



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

77978

T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMAS HAVALANDIRMALI SİSTEMLERDE  
Mn(II)'NİN OKSİDASYONU

**Serdar AYDIN**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Danışman: Prof.Dr.Semiha ARAYICI**

77978

Haziran 1998

İSTANBUL

## ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasına yönelik çalışmalarında, benim ilk ciddi çalışmam olması nedeniyle sahip olduğum acemiliğe rağmen, tüm çalışmalar boyunca ilgi ve desteğini esirgemeyen, hocam Prof.Dr.Semiha ARAYICI'ya ve tezimin her aşamasında ve her konuda büyük yardımları olan Yrd.Doç.Dr.Neşe TÜFEKÇİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca birlikte ve dayanışma ile çalıştığımız Nevzat TANIRCAN'a, deneyimi ile bana destek olan Araş.Gör.Yalçın A. ÖKTEM'e, tüm çalışma arkadaşlarıma ve aileme teşekkür ederim.

Haziran-1998

Serdar AYDIN

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No :</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	IV
TABLO LİSTESİ	VI
TÜRKÇE ÖZET	VII
YABANCI DİLDE ÖZET	VIII
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	3
1.2. Manganın Doğada Bulunuşu	4
1.3. Sulu Ortamlarda Mangan Kimyası	7
1.4. Manganın Zararları ve İçme Suyu Standartları	9
1.5. Mangan Giderim Yöntemleri	10
1.5.1. Mn(II)'nin Kimyasal Oksidasyon ile Giderilmesi	11
1.5.1.1. Mn(II)'nin Havalandırma ile Oksidasyonu	11
1.5.1.2. Mn(II)'nin Klor ile Oksidasyonu	15

1.5.1.3. Mn(II)'nin Permanganat ile Oksidasyonu	17
1.5.1.4. Mn(II)'nin Ozon ile Oksidasyonu	18
1.5.2. Mn(II)'nin Filtrasyon ile Giderilmesi	19
1.5.3. Mn(II)'nin Koagülasyon/Flokülasyon ile Giderilmesi	21
1.5.4. Mn(II)'nin İyon Değişirme ile Giderilmesi	22
1.6. Mn(II)'nin Katalitik Oksidasyon Kinetiği	22
<b>BÖLÜM 2 MALZEME VE YÖNTEM</b>	<b>27</b>
2.1. Çalışma Düzenegi	27
2.2. Çalışma Yöntemi	30
2.3. Analiz Yöntemi	31
<b>BÖLÜM 3 BULGULAR</b>	<b>32</b>
3.1. Homojen Sistem Verilerinin Değerlendirilmesi	33
3.2. Heterojen Sistem Verilerinin Değerlendirilmesi	40
<b>BÖLÜM 4 TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	<b>47</b>
<b>BÖLÜM 5 KAYNAKLAR VE ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>50</b>
<b>BÖLÜM 6 ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>55</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No:

Şekil 1.1. Farklı başlangıç Mn(II) konsantrasyonlarında, oksidasyon hızının değişimi (pH=8, sıcaklık=20 <sup>0</sup> C)	25
Şekil 1.2. Farklı MnO <sub>2</sub> türlerinin oksidasyon hızına etkisi	25
Şekil 1.3. Mn(II)'nin klor ile oksidasyon hızına MnO <sub>2</sub> 'in etkisi	26
Şekil 2.1. Kesikli reaktör şekli	28
Şekil 2.2. Kesikli reaktör resmi	29
Şekil 2.3. Kesikli reaktör resmi	29
Şekil 3.1. Mn(II)=10 mg/l ve pH=9,0 olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık:28 <sup>0</sup> C, Alkalinite: 1x10 <sup>-2</sup> M)	34
Şekil 3.2. Mn(II)=10 mg/l ve pH=9,5 olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık:28 <sup>0</sup> C, Alkalinite: 1x10 <sup>-2</sup> M)	34
Şekil 3.3. Mn(II)=10 mg/l ve pH=9,7 olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık:28 <sup>0</sup> C, Alkalinite: 1x10 <sup>-2</sup> M)	35
Şekil 3.4. Mn(II)=10 mg/l ve pH=10,0 olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık:28 <sup>0</sup> C, Alkalinite: 1x10 <sup>-2</sup> M)	36
Şekil 3.5. Mn(II)'nin oksidasyon hızının pH ile değişimi (sıcaklık:28 <sup>0</sup> C, Alkalinite: 1x10 <sup>-2</sup> M)	36
Şekil 3.6. pH=9.5 ve Mn(II) başlangıç konsantrasyonu 5 mg/l olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık:28 <sup>0</sup> C, Alkalinite: 1x10 <sup>-2</sup> M)	37
Şekil 3.7. pH=9,5 ve Mn(II) başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık:28 <sup>0</sup> C, Alkalinite: 1x10 <sup>-2</sup> M)	38

Şekil 3.8. pH=9,5 ve Mn(II) başlangıç konsantrasyonu 25 mg/l olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık:28 <sup>0</sup> C, Alkalinite: 1x10 <sup>-2</sup> M)	38
Şekil 3.9. Oksidasyon hızının Mn(II) miktarı ile değişimi (sıcaklık:28 <sup>0</sup> C, Alkalinite: 1x10 <sup>-2</sup> M)	39
Şekil 3.10. Artan Mn(IV) konsantrasyonunun oksidasyon hızına olan etkisi (Mn(II)=10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık=28 <sup>0</sup> C, pO <sub>2</sub> =0,21 atm, Alkalinite=1x10 <sup>-2</sup> M)	40
Şekil 3.11. Artan Mn(IV) konsantrasyonunun oksidasyon hızına olan etkisi (Mn(II)=10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık=28 <sup>0</sup> C, pO <sub>2</sub> =0,21 atm, Alkalinite=1x10 <sup>-2</sup> M)	41
Şekil 3.12. Artan Mn(IV) konsantrasyonunun oksidasyon hızına olan etkisi (Mn(II)=10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık=28 <sup>0</sup> C, pO <sub>2</sub> =0,21 atm, Alkalinite=1x10 <sup>-2</sup> M)	42
Şekil 3.13. Artan Mn(IV) konsantrasyonunun oksidasyon hızına olan etkisi (Mn(II)=10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık=28 <sup>0</sup> C, pO <sub>2</sub> =0,21 atm, Alkalinite=1x10 <sup>-2</sup> M)	42
Şekil 3.14. Artan Mn(IV) konsantrasyonunun oksidasyon hızına olan etkisi (Mn(II)=10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık=28 <sup>0</sup> C, pO <sub>2</sub> =0,21 atm, Alkalinite=1x10 <sup>-2</sup> M)	43
Şekil 3.15. Artan Mn(IV) konsantrasyonunun oksidasyon hızına olan etkisi (Mn(II)=10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık=28 <sup>0</sup> C, pO <sub>2</sub> =0,21 atm, Alkalinite=1x10 <sup>-2</sup> M)	43
Şekil 3.16. kcat değerlerinin Mn(IV) ile değişimi	44

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No:

Tablo 1.1. Manganın değişik redoks reaksiyonları için standart oksidasyon potansiyelleri (sıcaklık : 25 <sup>0</sup> C)	8
Tablo 1.2. İçme sularında manganın standart değerleri	10
Tablo 3.1. Homojen sisteme ait k değerleri ve reaksiyon tamamlanma süreleri	39
Tablo 3.2. Heterojen sisteme ait k değerleri ve reaksiyon tamamlanma süreleri	46



## ÖZET

### TEMAS HAVALANDIRMALI SİSTEMLERDE $Mn(II)$ 'NİN OKSİDASYONU

Son yıllarda su kalitesi üzerine yapılan çalışmalar da, tatlı su kaynaklarının taşıdığı iz miktardaki kirletici parametrelerin, insan sağlığı üzerinde ve sanayi proseslerinde oluşturduğu olumsuz etkileri belirlenmiştir. Yeraltı ve yerüstü su kaynaklarındaki yüksek mangan konsantrasyonları bilinmektedir. Bu nedenle manganın içme ve proses sularından giderilmesi büyük önem taşımaktadır. Hatta manganın içme sularında 0.05 mg/l ve sanayi proses sularında 0.1 mg/l veya daha düşük konsantrasyonlarda bulunması belirli otoritelerce belirlenen standartlarda belirtilmektedir.

Bu çalışmada, Mangan(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyonu ve oluşan oksidasyon ürünü  $MnO_2$ 'in otokatalitik etkisi belirlenen ortam koşullarında araştırılmış, değişik Mangan(II) konsantrasyonlarında ve pH'larda oksidasyonun hızı belirlenmiştir. 0-700 mg/l aralığında değişen  $Mn(IV)$  konsantrasyonlarının  $Mn(II)$  oksidasyonu üzerine etkisi kesikli bir reaktörde tespit edilmiştir.  $Mn(IV)$ 'ün bir fonksiyonu olan katalitik reaksiyon hız sabiti  $k_{cat}$ 'ın değişen değerleri belirlenerek, bir polinom ifadesi elde edilmiştir.



## ABSTRACT

### OXIDATION OF Mn(II) BY CONTACT AERATION SYSTEMS

It is well known that the amount of manganese concentration is considerably high in some ground and surface waters. Manganese removal has great importance for drinking waters and process waters. Therefore, the above conditions are limiting the existence of manganese content by 0.05 mg/l in drinking waters, and by 0.1 mg/l or less in industrial waters.

The aim of this study, is the removal of manganese (II) by oxidation with atmospheric oxygen, and to precipitate as  $MnO_2(s)$  from the waters with high manganese content. The oxidation of manganese (II) is studied in batch reactors in which the concentrations of manganese (IV) was in the range 0-700 mg/l . A quadratic equation has been given to determine the catalytic reaction rate constant as a function of manganese (IV).

## BÖLÜM 1 GİRİŞ

Son yıllarda gelişen teknoloji ve artan dünya nüfusunun bir sonucu olarak, sınırlı doğal kaynakların kullanımı, korunması ve geri dönüştürülmesi üzerine bilimsel çalışmalar büyük önem kazanmaktadır. Özellikle tatlı su kaynakları, insan yaşamı için gerekli doğal kaynaklarımızın başında gelmektedir. Nitekim sınırlı tatlı su kaynaklarının kirliliğinin önlenmesi ve varolan kaynakların faydalı kullanımının sağlanması amacıyla su kalitesinin iyileştirilmesi veya tatlı suların arıtılması, mevcut tatlı su kaynaklarının kullanımını kolaylaştırmaktadır. Bu amaçla yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının kalite parametreleri belirlenerek, gerekli arıtma ve iyileştirme prosesleri geliştirilmiştir. Elbette ki bu parametrelerin sayıca çokluğu ve önemi, değişik arıtma sistemlerinin gelişimini beraberinde getirmektedir.

Son yıllarda su kalitesi üzerine yapılan çalışmalar da, tatlı su kaynaklarının taşıdığı iz miktardaki kirletici parametrelerin, insan sağlığı üzerinde ve sanayi proseslerinde oluşturduğu olumsuz etkileri belirlenmiştir. Nitekim farklı metal türlerinin, normal şartlarda suda bulunan iz miktarları, besi elementi olarak kullanılmasına rağmen bu metallerin yüksek konsantrasyonlarının canlı sağlığına olumsuz etkilerde bulunacağı kesindir.

Gerçektende, benzer şekilde yeryüzünde değişik miktarlarda bulunan ve aslında bir besi elementi olan manganın, yeraltı ve yerüstü sularında belirli değerlerin üzerinde bulunması, insan sağlığını olumsuz şekilde etkilemektedir. Bu nedenle özellikle yüksek mangan konsantrasyonları içeren yeraltı sularının içme ve sanayi amaçlı kullanılmasının, insan sağlığına zarar vermesi yanı sıra sanayi son ürünlerinde bozukluklara neden olduğu görülmektedir.

Manganın doğal sularda giderilmesi, içme ve proses sularında sorun yaratması nedeniyle gerekmektedir, bu giderim ise suda çözünebilen mangan bileşiklerinin suda çözünemeyen bileşiklerine dönüştürülmesi ile sağlanmaktadır.

Manganın doğal sulardan giderilmesi ile ilgili ilk çalışmalar, 1975-76 yıllarında Kessick ve Morgan [1] tarafından, suda çözülmüş Mn(II)'nin oksijenle oksidasyonu şeklinde başlamış, bu çalışma ile manganın oksidasyonunun pH'ya olan bağımlılığı vurgulanarak oksidasyon mekanizmasının pH>9 olması halinde hızlı ve otokatalitik yürüdüğü gösterilmiştir. Sonraki yıllarda, Coughlin ve Matsui [2], oksijen ile oksidasyon mekanizmasını değişik pH ve başlangıç Mn(II) konsantrasyonlarında araştırmış, başlangıç Mn(II) konsantrasyonunun ve pH artışının reaksiyonu hızlandığını belirlemişlerdir. Aynı çalışmada otokatalitik etkiye neden olan MnO<sub>2</sub>'in ortama ilave edilmesiyle katalitik etki incelenmiştir. Ancak bu çalışmada sadece MnO<sub>2</sub>'in ortamdaki çözülmüş Mn(II)'yi adsorbladığı ve oksidasyon reaksiyonuna katalitik etki yaptığı belirtilmiş, MnO<sub>2</sub>'in değişen konsantrasyonlarının etkisi araştırılmamıştır.

Sonraları, Knocke ve arkadaşları [3], tarafından yürütülen çalışmalarda ise, mangan oksidasyonu için klor bileşikleri ve permanganat gibi güçlü oksidanların kullanımı araştırılmış, öncelikle pH'ya bağlı olarak gelişen bu reaksiyonların, oksidan dozajı, organik madde miktarı ve sıcaklık gibi parametrelere de bağlı olarak geliştiği belirtilmiştir. Yine bu çalışmalarda pH>8 olması halinde reaksiyonun hızlı yürüdüğü, ortamda oksidasyon ürünü olan MnO<sub>2</sub>'in oluşmasıyla otokatalitik etkinin başladığı ve buna bağlı olarak oksidan dozajının azaldığı bulunmuştur.

Son yıllarda Knocke, Aziz ve Bratby [4,5,6] tarafından yapılan farklı çalışmalarda, değişik filtre ortamları ile çözülmüş manganın giderimi araştırılmış ve bu yöntemlerde de yüksek giderme verimleri elde edildiği gösterilmiştir.

Dolayısıyla doğal sulardaki çözülmüş mangan bileşiklerinin giderilmesi amacıyla değişik prosesler uygulanarak, yüksek giderim verimleri elde edilmiş, ancak Mn(II)'nin oksidan ilavesi olmaksızın oksijenle oksidasyonu incelenmiş ancak MnO<sub>2</sub>'in katalitik etkisi detaylı olarak incelenmemiştir.

### 1.1. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

İçme ve kullanma suyu olarak kullanılan yeraltı sularında ve bazı yüzeysel sulara mangan konsantrasyonlarının yüksek olduğu bilinmektedir. Bu yüksek konsantrasyonlardaki mangan, gerek içme suyunda gerekse sanayide kullanılan proses sularında olumsuz sonuçlara neden olmaktadır. Örneğin; mangan içeren suların tekstil ve kağıt endüstrisinde kullanılması ürünlerde lekeler oluşturmada gıda ve içki endüstrisinde ise, renk ve görünüş bakımından problem yaratmaktadır. Bu nedenle manganın içme suyu standardı 0,1 mg/l ve 0,5 mg/l aralığında olmasına karşın, sanayi kullanımlarda bu üst sınır 0,1 mg/l veya daha küçük değerlere inmektedir.

Özellikle yer altı sularında ve yüzeysel sulara yüksek konsantrasyonlarda mangan bulunması ve bu miktarların içme, kullanma ve sanayi açısından büyük önem taşıması, mangan giderim yöntemlerinin daha etkili uygulanmasını gerektirmektedir. Günümüzde gelişen su arıtma teknolojileri yanında, mangan giderilmesi için eskiden beri kullanılan temel proses; çözünebilen mangan bileşiklerinin çeşitli yöntemlerle oksitlenerek çözünmeyen bileşiklerine dönüştürülmesi ve oksidasyon ürünlerinin çöktürülerek ve/veya filtre edilerek uzaklaştırılmasıdır. Mn(II)'nin hava oksijeni ile oksitlenerek giderimi, uzun yıllardan beri uygulanmasına ve oluşan MnO<sub>2</sub> yumaklarının katalitik etkisinin bilinmesine karşın, bu etkinin oksidasyon sırasında kinetiği ayrıntılı olarak açıklanmış değildir. Ayrıca bu katalitik etkinin Mn(IV)'ün artan değerlerine göre nasıl değiştiği ve bu değişimin kinetiği hakkında da çok fazla çalışma olmadığı görülmüştür. Bu bağlamda çalışmamızın amacını; Mn(II)'nin kimyasal oksidasyon ile

giderimi ve işlem esnasında oluşan mangandioksit'in katalitik etkisi ile bu etkinin kinetiğinin açıklanması oluşturacaktır.

Bu amaca ve çalışma koşullarının belirlenmesine yönelik olarak, Mn(II)'nin oksijenle oksidasyonu denemeleri farklı pH değerlerinde sabit Mn(II) derişimi ile ve farklı Mn(II) derişimlerinde sabit pH değerinde ayrı ayrı yürütülecek ve oksidasyon reaksiyonunun kolaylıkla izlenmesi için en uygun pH ve Mn(II) derişimi belirlenecektir. Daha sonra uygun çalışma koşullarında, Mn(II)'nin oksijenle oksidasyonunda ortama MnO<sub>2</sub>'in eklenmesi ile reaksiyonun gelişimi izlenecek ve katalitik etkisi bilinen MnO<sub>2</sub>'in katalitik etkisinin sınır değerleri belirlenecektir.

## 1.2. Manganın Doğada Bulunuşu

Mangan yerkabuğunda bulunan elementlerden biridir. Yeryüzünde bulunan belli başlı mangan cevherleri, pirolusit (MnO<sub>2</sub>), psilomelan (MnO<sub>2</sub>), polianit (MnO<sub>2</sub>), hausmanit (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), manganit (MnOOH), dialogit (MnCO<sub>3</sub>) ve rodonit (MnSiO<sub>3</sub>)'dir.

Çözünmüş, kolloidal ve katı mangan bileşikleri halinde sularda bulunan manganın bu bulunuşu büyük ölçüde ortamın pH'sına ve çözünmüş oksijen miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Nitekim mangan doğal sularda;

- a) Asidik olmayan berrak ve temiz yeraltı sularında mangan bikarbonat olarak bulunur.
- b) Asitli yüzeysel sularda, mangan sülfat olarak,
- c) Renk içeren doğal sularda ise kolloidal organik mangan bileşikleri olarak bulunur.

Çözünmüş mangan bileşiklerinin manganoksit haline dönüşmesi ancak yüksek pH değerlerinde gerçekleştiği için, manganın çözünmeyen manganoksit halinde bulunması, doğal suların pH değerinin 9.0-10.0 değerlerine ulaşmasının pek mümkün olmaması nedeniyle çok zordur.

Mangan toprakta çözünmeyen manganoksitleri şeklinde bulunmaktadır. Ancak mangan oksit içeren topraklar göl oluşumu ile sular altında kaldıklarında tabanda bulunan bitkiler çürümeye başlarlar ve sudaki çözünmüş oksijeni kullanırlar, sonuçta taban suları tamamen oksijensiz kalır. İşte oksijensiz kalan bu sular, temas halinde buldukları topraktaki manganoksitlerdeki oksijeni kullanarak, onları çözünebilir mangan formlarına dönüştürürler ve böylece mangan çözünebilir bileşikleri halinde suya karışmış olur. Örneğin; oksijenin bulunmadığı ortamda H<sub>2</sub>S ile MnO<sub>2</sub>'nin oluşturacağı reaksiyonun eşitliği denklem 1.1'de verilmiştir. Mangan içeren bu sular, yoğunluk, sıcaklık ve rüzgar akıntıları gibi etkiler nedeniyle suyun üst kısmına çıkarlar ve yüzeyde bol oksijen bulunduğu tekrar dört değerlikli çözünmeyen mangan bileşikleri halinde gölün dibine çökelirler.



Benzer şekilde yağmur sularının hem düşük pH, hem de anaerobik şartlar nedeniyle çözünmüş mangan bileşikleri içeren topraklardan geçmesi sonucu bu sızıntı yağmur suları, manganın çözünmüş şekillerini içerirler. Bu nedenle yeraltına sızan yağmur suları ile beslenen yeraltı su kaynakları yüksek miktarlarda mangan içermektedir. Mangan daha çok su hareketleri sonucu, toprak ve kayalarda oluşan sızmalar yoluyla doğal sulara geçmektedir. Manganın yeraltı sularında devamlı, yüzeysel sulara ise yılın bazı aylarında yüksek konsantrasyonlarda bulunması doğadaki su çevriminin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır.

Doğal sulardaki mangan, aerobik organizmalar için yeterli besi kaynağı sağlayan organik maddelerin sedimentlerde biriktiği sularda iz miktarlarda bulunurken, kısmi termal tabakalaşmış rezervuarların ve ötrofik göllerin hipolimnion tabakasında ve anoksik yer altı sularında, çözülmüş Mn(II) şeklinde ve yüksek miktarlarda bulunur. Bu tabakalardaki düşük oksijen seviyeleri, su içerisinde, dipte veya askıdaki sedimentlerde bulunan mangan oksitlerin indirgenme ile bozunmasına yeterli olmaktadır. Dolayısıyla bu tabakalardaki mangan oksitler indirgenerek suda istenmeyen çözülmüş  $Mn^{+2}$  bileşikleri haline dönüşürler. Su ortamında,  $Mn^{+2}$ 'nin oksidasyon hızının düşük olması hipolimnion tabakasındaki yüksek mangan konsantrasyonlarının uzun süre korunmasını sağlamaktadır. Fakat bu tabakalardaki sular kaynaklarla yeryüzüne çıktıklarında oksijen ile reaksiyona girerek Mn(II), Mn(IV)'e dönüşür, bu reaksiyonu çözülmüş oksijen ve pH düşmeleri izler. [7]

Yüksek mangan konsantrasyonları, mangan oksitleyen bakterilerin aktivitesine ve askıdaki tanecikler üzerindeki adsorpsiyon hızına bağlı olarak değişmektedir. Doğal sularda  $pH > 7$ 'de Mn(II)'nin askıda katı maddeler üzerindeki adsorpsiyon hızının, Mn(II)'nin oksidasyon hızından daha büyük olduğu belirlenmiştir. Askıda katı maddeler, çoğunlukla kil, sulu metal oksitler gibi inorganik kolloidler, organik kolloidal maddeler ve canlı mikroorganizmalar içerirler. [8]

Su ortamında,  $pH = 6-8$ 'de Mn(II)'nin manganoksitlere biyolojik oksidasyonu, bazı biyolojik olmayan reaksiyonlardan daha hızlı gelişmektedir. Düşük oksijen seviyelerine sahip sularda, Mn(II)'nin katı mangan oksitlere mikrobiyolojik olarak dönüşümünün, birkaç gün içinde tamamlanacağı belirtilmiştir. [9]

### 1.3. Sulu Ortamlarda Mangan Kimyası

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

Doğal sularda çözünmüş şekilde bulunan Mn(II)'nin, çözünmeyen MnO<sub>2</sub> şekline, havadaki oksijenle oksidasyonu genellikle yavaş yürüyen bir reaksiyondur. Çevresel şartların uygun olması durumunda, Mn(II)'nin oksidasyonu denklem 1.2'de gösterildiği şekilde yürümektedir. Oksidasyonla oluşan MnO<sub>2</sub> reaksiyonda katalizör görevi görmekte ve 1.3'de gösterildiği gibi reaksiyonu hızlandırmaktadır.



Uygun pH şartlarında doğal sularda Mn(II)'nin oksidasyonu, oluşan oksidasyon ürünü MnO<sub>2</sub>'nin adsorpsiyon etkisi nedeniyle otokatalitiktir. Ancak doğal sulardaki tipik pH=6-8 değerleri bu reaksiyonun oluşması için oldukça düşüktür.



Manganın sulu ortamlarda oksidasyonuna ait oksidasyon potansiyelleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Manganın değişik redoks reaksiyonları için standart oksidasyon potansiyelleri (sıcaklık : 25°C)

	$E^0$ (V)	
	Asidik	Bazik
$Mn^{+2} \longrightarrow Mn^{+3} + e^-$	+1.51	
$Mn^{+2} + 2H_2O \longrightarrow MnO_{2(k)} + 4H^+ + 2e^-$	-1.23	
$Mn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow MnO_{2(k)} + 2H_2O + 2e^-$		+0.05
$MnO_{2(k)} + 4OH^- \longrightarrow MnO_4^- + 2H_2O + 3e^-$		-0.588
$MnO_{2(k)} + 2H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-$	-1.695	
$MnO_4^{-2} \longrightarrow MnO_4^- + e^-$	-0.564	
$MnO_{2(k)} + 2H_2O \longrightarrow MnO_4^{-2} + 4H^+ + 2e^-$	-2.26	
$MnO_{2(k)} + 4OH^- \longrightarrow MnO_4^{-2} + 2H_2O + 2e^-$	-1.51	
$Mn^{+2} + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$		-0.60

#### 1.4. Manganın Zararları ve İçme Suyu Standartları

Mangan, doğal su kaynaklarında farklı bileşikler ve konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu nedenle, yer altı ve yerüstü su kaynaklarının, içme suyu veya proses suyu olarak kullanılması halinde suyun mangan içeriği önem kazanmaktadır.

Mangan, yüzeysel sularda genellikle 0.2 mg/l veya daha düşük konsantrasyonlarda bulunmasına rağmen, yeraltı sularında 10 mg/l ve üzerinde konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Manganın, yeraltı ve yerüstü su kaynaklarındaki yüksek konsantrasyonları, içme suyu standartları arasında mangan parametresinin bulunması sonucunu doğurmuştur. [10]

İçme sularında manganın yüksek konsantrasyonlarda bulunmasının bazı sakıncaları vardır. Öncelikle içme sularında istenmeyen renk ve bulanıklığa neden olmakta, çamaşır, kumaş ve porselen eşya üzerinde gri-siyah leke bırakmaktadır. Mangan, içme suyu şebekelerinde, su borularının iç cidarlarında birikerek kesit daralmaları oluşturmakta ve yük kayıplarının artmasına neden olmaktadır. Daha sonra bu birikmeler koparak suya karışmakta ve suda siyah bir renk oluşabilmektedir.

Dokuma, kağıt, deri, buz, içecek ve plastik gibi endüstrilerde kullanılan sularda mangan konsantrasyonlarının yüksek olması, ürünlerin rengini ve görünüşünü bozmaktadır. Gıda sanayiinde ise, yine ürünün renginin ve tadının değişmesine neden olmaktadır. Yanı sıra, ısıtma, soğutma ve enerji üretimi proseslerinde kullanılan sulardaki çözülmüş mangan, tortulara ve çökeltilere neden olmakta, kullanılan kazanlara ve borulara zarar vermektedir. İşte tüm bu nedenlerden dolayı sanayide üretimde kullanılan sulardaki mangan içeriği daha büyük bir önem taşımaktadır.

Değişik otoritelerce belirlenen içme suyu standartlarındaki mangan parametresi, değerleri Tablo 1.2.'de verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO), içme sularındaki izin verilebilir mangan konsantrasyonunu 0,1mg/l, Avrupa Birliği, Amerika Birleşik Devletleri ve Kanada 0,05 mg/l olarak belirlemiş iken, ülkemizde içme suyu standartlarını belirleyen Türk Standartları, manganın kabul edilebilir ve maksimum seviyelerini 0.1- 0.5 mg/l olarak kabul etmiştir. (TS-266)

Tablo 1.2. İçme sularında manganın standart değerleri

	Müsaade Edilen Değer (mg/l)	Maksimum Değer (mg/l)
Türk Standartları (TS-266)	0.1	0.5
Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)	0.1	0.1
Avrupa Ekonomik Topl. (EC)	0.05	0.1
Amerika Standardı (EPA)	0.05	0.1
Kanada Standardı (CA)	0.05	0.1

### 1.5. Mangan Giderim Yöntemleri

Doğal sulardan manganın giderimi amacıyla uygulanan genel yöntem, çözülmüş Mn(II)'nin çözünmeyen Mn(IV)'e oksidasyonudur. Çünkü çözünmeyen mangan oksitler çökme ile kolaylıkla sudan ayrılır ve su kullanımı açısından bir problem oluşturmaz. Çözülmüş Mn(II)'nin sudan uzaklaştırılması amacıyla yönelik olarak klor, klordioksit, ozon ve potasyum permanganat gibi güçlü oksidanlar kullanılır. Kimyasal oksidasyona ilave olarak, flokülasyon, çöktürme ve filtrasyon işlemleri de kullanılan giderim yöntemlerindedir. Bunlardan oksidasyon-çöktürme-filtrasyon genellikle birlikte uygulanan proseslerdir.

Klasik giderim yöntemlerine ek olarak, son yıllarda geliştirilen iyon değiştiriciler, özel geliştirilmiş “yeşil kum” *greensand* ve oksitlenmiş filtre ortamı içeren filtrelerde, Mn(II) giderimi amacıyla kullanılmaktadır.

### 1.5.1. Mn(II)'nin Kimyasal Oksidasyon ile Giderilmesi

Mn(II)'nin oksidasyonla giderimi amacıyla, çeşitli oksidanlar kullanılmaktadır. Bunlar, oksijen, klor, permanganat ve son yıllarda kullanımı yaygınlaşan ozon'dur. Özellikle içme sularında, oksidan olarak klor kullanılması durumunda klor miktarına ve uygulama yöntemine dikkat edilmesi gereklidir. Kimyasal oksidasyon reaksiyonlarında her bir oksidana bağlı olarak, uygulamalar için farklı pH değerleri ve oksidan konsantrasyonları belirlenmiştir. Temel olarak tüm oksidasyon reaksiyonlarında pH'nın önemli bir etkisi vardır. Mn(II) oksidasyonunun alkali koşullarda daha iyi geliştiği gözlenmiştir. [1] Mangan giderimi amacıyla yapılan Mn(II) oksidasyonunun uygun pH'da oksidasyon ürünü MnO<sub>2(k)</sub>'in ortamdandan uzaklaştırılması için okeltme ve filtrasyon işlemlerinin uygulanması gerekmektedir.

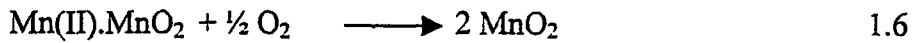
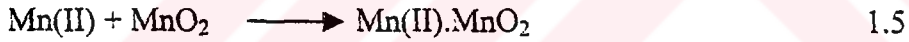
#### 1.5.1.1. Mn(II)'nin Havalandırma İle Oksidasyonu

Doğal sularda bulunan znmş Mn(II)'nin, havadaki oksijen ile çözünmeyen MnO<sub>2</sub>'e oksidasyon reaksiyonunun hızı, büyük ölçüde pH değerine bağlı olmakla birlikte düşüktür. Bu oksidasyon, Mn(II)'nin MnO<sub>2</sub>'e yükseltgenmesini ve daha sonrasında MnO<sub>2</sub> kolloidal partikülleri yüzeyinde Mn(II)'nin adsorpsiyonunu içermektedir. Dolayısıyla uygun pH Şartlarında Mn(II)'nin oksidasyonu, oluşan oksidasyon ürünü MnO<sub>2</sub>'nin katalitik etkisi nedeniyle otokatalitiktir. Yani Mangan(II)'nin oksijenle oksidasyonunda, çözeltideki giderilen Mangan(II)'nin tamamı oksitlenmeyip aynı zamanda MnO<sub>2</sub> yüzeyinde adsorplanmaktadır. Mn(II)'nin oksidasyon reaksiyonunun tamamlanma süresi, pH'ya doğrudan bağlı olup, doğal sulardaki nötr pH değerleri,

reaksiyon oluşması için oldukça düşüktür. Ancak  $\text{pH} > 9$  olması halinde, Mangan(II)'nin oksijenle oksidasyon reaksiyonu hızlı yürümektedir.

Mn(II) oksidasyonu ile ilgili yapılan çalışmalarda, 1atm'lik oksijen kısmi basıncında,  $25^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta ve bikarbonat tampon çözeltisi kullanılması durumunda, reaksiyonun %90 oranında tamamlanması için gereken süre,  $\text{pH}=9.3$  'te 80 dakika iken,  $\text{pH}=9.5$ 'da 50 dakikadır. [11]

Mangan (II)'nin oksidasyon reaksiyonu otokatalitik etki içeren çok adımlı bir reaksiyon şeklindedir. Bu reaksiyonu ifade eden yarı reaksiyonlar aşağıda verilmiştir :



Yukarıda belirtilen yarı reaksiyonlardan, 1.4 denklemi yavaş, 1.5 denklemi hızlı ve 1.6 denklemi çok yavaş ilerlemektedir.  $\text{MnO}_2$ 'in otokatalitik etkisi nedeniyle ortam heterojendir ve  $\text{MnO}_2$  oluştuğça reaksiyonun hızı artmaktadır. Bu denklemlerden de görüleceği gibi, Mn(II)'nin havadaki oksijenle oksidasyonu sırasında ortamda  $\text{MnO}_{2(k)}$ 'nin bulunmaması durumunda reaksiyon homojen, ortamda  $\text{MnO}_{2(k)}$ 'in oluşması ile heterojen bir reaksiyon olarak yürümektedir. Ayrıca Mn(II) oksidasyon ürünleri nonstokiyometriktir ve değişik alkali şartlar altında  $\text{MnO}_{1.3}$  'den  $\text{MnO}_{1.9}$  'a kadar, yani % 30-90 oranında değişen oksitlenmiş  $\text{MnO}_2$  oksidasyon dereceleri görülmektedir.

Nitekim yapılan çalışmalarda, pH'ya bağlı olarak  $MnO_x$  bileşimi, pH=8,69'da  $MnO_{1,51}$  ve pH=8.98'de  $MnO_{1,54}$  olarak belirtilmiştir.

Ancak oksidasyon reaksiyonunun başlangıcında, (pH=8.98) oksidasyon ilk ürünleri olarak Mn(III) veya  $MnOOH$  diye belirtilen ürünler oluşmaktadır. Nitekim  $Mn(OH)_2$ 'in çökme pH'sı olan 8.6 değerinden daha yüksek bir pH değerinde çalışılması nedeniyle ortamda oluşacak  $Mn(OH)_2$  oksijenle reaksiyona girmekte ve aşağıda belirtilen reaksiyon oluşmaktadır.



Ve bir kararsızlık durumu olduğu aşağıda verilen ifade ile belirtilmektedir.



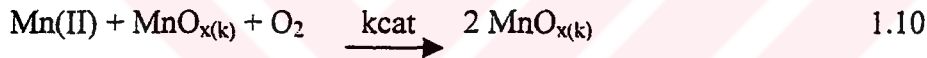
Böyle bir kararsızlık ifadesi, reaksiyonun gelişimi ile  $MnOOH$ 'ın oksidasyonu sonucu  $MnO_{1,44}$  ile ifade edilen oksidasyon ürününün oluşumu ve oksidasyonun tamamlanması ile de  $MnO_2$  'in son ürün olarak oluşumu ile sonuçlanmaktadır. [1]

Ayrıca  $Mn^{2+}$ 'nin bazik ortamda  $Mn(OH)_2$  şeklinde çökelti oluşturacağı ve daha yüksek pH'larda kompleks oluşturarak çözüneceği veya diğer bir ifade ile yüksek pH'da mangan hidroksit'in aşırı doygunluğa ulaşacağı ve  $MnO_2$  'in ise Mn(II) tuzlarının bazik ortamda hava oksijeni ile yükseltgenmesiyle oluşacağı belirtilmektedir. [1,12]

Bunun yanında Mn(II)'nin havalandırma ile oksidasyon reaksiyonunun tamamlanma süresi de pH değerine bağlıdır ve Mn(II)'nin tamamen oksidasyonu için pH=10.3 olması gerektiği belirtilmiştir. [1]

Yüksek değerlikli mangan oksit karışımları alkali çözeltilerde  $Mn^{+2}$  için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Reaksiyon ürünü olan katı formdaki Mn(II) ve Mn(IV) oranı, pH, sıcaklık, alkalinite ve oksijenin kısmi basıncına bağlıdır.

Mn(II)'nin oksidasyonu ile ilgili çalışmaların reaksiyon kinetiğinin belirlenmesinde, oksidasyon reaksiyonu boyunca Mn(II) konsantrasyonunun hızla azalması otokatalitik bir etkiyi göstermektedir. Bu otokatalitik etkiyi oluşturan reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerle açıklanmıştır :



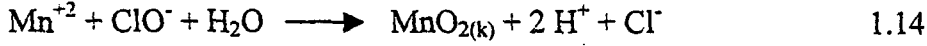
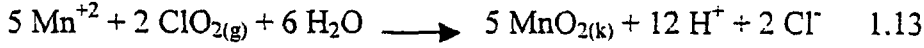
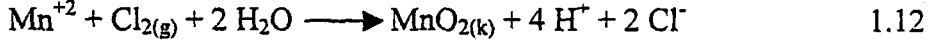
Bu denklemlerde görüldüğü gibi iki farklı reaksiyon sabiti bulunmaktadır, bunlardan  $k$  homojen sistemin reaksiyon sabiti,  $kcat$  ise heterojen sisteme ait reaksiyon hız sabitidir. Oksidasyon reaksiyonunun kinetiğinin matematiksel ifadesi,

$$\frac{-d[Mn(II)]}{dt} = k[Mn(II)] + kcat[Mn(II)][MnO_2] \quad 1.11$$

şeklinde olacak, böylece otokatalitik bir model ile reaksiyonun kinetiğini incelemek mümkün olacaktır. [2]

### 1.5.1.2. Mn(II)'nin Klor ile Oksidasyonu

Mn(II)'nin klor ile oksidasyonu, mangan giderimi amacıyla kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Mn(II)'nin klor ve klor bileşikleri ile oksidasyon reaksiyonlarını gösteren denklemler aşağıda verilmiştir.



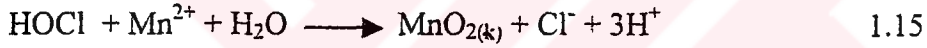
Oksidasyon hızı büyük ölçüde ortamın pH'sına bağlıdır. Örneğin; hipoklorit ( $\text{OCl}^-$ ) ile farklı pH değerlerinde yapılan deneylerde, Mn(II)'nin oksidasyonunda pH=5'den pH=8 değerine yükseltilmesi halinde, reaksiyon süresinin önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Mn(II)'nin oksidasyonunun tamamlanması için gereken temas süresinin pH=7 değerinde yaklaşık 90 dakikadan daha uzun olduğu ve pH=8'de bu sürenin kısaldığı belirtilmiştir. Benzer şekilde oksidasyon için gerekli hipoklorit ( $\text{OCl}^-$ ) dozajının artan pH değerleriyle azaldığı gözlenmiştir. Ortam sıcaklığının oksidasyon üzerine etkisi fazla olmamakla birlikte, büyük sıcaklık değişikliklerinin oksidasyon hızını etkilediği gözlenmiş, ortamın sıcaklığının  $25^\circ\text{C}$ 'den  $4^\circ\text{C}$ 'ye düşürülmesi sonucunda, reaksiyon süresinin arttığı ve hatta  $4^\circ\text{C}$ 'de oksidasyonun durduğu görülmüştür. [13]

Mn(II) oksidasyonu için yapılan çalışmaların tümünde olduğu gibi, klor dioksit ile oksidasyonda da oksidasyon ürünü  $\text{MnO}_2$ 'nin katalitik etkisi nedeniyle, ortamdaki başlangıç Mn(II) konsantrasyonu arttıkça, oksidasyon hızı artmaktadır. Ortamın pH'sının pH=5.5'dan pH=7.0'ye arttırılması halinde, reaksiyon tamamlanma süresinin 4 kat azaldığı belirtilmiştir. Özellikle pH=8.0 değerinin altındaki pH değerlerinde,



oksidasyon saatlerce sürmektedir. Ayrıca büyük sıcaklık değişikliklerinin oksidasyon üzerinde etkili olduğu ve reaksiyonun durmamasına rağmen çok yavaş yürüdüğü bulunmuştur. 1mg Mn<sup>2+</sup>'nin oksidasyonu için stokiometrik olarak, 2.45 mg ClO<sub>2</sub> veya 1.29 mg Cl<sub>2</sub>'a ihtiyaç duyulmaktadır. Nitekim 0,25 mg/l Mn(II) içeren sularda yapılan çalışmalarda, yaklaşık 0,35 mg/l Cl<sub>2</sub> dozajı gerektiği belirtilmektedir. [3]

Ayrıca hipoklorit (OCl<sup>-</sup>) ile yapılan Mn(II) oksidasyonunda, pH<8.5 olması durumunda reaksiyon yavaş ilerlemekte ve uzun sürelere ihtiyaç duyulmaktadır. pH=8.5'da ise, oksidasyon daha hızlı yürümekte ve reaksiyonun tamamlanma süresi 40 dakika almaktadır. Mn(II)'nin hipoklorit ile (OCl<sup>-</sup>) ile oksidasyonu, oksijen ile yapılan oksidasyon reaksiyonuna benzer olarak, reaksiyon ürünü MnO<sub>2</sub>'in otokatalitik etkisi nedeniyle ortamda MnO<sub>2</sub> oluşması ile oksidasyon reaksiyonu hızlanmaktadır. Nitekim aşağıda reaksiyonu ifade eden eşitlikler verilmiştir. [9]



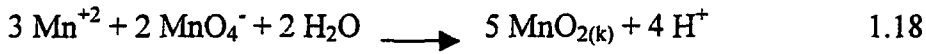
Çeşitli klor bileşikleri ile yapılan oksidasyon çalışmalarında değişik toplam organik karbon (TOK) miktarları bulunan ortamlarda, oksidasyon reaksiyonlarının artan toplam organik karbon miktarları ile daha yavaş ilerlemekte ve özellikle yüksek miktarda TOK içeren sularda, oluşabilecek klorlu organik bileşikler nedeniyle dikkat edilmesi gerekmektedir. [13]

Ayrıca Mn(II)'nin klor ile oksidasyonunda, pH=8, Cl<sub>2</sub>/Mn = 2,3 olması halinde reaksiyonun 150 dakikadan daha uzun sürede tamamlandığı, aynı reaksiyon ortamına

100 mg/l MnO<sub>2</sub> ilavesi ile reaksiyonun 120 dakikada ve 200 mg/l MnO<sub>2</sub> ilavesinde ise, 90 dakikada tamamlandığı belirtilmiştir. [14]

### 1.5.1.3. Mn(II)'nin Permanganat ile Oksidasyonu

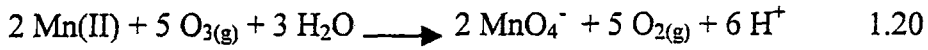
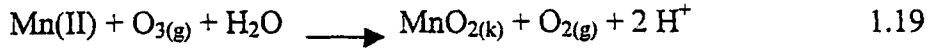
Mn(II)'nin permanganat ile oksidasyonu, mangan giderimi amacıyla ilk uygulanan yöntemdir ve aşağıda verilen denklemle ifade edilebilir:



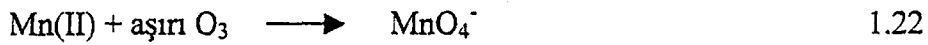
Permanganat (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) ilavesi ile Mn(II)'nin oksidasyonu, daha hızlı gelişen bir reaksiyon olup uygun pH değerlerinde bir dakikadan daha kısa bir zamanda reaksiyon tamamlanmaktadır. Oksidasyon büyük oranda pH'ya bağlıdır. Reaksiyonun değişen pH değerlerinde tamamlanma süreleri değişmekte olup, genellikle Mn(II) oksidasyonunun büyük kısmının tepkimenin ilk 5 dakikası içinde olduğu belirlenmiştir. Nitekim pH≥6,5'da reaksiyon oldukça kısa sürdüğü ve 1 mg Mn<sup>+2</sup> oksidasyonu için, 1.92 mg KMnO<sub>4</sub> gerektiği stokiometrik olarak belirlenmiştir. [9] Ancak pratik uygulamalarda, mangan dioksitin katalitik etkisi nedeniyle, stokiometrik olarak hesaplanan miktardan daha az permanganat kullanılmaktadır. Organik maddelerin de bulunduğu doğal sularda oksidasyon vasıtası olarak permanganat kullanımı daha yaygındır. KMnO<sub>4</sub> ile yapılan Mn(II) oksidasyonunda reaksiyon hızının, başlangıç Mn(II) konsantrasyonuna, pH'ya ve sıcaklığa doğrudan bağlı olduğu ve pH değeri arttıkça reaksiyonun daha kısa sürede tamamlandığı belirlenmiştir. Nitekim 25<sup>0</sup>C'de ve pH=5.5'da reaksiyon tamamlanma zamanı 15 saniye iken, 25<sup>0</sup>C'de ve pH=7'de bu zaman 5 saniyeye inmiştir. Sıcaklığın etkisine gelince; pH=5.5 ve 25<sup>0</sup>C'de 20 saniye olan reaksiyonun tamamlanma zamanı, pH=5.5 ve 2<sup>0</sup>C'de 120 saniyeyi bulmaktadır. [3] Ayrıca böyle bir oksidasyonda, değişik toplam organik karbon (TOK) miktarları bulunan ortamlarda, reaksiyonun artan toplam organik karbon miktarlarına bağlı olarak daha yavaş ilerlediği görülmüştür. [13]

#### 1.5.1.4. Mn(II)'nin Ozon ile Oksidasyonu

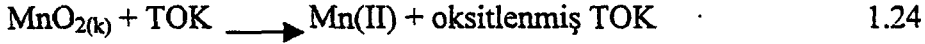
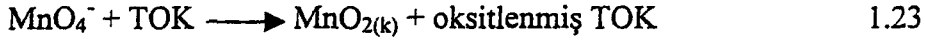
Kuvvetli bir oksidan olarak geniş kullanım alanına sahip olan ozon ( $O_3$ ), Mn(II) giderimi amacıyla da kullanılmaktadır. Maliyetinin yüksek olması nedeniyle kullanımının kısıtlanmasına karşın, yüksek Mn(II) konsantrasyonları ve organik madde içeren doğal sularda, uygulanabilir olmaktadır. Ozon ile oksidasyon aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir ;



Denklemlerden görüleceği gibi, oksidasyonda kullanılan ozonun dozajı reaksiyon ürünlerini belirlemektedir. İlk denklemden 0.88 mg  $O_3$ 'nun mg Mn(II) oksitlemesi için ikinci denklemden ise, 1 mg Mn(II) oksidasyonu için 2.2 mg  $O_3$  kullanımının gerekeceği stokiometrik olarak hesaplanabilir. Yukarıdaki denklemleri kısaca ifade edersek, aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.



Ozon ile oksidasyon reaksiyonları, doğal suların nötr pH değerlerinde kısa sürede gerçekleşir. Nitekim pH=7.0-7.5 aralığında yapılan çalışmalarda artan pH artışının reaksiyon hızını arttırdığı ve reaksiyon tamamlanma süresinin 20-30 saniyeye kadar düştüğü belirlenmiştir. Reaksiyon ürünleri olan  $MnO_2$  ve  $MnO_4^-$ , ortamdan filtrasyon veya çöktürme ile uzaklaştırılmalıdır. Aksi takdirde suda istenmeyen problemler neden olmaktadır. Bunun yanısıra ortamda organik karbonun bulunması, oksidasyon sonrası reaksiyon son ürünlerinin organik madde ile reaksiyona girmesine neden olacaktır. Bu reaksiyonlar sonucunda mangan oksitler indirgenerek, çözülmüş Mn(II) şekline dönüşürken organik madde oksitlenecektir. [15] Bu reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir.



### 1.5.2. Mn(II)'nin Filtrasyon ile Giderilmesi

Filtrasyon, su arıtma sistemlerinde kullanılan proseslerden biridir. Mn(II) giderimi amacıyla tek başına kullanılabileceği gibi kimyasal oksidasyon sonrası da uygulanmaktadır. Filtrasyonun kimyasal oksidasyon sonrası uygulanması durumunda, sudaki oksidasyon ürünü olan katı  $\text{MnO}_2$  filtrede tutulur. Ayrıca oksitlenmiş filtre ortamlarından oluşan filtrelerde de Mn(II)'nin filtre ortamında oksitlenerek tutulması sağlanır.

Filtrasyon için farklı filtre ortamları ve malzemeleri kullanılmaktadır. Bunlardan su arıtımında en yaygın olarak kullanılan filtrelerden biri de, "greensand" yeşilkum filtrelerdir. Greensand filtrelerin aktif dolgu malzemesi glaukonit'tir. Glaukonit, iyon değiştirme yapısına da sahip yeşil kil mineralleridir. Glaukonit, yeryüzünde saf olarak bulunmaz. Bu malzemenin hazırlanması amacıyla, öncelikle yıkanır, elenir ve çözülmüş mangan adsorblaması için uygun nitelikte dayanıklı yeşilimsi siyah bir ürün elde etmek için çeşitli kimyasallar ile muamele edilir. Su filtre ortamından geçerken, çözülmüş mangan çözeltiden ayrılır, filtre üzerinde reaksiyona girerek çözülmeyen mangan formunu oluşturur. Böylece çözülmüş mangan greensand filtrede toplanır ve geri yıkama ile filtreden uzaklaştırılması gerekir. Rejenerasyon işleminin uygulama aralığı, sudaki oksijen ve mangan miktarına bağlıdır. Genellikle haftada iki kez yapılan rejenerasyon en yaygın kullanılan aralıktır. Sonuç olarak greensand filtreler bir permanganat çözeltisi ile yıkanarak rejenere edilir. Böylece çözülmüş mangan, greensand filtre taneciklerinin yüzeyinde adsorplanmış manganı uzaklaştırarak filtreyi temizler. Suyun pH'sı, filtrenin mangan giderme kabiliyetini etkiler. Nitekim pH'nın

6.8'den düşük olması durumunda, greensand filtreler mangan giderimi için yeteri kadar verimli olamamaktadır. [9]

Greensand filtreler dışında, farklı filtrelerde mangan giderimi amacıyla kullanılmaktadır. Kum ve antrasit kömür gibi malzemelerin dolgu malzemesi olarak kullanıldığı bir oksit kaplı filtre ortamında yapılan çalışmalarda, hiçbir oksidan kullanılmaması durumunda önemli bir mangan gideriminin olmadığı gözlenmiş, ancak hipokloröz asit (HOCl) veya klor ile yapılan kimyasal oksidasyon sonrası, pH'nın 6.0 veya daha yüksek olması halinde filtrede mangan giderme veriminin arttığı ve filtre çıkışında  $Mn^{+2}$  miktarının 0.01 mg/l'den küçük olduğu belirlenmiştir. Filtrasyon öncesi oksidan olarak klor dışında, permanganat ve ozon gibi diğer güçlü oksidanlar kullanıldığında  $Mn^{+2}$ 'nin %75-90'ının filtre ortamında  $MnO_2$ 'ye dönüşerek giderildiği belirlenmiştir. Ayrıca oksit kaplı filtre ortamında, sıcaklıktaki düşüşün filtre verimini önemli derecede etkilemediği vurgulanmıştır. [6,16]

Knocke ve arkadaşları [6] tarafından yürütülen çalışmalarda oksit kaplı filtre ortamında Mn(II)'nin giderilmesi, herhangi bir oksidan kullanılmadan gerçekleştirilmiş, 1 mol  $MnO_2$ 'nin 0,6 mol Mn(II)'yi adsorblayarak giderme verimini arttırdığı belirtilmiştir. Bu giderme verimi,  $MnO_x$ 'in konsantrasyonuna, oksidasyon durumuna ( $x=1-2$ ) ve su ortamının pH değerine bağlı olup, özellikle alkali şartların Mn(II) giderme verimini arttırdığı asidik pH şartlarının ise, giderme verimini düşürdüğü vurgulanmıştır. Nitekim ortam pH'sı, pH=6'dan pH=8'e yükseltildiğinde Mn(II) giderme hızı % 80 oranında arttığı görülmüştür.

Bu çalışmalarla kum ve kömürden oluşan filtre ortamlarının, önemli bir Mn(II) giderme kapasitesinin olmadığı, yüzey oksit kaplamasının yüksek miktarlara artırılması halinde filtre ortamının mangan giderme veriminin artacağı gösterilmiştir.

### 1.5.3. Mn(II)'nin Koagülasyon/Flokülasyon ile Giderilmesi

Doğal sulardaki çözülmüş Mn(II)'nin çözünmeyen Mn(IV)'e oksidasyonu ile oluşan katı oksitlerin sudan uzaklaştırılması için, çöktürme veya filtrasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Ortamda oluşan oksit partiküllerinin, net yüzey yüklerine bağlı olarak çökmelerinin sağlanması için, koagülant ve yardımcı koagülant ilavesi gerekmektedir. Bu amaçla, alum su arıtma sistemlerinde, en yaygın olarak kullanılan koagülanttır ve mangan oksitlerin çökmesine yardımcı olma açısından da etkili bir koagülant olduğu belirlenmiştir. Burada reaksiyon genellikle negatif yüklü mangan partikülleri ile polikasyonik alüminyum hidroksitlerin ara yüzeyinde gelişmektedir. Koagülasyon ve flokülasyon denemelerinde alum ilave edilmeden 10 dakika önce permanganat ilavesiyle yapılan oksidasyon reaksiyonu, uygun pH'da mangan giderim verimini arttırmaktadır. Burada maksimum mangan giderimi pH>6,5 'da olmaktadır. Doğal sulardaki organik madde konsantrasyonu, flokülasyon prosesini ve kimyasal dozlama oranlarını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hümkik ve fülvik asitler suda önemli miktarlarda bulunan organik maddelerdir. Suda partikül ve çözülmüş şekillerde bulunan bu organik maddeler, anyonik yapıdadırlar ve her iki formları da suya daha fazla alum dozlanmasına neden olurlar. [9]

Tüm bu yöntemlerin yanı sıra polifosfat ilavesi ile doğal sulardaki manganın giderimi son yıllarda kullanılan yöntemlerden biridir. Çözülmüş manganın polifosfat ile giderilmesinde, polifosfat çözülmüş mangan ile reaksiyona girer, suda çözünebilir bir kompleks içerisinde manganın bozunmasını sağlar. Genellikle sudaki mangan, uygun pH şartları mevcut değilse, kolaylıkla oksijen ile reaksiyona girmez ve giderilemez. Ancak yüksek sıcaklıklarda polifosfat stabil olmadığından eğer su ısıtma sistemlerinde ısıtmadan önce suya kontrollü bir enjeksiyon ekipmanı ile polifosfat beslenirse ve polifosfatlar ısıtıcıda manganı serbest bırakacak, böylece serbest kalan mangan daha sonra oksijenle reaksiyona girecek ve giderilecektir.

#### 1.5.4. Mn(II)'nin İyon Değiştirme ile Giderilmesi

Mn(II), iyon değiştirici bir reçine veya zeolit üzerindeki sodyum ile iyon değiştirme reaksiyonuna girebilir. Mangan giderimindeki bu yöntem, sertlik ve magnezyum, kalsiyum giderimi için kullanılan iyon değiştirme yöntemi ile aynı yapıdadır. Su yumuşatıcıları da düşük seviyelerde mangan gideriminde bulunurlar. Yine de tüm iyon değiştirici reçineler su yumuşatma işlemi sırasında, yeterince mangan giderimi sağlamaktadırlar. Rejenerasyon ve geri yıkama işlemlerinde ise mangan, ancak kalsiyum ve magnezyumdan sonra ortamdan uzaklaştırılır.

İyon değiştirme yöntemi ile mangan gideriminde ortaya çıkan en önemli problemlerden biri manganın oksijenle çökmesidir. Çünkü bu çökeltiler, iyon değiştirici reçinenin kullanımını sınırlamakta ve iyon değiştiricilerin yüzeyini ve gözeneklerini tıkayarak, iyon değiştirme kapasitesini düşürmekte ve işletme süresini artırmaktadır. Ayrıca iyon değiştirme işlemi öncesinde, suda çözünmeyen mangan bileşikleri ortamda askıda partiküller halinde bulunuyorlarsa, bunlar da reçinede tıkanmaya neden olacağından önceden filtre edilmelidir. Tıkanmış iyon değiştiriciler eğer reçine asit korozyonuna dayanıklı ise asit rejenerasyonu ile temizlenebilir.

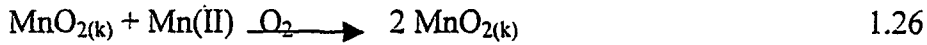
#### 1.6. Mn(II)'nin Katalitik Oksidasyon Kinetiği

Mn(II)'nin güçlü oksidanlar ile kimyasal oksidasyonu yanısıra iyon değiştirme, koagülasyon/flokülasyon ve filtrasyon gibi yöntemlerle giderilmesi ile ilgili literatürde çok sayıda araştırma yapılmasına karşın, Mn(II)'nin oksidasyonu sırasında oluşan oksidasyon ürünleri  $MnO_x$ 'lerin neden oldukları katalitik etkiler konusunda sınırlı sayıda çalışma vardır.

Coughlin ve Matsui [2] tarafından yapılan bir araştırmada, doğal sularda bulunan inorganik bileşiklerin Mn(II) oksidasyonunda yaptıkları katalitik etki incelenmiştir. Çalışmada Mn(II) oksidasyonunun çeşitli metal oksitler tarafından katalize edildiği ve özellikle katı mangan oksitler için oksidasyon reaksiyonun otokatalitik olduğu belirtilmiştir. Ayrıca oksidasyonu katalize eden çeşitli katı yüzeylerinin oldukça farklı aktivitelere sahip olduğu ve ancak bu aktiviteleri, Mn(II) adsorblanma yeteneği ile basitçe ilişkilendirilemeyeceği ileri srlmştir.

Mn(II)'nin oksidasyonu, bu çalışmada çeşitli katı maddelerde Mangan(II)'nin adsorbsiyonunda ve heterojen reaksiyonu içinde, otokatalitik bir reaksiyonun bulunduğu deneysel sonuçlarla belirlenmiştir. Diğer çalışmalarda belirlendiği gibi, oksidasyona pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmış ve artan pH ve sıcaklık değerlerinin oksidasyon reaksiyonunu hızlandırdığı belirtilmiştir. Ayrıca katalizör bulunmaması halinde homojen olarak yürüyen reaksiyonun katalizör etkisi ile heterojen bir reaksiyon olarak devam ettiği belirlenmiş ve reaksiyonlar her iki durumda ayrı ayrı incelenmiştir.

Bu durumda Mn(II)'nin oksijenle oksidasyonu sırasında ve ortamda katalizör etkisi oluşturacak metal oksitlerin bulunmadığı durumda gerçekleşen otokatalitik oksidasyon aşağıda verilen eşitliklerle açıklanmıştır:



Ortamda katı mangan oksitlerin bulunması durumunda tepkimelerin,





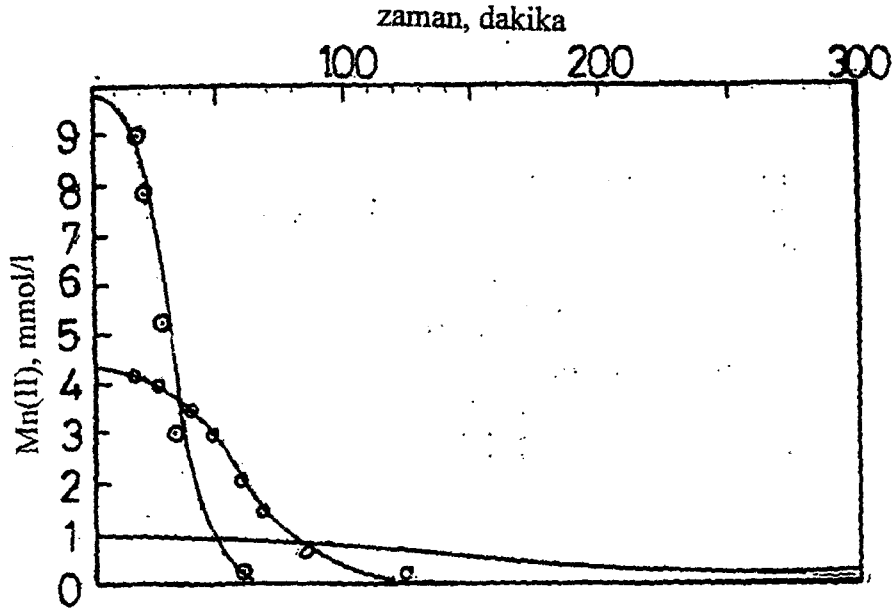
Şeklinde gelişeceği belirtilmiştir. Dolayısıyla otokatalitik oksidasyon reaksiyonların, ortama ayrıca mangan oksit katılması ile oluşacak reaksiyonlara paralel şekilde yürüyeceği de ifade edilmiştir. Tüm bu reaksiyonların genel kinetik ifadesi ise, homojen sistem için reaksiyon sabiti  $k_1$  ve heterojen reaksiyon için reaksiyon sabiti  $k_2$  olmak üzere aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir.

$$\frac{-d[Mn(II)]}{dt} = k_1[Mn(II)] + k_2[Mn(II)][MnO_2] \quad 1.28$$

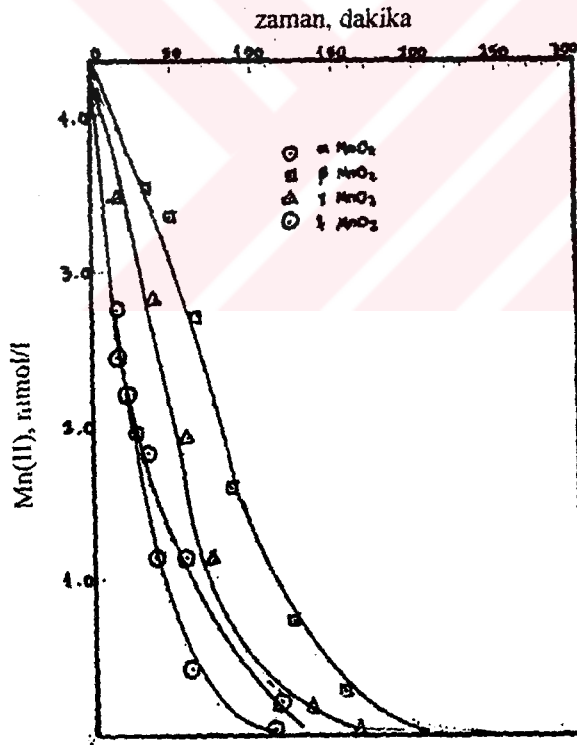
Tüm bu açıklamalara temel oluşturmak üzere şekil 1.1'de, başlangıç Mn(II) konsantrasyonuna bağlı olarak reaksiyon tamamlanma süresinin değişimi, şekil 1.2'de ise deniz dip sedimentlerinde bulunan beş farklı yüzey alanına sahip mangan oksit oksidasyon ortamına eklenmesi ile oluşan katalitik etki sonucu reaksiyon hızının artışı şeklinde gösterilmiştir.

Oliver J. Hao, Allen P. Davis ve Peter H. Chang [14] tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, Mn(II)'nin oksijenle oksidasyonuna benzer olarak hipoklorit (HOCl) ile oksidasyonunda oluşan reaksiyon ürünü  $MnO_2$  nedeniyle otokatalitik bir reaksiyonun meydana geldiği belirtilmiştir. Çalışmada artan  $Cl_2/Mn(II)$  oranı ile Mn(II)'nin oksidasyon reaksiyonunun hızının arttığı belirtilmekte ve bu oksidasyon reaksiyonuna pH'nın etkisi incelenerek, pH=7.0'ye oranla reaksiyonun pH=8.0-9.0 değerlerinde daha hızlı yürüdüğü belirtilmektedir.

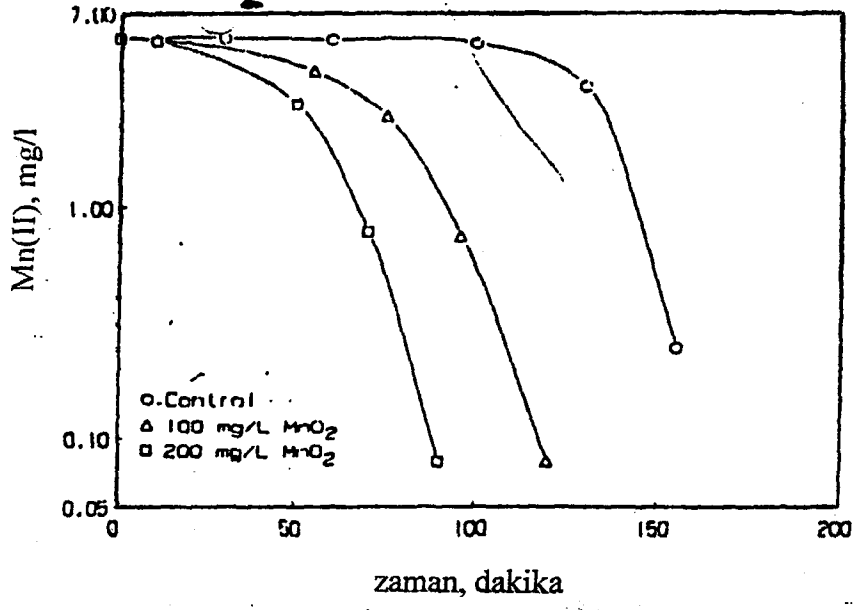
Ortama  $MnO_2$  ilavesi ile reaksiyon hızının değişimi araştırılmış ve şekil 1.3'de gösterildiği gibi, yüksek  $MnO_2$  konsantrasyonlarında reaksiyon hızının arttığı ve reaksiyonun tamamlanma süresinin kısaldığı gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Farklı başlangıç Mn(II) konsantrasyonlarında, oksidasyon hızlarının karşılaştırılması (pH=8, sıcaklık=20°C)



Şekil 1.2. Farklı MnO<sub>2</sub> türlerinin oksidasyon hızına etkisi



Şekil 1.3. Mn(II)'nin klor ile oksidasyon hızına MnO<sub>2</sub>'in etkisi

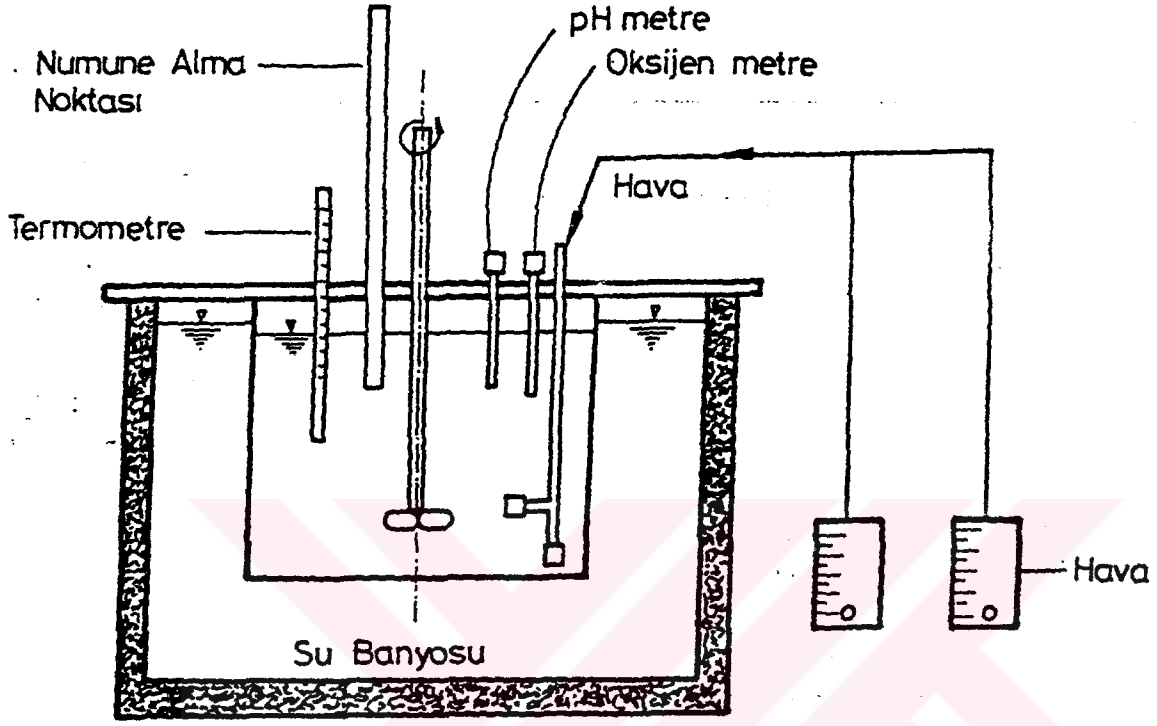
## BÖLÜM 2 MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1. Çalışma Düzenegi

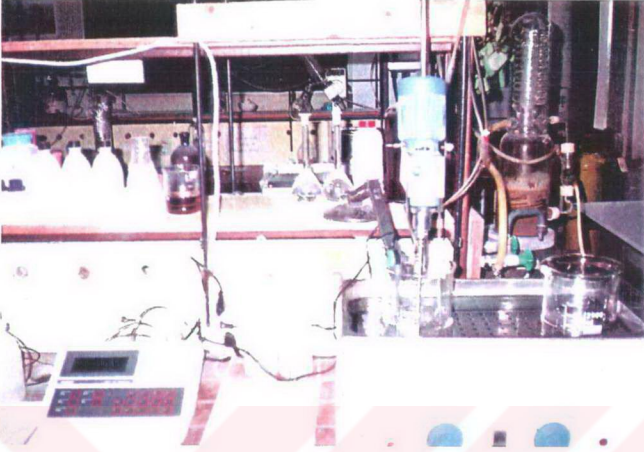
Mangan (II)'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonu ve bu oksidasyonda mangan dioksitin etkisinin araştırılması kesikli çalışan bir reaktörde incelenmiştir. Deney düzenegi, şekil 2.1.'de şematik olarak verilmiştir. Şekil 2.2. ve şekil 2.3. ise, deney düzeneginin fotoğraflarıdır.

Reaktör, 2 l hacminde olup, sıcaklığın sabit tutulabilmesi için Clifton marka bir su banyosuna yerleştirilmiştir ve çalışma sistemin sıcaklığı ve pH'sının çalışmalar boyunca sabit olduğunu gösterecek donanımlara sahiptir.

Ortamin pH'sı, 0,1 N NaOH ve 0,1 N HNO<sub>3</sub> ilaveleri ile kontrol altına alınarak, sabit çalışma koşullarında tutulmuş, pH kontrolü  $\pm 0,001$  pH birimi hassasiyetli JENWAY model 3040 Ion Analyser ile yapılmış ve reaktörde çözelti, IKA Rn.20 tipi karıştırıcı ile tam karışım oluşturulacak şekilde yaklaşık 1600 devir/dakika hızla karıştırılmıştır. Reaksiyon kabına iki difüzör yardımıyla hava üflenmiş, reaksiyon ortamındaki çözülmüş oksijen WTW Oxi 500 tipi oksijenmetre ile ölçülmüştür. Tüm oksidasyon denemeleri sabit sıcaklıkta, 28°C'de yürütülmüştür.



Şekil 2.1 Kesikli Reaktör şekli



Şekil 2.2. Kesikli Reaktör Resmi



Şekil 2.3. Kesikli Reaktör Resmi

## 2.2. Çalışma Yöntemi

Mangan(II) çözeltisi, saf Mangan sülfat monohidrat ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ) tuzunun farklı miktarlarının 1 l distile suda çözülmesiyle elde edilmiştir. Hazırlanan çözeltilere ayrıca bu konuda yapılan çalışmalar örnek alınarak [11,14,17],  $NaHCO_3$  ilave edilmiş, reaksiyon başlangıcı için gerekli alkalinite sağlanmıştır. Mn(II)'nin oksidasyonu ile ilgili çalışmalarda genellikle, Amonyak ( $NH_3$ ) [1] veya Bikarbonat tampon çözeltisi ( $NaHCO_3$ ) [11,14,17] yalnız başına kullanılarak tamponlama sağlanmıştır. Bu  $NaHCO_3$  tamponlamasına rağmen, oksidasyon sırasında pH genellikle  $\pm 0,05-0,1$  pH birimi salınımlar göstermiş ve bu salınımlar 0,1 N NaOH veya 0,1 N  $HNO_3$  ilavesi ile ayarlanmıştır. Ayrıca deney başlangıcında Mn(II) çözeltisi ilave edildiği sırada, Mn(II) çözeltisinin asiditesi nedeniyle, reaksiyon ortamının pH değerinde olan düşmeler NaOH çözeltisi ilavesi yapılarak giderilmiş ve ortamın pH'sı 5-15 sn. içerisinde istenilen pH değerine getirilmiştir.

Hem homojen hem de heterojen reaksiyonlarda, başlangıçtaki pH düşmeleri çok kısa sürede dengelenmiş, ortamın alkalinitesi deney süresince pH salınımlarını  $\pm 0,01$  seviyelerinde tutmuştur.

Heterojen sistem çalışmalarında, Mn(II)'nin havanın oksijeni ile oksidasyonuna ilave olarak, ortama toz halinde Merck kalite Mangan (IV) oksit ( $MnO_2$ ), eklenmiştir. Ortamın tam karışım olmasının, çözünmeyen  $MnO_2$  'in çökmesini engelleyerek, homojen dağılımını sağlamıştır.

### 2.3. Analiz Yöntemi

Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler, alındıktan hemen sonra Mn(II)'nin çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla, standart metodlarla belirlenen (APHA-AWWA 1981(3030B)) yöntemine uygun olarak 0,45 µm selüloz asetat membran filtrenin kullanıldığı Millipore marka süzme setinde ve vakum pompası ile süzülmüştür. [18]

Süzme işleminin ardından pH<2 olacak şekilde, 1 ml derişik HNO<sub>3</sub> ilavesi yapılan örnekler, 50 ml'lik balon jodelere alınmıştır.

Örneklere, Mn(II) miktarının saptanması, standart metodlarla belirlenen yöntemle (APHA-AWWA 1981 (3111B)) yapılmış, kullanılan standart çözeltiler ise 1 gr Mangan metalinin 10 ml HCl'de çözünmesi ile elde edilen çözeltinin distile su ile 1 l'ye tamamlanması ile 1.00 ml'de 1000 g Mn içeren stok çözeltilerden seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. [18]

Tüm ölçümler UNICAM marka Model SOLAAR 929 AAS, Atomik Absorbsiyon Spektrometresinde yapılmıştır.



### BÖLÜM 3 BULGULAR

Bu bölümde, temas havalandırmalı sistemde Mangan(II)'nin oksidasyonu, bu oksidasyonda Mn(IV)'ün otokatalitik etkisi incelenmiş, bu katalitik etkinin sınır konsantrasyon değerleri araştırılmıştır.

Çalışma düzeneği başlığı altında tanımlanan kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneylerle Mn(II)'nin oksijenle oksidasyonundan oluşan reaksiyon ürünü  $MnO_2$ 'in ortamda bulunmasıyla reaksiyonun hızlandığı gözlenmiştir. Mn(II)'nin oksijenle oksidasyon reaksiyonunun başlangıcında, pH'nın yükseltilmesi ve ortama oksijen verilmesi nedeniyle reaksiyon çözeltisi, pH ayarlanmasından önceki homojenliğini kaybetmektedir. Ancak Mn(II)'nin oksidasyonu ile ilgili çalışmalarda [1,14], herhangi bir katalizör ilave edilmeden yürütülen çalışmalar homojen reaksiyon ve katalizör ilavesi yapılarak yürütülen çalışmalar ise heterojen reaksiyon olarak ifade edilmiş ve iki reaksiyonun birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Dolayısıyla katalizör ilave edilmeden yürütülen oksidasyon reaksiyonlarında, reaksiyon başlangıcı dışında homojenlikten bahsetmek mümkün değildir çünkü reaksiyon gelişimi ile ortamda oluşan reaksiyon ürünleri homojenliği bozmaktadır.

Oksidasyon, çözeltide oluşan homojen reaksiyon ve ortamdaki  $MnO_2$ 'in yüzeyinde oluşan heterojen reaksiyon olmak üzere iki basamakta gerçekleştiğinden, denemeler ve sonuçları iki ayrı başlık altında toplanmıştır.

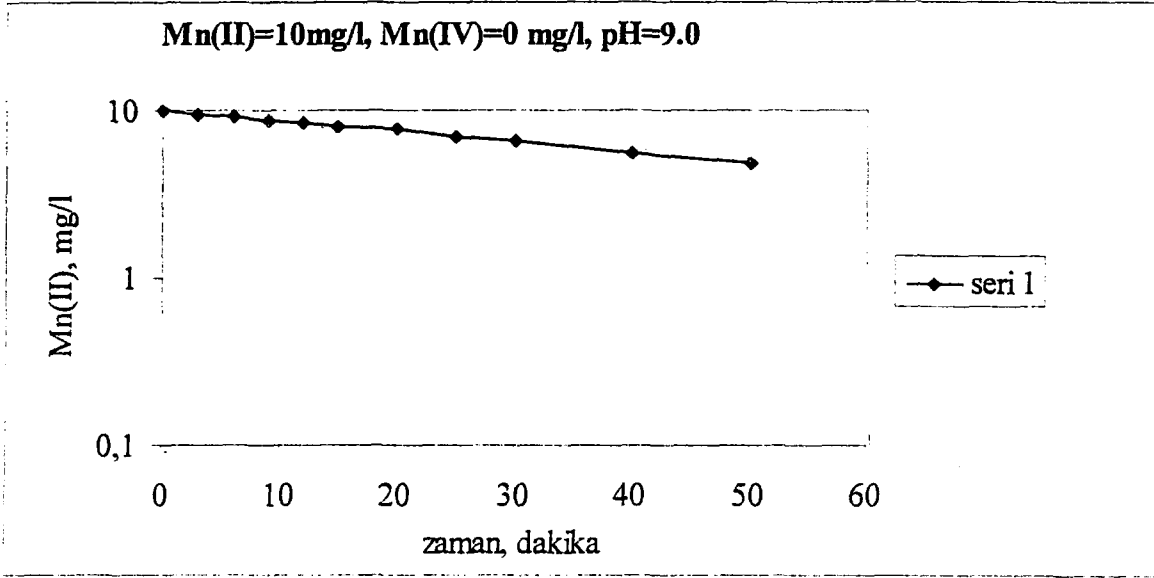
### 3.1. Homojen Sistem Verilerinin Değerlendirilmesi

Manganın kimyasal oksidasyonuna başlangıç mangan miktarı ve ortam pH'sının etkinliği nedeniyle homojen sistem oksidasyonu;

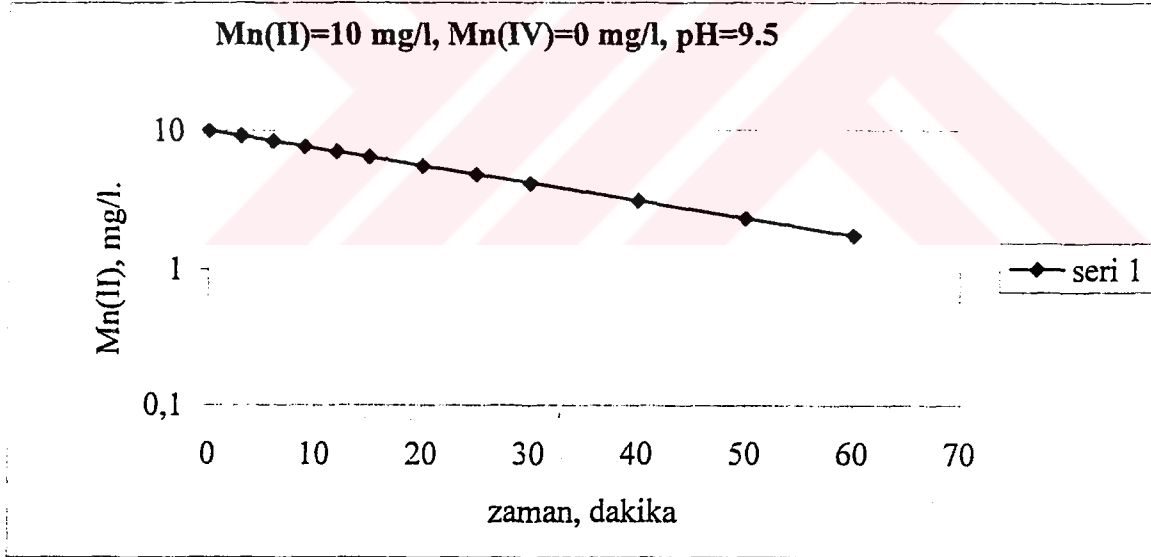
1. Sabit Mn(II) konsantrasyonu (10mg/l) ve değişik pH'larda,
2. Sabit pH ve değişik Mn(II) konsantrasyonlarında incelenerek, MnO<sub>2</sub> katkısı ile yapılacak heterojen sistem için optimum koşullar belirlenmiştir.

MnO<sub>2</sub> katkısının olmadığı bu oksidasyon denemelerinde reaksiyon ürünü MnO<sub>2</sub> miktarının az olması nedeniyle katalitik etkisinin olmayacağı kabul edilmiştir. Değişik pH değerlerinde ve 10 mg/l Mn(II) konsantrasyonunda yapılan oksidasyon sonuçları, zamana bağlı olarak grafikler üzerinde gösterilmiştir.

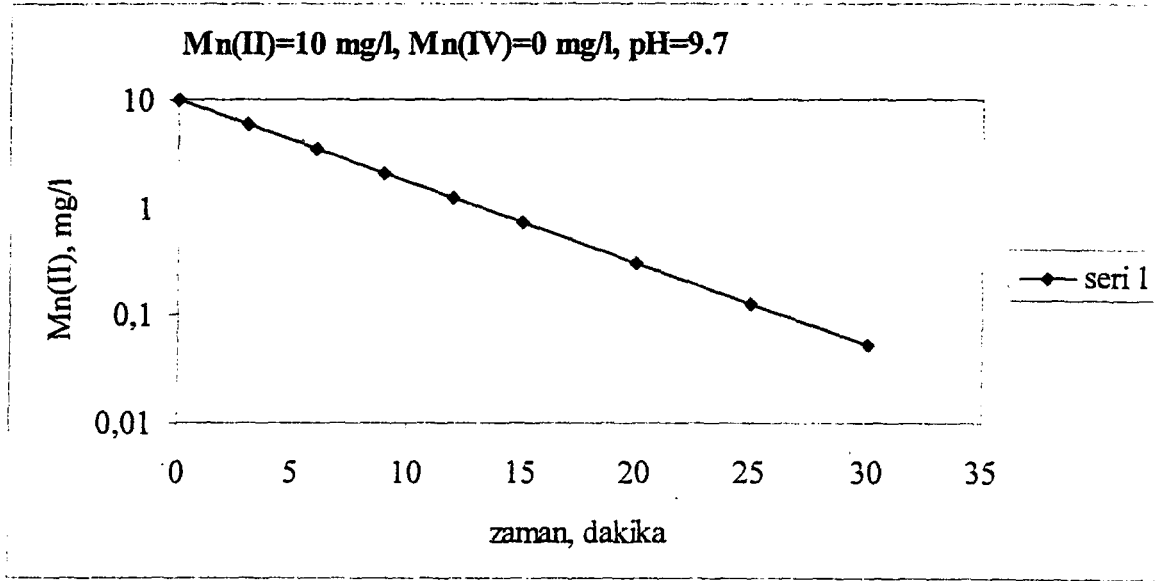
Grafiklerden görüleceği gibi, başlangıç Mn(II) konsantrasyonu 10 mg/l, Mn(IV) katkısı 0 mg/l ve pH=9.0-10.0 arasındaki değerler için Mn(II)'nin oksidasyon hızı incelenmiştir. Mn(II) değerinin logaritmik ve zamanın aritmetik ölçekte çizildiği bu grafiklerde, Mn(II) ile zaman arasında lineer bir ilişkinin bulunması, oksidasyon reaksiyonunun Mn(II)'ye göre birinci dereceden olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.1. Mn(II)=10 mg/l ve pH=9.0 olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık : 28<sup>0</sup>C , Alkalinite: 1x10<sup>-2</sup>M)

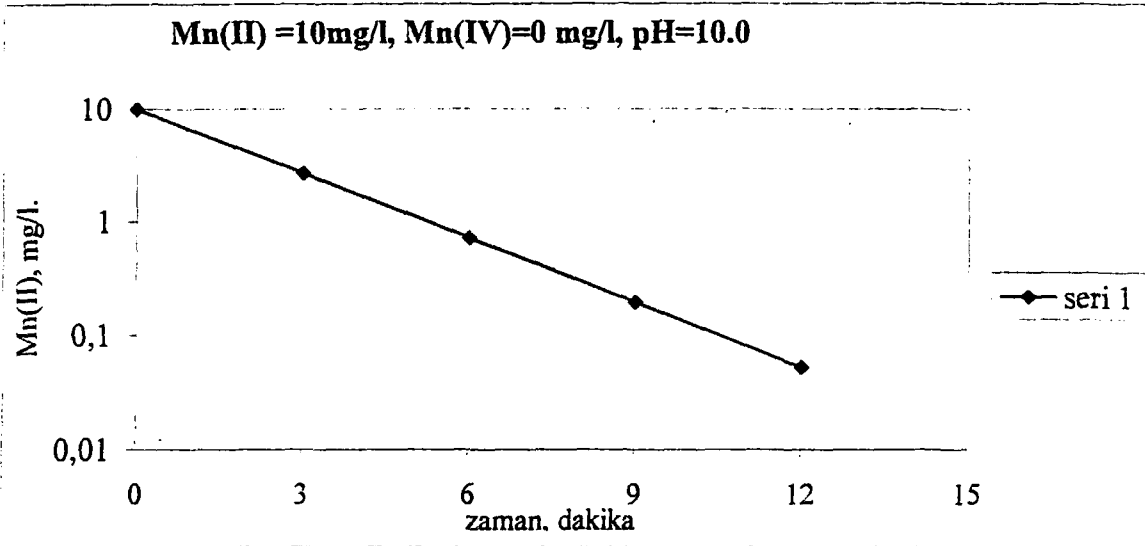


Şekil 3.2. Mn(II)=10 mg/l ve pH=9.5 olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık : 28<sup>0</sup>C , Alkalinite: 1x10<sup>-2</sup>M)

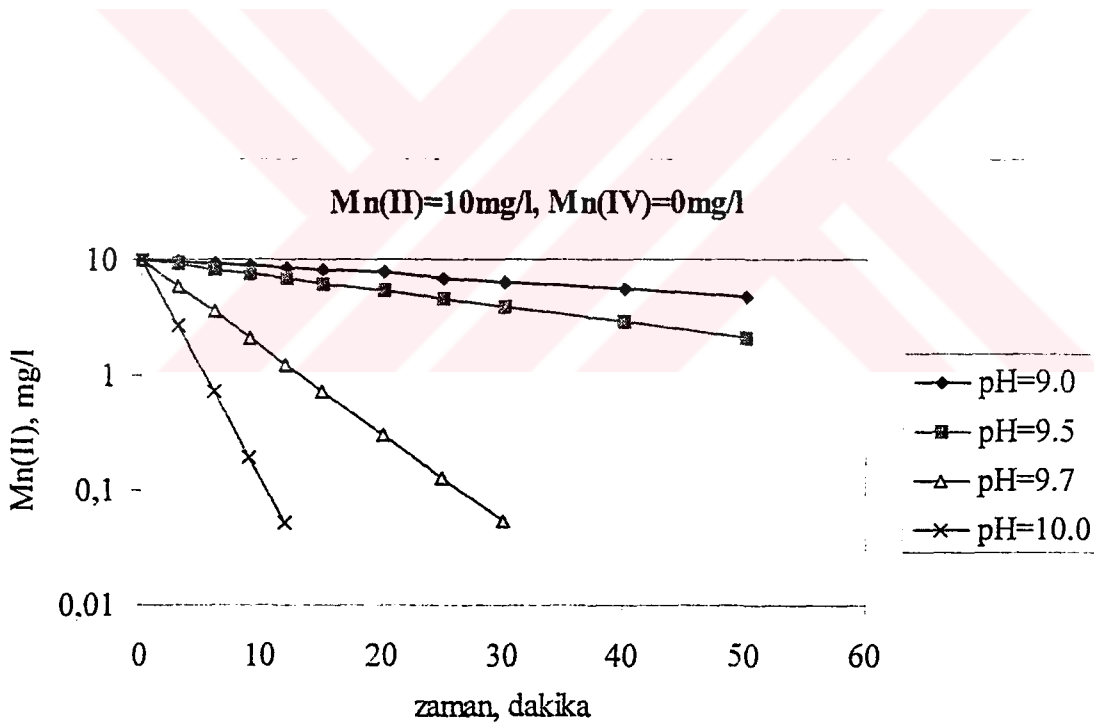


Şekil 3.3. Mn(II)=10 mg/l ve pH=9.7 olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık : 28°C , Alkalinite:  $1 \times 10^{-2} M$ )

Hız sabiti  $k$  , bu lineer çizgilerin eğiminden hesaplanmıştır. Değişik pH'lardaki Mn(II) oksidasyonunun tek bir grafikte gösterildiği şekil 3.5 incelendiğinde, Mn(II)'nin oksidasyon hızının pH'nın artışı ile önemli ölçüde arttığı görülecektir. Örneğin. pH=9.0'da homojen hız sabiti  $k = 0.00629559 \text{ dak}^{-1}$  bulunurken, pH=10.0'da homojen hız sabiti  $k = 0.19022827 \text{ dak}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca pH= 9.0'da oksidasyon reaksiyonunun tamamlanma süresi 318 dakika iken pH=10.0 için bu süre 10 dakika olarak saptanmıştır. Buradan ortamın pH değerinin oksidasyon hızını önemli ölçüde etkilediği açıkça görülmektedir.



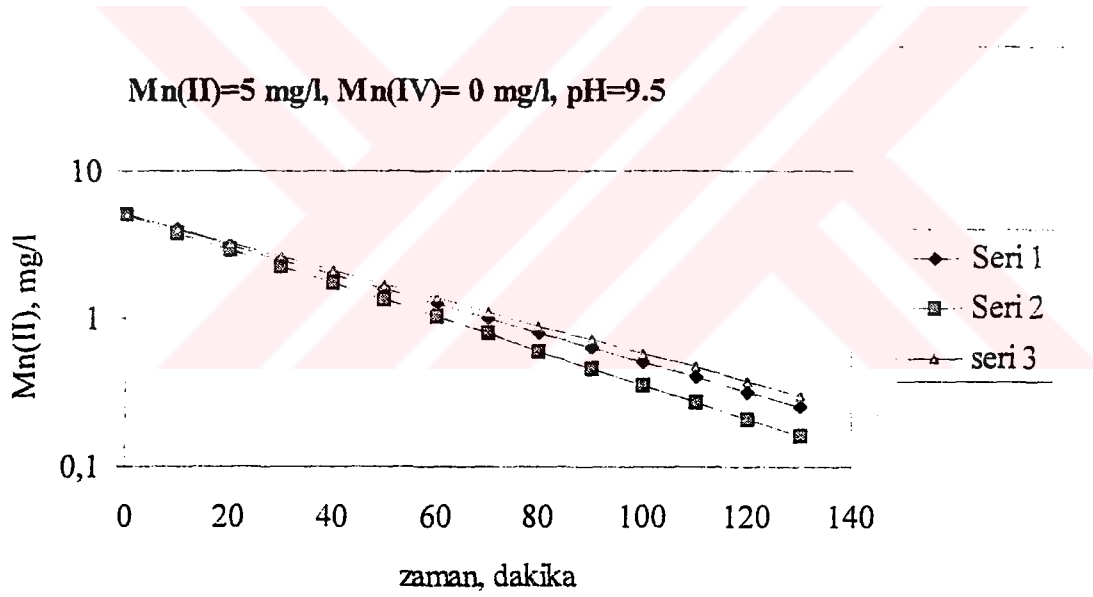
Şekil 3.4. Mn(II)=10 mg/l ve pH=10.0 olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık : 28<sup>0</sup>C , Alkalinite: 1x10<sup>-2</sup>M)



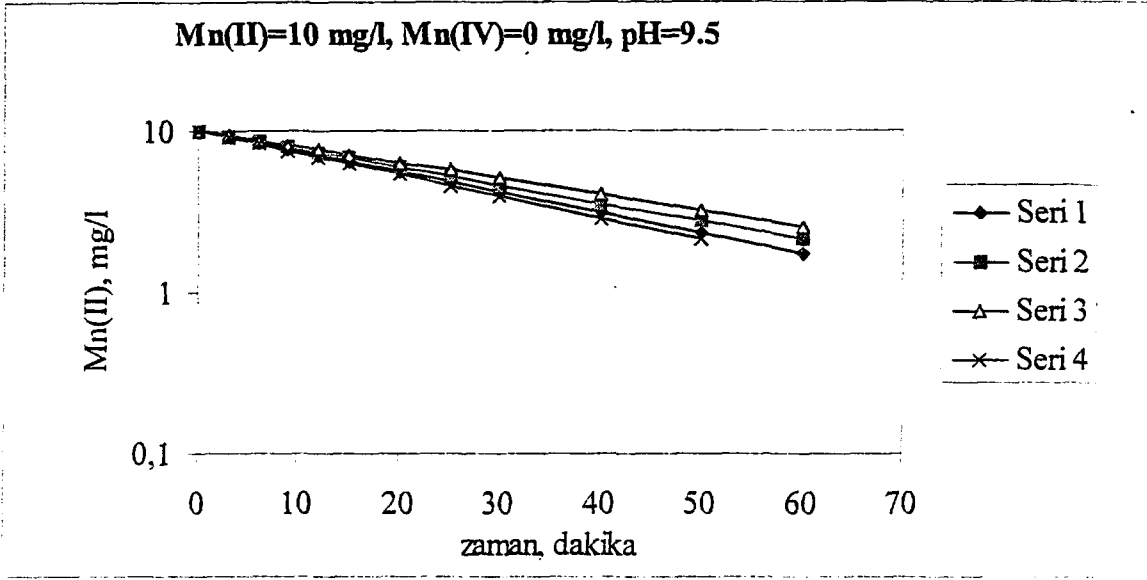
Şekil 3.5. Mn(II)'nin oksidasyon hızının pH ile değişimi (sıcaklık:28<sup>0</sup>C, Alkalinite: 1x10<sup>-2</sup>M)

Şekillerdeki herbir seri, aynı şartlar altında tekrar edilen dört deneyi karakterize etmektedir. Belirtilen deneysel şartlar altında, tekrarlanan deneylerde sonuçlar birbirine çok yakın olarak bulunmuş, deney grafiklerindeki hata oranı % 0,01-0,11 arasında değişmiştir.

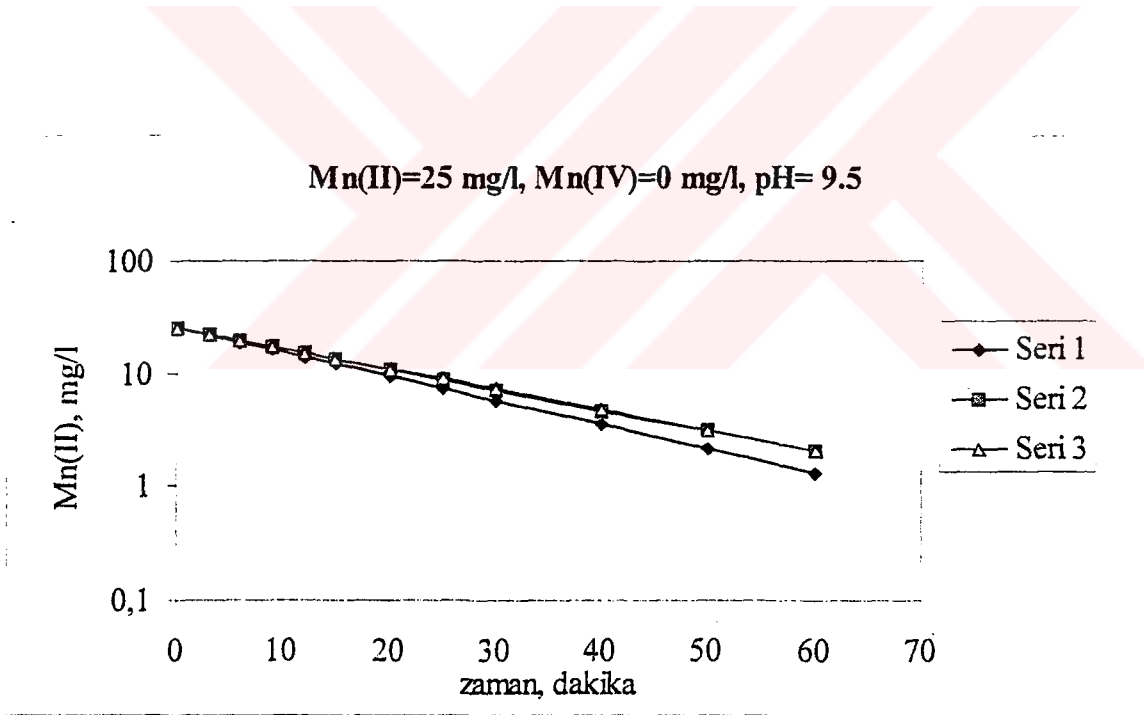
Homojen oksidasyon denemelerinin ikinci basamağında; Mn(II)'nin oksijenle oksidasyonu, sabit pH değerinde ve 5 mg/l, 10 mg/l ve 25 mg/l gibi değişik Mn(II) konsantrasyonlarında incelenerek oksidasyon hızının başlangıç Mn(II) miktarına bağlı değişimi gözlenmiştir.



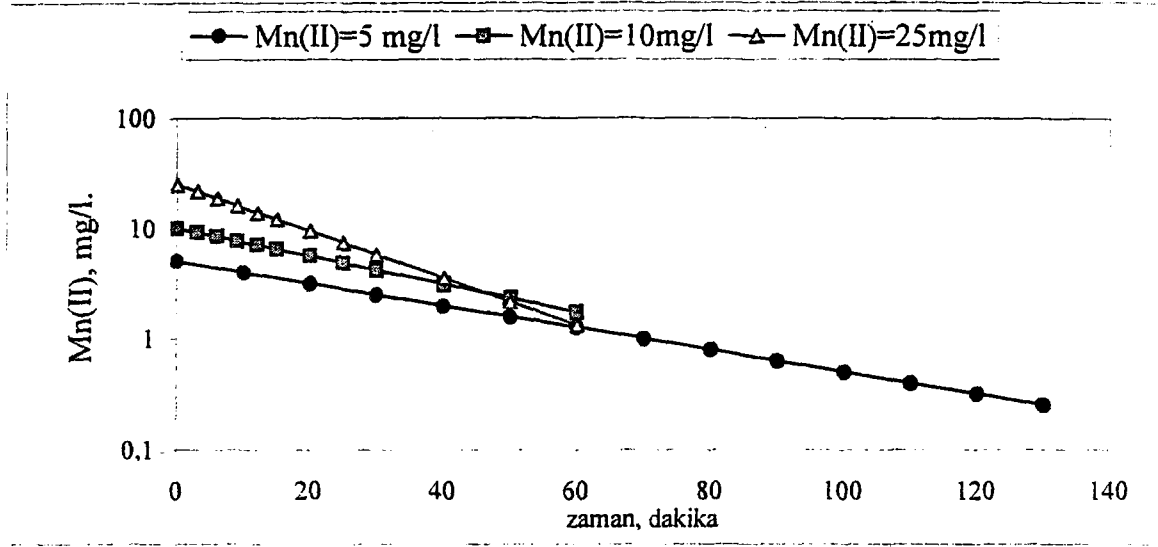
Şekil 3.6. pH=9,5 ve Mn(II) başlangıç konsantrasyonu 5 mg/l olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık:28<sup>0</sup>C, Alkalinite: 1x10<sup>-2</sup>M)



Şekil 3.7. pH=9,5 ve Mn(II) başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık:28<sup>0</sup>C, Alkalinite: 1x10<sup>-2</sup>M)



Şekil 3.8. pH=9,5 ve Mn(II) başlangıç konsantrasyonu 25 mg/l olması halinde oksidasyon hızı (sıcaklık:28<sup>0</sup>C, Alkalinite: 1x10<sup>-2</sup>M)



Şekil 3.9. Oksidasyon hızının Mn(II) miktarı ile değişimi (pH=9,5, sıcaklık:28°C, Alkalinite: 1x10<sup>-2</sup>M)

Tablo 3.1. Homojen sisteme ait k değerleri ve reaksiyon tamamlanma süreleri

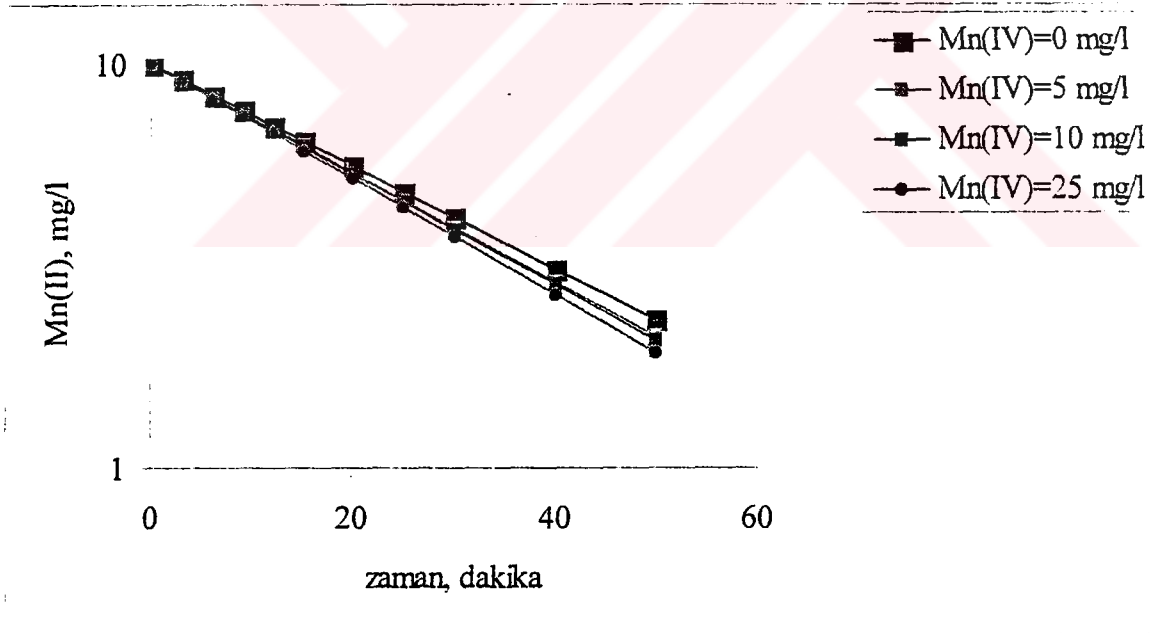
pH	Sıcaklık °C	Alkalinite M	[Mn(II)] <sub>0</sub> mg/l	t dakika	k dak <sup>-1</sup>
9,0	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	318	0,00629559
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	158	0,01263884
9,7	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	26	0,07575773
10,0	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	11	0,19022827
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	5	170	0,00997910
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	158	0,01263884
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	25	112	0,02127586

Mn(II) başlangıç konsantrasyonlarının 5 mg/l, 10 mg/l ve 25 mg/l olduğu deneyler karşılaştırıldığında ortalama homojen hız sabitleri sırasıyla  $k = 0,009979099 \text{ dak}^{-1}$ ,  $k = 0,012638839 \text{ dak}^{-1}$  ve  $k = 0,021275857 \text{ dak}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Şekil 3.9.'dan izlenen reaksiyon hız sabitlerindeki bu artış ortamın reaksiyon sonrası oluşan MnO<sub>2</sub> nedeni ile heterojen karakterde olması ve MnO<sub>2</sub>'in katalitik etkisinin görülmesi şeklinde açıklanabilir.



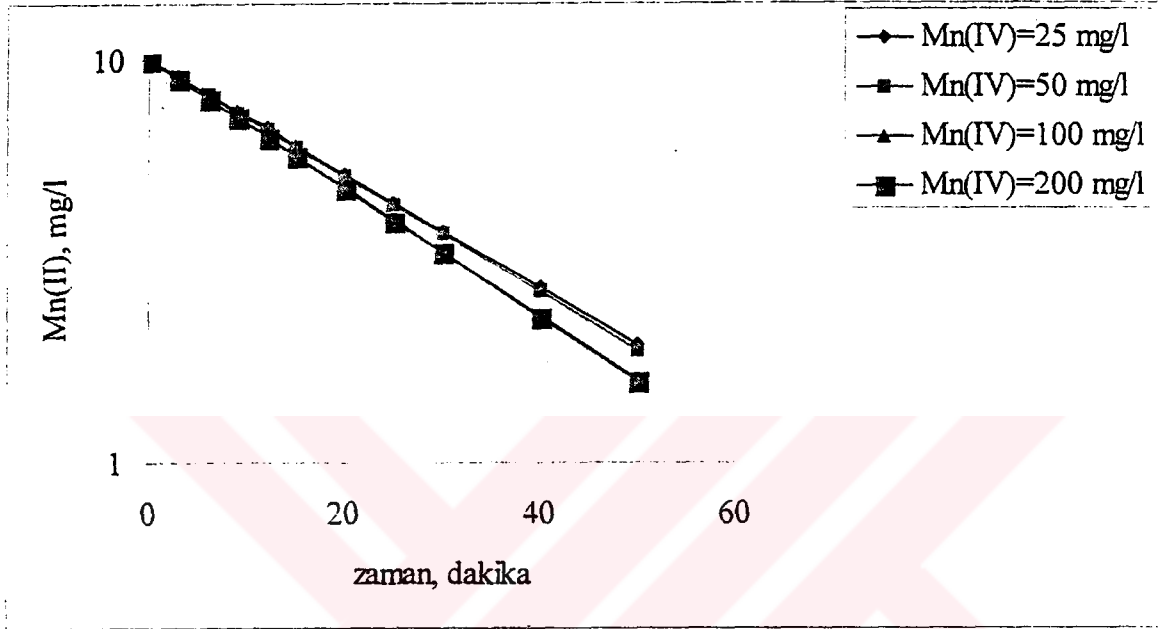
### 3.2. Heterojen Sistem Verilerinin Değerlendirilmesi

Bu bölümde Mn(II) oksidasyonunda MnO<sub>2</sub>'in otokatalitik etkisi araştırılmış, bu nedenle değişik miktarlarda Mn(IV) katkısı ile oluşturulan heterojen sistemde ve belirlenen koşullarda denemeler sürdürülmüştür. Homojen sistem sonuçlarından en uygun çalışma koşullarının pH=9,5 ve başlangıç Mn(II) konsantrasyonu 10 mg/l olarak saptanmıştır. Bu denemelerde de oksijenin kısmi basıncı, pH, alkalinite gibi tepkimeyi etkileyen faktörler kontrol altına alınarak sabit tutulmuştur. Bu arada da 10 mg/l 'lik başlangıç Mn(II) konsantrasyonunun tepkimeler boyunca yapacağı otokatalitik etki dikkate alınmamıştır. Mn(II) oksidasyon reaksiyonunun, [Mn(II)]<sub>0</sub>>10 mg/l olması halinde otokatalitik etkinin dikkate değer oranda artması nedeniyle, çalışmada Mn(IV)'ün katalitik etkisinin kolaylıkla belirlenmesi amacıyla otokatalitik etkinin düşük olduğu [Mn(II)]<sub>0</sub>=10 mg/l değeri seçilmiştir. Ayrıca yer altı sularındaki ortalama mangan konsantrasyonu 10 mg/l olarak belirtilmiştir. [10]

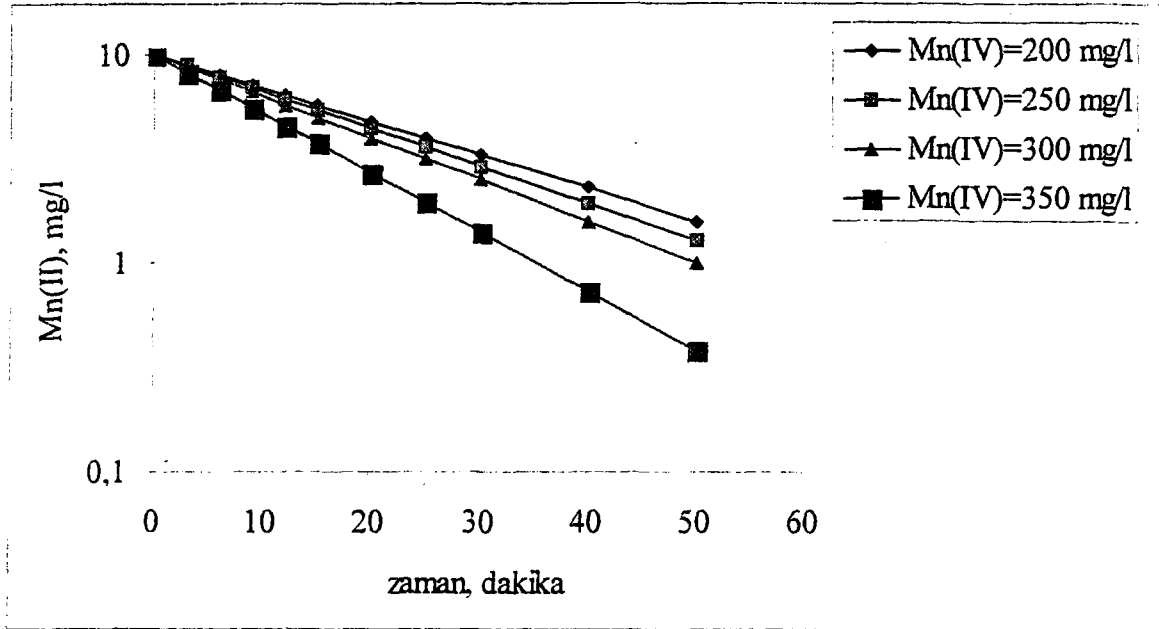


Şekil 3.10. Artan Mn(IV) konsantrasyonunun oksidasyon hızına olan etkisi  
(Mn(II)=10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık=28<sup>0</sup>C, pO<sub>2</sub>=0,21 atm, Alkalinite=1x10<sup>-2</sup> M)

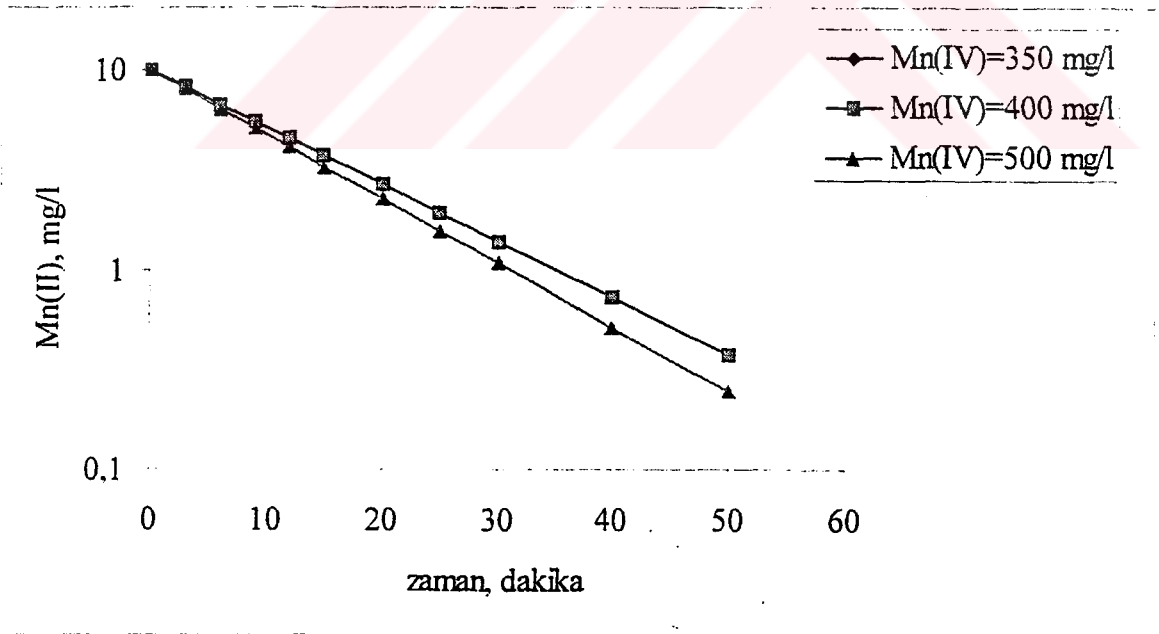
Belirli zaman aralıklarında tepkimeye girmemiş Mn(II) miktarları AAS'de saptanarak MnO<sub>2</sub> miktarlarına bağlı olarak otokatalitik tepkimelerin hız sabitleri bulunmuştur. Bunlara ilişkin deney sonuçları şekil 3.15 ve Tablo 3.3'de toplu olarak verilmiştir. Ancak artan MnO<sub>2</sub> konsantrasyonlarında Mn(II)'nin zamanla değişiminin, şekil 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 ve 3.14'de ayrıca verilmesinin yararlı olacağı düşünülmüştür.



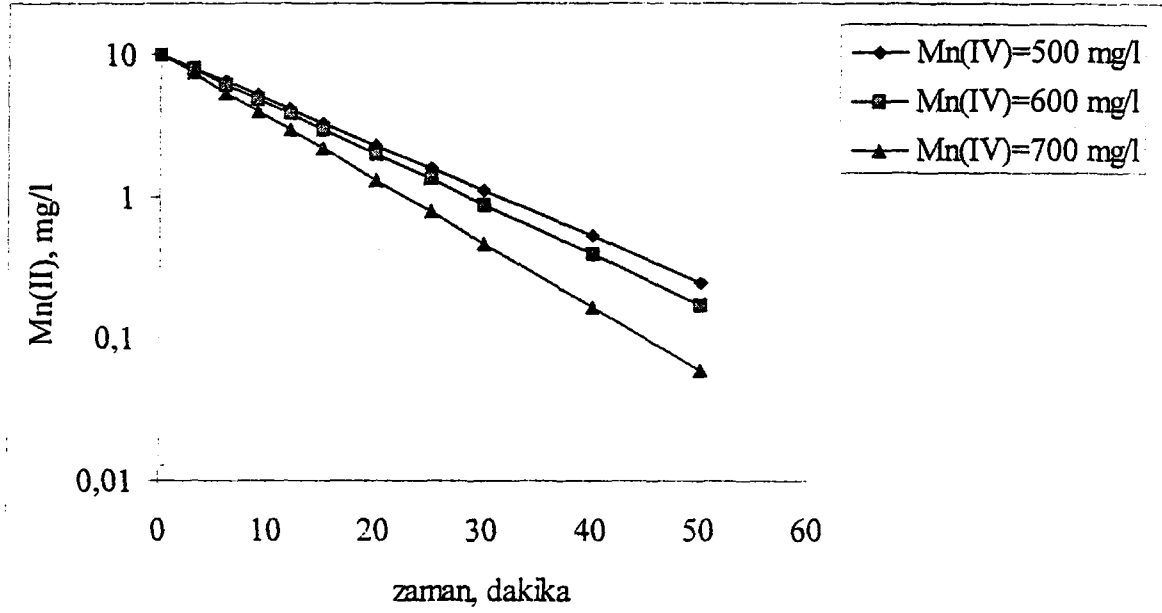
Şekil 3.11. Artan Mn(IV) konsantrasyonunun oksidasyon hızına olan etkisi  
(Mn(II)=10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık=28<sup>0</sup>C, pO<sub>2</sub>=0,21 atm, Alkalinite=1x10<sup>-2</sup> M)



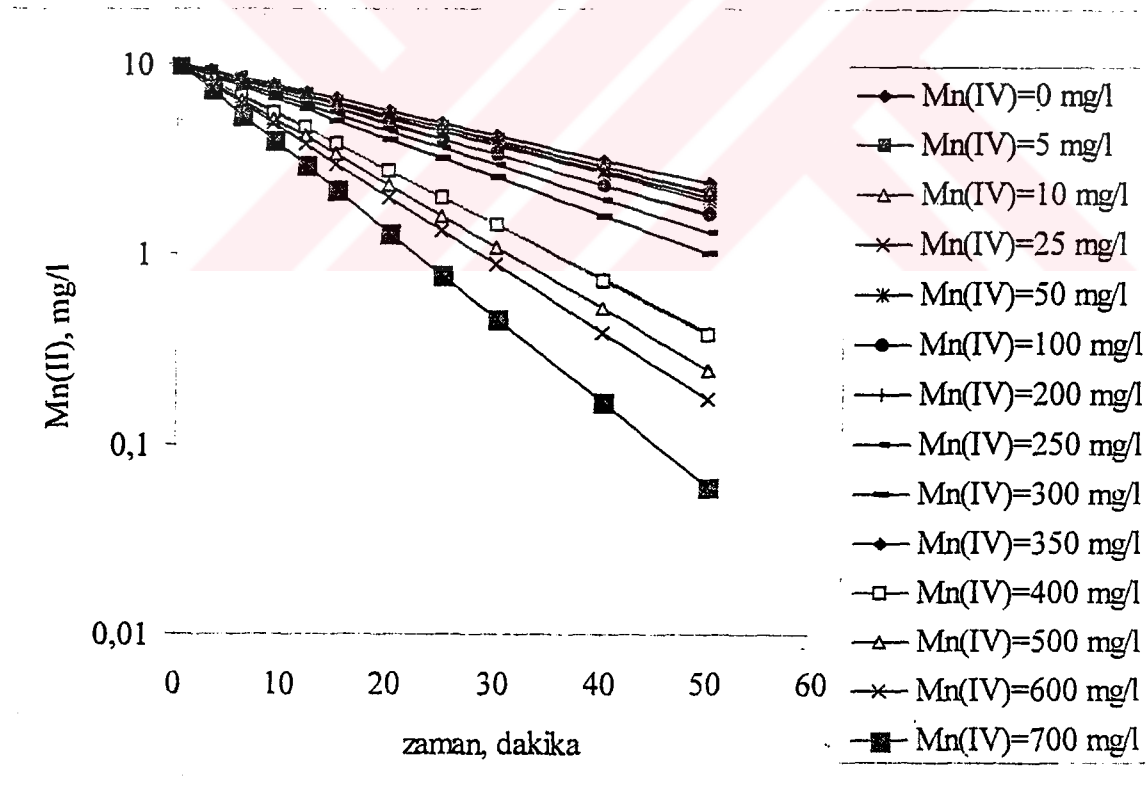
Şekil 3.12. Artan Mn(IV) konsantrasyonunun oksidasyon hızına olan etkisi  
(Mn(II)=10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık=28<sup>0</sup>C, pO<sub>2</sub>=0,21 atm, Alkalinite=1x10<sup>-2</sup> M)



Şekil 3.13. Artan Mn(IV) konsantrasyonunun oksidasyon hızına olan etkisi  
(Mn(II)=10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık=28<sup>0</sup>C, pO<sub>2</sub>=0,21 atm, Alkalinite=1x10<sup>-2</sup> M)



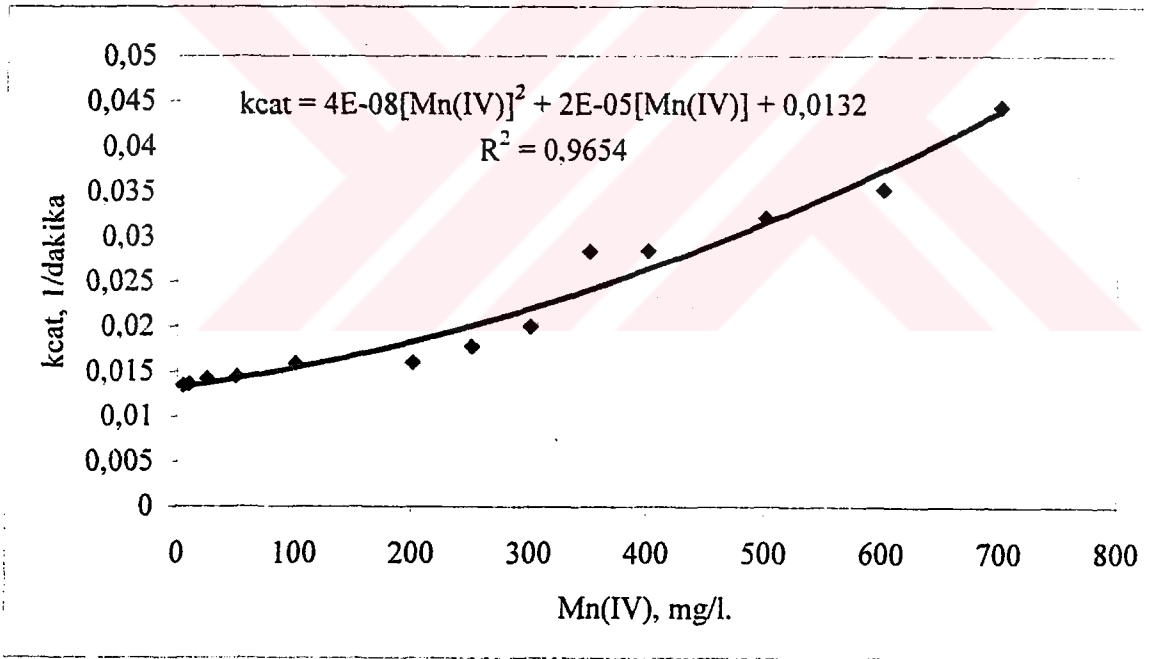
Şekil 3.14. Artan Mn(IV) konsantrasyonunun oksidasyon hızına olan etkisi  
(Mn(II)=10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık=28<sup>0</sup>C, pO<sub>2</sub>=0,21 atm, Alkalinite=1x10<sup>-2</sup> M)



Şekil 3.15. Artan Mn(IV) konsantrasyonunun oksidasyon hızına olan etkisi  
(Mn(II)=10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık=28<sup>0</sup>C, pO<sub>2</sub>=0,21 atm, Alkalinite=1x10<sup>-2</sup> M)

Şekil 3.15'den görüldüğü gibi, Mn(II)'nin katalitik oksidasyon kinetiği birinci derecedendir ve heterojen hız sabiti  $k_{cat}$  doğrunun eğiminden belirlenir. Başlangıç Mn(II) konsantrasyonunun sabit tutulduğu oksidasyonda, Mn(IV) konsantrasyonunun artışı oksidasyon hızını önemli ölçüde artırmıştır. Ortama Mn(IV) ilave etmeden önce reaksiyonun tamamlanma süresi yaklaşık 158 dakika iken Mn(IV)'ün 700 mg/l olması halinde reaksiyon 45 dakikada tamamlanarak, reaksiyon süresi önemli ölçüde kısalmıştır.

Mn(II) değerinin logaritmik ve zamanın ise aritmetik ölçekte çizildiği şekillerden elde edilen  $k_{cat}$  değerleri ile Mn(IV) arasındaki eğri ve eğrinin denklemi nonlineer regresyon analizi yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen eğri, şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.16.  $k_{cat}$  değerlerinin Mn(IV) ile değişimi

Mn(IV)'ün 5 - 700 mg/l arasındaki değerler için polinom bir ifade elde edilmiştir. Değişim ikinci derece olması nedeniyle, eğri denklemi,

$$k_{cat} = 4 \times 10^{-8} [Mn(IV)]^2 + 2 \times 10^{-5} [Mn(IV)] + 0.0132 \quad 3.1.$$

şeklinde ifade edilir. 1. dereceden olan bu oksidasyon reaksiyonunu,

$$\frac{d[Mn(II)]}{dt} = -k_{cat} [Mn(II)] \quad 3.2.$$

genel ifade şekli ile yazılabilir. Mn(II) sabit varsayılarak, 3.2. denkleminin integrasyonundan,

$$[Mn(II)] = [Mn(II)]_0 \cdot e^{-k_{cat} \cdot t} \quad 3.3$$

elde edilir. Burada,  $[Mn(II)]_0$ ; Mn(II) başlangıç konsantrasyonudur. 3.1. denkleminde eşitliği yazılan  $k_{cat}$  3.3'de yerine konarak, Mn(II) konsantrasyonu reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki denklemle verilebilir.

$$[Mn(II)] = [Mn(II)]_0 \cdot e^{-\{4 \times 10^{-8} [Mn(IV)]^2 + 2 \times 10^{-5} [Mn(IV)] + 0.0132\} t} \quad 3.4$$

Çalışmamızda katalitik etkinin değişimini gözleyebilmek için, 700 mg/l değere kadar olan Mn(IV) konsantrasyonlarında, Mn(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyonu incelenmiş, Mn(IV)'ün bulunmadığı ve Mn(II)'nin başlangıç konsantrasyonunun 10 mg/l, pH=9,5, sıcaklık= 28°C, pO<sub>2</sub>=0,85 atm ve alkalinitenin 1x10<sup>-2</sup> M olduğu durum için, homojen hız sabiti k= 0,012638839 dak<sup>-1</sup>, Mn(IV)'ün 700 mg/l ve diğer tüm şartların aynı olması durumunda heterojen hız sabiti k<sub>cat</sub>= 0,044399566 dak<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Heterojen reaksiyon deneylerinde elde edilen k<sub>cat</sub> değerleri ve bu reaksiyonlara ait ortalama reaksiyon tamamlanma süreleri Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Heterojen sisteme ait k değerleri ve reaksiyon tamamlanma süreleri

pH	Sıcaklık °C	Alkalinite M	[Mn(II)] <sub>0</sub> mg/l	[Mn(IV)] <sub>0</sub> mg/l	k <sub>cat</sub> dak <sup>-1</sup>	t, dakika
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	0	0,012638839	158
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	5	0,013475265	148
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	10	0,01362079	146
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	25	0,014211747	140
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	50	0,014465828	138
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	100	0,015914633	125
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	200	0,0160459	124
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	250	0,01784151	112
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	300	0,02003504	100
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	350	0,02836423	72
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	400	0,02839778	70
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	500	0,03210033	62
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	600	0,0352705	56
9,5	28	1x10 <sup>-2</sup>	10	700	0,044399566	45

Heterojen reaksiyon hızı Mn(IV)'e bağlıdır. Mn(IV)'ün ilavesiyle reaksiyon hızının önemli ölçüde arttığı yapılan deneysel çalışmalar açıkça göstermiştir. Buradan, MnO<sub>2</sub>'in oksidasyonda etkili bir katalizör olduğu, Mn(IV)'ün 700 mg/l değerine kadar katalitik etkinin belirtilen deneysel şartlar altında devam ettiği belirlenmiştir.

## BÖLÜM 4 TARTIŞMA VE SONUÇ

Mn(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyonunda, Mn(IV)'ün katalitik etkisinin kesikli bir reaktörde incelendiği bu çalışmada, uygun ortam şartları belirlenerek sabit Mn(II) başlangıç konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve alkalinite değerlerinde Mn(IV)'ün katalitik etkisinin artan Mn(IV) konsantrasyonları ile değişimi araştırılmıştır.

Çalışmanın başlangıcında, Mn(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyonunda en önemli parametre olan pH'nın değişen değerleri ile reaksiyon hızının değişimi belirlenmiştir. Nitekim Mn(II)'nin oksijenle oksidasyonunun pH>9 olması halinde reaksiyonun hızlı yürüdüğü ve oksidasyonun MnO<sub>2</sub>'nin oluşumu ile otokatalitik olduğu bulunmuştur ki, bu sonuç daha önce vurgulanmış olan bilgilerle uyumludur. [11]

Mn(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyon reaksiyonunun tamamlanma süresi pH=9.0'da yaklaşık 318 dakika, pH=9.5'da 158 dakika, pH=9.7'de 26 dakika ve pH=10.0'da 11 dakikayı bulmaktadır. Oksidasyon reaksiyonunun ve katalitik etkinin izlenmesi için uygun çalışma ortamının pH=9.5 olacağı görülmektedir. Çünkü pH=9.0'da reaksiyon çok uzun zaman almakta pH=9.7 ve pH=10.0'da ise çok kısa olduğu için izleme güçleşmektedir.

Mn(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyonunda başlangıç Mn(II) konsantrasyonunda reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilediği bulunmuştur. Diğer araştırmacıların [2] değişik Mn(II) başlangıç konsantrasyonları ile yapmış oldukları denemelerde, [Mn(II)]<sub>0</sub>=10 mmol/l başlangıç konsantrasyonu için reaksiyon tamamlanma süresini yaklaşık 60 dakika, [Mn(II)]<sub>0</sub>=5 mmol/l için reaksiyon tamamlanma süresini yaklaşık 120 dakika ve [Mn(II)]<sub>0</sub>=1 mmol/l için ise yaklaşık 300 dakika olarak bulmuşlardır.



Çalışmamızda ise, benzer şekilde artan Mn(II) başlangıç konsantrasyonları ile reaksiyon tamamlanma sürelerinin kısaldığı bulunmuş;  $[Mn(II)]_0=5$  mg/l için reaksiyon tamamlanma süresi yaklaşık 170 dakika,  $[Mn(II)]_0=10$  mg/l olması halinde 158 dakika ve  $[Mn(II)]_0=25$  mg/l için ise, 112 dakika olarak saptanmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında, Mn(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyonu Mn(IV)'ün katalitik etkisinin araştırıldığı kısımda,  $[Mn(II)]_0=10$ mg/l, pH=9.5, alkalinite= $1 \times 10^{-2}$  M, sıcaklık= $28^\circ\text{C}$  ve  $pO_2=0.21$  atm olduğu koşullarda, Mn(II)'nin oksidasyonunun  $MnO_2$ 'e bağlı ve katalitik olarak geliştiği ve artan  $MnO_2$  konsantrasyonu ile oksidasyon hızında arttığı literatürlere uyumlu olarak saptanmıştır. [2,14] Oksidasyon hızındaki bu artış, ortamda çözülmüş halde bulunan Mn(II)'nin oksidasyonunun yanısıra ilave edilen  $MnO_2$  taneciklerinin yüzeyinde de adsorplanması, miktara bağlı olarak artan yüzey ile adsorplanan Mn(II) miktarının artması sonucu ortamdaki çözülmüş Mn(II)'nin azalması olarak açıklanabilir. Dolayısıyla başlangıç Mn(II) konsantrasyonuna bağlı olarak oksidasyonla oluşan  $MnO_2$  oksidasyon süresini katalizleyecek ve tepkime ürünü olan  $MnO_2$  otokatalizör görevini görecektir.

Ortama Mn(IV) ilavesiyle gelişen heterojen oksidasyon ortamında, Mn(II)'nin oksidasyonunun artan Mn(IV) konsantrasyonları ile reaksiyon hızının arttığı belirlenirken artık hıza etki etmeyecek sınır  $MnO_2$  miktarında saptanması düşünülmüş ancak 700 mg/l gibi bir katkı konsantrasyonunda, ortamın oksidasyon için pek uygun olmadığı koşullarda bile oksidasyon hızında dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu durumda Mn(II)'nin tanımlanan koşullardaki oksidasyonunda  $MnO_2$ 'in otokatalitik etkisinin gerilebileceği ya da tamamen giderileceği bir üst  $MnO_2$  miktarından söz etmek mümkün olmamıştır.

Bu oksidasyonunun heterojen reaksiyon ortamındaki kinetiği, Mn(IV) konsantrasyonları ile heterojen reaksiyon sabiti  $k_{cat}$  arasındaki değişimin bir polinom ile aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$[Mn(II)] = [Mn(II)]_0 \cdot e^{-\{4 \times 10^{-8} [Mn(IV)]^2 + 2 \times 10^{-3} [Mn(IV)] + 0.0132\}t} \quad 4.1$$

Sonuç olarak, Mn(II)'nin temas havalandırmalı sistemlerde oksidasyonunun pH=9.5,  $[Mn(II)]_0=10$  mg/l, sıcaklık=28°C, alkalinite= $1 \times 10^{-2}$ M ve  $pO_2=0.21$  atm olduğu ortamda, Mn(IV)'ün 5-700 mg/l 'ye artan konsantrasyonlarında ilave edilmesiyle reaksiyon tamamlanma süresi 148 dakikadan 45 dakikaya düşer.

Mn(II)'nin giderimi amacıyla, temas havalandırmalı sistemlerde oksidasyonunun kullanımı, düşük pH ve düşük Mn(II) konsantrasyonlarında uygulanabilir olmayacak ancak pH'nın 9.5'dan büyük olması ve başlangıç Mn(II) konsantrasyonunun 10 mg/l ve üzerinde olması halinde uygulanabilir olabilecektir. Bu şartlar altında ortama katalizör olarak  $MnO_2$ 'in ilavesi de reaksiyonu hızlandıracaktır.  $MnO_2$  ilavesi ortamda koloidal bir reaksiyon ürünü oluşumuna neden olacağından bu ürünün su ortamından uzaklaştırılması amacıyla flokülasyon, çöktürme, filtrasyon vb. proseslerden biri bu prosesin ardından kullanılmalıdır.

**BÖLÜM 5 KAYNAKLAR**

1. KESSICK, M. A., MORGAN, J. J., (1975), Mechanism of Autoxidation of Manganese in Aqueous Solution, *Env. Sci.& Tech.* Vol 9., No 2., 157-159
2. COUGHLIN, W. R., MATSUI, I., (1976), Catalytic Oxidation of Aqueous Mn(II), *J. Catalysis*, 41, 108-123
3. KNOCKE, W. R., VAN BENSCHOTEN, J. E., KEARNEY, J. M., (1991), Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide, *J.AWWA*, 83, 6 , 80-87
4. AZIZ, H. A., SMITH, P. G., (1996), Removal of Manganese from Water Using Crushed Dolomite Filtration Technique, *Wat. Res.*, Vol.30, No.2, 489-492
5. BRATBY, J. R., (1988), Optimizing Manganese Removal and Washwater Recovery at a Direct Filtration Plant in Brazil, *J.AWWA*, 80, 71-81
6. KNOCKE, W. R., HAMON, J. R., THOMPSON, C. P., (1988), Soluble Manganese Removal on Oxide-Coated Filter Media, *J.AWWA*, 80, 65-70
7. JOHNSON, D., CHISWELL, B., O'HALLORAN, K., (1995), Micro-organisms and Manganese Cycling in a Seasonally Stratified Freshwater Dam, *Wat.Res.*, Vol.29, No.12, 2739-2745

8. KAWASHIMA, M., TAKAMATSU, T., KOYAMA, M., (1988), Mechanisms of Precipitation of Manganese(II) in Lake Biwa, A Fresh Water Lake, Wat.Res., Vol.22, No.5, 613-618
9. KHOE, G. H., WAITE, T. D., (1989), Manganese and Iron Related Problems in Australian Drinking Water Supplies, Journal of the Australian Water and Wastewater Association, 15, 30-41
10. CHAPMAN, D., (1992), Water quality Assessments, First edition, Chapman&Hall, Cambridge
11. WEBER, W. J., Jr. (1972) Physicochemical Processes for Water Quality Control, First edition, Wiley-inter science, New York
12. ÖZCAN, E., DÖLEN, E., (1976) Anorganik Kimya Laboratuvarı, I.Baskı, Cilt I, İstanbul Üniversitesi yayınları, İstanbul
13. KNOCKE, W. R., HOEHN, R. C., SINSABAUGH, R. L., (1987), Using Alternative Oxidants To Remove Dissolved Manganese From Waters Laden With Organics, J.AWWA, 79, 5, 75-79
14. HAO, J. O., DAVIS, A. P., CHANG, P. H., (1991), Kinetics of Manganese(II) Oxidation with Chlorine, J.Env.Eng., Vol.117, No.3, 359-374

15. WILCZAK, A., KNOCKE, W. R., HUBEL, R. E., AIETA, M. E., (1993), Manganese Control During Ozonation Of Water Containing Organics Compounds, J.AWWA, 85, 10, 98-104
16. KNOCKE, W. R., OCCIANO, S. C., HUNGATE, R., (1991), Removal of Soluble Manganese by Oxide-Coated Filter Media : Sorption Rate and Removal Mechanism Issues, J.AWWA, 83, 64-69
17. ROBINSON, B. R., RONK, S. K., (1987), The Treatability of Manganese by Sodium Silicate and Chlorine, J.AWWA, 79, 64-70
18. APHA-AWWA-WPCF, (1990), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17<sup>th</sup> edition, Washington D.C.
19. CARLSON, K., KNOCKE, W. R., GERTIG, K., (1994), The Relationship of Speciation to Iron and Manganese Removal Strategies, Proceedings of the 1994 National Conference on Environmental Engineering, 66-73
20. CLEASBY, J. L., (1975), Iron And Manganese Removal, J.AWWA, 67, 147-149
21. GIAMMANCO, S., VALENZA, M., PIGNATO, S., GIAMMANCO, G., (1996), Mg, Mn, Fe and V Concentrations in the Ground Waters of Mount Etna(Sicily), Wat.Res., Vol.30, No.2, 378-386
22. GÖLHAN, M., AKSOĞAN, S., (1970), Suların Arıtılması, 1.Baskı, Pimaş, İstanbul

23. GORDON, J. A., BURR, J., L., (1989), Treatment of Manganese from Mining Seep Using Packed Columns, J.Env.Eng., Vol.115, No.2, 386-394
24. JENKINS, S. R., BENEFIELD, L., KEAL, M., J., PEACOCK, R. S., (1984), Effective Manganese Removal Using Lime as an Additive, J.AWWA, 76, 82-86
25. MOUCHET, P., (1992), From Conventional to Biological Removal of Iron and Manganese in France, J.AWWA, 84, 158-167
26. O'CONNOR, J. T., (1971), Water Quality and Treatment, Fourth edition, McGraw-Hill, New York
27. PONTIUS, F. W., (1992), Water Quality And Treatment, Fourth edition, McGraw-Hill, New York
28. PANKOW, J. F., MORGAN, J. J., (1981), Kinetics for the Aquatic Environment, Env.Sci.&Tech., Vol.15, No.11, 1306-1313
29. SUNG, W., MORGAN, J. J., (1981), Oxidative Removal Of Mn(II) From Solution Catalysed By The  $\gamma$ -FeOOH (Lepidocrocite) Surface, Geo-chim. Cosmochim. Acta, 45, 2377-2383
30. TRACE INORGANIC SUBSTANCES COMMITTEE, (1987), Research Needs for the Treatment of Iron and Manganese, Committee Report, J.AWWA, 79, 119-122

31. TÜFEKÇİ (ÖZÇOBAN), N., (1995), Temas Havalandırmalı Sistemler ile Demir Giderilmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Eylül 1995
32. VIESSMAN, W., HAMMER, J. M., (1985), Water Supply and Pollution Control, Fourth edition, Happer and Row Publishers, New York
33. VIRARAGHAVAN, T., WINCHESTER, E. L., BROWN, G. J., WASSON, G. P., LANDINE, R. C., (1987), Removing Manganese From Water At Fredericton, N.B., Canada, J.AWWA, 79, 8, 43-48



## BÖLÜM 6 ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Elazığ'da doğdu. 1991 yılında Elazığ Lisesi'nden mezun oldu. 1991 yılında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi, Çevre -Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. Bu bölümden 1995 yılında mezun oldu. Aynı yıl İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans programına başladı. Yüksek lisans öğreniminin ilk İki yarıyılında, İ.Ü. Yabancı Diller Bölümü'nde hazırlık sınıfını tamamladı. Halen yüksek lisans tez çalışmalarını sürdürmektedir.

Mezun olduktan sonra, Çevre Bakanlığı İstanbul İl Müdürlüğü'nde çevre mühendisi olarak görev yaptı. Mayıs-1997'de İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda Araştırma görevlisi olarak göreve başlayan Serdar Aydın, halen aynı bölümde çalışmalarını sürdürmektedir.

Çalışma alanlarına bağlı olarak, Arıtma tesisi işletilmesi, Aktif çamur sistemlerinin işletme problemleri, Çevre mevzuatı ve uygulanması, Kimyasal arıtma prosesleri, Biyolojik arıtma prosesleri, Endüstriyel kirlenme ve Çed konularıyla ilgilenmektedir.