

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

130 782

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖMERLİ BARAJI SU ARITMA SİSTEMİNDE  
Fe(II) VE Mn(II)'NİN ATMOSFERİK OKSİJEN İLE GİDERİMİ  
VE KUM FİLTRELERİNDEKİ GİDERİM MEKANİZMASI  
ÜZERİNE ETKİSİ

Yakup KOÇAK  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman:  
Prof. Dr. Mehmet BORAT

AĞUSTOS - 2003

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM ENSTİTÜSÜ  
DOKÜMAN YASTON MÜHÜRÜ

130 782

İSTANBUL

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma 13/10/ 2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



İMZA

Prof.Dr. Mehmet BORAT  
Danışman

İMZA

Prof.Dr. Cuma BAYAT



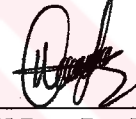
İMZA

Prof.Dr. Semiha ARAYICI

*Belirtilen sıralamalar  
gözetilmiştir.*

İMZA

Doç.Dr. Beyza ÜSTÜN



İMZA

Y.Doç.Dr. Neşe TÜFEKÇİ

## ÖNSÖZ

İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında hazırlanan bu Yüksek Lisans Tez çalışmasında, "Ömerli Barajı'nda Fe(II) ve Mn(II)'nin Atmosferik Oksijenle Giderimi ve Kum Filtrelerindeki Giderim Mekanizması Üzerine Etkisi" konusu ele alınmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, her türlü yardım ve desteği esirgemeyen, benimle birlikte büyük bir özveriyle bu çalışmanın oluşmasını sağlayan danışman hocam sayın Prof.Dr. Mehmet BORAT'a ve sayın Y.Doç.Dr. Neşe TÜFEKÇİ'ye teşekkür ederim. Ayrıca tezimin oluşmasında yardımını esirgemeyen Çevre Yük.Müh. Serdar TUTUŞ'a çok teşekkür ederim.

Yakup KOÇAK

Ağustos 2003

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>SAYFA NO</b>
<b>ÖNSÖZ</b>	<b>I</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>II</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>VI</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>X</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b>	<b>XI</b>
<b>ÖZET</b>	<b>XII</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>XIII</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Demir ve Manganın Doğada Bulunuşu</b>	<b>3</b>
<b>1.3.1. Doğal Sulardaki Demir ve Mangan Kaynakları</b>	<b>6</b>
<b>1.3.2. Demir ve Manganın Zararları</b>	<b>7</b>
<b>1.3.3. Demir ve Manganın İçme Suyu Standartları</b>	<b>8</b>
<b>1.4. Sulu Ortamlarda Demir ve Manganın Kimyası</b>	<b>8</b>
<b>1.5. Demir ve Mangan Giderimi</b>	<b>10</b>
<b>1.5.1. Demir ve Mangan Gideriminin Tarihçesi</b>	<b>10</b>
<b>1.5.2. Demir ve Mangan Giderme Yöntemleri</b>	<b>11</b>
<b>1.5.3. Demir ve Mangan Gideriminde Kimyasal Oksidasyon</b>	<b>11</b>
<b>1.5.3.1. Demir ve Manganın Atmosferik Oksijenle Oksidasyon Denklemleri</b>	<b>12</b>
<b>1.5.4. Fe(OH)<sub>3</sub> ve MnO<sub>2</sub>'nin Katalitik Etkisinin Mekanizması</b>	<b>14</b>
<b>1.6. Filtrasyon</b>	<b>15</b>

<b>1.6.1. Filtrasyonun Mekanizması</b>	<b>16</b>
<b>1.6.1.1. Mekanik Süzme</b>	<b>16</b>
<b>1.6.1.2. Çökelme</b>	<b>17</b>
<b>1.6.1.3. Adsorbsiyon</b>	<b>17</b>
<b>1.6.1.4. Kimyasal Reaksiyon</b>	<b>18</b>
<b>1.6.1.5. Biyolojik Faaliyet</b>	<b>19</b>
<b>1.6.2. Hızlı Kum Filtreleri ile Yavaş Kum Filtrelerinin Mukayesesi</b>	<b>19</b>
<b>1.6.3. Hızlı Filtrasyon</b>	<b>22</b>
<b>1.6.4. Filtre Mekanizması</b>	<b>23</b>
<b>1.6.5. Filtrelerde Su Toplama Üniteleri</b>	<b>28</b>
<b>1.6.6. Yüzey Yükü Kontrolü</b>	<b>29</b>
<b>1.6.7. Doğrudan Filtrasyon</b>	<b>29</b>
<b>1.6.8. Filtrelerde Hidrolik Yük Kaybı</b>	<b>30</b>
<b>1.6.9. Geri Yıkama</b>	<b>33</b>
<b>1.7. Fe(II)'nin Oksidasyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar</b>	<b>37</b>
<b>2. MALZEME VE YÖNTEM</b>	<b>41</b>
<b>2.1. Kullanılan Yöntem ve Düzenekler</b>	<b>41</b>
<b>2.1.1. Fe(II)'nin Atmosferik Oksijenle Oksidasyonu</b>	<b>41</b>
<b>2.1.2. Mn(II)'nin Atmosferik Oksijenle Oksidasyonu</b>	<b>44</b>
<b>2.1.3. Yavaş Kum Filtresi</b>	<b>44</b>
<b>2.1.3.1. Filtre Yatak Malzemesinin Özellikleri ve Ömerli Barajından Alınan Su Numunesinin Karakterizasyonu</b>	<b>44</b>

<b>2.2. Analiz Yöntemleri</b>	<b>47</b>
<b>2.2.1. F(II)'nin Atmosferik Oksijenle Oksidasyonu Analiz Yöntemi</b>	<b>47</b>
<b>2.2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler</b>	<b>47</b>
<b>2.2.1.2. Deneyin Yapılışı</b>	<b>47</b>
<b>2.2.2. Mn(II)'nin Atmosferik Oksijenle Oksidasyonu Analiz Yöntemi</b>	<b>48</b>
<b>2.2.2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler</b>	<b>48</b>
<b>2.2.2.2. Deneyin Yapılışı</b>	<b>48</b>
<b>3. BULGULAR</b>	<b>50</b>
<b>3.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması</b>	<b>50</b>
<b>3.2. Mn(II) ve Fe(II)'nin Oksijenle Oksidasyonu</b>	<b>51</b>
<b>3.2.1. Mn(II)'nin Atmosferik Oksijenle Oksidasyonu</b>	<b>51</b>
<b>3.2.2. Mn(II)'nin Oksidasyonu Üzerine MnO<sub>2</sub>'nin Katalitik Etkisi</b>	<b>55</b>
<b>3.2.3. Fe(II)'nin Atmosferik Oksijenle Oksidasyonu</b>	<b>57</b>
<b>3.2.4. Fe(II)'nin Oksidasyonu Üzerine Fe(OH)<sub>3</sub>'ün Katalitik Etkisi</b>	<b>62</b>
<b>3.3. Yavaş Kum Filtreleri Deneyleri</b>	<b>65</b>
<b>3.3.1. Mn(II)'nin Filtrasyonu Deneyleri</b>	<b>65</b>
<b>3.3.2. Fe(II)'nin Filtrasyonu Deneyleri</b>	<b>73</b>
<b>3.4. Doğal Su ile Gerçekleştirilen Oksidasyon ve Filtrasyon Deneyleri</b>	<b>79</b>
<b>3.4.1. Oksidasyon Deneyleri</b>	<b>79</b>
<b>3.4.2. Yavaş Kum Filtresi Deneyleri</b>	<b>80</b>

<b>4. TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	<b>83</b>
<b>5. KAYNAKLAR</b>	<b>85</b>
<b>6. ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>88</b>



**SEKİL LİSTESİ****SAYFA NO**

Şekil 1.1. Zeta Potansiyeli ve Çift Tabaka Kavramı	15
Şekil 1.2. Kum ve Antrasit için Yapılmış Büyüklük Dağılımı	24
Şekil 1.3. Tek yada Karışık Malzemeden Oluşan Filtreler	27
Şekil 1.4. Yerçekimi Akışı İle Çalışan Hızlı Bir Filtre ve Su Toplama Ünitesi	28
Şekil 2.1. Kesikli Reaktör'ün Şematik Görünüşü	42
Şekil 2.2. Kesikli Reaktörün Fotoğrafı	42
Şekil 2.3. Kesikli Reaktörün Fotoğrafı	43
Şekil 2.4. Yavaş Kum Filtresi Düzenegi	45
Şekil 3.1. [Fe(II)] = 0,1-1 mg/l için Kalibrasyon Eğrisi	51
Şekil 3.2. [Fe(II)] = 1-10 mg/l için Kalibrasyon Eğrisi	51
Şekil 3.3. Mn(II) Başlangıç Konsantrasyonu 10 mg/l ve pH= 9,5 Olması Halinde Oksidasyon Hızı	52
Şekil 3.4. Mn(II) Başlangıç Konsantrasyonu 5 mg/l ve pH= 9,5 Olması Halinde Oksidasyon Hızı	53
Şekil 3.5. Mn(II) Başlangıç Konsantrasyonu 3 mg/l ve pH= 9,5 Olması Halinde Oksidasyon Hızı	53
Şekil 3.6. Mn(II) Başlangıç Konsantrasyonu 2 mg/l ve pH= 9,5 Olması Halinde Oksidasyon Hızı	54
Şekil 3.7. Mn(II) Başlangıç Konsantrasyonu 1,25 mg/l ve pH= 9,5 Olması Halinde Oksidasyon Hızı	54
Şekil 3.8. Mn(IV) Konsantrasyonu Farklı Değerlerinde Mn(II)'nin Oksidasyonu	55
Şekil 3.9. Mn(IV)'ün $k_{cat}$ İle Değişimi	56

Şekil 3.10. [Fe(II)] Başlangıç Konsantrasyonu 10 mg/l ve pH = 6,5 Olması	58
Halinde Oksidasyon Hızı	
Şekil 3.11. [Fe(II)] Başlangıç Konsantrasyonu 7,5 mg/l ve pH = 6,5 Olması	58
Halinde Oksidasyon Hızı	
Şekil 3.12. [Fe(II)] Başlangıç Konsantrasyonu 5 mg/l ve pH = 6,5 Olması	59
Halinde Oksidasyon Hızı	
Şekil 3.13. [Fe(II)] Başlangıç Konsantrasyonu 3 mg/l ve pH = 6,5 Olması	59
Halinde Oksidasyon Hızı	
Şekil 3.14. [Fe(II)] Başlangıç Konsantrasyonu 2 mg/l ve pH = 6,5 Olması	60
Halinde Oksidasyon Hızı	
Şekil 3.15. [Fe(II)] Başlangıç Konsantrasyonu 1,5 mg/l ve pH = 6,5 Olması	60
Halinde Oksidasyon Hızı	
Şekil 3.16. [Fe(II)] Başlangıç Konsantrasyonu 1 mg/l ve pH = 6,5 Olması	61
Halinde Oksidasyon Hızı	
Şekil 3.17. [Fe(II)] Başlangıç Konsantrasyonu 0,75 mg/l ve pH = 6,5 Olması	61
Halinde Oksidasyon Hızı	
Şekil 3.18. [Fe(II)] Başlangıç Konsantrasyonu 0,5 mg/l ve pH = 6,5 Olması	62
Halinde Oksidasyon Hızı	
Şekil 3.19. Fe(III) Konsantrasyonunun Arttırılmasının Oksidasyon Hızına Etkisi	63
Şekil 3.20. Fe(III) Konsantrasyonunun Arttırılmasının Oksidasyon Hızına Etkisi	63
Şekil 3.21. [Fe(III)] <sub>0</sub> 'ın k <sub>cat</sub> İle Değişimi	64
Şekil 3.22. Temiz Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 10 mg/l)	65
Şekil 3.23. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 10 mg/l)	66

Şekil 3.24. Temiz Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 10 mg/l)	66
Şekil 3.25. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 10 mg/l)	67
Şekil 3.26. Temiz Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 7,5 mg/l)	67
Şekil 3.27. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 7,5 mg/l)	68
Şekil 3.28. Temiz Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 5 mg/l)	68
Şekil 3.29. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 5 mg/l)	69
Şekil 3.30. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 3 mg/l)	69
Şekil 3.31. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 2 mg/l)	70
Şekil 3.32. Temiz Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 1 mg/l)	70
Şekil 3.33. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 1 mg/l)	71
Şekil 3.34. Temiz Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 0,5 mg/l)	71
Şekil 3.35. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 0,5 mg/l)	72
Şekil 3.36. Temiz Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 0,2 mg/l)	72
Şekil 3.37. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 0,2 mg/l)	73
Şekil 3.38. Temiz Kumlu Filtrede Fe(II) Giderimi (Fe = 10 mg/l)	74
Şekil 3.39. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Fe(II) Giderimi (Fe = 10 mg/l)	74
Şekil 3.40. Temiz Kumlu Filtrede Fe(II) Giderimi (Fe = 7,5 mg/l)	75
Şekil 3.41. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Fe(II) Giderimi (Fe = 7,5 mg/l)	75
Şekil 3.42. Temiz Kumlu Filtrede Fe(II) Giderimi (Fe = 3 mg/l)	76
Şekil 3.43. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Fe(II) Giderimi (Fe = 3 mg/l)	76
Şekil 3.44. Temiz Kumlu Filtrede Fe(II) Giderimi (Fe = 1 mg/l)	77
Şekil 3.45. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Fe(II) Giderimi (Fe = 1 mg/l)	77
Şekil 3.46. Temiz Kumlu Filtrede Fe(II) Giderimi (Fe = 0,5 mg/l)	78

Şekil 3.47. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Fe(II) Giderimi (Fe = 0,5 mg/l)	78
Şekil 3.48. Mn(II) Başlangıç Konsantrasyonu 0,047 mg/l ve pH = 7,5 olması Halinde Oksidasyon Hızı	79
Şekil 3.49. Fe(II) Başlangıç Konsantrasyonu 0,261 mg/l ve pH = 7,5 olması Halinde Oksidasyon Hızı	80
Şekil 3.50. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Fe(II) Giderimi (Fe = 0,261)	80
Şekil 3.51. Temiz Kumlu Filtrede Fe(II) Giderimi (Fe = 0,261)	81
Şekil 3.52. Fe-Mn'lı Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 0,047)	81
Şekil 3.53. Temiz Kumlu Filtrede Mn(II) Giderimi (Mn = 0,047)	82



**TABLO LİSTESİ****SAYFA NO**

Tablo 1.1 Demir Ve Mangan İçin İçme Suyu Standartları	8
Tablo 1.2. Manganın Değişik Reaksiyonları İçin Standart Oksidasyon Potansiyelleri	10
Tablo 1.3. Demir Ve Mangan Oksidasyonunda Oksidant İhtiyaçları	12
Tablo 1.4. Hızlı ve Yavaş Kum Filtrelerinin Mukayesesi	21
Tablo 1.5. Filtre Malzemelerinin Tipik Özellikleri	24
Tablo 2.1. Kullanılan Yatak Malzemesinin Özellikleri	45
Tablo 2.2. Ömerli Barajı Ham Su Karakteristiği	46
Tablo 3.1. Homojen Sistemlerde Ortalama $k$ ve $k_{cat}$ Değerleri	56
Tablo 3.2. Ortalama $k_{cat}$ Değerinin Fe(III) İle Değişimi	64

## SEMBOL LİSTESİ

°C	:	Santigratderece
mg	:	Miligram
l	:	Litre
$\varepsilon$	:	Porozite
d	:	Dane çapı, m
Q	:	Debi, m <sup>3</sup> /saat
A	:	Filtre yüzey alanı, m <sup>2</sup>
V	:	Filtre hızı, m/sn
GAC	:	Granül aktif karbon
d <sub>x</sub>	:	% x'e karşılık gelen dane çapı, m
$\rho_s$	:	Tanelerin özgül ağırlığı, gr/cm <sup>3</sup>
$\varphi$	:	Tanelerin yuvarlaklık katsayısı
$\varepsilon_0$	:	Sıkıştırılmış filtre porozitesi
H	:	Hidrolik yük kaybı, m
f	:	Sürtünme katsayısı
L	:	Boru boyu, m
D	:	Boru çapı, m
g	:	Yerçekimi kuvveti, m/sn <sup>2</sup>
Re	:	Reynold sayısı
V <sub>a</sub>	:	Eşit çaplı borudaki akım hızı, m/s
V <sub>si</sub>	:	Yüzey akış hızı, m/s
$\nu$	:	Viskozite, m <sup>2</sup> /s
R	:	Hidrolik yarıçap, m
$\Sigma$	:	Toplam
L <sub>e</sub>	:	Genişleyen filtre yüksekliği, m
$\varepsilon_e$	:	Orjinal porozite
$\rho$	:	Akışkan özgül ağırlığı, gr/cm <sup>3</sup>
pO <sub>2</sub>	:	Oksijenin kısmi basıncı, atm
h <sub>max</sub>	:	Maksimum hidrolik yük kaybı, m
eq	:	Ekivalant
M	:	Molarite
N	:	Normalite

## ÖZET

### ÖMERLİ BARAJI SU ARITMA SİSTEMİNDE Fe(II) VE Mn(II)'NİN ATMOSFERİK OKSİJEN İLE GİDERİMİ VE KUM FİLTRELERİNDEKİ GİDERİM MEKANİZMASI ÜZERİNE ETKİSİ

Günümüzde yaygın olarak kullanılan demir ve mangan giderim prosesleri 19.yy'da keşfedilmiş olmasına rağmen, mevcut bilgilerimizde hala büyük boşluklar vardır. İçme ve kullanma sularındaki demir ve manganın giderilmesi esas olarak çözünebilen şekillerinin çeşitli yöntemlerle oksitlenerek çözünmeyen şekillere dönüştürülmesi ve çöktürülerek ve/veya filtre edilerek uzaklaştırılmasıdır.

Bu amaçla bu çalışmada içme suyu kaynaklarında özellikle yaz aylarında artış gösteren demir ve mangan Yavaş Kum Filtreleri konsantrasyonlarının istenilen limitlere düşürülmesinde hava ile oksidasyon prosesinin kullanılması ve her iki prosesin karşılaştırılması hedeflenmiştir.

Birinci bölümde yapılan çalışmanın amaç ve kapsamı detaylı olarak anlatılmış ve önemi vurgulanmıştır. Demir ve manganın giderilmesinin önemi sulu ortamlarda demir ve mangan kimyası ve çökmesinin esasları detaylı bir şekilde verilmiştir. Demir ve mangan oksidasyonunun ve reaksiyon ürünlerinin sulu ortamlardaki kinetiği ve kum filtrelerinin mekanizması açıklanmıştır.

İkinci bölümde Fe(II) ve Mn(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyonunun kinetiği 2 litre hacimli bir kesikli (doldur-boşalt tipi) reaktörde incelenmiştir. Fe(III) konsantrasyonu 0-700 mg/l aralığında değiştirilerek, oksijenin kısmi basıncı, pH ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Mn(IV) konsantrasyonu 0-300 mg/l aralığında değişirken, oksijenin kısmi basıncı, pH, ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Yüksek Fe(III) konsantrasyonları ihtiva eden numunelerin Fe(II) analizi, 1.10 phenantrolin ile Fe(II)'nin spektrofotometrik olarak saptanması yöntemiyle yapılmıştır. İlâveten, 4 litrelik yavaş kum filtrelerinde Fe ve Mn giderimi çalışılmıştır. Aynı deneyler Ömerli Barajı İçmesuyu Arıtma Tesisi girişinde alınan numuneler için tekrarlanmıştır.

Üçüncü bölümde, elde edilen deney sonuçları değerlendirilmiştir. Çalışmanın sonunda oksidasyon tankındaki oksidasyon yavaş kum filtrelerindeki oksidasyondan daha yavaş olmuştur. Bunun nedeni kum danelerinin etrafını saran Fe(OH)<sub>3</sub> ve MnO<sub>2</sub>'nin Fe(II) ve Mn(II)'nin oksidasyonunda katalitik etki yapmasıdır. Dördüncü bölümde deney sonuçları değerlendirilmiştir.

## SUMMARY

### REMOVAL OF FE(II) AND MN(II) BY ATMOSPHERIC OXYGEN AND SAND FILTERS IN OMERLI DAM

Even though iron and manganese removal processes used commonly nowadays were invented in the 19th century, there are still significant gaps in our knowledge. The basic process used for iron and manganese removal is to oxidize soluble iron and manganese compounds so that they are converted to insoluble iron and manganese compounds, and these oxidation products are removed by either precipitation and/or filtering. For this reason, in this study, the use of oxidation with air process and slow sand filters were used in decreasing iron and manganese concentrations increasing especially during summer to desired limits.

In the first chapter, the importance and the general objectives of the study are defined in detail. The chemistry of aqueous iron and manganese and character of iron and manganese precipitates are given. The kinetics of ferrous iron and manganese oxidation and their oxygenation products in aqueous systems are explained. The sand filters mechanism are explained.

In the second chapter, the kinetics of ferrous iron and manganese oxidation by atmospheric oxygen have been studied in batch systems of 2 liter volume. Fe(III) concentrations were varied within the range of 0-700 mg/l, keeping partial pressure, pH, and temperature constant. Mn(IV) concentration were varied within the range of 0-300 mg/l, keeping partial pressure, pH, and temperature constant. A modified 1.10 phenanthroline method which enables the analysis of ferrous iron in the presence of the high concentrations of Fe(II) has been applied in the study. In addition, removal of Fe(II) and Mn(II) in slow sand filters having a volume of 4 liters, were observed in clean sand and dirty sand with Fe(III) and Mn(IV) separately. Same experiments were repeated for samples taken from entrance of Omerli Dam Water Treatment Plant.

In the third chapter, the results of the experiment are discussed. At the end of the study, oxidation rate in the oxidation tank was revealed to be slower than oxidation rate in the filter. The reason for this is Fe(OH)<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub>, which covers the sand granules, have catalytic effects in the oxidation of Fe(II) and Mn(II). In the fourth chapter, the results of the experiment are discussed.

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Yerkabuğunda bol bulunan elementlerden olan demir ve mangan su kaynaklarında istenmeyen maddelerdendir. Yeraltı suları ve ötrofik göllerin hipolimnion tabakaları gibi oksijenin yetersiz olduğu sulu ortamlarda demir ve mangan iki değerlidir. Çözünmüş oksijen miktarı çok az veya sıfır olan demir ve manganlı tabakalardan geçen yeraltı suları, yüksek konsantrasyonlarda Fe(II) ve Mn(II) içermektedirler. Diğer taraftan ötrofik göllerin anaerobik hale geçmiş hipolimnion tabakalarında Fe(III)'ün indirgenmesi sonucu Fe(II) konsantrasyonu, Mn(IV)'ün indirgenmesi sonucu da Mn(II) konsantrasyonu yükselmektedir. Bu tür sular atmosfer ile dolayısıyla oksijen ile temasa geçtikleri zaman sudaki Fe(II), Fe(III) haline yükseltgenerek sarı-kırmızı renkteki Fe(OH)<sub>3</sub> yumakları halinde çökmektedir. Benzer şekilde Mn(II), Mn(IV) haline yükseltgenerek kahverengi siyah renkte MnO<sub>2</sub> şeklinde çökmektedir. Bu tip su kaynaklarının evsel ve endüstriyel amaçlı kullanımları için demir ve manganın giderilmesi gerekmektedir. Bir çok konvansiyonel arıtma tesisinde demir ve mangan gideriminde önemli problemlerle karşılaşıldığı görülmektedir.

Suda demir ve mangan giderimi içme ve kullanma açısından çok büyük öneme sahiptir. Çeşitli endüstrilerde renk, görünüş ve tat açısından problemler ortaya çıkmaktadır. İçme suyunda demir ve manganın standartlarda belirtilen konsantrasyonların üzerinde bulunması halinde su kötü bir görünüş ve tada sahip olmaktadır. İlâve olarak yüksek konsantrasyonlardaki Fe(II) sebebiyle su dağıtım şebekelerinde birikmeler olmakta ve mikroorganizma sayısında artma meydana gelmektedir. Bütün bunlar boruların kesitlerini daralttığı gibi yüksek debiler esnasında da zaman zaman yerlerinden koparak şikayetlere sebep olmaktadır. Ayrıca birkaç mg/l'ten daha yüksek demir ve mangan konsantrasyonlarında su metalik bir tat kazanmaktadır.

EPA'nın içme suyu standartlarında demir ve mangan ikincil kirletici sınıfındadır. İkincil standartlara sahip olan maddeler suda istenmeyen tat, koku, korozyon, köpük yada lekeler yol açan ancak sağlık üzerine direk etkisi olmayan maddelerdir. Dünya Sağlık Teşkilatı Avrupa Standartları'na göre demir için müsaade edilen değer 0,1 mg/l'tir. ABD'de Maksimum Kirlilik Seviyesi (SMCL) mangan için 0,05 mg/l olarak belirlenmiştir. Türk Standartlarına (TSE 266'ya ) göre manganın kabul edilebilir ve maksimum seviyeleri 0,05 ve 0,5 mg/l demirin kabul edilebilir ve maksimum seviyeleri ise 0,2 ve 1,0 mg/l'tir.

Demir ve manganın giderilmesi için eskiden beri kullanılan temel proses, çözünebilen demir ve mangan bileşiklerinin çeşitli yöntemlerle oksitlenerek çözünemeyen demir ve mangan bileşiklerine dönüştürülmesi ve oksidasyon ürünlerinin çöktürülerek ve/veya filtre edilerek uzaklaştırılmasıdır. Özellikle oluşan çökeltilerin niteliği ve karakterlerinin nasıl etkilendiği hakkındaki bilgiler yetersizdir.

Yapılan bu çalışmada sentetik suyun yanısıra İstanbul'a su temin eden kaynaklardaki ham sular da kullanılarak Fe(II) oksidasyonu ve filtrasyonu incelenmiştir.

## 1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Günümüzde yaygın olarak kullanılan demir ve mangan giderim prosesleri 19.yy'da keşfedilmiş olmasına rağmen, mevcut bilgilerimizde halen büyük boşluklar vardır. Yüksek demir ve mangan konsantrasyonuna sahip sulardan demir ve mangan giderimi için uygulanan yöntemler arasında en yaygın olanı Fe(II) ve Mn(II)'nin atmosferdeki oksijenle oksidasyonunu sağlayarak Fe(OH)<sub>3</sub> ve MnO<sub>2</sub> şeklinde çöktürülmesidir.

İçme ve kullanma suyu olarak kullanılacak sularda Mn(II) ve Fe(II) 'nin atmosferik oksijenle giderimi ve filtrasyonun araştırılması bu çalışmanın ana amacıdır.

Kesikli reaktör şeklinde kurulan sistemde, öncelikle deiyonize su kullanılmış olup, Fe(II)'nin Fe(III)'e ve Mn(II)'nin Mn(IV)'e atmosferik oksijenle oksidasyonu farklı konsantrasyon ve farklı deney şartları için gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Ömerli Barajı Arıtma Tesisi girişinden alınan örnekler üzerinde deneyler tekrarlanmıştır.

Bu çalışma ile, İstanbul'daki içme suyu arıtma tesislerinde demir ve mangan giderimi için hava ile oksidasyon prosesini veya Yavaş Kum Filtrelerini kullanmanın getireceği avantajların ve dezavantajların belirlenmesi ve Fe (II) ve Mn(II)'yi istenilen standartların altına düşürmek için gerekli optimum işletme şartlarını belirlemede faydalı olmak ve ayrıca İstanbul için uygulanabilir sonuçlar elde etmek de amaçlanmıştır.

### 1.3. Demir ve Manganın Doğada Bulunuşu

Demir ve mangan yer kabuğunda ağırlık olarak en bol bulunan elementlerdendir. Bu bolluğu ve kullanışlılığı nedeni ile teknolojiye de kullanılan en önemli elementlerdendirler. Yeraltı sularında hemen her zaman, yüzeysel sularda ise yılın bazı aylarında yüksek konsantrasyonlarda bulunurlar. Bu nedenle içme ve kullanma suları bakımından sorunlar meydana getirmektedirler. İçme ve kullanma sularındaki demir ve mangan, bu iki elementin çözünebilir şekillerinin oksitlenerek çözünmeyen şekillere dönüştürülmesi ile giderilmektedir.

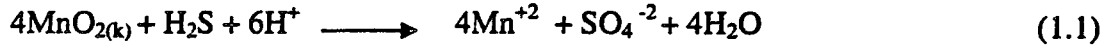
Yeryüzünde bulunan belli başlı demir cevherleri arasında hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), limonit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) ve pirit ( $\text{FeS}_2$ ) sayılabilir. Fe(III) mineralleri suda hemen hiç çözünmezler. Fakat siderit pH'ı 8'den küçük olan sularda kısmen çözünebilir. Doğada bulunan manganın büyük bir kısmı metamorfik ve tortul kayalardan kaynaklanırken küçük bir kısmı ise volkanik kayalardan kaynaklanır.

Yeryüzünde bulunan belli başlı mangan cevherleri pirolusit ( $\text{MnO}_2$ ), psilomelan ( $\text{MnO}_2$ ), polianit ( $\text{MnO}_2$ ), hausmanit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), manganit ( $\text{MnOOH}$ ), dialogit ( $\text{MnCO}_3$ ) ve radonit ( $\text{MnSiO}_3$ )'dir

Demir ve mangan doğal sularda çözülmüş, kolloidal ve katı bileşikleri halinde bulunmaktadır. Bu durum büyük ölçüde ortamdaki pH'a ve çözülmüş oksijen miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Demir ve mangan doğal sularda ;

- 1- Asidik olmayan temiz ve berrak yeraltı sularında demir ferrobikarbonat ( $\text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2$ ) halinde ve manganda mangan bikarbonat halinde,
- 2- Asitli yüzeysel sularda demir ve mangan sülfat halinde,
- 3- Fazlasıyla renkli sularda ise organik (kolloid) demir ve mangan bileşikleri halinde bulunurlar.

Demir ve mangan sulara bulunan birçok zararlı maddelerden biridir. Toprakta çözünmeyen demir ve mangan oksit bileşikleri halinde bulunmaktadır. Ancak, bu gibi topraklar, göl oluşturan sular altında kaldıkları zaman, tabandaki bitkiler çürümeye başlayarak sudaki çözünmüş oksijeni kullanırlar. Böylece tabandaki sular tamamen oksijensiz kalarak, temas halinde buldukları topraktaki demir ve mangan oksitlerden oksijen alarak onları çözünebilir demir ve mangan formlarına dönüştürürler ve böylece demir ve mangan çözünebilir bileşikleri halinde suya karışmış olur. Örneğin, oksijenin bulunmadığı ortamda  $H_2S$  ile  $MnO_2$  oluşturacağı reaksiyonun eşitliği denklem 1.1'de verilmiştir. Mangan içeren bu sular, yoğunluk, sıcaklık ve rüzgar akıntıları gibi etkiler nedeniyle suyun üst kısmına çıkarlar ve yüzeyde bol oksijen bulunduğundan tekrar dört değerlikli çözünmeyen mangan bileşikleri halinde gölün dibine çökerler [1].



Aynı olay kışın göllerin üzeri buz tabakasıyla kaplandığı zamanda meydana gelir. Havalanma olanağından yoksun kalan bu gibi göl ve göletlerden sağlanacak sular da demir ve mangan içerebilir. Göl ve barajlarda olduğu gibi kalın bir su kütlesi altında kalan bitkiler, çürümeleri sırasında, ihtiyaçları olan oksijeni, suda çözünmüş oksijen bulunmaması halinde, sudan temin edemeyip tabandaki Fe(III) ve Mn(IV) oksit yataklarından sağlamaktadırlar.

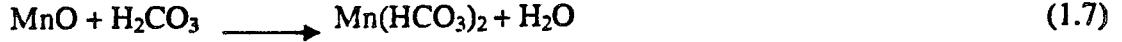


Bu oksijen bitkilerin karbonu ile birleşerek  $CO_2$ 'yi oluşturur.



$CO_2$ 'de su ile birleşerek karbonik asidi meydana getirmektedir.





Demir ve mangan bikarbonat suda kolayca çözüldüğünden su demirli ve manganlı hale gelmektedir.

Bu şekilde su kütlesinin alt kısmında oluşan, suda çözünebilir  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  ve  $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$  yoğunluk ve rüzgar akıntılarının etkisi ile suyun üst kısmına çıkarlar. Yüzeydeki  $\text{O}_2$  ile birleşerek tekrar Fe(III) ve Mn(IV) oksit olarak, çözünemediklerinden gölün dibine çökerler. Bu sebeple göl ve barajlarda, yüzeydeki sular az miktarda demir ve mangan içerirler. Göllerdeki demir ve mangan çevrimi oksidasyon (yükseltgenme) ve redüksiyon (indirgenme) proseslerinin önemli bir göstergesidir.

Yüksek demir ve mangan konsantrasyonları, demir ve mangan oksitleyen bakterilerin aktivitesine ve askıdaki taneciklerin üzerindeki adsorbsiyon hızına bağlı olarak değişmektedir. Doğal sularda  $\text{PH} > 7$ 'de  $\text{Mn}^{+2}$ 'nin askıda katı maddeler üzerindeki adsorbsiyon hızının  $\text{Mn}^{+2}$ 'nin oksidasyon hızından daha büyük olduğu belirlenmiştir. Askıda katı maddeler çoğunlukla kil, sulu metal oksitler gibi inorganik kolloidler, organik kolloidal maddeler ve canlı mikroorganizmalar içerirler [2].

Mangan içeren mineraller demir içeren minerallere göre daha nadir görülür. Yeraltı sularında da demir mangana göre daha bol bulunur. Mn(II)'nin hidroksit ve karbonat formları Fe(II)'ye nazaran oldukça çözünür formda olmasına rağmen, yeraltı sularında demir konsantrasyonu 10 mg/l'yi, mangan konsantrasyonu 2 mg/l'yi aşmamaktadır.

### 1.3.1. Doğal Sulardaki Demir ve Mangan Kaynakları

Fe ve Mn iyonlarının çözünerek su ortamına karışmasının dört ana sebebi vardır:

- Oksijenden yoksun ancak CO<sub>2</sub> açısından zengin sularda, Fe<sup>+2</sup> ve Mn<sup>+2</sup> iyonları bulunur (yeraltı suları gibi).
- İyi kaliteli sular veren düşük konsantrasyonda Fe ve Mn içeren kuyuların, çevresine organik atıklar yığıldığında, toprakta oluşan anaerobik koşullar yüzünden birden bire çok kötü kaliteli sular haline dönüştüğü gözlenmiştir.
- Yeterli derinliğe sahip olan suni göllerde su tabakalaşması nedeniyle alt tabaka (hipolimnion) anoksik olursa ortaya çıkabilecek anaerobik koşullar yüzünden demir ve mangan bu alt tabakalarda bulunan suda konsantre olur. Göl tabakalaşmasının sonbahardaki alt-üst olmasını izleyen günlerde rezervuardan çekilen sular Fe ve Mn bakımından zengindir. Eğer içme suyu arıtılması sırasında bunların oksitlenmesi için yeterli oksijen sağlanıp çökelme süreleri sağlanırsa Fe ve Mn' dan kurtulmak mümkün olabilir. Aksi halde doğal koşullarda bu oksitlenme ve çökelme uzun sürede olacaktır.
- Kimyasal termodinamik bakımından çözünürlükler ele alındığında oksijenli sularda Mn<sup>+4</sup> ve Fe<sup>+3</sup> bileşiklerinin bulunabildiği, sudaki çözünürlükleri çok az olan bu maddelerin sadece uygun anaerobik şartlar altında Mn<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+2</sup> iyonları haline gelebileceği görülür. Bu son ikisi suda çözünür maddelerdir [3].

### 1.3.2. Demir ve Manganın Zararları

Demir ve manganın sebep olduğu zararlar aşağıda sıralanmıştır:

1. İçme suyunda istenmeyen renk ve bulanıklığa sebep olurlar.
2. Demir ve mangan çamaşır, kumaş ve porselen eşya üzerinde lekeler bırakır. Demir kahverengimsi, mangan ise gri- siyah lekeler yapmaktadır.
3. Su borularının cidarında biriken demir ve mangan, borunun çapını daraltarak yük kayıplarını artırır. Demir ve mangan içeren organik birikintiler, boru cidarından koparak suyu, kütle şeklinde siyaha boyayabilir.
4. Klorlama sonucu demir, depo cidarında birikip, zaman zaman da buralardan koparak pompa, vana, su saati ve orifis gibi elemanları tıkar.
5. Demir ve mangan bileşikleri, iyon değiştirici madde yatakları ile kum filtresi yataklarını kaplayarak kapasitelerini düşürür.
6. Suda çok az miktarda demir ve mangan olması bile, demir ve mangan bakterilerinin oluşup çoğalması için yeterlidir. Bu bakteriler; boru hattında, depolarda ve kuyularda birbirine yapışan saçaklı kütleler haline gelebilirler. Böylece, boruların kapasitesini düşürür, pompalarda tıkanma ve sıkışma gibi arızalara neden olurlar. Zaman zaman kopan kütleler vana, sayaç gibi aksamı tıkarlar. Çürüyen bu kütleler, kötü tat ve kokuya sebep olurlar.
7. Demir konsantrasyonu 1 mg/l'nin üzerinde ise suya madeni ve mürekkebimsi bir tat verir. Böyle sularla yapılan içeceklerin rengi siyahlaşır. Demirle tannik asit birleşince mürekkep rengine bir su meydana geldiğinden, bu tür sularla yapılan çay, kahve gibi içecekler içilmez hale gelir.
8. Demir ve manganın suda bulunması endüstri açısından çok önemlidir. Kağıt, tekstil, plastik, deri, alkollü içki, meyva suyu gibi sanayii kollarındaki ürünlerin rengini, görünüşünü ve tadını bozmaktadır. Bu nedenle bu gibi endüstri ihtiyaçlarında kullanılan demir ve mangan miktarlarının, içme suyu standartlarının izin verdiği miktarların altında olması gerekmektedir.
9. Uygun şartlar altında, sülfür bakterileri, sülfatları indirgeyerek H<sub>2</sub>S oluşturmakta, bu da FeS gibi madensel sülfürlerin oluşumuna yol açmaktadır. FeS suda çözünerek hem kötü koku hemde siyah pıhtılar oluşturmakta, çelik ve diğer madenler üzerinde korozif etkiler yapmaktadır.
10. Demir, Ca<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> gibi suda sertliğe sebep olursa da, miktarı çok az olduğundan bu etkisi önemli sayılmayacak kadar azdır [4].

### 1.3.3. Demir ve Manganın İçme Suyu Standartları

Değişik otoritelerce belirlenen içme suyu standartlarındaki demir ve mangan değerleri Tablo 1.1.'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Demir ve Manganın İçme Suyu Standartları (mg/l)[32]

	TS-266		W.H.O.		E.P.A.		Avrupa Ekonomik Topluluğu		Kanada Standardı C.A.	
	1*	2*	1*	2*	1*	2*	1*	2*	1*	2*
Fe	0.2	1.0	0.1	1.0	0.3	-	0.05	0.2	0.3	-
Mn	0.05	0.5	0.1	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1

1\* Müsade edilen değer

2\* Maksimum değer

### 1.4. Sulu Ortamlarda Demir ve Manganın Kimyası

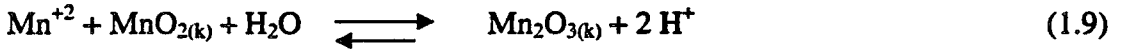
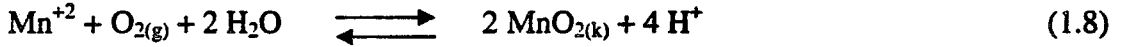
Doğada yaygın olarak bulunan demir bileşikleri su temininde, atıksuda ve göl biliminde önemli rol oynamaktadır. Su temininde en sık rastlanan problemler; paslı su, korozyon, demir giderimi, koagülasyon ve demir bakterileridir. Doğada demir içeren kayalar ve topraklar; oksitlerden, karbonatlardan ve sülfürlerden oluşmaktadır. Bu kayalar, belli şartlarda su ile temas ettiklerinde, demirin bir kısmı çözünerek suya karışmaktadır. Çözünmüş haldeki demir, inorganik veya organik formdaki maddelerle birleşerek kompleks iyonlar oluşturmaktadır. Bu iyonlar kompleks olmayan demirden çok daha kararlı olup, suda çok daha uzun zaman çözünmüş olarak kalabilirler. Demir, çözünmüş olarak +2 değerlikli Fe(II) veya +3 değerlikli Fe(III) halinde bulunabilir.

Literatürde tanımlanan demir bileşiklerinin birçok kuraldışı özelliği, Fe(OH)<sub>2</sub> ve Fe(OH)<sub>3</sub>'ün çözünebilirlik dengesinin yanısıra, demirli sularda oluşan çözünebilirlik, kompleks oluşumu, redoks ve hidroliz gibi diğer dengelerle de açıklanabilir. Ayrıca, bu denge reaksiyonlarının kinetiği de dikkate alınmalıdır.

Doğada mangan içeren kayalar ve topraklar, mangan oksitler, mangan bikarbonat ve mangan sülfatlardan oluşmaktadır. Dolayısıyla bu mangan bileşikleri belli şartlarda su ile temas ettiklerinde manganın bir kısmı çözünerek suya karışır. Çözünmüş haldeki mangan inorganik veya organik maddelerle birleşerek kompleks iyonlar oluşturmaktadır. Mangan çözünmüş olarak +2 değerlikli  $Mn^{+2}$  şeklinde bulunur. Nitekim doğal sularda bulunan  $Mn(OH)_2$  ve  $MnS$  bileşiklerinin çözünürlükleri oldukça yüksektir.

Manganın çözünürlüğü pH ve bikarbonat içeriği ile yakından ilgilidir. Bu sular, hava ile temas halinde bulanık ve renkli bir hal alır. Bunun nedeni  $Mn^{+2}$ 'nin  $Mn^{+4}$ 'e oksitlenmesi ve suda çözünmeyen bir kısım kolloidler oluşturmasıdır. Oksitlenmenin hızı oldukça yavaş olduğundan, bu bulanıklık uzun süre devam eder. Bu reaksiyon özellikle pH=9'dan küçük ise daha büyük boyutlarda meydana gelir. Reaksiyon hızları suda bulunan bazı inorganik iyonların katalitik etkisi ile mikrobiyolojik reaksiyonlarla da destek görerek artabilmektedir.

Doğal sularda çözünmüş şekilde bulunan  $Mn^{+2}$ 'nin, çözünmeyen  $Mn^{+4}$  şekline, havadaki oksijenle oksidasyonu genellikle yavaş yürüyen bir reaksiyondur. Çevresel şartların uygun olması durumunda,  $Mn^{+2}$ 'nin oksidasyonu denklem 1.8'de gösterildiği şekilde yürümektedir. Oksidasyonla oluşan  $Mn^{+4}$  reaksiyonda katalizör görevi görmekte ve denklem 1.9'da gösterildiği gibi reaksiyonu hızlandırmaktadır.



Uygun pH şartlarında doğal sularda  $Mn^{+2}$ 'nin oksidasyonu, oluşan oksidasyon ürünü  $MnO_2$ 'nin adsorpsiyon etkisi nedeniyle otokatalitiktir. Ancak doğal sulardaki tipik pH = 6-8 değerleri bu reaksiyonun oluşması için oldukça düşüktür.

Manganın sulu ortamlarda oksidasyonuna ait oksidasyon potansiyelleri Tablo 1.2'de verilmiştir.[9]

**Tablo 1.2.** Manganın değişik redoks reaksiyonları için standart oksidasyon potansiyelleri (sıcaklık: 25<sup>0</sup>C)

	E <sup>0</sup> (V)	
	Asidik	Bazik
$Mn^{+2} \longrightarrow Mn^{+3} + e^{-}$	+1,51	
$Mn^{+2} + 2H_2O \longrightarrow MnO_{2(k)} + 4H^{+} + 2e^{-}$	-1,23	
$Mn(OH)_2 + 2OH^{-} \longrightarrow MnO_{2(k)} + 2H_2O + 2e^{-}$		+0,05
$MnO_{2(k)} + 4OH^{-} \longrightarrow MnO_4^{-} + 2H_2O + 3e^{-}$		-0,588
$MnO_{2(k)} + 2H_2O \longrightarrow MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e^{-}$	-1,695	
$MnO_4^{-2} \longrightarrow MnO_4^{-} + e^{-}$	-0,564	
$MnO_{2(k)} + 2H_2O \longrightarrow MnO_4^{-2} + 4H^{+} + 2e^{-}$	-2,26	
$MnO_{2(k)} + 4OH^{-} \longrightarrow MnO_4^{-2} + 2H_2O + 2e^{-}$	-1,51	
$Mn^{+2} + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-}$		-0,60

## 1.5. Demir ve Mangan Giderimi

### 1.5.1. Demir ve Mangan Gideriminin Tarihçesi

Demir ve mangan giderimi su arıtım dünyasının son dönemlerdeki pratik çalışmalarından biridir. İlk demir giderim tesisi 1874 yılında Almanya Charlottenburg' da inşa edilmiştir. ABD'de bu işlevi gören ilk tesis 1893'de New Jersey Atlantic Highlands' de kurulmuştur. İlk arıtma tesisleri havalandırma ve filtrasyon üniteleri ile birlikte, yeraltı sularını arıtmak için kireç ilavesini içermektedir.

Demirle birlikte mangan giderimini de içeren ilk arıtma tesisi Hollanda Zutphen'de 1889' da tamamlanmıştır. 1914 yılında Almanya Breslau'daki kuyu sularından alınan numunelerdeki mangan konsantrasyonunun 220 mg/l'ye, benzer şekilde demir konsantrasyonunun 440 mg/l' ye ulaşması nedeni ile demir mangan giderimine maliyet açısından gerçek anlamda yaklaşılması gerektiği kararna varılmıştır.

### 1.5.2. Demir ve Mangan Giderme Yöntemleri

İçme ve kullanma sularındaki demir ve manganın giderilmesi, esas olarak çözünebilen şekillerinin çeşitli yöntemlerle oksitlenerek çözünmeyen demir ve mangan bileşiklerine dönüştürülmesi ve oksidasyon ürünlerinin çöktürülerek ve/veya filtre edilerek uzaklaştırılmasından ibarettir. Oksidasyon hızı; pH, alkalinite, organik madde içeriği ve ortamda başka okside edici madde olup olmamasına bağlıdır. Başlıca demir ve mangan giderme yöntemleri şunlardır:

- Kimyasal oksidasyon
- Demir ve mangan bikarbonat giderimi
- Havalandırma, çöktürme ve filtrasyon
- Filtrasyon
- İyon değiştirme
- Demir ve mangan sülfat giderimi
- Kolloidal demir ve mangan giderimi

### 1.5.3. Demir ve Mangan Gideriminde Kimyasal Oksidasyon

Demir ve manganın kimyasal oksidasyonunda oksijen, klor, klordioksit, ozon, klorla birlikte bakır, potasyum permanganat, kireç soda yöntemi ve yumuşatma işlemlerinde daha düşük pH değerlerinde kireç başarı ile kullanılmaktadır [5].

Demir ve manganın kimyasal oksidasyonunda oksidant olarak kullanılan kimyasal maddelerin oksidasyon için gerekli miktarları Tablo 1.3.' de verilmiştir.

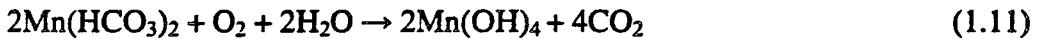
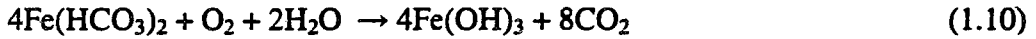
Tablo 1.3. Demir ve mangan oksidasyonunda oksidant ihtiyaçları[10]

Kimyasal Madde	1 mg Fe <sup>2+</sup> 'yi okside etmek için gerekli doz (mg)	1 mg Mn <sup>2+</sup> 'yi okside etmek için gerekli doz (mg)
O <sub>2</sub>	0.14	0.29
Cl <sub>2</sub>	0.62	1.30
Ca(OCl) <sub>2</sub>	0.64	1.30
NaOCl	0.67	1.36
ClO <sub>2</sub>	1.21	2.45
KMnO <sub>4</sub>	0.91	1.91

### 1.5.3.1. Demir ve Manganın Atmosferik Oksijenle Oksidasyon Denklemleri

Kimyasal oksidasyon ile Fe<sup>3+</sup>'ya oksitlenen ve Fe(OH)<sub>3</sub> olarak çöken demir ve Mn<sup>4+</sup>'e oksitlenip MnO<sub>2</sub> olarak çöken mangan, yumaklaştırma-çökeltme ve filtrasyon ile sudan ayrılır. Demir ve mangan oksidasyonunda çoğunlukla hava oksijeni kullanılır.

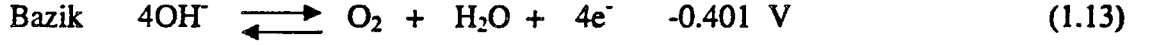
Hava oksijeni ile demir ve manganın oksidasyon denklemleri:



Oksijen en yaygın ve en ekonomik oksidant vasıtasıdır. Oksijen ile oksidasyon daha çok havalandırma prosesi ile gerçekleşir.

Oksijen suda az özünür (20°C da - 9 mg/lit). Oksijenin atom olarak reaktifliğinin yüksek olmasına karşılık, molekül olarak reaktifliği çok azdır. Havalandırma ile oksidasyon reaksiyonlarında hız bu nedenle oldukça düşüktür. Hızın artırılması, oksijen molekülündeki bağların kırılıp oksijenin atomlarına ayrılması ile mümkün olur. Bu işlem katalizör kullanılarak hızlandırılabilir.

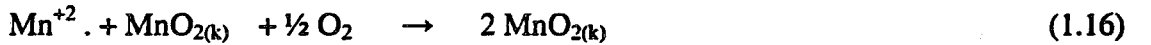
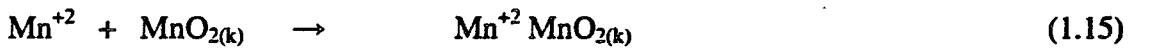
Asidik ve bazik çözeltilerde oksijenin su ile verdiği reaksiyonların standart elektrot potansiyelleri aşağıda verilmiştir.



Havalandırma ile oksidasyon başlıca demir, mangan ve sülfür oksidasyonunda kullanılmaktadır. Bunun dışında tat ve koku kontrolü ve diğer oksidasyon proseslerine yardımcı olmaktadır [6].

Demir ve manganın uzaklaştırılmasında havalandırma, nadiren tek başına kullanılır. Çoğunlukla havalandırmayı bir oksidasyon kademesi takip eder. Manganın hava ile oksidasyonu pH değeri 8.0'den büyük olduğunda hızlıdır.  $\text{Mn}^{+2}$ 'nin oksijenle oksidasyonunda 1.8 mg/l  $\text{CaCO}_3$  alkalinitesinde, stokiometrik olarak 0.29 mg/l  $\text{O}_2$ 'ye ihtiyaç vardır.

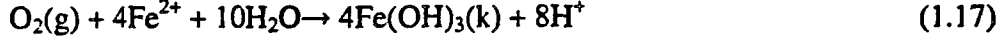
Oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:



Yukarıdaki yarı reaksiyonlardan 1.14 denklemi yavaş, 1.15 denklemi hızlı ve 1.16 denklemi çok yavaş ilerlemektedir.

Demirin hava ile oksidasyonunda pH 6.5'den büyük olduğunda hızlıdır.  $\text{Fe}^{2+}$ 'nin oksijenle oksidasyonunda  $2 \times 10^{-2}$  eq/l'lik alkalinitesinde, stokiometrik olarak 0.14 mg/l  $\text{O}_2$ 'ye ihtiyaç vardır.

Oksidasyon denklemi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:



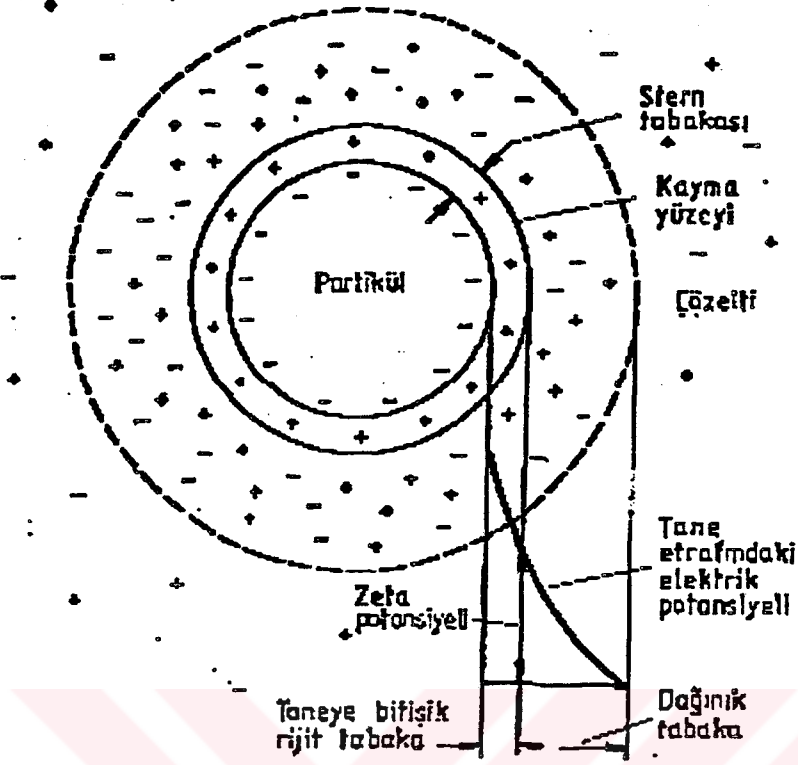
Oksidasyonun ara reaksiyon ürünü  $\text{HO}_2$ ,  $\text{HO}$  radikalleri ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile yürüdüğü tahmin edilmektedir. Havalandırma ile karbondioksit ve hidrojen sülfür serbest kalmakta, bunun sonucu olarak pH yükselmektedir. Ayrıca suya oksijen sağlanmakta olup, havalandırmadan sonra gelen arıtma birimlerinin de yükü hafifletilmektedir [7].

Havalandırma sert sularda, yumuşak sulara göre daha etkilidir. Çünkü yumuşak sulardaki karbondioksit miktarı çoğunlukla düşük değerdedir. Su içerisindeki organik maddelerin çok miktarda olması, mangan oksidasyonunda sınırlayıcı olabilmektedir [8].

#### 1.5.4. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{MnO}_2$ Yumaklarının Katalitik Etkisinin Mekanizması

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  ve  $\text{MnO}_2$  taneciklerinin yüzey yüklerinin sıfır olduğu pH değeri (Zero Point of Charge ) 8,5 olduğundan, çalışılan pH sınırları içinde  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ve  $\text{MnO}_2$  taneciklerin yüzey yükleri pozitif olacaktır. Bunun sonucunda  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ve  $\text{MnO}_2$  tanelerinin dağınık tabakalarında hidrojen iyonundan çok negatif yüklü olan hidroksit iyonları bulunacak ve bunun sonucu olarak da taneciklerin dağınık tabakasındaki pH değeri, çözelti pH'ından yüksek olacaktır.

$\text{Mn}(\text{II})$  ve  $\text{Fe}(\text{II})$  oksidasyon hızlarının,  $[\text{OH}]^-$ 'a bağlılığının ikinci mertebede olduğundan bilindiğinden  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ve  $\text{MnO}_2$  taneleri dağınık tabakalarındaki yüksek pH sebebi ile oksidasyonu hızlandıracaklardır [9]. Zeta potansiyeli ve çift tabaka kavramı şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Zeta potansiyeli ve çift tabaka kavramı

## 1.6. Filtrasyon

Filtrasyon çevre mühendisliği uygulamalarında, su kaynağından gelen veya arıtma işlemleri sırasında oluşan kil ve silt taneleri, mikroorganizmalar, kolloid ve çöken humik maddeler, bitki çürümesi ile oluşan parçacıklar, suyun yumuşatılmasında kullanılan kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit çökeltileri gibi askıda katı parçacıkların gideriminde yaygın olarak kullanılan temel işlemlerden birisidir.

Askıda katı parçacıkların gideriminde kullanılan filtreler çok çeşitlidir ve belirli kriterler kullanılarak sınıflandırılırlar. Yaygın kullanılan fiziksel sınıflandırma kriterlerinden birisi filtre malzemesidir. Buna göre filtreler ince ve kaba taneli filtreler, karışık malzemeli filtreler veya diatomus kum filtreler olarak sınıflandırılır. Filtreler, filtrasyon oranına yani birim filtre yüzey alanına düşen giriş debisine göre de hızlı ve yavaş olarak ikiye ayrılır. Filtre kategorizasyonunda kullanılan diğer bir kriter ise filtrelerin hidroluk yapısıdır. Buna göre filtreler, filtredeki dikey su akışının yerçekimiyle sağladığı ve filtrenin atmosfere açık işletildiği yerçekimi akımlı ve suyun filtrelerden basınç yardımıyla geçirildiği basınçlı filtreler olarak sınıflandırılır. Bu kriterlerden oluşturulan sınıflar filtrelerin tamamlanmasında yaygın olarak kullanılır. Örneğin, yerçekimi hızlı kum filtresi, hidroluk olarak akışın yerçekimi ile sağladığı yüksek yüzey yükü uygulanan ve filtre malzemesi olarak da kumun kullanıldığı filtrelerdir.

### 1.6.1. Filtrasyonun Mekanizması

Süzme işlemi sırasında kirliliklerin giderilmesi için birbirinden farklı aşağıdaki hadiseler tesirli olmaktadır :

1. Mekanik Süzme
2. Çökelme
3. Adsorbsiyon (Tutunma)
4. Kimyasal Reaksiyon
5. Biyolojik Faaliyet

#### 1.6.1.1. Mekanik Süzme

Mekanik olarak süzme işlemi, kullanılmış suların filtre yatağından geçerken bazı kirlleticilerin filtre malzemesi tarafından tutulması işlemidir. Süspansiyon halindeki katıların boyutları, yatak malzemesi gözeneklerinden büyük olduğundan burada tutulurlar. Ancak kum malzemesinin çapı 0,4 mm olsa dahi, küre şeklindeki kumların yanyana dizilmesi halinde arada kalan boşluk  $0,155 \times 400$  mikrometre = 62 mikrometre çapındadır. Kolloidlerin çaplarının (0,001-0,1 mikrometre), bakteri çaplarının (1-10 mikrometre) olduğu dikkate alınırsa bunların 0,4 mm çaplı malzemeyle teşkil edilmiş filtrelerde tutulmayacakları anlaşılır. Hatta küçük çaplı alüminyum ve demir yumaklarının (mesela 20-50 mikrometre) da tutulması mümkün görülmektedir.

Ancak süzme sırasında bazı daneciklerin birbiriyle temas etmesi neticesi büyük yumaklar teşekkül eder, böylece kirlenici maddelerin filtre yatağından süzülüp çıkış suyuna karışması engellenir. Hızlı kum filtrelerinde mekanik süzme diğer giderme mekanik süzme metabolizmalarının yanında ihmal edilebilecek mertebededir. Bu yüzden çabuk tıkanmalara meydan vermemek için bu filtrede kum yatağının dane çapı daha büyük seçilir.

### 1.6.1.2. Çökeltme

Filtrelerde, filtre yatağının üzerinde bir durgun su sütunu bulunmaktadır. Burada normal çökeltme işleminde olduğu gibi bazı danecikler filtre yatağının üzerinde çöker. Çökeltme havuzlarında, çökelen maddeler tabanda birikirler. Halbuki filtrelerde, filtre yüzeyine ilave olarak daneciklerin toplama yüzey alanı da bahis konusudur. Yatağın porozitesi  $p$  ile, dane çapı  $d$  ile gösterilirse,  $1 \text{ m}^3$  hacmindeki bir küre şeklindeki kum malzemenin toplam yüzey alanı  $6 / d (1-p)$ ,  $\text{m}^2$  olarak hesaplanır.  $p = 0,4$ ,  $d = 0,8 \text{ mm}$  alınırsa  $1 \text{ m}^3$  filtre malzemesinin toplam yüzey alanı  $4500 \text{ m}^2$  bulunur. Süzülme sırasında çökelen malzemeler, gözenek hacmini azaltır, suyun geçtiği kesit daraldığından su hızı artar, filtre yatağındaki malzeme artan su hızı ile aşağıya taşınır, filtre yatağı kalınlığı sınırlı olduğundan çıkış suyu kalitesi bozulur. Böyle durumlarda hızlı kum filtrelerinin geri yıkanması gereklidir.

### 1.6.1.3. Adsorbsiyon

Adsorbsiyon, kolloidlerin ve küçük asılı maddelerin sudan uzaklaştırılmasında en önemli işlemlerden biridir. Adsorbsiyon kuvvetleri, en fazla  $0,01-1$  mikrometre gibi çok kısa mesafeler için etkili olmaktadır. Oysaki kum daneciklerini saran film tabakasının kalınlığı, bu mesafeden çok daha büyüktür. Bu husus dikkate alınırsa adsorbsiyonun, daneciklerin tutulmasında bir rolü olmayacağı anlaşılır. Ancak durum farklıdır. Adsorbsiyon işlemine yardım eden, taşıma mekanizmaları ile suda bulunan partiküller filtre malzemesini teşkil eden kum danesine doğru yaklaştırılır. Böylece mesafe azaldığından partiküller tutulur. Taşınma mekanizmaları, kesişme, atalet, yerçekimi, difüzyon ve hidrodinamik tesirler olarak sınıflandırılır.

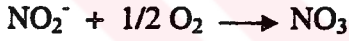
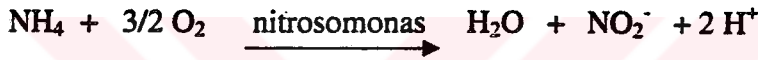
#### 1.6.1.4. Kimyasal Reaksiyon

Filtre işlemi sırasında bazı reaksiyonlar meydana gelir. Böylece çözünmüş haldeki kirlenici maddeler ayrışır, daha az zararlı maddeler haline dönüşür veya çözünmeyen maddelere dönüşerek çökme ve adsorbsiyon ile sudan uzaklaşır. Suda oksijen mevcut ise organik maddeler, aerobik olarak ayrışır. Reaksiyon basit olarak [10] :



Şeklinde yazılır. Bu denklemden görüleceği gibi 1 gr organik madde ayrışırken 1,4 gr oksijen sarfeder, 0,16 gr amonyum ortaya çıkar.

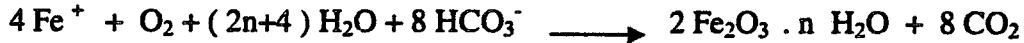
Amonyum da bakterilerin yardımıyla okside olur.



Reaksiyonlar topluca yazılırsa :

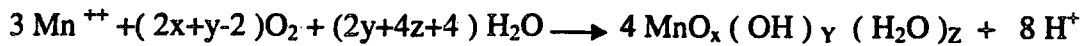


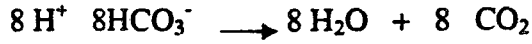
Diğer bir reaksiyon demirin okside olmasıdır :



Bu reaksiyonlardan 1 gr demirin okside olması için 0,14 gr oksijene ihtiyaç duyulur.

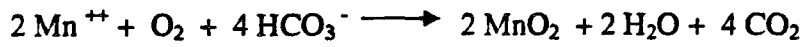
Manganın oksidasyonu için de benzer denklemler yazılabilir





(2x+y)'nin mümkün olabilen en büyük değeri 4 veya (2x+y-2) ise 2 den büyük olamayacağından, 1 gr manganın oksidasyonu için 0,29 gr oksijene ihtiyaç olduğu bulunur.

Reaksiyon :



şeklinde basitleştirilebilir.

#### 1.6.1.5. Biyolojik Faaliyet

Filtre yatağında ve yatak yüzeyinde yaşayan mikroorganizmalar biyolojik faaliyet gösterir. Suda bulunan besin maddelerinin bir kısmı, bu mikroorganizmaların yaşamları için gerekli olan enerjiyi temin için (dissimilasyon) harcanır. Bu organizmalardan bir kısmı süzme, çökeltme ve adsorbsiyon ile kum daneciklerinin yüzeyinde tutulur. Ancak hızlı kum ve yavaş kum filtrelerindeki bakteriyolojik faaliyetler birbirinden farklıdır. Hızlı kum filtrelerinde bakteriyolojik bakımdan emniyetli bir çıkış suyu temin edilmez. Bu filtrelerde ekoli azalma faktörü 2 ila 10 arasında değişir. Bu değer çok küçük bir değerdir. Yavaş kum filtre yüzeyinde teşkil eden biyofilm tabakası sebebiyle bakteriyolojik faaliyet fazladır. Ayrıca bakteri azalma faktörü hızlı kum filtrelerine göre çok iyidir.

#### 1.6.2. Hızlı Kum Filtreleri İle Yavaş Kum Filtrelerinin Mukayesesi

Bugün için en çok kullanılan filterler hızlı kum filterleri (seri filterler) ile yavaş kum filterleri (basit filterler) dir. Bunları birbirinden ayıran en önemli kıstaslardan birisi filtre hızıdır. Filtre hızı, filtrenin birim yüzey alanından, birim zamanda süzülen su miktarı olarak tarif edilir. Tablo 1.4'de hızlı kum filterleri ile yavaş kum filterleri karşılaştırılmaktadır. Yani;

$$V = Q / A, \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{saat}, \text{ m / saat} \quad \text{yazılabilir}$$

Burada:

$$Q = \text{Debi, m}^3/\text{saat}$$

$$A = \text{Filtrenin yüzey alanı, m}^2$$

$$V = \text{Filtrenin hızını, m/ saat}$$



**Tablo 1.4. Hızlı ve Yavaş Kum Filtrelerinin Mukayesesi[10]**

Mukayese Kriterleri	Hızlı Kum Filtreleri	Yavaş Kum Filtreleri
Filtre hızı, $m^3/m^2 \cdot st$	5 – 15	0,1 – 0,5
Kumun dane çapı, mm	0,5 – 2	0,15 – 0,35
Malzeme üniformaluk katsayısı, $u = d_{60}/d_{10}$	< 1,5	2 – 3
Yatak kalınlığı, m	0,5 – 2	0,6 – 1,2
Su yüksekliği, m	0,25-2	1,0 – 1,5
Temizleme şekli	Geri yıkama	sıyırma
Temizleme aralığı, gün	1 – 3	90 – 120
Bir filtrenin en düşük yüzey alanı, $m^2$	10 – 20	100 – 200
Bir filtrenin en yüksek yüzey alanı, $m^2$	100 – 200	2000 – 5000
Filtre sayısı, n	4 – 40	-
Filtrenin tesirli kısmı	Bütün hacim	üst yüzey
İnşa maliyeti	Düşük	yüksek
İşletme masrafları	Yüksek	düşük
Tesisin ömrü	Kısa	uzun
Yetişmiş eleman ihtiyacı	Fazla	az

Mukayese cetvelinde görüldüğü gibi yavaş kum filtrelerinin yetişmiş eleman ihtiyaçları az, işletme masrafları düşük ve işletmeleri kolaydır. Ayrıca yavaş kum filtresinde çıkan suyun bakteriyolojik bakımdan evsafı çok daha iyidir. Bu yüzden arazinin müsait olduğu yerlerde yavaş kum filtrelerinin tercih edilmeleri uygun olacaktır.

### 1.6.3. Hızlı Filtrasyon

Genelde su arıtma sistemlerinde kullanılan filtrelerin çoğu hızlı filtrelerdir. Aynı zamanda ilk kullanılan filtre türü olan hızlı filtreler başlangıçta kullanılan malzemenin çoğunlukla kum olması nedeniyle hızlı kum filtreleri olarak adlandırılmıştır.

Hızlı filtrasyonda, ön arıtmadan (koagilasyon ve çöktürme) geçirilen su  $5-25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \times$  saat yüzey yüküyle filtreden geçirilir. Daha yüksek yüzey yükü uygulandığında filtrelerin daha sık geri yıkanması gerekir. Bazı ülkelerde yukarı akışlı tipleri kullanılsa da, hızlı filtrelerde akım genelde yüzeyden tabana doğrudur ve akış yer çekimi veya basınçla sağlanabilir. Yüksek enerji gereksinimi ve bulanıklığı yüksek sularda sık işletim sorunlarına yol açması nedeniyle basınçlı türler pek tercih edilmez.

Filtrasyon sırasında askıda katı parçacıklar tane yüzeyinde veya taneler arasındaki boşlukta tutularak giderilir. Boşlukta veya tane yüzeyinde biriken katı parçacıklar zamanla filtrede hidrolik yük kaybının artmasına yol açar. Hidrolik yük kaybının tesis için öngörülen maksimum yük kaybına ulaşması filtrenin dolduğunu (break-through) gösterir ve bu aşamada filtre yukarı akımla iki geri yıkama arasındaki süre filtre operasyon periyodu olarak adlandırılır ve operasyon periyodu sonundaki yük kaybına nihai yük kaybı adı verilir. Geri yıkamanın ne zaman yapılacağı aşağıdaki üç kriter yardımıyla belirlenebilir:

- Filtredeki hidrolik yük kaybının belirli bir limite ulaşması: Genelde bu limit 2,4-3,0 m arasındadır.
- Çıkış suyu kalitesinde bozulma: Filtre çıkış sularında bazı parametreler için üst limitler yönetmeliklerce belirlenmiştir. Herhangi bir parametre için üst limitin aşılması geri yıkamayı gerektirir.
- Önceden belirlenen güvenli operasyon periyodunun aşılması.

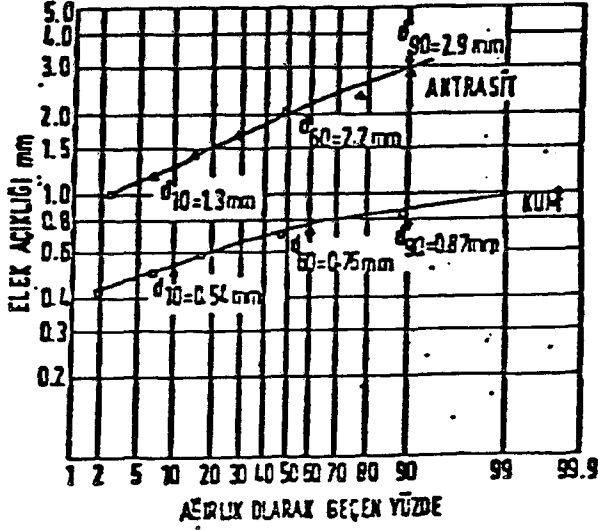
Bu belirtilerden herhangi birinin görülmesi operasyon periyodunun sonunu belirler. Filtre yüzey yüküne ve mahsul kalitesine bağlı olarak, tipik filtre operasyon süresi 12 saatten 4 güne kadardır. Operasyon periyodu için üst limit belirlenmesi (güvenli operasyon periyodu) filtrede bakteriyel büyümeyi ve giderilen katı maddelerin filtre içinde katılaşmasını önlemek açısından zorunludur.

Filtre yükünün azaltılması için hızlı filtrasyon öncesi suyun koagülasyona tabi tutulması gerekir. Ayrıca filtrasyon verimini artırmak amacıyla filtrasyondan hemen önce suya polimer eklenebilir.

#### 1.6.4. Filtre Malzemesi

Kum, silis, antrasit kömürü, ilmenit ve grena yaygın olarak kullanılan granül filtre malzemeleridir. Grena ve ilmenit doğal ve özgül ağırlığı yüksek malzemelerdir. Aslında grena demir, alüminyum ve kalsiyum tuzlarının karışımı çeşitli minerallere verilen ortak isimdir ve özgül ağırlığı  $3.6 - 4.2 \text{ gr/cm}^3$  civarındadır. İlmenit ise bir demir titanyum cevheridir ve özgül ağırlığı  $4.2 - 4.6 \text{ gr/cm}^3$  arasındadır. Bazı durumlarda granül aktif karbon (GAC) da filtre malzemesi olarak kullanılır. Filtre malzemesinin büyüklüğü, şekli, özgül ağırlığı, sertliği ve porozitesi filtrasyon verimini belirleyen özelliklerdir.

**Tanelerin büyüklüğü:** Tanelerin büyüklüğü filtre verimini ve geri yıkama (back-washing) koşullarını belirleyen önemli özelliklerden birisidir. Tanelerin büyüklük dağılımı genelde elek analizi yoluyla belirlenir. Elek analizi, belirli bir miktar filtre malzemesinin sırasıyla çeşitli büyüklükteki eleklerden (örneğin elek açıklığı 0,1 ve 5 mm arasındaki eleklerden) geçirilerek yapılır. Genelde elek analizi sonuçları logaritmik olasılık kağıdı üzerinde lineer bir çizgi oluşturur. Yapılan bu işleme büyüklük dağılımının belirlenmesi adı verilir. Kum ve antrasit için yapılmış büyüklük dağılımı örnek olarak şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Kum ve antrasit için yapılmış büyüklük dağılımı

ABD'de filtre malzemeleri elek analizi sonuçlarına göre tanımlanan iki kritere göre sınıflandırılır. Bunlar, malzemenin efektif büyüklüğü (effective size-ES) ve malzemenin benzerlik kat sayısı (uniformity coefficient-UC) dır. ES tanelerin %10 unun küçük olduğu tane çapı olarak tanımlanır. Bu değer logaritmik olasılık kağıdı üzerinde geçen tane yüzdesi ekseninde %10 a karşı gelen tane çapıdır ve d10 olarak gösterilir (bkz. Şekil 1.2). UC ise tane büyüklüğü dağılımının bir göstergesidir ve değeri elek analizi sonuçlarından d60' ın d10' a oranıdır (d60/d10).

Bazı ülkelerde kullanılacak filtre malzemesi büyüklüğü yüzde bazında alt ve üst sınır olarak yönetmeliklerce belirlenir. Örneğin, belirlenen alt ve üst sınır her iki uçta da %10 ise büyüklük dağılımı şekil 1.3 'de verilen kum, 0.54 – 0.87 mm kum olarak adlandırılır ve kullanılacak tane çapının bu aralıkta olması istenir.

Filtre geri yıkama debisi hesaplarında genelde d90 değeri kullanılır ve elek analizi yapılmadığı koşullarda d10, d60 ve d90 değerleri arasında aşağıdaki ampirik ilişkiden bu değerler hesaplanabilir.

$$d_{90}=d_{10} (101,67 \log UC)$$

Tanelerin şekil ve yuvarlaklığı: Tane şekli ve yuvarlaklığı geri yıkama debisini, filtre yatağı porozitesini, filtrasyon verimini ve filtrede oluşacak filtre yük kaybını doğrudan etkiler. Tanelerin yuvarlaklığı, eşit büyüklükteki küresel bir tanenin yüzey alanının tane

yüzey alanına oranı olarak tanımlanan yuvarlaklık kat sayısı ( $\phi$ ) ile belirlenir.  $\phi$  tanelerin hem yuvarlaklığını hem de şeklini tanımlayan bir parametredir. Tanelerin yuvarlaklığı dolaylı yoldan filtre yatağındaki basınç düşmeden ya da yataktan hava veya su geçirerek de belirlenebilir. Ancak bunların yapılabilmesi için filtre yatağı porozitesi bilinmelidir. Porozite bilindiği konularda filtrasyon hidroliği bölümünde verilen Karman-Kozeny Eşitliği yardımıyla  $\phi$  hesaplanabilir.

**Tanelerin (özgül ağırlığı) ( $\rho_s$ ):** Birim tane hacminin ağırlığı olarak tanımlanan tane özgül ağırlığı geri yıkama debisini belirleyen en önemli parametredir. Örneğin şekil ve büyüklük olarak aynı iki filtre malzemesinden aynı derecede filtrasyon sağlanabilmesine karşın, özgül ağırlığı yüksek olan malzemedeki filtrenin geri yıkanması için daha yüksek debi gerekecek, bu da filtrenin işletme maliyetini arttıracaktır.

**Tanelerin Sertliği:** Filtre malzemesinin sertliği uzun verimli filtre kullanımı açısından önemlidir. Antrasit kömürlü ve GAC dışında daha önce sözü edilen kum, silis, ilmenit ve grena gibi bütün filtre malzemeleri oldukça serttir ve uzun süreli kullanıma uygun malzemelerdir. Antrasit kullanıldığında belirli bir sertlik derecesi aranır. GAC diğerlerine göre daha yumuşak bir filtre malzemesidir. Ancak, GAC için belirli bir sertlik derecesi aranmaz. Tecrübeler uzun süreli kullanımlarda GAC tanelerinde görülen küçülmenin ciddi bir işletme sorunu yaratmadığını göstermiştir.

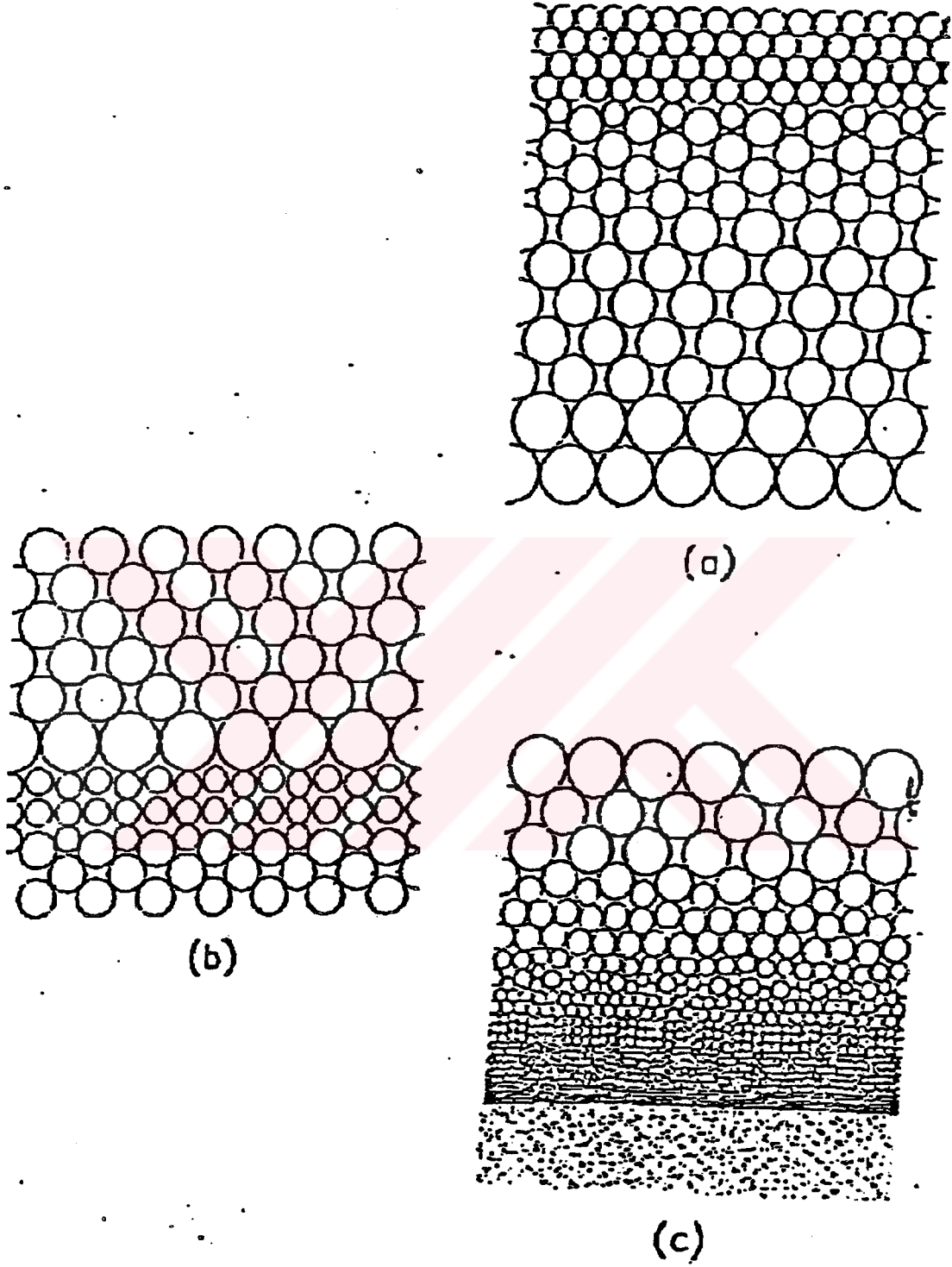
**Filtre Yatağı Porozitesi ( $\epsilon$ ):** Filtre yatağı porozitesi yataktaki boşluk hacminin toplam yatak hacmine oranıdır ve geri yıkama koşullarını, hidrolik yük kaybı ve filtre yatağının alacağı filtre malzemesi miktarını doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Porozite, tane yuvarlaklığının ve filtre malzemesi sıkıştırılma oranının bir fonksiyonudur. Porozite laboratuvarında transparant tüpler yardımıyla belirlenir. Özgül ağırlığı bilinen filtre malzemesinin ağırlığı ölçülmüş belirli bir miktarı cam tüpe yerleştirilir. Tüpe yerleştirilen malzemenin gerçek hacmi, malzeme ağırlığı, malzeme özgül ağırlığına bölünerek hesaplanır. Malzemenin tüp içerisindeki yüksekliği belirlendikten sonra malzemenin kapladığı hacim hesaplanır. Porozite, malzemenin tüpte kapladığı hacimle gerçek hacim arasındaki farktır. Porozite, filtre, malzemesinin sıkıştırılma oranından doğrudan etkilenir ve bu nedenle sıkıştırılmamış filtre yatağı porozitesi ( $\epsilon_0$ ) tanımı yapılır. Bu, filtre malzemesi karıştırıldıktan sonra serbest bir biçimde filtre yatağına çökmesi sonucu oluşan porozitedir. Özellikle yuvarlaklık katsayısı düşük malzeme kullanılan filtrelerde sıkıştırılmış ve sıkıştırılmamış filtre yatağı porozitesi arasındaki fark büyüktür.

Yaygın olarak kullanılan çeşitli filtre malzemelerinin bazı tipik özellikleri Tablo 1.5'de verilmiştir.

**Tablo.1.5.** Filtre malzemelerinin tipik özellikleri[10]

Özellik	Silis-Kum	Antrasit	GAC	Grena	İlmenit
Özgül ağırlık gr/cm <sup>3</sup>	2.65	1.45-1.73	1.30-1.50	3.60-4.20	4.20-4.60
Sıkıştırılmamış porozite ( $\epsilon_0$ )	0.42-0.47	0.56-0.60	0.50	0.45-0.55	
Yuvarlaklık katsayısı ( $\phi$ )	0.70-0.80	0.40-0.60	0.75	0.60	

İdeal bir filtrasyon ünitesinde çeşitli özellikteki filtre malzemelerinin kullanılması ve filtre yatağında yüzeyden tabana, tane boyutunun giderek küçülmesi istenir. Filtrasyonda optimum verim için su ve taneler arasındaki temas yüzeyinin artırılması gerektiği düşünülürse şekil 1.3.'te verilen tasarımlardan hangisinin en uygun olduğu açıkça görülür. Şekil 1.3a'da tek tip malzemenin kullandığı bir filtre gösterilmiştir. Tek tip malzemenin kullanıldığı filtrelerde geri yıkama sırasında havalanan taneler daha sonra geri çökerken tanelerin özgül ağırlığı eşit olduğu için önce büyük taneler çökecek ve böylece idealin tersine iri taneler altta kalırken küçük taneler filtre yüzeyinde toplanacaktır. Böylesi bir filtrasyon ünitesinde askıda katı parçacıkların büyük bir bölümü filtrenin üst kısmında küçük taneler tarafından tutulacaktır. Giderimi daha güç olan askıda katı maddeler ise filtrenin alt kısmında olan iri tanelerden dolayı azalan temas yüzeyi nedeniyle arıtılmadan ya da kısmen arıtılarak filtrasyon ünitesinden geçecektir. Tek tip malzemeli filtrelerde yüksek yüzey yükü uygulanırsa filtredeki hidrolik yük kaybı kısa sürede artacak ve filtre dolacaktır (break-through). Bu tür filtrelerde yeterli filtrasyon sağlamak için filtre yatağının göreceli daha derin olması gerekir.



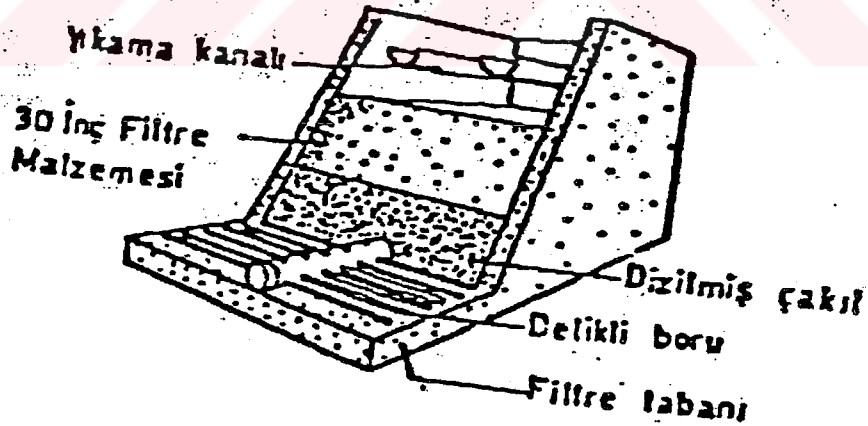
Şekil 1.3. Tek ya da karışık malzemedен oluşan filtreler.

Şekil 1.3b, kum ve antrasitin kullanıldığı iki tür malzemeden oluşturulmuş bir filtrenin kesitidir. Bu tasarım yüzeyden tabana azalan tane büyüklüğü nedeniyle efektif derinliğin artmasını sağlar ve optimum filtrasyon için tek tip malzemeden daha uygundur. Şekil 1.3c 'de ise tane büyüklüğünün filtre derinliği boyunca giderek azaldığı üç farklı malzemeden oluşturulmuş ideal bir filtre tasarımı görülmektedir. Bu tür filtrelerde ideal tane boyutu dizilimini sağlamak için boyut olarak en küçük olan malzemenin özgül ağırlığı en yüksek malzeme olması gerekir (kum bu amaç için en uygun malzemelerden birisidir). Böylece geri yıkama sonrasında özgül ağırlığı yüksek olan küçük boyuttaki taneler diğerlerinden daha önce çökeceği için arzulanan ideal tane dizilimi sağlanmış olur. Uygun derinliğin maksimum olduğu bu tür filtrelerde temas yüzeyi de maksimum derecede artırılmış olur. Bu tür filtrelerde yaygın olarak kullanılan malzemeler antrasit kömürü, silis veya kum ve grenadır.

### 1.6.5. Filtrelerde Su Toplama Üniteleri

Y.C. YÜREK ÖZGÜRERİN KURULUŞU  
DENEYİMANTASYON MERKEZİ

Su toplama üniteleri filtre edilen suyun toplanması, filtrelerin geri yıkanması ve filtre malzemesinin tabandan desteklenmesi için gereklidir. Su toplama üniteleri çok çeşitli biçimlerde tasarlanabilseler de, genelde yaygın olarak kullanılan iki tip su toplama ünitesi vardır.



Şekil 1.4. Yerçekimi akışı ile çalışan hızlı bir filtre ve su toplama ünitesi.

En eski tip su toplama ünitesi, filtre tabanının belirli aralıklarla yerleştirilen delikli borulardan oluşur. Üzerlerine her 8-30 cm'de bir 6-13 mm çapında delikler açılmış borular filtre tabanına mümkün olduğunca sık aralıklarla yerleştirilir. Böyle bir toplama ünitesi şekil 1.4'de gösterilmektedir.

Diğer bir su toplama ünitesi filtre tabanına yerleştirilen delikli metal veya kil plakalardan oluşur. Filtre tabanından 20-50 cm. yukarıya monte edilen plakalar üzerindeki delikler yaklaşık 6 mm büyüklüğündedir.

Çoğu filtrelerde kullanılan su toplama ünitelerindeki delikler kullanılan filtre malzemesinden daha büyüktür. Bu nedenle filtre malzemesinin toplama ünitesini tıkamasını önlemek amacıyla filtre malzemesi ile su toplama ünitesi arasında 15-30 cm kalınlıkta gerekli büyüklüklerdeki çakıl taşlarından oluşan bir tabaka yerleştirilir. Çakıl tabakası iri parçalar altta ve küçük parçalar üstte olacak şekilde yerleştirilmelidir. Filtrelenen suyun %30'a yakın kısmı filtre malzemesi ile filtre tankı iç yüzeyi arasında kendine açtığı yollardan gitmeye çalıştığı için filtre tankı duvarlarının iç yüzeyi mümkün olduğunca pürüzlü inşaa edilmelidir [10].

#### 1.6.6. Yüzey Yükü Kontrolü

Giriş debisindeki ani değişiklikler filtrelere uygulanan yüzey yükünü ya da başka bir deyişle filtrasyon oranını doğrudan etkiler. Belirli bir yüzey yükü ile çalıştırılması gereken filtrelerde, giriş debisindeki artış çıkış suyu kalitesinin düşmesine yol açacaktır. Yerçekimi akımlı filtrelerde yüzey yükü kontrol sistemleri mekanik ve hidrolik sistemler olarak iki gruba ayrılır. Genelde mekanik kontrol sistemleri tercih edilmesine rağmen bu sistemlerde bazı işletim sorunlarıyla karşılaşmaktadır.

#### 1.6.7. Doğrudan Filtrasyon

Doğrudan filtrasyon, yüzey kaynağından alınan suyun koagülasyona tabi tutulduktan sonra filtre edilmesi işlemidir. Bazı durumlarda flokülasyon tankı kullanmaksızın doğrudan filtre içerisinde flokülasyon yoluyla da doğrudan filtrasyon işlemi uygulanabilir. Kuruluş maliyetinin konvansiyonel sistemlere göre daha düşük olması nedeniyle yüksek kalitedeki yüzey kaynaklarından alınan sulara doğrudan filtrasyon uygulanması giderek yaygınlaşmaktadır. Çöktürme tankı kullanılmaması, koagülasyon için daha az kimyasal kullanılması ve çamur oluşmaması ya da filtre geri yıkama sonucu az miktarda çamur oluşması, doğrudan filtrasyonu ekonomik olarak oldukça avantajlı konuma getiren nedenlerdir.

Ancak doğrudan filtrasyonda dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Herşeyden önce doğrudan filtrasyona tabi tutulacak yüzey suyu yüksek kalitede olmalı ve mevsimsel değişikliklerden fazla etkilenmemelidir. Ayrıca doğrudan filtrasyon uygulamalarında çıkış suyu kalitesi çok iyi bir biçimde kontrol edilmelidir. Çünkü doğrudan filtrasyon sistemleri giriş suyu kalitesindeki değişikliklere karşı yeterince hassas değildir. Bu gerçeklerle doğrudan filtrasyon sistemlerinin ileri teknoloji içeren kontrol mekanizmaları yardımıyla otomasyonu gerekir.

Doğrudan filtrasyona uygun su kaynağı kalitesi çeşitli kriterlerle belirlenmesine rağmen bu konuda belli bir standardizasyona rastlamak zordur. Bu konuda, Amerikan Su Araştırmaları Birliği (AWWA) tarafından belirlenen kriterler şöyledir;

Renk < 40 CU  
Bulanıklık < 5 NTU  
Algi < 2.000 asu/ml  
Demir < 0.3 mg/l  
Manganez < 0,05 mg/l

Bazı araştırmacılar AWWA tarafından belirlenen bulanıklık limitinin çok düşük olduğu ve bulanıklığı 10 NTU ve altında olan yüzey sularının doğrudan filtrasyon için uygun olduğu görüşündedirler. Doğrudan filtrasyonda uygulanan yüzey yükü genelde 2.4-15 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> x saat civarındadır [11].

#### 1.6.8. Filtrelerde Hidrolik Yük Kaybı

Filtrasyon sırasında filtre malzemesi arasındaki boşluklardan geçen su belirli bir miktarda hidrolik yük kaybına yol açar. Filtre operasyonu süresince giderilen askıda katı parçacıkların tane yüzeylerinde ve/veya taneler arasındaki boşlukta birikmesi sonucu, suyun geçeceği boşluklar daralacak ve hidrolik yük kaybı artacaktır. Filtrelerde oluşan hidrolik yük kaybının hesaplanmasında bazı ön kabuller yapılması zorunludur. Öncelikle taneler arasındaki boşluktan akan suyun oluşturacağı yük kaybının boru içerisinde akan suyun oluşturacağı yük kaybıyla yakınsanarak hesaplanabileceği varsayılır. Böylece filtre yatağı derinliğinin boru boyuna, taneler arasındaki boşluğun (ki bu boşluğun da tane çapına eşit olduğu varsayılır) da boru çapına eşit olduğu ön kabulü yapılır. Gerçekte, suyun filtre içinde izlediği yol filtre derinliğinden daha fazla, taneler arasındaki boşluk da tane çapından daha küçüktür. Sonuç olarak, bu varsayımlar sonucu oluşturulan yöntem, filtrelerdeki hidrolik yük kaybı hesabı için oldukça kullanışlıdır.

Borulardaki hidrolik yük kaybı Darcy-Weisbach eşitliği yardımıyla hesaplanır;

$$H = f \frac{LV^2}{D2g} \quad (1.18)$$

Eşitlik 1.18'de

- H= Hidrolik yük kaybı (m),  
 f= Sürtünme katsayısı (Reynolds sayısının bir fonksiyonu),  
 L= Boru boyu (m),  
 D= Boru çapı (m),  
 V= Akım hızı (m/sn),  
 g= Yerçekimi kuvveti (m/sn<sup>2</sup>)

Filtrelerde akım hızı oldukça yavaştır ve bu nedenle de akım laminar bölgededir.

Bu yüzden;

$$F = \frac{64}{R_e} \quad (1.19)$$

Porozit bir ortamda akım hızı;

$$V = \frac{V_a}{\varepsilon} \quad (1.20)$$

Burada;

- V = Porozit ortamdaki akım hızı, m/s  
 V<sub>a</sub> = Eşit çaplı bir borudaki akım hızı (yüzey akış hızı da denilir), m/s  
 ε = Porozite

Eşitlik 1.19 ve 1.20'yi eşitlik 1.18'de yerine koyar ve boru çapı yerine hidrolik yarıçap kullanırsak ( $D=4R$ )

$$h = \frac{64L \left( \frac{V_a}{\epsilon} \right)}{R_c 4R 2g} \quad (1.21)$$

Filtrelerdeki hidrolik yarıçap filtre içindeki toplam su hacminin suyun temas ettiği su hacminin suyun temas ettiği toplam yüzeye oranıdır. Filtrelerdeki hidrolik yarıçap;

$$R = \frac{\epsilon d \psi}{(1 - \epsilon)} \quad (1.22)$$

Burada  $d$  filtre malzemesi tane çapıdır ve eğer kullanılan filtre malzemesi yuvarlak ise  $\phi=1$  olur.

Daha önce verdiğimiz gibi Reynolds Sayısı;

$$R_c = \frac{VD}{\nu} = \frac{4RV_a}{\epsilon \nu} = \frac{4V_a d \psi}{\nu(1 - \epsilon)} \quad (1.23)$$

Eşitlik 1.23 eşitlik 1.21'de yerine koyulursa filtrelerde hidrolik yük kaybı hesabı için yaygın olarak kullanılan Karman-Kozeny Eşitliği elde edilir.

$$h = 2V_a \nu \frac{L (1 - \epsilon)^2}{g \epsilon^3} - \left[ \frac{6}{d \psi} \right]^2 \quad (1.24)$$

Bazı kaynaklarda Karman-Kozeny Eşitliği'nin başındaki 2 sayısı yerine Karman-Kozeny katsayısı ( $k$ ) kullanılır. İster Karman-Kozeny katsayısı ister 2 sayısı kullanılsın pratikte bu değer 5 olarak alınır. Bunun nedeni modelin içerdiği ön kabullerdir.

Yukarıdaki verilen hidrolik hesaplar tek tip filtre malzemesi içindir. Gerçekte filtreler çeşitli çap ve büyüklükteki malzemelerin karışımından oluşmuştur ve bu yüzden hesapların n sayıdaki farklı filtre malzemesi için düzenlenmesi gerekir. Her filtre malzemesi için malzeme ağırlığının toplam filtre malzemesi ağırlığına oranına  $p_i$  ve ortalama tane çapına  $d_i$  dersek, Eşitlik 1.24'de geçen parantez içerisindeki terim aşağıdaki biçimi ile yeniden düzenlenmiştir. Eğer filtre malzemesi geri yıkama sonrası katmanlarına ayrılıyorsa ki hızlı filtrelerde durum böyledir;

$$\left[\frac{6}{d\psi}\right]^2 = \left[\frac{6}{d\psi}\right]^2 \sum_{i=1}^n \frac{p_i}{d_i^2} \quad (1.25)$$

Geri yıkama sonrası filtre malzemesi karışık halde çökerse;

$$\left[\frac{6}{d\psi}\right]^2 = \left[\frac{6}{d\psi} \sum_{i=1}^n \frac{p_i}{d_i}\right]^2 \quad (1.26)$$

Bu hesaplamalarla ortalama dane çapı  $d_i$ , geometrik ortalama olarak hesaplanmalıdır.

### 1.6.9. Geri Yıkama

Filtrelerin uzun zamanlı ve verimli bir biçimde kullanabilmeleri ancak iyi bir geri yıkama ile olanaklıdır. Filtrelerin uygun aralıklarla ve uygun bir yöntemle geri yıkanması, uzun süreli kullanım sonucu oluşması söz konusu çamur birikintileri ve/veya filtre malzemesinin çatlaması riskini azaltır. Çoğu su arıtma sistemlerinde yaşanan filtrasyon problemleri genellikle geri yıkamanın uygun yapılmamasından kaynaklanır.

Hızlı filtreler yukarı akımla filtre malzemesi akışkan hale getirilerek geri yıkanılır. Geri yıkama suyu 30 saniye içerisinde, yavaş yavaş artırılarak filtre tabanından yüzeyine doğru verilir. Bunun amacı filtre malzemesi ve su toplama ünitesi arasındaki çakıl tabakasının bozulmasını ve filtre taban yapısının ani bir basınç artışına maruz kalmasını önlemektir. Hızlı filtreler için kullanılan tipik geri yıkama su hızı 40-50 m/saattir. Bu hızdaki bir geri yıkama suyu filtre yatağını %15-30 oranında genişletir.

Gerı yıkama, toplanan geri yıkama atık suyu bulanıklığı 10 NTU veya daha düşük olana dek sürdürülür. Bu aşamadan sonra geri yıkama vanaları kapatılır. Filtre malzemesinin katmanlarına ayrılarak çökmesini sağlamak amacıyla geri yıkama vanalarının yavaş kapatılması tercih edilir.

Bazı araştırmacılar, filtrelerin sadece su ile yıkanması sırasında taneler arasında yeterli temas ve sürtünme olmadığını ve bu yüzden optimum filtrasyon için yardımcı bir geri yıkama mekanizmasının gerekli olduğunu savunmaktadırlar. Bu nedenle geri yıkama filtre tabanından hava püskürterek veya filtre yüzeyinin sıyrılması gibi işlemlerle optimize edilir.

Tane yüzeylerinin sıyrılması işlemi filtre yüzeyinden su püskürtülerek yapılır. Jet enjektörler filtre malzemesi yüzeyinden 2,5 ile 5 cm yukarıda sabit borular üzerine yerleştirilebilir veya filtre yüzeyi üzerinde dönen su fıskiyeleri şeklinde tasarlanabilir. Fıskiye tipi enjektörler sık sık işletim sorunları doğurdıkları için fazla tercih edilmezler. Filtre malzemesinin akışkan hale getirilmesinden 1-2 dakika önce başlatılan püskürtme işlemi yatak akışkan durumunda iken de devam ettirilir ve geri yıkama vanaları kapatılmadan 2-3 dakika önce bitirilir. Enjektörlerdeki basınç 350-520 kPa civarında olmalıdır.

Gerı yıkama için basınçlı hava kullanımı tercih edilirse hava bütün filtre alanını kaplayacak şekilde filtre tabanına yerleştirilen orifislerden yukarı doğru verilir. Tabanından hava püskürtme yöntemi kullanıldığında filtre malzemesinin su ile birlikte sistemden uzaklaştırılması riski yüksektir. Bu nedenle bu yöntem seçildiğinde hava püskürtme mekanizması ve filtre yatağı dikkatli tasarlanmalıdır. Filtre malzemesinin havalandırılması yaklaşık 2-5 dakika sürer ve bu işlem tamamlandıktan sonra, filtrenin su ile geri yıkanması istenilen temizlik sağlanana kadar sürdürülmelidir. Hava püskürtme işlemi kesinlikle su ile geri yıkamadan önce bitirilmelidir. Aksi halde hava ile tane yüzeyinden veya filtre malzemesi arasındaki boşluklardan sıyrılan katı parçacıklar filtre yüzeyinde toplanacaktır. Kaba taneli malzemenin (ES=1 mm) kullanıldığı filtrelerde hava ve su birlikte kullanılacaksa, ki bu tercih edilir, hava akışı hızı 37-73 m/saat arasında ve su akış hızı 15 m/saat civarında olmalıdır. Tane çapının daha küçük (ES=0,5 mm) olduğu filtrelerde önce yaklaşık 4 dakika 18-36 m/saat hızında hava püskürtülür ve bu işlemden sonra filtre malzemesi 12-20 m/saat hızında su ile geri yıkanır.

Gerı yıkama için gerekli su miktarı filtre yatağının derinliğine ve filtre malzemesi tipine bağlıdır. Derin filtre yataklarında veya kaba ve yüksek özgül ağırlıklı malzemelerin kullanıldığı filtrelerde gerekli su miktarı artar. ABD'de su ile filtre malzemesinin tamamıyla akışkan hale getirilerek yapılan geri yıkama işlemi için gerekli su miktarı 4-6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> civarındadır. Avrupa ülkelerinde ise geri yıkama için genelde hava ve su kullanılır. Bu işlem sırasında da yaklaşık aynı miktarda su gerekir. Operasyon

kullanılır. Bu işlem sırasında da yaklaşık aynı miktarda su gerekir. Operasyon periyodunu tamamlayan filtrelerin yukarı akımla geri yıkanması sırasında filtre yatağı daha önce de belirtilen oranda genişler. Genişleme oranı filtre malzemesinin büyüklüğü, şekli ve özgül ağırlığı gibi özelliklerine ve geri yıkama suyu hızına bağlıdır. Genişleme oranının hesaplanması filtrasyon ünitesi tasarımı için oldukça önemlidir.

Geri yıkama sonrası katmanlarına ayrılarak çöken filtre malzemeleri için genişleme oranı;

$$I_e = I_o (1 - \epsilon_0) \sum_{i=1}^n \left[ \frac{P_i}{1 - \epsilon_{ei}} \right] \quad (1.27)$$

Burada;

- $I_e$ : Genişleyen filtre yatağı yüksekliği, m  
 $\epsilon_0$ : Genişleyen filtre yatağı porozitesi,  
 $I_o$ : Geri yıkama öncesi orijinal filtre yatağı yüksekliği, m  
 $\epsilon_e$ : Orijinal porozite

Geri yıkama sonrası malzemesi karışık olarak çöküyorsa;

$$I_e = I_o \left[ \frac{1 - \epsilon_0}{1 - \epsilon_e} \right] \quad (1.28)$$

Belirli bir geri yıkama suyu hızı ( $V$ ) için genişleyen filtre yatağı porozitesi, Karman ve Kozeny tarafından geliştirilen aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir.

$$\frac{\epsilon_{ei}^3}{1 - \epsilon_{ei}} = \frac{4}{g} \frac{\mu}{\rho_s - \rho} V \left[ \frac{6}{\psi d_i} \right]^2 \quad (1.29)$$

Burada;

- $\rho_s$ : Parçacığın özgül ağırlığı,  $gr/cm^3$   
 $\rho$ : Akışkan (geri yıkama suyu) özgül ağırlığı,  $gr/cm^3$

Eşitlik 1.29'daki eşitliğin sağ tarafı hesaplandıktan sonra bu değeri karşı gelen  $[1/(1-\epsilon_{ci})]$  değerleri, bazı kaynaklarda tablo halinde verilmiştir. Ancak  $\epsilon_{ci}$  değeri iterasyonla da kolayca hesaplanabilir. Eşitlik 1.29 yardımıyla her katman için ayrı ayrı hesaplanan porozite değerleri Eşitlik 1.27'de yerine koyularak katmanın genişleme oranı hesaplanır. Katmanların genişleme oranı da toplanırsa geri yıkama sırasında filtre yatağındaki toplam genişleme oranı elde edilir.

Alternatif olarak filtre malzemesinin genişlemesi, aşağıdaki ampirik eşitlik yardımıyla da hesaplanabilir.

$$\epsilon_{ci} = \left[ \frac{V}{V_{si}} \right]^2 \quad (1.30)$$

$V_{si}$  :Yüzey akış hızı, m/s  
 $V$  :Geri yıkama suyu hızı, m/s

$$V_{si} = V_0 \psi^2 \quad (1.31)$$

Burada  $V_0$ , Stoke Kanunundan hesaplanan tane çökme hızıdır ve tanenin laminar bölgede çöktüğü varsayılarak, eşitlik 1.31 yardımıyla hesaplanır.

$$V_0 = \frac{g}{18} \frac{\rho_s - \rho}{\mu} d_i^2, \text{ m/s} \quad (1.32)$$

Filtre malzemesini akışkan hale getirecek ya da başka bir deyişle filtre malzemesinin su içerisinde askıda kalmasını sağlayacak, minimum geri yıkama suyu hızı en iri filtre malzemesi (ya da özgül ağırlığı en yüksek malzeme) baz alınarak hesaplanır. Uygulamada en iri tane çapı olarak genelde  $d_{90}$  değeri kullanılır ve bu malzemenin geri yıkama sırasındaki porozitesi ( $\epsilon_e$ ) 0.45 kabul edilir. Bu değerler eşitlik 1.29'da yerine konulursa gerekli minimum geri yıkama hızı  $V$  hesaplanabilir. Minimum geri yıkama hızı eşitlik 1.32 yardımı ile de aynı şekilde  $d_i$  yerine  $d_{90}$  koyularak hesaplanabilir.

Geri yıkama sırasında filtrelerde oluşacak maksimum hidrolik yük kaybı, filtre malzemesi özelliklerinin ve filtre yatağı genişleme oranının fonksiyonudur. Bu noktada

$$h_{\max} = I_e \frac{\rho_s \rho}{\rho} d_i^2 \sum_{i=1}^n (1 - \varepsilon_{ei}) \rho_i \quad (1.33)$$

Burada genişleyen filtre yatağı yüksekliği ( $I_e$ ) bütün katmanlar için hesaplanan yüksekliklerin toplamıdır. Geri yıkama sonra malzeme karışık olarak çöküyorsa;

$$h_{\max} = I_e \frac{\rho_s \rho}{\rho} (1 - \varepsilon_e) \quad (1.34)$$

### 1.7. Fe(II) ve Mn(II)'nin Oksidasyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar

Okura ve diğerleri, Fe(III) ilavesiyle reaksiyonun hızlandığını gözlemlemişlerdir [12].

Stumm ve Lee,  $10^{-4}$  M (5 mg/l Fe) değerindeki Fe(III) başlangıç konsantrasyonu ile yaptıkları deneyde, Fe(II) oksidasyon hızının, Fe(III) ilavesi ile artmadığını ve Fe(III) kolloidlerinin Fe(II) oksidasyonu üzerine katalitik etkilerinin olmadığını belirtmişlerdir [13].

Lerk, Fe(OH)<sub>3</sub> floklarının Fe(II) oksidasyonu üzerine katalitik etkisi olduğunu belirtmiştir [14].

O'Connor, Amerika Birleşik Devletleri'ndeki demir ve mangan giderim tesislerinin büyük çoğunluğunda, havalandırma, bekletme (veya çöktürme) ve filtrasyonun yaygın olarak uygulanmakta olduğunu belirtmişlerdir. Fe(OH)<sub>3</sub> tortusunun Fe(II)'yi adsorplama kapasitesinin çok yüksek olduğunu, bunu da filtre ortamının çökeltiyle [Fe(OH)<sub>3</sub>] kaplandığı, filtrelerin içinde olduğu kadar, temas filtrelerinde de mangan giderimi ile açıklanmışlardır. Ayrıca çökeltinin yerini alacak tortu için filtrede bir yaşlanma prosesinin gerekli olduğunu belirtmişlerdir [15].

Andersen ve diğerleri, katalizörlerin demir ve manganın oksidasyonunda önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir. Bunu da oksitlenmiş demir ve manganın havalandırma veya filtre ortamında oluşmasından sonra birçok arıtma tesisinin veriminin artmasıyla açıklamışlardır [16].

Theis ve Singer, Ghosh, hümiklerin ve benzer diğer organiklerin inhibisyon etkisinin Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermişlerdir. Doğal partiküllerin yüzeydeki organikleri adsorblaması nedeniyle, doğal Fe(OH)<sub>3</sub>'nin katalitik etkisi sentetik malzemelerinkinden daha azdır [17].

Curry ve Reynolds, geri yıkama suyu ve reaktör çamurunu reaksiyon tankı girişine geri devrettirmişlerdir. Geri devir oranı,  $r = Q_r/Q = 0.1$  olarak alınmıştır. Fe(OH)<sub>3</sub>'ün reaksiyon tankına geri devri, Fe(II)'nin oksidasyonunu arttırmış ve çıkıştaki çözülebilir Fe(II) konsantrasyonunun 1.2 mg/l'den 0.05 mg/l'ye düştüğünü, yani 24 kat azaldığını saptamışlardır. Fe(III) oksitlerin karışımı, çökeltme tankında çöken yoğun flokları üretmiş ve filtrele daha az katı yüklenmiştir [18].

Wong, havalandırma-filtrasyon işlemini genellikle yüksek mangan konsantrasyonlarında (>5 mg/l) tavsiye etmektedir. Ham su karakteristiğine bağlı olarak havalandırmadan sonra birkaç saatlik bekletme süresi gerekebileceğini eğer toplam mangan konsantrasyonu yüksek ise basit bir biriktirme tankı yerine çamur biriktirme ve giderme özellikleri olan çöktürme havuzunun kullanılabilirliği ifade edilmiştir [19].

Zirschky ve Carlson, Fe(II) içeren yer altı suyunu, Fe(OH) çökeltisi ile temas halindeyken havalandırmışlardır. Arazide arıtma kullanarak %97'den daha fazla mangan giderim verimi elde etmişlerdir. Bu araştırmada, ortalama giriş konsantrasyonu 15.1 mg/l, çıkış konsantrasyonu 0.07 mg/l bulunmuştur. 30-40 cm derinliğinde mangan çökeltisi birikimi oluşmuştur ve yılda bir kere, recharge tankının yüzeyinden çökeltinin alınması gerekmektedir [20].

Nakamura (1986), laboratuvar ölçeğindeki bir biyodiskte, asidofilik mangan oksitleyen bakterilerle Fe(II)'nin oksidasyonuna Fe(II) konsantrasyonunun, pH'ın, sıcaklığın ve dönme hızının etkilerini incelemiştir. Biyodiskte Fe(II) oksidasyon hızı, Fe(II) konsantrasyonunun 150 mg/l değerinin altında birinci derece kinetiği ile açıklanmıştır. Fe(II)'nin oksidasyon hızı, pH'ın 1.0'dan 2.6'ya ve sıcaklığın 10 °C'den 40 °C'ye kadar olan değişimlerinden etkilenmemiştir. Fakat diskin dönme hızının 4,7'den 28,2 mm'e artışının Fe(II) oksidasyon hızını arttırdığını ifade etmişlerdir [21].

Oliver, klor dozunun ve kompleks yapan maddelerin mevcudiyetinin etkilerinin yanı sıra Fe(II)'nin klor ile oksidasyon kinetiğini incelemiştir. Fe(II)'nin oksidasyonu pH 8'de aşırı klor ilavesiyle hızlanmaktadır. Fe(II)'nin oksijenle oksidasyonunda, Fe(II)'ye benzer şekilde reaksiyon ürünü Fe(OH)<sub>3</sub>'ün otokatalitik etkisi ve Fe(OH)<sub>3</sub>'ün başlangıçta ilave edilmesi durumunda katalitik etki incelenmiştir. Ayrıca, Fe-EDTA kompleksinin katalitik etkisi irdelenmiştir. Kompleksleşme stabilite sabiti terimleri ile

Fe(II) oksidasyon kinetiği, Ligand/Fe(II) oranı ve klor dozu tarif edilmiştir. Reaksiyon kinetiği, birinci derece olarak belirlenmiştir [22].

Barry, asidik bir Alp gölünde, demir ve mangan oksidasyonunun kinetiğini incelemiştir. Sulu sistemlerdeki Mn(II) ve Fe(II)'nin oksidasyonundaki homojen, heterojen, biyolojik ve fotokimyasal prosesleri değerlendirmek için dört deney yapılmıştır. Göl suyundaki homojen oksidasyonun ve  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$ 'nin mevcudiyetindeki heterojen oksidasyonun hız sabitleri verilmiştir.  $0,44\mu m$ 'lik filtre ile filtre edilmiş göl suyundaki oksidasyonun distile sudakinden pek farklı olmadığı belirtilmiştir. Yapılan deneylerde, gün ışığında oksidasyon hızının arttığı gösterilmiştir. Göl çökeltisiyle demir ve mangan oksidasyonu için heterojen hız sabiti  $4,9 \times 10^{14} M^{-2} atm^{-1} s^{-1} m^{-2}$  ve saf mineral aralığı  $1,8 \times 10^{10}$ 'dan  $5,3 \times 10^{13} M^{-2} atm^{-1} s^{-1} m^{-2}$  olarak belirtilmiştir [23].

N.Tüfekçi, H.Z.Sarıkaya, kesikli bir reaktörde Fe(II)'nin oksidasyonuna 0-600 mg/l konsantrasyonlarındaki Fe(III)'ün etkisi incelenmiştir. Deney sonuçlarından, 600 mg/l'den büyük Fe(III) konsantrasyonlarının oksidasyona önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir [24].

N.Tüfekçi, H.Z.Sarıkaya, havalandırmayla demir oksidasyonu üzerine çamur yaşının etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada, 0-10 gün arasında bekletilmiş ferric hidroksit çamurları kullanılmıştır. Başlangıç Fe(III) konsantrasyonları 50-200 mg/l arasında değişmiştir. Bu çalışma göstermiştir ki çamur yaşı arttıkça, havalandırmayla demir oksidasyonuna olan katalitik etkisi de artmıştır [25].

Hamidi A. Aziz ve Paul G.Simit, öğütülmüş dolomit filtrasyon tekniği kullanılarak sudan Mn giderimi konusunda bir araştırma yapmışlardır. Bu araştırma Filtrasyon ile sudan Mn giderme konusunu incelemiştir. Burada bir laboratuvar ölçekli filtrasyon tekniği geliştirilmiş ve Mn gideriminin çakıl ile karşılaştırıldığında, kireç taşının kullanılması sonucunda daha iyi neticeler elde edildiği görülmüştür. Sonuçta giderim mekanizmasında katı yüzeyinin genişliğinin ve  $CO_3$  varlığının etkili olduğu görülmüştür. Filtrasyon sonucu göstermiştir ki 1 Mn/L konsantrasyonda Mn ile pH=7'de kireç taşı kullanıldığında çakıl ile yapılan deneylerden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca bu filtrasyon tekniğiyle su sertliği önemli miktarda artmamıştır. Çalışmalar sonucunda daha küçük partikül boyutu daha büyük filtre derinliğine daha düşük çakıl hızı giderim verimi üzerinde daha iyi sonuçlar vermiştir [26].

Peter B.Merkle ve Diğ. (1997), Sentetik  $MnO_2$  ile filtre malzemesinin kaplanması için bir yöntem üzerine çalışmışlar. Bu çalışmayla sentetik  $MnO_2$ 'ler ile antrasit ve kum

Peter B.Merkle ve Diğ. (1997), Sentetik  $MnO_2$  ile filtre malzemesinin kaplanması için bir yöntem üzerine çalışmışlar. Bu çalışmayla sentetik  $MnO_2$ 'ler ile antrasit ve kum filtre malzemesinin kaplanması için bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntemde iki basamakta 2 reaktör kullanılmıştır.

- 1- Karıştırılmalı tank reaktörü
- 2- Geri devir akımlı sabit yataklı reaktör

4 mg/gr ekstrakte edilebilir  $Mn^{2+}$  ile yüklenmiş antrasit 30  $\mu m$  kalınlığında  $MnO_2$  ile kaplanmış oluyor. Bu işlemde sonra elde edilen filtre malzemesi BET yüzey alanı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Laboratuvar ölçekli kolon testleri adsorpsiyon ve oksidasyon aşamalarında sentetik olarak kaplanmış filtre malzemelerinin Mn giderme kapasitelerinin etkilerini kanıtlamıştır. Bu yöntem içme suyundan ve tehlikeli atık sulardan okside olmuş veya kaplanmış filtre malzemesi olarak kullanılmış, bu filtreler  $Mn^{2+}$  gideriminin geliştirilmesine yardımcı olmuştur [27].

S.Aydın ve diğerleri, yüksek mangan içeren sulardan Mn(II)'nin atmosferik oksijenle  $MnO_2$  olarak çöktürülmesi amacıyla yapılan çalışma kesikli bir reaktörde ve Mn(IV) konsantrasyonları 0-700 mg/l aralığında gerçekleştirilmiştir. Mn(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyonuna Mn(IV)'ün katalitik etkisinin Mn(IV) konsantrasyonunun 700 mg/l seviyelerinde olduğu gözlenmiştir. Çok düşük Mn(IV) konsantrasyonları için, pH = 9.5, 28 °C,  $2 \times 10^{-2}$  eq/l alkalinite ve  $pO_2=0,21$  atm'de homojen reaksiyon hız sabiti  $k=0,0132$  dak<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir [28].

Morgan ve diğerleri  $Mn^{+2}$ 'nin havalandırma ile oksidasyon reaksiyonunun tamamlanma süresinin pH değerine bağlı olduğunu ve  $Mn^{+2}$ 'nin tamamen okside olması için pH = 10,3 olması gerektiğini belirtmişlerdir[33].

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

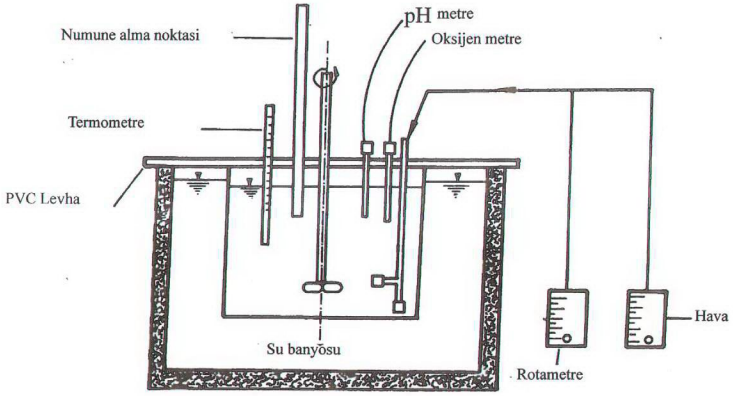
### 2.1. Kullanılan Yöntem ve Düzenekler

Fe(II)'nin ve Mn(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyonu Kesikli Reaktör'de ve Yavaş Kum Filtrelerin'de incelenmiştir.

#### 2.1.1. Fe(II)'nin Atmosferik Oksijenle Oksidasyonu

Fe(II)'in havalandırma ile oksidasyonu ile Fe(OH)<sub>3</sub>'ün katalitik etkisi, pH ve sıcaklığın sabit tutulduğu 2 lt hacminde beher şeklindeki reaksiyon kabında incelenmiştir. Reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı 25°C'de sabit tutulmuştur. Sisteme Armfield marka Aeration Apparatus düzeneğinin difüzörleri ile 0,21-0,25 atm. basınç sağlayacak şekilde hava verilmiştir. Gene aynı düzeneğin karıştırıcısından faydalanarak çözelti kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Bir diğer difüzör ile de belirli oranda CO<sub>2</sub> üflenmiştir. WTW model 720 A tipi bir pH metre ile çözeltinin pH kontrolü ± 0.001 pH birimi hassasiyetle yapılmıştır. Sisteme verilen oksijen Armfield marka Aeration Apparatus'a ait oksijenmetre ile ölçülmüştür. Sistemin sıcaklığının sabit tutulması ise Clifton marka bir su banyosu ile sağlanmıştır.

Deney düzeneğine ait şematik görünüş şekil 2.1'de fotoğraflar şekil 2.2 ve şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Kesikli reaktörün şematik görünüşü



Şekil 2.3. Kesikli Reaktörün Fotoğrafi



Şekil 2.3. Kesikli Reaktörün Fotoğrafı

$\text{HCO}_3\text{-CO}_2$  tampon sistemi kullanıldığından, pH, genellikle  $\text{CO}_2$  akımını değiştirerek ayarlanmıştır. pH değerindeki salınımlar,  $\pm 0.5$  ile 1.0 pH birimi içinde tutulmaya çalışılmıştır. Deneyin başlangıcında Fe(II) çözeltisi ilave edildiğinde, Fe(II) çözeltisinin asiditesi sebebiyle, reaksiyon ortamının pH değerinde ani düşmeler meydana gelmişse de  $\text{CO}_2$  ve hava akımını ayarlayarak, bunu 15-30 sn içinde düzeltip, ortamda arzu edilen pH değeri sağlanmıştır.

Fe(II) çözeltileri 2ml derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içeren 1 litre demineralize suda ferroamonyumsülfat tuzunun çözülmesi ile elde edilmiştir. Çözelti  $2 \times 10^{-2}$  eq/lt alkalinite elde edecek şekilde distile suya  $\text{NaHCO}_3$  ilave edilerek hazırlanmıştır.  $\text{NaHCO}_3$  ile alkalinitesi ayarlanmış olan 1lt demineralize suya Fe(II) çözeltisi ,ilave edilirken diğer yandan da  $\text{CO}_2$  ve hava akımı ile pH ayarı sağlanmıştır. Karıştırıcı ile hızla karıştırılan sistemden belirlenen zamanlarda alınan numuneler, oksidasyonu durdurmak için, içerisine önceden 1 ml/l (1+4)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koyulmuş olan 25 ml'lik balon jöjelere konulmuştur.

### 2.1.2. Mn(II)'nin Atmosferik Oksijenle Oksidasyonu

Mn(II)'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonu ve MnO<sub>2</sub>'nin katalitik etkisi kesikli çalışan bir reaktörde incelenmiştir. Bu düzenek Fe(II) oksidasyonunda kullanılan düzencekle aynıdır. Şekil 3.1 de verilmiştir. Farklı olarak pH kontrolü 0,1 N NaOH ve 0,1 N HNO<sub>3</sub> ilaveleri ile sabit tutularak, yine aynı cihazla yapılmıştır. CO<sub>2</sub> kullanılmamıştır. Tüm Mn(II) oksidasyon deneyleri sabit sıcaklıkta (27 °C'de), pH = 9,5'da ve alkalinite =  $2 \times 10^{-2}$ 'de yürütülmüştür. Mn(II) oksidasyonunda ve filtrasyonunda Fe(II) gideriminde kullanılan malzemelerden yararlanılmıştır. Dolayısıyla şekil ve fotoğraflar yukarıdaki gibidir.

### 2.1.3. Yavaş Kum Filtresi

Model filtre 10 cm iç çapında ve 50 cm yüksekliğinde pleksiglas malzemeden yapılmıştır. 4 lt hacmine 2 reaktör kullanılmıştır. 1. Reaktöre temiz kum 2. Reaktöre Fe-Mn ile kirlenmiş kum ile doldurulmuştur. Reaktörün besleme debisi 50 ml/dk'dır. Aktif filtre tabakası 50 cm olarak belirlenmiştir. Temiz kumlu filtredeki su yüksekliği 1 cm, Fe-Mn'lı kumlu filtredeki su yüksekliği 0,5 cm'dir. Filtre tabanına bir vana takılarak filtreden geçen suyun hız kontrolü yapılmıştır. Reaktörün fotoğrafı Şekil 2.4'de verilmiştir. Filtre yaklaşık 3 lt/saat'lik bir akış hızı ve 0,382 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> - saat'lik yüzey yükü ile beslenmiştir. Filtreyi besleyen tankın hacmi 30 lt'dir. Musluk suyu ile hazırlanan Fe ve Mn çözeltisi 2 adet peristaltik pompa ile filtrelere verilmiştir. Numuneler filtrasyon başladıktan sonra 30'ar dakikalık aralıklarla alınmıştır. Filtre malzemesinin kaybolmaması için reaktörün tabanına poroz malzeme yerleştirilmiştir [29].

#### 2.1.3.1. Filtre Yatak Malzemesi'nin Özellikleri ve Ömerli barajında Alınan Su Numunesinin Karakterizasyonu

Kağıthane içme suyu arıtma tesisinde kum filtrelerinde kullanılan kum alınmıştır. Kumun özellikleri aşağıda Tablo 2.1.' de verilmiştir. Deney düzeneğinin şematik şekli Şekil 2.4. 'te verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Kullanılan yatak malzemesinin özellikleri

Özellikler	Temiz Kum	Fe-Mn'lı Kum
Etkili Dane Çapı (mm)	0,4	0,7
Üniformluk Katsayısı	2,1	2,0

**Şekil 2.4.** Yavaş Kum Filtresi Düzeneği

Çalışmada kullanılan Ömerli Barajına ait su numnesinin özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

## 2.2. Analiz Yöntemleri

### 2.2.1. Fe(II)'nin Atmosferik Oksijenle Oksidasyonu Analiz Yöntemi

Bu çalışmanın özelliği nedeni ile, büyük miktarda Fe(III)'ün varlığında, Fe(II) tayininin hassasiyetle yapılması gerekmektedir. Literatürde, bu amaçla geliştirilmiş değişik yöntemler bulunmasına rağmen, bunlar arasında en uygunu Tamura ve Goto (1974) tarafından verilen büyük miktar Fe(III)'ün varlığında 1.10 phenanthroline ile Fe(II)'nin spektrofotometrik saptaması yöntemidir. Verbeek, phenanthroline yönteminde maskeleyici madde olarak florürü kullanmıştır. Ancak, florürün Fe(III)'ün havalı oksidasyonunu hızlandırarak girişim yaptığı bulunmuştur [30]. Tamura ve Goto, çözeltiyi düşük pH'da tutarak, bu etkiyi hemen hemen tamamen inhibe edebilmişlerdir. Böylece uygun çalışma koşullarında, florür maskeleyici olarak kullanılmıştır [31].

#### 2.2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Sülfürik Asit (1+4) (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- Ferroamonyumsülfat tuzu (FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O)
- Amonyum florit (NH<sub>4</sub>F)
- Phenanthroline mono hidroklorit –mono hidrat
- Hidroklorit asit (HCl)
- Hekzametilentetraamin
- Sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>)
- Sodyum hidroksit (NaOH)
- Diğer yardımcı kimyasallar

#### 2.2.1.2. Deneyin Yapılışı

Fe(II) ve Fe(III) içeren numuneden 15 ml alınarak içerisinde 1ml (1+4)'lük sülfürik asit içeren 25 ml'lik balon jöjeye alınmıştır. Üzerine 2ml (2M) amonyum Floritçözeltisi, 2 ml 1.10 phenanthroline çözeltisi ve 3 ml (3M) hexametilentetraamin tamponu ilave edilmiş, her bir maddenin ilavesinden sonra karıştırılmıştır. Çözelti işarete kadar seyreltildikten sonra, 510 nm dalga boyunda absorbansı okunmuştur. Aynı yöntemle göre, Fe(II) analizi için, 1cm'lik hücreler ile kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.

Tüm analizler Standart Methods for the Examination of Water and Waste Water APHA, AWWA-WPCF 20th. Edition 1998'deki metodlara göre yapılmıştır [11].

### 2.2.2. Mn(II)'nin Atmosferik Oksijenle Oksidasyonu Analiz Yöntemi

Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler, alındıktan hemen sonra okside olan Mn(II)'nin çözeltiden uzaklaştırılması amacıyla, standart metotlarla belirlenen (APHA-AWWA 1998 (3030B)) yöntemine uygun olarak 0,45 µm selüloz asetat membran filtrenin kullanıldığı Milipore marka süzme setinde ve vakum pompası ile süzülmüştür [11].

Süzme işleminin ardından pH < 2 olacak şekilde, 1 ml derişik HNO<sub>3</sub> ilavesi yapılan örnekler, 50 ml 'lik balon jojelere alınmıştır. Örneklerde, Mn(II) miktarının saptanması, standart metotlarla belirlenen yöntemlerle (APHA-AWWA 1998 (3111B)) yapılmıştır [11]. Kullanılan standart çözeltiler 3,07 gr MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O tuzunun 10 ml HCl 'de çözünmesiyle elde edilen çözeltinin distile su ile 1 lt'ye tamamlanmasıyla 1 ml'de 1 mg mangan içeren stok çözeltiden seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

Tüm ölçümler UNICAM marka Model Solaar 929 AAS, Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresinde yapılmıştır.

#### 2.2.2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- 0,1 N Nitrik Asit (HNO<sub>3</sub>)
- 0,1 N Sodyum hidroksit (NaOH)
- Sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>)
- Mangan sülfat monohidrat tuzu (MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O)
- Merc kalite Mn(IV) oksit (MnO<sub>2</sub>)

#### 2.2.2.2. Deneyin Yapılışı

Mn(II) çözeltisi 3,07 gr saf mangan sülfat monohidrat (MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) tuzunun 10 ml HCl ile çözünmesiyle elde edilmiştir. Hazırlanan çözeltilere ayrıca bu konuda yapılan çalışmalar örnek alınarak, NaHCO<sub>3</sub> ilave edilmiş, reksiyon başlangıcı için gerekli alkalinite sağlanmıştır. Mn(II)'nin oksidasyonu ile ilgili çalışmalarda genellikle, Amonyak veya Bikarbonat tampon çözeltisi yalnız başına kullanılarak tamponlama yapılmıştır. Bu NaHCO<sub>3</sub> tamponlamasına rağmen, oksidasyon sırasında pH genellikle ± 0,05-0,1 arası salınımlar göstermiş ve bu salınımlar 0,1 N NaOH veya 0,1 N HNO<sub>3</sub> ilavesi ile ayarlanmıştır. Ayrıca deney başlangıcında Mn(II) çözeltisi ilave edildiği

sırada, Mn(II) çözeltilisinin asiditesi nedeniyle; reaksiyon ortamının pH değerinde olan düşmeler NaOH çözeltisi ilavesi ile giderilmiş ve ortamın pH'sı 5-10 sn içerisinde istenilen değere çekilmiştir.

Hem homojen hem de heterojen reaksiyonlarda, başlangıçtaki pH düşmeleri çok kısa sürede dengelenmiş, ortamın alkalitesi deney süresince pH salınımları  $\pm 0,01$  seviyelerinde tutulmuştur. Heterojen sistem çalışmalarında, Mn(II)'nin havanın oksijeni ile oksidasyonuna ilave olarak, ortama toz halinde Merk kalite MnO<sub>2</sub> eklenmiştir. Ortamın tam karışımı olması çözünmeyen MnO<sub>2</sub>'nin çökmesini engelleyerek, homojen dağılmasını sağlamıştır.



### 3. BULGULAR

Bu bölümde temas havalandırılmalı sistemlerde ve yavaş kum filtresinde demir ve mangan giderilmesi incelenmiştir. Her iki sistemde de demir ve mangan giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışma 4 aşamada gerçekleştirilmiştir.

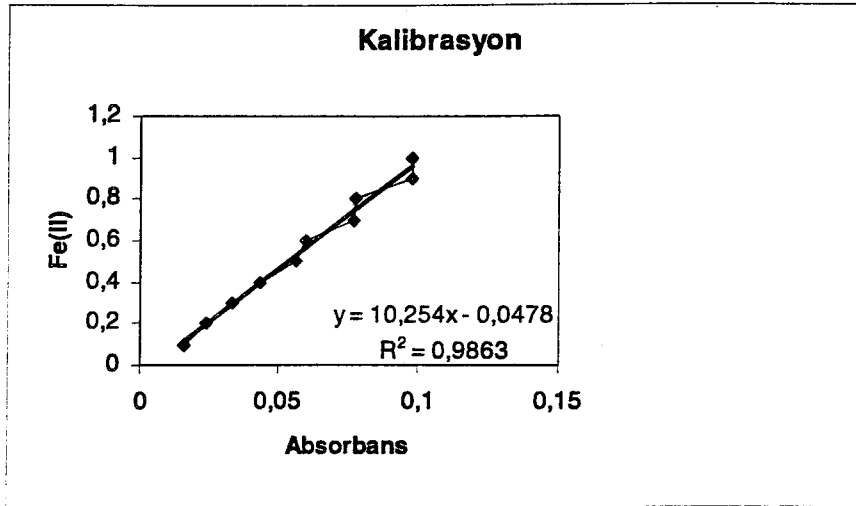
1. Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması Deneyleri
2. Mn(II)'nin ve Fe(II) 'nin Oksijenle Oksidasyon Deneyleri
3. Yavaş Kum Filtresi Deneyleri
4. Doğal Su ile Gerçekleştirilen Oksidasyon ve Filtrasyon Deneyleri

Y.C. YÜKSEK LİSANS VE DOKÜMANASYON MERKEZİ

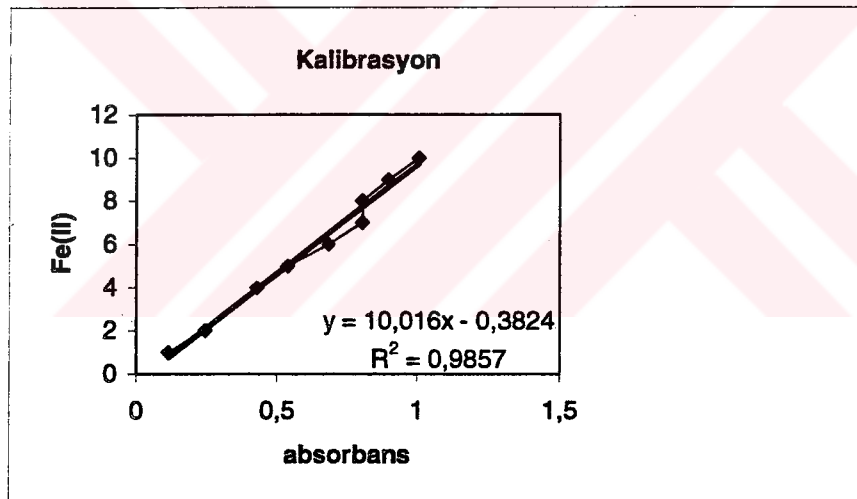
#### 3.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması Deneyleri

Bu çalışmanın özelliği sebebiyle Fe(III)'ün bulunduğu ortamda Fe(II) tayininin hassasiyetle yapılması gerekmektedir. Bu amaçla Tamura ve Goto (1974) tarafından verilen Fe(III)'ün varlığında 1.10 phenanthroline ile Fe(II)'nin spektrofotometrik tayini yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre Fe(II) analizi için 1cm çaplı hücreler ile elde edilen kalibrasyon eğrileri sırasıyla şekil 3.1 ve şekil 3.2'de verilmiştir.

Kalibrasyon eğrileri belirli konsantrasyonda hazırlanmış Fe(II) çözeltisinden bir seri numune alınmış ve bu numunelerin spektrofotometrede absorbans değerleri okunarak Fe(II) konsantrasyonları ile absorbans arasındaki değişim çizilerek elde edilmiştir. Kalibrasyon deneylerinden elde edilen sonuçlara uydurulan doğruların denklemleri ve kolerasyon katsayıları şekillerde verilmiştir. Buradan noktaların bir doğru üzerine düştüğü ve kolerasyon katsayısının 0.98-0.99 mertebesinde bulunduğu görülmektedir. Çalışma süresince kalibrasyon eğrileri yenilenmiştir.



Şekil 3.1. [Fe(II)] =0.1 –1 mg/l için kalibrasyon eğrisi (hücre çapı: 1cm)



Şekil 3.2. [Fe(II)]=1-10 mg/l için kalibrasyon eğrisi (Hücre çapı 1 cm)

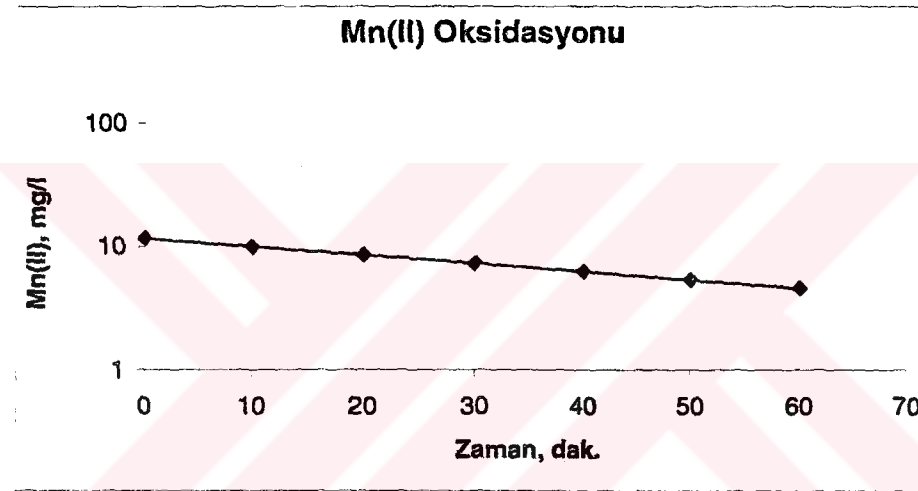
### 3.2. Mn(II) ve Fe(II)'nin Oksijenle Oksidasyon Deneyleri

#### 3.2.1. Mn(II)'nin oksijenle Oksidasyonu Deneyleri

Çalışmanın bu aşamasında, ikinci bölümde tanımlanan kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneylerle Mn(II)'nin oksidasyonu araştırılmıştır. pH=9,5'da, sıcaklık 25°C'de, alkalinite  $2 \times 10^{-2}$  eq/l'de Mn(II)=10, 5, 3, 2, 1.25, 0.5, 0.2 mg/l değerlerinde deneyler

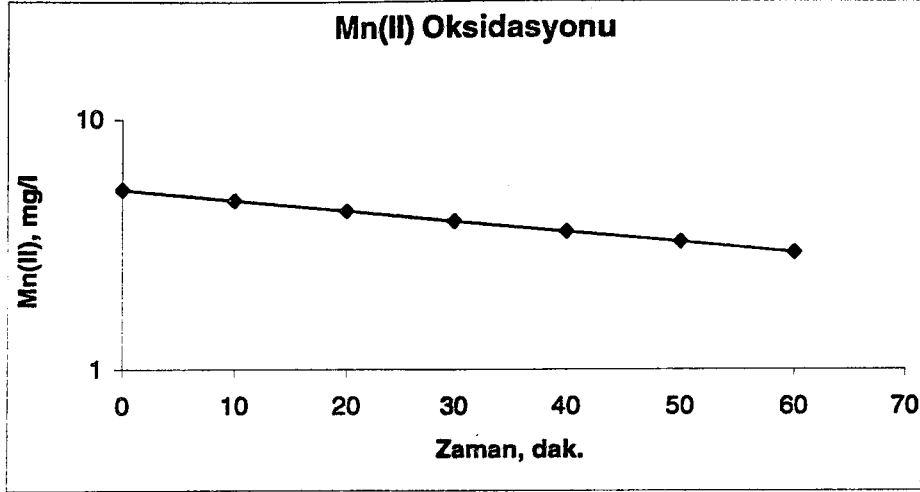
yapılmıştır. pH=9,5'da değişik Mn(II) başlangıç konsantrasyonları ile yapılan deneylerin sonuçları şekil 3.3 ile 3.7 arasında verilmiştir. Şekillerden görüleceği üzere değişik Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonlarında Mn(II)'nin oksidasyon hızı incelenmiştir. Mn(II) değerinin logaritmik, zamanın ise aritmetik ölçekte çizildiği bu şekillerde, Mn(II) ile zaman arasında lineer bir ilişkinin bulunması, oksidasyon reaksiyonunun Mn(II)'ye göre birinci dereceden olduğunu göstermektedir. Homojen hız sabiti k, bu lineer çizgilerin eğiminden hesaplanmıştır.

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.1165 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi 95.83 dk olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun tamamlanma süresi olarak Mn(II) konsantrasyonunun 0 (sıfır) olacağı süre alınmıştır.



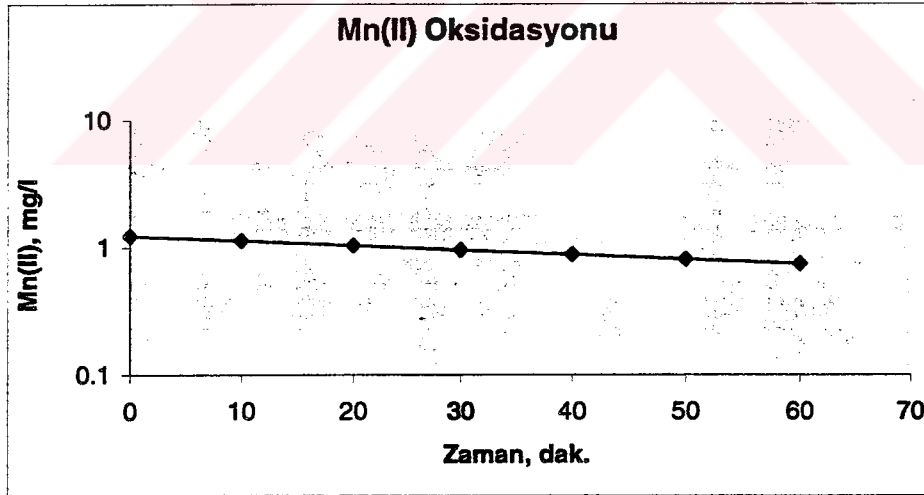
Şekil 3.3. Mn(II) başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l ve pH=9.5 olması halinde oksidasyon hızı, (sıcaklık=25 °C, alkalinite= $2 \times 10^{-2}$  eq/l,  $pO_2=0.21$  atm.)

Şekil 3.4'de görüldüğü gibi Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 5 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.038 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi 134.95 dk olarak belirlenmiştir.



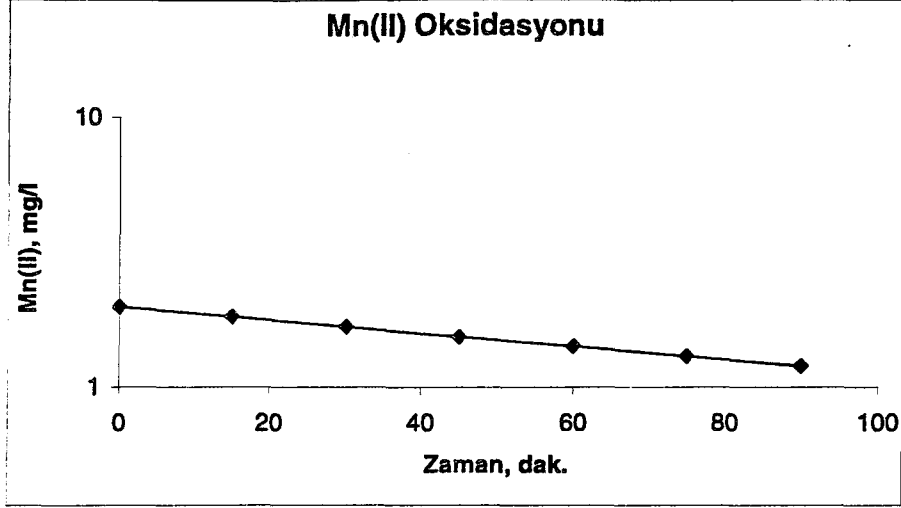
Şekil 3.4. Mn(II) başlangıç konsantrasyonu 5 mg/l ve pH=9.5 olması halinde oksidasyon hızı, (sıcaklık=25 °C, alkalinite=2x10<sup>-2</sup> eq/l, pO<sub>2</sub>=0.215 atm.)

Şekil 3.5’de görüldüğü gibi Mn(II)’nin başlangıç konsantrasyonu 3 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.008 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi 151.97 dk olarak belirlenmiştir



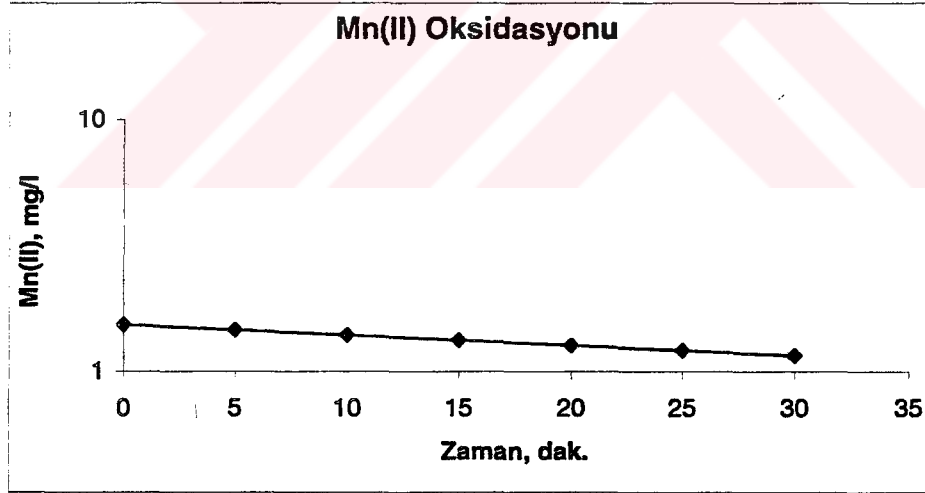
Şekil 3.5. Mn(II) başlangıç konsantrasyonu 3 mg/l ve pH=9.5 olması halinde oksidasyon hızı, (sıcaklık=27 °C, alkalinite=2x10<sup>-2</sup> eq/l, pO<sub>2</sub>=0.21 atm.)

Şekil 3.6’de görüldüğü gibi Mn(II)’nin başlangıç konsantrasyonu 2 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.0087 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi 224.48 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Mn(II) başlangıç konsantrasyonu 2 mg/l ve pH=9.5 olması halinde oksidasyon hızı, (sıcaklık=27 °C, alkalinite=2x10<sup>-2</sup> eq/l, pO<sub>2</sub>=0.21 atm.)

Şekil 3.7'de görüldüğü gibi Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 1.25 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.0125 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi 122.04 dk olarak belirlenmiştir.

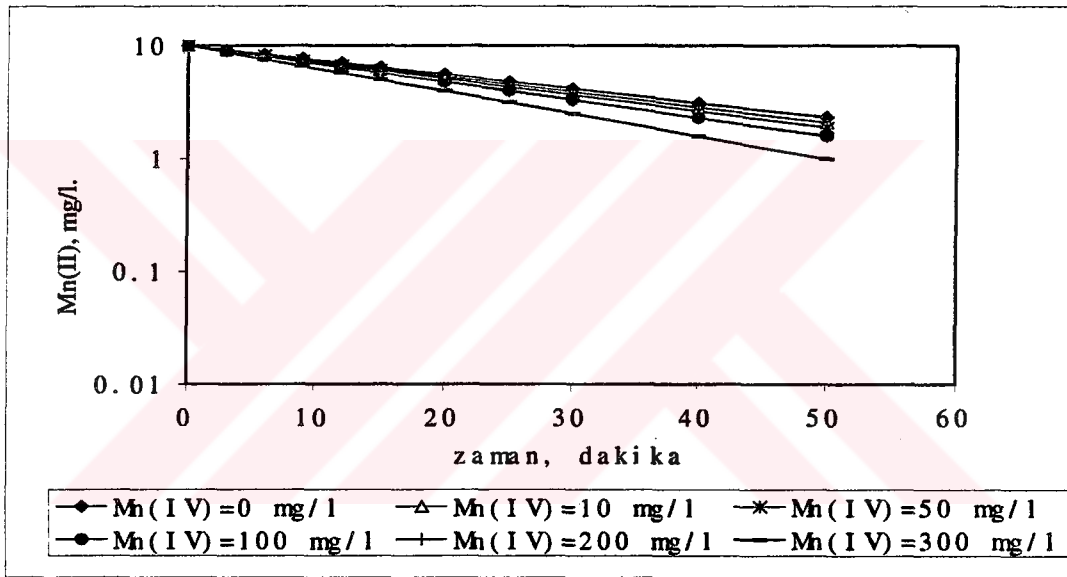


Şekil 3.7. Mn(II) başlangıç konsantrasyonu 1,25 mg/l ve pH=9.5 olması halinde oksidasyon hızı, (sıcaklık=25 °C, alkalinite=2x10<sup>-2</sup> eq/l, pO<sub>2</sub>=0.21 atm.)

Şekillerden görüldüğü gibi Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonunun yüksek değerlerinde (Mn(II)=10 mg/l gibi) reaksiyon hız sabiti  $k$  daha büyük; oksidasyon tamamlanma süresi daha kısadır. Bunun nedeni reaksiyon sonucu oluşan MnO<sub>2</sub>'nin otokatalitik etkisidir. Literatürde Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonunun 5 mg/l'nin üstündeki değerlerinde otokatalitik etkinin daha belirgin olarak ortaya çıktığı belirtilmiştir[19].

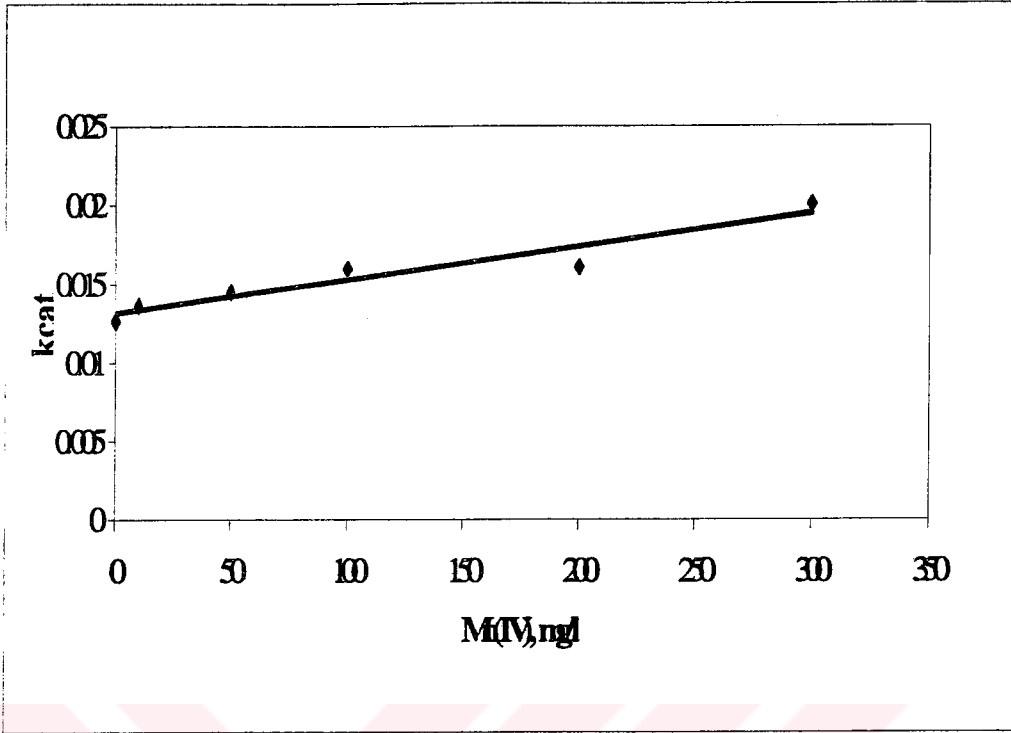
### 3.2.2. Mn(II)'nin Oksidasyonuna MnO<sub>2</sub>'nin Katalitik Etkisi[28]

Aydın S., ve diğerlerinin yaptığı çalışmada Mn(II)'nin 10 mg/l başlangıç konsantrasyonunda pH'nin 9,5, sıcaklığın 28°C, pO<sub>2</sub>'nin 0,21 atmosfer ve alkalinitenin  $2 \times 10^{-2}$  eq/l olduğu değerlerde Mn(IV) konsantrasyonunun 0, 10, 50, 100, 200, 300 mg/l değerleri için ayrı ayrı oksidasyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.8 'de verilmiştir[28].



Şekil 3.8. Mn(IV) konsantrasyonlarının farklı değerlerinde Mn(II)'nin oksidasyonu. (pH = 9.5, Sıcaklık = 28°C, alkalinite =  $2 \times 10^{-2}$  eq/l, pO<sub>2</sub> = 0.21 atm)

Yapılan deneylerde Mn(II) başlangıç konsantrasyonu, oksijenin kısmi basıncı, pH, alkalinite ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Daha sonra sadece Mn(IV) konsantrasyonları değiştirilerek deneyler tekrar edilmiştir.



Şekil 3.9. [Mn(IV)]<sub>0</sub>'ün  $k_{cat}$  ile değişimi.

Tablo 3.1. Heterojen Sistemlerde  $k_{cat}$  değerleri

pH	[Mn(II)] <sub>0</sub> mg/l	[Mn(IV)] <sub>0</sub> mg/l	$k_{cat}$ , dak <sup>-1</sup>	Reaksiyon tam.sür. t, dak.
9,5	10	0	0,01264	158
9,5	10	10	0,01362	146
9,5	10	50	0,01447	138
9,5	10	100	0,01591	125
9,5	10	200	0,01605	124
9,5	10	300	0,02004	100

Şekil 3.9'da görüldüğü gibi, oksidasyonun kinetiği birinci derecedir ve heterojen hız sabiti  $k_{cat}$  doğrunun eğiminden belirlenmiştir. Başlangıç Mn(II) konsantrasyonunun sabit tutulduğu oksidasyonda, Mn(IV) konsantrasyonunun artışı oksidasyon hızını önemli ölçüde artırmaktadır. Ortama Mn(IV) ilave etmeden önce reaksiyonun tamamlanma süresi 158 dakika iken Mn(IV)'ün 300 mg/l olması halinde reaksiyon 100 dakikada tamamlanmıştır. Dolayısıyla reaksiyonun tamamlanma süresi önemli ölçüde kısalmaktadır.  $k$  ve  $k_{cat}$  karşılaştırıldığında oksidasyon hızının MnO<sub>2</sub>'nin ilavesiyle büyük ölçüde arttığı görülmektedir. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi, elde edilen sonuçlar, uygun eğri geçirme teknikleri kullanılarak  $k_{cat}$  ve Mn(IV) konsantrasyonu arasında bir eğri ile incelenmiştir.

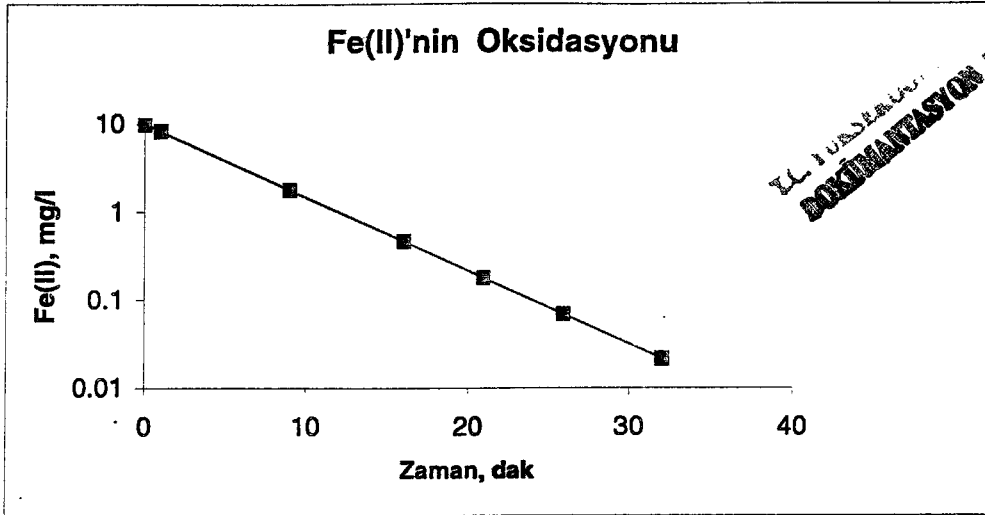
Ortamda Mn (IV) 'nin bulunmadığı ve Mn(II) başlangıç konsantrasyonunun 10 mg/l, pH'nın 9.5, sıcaklığın 25°C , pO<sub>2</sub>'nin 0,21 atm ve alkalitenin 2x10<sup>-2</sup> eq/l olduğu durum için, homojen hız sabiti k = 0,01264 dak<sup>-1</sup>, Mn(IV)'ün 300 mg/l ve diğer tüm şartların aynı olması durumunda heterojen hız sabiti k<sub>cat</sub> = 0,02004 olarak elde edilmiştir. Bu sonucun uygun eğri geçirme tekniği kullanılarak elde edilen denklemle uyumlu olduğu görülmektedir. Böylece teorik olarak elde edilen denklemin, deney sonuçlarını çok iyi yansıttığı söylenebilir. Deneyleerde elde edilen ortalama k<sub>cat</sub> değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Mn(IV)'ün ilavesiyle reaksiyon hızının önemli ölçüde arttığını yapılan deneysel çalışmalar açıkça göstermiştir. Buradan MnO<sub>2</sub>'nin oksidasyonda etkili bir katalizör olduğu, Mn(IV)'ün 300 mg/l değerine kadar katalitik etkisini belirtilen deneysel şartlar altında devam ettiği söylenebilir.

### 3.2.3. Fe(II)'nin Oksijenle Oksidasyonu Deneyleeri

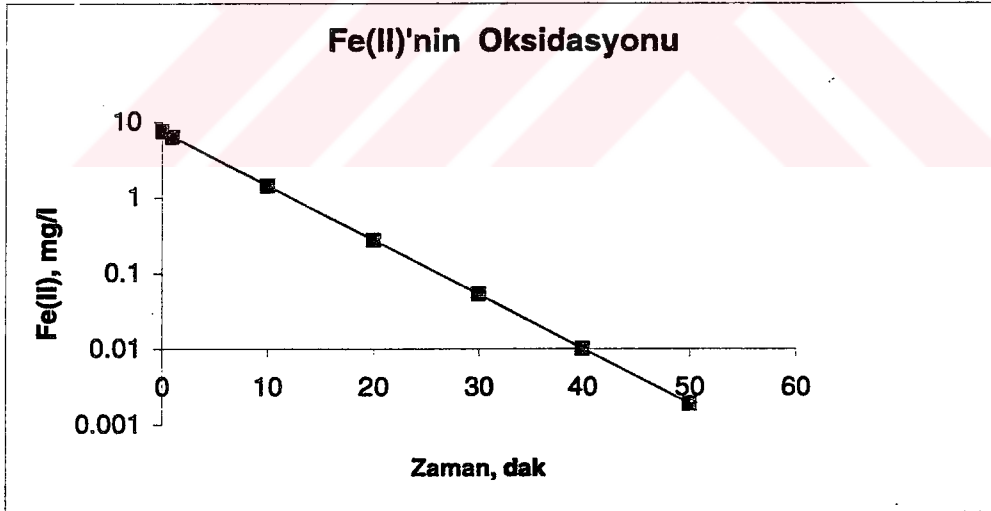
Çalışmanın bu aşamasında, ikinci bölümde tanımlanan kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneyleerle Fe(II)'nin oksidasyonu araştırılmıştır. pH=6,5'da, sıcaklık 25°C'de, alkalinite 2x10<sup>-2</sup> eq/l'de Fe(II) = 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0, 7.5, 10 mg/l değerlerinde deneyleer yapılmıştır. pH=6,5'da değişik Fe(II) başlangıç konsantrasyonları ile yapılan deneyleerin sonuçları şekil 3.10 ile 3.18 arasında verilmiştir.

Şekillerden görüleceği üzere değişik Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonlarında Fe(II)'nin oksidasyon hızı incelenmiştir. Fe(II) değerinin logaritmik, zamanın ise aritmetik ölçekte çizildiği bu şekillerde, Fe(II) ile zaman arasında lineer bir ilişkinin bulunması, oksidasyon reaksiyonunun Fe(II)'ye göre birinci dereceden olduğunu göstermektedir. Hız sabiti k, bu lineer çizgilerin eğiminden hesaplanmıştır. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l dir. Hız sabiti k=0.1919 dk<sup>-1</sup> ve reaksiyonun tamamlanma süresi t=60 dk olarak belirlenmiştir.



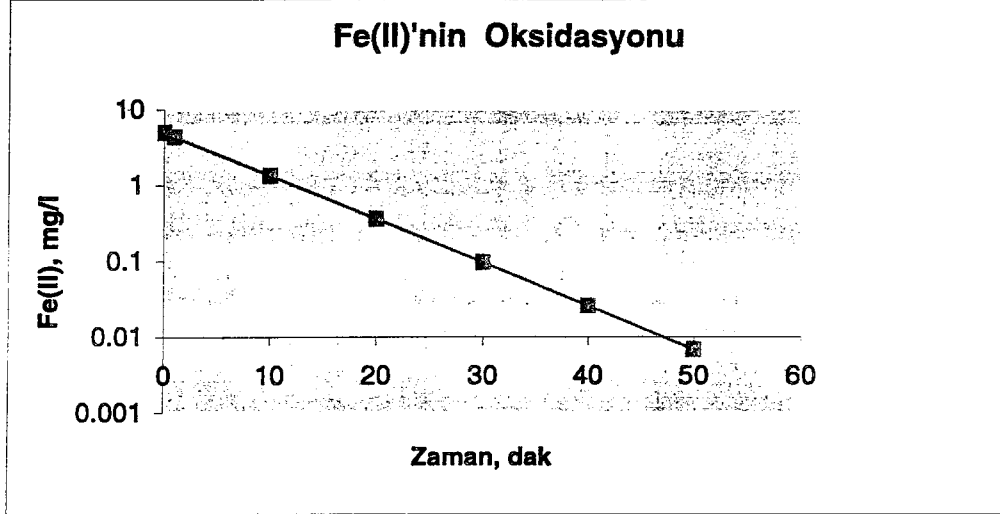
**Şekil 3.10.** Fe(II) başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l ve pH=6.5 olması halinde oksidasyon hızı, (sıcaklık=25 °C, alkalinite= $2 \times 10^{-2}$  eq/l,  $pO_2=0.21$  atm.)

Şekil 3.11'da görüldüğü gibi Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 7.5 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.1651 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi  $t=68 \text{ dk}$  olarak belirlenmiştir.



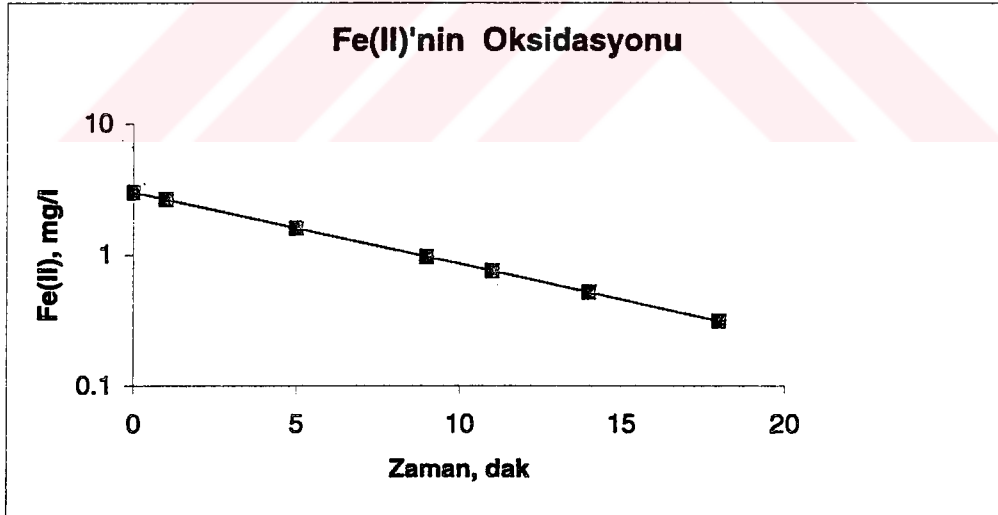
**Şekil 3.11.** Fe(II) başlangıç konsantrasyonu 7,5 mg/l ve pH=6.5 olması halinde oksidasyon hızı, (sıcaklık=26 °C, alkalinite= $2 \times 10^{-2}$  eq/l,  $pO_2=0.21$  atm.)

Şekil 3.12'den de görüldüğü gibi Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 5 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.1319 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi  $t=82 \text{ dk}$  olarak belirlenmiştir.



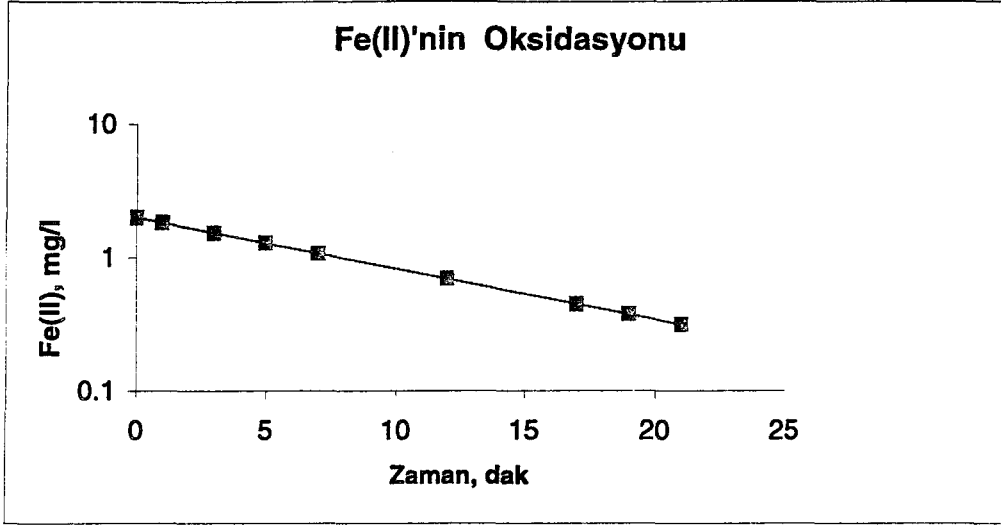
**Şekil 3.12.** Fe(II) başlangıç konsantrasyonu 5 mg/l ve pH=6.5 olması halinde oksidasyon hızı, (sıcaklık=25 °C, alkalinite=2x10<sup>-2</sup> eq/l, pO<sub>2</sub>=0.21 atm.)

Şekil 3.13'ten de görüldüğü gibi Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 3 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.1257\text{dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi  $t=97$  dk olarak belirlenmiştir.



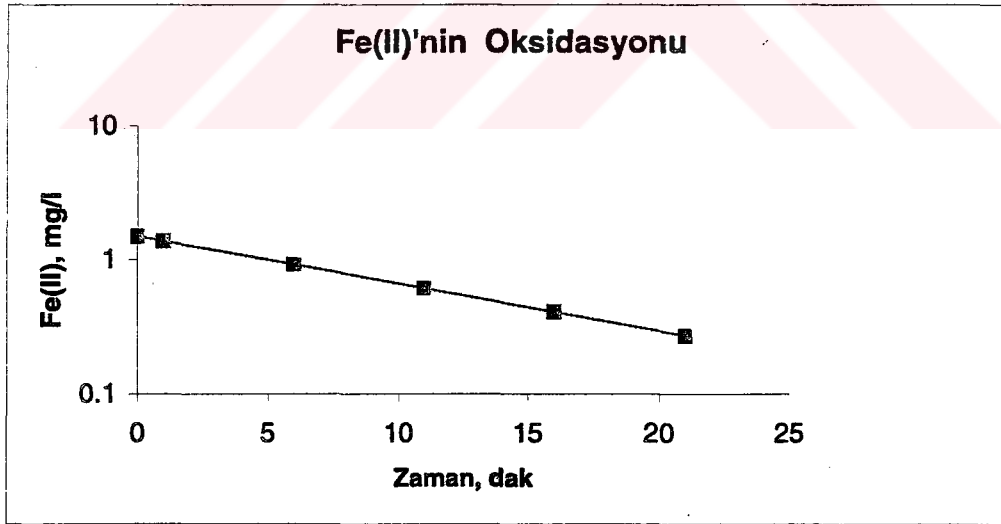
**Şekil 3.13.** Fe(II) başlangıç konsantrasyonu 3 mg/l ve pH=6.5 olması halinde oksidasyon hızı, (sıcaklık=27 °C, alkalinite=2x10<sup>-2</sup> eq/l, pO<sub>2</sub>=0.21 atm.)

Şekil 3.14'de görüldüğü gibi Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 2 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.0884\text{dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi  $t=112$  dk olarak belirlenmiştir.



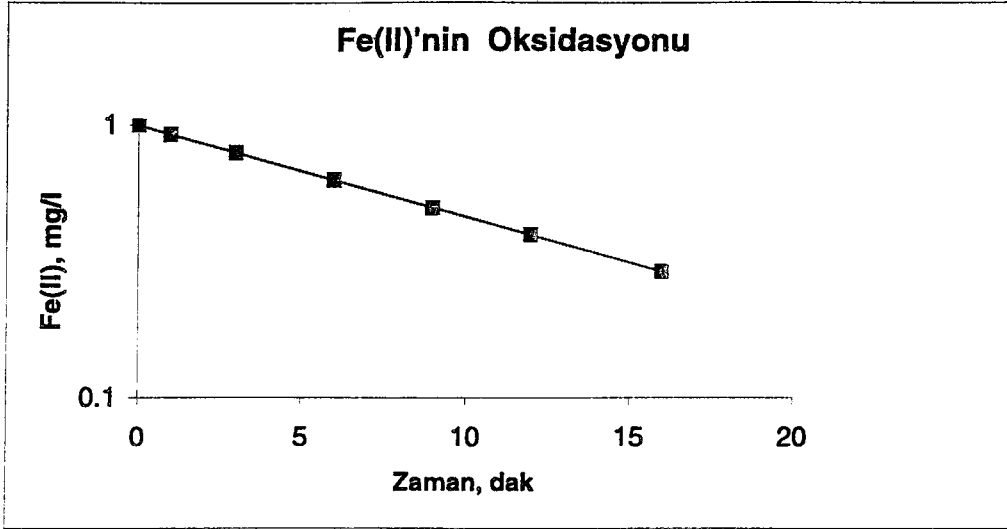
**Şekil 3.14.** Fe(II) başlangıç konsantrasyonu 2 mg/l ve pH=6.5 olması halinde oksidasyon hızı,(sıcaklık=26 °C, alkalinite= $2 \times 10^{-2}$  eq/l,  $pO_2=0.21$  atm.)

Şekil 3.15'de görüldüğü gibi Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 1.5 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.0815 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi  $t=118 \text{ dk}$  olarak belirlenmiştir



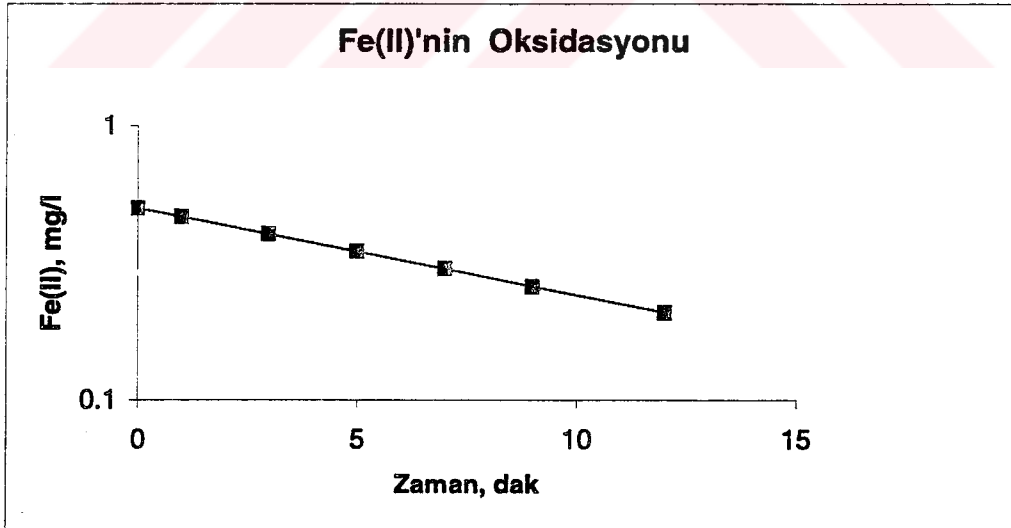
**Şekil 3.15.** Fe(II) başlangıç konsantrasyonu 1,5 mg/l ve pH=6.5 olması halinde oksidasyon hızı,(sıcaklık=26 °C, alkalinite= $2 \times 10^{-2}$  eq/l,  $pO_2=0.21$  atm.)

Şekil 3.16'da görüldüğü gibi Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 1 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.0774 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi  $t=119 \text{ dk}$  olarak belirlenmiştir



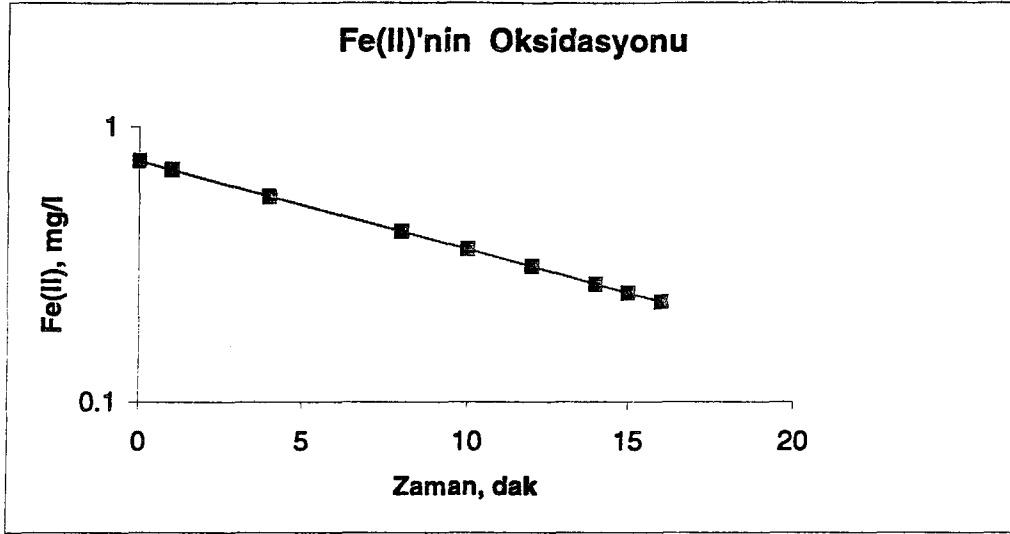
**Şekil 3.16.** Fe(II) başlangıç konsantrasyonu 1 mg/l ve pH=6.5 olması halinde oksidasyon hızı,(sıcaklık=25 °C, alkalinite= $2 \times 10^{-2}$  eq/l,  $pO_2=0.21$  atm.)

Şekil 3.17'de görüldüğü gibi Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 0.75 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.0737 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi  $t=121 \text{ dk}$  olarak belirlenmiştir



**Şekil 3.17.** Fe(II) başlangıç konsantrasyonu 0.75 mg/l ve pH=6.5 olması halinde oksidasyon hızı,(sıcaklık=25 °C, alkalinite= $2 \times 10^{-2}$  eq/l,  $pO_2=0.215$  atm.)

Şekil 3.18'de görüldüğü gibi Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 0.5 mg/l dir. Hız sabiti  $k=0.0728 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamamlanma süresi  $t=117 \text{ dk}$  olarak belirlenmiştir

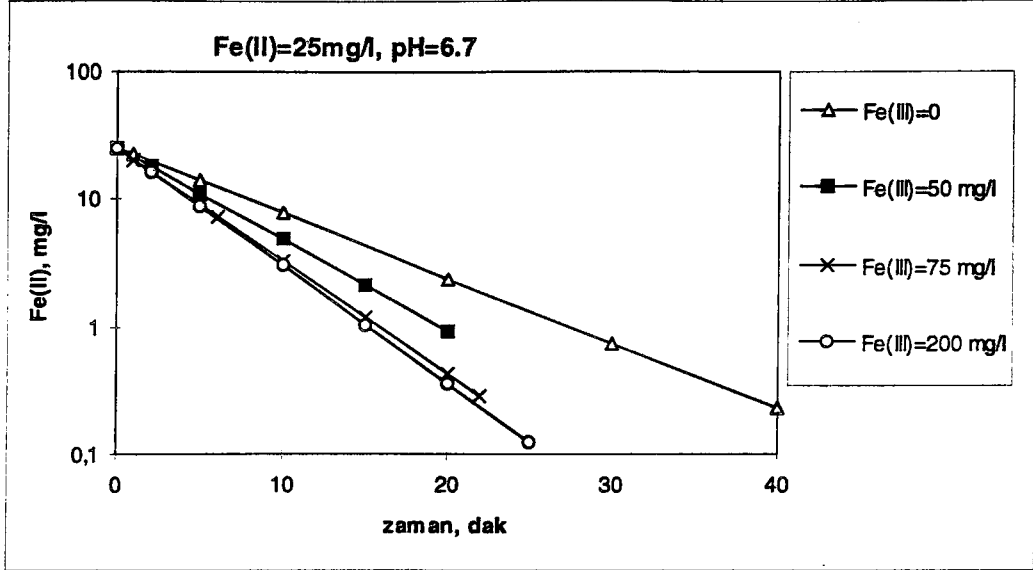


**Şekil 3.18.** Fe(II) başlangıç konsantrasyonu 0,5 mg/l ve pH=6.5 olması halinde oksidasyon hızı,(sıcaklık=25 °C, alkalinite= $2 \times 10^{-2}$  eq/l,  $PO_2=0.21$  atm.)

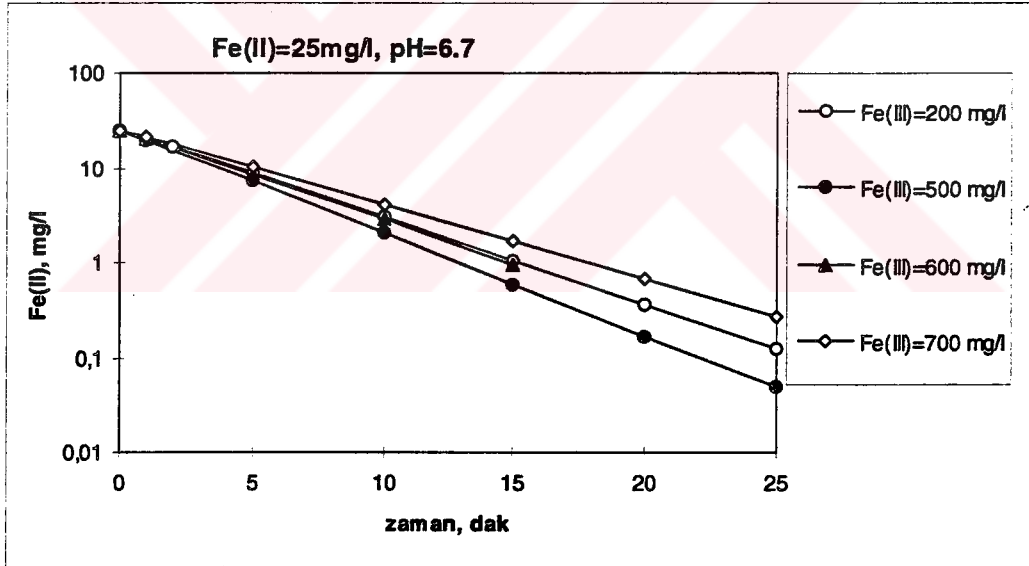
Şekillerden görüldüğü gibi Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonunun yüksek değerlerinde (Fe(II)= 10 mg/l) reaksiyon hız sabiti k daha büyük, oksidasyon tamamlanma süresi daha kısadır. Oysa Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 0,5 mg/l değerinde reaksiyon hız sabiti k daha küçük, bekleme süresi daha büyüktür. Bunun nedenlerinden birinin de reaksiyon sonucu oluşan Fe(OH)<sub>3</sub>'ün otokatalitik etkisi olduğu düşünülmüştür.

### 3.2.4. Fe(OH)<sub>3</sub>'ün Fe(II) Üzerine Katalitik Etkisi[24]

Tüfekçi N., ve diğerlerinin yaptığı çalışmada Fe(OH)<sub>3</sub>'ün katalitik etkisini görebilmek amacıyla [Fe(II)]<sub>0</sub>'nin 25 mg/l değerinde sabit tutularak [Fe(III)]<sub>0</sub> = 0, 50, 75, 200, 500, 600, 700 mg/l değerlerinde oksidasyon yapılmıştır. Yapılan deneylerde Fe(II) başlangıç konsantrasyonu, oksijenin kısmi basıncı, pH, alkalinite ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Daha sonra sadece Fe(III) konsantrasyonları değiştirilerek deneyler tekrar edilmiştir[24].



**Şekil 3.19.** Fe(III) konsantrasyonunun arttırılmasının oksidasyon hızına etkisi (Fe(II)=25mg/l , pH=6.7, Sıcaklık=25<sup>0</sup>C, Alkalinite=2x10<sup>-2</sup> eq/l)

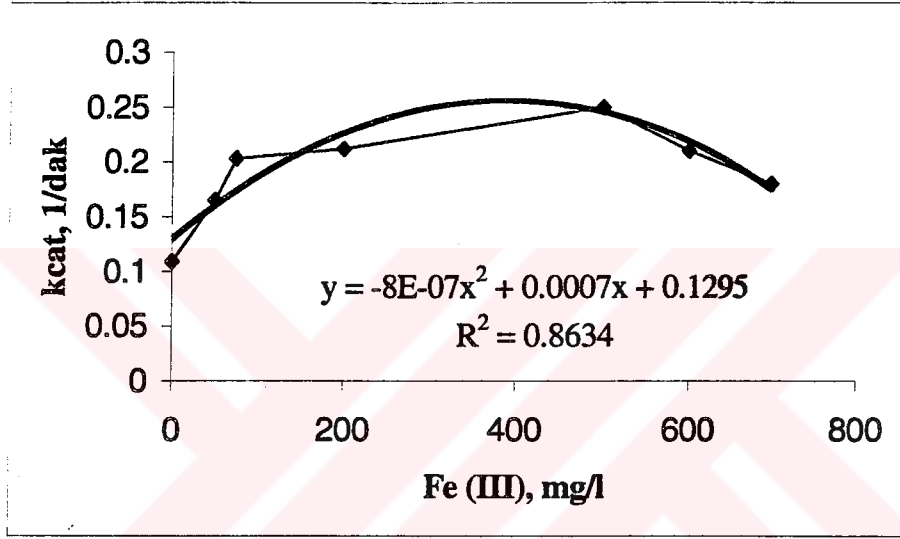


**Şekil 3.20.** Fe(III) konsantrasyonunun arttırılmasının oksidasyon hızına etkisi (Fe(II)=25mg/l pH=6.7, Sıcaklık=25<sup>0</sup>C, Alkalinite=2x10<sup>-2</sup> eq/l)

Şekillerden görüldüğü gibi, oksidasyon kinetiği birinci derecedendir ve heterojen hız sabiti  $k_{cat}$ , doğrunun eğiminden belirlenmiştir. Başlangıç Fe(II) konsantrasyonunun sabit tutulduğu oksidasyonda, Fe(III) konsantrasyonunun artışı oksidasyon hızını Fe(III)=500 mg /lt ye kadar önemli ölçüde arttırmaktadır.

**Tablo 3.2.** Ortalama  $k_{cat}$  değerlerinin Fe(III) ile değişimi (pH=6.7, Sıcaklık=25°C, Alkalinite= $2 \times 10^{-2} - 1.10^{-1}$ , Fe(II)=25 mg/l)[24]

Fe(III), mg/l	0	50	75	200	500	600	700
$k_{cat}$ , dak <sup>-1</sup>	0.109	0.165	0.203	0.212	0.250	0.21	0.180



**Şekil 3.21.** [Fe(III)]<sub>0</sub>'ın  $k_{cat}$  ile değişimi

Şekil 3.21'de görüldüğü gibi, oksidasyonun kinetiği birinci derecedir ve heterojen hız sabiti  $k_{cat}$  doğrunun eğiminden belirlenir. Başlangıç Fe(II) konsantrasyonunun sabit tutulduğu oksidasyonda, Fe(III) konsantrasyonunun artışı oksidasyon hızını önemli ölçüde artırmaktadır. Ortama Fe(III) ilave etmeden önce reaksiyonun tamamlanma süresi 130 dakika iken Fe(III)'ün 500 mg/l olması halinde reaksiyon 12 dakikada tamamlanmıştır. Dolayısıyla reaksiyonun tamamlanma süresi önemli ölçüde kısalmaktadır.  $k$  ve  $k_{cat}$  karşılaştırıldığında oksidasyon hızının Fe(OH)<sub>3</sub>'ün ilavesiyle büyük ölçüde arttığı görülmektedir. Fe(II) başlangıç konsantrasyonunun 25 mg/l de pH'in 6,7, sıcaklığın 25 °C'de, alkalitenin  $2 \times 10^{-2}$  eq/l'de pO<sub>2</sub>'nin 0,21 atmosferde sabit tutulduğu oksidasyon deneylerinde, Fe(III) konsantrasyonları 0-700 mg/l değerleri arasında alınmıştır. Şekil 3.19 ve Şekil 3.20 de görüldüğü gibi, elde edilen sonuçlar, uygun eğri geçirme teknikleri kullanılarak  $k_{cat}$  ve Fe(III) konsantrasyonu arasında bir eğri ile incelenmiştir[24].

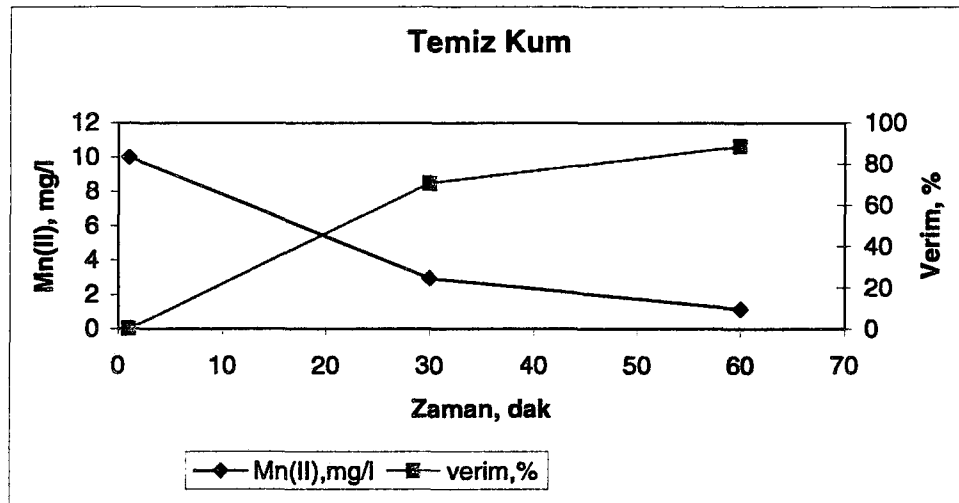
Çalışmada Fe(III)'ün 500 mg/l değerine kadar katalitik etki devam etmektedir. Ortamda Fe(III) 'ün bulunmadığı ve Fe(II) başlangıç konsantrasyonunun 25 mg/l, pH'ın 6.5, sıcaklığın 25 °C , pO<sub>2</sub>'nin 0,21 atm ve alkalinitenin 2x10<sup>-2</sup> eq/l olduğu durum için, homojen hız sabiti k = 0,109 dak<sup>-1</sup>, Fe(III)'ün 500 mg/l ve diğer tüm şartların aynı olması durumunda heterojen hız sabiti k<sub>cat</sub> = 0,250 olarak elde edilmiştir. Deneyleerde elde edilen ortalama k<sub>cat</sub> değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir[24].

Fe(III)'ün ilavesiyle reaksiyon hızının önemli ölçüde arttığını yapılan deneysel çalışmalar açıkça göstermiştir. Buradan Fe(OH)<sub>3</sub>'ün oksidasyonda etkili bir katalizör olduğu, Fe(III)'ün 500 mg/l değerine kadar katalitik etkisini belirtilen deneysel şartlar altında devam ettiği söylenebilir.

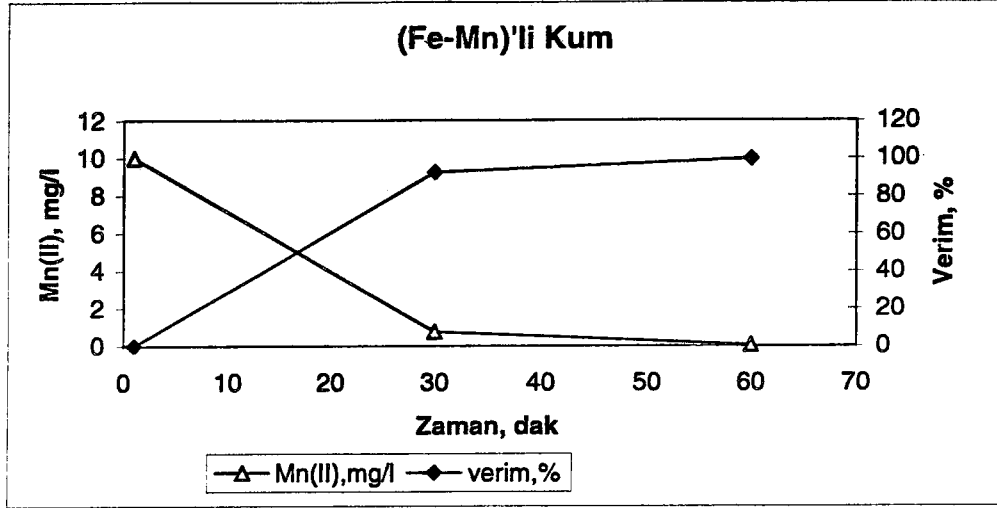
### 3.3. Yavaş Kum Filtresi Deneyleri

#### 3.3.1. Mn(II)'nin Filtrasyon Deneyleri

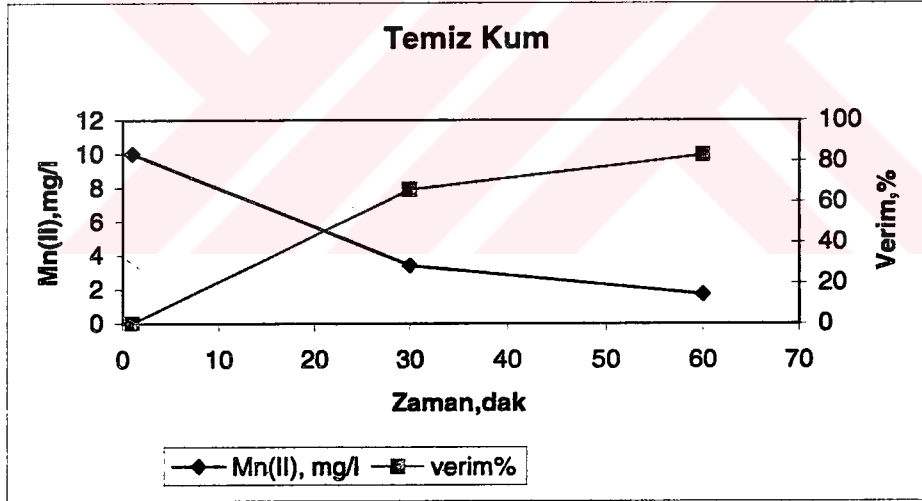
Çalışmanın bu aşamasında ikinci bölümde tanımlanan yavaş kum filtrelerinde temiz kum ve Fe-Mn'la kirletilmiş kumda Mn(II) giderimi çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 3.22 ile 3.37 arasında verilmiştir.



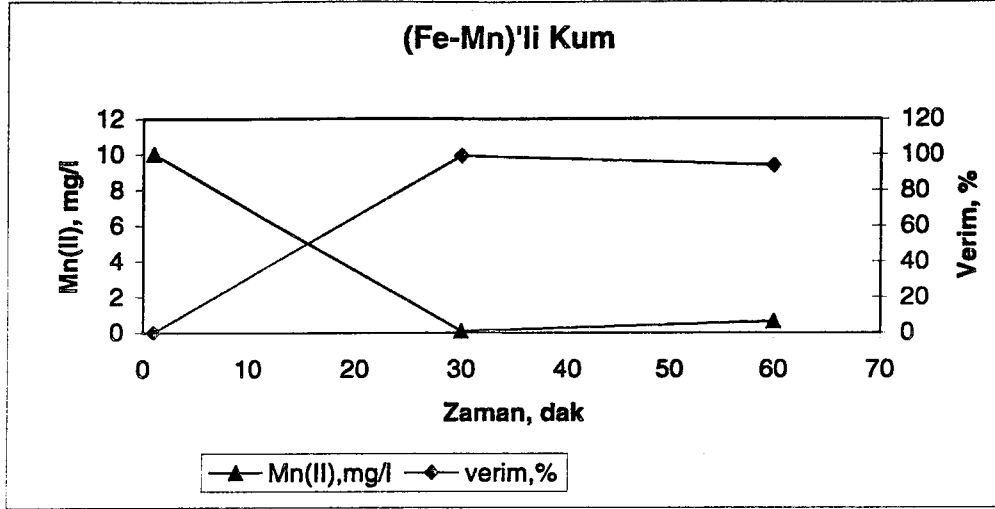
Şekil 3.22. Temiz kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=6,45 [Mn(II)]=10 mg/l, T=14 °C, V=13,5 l, Q=50 ml/dk)



Şekil 3.23. Fe-Mn'li kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=6,45 [Mn(II)]=10 mg/l, T=14 °C, V=13,5 l, Q=50 ml/dk)

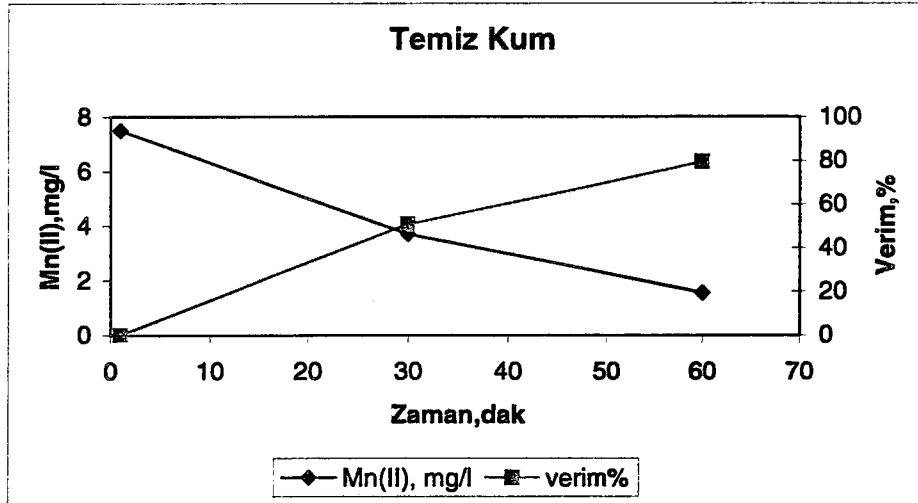


Şekil 3.24. Temiz kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=6.6, [Mn(II)]=10 mg/l, T=14 °C, V=12.5l, Q=50 ml/dk)

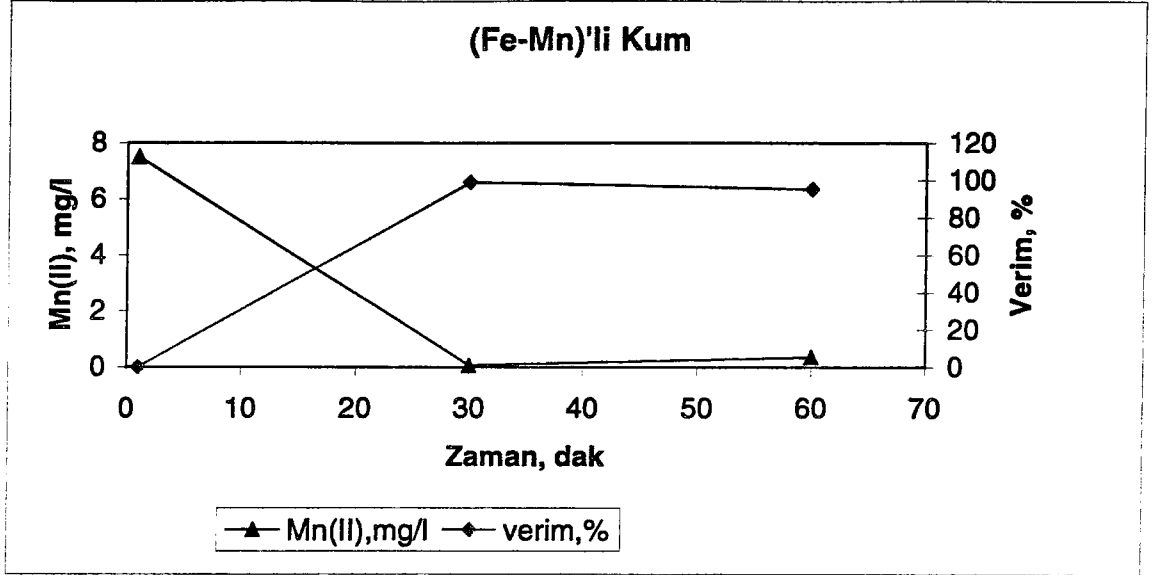


**Şekil 3.25.** Fe-Mn'lı kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=6,45 [Mn(II)]=10 mg/l, T=14 °C, V=13,5 l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.22 ile 3.25 arasında görüldüğü gibi Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l alınmıştır. Mn(II)'nin yavaş kum filtrelerinde oksidasyonuna başlangıç konsantrasyonu dışında tüm şartların hemen hemen aynı olduğu durumda çalışılmıştır. Çalışmada Mn(II) önce temiz kumda daha sonra Fe-Mn'la kaplanmış kumla geçirilerek giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Şekillerde görüldüğü gibi temiz kum filtresinde Mn(II) giderim verimi yaklaşık %85-%90 arası Fe-Mn kaplı kumda %100'lük giderim verimleri elde edilmiştir.

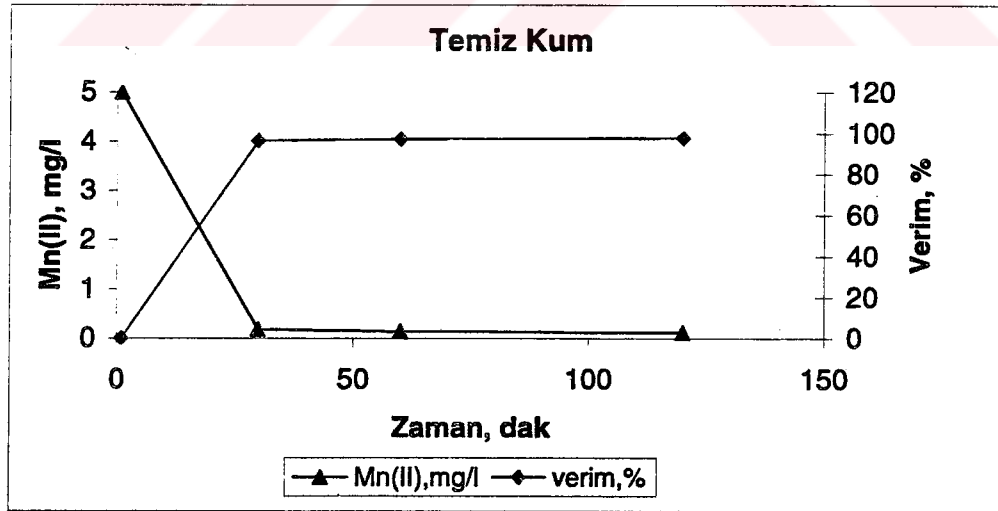


**Şekil 3.26.** Temiz kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=6,8, [Mn(II)]=7.5 mg/l, T=16 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

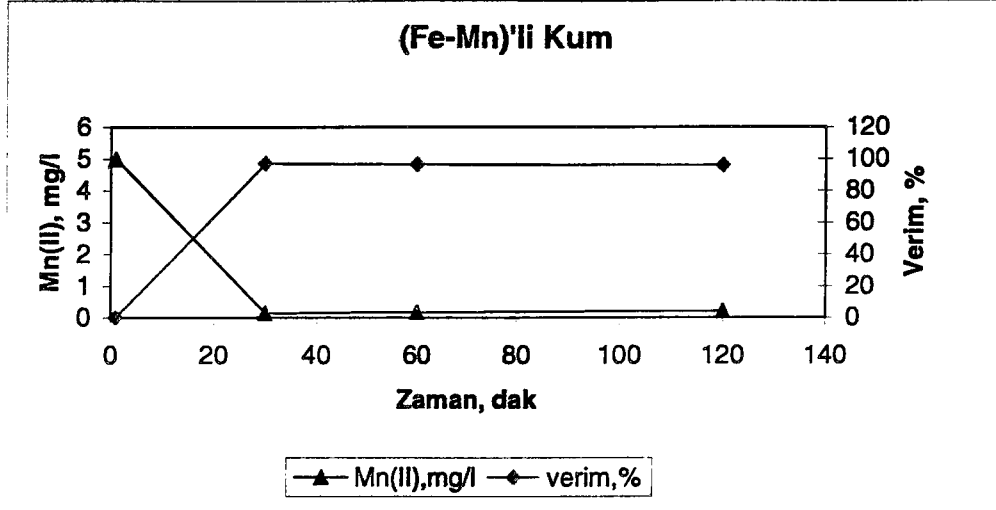


**Şekil 3.27.** Fe-Mn'li kumlu filtrede Mn(II) giderimi.(pH=6.8, [Mn(II)]=7.5 mg/l, T=16 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.26 ile 3.27'de Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 7,5 mg/l olarak alınmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi temiz kum filtresinde Mn(II) giderim verimi yaklaşık %85 iken Fe-Mn kaplı kumdan geçirilen Mn(II)'nin giderim verimi %99 olmuştur.

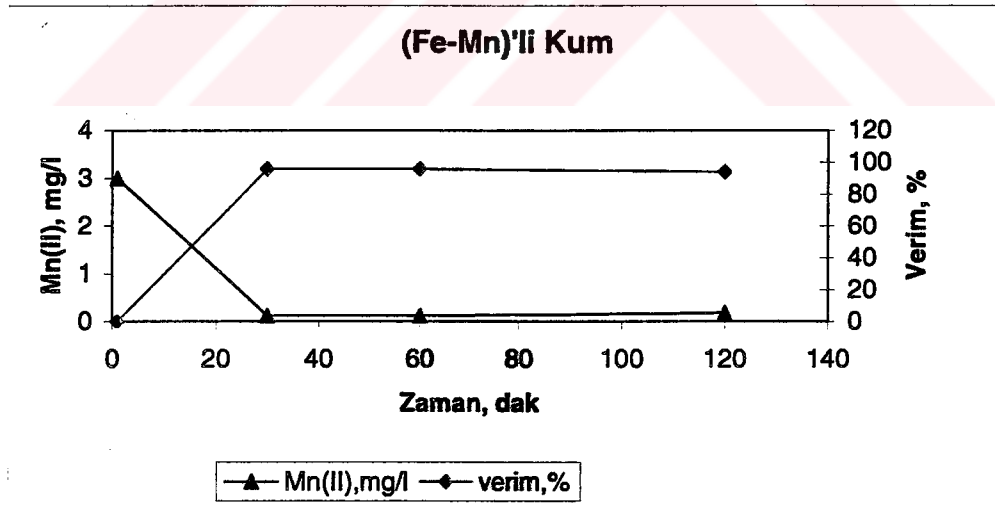


**Şekil 3.28.** Temiz kumlu filtrede Mn(II) giderimi.(pH=6.7, [Mn(II)]=5 mg/l, T=16 °C, V=20 l, Q=50 ml/dk)



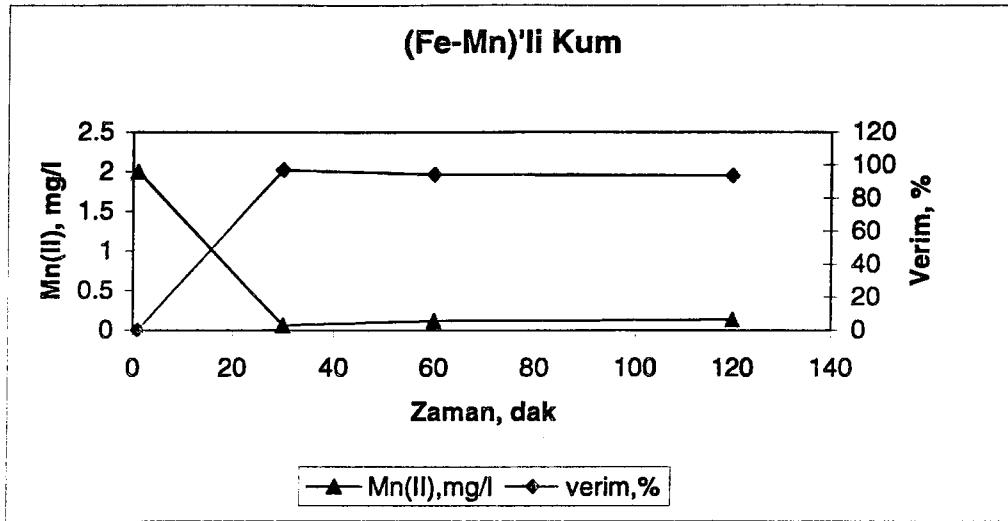
Şekil 3.29. Fe-Mn'li kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=6.7, [Mn(II)]=5 mg/l, T=16 °C, V=20 l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.28 ile 3.29'da Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 5 mg/l olarak alınmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi temiz kum filtresinde Mn(II) giderim verimi yaklaşık %85 iken Fe-Mn kaplı kumdan geçirilen Mn(II)'nin giderim verimi %99 olmuştur.



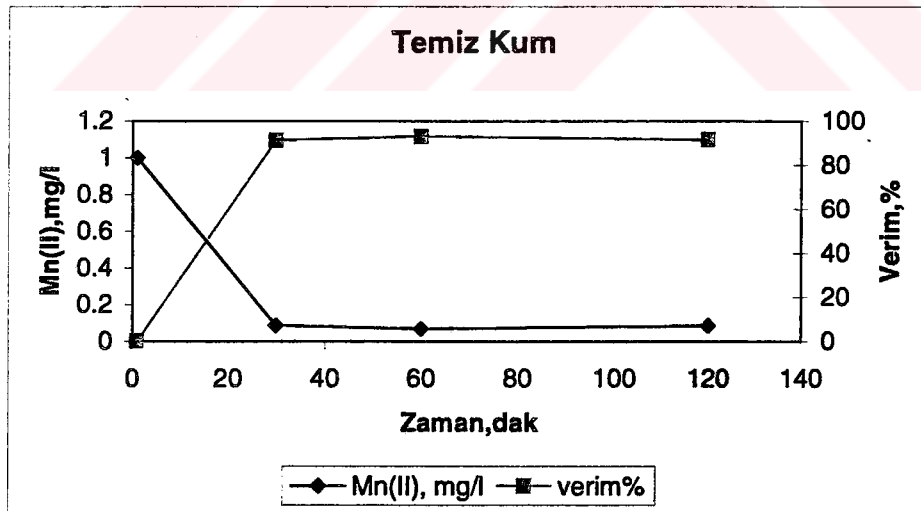
Şekil 3.30. Fe-Mn'li kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=6.67, [Mn(II)]=3 mg/l, T=16 °C, V=20l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.30'da başlangıç konsantrasyonu 3 mg/l olarak alınmıştır. Şekilden görüldüğü gibi Fe-Mn kaplı kumdan geçirilen Mn(II)'nin giderim verimi %99 olmuştur.

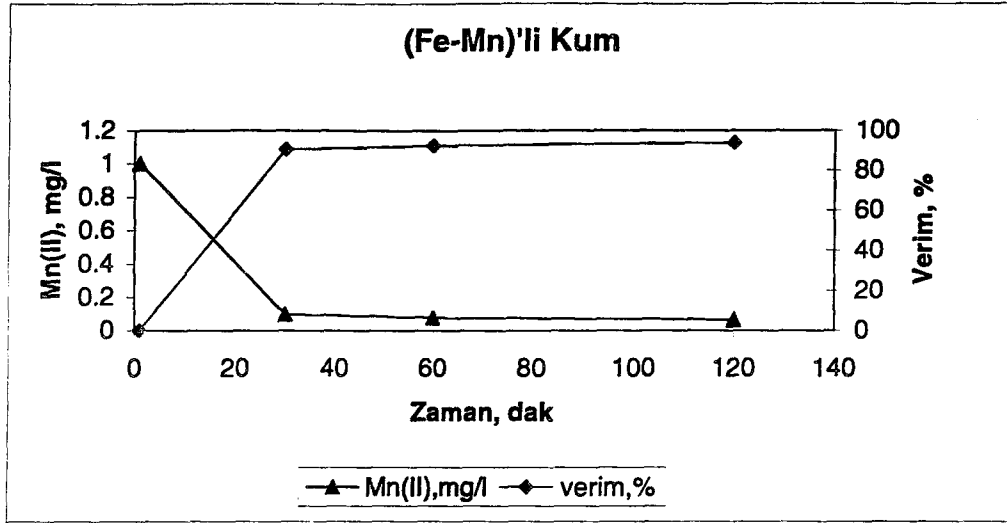


Şekil 3.31. Fe-Mn'lı kumlu filtrede Mn(II) giderimi.(pH=7.12, [Mn(II)]=2mg/l, T=17,5 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.31'de Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 2 mg/l olarak alınmıştır. Şekilden görüldüğü gibi Fe-Mn kaplı kumdan geçirilen Mn(II)'nin giderim verimi %99 olmuştur.

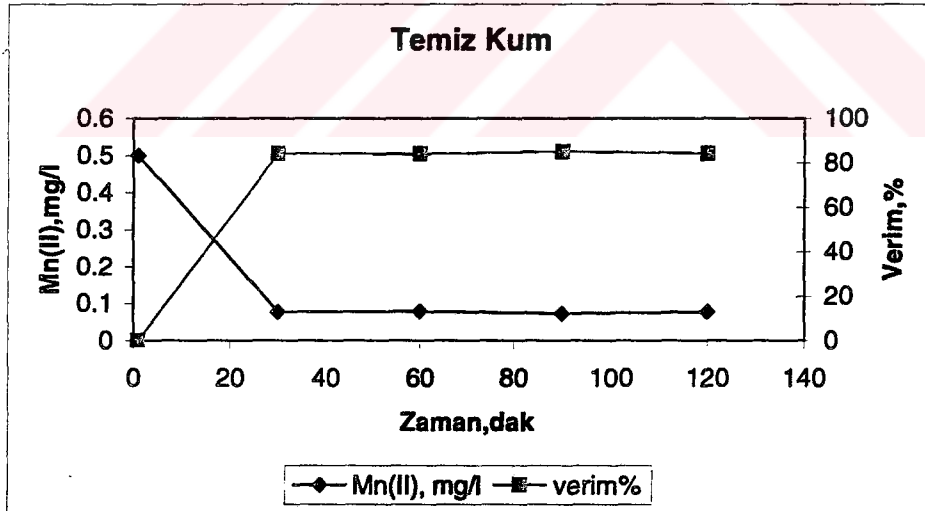


Şekil 3.32. Temiz kumlu filtrede Mn(II) giderimi.(pH=7,05, [Mn(II)]=1 mg/l, T=16 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

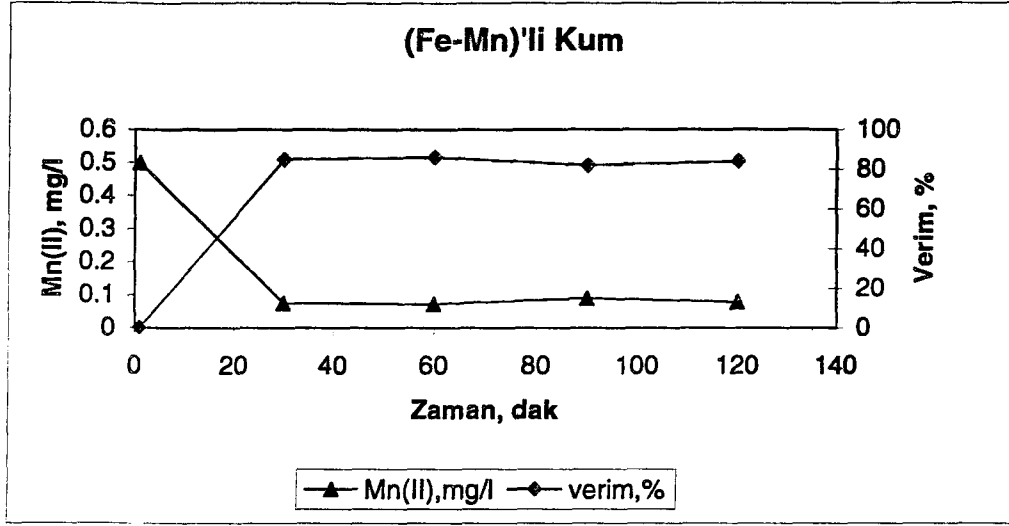


Şekil 3.33. Fe-Mn'lı kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=7,05, [Mn(II)]=1 mg/l, T=17 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.32 ile 3.33'de Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 1 mg/l olarak alınmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi temiz kum filtresinde Mn(II) giderim verimi yaklaşık %85 iken Fe-Mn kaplı kumdan geçirilen Mn(II)'nin giderim verimi %99 olmuştur.

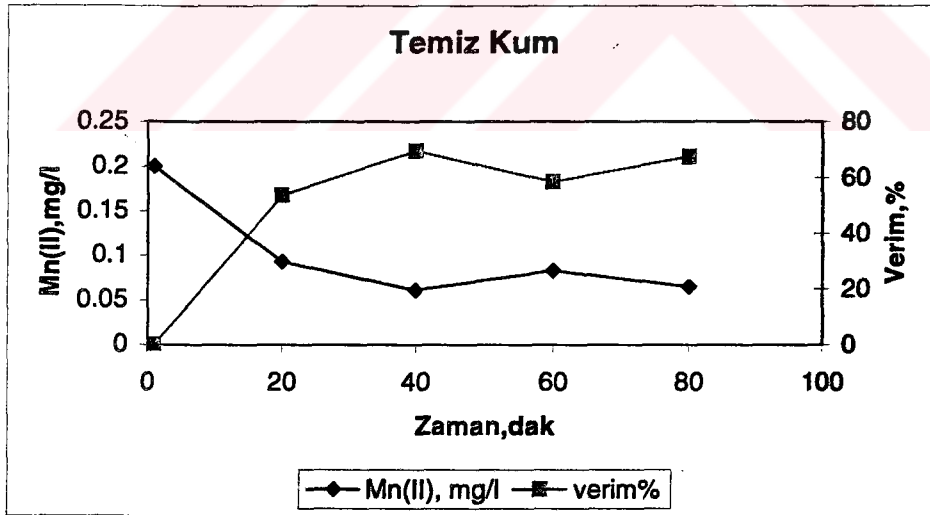


Şekil 3.34. Temiz kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=7.4, [Mn(II)]=0.5 mg/l, T=17 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

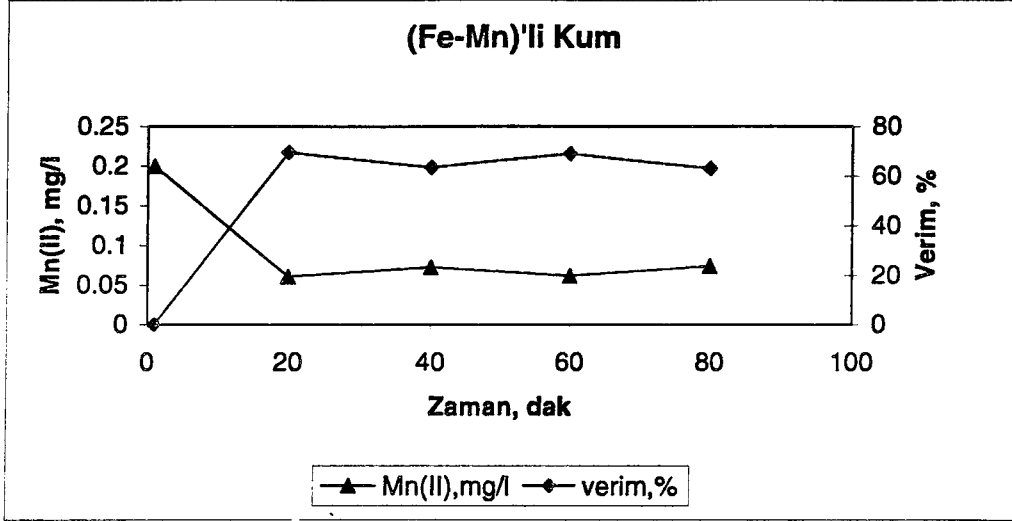


Şekil 3.35. Fe-Mn'li kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=7.4, [Mn(II)]=0.5 mg/l, T=17°C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.35 ile 3.35'de Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 0,5 mg/l olarak alınmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi temiz kumlu filtresinde Mn(II) giderim verimi yaklaşık %85 iken Fe-Mn kaplı kumdan geçirilen Mn(II)'nin giderim verimi %99 olmuştur.



Şekil 3.36. Temiz kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=6.88, [Mn(II)]=0.2 mg/l, T=17°C, V=15 l, Q=50 ml/dk)



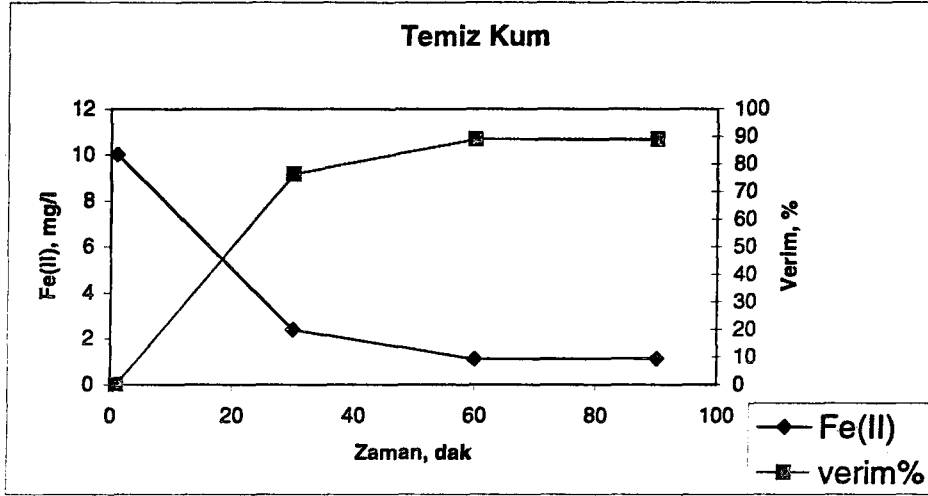
**Şekil 3.37.** Fe-Mn'lı kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=6.88, [Mn(II)]=0.2 mg/l, T=17 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.36 ile 3.37'de Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 0,2 mg/l olarak alınmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi her iki filtrede de giderim verimi %60-65 olarak bulunmuştur. Bunun da düşük konsantrasyonlarda Fe(II) ve Mn(II) analizlerinin yeterince hassas yapılamamasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

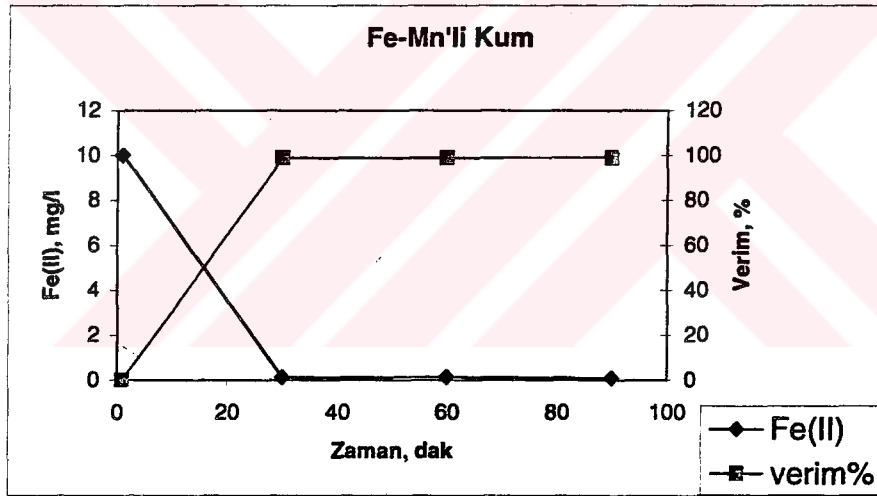
Şekillere genel olarak bakıldığında, temiz kumun bulunduğu filtrede giderim verimi Fe-Mn'la kaplanmış kumun bulunduğu filtreden daha düşüktür. Bunun nedeni MnO<sub>2</sub> yumaklarının katalitik etkisidir.

### 3.3.2. Fe(II)'nin Filtrasyon Deneyleri

Yavaş kum filtrelerinde temiz kum ve Fe-Mn'la kaplanmış kumda Fe(II) giderimi çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.38-3.47 arasında verilmiştir.

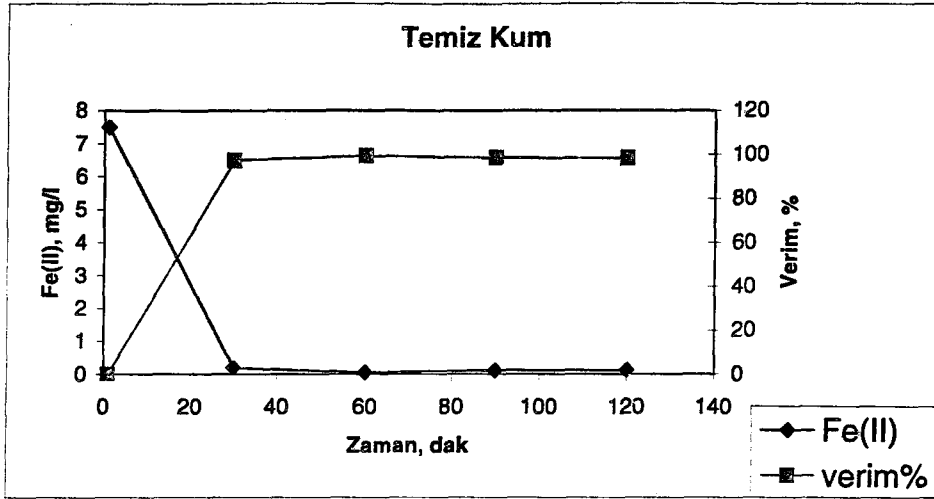


Şekil 3.38. Temiz kumlu filtrede Fe(II) giderimi. (pH=7,3 [Fe(II)]=10 mg/l, T=17 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

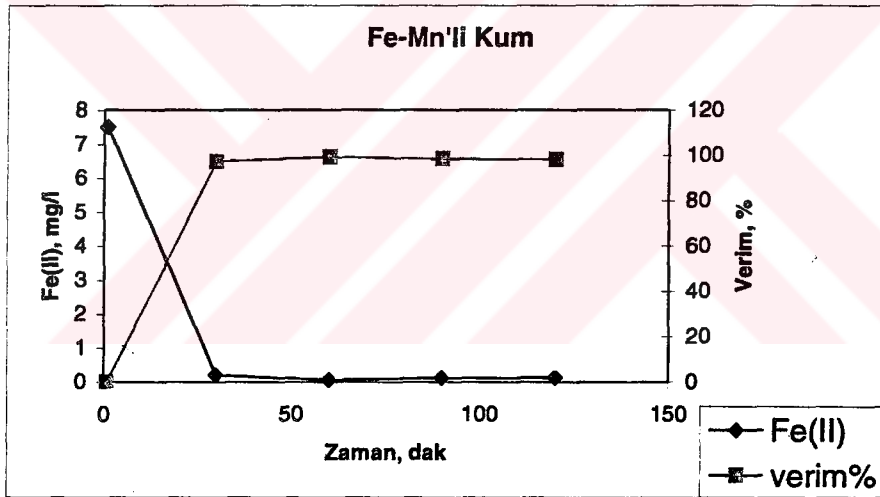


Şekil 3.39. Fe-Mn'li kumlu filtrede Fe(II) giderimi. (pH=7,3 [Fe(II)]=10 mg/l, T=17 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.38 ile 3.39'de Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l olarak alınmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi temiz kum filtresinde Fe(II) giderim verimi yaklaşık %85 iken Fe-Mn kaplı kumdan geçirilen Fe(II)'nin giderim verimi %99 olmuştur.

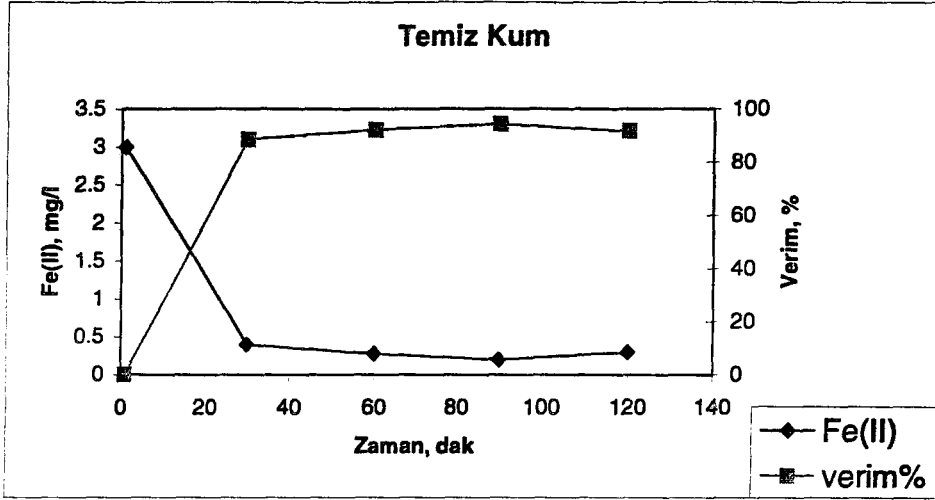


**Şekil 3.40.** Temiz kumlu filtrede Fe(II) giderimi. (pH=6,88 [Fe(II)]=7,5 mg/l, T=17 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

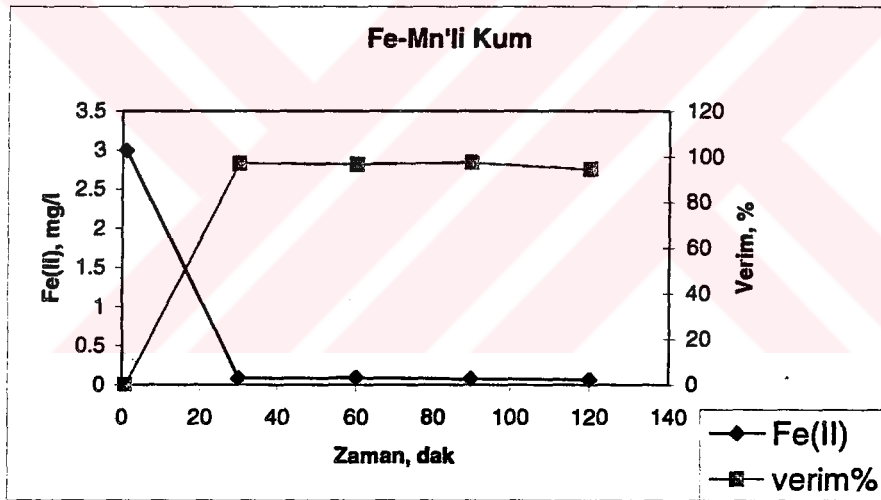


**Şekil 3.41.** Fe-Mn'li kumlu filtrede Fe(II) giderimi. (pH=6,88 [Fe(II)]=7,5 mg/l, T=17 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.40 ile 3.41'de Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 7,5 mg/l olarak alınmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi temiz kum filtresinde Fe(II) giderim verimi yaklaşık %85 iken Fe-Mn kaplı kumdan geçirilen Fe(II)'nin giderim verimi %99 olmuştur.

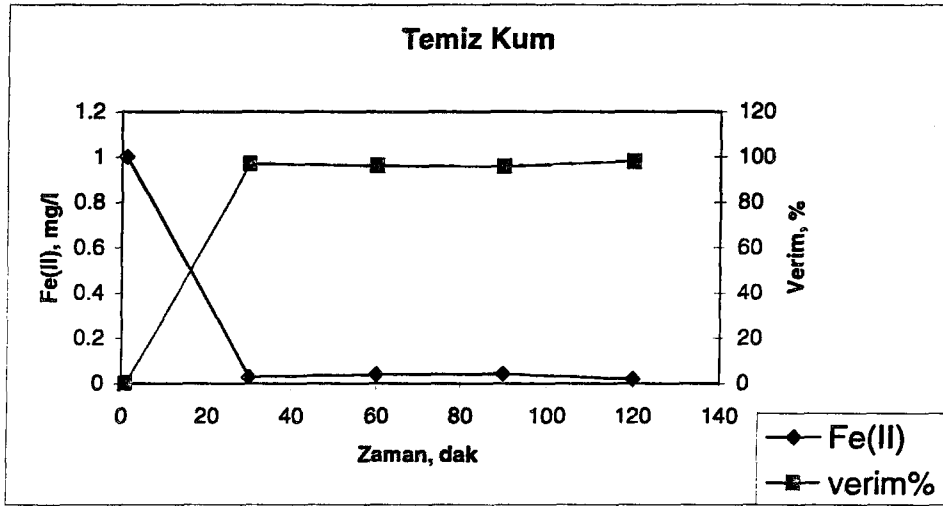


Şekil 3.42. Temiz kumlu filtrede Fe(II) giderimi. (pH=6,85 [Fe(II)]=3 mg/l, T=16 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

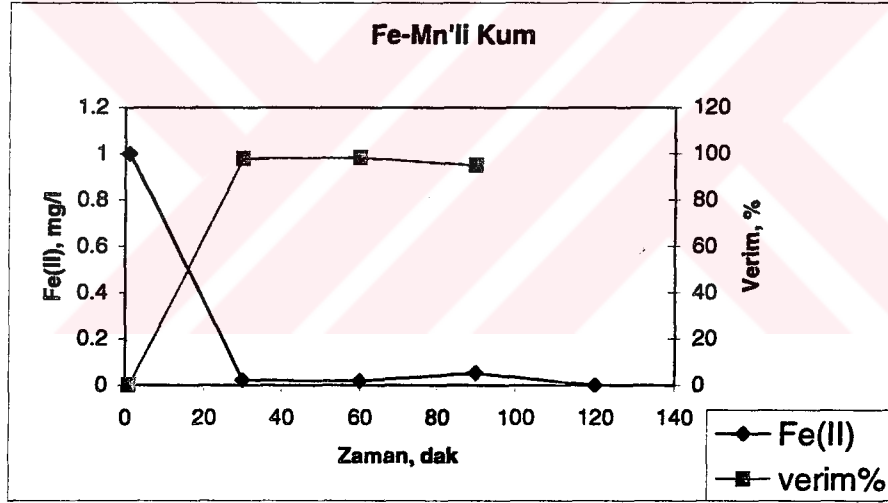


Şekil 3.43. Fe-Mn'li kumlu filtrede Fe(II) giderimi. (pH=6,85 [Fe(II)]=3 mg/l, T=16 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.42 ile 3.43'de Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 3 mg/l olarak alınmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi temiz kum filtresinde Fe(II) giderim verimi yaklaşık %85 iken Fe-Mn kaplı kumdan geçirilen Fe(II)'nin giderim verimi %99 olmuştur.

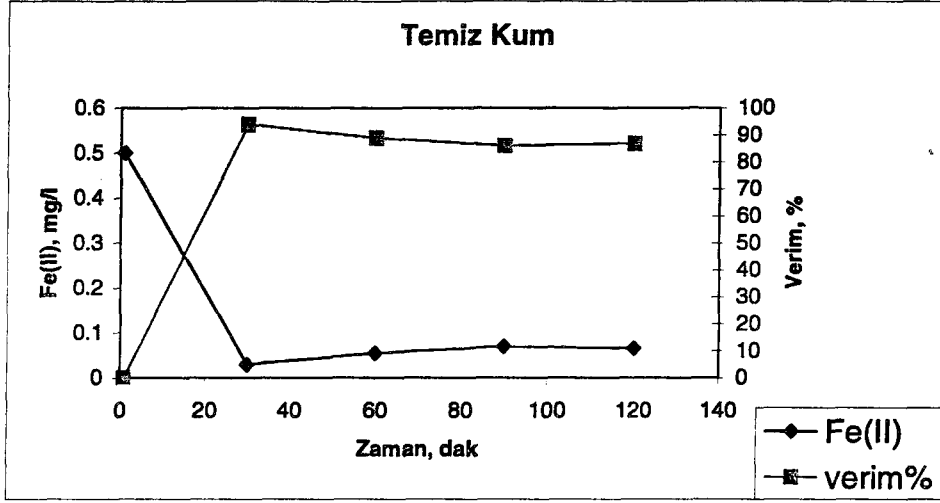


**Şekil 3.44.** Temiz kumlu filtrede Fe(II) giderimi. (pH=6,71 [Fe(II)]=1 mg/l, T=14,5 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

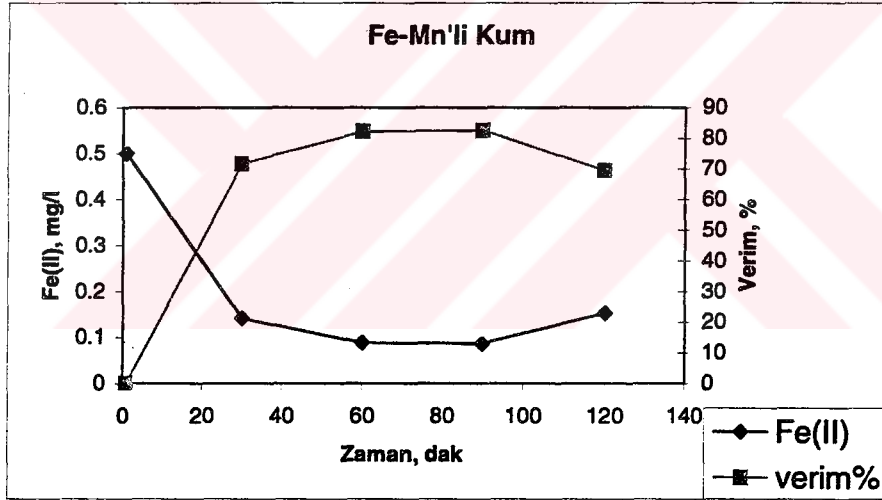


**Şekil 3.45.** Fe-Mn'li kumlu filtrede Fe(II) giderimi. (pH=6,71 [Fe(II)]=1 mg/l, T=14,5 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.44 ile 3.45'de Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 1 mg/l olarak alınmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi temiz kum filtresinde Fe(II) giderim verimi yaklaşık %85 iken Fe-Mn kaplı kumdan geçirilen Fe(II)'nin giderim verimi %99 olmuştur.



**Şekil 3.46.** Temiz kumlu filtrede Fe(II) giderimi. (pH=7,4 [Fe(II)]=0,5 mg/l, T=16 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)



**Şekil 3.47.** Fe-Mn'li kumlu filtrede Fe(II) giderimi. (pH=7,4 [Fe(II)]=0,5 mg/l, T=16 °C, V=15 l, Q=50 ml/dk)

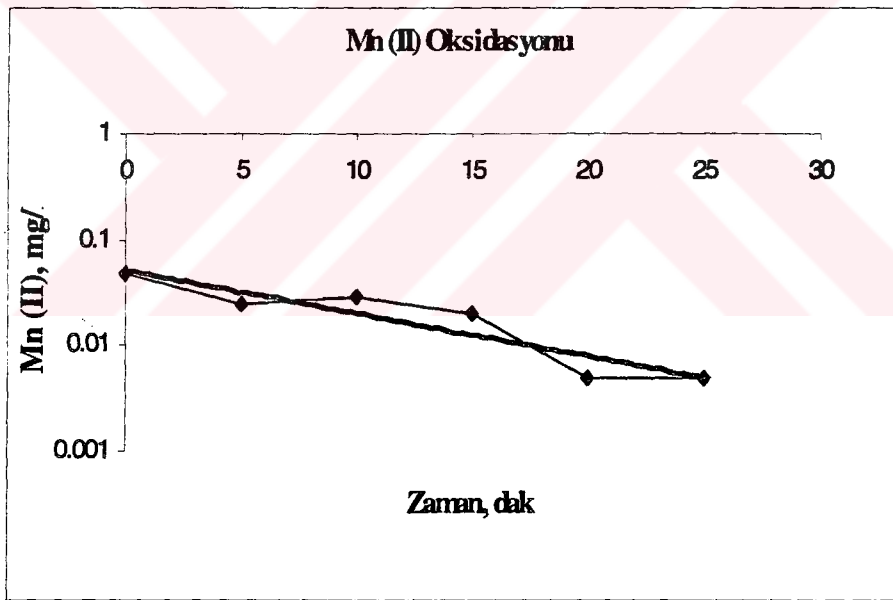
Şekil 3.46 ile 3.47'de Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 0,5 mg/l olarak alınmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi temiz kum filtresinde Fe(II) giderim verimi yaklaşık %85 iken Fe-Mn kaplı kumdan geçirilen Fe(II)'nin giderim verimi %65 olmuştur.

Şekillere genel olarak bakıldığında, temiz kumun bulunduğu filtrede Fe(II) giderim verimi Fe-Mn'la kaplanmış kumun bulunduğu filtreden daha düşüktür. Bunun nedeni Fe(OH)<sub>3</sub> yumaklarının katalitik etkisidir.

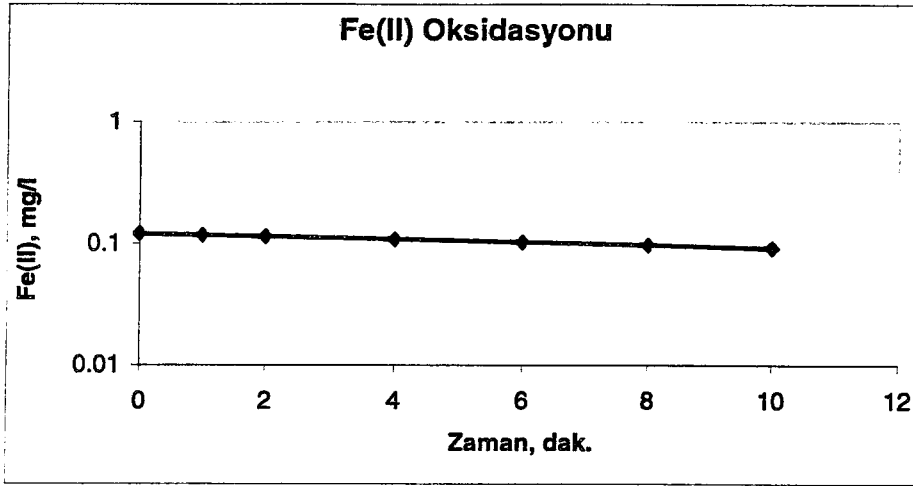
### 3.4. Doğal Su ile Gerçekleştirilen Oksidasyon ve Filtrasyon Deneyleri

#### 3.4.1. Oksidasyon Deneyleri

Ömerli barajında alınan su numunelerinde  $Mn(II)=0,047$  mg/l,  $Fe(II)=0,261$  mg/l olarak belirlenmiştir. Bilindiği gibi yaz aylarında barajlarımızda Fe-Mn konsantrasyonları yüksek değerlere ulaşmaktadır. Deneylerin yapıldığı aylarda Ömerli Barajında alınan numunelerin Fe-Mn konsantrasyonlarının beklenenden düşük olması, doğal su ile yapılacak deneyleri sınırlamıştır. Doğal su ile yapılan oksidasyon deneyleri Şekil 3.48-3.49 da verilmiştir. Şekillerden de görüleceği gibi  $Mn(II)$ 'nin başlangıç konsantrasyonu 0,047 mg/l, hız sabiti  $k = 0,093$  dk<sup>-1</sup> ve reaksiyonun tamalanma süresi 77,5 dakika;  $Fe(II)$ 'nin başlangıç konsantrasyonu 0,261 mg/l, hız sabiti  $k = 0,0029$  dk<sup>-1</sup> ve reaksiyonun tamalanma süresi 42 dakika olarak belirlenmiştir.



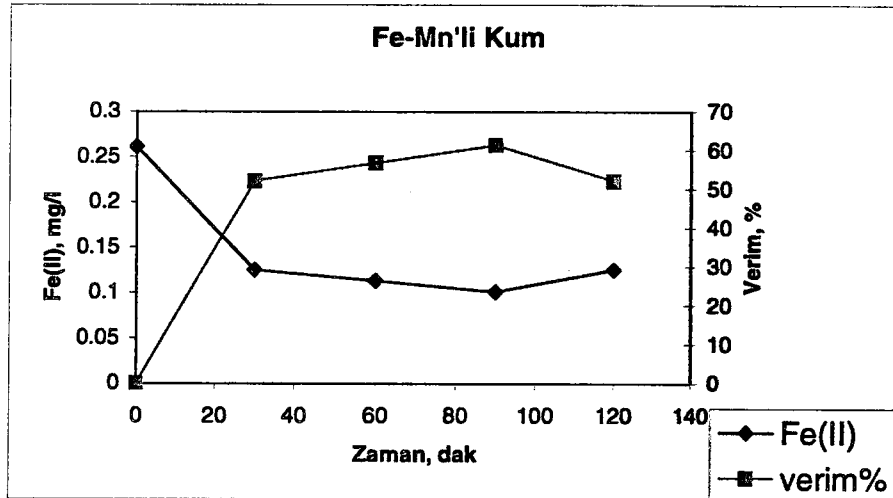
Şekil 3.48.  $Mn(II)$  başlangıç konsantrasyonu 0,047 mg/l ve pH=7.5 olması halinde oksidasyon hızı, (sıcaklık=24 °C, alkalinite= $2 \times 10^{-2}$  eq/l,  $pO_2=0.21$  atm.)



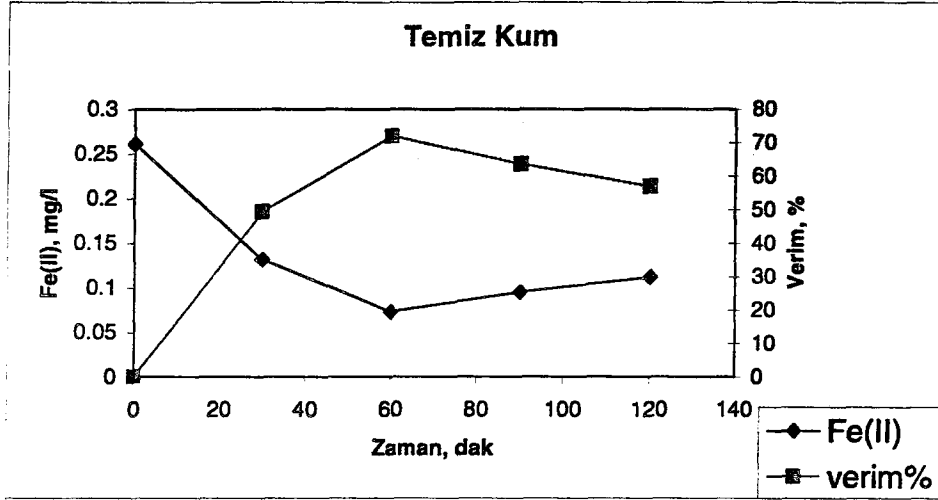
Şekil 3.49. Fe(II) başlangıç konsantrasyonu 0,261 mg/l ve pH=6,7 olması halinde oksidasyon hızı, (sıcaklık=25 °C, alkalinite=2x10<sup>-2</sup> eq/l, pO<sub>2</sub>=0.21 atm)

### 3.4.2. Yavaş Kum Filtrasyon Deneyleri

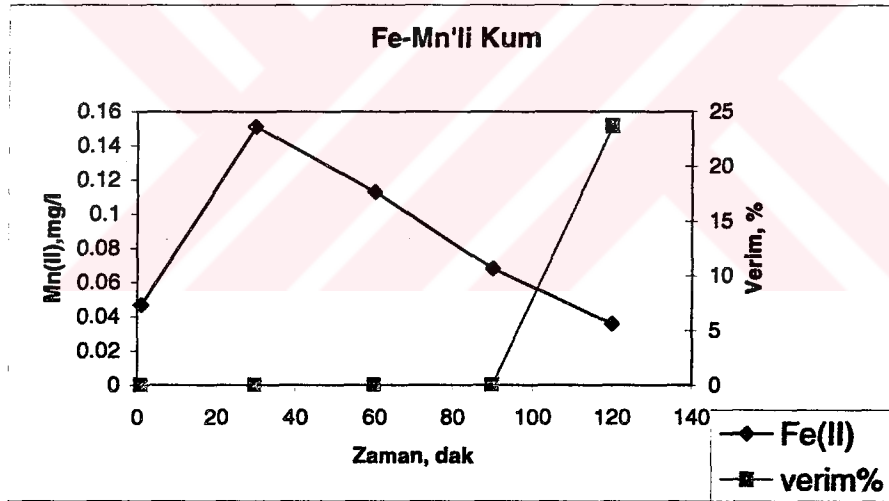
Ömerli Barajında alınan su numunesi ile yavaş kum filtrelerinde Fe-Mn giderimi çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.50, 3.51, 3.52 ve 3.53'te verilmiştir.



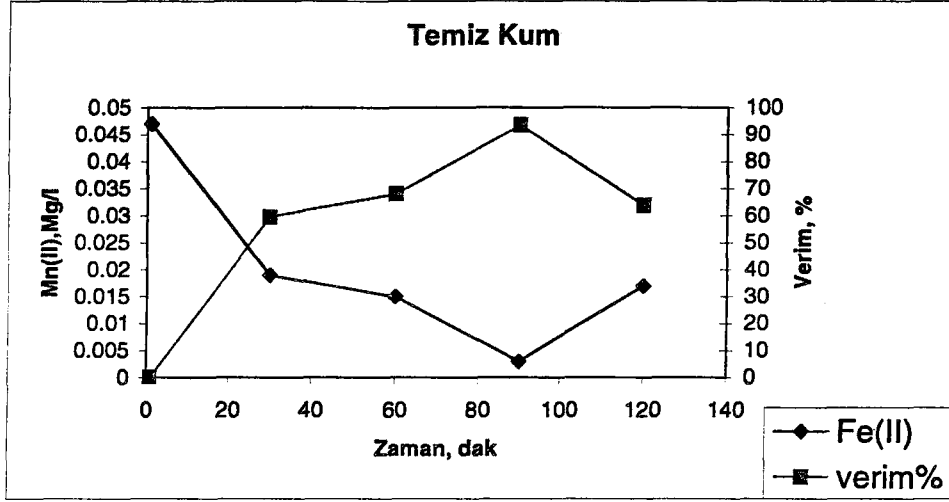
Şekil 3.50. Fe-Mn'li kumlu filtrede Fe(II) giderimi.(pH=6,7 [Fe(II)]=0.261 mg/l, T=14,5 °C, V=12.5 l, Q=50 ml/dk)



Şekil 3.51. Temiz kumlu filtrede Fe(II) giderimi. (pH=6,7 [Fe(II)]=0.261 mg/l, T=14,5 °C, V=12.5 l, Q=50 ml/dk)



Şekil 3.52. Fe-Mn'li kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=6,71 [Mn(II)]=0.047mg/l, T=14,5 °C, V=12.5 l, Q=50 ml/dk)



**Şekil 3.53.** Temiz kumlu filtrede Mn(II) giderimi. (pH=6,71 [Mn(II)]=0.047 mg/l, T=14,5 °C, V=12.5 l, Q=50 ml/dk)

Şekil 3.50, 3.51, 3.52 ve 3.53'te görüldüğü gibi hem temiz kum hemde Fe-Mn'la kirlenmiş kumda önce giderim verimi artmış daha sonra azalmıştır.

Başlangıç konsantrasyonlarının çok düşük olması Fe-Mn ölçülmesindeki hassasiyeti azaltmıştır. Bu nedenle doğal suda yapılan deneysel çalışmalarda tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Fe(II) ve Mn(II)'nin 'nin atmosferik oksijenle oksidasyonunun Ömerli Barajı suyu ve sentetik suyla kesikli reaktörde ve Yavaş Kum Filtersinde gideriminin incelendiği bu çalışmada elde edilen sonuçlar özetlenerek aşağıda sunulmuştur.

- Büyük miktar Fe(III)'ün varlığında 1.10 phenanthroline ile Fe(II)'nin spektrofotometrik tayini yöntemini denemek amacıyla Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonları bilinen numuneler hazırlanmış ve sonra bu numunelerde Fe(II) analizleri yapılmıştır. Gerçek Fe(II) ile ölçülen Fe(II) arasında çizilen grafikte elde edilen doğruların eğimleri 1 veya 1'e çok yakın olarak bulunmuştur. Dolayısıyla bu yöntemle ortamda yüksek Fe(III) bulunması halinde Fe(II) ölçümü hassasiyetle yapılabilmektedir.
- Fe(II) ve Mn(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyonunda pH en etkili parametredir. Fe(II) ve Mn(II)'nin oksidasyon hızı pH'nin artışı ile önemli ölçüde artmaktadır.
- Mn(II)'nin oksidasyonunda, Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonunun yüksek değerlerinde (Mn(II) = 10 mg/l gibi) reaksiyon hız sabiti k daha büyük; oksidasyon tamamlanma süresi daha kısadır. Bunun nedeni reaksiyon sonucu oluşan MnO<sub>2</sub>'nin otokatalitik etkisidir. Literatürde Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonunun 5 mg/l'nin üstündeki değerlerde otokatalitik etkinin daha çok gözlemlendiği belirtilmiştir[19].
- Fe(II)'nin oksidasyonu Mn(II)'ye göre daha hızlı olduğu sonucuna varılmıştır.
- Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonunun yüksek değerlerinde (Fe(II) = 10 mg/l gibi) reaksiyon hız sabiti k daha büyük; oksidasyon tamamlanma süresi daha kısadır. Oysa Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 0,5 mg/l değerinde reaksiyon hız sabiti daha küçük bekletme süresi daha büyüktür. Bunu nedeni reaksiyon sonucu oluşan Fe(OH)<sub>3</sub>'ün otokatalitik etkisidir.
- MnO<sub>2</sub>'nin katalitik etkisini görebilmek için [Mn (II)]<sub>0</sub>'nin 10 mg/l değerinde sabit tutularak [Mn(IV)]<sub>0</sub> 0, 10, 50 , 100, 200, 300 mg/l değerlerinde oksidasyon yapılmıştır. Oksidasyonun kinetiği 1. derecedir başlangıç Mn(II) konsantrasyonunun sabit tutulduğu oksidasyonda Mn(VI) konsantrasyonunun artışı oksidasyon hızını önemli bir şekilde arttırmaktadır[28].
- Fe(OH)<sub>3</sub>'ün katalitik etkisini görebilmek için [Fe(II)]<sub>0</sub>'nin 25 mg/l değerinde sabit tutularak [Fe(III)] 0, 50 , 75, 200, 500, 600, 700 mg/l değerlerinde oksidasyon yapılmıştır. Oksidasyonun kinetiği 1. derecedir. Başlangıç Fe(II) konsantrasyonunun sabit tutulduğu oksidasyonda Fe(III) konsantrasyonunun artışı oksidasyon hızını önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir[24].

- Yavaş kum filtrelerinde Fe(II) ve Mn(II) giderimi 4 litre hacminde 2 adet reaktör kullanılarak incelenmiştir. Filtre reaktörlerinden biri temiz kum, diğeri Fe-Mn ile kaplanmış kum ile doldurularak çalıştırılmıştır. Fe-Mn'la kaplı kumda giderim verimi temiz kumla giderimden daha yüksektir. Bunun nedeni; Fe(OH)<sub>3</sub> ve MnO<sub>2</sub> yumaklarının kum danelerinin etrafını sararak bir film tabakası oluşturması ve bu film tabakasının Fe(II) ve Mn(II)'nin oksidasyonuna katalitik etki göstermesinden kaynaklanmaktadır. Ancak çok düşük konsantrasyonlarda (0,05-0,5 mg/l) çalışıldığında, laboratuvar şartlarının da yeterli hassasiyette olmadığından, giderim veriminde bir düşme gözlenmiştir.
- Ömerli Barajı'ndan alınan numunede Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 0,047 mg/l, hız sabiti  $k = 0,093 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamalanma süresi 77,5 dakika; Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonu 0,261 mg/l, hız sabiti  $k = 0,0029 \text{ dk}^{-1}$  ve reaksiyonun tamalanma süresi 42 dakika olarak belirlenmiştir..
- Sonuç olarak literatürde bu konuyla ilgili yapılmış önceki çalışmalar ve bu çalışmada yapılan deneyler sonucunda filtre içinde oksidasyon hızı havuzdaki oksidasyon hızından daha büyüktür. Bunun nedenleri arasında mekanik süzme, çökeltme, adsorbsiyon, kimyasal oksidasyon gibi mekanizmaların yanısıra kum danciklerinin etrafını saran Fe(OH)<sub>3</sub> ve MnO<sub>2</sub>'nin Fe(II) ve Mn(II)'nin oksidasyonunda katalitik bir etki göstermesindedir.

## 5. KAYNAKLAR

1. JONSON, D., CHISWELL, B., O'HALLORAN, K., 1995, Micro-organisms and Manganese Cycling in a Seasonally Stratified Freshwater Dam, *Wat.Res.*, Vol.29, No.12, 2739-2745
2. KAWASHIMA, M., TAKAMATSU, T., KOYAMA, M., 1988, Mechanisms of precipitation of Manganese(II) in Lake Biwa, A Fresh Water Lake, *Wat. Res.*, Vol. 22, No.5, 613-618
3. HAMMER, J., HAMMER, J., Jr., 1996, *Water and Wastewater Technology*, Third edition, Prentice Hall, New Jersey, ISBN:975-94764-1-X
4. GÖLHAN, M., AKSOĞAN, S., 1970, *Suların Arıtılması*, 1.Baskı, Pimaş, İstanbul
5. ARNOLD, E., 1994, *Water Supply*, Fourth edition, London, ISBN: 0-340-57587-5
6. HAO, J. O., DAVIS, A. P., CHANG, P. H., 1991, Kinetics of Manganese(II) Oxidation with Chlorine, *J. Env. Eng.*, Vol.117, No.3, 359-374
7. STUMM, W., LEE, G. F., 1961, Oxidation of Ferrous Iron, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.53, No.2
8. ROBINSON, L. R. Jr., 1967, The Effect of Organic Materials on Iron Removal in Ground Water, *Water and Sewage Works*, Vol.114, 377
9. SAMSUNLU, A., 1999, *Çevre Mühendisliği Kimyası*, 4. Baskı, San-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, İstanbul, ISBN: 975-94764-1-X
10. DURAN, M., DEMİRER, N.G., 1997, *Su Arıtımında Temel İşlemler*, TMMOB, ÇMO Yayınları, Ankara
11. APHA- AWWA-WPCF, 1990, *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17<sup>th</sup> edition, Washington D.C.
12. OKURA, T., K. GOTO, 1955, Oxidation of Ferrous Iron in Natural Water, *Jour. Chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect.*, Vol.58
13. GHOSH, M. M., O'CONNOR, J. T., ELGELBRECHT, R. S., 1966, Precipitation of Iron in Aerated Ground Water, *J.AWWA*, Vol.92, 199-213
14. LERK, C. F., 1965, *Enkele Aspecten Van De Ontijzering Van Ground Water*, Ph. D. Thesis (chapter 2), Uitgeverij Waltman, Delft.
15. O'CONNOR, J. T., 1971, Iron and Manganese in Water Quality and Treatment, *J. AWWA*, Vol. 58, 239.

16. ANDERSEN, D. R., 1973, Iron and Manganese Studies of Nebraska Water Supplies, J. AWWA, Vol. 65,635-641
17. GHOSH, M. M., O'CONNOR, J. T., ELGELBRECHT, R. S., 1967, Bathophenanthroline Method for the Determination of Ferrous Iron, J.AWWA, Vol.59,878
18. REYNOLDS D.T., CURRY, 1982, Unit Operations and Processes in Enviromental
19. WONG, J. M., 1984, Chlorination-Filtration for Iron and Manganese Removal, J.AWWA, Vol.20 7679
20. ZİRSCHKY Y. R., CARLSON M. J., 1984, Effective Manganese Removal Using Lir anddivite, J.AWWA, Vol. 76
21. NAKARAMUA, W., NAGAYAMA, M., 1996, The effect of Ferric Hydroxide of Oxigenation of Ferrus Irons in Neutral Solution Corresion Science Vol 16, pp.207
22. OLİVER, J., 1991, Kinetics of Manganese(II) Oxidation with Chlorine, Journal of Environmental Engineering, Vol.117, No.3
23. BYERLY, G.P., 1994, Oxide-coated Media aids in Manganese Control, AWWA Main Stream, AWWA,Danver,Colo.
24. TÜFEKÇİ (ÖZÇOBAN), N., 1995, Temas Havalandırmalı Sistemler ile Demir Giderilmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Eylül 1995
25. TÜFEKÇİ, N., SARIKAYA, H.Z., 1998, Influence of Ageing on the Catalytic Activity of Ferric Sludge for Oxidation of Fe(II), Wat. Sci. Tech., Vol.38, No.6, 129-137
26. AZİZ, H. A., SMITH, P. G., 1996, Removal of Manganese from Water Using Crushed Dolomite Filtration Technique, Vol.30, No.2, 489-492
27. PETER, B., MERKLE, WİLLİAM R.K., P. E., 1997, Method for Coating Filter Media with Synthetic Manganese Oxide, Journal of Environmental Eng., Pag.642-649, July-1997
28. AYDIN, S., TÜFEKÇİ, N., ARAYICI, S., ÖZTÜRK, İ., 2000, Catalytic Effects of High Mn(IV) Concentrations on Mn(II) Oxidation, Wat. Sci. Tech., Vol. 42, No.1, 387-392
29. YÜCEER, A., KESKİNSN, O., 2001, Kum filtrelerinde Bakteri Gideriminin Derinlikle Değişimi, SKKD cilt 11, Sayı 1, sah.17-24
30. WERBEK J. N., 1961, Physicochemical Processes for Water Quality Control Inc. Newyork.

31. TAMURA H., GOTO K., YOTSUYANGİ, T., 1974, Spectrophotometric Determination of Iron(III) wit 1.10-phenanthroline in the prence of large of Iron(III), Talanto, vol. 21, pp 314-318
32. Türk Standartları, 1992, TS.266., UDK, 662.6-543
33. MORGAN, J.J., KESSİCK, M.A., 1975, Mechanizm of Autoxidation of Manganese in Aqueous Solution, Env. Sci., Tech. Vol.9, No:2, 157-159



## 6. ÖZGEÇMİŞ

Yakup KOÇAK, 1973 yılında Erzurum'da doğdu. İlk öğrenimini Gedik Köyü İlkokulu ve ortaöğrenimini Mamak Şehit Nuri Pamir Ortaokulu'nda tamamladı. 1989 yılında Ümraniye Lisesi'nden mezun oldu. 1995 yılında girdiği Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki eğitimini 1999 yılında bitirdikten sonra aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Buradaki eğitimi halen devam etmektedir.

