



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Yüksek Lisans Tezi

**SİNTİNE SUYUNUN KİMYASAL YÖNTEMLERLE
ARITILMASI**

Çevre Müh. Çiğdem ÖZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman

Yard. Doç. Dr. Ender ÇETİN

Mayıs, 2013

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Yüksek Lisans Tezi

**SİNTİNE SUYUNUN KİMYASAL YÖNTEMLERLE
ARITILMASI**

Çevre Müh. Çiğdem ÖZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman

Yard. Doç. Dr. Ender ÇETİN

Mayıs, 2013

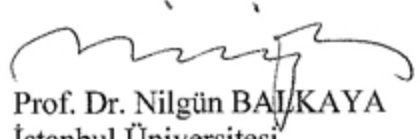
İSTANBUL

Bu çalışma 03 / 05 / 2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

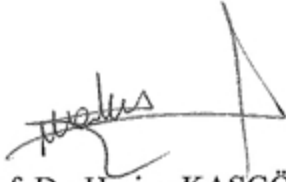
Tez Jürisi



Yard. Doç. Dr. Ender ÇETİN (Danışman)
İstanbul Üniversitesi



Prof. Dr. Nilgün BALIKAYA
İstanbul Üniversitesi



Prof. Dr. Hasine KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi



Doç. Dr. Gülsüm YILMAZ
İstanbul Üniversitesi



Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ
İstanbul Üniversitesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 27466 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda her türlü yardım ve desteği için değerli hocam Yard. Doç. Dr. Ender ÇETİN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımı destekleyen İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'ne teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen sevgili annem Ayşe ÖZ, babam Ahmet Yalçın ÖZ, ablam Pelin ÖZ'e teşekkür ederim.

Laboratuvar aşamasındaki yardımlarından dolayı arkadaşım Ömür TEMİZEL'e teşekkür ederim.

Mayıs, 2013

Çevre Müh. Çiğdem ÖZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. SİNTİNE SUYU VE ÖZELLİKLERİ	2
2.1.1. Sintine Suyunun Çevresel Etkileri.....	5
2.1.2. Sintine Suyu İçin Yasal Mevzuat	6
2.1.3. Sintine Suyunun Arıtılması İle İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	7
2.1.4. Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi	10
2.2. KOAGÜLASYON – FLOKÜLASYON.....	12
2.2.1. Koagülasyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	16
2.2.1.1. <i>Demir Sülfat</i>	17
2.2.1.2. <i>Demir Klorür</i>	18
2.2.1.3. <i>Alüminyum Sülfat (Alum)</i>	19

2.2.1.4. Poli Alüminyum Klorür (PAK)	22
2.2.1.5. Polielektrolit (Yardımcı Koagülant)	23
2.2.2. Koagülasyonu Etkileyen Faktörler	23
2.2.2.1. pH'in Etkisi	24
2.2.2.2. Sıcaklığın Etkisi	24
2.2.2.3. Karıştırmanın Etkisi	25
2.2.2.4. Konsantrasyonun Etkisi	25
2.2.2.5. Partikül Boyutunun Etkisi	26
2.2.2.6. Koagülant Yardımcıları	26
2.2.2.7. Tuzların Etkileri	26
2.3. FENTON OKSİDASYONU	27
2.3.1. Fenton Oksidasyonu Reaksiyonları	29
2.3.2. Fenton Oksidasyonunu Etkileyen Faktörler	30
2.3.2.1. Demir Konsantrasyonunun Etkisi	30
2.3.2.2. Demir İyonu Türünün Etkisi	30
2.3.2.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi	31
2.3.2.4. pH Değerinin Etkisi	32
2.3.2.5. Sıcaklığın Etkisi	32
2.3.2.6. Reaksiyon Süresinin Etkisi	33
2.4. ADSORPSİYON	33
2.4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	34
2.4.1.1. Değişim (Exchange) Adsorpsiyonu	34
2.4.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon	34
2.4.1.3. Kimyasal Adsorpsiyon	35
2.4.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon	35
2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	35

2.4.2.1. pH	35
2.4.2.2. Sıcaklık	36
2.4.2.3 Yüzey Alanı	36
2.4.2.4. Çözünürlük	36
2.4.2.5. Polarite	36
2.4.2.6. Karıştırma Hızı	36
2.4.2.7. Yabancı Çözünenlerin Etkisi	37
2.4.2.8. Temas Süresi	37
2.4.2.9. Adsorbanın Tanecik Boyutu	37
2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi	37
2.4.3.1. Freundlich İzotermi	38
2.4.3.2. Langmuir İzotermi	39
3. MALZEME VE YÖNTEM	41
3.1. SİNTİNE SUYU	41
3.2. SENTETİK SİNTİNE SUYU	41
3.3. DENEYSEL ÇALIŞMA DÜZENEKLERİ	42
3.3.1. Koagülasyon – Flokülasyon Deney Düzeneği	42
3.3.2. Fenton Oksidasyonu Deney Düzeneği	42
3.3.3. Adsorpsiyon Deney Düzeneği	43
3.4. DENEYSEL YÖNTEMLER	43
3.4.1. Sintine Suyunun Koagülasyon – Flokülasyon ile Arıtılabilirliği	43
3.4.1.1. Optimum pH Çalışmaları	43
3.4.1.2. Optimum Dozaj Çalışmaları	44
3.4.2. Sintine Suyunun Fenton Oksidasyonu ile Arıtılabilirliği	44
3.4.3. Sintine Suyunun Fenton Oksidasyonu Sonrası Granül Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Arıtılabilirliği	45

3.4.3.1. Denge Süresinin Belirlenmesi	45
3.4.3.2. Farklı Adsorban Dozajlarında Yürütülen Çalışmalar	46
3.4.3.3. Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi.....	46
3.4.3.4. pH' ın Etkisinin İncelenmesi	46
3.4.3.5. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları.....	47
3.4.4. Analizler ve Kullanılan Kimyasal Maddeler	48
3.4.4.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	48
3.4.4.2. Klorür (Cl ⁻).....	48
3.4.4.3. Yağ –Gres	48
3.4.4.4. Askıda Katı Madde (AKM)	48
3.4.4.5. Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM).....	48
3.4.4.6. Kimyasal Maddeler	48
4. BULGULAR	49
4.1. SİNTİNE SUYUNUN KOAGÜLASYON - FLOKÜLASYON İLE ARITILABİLİRLİĞİ SONUÇLARI	49
4.1.1. Demir Sülfat ile Yürütülen DeneY Sonuçları	49
4.1.1.1. Demir Sülfat İçin Optimum pH Çalışmaları	49
4.1.1.2. Demir Sülfat için Optimum Dozaj Çalışmaları	50
4.1.2. Demir Klorür ile Yürütülen DeneY Sonuçları	51
4.1.2.1. Demir Klorür İçin Optimum pH Çalışması	51
4.1.2.2. Demir Klorür İçin Optimum Dozaj Çalışması	53
4.1.3. Alüminyum Sülfat (Alum) ile Yürütülen DeneY Sonuçları.....	54
4.1.3.1. Alum için Optimum pH Çalışması.....	54
4.1.3.2 Alum için Optimum Dozaj Çalışması	55
4.1.4. Polialüminyum Klorür (PAK) ile Yapılan Çalışmalar	57
4.1.4.1 PAK için Optimum pH Çalışması	57

4.1.4.2 PAK için Optimum Dozaj Çalışması.....	58
4.2. SİNTİNE SUYUNUN FENTON OKSİDASYONU İLE ARITILABİLİRLİK SONUÇLARI	60
4.2.1. $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ Oranının KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	60
4.2.2. $[Fe^{2+}]$ Konsantrasyonunun KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	68
4.2.3. $[H_2O_2]$ Konsantrasyonunun KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	69
4.3. SİNTİNE SUYUNUN FENTON OKSİDASYONU SONRASI GRANÜL AKTİF KARBON ADSORPSİYONU İLE ARITILABİLİRLİK SONUÇLARI. 71	
4.3.1. Denge Süresinin Belirlenmesi	72
4.3.2. Adsorban (Granül Aktif Karbon) Dozajının KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	72
4.3.3. Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi	74
4.3.4. pH'ın Etkisinin İncelenmesi	79
4.3.5. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları.....	81
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	85
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ.....	92

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Sudaki bir parçacık ve zeta potansiyeli	14
Şekil 2.2 : Koagülasyon mekanizması.....	15
Şekil 2.3 : Alüminyum hidroksit için zeta potansiyeli - pH ilişkisi.....	21
Şekil 2.4 : Alüminyum ve demir hidroksitlerinin çözünürlüklerinin pH ile değişimi	22
Şekil 4.1 : pH'ın KOİ giderimi üzerine etkisi (FeSO ₄ : 50 mg/L).....	49
Şekil 4.2 : pH'ın KOİ giderim verimi üzerine etkisi (FeSO ₄ : 50 mg/L).....	50
Şekil 4.3 : FeSO ₄ dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi (pH: 9,5).....	50
Şekil 4.4 : FeSO ₄ dozajının KOİ giderim verimi üzerine etkisi (pH: 9,5).....	51
Şekil 4.5 : pH'ın KOİ giderimi üzerine etkisi (FeCl ₃ : 250 mg/L).....	52
Şekil 4.6 : pH'ın KOİ giderim verimi üzerine etkisi (FeCl ₃ : 250 mg/L).....	52
Şekil 4.7 : FeCl ₃ dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi (pH: 10).....	53
Şekil 4.8 : FeCl ₃ dozajının KOİ giderim verimi üzerine etkisi (pH: 10).....	53
Şekil 4.9 : pH'ın KOİ giderimi üzerine etkisi (Alum: 100 mg/L).....	54
Şekil 4.10 : pH'ın KOİ giderim verimi üzerine etkisi (Alum: 100 mg/L).....	55
Şekil 4.11 : Alum dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi (pH: 5).....	56
Şekil 4.12 : Alum dozajının KOİ giderim verimi üzerine etkisi (pH: 5).....	56
Şekil 4.13 : pH'ın KOİ giderimi üzerine etkisi (PAK: 150 mg/L).....	57
Şekil 4.14 : pH'ın KOİ giderim verimi üzerine etkisi (PAK: 150 mg/L).....	58
Şekil 4.15 : PAK dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi (pH :5).....	59
Şekil 4.16 : PAK dozajının KOİ giderim verimi üzerine etkisi (pH: 5).....	59
Şekil 4.17 : [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] : 1/5 oranında [Fe ²⁺] ve [H ₂ O ₂] konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi.....	61
Şekil 4.18 : [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] : 1/5 oranında [Fe ²⁺] ve [H ₂ O ₂] konsantrasyonlarının KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	62
Şekil 4.19 : [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] : 1/10 oranında [Fe ²⁺] ve [H ₂ O ₂] konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi.....	63
Şekil 4.20 : [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] : 1/10 oranında [Fe ²⁺] ve [H ₂ O ₂] konsantrasyonlarının KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	63
Şekil 4.21 : [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] : 1/20 oranında [Fe ²⁺] ve [H ₂ O ₂] konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi.....	64
Şekil 4.22 : [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] : 1/20 oranında [Fe ²⁺] ve [H ₂ O ₂] konsantrasyonlarının KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	65
Şekil 4.23 : [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] : 1/30 oranında [Fe ²⁺] ve [H ₂ O ₂] konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi.....	66
Şekil 4.24 : [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] : 1/30 oranında [Fe ²⁺] ve [H ₂ O ₂] konsantrasyonlarının KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	66
Şekil 4.25 : [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] : 1/5, 1/10, 1/20, 1/30 oranlarında [Fe ²⁺] ve [H ₂ O ₂] konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisinin karşılaştırılması.....	67
Şekil 4.26 : [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] : 1/5, 1/10, 1/20, 1/30 oranlarında [Fe ²⁺] ve [H ₂ O ₂] konsantrasyonlarının KOİ giderim verimi üzerine etkisinin karşılaştırılması.....	67
Şekil 4.27 : [Fe ²⁺] konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi ([H ₂ O ₂]: 30 mM).....	68
Şekil 4.28 : [Fe ²⁺] konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi (H ₂ O ₂ : 30 mM).....	69
Şekil 4.29 : [H ₂ O ₂] konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi ([Fe ²⁺]: 6 mM).....	70
Şekil 4.30 : [H ₂ O ₂] konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi ([Fe ²⁺]: 6 mM).....	71

Şekil 4.31 : Denge süresinin KOİ giderimi üzerine etkisi.	72
Şekil 4.32 : Granül aktif karbon dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi.....	73
Şekil 4.33 : Granül aktif karbon dozajının KOİ giderim verimleri üzerine etkisi.	73
Şekil 4.34 : 15°C’de granül aktif karbon dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi.	74
Şekil 4.35 : 15°C’de granül aktif karbon dozajının KOİ giderim verimleri üzerine etkisi.....	74
Şekil 4.36 : 20°C’de granül aktif karbon dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi.	75
Şekil 4.37 : 20°C’de granül aktif karbon dozajının KOİ giderim verimi üzerine etkisi 75	75
Şekil 4.38 : 25°C’de granül aktif karbon dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi.	76
Şekil 4.39 : 25°C’de granül aktif karbon dozajının KOİ giderim verimleri üzerine etkisi.....	76
Şekil 4.40 : 30°C’de granül aktif karbon dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi.	77
Şekil 4.41 : 30°C’de granül aktif karbon dozajının KOİ giderim verimleri üzerine etkisi.....	77
Şekil 4.42 : 1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 g GAK/L adsorban dozajlarında adsorpsiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerine etkisi (T: 15°C, 20°C, 25°C, 30°C).	78
Şekil 4.43 : 1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 g GAK/L adsorban dozajlarında adsorpsiyon sıcaklığının toplam KOİ giderim verimi üzerine etkisi (T: 15°C, 20°C, 25°C, 30°C).....	79
Şekil 4.44 : pH değişiminin KOİ giderimi üzerine etkisi.	80
Şekil 4.45 : pH değişiminin KOİ giderim verimleri üzerine etkisi.....	80
Şekil 4.46 : Freundlich izotermi sonuçları.....	82
Şekil 4.47 : Langmuir izotermi sonucu.	83

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 : Sintine suyunun farklı karakterizasyonları.	4
Tablo 2.2 : Kimyasal arıtmada kullanılan koagülant maddeler.	17
Tablo 2.3 : Fenton oksidasyonunun avantajları ve dezavantajları.	28
Tablo 2.4 : R_L değerine göre adsorpsiyonun özelliği.	40
Tablo 3.1 : Sintine suyu karakterizasyonu.	41
Tablo 3.2 : Sentetik sintine suyunun bileşimi (Artut, 2008).	42
Tablo 3.3 : Sentetik sintine suyu ile sintine suyu karışım hacimleri.	47
Tablo 4.1 : Sintine suyunun koagülasyon – flokülasyon ile arıtılması sonuçları.	60
Tablo 4.2 : $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$: 1/5 oranında $[Fe^{2+}]$ ve $[H_2O_2]$ molariteleri.	61
Tablo 4.3 : $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$: 1/10 oranında $[Fe^{2+}]$ ve $[H_2O_2]$ molariteleri.	62
Tablo 4.4 : $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$: 1/20 oranında $[Fe^{2+}]$ ve $[H_2O_2]$ molariteleri.	64
Tablo 4.5 : $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$: 1/30 oranında $[Fe^{2+}]$ ve $[H_2O_2]$ molariteleri.	65
Tablo 4.6 : $[Fe^{2+}]$ molariteleri ve $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ oranları ($[H_2O_2]$: 30 mM).	68
Tablo 4.7 : $[H_2O_2]$ molariteleri ve $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ oranları ($[Fe^{2+}]$: 6mM).	70
Tablo 4.8 : Freundlich izotermi sonuçları.	82
Tablo 4.9 : Langmuir izotermi sonuçları.	83

SEMBOL LİSTESİ

AKM	: Askıda Katı Madde
ÇKM	: Çözünmüş Katı Madde
GAK	: Granül Aktif Karbon
IMO	: International Maritime Organization
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	: Membran Biyoreaktör
MF	: Mikrofiltrasyon
mM	: Milimolar
PAK	: Polialüminyum Klorür
RO	: Ters Osmoz
SDBS	: Sodyum Dodesil Benzen Sülfanot
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UF	: Ultrafiltrasyon

ÖZET

SİNTİNE SUYUNUN KİMYASAL YÖNTEMLERLE ARITILMASI

Bu çalışmada, sintine suyunun kimyasal yöntemlerle arıtılabilirliği incelenmiştir. Bu kapsamda, Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi'nde kimyasal arıtma ünitesine giriş suları kullanılarak koagülasyon – flokülasyon, fenton oksidasyonu ve fenton oksidasyonu sonrası granül aktif karbon adsorpsiyonu çalışmaları yürütülmüştür.

Sintine suyunun koagülasyon – flokülasyon yöntemiyle arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak demir sülfat, demir klorür, alüminyum sülfat ve polialüminyumklorür (PAK) kullanılmıştır. Her koagülant için optimum pH ve optimum dozaj çalışmaları yürütülmüştür. Deneysel çalışma sonucunda demir sülfat için optimum pH 9,5 ve optimum dozaj 250 mg/L olarak bulunmuş ve %41 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir; demir klorür için optimum pH 10 ve optimum dozaj 250 mg/L bulunmuş ve %31 oranında verim elde edilmiştir; alüminyum sülfat için optimum pH değeri 5'te optimum dozaj 150 mg/L ilave edildiğinde KOİ giderim verimi %34 bulunmuştur; PAK için optimum pH 5, optimum dozaj 250 mg/L ve KOİ giderim verimi %43 bulunmuştur. Koagülasyon – flokülasyon yöntemi ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında elde edilen verim oranları sintine suyunun arıtımı için yeterli olarak görülmemiş ve fenton oksidasyonu düşünülmüştür.

Sintine suyunun fenton oksidasyonu ile arıtılabilirlik çalışmalarında; farklı $[Fe^{2+}]$ ve $[H_2O_2]$ konsantrasyonlarında optimum $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ oranı belirlenmiştir. Fenton oksidasyonu için en yüksek verim $[Fe^{2+}] : 6$ mM, $[H_2O_2] : 30$ mM konsantrasyonlarında $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] : 1/5$ için KOİ giderim verimi %57 olarak elde edilmiştir. Ancak tek başına Fenton oksidasyonu deşarj standartlarını sağlamadığı için Fenton oksidasyonu sonrası granül aktif karbon adsorpsiyonu uygulanmıştır.

Sintine suyunun Fenton oksidasyonu sonrası granül aktif karbon adsorpsiyonu çalışmalarında, denge süresi, adsorban dozajı, sıcaklık ve pH değişiminin KOİ giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon için denge süresi, %63 KOİ giderim verimi oranıyla 24 saat belirlenmiştir. 2 g GAK/L adsorban dozajında %81 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 20°C' de %83 oranında KOİ giderim verimi tespit edilmiştir. pH 6 değerinde %90 toplam KOİ giderim verimi bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları için Freundlich ve Langmuir izoterm çalışmaları yapılmış ve Langmuir izotermi için regresyon katsayısı 0,90 olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışma sonucunda, sintine suyunun koagülasyon- flokülasyon yöntemi ile arıtımında KOİ giderim veriminin %31 – 43 arasında değiştiği, Fenton oksidasyonu için maksimum KOİ giderim veriminin %57 olduğu bulunmuştur. Fenton oksidasyonu sonrası granül aktif karbon adsorpsiyonu çalışmalarında %90 olarak en yüksek KOİ giderim verimi elde edilmiş ve bu iki kademeli prosesin sintine suyunun kimyasal arıtımı için en uygun proses olduğu belirlenmiştir.

SUMMARY

THE TREATMENT OF BILGE WATER BY CHEMICAL METHODS

In this study, the treatability of bilge water with chemical methods was investigated. In this context, the studies of coagulation – flocculation, Fenton oxidation and granular activated carbon adsorption followed by Fenton's oxidation were carried out with bilge water taken from the influent of chemical treatment unit at Haydarpaşa Waste Receiving Facility.

Ferrous sulfate, ferric chloride, aluminium sulfate and polyaluminium chloride (PAC) were used as coagulant in the treatability studies with coagulation – flocculation of bilge water. Optimum pH and optimum dosage studies were carried out for each coagulant. The results showed that the optimum pH was found as 9,5 and the optimum dosage was obtained as 250 mg/L and 41% of COD removal efficiency was achieved for ferrous sulfate; the optimum pH was found as 10 and the optimum dosage was obtained as 250 mg/L and 31% of COD removal efficiency was achieved for ferric chloride; the optimum pH was found as 5 and the optimum dosage was obtained as 150 mg/L and 34% of COD removal efficiency was achieved for aluminium sulfate; the optimum pH was found as 5 and the optimum dosage was obtained as 250 mg/L and 43% of COD removal efficiency was achieved for polyaluminium chloride. The removal efficiency obtained from treatability studies with coagulation – flocculation were not sufficient for the discharged standart limit of bilge water. Fenton's oxidation was considered.

In the treatability studies of bilge water with Fenton's oxidation, the optimum ratio of $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ was specified at different $[\text{Fe}^{2+}]$ and $[\text{H}_2\text{O}_2]$ concentrations. The maximum COD removal efficiency was obtained as 57% for the ratio of $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 1/5 (6 mM of $[\text{Fe}^{2+}]$ and 30 mM of $[\text{H}_2\text{O}_2]$). Granular activated carbon adsorption was conducted after Fenton's oxidation because Fenton's oxidation did not meet the discharged standart limits.

In granular activated carbon adsorption followed by Fenton's oxidation studies, the effect of equilibration time, adsorbent dosage, temperature and pH changings on COD removal efficiency were investigated. Equilibration time for adsorption was specified 24 hours by 63% of COD removal efficiency. 81% of COD removal efficiency was found for 2 g GAK/L adsorbent dosage. 83% of COD removal efficiency was obtained for 20°C. 90% of COD removal efficiency was detected at pH value 6. In adsorption isotherm studies, Freundlich and Langmuir isotherm studies were carried out and the regression coefficient was determined as 0.90 for Langmuir isotherm.

As a result of this study, COD removal efficiency were changed between 31 – 43% in the treatability of bilge water with coagulation – flocculation. The maximum COD removal efficiency was found as 57% for Fenton's oxidation. The highest COD removal efficiency was obtained as 90% from granular activated carbon followed by Fenton's

oxidation studies. Therefore, granular activated carbon adsorption followed by Fenton's oxidation process was specified as the most appropriate process for the chemical treatment of bilge water.

1. GİRİŞ

Günümüzde globalleşmenin bir sonucu olarak ülkeler ve kıtalararası ulaşımın önemi gittikçe artmaktadır. Deniz taşımacılığının diğer taşıma türlerinden daha ucuz ve büyük miktarlarda olması sebebiyle tercih edilen deniz taşımacılığı bir çok sorunu da beraberinde getirmektedir (Demiray, 2006). Deniz taşımacılığının artması beraberinde deniz araçlarından kaynaklanan kirlilik problemini gündeme getirmiştir. Bu kirliliğin temel kaynaklarından birisi de içeriğinde yüksek oranda petrol türevi, yağ ve hidrokarbon bulunduran sintine sularıdır (Ulucan, 2011)

Türkiye, coğrafi konumu nedeniyle deniz ulaştırması bakımından dünyanın önemli noktalarından birisinde bulunmaktadır. Ülkemizde gemilerden kaynaklanan deniz kirliliği pek çok sahilimizde önemli boyutlara ulaşmıştır (Artut, 2008). Üç tarafı denizlerle çevrili ülkemizde, tüm dünyada olduğu gibi, deniz kirliliği ve kıyıları ile ilgili sorunlar ayrı bir önem taşımaktadır. Sanayi, deniz taşımacılığı, şehirleşme, turizm ve atıkların boşaltılmasının yanı sıra oluşan deniz kazaları ile de her geçen gün denizlerimiz daha hızlı kirlenmeye başlamıştır.

Denizlerdeki petrol kirliliğinin nedenlerinden biri sintine sularının denize deşarjıdır. Yük boşaltıldıktan sonra, petrol tankerleri, dengeleri bozulmasın diye deniz suyuyla doldurulur ve yeniden yola koyulur. Yeni petrol yüklenmeden önce, tankerdeki deniz suyu boşaltılır. Teoride bu işlemin limanda, özel olarak gerçekleştirilmesi gerekir, ama çoğu zaman, tankerler, limana varmadan önce, petrolle kirlenmiş sintine suyunu denize boşaltır (http://www.wwf.org.tr/tr/docs/wwf_bogazlar_akdeniz.pdf).

Bu çalışmanın amacı, sintine suyunun kimyasal yöntemlerle arıtılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu kapsamda Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi kimyasal arıtma tesisine gelen ön işlemlerden geçmiş sintine suyuna koagülasyon – flokülasyon, Fenton oksidasyonu ve Fenton oksidasyonu sonrası granül aktif karbon adsorpsiyonu uygulanmıştır. Arıtım verimlerine göre en uygun kimyasal arıtım yöntemi belirlenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

Deniz kirliliği, deniz ekosistemine zarar veren, insan sağlığını bozan, balışcılık sektöru de dâhil olmak üzere, denizlerdeki faaliyetleri ve denizin kullanım kalitesini etkileyen, değerini azaltan, madde veya enerjinin insanlar tarafından deniz ortamına doğrudan veya dolaylı olarak bırakılması olarak tanımlanabilir (Samsunlu, 2006).

Deniz kirliliği açısından hareketli kirletici kaynağı olan gemiler deniz kaynaklı kirleticiler içinde en önemli unsurlardan birisi olarak ele alınmaktadır. Genel büyüklük olarak, deniz kirliliğinin yaklaşık % 20'sinin gemi kaynaklı olduğu bilinmektedir. Bu kirliliğin boyutları, gemilerin tipleri ile seyrettikleri ortamlara ve koşullara göre önemli değişiklikler göstermektedir (Artut, 2008).

2.1. SİNTİNE SUYU VE ÖZELLİKLERİ

Sintine, gemi makine ve kazanlarının bulunduğu kısmın zeminin altındaki genellikle ambar güvertesinin altında kalan ve gemi içinden sızan sularla makine ve kazan dairelerinden akan yağ yakıtların toplandığı en alt kısımdır (<http://denizcilik.terimleri.com/Sintine.html>). Yıkama işlemlerinde oluşan atık sular ile çeşitli makine ve pompalardan sızan yağlı sular sintine suyu olarak adlandırılır. (Demiray, 2006)

Gemilerde sintine tankında depolanan sintine suları, farklı karakterde birçok kirletici içeren korozif bir karışımdır (Güney ve Yönsel, 2008). Sintine suyu, atık su ve deniz suyunun karışımından oluşur. Çeşitli tuzlar içerdeği için korozif özellik göstermektedir. Bu sebeple sintine suyu yağlı deniz suyu olarak bilinmektedir. Sintine suyu kirlilik karakterizasyonu ve üretim oranı geminin tipine ve işletim moduna bağlıdır. Tipik kirleticiler fuel, yağ, deterjan, gres, çözücü, pas, boya, izolasyon maddeleri ve çok çeşitli oranda diğer maddeleri içermektedir (Peng ve diğer, 2005).

Sintine suyunun bileşimi su, yağ, fuel, yüzey aktif maddeler, tuzlar, temizleyiciler, eser metaller, glikol ve diğer kirleticiler içermektedir (Sun ve diğer, 2010). Sintine suyu,

mekanik ve kimyasal emülsiyonlar ve kontaminantlar içeren yağlı bir atık sudur. Bu yağlı atık su petrokimyasal ve otomotiv endüstrilerinde veya evsel atık su arıtma tesisinde bulunan atık sulardan ayrılır (Peng ve diğ, 2005).

Motor, jeneratör, şanzıman, vites kutusu ve tanklardan sızan akışkanlar sintine dairesinde toplanır. Bu akışkanlar petrol, dizel yağı, yağ, antifreeze, solvent ve ham atık su içerebilir. Doldurma hunileri, atık su pompaları ve borulardaki sızıntılardan dolayı sintineye tuzlu su girişi de olabilir. Ayrıca gemide kullanılan deterjan, sintine temizleyicisi, boya gibi çeşitli maddeler sintine dairesinde toplanır ve sintine suyu oluşumuna katkıda bulunur. Dolayısıyla yüksek kirlilik içeren bu atık suyun uygun biçimde gemilerden alınması ve arıtma işlemini takiben uzaklaştırılması (deşarjı) gerekmektedir.

Sintine suyunun makine dairesinde uzun süre beklemesi durumunda toksik özelliğinden dolayı kötü kokuya neden olabilir ve yanıcı/patlayıcı özelliğinden dolayı tehlike yaratabilir. Ayrıca, hava sıcaklığının yükselmesi halinde güneş ışınlarının güverteye gelmesiyle yüksek evaporasyon gerçekleşerek makine dairesinde nemliliği arttırabilir. Artan nem pompaların çelik gövdesinde ve jeneratörde paslanma ve korozyona neden olabilir. Bu nedenle mümkün olduğu kadar çok atık suyun ortamdaki uzaklaştırılması gereklidir.

Aslında gemilerin çevresinde su yüzeyinde bir miktar yağ tabakasının bulunması normaldir. Ancak, bu yağ tabakasının çok az olsa dahi uzun vadede zararlı etkiler oluşturabileceği, yağ ve yakıt sızıntılarının taban sedimentlerinde ve organizmalarda birikebileceği göz ardı edilmemelidir.

Sintine içindeki yağ oranı çok değişiklik göstermektedir. Bir geminin yakıt deposu hasar gördüğünde, yakıtın sintine suyuna sızması sonucu, sintine suyunun yağ içeriği çok yüksek olmaktadır. geminin kullandığı yakıtta az miktarda su karışırsa yakıt özelliğini kaybeder ve atık olarak değerlendirilir. Yıkama ve bakım işlemlerinde kullanılan su içine karışan çok az miktardaki yağ nedeniyle de sintine oluşumu söz konusudur (Demiray, 2006).

Literatürde farklı kaynaklardaki sintine suyu karakterizasyonları Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1 : Sintine suyunun farklı karakterizasyonları.

Parametre	Birim	Değer	Kaynaklar
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/L	1460	Karakulski ve diğ. (2008)
		<15 – 5600	EPA (1999)
		19052 – 49000	Bernal ve diğ. (1999)
Toplam Organik Karbon (TOK)	mg/L	300 – 1000	Yang ve diğ. (2000)
		138 – 400	Gryta ve diğ. (2001)
		39 – 4620	EPA (1999)
Yağ – Gres	mg/L	3 – 1161	Woytowich ve diğ. (1993)
		362	Karakulski ve diğ. (2008)
		<5 – 2593	EPA (1999)
		124 – 360	Gryta ve diğ. (2001)
Deterjan ve Yüzey Aktif Maddeler	mg/L	500	Peng ve diğ. (2005)
		20	Yang ve diğ. (2000)
		0 – 0.807	EPA (1999)
İletkenlik	$\mu\Omega/cm$	80 – 41000	Woytowich ve diğ. (1993)
Ph		2.94 – 8.95	EPA (1999)
		4.5 – 9.1	Woytowich ve diğ. (1993)
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/L	<7 – 2684	EPA (1999)
		18 – 1410	Woytowich ve diğ. (1993)
Çözünmüş Katı Madde (ÇKM)	mg/L	3707 – 3790	Gryta ve diğ. (2001)

2.1.1. Sintine Suyunun Çevresel Etkileri

Özellikle makine dairesinden yağ ve gres sızıntılarının karışmasıyla sintine sularının yağ konsantrasyonu oldukça yüksektir (Güney ve Yönsel, 2008). Deniz ortamı açısından en önemli kirleticilerden biri olan yağ, gemi kaynaklı kirleticiler içinde de en çok bilinendir (Zırhlı, 2004).

Denizlerde pek çok canlı türü birbirleri ile çok yakın bir ilişki halinde yaşamlarını sürdürmektedirler. Denizlerdeki besin kaynağının temelini oluşturan planktonların yağ kirlenmelerine karşı hassasiyetleri deneysel olarak kanıtlanmıştır. Deniz yaşamının besin zincirinin ilk halkaları olan planktonların yağlardan zarar görmeleri sonucu bu etki zincirin diğer halkalarını da etkisi altına alarak bütün deniz hayatını etkilemesine neden olur (Çoban, 1991).

Yoğunluğu deniz suyundan az olan yağ, deniz içindeki organizmalar için hayati önem taşıyan çözülmüş oksijen difüzyonunu engelleyen bir tabaka oluşturmaktadır. Çözülmüş oksijen derişiminin azalmasına neden olan bu durum sonucunda, bazı özel türler ortamı terk ederek çözülmüş oksijen derişimi yüksek olan bölgelere gitmektedirler.

Diğer taraftan yağ, güneş ışığının deniz suyuna nüfuz etmesini engelleyerek, deniz ortamında ekolojik düzensizlik sorunları oluşturabilir. Bundan başka yağ balıkların solungaçlarına yapışarak solunum yapmalarına, deniz kuşlarının ise tüyelerine yapışarak uçmalarına engel olmaktadır (Zırhlı, 2004).

Açık denizde su yüzeyindeki yağ tabakasının deniz dibini etkileme şansı çok azdır. Sığ sular ve limanlarda ise bu şans daha fazladır. Buralarda yüzeye dağılan yağ damlacıkları zamanla deniz tabanına ulaşarak dip canlılarına zarar verir. Yüzen parçacıkların yüzeyine yapışan yağ dibe çökerek zararın artmasına ve uzun sürmesine neden olur (Çoban, 1991).

2.1.2. Sintine Suyu İçin Yasal Mevzuat

Sintine suyunun deşarjı, denize deşarj edilen atıksuda izin verilen maksimum limit olan 15 ppm yağdan daha düşük deşarj belirleyerek sintine suyu için standartları ayarlayan IMO MARPOL 73/78 (International Maritime Organization) yönetmeliğine göre yasaklanır (Sun ve diğ, 2009).

Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliğinin (SKKY) Denizlerle İlgili Kirletme Yasakları kısmında; Yönetmeliğin 6 ncı maddesinde verilen kirletici etkileri doğuran her türlü deniz ve kıyı suyu kullanımı ile boşaltımlar tamamen yasaklanmış veya izne bağlanmıştır. Türkiye'nin karasularına doğrudan yapılacak deşarj ve atık boşaltımlarının izinsiz yapılmasına getirilen yasaklama hükümleri, ülkenin ekonomik kullanım hakkı olan sulara dışardan gelecek dolaylı etkileri de ihtiva eder. Bu tür durumlarda idare, bu etkileri yaratan veya yaratma tehdidini oluşturanlara karşı gerekli tedbirleri alır. Buna göre;

a) Hiç kimse gerekli izni almadıkça yukarıda belirlenmiş sulara veya bu suları etkileyebilecek yakın sulara yasaklanmış veya izne tabi kılınmış maddeleri, Türkiye'den veya Türkiye dışından getirerek boşaltamaz ve atamaz.

b) Türkiye'nin hükümlerlik bölgesine giren denizlerde; gemi ve diğer deniz araçlarından kaynaklanan petrol ve petrol türevli katı ve sıvı atıkların (sintine suları, kirli balast suları, slaç (400 veya daha büyük gros tonajlı gemilerde makine tipi ve seferinin uzunluğu gözönünde bulundurularak akaryakıt ve yağlama yağının temizlenmesi ve makine hacimlerindeki yağ sızması sonucu ortaya çıkan herhangi bir işleme tabi tutulmayan yağ kalıntısı), slop, yağ, çöp, pissu ve benzeri atıklar) ve bu denizler üzerindeki hava sahasında seyreden uçakların atıklarının söz konusu denizlere boşaltılması yasaktır.

c) Petrol ve türevlerini işleyen, doldurup- boşaltan, depolayan işletmeler kaza sonucu ve istenmeyen özel durumlar nedeniyle su ortamlarına petrol boşalması ihtimali göz önünde bulundurularak, gerekli petrolle mücadele örgütü, ekipman ve malzemesini her an hazır bulundurmakla yükümlüdürler.

d) Kaza nedeniyle yangın tehlikesinin bulunduğu durumlar hariç olmak üzere, Bakanlığın uygun görüşü alınmadan su ortamına dağılmış petrolün dibe çöktürülmesi veya kimyasal dispersant kullanılarak seyreltilmesi yasaktır.

e) Hafriyat artıkları, moloz, arıtma ve proses artığı çamurlar ve benzeri atıkların bertaraf amacıyla deniz ve kıyı sularına boşaltımı yasaktır (madde 23).

2.1.3. Sintine Suyunun Arıtılması İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Literatürde sintine suyunun arıtımı üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Yapılmış çalışmalar arasında dokumasız kumaş ile filtrasyon, biyofilm – membranbiyoreaktör (MBR), elektrokimyasal yöntemler, fotokatalitik prosesler ve ultrafiltrasyon, ultrafiltrasyon (UF) ve ters osmoz (RO) kombinasyonu, mikrofiltrasyon (MF) sonrası UF uygulamaları yer almaktadır.

Karakulski ve diğ. (1998), yağların 15 ppm'den daha düşük derişimlere gideriminde heterojen fotokatalitik proses ve ultrafiltrasyon yöntemini bir arada uygulamışlardır. Araştırmacılar, titanyum dioksit yarı iletken katalizörler ve UV fotokatalitik oksidasyon proseslerinin birlikte kullanımının organik kirleticileri gidermede başarılı olduğunu, bu sistemlerin en önemli avantajının ön filtrasyona ihtiyaç duyulmaksızın yüksek miktarda çözünmüş katıları uzaklaştıran iyi bir ayrıştırma yöntemi olduğunu belirtmişlerdir.

Yang ve diğ. (2000), limanlardaki balast ve sintine suyunun biyolojik degradasyonunu sağlamak amacıyla aerobik parçalanmanın gerçekleştiği biyofiltreleri kullanarak %90'ın üzerinde toplam organik karbon giderimi elde etmişlerdir

Gryta ve diğ. (2001), ultrafiltrasyon ve membran destilasyonu yöntemlerini birlikte kullanarak sintine suyunda bulunan yağın tamamının ve toplam çözünmüş katı maddelerin %99.5'inin giderilmesini sağlamışlardır. Araştırmacılar, ultrafiltrasyonda polivinil membran ve membran destilasyonunda polipropilen membran kullanmışlardır. Membran destilasyonu, hidrofobik membranın gözeneklerinden sadece buharın geçebildiği bir buharlaştırma prosesidir. Membran destilasyonunda membranın her iki yüzeyi farklı sıcaklıkta olup sürücü güç farklı buhar basınçları ile sağlanmaktadır. Membran destilasyonu prosesinde ayırıcı mekanizma temelde sıvı – buhar dengesidir ve uygulamada ultrafiltrasyon difüzyonu ile 5 ppm' den daha düşük yağ derişimleri sağlanabilmektedir.

Peng ve diğ. (2005) sintine suyunun ultrafiltrasyonu için ön arıtım olarak geri yıkamış birleşik mikrofiltrasyon kullanımı üzerinde yaptıkları çalışmada, kıyı suları için izin verilen deşarj limitlerinin altında yağ gres içeren permeat üretiminde mikrofiltrasyon (MF)/ultrafiltrasyon (UF) hibrit membran sisteminin çok verimli olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Sintine suyunda bulunan 0.18 μm boyutundaki partiküllerin bulunması nedeniyle deniz suyu içeren yağlı deniz suyu arıtımında por çapı 0.2 μm olan membranların uygun olmadığını bulmuşlardır. Mikrofiltrasyon kullanarak sentetik sintine suyu arıtımında yapışkan keklerin neden olduğu kirliliğin azaldığı için geri yıkamanın verimli bir teknik olduğu tespit etmişlerdir. Geri yıkama, tek tüp karbon membranlar için akış arttırımı önerirken; çoklu seramik membranlar için önermez. Membran yapısının geri yıkama boyunca kritik olduğunu bulmuşlardır. UF takiben 70 nm' den daha küçük por çaplı seramik membranlar ve geri yıkamış 1.4 μm por çaplı tek tüp karbon membranlarda en iyi sonucu bulmuşlardır. 5 dakika ve %1' lik akı geri devir ettirildiği zaman optimum geri yıkama döngüsünü elde etmişlerdir. UF membranlı arıtmadan sonra son permeatın yağ ve gres içeriğinin kıyusal sular için izin verilen deşarj limitinin altına düştüğünü bulmuşlardır.

Tomaszewska ve diğ. (2005) ultrafiltrasyon ve ters osmoz (RO) kombinasyonunu kullanarak sintine suyunun arıtımı üzerine çalışmışlardır. Permeat akısı üzerine tersmembran basıncının etkisi, organik ve inorganik bileşiklerinin tutulma derecesini incelemişlerdir. Ayrıca, sintine suyunun ultrafiltrasyonu boyunca besleme konsantrasyonunun permeat akısı ve yağ tutulma derecesine etkisini incelemişlerdir. Ultrafiltrasyon ve ters osmoz prosesinde elde edilen permeatların, atıksuyun çevreye deşarjı için gereken standartları sağladığını bulmuşlardır. UF ve RO kombinasyonu sintine suyunun iki kademeli arıtım çalışmaları yüksek verimli arıtım göstermiştir. Sintine suyunun ilk kademesinde permeatın 10 ppm' den daha az yağ konsantrasyonu içerdiğini ve bulanıklık giderildiği için AKM olmadığını bulmuşlardır. Arıtımın ikinci kademesinde, TOK' un %70 ve incelediklerini bütün katyonların (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Li^+), P_2O_5 ve sülfat anyonunun %90 oranından daha fazla giderimini elde etmişlerdir. Elde ettikleri RO permeatı yağ içermemektedir. UF/RO prosesinde elde ettikleri permeat çevreye deşarj için gereken yönetmeliklere uygundur.

Artut (2008) sintine suyunun elektrokimyasal yöntemle arıtımının araştırılması üzerine yaptığı yüksek lisans tezinde, karbon, demir ve Pt/Ir elektrotlar kullanılarak denemeler

gerçekleştirmiş, Pt/Ir anotlar ile, demir ve karbon anotlardan daha yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı ve bulanıklık giderimi elde etmiştir. Çalışmada sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonu için yüksek verim sağlayan Pt/Ir anot ve demir katot elektrotların kullanılmasına karar vermiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı, bulanıklık, yağ/gres ve toplam organik karbon gideriminin yüksek olmasından ve aynı miktar giderim için daha az enerji harcanmasından dolayı elektrot yüzey alanını 172 cm² olarak belirlemiştir.

Sun ve diğ. (2009) sintine suyunun entegre gemi güvertesi atıksu arıtma tesisindeki Biyofilm – MBR prosese etkisini incelemişler. Besleme sintine suyu içerdiği zaman, biyofilm reaktördeki toplam organik yüklemeye giderimi organik maddenin sadece biyolojik olarak parçalanmasına bağlı değildir fakat ayrıca havalandırma nedeniyle yağ emulsiyonlarının ağırlığıyla faz ayırımına bağlı olduğu; Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat (SDBS) konsantrasyonunun artmasıyla çözülmüş organik yüklemeye giderimi azaldığı; Biyofilm – MBR prosese yapılan beslenme sintine suyu içerdiği zaman, kirlenmenin analizde görüldüğü gibi mikronaltı partikül boyut dağılım oranıyla ilişkisi bulunmadığı; baskın kirlenme mekanizması çeşitli yüzey aktif madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak oluşan kek katman birikiminin kompozisyonu ve karakterizasyonuna dayandığı sonuçlarını bulmuşlardır. Sun ve diğ. (2010) gemi güverte atıksu arıtımı için biyofilm – MBR prosesin geliştirilmesi: Proses konfigürasyonunun etkisini incelemişlerdir. Her proses konfigürasyonunda 5 mg/L'den daha düşük yağ konsantrasyonu ile iyi membran permeat kalitesi elde etmişlerdir. Fakat, ölü akım konfigürasyonu %93 oranında yüksek filtrasyon geri kazanımı ile işletildiğinde membranın ciddi olarak kirlendiği sonucunu bulmuşlardır. Belirgin membran performans artışını ve daha iyi permeat kalitesini prosesdeki yağlı birleşimin biyolojik olarak çökmesi ve parçalanmasının daha iyi olması nedeniyle konsantre çözeltiyi biyofilm reaktöre geri döndürerek başarmışlardır.

Körbahtı ve Artut (2010) Pt/Ir elektrotları kullanarak sintine suyunun elektrokimyasal yağ/su faz ayırımını ve saflaştırılmasını incelemişlerdir. Araştırmacılar, sintine suyu bileşiminin, deniz suyu/tatlı su bileşiminin, akım yoğunluğunun ve reaksiyon sıcaklığının KOİ, yağ – gres ve bulanık giderim verimi üzerine etkisini analiz etmişlerdir. Deneyler sonuçları, akım yoğunluğunu ve ortalama enerji tüketimini minimize ederken giderim oranlarını azami seviyeye çıkarmak için cevap yüzey

metodunu kullanarak optimize etmişlerdir. Belirttikleri koşullarda optimize edilmiş şartları, %100 sintine suyu bileşiminde ($KO\dot{I}_0$: 3080 mg/L), %50 – 50 deniz suyu/tatlı su bileşiminde, 12.8 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve 32°C reaksiyon sıcaklığında en yüksek verim için elde etmişlerdir. Kinetik çalışmaları, 26.2 kJ/mol aktivasyon enerjili $KO\dot{I}$ konsantrasyonu baz alınarak kirleticilerin birinci derece genel elektrokimyasal dönüşüm oranında sonuçlandırmışlardır.

Grudzinski ve Moraczewski (2011) sintine suyunun dokumasız kumaş ile birleşik filtrasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, IMO standartlarını sağlamışlardır. Araştırmacılar, filtrasyon bariyeri olarak 3 farklı tipte kumaş kullanmışlardır. Her kumaş tipi için %99.7 oranında verim elde etmişler ve bu verim oranının diğer gözenekli bariyerlerden belirli bir biçimde farklı olmadığını tespit etmişlerdir. Dokumasız kumaş tiplerinin ucuz olması nedeniyle yağ ayırıcılarında kumaş filtrelerinin yenilenmesinin zorunlu olmadığını belirlemişlerdir.

2.1.4. Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi

“Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesi Hakkında Uluslararası Sözleşme” MARPOL 73/78, Avrupa Parlamento’sunun ve Konseyinin 27.11.2000 tarihinde düzenlediği “Gemilerden Kaynaklanan Atıklar İçin Liman Kabul Tesisler” içerikli 2000/59/EC Direktifi, 5216 sayılı Büyükşehir Belediye Kanununun 7. maddesi ve 26.12.2004 tarihli Resmi Gazetede yayımlanan “Gemilerden Atık Alınması ve Atıkların Kontrolü Yönetmeliği” gereğince İstanbul deniz sınırlarımız içerisindeki gemilerin atıklarını, gecikmeye neden olmayacak şekilde alınabilmesi gerekmektedir. Tesisin kuruluş amacı, gemi atıklarının kontrolünün sağlanarak, deniz kirliliğinin kontrol altına alınması ve arıtma neticesinde elde edilen petrol ve petrol türevli ürünlerin T.C. Orm ve Su Bakanlığında lisans alan bertaraf tesislerinde ikincil yakıt olarak kullanılması ile ekonomik kazanç sağlanmasıdır. Haydarpaşa Atık Kabul Tesisinde; İstanbul il sınırları içerisindeki deniz taşıtlarından toplanan Marpol EK-1 kapsamındaki Petrol ve Petrol türevli atıklar nakledilebilir ve bertaraf edilebilir hale getirilmek amacıyla susuzlaştırma işlemine tabi tutulmaktadır. Tesisin Ek I kapsamındaki atıkları işleme kapasitesi $1000 \text{ m}^3/\text{gün}$ ’dür.

İstanbul genelindeki gemilerden kaynaklanan petrol ve petrol türevli atıksular, 14 adet atık alma gemisi ile alınır. Atık Alma Gemileri seyir esnasında atık alacağı gemi ile

temas kurarak gerekli koordinat ve varış bilgilerini verir ve atık alınacak olan geminin gerekli hazırlıkları yapmasını sağlar. Atık alım gemileri alınacak atığın çeşidine göre değişik bölmeler içermektedir. Sintine, kirli balast, slaç ve slop gemilerde türüne göre ayrı bölmelere alınır. Atık transferi yapılırken alınan atıktan numune alınarak gelen atığın bildirilen normlara uygun olup olmadığı kontrol edilir. Yükleme tamamlandıktan sonra yüklenen atık iskandille ölçülerek miktarı kontrol edilir. Atık alma gemilerinin dışında, deniz araçlarından tankerlerle de atık alımı yapılmaktadır. Gemilerden ayrıca evsel nitelikli atıklar da alınmakta ve toplanan bu pis sular İSKİ Şehir Kanalizasyon hattına deşarj edilmekte, katı atıklar ise atık alım gemileri veya sıkıştırırmalı çöp kamyonları ile alımın katı atık düzenli depolama sahasına gönderilmektedir.

Gemilerden toplanan petrol ve petrol türevi bulaşan atıklar, atık alma kolektörü ile alınarak atığın türüne göre Haydarpaşa Atık Alma tesisinde bulunan depolama tanklarına pompalanmaktadır. Belirli bir bekleme süresinde ve yaklaşık 40-60 °C' ye kadar tank içerisindeki atıkların tamamını ısıtılmaktadır. Atığın bertarafı için yapılan işlemlerin ilk aşaması bu depolama tanklarında gerçekleştirilir. Depolama tanklarında ısıtılan atıklar fiziksel ayrışma neticesinde serbest su ve yağ olmak üzere 2 faza ayrılır. Serbest su fazı serbest su vanalarından alınarak serbest su havuzuna, oradan da fiziksel kimyasal arıtma ünitesine gönderilir. Atık depolama tanklarında; serbest su alındıktan sonra kalan emülsiyel olmuş su – yağ karışımı pompa vasıtasıyla 50 m³'lük dekantör besleme tankına alınır. 50 m³'lük dekantör besleme tankında homojen hale gelen atık, pompa vasıtasıyla dekantöre verilir.

Tesiste mevcut 1 adet 12 m³/saat kapasiteli dekantöre gönderilen atık içerisindeki katı partikülün azaltılması sağlanmaktadır. Katı partikülü alınmış atık seperatör besleme tankına alınır. Seperatöre verilmeden önce sıcaklık ortalama 90°C kadar ısıtılarak seperasyon işlemine tabi tutulur. Tesiste mevcut 2 adet 12 m³/saat kapasiteli yağ seperatörlerine gönderilerek atık içerisindeki slaç, su ve yağ olmak üzere 3 faza ayrılacaktır. Atık içerisindeki suyun daha fazla azaltılması sağlanmaktadır. Ayrılan su tekrar arıtma ünitesine gönderilir. Slaç, slaç tankına gönderilir. Elde edilen ürün geri kazanım tesislerine gönderilerek ekonomiye kazandırılır. Susuzlaştırılmış atık depolama tanklarına depolandıktan sonra duruma göre lisanslı kara tankeri veya lisanslı atık taşıma gemileri ile çevre bakanlığından lisans almış olan geri kazanım tesislerine gönderilir.

Depolama Tanklarından ve seperetörlerden gelen su, serbest su havuzuna, oradan da fiziksel kimyasal arıtma ünitesinin seperatör plakalarının bulunduğu yağ kapalı bölümüne gönderilir. Burada serbest suyun bünyesinde ve işleme esnasında meydana gelen kaçaklar bulunan yağ seperatör plakalarının sayesinde yüzeyde kalır ve yağ savağı sayesinde yağ cebi bölümüne alınır. Seperatör plakalarından geçen serbest su Dengeleme Havuzuna alınır.

Dengeleme havuzundaki su, önce nötralizasyon tankına alınarak pH'ı düzenlenecektir. Bu işlem pH metre ve dozaj pompası vasıtasıyla otomatik olarak yapılmaktadır. Nötralizasyon tankında pH'ı düzenlenen atık, kireç ve poli alimünyun klorür ilavesiyle flok oluşması sağlamak için flokülasyon tankına alınır. Flokülasyon tankında anyonik poli – elektrolit ilave edilerek askıda kalan maddelerin flok oluşturması sağlanır. Flokülasyon tankında flok oluştuktan sonra su çöktürme tankına alınır.

Çöktürme tankına (120 m³) alınan su dinlendirmeye bırakılır. Dinlenme sonucu üst kısımdaki temiz su savaklardan geçerek denize deşarj edilir. Dip kısmına çöken floklar ise çamur yoğunlaştırıcı tankına alınır, oradan da filtre press'e gönderilir. Çamur filtre press ve ekipmanları sayesinde kek haline getirilir. Kek haline gelen çamur poşetlenerek bertaraf tesislerine gönderilir (Yılmaz ve diğ., 2009).

Bu çalışmada kullanılan sintine suyu Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi'nde ön işlemler sonrası kimyasal arıtma ünitesi girişinden temin edilmiştir.

2.2. KOAGÜLASYON – FLOKÜLASYON

Kimyasal koagülasyon, kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmelerin sağlanması olayıdır. Flokülasyon ise oluşan bu yumakların daha büyük floklar oluşturulması için yapılan işlemdir. Bu amaçla, uygun kimyasal maddeler ilave edilir. (Aliplik, 2010).

Taneciklerin bir araya getirilmesi üç ayrı mekanizmayla yapılabilmektedir;

1. Taneciklerin polielektrolitler kullanılarak zeta potansiyellerinin düşürülmesi ve Van der Waals çekim kuvvetleriyle taneciklerin bir araya getirilmesinin sağlanması,

2. Tanecik yüzeyinde, yüzeye zıt kısımların oluşturulması ve bu kısımların diğer bir taneciği çekmesi ile taneciklerin bir araya getirilmesinin sağlanması,

3. Taneciklerin polimer köprüleriyle bir araya getirilmesinin sağlanması,

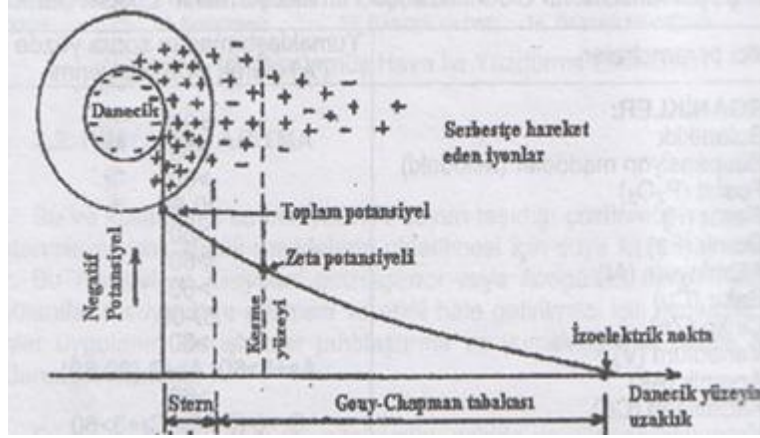
Sentetik polimer flokülantlar ile yapılan flokülasyonu, flokülantın tipi, süspansiyon pH'sı ve sıcaklığı, flokülant dozajı, flokülant molekül ağırlığı, süspansiyonun karıştırma hızı, süspansiyondaki katı/sıvı oranı, katının tane boyutu ve tane şekli gibi faktörler etkilemektedir (Taşdemir ve Erdem, 2010).

Koagülasyonun mantığını daha iyi anlayabilmek için kolloid yapıları anlamak gerekir. Sularda kirletici olarak bulunan organik, inorganik ve kolloidal maddeler, genellikle eksi yüklü halde bulunmaktadır. Bu nedenle birbirlerini itmekte ve kararlı (stabil) bir halde bulunmaktadır. Bu olay onların çökerek uzaklaştırılmasını engellemektedir (Barın, 2006).

Katı taneciklerin oluşturduğu kolloidlerin ortamdaki sıvı moleküllere karşı ilgili olması liyofilik, olmaması ise liyofobik olarak tanımlanmaktadır. Kullanılan sıvı ortam su ise hidrofilik ve hidrofobik olarak tanımlanır (Biroğul, 2012). Hidrofilik kolloidler, suya olan ilgileri nedeniyle kararlı haldedirler. Sabun, sentetik deterjanlar ve kan serumları hidrofilik kolloidlere örnek olarak verilebilir (Barın, 2006). Proteinler gibi hidrofilik kolloidler ise suya yakınlık gösterir. Absorbe olan su flokülasyonu geciktirir ve bu yüzden etkili bir koagülasyon için özel işlem gerektirir (Biroğul, 2012). Yapılan çalışmalara göre koagülantlar, hidrofobik maddeleri, hidrofilik maddelere nazaran çok daha yüksek oranlarda uzaklaştırmaktadır. Sulardaki çözünmüş organik maddeler hidrofobik karakterdedir. Hidrofilik kolloidlerin suya ilgilerinden dolayı çökerek uzaklaştırma işlemi zorlaşmakta, bu nedenle hidrofobik kolloidlere nazaran 10 ya da 20 kat daha fazla koagülant kullanmak gerekmektedir. Hidrofobik kolloidler ise suya ilgi duymadıklarından dolayı kararlılıkları elektrik yüklerinden kaynaklanmaktadır (Barın, 2006). Hidrofobik kolloidler sıvı ortama bir yakınlık göstermezler ve elektrolit ortamda kararsızdırlar. Bunlar kolayca koagüle olabilirler (Biroğul, 2012).

İyi bir çökeltme için suya ilave edilen kimyasal maddenin en büyük yükte olması gerekmektedir. İyonik kuvvet yüksekse dağılma tabakası daha fazla sıkıştırılmış ve tanecikler birbirine daha fazla yaklaşmış demektir. Fakat düşük iyonik kuvvette aynı

yüklü taneciklerin bir araya gelerek kimyasal arıtmaya temel teşkil eden yumak oluşumu oldukça zordur. Bu süreç Şekil 2.1’ de verilmiştir.

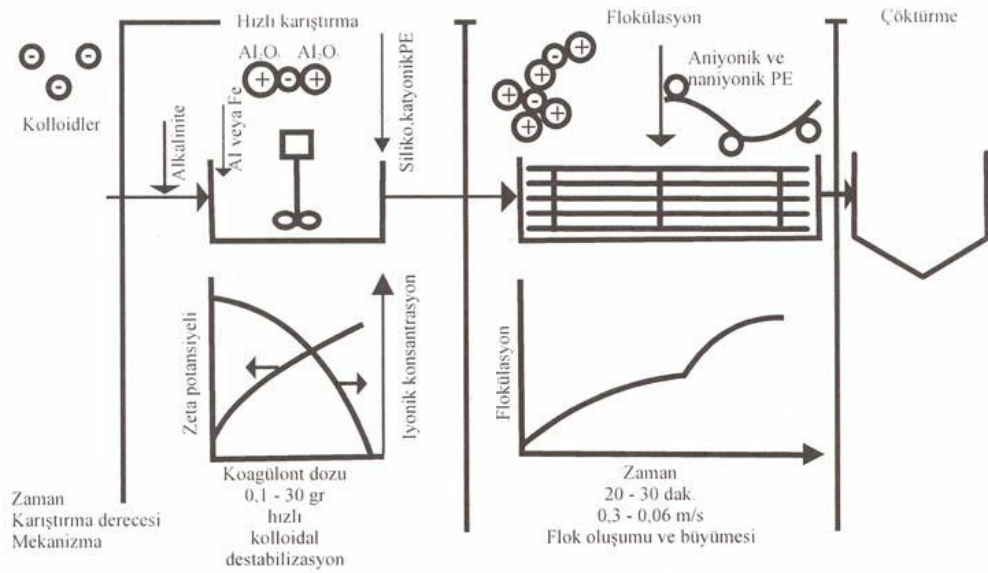


Şekil 2.1 : Sudaki bir parçacık ve zeta potansiyeli.

Su içerisindeki taneciklerin (-) yüklü olması durumunda suya ilave edilen (+) yüklü iyonlar sayesinde ve iyonik kuvvet de büyükse dağılma tabakası sıkışır ve böylece elektrik yüklü kolloidal madde, etrafındaki elektrik yükü birlikte hareket etmeye başlar. Bu birlikte hareket eden tabakaya Stern tabakası denilmektedir. Bu sabit tabaka dışında yine aynı işaretli iyonların oluşturduğu bir tabaka bulunur (dağınık tabaka). İyonların sayıları tanecik yüzeyinden uzaklaştıkça azalır ve belli bir mesafede (+) yükler ile (-) yükler eşit duruma eşit duruma gelir. Eşit oldukları mesafeye izokinetik nokta, elektrik birimi cinsinden ise izoelektrik nokta denir. Bu noktada potansiyel sıfırdır. Atık su kolloidleri için zeta potansiyelinin büyüklüğü - 12 ile - 40 mV aralığında olup ortalama olarak ise -16 ile -22 mV aralığında değişim göstermektedir. Zeta potansiyeli hem kolloidal maddedeki yükün bir ölçüsü hem de bu yükün çözüldüğü etkili olduğu uzaklığın bir ölçüsüdür. İyonik kuvvet ne kadar yüksek ise zeta potansiyeli de o ölçüde azalır (Biroğul, 2012).

Hidrofilik bir sistemde kolloidlerin itme kuvvetleri sadece zeta potansiyelinden değil aynı zamanda parçacığı çevreleyen su kütesinden de etkilenmektedir. Kolloid partiküllerin zeta potansiyeli ortamın pH'sının izoelektrik noktaya çekilmesiyle düşürülebilir (Demirbaş, 2006).

Koagülasyon kısaca şu şekilde yapılmaktadır: Ortama koagülant (pıhtılaştırıcı) olarak, pozitif (+) yüklü kimyasallar katılarak yüzey yükü nötrleşmekte, çift tabakanın kalınlığı ve dolayısıyla zeta potansiyel azalmaktadır. Bu değişimler, flokların oluşmasından önce gerçekleşmektedir. Etkin koagülasyonun sağlanabilmesi için, daha önce alkali madde eklenmesi gerekebilmektedir. Koagülant olarak eklenen Al^{+3} ya da Fe^{+3} iyonları, kolloidleri kaplamaktadır. Yardımcı koagülantlar olarak polielektrolitler eklenebilmektedir. Alkali ve koagülant madde eklendikten sonra 1-3 dakikalık bir hızlı karıştırma sağlanmakta ve gerekirse polielektrolit eklendikten sonra 20-30 dakikalık bir flokülasyon süresi uygulanmaktadır (Özbelge ve diğ., 2002).



Şekil 2.2 : Koagülasyon mekanizması.

Sularda koagülasyon işlemi genellikle, inorganik ve organik bulanıklığın giderilmesi, renk giderilmesi, zararlı bakterilerin ve patojenlerin giderilmesi, alglerin ve diğer plankton organizmalarının giderilmesi, ayrıca tat ve koku veren maddelerin giderilmesi amacıyla uygulanmaktadır (Gölhan ve Aksoğan, 1970).

2.2.1. Koagülasyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Koagülasyon işleminde kullanılan çeşitli kimyasallar vardır ve bunlara koagülant (çöktürücü) denilmektedir. Bunlar, inorganik (suda çözünebilen metal tuzları), katyonik organik polimerler ya da polielektrolitlerdir. Alüminyum ve demir gibi hidrolize olabilen metal tuzları, su arıtımlarında koagülant olarak sıkça kullanılmaktadır. Alum ya da diğer adıyla alüminyum sülfat, su saflaştırma işlemlerinde çok eski zamanlardan beri kullanılmaktadır. Hidrolize olabilen metal tuzları 20. yüzyılın başlarından beri kullanılmakta ve sulardan safsızlıkların uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynamaktadır (Duan ve Gregory, 2003).

Koagülasyonun sağlanması için, tanecik etrafındaki çift tabakanın sıkıştırılması, tanecik yüzeyindeki zeta potansiyelin azaltılması ve taneciklerin metal hidroksitler çökerken onlarla birlikte sürüklenmesinin sağlanması gerekir. Koagülant olarak kullanılan kimyasal madde;

1. Suda kolay çözünme,
2. Sudaki partikülleri en iyi şekilde çökeltebilecek kararlılıkta olma,
3. Çökelen kısmın tekrar suda çözünmeme özelliği olma,
4. Kolay ve ucuz temin edilebilme,
5. Meydana gelen katı formların çevreye zarar vermeyecek türde olması

gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir (Biroğul, 2012).

Koagülantlar ikiye ayrılırlar. Birincil koagülantlar ve yardımcı koagülantlar. Birincil koagülantlar, atıksudaki partiküllerde oluşan elektrik yüklerini nötrleştirir. Yardımcı koagülantlar, flokların yoğunluğunu artırır ve sertleştirir. Bu durumda, atıksuyun karışımı süresinde flokları kırılmaz hale getirir. Birincil koagülantlar her zaman koagülasyon – flokülasyonda kullanılır. Yardımcı koagülantlar ise genelde flokülasyon esnasında kullanılır (Mamadiev, 2009).

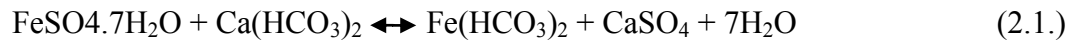
Tablo 2.2 : Kimyasal arıtmada kullanılan koagülant maddeler.

Kimyasal Madde	Formülü	Rengi	Asit / Bazik Özelliği
Alüminyum Sülfat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Beyaz (Katı form)	Asidik
Sodyum Alüminat	$NaAlO_2$	Beyaz	Bazik
Demir Klorür	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Kahverengi (katı veya sıvı form)	Asidik
Demir (3) Sülfat	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	Sarımsı kahverengi (katı form)	Asidik
Demir (2) sülfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Yeşil (katı form)	Asidik
Sönmüş Kireç	$Ca(OH)_2$	Beyaz	Bazik
Sönmemiş Kireç	CaO	Beyaz	Bazik

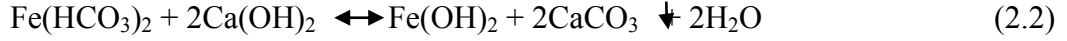
2.2.1.1. Demir Sülfat

Arıtma proseslerinin kimyasal reaksiyonlarının en önemli parçası olan koagülasyon (pıhtılaştırma) aşamasında en yaygın kullanılan iki kimyasaldan biri demir sülfattır. Yüksek verimli bir arıtma kimyasalıdır. Yapısında 7 tane kristal suyu bulunan demir sülfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), yeşil renkli bir tuzdur. Kristal görünümlü ve asidik karakterlidir (Barın, 2006). $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kimyasal formülüne sahiptir ve granül halde üretilir (Alptekin, 2006). Demir sülfatın çalışma aralığı atıksuyun bulanıklık v.b. değerlerine bağlı olarak 5 – 10 pH aralığı olarak kabul edilir (Dinç, 2011).

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



Ancak çoğu zaman sulardaki alkalinite demir sülfat için yeterli değildir. Alkalinitenin yetersiz olduğu zaman ortama kireç (Ca(OH)_2) katılabilir (Barın, 2006). Ca(OH)_2 şeklinde kirecin ilave edilmesi ile aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Görüldüğü gibi reaksiyon sonucu demir hidroksit (Fe(OH)_2) oluşmaktadır. Demir hidroksit (Fe(OH)_2), suda az da olsa çözünebilmektedir. Demir hidroksit (Fe(OH)_3) oluşabilmesi için su içinde çözünmüş halde oksijene ihtiyaç vardır. Bu oksidasyonun olabilmesi içinse, pH yaklaşık 8,5 – 9 civarında olmalıdır. Ancak bir çok atıksuda çözünmüş halde oksijenin yetersiz olması, demir sülfat kullanımı açısından engel teşkil etmektedir (Barın, 2006).

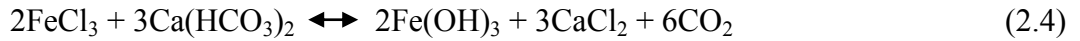
Fe(OH)_2 atıksudaki oksijenle birleşerek demir (3) hidroksit'e oksitlenir. Çözünmeyen Fe(OH)_3 , alüm flokuna benzer şekilde iri ve jelatinimsi bir yapıdadır.



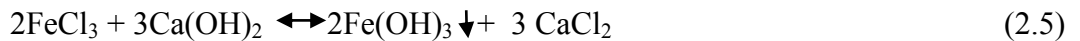
Oluşan demir hidroksit, suda çözünmez ve kendi ağırlığı ile çöker. Demir hidroksit (Fe(OH)_3) suda çözünmediğinden dolayı, suda az çözünen demir hidroksitten (Fe(OH)_2) daha iyidir (Barın, 2006).

2.2.1.2. Demir Klorür

Demir klorür (FeCl_3) suya eklendiği zaman, sudaki doğal alkalilik ile aşağıdaki reaksiyonu verir.



Demir klorür ile alkaliteyi sağlamak için kirecin birlikte kullanılması halinde aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir (Barın, 2006).



FeCl_3 ile fosfat arasındaki reaksiyon ise aşağıdaki gibidir.



Reaksiyona göre 1 gr $\text{PO}_4\text{-P}$ ' u gidermek için 5.23 gr FeCl_3 gerekmektedir.

Demir tuzları da yaygın olarak kullanılan koagülantlardandır. pH 3 – 13 aralığında çözünmeyen sulu demir oksit oluşur;



Asidik pH da flok yükü pozitif, alkali pH da negatif, pH 6.5 – 8.0 aralığında ise karışık yüklüdür (Şanlı, 2006).

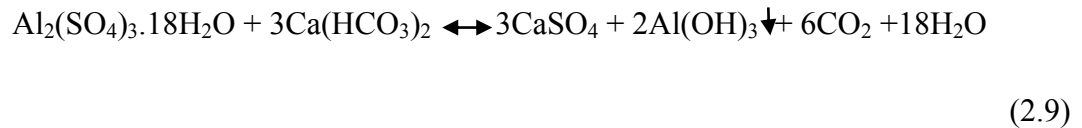
Ortamda anyonların bulunması flokülasyon derecesini etkiler. Sülfat iyonu asit aralığında flokülasyon yükseltir, alkali aralığında ise düşürür. Klorür iyonu hem asit hem bazik pH da biraz yükseltir (Şanlı, 2006).

Demir klorür çok korozif bir madde olmasının yanında, oluşturduğu demir hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) flokları, şap floklarından ($\text{Al}(\text{OH})_3$) daha sıkıdır ve daha ağırdır. Daha çabuk çöker ve pH kontrolüne daha az ihtiyaç gösterir. Monomerik bir tuz olan demir klorür, suya katılır katılmaz hidrolize olur. Bu yüzden, demir klorürün sudaki kirleticiler ile reaksiyona girme ihtimali çok zayıftır. Demir sülfat (FeSO_4) ile yapılan koagülasyon işleminde karşılaşılan problemlerden dolayı, demir klorür (FeCl_3) piyasada daha sık yer bulmaktadır ve demir sülfata (FeSO_4) göre daha geniş bir pH aralığında (4 – 12) işlevseldir (Barın, 2006).

2.2.1.3. Alüminyum Sülfat (Alum)

Kısaca Alum olarak ifade edilen bileşiğin kimyasal formülü $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Suda kolayca çözünebilir (Alptekin, 2006). Demir sülfat ile birlikte en çok kullanılan iki koagülanttan biridir. Yüksek verimli bir arıtma kimyasalıdır (Dinç, 2011).

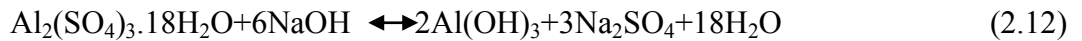
Evsel atıksu arıtma sistemlerinin bir çoğunda küçük boyutlardaki askıda katıları floklaştırmak için alum kullanılmaktadır. Birçok araştırmacı, alüminyum tuzlarıyla koagülasyonda iyi bir renk ve bulanıklık gideriminin sağlandığını göstermişlerdir. Alum, kalsiyum ve magnezyum bikarbonat alkalinitesi içeren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



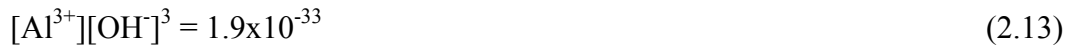
Al(OH)₃, atıksu içerisindeki askıda maddeleri çöktüren jelatinimsi bir floktur. Atıksuların arıtımında partikül giderimi, alüminyum tuzlarının yüksek OH/Al oranından olumlu bir şekilde etkilenirler. Yukarıdaki reaksiyon magnezyum bikarbonat ile de tamamen aynıdır, sadece kalsiyumun yerine magnezyum geçer. Reaksiyonlardan görüldüğü gibi, kullanılan alüm miktarına bağlı olarak yeterli miktarda alkalinitenin suda bulunması gereklidir.

Eğer sulardaki alkali miktarı yeterli değilse, suya NaOH ya da kireç (Ca(OH)₂) katılarak alkalinite arttırılabilir. Eğer pH dengesini bozmadan alkalinite arttırılmak istenirse, bikarbonat (HCO₃⁻) iyonlarından yararlanır. Bu amaçla, sodyum, magnezyum ve kalsiyumun bikarbonat tuzları tercih edilir. Bikarbonat iyonlarının, koagülasyon işlemlerinde kullanılma amacı suyun alkalinitesinin sağlanmasıdır. Eğer bir süspansiyonda yeterli derecede alkalinite yoksa, hidrolize olabilen metal iyonlarının eklenmesi ile çözeltinin pH'ı düşecek ve böylece çökeleğin elektriksel yükü ve/veya kolloidal özellikleri etkilenecektir (Barın, 2006).

Alüminyum sülfatın, koagülasyon işleminde Al(OH)₃ hidroksitini oluşturmak için alkaliniteyi sağlamakta kullanılan, Na₂CO₃, NaOH ve kireç (Ca(OH)₂) ile girdiği reaksiyonlar Eşitlik 2.10 – 2.12’te verilmiştir (Barın,2006).



Alüminyum hidroksit Al₂O₃.xH₂O kimyasal formunda olup amfoterik yapıdadır. Yani asit ya da baz gibi davranır. Asidik şartlarda:

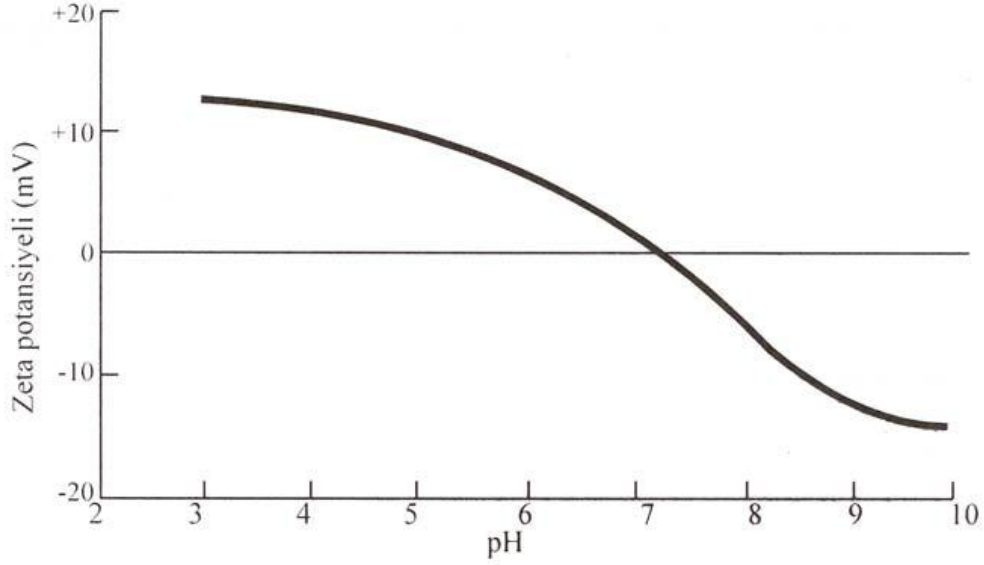


pH 4’de çözeltide 51.3 mg/L Al³⁺ mevcuttur. Alkali şartlarda ise susuz alüminyum oksit çözünür (Özyonar, 2007):



Alum flokları pH 7,0' de çok az çözünür. pH 7,6' nın altında ise flok yükü pozitif, pH 8,2 nin üstünde ise negatiftir. Bu limitler arasında flok yükü karışıktır. Bu ilişki zeta potansiyeline bağlı olarak Şekil 2.3' te verilmiştir.

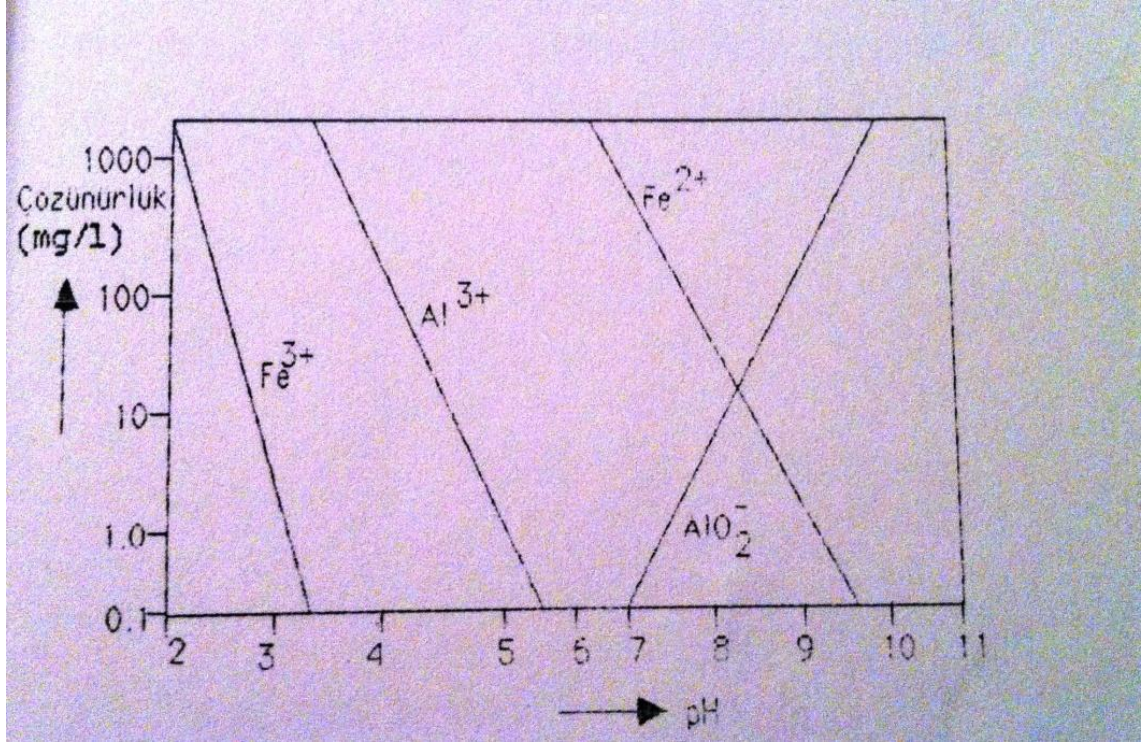
Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak Al(OH)^{2+} , $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ve Al(OH)_4^- gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir (Özyonar, 2007).



Şekil 2.3 : Alüminyum hidroksit için zeta potansiyeli - pH ilişkisi.

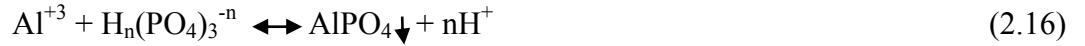
Alumun etkili bir şekilde kullanılması için atıksuyun pH değerinin 5.5 – 6.5 civarında olması gereklidir.

Fe^{+3} ve Al^{+3} , den oluşan bileşiklerin çözünürlükleri ortamın pH'ına göre çok değişir. $\text{pH} < 5$ te Al(OH)_3 çözünür, $\text{pH} > 7$ 'de ise alüminatlar oluşur. Alüminyum hidroksitin bu amfoterik özelliği demir(3)hidroksitte görülmez. Bunlar için denge tepkimeleri ürünlerinin ortamın pH'ına göre çözünürlükleri Şekil 2.4'te gösterilmiştir (Uygan, 1989).

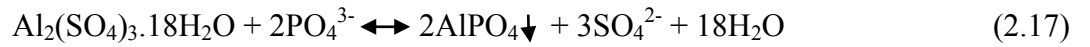


Şekil 2.4 : Alüminyum ve demir hidroksitlerinin çözünürlüklerinin pH ile değişimi.

Alüminyum iyonları, sudaki fosfor iyonlarıyla da reaksiyona girerek alüminyum fosfat oluşturur ve çökelir.



$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığında, oluşacak reaksiyon aşağıda verildiği gibidir;



şeklinde olur. Reaksiyona göre 1 gr $\text{PO}_4\text{-P}$ için 10.8 gr alüm gerekmektedir, ancak pratikte gereken alüm miktarı bundan daha yüksektir.

2.2.1.4. Poli Alüminyum Klorür (PAK)

Basit tuzlardan daha fazla önerdiği avantajları nedeniyle son yıllarda kullanımı artan ön-polimerize bir koagülanttır. Geniş pH aralığında verimlidir, sıcaklığa karşı düşük hassasiyet gösterir ve artık metal iyonlarının düşük konsantrasyonu mevcuttur. Çamur miktarını azaltır ve çamurun susuzlaştırmasını artırır (Aguilar, 2005).

Poli alüminyum klorür nem tutucu kimyasal bir maddedir. Suda kolaylıkla çözünebilen % 1 lik çözeltisinin pH ı 3.5-4.5 arasında seyreden bir koagülan türüdür. Polialüminyum klorür Al_2O_3 formülü ile gösterilip, sıvı veya katı formlarda bulunur (http://www.cevrekimyasal.com/poli-aluminyum-klorur_kategorisi.php).

2.2.1.5. Polielektrolit (Yardımcı Koagülant)

Sadece metal tuzlarının ilavesi ile çöktürmenin zor olduğu durumlarda floklaşmayı hızlandırmak için aktif silika ve polielektrolitler ilave edilir. Aktif silika negatif yüklü bir sol'dür ve pozitif yüklü metal hidroksitlerin floklaştırılmasında yardımcı olur. Uzun zincirli karmaşık organik molekül yapısına sahip polielektrolitler üzerinde aktifleşebilen ya (+) ya da (-) uçlar bulunmaktadır. Hidrolizle birlikte bu uçlar iyonlaşır ve zıt yüklü kolloidleri çekerek kendine bağlar. Polielektrolitler koagülant yardımcısı olarak kullanılabilirdiği gibi, direkt koagülant olarak da kullanılabilir.

Polielektrolitler suda çözünen yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Çözündüklerinde yüksek değerlikli iyonlar veren gruplara sahiptir. Karboksil grubu gibi çözüldüğünde negatif yüklü polimer iyonları verenler anyonik, amino grupları içeren ve çözüldüğünde pozitif yüklü iyonlar verenleri ise katyonik olarak tanımlanır. her iki iyon türünü de içerenlere noniyonik polielektrolit denir. Eğer partiküler madde (-) yüklü ise bu durumda katyonik Polielektrolit kullanmak gerekmektedir. Polielektrolit, koagülantlarla birlikte kullanıldığında gayet çabuk çökelen, büyük ve yoğun pıhtılar teşkil ederler. Sıkışmadan dolayı oluşacak çamur miktarı da daha stabil ve hacimce daha azdır. Polielektrolit kullanılması ile birlikte koagülant miktarı da düşmektedir. Bazı durumlarda tek başlarına kullanılmaları da yeterli gelmektedir (<http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/cevrekimyasi2/koagulasyon-flokulasyon.pdf>).

2.2.2. Koagülasyonu Etkileyen Faktörler

Koagülasyon işlemi, çözelti pH'ı ve sıcaklığı, çözeltideki kolloidlerin türleri ve suyun kimyasal bileşimi, alkalinite, kullanılan koagülantların türleri ve miktarları, karıştırma hızı, ortamdaki organik ve inorganik maddelerin türü ve konsantrasyonu, partikül boyutu, koagülant yardımcıları ve ortamdaki tuzlar gibi birçok faktörden etkilenmektedir (Barın, 2006).

2.2.2.1. pH'in Etkisi

pH, koagülasyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Her koagülant belli bir pH aralığında etkindir. Dolayısıyla, suların arıtılması amacıyla kullanılacak koagülantların etkin pH aralığının önceden bilinmesi, kullanılacak koagülant miktarı ve verim açısından faydalı olacaktır.

Suyun pH derecesi, oluşan hidroliz ürünlerinin türlerini de etkilemektedir. Örneğin, aşağıdaki hidroliz ürünlerinin oluşabilme ihtimali, pH arttıkça soldan sağa doğru kaymaktadır. Metal hidroksit flokları (Me(OH)₃) ise yüksek pH değerlerinde oluşmaktadır.



Alum (Al₂(SO₄)₃) ile yapılan çalışmalarda ise pH'ın 5 den düşük olduğu ve 11' den yüksek olduğu deneylerde flokların oluşmadığı gözlenmiştir. Bu pH değerlerinde aynı yüklü partiküllerden kaynaklanan itici kuvvetler yüzünden koagülasyon işlemi gerçekleşmemektedir.

Kolloidal maddelerin yumaklaşabilmeleri için, yüzey yüklerinin sıfır olması gerekmektedir. Yüzey yükünün sıfır olduğu noktaya izoelektrik nokta denir. Eğer çözeltinin pH'ı, metal hidroksitin izoelektrik noktasının altında ise, pozitif yüklü polimerler baskın halde olurlar ve bunların adsorpsiyonu, negatif yüklü iyonları, yük nötralizasyonu yoluyla kararsızlaştırmaktadır. Eğer pH, izoelektrik noktanın üzerinde ise anyonik polimerler baskın halde olur ve kararsızlaşma mekanizması, adsorpsiyon ve bağ oluşumu ile gerçekleşmektedir (Barın, 2006).

2.2.2.2. Sıcaklığın Etkisi

Çözeltideki kirleticilerin oluşan amorf yapılı hidroksit çökelekleri üzerinde çökerek uzaklaştırma yöntemi, adsorpsiyon olayına benzediğinden dolayı, adsorpsiyonu etkileyen faktörler koagülasyonuda etkilemektedir. Sıcaklık, koagülasyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir.

Sıcaklığın artması ile çökme oranı ve arıtma veriminin arttığı yapılan deneylerde gözlenmiş, sıcaklığın artışıyla daha büyük flokların oluştuğu gözlenmiştir.

Düşük sıcaklıklarda, yüksek sıcaklıklardaki verimi elde edebilmek için daha fazla koagülant miktarlarında çalışmak gerekmektedir. Düşük sıcaklıklarda, suyun vizkozitesi arttığından dolayı, oluşan floklar daha geç çökmektedir. Bu, arıtım işlemlerinde bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Koagülasyon işleminde, oluşan floklar üzerine adsorplanma mekanizması daha verimlidir. Sınırlı bir difüzyon prosesi olan adsorpsiyonun oranı, sıcaklığın artması ile artmaktadır (Barın, 2006).

2.2.2.3. Karıştırmanın Etkisi

Koagülasyon işleminde, koagülant maddenin suya katılmasıyla oluşan flokların, etkin bir karıştırma ile çözültideki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması gerçekleştirilmektedir. Oluşan bu flokların boyutu, koagülasyon verimini etkilediğinden olayı çok önemlidir. Ancak karıştırma işleminde yüksek hızlarda çalışıldığında oluşan bu floklar kırılabilir. Çok düşük hızlarda ise bu floklar çökmektedir. Karıştırma işleminin hızı, oluşan flokları asılı halde ve hareketli bir şekilde tutmaya yetecek kadar olmalıdır.

Koagülasyonda genel olarak, koagülantların katılması ile ilk önce hızlı karıştırma, daha sonra yavaş karıştırma yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, yük nötralizasyonu ve adsorpsiyon olmak üzere, her iki koagülasyon mekanizmasında da hızlı karıştırmanın çok önemli bir faktör olduğu tespit edilmiştir. Yapılan hızlı karıştırma ile koagülantlar su içinde her tarafa dağılarak koloidal haldeki partiküllerle çarpışır. Flokülasyon işleminde ise yavaş karıştırma yapılır ve hızlı karıştırmada kararsız hale gelen partiküller, toplanarak flokları oluşturur. Hızlı karıştırma işlemi genellikle 1 – 2 dakika kadar sürdürülür. Daha sonra yaklaşık 20 – 30 dakika kadar yavaş karıştırma ile flokülasyon işlemi yapılır (Barın, 2006).

2.2.2.4. Konsantrasyonun Etkisi

Konsantrasyon ne kadar fazla ise su içindeki partiküllerin birbirine çarpma ihtimali o kadar fazladır. Daha düşük konsantrasyonlarda, gerekli koagülant miktarı artmakta ve daha dar bir pH aralığında çalışmak gerekmektedir (Barın, 2006).

2.2.2.5. Partikül Boyutunun Etkisi

Partikül boyutlarının azalması ile birbirlerine çarpma olasılıkları artmaktadır. Küçük partiküllerde Brown hareketi, büyük partiküllere oranla daha etkilidir. Dolayısıyla partikül boyutu direkt olarak koagülasyon oranını etkilemektedir. Düşük boyutlu partiküller, su içinde daha geniş alana yayılacağından dolayı koagülasyon oranı artar ve oluşan flokların boyutları artar. Bununla birlikte daha büyük partiküllerde gerekli koagülant miktarı da artmaktadır (Barın, 2006).

2.2.2.6. Koagülant Yardımcıları

Koagülant yardımcıları, daha çabuk ve yoğun oluşan ve daha çabuk çökebilen floklar oluşturarak, en verimli şekilde koagülasyonun gerçekleşmesinde kullanılırlar. Bu maddeler, kendileri aslında koagülant olmadıkları halde, koagülantlar ile birlikte kullanıldıklarında, onların koagülasyon faaliyetlerine yardımcı olurlar.

Günümüzde polielektrolitler, koagülant yardımcısı olarak sıkça kullanılmaktadır. Organik polimerler, partiküller ile kolloid yüzelerindeki adsorbent bölgeler arasında bağ kurmakta ve daha büyük floklar oluşturmaktadır (Barın, 2006).

2.2.2.7. Tuzların Etkileri

Çözelti kimyasının, hidrolize olan metal iyonlarıyla yapılan koagülasyon işleminde önemli etkileri vardır. Doğal sular hiç bir zaman saf değildir. Değişik konsantrasyonlarda ve bileşimlerde inorganik tuzlar içermektedirler. Bu tuzların koagülasyon prosesleri üzerine etkileri, iyonların özelliğine ve konsantrasyonlarına bağlıdır ve koagülasyonda optimum pH alanı, optimum koagülant miktarı, flokülasyon zamanı ve koagülasyondan sonra geriye kalan koagülant miktarı üzerine etkileri vardır. Genel olarak, bikarbonat (HCO_3^-), sülfat (SO_4^{2-}) ve klorun (Cl^-), koagülantlar ile yapılan çöktürmede pek etkileri yoktur. Ancak, yumakların hangi pH aralığında, çökebilen floklara dönüşeceği konusunda büyük etkileri vardır.

Koagülasyon oranı, Mg^{2+} , Ca^{2+} ve Ba^{2+} gibi iki değerlikli katyonlarda belirgin bir artma göstermekle birlikte, Cl^- gibi anyonlara bağlı değildir. İki değerli katyonlar, koagülasyon pH'ında, negatif yüklü aktif komponente adsorplanmaktadır. Aktif komponent, diğer yapılara iki değerli katyonlarla bağlanıp, ağ şeklinde suda çözünmeyen maddeler oluştururlar. Diğer taraftan, tek yüklü katyonlar iki tane aktif komponenti bağlayamazlar çünkü sadece bir valansları vardır. Ca^{2+} , Mg^{2+} 'a göre daha

etkili bir katyondur. Bu katyonlar, kararsızlaştırma işlemini elektronötralizasyon ve çeşitli organik etkileşimler ile sağlar. Ancak, Ca^{2+} iyonlarının koagülasyon kuvveti, iyonik kuvvetin artmasıyla azalmaktadır. Çünkü Ca^{2+} ve Na^+ arasında, kolloid maddenin çift tabakası için bir çekişme olur. Yüksek iyonik kuvvetlerde, Na^+ iyonunun kararlılık özellikleri Ca^{2+} iyonuna göre fazladır.

Anyonların etkisi, metal hidroksit komplekslerindeki hidroksit iyonlarının yerine geçecek farklı kompleksler oluşturmalarından ileri gelir. Nitratın, metal iyonlarıyla koordinasyon yapma eğilimi daha azdır ve metal koagülantlar ile yapılan kararsızlaştırma işleminde belirli bir etkileri yoktur. Nitrat ve klorür gibi tek değerli anyonlar, -2 değerli sülfat ve -3 değerli fosfattan daha az etkilidir. Alüminyum ile yapılan koagülasyon deneylerinde, SO_4^{2-} iyonlarının ekisi, flokülasyonun olduğu pH aralığını genişletmektedir (Barın, 2006).

2.3. FENTON OKSİDASYONU

Fenton reaktanı, demir (II) iyonu tarafından katalizlenen H_2O_2 oksidasyonu olarak tanımlanmaktadır. Fenton oksidasyonu, demir(II) tuzları (genellikle $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve H_2O_2 birlikte bulunduğu, asidik ($\text{pH} = 2 - 5$) ortamlarda meydana gelmektedir. H_2O_2 ve Fe (II) iyonları kuvvetli asit ortamda oldukça kararlıdır. Zincirleme reaksiyonlar sonucu oksitleme gücü yüksek hidroksil radikalleri meydana gelmektedir. Oksidasyonla yüksek molekül ağırlıklı maddeler daha düşük ağırlıklı moleküllere dönüşürken Fe^{2+} de Fe^{3+} e yükseltgenmektedir. Organik madde ve Fe (II) iyonları bulunan kuvvetli asit bir ortama H_2O_2 ilave edildiğinde kompleks bir redoks reaksiyonu meydana gelmektedir (Kuo, 1992).

Fenton reaktifi toksik organik bileşikleri (fenol, formaldehit, boya, plastik katkı, kauçuk kimyasalları, yüzey aktif madde, çöp sızıntı suları, poliaromatikler) içeren endüstriyel atık sularda kullanılmaktadır. Yöntem atık sularla kirletilmiş topraklarda, organik kirleticilerin parçalanması, toksisitenin azaltılması, biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılabilmesi, koku ve rengin giderilmesi için uygulanabilmektedir (Yüksel, 2009).

Atıksu arıtma tekniği olarak kullanılan Fenton prosesi, atıksu içerisinde oksitlenebilir formda bulunan maddelerin gideriminde, giderilen madde türüne bağlı olarak etkin bir

şekilde kullanılmaktadır. Fenton reaksiyonu, atıksu için tanımlanan KOİ, toksisite ve renk gibi kolektif parametrelerin gideriminde ve biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılmasında etkili olabilmektedir (Tezcan, 2010).

Fenton reaksiyonu sadece KOİ, renk ve toksikliğin indirgenmesi açısından avantaj sağlamaktadır. Fakat ‘‘Fenton Çamuru’’ denilen çamurun oluşmasından dolayı problem oluşmaktadır. Fenton çamuru arıtılan veya rengi giderilen atıksudan kolayca ayrıştırılmakta fakat adsorbe edilen organik maddeler nedeni ile serbestçe boşaltılamamaktadır (Tezcan, 2010). Prosesin flokülasyon gerektirmesi nedeniyle kirleticiler atıksudan bertarafı ekolojik olarak sorun yaratabilecek olan çamura geçmektedir. Bu problemi önlemek amacıyla Fenton çamuru geri devir sistemi geliştirilmiştir. Bu sistemin kullanılması ile Fe(III) çamuru depolanması ortadan kaldırılmaktadır (Şahin, 2006).

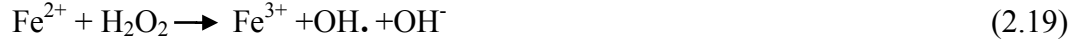
Bu yöntem, oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin avantajlarına sahip olmakla beraber, sudaki oksijen miktarını da arttırmaktadır. Tablo 2.3’te Fenton metodunun avantajları ve dezavantajları verilmiştir (Keriş, 2008).

Tablo 2.3 : Fenton oksidasyonunun avantajları ve dezavantajları.

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

2.3.1. Fenton Oksidasyonu Reaksiyonları

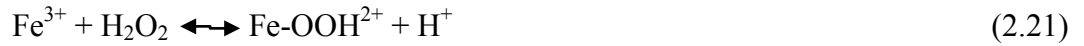
Fenton proses, asidik şartlar altında Fe^{2+} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



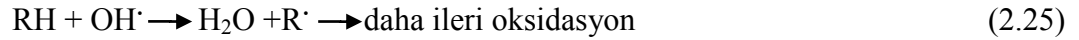
Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe^{3+} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.



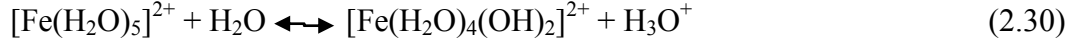
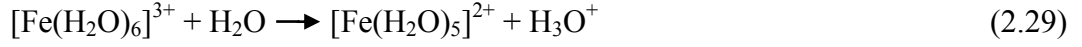
Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



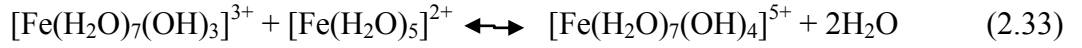
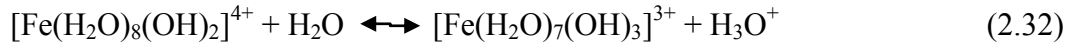
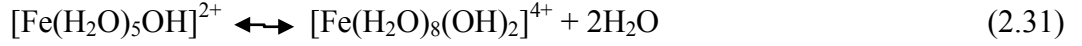
Organik serbest radikaller Fe^{3+} ile okside edilebilir, Fe^{2+} ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir.



Demir iyonları, hidrojen peroksitle demir hidroksi kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona girerler.



pH 3 ve 7 arasında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.



Bu kompleksler, Fenton prosesin koagülasyon kabiliyetini meydana getirmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

2.3.2. Fenton Oksidasyonunu Etkileyen Faktörler

2.3.2.1. Demir Konsantrasyonunun Etkisi

Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından Fenton Reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Demir sülfat dozunun artması veya azalması renk giderme veriminde etkilidir. Daha yüksek dozaj, daha iyi etki demektir. Demir sülfat dozunun artması, redoks reaksiyonunun tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olur. Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hızı artmaktadır. Ancak öyle bir konsantrasyona ulaşılır ki bundan sonra ilave edilen demir iyonu verimi artırıcı etkide bulunamaz. Tespit edilen bu konsantrasyon, organikleri içeren atıksu numunesi için Fenton uygulamasındaki optimum demir dozunu ifade eder (Duman, 2006).

2.3.2.2. Demir İyonu Türünün Etkisi

Ortamda reaksiyon için yeteri kadar organik madde ve H_2O_2 bulunması durumunda katalitik dönüşüm zinciri derhal başlar. Reaksiyonları katalizlemek için Fe^{2+} veya Fe^{3+} tuzlarının olması bu durumda önem arz etmez. Bununla birlikte çok düşük dozlar kullanıldığında, bazı araştırmalar Fe^{2+} iyonlarının tercih edildiğini göstermektedir (Sert 2006).

2.3.2.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi

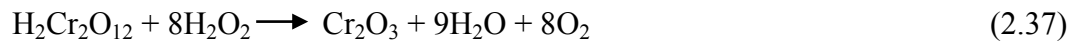
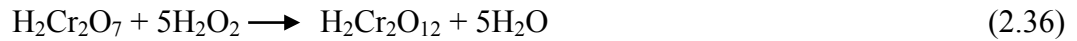
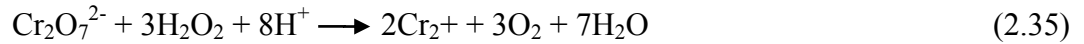
Fenton prosesinde yüksek H_2O_2 /organik madde oranı daha yüksek organik madde bozunması, yüksek demir konsantrasyonu ise yüksek reaksiyon hızı sağlamaktadır. Ancak, hidrojen peroksit miktarındaki artış renk giderimini arttırmakla beraber suda reaksiyona girmeden kalan hidrojen peroksit KOİ girişimine yol açmaktadır. Bu sebeple çalışmalarda mutlaka reaksiyon sonunda atıksudaki hidrojen peroksit miktarı kontrol edilmelidir (Şahin, 2006).

Hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında renk giderme verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür. Ağır kirlilik yüküne sahip kirli sularda başlangıçtaki demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır. Ancak artan oksidan konsantrasyonu arıtımı belli bir değere kadar olumlu etkilerken; belli bir konsantrasyondan sonra aşırı H_2O_2 'nin OH radikalleri ile reaksiyona girerek (denklem (2.34) oksidasyon verimini önemli derecede düşürdüğü gözlemlenmiştir (Buxton ve diğ.,1988).



Yukarıda verilen reaksiyona göre oluşan HO_2^* serbest radikali de zincir reaksiyonlarını devam ettirir, ancak OH radikaline göre daha düşük bir oksidan potansiyeline sahiptir. Bu nedenle arıtım performansını, başka bir deyişle KOİ giderim verimini arttırmak için H_2O_2 konsantrasyonunun uygun (optimum) bir değere ayarlanması çok önemlidir (Tuhkanen, 2004).

Ayrıca arttırılmış suda hidrojen peroksit kalması KOİ analizlerine pozitif girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır (Acarbabacan, 2002).



2.3.2.4. pH Değerinin Etkisi

Fenton uygulamalarında optimum pH 3 – 6 aralığındadır. Bazik bölgede verimin düşmesi, sulu Fe^{2+} iyonunun Fe^{3+} kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi şeklinde açıklanır.

$FeSO_4$ ilavesi ile pH'da düşme meydana gelir. Bunun sebebi, $FeSO_4$ içerisinde serbest halde H_2SO_4 bulunmasıdır. H_2O_2 ilavesi ile pH'da daha büyük bir düşme meydana gelir. Organik maddelerin organik asitlere parçalanması da pH'nın düşmesine yol açar. pH değişimi sık sık kontrol edilerek reaksiyonun istenen düzeyde yürümesi sağlanmalıdır. pH'da düşme meydana gelmiyorsa H_2O_2 ' nin reaksiyonu inhibe edici tepkimelere meylettiği ifade edilebilir (Kurt, 2007).

pH 3,5 değerinden daha düşük olduğunda giderim verimleri yeterli olabilmektedir. Çünkü redoks sistemi ve renk giderimi asidik şartlar altında daha iyi gerçekleşir. Bu pH'ta Fe^{2+} iyonları ve H_2O_2 daha karardır. Buna karşılık Fe^{2+} iyonları pH 4'ten daha yüksek olduğunda kararlı değildir ve bu iyonlar, kolayca demir hidroksit kompleksleri oluşturma eğilimine sahip olan Fe^{3+} iyonlarına dönüşür. Bu kompleks, pH 9'dan daha yüksek olduğunda $[Fe(OH)_4]^-$ şeklinde görülür. Bunun yanında H_2O_2 bazik ortamda kararsızdır. Ortamda oksijen bulunduğunda parçalanabilir ve oksidasyon yeteneğini kaybedebilir. Bu yüzden H_2O_2 ve demir iyonlarının etkili bir redoks sistemi oluşturması zor olur ve renk gideriminde daha az etkili olurlar (Sert, 2006)

Verimlilik açısından, yüksek kirliliğe sahip atıksuları ($>10000\text{mg/L KOİ}$) oksidasyona tabi tutmak kaçınılmazdır. Her işlem basamağından sonra pH 4 – 5 gibi değerlere ayarlanmalıdır. Aksi halde reaksiyonun durması engellenemeyecektir (Kurt, 2007)

2.3.2.5. Sıcaklığın Etkisi

Fenton prosesi reaksiyonunun hızı, sıcaklığın yükselmesiyle artmaktadır. Sıcaklık 20°C 'nin altında olduğunda giderim veriminde belirgin bir düşüş görülmektedir (Sert, 2006). Renk giderimi sıcaklıkla önemli ölçüde etkilenmektedir. Düşük sıcaklıklarda renk giderimi için gerekli süre yüksek sıcaklıklardakine göre daha uzundur. Yüksek sıcaklıklarda renksizleştirme genellikle düşük sıcaklıklardakine göre daha iyidir (Gökkuş, 2009). Sıcaklık hidrojen peroksidin dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalır. Reaksiyon ilerleyen safhalarda sıcaklığın yükselmesine neden olabilir. Bu H_2O_2 dozunun 10 – 20 mg/L değerlerini aştığı

durumlarda meydana gelir. Sıcaklığın 40 – 50°C'nin üstüne çıkması H₂O₂'yi H₂O ve O₂'ye bozunduracağından oksidasyon verimliliği düşer. Fenton uygulaması için optimum sıcaklık aralığı 20 – 40 °C'dir (Duman, 2006).

2.3.2.6. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Reaksiyon zamanı atıksudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir. Reaksiyonun tamamlandığını belirlemek zordur. Genelde reaksiyonun tamamlanabilmesi için, düşük organik içerikli atıksularda 1 saatin altında başarı sağlanırken, çok yüksek organik içerikli atıksularda 10 – 24 saat gibi yüksek süreler beklenebilmektedir (Tezcan, 2010).

2.4. ADSORPSİYON

Katı maddelerin, elektriksel veya kimyasal özelliklerine göre gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözültide bulunan çözülmüş maddelere ilişkin molekül, atom veya iyonları yüzeylerine çekerek bir veya birkaç molekül kalınlığında tabakalar halinde tutması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayında, maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan denir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir. Yüzeyde tutunan maddenin katı içine yayılmasına ise absorpsiyon denir. Absorpsiyon ve adsorpsiyon aynı anda meydana geliyorsa veya kısmen yüzey çökmesi oluyorsa buna da sorpsiyon denir (Akkaya, 2012).

En yaygın kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, aktif kömür, silikajel, boksit, odun, selüloz türevleri, zeolit, bentonit ve odun külü gibi kolay elde edilen ve ucuz olan adsorban maddeler de uygun malzemelerdir. Doğal kil, mısır koçanı ve pirinç kabuğu gibi maddeler de kullanılabilir. Bu maddeler rejenerasyon gerektirmeyecek kadar ucuzdur (Sert, 2006).

Adsorpsiyon işleminin, gazların gazlardan ayrılması, buharların gazlardan ayrılması, sıvıların renginin giderilmesi ve berraklaştırılması, çözültülerden iyonların ayrılması, suyun sertliğinin giderilmesi, asılı taneciklerin ve çözülmüş zehirli maddelerin sıvılardan ayrılması gibi birçok kullanım alanları bulunmaktadır (Kaya, 2011).

2.4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon, değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyon olarak dörde ayrılır (Keriş, 2008).

2.4.1.1. Değişim (Exchange) Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu esasına bir maddenin iyonlarının, yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim sonucu birikmesine dayanır. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbant için iyonun yükü, değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Örneğin, bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbant yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Keriş, 2008).

2.4.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van Der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağlı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz – katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı – katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür.

Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektrikselsel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorbant yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir (Aydın, 2009).

2.4.1.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20 -100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır (Aydın, 2009).

2.4.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Biyolojik adsorpsiyon son yıllarda kullanılmaya başlayan bir terimdir. Yapılan araştırmalara göre, kirleticiler sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabilmekte ve bu özellik mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız gerçekleşmektedir. Mikroorganizmalarla adsorpsiyon kinetiği iki basamaktan oluşur. Birinci basamak pasif giderim olarak bilinir ve fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimi meydana gelir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma ile kirletici etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucudur. İkinci basamak, kirleticilerin hücre zarından içeri taşınımını da içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş hücre içi giderim basamağıdır. Bu basamağa aktif giderim denilir (Keriş, 2008).

2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir :

2.4.2.1. pH

pH, adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplanabilirler. Bu yüzden diğer iyonların adsorpsiyon düzeyleri sulu çözeltinin pH'ından etkilenir. Asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Ayrıca, adsorpsiyon pH'ı sadece solüsyondaki iyonların durumunu değil, adsorplayıcının yüzey özelliklerini (yüzey elektriksel yükünü ve yüzeydeki fonksiyonel grupların serbest hale geçmesini) de etkiler (Ayar, 2009).

2.4.2.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren (ekzotermik) bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir (Ayar, 2009).

2.4.2.3 Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Bu nedenle yüzey alanını arttırmak için genellikle asit veya bazlarla yüzey aktifleştirme işlemi uygulanır (Ayar, 2009).

2.4.2.4. Çözünürlük

Adsorplanacak maddenin çözünürlüğü de adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Adsorplanacak maddenin çözünürlüğünün büyük olması adsorbat – çözücü bağının kuvvetli olması anlamına gelir. Bu durum da adsorpsiyon kapasitesinde düşüşe neden olur (Ayar, 2009).

2.4.2.5. Polarite

Polar bir çözünen, polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözücünden çok daha iyi adsorbe edilir (Kaya, 2011).

Adsorplanan maddenin zerrecik hacmi, çözücüye karşı elektron ilgisi ve polaritesi (yükü) adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Mikro gözenekli katıların gözeneklerinin, adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olması halinde adsorpsiyon etkinliği azalır (Ayar, 2009).

2.4.2.6. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı akışkan ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında adsorplayıcı etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından film difüzyon hızı, adsorpsiyon hızını sınırlandıran faktör haline gelir. Sistemde yeterli karışım sağlandığında ise adsorpsiyon hızını sınırlandıran faktör gözenek difüzyonu olur (Ayar, 2009).

2.4.2.7. Yabancı Çözünenlerin Etkisi

Genellikle bir bileşenin adsorpsiyonu ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisi ile azalır. Ancak bunun tersinin olduğu durumlar da gözlenmiştir (Kaya 2011).

2.4.2.8. Temas Süresi

Adsorban etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. Adsorban ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür (Kaya 2011).

2.4.2.9. Adsorbanın Tanecik Boyutu

Bir karbon taneciğinin büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, tanecik boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorban miktarı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir (Kaya 2011).

2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözeltide kalan çözünenin derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir denge ulaşıncaya kadar sürer. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan çözünenin derişimine karşı katı adsorbent birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (Kaya, 2011).

Adsorpsiyon izotermi, bir adsorpsiyon sisteminin denge durumunu temsil etmesi için çok yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu adsorbat, adsorbent ve adsorpsiyon prosesi hakkında faydalı bilgiler verebilir. Ayrıca bu yöntem, adsorbent yüzey alanına, gözeneklerinin hacmine ve boyut dağılımına, adsorpsiyon ısısına ve bir gaz veya buharın adsorbent üzerinde adsorplanabilirliğine karar vermeye yardımcı olur. Çeşitli adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. En önemli adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin, BET (Brunauer-Emmett-Teller) ve Dubinin esitleridir. İlk üç izoterm eşitliği kimyasal adsorpsiyon için çok önemli olmakla beraber Langmuir ve Freundlich izotermi fiziksel adsorpsiyon için aynı öneme sahiptir. BET ve Dubinin

eşitlikleri bir gaz veya buharın gözenekli karbon üzerinde fiziksel adsorpsiyonun analizi çok önemlidir (Seydioğlu, 2009).

2.4.3.1. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta derişim veya basınçlarda adsorpsiyonu tamamen amprik olarak vermektedir. Belli miktarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, derişimle ya da basınçla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich denklemi kullanılır (Seydioğlu, 2009).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.38)$$

Burada;

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesini.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirildiğinde;

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (2.39)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe aktarıldığı zaman; K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0 – 1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sifıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

2.4.3.2. Langmuir İzotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır; adsorplanan miktar bir limite erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz (Seydioğlu, 2009).

Tek tabakalı adsorpsiyon ve çözülden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir ve aşağıdaki kabulleri kapsamaktadır.

1. Adsorplanmış tabaka monomolekülerdir.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, yani dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktan, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır. Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir; dissosiyon halinde teori genelleştirilebilir (Seydioğlu, 2009).

Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e \quad (2.40)$$

Burada;

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun

elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.41)$$

Burada;

K_L : Langmuir sabiti

C_0 : Maddenin çözültideki başlangıç derişimi

Tablo 2.4 : R_L değerine göre adsorpsiyonun özelliği.

R_L değerleri	Adsorpsiyon hakkında bilgi
$R_L > 1$	Uygun değil
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Geri Dönüşsüz

Genel olarak Freundlich modeli kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Langmuir modeli ise, adsorban yüzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişiminde yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir. Her iki model de çalışılan derişim aralığına bağlı olarak deneysel denge değerlerinin değerlendirilmesinde kullanılabilir (Kaya, 2011).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. SİNTİNE SUYU

Bu çalışmada, Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi'nde kimyasal arıtma ünitesine giriş suyu kullanılmıştır. Sintine suyunun karakterizasyonu Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 : Sintine suyu karakterizasyonu.

Parametre	Değer
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/L)	1100
Süzülmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (FKOİ) (mg/L)	900
Yağ Gres (mg/L)	900
Klorür (Cl ⁻) (mg/L)	5700
Askıda Katı Madde (AKM) (mg/L)	100
Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) (mg/L)	90

3.2. SENTETİK SİNTİNE SUYU

Peng ve diğ, (2005) tarafından yapılan çalışmada sintine suyunun içeriği aşağıdaki konsantrasyonlarda belirtilmiştir:

- 2000 mg/L yağ,
- 500 mg/L deterjan ve yüzey aktif maddeleri, ve
- 50/50 atık su ve deniz suyu karışımı.

Bu içerik, çoğu testlerde kullanılan standart sintine suyu çözeltisinin yapılışı için temel oluşturmaktadır. Sentetik sintine suyu hazırlanışında yağ oranları aşağıdaki gibidir:

- % 50 fuel,
- % 40 dizel makine yağlama yağı, ve
- % 10 hidrolik yağ.

Hazırlanan sintine suyunun bileşimi Tablo 3.2' de verilmiştir.

Tablo 3.2 : Sentetik sintine suyunun bileşimi (Artut, 2008).

Parametre	Değer
Dizel Yakıt (mg/L)	1000
Yağlama Yağı (mg/L)	800
Hidrolik Yağ (mg/L)	200
Deterjan ve Yüzey Aktif Maddeler (mg/L)	500
NaCl (g/L)	11
Na ₂ SO ₄ (g/L)	2
KCl (g/L)	0,4
CaCl ₂ (g/L)	0,6

3.3. DENEYSEL ÇALIŞMA DÜZENEKLERİ

3.3.1. Koagülasyon – Flokülasyon Deney Düzenegi

Çalışmada yürütülen koagülasyon – flokülasyon deneyleri için 6 adet karıştırıcılı WiseStir marka jar test düzenegi kullanılmıştır. Jar test çalışmalarında numune hacmi 500 mL alınıp 1000 mL'lik behere ilave edilmiştir. Koagülasyon – flokülasyon çalışmalarında optimum pH'ın bulunması aşamasında pH'ı ayarlamak için WTW marka Inolab pH 7110 pH metre kullanılmıştır.

3.3.2. Fenton Oksidasyonu Deney Düzenegi

Fenton oksidasyonu deneylerinde 6 adet karıştırıcılı WiseStir marka jar test düzenegi kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılacak olan Fe²⁺ ve H₂O₂ için stok 1M FeSO₄.7H₂O ve stok 2M H₂O₂ (%35' lik) çözeltileri hazırlanmıştır. Fenton deneyinin oksidasyon ve çöktürme aşamalarında gerekli pH'ı ayarlamak için WTW marka Inolab pH 7110 pH

metre kullanılmıştır. Sıcaklığı 20°C' ye ayarlamak için Gerhardt marka hot plate ve sıcaklık ölçümü için IsoLab marka termometre kullanılmıştır.

3.3.3. Adsorpsiyon Deney Düzenegi

Fenton oksidasyonu çıkış numunelerinde uygulanan adsorpsiyon deneyleri için Gallenkamp marka termostat ayarlı çalkalayıcı kullanılmıştır. 250 mL'lik erlenlere 200 mL hacminde numuneler ilave edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde granül çapı 1,5mm olan MERCK marka granül aktif karbon eklenmiştir. Gerekli granül aktif karbon ilavesi için tartım işlemleri Gecavery marka terazide yapılmıştır. Optimum pH çalışmasında pH, WTW marka Inolab pH 7110 pH metre' de farklı pH'lara ayarlanmıştır.

3.4. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.4.1. Sintine Suyunun Koagülasyon – Flokülasyon ile Arıtılabilirliği

Sintine suyunun koagülasyon – flokülasyon ile arıtılabilirlik çalışmalarında 1000 mL'lik beherlere 500 mL numune eklenip koagülant olarak Demir Sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Demir Klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Alüminyum Sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) (Alum) ve Polialüminyum klorür (PAK) kullanılmıştır. KOİ giderim verimine göre optimum pH ve optimum dozaj belirlenmiştir.

3.4.1.1. Optimum pH Çalışmaları

- 500 mL numune alınmıştır.
- Sabit dozajlarda koagülantlar (Demir Sülfat, Demir Klorür, Alum, PAK) ilave edilmiştir.
- Numuneler, 0,5N NaOH ve 1N H_2SO_4 çözeltileri ile istenilen farklı pH değerlerine ayarlanmıştır.
- 100 dev/dak hızda 2 dakika hızlı karıştırılmıştır
- 30 dev/dak hızda 30 dakika yavaş karıştırılmıştır.
- 1 saat çöktürülmüştür.
- Çöktürme işlemi sonrası üst fazdan alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtrelerden süzöldükten sonra KOİ analizleri yapılmıştır.

3.4.1.2. Optimum Dozaj Çalışmaları

- 500 mL numuneler 1 L'lik beherlere eklenmiştir.
- Beherlere stok çözeltilerden istenilen farklı dozajlarda koagülantlar (Demir Sülfat, Demir Klorür, Alum, PAK) ilave edilmiştir.
- 0,5N NaOH ve 1N H₂SO₄ çözeltileri ile bulunan optimum pH değerine ayarlanmıştır.
- 100 dev/dak hızda 2 dakika hızlı karıştırılmıştır
- 30 dev/dak hızda 30 dakika yavaş karıştırılmıştır.
- 1 saat çöktürülmüştür.
- Çöktürme işlemi sonrası üst fazdan alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtrelerden süzöldükten sonra KOİ analizleri yapılmıştır.

3.4.2. Sintine Suyunun Fenton Oksidasyonu ile Arıtılabilirliği

Sintine suyunun fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği çalışmasının ilk aşamasında, hem [Fe²⁺] hem de [H₂O₂] konsantrasyonları değiştirilerek optimum [Fe²⁺]/[H₂O₂] oranı belirlenmiştir. İkinci aşamada, optimum [Fe²⁺] konsantrasyonu belirlemek için sabit [H₂O₂] konsantrasyonlarında [Fe²⁺] konsantrasyonu değiştirilmiştir. Üçüncü aşama optimum [H₂O₂] konsantrasyonu belirlemesidir. Bunun için; ikinci aşamada belirlenen [Fe²⁺] konsantrasyonu sabit tutularak [H₂O₂] konsantrasyonu değiştirilmiştir. Optimum [Fe²⁺]/[H₂O₂] oranı, optimum [Fe²⁺] ve [H₂O₂] konsantrasyonları KOİ giderim verimine göre belirlenmiştir.

- 500 mL hacminde numuneler 1 L'lik beherlere aktarılmıştır.
- Numuneler, ısıtıcı tabla üzerine üzerine yerleştirilerek numunelerin sıcaklıkları termometre ile ölçülüp 20°C'ye ayarlanmıştır.
- 1N H₂SO₄ ve 0,5N NaOH çözeltileri ile pH değeri 3 olarak ayarlanmıştır.
- Stok 1M [Fe²⁺] ve Stok 2M [H₂O₂] (%35'lik) çözeltilerinden istenilen oranlarda kimyasal maddeler ilave edilmiştir.
- 200 dev/dak hızda 30 dakika jar test düzeneğinde karıştırma işlemi uygulanmıştır.
- 2 saat oksidasyon için beklenmiştir.
- Oksidasyon sonrası 0,5N NaOH ve 1N H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak pH değeri 7,5 olarak ayarlanmıştır.

- Çöktürme için 2 saat beklenmiştir.
- Çöktürme sonrası üst fazda kalan hidrojen peroksiti kontrolü $[H_2O_2]$ ile yapılmıştır.
 $[H_2O_2]$, KOİ sonucu pozitif girişimde bulunduğu için;
 $KO\dot{I}_{H_2O_2} (mg/L) = 0,4706[H_2O_2] - 4,06 \cdot 10^{-5}[H_2O_2]^2$
denklemine göre bulunan KOİ sonuçlarına düzeltme uygulanır.
- Çöktürme sonrası supernatanttan alınan numuneler 0,45 μ m şırınga ucu filtrelerden süzülerek KOİ analizleri yapılmıştır.

3.4.3. Sintine Suyunun Fenton Oksidasyonu Sonrası Granül Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Arıtılabilirliği

Sentine suyunun fenton oksidasyonu sonrası granül aktif karbon adsorpsiyonu ile arıtılabilirliği çalışmalarında, fenton oksidasyonu için optimum $[Fe^{2+}]$ dozajı 6mM, optimum $[H_2O_2]$ dozajı 30mM ve optimum $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ oranı 1/5 olarak uygulanmış ve üst fazdan alınan numunelerde granül aktif karbon adsorpsiyonu denemeleri yürütülmüştür.

Fenton oksidasyonu sonrası denge süresinin, adsorban dozajının, sıcaklığın ve pH değerinin adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi'nden alınan sintine suyu ile 5000 mg/L KOİ değerine sahip sentetik sintine suyu Tablo 3.3'te gösterildiği hacimlerde karıştırılıp adsorpsiyon izoterm çalışmalarında Freundlich izotermi ve Langmuir izotermi çizilmiştir.

3.4.3.1. Denge Süresinin Belirlenmesi

- Fenton oksidasyonu sonrası 200 mL numuneler 250 mL'lik erlenlere aktarılmıştır.
- 1 g GAK/L dozajında granül aktif karbon erlenlere eklenmiştir.
- Erlenler, termostatlı çalkalayıcıya yerleştirilmiştir.
- Termostatlı çalkalayıcı sıcaklığı 25°C, çalkalama hızı 170 dev/dak olarak ayarlanmıştır.
- 1, 3, 5, 7, 24, 48 ve 72 saatlerde alınan numuneler 0,45 μ m şırınga ucu filtrelerden süzülüp KOİ analizleri yapılarak KOİ giderim verimine göre denge süresi belirlenmiştir.

3.4.3.2. Farklı Adsorban Dozajlarında Yürütülen Çalışmalar

- 250 mL'lik erlenlere 200 mL fenton oksidasyonu çıkış numuneleri alınmıştır.
- 1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 g GAK/L dozajlarda granül aktif karbon erlenlere eklenmiştir.
- Erlenler, termostatlı çalkalayıcıya yerleştirilmiştir.
- Termostatlı çalkalayıcı sıcaklığı 25°C, çalkalama hızı 170 dev/dak olarak ayarlanmıştır.
- Denge süresi olan 24 saat sonra alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtrelerden süzülüp KOİ analizleri yapılarak KOİ giderim verimine göre adsorban dozajı belirlenmiştir.

3.4.3.3. Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi

- Fenton oksidasyonu çıkış numunesinden 200 mL hacimde numuneler alınıp 250 mL'lik erlenlere eklenmiştir.
- Bütün sıcaklıklar için erlenlere 1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 g GAK/L dozajlarda granül aktif karbon ilave edilmiştir.
- Erlenler, termostatlı çalkalayıcıya yerleştirilmiştir.
- Termostatlı çalkalayıcının sıcaklığı 15°C, 20°C, 25°C ve 30°C olarak değiştirilmiştir.
- Termostatlı çalkalayıcı çalkalama hızı 170 dev/dak olarak ayarlanmıştır.
- Denge süresi olan 24 saat sonra alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtrelerden süzülüp KOİ analizleri yapılarak sıcaklığın KOİ giderim verimi üzerine etkisi belirlenmiştir.

3.4.3.4. pH'ın Etkisinin İncelenmesi

- 250 mL'lik erlenlere 200 mL fenton oksidasyonu çıkış numuneleri alınmıştır.
- Numunelerin pH değerleri 0,5N NaOH ve 1N NaOH ilavesiyle 2 – 4 – 6 – 8 – 10 olarak ayarlanmıştır.
- 2 g GAK/L dozajda granül aktif karbon numunelere eklenmiştir.
- Erlenler, termostatlı çalkalayıcıya yerleştirilmiştir.
- Termostatlı çalkalayıcı sıcaklığı 20°C, çalkalama hızı 170 dev/dak olarak ayarlanmıştır.

- Denge süresi olan 24 saat sonra alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtrelerden süzülüp KOİ analizleri yapılarak, pH değişiminin KOİ giderim verimi üzerine etkisi belirlenmiştir.

3.4.3.5. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

- Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi'nden alınan sintine suyu ile 5000 mg/L KOİ değerine sahip sentetik sintine suyu Tablo 3.3' te gösterildiği hacimlerde karıştırılmıştır.
- Karışım numunelerine $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] : 1/5$ oranında ($[Fe^{2+}] : 6$ mM, $[H_2O_2] : 30$ mM) Fenton oksidasyonu uygulanmıştır.
- 200 mL Fenton oksidasyonu çıkış numuneleri 250 mL'lik erlenlere aktarılmıştır.
- 1,5 g GAK/L dozajda granül aktif karbon numunelere eklenmiştir.
- Erlenler, termostatlı çalkalayıcıya yerleştirilmiştir.
- Termostatlı çalkalayıcı sıcaklığı 20°C, çalkalama hızı 170 dev/dak olarak ayarlanmıştır.
- Denge süresi olan 24 saat sonra alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtrelerden süzülüp KOİ analizleri yapılmıştır.
- Adsorpsiyon başlangıcı ve adsorpsiyon sonrası KOİ konsantrasyonlarına göre adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir..

Tablo 3.3 : Sentetik sintine suyu ile sintine suyu karışım hacimleri.

Sentetik Sintine Suyu Hacmi (mL)	Sintine Suyu Hacmi (mL)
0	500
50	450
100	400
150	350
200	300
250	250

3.4.4. Analizler ve Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.4.4.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Bu çalışmada, yapılan kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri Standart Methods 20th Edition 5220 D. Closed Reflux Colourimetric Method' a göre yapılmıştır.

3.4.4.2. Klorür (Cl)

Sintine suyunun karakterizasyonunu belirlemek için yapılan klorür (Cl⁻) analizleri Mohr yöntemi ile yapılmıştır.

3.4.4.3. Yağ –Gres

Sintine suyunun karakterizasyonu için yapılan yağ gres analizi Standart Methods 20th Edition 5520 D Soxhlet Extraction Method'a göre yapılmıştır.

3.4.4.4. Askıda Katı Madde (AKM)

Askıda katı madde analizleri sintine suyu karakterizasyonu için Standart Methods 20th Edition 2540 D. Total Suspended Solids Dried 103 - 105°C' e göre yapılmıştır.

3.4.4.5. Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM)

Bu çalışmanın sintine suyu karakterizasyonu aşamasında yapılan uçucu askıda katı madde analizleri Standart Methods 20th Edition 2540 E. Fixed and Volatile Solids Ignited at 550°C yöntemine göre yapılmıştır.

3.4.4.6. Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada, MERCK marka ya da eşdeğer saflıkta kimyasal maddeler (FeSO₄.7H₂O, Al₂(SO₄)₃.16H₂O, FeCl₃.6H₂O, H₂O₂, NaOH, H₂SO₄, K₂Cr₂O₇, HgSO₄, AgSO₄, K₂CrO₄, AgNO₃) ve 1,5 mm por çapında MERCK marka granül aktif karbon kullanılmıştır. Ağırlıkça %17±1 oranında Al₂O₃ içeren, yoğunluğu (20°C) 1,4±0.1 g/cm³ ve pH (20°C) (%5) 3±1 olan PAK kullanılmıştır.

4. BULGULAR

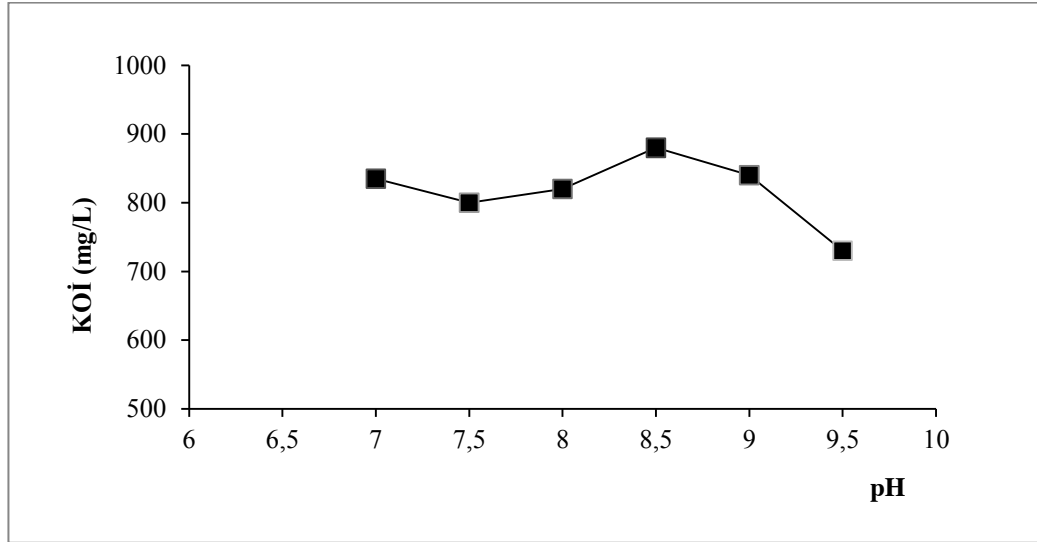
4.1. SİNTİNE SUYUNUN KOAGÜLASYON - FLOKÜLASYON İLE ARITILABİLİRLİĞİ SONUÇLARI

4.1.1. Demir Sülfat ile Yürütülen Deney Sonuçları

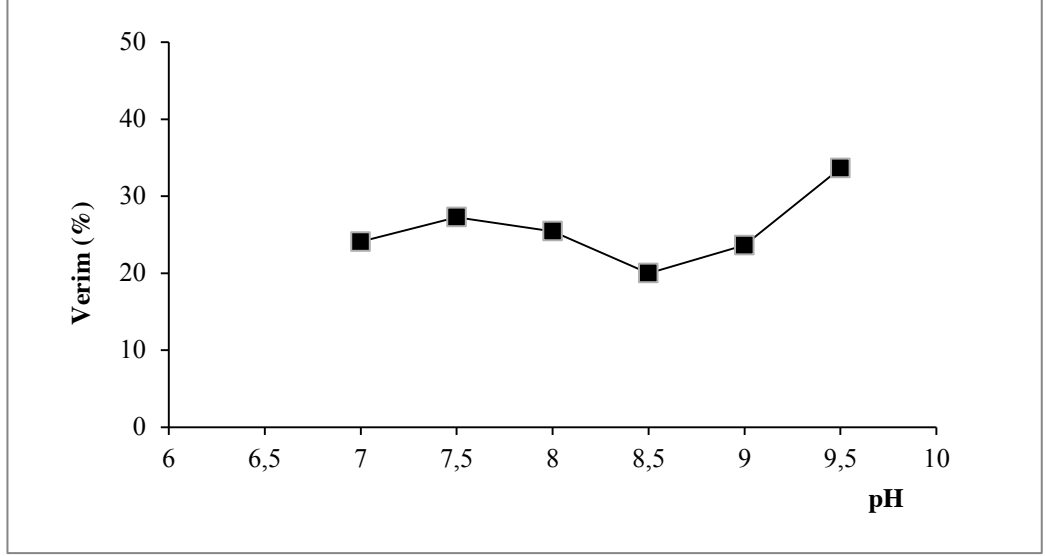
4.1.1.1. Demir Sülfat İçin Optimum pH Çalışmaları

Sintine suyunun koagülasyon - flokülasyon ile arıtılabilirlik çalışmalarında, numunelere 50 mg/L FeSO₄ ilave edilmiş ve pH değerleri 7 – 7,5 – 8 – 8,5 – 9 – 9,5 olarak ayarlanmıştır.

Numuneler, jar test düzeneğinde 100 dev/dak hızla 2 dakika hızlı, 30 dev/dak hızda 30 dakika yavaş karıştırıldıktan sonra 1 saat çöktürülmüştür. Çöktürme sonrası üst fazdan alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtrelerden süzildükten sonra KOİ analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.1 ve 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : pH'ın KOİ giderimi üzerine etkisi (FeSO₄: 50 mg/L).

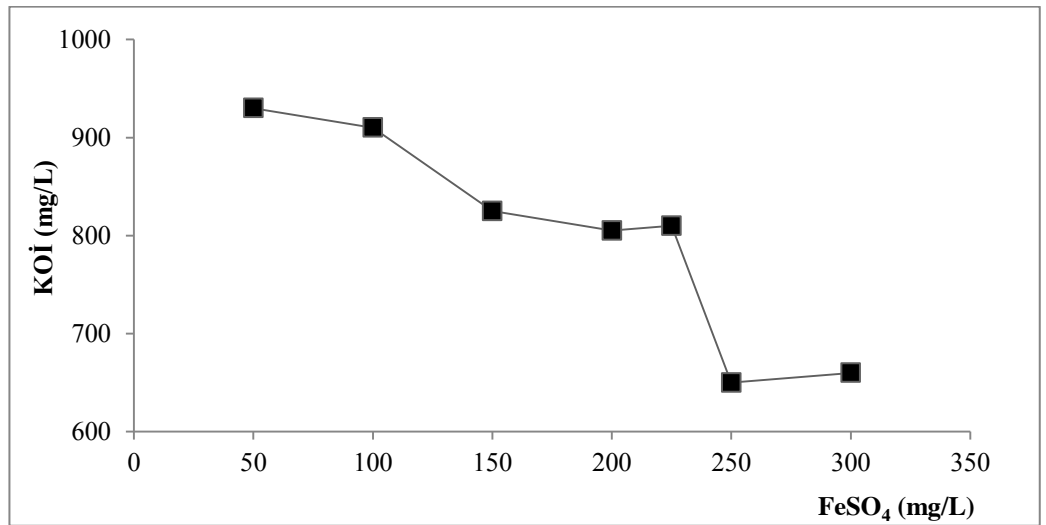


Şekil 4.2 : pH'nin KOİ giderim verimi üzerine etkisi (FeSO_4 : 50 mg/L).

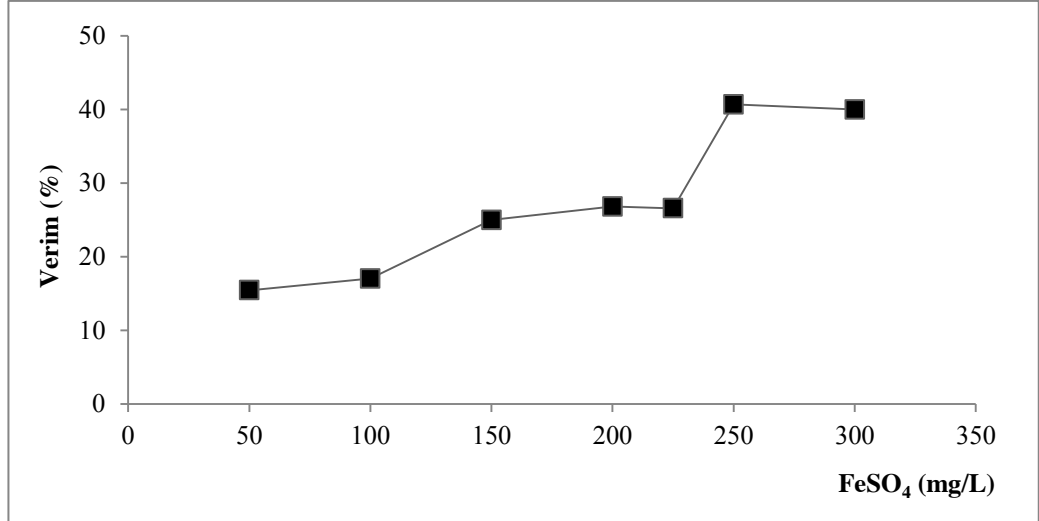
Şekil 4.2' de görüldüğü gibi pH 7 – 8,5 aralığında KOİ giderim verimi düşük oranlarda değişmekte iken pH 8,5' ten sonra % 14 oranında artmıştır ve en yüksek giderim verimi %34 oranında pH 9,5 değerinde elde edilmiştir.

4.1.1.2. Demir Sülfat için Optimum Dozaj Çalışmaları

Demir sülfat için optimum dozaj çalışmalarında, numunelere 50 – 100 – 150 – 200 – 225 – 250 – 300 mg/L FeSO_4 ilave edilmiştir. Optimum pH: 9,5 olarak belirlendiği için; pH 9,5' e ayarlanmıştır.



Şekil 4.3 : FeSO_4 dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi (pH: 9,5).



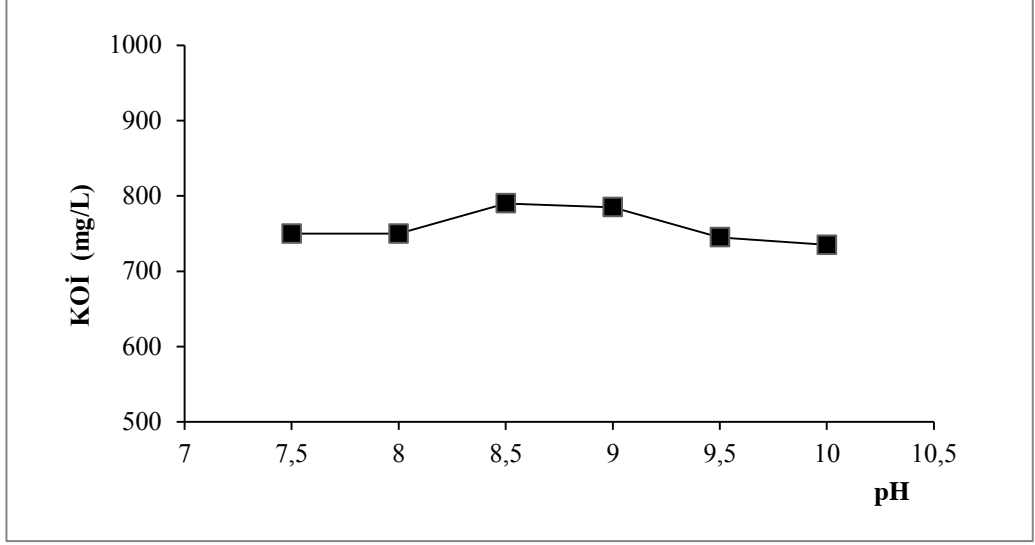
Şekil 4.4 : FeSO₄ dozajının KOİ giderim verimi üzerine etkisi (pH: 9,5).

FeSO₄ dozajı arttıkça KOİ giderim verimi artmıştır. 50 mg/L FeSO₄ dozajında %15 oranında KOİ giderim verimi elde edilmişken 250 mg/L FeSO₄ dozajında %41 oranında en yüksek KOİ giderim verimi bulunmuştur. FeSO₄ dozajının 300 mg/L'ye artması durumunda KOİ gideriminin değişmediği gözlenmiştir.

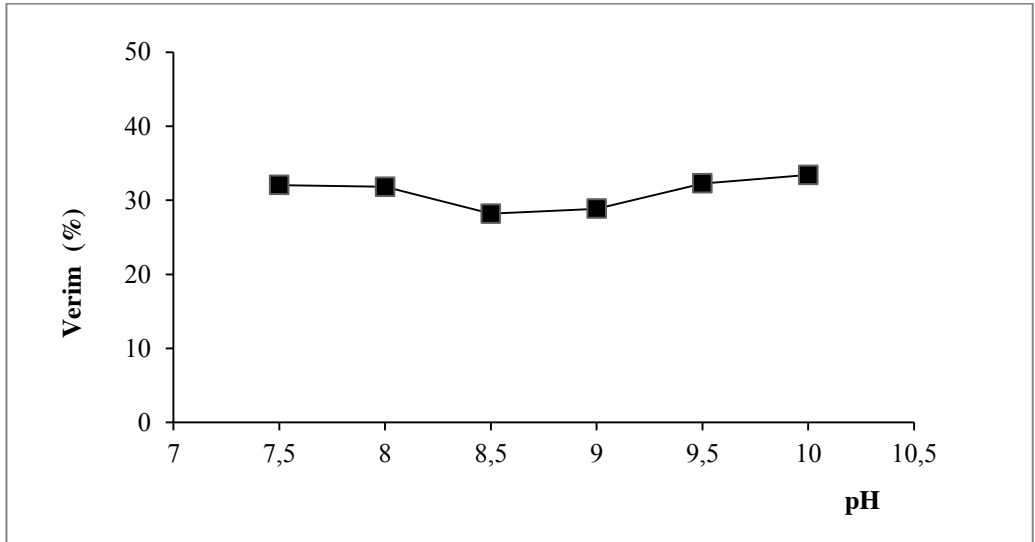
4.1.2. Demir Klorür ile Yürütülen Deney Sonuçları

4.1.2.1. Demir Klorür İçin Optimum pH Çalışması

Demir klorür kullanılarak yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında, numunelere 250 mg/L FeCl₃ ilave edilmiş pH değerleri 7,5 – 8 – 8,5 – 9 – 9,5 – 10 olarak ayarlanmıştır. Jar test sonrasında ölçülen KOİ konsantrasyonlarına göre pH'nın etkileri Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5 : pH'n KOİ giderimi üzerine etkisi (FeCl₃: 250 mg/L).

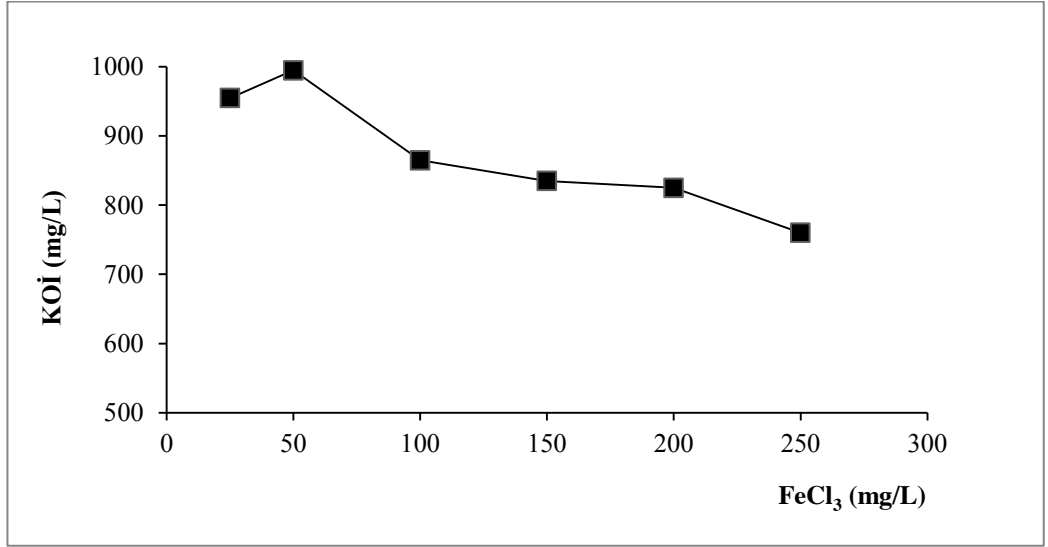


Şekil 4.6 : pH'n KOİ giderim verimi üzerine etkisi (FeCl₃: 250 mg/L).

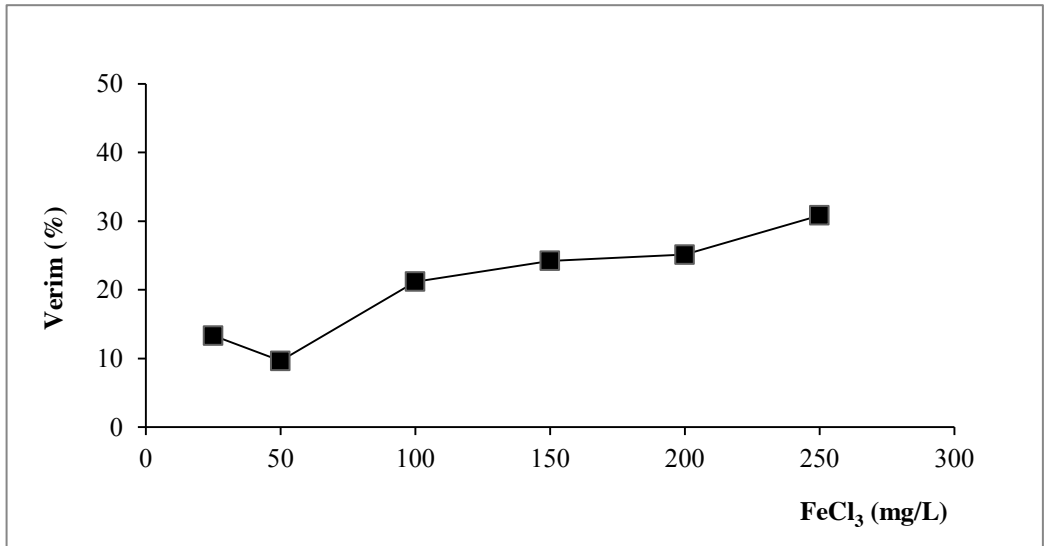
Şekil 4.6'da görüldüğü gibi pH değerinin değişmesinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi çok düşük oranlarda olduğu bulunmuştur. pH 7,5 – 10 aralığında KOİ giderim verimi %28 – 33 aralığında değişmektedir. En yüksek KOİ giderim verimi pH 10' da % 33 oranında elde edilmiştir.

4.1.2.2. Demir Klorür İçin Optimum Dozaj Çalışması

Demir klorür için optimum dozaj belirlenme çalışmalarında, numunelere 25 – 50 – 100 – 150 – 200 – 250 mg/L FeCl_3 ilave edilmiştir. pH 10' a ayarlanmıştır. Jar test sonrasında ölçülen KOİ konsantrasyonlarına göre pH'ın etkileri Şekil 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.7 : FeCl_3 dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi (pH: 10).



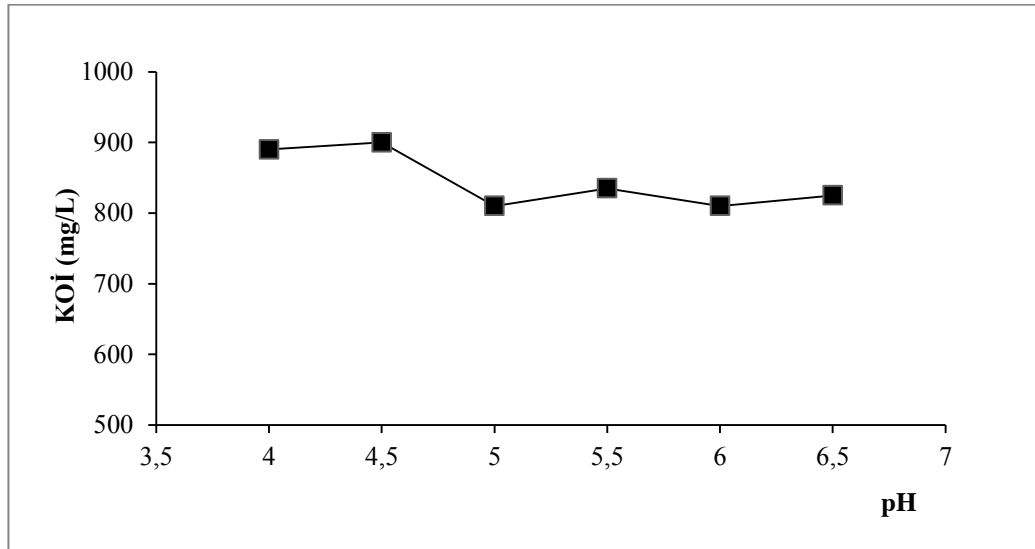
Şekil 4.8 : FeCl_3 dozajının KOİ giderim verimi üzerine etkisi (pH: 10).

Demir klorür dozajı 25 mg/L'den 50 mg/L'ye arttığı zaman KOİ konsantrasyonu 955 mg/L'den – 995 mg/L'ye yükselmiş olup; 50 mg/L'den 250 mg/L'ye arttıkça KOİ konsantrasyonu 760 mg/L' ye azalmış, KOİ giderim verimi ise %10 oranından %31 oranı yükselmiş ve maksimum KOİ giderim verimi tespit edilmiştir.

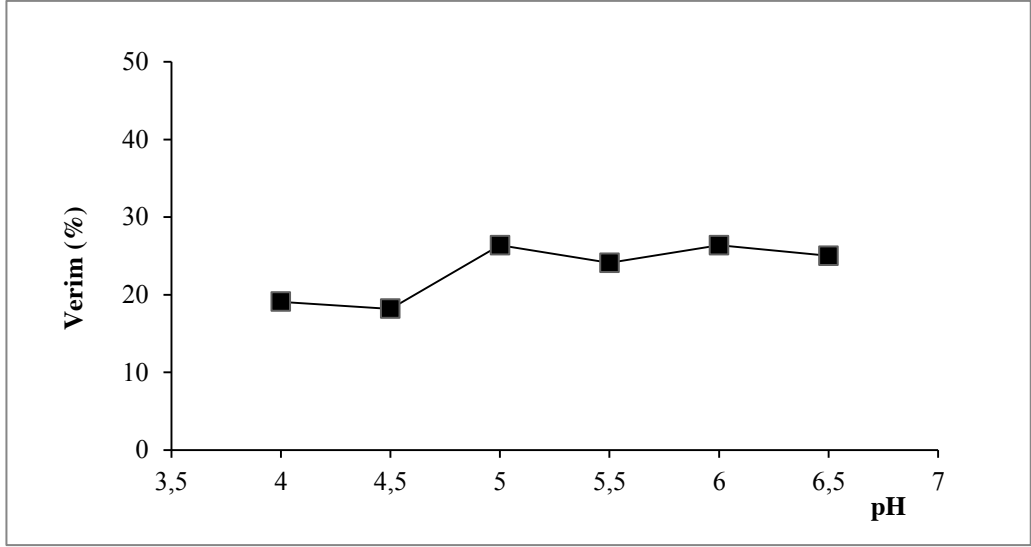
4.1.3. Alüminyum Sülfat (Alum) ile Yürütülen Deney Sonuçları

4.1.3.1. Alum için Optimum pH Çalışması

Sentine suyunun arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak Alum kullanılarak yapılan deneylerde, numunelere 100 mg/L Alum eklenmiştir. pH değerleri 4 – 4,5 – 5 – 5,5 – 6 – 6,5 olarak ayarlanmıştır. Jar test sonrasında ölçülen KOİ konsantrasyonlarına göre pH'nin etkileri Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9 : pH'nin KOİ giderimi üzerine etkisi (Alum: 100 mg/L).

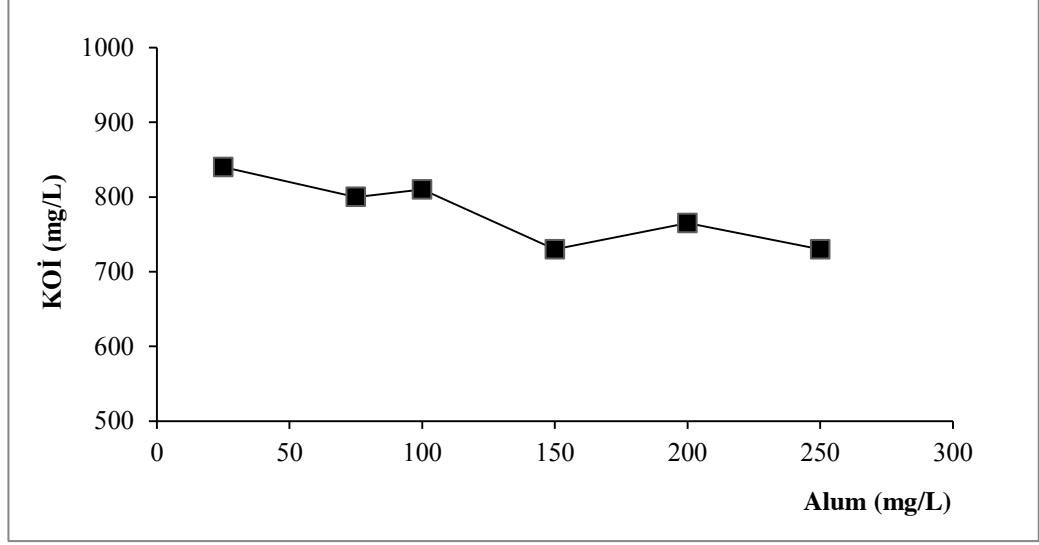


Şekil 4.10 : pH'ın KOİ giderim verimi üzerine etkisi (Alum: 100 mg/L).

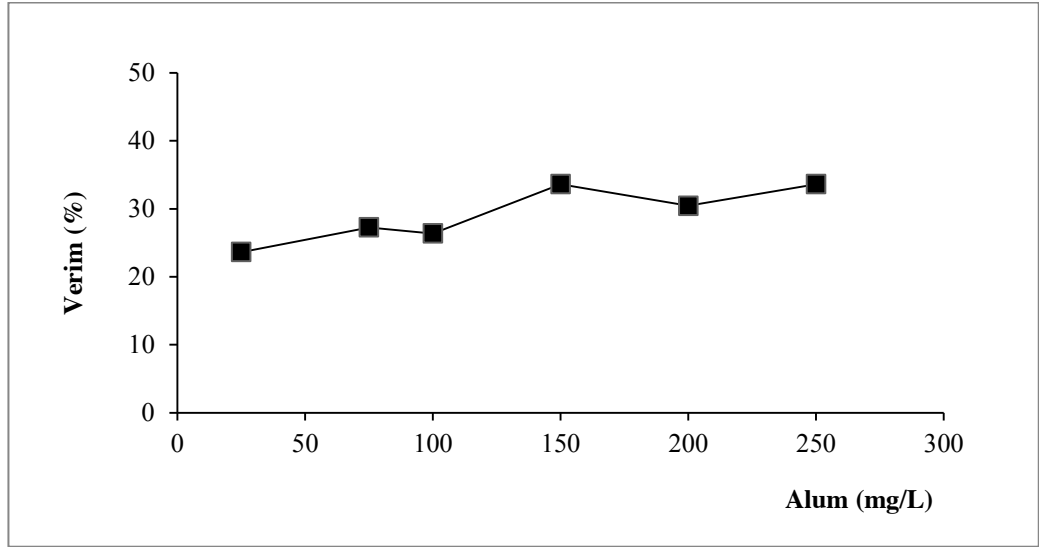
Alum için optimum pH çalışmalarında pH 4 – 4,5 değerlerinde KOİ giderim verimi %19 – 18 oranında değişirken pH 5'e yükseltildiği zaman KOİ giderim verimi %26 oranına yükselmiş ve en yüksek giderim verimi elde edilmiştir. pH 5'ten sonra KOİ giderim veriminin çok fazla değişmediği gözlenmiştir.

4.1.3.2 Alum için Optimum Dozaj Çalışması

Sentine suyunun arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak Alum kullanılarak yapılan deneylerin optimum dozaj çalışmasında, numunelere 25 – 75 – 100 – 150 – 200 – 250 mg/L Alum eklenmiştir. pH değerleri 5' e ayarlanmıştır. Jar test sonrasında ölçülen KOİ konsantrasyonlarına göre pH'ın etkileri Şekil 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.11 : Alum dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi (pH: 5).



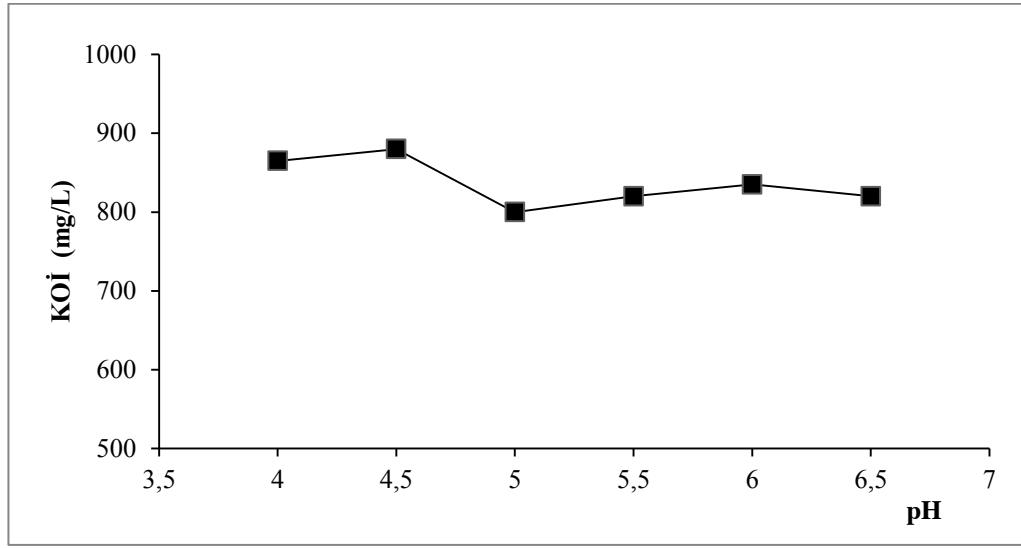
Şekil 4.12 : Alum dozajının KOİ giderim verimi üzerine etkisi (pH: 5).

Alum dozajının artması KOİ giderim verimini arttırmıştır. 25 mg/L Alum dozajında KOİ giderim verimi %24 oranında olup 150 mg/L Alum dozajında %34 oranına yükselmiştir. 150 mg/L ve 250 mg/L Alum dozajlarında KOİ giderim verimi aynı oranlarda bulunmuş ve optimum Alum dozajı 150 mg/L olarak belirlenmiştir.

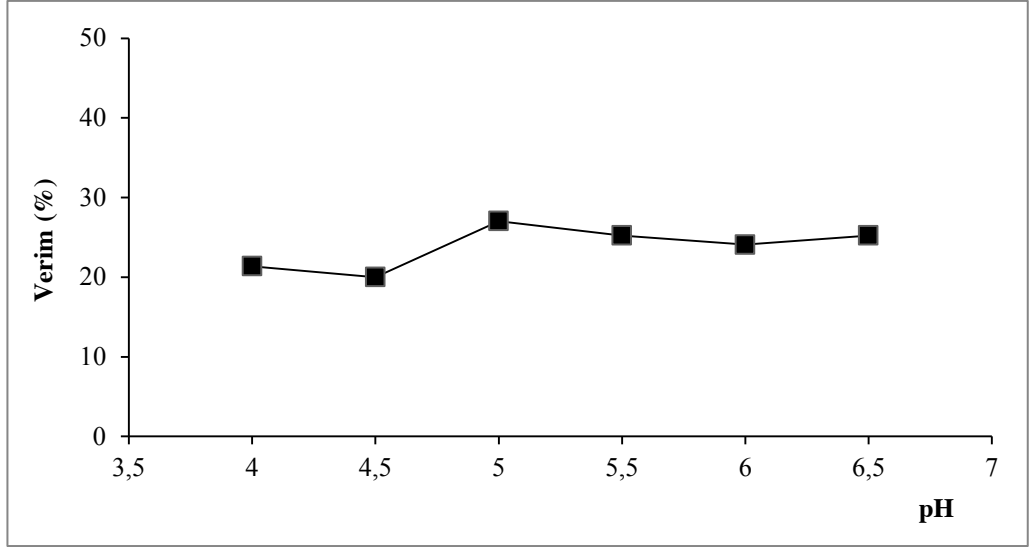
4.1.4. Polialüminyum Klorür (PAK) ile Yapılan Çalışmalar

4.1.4.1 PAK için Optimum pH Çalışması

Koagülasyon - flokülasyon ile arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak PAK kullanılarak yapılan deneylerde optimum pH değeri belirlerken; numunelere 150 mg/L PAK eklenmiştir. pH 4 – 4,5 – 5 – 5,5 – 6 – 6,5 olarak ayarlanmıştır. Jar test sonrasında ölçülen KOİ konsantrasyonlarına göre pH'nin etkileri Şekil 4.13 ve 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.13 : pH' in KOİ giderimi üzerine etkisi (PAK: 150 mg/L).

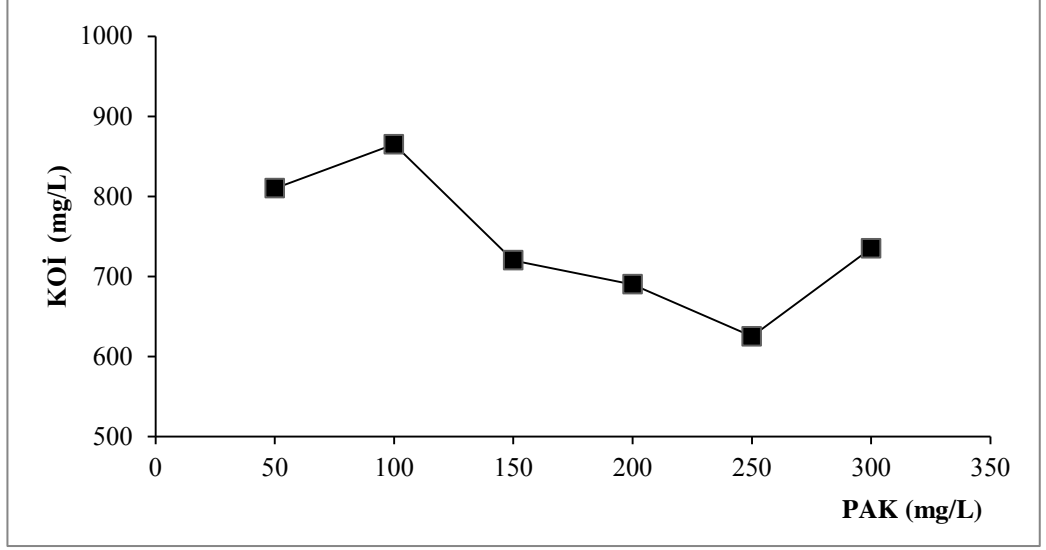


Şekil 4.14 : pH'ın KOİ giderim verimi üzerine etkisi (PAK: 150 mg/L).

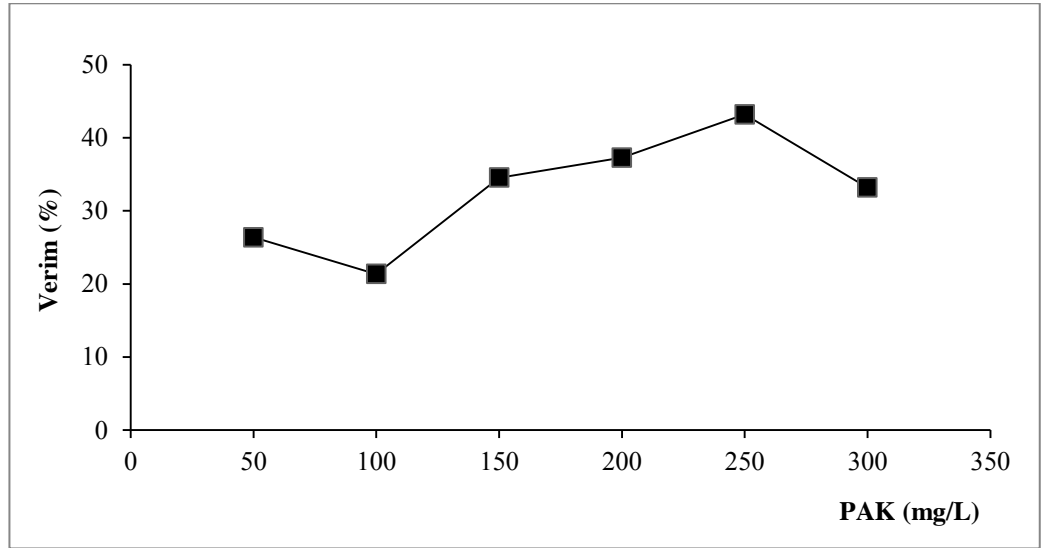
pH 4'te KOİ konsantrasyonu 865 mg/L ve KOİ giderim verimi %21 oranında iken pH değeri 5'e yükseldiği zaman KOİ konsantrasyonu 800 mg/L' ye düşmüş ve KOİ giderim verimi %27'ye yükselmiştir. pH 5'ten sonraki değişimler çok düşük oranda olduğu için optimum pH değeri 5 olarak tespit edilmiştir.

4.1.4.2 PAK için Optimum Dozaj Çalışması

Koagülasyon - flokülasyon ile arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak PAK kullanılarak yapılan deneylerde optimum pH değeri belirlerken; numunelere 50 – 100 – 150 – 200 – 250 – 300 mg/L PAK eklenmiştir. pH 5' e ayarlanmıştır. Jar test sonrasında ölçülen KOİ konsantrasyonlarına göre pH'ın etkileri Şekil 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.15 : PAK dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi (pH :5).



Şekil 4.16 : PAK dozajının KOİ giderim verimi üzerine etkisi (pH: 5).

50 mg/L PAK dozajında KOİ giderim verimi %26 oranında iken PAK dozajı 250 mg/L olduğu zaman KOİ giderim verimi %43 oranında en yüksek orana ulaşmıştır. PAK dozajı 300 mg/L'e yükseltildiğinde verim %33 oranına düşmüştür.

Tablo 4.1 : Sintine suyunun koagülasyon – flokülasyon ile arıtılması sonuçları.

Koagülant	Optimum pH	Optimum Dozaj (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Verim (%)
Demir Sülfat	9,5	250	650	41
Demir Klorür	10	250	760	31
Alum	5	150	730	34
PAK	5	250	625	43

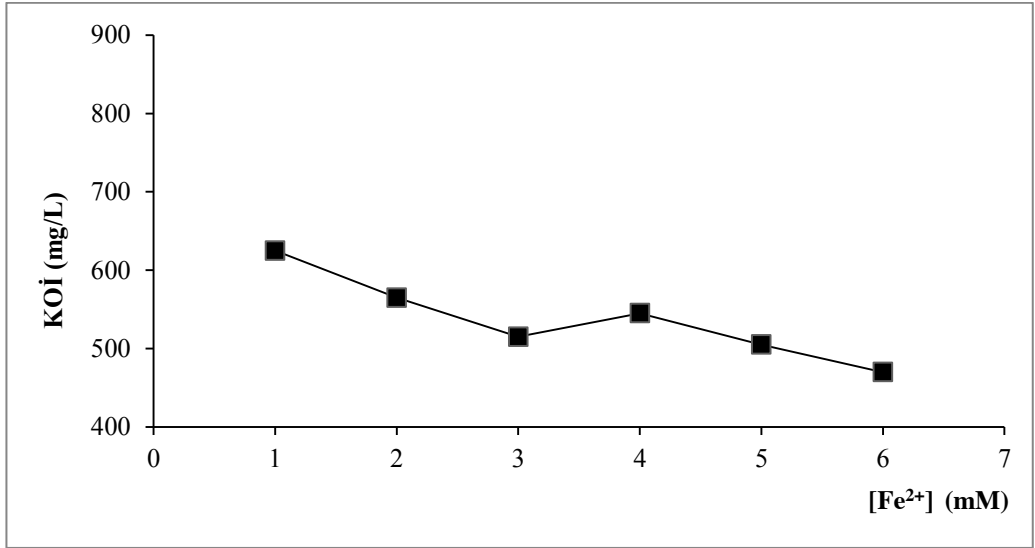
4.2. SİNTİNE SUYUNUN FENTON OKSİDASYONU İLE ARITILABİLİRLİK SONUÇLARI

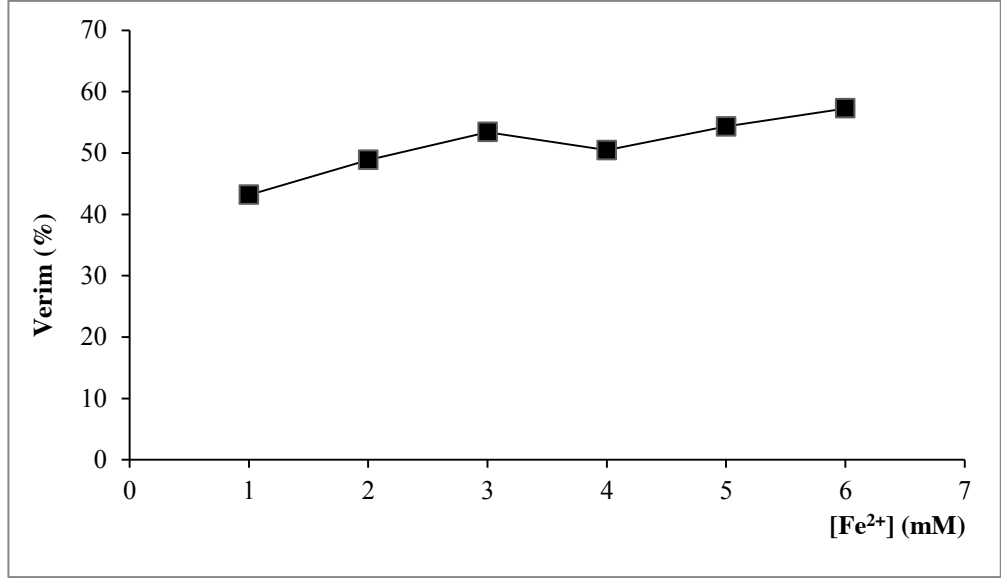
4.2.1. $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ Oranının KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Sintine suyunun fenton oksidasyonu ile arıtılabilirlik çalışmalarında, numunelerin sıcaklığı 20°C'ye ve pH değerleri 3'e ayarlanmıştır. $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranı 1/5, 1/10, 1/20 ve 1/30 oranlarını sağlayacak şekilde 1M $[\text{Fe}^{2+}]$ ve 2M $[\text{H}_2\text{O}_2]$ stok çözeltilerinden ilave edilmiştir. $[\text{Fe}^{2+}]$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]$ molariteleri Tablo 4.2 – 4.5 aralığında gösterilmiştir. Jar test düzeneğinde 200 dev/dak hızda 30 dakika karıştırma sonrası 2 saat oksidasyon için bekletilmiştir. Oksidasyon tamamlandıktan sonra üst fazdan alınan numunelerin pH değerleri 7,5 olarak ayarlanmıştır. Numuneler 2 saat çöktürmeye bırakılmıştır. Çöktürme sonrası supernatanttan alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtre ile süzildükten sonra KOİ analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.17 – 4.26 aralığındaki şekillerde verilmiştir.

Tablo 4.2 : $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1/5oranında $[\text{Fe}^{2+}]$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]$ molariteleri.

$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$
1	5	1/5
2	10	1/5
3	15	1/5
4	20	1/5
5	25	1/5
6	30	1/5

**Şekil 4.17 :** $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1/5oranında $[\text{Fe}^{2+}]$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]$ konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi.

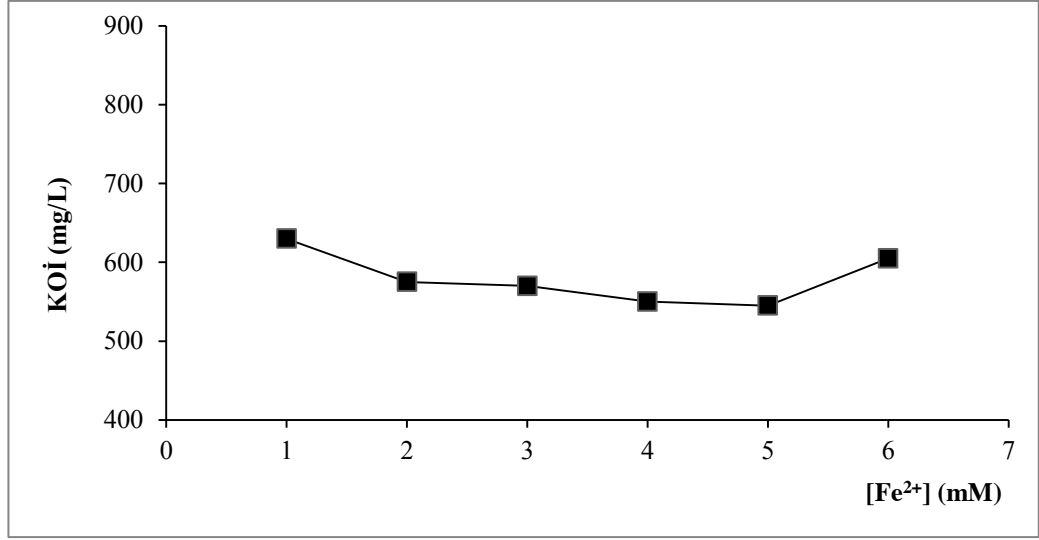


Şekil 4.18 : $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1/5 oranında $[\text{Fe}^{2+}]$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]$ konsantrasyonlarının KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

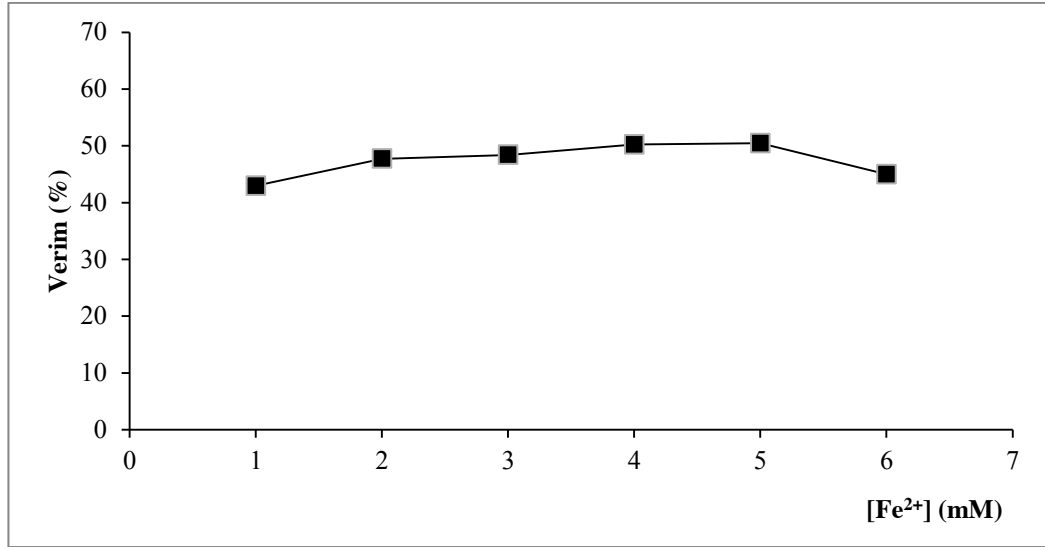
$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranı 1/5 olduğu zaman $[\text{Fe}^{2+}]$ konsantrasyonu arttıkça KOİ giderim verimi artmıştır ve $[\text{Fe}^{2+}]$ 6mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 30 mM iken KOİ giderim verimi %57 oranında en yüksek verim elde edilmiştir.

Tablo 4.3 : $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1/10 oranında $[\text{Fe}^{2+}]$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]$ molariteleri.

$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$
1	10	1/10
2	20	1/10
3	30	1/10
4	40	1/10
5	50	1/10
6	60	1/10



Şekil 4.19 : [Fe²⁺]/[H₂O₂] : 1/10 oranında [Fe²⁺] ve [H₂O₂] konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi.

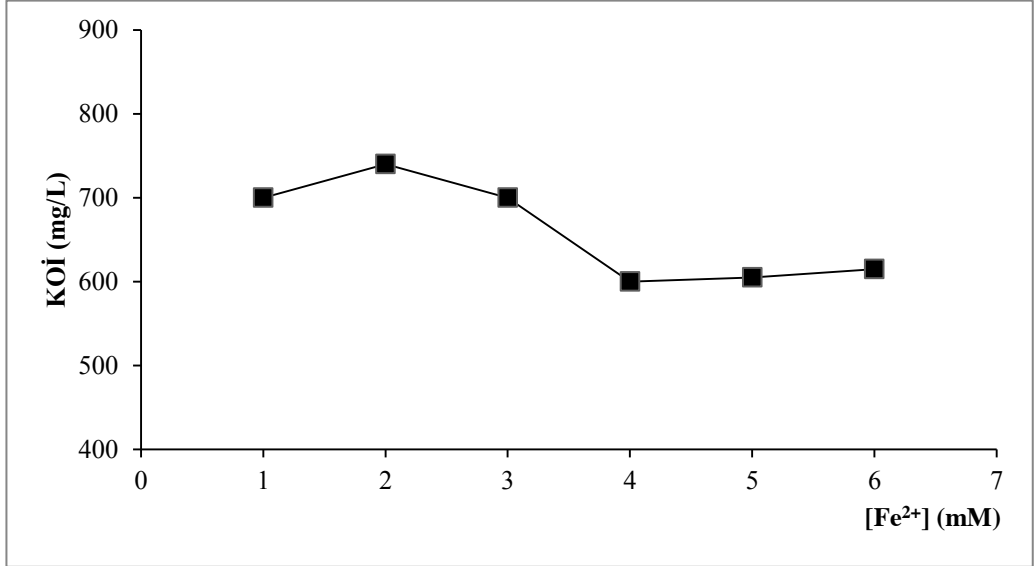


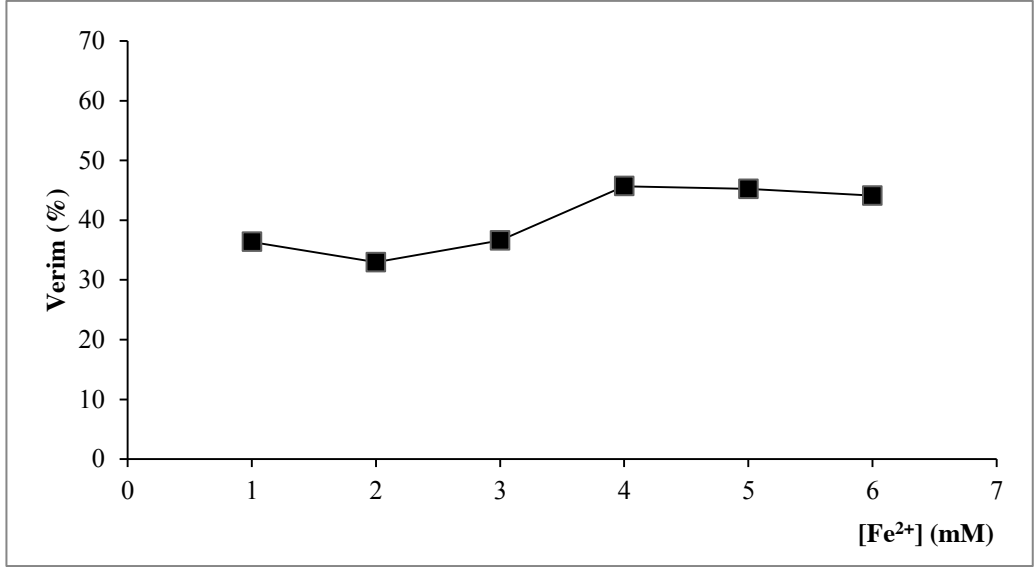
Şekil 4.20 : [Fe²⁺]/[H₂O₂] : 1/10 oranında [Fe²⁺] ve [H₂O₂] konsantrasyonlarının KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

[Fe²⁺] 1 mM olduğunda KOİ giderim verimi %43 oranında, [Fe²⁺] 2 mM ve [Fe²⁺] 3 mM konsantrasyonunda %48 oranına yükselmiş, [Fe²⁺] 4 mM ve 5 mM olduğunda %50 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiş, [Fe²⁺] 6 mM'a yükseldiğinde %45 oranına düşmüştür. [Fe²⁺]/[H₂O₂] 1/10 oranında [Fe²⁺] dozajı 4 mM olduğu zaman %50 oranında en yüksek KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Tablo 4.4 : $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1/20 oranında $[\text{Fe}^{2+}]$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]$ molariteleri.

$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$
1	20	1/20
2	40	1/20
3	60	1/20
4	80	1/20
5	100	1/20
6	120	1/20

**Şekil 4.21 :** $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1/20 oranında $[\text{Fe}^{2+}]$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]$ konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi.

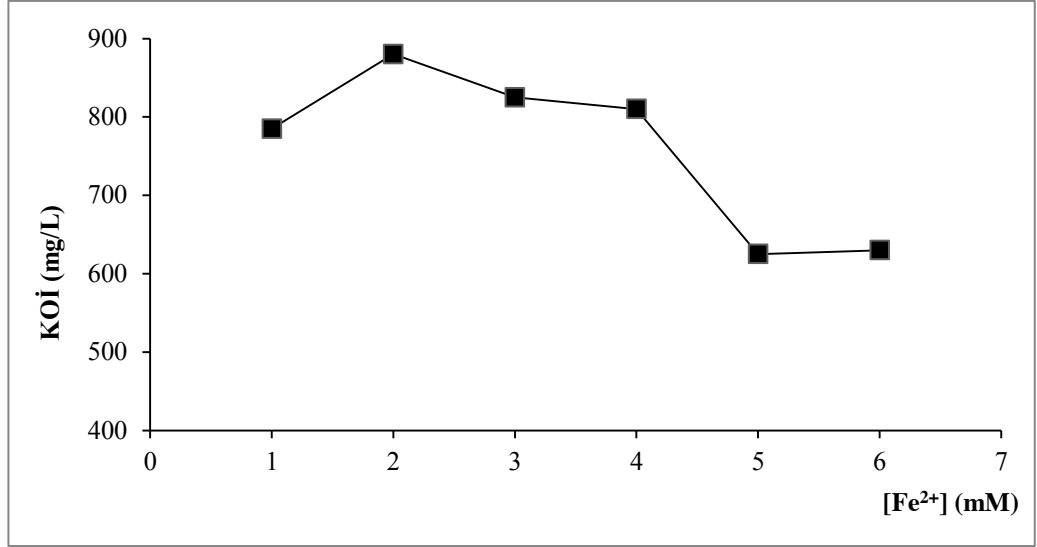


Şekil 4.22 : $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] : 1/20$ oranında $[\text{Fe}^{2+}]$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]$ konsantrasyonlarının KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

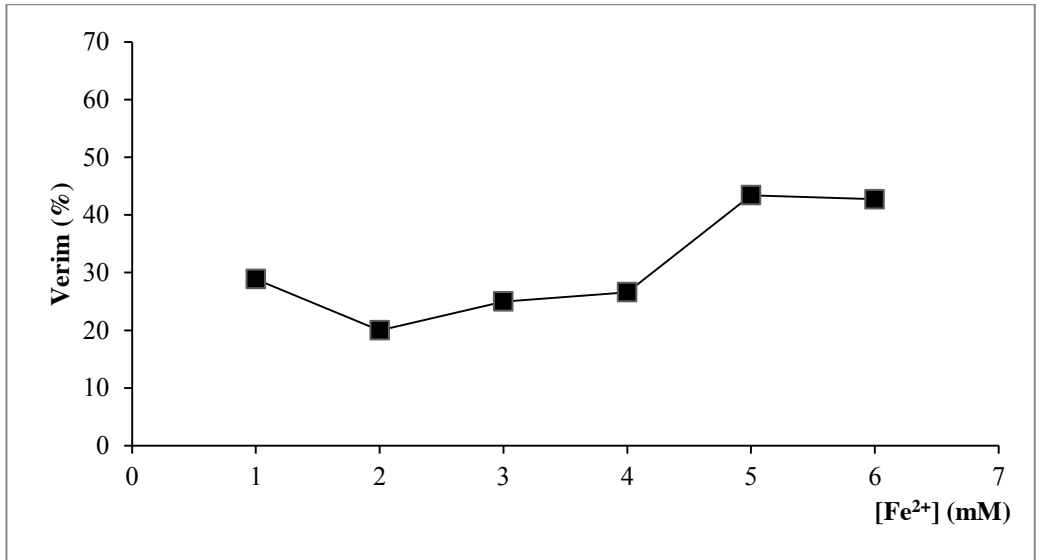
$[\text{Fe}^{2+}]$ konsantrasyonu 1 mM'den 4 mM'e artarken KOİ giderim verimi %36' dan %46' ya yükselmiştir. $[\text{Fe}^{2+}]$ konsantrasyonu 4 mM'dan 6 mM'e yükseldiğinde KOİ giderim verimi %46' dan %44' e düşmüştür. Bu oran ihmal edilecek kadar düşük olduğundan $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranı 1/20 için en uygun $[\text{Fe}^{2+}]$ konsantrasyonu 4 mM olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5 : $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] : 1/30$ oranında $[\text{Fe}^{2+}]$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]$ molariteleri.

$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$
1	30	1/30
2	60	1/30
3	90	1/30
4	120	1/30
5	150	1/30
6	180	1/30

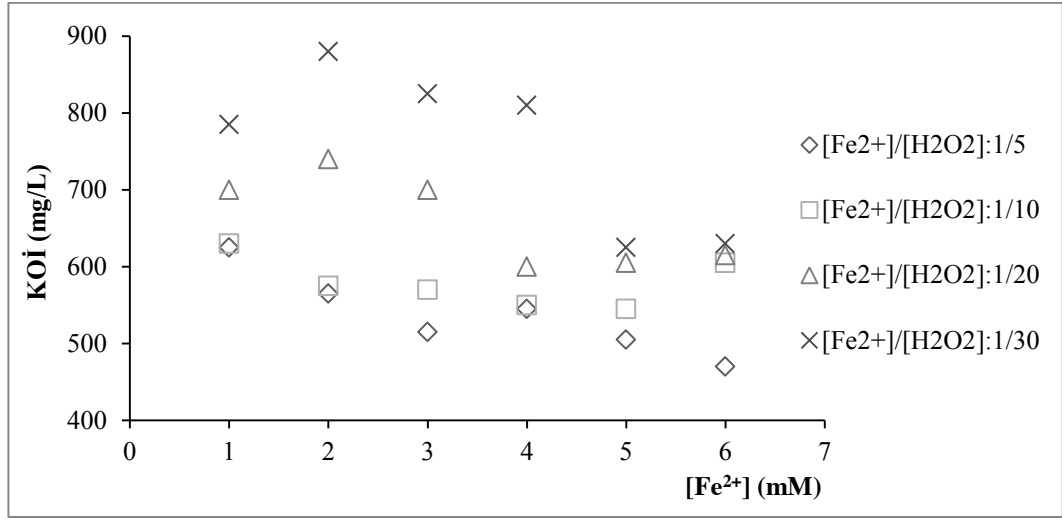


Şekil 4.23 : $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1/30 oranında $[\text{Fe}^{2+}]$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]$ konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi.

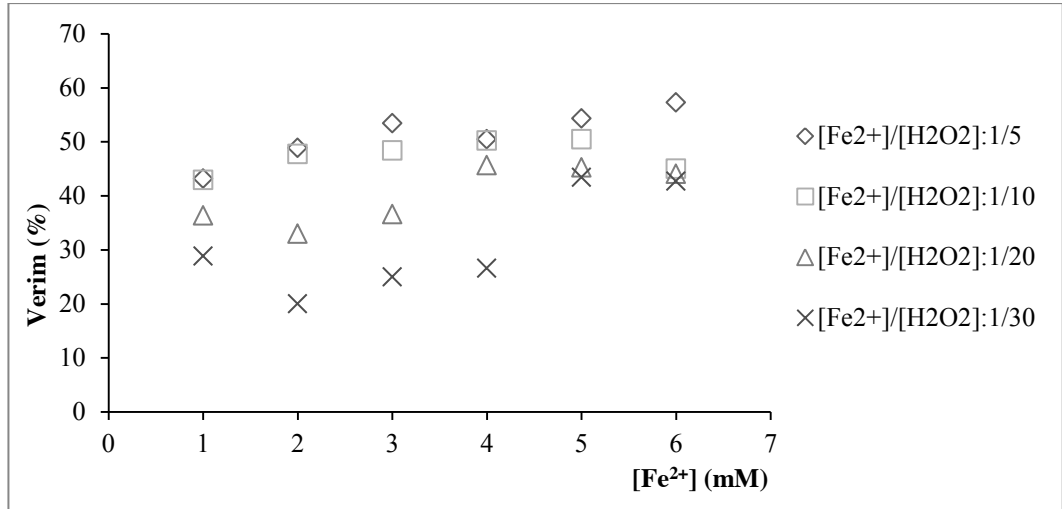


Şekil 4.24 : $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1/30 oranında $[\text{Fe}^{2+}]$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]$ konsantrasyonlarının KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranı 1/30 iken $[\text{Fe}^{2+}]$ 1 mM olduğunda KOİ giderim verimi %29 olarak bulunmuş ve $[\text{Fe}^{2+}]$ 2 mM'e yükseldiğinde verim %20 oranına düşmüştür. $[\text{Fe}^{2+}]$ dozajı 3 mM ve 4 mM olduğunda verim sırasıyla %25 – 27 olarak bulunmuştur. En yüksek KOİ giderim verimi %43 oranında $[\text{Fe}^{2+}]$ dozajı 5 mM ve 6 mM dozajlarında tespit edilmiş ve $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranı 1/30 iken $[\text{Fe}^{2+}]$ dozajı 5 mM elde edilmiştir.



Şekil 4.25 : [Fe²⁺]/[H₂O₂] : 1/5, 1/10, 1/20, 1/30 oranlarında [Fe²⁺] ve [H₂O₂] konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisinin karşılaştırılması.



Şekil 4.26 : [Fe²⁺]/[H₂O₂] : 1/5, 1/10, 1/20, 1/30 oranlarında [Fe²⁺] ve [H₂O₂] konsantrasyonlarının KOİ giderim verimi üzerine etkisinin karşılaştırılması.

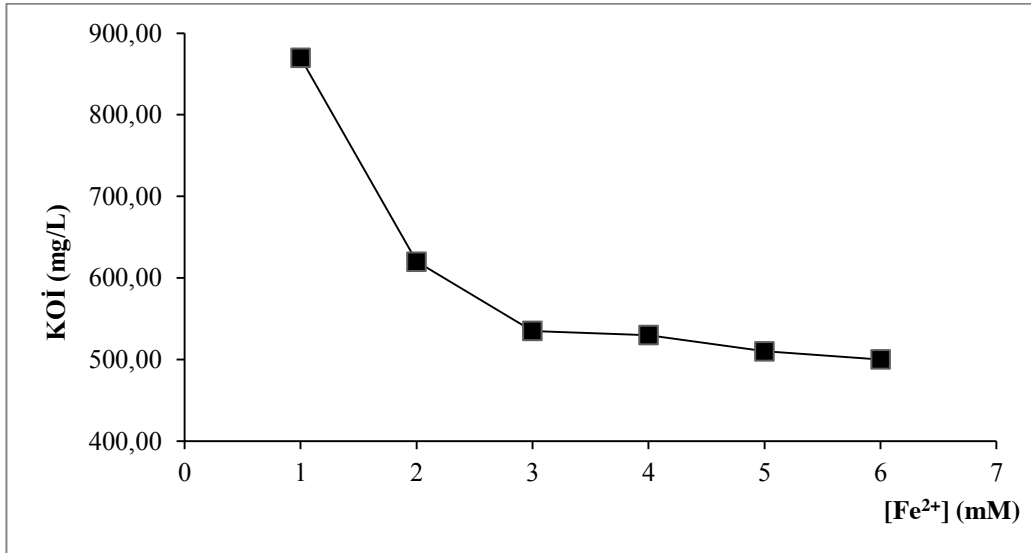
Şekil 4.26'da görüldüğü gibi [Fe²⁺]/[H₂O₂] oranı 1/5'den 1/30'a yükseldikçe KOİ giderim verimi %57 oranından %43 oranına düşmektedir. En iyi KOİ giderim oranı %57 oranında [Fe²⁺]/[H₂O₂] : 1/5 oranında elde edilmiş olup [Fe²⁺] 6 mM, [H₂O₂] 30 mM olarak belirlenmiştir.

4.2.2. $[\text{Fe}^{2+}]$ Konsantrasyonunun KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

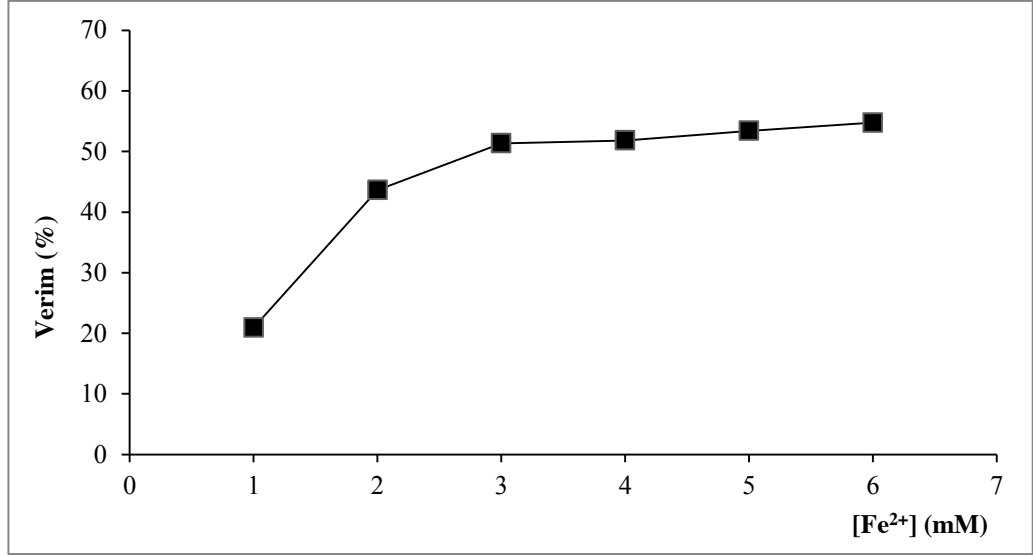
Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirlik çalışmalarında, optimum $[\text{Fe}^{2+}]$ konsantrasyonunu belirlemek $[\text{H}_2\text{O}_2]$ konsantrasyonu 30 mM sabit tutularak $[\text{Fe}^{2+}]$ 1mM – 6mM aralığında değiştirilmiştir. Fenton oksidasyonu sonrası yapılan KOİ analizleri sonuçları Şekil 4.27 ve 4.28’de gösterilmiştir. $[\text{Fe}^{2+}]$ molariteleri Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6 : $[\text{Fe}^{2+}]$ molariteleri ve $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranları ($[\text{H}_2\text{O}_2]$: 30 mM).

$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$
1	30	1/30
2	30	1/15
3	30	1/20
4	30	1/7,5
5	30	1/6
6	30	1/5



Şekil 4.27 : $[\text{Fe}^{2+}]$ konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi ($[\text{H}_2\text{O}_2]$: 30 mM).



Şekil 4.28 : [Fe²⁺] konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi (H₂O₂: 30 mM).

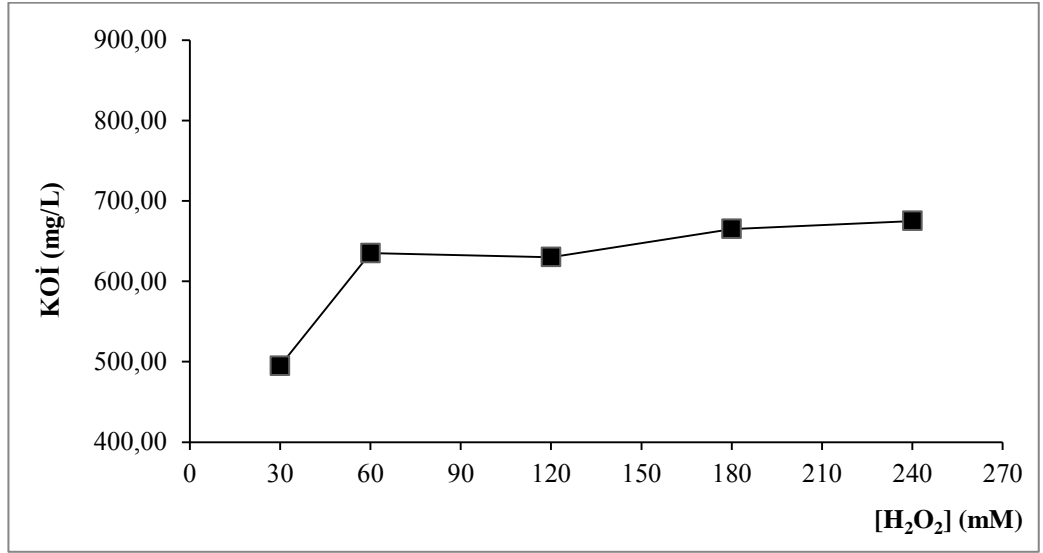
Şekil 4.28’de görüldüğü gibi [Fe²⁺] konsantrasyonu arttıkça KOİ giderim verim artmıştır. [Fe²⁺] 1 mM’dan 6 mM’a arttığında KOİ giderim verimi %21 oranından %55 oranın en yükselmiştir.

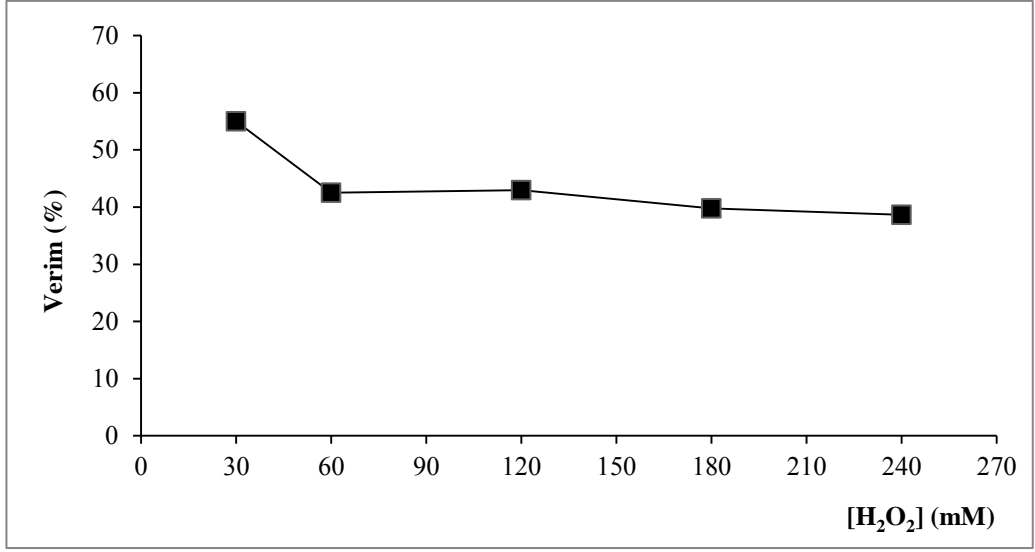
4.2.3. [H₂O₂] Konsantrasyonun KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında, optimum [H₂O₂] konsantrasyonunu belirlemek için [Fe²⁺] konsantrasyonu 6 mM sabit tutularak [H₂O₂] 30 mM – 240 mM aralığında değiştirilmiştir. Fenton oksidasyonu sonrası yapılan KOİ analizleri sonuçları Şekil 4.29 ve 4.30’da gösterilmiştir. [H₂O₂] molaritesinin değişimi Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7 : $[H_2O_2]$ molariteleri ve $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ oranları ($[Fe^{2+}]$: 6mM).

$[Fe^{2+}]$ (mM)	$[H_2O_2]$ (mM)	$[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$
6	30	1/5
6	60	1/10
6	120	1/20
6	180	1/30
6	240	1/40

**Şekil 4.29 :** $[H_2O_2]$ konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi ($[Fe^{2+}]$: 6 mM).



Şekil 4.30 : [H₂O₂] konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi ([Fe²⁺]: 6 mM).

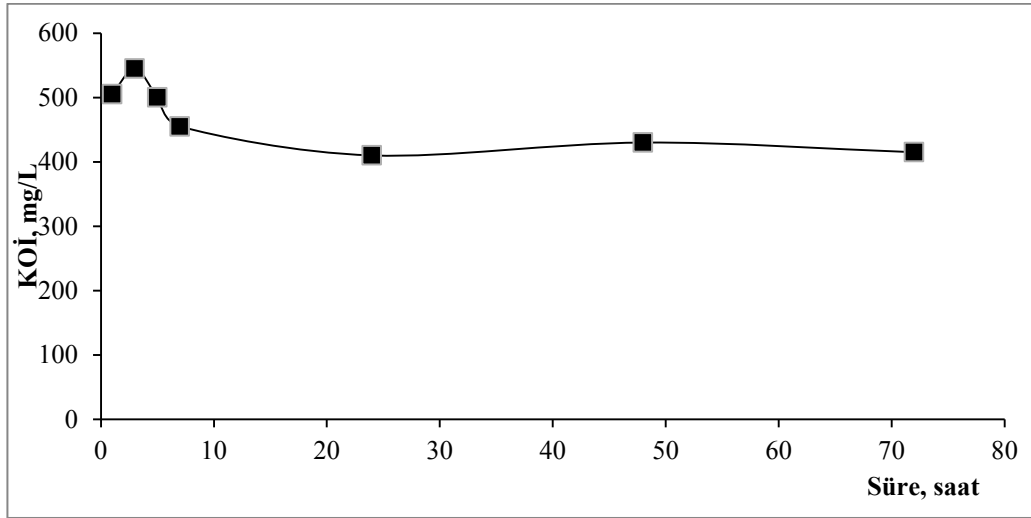
[H₂O₂] konsantrasyonu arttıkça KOİ giderim verimi düşmüştür. [H₂O₂] 30 mM iken verim %55 oranında, [H₂O₂] konsantrasyonu 240 mM olduğunda verim %39 oranında elde edilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi [H₂O₂] konsantrasyonu 30 mM olarak tespit edilmiştir.

4.3. SİNTİNE SUYUNUN FENTON OKSİDASYONU SONRASI GRANÜL AKTİF KARBON ADSORPSİYONU İLE ARITILABİLİRLİK SONUÇLARI

Sintine suyunun granül aktif karbon adsorpsiyonu ile arıtılabilirliği çalışmaları fenton oksidasyonu çıkış sularına uygulanmıştır. Fenton oksidasyonu için optimum [Fe²⁺] konsantrasyonu 6 mM, optimum [H₂O₂] konsantrasyonu 30 mM ve optimum [Fe²⁺]/[H₂O₂] oranı 1/5 olarak uygulanmış ve üst fazdan alınan numunelerde granül aktif karbon adsorpsiyonu çalışmaları yürütülmüştür. Fenton oksidasyonu sonrası 560 mg/L KOİ konsantrasyonu elde edilmiştir.

4.3.1. Denge Süresinin Belirlenmesi

Granül aktif karbon adsorpsiyonu çalışmalarında denge süresinin belirlenmesi için numunelere 1 g/L granül aktif karbon ilave edilmiştir. Termostat ayarlı çalkalayıcıda 25°C’ de 170 dev/dak çalkama hızında 1, 3, 5, 7, 24, 48 ve 72 saatlerde alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtre ile süzülerek KOİ analizleri yapılmıştır. Denge süresi için yapılan KOİ analizleri sonuçları Şekil 4.31’de gösterilmiştir

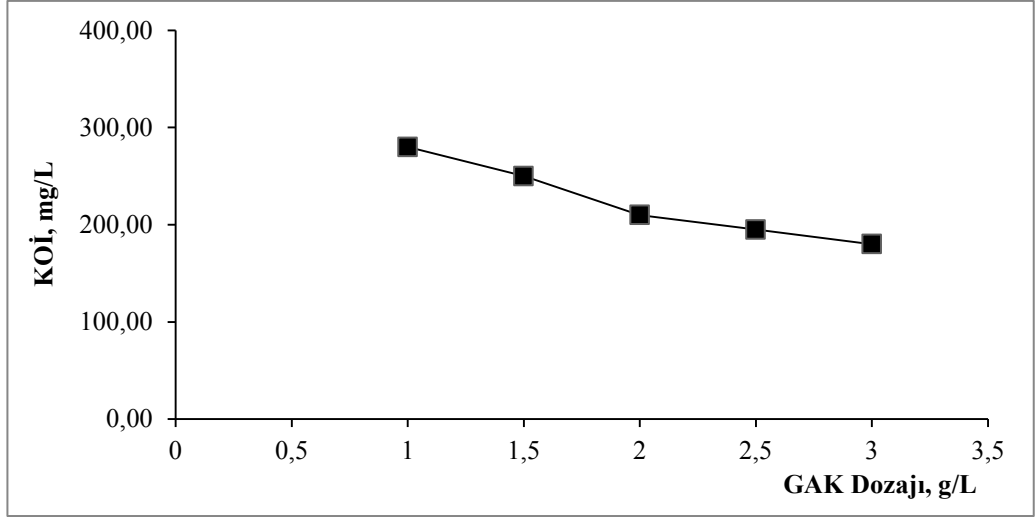


Şekil 4.31 : Denge süresinin KOİ giderimi üzerine etkisi.

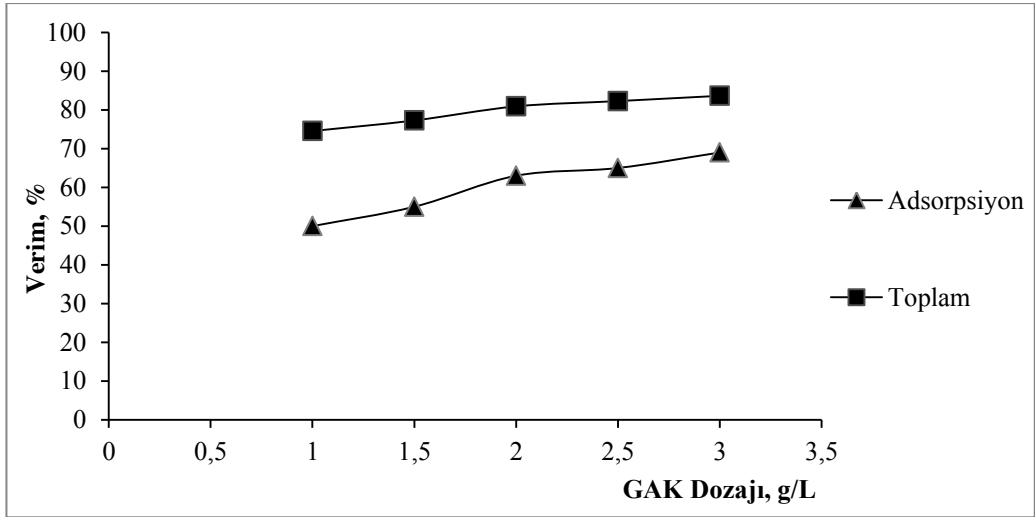
Denge süresi için yürütülen çalışmalarda 24 saat sonunda 410 mg/L KOİ konsantrasyonu ile en düşük KOİ konsantrasyonu elde edilmiş olup denge süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.

4.3.2. Adsorban (Granül Aktif Karbon) Dozajının KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Adsorban dozajının KOİ giderim verimi üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda, numunelere farklı dozajlarda (1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 g GAK/L) granül aktif karbon ilave ederek termostat ayarlı çalkalayıcıda 25°C’ de 170 dev/dak çalkama hızında çalkalanmıştır. 24 saat sonunda alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtre ile süzülmüştür. KOİ analizleri yapılmıştır. Sonuçları Şekil 4.32 ve 4.33’te gösterilmiştir.



Şekil 4.32 : Granül aktif karbon dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi.

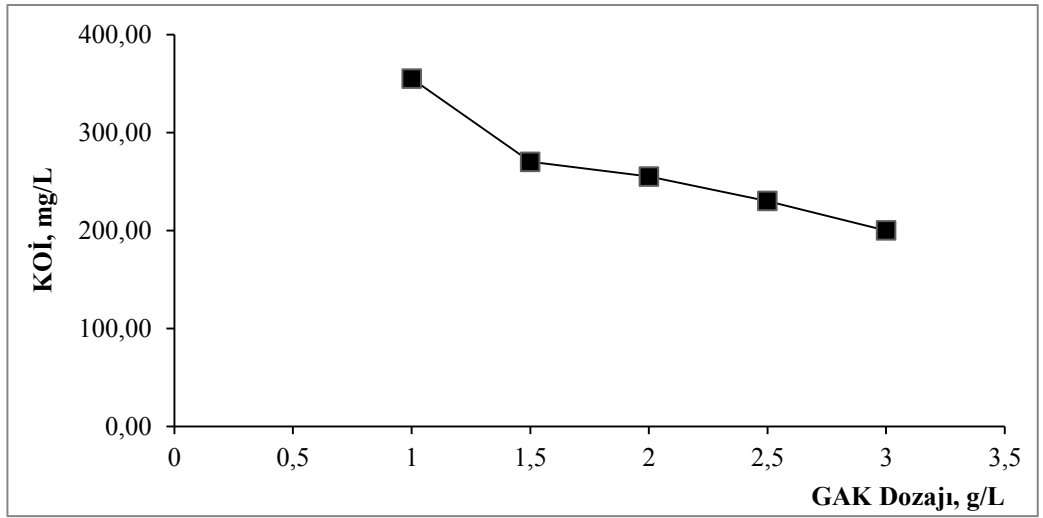


Şekil 4.33 : Granül aktif karbon dozajının KOİ giderim verimleri üzerine etkisi.

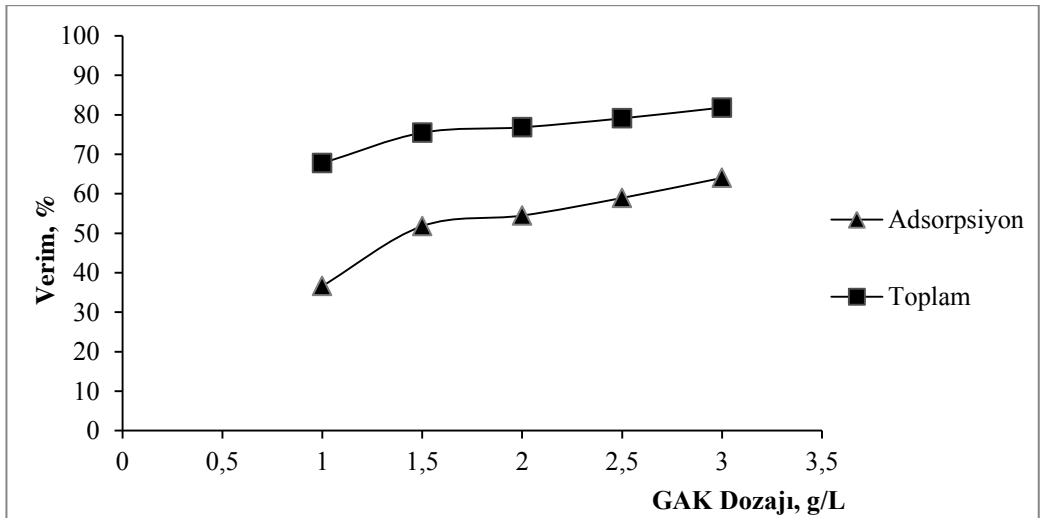
Granül aktif karbon dozajı arttıkça KOİ giderim verimi artmıştır. 1 g GAK/L adsorban dozajında %75 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 2 g GAK/L dozajında verim %81 oranına yükselmiştir. 3 g GAK/L dozajında ise %84 oranında yükselmiştir. Ancak bu yükselme düşük bir oran olarak kabul edildiği için optimum granül aktif karbon dozajı 2 g GAK/L seçilmiştir.

4.3.3. Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi

15°C, 20°C, 25°C ve 30°C' lerde numunelere 1, 1,5, 2, 2,5, 3 g GAK/L dozajlarında granül aktif karbon eklenerek adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Numuneler termostat ayarlı çalkalayıcıya yerleştirilmiştir ve 170 dev/dak çalkalama hızında çalıştırılmıştır. 24 saat bekletilen numuneler 0,45µm şırınga ucu filtre ile süzildükten sonra yapılan KOİ analizleri sonuçları Şekil 4.34 – 4.43 aralığındaki şekillerde gösterilmiştir.

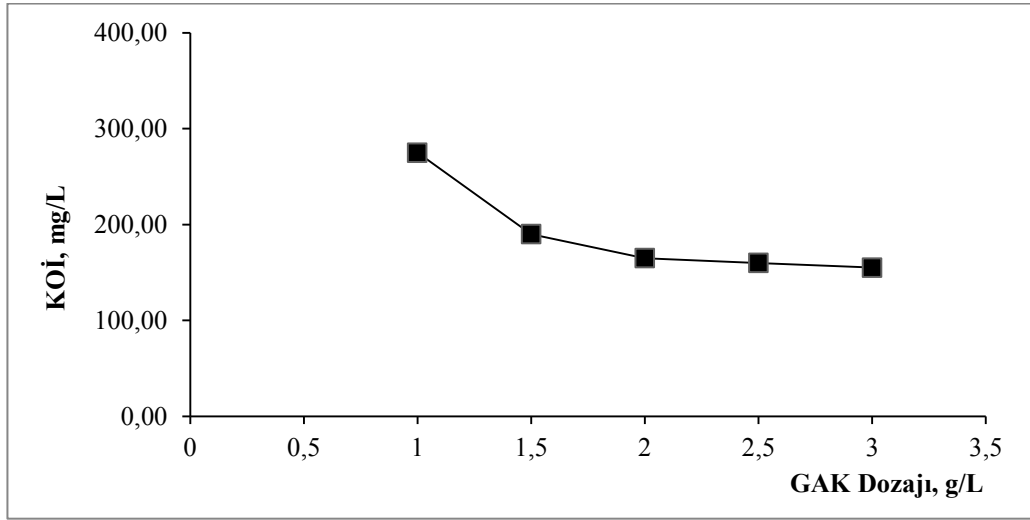


Şekil 4.34 : 15°C'de granül aktif karbon dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi.

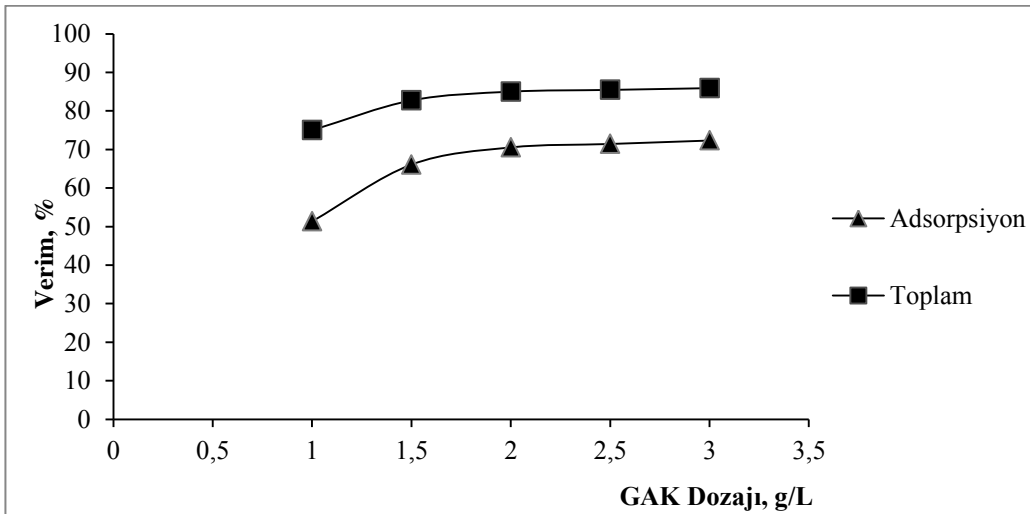


Şekil 4.35 : 15°C'de granül aktif karbon dozajının KOİ giderim verimleri üzerine etkisi.

15°C’de granül aktif karbon dozajı arttıkça KOİ giderimi azalmış ve KOİ giderim verimi artmıştır. 1 g GAK/L granül aktif karbon dozajında KOİ giderim verimi %68 oranında bulunmuştur. 1,5 g GAK/L granül aktif karbon dozajında KOİ giderim verimi %75 oranına artmışken 3 g GAK/L granül aktif karbon dozajında KOİ giderim verimi aynı oranda artış gösterip %82 oranına yükselmiştir.

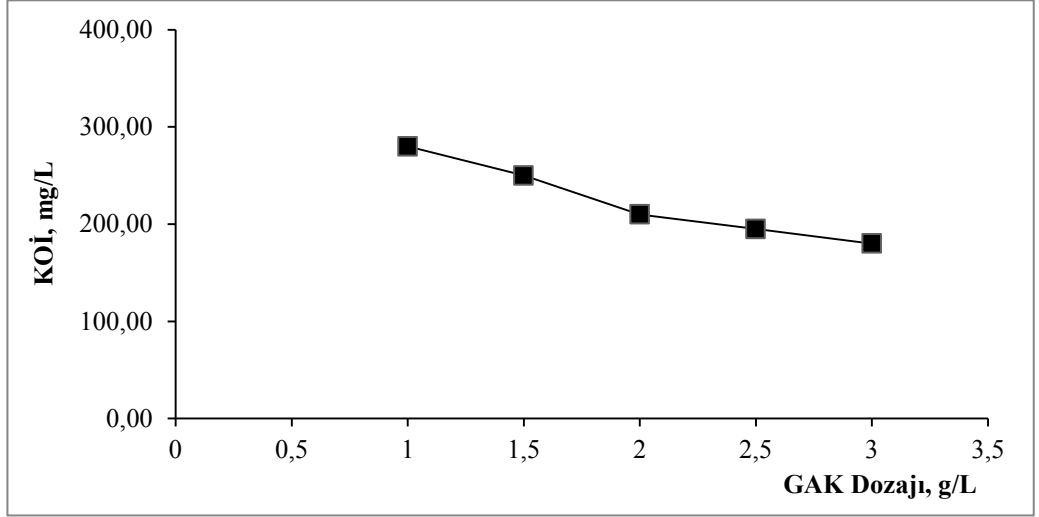


Şekil 4.36 : 20°C’de granül aktif karbon dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi.

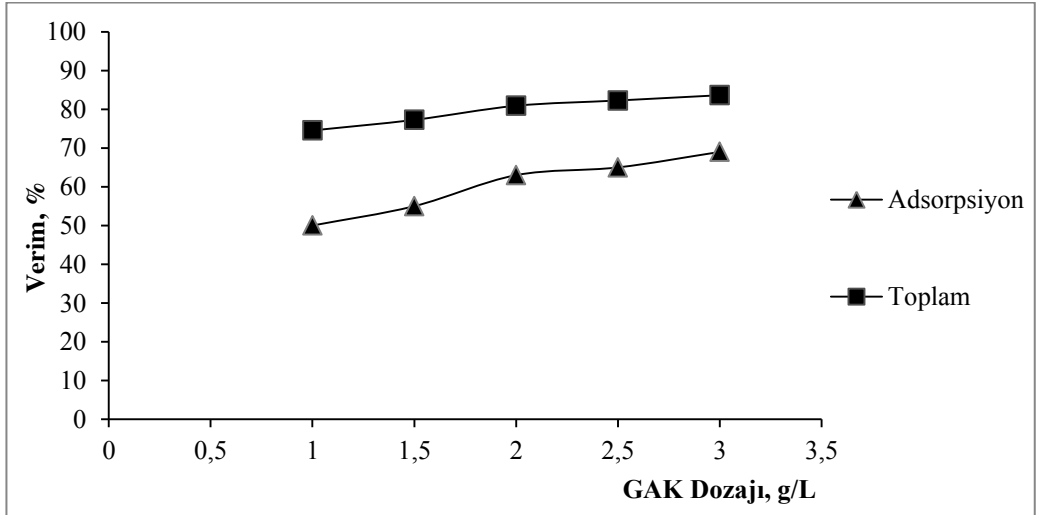


Şekil 4.37 : 20°C’de granül aktif karbon dozajının KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Sıcaklık 20°C’de granül aktif karbon karbon dozajı 1 g GAK/L olduğu zaman KOİ giderim verimi %75 oranında iken 1,5 GAK/L granül aktif karbon ilavesinde KOİ giderim verimi %83’ oranında yükselmiştir. Granül aktif karbon dozajının daha fazla artması KOİ giderim verimi üzerine çok fazla bir etki göstermemiştir.

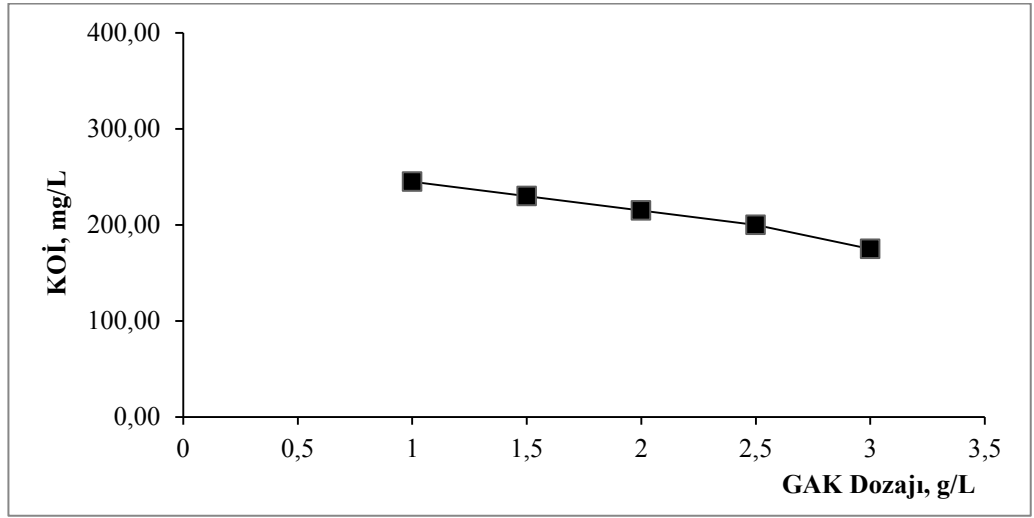


Şekil 4.38 : 25°C’de granül aktif karbon dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi.

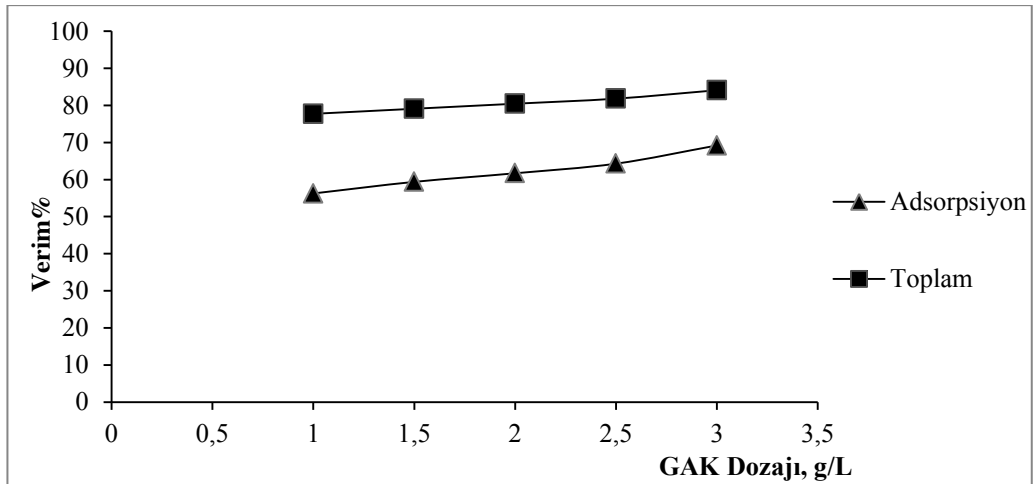


Şekil 4.39 : 25°C’de granül aktif karbon dozajının KOİ giderim verimleri üzerine etkisi.

25°C sıcaklıkta granül aktif karbon dozajı arttıkça KOİ giderim verimi artmaktadır. 1 g GAK/L granül aktif karbon dozajında KOİ giderim verimi %75 oranında olup 2 g GAK/L dozajında KOİ giderim verimi %81 oranına yükselmiştir. Granül aktif karbon dozajının 2 g GAK/L'den daha fazla artması KOİ giderim verimini %2 oranında etkilemiştir.

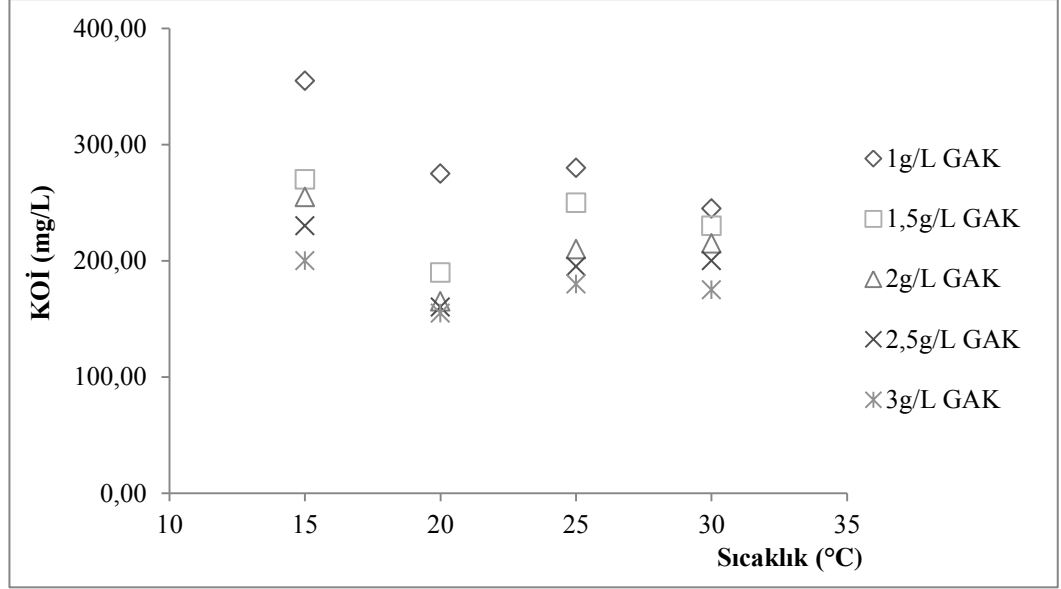


Şekil 4.40 : 30°C'de granül aktif karbon dozajının KOİ giderimi üzerine etkisi.

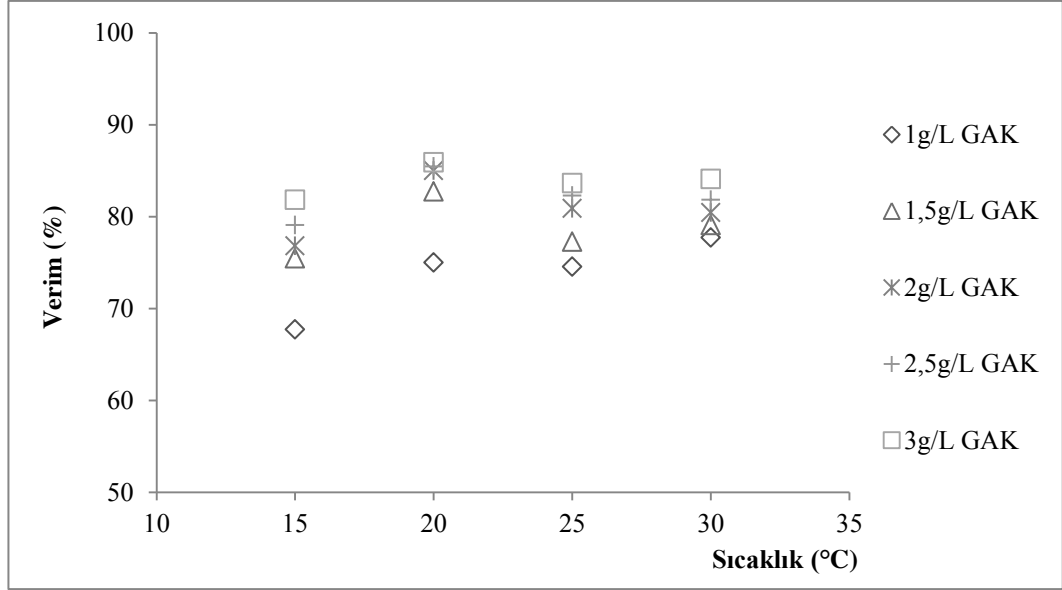


Şekil 4.41 : 30°C'de granül aktif karbon dozajının KOİ giderim verimleri üzerine etkisi.

Sıcaklık 30°C’de granül aktif karbon dozajı arttıkça KOİ giderimi azalmış, KOİ giderim verimi artmıştır. Granül aktif karbon dozajı 1 g GAK/L’den 3 g GAK/L’ye yükseldiğinde KOİ giderim verimi %78 oranından %84 oranına yükselmiştir.



Şekil 4.42 : 1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 g GAK/L adsorban dozajlarında adsorpsiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerine etkisi (T: 15°C, 20°C, 25°C, 30°C).

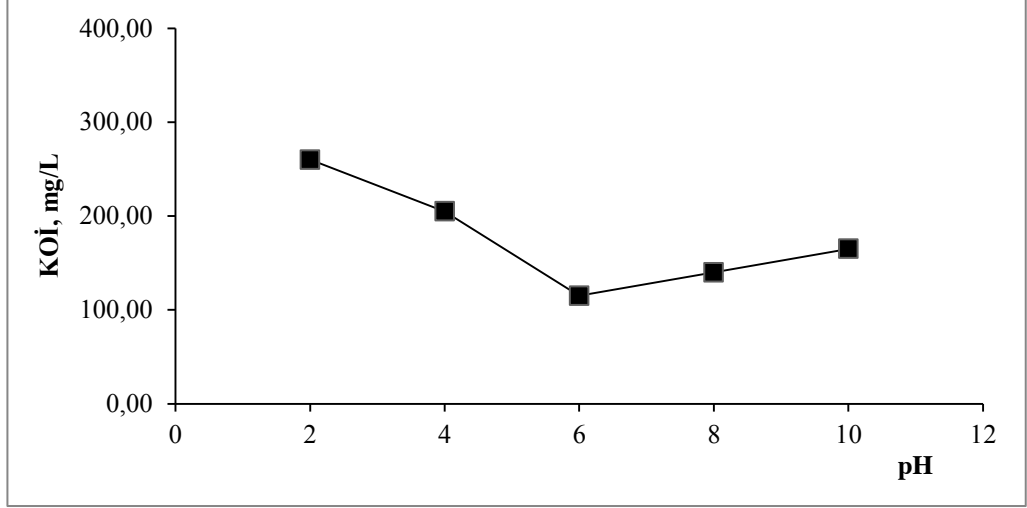


Şekil 4.43 : 1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 g GAK/L adsorban dozajlarında adsorpsiyon sıcaklığının toplam KOİ giderim verimi üzerine etkisi (T: 15°C, 20°C, 25°C, 30°C).

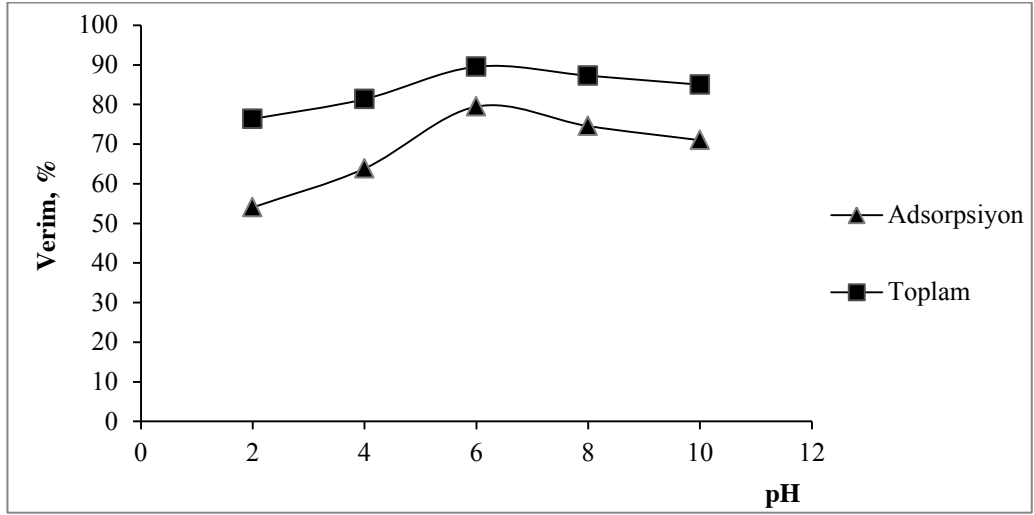
Sıcaklığın granül aktif karbon adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için yürütülen çalışmalarda uygulanan bütün dozajlar için en yüksek KOİ giderim verimi 20°C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. 20°C sıcaklıkta 1 g GAK/L dozajında KOİ giderim verimi %75 oranında, 1,5 g GAK/L dozajında KOİ giderim verimi %83 oranında, 2 g GAK/L ve 2,5 g GAK/L dozajlarında KOİ giderim verimi %85 oranında ve 3 g GAK/L dozajında KOİ giderim verimi %86 oranında bulunmuştur.

4.3.4. pH'nin Etkisinin İncelenmesi

pH değerinin granül aktif karbon adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda, numunelerin pH değerleri 2 – 4 – 6 – 8 – 10 olarak 0 ayarlanmıştır. Numunelere 2 g GAK/L ilave edilmiş ve numuneler termostat ayarlı çalkalayıda 170 dev/dak çalkalama hızında, 20°C'de çalkalanmıştır. 24 saat denge süresi sonunda alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtreden süzülükten sonra yapılan KOİ analiz sonuçları Şekil 4.44 ve 4.45'te verilmiştir.



Şekil 4.44 : pH değişiminin KOİ giderimi üzerine etkisi.



Şekil 4.45 : pH değişiminin KOİ giderim verimleri üzerine etkisi.

pH değeri 2'den 6'a arttığında KOİ giderim verimi artış göstermiş ve pH 6 olunca KOİ giderim verimi %90 oranında en yüksek KOİ giderim verim oranı elde edilmiştir. pH değeri 6'dan daha yüksek değerlerde KOİ giderim verimi %85 oranına düşmüştür.

4.3.5. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi'nden alınan sintine suyu ile 5000 mg/L KOİ değerine sahip sentetik sintine suyu Tablo 3.2'de gösterildiği hacimlerde karıştırılmıştır. Karışım numunelerine $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$: 1/5 oranında ($[Fe^{2+}]$: 6 mM, $[H_2O_2]$: 30 mM) fenton oksidasyonu uygulanmıştır. Üst fazdan alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtrelerden süzülüp KOİ analizleri yapılmıştır

Fenton oksidasyonu çıkış numunelerine 1,5 g GAK/L dozajda granül aktif karbon numunelere eklenmiştir. Erlenler, termostatlı çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Termostatlı çalkalayıcı sıcaklığı 20°C, çalkalama hızı 170 dev/dak olarak ayarlanmıştır. Denge süresi olan 24 saat sonra alınan numuneler 0,45µm şırınga ucu filtrelerden süzülüp KOİ analizleri yapılmıştır.

Freundlich izotermi çizimi için denklem 4.1 kullanılmıştır, gerekli bilgiler Tablo 4.8'de verilmiştir ve izoterm Şekil 4.46'da gösterilmiştir. Langmuir izotermi çizimi için 4.2 numaralı denklem kullanılmıştır, gereken bilgiler Tablo 4.9'de, izoterm Şekil 4.47'de gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (4.1)$$

C_0 : Adsorpsiyon öncesi ölçülen KOİ konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon sonrası ölçülen KOİ konsantrasyonu (mg/L)

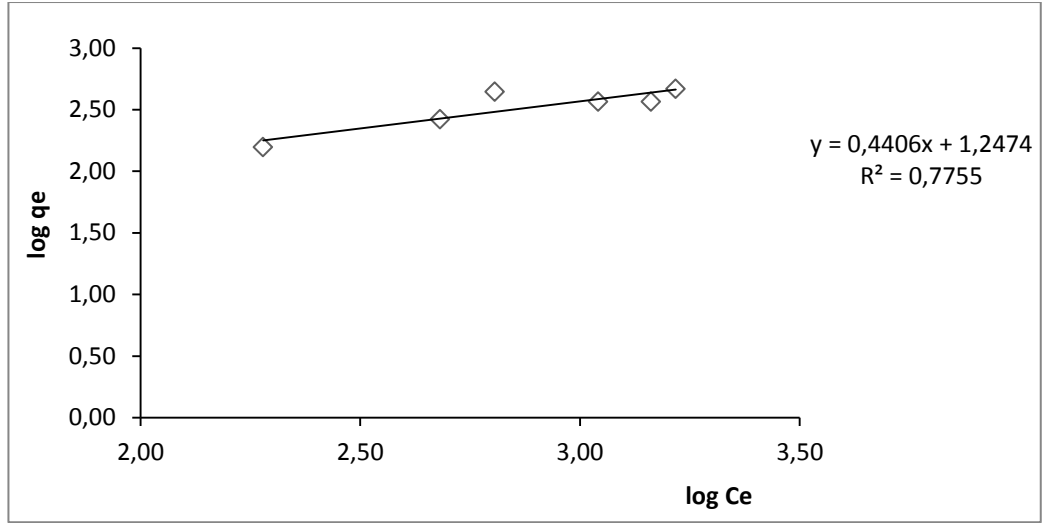
q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesini.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Tablo 4.8 : Freundlich izotermi sonuçları.

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	$\log C_e$	q_e (mg/g)	$\log q_e$
2350,00	1650,00	3,22	466,67	2,67
2000,00	1450,00	3,16	366,67	2,56
1650,00	1100,00	3,04	366,67	2,56
1300,00	640,00	2,81	440,00	2,64
875,00	480,00	2,68	263,33	2,42
425,00	190,00	2,28	156,67	2,19

**Şekil 4.46 :** Freundlich izotermi sonuçları.

Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir ve $\log K_F : 1,2474$; $1/n : 0,4406$ olarak bulunmuştur. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0 – 1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur.

Sintine suyunun fenton oksidasyonu sonrası uygulanan adsorpsiyon çalışmalarında, granül aktif karbonun KOİ adsorpsiyonu Freundlich izotermi için regresyon katsayısı 0,7755 olarak bulunmuştur.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KL} + \left(\frac{aL}{KL}\right) C_e \quad (4.2)$$

C_0 : Adsorpsiyon öncesi ölçülen KOİ konsantrasyonu, mg/L

C_e : Adsorpsiyon sonrası ölçülen KOİ konsantrasyonu, mg/L

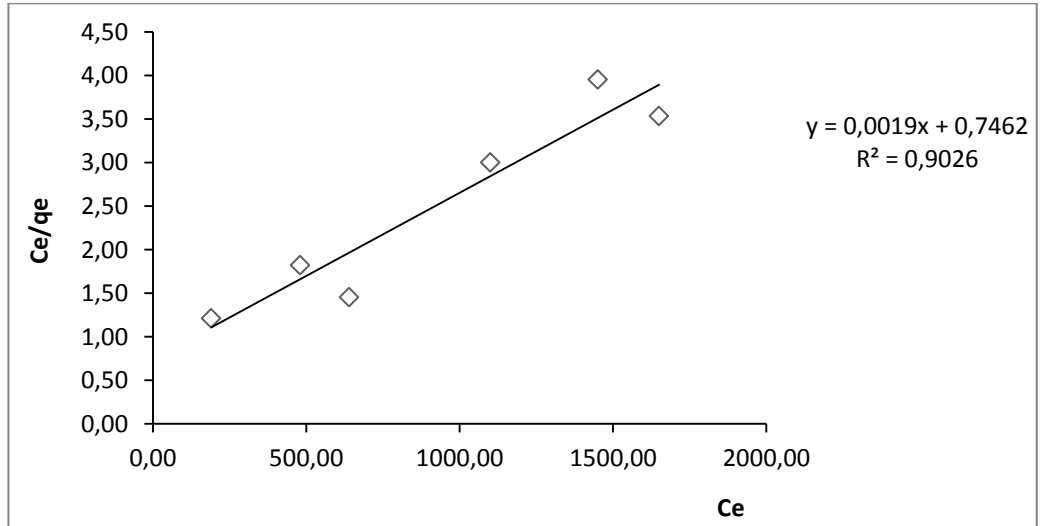
q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı, mg/g

K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit, L/g

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit, L/mg

Tablo 4.9 : Langmuir izotermi sonuçları.

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\log C_e$	C_e/q_e
2350,00	1650,00	466,67	3,21	3,54
2000,00	1450,00	366,67	3,15	3,95
1650,00	1100,00	366,67	3,05	3,00
1300,00	640,00	440,00	2,81	1,45
875,00	480,00	263,33	2,69	1,82
425,00	190,00	156,67	2,28	1,21



Şekil 4.47 : Langmuir izotermi sonucu.

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini vermektedir. Şekil 4.7'den a_L/K_L : 0,0019 ve $1/K_L$: 0,7462 olarak bulunmuştur.

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Denklem 2.41'den R_L değeri 0 – 1 aralığında elde edilmiştir ve Tablo 2.4' ten $0 < R_L < 1$ durumundan adsorpsiyonun uygun olduğu sonucu bulunmuştur.

Sintine suyunun fenton oksidasyonu sonrası uygulanan adsorpsiyon çalışmalarında, granül aktif karbonun KOİ adsorpsiyonu Langmuir izotermi için regresyon katsayısı 0,9026 olarak elde edilmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Deniz kirliliğinin en önemli kaynaklarından biri olan sintine suyu yüksek oranda yağ - gres, yüzey aktif madde, tuz gibi kirleticiler içermektedir. Yüksek kirlilik içeren bu atık suyun çevreye olan olumsuz etkisini azaltmak için deşarj standartlarını sağlayacak şekilde arıtılması gerekmektedir. Bu çalışmada, Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi kimyasal arıtma tesisi girişinden alınan sintine suyuna koagülasyon – flokülasyon, fenton oksidasyonu ve fenton oksidasyonu sonrası granül aktif karbon adsorpsiyonu uygulanmıştır. Yapılan arıtılabilirlik çalışmaları sonuçları aşağıda irdelenmiştir.

Koagülasyon – flokülasyon çalışmalarında koagülant olarak demir sülfat, demir klorür, alüminyum sülfat ve poli alüminyum klorür kullanılmıştır. Demir sülfat ile yürütülen çalışmalarda, optimum pH değeri 9,5 ve optimum demir sülfat dozajı 250 mg/L bulunmuş ve %41 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Demir klorür koagülantı kullanılarak yürütülen deneylerde, optimum pH değeri 10'da ve optimum 250 mg/L FeCl₃ dozajında %31 oranında KOİ giderim verimi bulunmuştur. Alum'un koagülant olarak kullanıldığı çalışmalarda, optimum pH değeri 5, optimum dozaj 150 mg Alum/L ve KOİ giderim verimi %34 oranında bulunmuştur. PAK koagülantı kullanılan çalışmalarda, optimum pH değeri 5, optimum PAK dozajı 250 mg/L ve %43 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Sintine suyunun koagülasyon – flokülasyon yöntemi ile arıtımında KOİ giderim veriminin %31 – 43 arasında değiştiği bulunmuş ve bu yöntemin sintine suyu arıtımı için yeterli olmadığı tespit edilmiştir.

Fenton oksidasyonu çalışmaları, sabit [Fe²⁺] konsantrasyonlarında (1 – 6 mM) [H₂O₂] konsantrasyonları değiştirilerek [Fe²⁺]/[H₂O₂] : 1/5, 1/10, 1/20 ve 1/30 oranlarında yürütülmüştür. En yüksek KOİ giderim verimi [Fe²⁺] 6 mM, [H₂O₂] 30 mM konsantrasyonlarında ve [Fe²⁺]/[H₂O₂] : 1/5 oranında %57 oranında KOİ giderim verimi bulunmuştur. Fenton oksidasyonunun sintine suyunun arıtımında tek başına yeterli olmadığı belirlenmiş ve Fenton oksidasyonu sonrası ilave bir arıtım prosesi olarak granül aktif karbon adsorpsiyonu uygulanmıştır.

Fenton oksidasyonu sonrası granül aktif karbon adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalarda, adsorpsiyon denge süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. 1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 g GAK/L adsorban dozajında uygulanmış ve toplam KOİ giderim verimi %81 oranıyla 2 g GAK/L adsorban dozajında tespit edilmiştir. Farklı adsorban dozajlarında farklı sıcaklıklar 15°C, 20°C, 25°C, 30°C denenmiş ve bütün dozajlarda en yüksek toplam KOİ giderim verimi 20°C’de bulunmuştur. Farklı pH değerleriyle (2 – 4 – 6 – 8 – 10) yapılan çalışmalarda %90 toplam KOİ giderim verimi oranı pH 6’da elde edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm çalışmalarında, Freundlich izotermi regresyon katsayısı 0,78 ve Langmuir izotermi regresyon katsayısı 0,90 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, sintine suyunun Fenton oksidasyonu ve granül aktif karbon adsorpsiyonu ile iki kademeli arıtımının en uygun yöntem olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- ACARBABACAN, Ş., 2002, *Reaktif Boyarmaddeleri İçeren Atıksuların Fenton Prosesi İle Renk Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- AGUILAR, M.I., SAEZ, J., LLORENS, M., SOLER, A., ORTUNO, J.F., MESEGUER, V., FUENTES, A., 2005, Improvement of coagulation – flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid, *Chemosphere*, 58, 47 – 56.
- AKKAYA, G., 2012, *Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmadde Ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması Ve Karakterize Edilmesi*, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi.
- ALİPLİK, B., 2010, *Şeker Endüstrisi Atık Sularının Kimyasal Koagülasyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi ve Optimum İşletim Koşullarının Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.
- ALPTEKİN, A.M., 2006, *Doğal Taş Atıksularının Flokülasyon/Koagülasyon Yöntemiyle Arıtılması*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- ARTUT, K., 2008, *Sintine Suyunun Elektrokimyasal Yöntemle Arıtımının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi.
- AYAR, E., 2009, *Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorpsiyon İle Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- AYDIN, A., 2009, *Granül Aktif Karbon İle Çözeltilerden Boyar Madde Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- BARIN, A.Y., 2006, *Fenolün Sulu Ortamlardan Koagülasyon Yöntemi İle Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- BERNAL, J.L., MIGUÉLEZ, J.R.P. ve SANZ, E.N., MARTINEZ DE LA OSSA, E., 1999, Wet Air Oxidation of Oily Wastes Generated Aboard Ships: Kinetic Modeling, *Journal of Hazardous Materials*, B67, 61 – 73.
- BİROĞUL, N., 2012, *Bir Tekstil Atıksuyunun Koagülasyon – Flokülasyon – Membran Filtrasyon Süreçleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- BUXTON, G.V., GREENSTOCK, C.L., HELMAN, W.P., ROSS, A.B., 1988, Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\text{O}^-$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513 – 886.

- ÇOBAN, E., 1991, *Gemilerden Kaynaklanan Sintine Atıksuları ile Deniz Kirlenmesi ve Pilot Ölçekte Bir Arıtılabilirlik Çalışması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve Coğrafya Enstitüsü Deniz Fiziği Kimyası Bölümü.
- DEMİRAY, N., 2006, *Sintine Sularından Kaynaklanabilecek Deniz Kirliliğinin Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- DEMİRBAŞ, Ö., 2006, *Mobilya Üretimi Yapan Bir Fabrikanın Atık Su Arıtma Tesisinin Arıtım Veriminin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi.
- DİNÇ, H., 2011, *Boya Atıksuyunun Kimyasal ve İleri Arıtım Yöntemleri ile Arıtılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- DUAN, J., GREGORY, J., 2003, Coagulation by hydrolysing metal salts, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100 – 102, 475 – 502.
- DUMAN, E., 2006, *İlaç Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu İle Arıtılabilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
- EPA 821 – R – 99 – 001, 1999, “Uniform National Discharge Standarts for Vessels of The Armed Forces, Technical Development Document”, USA.
- GÖKKUŞ, Ö., 2009, *Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Fenton Prosesi Ve Kimyasal Koagülasyon Uygulanarak Renk Ve KOİ Gideriminin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi.
- GÖLHAN, M. ve AKSOĞAN, S., 1970, Suların Arıtılması Cilt I, *Matbaa Teknisyenleri Basımevi*, İstanbul.
- GRUDZINSKI, J.G. ve MORACZEWSKI, A., 2011, Coalescence filtration of ship oil bilge water with an nonwoven fabric, *Desalination and Water Treatment*, 27, 277 – 284.
- GUNEY, C. ve YONSEL, F., 2008, Gemi inşa sektörünün çevresel sorumluluğu: Sintine ve balast suları, *Gemi ve Deniz Teknolojisi*, 177, 10 – 15.
- GURTEKİN, E. ve ŞEKERDAĞ, N., 2008, Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton Prosesi, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14 (3), 229 – 236.
- GRYTA, M., KARAKULSKI, K. ve MORAWSKI W.A., 2001, Purification of Oily Wastewater by Hybrid UF/MD, *Water Research*, 35(15), 3665 – 3669.
- <http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/cevrekimyasi2/koagulasyon-lokulasyon.pdf> [Ziyaret Tarihi 3 Ocak 2013]
- <http://denizcilik.terimleri.com/Sintine.html> [Ziyaret Tarihi 15 Mart 2013].
- http://www.wwf.org.tr/tr/docs/wwf_bogazlar_akdeniz.pdf. [Ziyaret Tarihi 15 Mart 2013].

- KARAKULSKI, K., MORAWSKI, W.A. ve GRZECHULSKA, J., 1998, Purification of Bilge Water by Hybrid Ultrafiltration and Photo Catalytic Processes, *Seperation and Purification Technology*, 14, 163 – 173.
- KAYA, R.H., 2011, *Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ni (II)'nin Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi.
- KERİŞ, Ü.D., 2008, *Yüksek KOİ İçeriğine Sahip İlaç Sanayi Atıksularının Arıtılabilirlik Çalışmaları*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü.
- KÖRBAHTI, B.K., ARTUT, K., 2010, Electrochemical oil/water demulsification and purification of bilge water using Pt/Ir electrodes, *Desalination*, 258, 219 – 228.
- KUO, W.G., 1992, Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water Research*, 26, 881 – 886.
- KURT, U., 2007, *Fenton ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Evsel Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- MAMADIEV, M., 2009, *Elektronik Endüstrisi Atıksularının Arıtılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- MARPOL 73/78. International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, as modified by the protocol of 1978 relating thereto (MARPOL 73/78).
- NIEVAS, M. L., COMMENDATORE, M. G., OLIVERA, N. L., ESTEVES, J. L., BUCALA, V., 2006, Biodegradation of bilge waste from Patagonia with an indigenous microbial Community, *Bioresour. Tech.*, 97 (18), 2280–2290.
- ÖZBELGE, T., A., ÖZBELGE, Ö., H., BAŞKAYA, S., Z., 2002, Removal of phenolic compounds from rubber – textile wastewaters by physico – chemical methods, *Chemical Engineering and Processing*, 41, 719 – 730.
- ÖZYONAR, F., 2007, *Entegre Et Ve Et Ürünleri Tesisleri Atıksularının Kimyasal Koagülasyon Ve Elektrokoagülasyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi.
- PENG, H., TREMBLAY, A.Y., VEINOT, D.E., 2005, The use of backflushed coalescing microfiltration as a pretreatment for the ultrafiltration of bilge water, *Desalination*, 181, 109 – 120.
- SAMSUNLU, A., 2006, *Atıksuların Arıtılması*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 647 s.
- SERT, N.D., 2006, *İlaç Endüstrisi Atıksuyunda Fenton Prosesi İle Renk ve KOİ Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- SEYDİOĞLU, G., 2009, *Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.

- SIVARAMAN, C., GANGULY, A., NIKOLAUSZ, M., MUTNURI, S., 2011, Isolation of hydrocarbonoclastic bacteria from bilge oil contaminated water, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 8 (3), 461 – 470.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 1998, 20th ed., American Public Health Assoc./ American Water Works Assoc./Water Env. Fed., Washington D.C., USA.
- SU KİRLİLİĞİ KONTROL YÖNETMELİĞİ, 2005, Resmi Gazete.
- SUN, C., LEIKNES, O., WEITZENBOCK, J., THORSTENSEN, B., 2009, The effect of bilge water on a Biofilm – MBR proses in an integrated shipboard wastewater treatment system, *Desalination*, 236, 56 – 64.
- SUN, C., LEIKNES, O., WEITZENBOCK, J., THORSTENSEN, B., 2010, Development of a biofilm-MBR for shipboard wastewater treatment: The effect of process configuration, *Desalination*, 250, 745 – 750.
- ŞANLI, N., 2006, *Deri Sanayi Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon İle Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- ŞAHİN, Y., 2006, *Asit Boya Banyosu Atıksularının Kimyasal Prosesler İle Ön Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- ŞENCAN, S., 2001, *Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü.
- TAŞDEMİR, T., ERDEM, V., 2010, Flokülasyon yöntemi ile atıksudan askıda tanelerin giderimi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mimarlık Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 23, 109 – 121.
- TEZCAN, H., 2010, *Zeytinyağı Atıksularının Fenton Prosesi İle Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- TOMASZEWSKA, M., ORECKI, A., KARAKULSKI, K., 2005, Treatment of bilge water using a combination of ultrafiltration and reverse osmosis, *Desalination*, 185, 203 – 212.
- TUHKANEN, T., A., 2004, UV/H₂O₂ process. In: Parsons, S. (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, Cornwall, UK.
- ULUCAN, K., 2011, *Sintine Sularının Elektrokimyasal Olarak Arıtılabilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- UYGAN, N., 1989, *Bozüyük Yöresindeki Fabrikaların Atıksularının Özelliklerinin Belirlenmesi Ve Arıtım Olanaklarının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.

- WOYTOWICH, D.L., DALRYMPLE, C.W., GILMORE, F.W. ve BRITTON, M.G., 1993, Electrocoagulation (CURE) Treatment of Ship Bilgewater for the U.S. Coast Guard in Alaska, *MTS Journal*, 27 (1), 62 – 67.
- YANG, L., LAI, C-T. ve SHIEH, W.K., 2000, Biodegradation of Dispersed Diesel Fuel Under High Salinity Conditions, *Water Research*, 34 (13), 3303 – 3314.
- YILMAZ, E., YETKİN, M., YILDIZ, Ş., 2009, Petrol ve Petrol Türevli Gemi Kaynaklı Atıksuların Bertaraf ve Yönetimi: İstanbul Örneği, *TÜRKAY 2009 Türkiye' de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu*, 15 – 17 Haziran 2009 İstanbul.
- YILMAZ, S.İ., 2011, *İyonik Sıvıların Sulu Çözeltilerinden Aktif Karbon İle Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- YÜKSEL, E., 2009, *Elektrofenton Yöntemiyle Yüzey Aktif Madde İçeren Atıksuların Arıtılması*, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi.
- ZIRHLI, Ö., 2004, *İstanbulu Çevreleyen Denizlerde Gemi Kaynaklı Eysel Atıksu ve Sintine Suyu Kirliliği*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

Çiğdem ÖZ, 30 Ağustos 1987 tarihinde Denizli’de doğdu. 2001 – 2005 yılları arasında Denizli Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı Bölümü)’nden mezun oldu. Lisans eğitimimi 2005 – 2009 yılları arasında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde tamamladı. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilimdalı’nda 2010 yılında başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir. 2011 yılında Milli Eğitim Bakanlığı’ndan yurtdışı yüksek lisans/doktora eğitimi bursu kazandı.