

**KOK KÖMÜRÜ ÜRETİM ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARINDAN FENTON PROSESİ İLE
FENOL GİDERİMİ**

**2011
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

Çağrı YAMAN KOYMATCIK

**KOK KÖMÜRÜ ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN
FENTON PROSESİ İLE FENOL GİDERİMİ**

Çağrı YAMAN KOYMATCIK

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Şubat 2011**

Çağıl YAMAN KOYMATCIK tarafından hazırlanan “KOK KÖMÜRÜ ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIK SULARINDAN FENTON PROSESİ İLE FENOL GİDERİMİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd.Doç.Dr. Meral TOPCU SULAK (KBÜ)
Tez Danışmanı Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 01.02.2011

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Yrd.Doç.Dr.Meral TOPCU SULAK(KBÜ)

Üye : Prof. Dr. Durmuş KAYA (KBÜ)

Üye : Yrd.Doç. Dr. Çiğdem KADI(KBÜ)

.....

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Nizamettin KAHRAMAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“ Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Çağıl YAMAN KOYMATCIK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOK KÖMÜRÜ ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIK SULARINDAN FENTON PROSESİ İLE FENOL GİDERİMİ

Çağıl YAMAN KOYMATCIK

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Meral TOPCU SULAK

Şubat 2011, 55 sayfa

Modern yaşam ve teknolojideki gelişmeler çevresel sorunları beraberinde getirmiştir. Bu sorunlar; atık su, canlı atıkları ve gübreler, endüstriyel atıklar, elektronik atıklar ve piller, nükleer atıklar, tıbbi atıklar, fenoller ve pestisidlerdir. Bu atıklardan en önemlisi ise fenol ve fenolün türevleridir. Fenol ve türevleri bilinen en toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdendir. Bu atıkların giderimi için birçok arıtım metodu bulunmaktadır. Kullanılan arıtım proseslerinden en önemlilerinden biriside Fenton prosesidir. Bu proses ile endüstriyel atıksuların arıtımında oldukça iyi sonuçlar elde edilmektedir.

Fenol özellikle kok kömür üretim proseslerinin atıksularında oldukça fazla bulunmaktadır. Bunun yanı sıra fenol petrokimyasallar, petrol arıtım ve organik sentezlerin atık akımları, kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine, pestisit endüstrileri atık sularında bulunabilir. Ayrıca soğutucu, yangın söndürücü, boya,

Çözücü, pestisit ve insektisit endüstrileri atık sularında yan ürün olarak ve proses artığı olarak bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında, kok kömürü üretim endüstrisi atıksularından fenol ve KOİ gideriminde, kimyasal arıtım ve Fenton prosesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Kimyasal arıtım için farklı koagülantlar kullanılmıştır. Fenton prosesi, Fe²⁺ iyonları ile H₂O₂ arasındaki reaksiyon sonucunda hidroksil radikallerinin oluşması esasına dayanmaktadır. Proseste oksidasyon ve koagülasyon işlemleri bir arada gerçekleşmektedir. Bu tez çalışmasında Fenton prosesine etki eden reaksiyon süresi, demir sülfat miktarı, hidrojen peroksit miktarı, pH, sıcaklık vb. parametreler incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler : Fenol, kok kömürü, kimyasal arıtım, fenton proses.

Bilim Kodu : 201.5.074

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

REMOVAL OF PHENOL FROM COKE COAL INDUSTRY WASTEWATER BY FENTON PROCESS

Çağıl YAMAN KOYMATCIK

**Karabük University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor

Assist. Prof. Dr. Meral TOPCU SULAK

February 2011, 55 pages

Modern life and developments in technology has brought environmental problems. These issues are waste water, live waste and fertilizers, industrial waste, electronic waste and batteries, nuclear wastes, medical wastes, phenols and pesticides. The most important of these wastes are phenol and phenol derivatives. Phenol and its derivatives is the most toxic and hazardous organic pollutants. There are many treatment methods for the removal of these wastes. One of the most important processes used in the treatment is Fenton process. Quite good results are obtained in the industrial wastewater treatment with this process.

Phenol is quite a lot of in waste waters of especially coking coal production processes. In addition, phenol can be found in petrochemicals, petroleum refining, organic synthesis and waste streams, pulp and paper bleaching plants, resin, pesticide industries and wastewater. Also it can be found in wastewater of cooling, fire

extinguishers, paint, solvent, pesticide and insecticide residues and process byproducts.

In this study the applicability of chemical treatment and Fenton process was investigated for removal of phenol and COD in coke production industry waste water. Chemical treatment is used for different coagulants. Fenton process, as a result of the reaction between H_2O_2 and Fe^{2+} ions is based on the formation of hydroxyl radicals. The process of oxidation and coagulation processes occur together. In this study, Fenton's process affecting reaction time, the amount of iron sulfate, hydrogen peroxide content, pH, temperature, etc. parameters were investigated.

Keywords : Phenol, chemical treatment, coke coal, fenton process.

Science Code : 201.5.074

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütölmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Meral TOPCU SULAK'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Sevgili aileme manevi hiçbir yardımı esirgemedен yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL	ii
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1.	1
GİRİŞ	1
1.1. ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ.....	1
1.2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI.....	4
BÖLÜM 2.	6
KOK KÖMÜRÜ ÜRETİM ENDÜSTRİSİ VE ATIKSULARI	6
2.1. KOK KÖMÜRÜ ÜRETİM ENDÜSTRİSİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	6
2.2. KOK KÖMÜRÜ ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI	8
2.3. KOK KÖMÜRÜ ÜRETİMİ ATIKSULARININ DEŞARJ SINIR DEĞERLERİ	12
BÖLÜM 3.	14
FENOL, FENOL ÜRETİMİ, KULLANIM ALANLARI VE FENOL İÇERİĞİ YÜKSEK ATIKSULAR İÇİN ARITIM YÖNTEMLERİ	14
3.1. FENOL	14
3.2. FENOL ÜRETİMİ.....	16
3.2.1. Doğrudan Yükseltgeme	18
3.2.2. Benzenin Sülfonlanması ve Hidrolizi	18

	<u>Sayfa</u>
3.2.3. Benzenin Klorlanması	18
3.2.4. Kumin Yöntemi	18
3.3. FENOLLERİN KULLANIM ALANLARI	18
3.3.1. Reçine Üretiminde	18
3.3.2. Deterjan Üretiminde	19
3.3.3. Azo Boyar Ve Plastik	19
3.3.4. Patlayıcı Madde Yapımında	20
3.3.5. Zararlı Ot Ve Böcek Öldürücüler	20
3.3.6. Fotoğrafçılık	20
3.3.7. İlaç Endüstrisi	20
3.3.8. Naylon İmalatı	21
3.4. FENOLÜN ÇEVREYE ETKİLERİ	21
3.5. FENOL ARITIM YÖNTEMLERİ	22
BÖLÜM 4.	25
FENTON PROSESİNİN ATIKSU ARITIMINDA KULLANIMI	25
4.1. FENTON PROSESİ	25
4.2. PROSESTE OLUŞAN REAKSİYONLAR	27
4.3. PROSESE ETKİ EDEN FAKTÖRLER	27
4.3.1. pH Etkisi	27
4.3.2. Demir Konsantrasyonunun Etkisi	28
4.3.3. Farklı Demir İyonlarının Etkisi	28
4.3.4. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi	28
4.3.5. Sıcaklık Etkisi	28
BÖLÜM 5.	29
LİTERATÜR ÇALIŞMASI	29
BÖLÜM 6.	33
MATERYAL VE METOT	33
6.1. KULLANILAN ATIKSU VE ATIKSUYUN KAREKTERİZASYONU	33
6.2. KULLANILAN REAKTÖR VE ÖZELLİKLERİ	34

	<u>Sayfa</u>
6.3. FENOL ANALİZİ	35
BÖLÜM 7.	37
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	37
7.1. PH ETKİSİ	39
7.2. H ₂ O ₂ ETKİSİ	40
7.3. DEMİR SÜLFAT DOZUNUN ETKİSİ	42
7.4. REAKSİYON SÜRESİ ETKİSİ	44
7.5. SICAKLIK ETKİSİ	45
7.6. FENTON PROSESİN İŞLETME MALİYETİ	46
BÖLÜM 8.	47
SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	47
ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Kok Kömürü Üretiminde Kullanılan Fırın	8
Şekil 6.1. Fenol Giderim Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneği	34
Şekil 7.1. Jar Test Prosedürünün Akım Şeması.....	37
Şekil 7.2. Fenol Gideriminin pH Değerine Bağlı Olarak Değişimi	40
Şekil 7.3. KOI Giderlerinin pH Değerine Bağlı Olarak Değişimi	40
Şekil 7.4. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Fenol Giderimine Etkisi.....	41
Şekil 7.5. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun KOI Giderimine Etkisi	42
Şekil 7.6. FeSO ₄ Konsantrasyonunun Fenol Giderimine Etkisi	43
Şekil 7.7. FeSO ₄ Konsantrasyonunun KOI Giderimine Etkisi	43
Şekil 7.8. Reaksiyon Sürecinin Fenol Giderlerine Etkisi	45
Şekil 7.9. Reaksiyon Sürecinin KOI Giderimine Etkisi.....	45
Şekil 7.10. Sıcaklığın KOI Giderimine Etkisi.....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Atıksu Karakterizasyonunda Kullanılan Temel Kirletici Parametreler....	9
Çizelge 2.2. Kok Endüstrisinde BOİ ve KOİ Değerleri.....	9
Çizelge 2.3. Bazı Endüstrilerdeki Kirletici türleri	10
Çizelge 2.4. Malzeme Endüstrisinden Kaynaklanan Başlıca Kirleticiler	11
Çizelge 2.5. Farklı Endüstriyel Proses Atıksularındaki Fenol Konsantrasyonları	12
Çizelge 2.6. Kömür Hazırlama İşleme ve Enerji Üretim tesisleri	13
Çizelge 4.1. Prosesin Avantajları ve Dezavantajları	26
Çizelge 6.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Atıksuyun Özellikleri.....	33
Çizelge 7.1. Jar Testi Optimum pH Sonuçları	38
Çizelge 7.2. Koagülant olarak FeCl ₃ kullanıldığı Durumda Giderim Sonuçları.....	38
Çizelge 7.3. Koagülant olarak Ca(OH) ₂ Kullanıldığı Durumda Giderim Sonuçları ..	38

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Cu	: Bakır
Ni	: Nikel
Cr	: Krom
Fe	: Demir
Zn	: Çinko
As	: Arsenik
Civa	: Hg
Kurşun	: Pb
Kalay	: Sn
Kadmiyum	: Cd
Kalsiyum	: Ca
Florür	: F ⁻
Klorür	: Cl ⁻
Sülfat	: SO ₄ ²⁻
Amonyum	: NH ₄ ⁺
Sodyum	: Na
Monohidroksi benzen	: C ₆ H ₅ OH
C ₆ H ₅	: Fenil

KISALTMALAR

BOI	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
DOM	: Doğal organik madde
AKM	: Askıda Katı Madde
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
TKM	: Toplam Katı Madde
TOK	: Toplam Organik Karbon
AKTÇ	: Avrupa Kömür ve Çelik Topluluğu
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
PVA	: Polivinilalkol
İSKİ	: İstanbul Su ve Kanalizasyon İşletmesi
MKE	: Makine ve Kimya Endüstrisi
UV	: Ultraviole
ÇO	: Çözünmüş Oksijen

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ

Her geçen gün artan nüfus ve gelişen teknoloji ile birlikte yeni endüstri dalları ortaya çıkmış, mevcut endüstri dalları ise artan nüfus ile kapasitelerini artırmıştır. Bu durum mevcut doğal kaynakların ve bunların en önemlisi olan suyun kullanımını artırmaktadır. Kullanılan bu sular kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına verilmektedir. Endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler çok daha önemli düzeyde, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Doğal kaynak sınırlılığı ve bizden sonraki nesillerinde bu kaynaklardan faydalanması gerekliliğinden doğal kaynakların korunması gerekliliği çevre bilincini ortaya çıkarmıştır. Çevrenin kirlenmesine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstri tesislerinin kullanılmış sularının doğal su ortamlarını kirletmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir.

Türkiye 'de endüstriyel kirlenme konusunda 1974 yılına kadar yapılmış bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. 1974 yılında 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu çerçevesinde endüstriler için deşarj standartları getirilmiştir. 1983 tarihli Çevre Kanunu'nda endüstriyel kirlenme kontrolü, genel kirlenme kontrolü çerçevesinde belirli esaslara bağlanmıştır. Bunların dışında belediyelerce ön arıtma standartları yürürlüğe konulmuştur. Bunların ilki İSKİ Atık Suların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği'dir. Bu yönetmeliği İzmit ve Adana 'da devreye giren ön arıtma standartları izlemiştir.

Türkiye 'de gelişmiş endüstrilerden biride demir çelik endüstrisidir. Demir çelik endüstrisi Türkiye 'de toplam endüstriyel üretimin büyük bir kısmını oluşturmaktadır.

Türkiye'de demir çelik üretimi ilk kez 1928 yılında, savunma sanayinin çelik ihtiyacını karşılamak amacıyla, Kırıkkale'de, şu anda Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu (MKE) olarak bilinen tesiste başlamıştır. Karabük Demir Çelik Fabrikaları (KARDEMİR), 1937 yılında Türkiye'nin uzun ürün talebini karşılamak üzere ilk entegre demir çelik tesisi olarak faaliyetlerine başlarken, yassı ürün talebini karşılamak için de, ikinci entegre tesis olan Ereğli Demir Çelik Fabrikaları (ERDEMİR) 1965 yılında işletmeye açılmıştır. 1977 yılında, uzun ürün ve yarı mamul talebini karşılayabilmek amacıyla da, Türkiye'nin üçüncü entegre tesisi olan İskenderun Demir Çelik Fabrikaları (İSDEMİR) üretime başlamıştır. Türk Demir Çelik Sektörü 1980'li yıllarda, yeni elektrik ark ocaklı tesislerin kurulmasına ve ekonomik yapıdaki gelişmelere paralel olarak, büyük bir gelişme göstermiştir. 1996 yılında, AB ile imzalanan AKÇT (Avrupa Kömür ve Çelik Topluluğu) Serbest Ticaret Anlaşması, demir çelik sektörünü, Avrupa Birliği ile entegre olmasına imkân sağlamıştır.

Her geçen gün artan nüfus ve gelişen teknoloji ile birlikte demir çelik sektöründe kapasitelerini artırmıştır. Bu durum doğal kaynakların ve bunların en önemlisi olan suyun kullanımını artırmıştır. Doğal kaynakların sınırlı olmasından dolayı çevre kirliliğine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstriyel tesislerin kullanılmış sularını doğal su ortamlarını kirletmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir. Atık sulardaki kirleticilerin deşarj standart limitlerinin daha da sınırlandırılması etkili ve çevre kirliliğini en aza indirgeyen teknolojilerin kullanımına ihtiyaç göstermektedir. Bundan dolayıdır ki, her sanayi kirliliğinin çevreye hiç zarar vermeyecek veya en az zarar verecek şekilde kaynağında etkili ve yeni teknolojiler kullanılarak arıtılması gerekmektedir.

Birçok kirletici maddeyi içeren endüstriyel atık sular hacim ve kimyasal bileşim bakımından oldukça fazla kirlilik yüküne sahip olup, deşarj edilmeden önce arıtılması gerekir. Bu atık suların arıtımı fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım

prosesleri veya bu proseslerin kombinasyonları ile yapılmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan en önemli fiziksel prosesler filtrasyon ve adsorpsiyondur. Filtrasyon ile özellikle sanayi için gerekli suyun içerdiği demir ve mangan giderimi, filtrasyon yatak malzemesi olarak kum, çakıl gibi maddelerin kullanıldığı bir proses ile sağlanmaktadır. Endüstriyel atık sulardaki toksik bileşiklerin gideriminde düşük giderim verimlerinin elde edilmesi ve filtre ortamındaki problemlerden dolayı filtrasyon prosesi endüstriyel atık suların arıtımı için tercih edilmemektedir.

Adsorpsiyon proseslerinde aktif karbon, zeolit ve doğal kil gibi adsorbentler ile yüksek kirlenici giderim verimleri elde edilmektedir. Adsorbentlerin kullanım sürelerinin sınırlı olması, rejenerasyon ve atık problemleri gibi bir kısım problemlerden dolayı endüstriyel atıksuların arıtımında adsorpsiyon proseslerinin kullanımı sınırlı olmaktadır.

Endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan bir diğer önemli proses ise kimyasal koagülasyon ve kimyasal oksidasyon teknolojileridir. Bu teknolojiler özellikle yüksek kirlilik yüküne sahip organik maddeler, ağır metaller ve toksik bileşikler içeren endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılmakta olup, proses kontrolü ve işletmesi en hassas proseslerdendir. Bu tip proseslerin en önemli dezavantajı ortaya çıkan kimyasal arıtım proses çamurlarının işlenmesi ve uzaklaştırılmasıdır. Kimyasal endüstrilerden ortaya çıkan atıksuların arıtımında kimyasal atıksu arıtım prosesleri sıkça kullanılmaktadır. Yapılan kimyasal arıtım ile kirlilik yükü azaltılmakta böylece kimyasal arıtımı takip eden arıtım prosesleri için uygun koşulların oluşumu sağlanmaktadır.

Klasik fiziksel, kimyasal ve biyolojik endüstriyel atıksu arıtım proseslerinin dezavantajlarını gidermek ve bu prosesler ile giderimi zor ve giderim verimi düşük atıksu arıtım prosesleri yerine ileri arıtım prosesleri geliştirilmiş ve halen geliştirilme çalışmaları yapılmaktadır. Ayrıca alıcı ortam deşarj standartlarında kirlenici konsantrasyon değerlerinin aşağıya çekilmesi ve yasal zorunlulukların artması ileri atıksu ve oksidasyon proseslerini zorunlu kılmaktadır. Bu maksatla, son yıllarda membran prosesler (ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, diyaliz,

elektrodiyaliz, destekli ve sıvı membranlar), ozon (O₃), hidrojen peroksit (H₂O₂), Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), ultraviyole (UV) oksidasyon, ultrasonik oksidasyon ve elektrokimyasal prosesler veya bu proseslerin kombinasyonları şeklinde atıksu arıtım sistemleri ortaya çıkmıştır. Bu prosesler özellikle biyolojik ayrışabilirliği zor olan endüstriyel kirleticilerin gideriminde oldukça etkilidir. Ayrıca bu proseslerden ortaya çıkan çamur miktarının klasik proseslere göre düşük veya hiç olmayışı diğer bir avantajlarıdır. Bu proseslerin birçoğu ticarileşmiş veya ticarileşmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Demir çelik endüstrisi, endüstriyel atıksuların arıtımında sorunların yoğun olarak görüldüğü endüstrilerden biridir. Bu sorunlar demir çelik üretimindeki ürünlerin ve kullanılan proseslerin çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. Ürün çeşitliliğinden dolayı atıksuların organik madde içeriği zengin, fenol ve KOİ değeri yüksektir. Uygulanan prosese, ürün türüne ve miktarına bağlı olarak atıksuyun pH'sı, rengi ve KOİ değeri farklılıklar gösterir. Bu özelliklerinden dolayı biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal arıtma proseslerinin demir çelik endüstrisi atıksularının arıtımında uygulanması her zaman yüksek verim sağlamayabilir. Bu nedenle bu tür atıksuların arıtımında kimyasal oksidasyon yöntemlerinin kullanımı giderek artmaktadır.

1.2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Gerçek endüstriyel atıksuların arıtımı için farklı kimyasal arıtım proseslerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Arıtım proseslerinden en önemlilerinden biriside Fenton prosesidir. Endüstriyel atıksuların arıtımında oldukça iyi sonuçlar elde edilmektedir. Fenol birçok kimyasal madde üretiminde özellikle kok kömür üretim proseslerinin atıksularında oldukça fazla bulunmaktadır. Bunun yanı sıra fenol petrokimyasallar, petrol arıtım ve organik sentezlerin atık akımları, kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine, pestisit endüstrileri atık sularında, ayrıca soğutucu, yangın söndürücü, boya, çözücü, pestisit ve insektisit endüstrileri atık sularında yan ürün olarak ve proses artığı olarak bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında, demir çelik endüstrisi atıksularından fenol ve KOİ gideriminde, kimyasal arıtım ve Fenton prosesinin uygulanabilirliğinin araştırılmıştır. Kimyasal

arıtım için farklı koagülanlar denenmiştir. $Fe(Cl)_3$ ve $Ca(OH)_2$ gibi koagülanlar ile farklı pH değerlerinde KOI ve fenol giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Fenton prosesi, Fe^{2+} iyonları ile H_2O_2 arasındaki reaksiyon sonucunda hidroksil radikallerinin oluşması esasına dayanmaktadır. Hidroksil radikali çok yüksek derecede oksitleyici özelliğe sahiptir. Fenton prosesi ile oluşan hidroksil radikalleri yüksek moleküllü organik maddelerle hızlı ve etkili bir şekilde tepkimeye girmektedir. Böylelikle oksidasyon yoluyla kirletici giderimi sağlanmaktadır. Reaksiyon sırasında oluşan Fe^{3+} iyonları hidroksit iyonları ile demir hidroksit kompleksleri halinde bulunabilmektedir. Bu komplekslerin polimerizasyon eğilimiyle koagülasyon gerçekleşir. Proseste oksidasyon ve koagülasyon işlemleri bir arada gerçekleşmektedir. Çalışma kapsamında Fenton prosesine etki eden reaksiyon süresi, demir sülfat miktarı, hidrojen peroksit miktarı, pH, sıcaklık vb parametreler incelenmiştir.

BÖLÜM 2

KOK KÖMÜRÜ ÜRETİM ENDÜSTRİSİ VE ATIKSULARI

2.1. KOK KÖMÜRÜ ÜRETİM ENDÜSTRİSİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Kok Fabrikaları, Yüksek Fırınlarda kok ihtiyacını karşılamak amacıyla kurulmuş olup döküm kok, metalurjik kok, ceviz kok, kok tozu ve yan ürün olarak da kok gazı, ham katran, ham benzol, naftalin ve amonyum sülfatın üretildiği tesislerdir. Kok; demir oksitlerin demire indirgenmesi için gerekli gazları (CO) oluşturur, demir dışı metal oksitleri indirger, yüksek fırınlar içerisindeki yükün taşınmasını ve hava geçirgenliğini sağlar.

Kömürün, havasız ortamda ısıtılmasıyla, uçucu maddelerini kaybederek sert ve iyi pişmiş katı bir ürün bırakması olayına “koklaşma” denir. Uçucu maddeler kömür bünyesinden çıktıktan sonra kalan sert, gözenekli sünger yapılı ve karbon yüzdesi çok yüksek olan ürüne “kok” adı verilir. Koklaştırma fırınlarına şarj edilen kömür, fırın duvarlarından merkeze doğru ısıtılır. Uçucu maddeler ve gaz bünyeden uzaklaştıktan sonra, kömür taneleri eriyerek hacim değiştirirler ve katılarak semi-kok oluştururlar. Isıtma işlemine devam edilmesiyle karbonizasyon tamamlanarak kok meydana gelir.

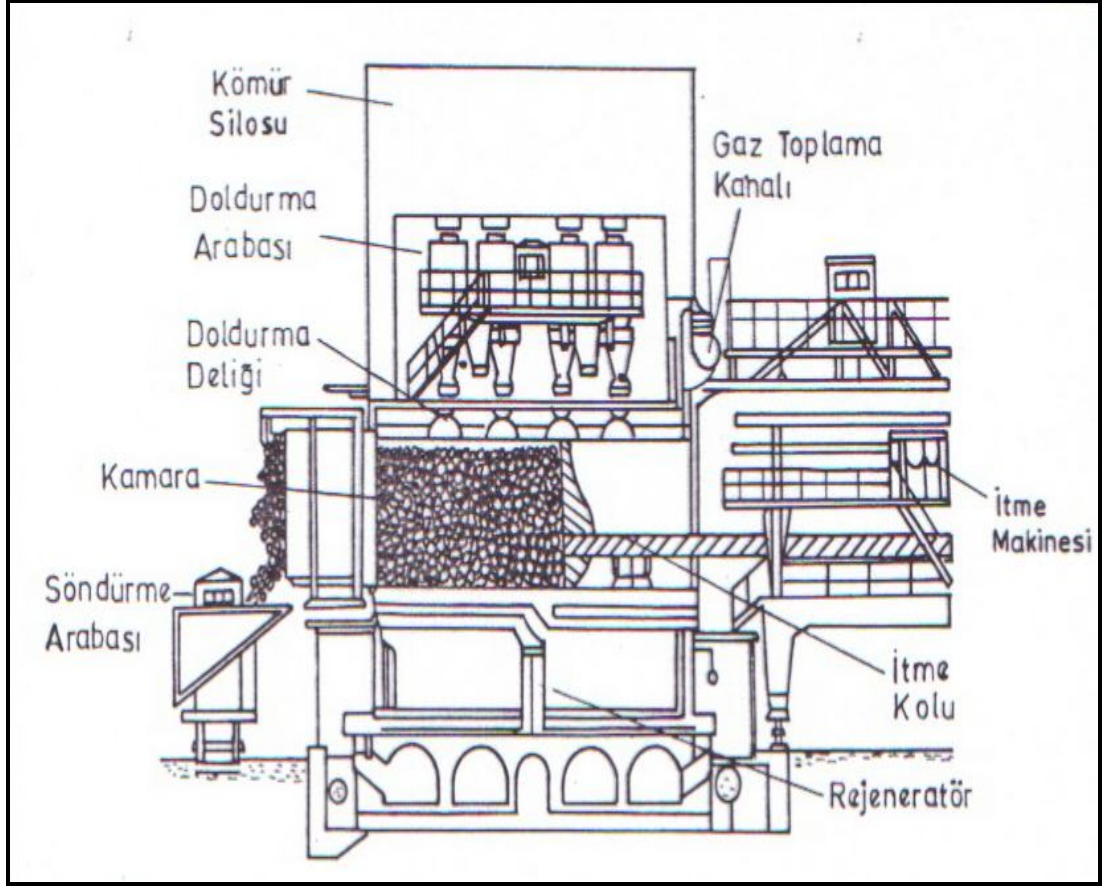
Taşkömürü koklaştırma aşamasında;

- 0 – 200 °C : Su, CO₂ ve CH₄ bünyeden ayrılır.
- 200 – 400 °C : Kömür yumuşar ve gözenekler oluşur.
- 350 – 500 °C : Gaz ve bazı yağlar oluşur, şişme, plastikleşme ve mozaik yapı biçimlenir.
- 500 – 700 °C : Gazlar ve katran ayrılır, katılma başlar.
- 700 – 800 °C : Gazlar ayrılmaya devam eder, Hidrojen miktarı hala oldukça fazladır.

800 – 1000°C : Hidrojen tamamen ayrılır, son büzülme meydana gelir.
1000°C ve üstü : Metalurjik kok üretimi gerçekleşmiş olur.

Yan ürün kazanımlı kok fırınları, eni 42 – 60 cm, boyu 13 – 18 m, yüksekliği 4,5 – 7,6 m arasında değişen ölçülerde, 20 ila 70 fırından oluşan bataryalar şeklinde inşa edilmektedir. Kömür kamaralarının her iki yanında bulunan yanma kamaralarında yanan gazla, endirekt olarak ısıtılır. Isıtmada alternatifli olarak yüksek fırın gazı ve kok gazı kullanılabilir (Birleşik – Compound tip). Bataryaların altında yanma gazlarının ısısından yararlanmanın sağlandığı, gözenekli tuğlalardan oluşan rejeneratör bölgesi bulunur (Rejeneratif tip). Bu bölgeden geçen gaz ve hava, ısıtıldıktan sonra yanma kamaralarında yakılır.

Kömürün kamaraya doldurulması üstte bulunan şarj deliklerinden bu işe tahsis edilmiş olan şarj arabası vasıtasıyla olur. Yaklaşık 17 – 20 saatte koklaşma tamamlanır. Koklaşma sonrası fırın kapıları açılarak bir itici arabası tamponu vasıtasıyla kok itilerek kılavuz arabası üzerinden söndürme arabası vagonetine boşaltılır. Kızgın kok söndürme kulesi altında direk suyla soğutulur. Bu işlem kuru söndürme tesislerinde inert gazla da yapılabilir. Soğutulan kok bir kırma eleme işleminden sonra sınıflandırılarak bant konveyörlerle yüksek fırınlara sevk edilir. Kok kömürü üretiminde kullanılan fırın Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Kok kömürü üretiminde kullanılan fırın.

2.2. KOK KÖMÜRÜ ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI

Atıksuların karakteri prosese, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişkendir. Kok kömürü üretim endüstrisinde temel kirleticiler; BOI_5 , AKM, yağ ve gres, fenoldür. Bunların dışında özellikle kullanılan diğer kimyasal maddelere bağlı olarak hem organik nitelikli hem de ağır metal olarak çok sayıda mikrokirletici atıksularda bulunmaktadır. Atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler Çizelge 2.1. 'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Atıksu Karakterizasyonunda Kullanılan Temel Kirletici Parametreler.

Fiziksel parametreler	Kimyasal parametreler	Biyolojik parametreler
•Renk	•pH	•BOİ
•Koku	•TOK	•Patojenik mikroorganizmalar
•Radyoaktivite	•İnorganik bileşenler	•Toksosite
•Sıcaklık	•Klor ihtiyacı	
•AKM	•Yağ ve hidrokarbonlar	
•ÇO	•Fenol	
•Köpük	•Toplam çözülmüş tuzlar	
•Korozyon	•Sülfatlar	
•Bulanıklık	•Azot ve fosfor	
	•Sertlik	
	•Klor iyonu	
	•Alkalinite	

Endüstriyel proseslerden ortaya çıkan atıkların arıtılması ve geri dönüşümü ile ilgili teknolojilerin geliştirilmesi önem taşımaktadır. Birçok arıtım sistemi tasarımı endüstriyel proseslerden ortaya çıkan toksik ve zararlı bileşiklere göre yapılmaktadır. Atıksu arıtım çıkışları nehir, göl ve deniz gibi alıcı ortamlar için istenen standartlara göre ve gerekli seyreltmeler yapılmadan bırakılmaktadır. Bu durum nehirlerdeki suyun kalitesini etkileyerek su canlılarının yaşamını olumsuz etkilemekte, suyun yeniden kullanımını ekonomik ve sağlık açısından mümkün kılmamaktadır. Kok kömürü üretim endüstrilerden kaynaklanan atıksuların kirlilik bileşenleri Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3 'de verilmiştir [1].

Çizelge 2.2. Kok endüstrisinde BOİ ve KOİ değerleri.

Kaynak	BOİ(mg/L)	KOİ(mg/L)
Kok üretimi	-	2,700

Çizelge 2.3.Bazı endüstrilerdeki kirletici türleri [1].

Parametre	Metal İşleme	Çelik Üretimi
BOİ ₅		
KOI	X	
TOK		
pH		X
TK		
AKM		X
TSK		
TÇK		
UAKM		
Yağ-Gres	X	X
Ağırmetaller(Genel)	X	
Krom (Cr)		X
Bakır(Cu)		
Nikel(Ni)		
Demir(Fe)		X
Çinko (Zn)		
Arsenik(As)		
Civa(Hg)		
Kurşun(Pb)		
Kalay (Sn)		X
Kadmiyum (Cd)		
Kalsiyum (Ca)		
Florür(F ⁻)		
Klorür(Cl ⁻)		X
Sülfat (SO ₄ ²⁻)		X
Amonyum (NH ₄ ⁺)		X
Sodyum (Na)		
Silikatlar		
Sülfit		
Nitratlar		
Fosfor		
Organik Azot		
Renk		
Toplam Coliform		
Fecal Coliform		
Toksik Maddeler		
Sıcaklık		X
Bulanıklık		
Köpük		
Fenoller		X

Kok kömürü üretim proseslerinde üretim işlemlerinden kaynaklanan atıksularda fenol veya birçok organik madde bulunabilmektedir. Bu maddelerin düşük

konsantrasyonlarda bulunması bile ciddi problemlere sebep olmaktadır. Çizelge 2.4'de entegre demir çelik endüstrilerinde kirleticilerin kaynağı, özellikleri ve bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Malzeme endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler.

Endüstri	Kirleticilerin kaynağı	Bileşimi ve özellikleri
Çelik üretimi	Koklaşma ve ergime proses atıkları	Amonyak, siyanürler, fenoller ve yüksek KOİ
Metal kaplama	Yüzey temizleme ve kaplama	Ağır metaller, asit ve bazlar, siyanürler
Demir dökümhane	Farklı deşarjlar	Kum, kil, kömür atıkları

Çizelge 2.4'den de anlaşılacağı üzere demir çelik ve kok kömürü üretim prosesleri oldukça fazla kirlilik yüküne sahiptir.

Kok kömürü üretimi sonucu ortaya çıkan atıksular hacim ve kimyasal bileşim akımından oldukça fazla kirlilik yüküne (yüksek KOİ, fenol vb) sahip olup, deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılması gerekir. Kok kömürü üretim endüstrisinde ortaya çıkan atıksuların fenol içeriği oldukça yüksektir. Fenol; benzenin yada bir başka aromatik bileşiğin halkasındaki karbon atomlarına bağlanmış bir yada birçok hidroksil (-OH) grubunun varlığı ile nitelenen organik bileşiklerin ortak adıdır. Bununla birlikte, fenollerin en basit üyesi olan monohidroksi benzenin (C₆H₅OH) yani fenik asidin özel adıdır. Fenoller aromatik bileşikler arasında en önemli organikler olarak bilinirler. Fenollerin kendilerine özgü tatları ve kokuları vardır. Monohidroksi benzen gibi tek hidroksil grubuna sahip fenollerin hoş ve tatlımsı bir kokusu varken, çift hidroksil grubuna sahip fenoller (difenoller) hafif kokulu, üç ya da daha çok hidroksil grubu içeren fenoller (polifenoller) tümüyle kokusuzdur. Yakıcı ve zehirli bir madde olarak bilinmektedir. Fenoller ilk bakışta alkollere benzerseler de, benzen halkasına bağlanmış olan hidroksil grubu, alkollerdekinden daha güçlü biçimde kutuplaşmış olduğundan, fenoller hidrojenle daha sıkı bağlar kurmaktadır. Bu nedenle fenollerin sudaki çözünürlükleri alkollerden daha fazladır [2]. Birçok farklı fenolik kirletici olmasına rağmen kirlilik kontrolünde genellikle

toplam fenol şeklinde tanımlanmaktadır. Atıksu deşarj standartlarında toplam fenol şeklinde verilmektedir. Çünkü atıksu içerisinde farklı fenolik bileşikler bulunabilir.

Fenolik kirleticilere yoğun olarak petrol rafinasyon işlemleri, patlayıcı ve reçine üretimleri, kok kömür koklaştırma işlemleri esnasında oluşan atıksularda rastlanmaktadır [3]. Kömür koklaştırma işlemleri esnasında ortaya çıkan zayıf amonyak içeren sıvı atıklarda da oldukça yüksek konsantrasyonlarda fenolik bileşikler bulunmaktadır. Kömür koklaştırma işlemleri fenolik kirliliğin en önemli kaynağıdır. Ortaya çıkan fenolün kimyasal yapısı ve konsantrasyonu koklaştırma işleminde kullanılan kömürün tipi ve koklaştırma sıcaklığına bağlıdır. Bazı koklaştırma proseslerinden oldukça düşük seviyede sıvı atık ortaya çıkmakta olup, bu durumda fenol konsantrasyonu da düşük olmaktadır. Farklı endüstrilerden kaynaklanan çıkış fenol konsantrasyonları Çizelge 2.5 'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Farklı endüstriyel proses atıksularındaki fenol konsantrasyonları.

Endüstriyel kaynak	Fenol konsantrasyonu(mg/L)
<u>Kömür koklaştırma fırınları</u>	
Fenolizasyon içermeyen zayıf amonyum sıvıları	4.50-3900
Distilasyon yapılmayan zayıf amonyak sıvıları	505-1670
<u>Kömür dönüşüm işlemleri</u>	
Yan ürün suyu ile sentez	1700-7000
CO ₂ -oluşum prosesi	9-27
Hygas prosesi	3400-6800

2.3. KOK KÖMÜRÜ ÜRETİMİ ATIKSULARININ DEŞARJ SINIR DEĞERLERİ

Kok kömürü ve havagazı üretimi ve benzerlerinin yer aldığı atıksularının deşarj edilebilmeleri için Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği'nce olması gereken değerler Çizelge 2.6'de verilmiştir.

Çizelge 2.6. Kömür Hazırlama, İşleme ve Enerji Üretme Tesisleri (Kok ve Havagazı Üretimi ve Benzerleri) için Deşarj Değerleri.

Parametre	Birim	Kompozit	Kompozit
		Numune	Numune
		2 Saatlik	24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	150	100
Yağ ve Gres	(mg/L)	20	10
Toplam Siyanür (CN ⁻)	(mg/L)		0.5
Fenol	(mg/L)	1.0	0.5
Sıcaklık	(°C)	35	30
pH	-	6-9	6-9

BÖLÜM 3

FENOL, FENOL ÜRETİMİ, KULLANIM ALANLARI VE FENOL İÇERİĞİ YÜKSEK ATIKSULAR İÇİN ARITIM YÖNTEMLERİ

3.1. FENOL

Sanayide kullanılan en önemli bileşiklerden biri olan fenol, ilk olarak 1874 yılında kömür katranından elde edilmiştir. Fenole, aynı zamanda, onu alkolden ayıran asit özelliklerinden dolayı karbolik asit veya hidroksil benzen de de denir. Güçlü bir mikrop kırıcı olan fenol, cerrahide ilk olarak 1865 yılında, Joseph Lister tarafından kullanılmıştır. 1841 yılında fenol, billur halde yalıtılmış ve bileşimi çözümlenmiştir. Önce fenilik asit diye adlandırılmış, sonra bu ad fenol olarak kısaltılmıştır. Fenol, çok yönlü organik bir bileşiktir. Benzen molekülünden bir hidrojen çıkarılmasıyla geriye kalan köke (C_6H_5) alkil ismine izafeten "Fenil" ismi verilir. Fenil kökü, alkil kökünün tersine asitleştirici gruptur. Girdiği molekülün asitlik özelliğini artırır. Bu bakımdan fenollerin bünyelerinde (OH) grupları bulunmasına rağmen, asitlik özelliği gösterirler. Fenolün erime noktası $41\text{ }^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası ise 182 derecedir. Saf halde, renksizdir. Zehirli ve deri ile temas ettiğinde aşırı yakıcı bir özelliğe sahiptir. Fenol suda oldukça iyi çözünür ve ticari formları sıvı halde olup tutuşabilme özelliğine sahiptir. Toprakta 2-5 gün, suda 9 günden fazla kalabilen fenolün büyük miktarları havada, suda ve toprakta daha uzun süre kalabilir.

Fenolün yapısı incelendiğinde tüm konumları eşit olduğu için, izomeri olmadığı görülür. Aromatik köke iki hidroksil kökü bağlandığı zamansa, üç izomer oluşabilir. Bunlar, ikinci -OH kökünün bağlanmasına göre orto, meta ya da para konumu olarak adlandırılabilir.

Fenol içeren atıksuların arıtımlarında, biyolojik yöntemler, organik çözücüler ile ekstraksiyon, adsorpsiyon prosesleri, kimyasal oksidasyon ve koagülasyon,

flokülasyon gibi fiziksel ve kimyasal metotlar sıkça kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları vardır. Ayrıca bu yöntemler tek başına uygulanabilirse de, genellikle arıtım tesislerinde bu yöntemlerin iki ya da daha fazlası bir arada uygulanmaktadır.

Birçok endüstriyel prosesden kaynaklanan düşük veya yüksek fenol içeren atıksuların arıtımı için geliştirilmiş birçok atıksu arıtım teknolojisi bulunmaktadır. Fizikokimyasal, biyolojik oksidasyon ve ileri atıksu oksidasyon prosesleri, bu atıksuların arıtımında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Fakat bazı endüstrilerde fenolik atıksuların arıtımı için özel bir arıtım teknolojisi uygulamak gerekebilir. Özellikle kömür koklaştırma ve petrol rafinasyon işlemleri gibi proseslerden kaynaklanan yüksek konsantrasyonlarda fenolik bileşikler içeren atıksular için bu durum gereklidir. Fenolik atıksularda yağ, siyanür ve tiyosiyanatlar ve amonyak gibi diğer kirleticilerin bulunması, bu atıksuların arıtımını güçleştirmektedir. Fenol ile diğer kirleticileri başarılı şekilde gideren birçok atıksu arıtım prosesi bulunmaktadır. Atıksularda 500 mg/L üzerinde fenol olması yüksek konsantrasyonlu fenol içerikli atıksuların olduğunu ifade eder. Özellikle kömür koklaştırma atıksularında fenol içerikleri yüksek olup, ilk zamanlar bu atıklardan fenolün geri kazanımı düşünülmüştür. Bununla beraber, günümüzde atıksu arıtım prosesleri ile fenol giderimi şeklinde uygulandığı görülmektedir. Ekonomik sebepler ve endüstriyel rekabetlerden dolayı atıklardaki fenollerin ve diğer bileşenlerin geri dönüşümü sağlanmaktadır. Bir organik çözücü ile özellikle kömür koklaştırma atıksularından fenol % 98-99 verimle geri kazanıldığı belirtilmiştir [3].

Yüksek konsantrasyon içerikli atıksulardan fenolün geri kazanım verimi yüksek olmasına rağmen arıtım çıkışlarında yine de önemli derecede fenol kalmaktadır. Kullanılan solvetin atıksuda çözünmesi ile kaybı ve fenol giderim verimi ile ilgili bir maliyet analizi yapılması gerekir. Bu işlemde kullanılan organik çözücülerin maliyeti de oldukça yüksektir. Organik çözücünün azda olsa atıksuda çözünmesi atıksuda KOI veya TOC konsantrasyonunu artırmaktadır. Derişik atıklarda fenol geri kazanımı için başvurulmuş ortak ve başarılı metotlar karışmayan bir organik çözücü ekstraksiyonu ile geri kazanıma dayandırılır. Verimler oldukça yüksektir. Bununla beraber yüzde verimler derişik atık sızıntılarının arıtılmış akıntısında kayda değer

tortu şeklinde fenol bırakabilir. Atıksulardaki çok az çözünebilirlikten dolayı solvent kayıp sorunu, fenol uzaklaştırma verimine karşı ekonomik olarak dengelenmelidir, solvent maliyetlerinin yüksek olması için ek olarak ekstrakte edilmiş suda çözülmüş solvent atıktaki organik madde artışını belirtir.

Çözücü ekstraksiyonu ile bir benzen kostik (NaOH) fenol giderme prosesi atıksularından fenol konsantrasyonu 3000 mg/L 'den 210-240 mg/L 'ye düşürülmüştür. Diğer taraftan ters akımlı Podbielniak ekstraktörü ile fenol konsantrasyonu 2000 mg/L 'den 100 mg/L 'de azaltılmıştır. Titreşimli (pulsed) kolon ekstraktörler ile 2200 mg/L 'den 30 mg/L 'ye indirilmiştir. Aynı şekilde Phenosolvan fenol giderim prosesi ile ise 1570 mg/L 'den 4.5 mg/L çıkış fenol konsantrasyonu sağlanmıştır. Koppers hafif-petrol ekstraksiyon prosesi ile 1500- 2000 mg/L 'den fenol 10-30 mg/L 'ye düşürülmüştür. Aynı proses ile 450 mg/L 'den 0.5 mg/L 'ye kadar azaltılmıştır.

Kömür koklaştırma atıksularından fenol buhar geri sirkülasyonu, hava sıyırma ve ters akımlı kostik ekstraksiyonu ile %95 verimle geri kazanılabilmektedir. Ayrıca amonyak sıyırma işlemide gerçekleştirilmektedir.

Fenol gideriminde kullanılan bir diğer atıksu arıtım prosesi ise aktif karbon adsorpsiyon olup, kimyasal koagülasyon ve filtrasyon ile 2235 mg/L 'den fenol 1950 mg/L 'ye indirildikten sonra, aktif karbon ile 0.10 mg/L çıkış değeri elde edilmiştir. Adsorpsiyon kolon çalışmalarında ise çok kısa sürede kolonların breakthrough noktasına ulaştığı ve maliyetin arttığı belirlenmiştir. Çok yüksek konsantrasyonlarda ise fenol içeren atıkların yakılması halinde maliyetin daha az olduğu ifade edilmektedir.

5-500 mg/L aralığında fenol içeren atıksular orta yoğunlukta fenol içeren atıksulardır. Bu özellikteki atıksular genellikle biyolojik arıtım, aktif karbon, kimyasal oksidasyon gibi temel atıksu arıtım prosesleri ile arıtılmaktadır. Yüksek fenol içeren atıksuların biyolojik proseslerde mikroorganizmalar üzerine toksisitesinden dolayı kullanılamamakta, daha çok orta ve düşük yoğunlukta atıksuların arıtımında biyolojik oksidasyon prosesleri (aktif çamur, damlatmalı

filtreler, havalandırılmalı lagünler gibi) tercih edilmektedir. Kömür koklaştırma atıklarından fenol oksidasyon hendekleri ile 990 mg/L 'den 8.5 mg/L 'ye; fenol ve fenolik asidlerin stabilizasyon havuzları ile 0.2-1.73 mg/L değerlerinden 0.06-1.48 mg/L değerlerine ve kentsel ve herbisit üreten atıksuların birlikte havalandırılmalı lagünler ile arıtımında 0.80-4.14 mg/L değerlerinden 0.2-1.73 mg/L değerlerine indirilmiştir.

Aktif çamur prosesi ile; kömür koklaştırma atıksularından 6.5-890 mg/L değerlerinden 0.0-11 mg/L değerlerine ve 3350-3390 mg/L 'den 0.20-0.80 mg/L değerlerine azaltılmıştır. Fenol giderme ile birlikte koklaştırma atıklarının aktif çamur ile arıtımında giriş fenol 1400 mg/L ve çıkış 15 mg/L iken, fenol gidermeksizin kömür koklaştırmada ise giriş 350 mg/L ve çıkış 0.064 mg/L olmuştur [3].

Düşük konsantrasyonlarda fenol içeren atıksular biyolojik atıksu arıtım prosesleri ile kolaylıkla arıtılabilir. Fizikokimyasal prosesler ile düşük çıkış fenol konsantrasyonları sağlamak çok kolay değildir. Kimyasal ve atıksulardan fenol biyolojik arıtım prosesleri ile arıtılarak 0.5- 1.0 mg/L altına düşürülebilir.

3.2. FENOL ÜRETİMİ

Fenol kömür katranından elde edilir; katranın ikinci damıtılmasında (170°-230°C) elde edilen petrol, daha çok naftalin ve fenolden oluşur. Naftalin kolayca billurlaştığı için, karışımdan ayrılması kolaydır; ama fenolü geri kalan elementlerden ayırmak için kostik soda çözeltisiyle özütleme yapmak gereklidir. Bu işlem sonunda, mineral bir asit ile tepkimeye sokulduğunda fenol verecek olan sodyum fenoksit elde edilir. Fenol damıtılarak ayrıştırılır ve billurlaştırılır.

Sanayi yönteminde daha çok, başlama noktası benzen olan sistemlerden yararlanılmış, fenol doğrudan doğruya SO₃H, Cl⁻ gibi köklerin ya yükseltgenmesi sonucu elde edilmiştir.

3.2.1. Doğrudan Yükseltgeme

Benzenin yükseltgenmeye direnci ve yükseltgeme sonucu elde edilen fenolün verimi düşük olur. Bu yüzden tepkime sırasında yüksek sıcaklık ve oksijen basıncı gereklidir. Bir kez fenol oluştuktan sonra, öteki türevlerin elde edilmesi kolaylaşır. Ama, işlem çok uzun sürdürülürse, aromatik halka bozulabilir. Bu doğrudan yükseltgeme yöntemini kısıtlar ve dolaysız yükseltgemenin yeğ tutulmasına yol açar.

3.2.2. Benzenin Sülfonlanması ve Hidrolizi

Benzen ilk olarak derişik H_2SO_4 ile sülfonlanır ve tepkime karışımından sodyum tuzu olarak ayrılır. Daha sonra, sodyum benzenülfat $300^\circ C$ 'ta NaOH ile eritilir. Sodyum fenatı yansızlaştırmak için mineral asit kullanılır ve fenol elde edilir [5].

3.2.3. Benzenin Klorlanması

Bu yöntem, Dow yöntemi diye adlandırılır ve benzen klorürün kostik soda çözeltisi ile hidrolizine dayanır. Bu yöntemin sanayide kullanılmasının güçlüğü, benzen halkası ile klor arasında oluşan kuvvetli bağdan gelir.

3.2.4. Kumin Yöntemi

Son yıllarda geliştirilen bu yöntem, fenol elde etmede kullanılan ana kaynak olmuştur. İzopropil benzen (yada kumin) atmosferi, oksijeniyle yükseltgenip su ile parçalanırsa fenol ve aseton veren hidroperoksit elde edilir [6].

3.3. FENOLLERİN KULLANIM ALANLARI

Fenol, çok geniş kullanım alanına sahiptir.

3.3.1. Reçine Üretiminde

En önemli endüstriyel plastiklerden sayılan bakalit (fenol formaldehid) ilk geliştirilen

sentetik fenolik polimerdir. Mukavemeti ve sertliği yüksek, sıcaklığa ve kimyasal etkilere dayanıklı kolay uygulanan ve oldukça ucuz plastik turdr. Cam lifi, pamuk ve odun talaşı pekiştirilerek mukavemet ve toklukları arttırılır. Elektrik ve oto endüstrisinde çeşitli parçaların üretiminde ayrıca levha halinde mobilya ve yapılarda, kaplama ve yapıştırma işlerinde kullanılırlar. Fenolik reçinelerin çoğu fenol (C_6H_5OH) ile formaldehit (CH_2O)ten elde edilir. Fenolik reçinelere dayanan plastiğin ilki 1907'de elde edilmiş ve ismine bakalit denilmiştir.

Fenolik reçineler plastik sanayisinde çok büyük rol oynamaktadır [7, 8]. Çünkü mliyeti düşük olup, mukvemet ve dayanıklılık gibi çok faydalı tarafları vardır. Çeşitli miktarlarda pigment (boya), bağlayıcı maddeler veya plastik yapıcı gibi farklı maddeler katarak fenolik reçinelerin özellikleri değiştirilebilir. Böylece elektrikli ev letleri, yaprak reçineler, fren balataları için yapıştırıcı, ısı izolasyonları, ağaç lifleri, kontraplak yapıştırıcıları, koruyucu kaplama gibi alanlarda kullanılır. Fenolik reçineler, toz ve sıvı halde bulunabilirler. Kontrol plakların laminesinde, izolasyonunda, tekerlerin aşınan yerlerinin onarımında, fren balatasında bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, elektrikli aletlerin tellenmesinde, telefon nakil sistemlerinde, bağlayıcı ve kapayıcılarda kullanım alanları bulunmaktadır.

3.3.2. Deterjan retiminde

Deterjan retiminde kullanılan alkil fenoller de fenolden türetilmektedir.

3.3.3. Azo Boyar Ve Plastik Maddeler

Plastiklerin en önemli bileşenlerinden olan fenoller, dünyada ve Türkiye'de en çok fenolik reçine üretiminde, kauçuk işleme, izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanklı malzemelerin imalinde kullanılmaktadır. Fenoller ayrıca boya ve pestisidlerde de hammadde olarak kullanılır. Boya endüstrilerinde kullanılan klorofenoller, reçine, antioksidan ve plastikleştiricilerde kullanılan alkil fenoller, yüzey aktif maddeler de yine fenolden elde edilirler.

3.3.4. Patlayıcı Madde Yapımında

Pikrik asit, benzen halkasının 2, 4 ve 6 konumlu karbonlarda hidrojen yerine nitro (NO₂) grubu bulunduran fenoldür. Mineral asitleri kadar kuvvetli bir asit olan pikrik asit, klorbenzen veya fenolden elde edilmektedir. Patlayıcı özelliğinden dolayı patlayıcı olarak; boya sanayiinde sarı boya olarak kullanılır. Fenol aynı zamanda büyük miktarda amonyum tuzu olarak patlayıcı madde üretiminde kullanılan pikrik asit 2, 4, 6-trinitrofenol bileşiminde kullanılır.

3.3.5. Zararlı Ot ve Böcek Öldürücüler

Klorofenoller ise benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor i ceren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir. Bakteri, böcek ve zararlı ot öldürücü olarak kullanılan bu bileşiklerin büyük bir bölümü fenolün klorla tepkimeye sokulmasıyla, bazılarıda poliklorlu benzenin hidrolizi ile elde edilir [9, 10].

3.3.6. Fotoğrafçılık

Hidrokinon oda sıcaklığında çok hızlı bir indirgeme maddesi olduğundan fotoğrafların banyosunda kullanılır. Siyah beyaz baskılarının kontrastını arttırabilmek için hidrokinon çözeltisi kullanılmaktadır. Siyah-beyaz film ya da fotoğraf kâğıtlarının banyo edilmesinde kullanılan geliştirici banyolar fenol ve fenol türevi maddeleri içerirler. Pozlandırma sırasında ışık görmüş gümüş bromür taneciklerinin siyah metalik gümüşe dönüştüren asıl madde olarak; metol, hidrokinon, klorkuinol, glisin, aminofenol, amidol, fenidon kullanılmaktadır. Bazen bu maddelerden bir tanesi tek başına kullanılırken, bazen birkaç tanesi birlikte kullanılmaktadır.

3.3.7. İlaç Endüstrisi

Fenol, tahriş edici özelliğinden dolayı mikrop kırıcı olarak kullanılmamakla birlikte, öteki mikrop kırıcıların yapımında standart sayılmakta ve iyi bir mikrop kırıcı olan

salisilik asit üretiminde sentetik bir ara madde olarak kullanılmaktadır. Salisilik asit ise asetilsalisilik asit (aspirin) üretiminde kullanılır. Fenolden elde edilen pikrik asitten, merhem yapıldığından yanık tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca dezenfektan olarak ve bazı tıbbi preparatların (göz, burun damlaları, ağrı kesici merhemler, boğaz pastilleri ve spreylere gibi) içerisinde bulunmaktadır. Bunun dışında biyolojik örneklerden DNA'yı ayırmak için kullanılır. Tıp ve diş hekimliğinde antiseptik olarak alkil, difenil ve klor kompleksleri halinde kullanılır. Hekzaklorofen, suda çözünmeyen fakat organik çözücülerde, seyreltik alkali solüsyonlarda ve sabunlarda çözünebilir beyaz kristalize bir tozdur ve bakteriyostatik etkilidir. Fenol (%5'lik) ortam, laboratuvar bankaları, ameliyathane odaları dezenfeksiyonunda kullanılır. Krezol ve ksilenoller kömür katranı türevleri olup fenol benzeri bileşiklerdir. Genellikle sanitasyon amacıyla kullanılırlar

3.3.8. Naylon İmalatı

Naylon imalatında kullanılan sikloheksanol ve epoksi reçinelerinin hammaddesi olan bifenol-A için de büyük miktarda fenol bulunmaktadır.

Ayrıca fenoller, yağ rafinerileri, kok fırınları (karbonizasyon prosesleri), fiberglas üretimi vb. gibi bir çok endüstri alanında da kullanılmaktadır.

3.4. FENOLÜN ÇEVREYE ETKİLERİ

Fenol ve fenol bileşikleri, doğal maddelerin parçalanmaları, endüstriyel aktiviteler ve tarımda kullanılan kimyasallar sonucu sulara karışmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme sularında bulunabilecek maksimum fenol türevlerini; 2,4,6-triklorofenol için 200 µg/l, pentaklorofenol için 9 µg/l, 2-klorofenol için 10 µg/l ve 2,4-diklorofenol için 40 µg/l olarak belirtmiştir. US-EPA'nın Federal Kayıt Listesinde, onbir tane fenol türevi, insan sağlığı açısından tehlikeli kabul edilmiştir. □

ABD'de dökümhaneler için atıksularındaki maksimum fenol miktarı, 0,1 ile 0,5 mg/l arasındadır [11,12]. Türkiye'de ise Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004) ve İski Atıksulara Deşarj Yönetmeliklerine göre, atıksu altyapı tesislerine deşarjında

öngörülen atıksu standartlarında, maksimum fenol miktarı 10 mg/l olarak belirlenmiştir.

Fenoller, deniz hayatı için de tehlikelidir. Fenollerin deniz sularında bulunmaları sonucu balıklar ve diğer canlı türleri olumsuz etkilenir. Fenolün, deniz sularında serbest amonyak ile beraber bulunması halinde, balıkların bünyelerine geçişi hızlanmaktadır. Ayrıca fenol ve türevleri, sulardaki oksijen ihtiyacını arttırmaktadır [13, 14].

3.5. FENOL ARITIM YÖNTEMLERİ

Doğal organik maddeler, genellikle değişik özellikteki organik maddelerin karışımı şeklinde tarif edilir. Bu özellikler; asitlik, molekül kütlesi ve moleküler yapılarıdır. Çoğunlukla sularda fazla miktarda bulunan organik maddeler ise fenolik ve karboksilik yapıdaki maddelerdir.

Çeşitli atıklardaki fenol uzaklaştırma prosesleri olarak, aktif çamur prosesleri gibi biyolojik yöntemler ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu proseslerin, fenolün yeniden kazanımı konusunda zorlukları vardır. Aktif karbon kullanarak adsorpsiyon işlemleri, iyon değiştirme prosesleri ve katı ekstraksiyon prosesleri, yüksek oranlarda arıtmalar için kullanılabilir. Membran filtrasyonu, iyon değişimi/adsorpsiyon metodları, ozonlama/biyolojik yöntemler ve katyonik maddeler ile yapılan koagülasyon işlemi fenol uzaklaştırmada kullanılan metodlardır [15,16].

Arıtma havuzları, aktif çamur prosesleri, damlatmalı filtreler ve oksijensiz sabit film reaktörleri gibi arıtma yöntemleri biyolojik olarak organik maddelerin arıtılması amaçları ile geliştirilmiştir. Biyolojik arıtım yöntemlerinde en iyi sonuçlar, 5–85 gün alkoyma süresi ve 10 °C'den düşük sıcaklıklarda elde edilmektedir. Bunun yanında, amonyak ve azot içeriği sınırlayıcı bir faktördür. Biyolojik yöntemler, etkili arıtma sistemleri olmasının yanında, fenolün kullanılan bakteri için toksik olduğu durumlarda, ilk aşamada ozonlama prosesi ile uygulandığında yüksek verimler elde edilebilmektedir. Ancak ozonlama prosesi de pahalı bir yöntemdir. Bunun dışında, fenolün biyolojik olarak arıtımı genellikle oksijenli (aerobik) ortamlarda, fenolü

enerji kaynağı olarak kullanan mikroorganizmalar yoluyla gerçekleşmektedir [17]. Biyolojik ve biyokimyasal fenol giderme yöntemleri diğer arıtım proseslerine göre daha pahalı olmasına karşın kimyasal oksidasyon yöntemlerine göre ise daha ekonomiktirler [18].

Kimyasal oksidasyon, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi ya da daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacıyla uygulanır. Kimyasal oksidasyon, serbest ya da bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin diğer bir deyişle değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanır. Klor, ozon, hidrojen peroksit, potasyum permanganat ve kalsiyum hipoklorit en sık kullanılan oksidanlardandır. Ozon güçlü bir oksitleyicidir. Atıksulardaki organik maddeler ve mevcut mikroorganizmalarla kolayca reaksiyona girer. Endüstriyel atıkların arıtılmasında ozon en çok fenol giderme, tat ve koku giderme ve siyanür giderme amaçları ile kullanılmaktadır. Ozonla arıtma etkili fakat pahalı bir yöntemdir.

Kalsiyum hidroksit (kireç) en çok kullanılan reaktiftir. Kimyasal oksijen ihtiyacını (KOI) gidermede pek etkili değildir (% 20–40). Ancak ağır metal uzaklaştırmada (% 90–99), bulanıklık, askıdaki katı ve yağların giderilmesinde çok etkili bir yöntemdir.

Adsorpsiyon kısaca, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına denir. Üzerinde tutundukları katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Granüler ya da toz haldeki aktif karbon en çok kullanılan adsorbenttir. KOI, amonyak ve azot uzaklaştırmada yaklaşık % 50 – 70 verim sağlar. Adsorbent olarak kullanılan diğer maddelerle de bu değere yakın verimler elde edilir. Bunlar; zeolit, kaolin, aktif alümina, bentonit gibi adsorbentlerdir. Fenoller için kullanılan sorbentler genelde iyon değiştiriciler ve yüksek yüzey alana sahip adsorbentlerdir. Bunlara örnek olarak, stiren-divinilbenzen kopolimer, iyon değiştirici reçineler verilebilir [19,20].

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters ozmos çok sık kullanılan membran prosesleridir. Membran prosesleri arasında ultrafiltrasyon ise en verimli olanıdır. Çünkü herhangi bir kimyasal eklenmesi gerekmemektedir ve yüksek uzaklaştırma

verimleri elde edilmektedir. İşletme maliyetleri ise düşüktür. Bu tekniğin dezavantajı konsantrasyon polimerizasyonu ve membranın kirlenmesidir [21, 22].

BÖLÜM 4

FENTON PROSESİNİN ATIKSU ARITIMINDA KULLANIMI

4.1. FENTON PROSESİ

Fenton reaksiyonu ilk olarak İngiliz kimyager Henry John Horstman Fenton tarafından bulunmuştur. Daha sonra Haber-Weiss mekanizması ile Fenton reaksiyonundaki baskın oksidant türün hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) olduğu ortaya konmuştur. Daha sonraları birçok araştırmacı bu reaksiyonun mekanizmasını açıklamaya yönelik çalışmalarda bulunmuşlardır [23]. Çoğu metaller katalitik etki ile oksidasyon olayını hızlandırma ve verimli kılma özelliğine sahiptir.

Bu metotta kullanılan Fenton reaktifi, hidrojen peroksit ve demir (II) tuzunun karışımı ile OH radikali üretilmesidir [24]. Günümüzde bu metot toksisitenin azaltılmasında, organik kirliliklerin yıkımında, biyolojik ayrışabilirliğin artırılmasında, $\text{BOİ}_5/\text{KOİ}$ gideriminde, koku ve renk gideriminde etkin olarak kullanılmaktadır [25].

Fenton metodunun avantajları mekanik aksamın basit olması, geniş sıcaklık aralığında çalışmaya olanak vermesi ve sudaki oksijen konsantrasyonunu arttırmasıdır. Ayrıca Fenton prosesi, oksidasyon ve koagülasyonu birleştirdiği için avantajlıdır. Atıksudaki kirleticileri oksidasyon yoluyla arıtımının yanında paralel olarak, koagülasyon yoluyla da ikinci bir giderim sağlamaktadır.

Prosesin avantajları ve dezavantajları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Prosesin avantajları ve dezavantajları.

Avantajları ☺	Dezavantajları ☹
İlk yatırım maliyetinin düşük olması	İlave kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtılabilirliğin arttırılması	Çamur oluşumu ve uzaklaştırma maliyeti
Toksik ve dayanıklı bileşiklerin giderilmesi	Uygun kimyasal reaksiyon şartlarının sürdürülmesinin zor olması
Düşük hidrolik bekletme süresi	Köpük kontrolü ihtiyacı
Kolay uygulanan proses olması	Korozyon problemi
Düşük çıkış KOİ değeri	

Fenton prosesinin atıksu arıtımındaki başarısı oksidatif katalitik bir sistemde yüksek oksitleyici özelliğe sahip olan hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır [26, 27].

Fenton prosesi ile arıtmada yapılacak ilk işlem ortamın pH aralığının 2-4 arasında olmasını sağlamaktır. Daha sonra ortama demir tuzları ve hidrojen peroksit ilave edilir ve karıştırma yapılır. Reaksiyon bekleme süresi sonunda çökelme gerçekleşir. Çökelme sonucu Fenton çamuru oluşur. Oluşan çamuru arıtılan atıksudan kolayca ayırmak mümkündür [28].

Fenton proses, bir oksidasyon prosesi olarak 1960'lardan sonra kullanılmaya başlanmıştır. Fenton proses, asidik şartlar altında Fe^{2+} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



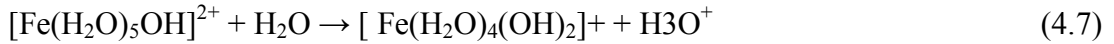
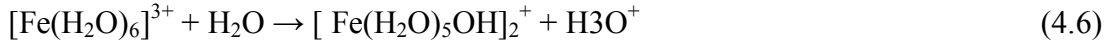
Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir. Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Fe^{2+} ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe^{3+} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.

4.2. PROSESTE OLUŞAN REAKSİYONLAR

H₂O₂ ve Fe²⁺ iyonları kuvvetli asidik ortamda genellikle daha karardır. H₂O₂ ve Fe²⁺ iyonları organik madde içeren bir su sistemine eklenirse kuvvetli asidik ortamda kompleks redoks reaksiyonlarını oluşturacaktır [30, 31, 32].



Oluşan OH radikalleri RH gibi organik maddeler ile tepkimeye girerler. Yukarıdaki gibi oluşan Fe (III) iyonları hidroksit iyonları ile demir hidroksit kompleksleri halinde bulunabilir.



Koagülasyon basamağı KOİ'yi azaltarak oksidasyon metodunun dezavantajlarını telafi edebilir [33].

4.3. PROSESE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

4.3.1. pH Etkisi

pH 3,5 değerinden daha düşük olduğunda giderim verimleri yeterli olabilmektedir. Çünkü redoks sistemi ve giderim asidik şartlar altında daha iyi gerçekleşir. Bu pH'ta Fe²⁺ iyonları ve H₂O₂ daha karardır. Buna karşılık Fe²⁺ iyonları pH 4'ten daha yüksek olduğunda kararlı değildir ve bu iyonlar, kolayca demir hidroksit

kompleksleri oluşturma eğilimine sahip olan Fe^{3+} iyonlarına dönüşür. Bu kompleks, pH 9'dan daha yüksek olduğunda $[Fe(OH)_4]^-$ şeklinde görülür. Bunun yanında H_2O_2 bazik ortamda kararsızdır. Ortamda oksijen bulunduğunda parçalanabilir ve oksidasyon yeteneğini kaybedebilir. Bu yüzden H_2O_2 ve demir iyonlarının etkili bir redoks sistemi oluşturması zor olur ve giderimde daha az etkili olurlar.

4.3.2. Demir Konsantrasyonun Etkisi

Demir sülfatın dozajı da giderim verimini etkiler. Dozaj artırımını giderimi kolaylaştırır. Demir sülfatın dozajı arttıkça hem redoks reaksiyonu tamamlanacak, hem de koagülasyon gerçekleşecektir [33].

4.3.3. Farklı Demir İyonlarının Etkisi

Bir çok uygulamada, eğer ortamda H_2O_2 ve organik maddeler varsa, katalitik döngünün çok çabuk gerçekleştiği ve bu yüzden Fe^{2+} yada Fe^{3+} tuzlarından hangisinin, reaksiyonun katalizinde kullanıldığının önemi olmadığı vurgulanmıştır. Bununla birlikte çok düşük dozlar kullanıldığında, bazı araştırmalar Fe^{2+} iyonlarının tercih edildiğini göstermektedir [34].

4.3.4. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonun Etkisi

H_2O_2 gerekli miktardan daha az kullanıldığında giderim verimi düşmektedir. Gerekli miktardan fazla kullanıldığında kirlenici giderimi daha yüksektir. Fakat KOİ değeri artma eğilimi gösterir. Bunun sebebi arıtılmış suda kalan hidrojen peroksit miktarıdır. Eğer hidrojen peroksit denge miktarına ek olarak atıksuya eklenirse KOİ değeri de artacaktır.

4.3.5. Sıcaklık Etkisi

Fenton prosesi reaksiyonunun hızı, sıcaklığın yükselmesiyle artmaktadır. Sıcaklık $20^\circ C$ 'nin altında olduğunda giderim veriminde belirgin bir düşüş görülmektedir. Bununla birlikte sıcaklık $40-50^\circ C$ 'nin üstüne çıktığında hidrojen peroksitten

yararlanma en aza inmektedir. Bunun sebebi hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanma hızının artmasıdır. Fenton prosesinde en uygun sıcaklık aralığı 20°C-40°C'dir [34]. Bu sonuçlar sıcaklığın artmasıyla redoks reaksiyonunun hızlandığını ve giderimin arttığını işaret etmektedir.

BÖLÜM 5

LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Fenton prosesinin birçok endüstriyel atıksudan renk, fenol ve KOİ giderimi için kullanıldığı literatürdeki çalışmalardan görülmektedir.

Organik bileşiklerin Fenton oksidasyonu, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir (II) tuzlarının bulunduğu çözeltilerde oldukça hızlıdır ve reaksiyon sırasında hidroksil radikalleri oluşur. Bu sistem Fenton reaksiyonu olarak bilinir ve atıksu arıtımı için kullanılır [35, 36, 37]. Fenton reaksiyonunun oksidasyon verimliliği pH 2-5 arasında ve H_2O_2/Fe^{+2} oranı 1:1 olduğunda en yüksek seviyededir. Bu reaksiyonun mekanizması birçok enzimatik reaksiyonlar [38]. ve organik bileşiklerin reaksiyonu için test edilmiştir [39]. Ancak Fe^{+2} ve Fe^{+3} kompleksleri, çok sayıda ara reaksiyon ürünleri ve bunların seri reaksiyonları için tamamen açıklanmamıştır. Ayrışan H_2O_2 ve HO_2 radikalleri Fe^{+3} iyonlarının formasyonu üzerinde önemli bir rol oynar.

Son yüzyılda Fenton tarafından geliştirilen eski reaktif sistem ve bu konu için araştırmacıların atıksu arıtımındaki uygulamalarını önemseyerek, bugün birçok çalışma yapmaktadırlar [40]. Fenton prosesindeki gelişmeler, UV-VIS /Ferrioxalate/ H_2O_2 uygulamasının, organik maddeler için foto-fentondan daha verimli olduğunu ortaya koymaktadır. Oksidasyon prosesinin avantajları, farklı endüstriyel atıksuların iyileştirilmesi amacıyla geniş bir şekilde çalışılmaktadır [41]. Kağıt fabrikaları, fiber üretimi, şarap endüstrisi, mantar endüstrisi, deniz alanlarındaki yağ [42], kahve üretimi [43] gibi farklı ağaç endüstrisinden kaynaklı atıksular fenton yöntemi ile arıtılabilmektedir.

Fenton sistemi (Fe^{+2}/H_2O_2), su ve atıksulardaki toksik ve/veya dayanıklı organik bileşiklerin oksidasyona karşı en ilgi duyulan tekniklerden biridir. [44, 45]. Bu tekniğin yüksek giderim verimliliği Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'ya oksidasyonu ve güçlü hidroksil radikalinin oksidasyonu ($HO\cdot$) olarak açıklanabilir. Hem Fe^{2+} hem de Fe^{3+} iyonları

koagülant oldukları için; fenton prosesi, arıtma prosesinde oksidasyon ve koagülasyonla birlikte iki kat arıtma fonksiyonuna sahiptir.

Endüstriyel su eldesi bilim adamlarının özellikle karşı karşıya kaldığı önemli ve zor bir problemdir. Düşük seviyelerdeki (ppb veya daha düşük) fenol kontaminasyonlarının büyük hacimlerde bertarafı oldukça pahalıdır. Aromatik halojenli bileşikler ve çeşitli alifatiklerin bir bozunum çalışmasında Fe^{+3}/H_2O_2 'i kullanmıştır [46]. Detaylı mekanistik çalışmalar bazı spesifik bileşiklerle uygulanmıştır. Bu bileşikler, fenol [47], 4-klorofenol [48], 2- ve 4-nitrofenollerdir. [49].

Arıtılmış alkolooid tesisi atıksularından inert KOİ ve renk gideriminde Fenton prosesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla yaptıkları deneysel çalışmalarda 20°C'de optimum değerler pH= 4, Fe^{+2}/H_2O_2 oranı 1, Fe^{+2} dozu 200 mg/L, H_2O_2 dozu 200 mg/L olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda KOİ için % 90 giderim verimi elde edilmiştir [50].

Bir başka çalışmada ilaç endüstrisi atıksularına Fenton prosesinin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Farklı ilaçlar içeren ve 900-7000 mg/L KOİ değerine sahip orjinal atıksuda çalışmalar yapmışlardır. Fenton prosesinde oksidasyon fazı için pH = 3,5 ve koagülasyon fazı için pH = 7 olarak belirlenmiştir. H_2O_2 / Fe^{+2} oranı (0,3 M H_2O_2 ve 0,002 M Fe^{+2}) KOİ giderimi % 45-65 arasında sağlanmıştır [51].

Bir başka grup yaklaşık 3000 ppm KOİ değeri olan endüstriyel atıksularda fenton prosesinin de uygulanabilirliği üzerine çalışmışlardır. $FeCl_3$ 'ün koagülant olarak kullanıldığı geleneksel arıtma yönteminde KOİ giderim verimi % 63 oranında sağlanmıştır. pH = $3\pm 0,2$, Fe^{+2} dozu = 400 mg/L, H_2O_2 = 400 mg/L şartlarında Fenton prosesini gerçekleştirerek KOİ gideriminde % 90'na ulaşmışlardır [52].

Bir başka çalışmada KOİ değeri oldukça yüksek olan bir atıksuyu Fenton prosesi ön arıtım olarak uygulanmıştır. KOİ gideriminde % 56,4 verim elde edilmiştir [53].

Kang ve grubu yaptığı çalışmalarında Fenton prosesi ile KOİ giderim mekanizmasının belirlenmesini, Fenton prosesi ve Fe^{3+} iyonları ile koagülasyonun renk giderimindeki etkinliklerinin karşılaştırılmışlardır. Tekstil atıksularının arıtımında Fenton prosesinin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Bu amaçla polivinilalkol (PVA) ve reaktif boyarmadde içeren sentetik atıksu kullanmışlardır. Renk gideriminin Fenton oksidasyon prosesi, KOİ gideriminin koagülasyon prosesi vasıtasıyla gerçekleştiğini belirtmişlerdir [54].

Bir diğer çalışmada anaerobik olarak arıtılmış sızıntı sularından Fenton koagülasyon prosesi ile organik madde giderimi araştırılmıştır. Çalışmada sızıntı suyunun anaerobik arıtımında reaktör olarak yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı kullanılmıştır. Bu şekilde arıtılan atıksuya Fenton prosesi ile ileri arıtım uygulanmışlardır. 200 mg/L H_2O_2 ve 300 mg/L $FeSO_4$ ile anaerobik olarak arıtılan atıksuda kalan KOİ' nin % 70' i giderilmiştir [55].

Bir başka grup çalışmalarında kimyasal koagülasyon, fenton prosesi ve iyon değiştiriciden oluşan bir proses uygulayarak sanayi bölgesi atıksularının tarımda sulama suyu olarak kullanılmasını araştırmışlardır. 100 mg/L PAC ve 1 mg/L polimer ilavesiyle gerçekleştirilen kimyasal koagülasyon aşamasında % 50' nin üzerinde KOİ giderimi sağlamışlardır. Fenton prosesinde optimum $FeSO_4$ ve H_2O_2 miktarını 100 mg/L olarak belirlemişlerdir [56].

BÖLÜM 6

MATERYAL VE METOT

6.1. KULLANILAN ATIKSU VE ATIKSUYUN KAREKTERİZASYONU

Bu çalışmada, kok kömürü üretim prosesi atık sularının kimyasal yolla ve Fenton prosesi ile arıtılması ve arıtım için optimum şartlar değerlendirilmiştir. Klasik kimyasal arıtmada kimyasal koagulant olarak demir klorür [FeCl₃], kireç [Ca(OH)₂] kullanılmıştır. Bu sayede uygun kimyasal madde ve dozunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Klasik kimyasal arıtmanın dışında ayrıca proses atık suları için ileri oksidasyon tekniklerinden Fenton prosesi denenmiştir. Kok kömürü üretim tesisinden oluşan atık suyun kimyasal arıtılabilirliğinin belirlenmesi için yapılan işlemler, laboratuvar çalışmaları ölçeğinde gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar çalışmasında kullanılmak üzere atık su numunesi, Karabük’de kok kömürü üretimi yapan bir fabrikadan temin edilmiştir. Elde edilen atık su herhangi bir ön arıtmaya tabi tutulmadan direkt olarak fabrikadan üretim esnasında oluşan nihai atık su niteliğindedir.

Çalışmada, Kok Kömürü Üretim tesisi çıkışından alınan atık suya Fenton prosesi uygulanmıştır. Fenton prosesi öncesi atık suyu karakterize etmek için akredite bir laboratuvar da yapılmıştır. Atık suya ait olan sonuçlar Çizelge 6.1’de verilmektedir. Deneyleerde fenol içerikli atık su seyreltilerek farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır.

Çizelge 6.1. Deneysel çalışmada kullanılan atık suyun özellikleri.

Parametreler	Analiz Sonuçları
KOI	8560 mg/L
BOI ₅	380 mg/L
AKM	106 mg/L
Bulanıklık	165 NTU
İletkenlik	13,72 μ s/cm
Yağ Gres	3684 mg/L
pH	9.14
Fenol	1800 mg/L
Amonyum	1860 mg/L

6.2. KULLANILAN REAKTÖR VE ÖZELLİKLERİ

Atık sudan fenolün giderimi için kullanılan deney düzeneği ise Şekil 6.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Fenol giderim çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.

Fenton prosesinin gerekleŖtiđi reaktördeki atıksu ise bir manyetik karıŖtırıcı ile karıŖtırılmıŖtır. Sıcaklığın etkisini incelemek için yapılan deneylerde düzenek bir sıcak su banyosunun içine alınarak sıcaklık kontrolü ve ayarlaması yapılmıŖtır.

6.3. FENOL ANALİZİ

özeltelerde fenol konsantrasyonu “Standard methods for examination of water and wastewater” göre yapılmıŖtır (APHA, 1992). Burada spektrofotometrik fenol analiz metodu kullanılmıŖ olup, metodun detayları aŖađıda aıklanmıŖtır. Fenol analizleri için spektrofotometrede bir kalibrasyon (Absorbans-Fenol konsantrasyonu) eğrisi hazırlanmıŖtır. Bu yöntemle elde edilen fenol konsantrasyonu fenol kiti kullanılarak elde edilen sonuçla kıyaslanmıŖtır. Kıyaslama yapıldıktan sonra numunelerde fenol ölümü hazır kitler kullanılarak yapılmıŖtır.

Gerekli reaktifler:

- a) Standart fenol zeltisi
- b) Amonyum hidroksit zeltisi (0.5 N): 35 mL konsantre NH_4OH (Merck) alınır ve distile su ile 1 litreye tamamlanır.
- c) Potasyum tampon zeltisi: 104.5 g K_2HPO_4 (Merck) ve 72.5 KH_2PO_4 1 Litre saf suda üzülür.
- d) 4-aminoantipyrine zeltisi: 2 g 4-aminoantipirin 100 mL saf suda üzülür.
- e) Potasyum ferri siyanit zeltisi: 8 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ saf suda üzülür ve saf su ile 100 mL ye tamamlanır. Haftalık olarak hazırlanır.

Analiz iŖlemi:

Örneklerdeki fenol konsantrasyonunu ölçmek için bir seri standart hazırlanır. Blank ve standart numunelerin hazırlanmasında saf su kullanılır. Stok fenol zeltisinden 100 mL ‘lik balon jojelere 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.80 ve 1.0 mg/L fenol zelteleri olacak Ŗekilde bir seri standart hazırlanır. Ve her bir balon jøjeye 2.5 mL 0.50 N NH_4OH zeltisi edilir ve hemen fosfat tampon zeltisi ile $\text{pH } 7.9 \pm 0.1$ ayarlanır. Ve zerine 1 mL 4-amino antipiridin zeltisi ilave edilir ve iyice

karıştırılır. Ve bununda üzerine 1 mL potasyum ferri siyanit çözeltisi ilave edilir ve karıştırılır. Ve balon jöjelerdeki çözelti saf su ile 100 mL 'ye tamamlanır. 15 dakika sonra blank ve standartların 500nm dalga boyunda absorbansları okunarak konsantrasyon-absorbans standart doğrusu çıkarılır.

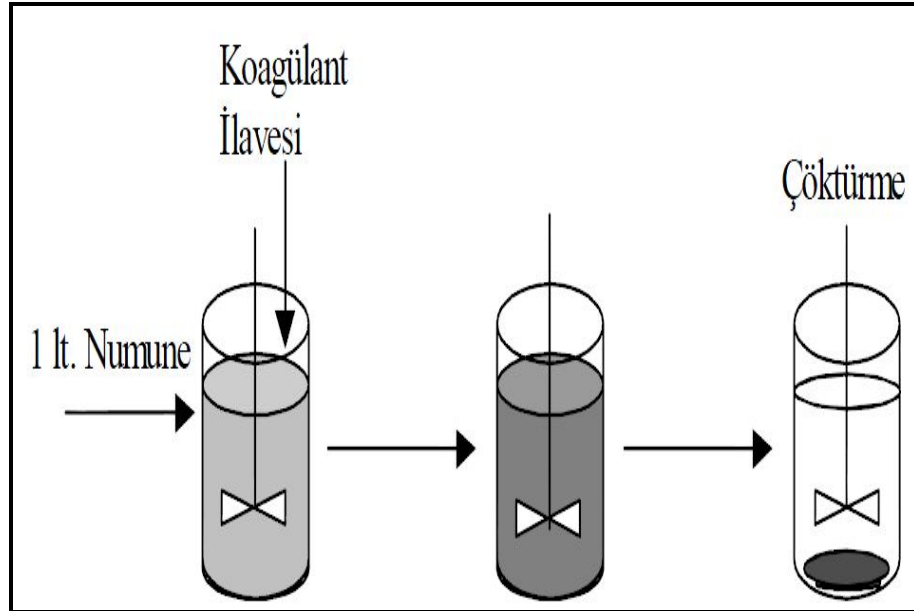
Fenton prosesi için deneysel çalışmada izlenen akış aşağıda verilmektedir.

- a) 500 mL atıksu numunesinin pH değeri 0,1 N H₂SO₄ ve 0,1 N NaOH kullanılarak istenilen çalışma aralıklarına getirildi.
- b) Farklı konsantrasyonlarda FeSO₄ ve H₂O₂ eklendi.
- c) Farklı sıcaklıklarda, farklı reaksiyon sürelerinde 150 rpm hızında karıştırıldı.
- d) Karıştırma sonunda numunenin pH'ı 7 değerine getirildi.
- e) 60 dakika beklenerek çökme tamamlandı.
- f) Arıtılmış atıksu numunesi filtreden geçirildi.
- g) Filtreden geçirilen numunede KOI ve fenol konsantrasyon ölçümleri gerçekleştirildi.

BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kok kömürü üretim endüstrisi atıksularının kimyasal arıtılabilirliğinde kullanılan kimyasalların tamamı için kirletici giderme verimleri, yapılan deneysel çalışmalarla araştırılmıştır. Kok kömürü üretimi atıksuyunun kimyasal arıtılması çalışmalarında farklı kirletici parametreleri için farklı sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 7.1’de verilen ve laboratuarda denenen jar test çalışmaları neticesinde, uygun pH ve kirletici parametrelere ait en yüksek oranda giderme verimlerinin elde edildiği farklı kimyasallar ve bunlara ait uygulamalar Çizelge 7.1, 7.2 ve 7.3’de verilmiştir. Atıksuyun giriş değerleri 1800 mg/L fenol, 8560 mg/L KOI ve 1860 mg/L amonyum olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.1. Jar test prosedürünün akım şeması.

Çizelge 7.1. Jar testi optimum pH sonuçları.

Değerler (mg/L)	Ph:4	Ph:5	Ph:6	Ph:7	Ph:8	Ph:9
Fenol	856	849	846	833	848	835
KOI	6630	6790	6320	6430	6620	7480
Amonyum	1770	1760	1720	1750	1710	1760

Çizelge 7.2. Koagülant olarak FeCl₃ kullanıldığı durumda giderim sonuçları.

Değerler (mg/L)	0,075 gr FeCl ₃	0,15 gr FeCl ₃	0,20 gr FeCl ₃	0,30 gr FeCl ₃	0,40 gr FeCl ₃
Fenol	1480	1270	846	831	827
KOI	9630	9010	6320	6010	5700
Amonyum	1810	1790	1720	1690	1630

Çizelge 7.3. Koagülant olarak Ca(OH)₂ kullanıldığı durumda giderim sonuçları.

Değerler (mg/L)	0,15 gr Ca(OH) ₂	0,30 gr Ca(OH) ₂	0,40 gr Ca(OH) ₂
Fenol	839	826	822
KOI	5800	5500	5400
Amonyum	1340	1320	1320

Kimyasal arıtım için yapılan jar testi çalışmalarında optimum pH 6 olarak bulunmuştur. Koagülant olarak FeCl₃ ün optimum dozu 0.3 gr olarak bulunmuştur. 0.4 gr FeCl₃ kullanıldığı durumda giderim veriminde çok ciddi değişiklik olmadığı için 0.3 gr FeCl₃ optimum koagülant olarak alınabilir. Koagülant olarak Ca(OH)₂ kullanıldığı durumda optimum miktar 0.3 gr olarak bulunmuştur.

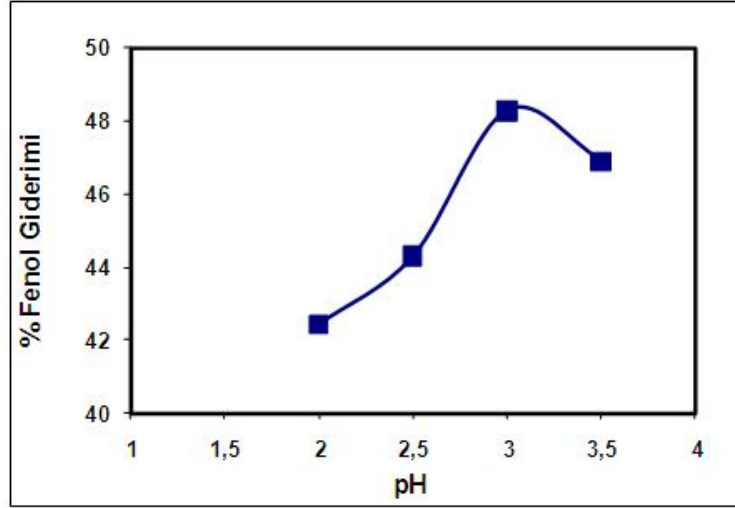
Kok kömürü üretim endüstrisi atıksularının kimyasal arıtıma alternatif olarak Fenton prosesi kullanılmıştır. Fenton prosesi ile kok kömürü üretim tesisi atıksularından fenol ve KOİ giderimi verimi üzerine etki edecek en önemli parametreler:

- a) pH 'sı
- b) Demir tuzu miktarı
- c) Reaksiyon süresi
- d) Fenol konsantrasyonu
- e) Hidrojen peroksit miktarı
- f) Sıcaklık

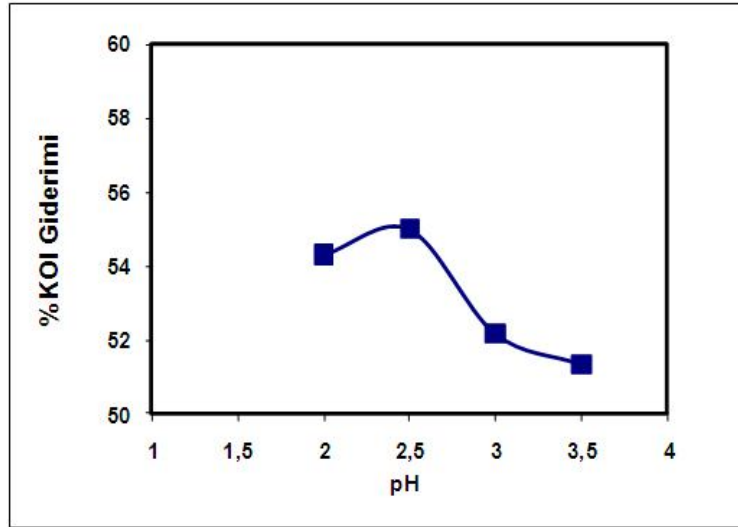
şeklinde ifade edilebilir. Bu parametreler için elde edilen deneysel veriler aşağıda değerlendirilmiştir.

7.1. pH ETKİSİ

Fenol içeriği yüksek kok kömürü atıksularının Fenton prosesi ile arıtılmasında pH'nın etkisini belirlemeye yönelik çalışmalar, pH:2, pH:2,5, pH:3 pH:3,5 değerleri için, 1.2 mM H₂O₂ ve 100 mg Fe⁺² konsantrasyonları sabit tutulmak koşulu Fenton prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Atıksuyun pH değeri alkaliniteye bağlı olarak 0,1 N H₂SO₄ ve 0,1 N NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Atıksuyun pH değeri 9.1'dir. Fenton prosesi ile farklı pH'lardaki KOİ ve fenol giderim eğrileri Şekil 7.2'de ve Şekil 7.3' de verilmektedir. pH 3 de en yüksek giderim değerine ulaşmıştır. Fenton proseslerinin doğası gereği pH önemli bir rol oynamakta olduğu görülmektedir [57]. Asidik pH larda Fenton reaktiflerinin sağladığı oksidasyon potansiyelinin daha kararlı yapıda bulunduğu ve pH değeri yükseldikçe H₂O₂ hızla bozunarak organik kirlilikleri oksitleme özelliğini kaybetmektedir. pH düşükçe ortamın oksidasyon potansiyeli de o oranda artmaktadır.



Şekil 7.2. Fenol gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi (1.2 mM H₂O₂, 100 mg Fe⁺², 23 °C, t=60 dakika).

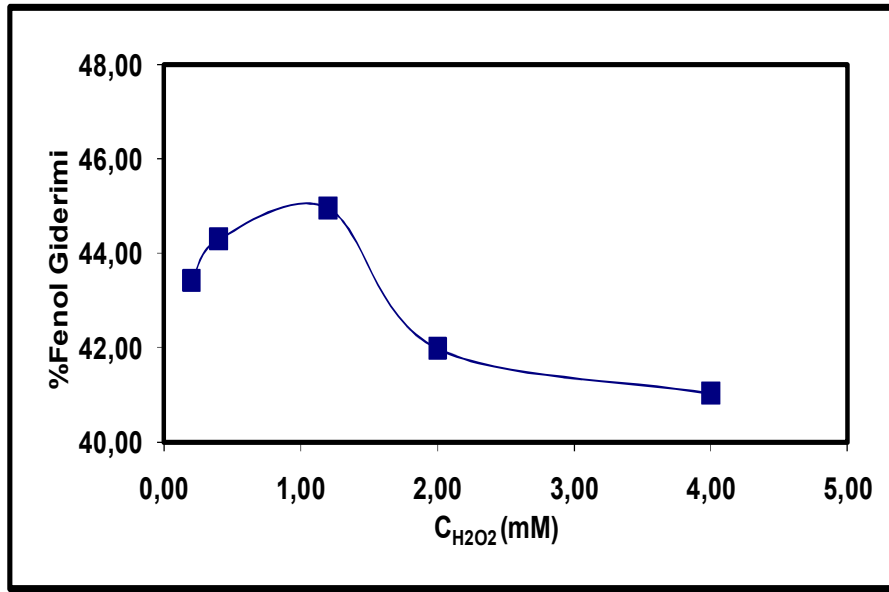


Şekil 7.3. KOI gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi (1.2 mM H₂O₂, 100 mg Fe⁺², 23 °C, t=60 dakika).

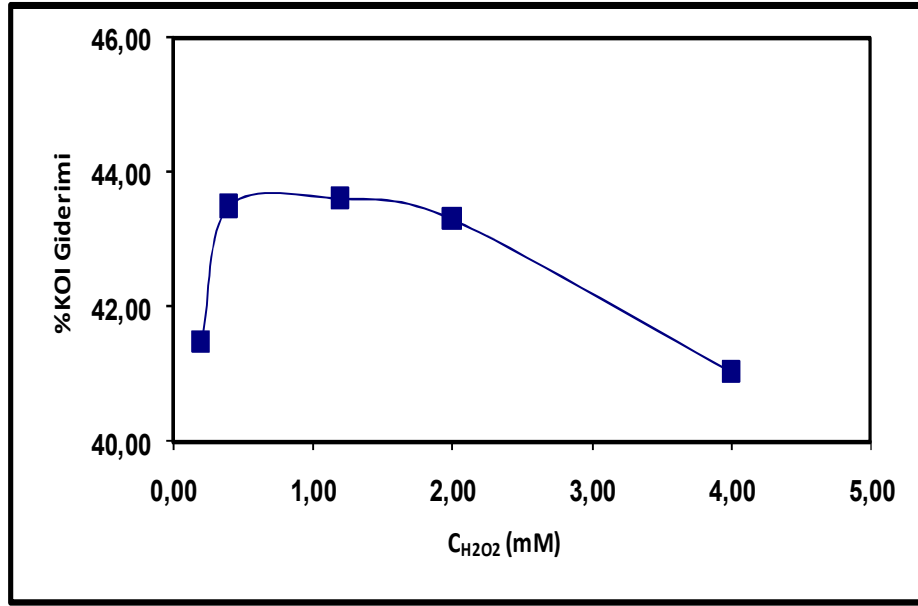
7.2. H₂O₂ KONSANTRASYONUNUN ETKİSİ

H₂O₂ Fenton oksidasyonu reaksiyonlarının gerçekleşmesinde ve dolayısıyla OH• radikallerinin oluşumunda önemli rol oynamakta ve OH• lerinin oluşumunu arttırmaktadır. Ancak belirli bir kirletici madde konsantrasyonu için optimum bir H₂O₂ konsantrasyonu vardır, kirletici madde konsantrasyonu artmadıkça H₂O₂ miktarının artmasının giderim verimi üzerinde fazla etkisinin olmadığı ve gereksiz

H₂O₂tüketiminin olduğu gözlemlenmiştir. Belli bir H₂O₂değerinden sonra giderim verimi sabit kalmaktadır. Çünkü ortamda oluşan OH• radikali kirlenici ile yarış içinde olacaktır. fenol çözeltisinin arıtımında, hidrojen peroksit konsantrasyonunun artması ile fenol parçalanmasının bir noktaya kadar arttığı, daha sonra aynı kalma ve düşme eğilimi saptanmıştır. Bunun nedeni ise, yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonlarında, hidrojen peroksit, hidroksil radikallerinin oluşumunu engelleyerek, azalmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada optimum H₂O₂konsantrasyonu 1.2 mM olarak bulunmuştur. Fenton-benzeri proseslerde oksidan olarak kullanılan H₂O₂'in atırılmasının, ileri oksidasyon hızından ziyade oksidasyonun verimini olumlu yönde etkilediği bilimsel çalışmalarda ispatlanmıştır [58]. H₂O₂ konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi Şekil 7.4 ve 7.5'de verilmiştir.



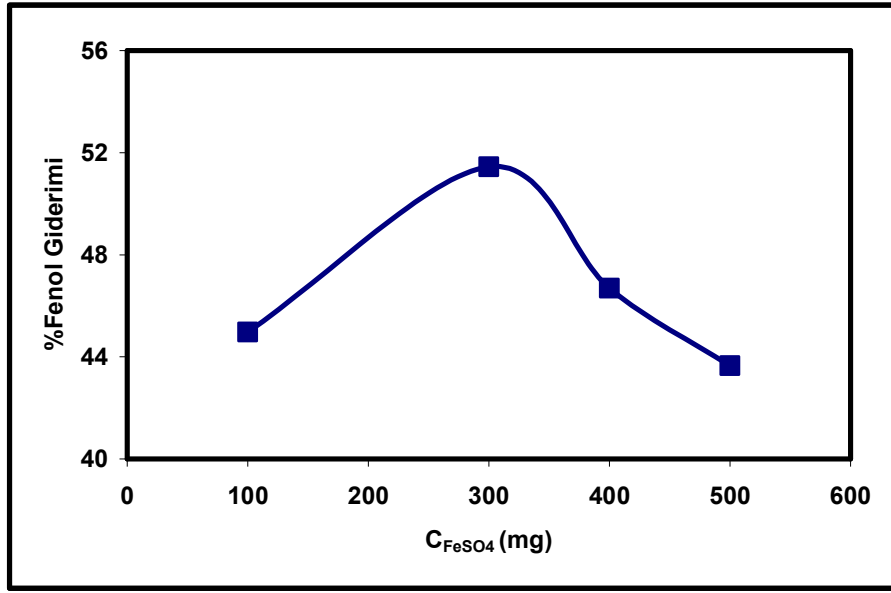
Şekil 7.4. H₂O₂ konsantrasyonunun fenol giderimine etkisi (100 mg Fe⁺², pH 3, 23 °C, t=60 dakika).



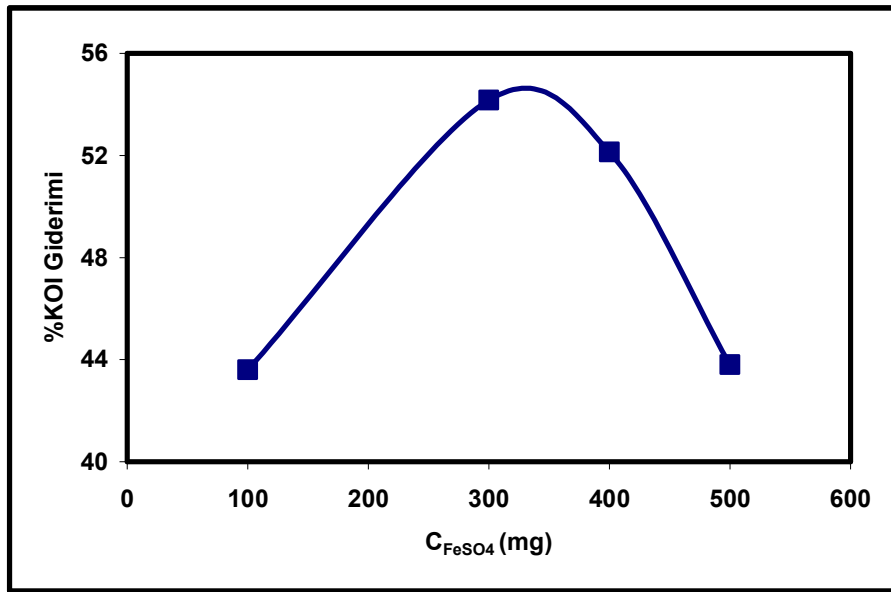
Şekil 7.5. H_2O_2 konsantrasyonunun KOI giderimine etkisi (100 mg Fe^{+2} , pH 3, 23 °C, t=60 dakika).

7.3. DEMİR SÜLFAT DOZUNUN ETKİSİ

Fenton prosesi ile kok kömürü atıksularının arıtılmasında katalizör olarak kullanılan demir sülfat konsantrasyonunun arıtma performansına olan etkisi araştırılmıştır. Çalışmalarda pH: 3.0 değeri ve 0.5mmol H_2O_2 dozu ile gerçekleştirilmiştir. H_2O_2 'nin ortamdaki oksidasyon etkinliğini kaybettiği anda pH ayarlanarak ortamdaki demir iyonları $Fe(OH)_3$ şeklinde çöktürülmüş ve üst fazda fenol ve KOI ölçümleri yapılmıştır. Böylece, Fe^{+2} iyonu konsantrasyonunun prosesin arıtma performansına olan etkisi belirlenmiştir. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil ve 7.6 ile Şekil 7.7'de verilmiştir.



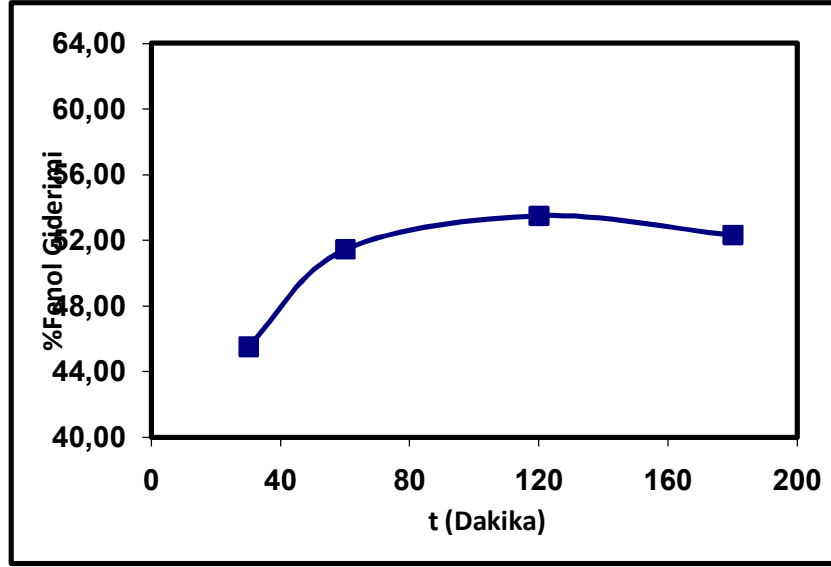
Şekil 7.6. $FeSO_4$ konsantrasyonunun fenol giderim verimine etkisi (1.2 mM H_2O_2 , pH 3, 23 °C, t=60 dakika).



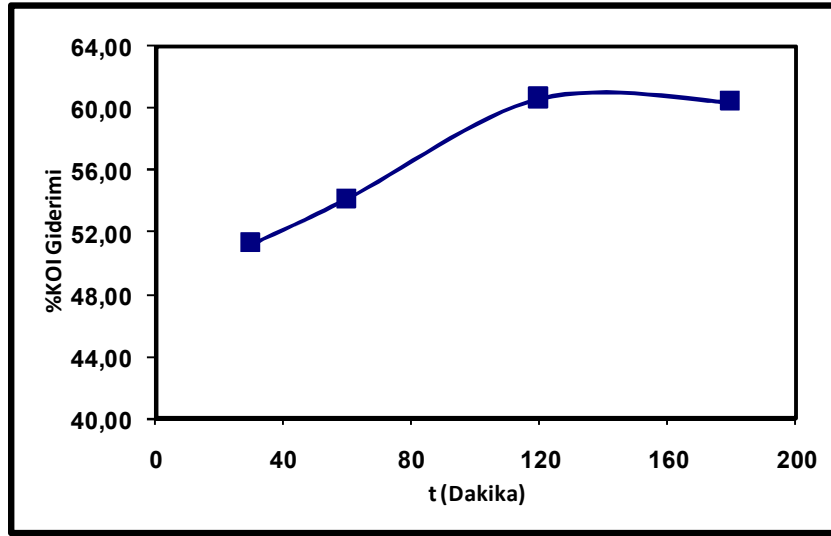
Şekil 7.7. $FeSO_4$ konsantrasyonunun KOI giderim verimine etkisi (1.2 mM H_2O_2 , pH 3, 23 °C, t=60 dakika).

7.4. REAKSIYON SÜRESİ ETKİSİ

Reaksiyon zamanı atıksudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir. Ağır kirlilik yüküne sahip atıksularda başlangıçtaki demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır. Reaksiyonun tamamlandığını belirlemek zahmetlidir. Serbest H₂O₂ çoğu atıksu analizinde girişime neden olur. pH: 7-10 değerlerine yükseltilecek veya bisülfid 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. Genelde reaksiyonun tamamlanabilmesi için, düşük organik içerikli atıksularda 1 saatin altında başarı sağlanırken, çok yüksek sürelerde ancak istenen oksidasyon verimlerine ulaşabilmektedir. Kok kömürü üretimi atıksulardan fenton prosesi ile yapılan giderimde reaksiyon süresinin etkisini tespit edebilmek amacıyla 30, 60, 120 ve 180 dakika gibi farklı reaksiyon sürelerinin etkisi araştırılmıştır. Şekil 7.10'da görüldüğü gibi maksimum giderim 120 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleşmiştir. Daha sonra sürenin artmasının reaksiyon verimi üzerinde çok da etkili olmadığı görülmüştür.



Şekil 7.8. Reaksiyon süresinin fenol giderimine etkisi (1.2 mM H₂O₂, 300 mg Fe⁺², 23 °C, pH 3.0).

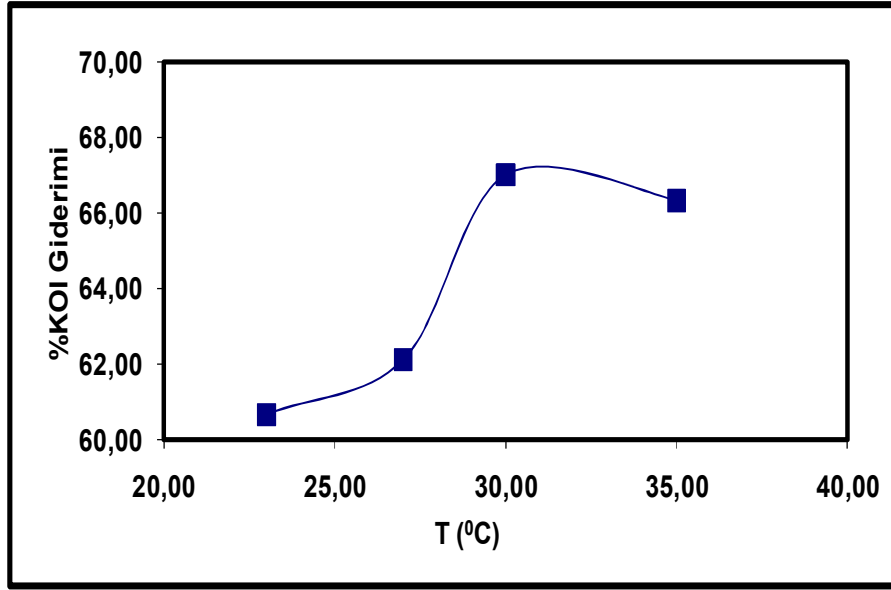


Şekil 7.9. Reaksiyon süresinin KOI giderimine etkisi (1.2 mM H₂O₂, 300 mg Fe⁺², 23 °C, pH 3.0).

7.5. SICAKLIK ETKİSİ

Fenton prosesinde sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızı artmaktadır. Ancak, sıcaklığın 40-50 °C'nin üzerine çıkmasıyla hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanması arttığından 25-35 °C arasındaki sıcaklıklar fenton proses için tavsiye edilmektedir. Fenton prosesle giderim veriminin sıcaklığın 20 °C'den 40 °C'ye artmasıyla arttığını

ve Fenton prosesle optimum sıcaklığın 30 °C ile 40 °C aralığı olduğunu belirtmişlerdir [59]. Kok kömürü atıksularının fenton prosesle gideriminde sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla 23, 27, 30, 35 C de pH 3.0, 300 mg FeSO₄, 1.2 mM H₂O₂ ve 120 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilen sonuçlar Şekil 7.9 da verilmiştir.



Şekil 7.10. Sıcaklığın KOİ giderimine etkisi (1.2 mM H₂O₂, 300 mg Fe⁺², pH 3.0, t=120 dakika).

7.6. FENTON PROSESİN İŞLETME MALİYETİ

Fenton proses ile KOİ ve fenol gideriminde maliyet büyük ölçüde, atıksuyun debisi, karakteristiği ve kullanılan reaktörün biçimine bağlıdır. Yapılan bir çalışmada poliester boyama çıkışlarından Fenton proses ile KOİ giderimi için işletme maliyetini 0.23 \$/m³ olarak hesaplanmıştır [60]. Bir başka çalışmada, bir tekstil atıksuyundan Fenton proses ile KOİ ve renk gideriminin işletme maliyetinin, laboratuvar ve çamur bertaraf maliyetlerini hariç tutarak, 0.59 \$/m³ olduğunu hesaplanmıştır [61]. Ayrıca; Fenton prosesin, ozon ve ozon/H₂O₂ proseslerine göre birim atıksu arıtım maliyetinin daha ekonomik olduğunu belirtilmiştir [62].

BÖLÜM 8

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Fenton prosete, pH, sıcaklık ve reaktiflerin konsantrasyonunun optimize edilmesi gerekmektedir. Fenton proses; kimyasal madde kullanımı, çamur oluşumu gibi dezavantajları mevcuttur. Ancak, fenton proses düşük maliyet, reaktiflerin (Fe^{2+} ve H_2O_2) toksik olmaması, homojen katalitik yapısından dolayı kütle sınırlamasının olmaması, teknolojinin basit olmasından dolayı oldukça caziptir. Fenton prosesi ile fenol giderim verimi üzerine başlangıç atıksu pH değeri, H_2O_2 konsantrasyonu, FeSO_4 konsantrasyonu, fenol konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve sıcaklık etkileri araştırılmıştır. Kok kömürü üretim prosesi atıksularının klasik Fenton yöntemi ile arıtılabilirliğine yönelik yapılan deneysel araştırmalarından elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- a) Fenton reaksiyonu, düşük pH değerlerinde ortamdaki mevcut oksidant formların daha uzun süre kararlı yapıda kalmalarından dolayı daha etkin olmakta, buna karşılık reaksiyon süresi de aynı oranda uzamaktadır. Başlangıç pH değerinin artması ile fenol giderme veriminin azaldığı görülmüştür. En yüksek fenol giderme veriminin pH 3 'te olduğu saptanmıştır.
- b) Fenton oksidasyonunun etkin olduğu pH değerlerini yalnızca FeSO_4 ilavesi ile sağlamak da mümkündür.
- c) Deneysel araştırmalarda, fenol içeriği yüksek kok kömürü üretim endüstrisi atıksuları için optimum çalışma koşulları olarak, 4.2 mM Fe(II) dozu ile elde edilen pH:3 ve 1.2 mM H_2O_2 dozu belirlenmiştir.
- d) 120 dakikalık reaksiyon süresinin uygun olduğu görülmüştür.

- e) Fenton prosesi ile arıtma yöntemlerinin kirlilik giderim verimliliklerinin yanında dezenfektan etkilerinin de olması diğer bir avantaj oluşturmaktadır.
- f) Organik kirlilik yükü ve bakteriyolojik açıdan yeniden kullanılmaya müsait atıksu özellikleri için Fenton prosesi tercih edilmelidir.
- g) Yapılan kimyasal arıtım ile kirlilik yükü azaltılmakta böylece kimyasal arıtımı takip eden arıtım prosesleri için uygun koşulların oluşumu sağlanmaktadır.
- h) Sonuç olarak, kok kömürü üretimi atıksularının hızlı ve verimli bir şekilde ön arıtılması Fenton prosesi ile mümkün olabilmektedir. Arıtma verimi atıksuyun kirlilik yüküne bağlıdır. Kirlilik yükü fazla olan atıksu numunelerini arıtmak için gerekli olan düşük pH değerleri asit ilavesi yapılmadan FeSO_4 dozu artırılarak sağlanabilmektedir.

ÖNERİLER

- a) Farklı fenolik bileşikler içeren gerçek atıksuların Fenton prosesi ile arıtılabilirliği ve elde edilen sonuçlar ortaya konulmalıdır.
- b) Atıksulardan fenol arıtma metotları ile hem işletme maliyeti hemde giderme verimleri açısından bir değerlendirme yapılabilir. Ayrıca ölçek büyütme (scale-up) çalışmaları ile maliyet sonuçları da ortaya konulmalıdır.
- c) Alıcı ortama deşarjlarda maksimum fenol konsantrasyonu ise 2 ppm (2mg/L) dir. Bu değere kok kömürü üretim endüstrisi atıksularının etkili bir ön arıtımı ile ulaşılabilir. Fenton prosesinin fenol içeriği yüksek atıksularda ön arıtım amacıyla kullanımı değerlendirilebilir.
- d) Fenton prosesinde kullanılan reaktiflerin (Fe^{2+} ve H_2O_2) toksik olmaması diğer arıtım ve ön arıtım proseslerine göre bir avantaj oluşturabilir.
- e) Fenton prosesin, ozon ve ozon/ H_2O_2 proseslerine göre birim atıksu arıtım maliyetinin daha ekonomik olduğunu söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. Liu H., and Liu Pan., “Coking wastewater treated by heterogeneous photocatalytic oxidation”. *Environmental Science & Technology* 13; 25-28 (2006).
2. Hua, I. and Hoffman M. R., “Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology”. *Environ. Sci. Technol.* 31; 2237 (1997).
3. Patterson, J.W. and Butterworths, *Industrial Wastewater Treatment Technology*, 2; (1985).
4. İnternet : Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği,
<http://www.cygm.gov.tr/CYGM/AnaSayfa/yonetmelikler.aspx?sflang=tr>
5. Solomons, G. and Fryhle, C., “Organic Chemistry”, Gürol Okay, Yılmaz Yıldırım, (2002).
6. Othmer, K., “Encyclopedia of chemical technology 3rd ed.”, *Wiley – Interscience, U.S.*, 17: 373-382 (1982).
7. Yıldız, Y., Bingül, Z., Demircioğlu ve N., Erdemez, “Aktif karbon kullanarak atıksulardan fenol giderimi”, *I. Ulusal Çevre Kongresi, Sivas*, 473 – 478 (2004).
8. Banat, F.A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S. and Hayajneh, O., “Adsorption of phenol by bentonite”, *Environmental Pollution*, 107: 391 – 398 (2000).
9. Viraraghavan, T. and Alfaro, F., “ Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite”, *Journal of Hazardous Materials*, 57: 59 – 70 (1998).
10. Barron, M., A., Haber, L., Maier, A., Zhao, J. and Dourson, M., “Toxicological review of phenol”, *U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC*, 2 – 8 (2002).
11. Davi, M., L. and Gnudi, F., “Phenolic compounds in surface water”, *Water Research*, 33(14): 3213 – 3219 (1999).
12. Cooper, V. and Nicell, J., “Removal of phenols from a foundry wastewater using horseradish peroxide”, *Water Research*, 30 (4); 954 – 964 (1996).
13. Baykan, A. R., “Türkiye çevre atlası”, *T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara*, 277; 343 – 344 (2004).
14. Roostaei, N. and Tezel, F. “Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption”, *Journal of Environmental Management*, 70: 157 – 164 (2004).

15. Sharp, E. L., Parsons, A. and Jefferson, B., "Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water", *Science of the Total Environment, Article In Press*,; 363(1-3): 183-94 (2005).
16. Kojima, T. Nishijima, K. and Matsukata, M., "Removal and recovery of phenol from FCC effluent", *Journal of Membrane Science*, 102: 43 – 47 (1995).
17. Bülbül, G. ve Aksu, Z., "Atıksulardaki fenol kirliliğinin serbest ve ca – aljinat'a tutuklanmış p. puida ile giderilmesinin kesikli karıştırmalı tepkime kabında karşılaştırmalı olarak incelenmesi", *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 21: 175 – 181 (1997).
18. Kojirowski, B. and Kurchaski, J., "Industrial waste disposal", *Pergamon Press, London*, 370 (1972).
19. Petrono, B. M., Lagana, A. and Russo, M. V., "Some applications of ligand exchange – I. Recovery of phenolic compounds from water", *Talanta*, 28: 215 – 220 (1981).
20. Hruby, M., Hradil, J. and Benes, M. J., "Interactions of phenols with silver (I), copper (II) and iron (III) complexes of chelating methacrylate-based polymeric sorbent containing quinoline groups", *Reactive and Functional Polymers*, 59: 105 – 118 (2004).
21. Amokrane, A., Comel C. and Veron, J., "Landfill leachates pretreatment by coagulation – flocculation ", *Water Research*, 31(11): 2775 – 2782 (1997).
22. Rios, G., Pazos, C. and Coca, J., "Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants", *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138: 383 – 289 (1998).
23. Sychev, A.Y. and Isak, V.G. "Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates", *Russian Chemical Reviews*, 64: 1105-1129 (1995).
24. Spetch, O., Wurdack, I. and Wabner, D., "Fenton's reagent in derabwasserreinigung, entsorga- magazin entsorgungswirtschaft". *Technische Universität München*, 11; (1996).
25. Bishop, F., "Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters". *Ind. Eng. Chem., Process Design & Development*, 7; 1110-1170 (1968).
26. Kuo, W.G., "Decolorizing dye wastewater with fenton's reagent". *Water research*, 26; 881-886 (1992).
27. Tang, W.Z. and Huang, P., "Stoichiometry of fenton's reagent in the oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants". *Environ. Techno.*, 18; 13-23 (1997).

28. Sevimli, M.F., Alp, K. ve Övez, S., “Tekstil boyar maddelerinin ozonla oksidasyonu İ.T.Ü. 7. endüstriyel kirlenme kontrolü sempozyumu”. **20-22 Eylül 2000 İstanbul, Bildiriler kitabı**,43-50 (2000).
29. Sun, J.H., Sun, S.P., Liang, G. and Qiao, L.P., “Degradation of azo dye amido black 10b in aqueous solution by fenton oxidation process”, **Dyes and Pigments**, (2006).
30. Kang, Y.W. and Hwang, K.Y., “Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process”, **Water research**, 34 (10); 2786-2790 (2000).
31. Kuo, W.G., “Decolorizing dye wastewater with fenton’s reagent”, **Water research**, 26; 881-886 (1992).
32. Külünk, A., “Tekstil endüstrisinde asit boyarmaddelerden kaynaklanan rengin fenton prosesi ile giderilmesi”, **Yüksek Lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, (2000).
33. Kuo, W.G., “Decolorizing dye wastewater with fenton’s reagent”, **Water research**, 26; 81-886 (1992).
34. Bishop, D.F., “Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters”, **Ind. Eng. Chem., Process Design & Development**, 7; 1110-1170 (1968).
35. Wardman, P. and Candeias, L.P., “Fenton chemistry: an introduction” **Radiation Research**, 145: 523-531 (1996).
36. Prausek, X., "Fenton reaction after a century", **Chem, Listy**, 89: 11-21 (1995).
37. Monteith, H.D., Parker, W.J., Bell, J.P. and Melcer, H., "Modeling the fate of pesticides in municipal wastewater treatment", **Wat. Env. Res.**, 67; 964-970 (1995).
38. Sawyer, D.T., Sobkowiak, A. and Matsushita., T., “Metal (Mlx ; M = Fe, Cu, Co, Mn) /hydroperoxide induced activation of dioxygen for the oxygenation of hydrocarbons: oxygenated fenton chemistry” **Chem. Res.**, 29: 409-416 (1996).
39. Walling, C., “Fenton's reagent revisited”, **Chem. Res.**, 8: 125-131. (1971).
40. Andreozzi R., Caprio V. Insola A., Longo G. and Tufano V. “Photocatalytic oxidation of 4- nitrophenol in aqueous TiO₂ slurries: an experimental validation of literature kinetic models”, **J. Chem. Tech. Biotech.**, 75; 131-136 (2000).
41. Legrini, O.; Oliveros, E. and Braun, A. M. “Photochemical processes for water treatment”. **Chem. Rev.** 93; 671-698 (1993).

42. González-Vila F.J., Verdejo T. and Martin F., "Characterization of wastes from olive and sugarbeet industries and effects of their application upon the organic fraction of processing agricultural soils", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 46; 213-222 (1992).
43. Maureen A., Ramírez E. and Garravay J.L., "Plant growth inhibitory activity of extracts of raw and treated pig slurry" *Journal of Science of Food and Agriculture*, 33; 1189-1196 (1982).
44. Kang, S.F., Liao, C.H. and Po, S.T., "Decolorization of textile wastewater by photo- Fenton oxidation technology", *Chemosphere*, 41; 1287-1297 (2000).
45. Kavitha, V. and Palanivelu, K., "Destruction of cresols by fenton oxidation Process", *Water Res.*, 39; 3062-3072 (2005).
46. Muszkat, L., Halmann M., Raucher, D. and Bir L., "Solar photodegradation of Xenobiotic contaminants in polluted well water", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 65: 409-417 (1992).
47. Pignatello, J. J., "Dark and photoassisted Fe⁺³ - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", *Environmental Science and Technology*, 26: 944-951 (1992).
48. Bauer, R. "Applicability of solar irradiation for photochemical wastewater treatment". *Chemosphere* 29: 1225-1233 (1994).
49. Kiwi, J., Pulgarin, C. and Peringer, P. "Effect of Fenton and photo- Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment". *Applied Catalysis B: Environmental*, 3: 335-350 (1994).
50. Tuncer, N., Aydın, A.F., Altınbaş, M. ve Kınacı, C., "Biyolojik olarak arıtılmış afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularından fenton prosesi ile inert koi ve renk giderimi, 2. ulusal çevre kirliliği kontrolü sempozyumu", *22-24 Ekim 2003 Ankara*, 276-282 (2003).
51. Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S.S., Balta, T.H., Ceribaşı, I.H., Sanin, F.D. ve Dilek, F.B., "Use of fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical U wastewater", *Journal of hazardous materials*, 136: 258-265 (2006).
52. Badawy, M.I. and Ali M.E.M., "Fenton's peroxidation and coagulation process for the tratment of combined industrial and domestic wastewater", *Journal of hazardous materials*, 136: 961-966 (2006).
53. Martinez, N.S.S., Fernandez, J.F., Segura, X.F. and Ferrer, A.S., "Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the fenton's reagent", *Journal of hazardous materials*, 101 (3): 315-322 (2003).

54. Lin, S.H. and Lo, C.C., "Fenton process for treatment of desizing wastewater", *Water Research*, 1 (8); 2050-2056 (1997).
55. Lau I.W.C., Wang, P. and Fang, H.H.P., "Organic removal of anaerobically treated l leachate by fenton coagulation", *Journal of environmental engineering*, 666-689 (2001).
56. Lin, .H., Chan, H.Y. and Leu, H.G., "Treatment of wastewater effluent from an industrial park for agricultural irrigation", *Desalination*, 128; 257-267 (2000).
57. MingChun, L., JongNan, C. and MingJer, L., "Oxidation of TNT by photo-fenton process". 1107–1114 (2004).
58. Arslan-Alaton Đ. ve Teksoy S., " Acid dyebath effluent pretreatment uses fenton's reagent". *Dyes Pigments*, 73; 31-39 (2007).
59. Malik, P.K. and Saha, S.K., "Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst", *Separation and Purification Technology*, 31: 241-250, (2003).
60. Azbar, N., Yonar, T. ve Kestiöglu, K., "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent", *Chemosphere*, 55: 35–43, (2004).
61. Birgöl, A. ve Solmaz, S.K., "Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması", *Ekoloji*, 15: 72-80, (2007).
62. Sevimli, M.F., "Post treatment of pulp and paper industry wastewater by advanced oxidation processes", *Ozone: Science and Engineering*, 27: 37-43, (2005).

ÖZGEÇMİŞ

Çağıl KOYMATCIK (YAMAN) 1980 yılında Karabük’de doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. Karabük Anadolu Lisesinden mezun oldu. 2005 yılında Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2006 yılında Kardemir A.Ş. de Kalite ve Güvence Müdürlüğünde Kimya Mühendisi olarak göreve başladı. 2008 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitimine başladı. Halen Kardemir A.Ş. de Kalite ve Güvence Müdürlüğünde Kimya Mühendisi olarak görevine devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Bağlarbaşı Mahallesi Harmanlar Mevkii
Ocak Sitesi A Blok No:5
SAFRANBOLU/ KARABÜK
Tel : (370) 7124795