

Neutralization of Wastewater Obtained from the Production of Alkyd Resins

**N.F. Aykan, I.H. Malikova, A.C. Efendi, E.M. Babayev,
C.T. Rustamova, N.R. Aliyeva, F.A. Yunusova**

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Academician M. Nagiyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (H. Javid ave., 113 Baku, AZ1143, Azerbaijan)

For correspondence:

Malikova Irada / e-mail: iradam@rambler.ru

Abstract

The main pollution index of wastewater contaminated with organic compounds – COD of wastewater obtained from the production of alkyd resins – varies between 20000-40000 mg/L. 50% reduction in the amount of organic compounds has been achieved in wastewater treatment using aeration, acid cracking, oxidation process and their combined methods. Chemical oxidation has been carried out with hydrogen peroxide and Fenton's reagent. Oxidation with hydrogen peroxide in an acidic medium led to the removal of 50% of organic compounds. This value in the Fenton reaction – advanced oxidation was up to 60%, the optimal mode of this process has been established.

Keywords: *alkyd wastewater, chemical oxygen demand (COD), aeration, acid cracking, Fenton reaction.*

DOI 10.52171/2076-0515_2022_14_04_115_128

Received 19.05.2022

Revised 10.12.2022

Accepted 12.12.2022

For citation:

*Aykan N.F., Malikova I.H., Efendi A.C., Babayev E.M., Rustamova C.T., Aliyeva N.R., Yunusova F.A.
[Neutralization of wastewater obtained from the production of alkyd resins]
Herald of the Azerbaijan Engineering Academy, 2022, vol. 14, no. 4, pp. 115-128 (in Azerbaijani)*

Alkid qətranlarının istehsalı zamanı alınan tullantı sularının təmizlənməsi

**N.F. Aykan, İ.H. Məlikova, A.C. Əfəndi, E.M. Babayev,
C.T. Rüstəмова, N.R. Əliyeva, F.A. Yunusova**

AMEA akad. M. Nəgiyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu (H. Cavid pr. 113, Bakı, AZ1143, Azərbaycan)

Yazışma üçün:

Məlikova İradə / e-mail: iradam@rambler.ru

Xülasə

Alkid istehsalı zamanı alınan tullantı sularının əsas kirlənmə göstəricisi tərkibində üzvi maddə saxladığı üçün KOE-nin qiyməti 20000-40000 mq/l arasında dəyişir. Tullantı sularının təmizlənməsində havalandırma, turşu krekinqi, oksidləşmə prosesi və bunların birgə kombinasiyaları tətbiq edilərək, tullantı sularındakı üzvi birləşmələrin 50–60% azalmasına nail olunmuşdur. Kimyəvi oksidləşmə hidrogen peroksiddə və Fenton reagenti ilə aparılmışdır. Hidrogen peroksiddə turş mühitdə oksidləşmə üzvi maddələrin 50% kənar edilməsi ilə nəticələnmişdir. Dərin oksidləşmə ilə gedən Fenton reaksiyasında bu qiymət 60%-ə qədər qalxmış, bu prosesin optimal şəraiti müəyyən olunmuşdur.

Açar sözlər: *alkid tullantı suyu, kimyəvi oksigen ehtiyacı (KOE), havalandırma, turşu krekinqi, Fenton reaksiyası.*

DOI 10.52171/2076-0515_2022_14_04_115_128

УДК 628.322; 628.31; 628.34

Обезвреживание сточных вод, полученных от производства алкидных смол

**Н.Ф. Айкан, И.Г. Меликова, А.Дж. Эфенди, Э.М. Бабаев,
Дж.Т. Рустамова, Н.Р. Алиева, Ф.А. Юнусова**

Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М. Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана (пр. Г. Джавида 113, Баку, AZ1143, Азербайджан)

Для переписки:

Меликова Ирада /e-mail: iradam@rambler.ru

Аннотация

Основной показатель загрязнения сточных вод органическими соединениями – ХПК (химическая потребность в кислороде) при производстве алкидных смол изменяется в пределах 20000-40000 мг/л. В работе описан метод, позволяющий достичь 50%-ного снижения количества органических соединений при очистке сточных вод с применением аэрации, кислотного крекинга, окислительного процесса и их комбинированных методов. Химическое окисление проводили перекисью водорода и реактивом Фентона. Окисление перекисью водорода в кислой среде привело к удалению 50% органических соединений. Это значение в реакции Фентона при усовершенствованном окислении составило примерно 60 %. Установлен оптимальный режим этого процесса.

Ключевые слова: *алкидные сточные воды, химическая потребность в кислороде (ХПК), аэрация, кислотный крекинг, реакция Фентона.*

Giriş

Sənayenin sürətli inkişafı ilə ekoloji problemlər gündən günə artmaqdadır. Bu problemlərlə mübarizə get-gedə aktual məsələyə çevrilməkdədir. İnkişaf etmiş ölkələrdə iqtisadiyyata fayda verən istehsalatla yanaşı bu istehsalatda ortaya çıxan ekoloji problemlərin həlli də mühüm əhəmiyyət daşıyır. İnsan həyatının ayrılmaz bir hissəsi olan ətraf mühitin və təbii sərvətlərin ən faydalı şəkildə istifadə edilməsi üçün paralel olaraq işlər aparılmıdır.

Təmizlənməsi çox çətin olan tullantı sularının bir növü də yağlı boyaların xam maddəsi olan alkid qətranlarının istehsalından alınan sulardır. Alkid qətranları “Üzvi maddələr, plastiklər və sintetik liflər” sənayesində efirləşmə prosesi nəticəsində alınır və tikinti, boya, avtomobil, örtük materialları sənayesində və s. geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Son 20-25 ildə ölkəmizdə bu maddələrin istehsalının artması ilə alınan tullantı sularının təmizlənməsi məsələsinə etinasız yanaşmamaq son dərəcədə vacibdir. Lakin alkid tullantı suları mövzusunda həyata keçirilən işlər olduqca məhduddur. Tullantı sularının fiziki-kimyəvi yollarda ilkin təmizlənməsinin tədqiqi vacibdir. Alkid qətranları polispirtlər və polifunksional turşuların kondensləşməsi reaksiyası nəticəsində alınan sintetik qətranlardır.

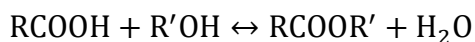
Məlum olduğu kimi təbiətdə qətranlar bitkilərdə bir yağın içində ərimiş halda və ya yapışqan maddələrlə birlikdə tapılır. Lakin qətranlar bitkilərdən təmiz halda alınmır, onları yağ maddələrinin reaksiyalarından əldə etmək olur. Hazırda təbii qətranların əvəzinə fiziki xassəcə eyni, kimyəvi xassəcə fərqli olan süni qətranlardan istifadə edilir. Süni qətranlar ən çox boya, örtük materialları, lak, yapışdırıcı və ion dəyişdiricilərin istehsalında tətbiq edilir. Boya və örtük materialları sənayesində

qətranlar bağlayıcı maddə olaraq istifadə olunur. Bağlayıcı maddə olaraq qətranlar səth üzərinə çəkilmiş boyanın fiziki müqavimətini təmin edir, yəni yapışma, cızılma, zərbəyə dayanıqlıq, estetiklik, kimyəvi maddələrə qarşı dayanıqlıq, korroziyaya qarşı dayanıqlıq, quruma müddəti kimi bir çox funksional xassələr bunun hesabına meydana gəlir.

Məlum qətran növlərindən poliefir qətranlar, standart alkid qətranları, nitrosellüloza qətranları, fenol qətranları, karbamid qətranlar, poliuretan qətranlar, epoksi qətranlar və s. misal göstərmək olar [1].

Polispirtlər və polifunksional turşulardan alınan və sintetik qətranların bir növü olan alkid qətranları [2] düz zəncirli maddələrdir. Belə quruluş qətranların istifadə sahəsini məhdudlaşdırır, ona görə də onlar digər maddələrlə modifikasiya olunaraq tez və yavaş quruyan, sərt və elastik xassəli fərqli qətranlar alınır. Ən çox modifikasiyaedici maddə kimi yağlar daxil edilir. Məsələn, poliamid qətranlarla modifikasiyadan xarici şərtlərə qarşı mükəmməl dayanıqlı və parlaqlığını uzun müddət qoruyan məhsullar alınır.

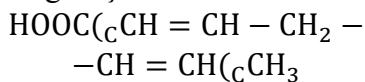
Efirləşmə reaksiyasının ümumi sxemi aşağıdakı kimidir:



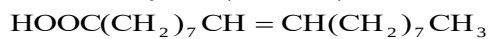
Efirləşmə reaksiyasının tərsi hidroliz reaksiyasıdır, belə ki, reaksiyanı efirləşmə istiqamətinə yönəltmək üçün suyu mühitdən çıxarmaq lazımdır. Polispirtlərin yağ turşuları ilə reaksiyası üçün 230-235°C və yaxşı qarışdırma tələb olunur.

Tədqiq edilən alkid istehsalında aşağıdakı maddələrdən istifadə edilmişdir:

Yağ turşuları:



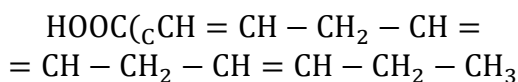
linolein turşusu: (50–57%)



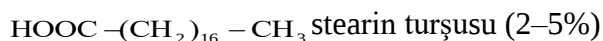
olein turşusu: (20–25%)



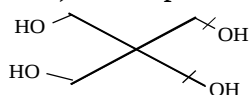
palmitin turşusu: (10–12%)



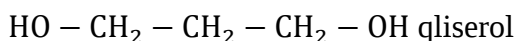
linolenin turşusu (5–9%)



1) Polispiirtlər:



Penta eritritol



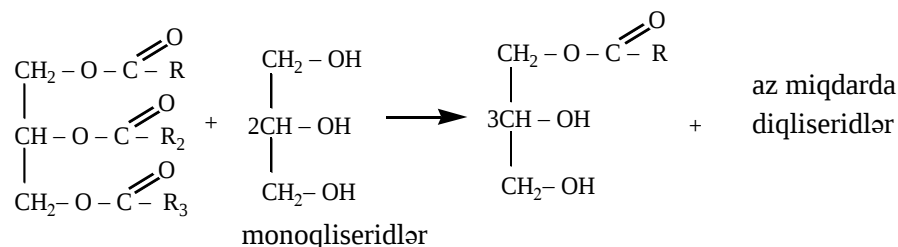
2) Anhidridlər: Ftal anhidridi; Malein anhidridi.

Alkidin alınması iki yolla həyata keçirilə bilər: ikimərhələli və birmərhələli. Birincidə reaksiyaya turşu daxil edilmədən öncə, yağ spirt ilə transefirləşməyə girməlidir (alkoliz), reaksiya monoqliserid alınması istiqamətində aparılmalıdır.

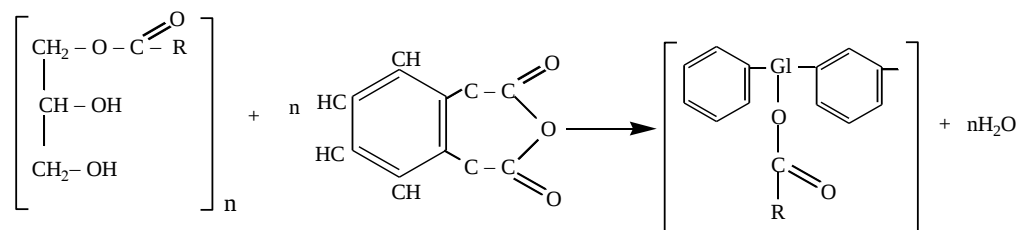
Reaksiya 230–250°C-də katalizatorun (NaOH) iştirakında gedir. Reaksiya nəticəsində spirt, monoqliserid, biraz diqliserid və çevrilməyə uğramış bir qarışıq əmələ gəlir. İkinci mərhələdə qarışıq 180°C-yə qədər soyudulur və turşu əlavə edilir. Sonra temperatur 220–255°C-yə qədər artırılır, yağla modifikasiya edilmiş alkid qətranı alınır.

Prosesin sxemi aşağıdakı kimidir:

I mərhələ

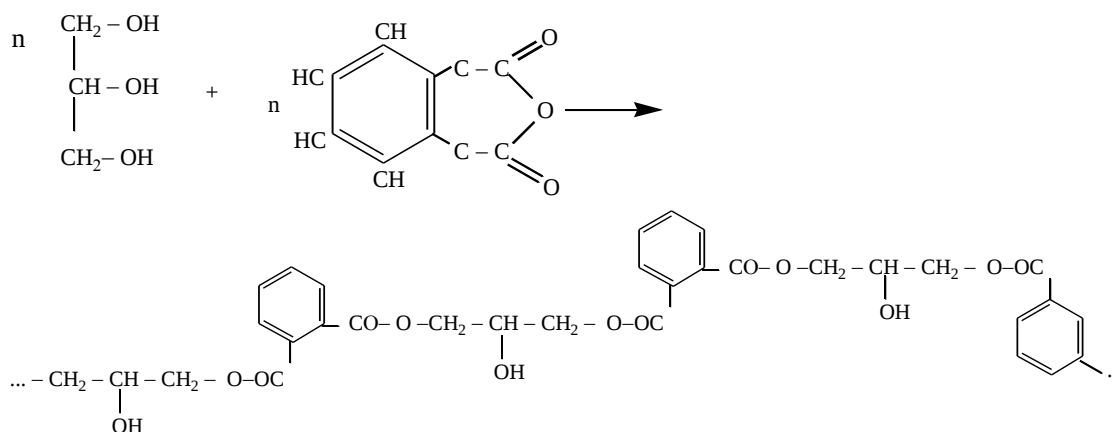


II mərhələ



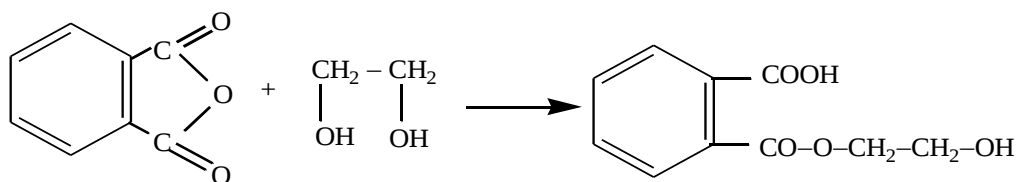
İkinci yol təkmərhələli yağ turşusu prosesidir. Burada polispirt, yağ turşuları və polifunksional turşu əlavəsi eyni vaxtda edilir və proses 220-255°C-də aparılır. Yağ turşularının yağlardan daha bahalı olmasına baxmayaraq,

prosesin getmə müddətinin yağlı alkid qətranı istehsalından daha qısa olması, birmərhələli olması və daha açıq rəngli qətranların alınması səbəbi ilə üstünlük təşkil edir.



Alkid istehsalında efirləşmə reaksiyası nəticəsində alınan kondensləşmə suyu CO₂ və N₂ kimi inert qazlar vasitəsi ilə kənarlaşdırılır. Bu metodla suyun kənar edilməsi fiziki və kimyəvi itkilərə də yol açar. Bu məqsədlə, aromatik karbohidrogenlər, ksilol, toluol, xlor-

karbohidrogen və s. də istifadə edilə bilər. Burada ksilol işlənmişdir. Ftal turşusu əvəzinə anhidridinin işlənməsi ilə daha az miqdarda kondensləşmə suyunun ayrılmasına nail olunur. Məsələn, ftal anhidridi ilə yarım efir alındığı zaman su ayrılır.



Reaksiya mühitində iştirak edən malein anhidridi isə yağ turşuları ilə Diels-Alder və əvəzetmə reaksiyasına girərək qətranın özlülüyünü artırır, ona daha yaxşı rəng verir.

Alkid istehsalının çirklənmə göstəriciləri

EPA-ya görə (US Environmental Protection Agency) tullantı sularının kirlətmə göstəriciləri bunlardır:

1. Biokimyəvi oksigen ehtiyacı (BOE₅)
2. pH
3. Kimyəvi oksigen ehtiyacı (KOE)
4. Ümumi üzvi karbon (ÜÜK) [3]

Bu göstəricilər demək olar ki, üzvi maddələrlə çirklənməni təmsil edir, belə ki, sudakı çirklənmənin mənbəyi üzvi maddələrdir. Bundan əlavə alkid qətranlarının istehsalı proseslərinin məhsulu olan tullantı suları uçucu üzvi maddələrdir (UÜM). Ona görə də UÜM göstəricisi də nəzərə alınmalıdır. UÜM parametri ilə aşağı molekullu, hidrofob maddələr müəyyən edilir.

Tullantı sularındakı üzvi maddələrin təmizlənməsi aşağıdakı mərhələlərdən keçir:

Havalandırma – qaz transferi nəzəriyyəsi Whitman və Lewis tərəfindən verilmiş iki-

təbəqə modelini əsas alır. Havalandırma və ya qaz transferi tullantı sularının təmizlənməsində çox istifadə edilən yoldur. Məişət suyunun təmizlənməsində də iy və dad problemlərinə, korroziyaya səbəb olan bir çox maddələrin kənar edilməsi, dezinfeksiya məqsədilə xlorlama prosesi qaz transferinə əsaslanır. Burada maddələrin bir fazadan digərinə keçməsi (transferi) kütlə daşınmasına əsaslanan fiziki prosesdir [4].

Turşu krekinqi – tullantı sularındakı yağ asılqanlarının (emulsiyanın) parçalanması üçün istifadə edilir. Kimyəvi reagentlərin əlavəsi ilə gedən turşu krekinqi reagentin növündən, miqdarından, pH-dan, qarışdırma sürətindən, temperatur və reaksiya sürətindən asılıdır [5]. Turşu krekinqi ilə sudakı yağların kənar edilməsi koagulyasiya-flokulyasiya proseslərinin mexanizminə əsaslanır. Reagentlər yağ asılqanlarını qıraraq çökəbilən formaya çevirir. Məsələn, alum, FeCl_3 , polimerlər və s. emulsiyaparçalayıcı maddələrlə suya reaktiv kationlar (H^+ , Fe^{+3} , Al^{+3}) verilir [5].

Suya verilən reaktiv ionlar (H^+ , Fe^{+3} , Al^{+3}) emulsiyanın suda stabil halda durmasını təmin edən elektrostatik qüvvələri qırır. Bu kationlar destabilizatorlar adlanır. Kolloid destabilizatorlarda əsas dörd mexanizm baş verir:

1. Cüt təbəqə təzyiqi: həlledicidəki əks yüklü ümumi ion miqdarını artıraraq sürüşmə səthinin azaldılmasına əsaslanır. Aradakı məsafə azalaraq kolloidlər Van der Vals qüvvəsi ilə bir-birini çəkər. İon gücünü artıraraq (mühitə kiçik ölçülü, amma böyük pozitiv yüklü ionlar verərək), cüt təbəqə təzyiqi yaradılır. Məsələn, tullantı suyuna Na^+ kimi birinci əsas qrup elementlərinin elektrolitləri ilə.

2. Yükün neytrallaşdırılması. Sistemdəki mənfəi yükə eyni olan müsbət yükün əlavə edilməsinə, yəni Stern təbəqədəki (elektrostatik qüvvələrin təsiri ilə hərəkətsiz ionların ya-

ratdığı təbəqə) ionların neytrallaşdırılmasına əsaslanır.

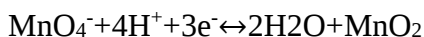
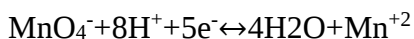
3. Yumaq içində tutmaq – kolloidlərin bərk maddə yumağı içinə salınaraq çökdürülməsinə əsaslanır. Bunun üçün Fe^{+3} , Al^{+3} , Fe^{+2} , Cr^{+3} -ün hidrokksidləri (həllolmaları çox aşağı olduğu üçün) istifadə edilir, beləliklə kolloidlərin xeyli çökdürülməsi əldə edilmişdir. Amma bu yol, çox koagulyant sərf olunduğu üçün iqtisadi baxımdan əlverişsizdir.

4. Körpü yaratmaq – sintetik polimerlər istifadə etməklə kolloidlər destabilizasiya olunur. Kolloidlər mənfəi yüklü olduğundan çox vaxt anion polimerlər tətbiq edilir. Polimerlərdəki funksional qrupların bir hissəsi kolloid parçasının səthində adsorbsiya olunur, qalan hissəsi isə maye faza içində çöküntüyə keçər. Əgər iki kolloid parçası polimer adsorbsiyasına uyğun funksional uçları ilə təmas edərsə, seqmentlərarası körpü əmələ gəlir. Polimer isə körpü rolunu oynayır.

Oksidləşmə – prosesi tullantı suyundakı maddələrin oksidləşməsi istiqamətində aparılır. Oksidləşmə prosesində əsas tələbat prosesin sonunda yenidən zərərli tullantıların alınmamasıdır, eyni zamanda oksidləşmənin effektivliyi yüksək olmalı, təmizləmə prosesi asan və ekonomik cəhətdən əlverişli olmalıdır. [6, 7]. Ən çox istifadə olunan və iqtisadi cəhətdən əlverişli olan oksigen ilə oksidləşmədir. Məlum olduğu kimi oksigen suda çox az həll olur, atom kimi reaktiv olmasına baxmayaraq, molekulyar formada aktivliyi çox azdır. Tullantı sularının təmizlənməsində köməkçi vasitə kimi istifadə edilir.

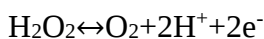
Digər vasitə xlorla oksidləşmədir. Xlorla oksidləşmə əsasən qeyri-üzvi maddələrin oksidləşməsində və dezinfeksiyaedici olaraq istifadə edilir. Hipoxlorit (OCl^{-1}), xlorofenol, xloraminlər, xloridioksid kimi maddələr istifadə edilə bilər [6].

Kalium permanqanatla oksidləşmə turşu mühitində aşağıdakı reaksiya üzrə gedir:



Kalium permanqanat bir çox oksidləşmə prosesində istifadə olunsada, üzvi maddələrin oksidləşməsində məhdud halda istifadə olunur.

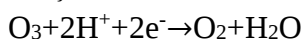
Hidrogen peroksid suda həll olan güclü oksidləşdirici olub, turş mühitdə:



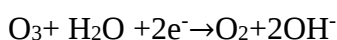
Peroksidlə oksidləşmə prosesi bir çox üzvi maddələrin oksidləşməsində və xlorun təmizlənməsində istifadə edilir. Son illərdə UB- H_2O_2 oksidləşməsi böyük maraq kəsb edir.

Ozonla oksidləşmə – Digər güclü oksidləşdiricilərlə müqayisədə ozonun oksidləşmə gücü çox yüksəkdir. Ozonun sulara oksidləşdirmə gücü pH-dan və reaksiya müddətindən asılıdır. Ozon üzvi maddələrdə C–C rabitələrini, hətta aromatik həlqənin rabitələrini qıra bilər.

Turş mühitdə:

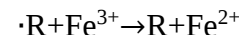
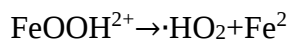
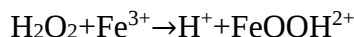
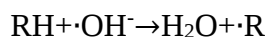
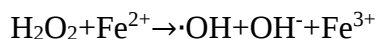


Əsasi mühitdə ozonun oksidləşmə gücü azalır:



Son illərdə təkmilləşdirilmiş oksidləşmə prosesləri işlənib hazırlanır. Bu proseslərin böyük hissəsi oksidləşdiricilərin UB ilə birlikdə tətbiqinə, bir hissəsi də iki oksidləşdiricinin birlikdə tətbiqinə əsaslanır [8, 9]. Məsələn, Fenton prosesi su və torpaq kirlənməsində geniş tətbiq edilən prosesdir. Klassik Fenton prosesində bir və ya bir neçə oksidləşdirici (H_2O_2 və ya O_2) və bir katalizator (metal duzu, çox vaxt dəmir duzu) istifadə edilir. Foto Fenton prosesində isə Fe^{+3} və Fe^{+2} -nin reduksiyası zamanı tullantıları parçalayan günəş işığı və ya

süni işıq mənbəyi istifadə edilir [10, 11, 12]. Reaksiyalar sərbəst radikallarla həyata keçirilir:



Fenton reaksiyasında prosesə təsir edən faktorlar: pH, $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ nisbəti, qeyri-üzvi karbonun qatılığı və ligandın varlığı əsas parametrlərdir [11–14].

[13]-də benzol turşusu, ftal anhidridi və alkid qatranının digər xam maddələri tullantı sularından dimetilbenzola keçirilmiş, sonra qatılaşıdıraraq dimetilbenzolun ayrılması üçün distillə edilmişdir. Tullantı sularında olan benzol turşusu və ftal anhidridin 95%-dən çoxu bərpa olunmuşdur, digər tərəfdən tullantı suyunun KOE qiyməti xeyli azalmışdır.

Təcrübi hissə

Bizim təcrübələrdə, Azərbaycanda ilk alkid istehsalını həyata keçirən və Bakıda fəaliyyət göstərən Sobsan Boya zavodundan – alkid qətranları istehsalı sexindən götürülmüş tullantı suları istifadə olunmuşdur. Təcrübələr fərqli 3 alkid tullantı suyu ilə aparılmışdır.

İstifadə olunan reaktivlər FeCl_3 CAS 7705-08-0, Fenton reagenti CAS 36047-38-8, Polielektrolite CAS 9003-05-8.

KOE-nin ölçmələri Çinin 6CV8 modeli COD aparatında aparılmışdır, havalandırma tullantı suyu üçün olan LANYU00 modeli diffuzorda edilmişdir, İQS-nın ayrılari NİCOLET IS 10 (Firma Thermo Scientific, USA) spektrometrdə çəkilməmişdir.

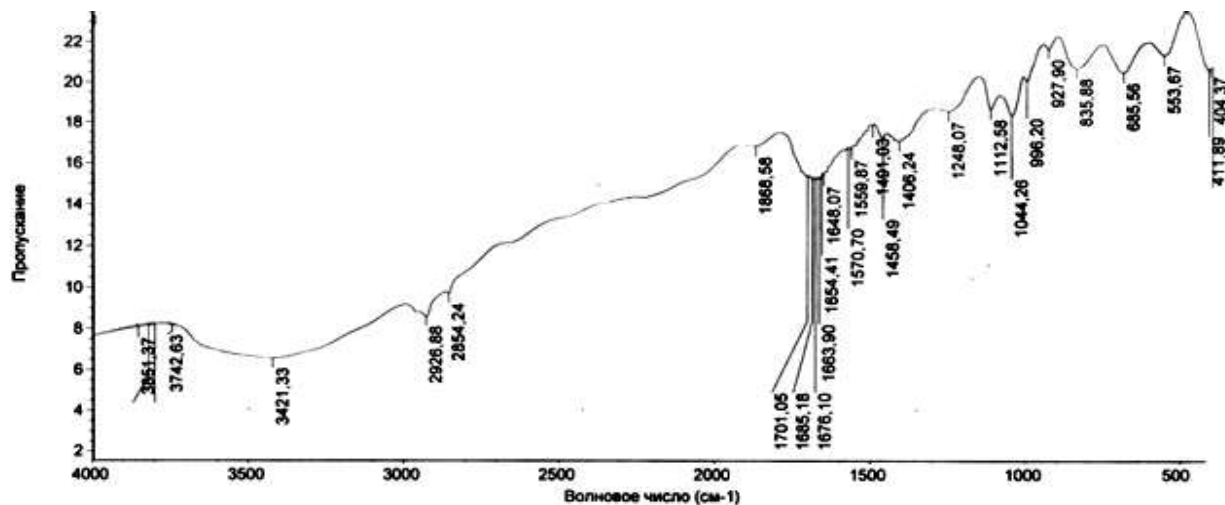
Ayrılan kondensləşmə suyunun, reaksiyanın başlanğıc maddələrinin və reaksiyanın əsas maddəsi olan alkid qətranının İQS ayrılari çəkilərək suyun tərkibinə keçən funksional

qruplara əsasən tullantı maddələrinin əsas hissəsinin yağ maddələri olduğu isbat edilmişdir.

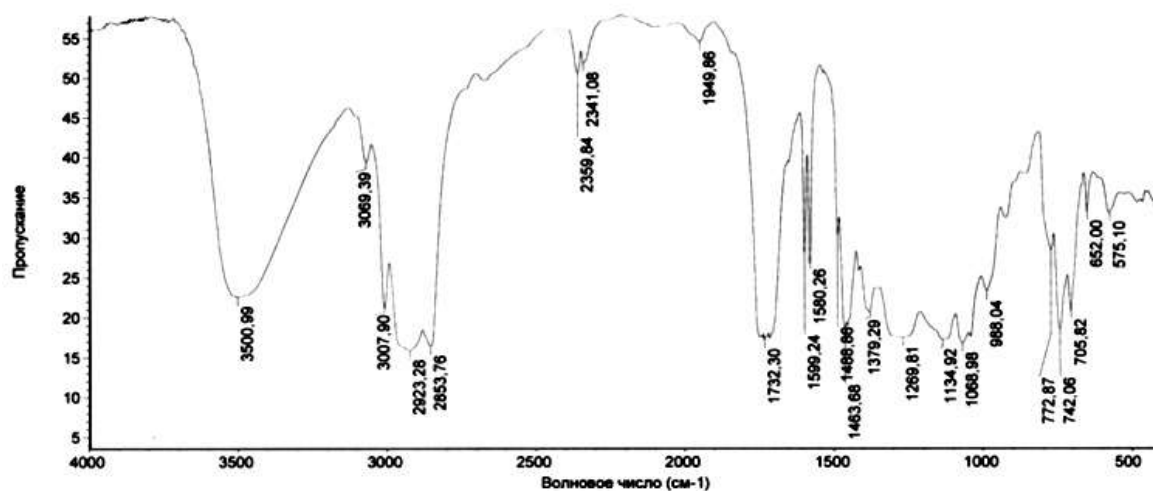
Şəkil 1-də 3421 sm^{-1} COOH qrupunun O–H rabitəsinin dimer və ya assosiativ vəziyyətdə valent titrəmələrinin intensiv udma zolağıdır. 1868 sm^{-1} karbon turşuları üçün xarakterik olan turşu anhidridinə uyğundur. 1701 sm^{-1} COOH qrupunda C=O rabitələrinin valent titrəmələrinin udma zolağıdır. 1406 ; $927,9$; $835, 88$; $685,56\text{ sm}^{-1}$ COOH qrupunda O–H rabitələrinin deformasion titrəmələrinin udma zolaqlarıdır. Bununla da tullantı sularında üzvi turşuların olması sübut olunur. Bundan əlavə, $2926, 88$; 2956 ; 2854 sm^{-1} turşu molekulunda CH_3 və CH_2 qruplarında C–H rabitəsinin valent titrəmələrinin udma zolaqları, 1458 sm^{-1} isə həmin rabitənin deformasion titrəmələrinin udma zolaqlarına uyğundur.

rəmələrinin udma zolağıdır. Burada başlanğıc maddə kimi götürülmüş doymamış turşular parçalanaraq kiçik molekullara çevrilə bilər, yaxud da doymuş hala keçə də bilər. Eyni zamanda, olduğu şəkildə zəncirin tərkibinə daxil də ola bilər. Bunun müəyyən olunması vacib hesab olunmamışdır.

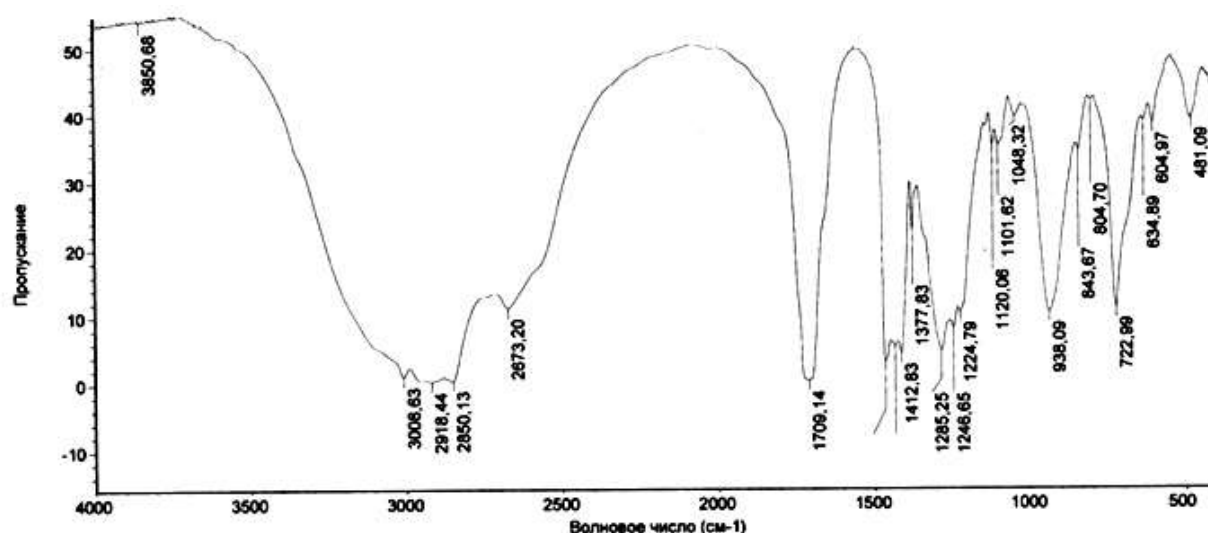
Şəkil 2-də $3500,99\text{ sm}^{-1}$ O–H rabitəsinin dimer vəziyyətinə (qliserinin artığı ola bilər), 3069 ; $3007,90\text{ sm}^{-1}$ aromatik nüvənin C–H rabitəsinin, 1732 sm^{-1} mürəkkəb efirin C=O rabitəsinin, 1599 ; 1580 ; $1488,86\text{ sm}^{-1}$ aromatik nüvənin səciyyəvi udma zolaqlarına, $772,87$; 742 ; $705,82\text{ sm}^{-1}$ aromatik nüvənin C–H rabitəsinin müstəvidən kənar, 1599 sm^{-1} isə həmin rabitənin müstəvi deformasion titrəmələrinin udma zolaqlarına uyğundur.



Şəkil 1 – Distillə edilmiş tullantı suyunun İQS ayrısı
Figure 1 – IR spectrum of distilled waste water



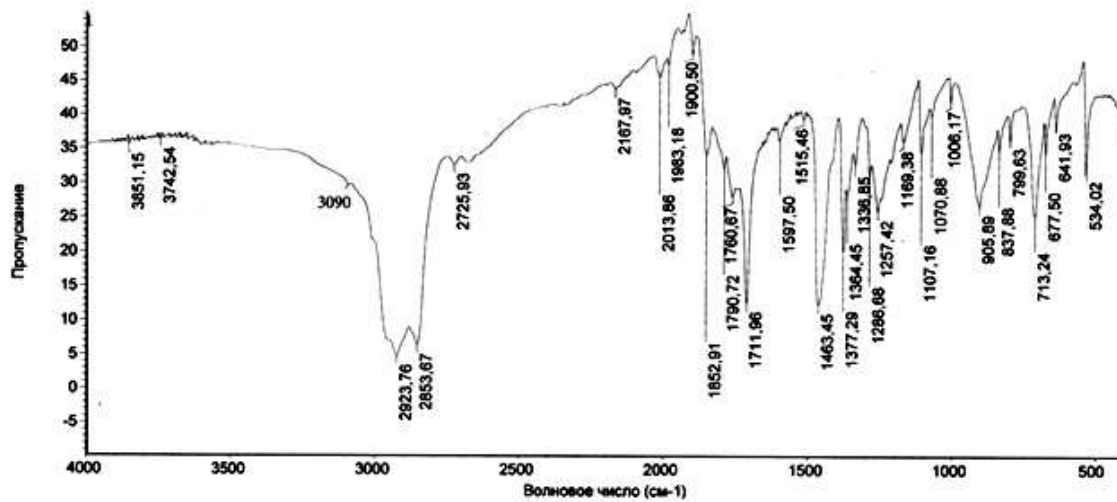
Şəkil 2 – Alkid qətranının İQS əyrisi
Figure 2 – IR spectrum of alkyd resin



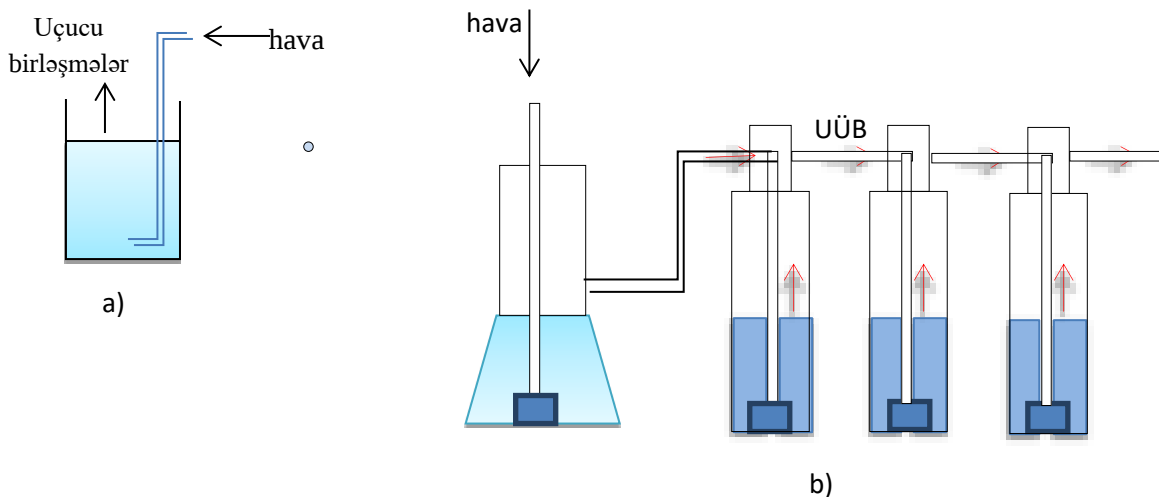
Şəkil 3 – Soya yağ turşularının İQS əyrisi
Figure 3 – IR spectrum of soybean fatty acids

Şəkil 3-də $3008,63 \text{ cm}^{-1}$ C=C qrupuna bağlı C–H rabitəsinin, 1709 cm^{-1} karboksil qrupunun C=O rabitəsinin, $1412,83 \text{ cm}^{-1}$ həmin qrupun O–H rabitəsinin müstəvi deformation, 938 cm^{-1} isə həmin qrupun müstəvidən kənar deformation titrəmələrinin udma zolaqlarıdır. Şəkil 4-də $1852,91\text{--}1711,96 \text{ cm}^{-1}$ aralığı turşu anhidridinin, 3090 cm^{-1} aromatik nüvədə C–H rabitəsinin, $1597,50; 1515 \text{ cm}^{-1}$ aromatik nüvədə C=C rabitəsinin valent titrəmə-

lərinin udma zolaqlarıdır. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, tullantı suyuna izoftal anhidridi keçməmişdir. Udulma zolaqlarının təhlilindən belə nəticəyə gəlmək olur ki, reaksiyanın əsas məhsulu (alkid qətranı) izoftal anhidridi, yağ turşularının fraksiyalarının funksional qruplarını saxlayır, tullantı suyu isə əsasən yağ turşuları və uçucu maddələrdən ibarətdir. Bizim təcrübədə uçucu maddələr tutulmamışdır (sadəcə kənarlaşdırılmışdır).



Şəkil 4 – İzofthal anhidridinin İQS əyrisi
Figure 4 – IR spectrum of isophthalic anhydride



Şəkil 5 – a) Adsorbendsiz açıq havalandırma; b) adsorbentli havalandırma
Figure 5 – a) Aeration without adsorbent; b) aeration with adsorbent

Hansı növ maddə olmasından asılı olmayaraq, tullantı suyunun tərkibinə daxil olan maddələr aşağıdakı yollarla kənarlaşdırılaraq onların KOE-sinin dəyişməsi izlənmişdir. Burada alkid qətran istehsalı zamanı alınan tullantı suyu ksilolla (azeotropik qarışıq əmələ gətirmə qabiliyyətinə görə) kənarlaşdırılır. Bu reflüks prosesində ksiloldan başqa həlledicilər də istifadə edilə bilər. Alınan sularda KOE

qiyməti xeyli yüksək olmuşdur. Əritmə metodunda (həlledicisiz) reflüks üçün ksilol istifadə olunmadan alınan alkid tullantı suyunda da KOE qiyməti yüksək alınmışdır.

Yəni həlledicinin olub olmaması bu baxımdan bir fərq yaratmır. Tullantı suyu spesifik iyə malik qarışıqdır. Bu iyə səbəb efirləşmə zamanı əlavə reaksiya məhsulları olan yüksək molekullu maddələr – efir oliqomerlə-

ri, yaxud kiçik molekullu efir, keton və aldehid quruluşlu karbonil qruplu maddələr ola bilər. Alkid tullantı sularının bioloji parçalanma qabiliyyəti olduqca azdır, belə ki, o tərkibində qüvvətli üzvi maddələr saxlayır. Ona görə də müxtəlif ilkin təmizlənmə mərhələlərindən keçərək əsaslı təmizləməyə uğradılmalıdır.

Birinci mərhələ olan *havalandırmada* əsas diqqət edilən amil havalandırma müddətidir (t). Havalandırma ilə iy və dad verən qazlar, uçucu üzvi maddələr, CO₂, H₂S kimi korroziya təsirli qazlar və metan kimi müxtəlif qazlar kənarlaşdırılır.

Havalandırma təcrübələri adsorbent işti-rakında və adsorbentsiz olaraq aparılmışdır. Bütün proseslər pH-ın təsirini ölçmək üçün turş və neytral mühitdə (pH=2-3 və 7) həyata keçirilmişdir. Havalandırma sistemə diffuzor vasitəsilə hava verilməsi ilə 30-35 saat müddətində davam etdirilmişdir.

Müxtəlif saatlarda (havalandırmadan əvvəl və havalandırmanın 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10,

12 ... saatlarında) KOE ölçülmüş, havalandırma zamanı pH-ın dəyişmədiyi müəyyən edilmişdir.

Adsorbentli qurğuda isə hava ilə daşınan UÜB atmosfərə deyil, içində NaOH məhlulu olan bağlı bir neçə qazyuma qablarına verilir. UÜB burada tutulur (şəkil 5). Adsorbentli havalandırma tullantı suyunun mühiti dəyişdirilmədən (pH=2-3) aparılmışdır. Havalandırmadan əvvəl və yenə bu müddət aralıqları ilə 150 saatadək KOE ölçülmüşdür. Nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi adsorbentli və adsorbentsiz havalandırma ilə UÜB 34-42% kənar oluna bilər. Tullantı maddələrindəki ÜUM tədqiq edildikdə belə nəticəyə gəlinmişdir ki, bu birləşmələr iki qrupa ayrılır: birincisi qeyri-polyar, suda həllolmayan, uçuculuğu çox yüksək, pH-ın bütün qiymətlərində uçucudurlar və tullantı suyunun UÜB-nin çox hissəsini təşkil edir.

Cədvəl 1 – Adsorbentsiz və adsorbentli havalandırmada tullantı suyunun KOE-nin azalma dərəcəsi
Table 1 – COD reduction of waste water after aeration without adsorbent and with adsorbent

Adsorbentsiz			Adsorbentli	
Havalandırma müddəti, - saat	KOE, q/l (pH=2-3)	KOE, q/l (pH=7)	Havalandırma - müddəti, saat	KOE, q/l (pH=2)
0	32	38	0	37
1	28	33	2	34
2	27	31	4	32.2
3	26	30	6	28.8
4	25	28	8	27.8
5	24	26	20	26
6	23	25	25	25.6
8	22	23	70	25.6
10	21	22	80	24
12	20	21	150	24
35	20	21		
KOE-nin azalması	37%	42%	KOE-nin azalması	34%

Təcrübə zamanı da pH-ın 2 və 7 qiymətlərində 35 saat ərzində havalandırmanın nəticəsinə əsasən alınan tullantı suyunun KOE-nin qiymətlərindəki yaxınlıq bunu isbat edir. İkinci polyar quruluşlu, ionlaşmamış kiçik molekullu birləşmələrdir, pH=2 qiymətində uçucudurlar, lakin pH artdıqca ionlaşma artır və uçuculuqları azalır. Alkid tullantı sularında havalandırmanın optimal müddəti 15-16 saat olaraq seçilmişdir. Məsələnin digər tərəfi, havalandırma prosesi zamanı atmosfərə toksiki birləşmələr verilir. Ona görə də uçucu maddələrin hər hansı bir bərk və ya yağ mühitdə tutulması vacibdir. Məsələn, mil yağı (spindle oil) tutucu olaraq istifadə edilə bilər. İkinci mərhələ – turşu krekinqində əsas parametrlərdən biri pH-dır. pH-n aşağı qiymətlərində alum, FeCl₃ kimi koagulyantlarla suya xeyli miqdar kation verilir, bu da suda yükün neytrallaşmasına səbəb olur, bir miqdar yağın parçalanmasından sonra pH-ın artırılması koagulyant duzların hidrosidlərini əmələ gətirir, bunlar da qalan yağ hissəciklərini adsorbsiya edir, beləliklə, yağlar ya öz ağırlıqları ilə çökər, ya da faza şəklində sudan ayrılır. Alkid tullantı suyunda üzvi yağların olması səbəbi ilə kimyəvi turşu krekinqi yağlı sularda yüksək təmizləmə vəd edir. Prosesdə əsas pa-

rametrlər pH və istilikdir. pH-ı aşağı salmaqla (turşu əlavə edərək) və tullantı suyunu qızdırmaqla effektiv bir turşu krekinqi aparmaq olar. Belə ki, turşu əlavəsi ilə bol miqdarda H⁺ ionu təmin edilir və yükün neytrallaşması ilə destabilizasiya baş verir. Burada Al duzları, Fe duzları istifadə edilmişdir.

Turşu krekinqi həm havalandırılmış, həm də havalandırılmamış nümunədə, tullantı suyunun orijinal pH-da üç mərhələdə həyata keçirilmişdir.

1) Tullantı suyuna FeCl₃ məhlulu (koagulyant) verilərək, 15 dəqiqə sürətlə qarışdırılır (11 tullantı suyuna 1g koagulyant verilmişdir).

2) Qarışdırılmanın sürəti azaldılaraq, qeyri-ion polielektrolit (10 mg/l) əlavə edilib, yavaş qarışdırılma 15 dəqiqə davam etdirilmişdir.

3) Nümunə 3 saat çökmə üçün gözləndilmişdir. Çöküntü və maye bir-birindən ayrıldıqda üst fazanın KOE-si müəyyən edilmişdir.

Nümunələrə eyni miqdarda reagentlər verilmişdir. Cədvəl 2-dən göründüyü kimi 35 saat havalandırılmış və daha sonra turşu krekinqinə məruz qalmış birinci nümunədə KOE-nin qiyməti 32% aşağı düşüb (Q – havalandırmanın şiddəti).

Cədvəl 2 – Havalandırılmış və havalandırılmamış nümunələrin turşu krekinqindən sonra KOE qiymətlərinin dəyişməsi

Table 2 – Change in COD values after acid cracking of aerated and non-aerated samples

Havalandırılmış nümunə	KOE ₀ , q/l	KOE-son, q/l	Təmizlənmə %	Təmizlənmə Xam nümunəyə görə, %
Havalandırılmamış xam nümunə	31	24,5	21	21
Havalandırılmış (4Q)	19	13	32	58
Havalandırılmamış xam nümunə	23	19	17	17
Havalandırılmış (2Q)	16	14	12,5	39
Havalandırılmış (Q)	20	17	15	26
Havalandırılmamış xam nümunə	40	34	15	15
Havalandırılmış (Q/8)	32	29	7,5	27,5

Cədvəl 3 – Xam nümunənin və müxtəlif təmizləmə mərhələlərindən keçmiş nümunənin KOE dəyişməsi. pH=7, 12q (H₂O₂)/l (nümunə)

Table 3 – COD reduction of raw sample and sample subjected to various purification processes
pH=7, 12q (H₂O₂)/l (sample)

Xam nümunənin KOE-si	Havalandırmadan sonra KOE	Turşu krekinqindən sonra KOE	H ₂ O ₂ ilə təsirdən sonra KOE
23	16	14	12
KOE-nin azalması, %	30	12,5	14

Burada KOE-yə görə təmizlənmə 48% təşkil etmişdir.

Cədvəl 4 – Xam nümunənin və müxtəlif təmizləmə mərhələlərindən keçmiş nümunənin hidrogen-peroksidlə oksidləşməsi prosesində KOE dəyişməsi. pH=2, 12q H₂O₂/l (nümunə)

Table 4 – Change in COD of raw sample and samples subjected to various purification processes after their oxidation with hydrogen peroxide. pH=2, 12g(H₂O₂)/L (sample)

Təmizlənmə mərhələləri	Xam nümunə	Havalandırılmış nümunə	Turşu krekinqi	H ₂ O ₂ ilə oksidləşmə
KOE	23	20	17,5	9,5
KOE-nin azalması, %	-	13	11	46

Ümumi KOE-nin dəyişməsi 58% olmuşdur. 1, 2 və 3-cü nümunələrdə tullantı sularındakı maddələrin təbiətindən asılı olaraq, KOE-nin azalması fərqli olmuşdur (cədv. 3, 4).

Sonuncu mərhələ – oksidləşmə prosesi, həm yuxarıdakı təmizləmə mərhələlərindən keçmiş və həm də keçməmiş xam nümunələrdə aparılmışdır. Oksidləşdiricinin miqdarı tullantı suyunun KOE-sinə əsasən təyin edilmişdir. 35%-li H₂O₂ məhlulu ilə oksidləşmə həm turş (pH=2), həm neytral mühitdə aparılmış, məhlulun KOE dəyişməsi müəyyən edilmişdir. Əvvəlcə KOE-si 23q/l olan xam nümunəyə pH=7-də 12 q/l miqdarında H₂O₂ verilir. Xam nümunənin ilkin KOE-si (23 q/l) oksidləşmədən sonra 17-yə düşüb, yəni KOE azalması 26% təşkil edir. Sonra havalandırılmış, turşu krekinqinə uğradılmış nümunə oksidləşdirilmişdir (pH=7). pH=2-də tullantı suyunun

KOE-yə görə ümumi təmizlənməsi 59% təşkil edir.

İkinci oksidləşmə prosesi Fenton reaksiyası üzrə aparılmışdır. Burada FeSO₄ və hidrogen peroksid istifadə edilmişdir. Əvvəlcə pH=2-də nümunəyə hər iki maddə ardıcıl olaraq əlavə edilmiş, Fenton reaksiyası başlamışdır, sonra pH 7-yə gətirib Fe(OH)₃ çökdürülmüş, maye hissənin KOE-si təyin edilmişdir. FeSO₄:H₂O₂ nisbəti 1:10 kimi götürülmüşdür (cədvəl 5). Burada ümumi KOE azalması 65% olmuşdur.

Lakin üzvi maddələrin qatı məhlullarında Fenton prosesi olduqca sürətli baş verir, nəticədə karbonlaşma gedir, nümunənin rəngi tündləşir, bu da oksidləşmə prosesinin gedişini və təcrübənin aparılmasını çətinləşdirir. Bunu aradan qaldırmaq üçün mərhələli oksidləşmə aparıla bilər.

Cədvəl 5 – Fenton oksidləşməsinin nəticələri. pH=2, FeSO₄:H₂O₂ =1:10

Table 5 – The results of Fenton oxidation. pH=2, FeSO₄:H₂O₂ =1:10

Təmizlənmə mərhələləri	Xam nümunə	Havalandırılmış - nümunə	Turşu krekinqi	Fenton ilə oksidləşmə	
				3-cü saat	5-ci saat
KOE	23	20	17,5	11	8
KOE-nin azalması, %	-	13	11	37	27

Mərhələli Fenton oksidləşmə prosesi zamanı da reaksiya müddəti artdıqca eyni çətinliklər ortaya çıxır. Buna baxmayaraq, Fenton reaksiyası ilə KOE azalmasının qiyməti qənaətbəxşdir.

Nəticə

Alkid istehsalının tullantı sularının analizi istehsal sahəsindən götürülmüş 3 nümunədə aparılmışdır. Üzvi maddələrlə kirlənmənin əsas göstəricisi olan KOE-nin tullantı suyunun əsas hissəsini təşkil edən həlledicilər və başqa uçucu maddələrin kənar edilməsi üçün ilk mərhələdə hava verilmişdir. Nümunənin KOE-nin azalması 24-42% olmuşdur. Bundan sonrakı havalandırma 15-16 saat havalandırma üçün optimal müddət qəbul olunmuşdur. Turşu krekinq təcrübələri turş mühitdə

(pH=2-2,5) 1g/l FeCl₃ və 0,01g/l polielektrolit istifadə edilərək aparılmışdır.

Hidrogen peroksidlə oksidləşmə həm neytral, həm də turş mühitdə aparılmışdır. Turş mühitdə oksidləşmə nəticəsində 46% kənarlaşma olmuşdur. Neytral mühitdə isə azalma (32%) olmuşdur. Fenton reagenti ilə oksidləşmə başlanğıc KOE-si 23q/l olan havalandırma və turşu krekinqindən sonra H₂O₂:FeSO₄=10:1 nisbətində həyata keçirilmişdir. Turş mühitdə KOE-nin ümumi azalması 3 saat müddətində 53 %, 6 saat sonra isə 65% olmuşdur.

Maraqlar münaqişəsi

Müəlliflər bu məqalədə araşdırılması tələb olunan maraqlar münaqişəsinin olmadığını qeyd edirlər.

REFERENCES

1. **Paksoy A.S.**, 2000. Boya El Kitabı, Kimya Müh. Od., İstanbul (*in Turkish*)
2. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, volume 2, 5th edition, 2004 (*in English*)
3. USEPA, Product and Product Group Discharges Subject to Effluent Limitations and Standards for the Organic Chemicals, Plastics, and Synthetic Fibers Point Source Category, 2005, s.80-97 (*in English*)
4. Su arıtma tesislerinin tasarımı ve işletme esasları, M. Çakmakçıve d., Yıldız Teknik Üniversitesi Teknoloji Transfer Merkezi A.Ş, 2013(*in Turkish*)
5. Water Quality and Treatment/American Water Works Association, James Edzwald Pub.: McGraw Hill; 6th edition, November 30, 2010 (*in English*)
6. Proses Seçimi, Tasarımı ve Modellenmesi El Kitabı/Kentsel atıksu arıtma tesisleri, 2021,İTÜ, İstanbul (*in Turkish*)
7. **Schwingel de Oliveira I., Viana L., Verona C., Fallavena V.L.V.** ve diğ., Alkydic resin wastewater treatment by fenton and fotofeton processes, *Journal of Hazardous Materials*, 2007. v.146 (3). Pp.364 -368 (*in English*)
8. **Tony M.A., Purcell P.J., Zhao Y.Q., Tayep A.M. ve Sherbiny M.F.** Photo-catalytic degradation of an oil-water emulsion using the photo-fenton treatment process: effects and statistical optimization. *Journal of Environmental Science and Health*, 2009. v.44 (2). P. 179–187 (*in English*)
9. Isadora Schwingel de Oliveira/Alkydic Resin Wastewaters Treatment by Fenton and Photo-Fenton Processes. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. v. 146(3). P. 564-8 DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.04.057 (*in English*)
10. Isadora Schwingel de Oliveira, Lilian Viana, Cenira Verona, Vera Lúcia Vargas Fallavena, Carla Maria Nunes Azevedo, MarçalPires. Alkydic resin wastewaters treatment by fenton and photo-Fenton processes //J. Hazard Mater, 2007. Jul 31; v.146(3). P. 564-8, doi: 0.1016/j.jhazmat. 2007.04.057 (*in English*)
11. <http://www.ama.com.az/articles-summary/>