

**YÜZEY AKTİF MADDELERİN
KİMYASAL OKSİDASYON
SÜRECİNDE GİDERİMİ**

Mustafa ECE

**Yüksek Lisans Tezi
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA, 2005**

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜZEY AKTİF MADDELERİN
KİMYASAL OKSİDASYON SÜRECİNDE GİDERİMİ**

Mustafa ECE

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA, 2005**

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. YÜZEY AKTİF MADDELER VE ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Genel	4
2.2. YüzeY Aktif Maddelerin Gruplandırılması	7
2.2.1. Anyonik YüzeY Aktif Maddeler	9
2.2.2. Katyonik YüzeY Aktif Maddeler	9
2.2.3. İyonik Olmayan YüzeY Aktif Maddeler	11
2.2.4. Amfoterik YüzeY Aktif Maddeler	11
3. FENTON KİMYASI ve OKSİDASYONUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER ...	12
3.1. Reaksiyon Kinetiğinin İrdelenmesi	17
3.2. Fenton Oksidasyonunu Etkileyen Faktörler	21
3.2.1. Genel	21
3.2.2. Demirin Oksidatif Halinin ve Konsantrasyonun Etkisi	22
3.2.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi	23
3.2.4. Reaktiflerin Başlangıç Konsantrasyonlarının Etkisi	23
i. Yüksek $[Fe^{+2}]_0/[H_2O_2]_0$ Oranı ($[Fe^{+2}]_0/[H_2O_2]_0 \geq 2$)	23
ii. $[Fe^{+2}]_0$ ve $[H_2O_2]_0$ Derişimlerinin Eşit Olması Durumu ($[Fe^{+2}]_0/[H_2O_2]_0 = 1$)	25
iii. Düşük $[Fe^{+2}]_0/[H_2O_2]_0$ Oranı ($[Fe^{+2}]_0/[H_2O_2]_0 \leq 1$)	28
3.2.5. pH Değeriinin İşletim Parametrelerine Etkisi	29
3.2.6. Sıcaklığın Etkisi	30
3.2.7. Reaksiyon Süresinin Etkisi	31
3.2.8. Klorür, Sülfat ve Nitrat İyonlarının Etkisi	31
4. FİLTASYON PROSESİNİN MATEMATİKSEL MODELLEMESİ	36
5. MATERYAL ve METOT	40

5.1. Amaç ve Kapsam	40
5.2. Filtrasyon Sistemi, Filtre Kolonu ve Filtre Materyalinin Hazırlanması	41
5.3. Tutulma Testleri	44
5.4. Oksidasyon Testleri.....	45
5.5. Analiz Metotları	46
5.5.1.Anyonik Yüzey Aktif Madde Tayini	46
5.5.2.Toplam Demir Analizi	48
5.5.3.Fe(II) Analizi.....	48
5.5.4.Bulanıklık Analizi	48
5.5.5.Hidrojen peroksit Analizi.....	48
5.6. Analiz Cihazları	48
i. pH metre.....	48
ii. Spektrofotometre	49
iii. Hafızalı Spektrofotometre.....	49
iv. Isıtmalı Manyetik Karıştırıcı.....	49
v Etüv	49
6. BULGULAR.....	50
6.1. Yüzey Aktif Maddelerin Filtre Ortamında Oksidasyonu.....	50
6.1.1.Yüzey Aktif Maddelerin Filtre Kolonunda Adsorpsiyonu	58
6.1.2.Filtrasyon Katsayısının Bulunması Çalışmaları.....	63
7. SONUÇ	67
8. KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	74

ÖZET

Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Oksidasyon Sürecinde Giderimi

Bu çalışmada SDS anyonik yüzey aktif maddesinin fenton oksidasyonu ile bir filtre kolonunda oksidasyonu test edilmiştir. Bu amaçla saf su içerisine yapay olarak 20 mg SDS/l konsantrasyonunda bir solüsyon hazırlanmıştır.

Filtre ortamı olarak ise 1.40 cm iç çapına sahip olan bir kolon kullanılmıştır ve kolon altında yer alan bir vana yardımı ile filtrasyon hızı kontrol edilmiştir: 1 mm/s filtrasyon hızı vananın manuel regülasyonu ile sabit tutulmuştur.

Elek analizi ile filtre yatağında kullanılan kumun %94,7'si 2.38 mm ile 1.19 mm gözenekleri arasında, %4.6'sı 4.76 mm ile 2.38 mm arasında ve %0.7'sinin 1.19 mm ile 1.00 mm arasında olduğu belirlenmiştir. Bu kum yatağın temiz ve sıkıştırılmamış halde porozitesi %36, yoğunluğu 2620 kg/m³ olarak ölçülmüştür.

Test çalışmalarında besleme solüsyonunun bulunduğu 4.5 litre hacmindeki rezervuar stoğundan filtre ortamına bir peristaltik pompa ile terfi sağlanmıştır. Filtrasyon işlemi aşağı akışlı ve yerçekimi etkisi altında (basıncsız halde) uygulanmıştır. Bu filtrasyon testlerinde 40 cm filtre yatağı derinliği ve bunun üzerinde 19 cm su derinliği koşullarında çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar laboratuvar ortam sıcaklığı koşullarında ($T_{su}= 15^{\circ}\text{C} - 17^{\circ}\text{C}$ aralığında) yapılmıştır.

Çalışma başlangıcında, oksidasyonun gerçekleşmediği (H_2O_2 'nin ve FeSO_4 'ün dozajları yapılmadan) durumda, sadece rezervuardan 20 mg/l konsantrasyonunda yüzey aktif madde rezerv stok çözeltisi dozajı yapılmış, filtre ortamında tutulma kapasitesi ölçülmüştür. Daha sonra H_2O_2 ve FeSO_4 çözeltileri filtrasyon sırasında filtre üst suyuna dozaj yapılmıştır. Bu oksidasyon testi çalışmalarında farklı $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{+2}]_0$ molar oranlarında YAM giderme etkisi test edilmiştir. YAM giriş ve çıkışta ölçülerek giderim değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca filtre ortamının filtrasyon katsayısının filtre yatağı kalınlığı ve filtrasyon süresi ile değişimi de gözlenmiş ve değerlendirilmiştir.

Yapılan gözlemlerde filtre yatağının yüzey aktif maddeyi adsorbe etmediği görölmüştür. Oksidasyon çalışmalarında ise $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ molar oranının 2 olması durumunda en yüksek yüzey aktif madde oksidasyonu; 0.5 molar oranında ise en düşük yüzey aktif madde oksidasyonu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: SDS, Fenton kimyasalları, Oksidasyon, Filtrasyon katsayısı

ABSTRACT

Surfactants Removal in Chemical Oxidation Process

In this study, the oxidation of surface active agents by fenton oxidation in a filter column was tested. In this context, a solution of 20 mg SDS/l was artificially prepared in distilled water. The inner diameter of the column was 1.40 cm. Filtration rate was controlled by a valve at the filter bottom: 1 mm/s filtration velocity was kept constant by manually regulating the valve. The filter sand grains were determined as to be %94,7 for 2.38 mm and 1.19 mm; %4,6 for 4.76 mm and 2.28 mm; %0.7 for 1.19 mm and 1.00 mm by sieve analysis. The porosity and density of the grains were determined to be %36 and 2620 kg/m³ respectively. Pumping of the solution from the 4.5 liter stock reservoir volume to filter column was fulfilled by a peristaltic pump. Filtration was downflow filtration under gravity. Test studies were at 40 cm filter bed depth and 19 cm supernatant water depth. The test studies were carried out in laboratory temperature conditions ($T_{\text{water}} = 15^{\circ}\text{C} - 17^{\circ}\text{C}$). At the beginning of the tests, only feed solution of 20 mg/l surface active agent supplied from the reservoir was tested (without dosaging H₂O₂ and FeSO₄) to determine the possible adsorption capacity of the filter medium. And at the following steps, H₂O₂ and FeSO₄ solutions was dosaged into the supernatant of the filter column. In these test studies the effect of $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{+2}]_0$ molar ratios on surface active agent removal was tested in the filter medium. Removal ratios of SDS surface active agent were determined by measuring the influent and effluent SDS concentrations. In the study, the changes in filtration coefficient of filtration medium with respect to filter bed thickness and filtration period were also observed and evaluated. In tests it was observed that filter medium does not adsorb the surface active agents. In the oxidation tests it was observed that the highest and lowest efficiencies of surface active agent removal were at $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{+2}]_0$ molar ratios of 2 and 0.5 respectively.

Key words: SDS, Fenton reagent, oxidation, filtration coefficient

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesinde, teorik ve deneysel çalışmalarda yön gösteren, tezin yazımı sırasında yakın ilgi ve alakasını esirgemeyen tez danışmanım ve Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Süleyman MAZLUM'a ve ayrıca tezimi okumak için özel zamanını ayıran ve tez hakkında yol gösterici fikirler veren Sayın Prof. Dr. Bülent TOPKAYA'ya şükranlarımı arz ederim.

Öğrettikleri ve aktardıkları tecrübeleri için Değerli Hocalarım Doç. Dr. Mehmet KİTİŞ, Yrd. Doç. Dr. H. Cahit SEVİNDİR, Yrd. Doç. Dr. Hüsnü DEMİRPENÇE, Yrd. Doç. Dr. Mehmet BEYHAN, Öğr. Gör. Nazire MAZLUM, Öğr. Gör. Gökhan CİVELEKOĞLU'na ve kitaplarda yazılmayan bilgileri öğrettikleri için asistan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bilimsel ve idari açıdan destek ve yardımlarını esirgemeyen Antalya Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma Daire Başkanı Hocam Sayın Dr. Ahmet GÜNAY'a teşekkür ve saygılarımı arz ederim.

Tez çalışmasının deneysel ve teorik çalışmalarında yardımlarını ve deneyimlerini esirgemeyen, sadece bilimsel olarak değil yaşam ile de ilgili desteklerini ve en güç anlarımda güvenlerini hep hissettiğim, Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet KILIÇ'a, Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İsmail TOSUN'a ve Sayın Araş. Gör. Hasan KÖSEOĞLU'na en içten teşekkürlerimi borç bilirim.

Tez çalışmamda mühendislik ve moral bakımından destek veren, sürekli yanımda olan, fikir ve görüşleri ile ilerleyip kendimi geliştirmemi sağlayan sevgili Nişanlım Sayın Müh. Sevgi ATALAY'a, bu tez çalışmasının ortaya çıkmasında temel etkenler olan, zor zamanlarımızı birlikte aştığımız ve Allahın yardımıyla aşacağımız, canım kadar sevdiğim Annem Sayın Fehime ECE ve Babam Sayın Halil ECE'ye sevgi ve saygılarımı sunarım.

Mustafa ECE

KISALTMALAR DİZİNİ

A ⁿ⁻	İnorganik anyon
C	Karbon
C _{füs}	Filtre üst suyunda istenen konsantrasyon (mg/l)
C _g	Giriş konsantrasyonu (mg/l)
DSDMAC	Distearyldimetilamonyum klorür
Fe(II)	Demir +2
Fe(III)	Demir +3
H	Filtre üstü su yükü (m)
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
kmk	Kritik misel konsantrasyonu
MBAS	Methylene Blue Active Substances
p	Porozite (%)
O ₃	Ozon
RH	Organik madde
R•	Oksitlenebilir organik radikaller
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
TDS	Toplam çözünmüş katı
T _y	Filtre yatağı geçiş süresi (dk)
[UV]	Ultra viole
V _{bf}	Filtre yatağı boşluk hacmi (cm ³)
V _f	Filtrasyon hızı (mm/s)
YAM	Yüzey aktif madde
y	Filtre yatağı kalınlığı (cm)
W _k	Kum ağırlığı (g)
W ₂	Kum ve kumun ağırlığı (g)
W ₁	Piknometrenin taşıma işleminden sonraki ağırlığı (g)
Q	Debi (ml/dk)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Çeşitli yüzey aktif madde birikim şekillerinin şematiksel gösterimi.....	4
Şekil 2.2. Sabun miseli.....	6
Şekil 2.3. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.4. Anyonik bir yüzey aktif madde olan sabun molekülü	9
Şekil 2.5. Distearilydimetilamonyum klorür (DSDMAC).....	10
Şekil 2.6. Alkali Betain ve Alkilamidopropil Betain molekülleri.....	11
Şekil 3.1. Fenton Oksidasyonu amacıyla kullanılan tipik bir reaktör	16
Şekil 3.2. $[Fe^{+2}]_0 = 10$ mM ve $[H_2O_2]_0 = 5$ mM başlangıç konsantrasyonları için organik maddenin varlığında ve yokluğunda Fe^{+2} iyonu için zaman-konsantrasyon profili.....	24
Şekil 3.3. $[Fe^{+2}]_0 = 5$ mM ve $[H_2O_2]_0 = 5$ mM başlangıç konsantrasyonları için organik maddenin varlığında ve yokluğunda H_2O_2 için zaman-konsantrasyon profili...	25
Şekil 3.4. $[Fe^{+2}]_0 = 10$ mM ve $[H_2O_2]_0 = 5$ mM başlangıç konsantrasyonları için organik maddenin varlığında ve yokluğunda H_2O_2 için zaman-konsantrasyon profili.....	28
Şekil 3.5. pH'ın Fenton kimyasalları üzerine olan etkisi.....	30
Şekil 3.6. Fenton reaksiyonunda pH'ın reaksiyon zamanı ile değişim profili.....	30
Şekil 3.7. Asidik pH değerlerinde inorganik anyonların Fenton oksidasyonu zincirleme reaksiyonlarına katılımları (A^{n-} : İnorganik anyon, RH: Organik madde).....	32
Şekil 3.8. İnorganik radikallerin ($Cl_2\bullet^-$) pH'a bağlı olarak dağılımları ($NaCl = 0,1$ M), (Laat vd., 2004).....	34
Şekil 3.9. İnorganik radikallerin ($SO_4\bullet^-$) pH'a bağlı olarak dağılımları ($Na_2SO_4 = 33,33$ mM), (Laat vd., 2004).....	35
Şekil 4.1. Filtrasyonun matematiksel modellenmesinde kullanılan filtre yatağı modeli	36
Şekil 4.2. Filtre yatağında derinliğe bağlı olarak filtre yatağındaki kirletici konsantrasyonu değişimi.....	37
Şekil 5.1. Kullanılan silikon iletim borusu için pompa kalibrasyon eğrisi	42
Şekil 5.2. Filtre kumu için yapılan elek analizi sonucu bulunan çap dağılımı eğrisi.	43

Şekil 5.3. SDS için kalibrasyon eğrisi.....	47
Şekil 6.1. Zamana ve $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranına bağlı olarak MBAS konsantrasyonu profili.....	52
Şekil 6.2. Kolondan geçen çözelti hacmi ile verimde meydana gelen değişim.....	53
Şekil 6.3. Zamana bağlı olarak reaksiyon süresince pH değerindeki değişim.....	54
Şekil 6.4. Zamana bağlı olarak toplam demir konsantrasyonundaki değişim.....	55
Şekil 6.5. Zamana bağlı olarak demir (II) konsantrasyonundaki değişim	55
Şekil 6.6. Toplam demir ve Fe(II)'nin işletim süresi boyunca filtre çıkışındaki konsantrasyonlarının toplamının zamana oranı	56
Şekil 6.7. Filtre üst suyuna verilen yüzey aktif madde miktarı toplamının ve çıkış suyundaki yüzey aktif madde miktarının toplamının zamana oranı	57
Şekil 6.8. Zamana bağlı olarak MBAS (SDS) konsantrasyonundaki değişim.....	60
Şekil 6.9. Kolondan geçen yüzey aktif madde çözeltisi ile filtre kolonu çıkış suyundaki konsantrasyonun değişimi	61
Şekil 6.10. Bulanıklık değerinin zamana bağlı olarak değişimi.....	61
Şekil 6.11. Toplam demir konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.....	62
Şekil 6.12. pH değerinin zamana bağlı olarak değişimi	63
Şekil 6.13. Başlangıç filtrasyon katsayısının (λ_0) yatak derinliğine (y) göre değişiminin zamana bağlı olarak gösterimi.....	65
Şekil 6.14. λ ve λ_0 'ın zamana bağlı olarak değişiminin yatak kalınlığına göre gösterimi.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Reaktif türlerin nispi oksidasyon güçleri (Walling, 1975).....	13
Çizelge 3.2. RH olarak Atrazinin kullanıldığı Fe^{+3}/H_2O_2 sistemi için reaksiyon denge sabitleri (25°C, pH=1~8).....	27
Çizelge 3.3. Cl^- iyonlarının ortamda mevcut bulunması durumunda Fenton kimyasalları ile yapabilecekleri reaksiyonlar ve hız sabitleri	33
Çizelge 3.4. SO_4^{-2} iyonlarının ortamda mevcut bulunması durumunda Fenton kimyasalları ile yapabilecekleri reaksiyonlar ve hız sabitleri	34
Çizelge 5.1. Filtre malzemesi üzerinde yapılan elek analizi.....	42
Çizelge 5.2. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan hidrolik parametreler.....	44
Çizelge 5.3. Farklı molar oranlara göre ayarlanan çözelti konsantrasyonları.....	45
Çizelge 5.4. Filtre üst suyuna dozlanacak konsantrasyonlar ve debiler.....	46
Çizelge 6.1. Zamana ve başlangıç $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ oranına göre MBAS (SDS) konsantrasyonundaki değişim	51
Çizelge 6.2. Zamana bağlı olarak filtre kolonu çıkış suyundaki MBAS, toplam demir ve bulanıklık değerleri	58
Çizelge 6.3. Farklı başlangıç pH değerlerinde zamana bağlı filtre kolonu çıkış suyundaki pH değerleri	59
Çizelge 6.4. Filtrasyon katsayılarının hesaplanmasında kullanılan sabitler	64
Çizelge 6.5. Filtrasyon katsayısının belirlenmesine yönelik yapılan deneylerin sonuçları ve hesaplanan sabitler.....	64

1. GİRİŞ

Yüzey aktif maddeler (sümfektanlar) büyük moleküllerdir. Sabun ve deterjan endüstrisi atıksu deşarjlarında büyük miktarlarda bulunurlar. Ancak yüzey aktif madde molekülleri su içerisinde belli ölçüde çözünürdür ve gerek atıksu arıtma tesislerinde ve gerekse alıcı su ortamlarında yüzeyde köpük oluşmasına neden olurlar. Yüzey aktif maddelerin hava-su ara yüzeyinde toplanmaya ve birikmeye eğilimleri olduğundan atıksuyun havalandırılması aşamasında (biyolojik süreçte) yüzey aktif maddeler hava kabarcıklarının üzerinde kümeleşirler ve oldukça kararlı köpükler oluştururlar (Tchobanoglous ve Burton, 1991). Evsel ve endüstriyel kullanımlarda deşarj edilen yüzey aktif maddelerin halk sağlığı üzerinde önemli ölçüde etkileri olabilir (Nemerow, 1978).

Deterjanlar, yüzey aktif maddeler denen ve temizlik amacıyla kullanılan bir sınıfa girerler. Sentetik deterjanlar çok geniş bir pH aralığında etkilidirler ve sert sularda tortu oluşturarak çökeltme eğilimi göstermezler. Yüzey aktif maddeler iyonik ve iyonik olmayan olmak üzere 2 ayrı grupta toplanabilirler. Yüzey aktif maddeler evsel kullanımlarının yanı sıra tekstil, kozmetik ve ilaç sanayinde ayrıca metal, boya, deri, kâğıt ve kauçuk endüstrilerinde dağıtıcı, nemlendirici ve emülsiyeye edici olarak kullanılırlar. Su içerisinde çözünebilir deterjan kalıntılarının içme suyu arıtma tesislerinde giderilmesi zordur. Ayrıca suda çözünen bu deterjan kalıntıları aktif çamur arıtmasında oksijen transferinin engellenmesi, aşırı köpürme, temiz sularda balıklara toksik etki oluşturması gibi olumsuz etkilere sebebiyet verirler.

Anyonik yüzey aktif maddelerin hücre zarı üzerine, enzimlerin aktiviteleri üzerine etkileri, çeşitli proteinlere bağlanma durumları ve diğer hücre öğelerine ve insan sağlığı üzerine olan toksik etkileri bilinmektedir (Cserhádi vd., 2002). Anyonik yüzey aktif maddelerin alıcı su ortamlarında yaşayan organizmalar üzerinde toksik etkileri önemli bir çevre probleminin ortaya çıkmasına neden olur. Ancak yüzey aktif maddelerin varlığı ortamda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin giderimini, uygun koşullar sağlanırsa, olumlu yönde etkileyebilir.

Anyonik yüzey aktif maddeler önemli biyolojik aktiviteler gösterirler. Bunlar ya nişasta (Merta and Stenius, 1999), proteinler (Nielsen et al., 2000), peptitler ve DNA (Marques et al., 2000) gibi çeşitli biyolojik olarak aktif makro moleküllere bağlanarak yada çeşitli hücre öğelerinin (fosfolipit hücre zarları gibi) içerisine girerek bu kısımların fonksiyonlarını yerine getirememelerine sebebiyet verirler.

Anyonik yüzey aktif maddeler enzim proteinlerine bağlanarak enzimlerin aktivitelerini etkilerler. Anyonik yüzey aktif maddelerin enzimler üzerine etkileri büyük ölçüde gerçekleşir. Örneğin lineer alkali benzen sülfonatın farelerin karaciğerindeki yağ dokularında birikebildiği ve enzimlerin aktivitelerini engellediği kanıtlanmıştır (Bragadin et al., 1996).

Anyonik yüzey aktif maddeler çift karakterli olmaları sebebiyle canlı organizmalarda birikmeleri kolaylaşır. Negatif yüklü öncü grup elektrostatik kuvvetler sebebiyle pozitif yüklü moleküler yapılara bağlanırken; hidrofobik parça, hidrofobik kuvvetler sebebiyle, hedef organların veya organizmaların apolar kısımları ile etkileşime girer. Bunun bir sonucu olarak protein yapısı değişmekte, insan ve hayvan organizmalarında ve organlarında bulunan enzimler ve fosfolipit zarlar anyonik yüzey aktif maddelerin sebep olduğu toksik etkiler dolayısı ile fonksiyonelliklerini kaybetmektedir.

Anyonik yüzey aktif maddeler mikroorganizmalar üzerinde de etkilere sahiptirler. Anyonik bir yüzey aktif madde olan SDS'nin (Sodium Dodecyl Sulfate) *cyanobacterium Gloeocapsa*'nın büyümesi ve azot sabitleme kapasitesi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. 50 ppm SDS konsantrasyonunda çoğalma ve azot sabitleme yeteneğinin kaybolduğu görülmüştür (Calgan and Guneyman, 1994).

Anyonik yüzey aktif maddeler algler üzerine de toksik etkiler yaparlar. Toksik etkiler, yüzey aktif maddenin tipine ve türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Lewis, 1990). Bir tür su yosunu olan *Lemna minor L.* üzerindeki etkisi büyük ölçüde konsantrasyona bağlıdır. SDS düşük konsantrasyonlarda çoğalmayı hızlandırırken yüksek konsantrasyonlarda ise inhibe etmekte ve birikim yapmaktadır.

Lineer alkali benzen sülfonat, toprakta yaşayan *Collembolan Folsamia fimetaria*'nın gelişmesini inhibe edebilir. SDS'nin LC₅₀ değeri çeşitli haliç kabukluları için belirlenmiştir. Belirlenen veriler, kabukluların SDS'ye olan duyarlılıklarının büyük çeşitlilik gösterdiğini açıklamaktadır (mavi yengeç *Callinectes sapidus* için 9.8 mg/l, çim karidesi için 34 mg/l ve mysid'lerin için ise 48 mg/l) (Whiting et al., 1996).

Sucul ve karasal yaşama olan etkilerine yukarıda kısaca değinilen yüzey aktif maddelerin kaynağında bertaraf edilmesi önem taşımaktadır. Bu amaçla çeşitli arıtma süreçleri tasarlanmış ve uygulanmıştır. Bu çalışmada anyonik yüzey aktif maddelerin giderimi için filtre ortamında hidrojen peroksit ve demir sülfat çözeltileri kullanılarak Fenton Oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyonu belli olan yüzey aktif madde çözeltisi, sabit bir filtrasyon hızında filtre kolonundan geçirilmiş çıkış suyundan numuneler alınarak ve bu numuneler üzerinde çeşitli testler yapılarak sistemin verimliliği test edilmiştir.

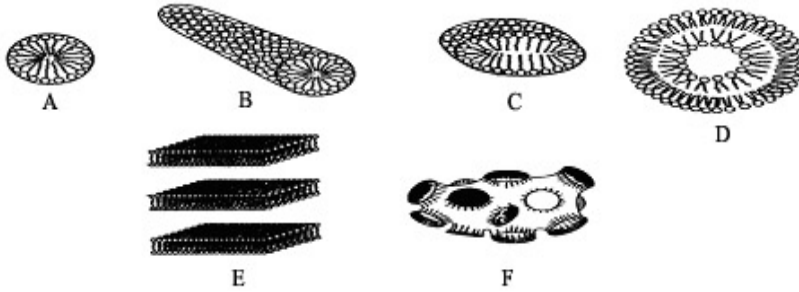
2. YÜZEY AKTİF MADDELER VE ÖZELLİKLERİ

2.1. Genel

Yüzey aktif maddeler belli bir yüzey aktivitesine sahip olduklarından suda çözüldüklerinde düşük konsantrasyonlarda bile olsalar içerisinde çözüldükleri çözücülerin yüzey enerjisini ani olarak ve büyük ölçüde değiştirirler (çoğunlukla düşürürler). Çözücü sıvının yüzey veya arayüzey özelliğini belirgin bir şekilde değiştirirler.

Yüzey aktif maddelerinin yüzey aktiviteleri, çeşitli yüzey özelliklerinin (yüzey gerilimi vb.) ölçülmesiyle belirgin hale getirilebilir. Yüzey aktif maddelerle diğer çözülmüş maddeler arasındaki fark, yüzey aktif maddelerin farklı bir kolloidal çözelti tipi oluşturmasıdır. Seyreltik çözeltileri normal elektrolitler gibi davranırken, belli konsantrasyon değerinin üzerinde fiziksel özelliklerinde (osmotik basınç, bulanıklık, yüzey gerilimi) ani değişim ve sapmalar gösterirler. Bu farklı davranışlar yüzey aktif madde moleküllerinin ve iyonlarının çözeltide yumaklaşma veya misel oluşturmasıyla açıklanabilir.

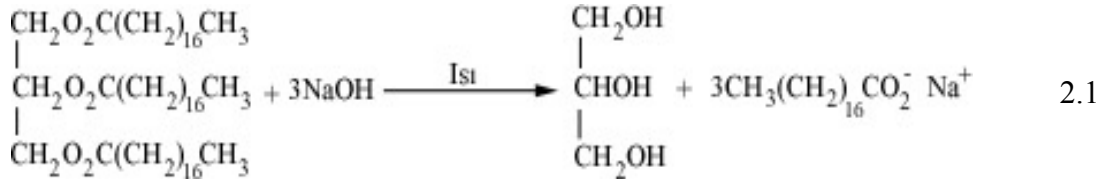
Yüzey aktif madde molekülleri, belli konsantrasyonlarda yumaklaşarak misel adı verilen yapılar oluştururlar. Bu konsantrasyonlara kritik misel konsantrasyonu denir ve her yüzey aktif maddenin kendine has bir kmc'sı vardır.



Şekil 2.1. Çeşitli yüzey aktif madde birikim şekillerinin şematiksel gösterimi (A) Küresel, (B) Çubuk, (C) Disk, (D) Kese, (E) Lamel, (F) Sünger

Yüzey aktif madde moleküllerinin başlıca fiziksel özellikleri yüzey gerilimi, yüzey viskozitesi ve fazlar arasındaki elektriksel potansiyel farklarında ölçülebilen değişikliklerdir. Endüstriyel açıdan da önem taşıyan diğer özellikleri ise ıslatma, deterjan etkisi, yayılma ve dağılma, hidrotropi (çözündürme), emülsiyon oluşturma (SIVU-SIVU karışımı) ve köpüklenme olarak sıralanabilir.

Sabunlar bilinen en eski yüzey aktif maddelerdir ve yağ asitlerinin alkali metal (özellikle sodyum) tuzlarıdır. Yüzey aktif maddeler bünyelerinde daha çok 16 ve 18 karbonlu (C_{16} ve C_{18}) tuzları ve az miktarda da daha küçük molekül ağırlıklı karboksilatları barındırırlar. Sabunun birkaç bin yıl önce Eski Mısırlı'lar tarafından bulunduğu sanılmaktadır. Sabun 18. yüzyıla kadar tüm dünyada her alanda yaygın olarak kullanıla gelmiştir. Sabun, genelde yüzyıllar öncesinden beri kullanılmakta olan eritilmiş iç yağı yada diğer yağların sodyum hidroksit ile ısıtılması yöntemiyle elde edilmektedir. Reaksiyon sonunda sabun olarak adlandırılan gliserin ve yağ asitlerinin sodyum tuzu oluşur. Sabunlaştırma reaksiyonu 2.1 nolu reaksiyon eşitliğinde gösterildiği gibidir.

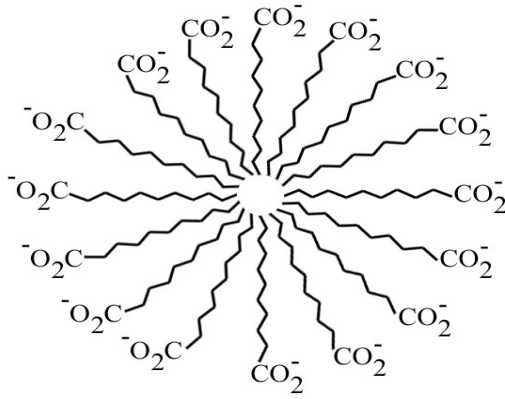


Yukarıda verilen sabunlaşma reaksiyonu tamamlandıktan sonra oluşan sabunu çöktürmek amacıyla ortama tuz eklenir. Gliserin içeren sulu faz ortamdan ayrılır ve damıtılarak gliserin elde edilir. Gliserin, tütünün ve kozmetiklerin nemlendirilmesinde kullanılır (nemlendirici özelliği hidroksil gruplarının su molekülleri ile hidrojen bağları yaparak suyun buharlaşmasını önlemesinden ileri gelir).

Sabun, kalıntı (fazla) olan sodyum karbonat, tuz ve gliserini ortamdan uzaklaştırmak için sabun solüsyonu temiz su ile kaynatılarak saflaştırılır. Sıvılaştırılan sabun katı halde hal alması için kalıplara dökülür.

Bir sabun molekülü, uzun bir hidrokarbon kuyruk (zincir) ve iyonik bir kutuba sahiptir. Molekülün hidrokarbon kısmı hidrofobik (suyu sevmeyen) olup, apolar maddelerde çözünür. İyonik uç ise hidrofiliktir (suyu seven) ve suda çözünür.

Sabun molekülü barındırdığı hidrokarbon zinciri nedeniyle suda tam olarak çözünmez. Ancak suda miseller oluşturarak kolayca süspanse hale geçer. Misel, 5 ile 150 sabun molekülünün hidrokarbon kısmının bir araya geldiği ve iyonik ucun suya yöneldiği kümelerdir.



Şekil 2.2. Sabun miseli

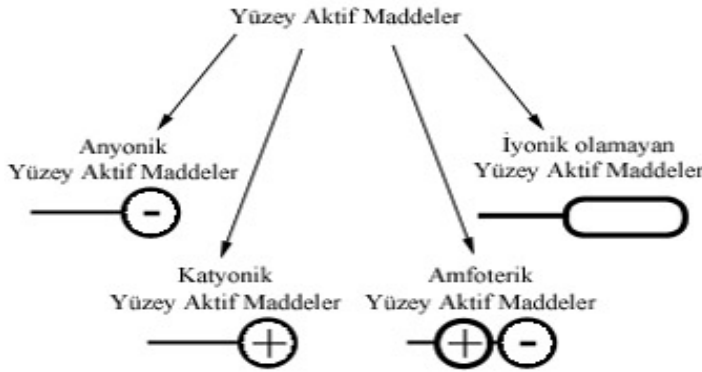
Sabunlar istenmeyen bazı özelliklere de sahiptir. Bunlardan en önemlisi sert sulardaki (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+3} vb içeren sular) iyonlarla bağ oluşturarak tortular halinde çökmesidir.



İkinci dünya savaşından sonra ise sentetik deterjanlar geliştirilmiştir. Deterjanlar uzun zincirli sülfonat veya sülfatların sodyum tuzlarıdır ($RSO_3^-Na^+$ veya $ROSO_3^-Na^+$). Bunlara örnek olarak Sodyum dodesilsülfat ($CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-Na^+$) ve Sodyum p-dodesilbenzensülfonat ($CH_3(CH_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3^-Na^+$) verilebilir.

iyonlar barındıran moleküllere dipol iyonlar denilmektedir. Çoğunlukla ayrı bir grup sayılmamalarına rağmen bu tanıma giren birçok madde vardır. Molekülün bir bütün olarak yükü ortamın pH değeri ile değiştiğinden amfoterik maddeler önemlidirler. Ortamın pH değerine bağlı olarak iyonik olmayan, anyonik ve katyonik biçimde davranabilirler. Öncü grup net bir yük taşıyorsa yüzey aktif madde iyonik değildir. Genel olarak iyonik olmayan öncü gruplar ethoksilet (-CH-) birimlerinden oluşur. Yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısımları suyu ararken (polar maddeleri), hidrofobik kuyrukları yağı arar (apolar maddeleri): bu zıt kuvvetler kirleticilerin (ve yağın) su içerisinde çözünmesini sağlarlar.

Ullmann (2002) ve Kosswig (1993) yüzey aktif maddelerin başlıca özelliklerini açıklamışlar ve sınıflandırmışlardır. Yüzey aktif maddeler kuyruk ve öncü grup modeline göre açıklanırlar: kuyruk hidrofobik grupları sembol etmekteyken, öncü grup hidrofilik grubu temsil eder. Çünkü deterjan grubuna giren yüzey aktif maddeler genellikle sulu ortamlarda kullanılırlar ve hidrofilik grubun kimyasal yapısı dikkate alınarak gruplandırılırlar.

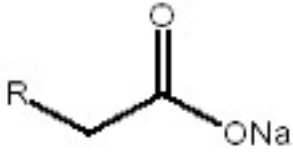


Şekil 2.3. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması

Ancak hidrofobik kuyruğun yapısı yüzey aktif maddenin özelliğine etki etmektedir. Alkali zincirdeki küçük dallanmalar iyi temizleme etkisi gösterirken ıslanma özelliklerini düşürürler; yüksek dallanma gösteren yüzey aktif maddeler ise iyi şekilde ıslanma özelliği gösterirken temizleme etkileri azalmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddeler için ıslanma veya performans özelliklerindeki değişim, iyonik olmayan yüzey aktif maddelere kıyasla daha önemlidir.

2.2.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Anyonik yüzey aktif maddeler, başlıca çamaşır ve bulaşık temizleme sıvılarında ve şampuanlarda temizleme ve köpürme özelliklerinin çok yüksek olması sebebiyle geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Anyonik yüzey aktif maddeler kir ve yağları temizlemede çok iyi işlev yaparlar. Bu yüzey aktif maddeler iyonlaşarak etki gösterirler. Suya eklendiklerinde iyonlaşırlar ve negatif yüklü hale geçerler. Negatif yüklü yüzey aktif maddeler, pozitif yüklü partiküllere bağlanırlar. Bu yüzey aktif maddeler, anyonik grupların içinde yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısımlarını ve zıt yüklü iyonları (sodyum, potasyum) barındırırlar. Bu zıt yüklü iyonların maddenin özelliğinde bir etkisi yoktur.



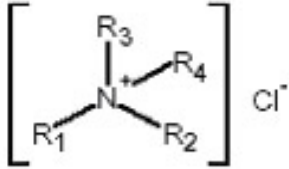
Şekil 2.4. Anyonik bir yüzey aktif madde olan sabun molekülü
R: C₁₀₋₁₆

Sabunların suların sertliğinden önemli ölçüde etkileniyor olması nedeniyle deterjanların gelişimiyle sabun kullanımı azalmıştır. Sabunlar, sert sularda kimyasal tortu oluşumuna sebebiyet vermektedirler. Sabun kullanımının diğer sakıncası pH değerinin 9'un üzerine çıkmasıdır (bazı solüsyonlar çeşitli endüstriyel proseslerde yan etkilere sebep olmaktadır). Ayrıca asidik çözeltiler içerisinde bulduklarında çözünmeyen yağ asitlerini oluşturmaktadırlar. Bununla beraber sabun, dünya genelinde yaygın kullanıma sahip yüzey aktif maddesidir. Sabun, Avrupa'da çamaşır deterjanlarında köpük düzenleyici olarak ta sıklıkla kullanılmaktadır.

2.2.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Katyonik yüzey aktif maddeler özellikle yağların gideriminde etkilidir. Katyonik yüzey aktif maddeler solüsyon içerisinde iyonlara ayrıştıklarında pozitif yük ile yüklenirler. Bu tip yüzey aktif maddeler kimyasal özellikleri sebebiyle çok çeşitli

amaçlarla kullanıma izin vermesinden dolayı endüstriyel uygulamalarda kimyasal şartlandırıcıların ana bileşen maddesini oluştururlar. Ayrıca sert yüzeylerde sıhhi amaçlarla (dezenfektan vb.) ve banyo temizliğinde kullanılmaktadırlar. Bu maddeler katı sabunların içerisinde ve az bir miktarda da çamaşır deterjanlarında bulunmaktadır.



Şekil 2.5. Distearyldimetilamonyum klorür (DSDMAC)

R₁, R₂ : C₁₆₋₁₈

R₃, R₄ : C₁

DSDMAC uzun zincirli katyonik yüzey aktif maddeler çok çeşitli yüzeylere yüksek düzeyde adsorplanma gücü sergilemektedirler.

Yüzey aktif maddeler keten, pamuk ve yün gibi doğal liflerin yüzeylerine çok güçlü şekilde adsorplanmaktadırlar. Ancak bu maddelerin sentetik liflerin üzerine adsorplanması daha düşük düzeydedir. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerinin eşit miktarlarının karıştırılması durumunda yüzeylerde adsorplanmayan ve bu sebeple de temizleme etkisi göstermeyen ürünler oluşur. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin aralarındaki reaksiyon sonucu nötral tuzlar ve suda düşük çözünürlüğe sahip diğer ürünler oluşur.

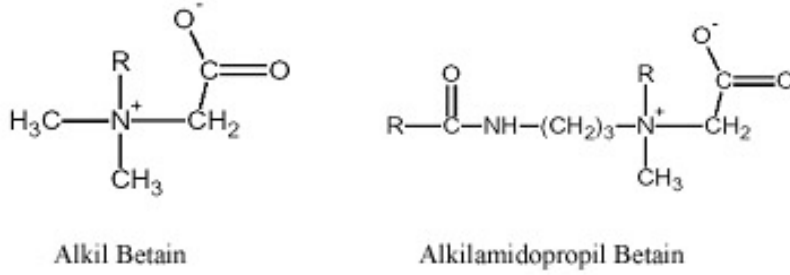
Diğer yandan küçük miktarlarda katyonik yüzey aktif maddelerin anyonik yüzey aktif maddelere eklenmesi ile deterjanların temizleme gücü arttırılabilir. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, ortamda bulunan katyonik yüzey aktif maddeleri anyonik yüzey aktif maddelere kıyasla daha az etkilerler. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, katyonik yüzey aktif maddeler ile birlikte kullanılarak özel deterjanlar da üretilebilir.

2.2.3. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler

İyonik olmayan yüzey aktif maddeler suyun sertliğine karşı dirençlidirler ve çamaşır yıkama sıvılarında yüksek miktarlarda kullanılırlar. Bu grupta en geniş kullanım alanı olan madde alkol etoksilatlarıdır. Anyonik yüzey aktif maddelerden farklı olarak su içerisinde iyonlaşmazlar ve bu sebeple de bir elektrik yüküne sahip değildirler.

2.2.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Bu yüzey aktif maddeler solüsyonun pH değerine bağlı olarak suda çözündüklerinde ya anyonik (negatif yüklü) ya da katyonik (pozitif yüklü) özellik gösterirler. Bu yüzey aktif madde türünün, hassasiyetin önemli olduğu bakım ürünlerinde kullanılması uygundur. Alkalibetain ya da alkalisülfobetain türlerinin muhteviyatı aynı molekülde anyonik ve katyonik grupları barındırır. İyi deterjan özelliği göstermesine rağmen nadiren çamaşır yıkama deterjanlarında kullanılırlar. Bunun sebebi maliyetin yüksek olmasıdır. Özellikle bulaşık yıkama maddelerinde kullanılırlar.



Şekil 2.6. Alkali Betain ve Alkilamidopropil Betain molekülleri

3. FENTON KİMYASI ve OKSİDASYONUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Fenton sisteminin reaktivliği ilk kez 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından bulunmuştur. Ancak bu reaktivliğin yararlı amaçlarla kullanılabilmesi, reaksiyon mekanizmasının ortaya çıkarıldığı 1930'lara kadar gerçekleştirilememiştir. Toksik organik maddeleri oksitlemek amacı ile kullanımları ise 1960'ların sonlarında hayata geçirilebilmiştir (Huang vd., 1993).

Günümüzde Fenton kimyasalları çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan çeşitli kirleticilerin (fenoller, formaldehit, BTEX ve boyalar, pestisitler, tahta koruyucuları, plastik katkı maddeleri ve yapıştırıcı maddeler içeren kompleks bileşikler) arıtımında, rafineri ve benzin istasyonlarından kaynaklanan atıksuların arıtımında (Gogate ve Pandit, 2003) kullanılmaktadır.

Genel olarak Fenton kimyasalları KOİ'nin 500 mg/l'den büyük olduğu durumlarda ön arıtmada çok etkili olmuşlardır. Bu proses atıksularda, arıtma çamurlarında ve kirlenmiş topraklarda uygulanabilir. Bu uygulamalarda organik kirleticilerin ayrışması, biyolojik ayrışabilirliğin artırılması, toksisitenin azaltılması, BOİ ve KOİ'nin giderilmesi, koku ve renk giderimi süreçlerinden biri ya da birkaçı amaçlanabilir.

Hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet=2,8 \text{ V}$, $\text{O}_3=2,07 \text{ V}$) ozon ve H_2O_2 'ye göre daha güçlü oksitleyicilerdir (Lin ve Lin, 1998). Hidroksil radikalleri spesifik olarak hedef muhteviyatı oksitlememekle beraber yüksek reaksiyon hızlarında oksitleme yaparlar ($10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ mertebesinde reaksiyon hızlarında).

Çizelge 3.1'de reaktif türlerin nisbi oksidasyon güçleri gösterilmiştir. Yapılan kıyaslamada klor'un oksidasyon gücü 1 olarak kabul edilmiş olup diğer reaktiflerin oksidasyon güçleri klorun oksidasyon gücünün katsayısı olarak tesbit edilmiştir. Çizelge 3.1 incelendiğinde florun nispi oksidasyon gücünün klorun 2.23 katı, hidroksi radikallerin nispi oksidasyon gücünün ise klorun 2.06 katı olduğu görülür.

Çizelge 3.1. Reaktif türlerin nispi oksidasyon güçleri (Walling, 1975).

Reaktif Türler	Nispi Oksidasyon Gücü (Cl ₂ =1,0)
Flor	2,23
Hidroksil Radikal	2,06
Atomik Oksijen	1,78
Hidrojen Peroksit	1,31
Perhidroksil Radikali	1,25
Permanganat	1,24
Hypobromous asit	1,17
Klordioksit	1,15
Hypochlorous asit	1,10
Hypiodous asit	1,07
Klor	1,00
Brom	0,80
İyot	0,54

Güçlü bir oksitleyici olan hidrojen peroksit'in (H₂O₂) standart potansiyeli pH=0 ve pH=14'de sırası ile 1,80 ve 0,87 mV olarak tespit edilmiştir (www.degussa.com). Hidrojen peroksit çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde oldukça etkilidir. Ancak düşük H₂O₂ konsantrasyonlarında reaksiyon hızı düşük olduğundan ve ayrıca yüksek safsızlık konsantrasyonu ve ayrışmaya dirençli safsızlık durumlarında H₂O₂ etkisiz kalır. Ayrışmaya dayanıklı organik muhteviyatın yüksek konsantrasyonda bulunması halinde (klorlanmış aromatik bileşikler gibi) ve inorganik bileşiklerin (siyanür vb.) oksidasyonunda gerekli H₂O₂ konsantrasyonun pratik açıdan uygulanabilir değerlerin çok üzerinde olmasından dolayı kullanılması uygun değildir (Neyens ve Baeyens, 2003).

Ayrıca sülfidler, hipokloritler, nitritler, siyanitler ve klorür gibi çeşitli kirleticilerin atıksulardan giderilmesi için de H₂O₂ kullanılmaktadır. H₂O₂, gaz halindeki kükürt oksitlerin ve azot oksitlerin giderilmesinde kullanılmış ve Eşitlik 3.3'de verildiği gibi uygun asitlere dönüşleri sağlanmıştır (Venkatadri ve Peeters, 1993).



H_2O_2 , ayrıca kâğıt hamurunun beyazlaştırılması işleminde ve organik madde sentezinde de kullanılmaktadır. H_2O_2 'nin diğer yaygın kullanım alanları ise yüzey temizleme ve koruma işlemleri ve madencilik olarak sayılabilir (Neyens ve Baeyens, 2003).

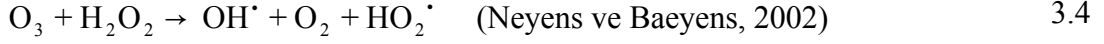
Oksijen konsantrasyonu, organik maddelerin biyolojik giderilmesinde genellikle reaksiyon hızını sınırlandırıcı bileşendir. H_2O_2 'nin enzimatik veya enzimatik olmayan yollarla H_2O ve O_2 'ye dönüşebilir ve bu yolla biyolojik arıtma sürecinde faaliyet gösteren mikroorganizmalar için oksijen kaynağı olarak yararlanılabilir. Kirlenmiş bölgelerin biyolojik yolla iyileştirilmesi için de yararlanır. Yeraltında toprağın içerisindeki biyolojik aktivitenin artırılması için yeraltına H_2O_2 enjekte edilerek de biyolojik aktivitenin artırılması sağlanabilir (Calabrese ve Kostecki, 1989). Ayrıca H_2O_2 , istenmeyen biyolojik filmlerin kontrolünde dezenfektan amaçlı olarak ta kullanılmaktadır.

Fe(II) metal tuzları gibi tuzlar, ozon veya UV ışını kullanılarak H_2O_2 'nin aktive edilmesiyle güçlü oksitleme özelliği olan hidroksil radikallerine (OH^\bullet) dönüştürülmesi sayesinde düşük H_2O_2 konsantrasyonlarında bile yüksek oksitleme gücü sağlanabilir.

Eşitlik 3.4'de ozon kullanılarak hidrojen peroksidin aktivasyonu, Eşitlik 3.5'de UV ışığı kullanılarak hidrojen peroksidin aktivasyonu ve Eşitlik 3.6'da Fe(II) tuzları kullanılarak hidrojen peroksidin aktivasyonu gösterilmiştir.

Hidrojen peroksidin aktivitesinin artırılması amacıyla ozon ile birlikte kullanıldığı prosede (peroxone prosesi) birinci aşamada ozonun suda çözünmesi sağlanır ve ardından aşamada hidrojen peroksit ortama ilave edilir. Bu sırada ozon çözünür ve

hidroksil radikalleri oluşur (Eşitlik 3.4). Bu süreçte bir mol hidroksil radikal oluşumu için bir mol O₃ bir mol H₂O₂ ile reaksiyona girer (EPA, 1999).



Hidrojen peroksidin aktivasyonunun artırılması amacıyla UV ışını kullanılması durumunda kısa dalga boyuna (<310 nm) sahip fotonlardan yararlanır. Bu fotonların yüksek enerji gereksinimleri nedeniyle maliyetleri yüksektir (Pérez vd., 2002). Neyens ve Baeyens (2002) bu reaksiyonların aşağıdaki gibi gerçekleştiğini ifade etmektedir

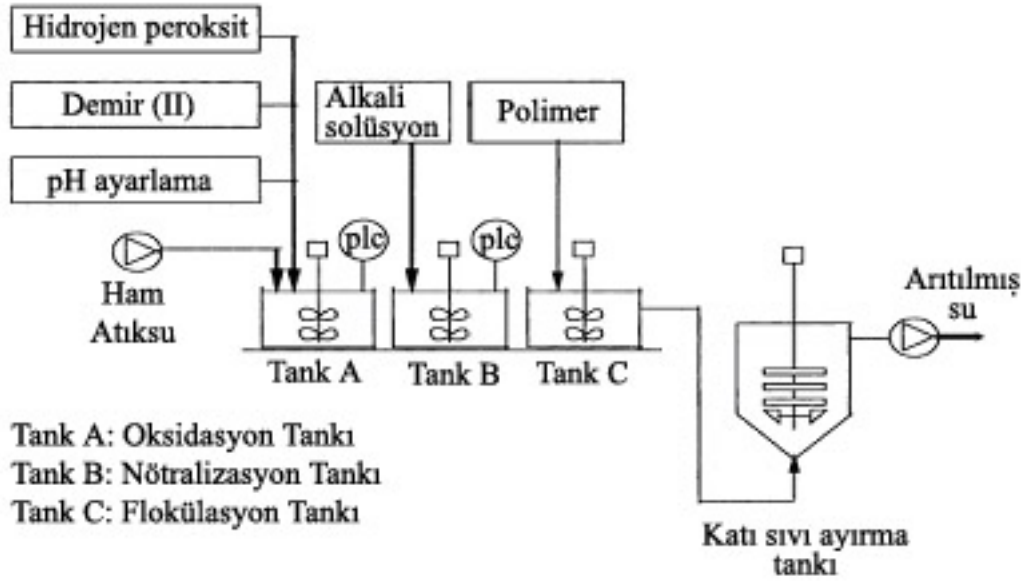


Oksidasyon prosesinde kullanılacak H₂O₂'nin demir tuzları kullanılarak aktifleştirilmiş haline *Fenton reaktifleri* denir. Burada oksidasyon prosesi oluşturulan hidroksil radikalleri ile gerçekleştirilir. Bu radikallerin gerçekleştirdiği oksidasyona ise ileri oksidasyon denir (Venkatadri ve Peteers, 1993).



Fenton oksidasyonunun gerçekleştiği Fenton reaktörleri yüzeyi atmosfere açık koşullarda kesikli işletilen reaktörlerdir. Fenton oksidasyonunda kullanılan hidrojen peroksit endüstriyel kullanımdaki saflıktadır (%35-50). Fenton kimyasalları, aşındırıcı etkiye sahip olmaları nedeniyle bu oksidasyon reaktörlerinin ve iletim hatlarının aside dirençli malzemelerle kaplanması tavsiye edilmektedir. Bu süreçte atıksuyun pH değeri, Fenton reaksiyonları için ideal pH değeri olan 3~4 aralığına ayarlanır. Çözücünün, hidrojen peroksit olan optimum oranı ağırlıkça 1/5'dir.

Şekil 3.1'de Fenton oksidasyonu amacıyla kullanılan tipik bir reaktör görülmektedir. Bu reaktör sisteminde oksidasyon prosesinin gerçekleştiği bir tankı takiben flokülasyon ve nötralizasyon tankları yer alırken en sonda ise katı sıvı faz ayrımının yapıldığı çökeltim tankı bulunur.



Şekil 3.1. Fenton Oksidasyonu amacıyla kullanılan tipik bir reaktör

Proseste asidik koşulların oluşması için atıksuya asit veya baz çözeltileri ilave edilerek pH gerekli aralığa getirilir. Atıksu içerisine daha sonra uygun sıcaklık koşulları altında hidrojen peroksit ilave edilir. Fenton reaktörlerinin çıkışında nötralizasyon tanklarının ardından flokülasyon tankları yer almalıdır. Katı-sıvı faz ayırımı yapılarak çıkış suyundaki toplam çözünmüş katı muhteviyatı istenilen düzeye indirilir.

Su ortamında hidroksil radikallerin kimyasal reaksiyonları dört şekilde açıklanabilir:

- Hidroksil radikallerin bulunduğu ortama doymamış maddeler (alifatikler ya da aromatikler) eklendiğinde serbest radikal formları oluşur. Örneğin cyclohexadienyl radikalinin oluşumu Eşitlik.3.7'de gösterilmiştir.



- Hidrojen tutulması sürecinde organik serbest radikaller ve su oluşur (Eşitlik 3.8).



iii. Elektron transferi sürecinde büyük değerlikli iyonların bulunduğu durumlarda gerçekleşir (Eşitlik 3.9).



iv. Radikal etkileşimi sürecinde hidroksil radikalleri başka bir hidroksil radikali ile reaksiyona girerek ya da kendine benzemeyen bir radikal ile birleşirse az yada çok miktarda kararlı ürün oluştururlar (Eşitlik 3.10).



Walling tüm Fenton reaksiyonları basit şekilde Eşitlik 3.11 gibi ifade etmiştir (Neyens, 2002).



Bu genel reaksiyona göre H_2O_2 'nin ayrışması için ortamda H^+ iyonlarının bulunması gerektiği, diğer bir ifadeyle maksimum miktarda hidroksil radikali oluşturmak için ortamın asidik olmasının gereklidir. Yapılan çalışmalarda Fenton oksidasyonu için optimum pH değerinin 3 olduğunu görülmüştür (Hickey vd., 1995; Sedlak ve Andren, 1991; Lin ve Lo, 1997; Lin vd., 1999; Kwon vd., 1999; Benitez vd., 2001).

3.1. Reaksiyon Kinetiğinin İrdelenmesi

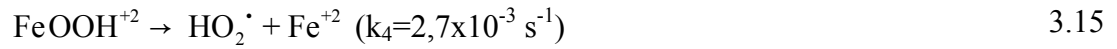
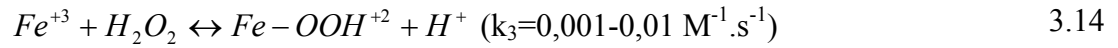
Fenton sürecinde hidroksil radikalleri, Fe(II) tuzlarının H_2O_2 'yi aktive edip ayrıştırması sonucunda aşağıdaki başlangıç reaksiyonu ile karmaşık reaksiyonlarla oluşur (Kitiş vd., 1999; Yoon vd., 2001; Lu vd., 2001; Rigg vd., 1954). Fenton sürecinin başlangıç reaksiyonu Eşitlik 3.12'de gösterilmiştir.



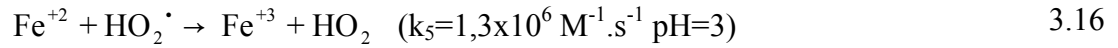
Bitiş reaksiyonu ise aşağıdaki gibidir (Buxton ve Greenstock, 1988).



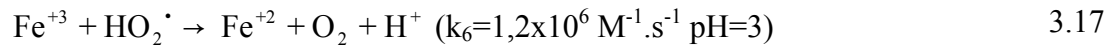
Oluşan Fe(III) iyonlarının etkisiyle hidrojen peroksit su ve oksijene dönüşür. Fe(II) iyonlarının ve radikallerin oluşumları ve dönüşümleri 3.14 (Walling ve Goosen, 1973) ve 3.15 nolu reaksiyon eşitliklerinde gösterilmiştir.



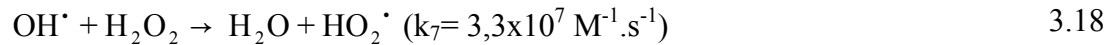
Reaksiyon 3.14 ve 3.15’de gösterilen Fe(III) ile H₂O₂ arasında gerçekleşen reaksiyonlar “Fenton benzeri reaksiyonlar” olarak adlandırılır (Walling ve Goosen, 1973; De Laat ve Gallard, 1999). H₂O₂ ile Fe(III) arasındaki zincir reaksiyonları hidroksil radikallerin oluşumuna kadar devam edebilir (Barb vd., 1951; Walling ve Weil, 1974).



(Bielski vd., 1985)



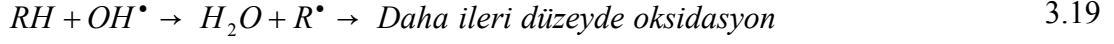
(Bielski vd., 1985)



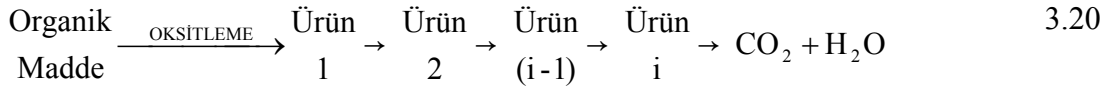
(Buxton ve Greenstock, 1988)

Eşitlik 3.18’deki reaksiyondan görüleceği üzere, hidroksil radikalleri (OH[•]) hidrojen peroksit (H₂O₂) ile etkileşime girerek inhibitör etkisi yapmaktadırlar. Hidroksil radikalleri, organik maddelerin (RH) protonlarını soyutlayarak oksidasyonu gerçekleştirir. Sonuçta çok daha aktif olan ve daha fazla oksitlenebilen organik

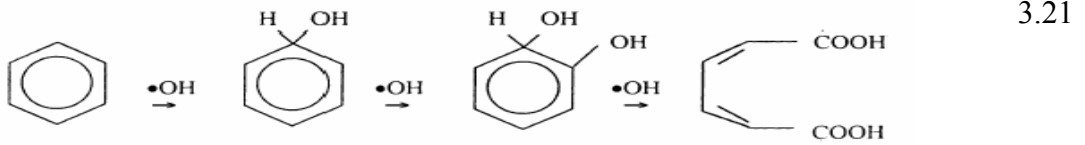
radikaller (R^\bullet) oluşur (Walling ve Kato, 1971; Vankatadri ve Peters 1993; Lin ve Lo 1997).



$k_7=10^7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ iken $k_2>10^8$ olması, yüksek $[RH]/[H_2O_2]$ oranlarının sağlanmasını önemsiz kılar. Fenton reaksiyonunda reaktiflerin (H_2O_2 ve $Fe(II)$) sınırsız olması durumunda organik maddeler tamamen toksisitelerini kaybederler ve toksik olmayan organik maddelere ve sürecin devam ettirilmesi durumunda CO_2 , H_2O ve inorganik tuzlara dönüşürler.



Hidroksil radikalleri ortamda organik maddeler bulunduğunda, düşük pH değerlerinde aromatik veya heterosiklik halkalara eklenir.



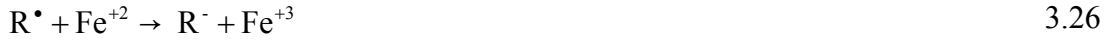
Hidroksil radikaller, aromatik veya heterosiklik zincirden bir hidrojeni kopararak aromatik halkanın açılmasını (Eşitlik 3.21) ve böylece hidroksil radikali zincir oksidasyonunu başlatırlar (Eşitlik 3.22-3.24) (Walling, 1975; Lipezynska-Kochany, 1995).



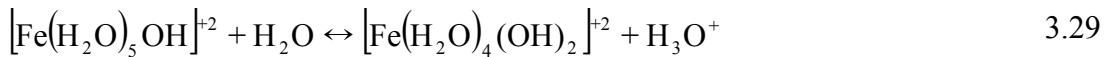
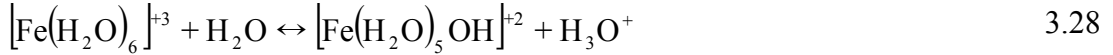
Eşitlik 3.22-3.24'de oluşumları gösterilen organik serbest radikaller (R^\bullet), Fe(III) tarafından oksitlenirler. Bunun sonucu olarak Fe(III) iyonları Fe(II) iyonlarına indirgenirler (Tang ve Tassos, 1997) (Eşitlik 3.25).



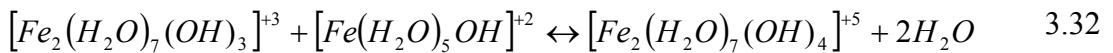
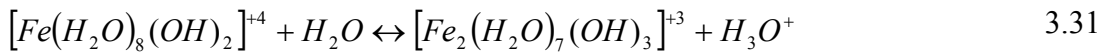
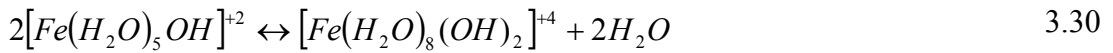
Ya da Fe(II)'nin Fe(III)'e oksidasyonu sürecinde indirgenirler (Eşitlik 3.26)



Ardarda gerçekleşen 3.12, 3.13, 3.19 ve 3.25 nolu reaksiyonlar, Fenton kimyasalları zincir reaksiyonlarını oluşturan tepkimelerdir. Fe(II) iyonları yukarıda verilen redoks reaksiyonlarında oluşur ve hidroksil iyonları ile tepkimeye girerek Eşitlik 3.14-ve 3.15'de verilen Fe(III) komplekslerini oluştururlar (Walling ve Kato, 1971; Lin ve Lo, 1997).



pH 3-7 aralığında 3.28 ve 3.29 eşitliklerinde gösterilen kompleksler 3.30-3.32 eşitliklerinde gösterilen formlara dönüşürler.



Tüm bu Fe(III) kompleksleri yumaklaşabilme potansiyeline sahip Fenton kimyasallarıdır. Solüsyondaki çözünmüş katı maddeler ve askıdaki katı maddeler bu formlara tutunarak çökebilirler. Fenton oksidasyonu aşamasında ortamda oluşan yüksek miktarda küçük yumakların çökmesi (katı-sıvı faz ayrımının gerçekleşmesi) çok uzun zaman aldığından Fenton oksidasyonunun ardından polimer kullanılarak yumaklaştırma yapılması gerekli olmaktadır. Fenton kimyasallarının $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ oranına bağlı olarak süreçte farklı işlevleri olduğu bilinmektedir. Fenton prosesinde hidroksil radikali oluşturmada kullanılan Fe(II)'nin miktarının, H_2O_2 'nin miktarından fazla olduğu durumlarda süreçte kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır, tersi durumda süreçte kimyasal oksidasyon daha etkili olur.

3.25 nolu reaksiyon eşitliğine göre oluşan Fe(II), nihai reaksiyon olan 3.13 nolu reaksiyonda OH^\bullet ile reaksiyona girer. Aynı zamanda radikal zincir reaksiyonlarının başlangıç reaksiyonu olan 3.19 nolu reaksiyonda da RH'lar OH^\bullet ile reaksiyona girerler. Bu durumda Fe(II) ile RH rekabete girer. Hidroksil radikaller için Fe(II), RH ve Fe(III) arasında oluşan bu rekabet sonucunda parçalanmış ve aktivitesini kaybetmiş hidrojen peroksit ile çok düşük düzeyde oksitlenmiş organik muhteviyat meydana gelir. Bu nedenle Fe(II), RH ve Fe(III) arasındaki stokiometrik ilişki, indirgenme prosesinin verimini etkiler.

3.2. Fenton Oksidasyonunu Etkileyen Faktörler

3.2.1. Genel

Fenton oksidasyonu sürecinde reaktiflerin (Fe(II), Fe(III) ve H_2O_2) türü ve konsantrasyonunun, tepkime koşullarının (pH, sıcaklık) ve ortamda bulunan organik ve inorganik madde miktarlarının belirleyici olduğu ifade edilmektedir (Yoon vd., 2001). Bu parametrelerin aralarındaki ilişkilerin (ve muhtemel etkileşimlerin) bilinmesi, hidroksil radikallerinin oluşumunun ve tüketilmesinin matematiksel ifadesinde önem taşır (Yoon vd., 2001).

3.2.2. Demirin Oksidatif Halinin ve Konsantrasyonunun Etkisi

Fenton oksidasyonu uygulamalarında ortamda bulunan organik madde miktarı ve H_2O_2 dozajı yüksek konsantrasyonda ise hem Fe(II) hem de Fe(III) tuzları kullanılabilir. Bununla beraber düşük dozlarda Fenton reaktifleri kullanılıyorsa ($H_2O_2 < 10-25$ mg/L) Fe(II) tercih edilir ve Fe(II)'nin klorür veya sülfat tuzları kullanılabilir.

Oksidasyon süreci sonrasında Fe(II)'nin geri kazanılıp yeniden kullanılması mümkündür. Fe(II)'nin geri kazanılması ortamın pH değerinin yükseltilip indirilmesi ile gerçekleştirilir: yüksek pH değerlerinde oluşan demir yumakları çökelerek sıvı fazdan ayrılırlar ve geri kazanım için demir yumakları tekrar asitlendirilir. Bu yöntem ile Fenton oksidasyonu ticari uygulamalarında demirin geri kazanılması ve yeniden oksidasyon reaksiyonlarında kullanılması mümkün olabilmektedir.

Demirin yokluğunda hidroksil radikallerinin oluşumu gözlenememiştir. Fe(II)'nin optimum dozajı atıksu özelliklerine göre değişiklik gösterir. Minimum dozaj konsantrasyonu 3-15 mgFe/L'dir.

Tipik olarak alt sınır değeri üzerinde 1 birim demire karşılık 10-50 birim substrat oranı sağlandığında, diğer koşulların da uygun olması halinde, arzu edilen son ürünler oluşur. Fe/substrat oranı, tepkime sonucunda ortaya çıkabilecek ürünlerin miktarını etkileyebilir. Demir konsantrasyonlarının gereğinden fazla dozaj yapılması durumunda atıksuyun iyon konsantrasyonu doygunluk noktasına çıkar. Bu sayede kullanılmayan demir, hidroksil radikallerinin oluşumunda yarar sağlar. Uygulanacak demir dozajı, H_2O_2 dozajına bağlı olarak ta belirlenebilir. Tipik değerler, ağırlıkça, 1 birim Fe için 5-25 birim H_2O_2 'dir. Substratın parçalanma hızı Fe(II) iyonlarının konsantrasyonlarının artmasıyla artar (Lin ve Lo, 1997; Kwon vd., 1999; Benitez vd., 2001). Substratın parçalanma hızında bir artma olsa bile bazen belli konsantrasyonlarda beklenmeyen düşüşler olduğu belirlenmiştir (Lin vd., 1999; Kang ve Hwang 2000; Rivas vd., 2001). Eğer yüksek Fe(II) dozajı yapılırsa reaksiyon fazlası Fe^{+2} kalıntı olarak ortamda kalır ve TDS konsantrasyonunu artırır.

3.2.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi

Fenton oksidasyonu prosesinde hidrojen peroksitin konsantrasyonu önemli role sahiptir. Genellikle kirleticilerin oksidasyonu, hidrojen peroksitin konsantrasyonunun artmasıyla artar (Lin ve Peng, 1995; Lin ve Lo, 1997; Kwon vd., 1999; Lin vd., 1999; Kang ve Hwang, 2000; Rivas vd., 2001). Bununla birlikte kullanılacak H_2O_2 miktarı ile ilgili olarak bazı istenmeyen durumlar oluşabilir. Kalıntı hidrojen peroksit KOİ değerine katkıda bulunur (Lin ve Lo, 1997). Bu sebeple aşırı miktarda H_2O_2 kullanılması tavsiye edilmemektedir. Hidrojen peroksit birçok mikroorganizma için toksik etki yapabilmektedir (Ito vd.,1998). Bu sebeple biyolojik oksidasyonun uygulandığı proseslerde ön arıtma aşamasında Fenton oksidasyonunun uygulanması biyolojik sürecin oksidasyon verimini azaltabilir. Hidrojen peroksitin bir diğer olumsuz etkisi de yüksek miktarda uygulandığında oluşan hidroksil radikallerle reaksiyona girerek indirgenmesidir. Bu sebeplerden dolayı hidrojen peroksit dozajının optimum düzeyde tutulması gerekmektedir.

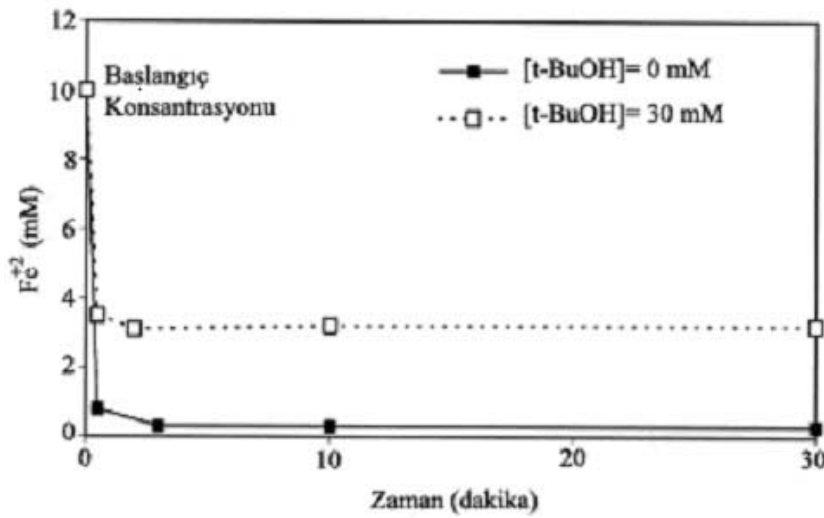
3.2.4. Reaktiflerin Başlangıç Konsantrasyonlarının Etkisi

i. Yüksek $[Fe^{+2}]_0/[H_2O_2]_0$ Oranı ($[Fe^{+2}]_0/[H_2O_2]_0 \geq 2$)

Fenton oksidasyonu tepkimeleri Fe(II) iyonları ile H_2O_2 arasında 3.12 nolu eşitlikte verilen tepkime sürecinde hidroksil radikallerinin oluşumuyla başlar. Fenton reaksiyonlarında organik maddeler başlangıçta ortamda bulunmadığı durumlarda Fe(II) iyonlarının hidrojen peroksit tarafından tüketilme oranları (diğer bir ifadeyle $\Delta[Fe^{+2}]/\Delta[H_2O_2]$ oranı), yaklaşık 2'dir ve zincirleme reaksiyonlar (3.14 ve 3.15 nolu reaksiyon eşitlikleri) çok kısa bir sürede tamamlanır. Bunun sebebi 3.12 nolu reaksiyon eşitliği uyarınca üretilen hidroksil radikallerinin, 3.13 nolu reaksiyon eşitliğinde gösterildiği gibi Fe(II) iyonları ile reaksiyona girerken, hidrojen peroksit ile (3.18 nolu reaksiyon eşitliğinde gösterildiği gibi) reaksiyona girmemesidir. Bu durumun sebebi OH^\bullet ile Fe(II) iyonları arasındaki reaksiyonun, OH^\bullet ile H_2O_2 arasında gerçekleşen reaksiyondan on kat daha hızlı olmasıdır ($k_4=3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ve $k_7=3,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, dir) (Buxton ve Greenstock, 1988).

Organik bileşikler (RH) ortamda bulunmadığında ortalama azalma ($\Delta[\text{Fe}^{+2}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$) yaklaşık olarak 2'ye eşittir. Buna karşılık Fe(II) iyonları ve hidrojen peroksit, belirtilen tepkime koşullarında birkaç dakika içerisinde tüketilir. Bu azalma 3.12 nolu reaksiyon hız sabiti ile gerçekleşir ($k_3 \approx 70 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Şekil 3.2'de $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 10 \text{ mM}$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \text{ mM}$ başlangıç konsantrasyonları için organik maddenin varlığında ve yokluğunda Fe^{+2} iyonu için zaman-konsantrasyon profili gösterilmiştir.



Şekil 3.2. $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 10 \text{ mM}$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \text{ mM}$ başlangıç konsantrasyonları için organik maddenin varlığında ve yokluğunda Fe^{+2} iyonu için zaman-konsantrasyon profili

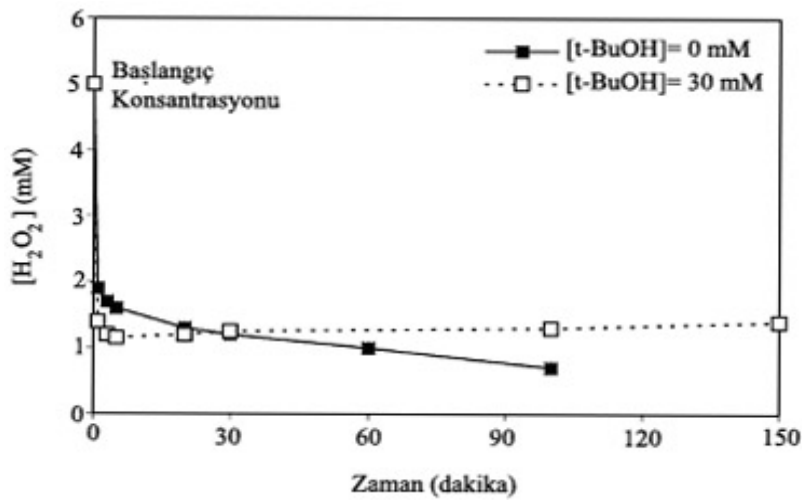
Ortamda bulunan organik maddeler sadece Fe(II) iyonları üzerinde etkilidir; hidrojen peroksit üzerinde etkili değildir. Çünkü organik maddeler OH^\bullet için Fe(II) iyonları ile rekabete girmektedirler (3.19 ve 3.13 nolu reaksiyon denklemleri). Ortamda bulunan organik maddeler $\Delta[\text{Fe}^{+2}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranını 2'nin altına düşürürler. Bu oran Şekil 3.2'de yaklaşık olarak 1,3'tür ($\Delta[\text{Fe}^{+2}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 1,3$). Bunun anlamı Fe(II) iyonları Fenton reaksiyonundaki ana bileşenlerden biridir ve bir katalizör değildir.

Yoon vd. (2001) yaptıkları çalışmada Fenton oksidasyonunu çöp süzöntü sularındaki organik maddeleri gidermek amacıyla uygulamışlar ve $[\text{Fe}^{+2}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ oranını 1,25 olarak bulmuşlardır. Bu durumda Fenton oksidasyonu reaksiyonu iki kademeye ayrılabilir: ilk kademe düşük pH'larda gerçekleşen ($\text{pH} \approx 3$) başlangıç oksidasyonu,

ikinci kademe ise başlangıç oksidasyonunu takip eden yüksek pH'lardaki ($\text{pH} \approx 7-8$) pıhtılaşma aşamasıdır. Buradan görüldüğü üzere Fenton oksidasyonu sürecinde pıhtılaşma aşaması organik maddelerin gideriminde önemli rol oynar. Bu kapsamda çöp sızıntı sularının arıtılmasında Fenton oksidasyonu uygulamalarına *ileri pıhtılaşma* denir. Ancak durum böyle olsa bile Fenton oksidasyonu reaksiyonları pıhtılaştırma prosesi değildir.

ii. $[\text{Fe}^{+2}]_0$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ Derişimlerinin Eşit Olması Durumu ($[\text{Fe}^{+2}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0=1$)

Ortamda organik maddeler bulunduğunda hidrojen peroksit tüm Fe(II) iyonlarını 3.12 nolu reaksiyon eşitliğinde verilen biçimde yüksek hızda Fe^{+3} iyonlarına yükseltir. Organik maddelerin yokluğunda ise H_2O_2 , Fe^{+3} iyonları ile reaksiyona girer ve 3.14 nolu reaksiyon eşitliğinde verilen radikal zincir reaksiyonlarını başlatır ve bu sırada hidrojen peroksit hızla tükenir. 3.14 ve 3.15 nolu reaksiyon denklemlerinde Fe(III) iyonlarının indirgenmesi, 3.13 nolu eşitlikte verilen Fe(II) iyonlarının yükseltgenme hızından oldukça düşüktür ve hızı sınırlandıran adımdır. Ortamda hidrojen peroksit konsantrasyonu azalırken, Fe^{+3} iyonlarının indirgenmesi Fe^{+2} iyonlarını oluşturur. Şekil 3.3'de $[\text{Fe}^{+2}]_0$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ derişimlerinin eşit olması halinde ($[\text{Fe}^{+2}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0=1$) hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamanla değişimi gösterilmektedir.



Şekil 3.3. $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 5 \text{ mM}$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \text{ mM}$ başlangıç konsantrasyonları için organik maddenin varlığında ve yokluğunda H_2O_2 için zaman-konsantrasyon profili

Fenton reaksiyonları Fe(II) süreci ve Fe(III) süreci olmak üzere iki farklı süreçte ele alınabilir. Herhangi bir anda bu süreçlerden hangisinin geçerli olacağı, reaksiyonların başlangıç aşamasında eklenen demirin türüne ve oksidasyon aşamasında oluşan demirin türüne bağlıdır. Fe(II) süreci 3.12 nolu reaksiyon denkleminde gösterildiği gibi gerçekleşir ve burada hidroksil radikalleri oluşur. Reaksiyon başlangıcı için eklenen demir türü Fe(II) olması halinde Fe(III) sürecinde Fe(III) iyonları 3.14 ve 3.15 nolu reaksiyon denklemlerinde gösterildiği gibi hidroksil radikallerinin üretiminden daha önceki bir aşamada tepkimeye girmektedir.

Şekil 3.3’de görüldüğü gibi hidrojen peroksidin tüketilmesi, Fe(III) sürecinin başladığı andan itibaren azalmaktadır: bunun sebebi Fe(III) iyonlarının çoğunlukla hidrojen peroksit tarafından tüketilmesidir. Bununla beraber organik maddelerin mevcudiyeti hidrojen peroksidin miktarı üzerinde iki şekilde etkili olur: birincisi organik maddeler ile hidroksil radikallerinin reaksiyonlarının (3.19 nolu reaksiyon denklemi) başlamasından itibaren, hidrojen peroksidin miktarının ilk kez azalmasından sonra daha fazla azalmaması, diğer bir ifadeyle hidrojen peroksidin daha fazla bozunmamasıdır. Çünkü 3.18-3.19 nolu reaksiyon denklemlerinde ifade edildiği gibi organik maddeler, hidrojen peroksit ile hidroksil radikallerin arasında oluşması muhtemel reaksiyonları önler. İkinci etkileme biçimi ise ortamda yüksek miktarda organik madde bulunması durumunda OH^\bullet ile Fe(II) iyonları arasındaki reaksiyonun engellenmesidir. Çünkü organik madde yokluğunda OH^\bullet tüketiminin başlıca nedeni, OH^\bullet ’ler ile Fe(II) iyonları arasındaki tepkimedir. Bu yüzden kalıntı Fe(II) iyonları hidrojen peroksit ile reaksiyona girerler ve reaksiyonun ilk aşamasında hidrojen peroksidin biraz daha yüksek hızda (organik maddelerin yokluğunda yapılan verilerle karşılaştırıldığında) bozunmaya uğradığı görülmektedir (Şekil 3.2).

Başlangıçta ortama Fe(III) eklenirse Fenton benzeri reaksiyonlar olarak adlandırılan reaksiyonlar meydana gelir. Fenton benzeri reaksiyonlar hidroksil radikallerinin oluşumuna kadar devam edebilmektedir. Fe(III) süreci reaksiyonları ve denge sabitleri ‘de verilmiştir (Gallard ve Laat, 1999).

Çizelge 3.2’de organik madde olarak Atrazinin kullanıldığı bir çalışmada ortaya çıkartılan Fe^{+3}/H_2O_2 sistemi için $25^\circ C$ ’de ve pH değeri 1~8 aralığında reaksiyon denge sabitleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. RH olarak Atrazinin kullanıldığı Fe^{+3}/H_2O_2 sistemi için reaksiyon denge sabitleri ($25^\circ C$, pH=1~8)

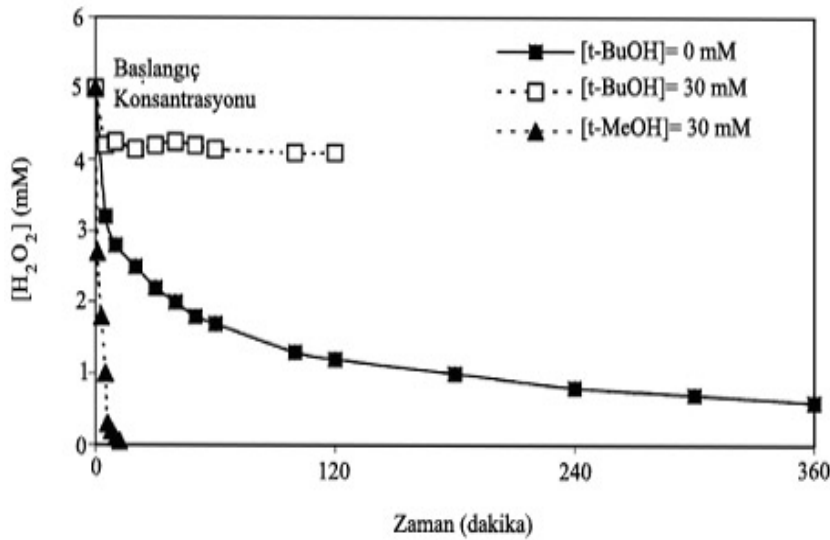
No	Reaksiyonlar	Sabitler $M^{-1}.s^{-1}$	Referanslar
I	$[Fe^{III}]^{+3}+H_2O \leftrightarrow [Fe^{III}OH]^{+2}+H^+$	$K_I=2,9 \times 10^{-3} M$	Milburn ve Vosburgh (1955)
II	$[Fe^{III}]^{+3}+2H_2O \leftrightarrow [Fe^{III}(OH)_2]^{+}+2H^+$	$K_{II}=7,62 \times 10^{-7} M^2$	Milburn ve Vosburgh (1955)
III	$2[Fe^{III}]^{+3}+2H_2O \leftrightarrow [Fe_2^{III}(OH)_2]^{+4}+2H^+$	$K_{III}=0,8 \times 10^{-3} M$	Knight ve Sylva (1975)
IV	$[Fe^{III}]^{+3}+H_2O_2 \leftrightarrow [Fe^{III}(HO_2)]^{+2}+H^+$	$K_{IV}=3,1 \times 10^{-3}$	Gallard vd. (1999)
V	$[Fe^{III}OH]^{+2}+H_2O_2 \leftrightarrow [Fe^{III}(OH)(HO_2)]^{+}+H^+$	$K_V=2,0 \times 10^{-4}$	Gallard vd. (1999)
C	$[Fe^{III}(HO_2)]^{+2} \leftrightarrow [Fe^{II}]^{+2}+HO_2^\bullet$	$k_c=2,7 \times 10^{-3} s^{-1}$	De Laat ve Gallard (1999)
C	$[Fe^{III}(OH)(HO_2)]^{+} \leftrightarrow [Fe^{II}]^{+2}+HO_2^\bullet+OH^-$	$k_c=2,7 \times 10^{-3} s^{-1}$	
O	$[Fe^{II}]^{+2}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{III}+OH^\bullet+OH^-$	$k_o=63$	Gallard vd. (1998)
1	$[Fe^{II}]^{+2}+OH^\bullet \rightarrow Fe^{III}+OH^-$	$k_1=3,0 \times 10^8$	Stuglik ve Zagorski (1981)
2	$OH^\bullet+H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet+H_2O$	$k_2=3,3 \times 10^7$	Christensen vd. (1982)
3	$[Fe^{II}]^{+2}+HO_2^\bullet \rightarrow [Fe^{III}(HO_2)]^{+2}$	$k_3=1,2 \times 10^6$	Jayson vd. (1969)
3'	$[Fe^{II}]^{+2}+O_2^{\bullet-}+H^+ \rightarrow [Fe^{III}(HO_2)]^{+2}$	$k_3=1,0 \times 10^7$	Rush ve Bielski (1985)
4	$Fe^{III}+HO_2^\bullet \rightarrow [Fe^{II}]^{+2}+O_2+H^+$	$k_4 < 1 \times 10^3$	Rush ve Bielski (1985)
4'	$Fe^{III}+O_2^{\bullet-} \rightarrow [Fe^{II}]^{+2}+O_2$	$k_4=5 \times 10^7$	Rothschild ve Allen (1958)
5	$HO_2^\bullet \rightarrow O_2^{\bullet-}+H^+$	$k_5=1,58 \times 10^5 s^{-1}$	Bielski vd. (1985)
5'	$O_2^{\bullet-}+H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$	$k_5=1 \times 10^{10}$	Bielski vd. (1985)
6	$HO_2^\bullet+HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2+O_2$	$k_6=8,3 \times 10^5$	Bielski vd. (1985)
7	$HO_2^\bullet+O_2^{\bullet-}+H_2O \rightarrow H_2O_2+O_2+OH^-$	$k_7=9,7 \times 10^7$	Bielski vd. (1985)
8	$OH^\bullet+HO_2^\bullet \rightarrow H_2O+O_2$	$k_8=0,71 \times 10^{10}$	Sehested vd. (1968)
9	$OH^\bullet+O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^-+O_2$	$k_9=1,01 \times 10^{10}$	Sehested vd. (1968)
10	$OH^\bullet+OH^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$k_{10}=5,2 \times 10^9$	Sehested vd. (1968)
11	Org.mad.(Atrazin)+ $OH^\bullet \rightarrow \text{Ürün}_i$	$k_{at}=(1,2-3) \times 10^9$ [2° hız sabiti]	Gallard vd. (1998)
12	$\text{Ürün}_i+OH^\bullet \rightarrow \text{Ürün}_{ii}$	$k_{ürün_i} \approx k_{at}$	Gallard ve Laat (2000)
13	$\text{Ürün}_{ii}+OH^\bullet \rightarrow \text{Nihai Ürün (Atrazin)}$	$K_{nihai} < 10^5$	Gallard ve Laat (2000)

Hidrojen peroksidin $Fe(III)$ ile reaksiyonu sırasında hızla $Fe(III)$ -peroxo kompleksleri oluşmaktadır. Bu komplekslerin tek moleküllere ayrışması ile Fe^{+2} ve

$\text{HO}_2^{\bullet}/\text{O}_2^{\bullet-}$ radikalleri oluşmaktadır ve bu adım homojen sulu solüsyonda bulunan H_2O_2 'in ayrışma hızını sınırlandıran bir aşamadır (Gallard ve Laat, 1999).

iii. Düşük $[\text{Fe}^{+2}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ Oranı ($[\text{Fe}^{+2}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \leq 1$)

Ortamda organik madde bulunmaması durumunda Fe(III) iyonlarının varlığı nedeniyle hidrojen peroksit düşük hızda bozunur. Fe(III) sisteminde hidrojen peroksidin reaksiyon başlangıcında reaksiyona ilk defa girmesi ve yüksek hızda tükenmesinden sonra radikal zincir reaksiyonlarına neden olur. Bununla beraber ortamda organik maddelerin bulunması Fe(III) sisteminde hidrojen peroksidin Fe(III) iyonları tarafından bozunmasını büyük ölçüde durdurur. Bu durum Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Şekil 3.4'de gösterilen bu durum ile Şekil 3.3'de gösterilen durum arasındaki tek farklılık bozulan hidrojen peroksidin miktarıdır. Organik maddenin varlığında başlangıçtaki Fe(II) iyonları bu duruma sebebiyet verir. Ortamda organik maddenin bulunması durumunda hidrojen peroksidin azalma hızı, organik maddenin yokluğundaki duruma kıyasla daha düşüktür.



Şekil 3.4. $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 10 \text{ mM}$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \text{ mM}$ başlangıç konsantrasyonları için organik maddenin varlığında ve yokluğunda H_2O_2 için zaman-konsantrasyon profili.

Düşük $[\text{Fe}^{+2}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ($\ll 1$) oranlarında 3.18 nolu reaksiyon denklemine göre OH^{\bullet} büyük ölçüde H_2O_2 ile reaksiyona girer ve HO_2^{\bullet} 'leri üretir. Bu yüzden ortama eklenen HO_2^{\bullet} 'ler radikal zincir reaksiyonlarının, reaksiyon hızlarının artmasına

yardımcı olurlar. Bu durumda da 3.14 ve 3.15 nolu reaksiyon eşitliklerine göre Fe(III) iyonları, Fe(II) iyonlarına indirgenir. Bu hal, organik madde yokluğundaki hale kıyasla daha fazla hidrojen peroksit bozunmasını gerçekleştirir.

3.2.5. pH Değerinin İşletim Parametrelerine Etkisi

Fenton oksidasyonu sürecinde kirleticilerin giderimi pH değerinden oldukça etkilendiği bilinmektedir (Sedlak ve Andren, 1991; Lin ve Lo, 1997; Kang ve Hwang, 2000; Nesheiwat ve Swanson, 2000; Benitez vd., 2001). Birçok durumda optimum pH değeri 3 olarak gözlendiğinden bu değer tavsiye edilen işletim pH değeridir (Venkatadri ve Peters, 1993; Tang ve Huang, 1996; Kwon vd., 1999; Benitez vd., 2001). Düşük pH'larda ($\text{pH} < 2,5$) $[(\text{Fe}^{+2})(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$ ürünü oluşmaktadır. Bu ürün hidrojen peroksit ile çok yavaş reaksiyona girmektedir. Bunun sonucu olarak daha az aktif olan hidroksil radikallerinin oluşması sebebi ile substratın ayrışma verimi düşmektedir (Gallard vd., 1998).

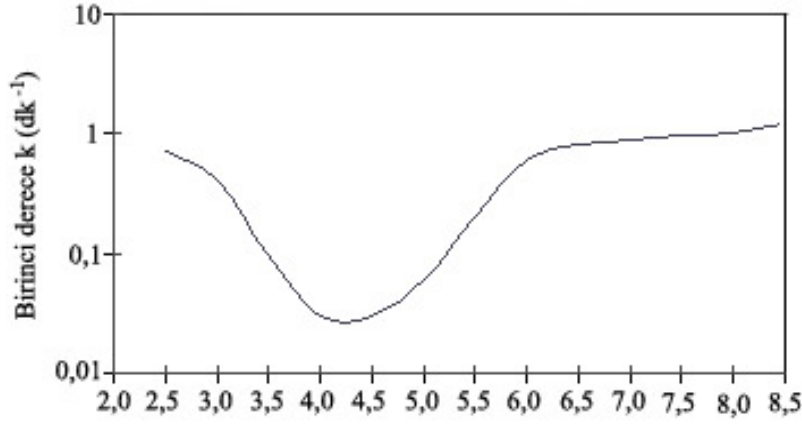
Çok düşük pH değerlerinde hidrojen iyonlarının, hidroksil radikalleri tüketmesi kayda değer hale gelir (Tang ve Huang, 1996). Ayrıca çok düşük pH değerlerinde Fe(III) ile hidrojen peroksitin reaksiyon hızı azalır (Pignatello, 1992).

İşletim pH aralığı 4~6 değerlerinden büyük olduğunda, hidrojen peroksidin ayrışma hızı artar. Çünkü solüsyondaki serbest demir türleri (Fe(II)) azalır. Fe(II) kompleksleri ve serbest radikal oluşumunu engelleyen tamponlar ile birlikte kompleks oluşturur ve Fe(III) oksihidroksitler çökelirler (Bigda, 1995; Lin ve Lo, 1997; Nesheiwat ve Swanson, 2000). Çökelen Fe(III) oksihidroksitler, Fe(II) iyonlarının tekrar oluşma ihtimallerini ortadan kaldırır.

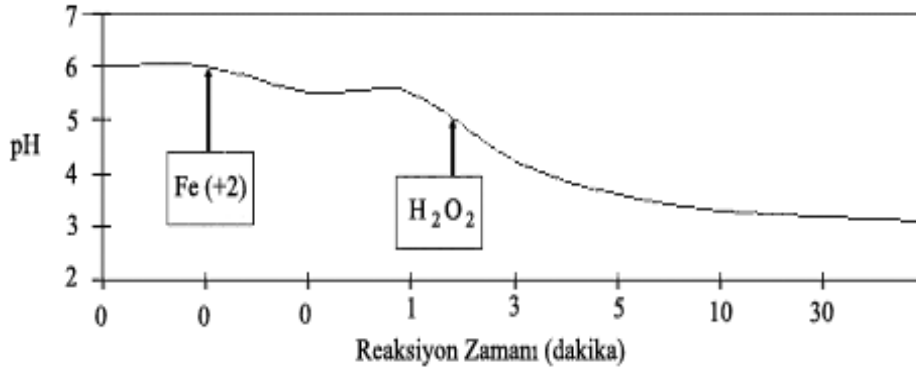
Ayrıca HO^\bullet radikallerinin oksidasyon potansiyeli, pH'ın artmasıyla azalma gösterir (Kwon vd., 1999).

pH değerinin Fenton oksidasyonu reaksiyonlarının verimliliği üzerine etkisi Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Göz önünde bulundurulması gereken diğer bir husus ta

reaksiyon sürecinde pH'daki değişimlerin gözlenmesidir. Fenton oksidasyonu sürecinde başlangıçtaki atıksu pH değerinin 6,0 olması durumunda pH değerinin izlediği doğru, tipik olarak Şekil 3.6'de gösterilmiştir



Şekil 3.5. pH'ın Fenton kimyasalları üzerine olan etkisi



Şekil 3.6. Fenton reaksiyonunda pH'ın reaksiyon zamanı ile değişim profili

3.2.6. Sıcaklığın Etkisi

Fenton oksidasyonu prosesi doğal çevre şartlarında güvenli ve verimli şekilde uygulanabilir bir prosestir. Fenton kimyasallarının birçok endüstriyel uygulamalarında sıcaklık 20-40°C arasındadır. Bununla beraber Lin ve Lo.,(1997) optimum sıcaklık değerinin 30°C olduğunu bildirmişlerdir. Ancak Rivas vd.,(2001), sıcaklığın 10-40°C arasında olmasının Fenton oksidasyonunun verimini etkilemediğini ifade etmişlerdir.

Reaksiyon sıcaklığının 40°C'nin üzerine çıkması durumunda soğutma uygulanması tavsiye edilmektedir. Sıcaklığın 40-50°C'nin üzerine çıkması durumunda H₂O₂'in etkinliği azalır. Bu yüksek sıcaklık şartlarında H₂O₂'in oksijen ve suya ayrışması hızlanır. Hidrojen peroksidin verimli kullanılması, oksijen ve suya ayrışma hızının azaltılmasına bağlıdır (Nesheiwat ve Swanson, 2000).

3.2.7. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Fenton reaksiyonunun tamamlanma süresi başlıca kullanılacak kimyasal madde dozajı ile birlikte suyun/atıksuyun barındırdığı kirleticinin Fenton oksidasyonuna karşı gösterdiği direncine bağlıdır. Basit bir fenol oksidasyonu için ($C_{\text{fenol}} < 250 \text{ mg/l}$) tipik olarak Fenton oksidasyonu süresi 30-60 dakika arasındadır. Daha kompleks yapıdaki ve yüksek konsantrasyondaki kirleticiler için reaksiyon süresi birkaç saat sürebilir. Bazı durumlarda reaksiyonun gerçekleşmesi aşamasında demir ve hidrojen peroksit eklemek, başlangıçta dozaj yaparak demir ve hidrojen peroksit yükünü arttırma alternatifine kıyasla daha verimli ve güvenli olabilmektedir.

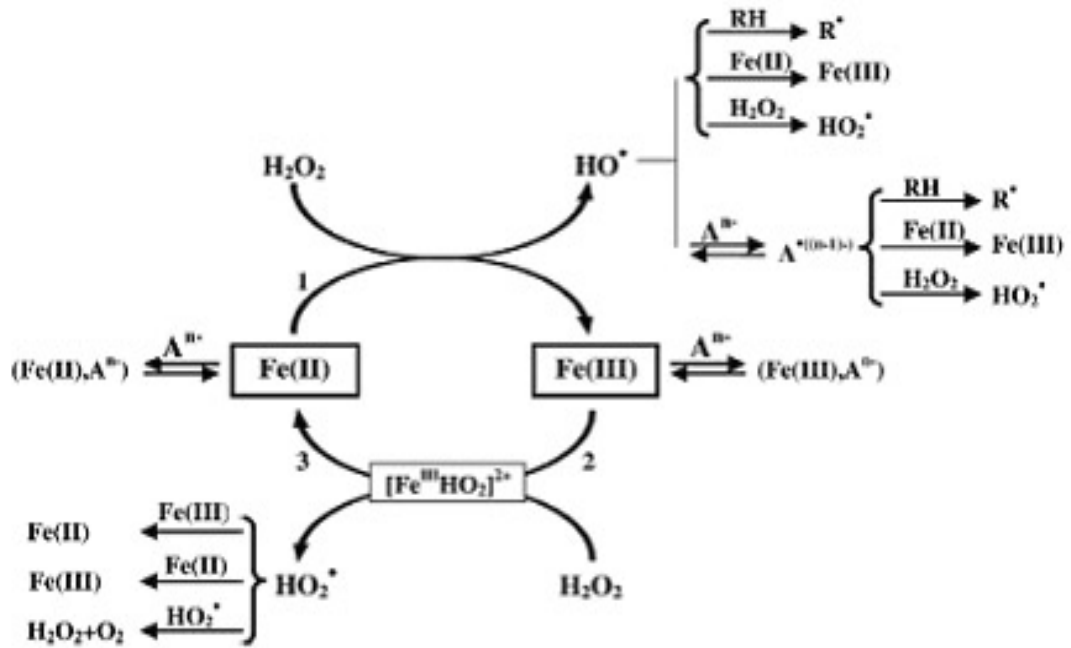
Reaksiyonun tamamlandığının belirlenmesi çok güçtür. Ortamda kalan kalıntı hidrojen peroksit, birçok atıksu analizinde girişime sebep olur. Kalıntı hidrojen peroksit, pH'ın arttırılması ile ($\text{pH} \approx 7-10$) yada bisülfid çözeltisi ile nötralize edilerek bertaraf edilebilir. Çoğu zaman reaksiyonun devam edip etmediğini anlamak için renk değişimlerinden yararlanılır. Atıksular genel olarak hidrojen peroksit eklendiğinde koyu renk alırlar; reaksiyon tamamlanmaya başladığında renk kaybolmaya (berraklaşmaya) başlar.

3.2.8. Klorür, Sülfat ve Nitrat İyonlarının Etkisi

Fenton oksidasyonu sürecinde inorganik anyonlar (Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ vb.) suda bulduklarında yada kimyasallar (FeSO_4 , FeCl_3 , HCl , H_2SO_4) ile beraber eklendiklerinde tüm reaksiyon hızlarında önemli etkilere sebep olabilmektedirler. Olması muhtemel bazı etkiler aşağıda verilmiştir:

- i. Fe(II) yada Fe(III) ile kompleks oluşturacak reaksiyonlara girebilirler: Bu reaksiyonlar neticesinde demirlerin türleri ve aktivasyonları değişir.
- ii. Hidroksil radikalleri tükenir ve çok az olan inorganik radikaller aktif (Cl^{\bullet} , Cl_2^{\bullet} ve SO_4^{\bullet}) oluşur.
- iii. Fosfat ile çökelme reaksiyonu sonucunda aktif çözünmüş haldeki Fe(III) miktarı azalır.
- iv. Oluşan organik radikaller ile inorganik radikaller oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirirler.

Şekil 3.7’de asidik pH değerlerinde inorganik anyonların Fenton oksidasyonu zincirleme reaksiyonlarına katılım durumları gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Asidik pH değerlerinde inorganik anyonların Fenton oksidasyonu zincirleme reaksiyonlarına katılımları (Aⁿ⁻: İnorganik anyon, RH: Organik madde)

Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4’de Cl⁻ ve SO₄²⁻ iyonları ile Fenton kimyasalları arasında oluşan ana reaksiyon denklemleri ve hız sabitleri gösterilmiştir (Martell ve Smith, 1977; Neta vd., 1988).

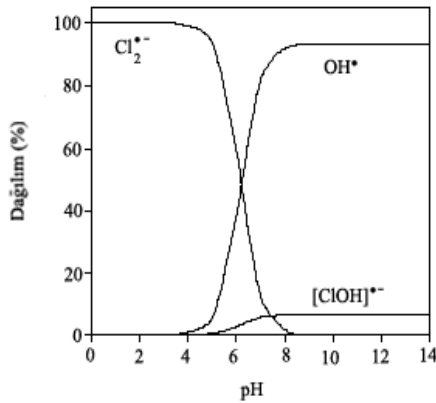
Çizelge 3.3. Cl⁻ iyonlarının ortamda mevcut bulunması durumunda Fenton kimyasalları ile yapabilecekleri reaksiyonlar ve hız sabitleri

Reaksiyon	Hız sabiti
$\text{Fe}^{+2} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}^+$	$2,88 \text{ M}^{-1} (\text{I}= 0,1 \text{ M})$
$\text{Fe}^{+3} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}^{+2}$	$6,61 \text{ M}^{-1} (\text{I}= 0,1 \text{ M})$
$\text{Fe}^{+3} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}_2^+$	$10,47 \text{ M}^{-2} (\text{I}= 0,1 \text{ M})$
$\text{Cl} + \text{OH}^\bullet \rightarrow [\text{ClOH}]^\bullet$	$4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$[\text{ClOH}]^\bullet \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}^\bullet$	$6,0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$
$[\text{ClOH}]^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow [\text{HClOH}]^\bullet$	$3,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$[\text{HClOH}]^\bullet \rightarrow [\text{ClOH}]^\bullet + \text{H}^+$	$1,0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
$[\text{HClOH}]^\bullet \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{HClOH}]^\bullet$	$2,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-}$	$8,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^-$	$6,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{HClOH}]^\bullet + \text{Cl}^-$	$1,3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
$[\text{HClOH}]^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$8,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{ClOH}]^\bullet + \text{Cl}^-$	$4,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$[\text{ClOH}]^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$2,5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	$4,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$	$2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cl}^\bullet + \text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{+3}$	$5,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{FeCl}^{+2}$	$1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cl}^\bullet + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$	$E^0 = 2,41 \text{ V}$
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	$E^0 = 2,09 \text{ V}$

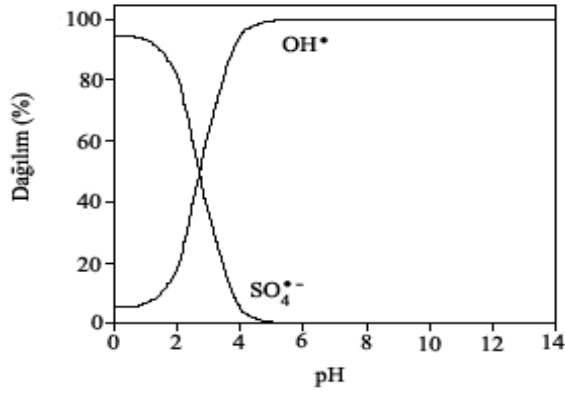
Çizelge 3.4. SO_4^{-2} iyonlarının ortamda mevcut bulunması durumunda Fenton kimyasalları ile yapabilecekleri reaksiyonlar ve hız sabitleri

Reaksiyon	Hız sabiti
$\text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{FeSO}_4$	$2,29 \times 10^1 \text{ M}^{-1}$ (I= 0,1 M)
$\text{Fe}^{+3} + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{FeSO}_4^+$	$3,89 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ (I= 0,1 M)
$\text{Fe}^{+3} + 2\text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	$4,47 \times 10^3 \text{ M}^{-2}$ (I= 0,1 M)
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$	$3,47 \times 10^1$ (I= 0,1 M)
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{HSO}_4^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$3,5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2} + \text{OH}^\bullet$	$6,6 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{-2} + \text{OH}^\bullet$	$1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{-2} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	$1,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{-2} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	$3,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{-2}$	$E^0 = 2,43 \text{ V}$

Diklor anyonu ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$) ve sülfat radikallerinin ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) dağılım eğrileri Fe(II)/ H_2O_2 ve Fe(III)/ H_2O_2 süreçleri için kullanılan asidik pH aralıklarında daha baskın radikaller olduklarını göstermiştir. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'de yer alan veriler Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de bulunan reaksiyonlardan yararlanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. İnorganik radikallerin ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$) pH'ya bağlı olarak dağılımları (NaCl= 0,1 M), (Laat vd., 2004)

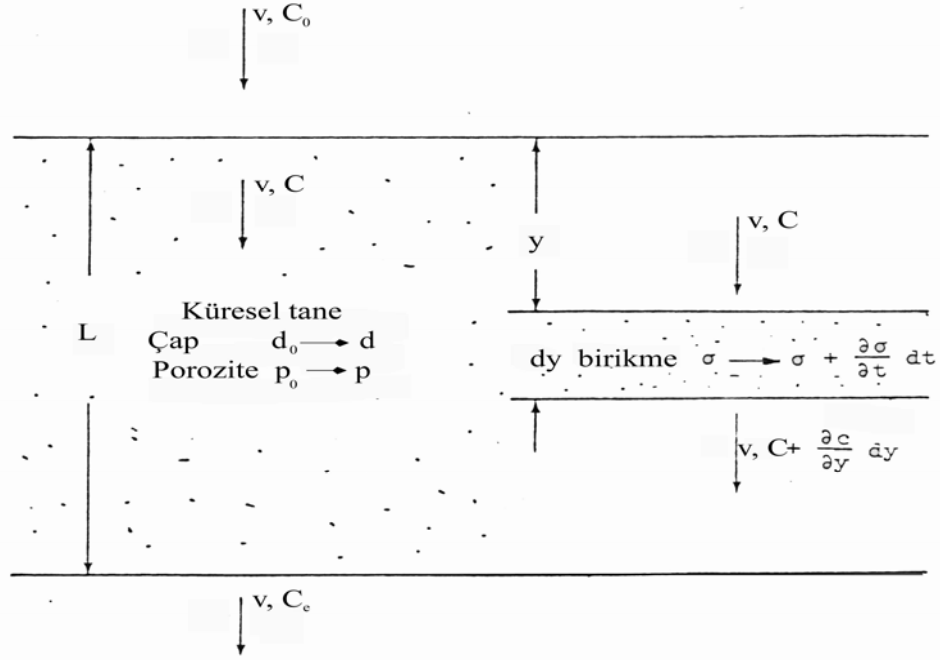


Şekil 3.9. İnorganik radikallerin (SO₄•-) pH'a bağlı olarak dağılımları (Na₂SO₄= 33,33 mM), (Laat vd., 2004)

Cl₂•⁻ ve SO₄•⁻ de güçlü oksitleyici özellik gösteren inorganik radikal türleridir. Bir çok organik madde ile girdikleri reaksiyonların ikinci derece hız sabitleri Cl₂•⁻ için 10³-10⁸ M⁻¹.s⁻¹, SO₄•⁻ için 10⁶-10⁹ M⁻¹.s⁻¹ aralığındadır (Neta vd., 1988). Hız sabitleri değerlerinin gösterdiği gibi Cl₂•⁻ ve SO₄•⁻, OH• radikallerine (10⁷-10¹⁰ M⁻¹ s⁻¹) nazaran çok daha az aktiftir (Buxton vd., 1988). Bunun yanı sıra Cl₂•⁻ ve SO₄•⁻, Fe⁺² ve H₂O₂'yi OH• ile aynı büyüklük derecesindeki hız sabiti ile oksitler.

4. FİLTRASYON PROSESİNİN MATEMATİKSEL MODELLEMESİ

Filtrasyon prosesi devam ederken, filtre yatağından süzülen sudan safsızlıklar ayrılır. Bu durumda bir yandan su kalitesinde iyileşme gerçekleşirken diğer yandan filtre tanelerinin arasındaki boşlukların tıkanmasıyla birlikte filtre yatağında yük kayıpları artar. Filtre yatağı kalınlığı zamanla değişmez iken filtre yatağını oluşturan tanelerin çapları d_0 'dan d 'ye, filtre yatağının porozitesi p_0 'dan p 'ye değişim gösterir. Filtre üstüden aşağıya doğru y derinliğinde filtrasyon hızı giriş filtrasyon hızı ile aynı değerdedir. Ancak giriş kirlilik konsantrasyonu C_0 'dan C 'ye düşer. Su miktarının üzerinden kirlilik dağılımının rasgele olması, giderme sürecinin olasılık ile incelenmesini gerektirir. Bu durumda giderim oranı direkt konsantrasyonla orantılıdır.



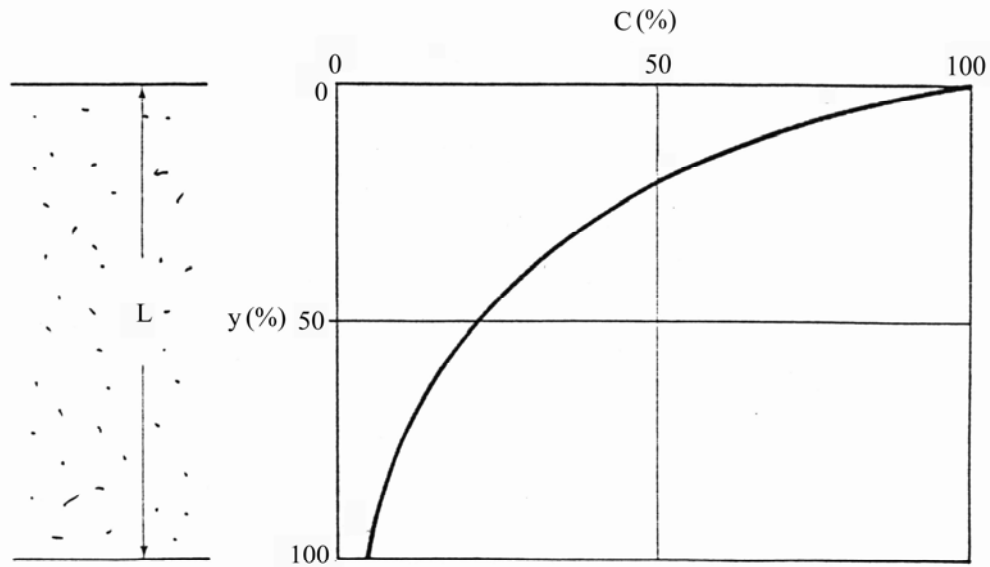
Şekil 4.1. Filtrasyonun matematiksel modellenmesinde kullanılan filtre yatağı modeli

Eşitlik 4.1'de gösterildiği üzere λ olasılık sabiti diğer bir tanımla filtrasyon katsayısıdır. Başlangıç filtrasyon katsayısı λ_0 ile gösterilmektedir. Eşitlik 4.1 integrasyon işlemine tabi tutulursa Denklem 4.2'deki eşitlik elde edilir.

$$-\frac{\partial C}{\partial y} = \lambda C \quad 4.1$$

$$C = C_0 \cdot e^{-\lambda_0 \cdot y} \quad 4.2$$

Denklem 4.2 uyarınca aşağı akış durumunda kirlilik konsantrasyonlarının derinlikle logaritmik olarak azaldığı görülür.



Şekil 4.2. Filtre yatağında derinliğe bağlı olarak filtre yatağındaki kirlenici konsantrasyonu değişimi

Filtrasyon sürecinde sudan ayrılan safsızlıklar filtre yatağını oluşturan tanelerin üzerlerinde birikirler. Bu birikme oranı filtre yatağı üzerinden y derinliğinde bulunan ve kalınlığı dy olarak kabul edilen filtre yatağı için belirlenir. Belli bir t zamanında ham sudan gelen kirlilikler filtre yatağını oluşturan tanelerin üzerinde σ konsantrasyonunda birikirler. Sonraki dt periyodu sürecince bu konsantrasyon Eşitlik 4.3'deki gibi ifade edilen miktar kadar artabilir.

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial t} dt \quad 4.3$$

Filtre materyalinde meydana gelen bu konsantrasyon artışı suyun taşıdığı kirliliklerin net miktarına eşit olmalıdır. Net miktar Eşitlik 4.4'de ifade edilmiştir.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} dt dy = v C dt - v C dt - v \frac{\partial C}{\partial y} dy dt \quad 4.4$$

Eşitlik 4.4 üzerinde gerekli sadeleştirme işlemleri gerçekleştirilirse aşağıda gösterilen Eşitlik 4.5 oluşur.

$$-\frac{\partial C}{\partial y} = \frac{1}{v} \frac{\partial \sigma}{\partial t} \quad 4.5$$

Eşitlik 4.2 ve Eşitlik 4.1 dikkate alındığında ve filtrasyon katsayısının sabit ve λ_0 'a eşit olduğu kabul edilirse Eşitlik 4.6 oluşur.

$$-\frac{\partial C}{\partial y} = \lambda_0 C_0 e^{-\lambda_0 y} \quad 4.6$$

Eşitlik 4.6 üzerinde dönüşümler yapılırsa eşitliği son hali aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = v \lambda_0 C_0 e^{-\lambda_0 y} \quad 4.7$$

Eşitlik 4.7 t=0 ve $\sigma=0$ sınır koşulları için integrasyon işlemine tabii tutulursa denklem 4.8'deki hali alır.

$$\sigma = v \lambda_0 C_0 e^{-\lambda_0 y} t \quad 4.8$$

Eşitlik 4.8 incelenirse t zamanında yatağa gelerek biriken kirliliklerin konsantrasyonu derinlikle logaritmik olarak azaldığı ve zamanla doğrusal olarak arttığı görülür. Filtre yatağında biriken kirliliklerin konsantrasyonları σ ve

yoğunlukları ρ_d ile gösterilirse kirleticilerin hacimsel konsantrasyonları Eşitlik 4.9'daki gibi hesaplanır.

$$\sigma_V = \frac{\sigma}{\rho_d} = \frac{v \cdot \lambda_0 \cdot C_0}{\rho_d} e^{-\lambda_0 y} t \quad 4.9$$

Eşitlik 4.9'daki ifadeye Eşitlik 4.10'daki ifade eklenirse, Eşitlik 4.11'deki denklem ortaya çıkar.

$$\alpha = \frac{v \lambda_0 C_0}{\rho_d p_0} \quad 4.10$$

$$\sigma_V = \alpha * p_0 * t * e^{-\lambda_0 y} \quad 4.11$$

Bulunan Eşitlikler Lerk modelinde ilgili yerlere yazıldığı takdirde bir filtre kolunda derinlik ve zaman ile filtrasyon katsayısının değişimi bulunabilir. Bu incelemenin yapılması filtrenin performansının değerlendirilmesinde önemli yer tutar.

5. MATERYAL ve METOT

5.1. Amaç ve Kapsam

Yüzey aktif maddeler büyük moleküllerdir. Sabun ve deterjan endüstrisi atıksu deşarjlarında büyük miktarlarda bulunurlar. Anyonik yüzey aktif maddeler başlıca çamaşır ve bulaşık temizleme sıvılarında ve şampuanlarda temizleme ve köpürme özelliklerinin çok yüksek olması sebebiyle geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Yüzey aktif maddelerin hava-su ara yüzeyinde toplanmaya ve birikmeye eğilimleri olduğundan atıksuyun havalandırılması aşamasında (biyolojik süreçte) yüzey aktif maddeler hava kabarcıklarının üzerinde kümeleşirler ve oldukça kararlı köpükler oluştururlar (Tchobanoglous ve Burton, 1991). Evsel ve endüstriyel kullanımlarda deşarj edilen yüzey aktif maddelerin halk sağlığı üzerinde önemli ölçüde etkileri olabilir (Nemerow, 1978).

Bu çalışmada SDS anyonik yüzey aktif maddesinin (YAM) fenton oksidasyonu ile bir filtre kolonunda oksidasyonu test edilmiştir. Bu amaçla saf su içerisine yapay olarak 20 mgSDS/l konsantrasyonunda bir solüsyon hazırlanmıştır. Filtre ortamı olarak 1.40 cm iç çapına sahip olan bir kolon kullanılmıştır. Kolon altında yer alan bir vana yardımıyla filtrasyon hızı 1 mm/s filtrasyon hızı korunacak şekilde vana ile manuel olarak regüle edilip sabit tutulmuştur. Filtre ortamında kullanılan kumun çapsal dağılımı elek analizi ile belirlenmiştir. 2.38 mm (ASTM No 8) ile 1.19 mm (ASTM No 16) aralığındaki kum taneciklerinin ağırlık olarak oranı %95; %100'ünün elek aralığı ise 4.76 mm (ASTM No 4) ile 1 mm (ASTM No 18) aralığındadır. Bu kum yatağın temiz ve sıkıştırılmamış halde porozitesi %36, yoğunluğu 2620 kg/m³ olarak ölçülmüştür.

Çalışmalar 40 cm filtre yatağı derinliği ve bunun üzerinde 19 cm su yükü koşullarında yapılmıştır. Çalışma başlangıcında oksidasyon olmadan (H₂O₂'nin ve FeSO₄'ün dozajları olmadan) sadece rezervuardan 20 mg/l konsantrasyonunda YAM stok çözeltisi dozajı yapılmış ve filtre ortamının adsorplama kapasitesi belirlenmiştir. Daha sonra ise H₂O₂ ve FeSO₄ çözeltileri filtrasyon sırasında filtre üst suyuna dozaj

yapılmıştır. Oksidasyon testi çalışmalarında $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ molar oranlarında YAM giderme etkisi test edilmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca filtre ortamının filtrasyon katsayısı, filtre yatağı kalınlığı ve filtrasyon süresi ile değişimide gözlenmiş ve değerlendirilmiştir.

5.2. Filtrasyon Sistemi, Filtre Kolonu ve Filtre Materyalinin Hazırlanması

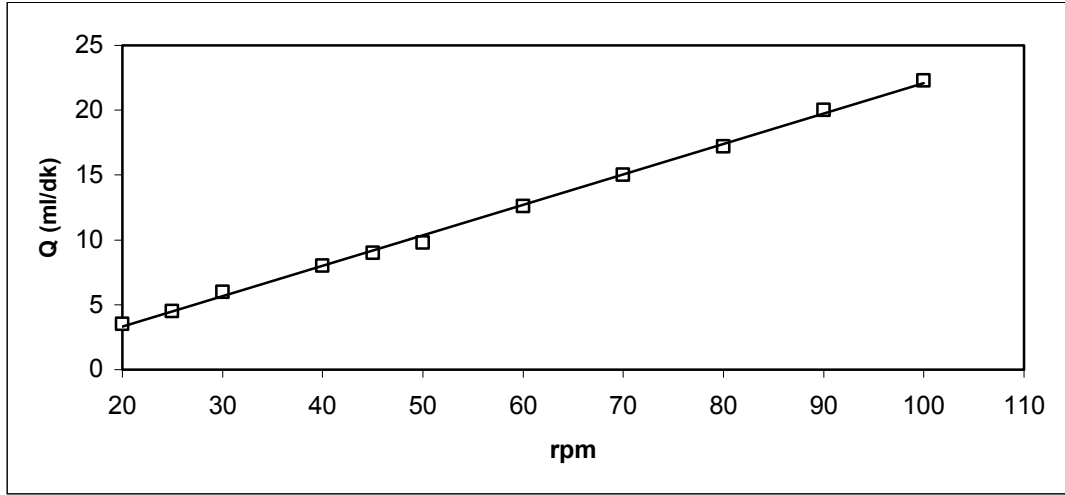
Filtrasyon sisteminde bir adet cam malzemeden imal edilmiş kolon, debisi ayarlanabilir peristaltik pompa ve akış debisi ayarlanabilen 2 adet serum şişesi bulunmaktadır.

Filtre kolonu olarak kullanılan malzemenin musluk kısmı teflondan imal edilmiştir. Kolonun iç çapı 1.04 cm'dir. Kolon dairesel kesitli olup, kesit alanı 0.85 cm^2 'dir. Kolon 60 cm boya sahiptir ve bu boyun 50 cm'lik kısmı eşit olarak bölünmüştür. Kolonun alt kısmında bulunan musluk ile filtre kumu üzerindeki su yükü denemeler sırasında sabit tutulmuştur.

Çalışmada, Selecta Percom 1 marka peristaltik pompa kullanılmıştır. Peristaltik pompanın motoru 0~200 rpm arasında çalışabilmektedir. Persitaltik pompa suyu bir silikon boru aracılığı ile terfi ettirmektedir.

Kullanılan silikon boruların çapları değiştirilerek terfi debisi 2 ml/dk'dan 450 ml/dk'ya kadar değiştirilebilmektedir. Yapılan tüm denemeler ve pompa kalibrasyon çalışmaları sabit terfi yüksekliğinde yapılmıştır.

Çalışma kapsamında terfi debilerini belirlemek amacıyla kullanılan silikon iletim borusu için Şekil 5.1'deki kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Kalibrasyon eğrisi çıkartılması çalışmalarında her devir seviyesinde, bir dakika süre ile, dereceli silindir ile 5 adet ölçüm yapılmış ve kalibrasyon eğrisi bu değerlerin aritmetik ortalaması alınarak oluşturulmuştur.



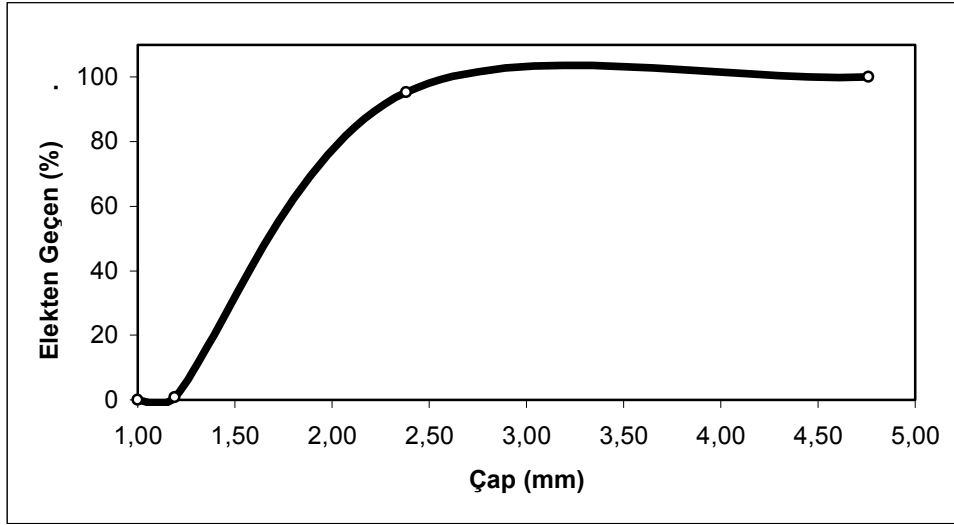
Şekil 5.1. Kullanılan silikon iletim borusu için pompa kalibrasyon eğrisi

Çalışmada filtre yatağı malzemesi olarak kullanılan kum, Isparta Belediyesi İçme Suyu Arıtma Tesisinde hızlı kum filtreleri için kullanılan kum stokundan temin edilmiştir. Kum çalışmalara başlamadan önce içerisinde bulunabilecek kum harici malzemeden arındırılmıştır. Elek analizi 4 ile 18 nolu ASTM: E 11-1961 elek boyutları arasındaki kumlara uygulanmıştır. Elek analizine ilişkin veriler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Filtre malzemesi üzerinde yapılan elek analizi

Elek No	Çap (mm)	Elek Üstünde Kalan (g)	Elekten Geçen (g)	P (%)
4	4,76	0,00	1000,00	100,00
8	2,38	46,00	954,00	95,40
16	1,19	947,00	7,00	0,70
18	1,00	7,00	0,00	0,00

Çizelge 5.1’de gösteriler veriler kullanılarak çizilen dağılım eğrisi Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Şekil 5.2 incelendiğinde kumun %90 oranında bir kısmının 2.00 ile 2.50 mm çapında olduğu görülebilir.



Şekil 5.2. Filtre kumu için yapılan elek analizi sonucu bulunan çap dağılımı eğrisi

Kumun yoğunluğu piknometre deneyi ile belirlenmiştir. Bu analizde bir miktar kum hassas şekilde tartılmış ve ağırlığı (W_k) bulunmuştur. Piknometre su ile doldurularak kum piknometrenin içine doldurulmuştur. Bu durumda hassas olarak tartım yapılmış ve ağırlık (W_2) tespit edilmiştir. Daha sonra piknometre içerisindeki su ölçü çizgisine gelecek şekilde taşırılmıştır. Bu işlemin ardından tekrar tartım yapılmış ve ağırlık (W_1) bulunmuştur. Malzemenin yoğunluğu aşağıdaki formülden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$d = \frac{W_k}{(W_k - (W_2 - W_1))}$$

Malzemenin yoğunluğu 2.62 g/cm^3 olarak bulundu.

Kullanılan filtre malzemesi için porozite analizi yapılmıştır. Bir miktar kum önce saf su ile yıkanmış ve etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. 24 saat sonunda kum ölçülü silindire sıkıştırma yapılmadan konulmuş ve hacmi (V_T) ölçülmüştür.

Diğer bir ölçülü silindirden saf su, kumun taneleri arasında hava boşluğu kalmayacak şekilde, kumun bulunduğu silindire boşaltıldı ve kum seviyesine geldiğinde işlem

sonlandırıldı ve kullanılan saf suyun hacmi (V_b) ölçüldü. Malzemenin porozitesi aşağıdaki formülden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$n = \frac{V_b}{V_T}$$

Malzemenin porozitesi %36 olarak bulunmuştur.

5.3. Tutulma Testleri

Tutulma çalışmaları için 20 mg/l Yüzey Aktif Madde (SDS) çözeltisi hazırlandı. Bu YAM çözeltisi 5000 ml hacmindeki camdan imal edilmiş behere alındı. Çözeltinin pH değeri magnetik karıştırıcıda karışım altında 1N NaOH veya 1N H₂SO₄ ile 3, 5 ve 9 değerlerine getirildi.

YAM çözeltisinin, filtre kolonundan 1×10^{-3} m/s filtrasyon hızı ile geçebilmesi için hesaplanan 5 ml/dk'lık terfi debisini sağlayacak devir oranı, peristaltik pompa kalibrasyon eğrisi yardımı ile bulundu. Çizelge 5.2'de adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan hidrolik parametreler gösterilmiştir.

Çizelge 5.2. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan hidrolik parametreler

Parametre	Değer
Debi (ml/dk)	5
Kolon iç çapı (cm)	1.04
Kolon kesit alanı (cm ²)	0.85
Filtrasyon hızı (V_f) ($\times 10^{-3}$ m/s)	1
Filtre yatağı kalınlığı (y) (cm)	40
Su yükü (H) (cm)	19
Porozite (p)	0.36
Yatak boşluk hacmi (V_{bf}) (cm ³)	12.24
Yatak geçiş süresi (T_y) (dk)	2.5

YAM (SDS) çözeltisi filtrasyon kolonuna aşağı akışlı olacak şekilde verildi. Belli zaman aralıklarında alınan numunelerde MBAS (Methylene Blue Active Substances), toplam demir ve bulanıklık analizleri yapıldı ve pH değerleri belirlendi.

5.4. Oksidasyon Testleri

Oksidasyon çalışmaları için 20 mg/l konsantrasyonunda YAM çözeltisi ve farklı $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ molar oranlarını sağlayacak $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve H_2O_2 çözeltileri hazırlandı. Çizelge 5.3'de farklı molar oranların sağlanması için hesaplanan çözelti konsantrasyonları gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. Farklı molar oranlara göre ayarlanan çözelti konsantrasyonları

$[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (mg/L)	Fe^{+2} (mg/L)	$[Fe^{+2}]$ (M)	$[H_2O_2]$ (M)	H_2O_2 (mg/L)
0,50	100,00	20,09	0,00036	0,00018	6,12
0,75	100,00	20,09	0,00036	0,00027	9,18
1,00	100,00	20,09	0,00036	0,00036	12,23
1,25	100,00	20,09	0,00036	0,00045	15,29
1,50	100,00	20,09	0,00036	0,00054	18,35
2,00	100,00	20,09	0,00036	0,00072	24,47

Konsantrasyonların bulunmasından sonra Çizelge 5.2'deki hidrolik parametreler göz önüne alınarak ve aşağıdaki denklemler arasında iterasyon yapılarak filtre üst suyunda istenen konsantrasyon değerlerini ($C_{füs}$) sağlamak için gereken giriş konsantrasyonları (C_g) ve debiler hesaplandı. Çizelge 5.4'de farklı $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranlarını sağlamak için gereken giriş debileri ve çözelti konsantrasyonları belirlenmiştir.

$$Q_{fg} * C_{H_2O_2, füs} = C_{H_2O_2, g} * (Q_{YAM} + Q_{H_2O_2} + Q_{Fe+2})$$

$$Q_{fg} * C_{Fe+2, füs} = C_{Fe+2, g} * (Q_{YAM} + Q_{H_2O_2} + Q_{Fe+2})$$

$$Q_{fg} * C_{YAM, füs} = C_{YAM, g} * (Q_{YAM} + Q_{H_2O_2} + Q_{Fe+2})$$

Çizelge 5.4. Filtre üst suyuna dozlanacak konsantrasyonlar ve debiler

[H ₂ O ₂] ₀ /[Fe ⁺²] ₀	H ₂ O ₂ (%35'lik)		FeSO ₄ .7H ₂ O		YAM	
	Q (ml/dk)	C _g (mg/L)	Q (ml/dk)	C _g (mg/L)	Q (ml/dk)	C _g (mg/L)
0,50	0,50	61,20	0,50	1000,00	4,50	25
0,75	0,50	91,80	0,50	1000,00	4,50	25
1,00	0,50	122,30	0,50	1000,00	4,50	25
1,25	0,50	152,90	0,50	1000,00	4,50	25
1,50	0,50	183,50	0,50	1000,00	4,50	25
2,00	0,50	244,7	0,50	1000,00	4,50	25

Filtre malzemesi olarak kullanılan kum filtre kolonunda sıkıştırılma yapmadan doldurulmuş ve herhangi bir şekilde su ile dolmayan kısım oluşmaması (kısa devreler oluşma riski) için kontrol edilmiştir.

YAM çözeltisinin pH değeri Fenton oksidasyonu prosesi için optimum pH değeri olarak kabul edilen 3'e ayarlanmıştır. Ayrıca reaksiyon süresince belirli aralıklarla besleme haznesinde bulunan yüzey aktif madde çözeltisinin pH değeri ölçülmüş ve gözlenmiştir. Oksidasyonun başlamasını takiben belirli periyotlarla filtre kolonu çıkışından numuneler alınmış ve bu numunelerde MBAS, toplam demir, Fe(II), bulanıklık analizleri ve numunelerin çıkış pH değeri ölçülmüştür.

5.5. Analiz Metotları

5.5.1. Anyonik Yüzey Aktif Madde Tayini

Anyonik yüzey aktif maddelerin belirlenmesinde Standard Methods 5540 C yöntemi (APHA, 1995) uygulanmıştır. Metilen mavisi aktif maddeleri (Methylene blue active substances, MBAS) katyonik bir boya olan Metilen Mavisine transfer edildiklerinde sulu çözeltide üzerinde dengede olan ve su ile karışmayan organik sıvı oluştururlar. Bu ayrışma, MBAS anyonu ve metilen mavisi katyonu tarafından oluşturulan iyon çifti sayesinde oluşmaktadır. Organik fazda, oluşan mavi rengin yoğunluğu MBAS'ın bir ölçütüdür. Anyonik yüzey aktif maddeler, metilen mavisi aktivitesi

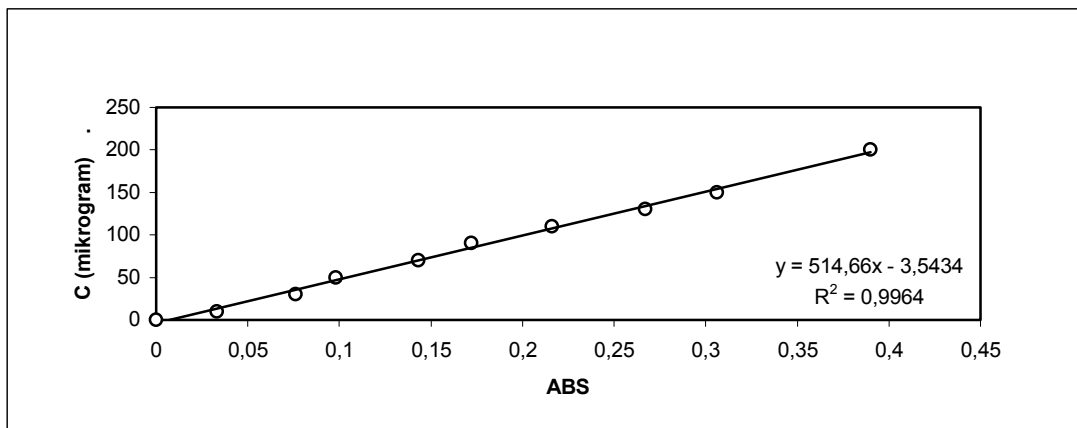
gösteren birçok madde (bunlar doğal veya sentetik olabilirler) içinde en çok göze çarpanlarıdır.

Bu yöntem, aşırı metilen mavisi içeren asidik sıvı ortamdan kloroform (CH_3Cl) içerisine yapılan üç adet birbirini takip eden ekstraksiyonun ardından geri yıkama ve spektrofotometrede 652 nm'de, CH_3Cl içindeki mavi rengin ölçülüp hesaplanmasına dayanır. Bu metot MBAS konsantrasyonunun yaklaşık 0,025 mg/l'den düşük olduğu değerlerde uygulanabilir (APHA, 1995).

SDS yüzey aktif maddesi için kalibrasyon doğrusu oluşturulmuş ve test çalışmalarında belirlenen absorbanlar bu doğru kullanılarak konsantrasyon değerine dönüştürülmüştür.

Kalibrasyon doğrusunun oluşturulmasında konsantrasyonu önceden bilinen stok çözeltiden farklı seyrelme oranları ile oluşturulan solüsyonlar kullanılmıştır. Bu solüsyonlar anyonik yüzey aktif madde analizine tabi tutulmuş ve absorban değerleri belirlenmiştir.

Daha sonra konsantrasyona karşı absorban değerleri Şekil 5.3'de verilen grafik üzerinde gösterilmiştir. Bu $C = 514,66 \cdot \text{ABS} - 3,5434$ kalibrasyon doğrusunun R^2 değeri 0,9964 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.3. SDS için kalibrasyon eğrisi

5.5.2. Toplam Demir Analizi

FerroVer metodu ile yapılmıştır. Bu analizde örnek içerisinde renklendirici kimyasallar eklenmiş ve reaksiyon süresi beklenmiştir. Reaksiyon süresi sonunda hafızalı spektrofotometrede mg/l biriminden okuma yapılmıştır.

5.5.3. Fe(II) Analizi

1,10 Phenanthroline metodu ile yapılmıştır. Bu analizde örnek içerisinde renklendirici kimyasallar eklenmiş ve reaksiyon süresi beklenmiştir. Reaksiyon süresi sonunda hafızalı spektrofotometrede mg/l biriminden okuma yapılmıştır.

5.5.4. Bulanıklık Analizi

Absorptometrik metot ile yapılmıştır. Saf suya karşı örneğin ışık absorbansı ölçülmüştür. Bu analiz hafızalı spektrometrede yapılmış ve sonuçlar FTU cinsinden belirlenmiştir.

5.5.5. Hidrojen peroksit Analizi

Hidrojen peroksit analizi Hach HYP-1 model titrimetrik test kitleri kullanılarak yapılmıştır. Bu test kitlerinde potasyum iyodür, sodyum tio sülfat ve nişasta indikatörü bulunmaktadır. Bu analiz yöntemi ile en fazla 10 mg/L hidrojen peroksit ölçülebilmektedir.

5.6. Analiz Cihazları

i. pH metre

pH değerleri, Jenway 3010 masa üstü pH metre ve Schott Handylab 1 portable (taşınabilir) pH metre cihazlarıyla ölçülmüştür. pH metrenin ölçüm aralığı -2 ve +16

arasında olup hassasiyeti $\pm 0,01$ değerindedir. pH ölçümleri yapılmadan önce pH metreler standart çözeltiler ile kalibre edilmiştir.

ii. Spektrofotometre

Novaspec marka. 2.5 cm ışık yolluna sahip, ışığın absorbansı ve geçirimsiliği görünür bölgedeki ışıktta (325~900 nm dalga boyunda) ölçebilen spektrofotometre kullanılmıştır. Yüzey aktif madde ölçümleri MBAS (Methylene Blue Active Substances) cinsinden 652 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunarak ölçülmüştür. Ölçümlerde kuvarz küvetler kullanılmıştır.

iii. Hafızalı Spektrofotometre

400~900 nm dalga boyları arasında ölçüm yapabilen Hach DR2000 marka spektrofotometre kullanılmıştır. 400~700 nm arasında ± 2 nm, 700~900 nm arasında ± 3 nm hassasiyeti vardır. Analizler için standart reaktif ve solüsyonları mevcuttur.

iv. Isıtmalı Manyetik Karıştırıcı

60~1600 devir/dakika aralığında karıştırma hızına sahip, 50~350°C aralığında sıcaklıklara ayarlanabilen Selecta marka Amimatic-E model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

v Etüv

0~250°C sıcaklık aralığına sahip, zaman ve sıcaklık ayarlı ve emniyet termostatlı Nüve FN 500 marka etüv kullanılmıştır.

6. BULGULAR

6.1. Yüzey Aktif Maddelerin Filtre Ortamında Oksidasyonu

Filtrasyon sürecinde gerçekleşen oksidasyon türü Fenton oksidasyonudur. Bu sürecin esası, Fe(II) ile H₂O₂ arasında gerçekleşecek reaksiyonda ortaya çıkan hidroksil radikallerinin yüzey aktif maddeleri oksitlemesine dayanır. Fenton oksidasyonu zincirleme gerçekleşen birçok reaksiyon kademesinden oluşur. Bu reaksiyonlar, devam ederken oluşabilecek pH, sıcaklık gibi parametrelerin değişimine göre farklı zincirleme reaksiyonları meydana getirebilir. Ayrıca Fenton oksidasyonun ürünü olan Fe(III) de süreçte H₂O₂ ile reaksiyona girerek H₂O₂'nin tükenmesine yol açabilir.

Bu çalışmada farklı hidrojen peroksit ve Fe(II) başlangıç molar konsantrasyonlarında yüzey aktif maddenin filtre çıkışında konsantrasyonu ölçülmüş ve Fenton oksidasyonuna yeni bir proses uygulaması seçeneği test edilmiştir. Ayrıca filtrasyon sürecinde toplam demir, Fe(II), bulanıklık analizleri yapılmış ve pH değerleri ölçülmüştür.

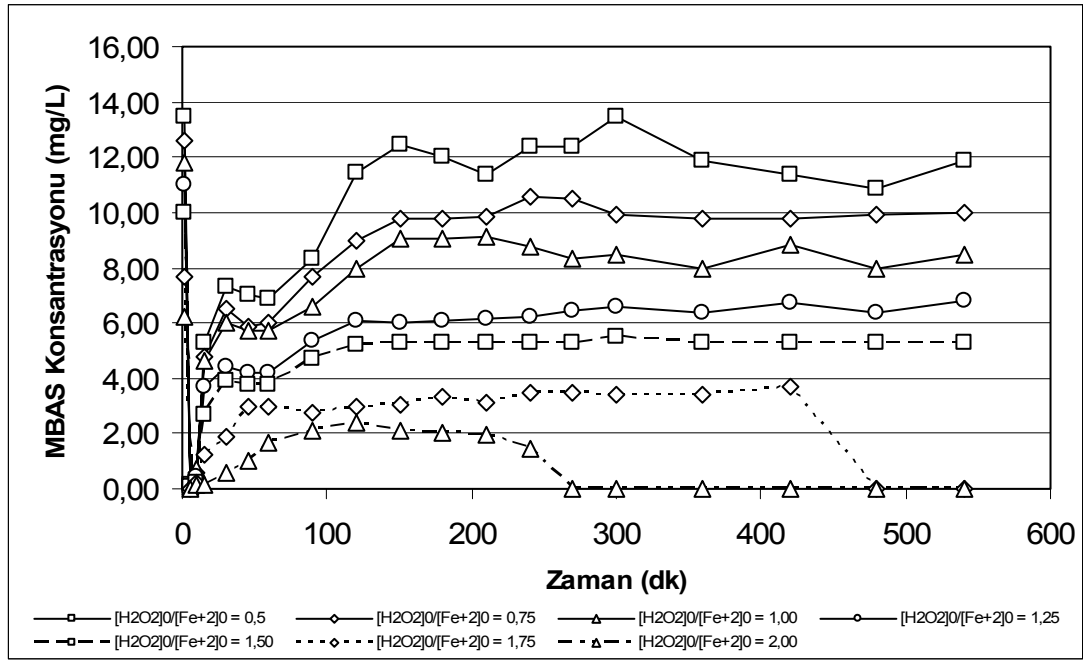
Çizelge 6.1'de çıkış MBAS konsantrasyonları değişimi zamana ve $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranına bağlı olarak gösterilmiştir. Çizelge 6.1'de görüldüğü üzere $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranının 2.00 ve 1.75 olduğunda kolonun çalışma süresinin sırasıyla 240 ve 420 dakika olduğu görülmektedir.

Bu sürelerde kolon altındaki musluk filtrasyon hızını sağlamak için (filtre yatağı üstü su yükünü sabitlemek amacıyla) tam olarak (%100) açılmış ancak proses devam ederken bir süre sonra su akışının durduğu gözlenmiş ve filtre yatağı üstü su yükü artmaya başlamıştır. Bu durumda filtrenin tıkanıp anlaşıp filtrasyon prosesine su terfisi yapan pompa ve dozaj muslukları kapatılıp filtrasyon sürecine son verilmiştir.

Çizelge 6.1. Zamana ve başlangıç $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranına göre MBAS (SDS) konsantrasyonundaki değişim

Zaman (dk)	$[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$						
	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
	MBAS Konsantrasyonu (mg/L)						
0	20	20	20	20	20	20	20
1	13,50	12,60	11,78	11,01	9,98	7,68	6,20
5	0,12	0,10	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,12	0,55	0,74	0,44	0,23	0,23	0,13
15	5,27	4,80	4,66	3,71	2,68	1,21	0,16
30	7,32	6,50	6,00	4,44	3,91	1,87	0,61
45	6,99	5,90	5,70	4,21	3,73	2,98	1,02
60	6,89	6,00	5,72	4,23	3,79	2,99	1,68
90	8,35	7,65	6,56	5,34	4,68	2,76	2,09
120	11,44	9,01	8,00	6,05	5,24	2,97	2,42
150	12,47	9,78	9,05	6,00	5,27	3,03	2,08
180	12,00	9,79	9,08	6,09	5,28	3,32	2,01
210	11,38	9,82	9,10	6,15	5,27	3,11	1,98
240	12,41	10,54	8,78	6,25	5,25	3,44	1,46
270	12,41	10,49	8,34	6,45	5,30	3,49	-
300	13,44	9,89	8,50	6,56	5,51	3,42	-
360	11,90	9,79	8,00	6,40	5,32	3,41	-
420	11,38	9,80	8,80	6,70	5,28	3,72	-
480	10,87	9,89	8,00	6,40	5,26	-	-
540	11,90	10,01	8,48	6,78	5,27	-	-

Filtrasyon süresince ve $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranına bağlı olarak MBAS konsantrasyonundaki değişim Şekil 6.1’de gösterilmiştir.

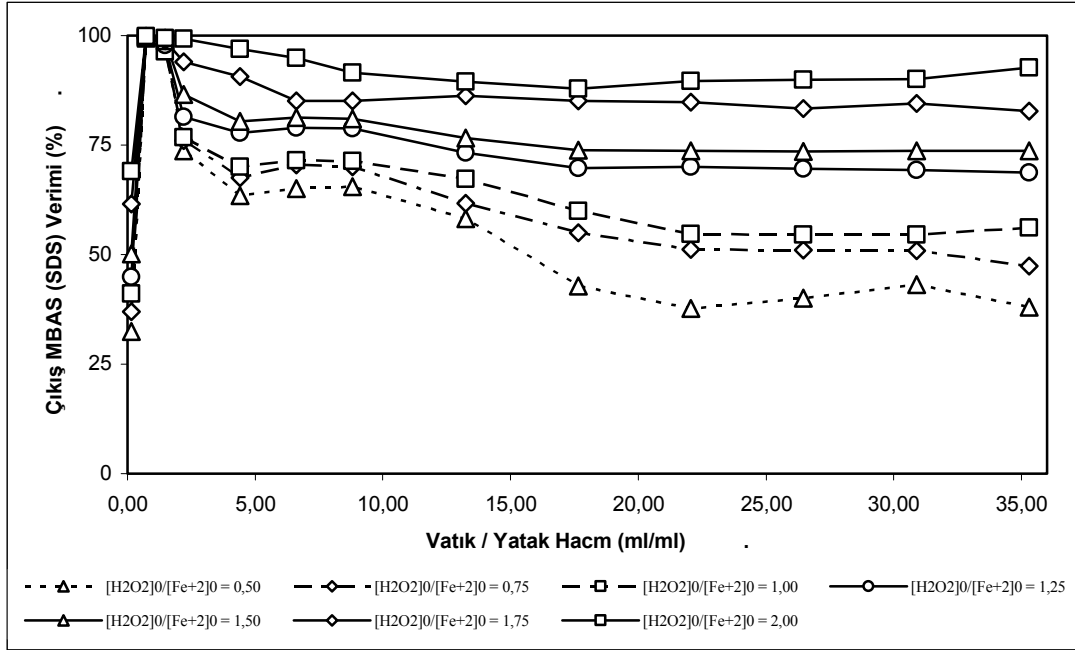


Şekil 6.1. Zamana ve $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranına bağlı olarak MBAS konsantrasyonu profili

Şekil 6.1 incelendiğinde MBAS çıkış konsantrasyonlarının, zamanla tüm $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranlarında arttığı ve belli değerlerde salınım gösterdiği görülmektedir. Ancak kolon üst suyuna uygulanan H_2O_2 konsantrasyonunun artmasıyla ilerleyen filtrasyon süresinde filtre çıkışında meydana gelen MBAS konsantrasyonu artışı daha düşük seviyede olmaktadır. Burada H_2O_2 konsantrasyonunun proseste oldukça etkili olduğunu görülmektedir. Grafik incelendiğinde çıkış MBAS konsantrasyonlarının 60 ile 210 dakikalar aralığında sabit bir değer etrafında salınım göstermeye başladıkları görülmektedir.

Başlangıç ile 210 dakika arasında filtre çıkışında MBAS konsantrasyonunun veriminin, kolondan toplam süzülen çözelti hacminin yatak hacmine oranına karşı çizilen grafik incelendiğinde () yatak hacminin 0,15 katı hacminde atıksu kolondan geçirildiğinde filtrasyonun en yüksek verime ulaştığı görülebilir. Yatak hacminin 1,50 katı hacme kadar tüm $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranlarında çıkış verimi %100 mertebesinde. Ancak yatak hacminin iki katından sonra $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranı 0,50 ile 1,25 arasında olan denemelerde verimin çok hızlı şekilde düştüğü görülmektedir. $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranı

2,00 değerinde ise en düşük verim %90 olup yatak hacminin 13 katı kadar atıksu geçirildiğinde ilk defa gözlenmiştir ve bu verimi 35 kat hacme kadar korumuştur.

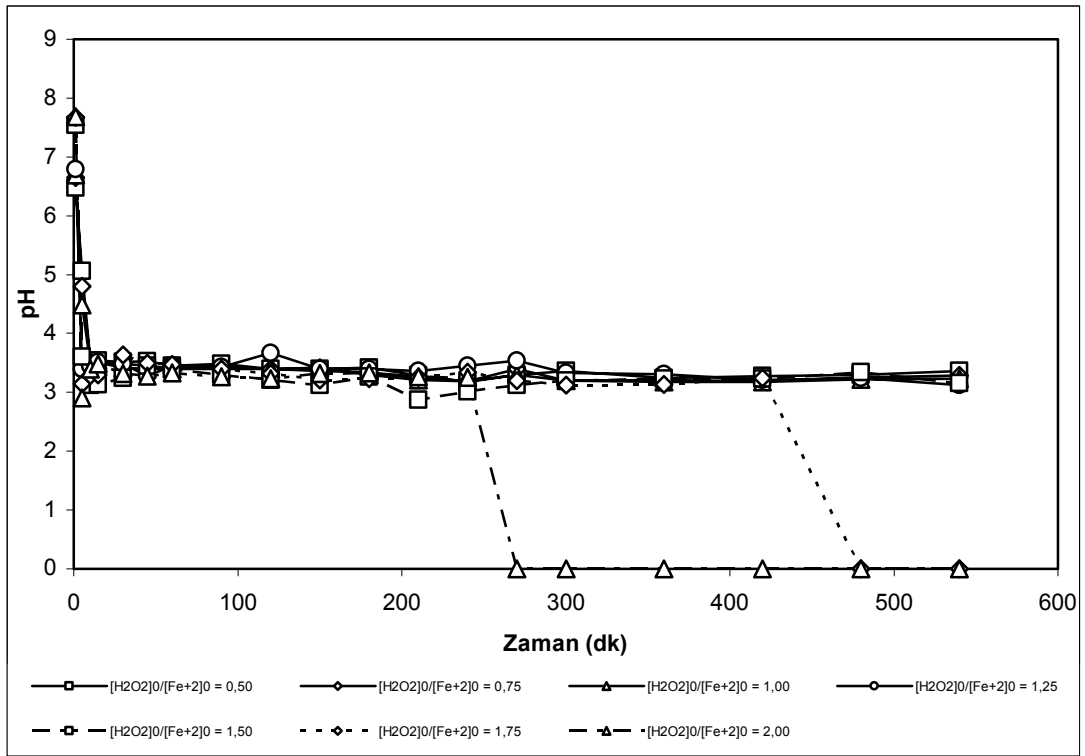


Şekil 6.2. Kolondan geçen çözelti hacmi ile verimde meydana gelen değişim

Zamana bağlı olarak çizilen pH değerleri grafiği Şekil 6.3'de gösterilmiştir. Bu grafik incelendiğinde pH değerlerinin filtreden ilk çıkışta arttığı; daha sonra azalarak dengeye geldiği görülmektedir.

Şekil 3.6'deki kesikli reaktörlerde pH zaman değişimi incelendiğinde reaksiyon süresi boyunca pH değerinin başlangıç pH değerine kıyasla daha fazla azaldığı görülmektedir.

Bu durumda pH değerinin zaman içinde ayarlanmasının gerekli olduğu anlaşılabilir. Ancak kolonda yapılan çalışmalarda zamanla birlikte meydana gelen kısa süreli pH değeri artışından sonra, pH değeri reaksiyon için optimum pH değeri olan başlangıç pH değeri civarında salınım göstermiş ve bu salınımı işletim süresi sonuna kadar korumuştur.



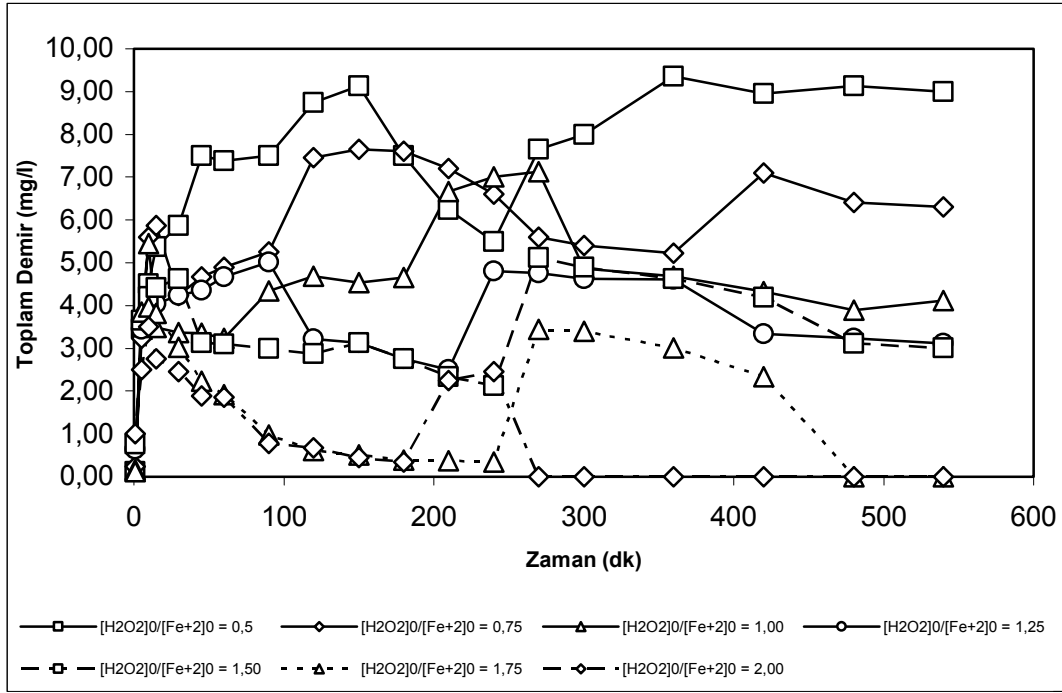
Şekil 6.3. Zamana bağlı olarak reaksiyon süresince pH değerindeki değişim

Fenton Oksidasyonu reaksiyonlarının ana bileşenlerinden olan demir konsantrasyonunun değişimi toplam demir ve Fe(II) olarak reaksiyon süresince izlenmiştir. Toplam demir ve Fe(II) konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri sırası ile Şekil 6.4'de ve Şekil 6.5'de gösterilmiştir.

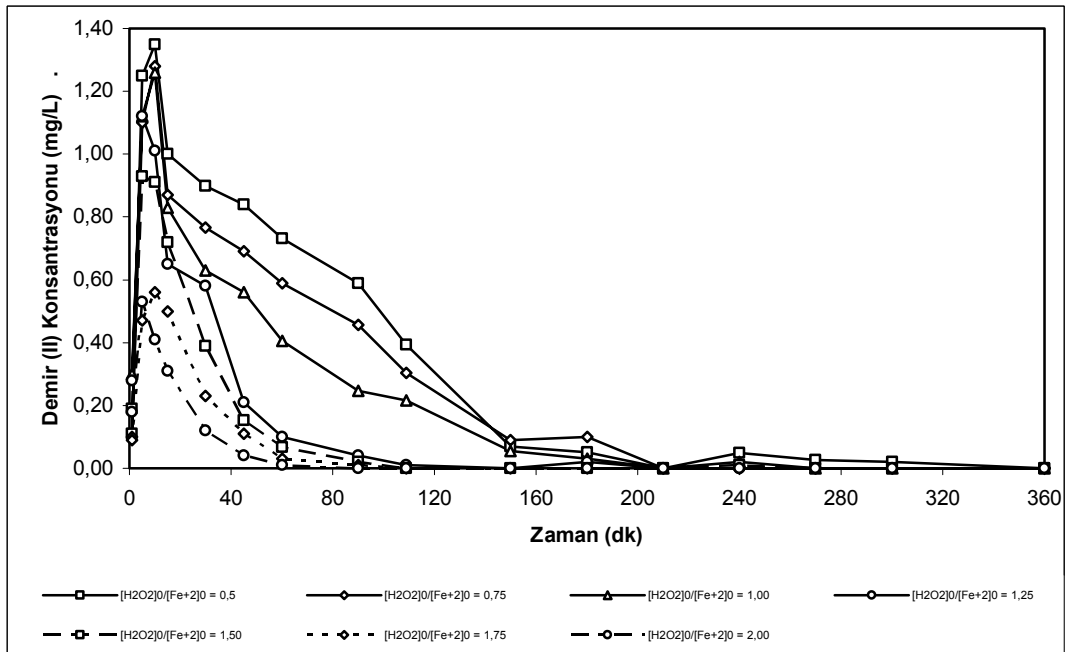
Şekil 6.4 incelendiğinde çıkış suyunda toplam demir konsantrasyonlarının salınım gösterdikleri görülmektedir. Çıkış suyunda toplam demir konsantrasyonu zamana bağlı olarak ilk önce artmakta daha sonra azalmaktadır. Filtre yatağının tutma işlemini gerçekleştirdiği anlaşılabilir. Ancak zaman ilerledikçe yatağın tutma kapasitesi dolmakta, çıkış suyunda toplam demir konsantrasyonu artmaktadır. Bu durumda yatağın daha önceden tuttuğu demir partiküllerini de akışa bıraktığı söylenebilir.

Şekil 6.5'de ise Fe(II) zamana bağlı olarak sürekli azalmaktadır. Bu durumda Fe(II)'nin reaksiyonda kullanılmasının yanında filtre materyalinin üzerinde bulunabilecek safsızların ve yatakta tutulmuş Fe(III) komplekslerinde, Fe(II)'nin

okside olmasında etkili olduğu söylenebilir. 3.12 nolu reaksiyon denklemi incelenirse 1 mol H_2O_2 ile 1 mol Fe(II) reaksiyona girmekte ve sonuçta 1 mol Fe(III) oluşmaktadır.

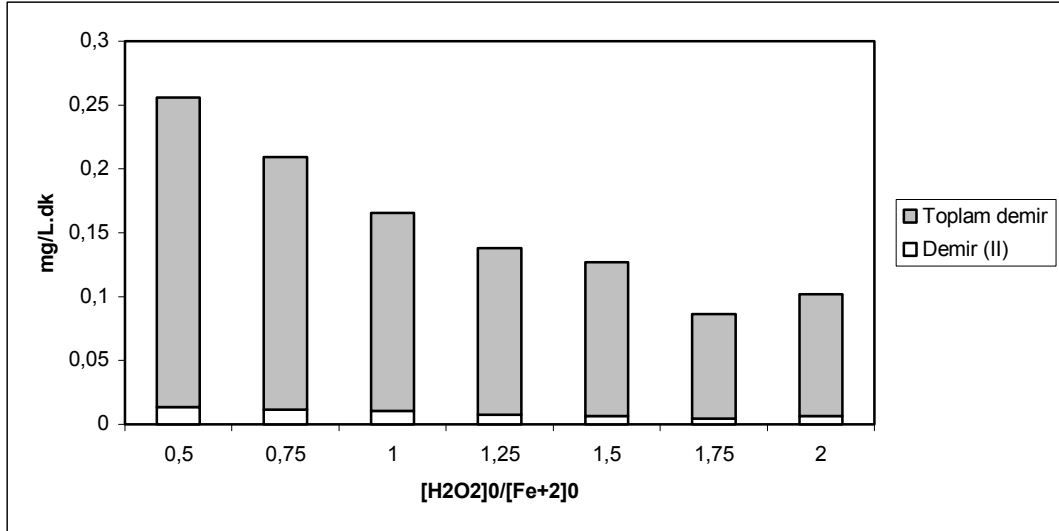


Şekil 6.4. Zamana bağlı olarak toplam demir konsantrasyonundaki değişim



Şekil 6.5. Zamana bağlı olarak demir (II) konsantrasyonundaki değişim

Toplam demir ve Fe(II)'nin işletim süresi boyunca çıkış suyundaki konsantrasyonlarının toplamının zamana oranı Şekil 6.6'da gösterilmiştir.

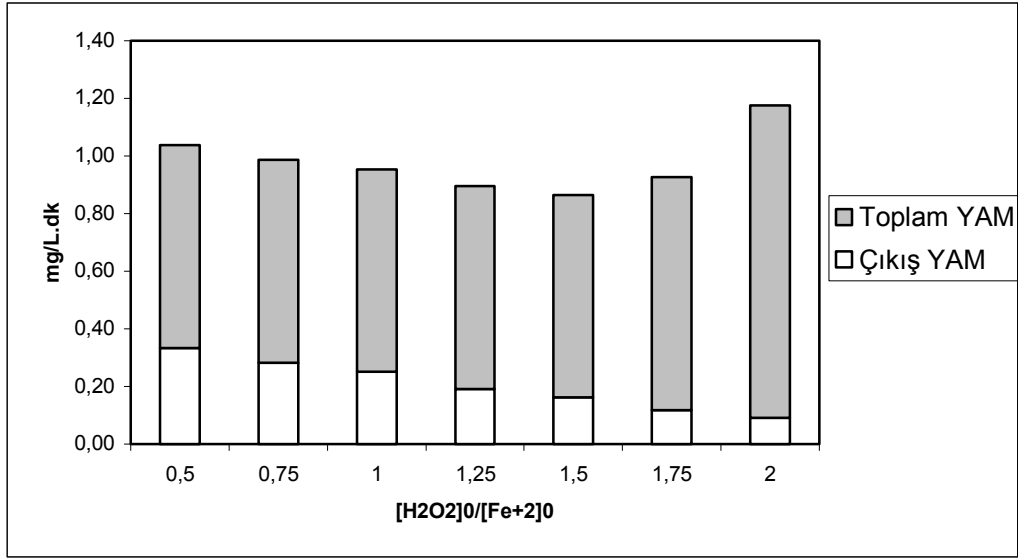


Şekil 6.6. Toplam demir ve Fe(II)'nin işletim süresi boyunca filtre çıkışındaki konsantrasyonlarının toplamının zamana oranı

Şekil 6.6'de işletim süresi boyunca demir türlerinin arasındaki ilişkiler anlaşılabilir. Grafik incelendiğinde toplam reaksiyon süresi boyunca Fe(III) türlerinin baskın olduğu görülmektedir. Buna karşılık Fe(II) çıkış konsantrasyonu ise tüm reaksiyon süresince önemli olmayacak miktarlardadır. Reaksiyon süresince Fe(III) sisteminin etkili olduğu anlaşılabilir.

Ayrıca reaksiyon sonunda oluşan ve yatak üzerinde biriken Fe(III) komplekslerinin oksidasyonda etkili olabileceği anlaşılmaktadır. Bu proses sonrasında yatak materyali üzerinde oksitleme potansiyeli bulunan bir malzemenin biriktiği ve bu sebeple bu yatağın oksitleme gücünün arttığı söylenebilir.

Şekil 6.7'de işletim süresi boyunca üst suya verilen yüzey aktif madde toplamının zamana oranı ile çıkış suyundaki yüzey aktif madde miktarının zamana oranı, $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranına bağlı olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.7. Filtre üst suyuna verilen yüzey aktif madde miktarı toplamının ve çıkış suyundaki yüzey aktif madde miktarının toplamının zamana oranı

Şekil 6.7’den görüleceği üzere hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla filtre çıkış suyundaki yüzey aktif madde verim artmaktadır. İşletim süresinin 540 dakika olduğu ($[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0 : 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.50$) durumlarda ortalama olarak dakikada çıkan yüzey aktif madde konsantrasyonu 0.24 mg/L civarındadır. Toplam giriş konsantrasyonu ise 0.70 mg/l.dk civarındadır. Bu durumda ortalama bir verim hesaplanırsa bu değer;

$$E = \frac{0,70 - 0,24}{0,70} = 0,66$$

olduğu görülmektedir. Bu durum işletim süreleri 420 dakika ve 240 dakika olan denemeler için hesaplanırsa verimlerin;

$$E = \frac{0,81 - 0,12}{0,81} = 0,85 \text{ ve } E = \frac{1,08 - 0,09}{1,08} = 0,92$$

olduğu görülür. Burada işletim süresi ile verim arasında ters bir bağıntının olduğu görülmektedir. İşletim süresinin artmasıyla ortalama verim düşmekte işletim süresinin azalması ile ortalama verim artmaktadır.

6.1.1. Yüzey Aktif Maddelerin Filtre Kolonunda Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon ile yüzey aktif maddenin belirlenen akış koşullarında filtrasyon sürecinde giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla yüzey aktif madde çözeltisi 5 ml/dk debi ile filtre kolonundan geçirilmiştir. Filtre çıkışında numune alınmış ve MBAS, toplam demir, bulanıklık analizleri yapılmış ve pH değerleri ölçülmüştür. MBAS, toplam demir ve bulanıklık sonuçları Çizelge 6.2’de, çıkış pH değerleri ise Çizelge 6.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.2. Zamana bağlı olarak filtre kolonu çıkış suyundaki MBAS, toplam demir ve bulanıklık değerleri

T (dk)	MBAS Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)			Toplam Demir (mg/L)			Bulanıklık (FTU)		
	pH=3	pH=5	pH=9	pH=3	pH=5	pH=9	pH=3	pH=5	pH=9
0	0,00	0,00	0,00	0,75	0,45	0,25	2,5	1,6	1,8
1	0,00	16,77	11,05	0,83	0,67	0,27	2,5	1,1	1,2
2	9,88	17,01	12,02	0,94	0,50	0,23	2,3	0,3	1,0
3	11,33	17,65	12,47	1,05	0,41	0,16	2,1	0,2	0,7
4	11,25	17,60	13,41	1,25	0,55	0,14	2,3	0,1	0,6
6	11,70	17,69	14,45	0,63	0,30	0,10	2,0	0,0	0,7
8	11,95	17,80	15,92	0,32	0,23	0,21	1,8	0,0	0,5
10	14,14	18,01	18,74	0,63	0,18	0,13	1,7	0,0	0,3
20	17,87	18,90	18,74	1,00	0,48	0,09	1,5	0,0	0,2
30	18,67	19,10	18,88	0,00	0,24	0,11	1,2	0,0	0,1
40	18,93	19,20	19,06	0,50	0,00	0,04	1,1	0,0	0,0
50	18,96	19,30	19,20	0,34	0,00	0,02	0,8	0,0	0,0
60	19,00	20,00	19,25	0,25	0,12	0,00	0,3	0,0	0,0
90	19,47	19,30	19,35	0,19	0,12	0,02	0,0	0,0	0,0
120	19,67	20,00	19,40	0,25	0,13	0,10	0,0	0,0	0,0
150	20,00	20,00	19,48	0,25	0,10	0,00	0,0	0,0	0,0
180	16,54	19,40	19,79	0,25	0,09	0,00	0,0	0,0	0,0
210	17,07	19,60	14,45	0,17	0,12	0,00	0,0	0,0	0,0

Şekil 6.2'nin devamı

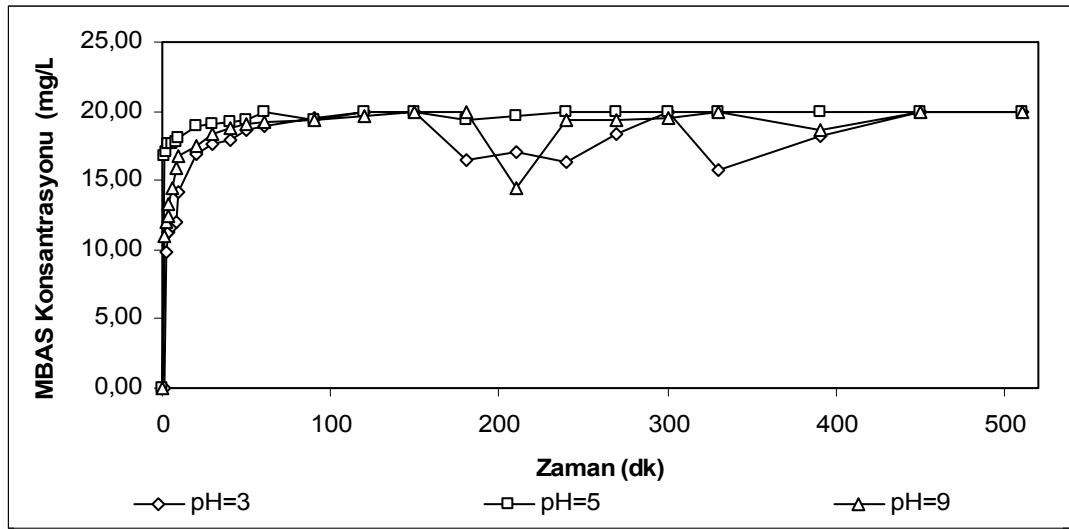
240	16,27	20,00	19,37	0,24	0,02	0,00	0,0	0,0	0,0
270	18,40	20,00	19,40	0,25	0,03	0,00	0,0	0,0	0,0
300	20,00	20,00	19,48	0,17	0,00	0,00	0,0	0,0	0,0
330	15,74	19,98	20,00	0,13	0,00	0,00	0,0	0,0	0,0
390	18,14	20,00	18,64	0,00	0,00	0,00	0,0	0,0	0,0
450	19,90	20,00	20,00	0,00	0,00	0,00	0,0	0,0	0,0
510	20,00	20,00	20,00	0,00	0,00	0,00	0,0	0,0	0,0

Çizelge 6.3. Farklı başlangıç pH değerlerinde zamana bağlı filtre kolonu çıkış suyundaki pH değerleri

T (dk)	Başlangıç pH değerleri		
	pH=3	pH=5	pH=9
0	3,10	5,01	9,20
1	5,31	5,19	6,90
2	5,50	5,23	6,92
3	5,45	5,30	6,96
4	3,81	5,45	6,99
6	2,73	5,67	7,05
8	5,09	5,70	7,08
10	4,97	6,81	7,12
20	4,83	6,76	7,43
30	4,58	6,88	7,32
40	3,66	6,83	7,35
50	4,31	6,72	7,38
60	3,37	6,77	7,39
90	4,15	6,69	7,33
120	2,98	6,69	7,28
150	4,13	6,71	7,27
180	4,12	6,63	7,16
210	3,03	6,56	7,11
240	4,01	6,51	7,18
270	4,08	6,77	6,64

Şekil 6.3'un devamı			
300	3,95	6,58	7,13
330	4,10	6,73	7,12
390	4,01	5,91	7,13
450	4,01	6,81	7,19
510	4,03	6,53	7,21

MBAS konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi Şekil 6.8'de gösterilmiştir.

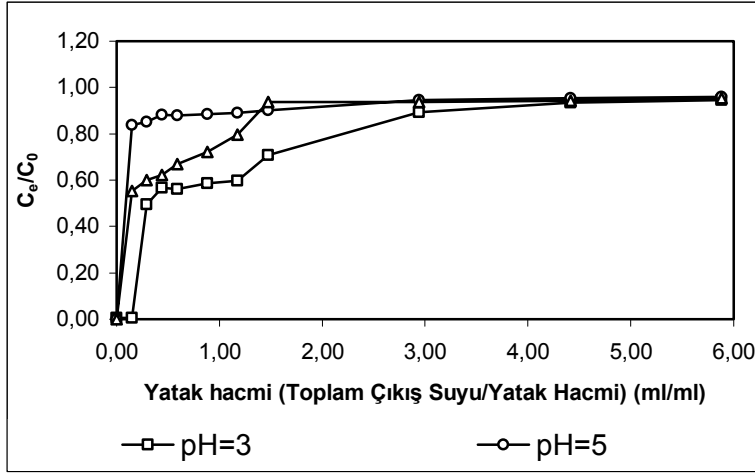


Şekil 6.8. Zamana bağlı olarak MBAS (SDS) konsantrasyonundaki değişim

Şekil 6.8'de görüldüğü gibi çıkış MBAS konsantrasyonu dakikalar içinde giriş konsantrasyonu olan 20 mg/L seviyesine ulaşmaktadır. Ayrıca belli bir süre yüzey aktif maddeyi tutmada başarılı değilken, Şekil 6.8'deki değişim incelendiğinde bazı anlarda ani düşüşler olduğu; bu düşüşlerin ardından ise tekrar giriş konsantrasyonuna yükseldiği görülmektedir.

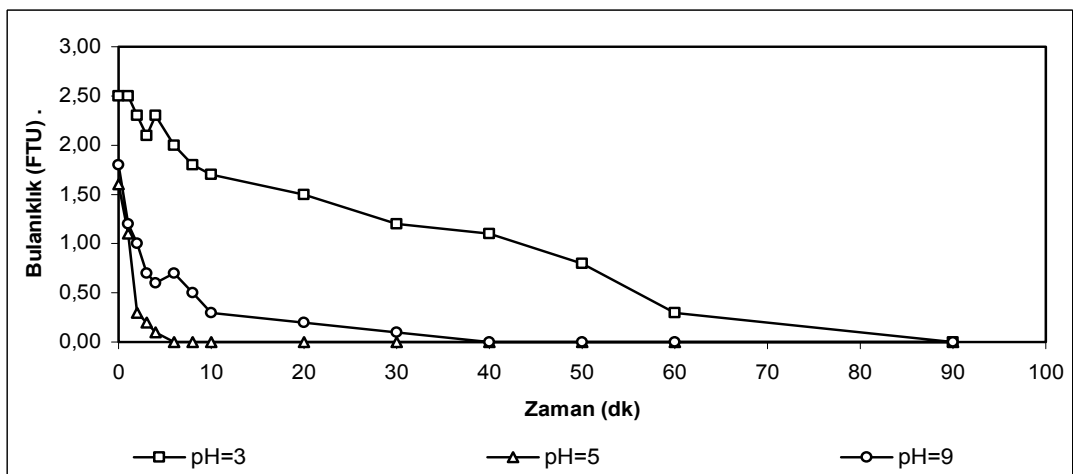
Şekil 6.9'de kolondan geçen çözelti ile çıkış konsantrasyonundaki değişim grafiği gösterilmiştir. Şekil 6.9'daki grafik incelendiğinde kırılma noktası görülmektedir. pH değerinin 3 olması durumunda kırılma noktasının C_e/C_0 4 civarında, pH değerinin 5 olması durumunda C_e/C_0 sıfıra yakın bir değerde ve pH değerinin 9 olması durumunda ise C_e/C_0 1,5 civarında olduğu belirlenmiştir.

Bu durumda pH değerinin 3 olduğu durumda kolon hacminin 4 katı çözelti geçirilmesi durumunda tutma yapmamaktadır.



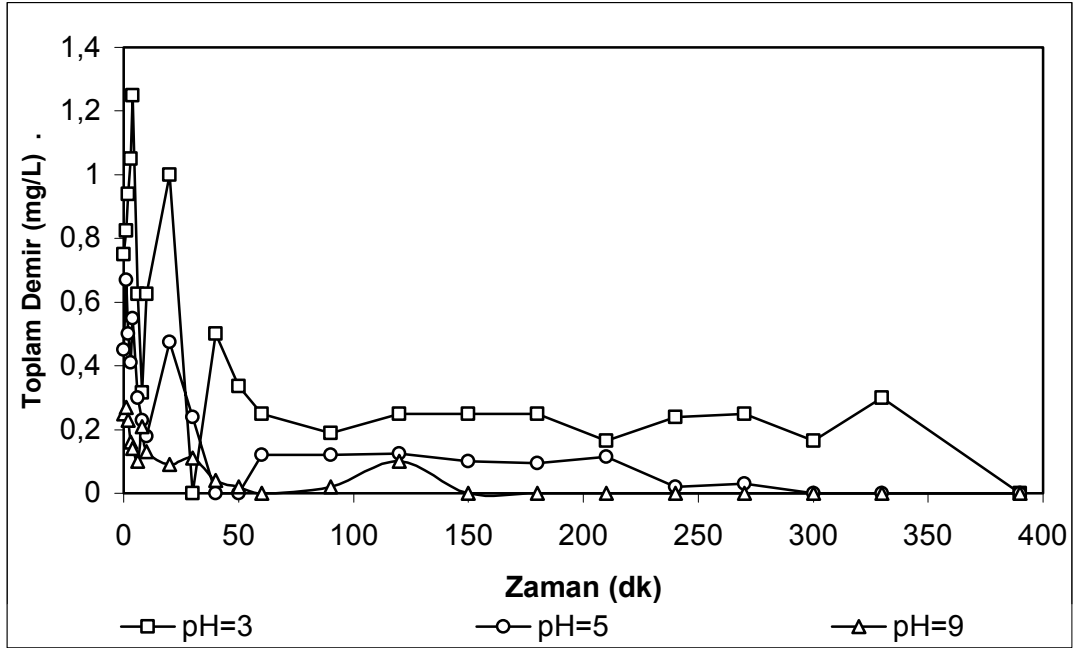
Şekil 6.9. Kolondan geçen yüzey aktif madde çözeltisi ile filtre kolonu çıkış suundaki konsantrasyonun değişimi

Bulanıklık değerinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 6.10'da gösterilmiştir. Bu grafik incelendiğinde, zaman ile bulanıklığın azaldığı görülmüştür. Filtre çıkışında bulanıklığın pH 3 değerinde diğer pH değerlerine oranla daha fazla etkili olduğu görülmektedir. Bu durum asidik pH değerlerinde kumun daha iyi yıkanması neticesinde gözeneklerde biriken kirliliklerin tekrar çıkış suyuna karışması olarak yorumlanabilir.



Şekil 6.10. Bulanıklık değerinin zamana bağlı olarak değişimi

Ayrıca adsorpsiyon çalışmalarında filtre materyalinin, pH değerlerine bağlı olarak çıkış suyuna verebileceği toplam demir miktarı da gözlenmiştir. Aşağıdaki Şekil 6.11’de zamana bağlı olarak çıkış suyunda ölçülen toplam demir konsantrasyonu değişimi gösterilmiştir.

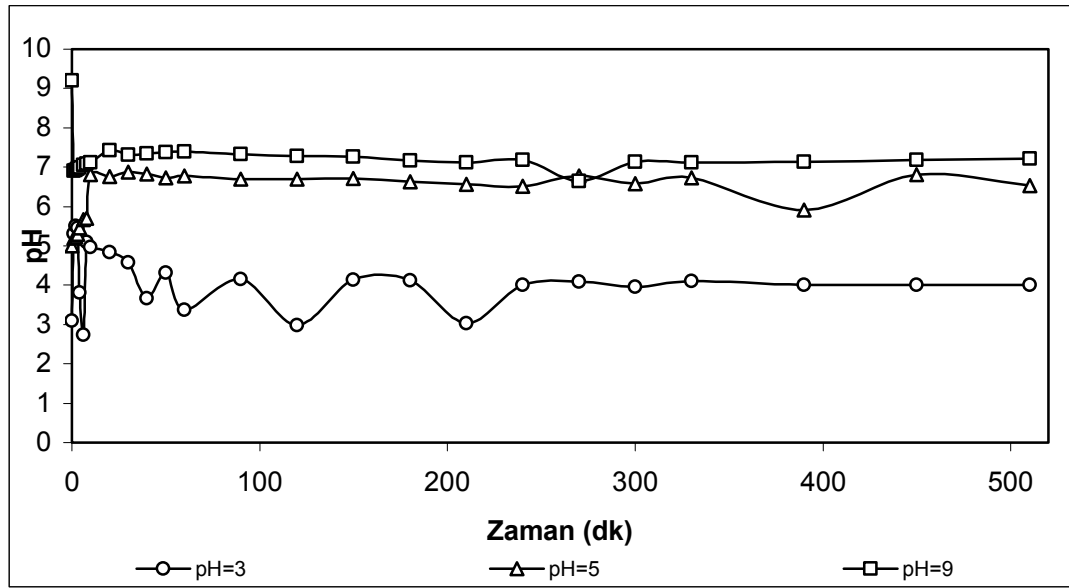


Şekil 6.11. Toplam demir konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi

Bu çalışma kapsamında filtre kolonu çıkış suyunda pH değerleri de zamana bağlı olarak incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 6.12’de verilmiştir.

Şekil 6.12 incelendiğinde zamana bağlı olarak pH değerlerinde artma/azalma olduğu (pH 3 ve 5’de artma, pH 9’da azalma) ancak zaman ilerledikçe pH’daki salınımın azaldığı görülmektedir.

Sonuç olarak başlangıç pH değeri 3 olan çözelti pH 4 değerinde, başlangıç pH değeri 5 olan çözelti pH 6,5 değerinde ve başlangıç pH değeri 9 olan çözelti pH 7,5 değerinde salınımlarını sürdürmüşlerdir



Şekil 6.12. pH değerinin zamana bağlı olarak değişimi

6.1.2. Filtrasyon Katsayısının Bulunması Çalışmaları

Fenton oksidasyonu reaksiyonunda oluşan toplam demir sebebiyle filtre yatağının filtrasyon katsayısının değişimi incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalarda farklı filtre yatağı derinliklerinden çıkışta konsantrasyonlar ölçülmüş ve Eşitlik 4.2 ve Eşitlik 4.10'dan da yararlanılarak λ_0 ve Eşitlik 6.1'den yararlanarak λ değerleri belirlenmiştir.

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{\alpha \cdot P_0 \cdot t - e^{-\lambda_0 \cdot y}}{P_0}\right) \quad 6.1$$

Çizelge 6.4'de filtrasyon katsayılarının hesaplanmasında kullanılan sabitler için kullanılan ve daha önce filtre yatağında yapılan analizler ile bulunmuş ve seçilmiş değerler gösterilmiştir.

Ayrıca Çizelge 6.5'de filtrasyon katsayılarının belirlenmesi için yapılan deneylerin sonuçları ve bu deney sonuçlarına bağlı olarak hesaplanan filtrasyon katsayıları gösterilmiştir.

Çizelge 6.4. Filtrasyon katsayılarının hesaplanmasında kullanılan sabitler

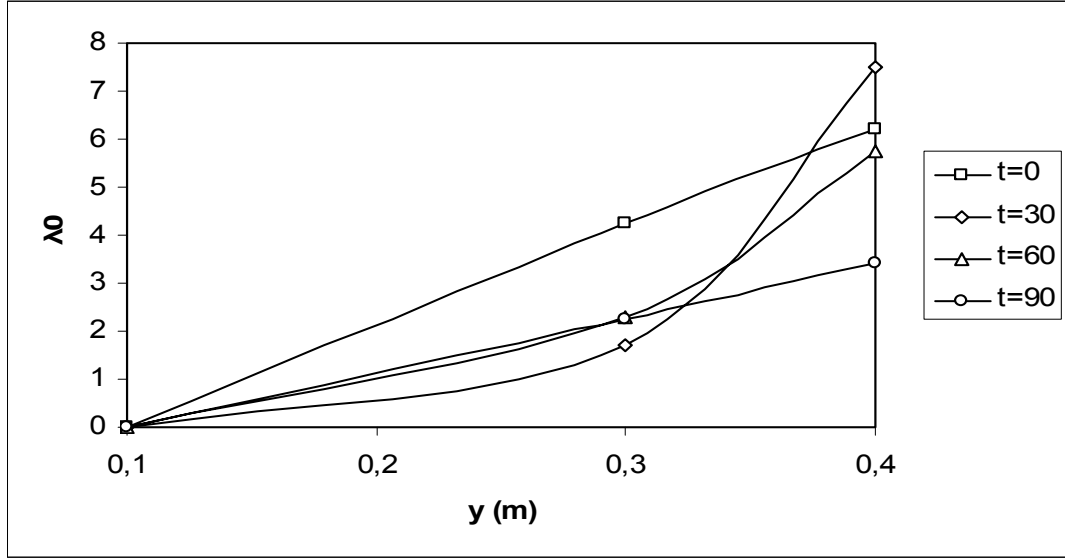
Sabit	Değer	Birim
Filtrasyon hızı (V)	0.001	m/s
Temiz filtre yatağı porozitesi (P ₀)	36	%
Filtre yatağını oluşturan tanelerin yoğunluğu (ρ _d)	2620	kg/m ³

Çizelge 6.5. Filtrasyon katsayısının belirlenmesine yönelik yapılan deneylerin sonuçları ve hesaplanan sabitler

T (dk)	y (m)	C ₀ (mg/l)	C (mg/l)	λ ₀	α (x10 ⁻⁵)	λ
0	0.1	36	36	0	0	0
0	0.3	36	10	4.269779	16.3	0.977862
0	0.4	36	3	6.212267	23.7	4.776498
30	0.1	20	20	0	0	0
30	0.3	20	12	1.702752	3.61	4.539092
30	0.4	20	1	7.489331	15.9	8.514703
60	0.1	10	10	0	0	0
60	0.3	10	5	2.310491	2.45	5.514704
60	0.4	10	1	5.756463	6.10	7.332076
90	0.1	3.95	3.95	0	0	0
90	0.3	3.95	2	2.268561	0.95	5.455913
90	0.4	3.95	1	3.434289	1.44	5.842860

Şekil Şekil 6.13'de Çizelge 6.5'deki veriler kullanılarak oluşturulmuş başlangıç filtrasyon katsayısının (λ₀) filtre yatağı derinliğine göre değişiminin, zamana bağlı olarak ifade edilmiştir. Şekil 6.13 incelendiğinde başlangıç filtrasyon katsayısının yatak kalınlığı ile arttığı görülmektedir. 30 dakikada ve 40 cm yatak kalınlığında başlangıç filtrasyon katsayısının maksimum olduğu görülmektedir. Bu durumda çıkış suyu konsantrasyonu minimum seviyededir. Başlangıçta (t=0) filtrasyon katsayısının 30 dakikadaki filtrasyon katsayısından daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumda filtre yatağında safsızlıkların tutulmaya başlamasıyla filtrasyon veriminin arttığı ve 30. dakikada maksimum seviyeye ulaştığı anlaşılabilir. Diğer bir bakış açısı

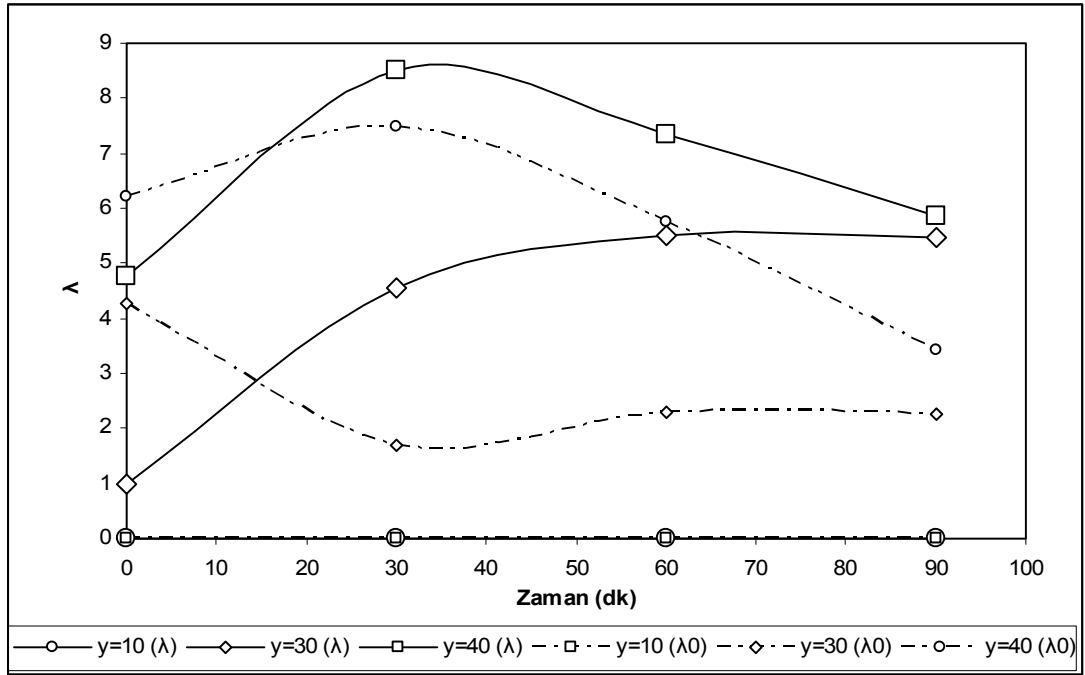
ile filtrasyon katsayısı yatak derinliğinin artmasıyla artmaktadır. Ancak yatak kalınlığı mühendislik sınırlar içerisinde kalınarak bulunmalıdır.



Şekil 6.13. Başlangıç filtrasyon katsayısının (λ_0) yatak derinliğine (y) göre değişiminin zamana bağlı olarak gösterimi

Şekil 6.14'de λ ve λ_0 'ın zamana bağlı olarak değişiminin yatak kalınlığına göre gösterimi ifade edilmiştir. Şekil 6.14 ve Şekil 6.13 incelendiğinde 40 cm yatak kalınlığında ve 30 dakika sürede filtrasyon katsayısının maksimum olduğu görülmektedir.

Şekil 6.14'de ise 40 cm yatak kalınlığında ve 30 dakikada λ 'nın λ_0 'dan daha büyük olduğu görülür. Bu durumda filtrede meydana gelen tıkanmanın yaklaşık ilk 15. dakikada filtrasyon verimini geliştirdiği görülür.



Şekil 6.14. λ ve λ_0 'ın zamana bağlı olarak değişiminin yatak kalınlığına göre gösterimi

7. SONUÇ

Bu çalışmada yüzey aktif maddenin belirli koşullarda filtre materyali olarak kullanılan kum üzerinde tutulmasının önemsenmeyecek derecede olduğu ve kumun doygunluğa çok kısa sürelerde ulaştığı görülmüştür. Bu sebeple yüzey aktif maddelerin bertaraf edilmesinde mevcut malzemenin tek başına yeterli olamayacağı görülmüştür.

Yüzey aktif madde çözeltisinin belirli pH değerlerinde filtre kolonundan süzülmesi sonucunda çıkış suyunda pH değerlerinin arttığı veya azaldığı ancak belli değerler etrafında sabitlendiği görülmüştür. Bu durumda filtre yatağı pH değerlerini tamponlamaktadır.

Yüzey aktif madde çözeltisinin pH değerine bağlı olarak filtre materyali üzerinde bulunması muhtemel demir bileşikleri süzülme sırasında çıkış suyuna karışmıştır. Bu durum oksidasyon sırasında da demir türlerin haricen reaksiyona katılacağını göstermiştir.

Bulanıklık değeri zamana bağlı olarak azalma göstermiştir. Çıkış suyunda toplam demir parametresi ölçülmüş olmasına rağmen bulanıklığın ölçülememesi buradaki demir türlerinin çözülmüş halde olduğunu ve konsantrasyonlarının az olduğunu göstermektedir.

Oksidasyon prosesinde ise kesikli reaktörlerde gerçekleştirilen çalışmalara göre verimi düşük kalmaktadır. Ancak yüzey aktif maddelerin Fenton Oksidasyonu ile arıtılması konusunda yapılan çalışmalarda kullanılan yüzey aktif madde, hidrojen peroksit ve demir (II) konsantrasyonları karşılaştırıldığında bu çalışmada kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonunun daha yüksek, hidrojen peroksit ve demir (II) konsantrasyonlarının ise düşük olduğu görülmektedir (Lin vd., 1999)

Çalışmada kullanılan süreçte ilave olarak yumaklaştırıcı kimyasallar kullanılmamıştır.

Çalışmada sağlanmış maksimum verim %92'dir. Bu verim 240 dakikalık işletim süresinde sağlanmıştır.

Demir konsantrasyonundaki salınım ise $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ oranına bağlı olarak değişmektedir. Zamana bağlı olarak ortalama toplam demir çıkış konsantrasyonu 0,10 mg/L.dk'dir. Bu durum sistemde demir (III) sisteminin hakim olduğunu göstermektedir. Filtre materyali üzerinde toplanan demir (III) kompleksleri oksidasyon yapabilme özelliğine sahiptirler ve başka safsızların oksidasyonunda da kullanılabilirler.

Çıkış suyundaki pH değerleri ise işletim süresi boyunca sabit bir değer etrafında küçük salınımlar yapmıştır. pH değerinin salınım yaptığı bu değer reaksiyon için optimum pH değeri olan ve başlangıç pH değerine çok yakın bir değerdir. Bu sebeple işletim süresince pH ayarlama yapmaya gerek yoktur.

Çalışmada varılan sonuç bu prosesin ön arıtma amacıyla kullanılabileceği ve kesikli olarak çalıştırılan ve sonucunda yumaklaştırma ve çökeltim yapılan sistemlere kıyasla fayda maliyet oranının daha yüksek olabileceğidir.

Filtrasyon katsayısı zamanla birlikte ilk yarım saate kadar artış göstermiştir. Daha sonra azalma eğilimine girmiştir. Bu durumda filtre kolonunun süzme verimi ilk yarım saatte maksimum seviyeye ulaşmıştır ve safsızlıkların sudan ayrılma verimi artmıştır. Bu süre sonunda filtrasyon katsayısı azalmaya başlamış ve süzme verimi düşmüştür. Yatak kalınlığı ile filtrasyonun süzme veriminin arttığı görülmüştür. Ancak yatak kalınlığının belirlenmesinde mühendislik sınırlar içinde kalınması gerekmektedir.

8. KAYNAKLAR

- APHA, (1995), Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Assoc., 19th Ed., New York.
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R., 1951. Reactions of Ferrous Ferric Ions with Hydrogen Peroxide I: The Ferrous Ion Reaction. *Trans. Faraday Soc.*, 47, 462-500
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R., 1951. Reactions of Ferrous Ferric Ions with Hydrogen Peroxide II: The Ferrics Ion Reaction. *Trans. Faraday Soc.* 47, 591-616
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J., Leal, A.I., 2001a. The Role of Hydroxyl Radicals for the Decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in Aqueous Solutions. *Water Res.*, (35), 1338
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J.L., Rubio, F.J., 2001b. Oxidation of Several chlorophenolic Derivates by UV Irradiation and Hydroxyl Radicals. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, (76), 312
- Belanger, S.E., Bowling, J.W., Lee D.M., LeBlanc E.M., Kerr K.M., McAvoy, D.C., Christman, S.C., Davidson, D.H., 2002. Integration of Aquatic Fate and Ecological responses to Linear Alkyl Benzene Sulfonate (LAS) in Model Stream Ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 52 (2), 150-171
- Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.L., Ross, A.B., 1985. Reactivity of HO_2/O_2^- Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.*, 14 (4), 1041-1100
- Bishop, D.F., Stern, G., Fleischman, M., Marshall, L.S., 1968. Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters. I & EC Process Design and Development (7), 110-117
- Bragadin M., Perin G., Raccanelli S., Manente S., 1996. The accumulation in lysosomes of the anionic detergent linear alkylbenzene sulfonate. *Environ. Toxicol Chem.* (52), 15-1749,
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., 1988. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons. *J. Phys. Chem.*, 17 (2), 513-886
- Calabrese, E.J., Kostecki, P.T., 1989. Petroleum Contaminated Soil, Remediation Technologies, Environmental Fate, Risk Assessment, Analytical Methodologies, vol. 2, Lewis Publisher Inc., Chelsea, MI.

- De Laat, J., Gallard, H., 1999. Catalytic Decompositions of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solutions: Mechanism and Kinetic Modelling. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (16), 2726-2732
- De Wolf, W., Feijtel T., 1998. Terrestrial Risk Assessment for Linear Alkyl Benzene Sulfonate (LAS) in sludge-amended soils. *Chemosphere*, 36 (6), 1319-1343
- Denger, K., Cook, A.M., 1999. Linear alkylbenzenesulphonate (LAS) Bioavailable to Anaerobic Bacteria as a Source of Sulphur. *J. Appl. Microbiol.*, 86 (1), 165-168
- D.P.T., 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, kimya sanayii özel ihtisas komisyon raporu, deterjan alt komisyon raporu. Yayın no:dpt:2564-öik:580, Ankara
- EPA, 1999. Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manuel. 346s.
- Fessender, R.J., 1990. Organic Chemistry. Brooks/Cole Publishing Company, 4th Edition, 1226s.
- Fraunhofer-Institut für Umwelt, Sicherheits und Energietechnik UMSICHT, 2003. Anaerobic Biodegradation of Detergent Surfactants, Final Report.
- Gallard, H., Delaat, J., 2000. Kinetic Modelling of Fe(III)/H₂O₂ Oxidation Reactions in Dilute Aqueous Solution Using Atrazine as a Model Organic Compound. *Water Research* Vol 34, No 12 pp., 3107-3116
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Advances in Environmental Research*, (8), 501-551
- Hickey, W.J., Arnold, S.M., Haris, R.F., 1995. Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimisation and Product Quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (8), 2083-2089
- Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z., 1993. Advanced Chemical Oxidation: It's Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment. *Waste Mgmt.*, (33) 361-377
- Japanese Patent 4815766, February 18 1973. Denka K., Kogyo Co., Ltd. N-Oxide Removal From Exhaust Gas.
- Japanese Patent 8083-069, November 6, 1973. Ozawa, T. Absorbing Nitrogen Oxides From Exhaust Gases.
- Japanese Patent 78-144457, December 15, 1978. Kokai. Method and Equipment for Removing NO_x in Exhaust Gas.

- Japanese Patent 78-146262, December 20, 1978. Kokai. NO_x Removal Equipment.
- Japanese Patent 78-146968, December 21, 1978. Kokai. NO_x Decomposition Method in Boiler Burned Gas.
- Kitis, M., Adams, C.D., Daigger, G.T., 1999. The Effects of Fenton's Reagent Pretreatment on the Biodegradability of Non-ionic Surfactants. *Wat. Res.* 33 (11) 361-377
- Kremer, M.L., 1999. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, s. 3595
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J., 1999. Characteristics of p-chlorophenol Oxidation by Fenton's Reagent. *Water Res.*, (33), 2110.
- L'air Liquide, Department Chimique, H₂O₂, Antipollution Clean Technology, Paris, France
- Lewis MA., Chronic toxicities of surfactants and detergent builders to algae: a review and risk assessment, 1990. *Ecotoxicol Environ. Saf.* 20-123, 41.
- Lin, S.H., Lo, C.C., 1997. Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater. *Wat. Res.*, 31 (8), 2050-2056.
- Lin, S.H., Lin, C.M., Leu, G.H. 1999. Operating Characteristics and Kinetic Studies of Surfactant Wastewater Treatment by Fenton Oxidation. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 7, pp. 1735-1741
- Lipezynska-Kochany, E., Sprah, G., Harms, S., 1995. Influence of Some Groundwater and Surface Waters Constituents on the Degradation of 4-chlorophenol by the Fenton Reaction, *Chemosphere*, (30), 9-20
- López-Cueto, G., Ostra, M., Ubide, C., Zuriarrain, J., 2004. Fenton Reagent for Kinetic Determinations. *Analytica Chimica Acta*, (515), 109–116
- Lu, M.-C., Lin, C.-J., Liao, C.-H., Ting, W.-P., Huang, R.-Y., 2001. Influence of pH on the Dewatering of Activated Sludge by Fenton's Reagent. *Wat. Sci. Technol.* 44(10) 327-332
- Marques E., Miguel M., Dias R., Melnikov S., Khan A., Lindman B., 2000. Gel formation and association in systems of cationic surfactant vesicles and oppositely charged polymers. *Polym Prep* 8, 41-737
- Merta J., Stenius P., 1999. Interactions between cationic starch and mixed anionic surfactants. *Colloids Surf, A.* (77) 149-367.
- Mosche, M., Meyer, U., 2002. Toxicity of linear alkylbenzene sulfonate in anaerobic digestion: influence of exposure time. *Water Research*, 36, 3253–3260

- Nemerow, N.L., 1978. *Industrial Water Pollution Origins, Characteristics and Treatment*. Syracuse University, Addison-Wesley Publishing Company. 738s.
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Material*, (B98), 33-50
- Pérez, M., Torrades, F., Garcia-Hortal, J.A., Doménech, X., Peral, J., 2002. Removal of Organic Contaminants in Paper Pulp Treatment Effluents under Fenton and Photo-Fenton Conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, (36), 63-74
- Nielsen A. D., Borch K., Westh P., 2000. Thermochemistry of the specific binding of C12 surfactants to bovine serum albumin. *Biochim Biophys Acta*. 1479, 31–321
- Rigg, T., Taylor, W., Weiss, J., 1954. The Rate Constant of the Reaction between Hydrogen Peroxide and Ferrous Ions. *J. Chem Phys.*, 22 (4), 575-577
- Sedlak, D.L., Andren, A.W., 1991. Oxidation of Chlorobenzene with Fenton's Reagent. *Environ. Sci. Technol.*, (25), 777.
- Tang, W.Z., Tassos, S., 1997. Oxidation Kinetics and Mechanisms of Trihalomethanes by Fenton's Reagent. *Wat. Res.*, 31 (5), 1117-1125
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., 1991. *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse International Edition*. Metcalf & Eddy, Third Edition, 1334s.
- Tolls, J., Haller, M., DeGraaf, I., 1997. Bioconcentration of LAS: Experimental Determination and Extrapolation to Environmental Mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 31 (12), 3426-3431
- Tozum-Calgan SRD., Atay-Guneyman NZ., 1994. The effects of an anionic and a non-ionic surfactant on growth and nitrogen fixing ability of a cyanobacterium, *Gloeocapsa*. *J. Environ. Sci. Health. Environ. Sci. Eng., Part A* 29-355, 70
- Venkatadri, R., Peters, R.W., 1993. Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* (10), 107-149
- Yoon, J., Lee, Y., Kim, S., 2001. Investigation of the Reaction Pathway of OH Radicals Produced by Fenton Oxidation in the Conditions of Wastewater Treatment. *Wat. Sci. Technol.*, 44 (5), 15-21
- Walling, C., 1975. Fenton's Reagent Revisited. In *Accts of Chem. Research*, (8), 125-131

Walling, C., Kato, S., 1971. The Oxidation of Alcohols by Fenton's Reagent: the Effect of Copper Ion. *J. Am. Chem. Soc.*, (93), 4275-4281

Walling, C., Goosen, A., 1973. Mechanism of the Ferric Ion Catalysed Decomposition of Hydrogen Peroxide: Effects of Organic Substrate. *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (9), 2987-2991

Walling, C., Weil, T., 1974. The Ferric Ion Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide in Perchloric Acid Solution. *Int. J. Chem. Kinet.*, (6), 507-516

Whiting VK., Cripe GM., Lepo JE., 1996. Effects of the anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate, on newly-hatched blue crabs, *Callinectes sapidus*, and other routinely tested estuarine crustaceans. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 6, 31-293

<http://www.degusda.com>

<http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html>

<http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/nox.html>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa ECE

Doğum Yeri : Antalya

Doğum Yılı : 03.02.1980

Medeni Hali : Bekar

:

:

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1994-1998 Antalya Karatay Lisesi

Lisans 1998-2002 Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik
Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil: İngilizce

İş Deneyimi

2002-2005 Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik
Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü,
Araştırma Görevlisi

2005-Devam ediyor Antalya Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma
Daire Başkanlığı, Çevre Sağlığı Şube Müdürlüğü,
Mühendis