].

Köpük kesiciler: (antifoaming agents), film haline gelmiş boya üzerinde herhangi bir balık gözü (fish eye) açılmasına neden olmadan köpüğü kesen bazı silikon yağların ve yağlarla reaksiyona sokulmuş yüzey aktif maddeler ile esaslandırılmış kimyasallardır [46].

Kayganlaştırıcılar: Boya filmi yüzeyinde belirli bir kaynaklık yaratan, genellikle polietilen wax esaslı kimyasallardır [46].

Matlaştırıcılar (flattening agents): Yüzeyleri özel işlem görmüş son derece küçük taneli silika pigmentleridir [46]. Matlaştırıcı katkıların kullanımı boya filminin istenilen düzeyde matlaştırılmış ve ipeksi dokuya sahip görünüme sahip olması çoğu durumda istenir. Film üzerine düşen ışığın çeşitli açılardan saçılması anlamına gelen matlık durumu bazı katkı girişleriyle sağlanabilir. Bu amaçla tane büyüklüğü ayarlı mumsu katkılar kullanılır. SiO₂ taneciklerinin yüzeylerinin kolay ıslanmalarını sağlamak amacıyla waxlarla muamele edilerek de pazara sunulmaktadır. Diğer katkı grubunda ise polietilen mumlar, polipropilen mumlar ve polietrafloroetilen mumlar kullanılmaktadır [48].

Islatıcılar (Dispersiyon ajanları): Pigment kümeceği içindeki pigmentler arasındaki elektriksel çekimi yenmek dolayısıyla maksimum dispersiyonu sağlamak amacıyla kullanılan maddelerdir [46].

Boya endüstrisinde özellikle de son zamanlarda hızla gelişen sulu sistemlerde yüzey aktif maddeler suyun yüksek yüzey geriliminden ötürü kullanılmaktadır. Yüksek yüzey gerilimi nedeniyle boya içeriğindeki maddeler özellikle pigment ve dolgular gibi katı maddelerin su tarafından mükemmel bir şekilde ıslatılması gerekmektedir. Bu da ancak yüzey aktif maddelerin kullanılması ile mümkün olmaktadır. Yüzey aktif maddeler su ile katı ara yüzeyinde birikerek su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını zayıflatarak moleküllerin katıların küçük girinti çıkıntılarına kolayca nüfuz etmesine yardımcı olmaktadır [46].

Reoloji düzenleyici katkıları: Malzemenin üzerine kuvvet uygulanması durumunda uğradıkları şekilsel bozulmayı yani deformasyonu ya da kuvvet etkisiyle gösterdikleri akma davranışını inceleyen bilim dalı reoloji olarak adlandırılır. Malzemelerin kuvvet uygulamasına karşı gösterdikleri deformasyon veya akış davranışını değiştirmek birçok durumda gerekli olabilir. Örneğin bir boyanın ambalajında durduğu sürece içerdiği pigmentlerin çökmesine neden olmayacak kadar kıvamlı olması, buna karşılık, uygulandıktan sonra kıvamının azalması suretiyle fırça izi bırakmayacak şekilde uygulama yüzeyine yayılması istenir. Ancak bu akışkanlık durumunun kısa sürmesi ve boyanın dik uygulama yüzeylerinde akmasına yol açmaması da istenir. Dolayısıyla yaş boyanın akış davranışının aşağıdaki iki özelliğe sahip olması istenir [48].

Sıvı boya yüzeye uygulanırken bir sürtünme kuvvetiyle karşılaşacaktır, bu durumda boyanın viskozitesi azalmalı yani boya akışkanlaşmalıdır. Boyanın uygulama yüzeyi üzerinde yayılması için yeterli süre geçtikten sonra boyanın viskozitesi yükselmelidir. Organik kaplamalarda bu veya bunun gibi nedenlerle, malzemenin akış davranışının istenen özelliklere sahip olması amacıyla katkıları kullanılır. Reoloji düzenleyiciler olarak adlandırılan bu katkıları, kendileriyle diğer boya bileşenleri (bağlayıcılar, pigment ve dolgular, çözenler, diğer kaplama katkıları) arasında ya ikincil bağların oluşması ya elektriksel itme ve çekme kuvvetinin oluşması ya da polimer zincirinin birbirine dolanması yoluyla akış davranışını değiştirirler. Reoloji düzenleyicilere örnek olarak; polimetrik kalınlaştırıcılar, organik modifikasyona uğratılmış killer, hint yağı türevleri, asosiyatif kalınlaştırıcılar verilebilir. Farklı pigmentlerin bir arada öğütüldüğü durumlarda, pigment yüzeylerinde oluşabilecek yüzeysel elektrik yükü farklılıklarının yol açabileceği çekme kuvvetleri, pigment çökmesine yol açabilir. Bu durumda

kullanılan kuvvetli yük aktarıcı özellikteki dispersiyon katkıları, farklı pigmentlerin yüzey yüklerini aynılaştırarak, pigment çökmesini önleyebilmektedir [48].

Kabuk önleyici katkılar: Çoğunlukla boyanın ambalaj içinde kaymak bağlamasını aşırı viskozite almasını önlemek için bazen de filmin hızlı kurummasını önlemek amacıyla kurutucu etkinliğinin azaltılmasına ihtiyaç duyabilir. Bu amaçla, kullanılan katkılara kabuk önleyici katkılar veya kaymaklaşma önleyici katkılar (antiskining agents) adı verilir [56].

Mor ötesi (UV) stabilizörleri: Mor ötesi ışınlarına (ultraviyole) maruz kalan organik kaplama malzemelerinin çeşitli bileşenlerinin bu etki altında zamanla tahrip olmaları kaçınılmazdır. Bağlayıcı, pigment, katkı gibi film unsurlarının parçalanması biçimindeki tahribat, mor ötesi ışınlarının enerjisiyle serbest radikallerin oluşması ve bunların da parçalanma tepkimelerini tetiklemesi biçiminde ilerler. Mor ötesi ışınlarına karşı kaplama filminin kararlılığını arttırmak amacıyla formüllere eklenen katkılara UV stabilizörleri adı verilir. Bu amaçla iki ayrı işleve sahip katkı grubu kullanılır. Bunlar mor ötesi soğutucular ve serbest radikal toplayıcılarıdır. Mor ötesi soğutucular film içinde ilerleyen ışınları soğurur ve ısıya dönüştürür. Bu katkı grubunda yaygın olarak benzofenon ve benzotriazol türevleri kullanılır. Öte yandan mor ötesi ışınların aktiflenmesiyle oluşan serbest radikallerin kaplama elemanlarının parçalanmasına yol açmamaları için radikal toplayıcılar kullanılır. Radikal toplayıcılar serbest radikallerle çarpışarak onları yok ederken kendileri de parçalanmaktadır [48].

Biyositler: ambalaj içindeki sıvı haldeki boyanın biyolojik etkinliğinin gelişmesine uygun ortam oluşturabilirler. Çözücülerin buharlaşması ve yaş boyada bulunan monomerlerin çapraz bağlanmaya katılmasıyla oluşan kuru kaplama filmleri nemli ortamlarda kullanılırsa üzerlerinde mikrobiyolojik üreme oluşabilir. Sıvı boya içerisinde üreyen bakteriler ve mantarlar kötü bir çürüme kokusu meydana getirmenin yanı sıra selülozik esaslı reoloji düzenleyicilerin parçalanmasıyla viskozite düşmesi, pigment çökmesi, pH değişmesi gibi problemler doğurabilir [48].

Boya içine katılan katkı maddesinin dispersiyonu sonucu gaz çıkışı ile mantar veya bakteri üremesiyle renk değişimi, parlaklık azalması örtücülük azalması, tanecik

oluşumu, pigment çökmesi, yardımcı çözümlerin tüketilmesi sonucunda tebeşirlenme, yayılma ve yapışma kusurlarının oluşması gözlenebilir. Ayrıca köpük kesici moleküllerinin parçalanmasına bağlı olarak köpük oluşumu, filmde gözenek oluşumu gibi hatalara sebep olabilir [48].

Sertleşmiş boya filmlerinin çoğu küf mantarlarının ve alglerin üremesi için uygundur. Bunun için filmin sürekli olarak yüksek neme maruz kalması yeterli olur. Bu amaçla boya formülü içine suda çok az çözünen biyositler eklenir. Bu bileşiklerin başında çok az kükürt ve azot içeren halkalı organik bileşikleriyle, tri alkil kalay bileşikleri, benzimidazol türevleri gelir [57].

3.3.6. pH Düzenleyiciler

Su bazlı boyalarda pH değeri ilave edilen bağlayıcının koagülasyonun oluşmaması, renk şiddeti, pigmentlerin stabilitesi ve kaplamada oluşabilecek korozyon pH değeriyle ilişkilidir. Kalsit gibi dolgu maddeleri ile ortamın pH değeri yükselir. Dispersiyona bağlayıcı ilavesinden bir önceki safhada amonyak çözeltisi, potasyum karbonat (sudaki çözeltisi), sodyum hidroksit (sudaki çözeltisi) veya özel pH düzenleyicilerin birisi ilave edilir. Bitmiş boyadaki pH değeri 8-9 (maksimum 9) civarında olmalıdır [46].

3.4. BOYALARIN SINIFLANDIRILMASI

Boya bileşenlerinin tipi ve oranı boyanın özelliğini belirtir. Aynı zamanda boyanın çeşitli bileşenleri boya üretiminde ve kullanımında oluşacak potansiyel çevre tehlikesi ile mevcut atık yönetim seçeneklerini de içeren atığın niteliğini belirler. Atık azaltılması ve kontrolü açısından boyalar en uygun içerdikleri çözücü temelinde sınıflandırılır. Bu yaklaşımla boyalar su bazlı, organik çözücü bazlı (solvent bazlı) ve toz boyalar kuru, çözücü içermeyen) olarak sınıflandırılabilir [47].

Boya endüstrisinde atıksu üreten prosesler sadece su bazlı ürünlerin üretiminin yapıldığı proseslerdir. EPA 1977' de boya ve mürekkep üretim endüstrisi için su bazlı boyalar ve mürekkepler ile solvent bazlı boyalar ve mürekkepler olmak üzere iki farklı altkategori

verilmektedir [58]. Ancak solvent bazlı ürünlerin üretiminden atıksu oluşmamaktadır [54].

Türkiyede ise atıksuların özellikleri açısından boya endüstrisi tek bir kategori içerisinde değerlendirilmektedir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde de boya endüstrisi atıksuları kimya sanayi kategorisinin bir altkategorisi olarak ele alınmış ve deşarj standartları da bu şekilde belirlenmiştir [59].

3.4.1. Su Bazlı Boyalar

Su bazlı kaplama sistemlerinde çözücü olarak belirli ölçüde su kullanılır. Bu grupta sulu emülsiyonlar (lateks), koloidal dispersiyonlar ve suyla inceltile kaplamalar bulunmaktadır. Emülsiyon veya lateks kaplamalar suda sentezlenen ve yüzey aktif madde içeren polimerlerden yapılmaktadır. Emülsiyon boya sıvı monomerin su içinde küçük damlacıklar şeklinde polimerleşmesi sonucu emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilir. Emülsiyon boya farklı polimerik reçineler kullanılarak üretilir. Emülsiyon reçinelerinde boya taşıyıcıları olarak stiren-bütadien kopolimerleri, polivinil asetat, akrilikler, alkidler ve polistiren kullanılır. Lateks, kauçuk partiküllerin emülsiyonundan oluşan emülsiyon boyadır ve lateks kaplamalar mimari amaçlar için kullanılmakta, uygulamada karşılaşılan sorunlar nedeniyle endüstriyel son işlemlerde kabul görmemektedir [47].

Suyla inceltile kaplamalarda alkol ve esterler gibi suyla karışan organik çözücülerde sentezlenen kopolimerler kullanılır. Bu polimerlerle birlikte karboksilik asit içeren az oranda monomer kullanılmaktadır. Bu asit grupları suda çözünebilir ürün oluşturmak için amonyak veya diğer aminler gibi bazlarla nötrleştirilir. Suyla inceltile kaplamalar formülasyonuna göre belirli miktarda organik çözücü de içermektedir. Su, boya filmde uzaklaştıktan sonra polimerin birleşmesine yardımcı olan yüksek kaynama noktalı, suyla karışabilen bir organik çözücünün kullanılması gereklidir. Birleştirici çözücü su buharlaştıktan sonra birikmiş boya filminin akışkanlık kazanarak pürüzsüz kurummasını sağlar. Suyla inceltile kaplamaların kuruması sırasında su, organik çözücü ve bazlar buharlaşarak geride suda çözünmeyen malzeme bırakırlar. Kaplama kururken

polimerin çapraz bağlanmasına neden olan kimyasallar kaplamanın dayanıklılığını arttırmak için eklenebilir [47].

Uçucu organik kimyasal (UOK) emisyonunu azalttığı; temizlemede ve inceltmede kullanılan organik çözücülere gereksinim duyulmadığı için su bazlı boyalar organik çözücü bazlı boyalara göre daha avantajlıdır. Su bazlı boyanın içinde bulunan organik çözücülerin miktarının çok az olması nedeniyle atıksu daha az sayıda toksik organik içermektedir. Bunların yanında su bazlı boyaların iki dezavantajı bulunmaktadır. Öncelikle boyanın yüzeye iyi tutunabilmesi için boya uygulanacak yüzeyin yağdan tamamen temizlenmiş olması gerekmektedir. İkincisi ise su bazlı boyaların daha uzun sürede kurumasıdır [47].

3.4.2. Solvent Bazlı Boyalar

Çözücü maddesi solvent (tiner) olan boyalara solvent bazlı boya adı verilir. Bu tür boyalar uygulama esnasında tiner ile inceltirilir. Solvent bazlı boyalar, kurumak için uzun bir süreye ihtiyaç duyar. Temizliği ise kimyasal çözücülerin yardımı olmaksızın kolayca gerçekleşmediğinden zararlı yan etkiler içerir. Özellikle çocuk sahibi ailelerin, astım hastaları ve alerjisi olanların evlerini solvent bazlı boyalar ile boyamaması önerilir. Solvent bazlı boyalar ahşap kapı pencere ve metalleri boyamak için kullanılmaktadır [46].

Solvent bazlı boyaların atıkları genellikle tehlikeli ve yanıcıdır. Bununla birlikte çözücü bazlı atıkların çözücü geri döngüsü kolaylığı ve yüksek ısı içeriği ile atık geri döngüsü, yeniden kullanım veya yönetim gibi uygun alanlarda değerlendirilmesi mümkündür [47].

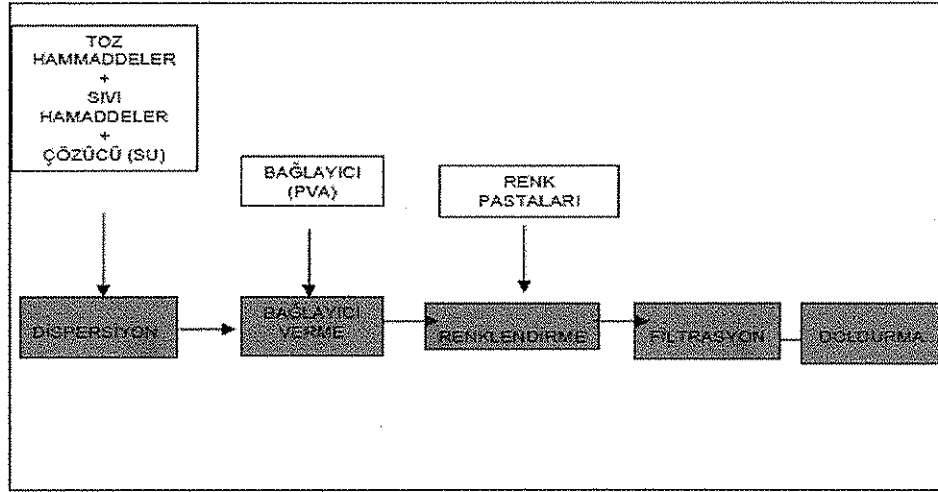
3.4.3. Toz Boyalar

Toz boyalar çözücü içermez; reçine, pigment, kuruma ajanları, katalizörler, güçlendirici dolgu maddeleri, akış kontrol ajanları ve az miktarda diğer katkı maddelerinden oluşurlar. Toz boyalar elektrostatik püskürtme ve akışkan yatak teknikleri kullanılarak kuru olarak uygulanır. Her durumda toz sürekli film oluşturacak şekilde ısı uygulanıp eritilerek boyanacak nesnenin üzerine tutunur.

Toz kaplamaların yapısında organik çözücü bulunmadığından çevresel avantaj sağlar. Ayrıca yüksek aktarım verimi nedeniyle çok az miktarda katı veya sıvı atık üretilir. Toz kaplamaların en büyük dezavantajı uygulamada ortaya çıkmaktadır. Birçok kaplama uygulama yönteminde özellikle büyük ve ağır parçaların ısıtılması gerekmektedir. Ayrıca elektrostatik toz püskürtme sistemlerinde bazı geometrilerde boya tozunun düzenli birikimini engelleyebilecek elektrik alanları oluşmaktadır [47].

3.5. SU BAZLI BOYA ÜRETİM PROSESİ

Su bazlı boya üretiminde hammaddeler (su, pigment, katkı maddeleri) karıştırılarak boya pastası elde edilir. Elde edilen boya pastası su bazlı boya üretim prosesinde ilk aşaması olan dispersiyon işlemi uygulanır (çok ince katı yapıdaki partiküllerin bir sıvı madde içinde homojen şekilde dağılması işlemidir) (EPA, 2000). Dispersiyondan sonraki işlem bağlayıcı verme işlemidir. Bağlayıcı verme aşamasında karışıma sırasıyla; reçine, koruyucu ve köpük önleyici ajanlar gibi katkı maddeleri ilave edilir. Bağlayıcı verme işlemi takiben renklendirme işlemi yapılır. Astar su bazlı boya üretiminde renklendirme işlemi yapmaya gerek yoktur. Son kat su bazlı boyalarda hazır bulunan renk pastaları prosese giriş yapar ve böylece boya istenilen renge kavuşmuş olur. Renklendirme işleminden sonra karışım filtrelemlere alınır. Filtrasyonun amacı boyaya ilave edilmiş olan silt, kireç gibi toz hammaddelerin oluşturduğu partiküllerin karışımdan arındırılmasıdır. Dış cephe boyaları filtrasyon işlemine tabii tutulmaz ve böylece yüzeyde istenen pürüzlülük sağlanmış olur. İç cephe su bazlı boyalarda ise filtrasyon işlemi uygulanır ve bundan sonra boyalar plastik kaplara doldurulmak üzere dolun bantlarına alınır. Solvent bazlı ve su bazlı boya üretimine ilişkin akım şeması Şekil 3.2 de verilmiştir [46].



Şekil 3.2: Su bazlı boya üretim prosesi akım şeması

3.6. SU BAZLI BOYA ATIKSU KAYNAKLARI

Su bazlı boya üretim proseslerinde temizlik işlemi için kostik kullanılması durumunda temizleme işlevini yitiren çözelti nötralize edilmektedir ve atıksu olarak deşarj edilmektedir. Ancak su bazlı boya üretim prosesinde ekipman temizliği için su kullanımı en çok tercih edilen yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Tablo 3.1 de de görüldüğü üzere boya endüstrisinde atıksular su bazlı boyaların üretiminde tank ve ekipmanların su ile yıkanmasından kaynaklanmaktadır.

Su bazlı boya üretiminde üretim gerçekleştirildikten sonra renklendirme işlemlerinin gerçekleştirildiği reaktörün, ürünün dolum öncesinde filtrasyona tabii tutulduğu filtrasyon ünitesinin (filtre torbaları vb.) ve dolum makinesinin temizlenmesi için su kullanılmakta ve atıksu oluşumu söz konusu olmaktadır. Ayrıca dolum ve paketleme işlemleri esnasında boyanın yerlere dökülmesi nedeniyle yerlerin su kullanılarak yıkanması neticesinde de atıksu oluşmaktadır. Boya endüstrisinde genellikle sipariş göre üretim olmaktadır. Yaz ve ilkbahar aylarında inşaat sektöründeki hareketlenmeden dolayı üretim artmaktadır. Üretimin artmasıyla su kullanımı ve atıksu oluşumu artmaktadır.

Tablo 3.1: Boya endüstrisi su bazlı boya üretimi su kullanım ve atıksu oluşum noktaları

| | |
|----------------|-----------------------------|
| Su Kullanımı | Dispersiyon Tankı |
| | Renk Ayar Tankı |
| | Filtreleme |
| | Dolum |
| Atıksu Oluşumu | Tankların Yıkanması |
| | Filtrelerin Yıkanması |
| | Dolum Makinesinin Yıkanması |

3.7. ATIKSU DEŞARJ STANDARTLARI

Su kirliliği kontrol standartları; belirli bir amaçla kullanımı planlanan su kütlelerinin mevcut su kalite kriterleri uyarınca kalite denetimine tabi tutulabilmesi ve daha fazla kalite kaybının önlenmesi için konulmuş sınır değerlerini ifade eder. Bu sınır değerlerinden atıksu boşaltımı dolayısıyla alıcı ortam sayılan su kütlelerinin kalite özelliklerini bozmasını engellemek üzere konulmuş olanları alıcı ortam standartlarını, aynı amaçla boşaltılan atıksuların kalite özelliklerini kısıtlayanları ise deşarj standartlarını ifade eder [47].

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde boya endüstrisi kimya sanayinin bir alt kategorisi olarak ele alınmış ve boya endüstrisinden kaynaklanan atıksuların alıcı ortama deşarj standartları belirlenmiştir. SKKY'nde boya atıksuları için balık biyodenyi parametresine de yer verilmiştir. Balık biyodenyi atıksuların indikatör organizma olarak kullanılan türden balıklar üzerindeki zehirlilik etkisini saptamaya yarayan, atıksuların değişik seyreltilerinde 48 saat, 72 saat, 96 saat gibi belirli süreler sonunda balıkların sağ kalma yüzdelerinin belirlenerek; zehirliliğin, seyrelti oranları ile ilişkili olarak ifade edilmesini sağlayan standart bir deneydir [46].

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğine göre boya endüstrisi atıksuları alıcı ortam deşarj değerleri Tablo 3.2 ve Tablo 3.3 de verilmiştir.

Tablo 3.2: Boya endüstrisi atıksuları alıcı ortam deşarj değerleri, Sektör: Kimya Sanayi (Boya Üretimi ve Benzerleri)

| Parametre | Kompozit Numune 2 Saatlik | Kompozit Numune 24 Saatlik |
|------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| KOİ (mg/L) | 200 | 150 |
| AKM (mg/L) | 60 | 40 |
| Balık Biyodeneyi (ZSF) | 3 | - |
| Ph | 6-9 | 6-9 |

Tablo 3.3: Atıksu alıcı ortam deşarj değerleri Sektör: Kimya Sanayi (Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi ve Benzerleri)

| Parametre | Kompozit Numune 2 Saatlik | Kompozit Numune 24 Saatlik |
|---|------------------------------|-------------------------------|
| KOİ (mg/L) | 200 | 150 |
| Krom (Cr ⁺⁶) (mg/L) | 0.5 | 0.3 |
| Kadmiyum (Cd)(mg/L) | - | 0.2 |
| Çinko(Zn)(mg/L) | 4 | 3 |
| Toplam Krom (mg/L) | 2 | 1 |
| Kurşun (Pb)(mg/L) | 2 | 1 |
| Demir (Fe)(mg/L) | 30 | - |
| Toplam Siyanür (CN ⁻) (mg/L) | 2 | 1 |
| Balık Biyodeneyi (ZSF) | 6 | 3 |
| pH | 6-9 | 6-9 |

4. MALZEME VE YÖNTEM

Boya endüstrisi atıksularının koagülasyon-flokülasyon ve Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği üzerine yapılmış olan bu çalışmada öncelikle incelenen boya endüstrisinden alınan boya atıksularının karakterizasyonu yapılmıştır.

Arıtılabilirliğin belirlenmesi amacıyla demir sülfat ve alüminyum sülfat ile kimyasal çöktürme, fenton prosesi ile kimyasal oksidasyon ve demir sülfat ile kimyasal çöktürme sonrası Fenton oksidasyonu incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda KOİ ve renk giderimi dikkate alınmıştır.

4.1. ATIKSU KARAKTERİZASYONU

İncelenen tesislerden alınan proses atıksu numuneleri ile yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilmiş olan atıksu karakterizasyonu Tablo 4.1 de verilmiştir. Bu çalışmada boya endüstrisi atıksu arıtma tesisi girişinden 3 farklı zamanda atıksu numunesi alınarak çalışma yapılincaya kadar +4°C'de saklanmıştır. Kullanılan boya atıksuları, su bazlı inşaat boyaları üreten bir firmadan temin edilmiştir.

Tablo 4.1: Kullanılan atıksuyun karakterizasyonu

| Parametre | 1. Numune | 2. Numune | 3. Numune |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|
| pH | 8,28 | 9,27 | 9,52 |
| KOİ(mg/l) | 30270 | 42530 | 24100 |
| AKM (mg/l) | 3540 | 3140 | 2980 |
| İletkenlik (ms/cm) | 3,42 | 2,61 | 2,83 |
| RES (m ⁻¹) | | | |
| 436 nm | 7600 | 3210 | 2950 |
| 525 nm | 8050 | 7135 | 5200 |
| 620 nm | 7820 | 3440 | 3160 |

4.2. ANALİZLER

Çalışma kapsamında yürütülen tüm analizler Standart Metotlarda (APHA,1995) belirtildiği gibi yapılmıştır. AKM bazında ölçülen partiküler bileşenler için AP 40 filtre kağıdı kullanılmıştır (2540 D Total Suspended Solids). KOİ analizi, 5220 D Closed Reflux Colorimetric Method ile yapılmış ve absorbans ölçümleri için iki ısınlı PC Instruments T80 spektrofotometre kullanılmıştır. Renk parametresi ölçümü, T60 UV – VS model spektrofotometre ile 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında yapılmıştır. pH parametresi, Thermo Orion marka 3-STAR model pH metre ile ölçülmüştür. Kimyasal çöktürme ve oksidasyon prosesleri, PWT Project Ltd, UK 'Armfield' marka dört pedallı jar test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Arıtılabilirlik Çalışmasında Kullanılan Analiz Yöntemleri

Çalışmada boya atıksuyunun arıtılabilirliği incelenirken; Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), renk, pH ve iletkenlik parametreleri izlenmiştir.

4.2.1.1. Renklilik Sayısı (RES)

Hazen (Pt-Co) renk ölçüm yöntemi sadece doğal suların renk ölçümünde kullanılabilir. Hekzakloroplatinat standart çözeltisiyle numunenin gözle karşılaştırılmasıyla rengin “mg/L Pt-Birimi” şeklinde belirlendiği bu yöntemde çevre kirlenici metaller kullanıldığı için özellikle Avrupa Birliği ülkelerinde Hazen yöntemi terk edilmektedir.

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 sözkonusu olan, numunenin 0.45 μ m membran filtreden süzülmesinden sonra ölçülen “gerçek renk” tir.

Bir su numunesinin renginin şiddeti, en yüksek absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir ve ekstinksiyonun bir

spektrofotometre yardımıyla ölçülmesiyle de kantitatif olarak belirlenir. Genel olarak sarı-kahverengi renge çalan suların çoğu ve evsel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları $\lambda = 436 \text{ nm}$ boyunda ölçülürler. Endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları kesin ve belirli ekstinksiyon maksimumları göstermezler. Bu tip suların renklerini belirleyebilmek için belirli dalga boylarında ölçümler yapılır. Endüstriyel atıksuların rengini yukarıda verilen uluslararası norma göre belirleyebilmek için görünür ışık spektrumu içinde yer alan üç dalga boyu seçilmiştir. Bu dalga boyları ve yönetmelikteki değerleri:

$$\lambda (1) = 436 \text{ nm} = 3 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda (2) = 525 \text{ nm} = 5 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda (3) = 620 \text{ nm} = 7 \text{ m}^{-1}$$

$\lambda = 436 \text{ nm}$ (Hg 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 olabilir. Ölçümden önce çözünmemiş maddelerin girişimini önlemek için su numunesi filtre edilmelidir. Fakat filtrasyonun kendisi de bazı istenmeyen durumlara neden olabilir (örnek: Hava ile temas sonucu oluşabilecek çökelmeler).

Demir ve mangan bileşikleri filtre tarafından tutulabilir veya bu esnada renkli bir oksidasyon basamağına yükseltgenebilirler. Çok ince kolloidlerin varolması durumunda berrak bir süzüntü elde edilemeyebilir. Bu durumda sonuçlar verilirken kolloid partiküllerin varlığından da bahsedilmelidir.

* Deneyin yürütülüşü

Renk analizinde öncelikle cihaz, okunacak dalga boyuna ayarlanır ve şahit olarak kullanılan distile su ile sıfırlanır. Numune iyice çalkalanıp spektrofotometre küvetine dökülür ve direk okunan değer renk miktarını nm cinsinden verir. Okunan değer 100 ile çarpılarak m^{-1} 'e çevirilir. Son olarak seyreltme oranı ile çarpılarak renk değeri elde edilir.

4.2.1.2. İletkenlik Analizi

İletkenlik, sulu bir çözeltinin elektriği iletme yeteneğinin sayısal bir ifadesidir. Platinlenmiş iki elektrot su içine daldırıldığı zaman, bu elektrotlar arasında uygulanan elektromotor kuvvet altında, çözeltideki iyonlar, elektrotlara doğru hareket ederek elektrik akımını iletirler. Bu durum suyun iletkenliği veya direnci olarak tanımlanır. İçerisinde iyon bulunduran su da bir iletkendir. Suyun iletkenliği; sudaki iyonların toplam ve bağlı konsantrasyonlarına, hareketliliğine, değerliklerine ve ölçüm sıcaklığına bağlıdır. İletkenlik, iyon miktarıyla doğru orantılı olmasına rağmen klorür, sülfat, kalsiyum, magnezyum gibi bazı iyonlar için bu orantı aynı değildir.

* Deneyin yürütülüşü

İletkenlik ölçümde probalar yıkayıp kurularak numunenin içine batırılır. Numunede iletkenlik ölçümü cihazla direk mS/cm cinsinden okunarak gerçekleştirilmiştir.

4.3. KOAGÜLASYON FLOKÜLASYON İLE ARITILABİLİRLİK ÇALIŞMALARI

Çalışmada kullanılan su bazlı inşaat boya atıksuyunun arıtılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla demir sülfat ve alüminyum sülfat koagülantları kullanılarak koagülasyon flokülasyon prosesleri uygulanmıştır. Bu amaçla öncelikle atıksuyun çökmesinde etkili olan en uygun polielektrolit belirlenmiş, daha sonra demir sülfat ve alüminyum sülfat koagülantlarıyla farklı dozajlarda ve farklı pH'da kimyasal çöktürme deneyleri yapılmış; optimum dozaj ve uygun pH değeri belirlenmiştir. Deneyler Jar Test düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları ile KOİ, renk ve çöken çamur miktarları değerlendirilmiştir.

4.3.1. Demir Sülfat ve Alüminyum Sülfat Koagülantlarıyla Kimyasal Çöktürme Deneyleri:

- Numunenin sıcaklığı ölçülmüştür (atıksu sıcaklığı deneyin başında 24°C'ye ayarlanmıştır),

- Atıksu karakterizasyonu yapılmıştır: Kimyasal Oksijen İhtiyacı , Askıda Katı Madde (AKM), pH, Renk, İletkenlik parametreleri ölçülmüştür.

4.3.2. Optimum Dozaj Belirleme

- Kimyasal çöktürme çalışmalarında 50 g Fe²⁺/L demir sülfat ve 50 g Al³⁺/L alüminyum sülfat stok çözeltileri haftalık olarak hazırlanmış ve kullanılıncaya kadar +4°C'de muhafaza edilmiştir,
- 250-500mL numune hacmi kullanılmıştır,
- Her bir behere değişik dozlarda koagülant ilave edilmiştir,
- Koagülant ilavesinden sonra, pH H₂SO₄ ve NaOH (sodium hidroksit) kullanılarak istenen değere getirilmiştir,
- 200 devir/dk hızında 5 dk hızlı karıştırma işlemi yapılmıştır,
- Hızlı karıştırma sırasında 0,5 ml (13050 Rielli) polielektrolit eklenmiştir,
- 20 devir/dk hızında 20 dk yavaş karıştırma işlemi yapılmıştır,
- Yavaş karıştırmayı takiben çökelmeye bırakılmıştır,
- 60 dakika çökeltme sonucunda çöken çamur miktarı ölçülmüştür,
- Çöktürme işleminin sonunda üst fazdan alınan numunede KOİ ve renk analizleri yapılmıştır.

4.3.3. Optimum pH Belirleme

Kimyasal çöktürme çalışmalarında 50 g Fe²⁺/L demir sülfat ve 50g Al³⁺/L alüminyum sülfat stok çözeltileri haftalık olarak hazırlanmış ve kullanılıncaya kadar +4°C'de muhafaza edilmiştir,

- 250-500 mL numune hacmi kullanılmıştır,
- Her bir behere belirlenen dozajda koagülant ilave edilmiştir,
- H₂SO₄ ve NaOH (sodium hidroksit) kullanılarak pH her bir beherde farklı değerlere ayarlanmıştır,
- 200 devir/dk hızında 5 dk hızlı karıştırma işlemi yapılmıştır,
- Hızlı karıştırma sırasında 0,5 ml (13050 Rielli) polielektrolit eklenmiştir,
- 20 devir/dk hızında 20 dk yavaş karıştırma işlemi yapılmıştır,
- Yavaş karıştırmayı takiben çökelmeye bırakılmıştır,

- 30, 60 ve 120 dakikalarda çöken çamur miktarı ölçülmüştür,
- Çöktürme işleminin sonunda üst fazdan alınan numunede KOİ, ve renk analizleri yapılmıştır.

4.3.4. Uygun Polielektrolit Seçimi

- Tüm cihazlar temizlenmiş ve deneye hazırlanmıştır,
- Numune alma,
- Numunenin sıcaklığı ölçülmüştür (atıksu sıcaklığı deneyin başında 24°C'ye ayarlanmıştır),
- 500 mL numune hacmi kullanılmıştır,
- Stok çözeltiler ilave edilmiştir,
- Uygun pH ayarlanmıştır,
- 200 devir/dk hızında 5 dk hızlı karıştırma işlemi yapılmıştır,
- Hızlı karıştırma esnasında seçilen polielektrolitlerin eklenmesi,
- 20 devir/dk hızında 20 dk yavaş karıştırma işlemi yapılmıştır,
- Yavaş karıştırmayı takiben 60 dakika çökelmeye bırakılmıştır,
- Çöken çamur miktarı ölçülmüştür.

4.4. FENTON İLE ARITILABİLİRLİK ÇALIŞMALARI

4.4.1. Fenton Oksidasyonu Uygulaması

Endüstriden alınan su bazlı boya atık su numuneleri üzerinde yapılan kimyasal oksidasyon deneylerinde, kullanılan demir sülfat ve hidrojen peroksitin optimum dozajları belirlenmiştir. Fenton ile arıtılabilirlik çalışmalarında ilk adımda H_2O_2/Fe^{2+} =10 oranında sabit tutularak uygun demir miktarı belirlenmiştir. İkinci adımda ise ilk adımda belirlenen optimum Fe^{2+} miktarı sabit tutularak farklı miktarda H_2O_2 dozajıyla çalışılmış ve optimum dozaj belirlenmiştir. Her iki adımda da Na(OH) ve H_2SO_4 kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır.

4.4.2. Çökelme Süresi Optimizasyonu

Başlangıçta sabit bir Fe^{2+} ve H_2O_2 kabul edilerek reaktörlere dozlanmış ve oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney sonundaki çökelme aşamasında 30. dakika, 2., 4. ve 6. saatlerde üst yüzey suyundan alınan numunelerde KOİ analizlenmiştir. Çökelme süresi sonunda elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile optimum çökelme süresi 4 saat olarak belirlenmiş ve çalışmanın sonraki kısmında bu süre kullanılmıştır.

4.4.3. Fe^{2+} Dozu Optimizasyonu

H_2O_2 / Fe^{2+} oranı sabit tutularak ($H_2O_2 / Fe^{2+} = 10$) her bir reaktöre farklı miktarlarda Fe^{2+} ve oranı sabit tutacak şekilde H_2O_2 uygulanarak oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Çökelme sonunda üst faz alınmış KOİ analizleri yapılmıştır. Her bir Fe^{2+} dozu için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile bir optimum doz belirlenmiştir.

4.4.4. H_2O_2 Dozu Optimizasyonu

Bir önceki aşamada belirlenen optimum Fe^{2+} dozu sabit tutularak her reaktöre farklı miktarlarda H_2O_2 dozlanmış ve aynı işlem sırası takip edilerek optimum H_2O_2 dozu belirlenmiştir.

4.4.5. Fenton Oksidasyonu Deneyleri

- Tüm cihazlar temizlenmiş ve deneye hazırlanmıştır,
- Numune alma,
- Numunenin sıcaklığının ölçülmesi (atıksu sıcaklığı deneyin başında $24^{\circ}C$ 'ye ayarlanmıştır),
- Atıksu karakterizasyonu yapılmıştır: Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), pH, Renk, iletkenlik ve bulanıklık ölçülmüştür,
- Kimyasal oksidasyon deneylerinde 50 g Fe^{2+}/L demir sülfat stok çözeltisi ve %30'luk hidrojen peroksit (Merck) kullanılmıştır,
- 250 mL numune hacmi kullanılmıştır,
- Belirlenen dozajda demir sülfat ve hidrojen peroksit ilave edilmiştir,
- pH'nın 3'un üstünde olması durumunda, pH H_2SO_4 kullanılarak 3'e ayarlanmıştır,

- 200 devir/dk hızında 5 dk hızlı karıştırma işlemi yapılmıştır,
 - 20 devir/dk hızında 45 dk yavaş karıştırma işlemi yapılmıştır,
 - Yavaş karıştırma işleminden sonra 90 dk çökmeye bırakılmıştır,
 - Çöktürme işleminden sonra berrak faz alınarak, Na(OH) kullanılarak pH 8.5-9'a ayarlanmıştır,
 - pH ayarlamasından sonra 4 saat çöktürme işleminin yapılması
 - Çöktürme işleminin ardından üst fazdan alınan numunede KOİ analizi yapılmıştır.
- Fentonla yapılan bütün denemelerde renk tamamen giderildiği için renk ve bulanıklık parametreleri ölçülmemiştir.

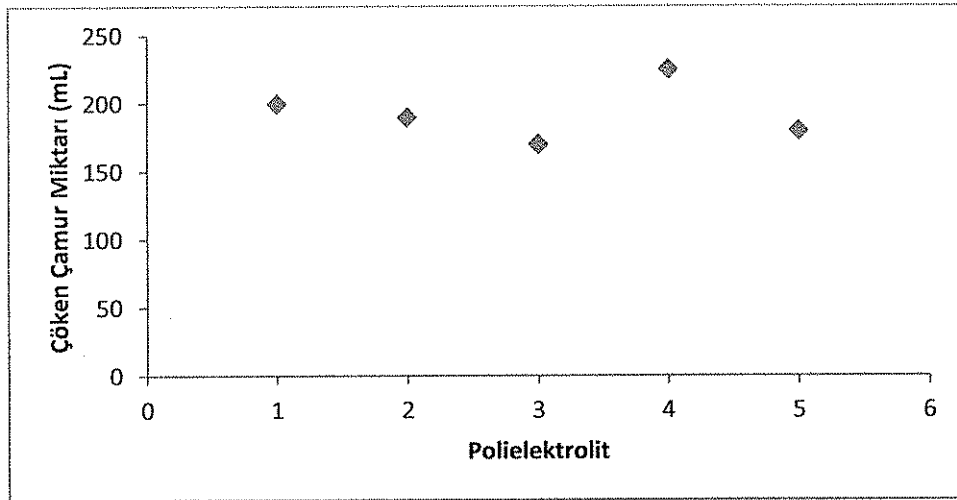
5. BULGULAR

5.1. KOAGÜLASYON - FLOKÜLASYON ÇALIŞMALARI

Boya endüstrisinden alınan su bazlı inşaat boyası atıksuyunun arıtılabilirliğinin belirlenmesi için kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında demir sülfat ve alüminyum sülfat kullanılarak koagülasyon – flokülasyon deneyleri yapılmıştır. Çalışmalarda öncelikle polielektrolit seçimi yapılmış ve optimum polielektrolit miktarı belirlenmiştir. Daha sonra her koagülant için optimum dozaj ve optimum pH belirlenmiştir.

5.1.1. Polielektrolit Seçimi

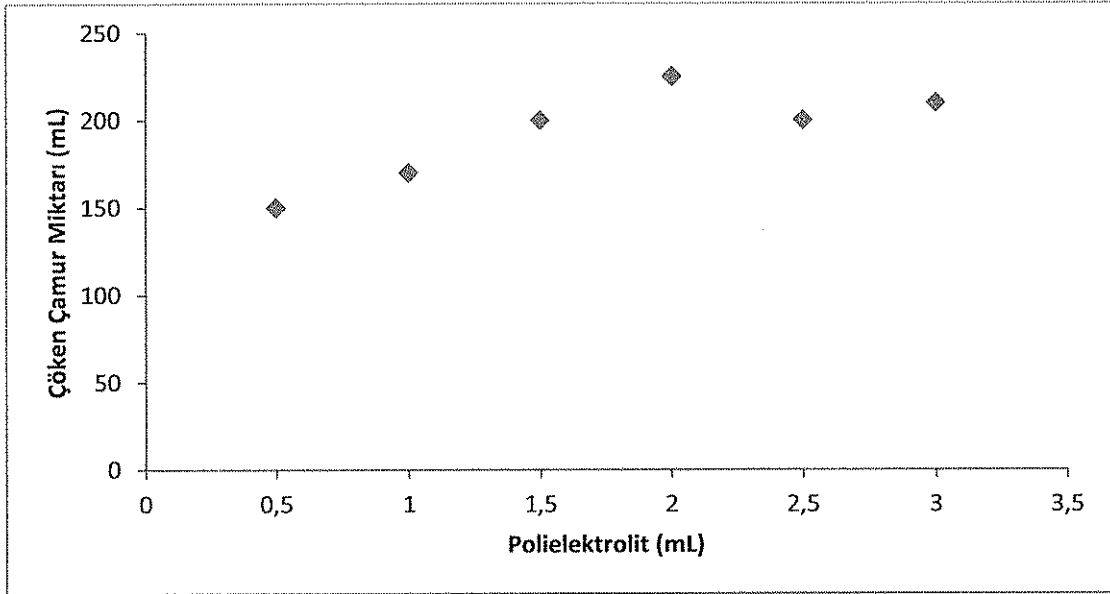
Deneylerde floklaşmayı kolaylaştırmak amacıyla kullanılacak polielektrolitin seçimi için 12020, 12040, 12050, 13050 ve 14020 Rielli anyonik polielektrolitler denenmiştir. Çalışmada 6000 mg/L demir sülfat dozajında pH 7 değerinde 500 ml atıksuya her bir polielektrolitten 2 ml hacminde eklenmiştir. Deney sonunda çöken çamur miktarları ölçülmüştür. Kullanılan her bir polielektrolit için çöken çamur miktarları Şekil 5.1 de gösterilmiştir. Yapılan çalışmada 13050 Rielli anyonik polielektrolit en iyi sonucu vermiştir.



Şekil 5.1: Uygun polielektrolit seçimi (1-12020, 2-12040, 3-12050, 4-13050, 5-14020)

5.1.2. Optimum Polielektrolit Dozajının Belirlenmesi

Koagülasyon flokülasyon deneylerinde kullanılmak üzere seçilen 13050 Rielli anyonik polielektrolitin optimum dozajının belirlenmesi amacıyla; 6000 mg Fe²⁺/L demir sülfat dozajında pH 7 değerinde 500 ml atıksuya sırasıyla 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, ve 3 ml miktarlarında %0.1'lik polielektrolit çözeltisinden eklenmiştir. Deney sonunda çöken çamur miktarları ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 5.2 de gösterilmiştir. Optimum polielektrolit miktarı 0.5 ml bulunmuştur.



Şekil 5.2: Optimum polielektrolit miktarı

5.1.3. Demir Sülfat ile Yapılan Deneysel Çalışmalar

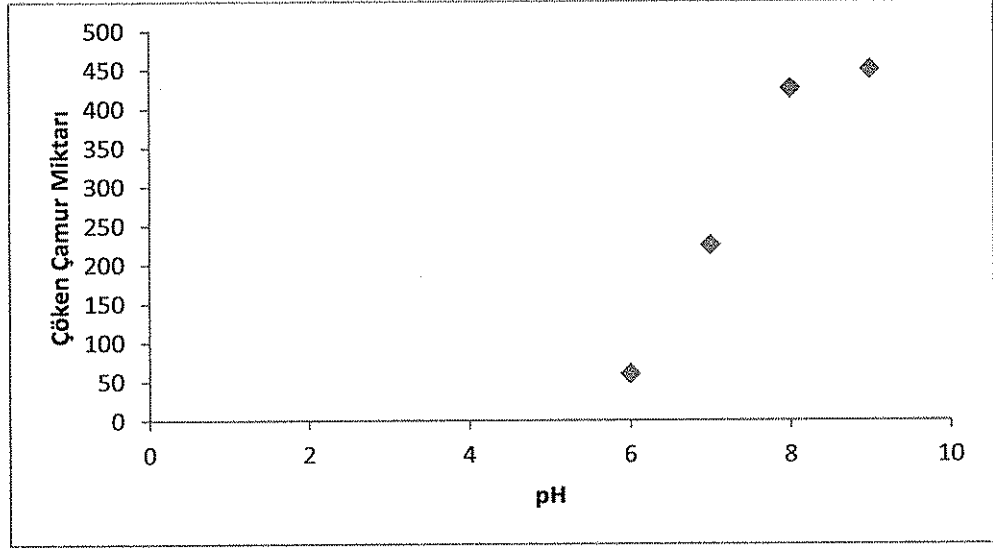
5.1.3.1. Demir Sülfat İçin Optimum pH Belirlenmesi

pH çalışmasında su bazlı boya atıksuyundan beherlere 500 ml atıksu alınarak (atıksu sıcaklığı 24°C), 6000 mg Fe²⁺/L demir sülfat koagülant dozajı eklenmiştir. Demir sülfat eklendikten sonra pH değerleri Na(OH) (Merck) yardımıyla 5, 6, 7, 8, 9, ve 10 değerlerine ayarlanmıştır. Jar test düzeneğinde 5 dk 200 devir/dk'da hızlı, 20 dk 20 devir/dk' da yavaş karıştırılmıştır. Hızlı karıştırma esnasında 5 dakikanın sonlarına doğru % 0.1'lik anyonik polielektrolit (13050 Rielli) eklenmiştir. Yavaş karışma sonrası 1 saat çöktirmeye bırakılmıştır. Daha sonra atıksuyun üst kısmından numune alınarak

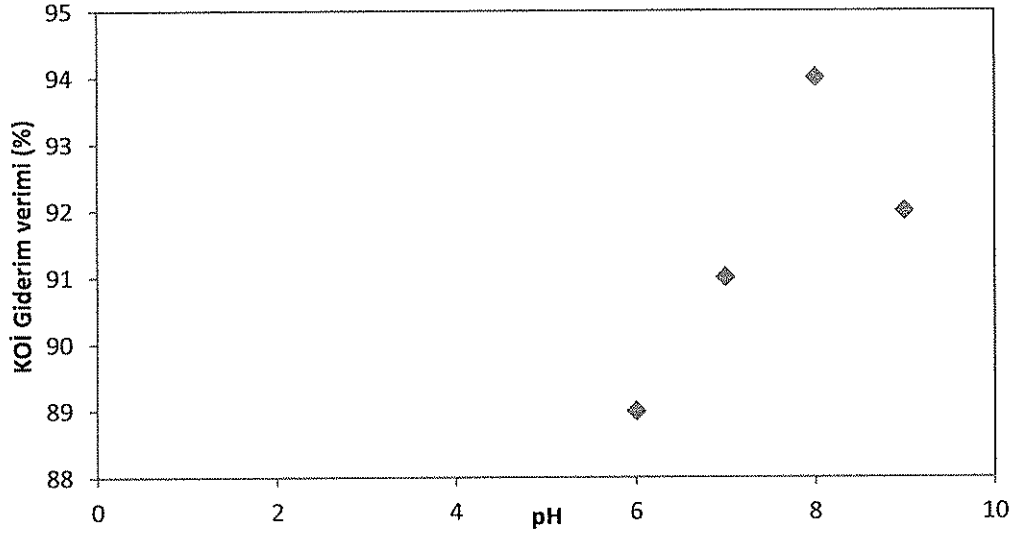
KOİ ölçülmüştür. Yapılan arıtılabilirlik çalışması sonucu olarak Şekil 5.3 ve Şekil 5.4 te görüldüğü gibi en düşük çıkış KOİ değeri 1942 mg/L KOİ çıkış konsantrasyonudur ve bu KOİ çıkış konsantrasyonuna pH 8’de ulaşılmıştır. Ancak optimum pH 6 seçilmiştir. Bunun nedeni atıksuya demir sülfat ilave edildikten sonra hiçbir pH ayarlamasına gerek duymadan atıksuyun pH’ının 6 değerine gelmesi ve pH 6 değerinde KOİ giderim verimi (%89) ve çökme miktarının optimum değere ulaşmasıdır. pH 6’dan daha düşük ve pH 9’dan daha büyük değerlerde ise çökme gerçekleşmemiştir. Tablo 5.1 de Demir sülfat dozajının farklı pH’da çıkış KOİ, KOİ giderim verimi ve çöken çamur miktarları, Tablo 5.2 de ise Demir sülfat dozajının farklı pH’da çıkış renk değeri ve renk giderim verimi verilmiştir.

Tablo 5.1: Demir Sülfat dozajının farklı pH’da çıkış KOİ, KOİ giderim verimi ve çöken çamur miktarı değerlendirmesi

| pH | Çıkış KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) | Çöken Çamur Miktarı (ml) |
|----|------------------|------------------------|--------------------------|
| 5 | – | – | – |
| 6 | 3297 | 89 | 60 |
| 7 | 2666 | 91 | 225 |
| 8 | 1942 | 94 | 425 |
| 9 | 2234 | 92 | 450 |
| 10 | – | – | – |



Şekil 5.3: Demir Sülfat ile optimum pH belirlenmesinde çöken çamur miktarı



Şekil 5.4: Demir Sülfat ile optimum pH belirlenmesinde KOİ giderim verimi

Tablo 5.2: Demir Sülfat dozajının farklı pH'da çıkış renk değeri ve renk giderim verimi

| pH | Çıkış Renk Değeri (m-1) | | | Renk Giderim Verimi (%) | | |
|----|-------------------------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|
| | 436 nm | 525 nm | 620 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm |
| 6 | 80 | 42 | 22 | 98,95 | 99,48 | 99,72 |
| 7 | 60 | 52 | 12 | 99,21 | 99,35 | 99,85 |
| 8 | 22 | 14 | 4 | 99,71 | 99,83 | 99,95 |
| 9 | 6 | 16 | 8 | 99,92 | 99,80 | 99,90 |

5.1.3.2. Optimum Demir Sülfat Dozajının Belirlenmesi

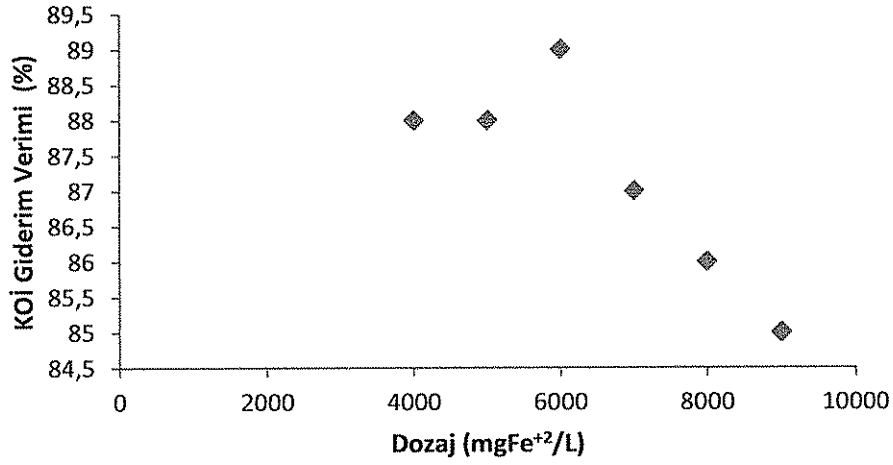
Demir sülfat koagülant dozajları 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, ve 9000 mg Fe²⁺/L olarak seçilmiştir. 4000 mg Fe²⁺/L demir sülfat dozajının altındaki değerlerde çökmenin gerçekleşmemesi sebebi ile bu değer minimum koagülant dozajı olarak belirlenmiştir. Bunun yanısıra 9000 mg Fe²⁺/L demir sülfat dozajına yaklaştıkça KOİ çıkış konsantrasyonunun giderek arttığının ve KOİ giderim veriminin azaldığının gözlemlenmesi sebebi ile de 9000 mg Fe²⁺/L demir sülfat dozajı maksimum dozaj olarak belirlenmiştir. Atıksu numunesi üzerinde belirlenen dozajlarda kimyasal çöktürme işlemi uygulandıktan sonra çıkış atıksuyunda yapılan ölçümler sonucu elde edilen KOİ değerlerine ilişkin veriler Tablo 5.3 de ve Şekil 5.5 de verilmiştir.

Yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında, her bir behere 500 ml atıksu alınarak, atıksu sıcaklığı 24°C'ye ayarlanmıştır. Önceden belirlenmiş olan demir sülfat dozajları atıksuya eklenmiştir. Demir sülfat ilavesiyle gerçekleştirilen koagülasyon prosesinde pH ayarlamasına gerek olmadan istenen pH 6 değerine ulaşarak, Jar Test düzeneğinde hızlı karıştırma ve yavaş karıştırma gerçekleştirilmiştir (Hızlı Karıştırma 5 dk 200 devir/dk, yavaş karıştırma 20 dk 20 devir/dk'da karıştırılmıştır). Hızlı karıştırmanın son dakikalarında 0,5 ml polielektrolit eklenmiştir. Polielektrolit ilavesinden sonra 20 dk 20 devir/dk'da yavaş karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, 1 saat çökelmeye bırakılmıştır. Çöktürme işlemi takiben atıksuyun üst kısmından numune alınarak KOİ değerleri ölçülmüştür. Optimum dozaj olarak KOİ giderim veriminin %88 olduğu 4000 mg Fe²⁺/L seçilmiştir.

Tablo 5.3: Demir Sülfat dozaj çalışmasında çıkış KOİ, KOİ giderim verimi ve çöken çamur miktarı değerlendirmesi

| Kimyasal Madde Dozajı (mg/L) | Çıkış KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) | Çöken Çamur Miktarı (mL) |
|------------------------------|------------------|------------------------|--------------------------|
| 3000 | – | – | – |
| 4000 | 3437 | 88 | 35 |
| 5000 | 3531 | 88 | 50 |
| 6000 | 3297 | 89 | 60 |
| 7000 | 3717 | 87 | 40 |
| 8000 | 4138 | 86 | 45 |
| 9000 | 4255 | 86 | 55 |

Tablo 5.3 ve Şekil 5.5 te görüldüğü gibi yapılan deneylerde uygulanan tüm demir sülfat dozajları %85 üzerinde arıtma verimi elde edilmesini sağlamışlardır. En düşük çıkış KOİ değeri 3297 mg/L KOİ çıkış konsantrasyonudur ve bu KOİ çıkış konsantrasyonuna 6000 mg Fe²⁺/L demir sülfat ile ulaşılmıştır. Ancak optimum dozaj 4000 mg Fe²⁺/L seçilmiştir. Bunun nedeni 4000 mg Fe²⁺/L demir sülfat dozajında yapılan çalışmanın sonuçlarının 6000 mg Fe²⁺/L demir sülfat ile yapılan çalışma sonuçlarıyla çok yakın olmasına karşın kullanılan koagülant miktarının düşük olmasıdır. Çalışmada en düşük çıkış KOİ değerine ulaşmaya çalışırken minimum koagülant harcanması dikkate alınmıştır.



Şekil 5.5: Optimum Demir Sülfat dozajının belirlenmesi

Tablo 5.4 de Demir Sülfat dozaj çalışmasında elde edilen arıtılmış suyun 436nm, 525 nm ve 620 nm’de okunan renk değerleri ve renk giderim verimleri verilmiştir. Tüm dozaj çalışmalarında %98 üzerinde renk giderim verimi elde edilerek Demir sülfat ile koagülasyon yönteminin renk gidermede etkili bir yöntem olduğu gözlemlenmiş ancak giriş renk değerleri çok yüksek olduğundan çıkış renk değerinde yönetmelikteki standartlara ulaşamamıştır.

Tablo 5.4: Demir Sülfat dozaj çalışmasında çıkış renk değeri ve renk giderim verimi

| Kimyasal Madde Dozajı (mg/L) | Çıkış Renk Değeri (m-1) | | | Renk Giderim Verimi (%) | | |
|---------------------------------|----------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|
| | 436 nm | 525 nm | 620 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm |
| 4000 | 58 | 36 | 16 | 99,24 | 99,55 | 99,80 |
| 5000 | 72 | 38 | 36 | 99,05 | 99,53 | 99,54 |
| 6000 | 80 | 42 | 22 | 98,95 | 99,48 | 99,72 |
| 7000 | 122 | 54 | 24 | 98,39 | 99,33 | 99,69 |
| 8000 | 106 | 46 | 22 | 98,61 | 99,43 | 99,72 |
| 9000 | 88 | 36 | 14 | 98,84 | 99,55 | 99,82 |

5.1.4. Alüminyum Sülfat ile Yapılan Dencysel Çalışmalar

5.1.4.1. Optimum Alüminyum Sülfat Dozajının Belirlenmesi

Alüminyum Sülfat ile yürütülen çalışmalarda endüstriden alınan ikinci atıksu kullanılmıştır. Alüminyum sülfat koagülant dozajları 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, ve 9000 mg Al/L olarak seçilmiştir. 3000 mg Al/L alüminyum sülfat dozajının altındaki değerlerde çökmenin gerçekleşmemesi sebebi ile bu değer minimum koagülant dozajı olarak belirlenmiştir. Bunun yanısıra 9000 mg Al/L alüminyum sülfat dozajına yaklaştıkça KOİ çıkış konsantrasyonunun giderek arttığı ve KOİ giderim veriminin azaldığının gözlemlenmesi sebebi ile de 9000 Al/L alüminyum sülfat dozajı maksimum dozaj olarak belirlenmiştir. Atıksu numunesi üzerinde belirlenen dozajlarda kimyasal çöktürme işlemi uygulandıktan sonra çıkış atıksuyunda yapılan ölçümler sonucu elde edilen KOİ değerlerine ilişkin veriler Tablo 5.5 de ve Şekil 5.6 da verilmiştir.

Yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında, her bir behere 250 ml atıksu alınarak, atıksu sıcaklığı 24°C'ye ayarlanmıştır. Önceden belirlenmiş olan Alüminyum sülfat dozajları atıksuya eklenmiştir. Dozajların ilavesinden sonra pH değerleri NaOH (Merck) ve H₂SO₄ (Merck) ile pH 7 değerine getirilerek, Jar Test düzeneğinde hızlı karıştırma ve yavaş karıştırma gerçekleştirilmiştir (Hızlı Karıştırma 5 dk 200 devir/dk, yavaş karıştırma 20 dk 20 devir/dk'da karıştırılmıştır). Hızlı karıştırmanın son dakikalarında 0,5 ml polielektrolit eklenmiştir. Polielektrolit ilavesinden sonra 20 dk 20 devir/dk'da yavaş karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, 1 saat çökmeye bırakılmıştır. Çöktürme işlemini takiben atıksuyun üst kısmından numune alınarak KOİ değerleri ölçülmüştür. Optimum dozaj olarak KOİ giderim veriminin %97 olduğu 4000 mg Al /L seçilmiştir.

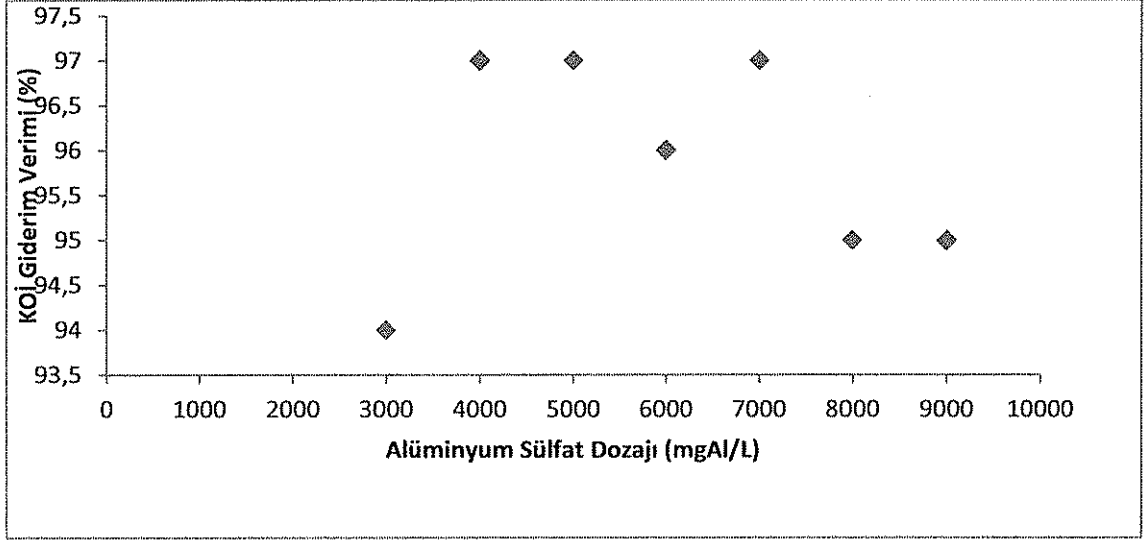
Tablo 5.5 ve Şekil 5.6 da görüldüğü gibi yapılan deneylerde uygulanan tüm alüminyum sülfat dozajları %90 üzerinde arıtma verimi elde edilmesini sağlamışlardır. Optimum dozajın 4000 mg Al /L seçilmesinin nedeni bu çalışmanın amacına uygun olarak en düşük çıkış KOİ değerine ulaşabilmektir. En düşük çıkış KOİ değeri ise 1115 mg/L

KOİ çıkış konsantrasyonudur ve bu KOİ çıkış konsantrasyonuna 4000 mg Al /L alüminyum sülfat ile ulaşılmıştır.

Tablo 5.6 da ise Alüminyum sülfat dozaj çalışmasında çıkış renk değerleri ve renk giderim verimi verilmiştir. Tüm dozaj çalışmalarında %97 üzerinde renk giderim verimi elde edilmiş ve Alüminyum sülfatla koagülasyon-flokülasyon yönteminin renk gideriminde etkili bir yöntem olduğu gözlemlenmiş ancak giriş renk değerleri çok yüksek olduğundan çıkış renk değerinde yönetmelikteki standartlara ulaşamamıştır..

Tablo 5.5: Alüminyum Sülfat dozaj çalışmasında çıkış KOİ, KOİ giderim verimi ve çöken çamur miktarı değerlendirmesi

| Kimyasal Madde Dozajı (mg/L) | Çıkış KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) | Çöken Çamur Miktarı (mL) |
|------------------------------|------------------|------------------------|--------------------------|
| 2000 | – | – | – |
| 3000 | 2487 | 94 | 230 |
| 4000 | 1115 | 97 | 240 |
| 5000 | 1250 | 97 | 270 |
| 6000 | 1332 | 96 | 275 |
| 7000 | 1300 | 97 | 300 |
| 8000 | 1837 | 95 | 260 |
| 9000 | 2126 | 95 | 310 |



Şekil 5.6 Optimum Alüminyum Sülfat dozajının belirlenmesi

Tablo 5.6: Alüminyum Sülfat dozaj çalışmasında çıkış renk değeri ve renk giderim verimi

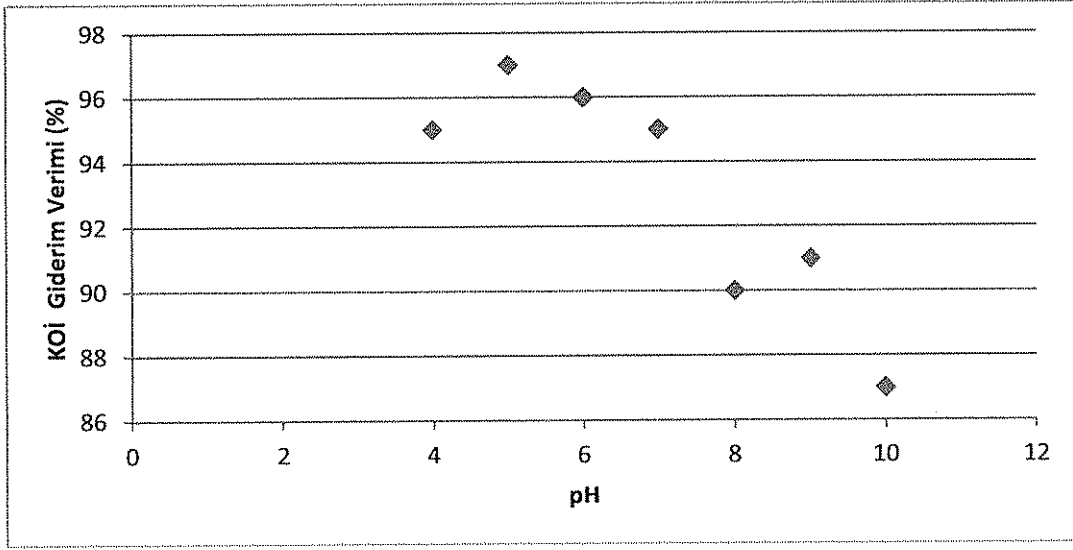
| Kimyasal Madde Dozajı (mg/L) | Çıkış Renk Değeri (m-1) | | | Renk Giderim Verimi (%) | | |
|---------------------------------|----------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|
| | 436 nm | 525 nm | 620 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm |
| 3000 | 88 | 180 | 82 | 97,25 | 97,47 | 97,63 |
| 4000 | 25 | 50 | 17 | 99,22 | 99,30 | 99,52 |
| 5000 | 42 | 56 | 24 | 98,70 | 99,21 | 99,31 |
| 6000 | 85 | 155 | 64 | 97,34 | 97,83 | 98,13 |
| 7000 | 59 | 71 | 20 | 98,16 | 99,01 | 99,43 |
| 8000 | 79 | 119 | 50 | 97,55 | 98,33 | 98,56 |
| 9000 | 62 | 85 | 31 | 98,08 | 98,81 | 99,11 |

5.1.4.2. Alüminyum Sülfat için Optimum pH Belirlenmesi

pH çalışmasında su bazlı boya proses atıksuyundan beherlere 250 ml atıksu alınarak (atıksu sıcaklığı 24°C), önceden belirlenmiş olan optimum 4000 mg/L alüminyum sülfat koagülant dozağı eklenmiştir. Alüminyum sülfat eklendikten sonra pH değerleri Na(OH) (Merck) yardımıyla 3, 4 ,5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11 değerlerine ayarlanmıştır. Jar test düzeneğinde 5 dk 200 devir/dk.'da hızlı, 20 dk 20 devir/dk.'da yavaş karıştırılmıştır . Hızlı karıştırma esnasında 5 dakikanın sonlarına doğru % 0.1'lik anyonik polielektrolit (13050 Rielli) eklenmiştir. Yavaş karışma sonrası 1 saat çökeltmeye bırakılmıştır. Daha sonra atıksuyun üst kısmından numune alınarak KOİ ölçülmüştür. Yapılan arıtılabilirlik çalışması sonucu olarak Tablo 5.7 ve Şekil 5.7 de görüldüğü gibi pH 5 değerinde KOİ giderim verimi ve çökelme miktarı optimum değere ulaşmıştır. pH 4'den daha düşük ve pH 10'dan daha büyük değerlerde çökme gerçekleşmemiştir.

Tablo 5.7: Alüminyum Sülfat dozajının farklı pH 'da çıkış KOİ, KOİ giderim verimi ve çöken çamur miktarı değerlendirmeleri

| pH | Çıkış KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) | Çöken Çamur Miktarı (mL) |
|----|---------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 3 | – | – | – |
| 4 | 2054 | 95 | 225 |
| 5 | 1332 | 97 | 200 |
| 6 | 1476 | 96 | 210 |
| 7 | 1837 | 95 | 230 |
| 8 | 4292 | 90 | 230 |
| 9 | 3715 | 91 | 240 |
| 10 | 5303 | 87 | 180 |
| 11 | – | – | – |



Şekil 5.7: Alüminyum Sülfat ile optimum pH belirlemesi

Tablo 5.8: Alüminyum Sülfat dozajının farklı pH'da çıkış renk değeri ve renk giderim verimi

| pH | Çıkış Renk Değeri (m-1) | | | Renk Giderim Verimi (%) | | |
|----|-------------------------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|
| | 436 nm | 525 nm | 620 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm |
| 4 | 48 | 204 | 94 | 98,50 | 94,07 | 98,68 |
| 5 | 4 | 24 | 14 | 99,88 | 99,30 | 99,80 |
| 6 | 40 | 82 | 46 | 98,75 | 97,62 | 99,36 |
| 7 | 16 | 48 | 22 | 99,50 | 98,60 | 99,69 |
| 8 | 384 | 680 | 428 | 88,04 | 80,23 | 94,00 |
| 9 | 116 | 264 | 160 | 96,39 | 92,33 | 97,76 |

Alüminyum sülfat ve demir sülfat koagülanları kullanılarak yapılan tüm koagülasyon – flokülasyon deneylerinin sonuçları Tablo 5.9 da verilmiştir.

Tablo 5.9: Su bazlı boya atıksuyu için koagülasyon – flokülasyon sonuçları

| Koagülant | Optimum pH | Optimum Dozaj (mg/l) | KOİ Giderim Verimi (%) |
|------------------|------------|----------------------|------------------------|
| Demir sülfat | 6 | 4000 | 88 |
| Alüminyum Sülfat | 5 | 4000 | 97 |

5.2. FENTON OKSİDASYONU İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

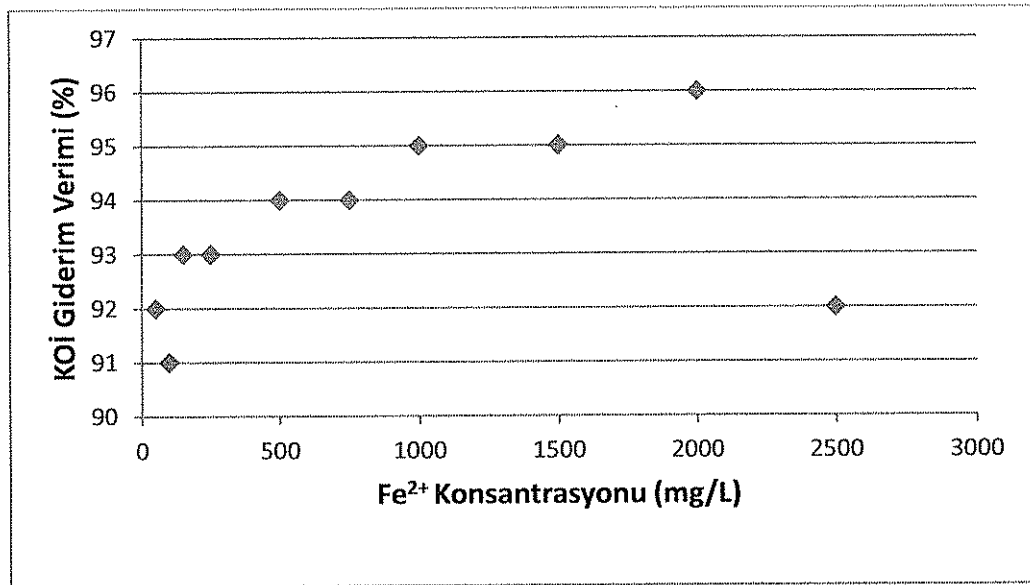
Koagülasyon-flokülasyon ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında optimum koagülant dozajında KOİ giderim verimi demir sülfat ile % 88 ve alüminyum sülfat ile % 97 elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar % giderim olarak bakıldığında olumlu olmasına karşın deşarj standartlarına ulaşamamıştır. Bununla birlikte koagülasyon-flokülasyon prosesleri renk gideriminde yönetmelikte belirlenen standartları sağlayamamıştır. Bu nedenle KOİ ve renk giderimini artırmak amacıyla, $H_2O_2/Fe^{2+}=10$ olacak şekilde ve Fe^{2+} sabit tutularak farklı H_2O_2/Fe^{2+} oranlarında farklı koşullarda Fenton prosesi ile çalışmalar yapılmıştır.

İlk olarak $H_2O_2/Fe^{2+}=10$ oranında olacak şekilde farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Bu denemelerde 50mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L, 750 mg/L, 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2000 mg/L Fe^{2+} konsantrasyonlarında çalışılmıştır. H_2O_2 konsantrasyonları ise $H_2O_2/Fe^{2+}=10$ oranını sağlayacak şekilde 500mg/L, 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L, 15000 mg/L, 20000 mg/L olarak hesaplanmıştır. Çöktürme işlemi sırasında oksidasyonun 4. saatte tamamlandığı gözlemlenmiş, 5. saatte alınan numunelerden ölçülen KOİ değerinde dikkate değer bir giderim verimi artışı olmadığından çöktürme için bekleme süresi olarak 4 saat kabul edilmiştir. $H_2O_2/Fe^{2+}=10$ oranında KOİ giderim verimi Tablo 5.10 da ve Şekil 5.8 de verilmiştir.

İkinci aşamada Fe^{2+} konsantrasyonu sabit tutularak farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında çalışılmıştır. İlk aşamadaki denemeler sonucunda KOİ gideriminin en iyi olduğu belirlenen 2000 mg/L Fe^{2+} konsantrasyonu sabit tutularak, H_2O_2 konsantrasyonları 4000 mg/L, 8000 mg/L, 10000 mg/L, 20000 mg/L, 30000 mg/L, 40000 mg/L ve 50000 mg/L olarak seçilmiştir. Yapılan çalışmalar Tablo 5.11 ve Şekil 5.9 da verilmiştir.

Tablo 5.10: $H_2O_2/Fe^{2+} = 10$ Oranında KOİ giderim verimi

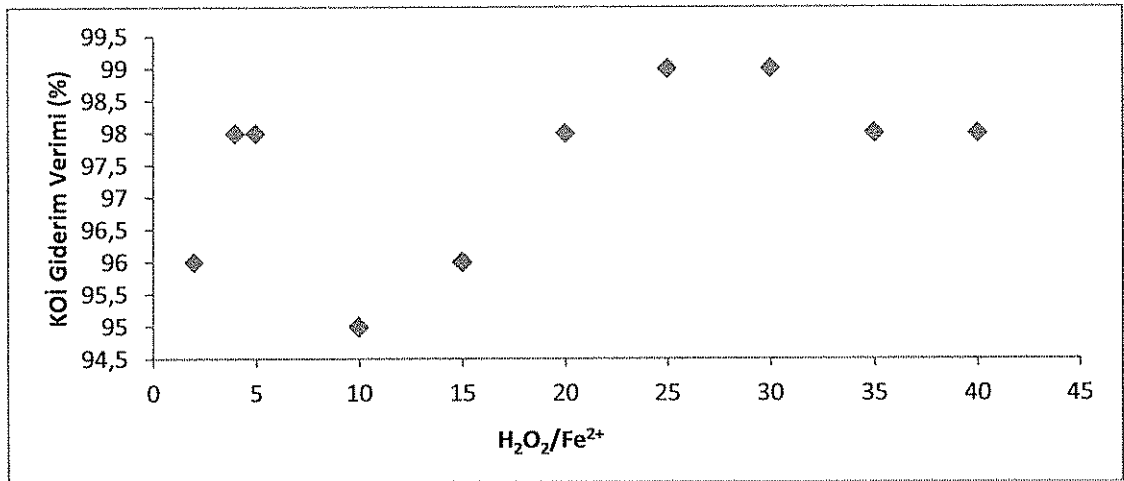
| Fe^{2+} (mg/L) | H_2O_2 (mg/L) | Çıkış KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) |
|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|
| 50 | 500 | 2327 | 92 |
| 100 | 1000 | 2471 | 91 |
| 150 | 1500 | 1965 | 93 |
| 250 | 2500 | 2146 | 93 |
| 500 | 5000 | 1821 | 94 |
| 750 | 7500 | 1785 | 94 |
| 1000 | 10000 | 1460 | 95 |
| 1500 | 15000 | 1500 | 95 |
| 2000 | 20000 | 1135 | 96 |
| 2500 | 25000 | 2100 | 92 |

Şekil 5.8: Fe^{2+} Konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi

Tablo 5.11: Sabit $Fe^{2+}=2000$ mg/L konsantrasyonunda $H_2O_2/Fe^{2+}=2,4,5,10,15,20,25,30,35,40$ oranlarında KOİ giderim verimi

| Fe^{2+} (mg/L) | H_2O_2 (mg/L) | H_2O_2/Fe^{2+} | Çıkış KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) |
|---------------------|--------------------|------------------|---------------------|---------------------------|
| 2000 | 4000 | 2 | 1244 | 96 |
| 2000 | 8000 | 4 | 594 | 98 |
| 2000 | 10000 | 5 | 449 | 98 |
| 2000 | 20000 | 10 | 1424 | 95 |
| 2000 | 30000 | 15 | 918 | 96 |
| 2000 | 40000 | 20 | 485 | 98 |
| 2000 | 50000 | 25 | 88 | 99 |
| 2000 | 60000 | 30 | 304 | 99 |
| 2000 | 70000 | 35 | 449 | 98 |
| 2000 | 80000 | 40 | 539 | 98 |

2000 mg/L sabit Fe^{2+} konsantrasyonunda farklı H_2O_2/Fe^{2+} oranlarında yapılan çalışmalar sonucunda $H_2O_2/Fe^{2+}=25$ oranında deşarj standartlarını sağlayan çıkış KOİ konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Bunun yanı sıra daha düşük H_2O_2 konsantrasyonlarında dahi %90 üzerinde giderim verimi elde edilerek kullanılan atıksu için fenton yönteminin başarılı sonuçlara ulaştığı gözlenmiştir. Aynı zamanda Fenton yöntemi ile renk tamamen giderilmiştir.



Şekil 5.9: Sabit $Fe^{2+}=2000$ mg/L konsantrasyonunda $H_2O_2/Fe^{2+}=2,4,5,10,15,20,25,30,35,40$ oranlarında H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi

Proses süresinin etkisini incelemek üzere, 30 dakika ve 4. saatlerdeki reaksiyon sürelerinde fenton ile KOİ giderim verimi izlenmiştir. Tablo 5.12 ve Sekil 5.10 da $H_2O_2/Fe^{2+}=10$ oranında 50mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L, 750 mg/L, 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2000 mg/L Fe^{2+} ve 500mg/L, 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L, 15000 mg/L, 20000 mg/L H_2O_2 konsantrasyonlarında 30 dakika ve 4 saatlik reaksiyon sürelerinde KOİ giderim verimi verilmiştir.

Tablo 5.12: $H_2O_2/Fe^{2+}=10$ oranında farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarında reaksiyon süresinin Fenton prosesine etkisi

| Fe^{2+} (mg/L) | Çıkış KOİ (mg/L) 30 dakika | Çıkış KOİ (mg/L) 4 saat | KOİ Giderim Verimi (%) 30 dakika | KOİ Giderim Verimi (%) 4 saat |
|---------------------|----------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------------|
| 50 | 3859 | 2327 | 90 | 94 |
| 100 | 2970 | 2471 | 93 | 94 |
| 150 | 3137 | 1965 | 92 | 95 |
| 250 | 3320 | 2146 | 92 | 95 |
| 500 | 3250 | 1821 | 92 | 95 |
| 750 | 2900 | 1785 | 93 | 96 |
| 1000 | 2760 | 1460 | 93 | 96 |
| 1500 | 3642 | 1500 | 91 | 96 |
| 2000 | 2129 | 1135 | 95 | 97 |
| 2500 | 2680 | 2100 | 93 | 95 |

5.3. KOAGÜLASYON-FLOKÜLASYON SONRASI FENTON OKSİDASYONU ÇALIŞMALARI

Koagülasyon-flokülasyon ve Fenton oksidasyonu yöntemlerinin tek başına uygulandığı deneylerde yüksek arıtma verimleri yüksek miktarlarda koagülant kullanılarak elde edilebilmiştir. Bu çalışmada ise daha az koagülant kullanılarak yüksek arıtma verimleri elde etmek amacıyla her iki yönteminde minimum koagülant dozajları kullanılarak iki kademeli arıtma uygulanmıştır. Ön arıtma olarak belirlenen demir sülfat ile koagülasyon

yönteminden elde edilen artırılmış suya ikinci arıtma olarak Fenton oksidasyonu uygulanmıştır. Deneylerde 24100 mg/L KOİ değerli 3. Atıksu numunesi kullanılmıştır. Ön arıtma yönteminde 4000 mg Fe²⁺/ L demir sülfat konsantrasyonunda koagülasyon-flokülasyon deneyleri yapılmış, bu yöntemden elde edilen 3210 mg/L KOİ çıkış değerine sahip artırılmış su alınarak 50 mg/L Fe²⁺ sabit konsantrasyonunda ve H₂O₂/Fe²⁺ = 2, 4, 5, 10 ve 25 oranlarında Fenton oksidasyonu uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar Tablo 5.13 ve Tablo 5.14 te verilmiştir.

Tablo 5.13 Ön Arıtma: Demir Sülfat ile Koagülasyon-Flokülasyon

| Giriş KOİ (mg/L) | Koagülant miktarı (mg Fe ²⁺ /L) | Çıkış KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) |
|---------------------|---|---------------------|---------------------------|
| 24100 | 4000 | 3210 | %87 |

Tablo 5.14 İkincil arıtma: Sabit Fe²⁺ konsantrasyonunda Fenton oksidasyonu

| Giriş KOİ (mg/L) | Fe ²⁺ (mg/L) | H ₂ O ₂ (mg/L) | H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (mg/L) | Çıkış KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) |
|---------------------|----------------------------|---|--|---------------------|---------------------------|
| 3210 | 50 | 100 | 2 | 2006 | 38 |
| | 50 | 200 | 4 | 917 | 71 |
| | 50 | 250 | 5 | 1754 | 45 |
| | 50 | 500 | 10 | 669 | 79 |
| | 50 | 750 | 15 | 789 | 75 |
| | 50 | 1250 | 25 | 827 | 74 |

Tablo 5.15 İki Kademeli Arıtma Sonrası KOİ Giderim Verimleri

| FeSO ₄ ile Koagülasyon KOİ Giderim Verimi (%) | Fenton KOİ Giderim Verimi (%) | FeSO ₄ ile Koagülasyon+Fenton KOİ Giderim Verimi (%) |
|--|-------------------------------------|---|
| 87 | 79 | 97 |

İki kademeli arıtma çalışmasında en yüksek arıtma verimi ve en düşük çıkış KOİ değerine, 4000 mg Fe²⁺/L FeSO₄ ile ön arıtma sonrası 50 mg/L Fe²⁺ konsantrasyonu ve H₂O₂/Fe²⁺=10 oranında ikinci arıtma yapılarak ulaşılmıştır.

Tablo 5.16 da iki kademeli arıtma sonrasında elde edilen arıtılmış suyun 436 nm, 525 nm ve 620 nm'de okunan renk değerleri ve renk giderim verimleri verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında iki kademeli arıtma sonrasında yüksek oranda renk giderimi sağlandığı ancak giriş renk değerinin yüksek olması sebebiyle çıkışta elde edilen renk değerlerinin yönetmelikteki standartları sağlayamadığı görülmüştür.

Tablo 5.16 FeSO₄ ile Koagülasyon sonrası Fenton Oksidasyonu uygulamasında Sabit Fe²⁺ konsantrasyonunda farklı H₂O₂/Fe²⁺ oranlarında çıkış renk değeri ve renk giderim verimi

| H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ | Çıkış Renk Değeri (m-1) | | | Renk Giderim Verimi (%) | | |
|---|----------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|
| | 436 nm | 525 nm | 620 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm |
| 2 | 4 | 254 | 58 | 99,86 | 95,12 | 98,16 |
| 4 | 18 | 256 | 72 | 99,39 | 95,08 | 97,72 |
| 5 | 36 | 40 | 18 | 98,78 | 99,23 | 99,43 |
| 10 | 50 | 10 | 4 | 98,31 | 99,81 | 99,87 |
| 15 | 47 | 68 | 11 | 98,64 | 98,85 | 99,56 |
| 25 | 40 | 60 | 14 | 99,86 | 95,12 | 98,16 |

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada inşaat boya üretimi yapan bir boyacılık endüstrisinden alınan atıksuyun koagülasyon-flokülasyon, Fenton oksidasyonu ve FeSO_4 ile koagülasyon sonrası Fenton Oksidasyonu ile arıtılabilirliği incelenmiş, KOİ parametresinde doğrudan deşarj standartlarına ulaşmaya çalışılmıştır. Bu amaçla yapılan denemelerin sonuçları aşağıda belirtilmiştir.

Koagülasyon-flokülasyon ile arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak Demir Sülfat ve Alüminyum Sülfat kullanılmıştır. Demir Sülfat koagülantı birinci atıksu numunesinde, Alüminyum Sülfat koagülantı ikinci atıksu numunesinde kullanılmıştır. Demir sülfat koagülantı kullanılan deneylerde $4000 \text{ mgFe}^{2+}/\text{L}$ demir sülfat dozajında pH 6'da %88 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Alüminyum sülfat koagülantı kullanılan deneylerde ise $4000 \text{ mg Al}/\text{L}$ alüminyum sülfat dozajında pH 5'te %97 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Demir sülfat ve Alüminyum sülfat ile gerçekleştirilen denemelerin tümünde yüksek renk giderim verimleri elde edilmiştir. Ancak giriş renk değerleri çok yüksek olduğundan çıkışta ölçülen renk değerleri yönetmelikte belirlenen standartları sağlayamamıştır.

Fenton oksidasyonu deneyleri birinci atıksu numunesi ile yapılmıştır. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=10$ oranında farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarında ve Fe^{2+} sabit tutularak farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında Fenton oksidasyonu denemeleri yapılmıştır. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=10$ oranında yapılan denemelerde en yüksek KOİ giderim verimi $2000 \text{ mg/L Fe}^{2+}$ konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Bu konsantrasyon ve oranda %96 KOİ giderim verimi elde edilmiş ve 1135 mg/L çıkış KOİ konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Sabit Fe^{2+} konsantrasyonu çalışmalarında ise $2000 \text{ mg/L Fe}^{2+}$ konsantrasyonu ile $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=25$ oranında %99 KOİ giderim verimi elde edilmiş, 88 mg/L çıkış KOİ konsantrasyonuna ulaşılmıştır.

Bu çalışmada uygulanan ilk iki yöntemde yüksek arıtma verimlerine ulaşabilmek ancak yüksek dozlarda koagülant ilavesi ile mümkün olmuştur. Daha düşük dozlarda koagülant kullanarak arıtma olanaklarının araştırılması amacıyla iki kademeli arıtma uygulanmıştır. Bu yöntemde ön arıtma olarak demir sülfat ile koagülasyon seçilerek sonrasında ikincil arıtma olarak sabit Fe^{2+} konsantrasyonunda farklı H_2O_2/Fe^{2+} oranlarında Fenton oksidasyonu uygulanmıştır. İki kademeli arıtma deneyleri üçüncü atıksu numunesi kullanılarak yapılmıştır. Ön arıtma yönteminde çökmenin gerçekleştiği minimum koagülant dozajı olan 4000 mg Fe^{2+}/L demir sülfat konsantrasyonunda koagülasyon-flokülasyon deneyleri yapılmış elde edilen 3210 mg/L KOİ çıkış değerine sahip arıtılmış su alınarak 50 mg/L Fe^{2+} sabit konsantrasyonunda ve $H_2O_2/Fe^{2+} = 2, 4, 5, 10$ ve 25 oranlarında Fenton oksidasyonu uygulanmıştır. Denemeler sonucunda en iyi arıtma verimi $H_2O_2/Fe^{2+} = 10$ oranında gerçekleşmiştir. İki kademeli arıtma sonrasında, 4000 mg Fe^{2+}/L demir sülfat konsantrasyonunda koagülasyon-flokülasyonun ardından 50 mg/L Fe^{2+} sabit konsantrasyonunda ve $H_2O_2/Fe^{2+} = 10$ oranında Fenton oksidasyonu uygulaması ile 669 mg/L çıkış KOİ konsantrasyonuna ve % 97 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır.

İki kademeli arıtma denemelerinde KOİ parametresinde doğrudan deşarj standartlarına ulaşamamış ancak yüksek KOİ giderim verimi elde edilirken ortaya çıkan çamur miktarı da uygulanan yöntemler arasındaki en düşük çamur miktarı olmuştur. Renk gideriminde ise yönetmelikte belirlenen standartlara ulaşamamıştır.

Demir Sülfat ile yapılan koagülasyon-flokülasyon çalışmalarında çöken çamur miktarı değerlendirildiğinde pH'ın önemli bir parametre olduğu gözlemlenmiştir. pH 6'nın üzerinde KOİ giderim verimi düşük miktarlarda artış gösterirken, çöken çamur miktarları çok daha büyük bir artış göstermektedir. En yüksek KOİ giderim verimine (%94) ulaşılan pH 8 değeri seçildiğinde, oluşan çamurun bertarafı için ayrıca bir çalışma yapılması gerektiği göz önünde bulundurulmalıdır. Aksi halde ise minimum çamur miktarını veren pH 6 değerinin (KOİ giderim verimi %89) koagülant eklendikten sonra ayrıca pH ayarlaması yapılmasını gerektirmeyen atıksuyun kendi pH'ı olduğuda göz önünde bulundurularak uygun olarak kabul edilip, bu yöntem ön arıtma olarak seçilerek, bu yöntemle arıtmadan çıkan su için ikinci bir arıtma yöntemi belirlenmelidir.

Alüminyum Sülfat ile yapılan koagülasyon-flokülasyon çalışmalarında çöken çamur miktarı değerlendirildiğinde, çöken çamur miktarlarının uygulanan tüm alüminyum sülfat dozajları ve tüm pH'larda yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle en yüksek KOİ giderim verimine (%97) ulaşılan 4000 mg Al/L alüminyum sülfat dozajı ve pH 5 değeri seçildiğinde oluşan çamurun bertarafı için ayrıca bir çalışma yapılması gerektiği göz önünde bulundurulmalıdır.

Fenton oksidasyonu ile yapılan çalışmalar gerek çıkış KOİ konsantrasyonu, gerekse çöken çamur miktarları açısından değerlendirildiğinde en uygun yöntem olarak görülmektedir. Ayrıca bu yöntemle renk tamamen giderilmiş ve yönetmelikte belirlenen standartlar sağlanmıştır. Ancak Fenton oksidasyonunun tek başına en uygun yöntem olduğuna karar verebilmek için; yatırım, işletme, bakım onarım ve çamur bertaraf maliyetlerini içeren bir maliyet analizi yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] 2010, *Pihtılaştırma-Yumaklaştırma*, Yıldız Teknik Üniversitesi, www.cem.yildiz.edu.tr/3.../kti-pihtilastirma-yumaklastirma.ppt
- [2] <http://www.reocities.com/RainForest/7404/icmesu.htm>
- [3] ALPTEKİN, A.M., 2006, *Doğal Tař Atıksularının Flokülasyon/Koagülasyon Yöntemiyle Arıtılması*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- [4] ŞAHİN, T., *Flokülasyon*, Mühendislik Fakültesi, İnönü Üniversitesi <http://web.inonu.edu.tr/~tasahin/flokulasyon.html>
- [5] <http://www.bogaziciarirma.com/hizmetlerimiz/30/K%C4%B0MYASAL%20ARITMA>
- [6] <http://www.cevrekimyasal.com>
- [7] ÖZTÜRK, İ., TİMUR, H., KOŞKAN, U., *Atıksu Arıtımının Esasları , Eysel, Endüstriyel Atıksu arıtımı ve arıtma çamurlarının kontrolü*, Mühendislik Fakültesi, Dokuz Eylül Üniversitesi
- [8] GÖLHAN, M., AKSOĞAN, S., (1970), *Suların Arıtılması, Cilt 1*, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, 93 – 100, 119 – 126
- [9] ÖZYONAR, F., (2007), *Entegre Et ve Et Ürünleri Tesisleri Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cumhuriyet Üniversitesi
- [10] ÖLMEZ, T., (1999), *Tekstil Endüstrisinde Reaktif Banyolarda Ozon ile Renk Giderimi*, Yüksek Lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [11] DOVLETOGLOU, O., PHİLİPPOPOULOS, C., GRİGOROPOULOU, H., (2002) Coagulation For Treatment Of Paint Industry Wastewater, *Journal of Environmental Science and Health*, 37, 1361- 1377.
- [12] EREMEKTAR, G., GÖKŞEN, S., BABUNA, F.G., DOĞRUEL, 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

- [13] ABOULHASSAN, M.A., SOUABİ, S., YAAKOUBİ, A., BAUDU, M., (2006), Improvement of Paint Effluent Coagulation Using Natural and Synthetic Coagulant Aids, *Journal of hazardous materials*, **138**, 40-45.
- [14] DEY B.K., HASHIM M.A., HASAN S., SEN GUPTA B., (2004), *Microfiltration of water-based paint effluents*, Advances in Environmental Research 8, 455–466, Institute of Post Graduate Studies and Research, University of Malaya, Malasia. Department of Nuclear Engineering, University of Missouri- Columbia, USA. School of Chemistry Engineering, Queens University Belfast, UK.
- [15] LİN, S., H., WANG, C., S., (2002), *Treatment of high – strength phenolic wastewater by a new two – step method*, Journal of Hazardous Materials, B90: 205 – 216
- [16] ÖZBELGE, T., A., ÖZBELGE, Ö., H., BAŞKAYA, S., Z., (2002), *Removal of phenolic compounds from rubber – textile wastewaters by physico – chemical method*, Chemical Engineering and Processing, 41: 719 – 730 (2002).
- [17] FAHİM, F.A., FLEİT, D., H., İBRAHİM, A., M., EL-DARS, F., M., S., (2001), *Evaluation of some methods for fish canning wastewater treatment*, Water, Air and Soil Pollution, 127: 205 – 226.
- [18] KESKİNOĞLU, K., YONAR, T., AZBAR, N., (2005), *Feasibility of physico – chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME)*, Process Biochemistry, 40: 2409 – 2416.
- [19] AL – MALACK, M., N., ABUZAİD, N., S., EL – MUBARAK, A., H., (1999), *Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory*, Water Research, 33: 521-529
- [20] SONG, Z., WILLIAMS, C., J., EDYVEAN, R., G., J., (2004), *Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation*, Desalination, 164: 249 – 259.
- [21] MEYSSAMMİ, B., KASAEİAN, A., B., (2005), *Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation*, Bioresource Technology, 96: 303 – 307.
- [22] MA XIANG-JUAN, XIA HUI-LONG, *Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation*, Collage of Environmental Science and Engineering, Zhjiang Gongshang University, Hangzhou, China.
- [23] AYDIN, A.F., SARIKAYA, H.Z., (2002), *Biyolojik proseslerle arıtılmış afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının Fenton Oksidasyonu ile ileri arıtımı*, Cilt:1 Sayı:1
- [24] SPETCH, O., WURDACK, I., WABNER, D., (1996), *Fenton's Reagent in der Abwasserreinigung*, Entsorga-Magazin Endsorgungswirtschaft, Technische Universitaet Münchene 11/96
- [25] DUMAN, E., (2006), *İlaç Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi.

- [26] FLAHERTY, JR. , HUANG, C.P., (1993), *Batch and continous flow applications of Fenton's reagent and Fenton-like chemistry for the treatment of refractory textile watewaters*, Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation, 3, 112-114
- [27] KERİŞ, Ü.D., (2008), *Yüksek KOİ İçeriğine Sahip İlaç Sanayi Atıksularının Arıtılabilirlik Çalışmaları*, Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü.
- [28] ÖZTÜRK, B., (2007), *Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Kombine Atıksu Arıtma Tesisi Atıksularına Uygulanabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi.
- [29] YILMAZ, S., (2008), *Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu ile Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi.
- [30] KURT, U., (2007), *Fenton ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Eysel Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [31] KURT, U., AVSAR, Y., GÖNÜLLÜ, M.T., (2006), *Treatability of water-based paint wastewater with fenton process in different reactor types*, Chemosphere, 64, 1536-1540.
- [32] TEKİN, H., BİLKAY, O., ATATBERK, S., S., BALTA, T., H., CERİBASİ, I., H., SANİN, F., D., DİLEK, F., B. ve YETİŞ, Ü., (2005), *Use of Fenton oxidation to improve biodegradability of a Pharmaceutical wastewater*, journal of hazardous materials, volume 136 (issue 2), pages 258-265.
- [33] ESPLUGAS, S., GİMENEZ, J., CONTRERAS, S., PASCUAL, E., RODRÍGUEZ, M., (2002), *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*, Water Research 36: 1034-1042.
- [34] BALI, U., ÇATALKAYA, E., SENGÜL, F., (2004), *Direct Yellow 12 ve Direct Red 28 Tekstil Boyar Maddelerinin İeri Oksidasyon Yöntemleri (UV, UV+H₂O₂, Foto-Fenton)*, Çevre 2004 1. Ulusal Çevre Kongresi, 13-15 Ekim, Sivas.
- [35] DUTTA K., MIKHOPADHYAY S., BHATTACHARJEE S. And CHAUDHURİ B., (2001), *Chemical Oxidation of Methylene blue Using a Fenton-like Reaction*, Journal of Hazardous Materials B84, 57-71.
- [36] AYDIN, A.F., (2002), *Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Prosesler ve Fenton Oksidasyonu ile İleri Arıtımı*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, , İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [37] LAU I.W.C., WANG P. and FANG H.H.P., (2001), *Organic Removal of Anaerobically Treated Leachate by Fenton Coagulation*, Journal of Environmental Engineering July 2001, 666-669.

- [38] YU G., ZHU W. And YANG Z., (1998), *Pretreatment and Biodegradability Enhancement of DSD Acid Manufacturing Wastewater*, *Chemosphere* 37 (3), 487-494.
- [39] NORA SAN, S. M., JOSEP, F. F., XAVIER, F. S., ANTONI, S. F., (2003), *Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent*, *Journal of Hazardous Materials B101* 215-322, Escola Universitaria Plitecnica del Medi Ambient, Barcelona.
- [40] SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C. and N. KAUL, S., (2000), *A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent*, *Wat. Res. Vol. 35, No. 9*, pp. 2129-2136, 2001, Environmental Sciences Department, University of Venice, Italy and National Environmental Engineering Research Institute, India.
- [41] NERUD, F., BALDRÍAN, P., GABRIEL, J., OGBEİFUN, D., (2001), *Decolorization Of Synthetic Dyes By The Fenton Reagent And The Cu/Pyridine/H₂O₂ System*, *Chemosphere*, 44, 957-961.
- [42] SHYH, F.K., CHIH, H. L., SHEİ, T.P., (2001), *Decolorization Of Textile Wastewater By Photo-Fenton Oxidation Technology*, *Chemosphere*, 44, 957-961
- [43] SHENG, H. L., CHANG D. J., (2003), *Fenton Oxidation And Sequencing Batch Reactor (Sbr) Treatments Of High-Strength Semiconductor Wastewater*, *Desalination*, 154, 107-116.
- [44] RODRÍGEZ, M., (2003), *Fenton and UV-vis. Based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement*, PhD thesis, Universitat de Barcelona.
- [45] AZBAR, N., YONAR, T. and KESTİOĞLU, K., (2004), *Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent*, *Chemosphere*, Volume 55, Issue 1, Pages 35-43.
- [46] KOCABAŞ, E., (2009), *Su Bazlı Boya Üretimi Atıksularının Fiziko-Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi
- [47] CAMCIOĞLU, Ş., (2010), *Su Bazlı Boya Üretim Tesislerinin Atıksularının Arıtılmasında Genelleştirilmiş Minimum Değişmeli (GVM) Algoritma ile pH Kontrolü*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.
- [48] DEMİR, G., *Nano TiO₂ Fotokatalizörün İç ve Dış Cephe İnşaat Boyalarında Etkisinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi

- [49] KILIÇ, N., (2009), Türkiye Dünyanın Boya Üretim Üssü Olma Yolunda, http://www.izto.org.tr/NR/rdonlyres/7475BDA1-95B7-4855-B3519ADCE4362AFE/12845/boyasekt%C3%B6r%C3%BC_nk%C4%B1%C4%B1%C3%A7.pdf
- [50] www.boyex.com
- [51] TIĞLI, S. R. , EVREN, V., (2005), *Synthesis and characterization of pure poly(acrylate) latexes*, *Progress in Organic Coatings*, 52, 144-150.
- [52] FURUKAWA, S., MASUI, T., IMANAKA, N., (2008), *New environment friendly yellow pigments based on CeO₂- ZrO₂ solid solutions*, *Journal of Alloys and Compounds*, 1-2, 640-643.
- [53] CALBO L.J. ve ark. „Handbook of Coating Additives“ , Marcel Dekker Inc., NY, 1987.
- [54] EPA, 1990
- [55] HELLGREN, A., WEISSENBORN, P., HOLMBERG, K., (1999), *Surfactants in water borne paints*, *International Conference in Organic Coatings*, 35,79- 87.
- [56] Hanser Publishers *Plastics and Coatings, Durability, Stabilization, Testing*, , Munich, 2001.
- [57] PAKSOY, A.S., (1999), *Boya El Kitabı*, Kimya Mühendisleri Odası Yayını, İstanbul.
- [58] EPA, (1977), *Paint and Ink Formulation*, US Environment Protection Agency, EPA- 430/9-76-017c ,Volume III.
- [59] Su kirliliği Kontrol Yönetmeliği, (2005).

ÖZGEÇMİŞ

Hande DİNÇ, 1981 yılında İstanbul'da doğdu. 1998 yılında Çamlıca Kız Lisesinden mezun oldu. 1999-2004 yılları arasında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimini tamamladı. 2003-2005 yılları arasında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümünde yan anadal eğitimini tamamladı. Halen 2008 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladığı yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.