

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**ASİTLİ MADEN DRENAJLARININ (AMD) FENTON PROSESİYLE
ARITIMI**

Ayşe MAHİROĞLU
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman : Yrd.Doç.Dr. Esra TARLAN
2006, 127 Sayfa

Jüri: Yrd.Doç.Dr. Esra TARLAN
Doç.Dr. M. Faik SEVİMLİ
Yrd.Doç.Dr. Salih AYDOĞAN

Asitli maden drenajları (AMD), madencilik faaliyetleri sırasında oluşan atıksulardır. AMD yüksek kirletici konsantrasyonlarına ve düşük pH'a sahiptir. AMD toksik etkisinden dolayı çevre ve insan sağlığına ciddi zararlar vermektedir. Bu sebeple alıcı ortama deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılmalıdır. Bir kimyasal oksidasyon yöntemi olan Fenton prosesinde, en güçlü oksidanlardan biri olan hidroksil radikali (OH^{\bullet}) asidik pH şartlarında, katalizör olarak demir (Fe^{2+}) iyonları varlığında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile üretilmektedir. Bu proses oksidasyon ve koagülasyon-flokülasyon işlemlerini bir arada içermektedir. AMD, hem asidik özellikte olduğundan hem de Fe^{2+} iyonlarını içerdiğinden, Fenton prosesi avantajlı ve ekonomik bir yöntem haline gelmektedir. Çalışma optimizasyon, kinetik ve çamur özellikleri belirlenmesi aşamalarından oluşmuştur. Çökeltme süresi olarak 2 saatin yeterli olduğu kabul edilmiştir. En başarılı Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranının ise 1,8 olduğu görülmüştür. Bu şartlar altında AMD'ndeki KOİ %99 civarında giderilmiştir. Ayrıca ağır metal, bulanıklık ve renk değerlerinde de %99'lara varan oldukça yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Çamur özelliklerinin belirlenmesi çalışmasında da 1,8 molar oranı en başarılı verimi sağlayan doz olarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmada KOİ, renk ve bulanıklık parametrelerinin reaksiyon hızları belirlenmiştir. Her üç parametre için reaksiyon derecesinin 1 ve/veya 2 olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Asitli Maden Drenajları, AMD, Fenton, oksidasyon.

ABSTRACT
MS Thesis

TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE (AMD) VIA FENTON PROCESS

Ayşe MAHİROĞLU
Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Supervisor : Asst.Prof.Dr. Esra TARLAN
2006, 127 Pages

Jury: Asst.Prof.Dr. Esra TARLAN
Assoc.Prof.Dr. M.Faik SEVİMLİ
Asst.Prof.Dr. Salih AYDOĞAN

Acid-mine drainages (AMD) are wastewater which contain sulfuric acid, dissolved iron and heavy metals exist. AMD include high pollution matter and low pH. They are potential pollutants for surface and groundwaters, despite the dilution after discharge to these water bodies. Discharging AMD without any pre-treatment causes environmentally significant dangers. In Fenton oxidation process, which is one of the chemical oxidation methods, hydroxyl radical (OH^\bullet), one of the most powerful oxidants, is produced under low pH in the presence of ferrous ion (Fe^{2+}) as catalyst. This method is also combination of oxidation and coagulation-flocculation. Fenton process seems advantageous for the treatment of AMD because of Fe^{2+} content and low pH of AMD. The goal of this investigation is to be determined the performance of Fenton process which is an oxidation method and treatment of belongs to a copper mine. This study has three levels. First of all, the time of precipitation and the optimization of chemical dose were performed. Then system kinetics was searched at optimum condition and reaction degrees were determined. Finally the feature of Fenton sludge which exist in the using of Fenton oxidation was analyzed. In the optimization study, optimum precipitation time was 2 hours and it was seen that optimum Fe^{2+}/H_2O_2 molar ratio was 1,8. Under these conditions high COD at AMD is decreased approximately 99%. In addition %99 removal at heavy metals, turbidity and colour values was obtained. At kinetic study, the reaction speed of COD, colour and turbidity parameters were determined. For each 3 parameters it was seen that reaction degree is 1 and/or 2.

Keywords: Acid Mine Drainages, AMD, Fenton, oxidation.

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleşmesi sırasında bana her türlü desteği veren ve çalışmanın her aşamasında beni yönlendiren sevgili danışmanım Yrd.Doç.Dr. Esra TARLAN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bilgi ve tecrübesinden faydalandığım kıymetli Doç.Dr. M.Faik SEVİMLİ hocama teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmaları sırasında bana her konuda yardımcı olan ve destek veren sevgili hocam Arş.Grv.Zehra YILMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında kullandığım deney düzeneğimi oluşturan sevgili babam Mehmet MAHİROĞLU ve onun şahsında bütün Balgat Endüstri Meslek Lisesi öğretmenlerine teşekkürlerimi sunarım.

Dostlukları, sevgileri ve her zaman yanımda oldukları için Arzu KILIÇ ve Serap POLAT'a sonsuz teşekkürler...

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini ve ilgilerini benden hiç esirgemeyen; özellikle yüksek lisans eğitimimde laboratuvar çalışmam ve tez yazımım sırasında bana sabırla katlanan çok kıymetli ve sevgili aileme özellikle çok teşekkür ediyorum, iyi ki varsınız..

Çevre Mühendisi Ayşe MAHİROĞLU

Konya, 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
KISALTMA ve SEMBOLLER	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Madencilik Faaliyetleri	4
2.1.1. Alkali maden drenajları	9
2.1.2. Asitli maden drenajları	9
2.1.3. Asitli maden drenajlarının arıtma yöntemleri	14
2.1.3.1. Pasif arıtım yöntemleri	15
2.1.3.2. Kimyasal arıtım	18
2.2. Oksidasyon Prosesleri	18
2.2.1. Ozon oksidasyonu	20
2.2.2. Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂) oksidasyonu	21
2.2.3. Fotokatalitik oksidasyon	22
2.2.4. O ₃ /H ₂ O ₂ Oksidasyonu	24
2.2.5. O ₃ /UV Oksidasyonu	24
2.2.6. H ₂ O ₂ /UV prosesi	25
2.2.7. Fenton oksidasyonu	25
2.2.7.1. Fenton oksidasyonuna etki eden faktörler	27
2.2.7.2. Fenton oksidasyonunun modifikasyonları	28
2.2.7.3. Fenton ve modifiye Fenton prosesleri ile yapılan bazı arıtım çalışmaları	29

3. MATERYAL-METOT	32
3.1. Atıksu Özellikleri	32
3.2. Fenton Prosesiyle Artırılabilirlik Çalışmaları	34
3.2.1. Optimizasyon çalışması	34
3.2.2. Kinetik çalışma.....	36
3.2.2.1. Reaksiyon kinetiği.....	36
3.2.2.2. Kinetik çalışmanın AMD üzerinde uygulanması.....	39
3.2.3. Çamur özelliklerinin belirlenmesi çalışması	41
3.3. Fenton Oksidasyonu Uygulaması	44
3.4. Analizler ve Kullanılan Yöntemler	46
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	49
4.1. Seyreltik Nitelikteki AMD ile Yapılan Çalışma	49
4.2. Ham AMD-1 ile Yapılan Çalışmalar	53
4.2.1. Ham AMD-1 için optimizasyon işlemleri.....	54
4.2.1.1. AMD-1’de optimum çökeltme süresi belirlenmesi.....	54
4.2.1.2. AMD-1’de optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi	56
4.2.1.3. AMD-1’de optimum H_2O_2 belirlenmesi	62
4.2.2. AMD-1 ile yapılan kinetik çalışma.....	70
4.2.3. AMD-1 ile yapılan çamur çalışması	72
4.3. Ham AMD-2 ile Yapılan Çalışmalar	75
4.3.1. AMD-2 ile yapılan optimum H_2O_2 belirlenmesi çalışması.....	76
4.3.2. AMD-2 ile yapılan kinetik çalışma.....	84
4.3.3. AMD-2 ile yapılan çamur çalışması	87
4.4. Sistemin Genel Değerlendirmesi	90
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR	93
EK-A	100
EK-B	116

KISALTMA ve SEMBOLLER

Abs	: Absorbans
AKM	: Askıda katı madde
AMD	: Asitli Maden Drenajı
(aq)	: Sulu ortamda
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
Cl ₂	: Klor
cm	: Santimetre
Cu ²⁺	: Bakır
dk	: Dakika
Fe ²⁺	: Demir(II)
Fe ³⁺	: Demir(III)
g	: Gram
h	: Yükseklik
H ⁺	: Hidrojen
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
k'	: Hız sabiti
kg	: Kilogram
KM	: Katı madde içeriği
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
L	: Litre
m	: Metre
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
N	: Normal
NaOH	: Sodyum hidroksit
OH [•]	: Hidroksil radikali
O ₂	: Oksijen
Pt-Co	: Platin-kobalt
R ²	: Korelasyon katsayısı
s	: Saniye
(s)	: Katı
sa	: Saat
t	: Zaman
TKM	: Toplam katı madde
V	: Hacim
W	: Watt
Zn ²⁺	: Çinko
%	: Yüzde

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Madencilik faaliyetlerinden meydana gelen atık türleri	4
Şekil 2.2. Çeşitli asitli maden drenajlarına ait fotoğraflar	13
Şekil 2.3. Yüzey akışlı sulak alanın görünümü.....	15
Şekil 2.4. Yüzey altı akışlı sulak alanın görünümü.....	16
Şekil 3.1. Sıfırıncı dereceden reaksiyonların grafiksel ifadesi.....	37
Şekil 3.2. Birinci dereceden reaksiyonların grafiksel ifadesi.....	37
Şekil 3.3. İkinci dereceden reaksiyonların grafiksel ifadesi	38
Şekil 3.4. Kinetik çalışmada kullanılan musluklu Schott şişesi.....	40
Şekil 3.5. İnterfaz yüksekliğinin zamanla değişimi	42
Şekil 3.6. Kolonda çamur çökeltme işlemi	43
Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan vakum filtre düzeneği.....	44
Şekil 3.8. Jar test düzeneği.....	45
Şekil 3.9. Fenton prosesi çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.....	46
Şekil 3.10. Kalıntı H ₂ O ₂ değerlerinin eşdeğer KOİ miktarları.....	48
Şekil 4.1. Değişen H ₂ O ₂ ve Fe ²⁺ dozlarında Bulanıklık giderim verimleri	50
Şekil 4.2. Değişen H ₂ O ₂ ve Fe ²⁺ dozlarında Renk giderim verimleri.....	50
Şekil 4.3. Değişen H ₂ O ₂ ve Fe ²⁺ dozlarında Kalıntı Fe ²⁺ Kalıntı H ₂ O ₂ oranları....	52
Şekil 4.4. Optimum çökeltme süresi belirlenmesi-elde edilen verimler	55
Şekil 4.5. Optimum çökeltme süresi belirlenmesi-elde edilen verimler	55
Şekil 4.6. Optimum Fe ²⁺ dozu belirlenmesi çalışması-KOİ değerleri	57
Şekil 4.7. Optimum Fe ²⁺ dozu belirlenmesi çalışması-Bulanıklık değerleri	58
Şekil 4.8. Optimum Fe ²⁺ dozu belirlenmesi çalışması-Renk-Abs455 değerleri	59

Şekil 4.9. Optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışması-Kalıntı Fe^{2+} ve Kalıntı H_2O_2 değerleri	60
Şekil 4.10. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-KOİ değerleri.....	64
Şekil 4.11. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-Bulanıklık değerleri.....	65
Şekil 4.12. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-Renk değerleri	66
Şekil 4.13. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-Abs254 ve Abs280	67
Şekil 4.14. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-Kalıntı Fe^{2+} ve Kalıntı H_2O_2 değerleri	68
Şekil 4.15. Farklı molar oranlarda AMD-1 için ÇHI değerleri.....	74
Şekil 4.16. Farklı molar oranlarda AMD-1 için V_s değerleri.....	74
Şekil 4.17. Farklı molar oranlarda AMD-1 için yoğunluk değerleri.....	74
Şekil 4.18. Farklı molar oranlarda AMD-1 için %KM	74
Şekil 4.19. Farklı molar oranlarda AMD-1 için yoğunluk değerleri.....	74
Şekil 4.20. Farklı molar oranlarda AMD-1 için zamana karşı süzülen su hacmi ..	74
Şekil 4.21. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-KOİ değerleri.....	78
Şekil 4.22. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-Bulanıklık değerleri.....	79
Şekil 4.23. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-Renk değerleri	80
Şekil 4.24. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-Abs254 ve Abs280	81
Şekil 4.25. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-Kalıntı Fe^{2+} ve Kalıntı H_2O_2 değerleri	83
Şekil 4.26. Farklı molar oranlarda AMD-2 için ÇHI değerleri.....	88
Şekil 4.27. Farklı molar oranlarda AMD-2 için V_s değerleri.....	88
Şekil 4.28. Farklı molar oranlarda AMD-2 için yoğunluk değerleri.....	88
Şekil 4.29. Farklı molar oranlarda AMD-2 için %KM	88
Şekil 4.30. Farklı molar oranlarda AMD-2 için yoğunluk değerleri.....	88
Şekil 4.31. Farklı molar oranlarda AMD-2 için zamana karşı süzülen su hacmi ..	88

Şekil EA-1. Optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışması-Klorür değerleri	102
Şekil EA-2. Optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışması-Asidite değerleri.....	102
Şekil EA-3. Optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışması-TKM değerleri.....	103
Şekil EA-4. Optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışması- Cu^{2+} değerleri	103
Şekil EA-5. Optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışması- Zn^{2+} değerleri	104
Şekil EA-6. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-Klorür değerleri.....	104
Şekil EA-7. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-Asidite değerleri.....	105
Şekil EA-8. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-TKM değerleri	105
Şekil EA-9. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması- Cu^{2+} değerleri.....	106
Şekil EA-10. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması- Zn^{2+} değerleri.....	106
Şekil EA-11. Kinetik çalışma-KOİ değişimi ve modeli.....	107
Şekil EA-12. Kinetik çalışma- Bulanıklık değişimi ve modeli.....	107
Şekil EA-13. Kinetik çalışma- Renk değişimi ve modeli	107
Şekil EA-14. Kinetik çalışma- Abs254 değişimi ve modeli	108
Şekil EA-15. Kinetik çalışma- Abs280 değişimi ve modeli	108
Şekil EA-16. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri-KOİ reaksiyon grafikleri.....	109
Şekil EA-17. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri- Bulanıklık reaksiyon grafikleri..	110
Şekil EA-18. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri- Renk reaksiyon grafikleri.....	111
Şekil EA-19. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri- Abs254reaksiyon grafikleri.....	112
Şekil EA-20. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri- Abs280reaksiyon grafikleri.....	113
Şekil EA-21. Farklı molar oranlarda kimyasal dozlarıyla Fenton uygulaması sonucu oluşan Fenton çamurunun çökelebilmeye özellikleri	115
Şekil EB-1. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-Klorür değerleri.....	117
Şekil EB-2. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-Asidite değerleri.....	117
Şekil EB-3. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışması-TKM değerleri	118

Şekil EB-4. Optimum H ₂ O ₂ dozu belirlenmesi çalışması-Cu ²⁺ değerleri.....	118
Şekil EB-5. Optimum H ₂ O ₂ dozunu dozu belirlenmesi çalışması- Zn ²⁺ değerleri	119
Şekil EB-6. Kinetik çalışma-KOİ değişimi ve modeli.....	119
Şekil EB-7. Kinetik çalışma- Bulanıklık değişimi ve modeli.....	119
Şekil EB-8. Kinetik çalışma- Renk değişimi ve modeli	120
Şekil EB-9. Kinetik çalışma- Abs254 değişimi ve modeli	120
Şekil EB-10. Kinetik çalışma- Abs280 değişimi ve modeli	120
Şekil EB-11. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri-KOİ reaksiyon grafikleri	121
Şekil EB-12. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri-Bulanıklık reaksiyon grafikleri..	122
Şekil EB-13. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri- Renk reaksiyon grafikleri.....	123
Şekil EB-14. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri- Abs254reaksiyon grafikleri....	124
Şekil EB-15. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri- Abs280reaksiyon grafikleri....	125
Şekil EB-16. Farklı molar oranlarda kimyasal dozlarıyla Fenton uygulaması sonucu oluşan Fenton çamurunun çökebilme özellikleri	127

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Arıtmada kullanılan oksidanların potansiyelleri.....	19
Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan atıksuyun özellikleri.....	34
Çizelge 3.2. Reaksiyon derecelerinin düzey eşitlikleri	38
Çizelge 4.1. Fenton Oksidasyonu Öncesi ve Sonrasında AMD Kompozisyonu ...	52
Çizelge 4.2. En Başarılı H ₂ O ₂ Dozları ve Ulaşılan Verimler.....	53
Çizelge 4.3. Çalışılan Koşullar Arasında En Başarılı Fe ²⁺ ve H ₂ O ₂ Dozları	53
Çizelge 4.4. Fenton oksidasyonu öncesinde ham AMD-1 giriş değerleri.....	54
Çizelge 4.5. Optimum Fe ²⁺ dozu belirlenmesi çalışması-sonuç değerleri.....	56
Çizelge 4.6. Optimum H ₂ O ₂ dozu belirlenmesi çalışması-sonuç değerleri	62
Çizelge 4.7. AMD-1 için en başarılı H ₂ O ₂ dozu ve ulaşılan verimler	70
Çizelge 4.8. Kinetik çalışmada elde edilen sonuç değerleri.....	71
Çizelge 4.9. Kinetik çalışmada belirlenen reaksiyon dereceleri ve k sabitleri.....	72
Çizelge 4.10. AMD-1 için farklı Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ molar oranlarında çamur özellikleri	73
Çizelge 4.11. Fenton oksidasyonu öncesinde ham AMD-2 giriş değerleri.....	76
Çizelge 4.12. Optimum H ₂ O ₂ dozu belirlenmesi çalışması-sonuç değerleri	77
Çizelge 4.13. AMD-1 için en başarılı H ₂ O ₂ dozu ve ulaşılan verimler	84
Çizelge 4.14. Kinetik çalışmada elde edilen sonuç değerleri.....	85
Çizelge 4.15. Kinetik çalışmada belirlenen reaksiyon dereceleri ve k sabitleri.....	86
Çizelge 4.16. AMD-1 için farklı Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ molar oranlarında çamur özellikleri	87
Çizelge 4.17. Farklı iki AMD için elde edilen en başarılı işletme şartları.....	90
Çizelge EA-1. Optimum çökeltme süresi belirlenmesi-analiz sonuçları	101
Çizelge EA-2. Optimum çökeltme süresi belirlenmesi-analiz sonuçları	101
Çizelge EA-3. Kinetik çalışma-reaksiyon denklemleri ile R ² değerleri	114
Çizelge EB-1. Kinetik çalışma-reaksiyon denklemleri ile R ² değerleri.....	126

Gözümün nuruna,

NURULAYN'a...

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Asitli maden drenajları (AMD), sülfürlü cevherlerin madencilik faaliyetleri sırasında meydana gelen kazı faaliyetlerinde, sülfürlerin atmosferik oksijen ve bakteriler tarafından oksitlenerek, sülfürik asit, çözülmüş demir ve ağır metallerin oluşumundan kaynaklanan atıksulardır. Bu atıksular yüksek bulanıklığa ve yüksek konsantrasyonlarda sülfat, demir, kurşun, bakır, nikel, çinko, gümüş, alüminyum, mangan içeriğine sahiptirler. pH değerleri de 7'nin oldukça altındadır (Santos ve ark. 2004; Tsukamoto ve ark. 2004; Ridge ve Seif 2005; Akcil ve Koldas 2006).

Madencilik faaliyetleri sırasında oluşan ve sülfürlü mineralleri içeren atıkların özellikle de atıksuların yönetimi önemli bir problem oluşturmaktadır. AMD'nin bir ön işlemden geçirilmeden alıcı ortama deşarj edilmesi çevresel açıdan önemli risklere neden olmaktadır (Çiftçi ve Akçil 2006). Çünkü AMD deşarj edilerek karıştıkları yeraltı ve yüzey sularını kirletici özelliindedir (Filion 1989). Arıtılmadan bırakıldıkları su kaynaklarını, buralarda seyrelmelerine rağmen iyon içeriğini ve dengesini değışirdiklerinden kirleterek ekosistem dengesine zarar verirler (Dube ve ark. 2005; Filion 1989). AMD içeriğindeki asit, suyun pH'ını düşürür, koroziftir, oluşan demir oksit formları su dibinde bir tabaka oluşturur ve sucul yaşamı olumsuz etkiler.

Asitli maden drenajlarının kirletici özellikleri sebebiyle deşarj edilmeden evvel mutlaka arıtıma tabi tutulmaları gereklidir. Literatürde bu konu ile ilgili pek çok çalışma yer almaktadır (Doya ve Duchesne 2003; Feng ve ark. 2000; Hustwit ve ark. 1992). Daha çok ağır metallerin giderimine yönelik olan bu çalışmalarda pek çok arıtma metodunun yanında oksidasyon çalışmaları da sıkça uygulanmıştır. Ancak daha çok organik maddeye yönelik bir oksidasyon metodu olan Fenton prosesi ile arıtılabilirlik çalışmasına literatürde rastlanmamıştır. AMD ile ilgili çalışmalarda

organik içeriğinden çok asiditesi, ağır metal içeriği ve sülfat baz alınmıştır. Oysa içeriğinde değişen oranlarda da olsa organik maddenin varlığı, buna yönelik oksidasyon proseslerinin ağır metalleri de eş zamanlı giderebilme ihtimali söz konusudur, ancak bu çalışmaya kadar bu durum dikkate alınmamıştır. Bu özelliğiyle, sunulan bu çalışma bilimsel açıdan orijinal ve özgün bir çalışma olarak değerlendirilebilir.

Fenton prosesi, verimli bir şekilde uygulanması için başlangıçta asidik ortam gerektirmektedir. AMD ise kaynağında zaten kendiliğinden asidik olduğu için bu prosesin uygulanmasıyla hem yüksek verimli arıtım sağlanması beklenmekte hem de başlangıçta pH düşürme için ayrıca kimyasal kullanımı ve ayarlama işlemi gerektirmeyen avantajlı bir sonuç doğmaktadır. Ayrıca Fenton prosesinde katalizör olarak kullanılan demir iyonları asitli maden sularında bol miktarda mevcuttur. Bu da yöntemin uygulanması sırasında, gereken ilave Fe^{2+} miktarını düşürmesi ve laboratuvar ve gerçek ölçekli uygulamalarda kolaylık sağlaması beklenen önemli bir faktördür.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, genellikle yüksek kirlilik içeren ve deşarj edildiği su kütlesinde seyrelmesine rağmen kirlenici özelliğine devam eden AMD'nın, bir kimyasal oksidasyon yöntemi olan Fenton prosesi ile arıtılabilirliğinin, sistem kinetiğinin ve çamur özelliklerinin belirlenmesi ve uygulanabilir bir sistem optimizasyonunun yapılmasıdır.

Bu amaç doğrultusunda çalışmanın kapsamı aşağıda verilmiştir:

- Temin edilen atıksuyu karakterize eden parametrelerin analizleri
- Laboratuvar ölçekli reaktörlerde bu atıksuya Fenton oksidasyonu uygulanması

- Fenton uygulamaları sonucunda elde edilen sonuçların verimlere bağılı olarak optimum işletme şartları açısından değerlendirilmesi.
- Belirlenen optimum şartlar altında sistem kinetiğinin deneysel olarak belirlenmesi.
- Fenton uygulamasında çökeltme işlemi sonucunda oluşan Fenton çamurunun özelliklerinin belirlenmesi ve optimize edilen işletme koşullarıyla entegre biçimde değerlendirilerek, belirlenen optimum dozların arıtma çamuru için de optimum koşullar sağladığının doğrulanması.

Literatür incelendiğinde AMD'nin arıtımının genel olarak pasif ve kimyasal arıtım yöntemleri ile yapılmakta olduğu görülmüştür. Pasif arıtımın uygulandığı sistemlerin en önemli dezavantajları uzun bekleme süreleri ve geniş alan gereksinimleridir. Kimyasal arıtım yöntemleri en önemli dezavantajı da kimyasal kullanımıdır, ancak bunlar AMD arıtımında oldukça etkilidir. Bu sebeple de yapılan çalışmalar daha düşük miktarda kimyasal madde kullanımı ile yüksek verime ulaşabilecek, uygulaması kolay sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır.

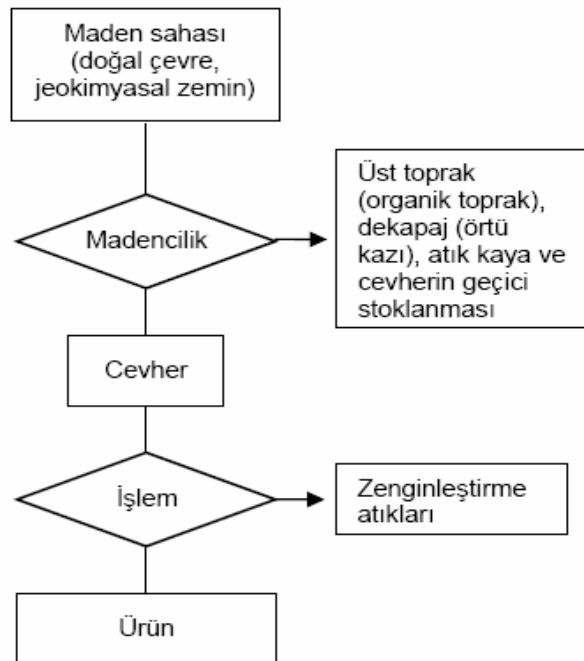
Fenton prosesi (Fenton 1894) "Fenton's reagent" olarak bilinen ve +2 değerlikli demir (Fe^{2+}) ile hidrojen peroksitten (H_2O_2) oluşan kimyasalın varlığında gerçekleştirilen bir seri oksidasyon ve koagülasyon-flokülasyon uygulaması kombinasyonudur. Oksidasyon uygulamalarında en güçlü oksidanlardan biri olan hidroksil radikali (OH^{\bullet}) bu proseste üretilmekte ve kullanılmaktadır (Fenton 1894; Nam ve ark. 2001). Verimli bir şekilde uygulanması için asidik pH şartları (3-4.5) gerektiren Fenton prosesinin, kaynağında zaten asidik olan AMD'na uygulandığı takdirde hem arıtım verimi açısından hem de ekonomik olması sebebiyle son derece avantajlı bir sonuç doğacağı düşüncesinden hareketle bu çalışma gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Madencilik Faaliyetleri

Tüm endüstriyel faaliyetlerde olduğu gibi madenlerin işletilmesi sonucunda da atık niteliğindeki ve çoğu zaman insan sağlığına ve doğaya zararlı olan maddeler açığa çıkmaktadır. Dünyada yaklaşık son on yıldır maden atıklarının hiç bir arıtım işlemine tabi tutulmadan depolandığı havuz ve barajlarda meydana gelen kazaların ciddi çevresel sorunlar oluşturması bu konu üzerindeki çalışmaları yoğunlaştırmıştır.

Maden atıkları; üst toprak, örtü kazı (dekapaj), atık kaya ve cevher zenginleştirme atıklarından meydana gelmektedir. Madencilik faaliyetlerinin farklı aşamalarında ortaya çıkan maden atık türleri ve çıkış aşamaları Şekil 2.1’de gösterilmektedir (Çetiner ve ark. 2006).



Şekil 2.1. Madencilik faaliyetlerinden meydana gelen atık türleri

- ✓ **Üst toprak:** :Faaliyet sona erdikten sonra o alana tekrar serilmek amacıyla yerin en üst tabakasından alınan ve genellikle belli bir alanda depolanan topraktır.

- ✓ **Dekapaj ve atık kaya:** Madene ulaşmak için yapılan ve “örtü kazı” adı verilen işlem sırasında ortamdaki uzaklaştırılan kayaçlar ve yan taşlardır. Bu atık kayaçlar daha sonra dolgu olarak veya inşaat işlerinde kullanılabilir.

- ✓ **Zenginleştirme atıkları:** Çeşitli tekniklerle çıkartılan cevherin zenginleştirilmesi işlemi sonucunda artan değersiz kısımdır. Cevher, maden yatağından çıkartıldıktan sonra, ilk olarak genellikle kırma ve öğütme işlemine tabi tutulur. Daha sonra zenginleştirme işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem; fiziksel, fizikokimyasal ve/veya kimyasal ayırma tekniklerini içerir. Zenginleştirme işlemleri atıklara birçok kimyasal maddenin karışmasına yol açmakta, atıkların çevreye olan olumsuz etkilerini çok yönlü hale getirmektedir. Zenginleştirme tesisinden çıkan ve çöktürme havuzlarına iletilen sular, ekonomik değer taşımayan mineraller ve değerli minerallerden oluşan askıdaki katı maddeleri, çözünmüş katıları, metal iyonlarını, radyoaktif maddeleri, ağır sıvıları, kimyasal reaktifleri ve/veya taşınma esnasında ortamda gerçekleşen reaksiyon ürünlerini içerebilir. Diğer yandan tüm bu süreç boyunca herhangi bir yolla sisteme dahil olan kimyasal maddeler ve cevherin kendisi suyun pH değerini belirler. Çöktürme havuzlarındaki atıksu bir arıtma işlemine tabi tutulmadığı durumlarda alıcı ortama direkt deşarj edilmektedir. Uygulamada genellikle zenginleştirme atıkları, atık havuzlarında veya yığınlar halinde depolanmaktadır. Büyük yığınlar halinde veya büyük havuzlarda depolanan zenginleştirme atıkları, bu yığınların kayması veya havuzların çökmesi sonucu çevre, insan sağlığı ve güvenliği üzerinde ciddi etkilere neden olabilmektedir (Çetiner ve ark. 2006).

- **Madencilik Faaliyetlerinden Kaynaklanan Atıkların Çevreye Olan Etkileri**

- ✓ **Su Kirliliği:** Madencilik faaliyetlerinde atık yönetiminin farklı aşamalarında doğru ve yeterli tedbirler alınmadığı takdirde su kirliliğinin oluşması kaçınılmaz bir sonuçtur. Su kirliliği sorununu önemli kılan başlıca neden suların hareketli olmasıdır. Kirlilik, akıntularla ve nehirler yoluyla yüzeyden taşınabileceği gibi, sızma ve süzülme yoluyla yeraltı sularına karışarak da taşınabilir. Örneğin, yağmur sularının veya madencilik faaliyetleri sonucu oluşan suların atığa sızması atıkta bulunan bazı elementlerin çözünmesine neden olabilir. Bu esnada oluşan kükürt oksitlenerek asit oluşumuna ve böylece ağır metallerin de çözünmesine neden olur. Su kirliliğine sebep olan ağır metaller zehirli maddeler olarak ilk akla gelenlerdir. Tesis atığı içinde bulunan metaller ve diğer elementlerin büyük çoğunluğu canlılar için zehirleyici özellikte maddelerdir. Bunlar arasında özellikle Bor (B), Kadmiyum (Cd), Krom (Cr), Berilyum (Be), Antimon (Sb), Gümüş (Ag), Arsenik (As), Kurşun (Pb), Civa (Hg), Mangan (Mn), Nikel (Ni), Selenyum (Se), Titanyum (T), Uranyum (U), Vanadyum (V), Çinko (Zn) ve Alüminyum (Al) en önemli kirleticiler olarak sayılabilir. Bu maddeler, konsantrasyonlarının sınır değerleri aşması halinde öldürücü etki yapabilirler.
- ✓ **Duraysızlık Sorunları:** Yığınlar halinde veya atık barajlarında depolanan atıkların fiziksel duraylılığı oldukça önemlidir. İnce taneli maden atıkları fiziksel özellikleri açısından suya doygun olduğunda ve basınca maruz kaldığında, harap edici özellikte çamur akışlarına neden olabilirler.

Maden atıklarının su kirliliği ve duraysızlık dışında çevre üzerindeki diğer önemli etkileri; görsel kirlilik, arazi verimliliğinin azalması, ekosistemin bozulması, tozlanma ve erozyondur (Karadeniz 1996; www.ttb.org.tr; www.antimai.org).

- **Maden Atıklarının Bertaraf Edilmesi**

Maden atıkları bertaraf edilirken aşağıdakilerden birinin veya birkaçının gerçekleşmesi amaçlanır:

- ✓ **Yeniden Kullanım:** Madencilikte atık olarak nitelendirilen birçok madde, uygun yerlerde kullanılması durumunda yararlı hammadde olarak değer kazanabilir. Dolayısıyla, atıkların, mümkün olduğu durumlarda yeniden değerlendirmeye imkan tanıyacak şekilde bertaraf edilmesi ve projelerin bu doğrultuda yapılması gerekir.
- ✓ **Tecrit:** Atıkların, doğrudan veya bir etkileşim sonucu çevreyi kirletmesi sözkonusu ise tecrit edilmeleri gerekir.
- ✓ **Katı-Sıvı Ayırımı:** Birçok durumda, çamur şeklindeki atıkların içerdiği katı ve suyun birbirinden ayrılması bertaraf yönteminin ana amaçlarından biridir.
- ✓ **Dolgu Malzemesi:** Özellikle atık kayaçları madencilik faaliyetleri sırasında, çevre düzenlemesinde veya yol yapımı gibi işlerde dolgu malzemesi olarak kullanılmak atık yönetimi ekonomisi yönünden oldukça önemlidir. Değişik boyutlardaki atıklar, madencilik faaliyetleri sırasında, yer altı ocaklarında, atık barajı seti yapımında veya su yollarının düzenlenmesinde dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Madencilik endüstrisinde oldukça yeni bir teknoloji olan macun dolgu (paste fill) sistemi yeraltı madenciliğinde tahkimat teknolojisinin önemli bir parçası olmuştur.

Madencilikte kullanılan atık bertaraf yöntemlerini; atığın türü, uygulanan yöntemin amacı, yeri, yerleşimi, yapım biçimi ve su deşarjı durumuna göre değişik sınıflara ayırmak mümkündür. Atık bertaraf yöntemleri aşağıda verilmektedir (Arol 2002).

• **Yerüstü Bertaraf Yöntemleri:** Setlendirilmiş baraj ve havuzlar, doğaya geri kazandırılan kuru atık depoları, açık ocak çukurları, özel olarak kazılan çukurlar başlıca yerüstü atık bertaraf yöntemleridir.

• **Yeraltı Ocaklarında Atık Bertarafı:** Kazıdolgu ve oda-topuk maden işletme yöntemlerinde gerekli olan dolgu malzemesi atıklardan sağlanabilir. Genellikle suyunu kolay bırakan iri veya kumsu atık kullanılırken son zamanlarda gelişen teknolojiye paralel olarak macun dolgu adı verilen basınçlı filtre ile suyu iyice alınmış çimento katkılı kuru çamurlar da hem tahkimat hem de atık bertarafını aynı anda sağladığı için başarıyla kullanılmaktadır (Arol 2002).

• **Derin Deniz Deşarjı Atık Bertarafı:** Cevher zenginleştirme sonucu meydana gelen atıklar için kullanılan bir yöntemdir. Bu bertaraf yönteminde atıklar deniz veya okyanuslarda kıyıdan uzaktaki derin zonlara bırakılır. Denizin yakın ve derin, yağışın çok, buharlaşmanın az, yerüstü atık bertaraf yöntemlerinin riskli olduğu bölgelerde uygulanır.

• **Nehir ve Göl Deşarjı Atık Bertarafı:** Günümüzde birçok ülkede çevresel duyarlılığın artmasıyla terkedilen bir bertaraf yöntemidir (Arol 2002).

Ülkemizde maden atıklarının çevreye yapmış olduğu olumsuz etkilerinin minimize edilmesi ve kontrol altına alınması yeterli olmasa da “Maden Kanunu”, “ÇED Yönetmeliği”, “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği”, “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği” ve “Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği” ile sağlanmıştır (Çetiner ve ark. 2006).

Madencilik faaliyetleri sırasında oluşan atıkların en önemlisi olarak görülebilecek olan atıksular alkali ve asitli olarak iki grupta incelenebilir.

2.1.1. Alkali maden drenajları

Literatürde alkali maden drenajı; madencilik faaliyetlerinden kaynaklanan, pH değeri 6'dan büyük ve demir konsantrasyonu da 10 mg/L'den az olan maden atıksuları olarak tanımlanmaktadır. Bu atıksular çok az sülfür içerirler ya da içermezler. Az da olsa metal ve organik kirlilik içerirler. Toplam katı madde içerikleri de çok yüksek değildir (Kelly ve ark. 2006; Skousen and Ziemkiewicz 1996). Toksikite ve ağır metal kirliliğine sebep olabilir. Alkali maden drenajı sucul canlıların yaşama alanlarını azaltır. Ayrıca estetik ve ekonomik açıdan çeşitli problemlere de yol açabilir (www.amrclearinghouse.org).

Literatürde alkali maden drenajları hakkında ayrıntılı bir bilgiye rastlanmamıştır.

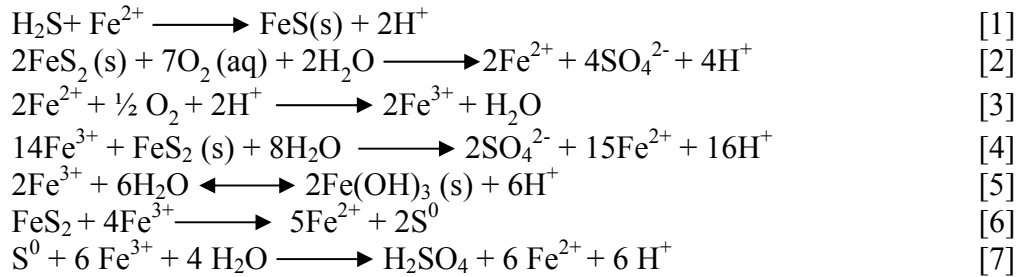
2.1.2. Asitli maden drenajları

Maden atıkları ile ilgili yaygın olarak karşılaşılan ve su kirliliğine neden olan bir diğer çevresel problem asitli maden drenajları (AMD) dır (Çetiner ve ark. 2006).

Asit üretimi:

Maden yataklarının oluşumu sırasında ortamda bulunan kükürt, pH ve ortam potansiyeline bağlı olarak çeşitli metal sülfürlerin oluşumuna neden olur (Reaksiyon 1). Oluşan metal sülfürler çoğunlukla pirit (FeS_2) ve pirotit (FeS) gibi demir sülfürlerdir. Bu bileşikler genellikle kalkopirit (CuFeS_2), galen (PbS) ve sfalerit (ZnS) gibi ekonomik değeri yüksek olan veya arsenopirit (FeAsS_2) gibi düşük değerli diğer sülfürlerle bir arada bulunur (IPPC-Bureau 2004). Madendeki pirit, hava ve su ile karşılaştığında ortamda bulunan çözünmüş oksijeni kullanarak oksitlenebilir ve bu esnada demir iyonları ve sülfürik asit oluşur (Reaksiyon 2) (IPPC-Bureau 2004). Suda yeterli miktarda çözünmüş oksijen bulunması sonucu Fe^{2+} iyonları oluşan asit

yardımıyla Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenir (Reaksiyon 3). Ortam pH'nın yükselmesi ile birlikte Fe^{3+} iyonları hidrolize olur ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ü oluşturur (Reaksiyon 5). Bu esnada oluşan H^+ iyonları ortam pH'nın daha da yükselmesini engeller. Oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ asitli maden drenajına kırmızı-turuncu renk verir. Ortamda bulunan Fe^{3+} iyonları kuvvetli bir oksidandır ve hemen hemen bütün metal sülfürleri çözecek kadar potansiyele sahiptir (0,79V). Fe^{3+} piriti yükseltgeyerek daha fazla Fe^{2+} ve asiditeye sebep olur (Reaksiyon 6, 7). (Mayer ve ark. 2006; Sracek ve ark. 2004; Zagury ve ark. 2006; Vermaak ve ark. 2006; Kalin ve ark. 2005; Akcil ve Koldas 2006; Smith ve ark. 1994).



Reaksiyon 4'te oluşan Fe^{2+} iyonları çözülmüş oksijenle karşılaştığında Reaksiyon 3 gerçekleşir ve oluşan Fe^{3+} asidite ve demir hidroksit çökeleğine sebep olur. Reaksiyonlar sürdükçe, reaksiyon hızının artışı ile sonuçlanan sıcaklık ve asidite artışı meydana gelir (Filion 1989).

Reaksiyon 2'de O_2 direkt kullanılırken Reaksiyon 3'te dolaylı bir kullanım söz konusudur. Bu eşitlikte sülfid oksidasyonuna Fe^{3+} iyonları katkıda bulunur, Reaksiyon 3'te ortamda bulunan çözülmüş oksijen ve H^+ yardımıyla Fe^{3+} iyonları oluşur ve oluşan Fe^{3+} hidrolize uğrayarak Reaksiyon 5'te ($\text{pH} > 3,5$ iken) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak çökelir (IPPC-Bureau 2004).

AMD oluşumu büyük oranda *Thiobacillus ferrooxidans* bakterisinin metabolik aktivitesi sonucudur. Bu bakteri piritin oksidasyonu ile Fe^{3+} ve H^+ oluşumuna neden olmaktadır. Reaksiyon 2 ve 3'te *T. ferrooxidans* katalizör görevi görmekte olup bu olaya doğrudan oksidasyon adı verilir. Bunun sonucundan meydana gelen Reaksiyon 4 ise biyolojik kökenli değildir ve bu olaya dolaylı oksidasyon denir. Fe^{2+} 'nin

Fe³⁺ya dönüşümünü (Reaksiyon 3) göstermektedir. Bu reaksiyon, asit oluşumunda “oksidasyon hızını belirleyen aşama” olarak ifade edilmektedir (Singer ve Strumm 1970).

Reaksiyon 3'teki ürünlerden biri olan Fe³⁺, Reaksiyon 4'te görüldüğü gibi piriti oksitlemekte ve bu reaksiyon sonucu oluşan Fe²⁺, Reaksiyon 3'te indirgeyici olarak rol oynamaktadır. Bu oksidasyon işleminin piritin oksidasyonu ile sınırlanması nedeniyle; oksidasyon için piritin yüzey alanı, reaksiyon hızını belirlemektedir (Kuyucak 2002; Çiftçi ve Akçil 2006).

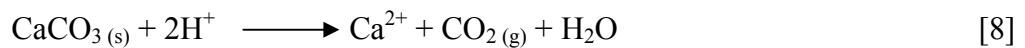
Reaksiyon 6, piritin Fe³⁺ile reaksiyonu sonucu S⁰ oluşumunu göstermektedir. Reaksiyon 7'de oluşan bu S⁰'ın sulu ortamda Fe³⁺ ile reaksiyonu ile oluşan sülfürik asit (H₂SO₄) görülmektedir. Bu reaksiyonu tetikleyen bakteri ise *Thiobacillus thiooxidans* bakterileridir ve genellikle *Ferrobacillus ferrooxidans* ile beraber AMD'nda bulunurlar.

Yukarıda verilen reaksiyonlar sonucunda AMD meydana gelmektedir. Fe³⁺ iyonlarının asidik ortamda diğer metal sülfürleri (ZnS, PbS vs.) çözebilir özelliği nedeniyle sudaki Fe²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ vb. metalik iyonlar ve dolayısıyla da suyun toksik özelliği artmaktadır. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan sülfat iyonu (SO₄²⁻) ise suyun kalitesini bozan diğer bir etmendir (Gökçekuş ve Gökçekuş 1995).

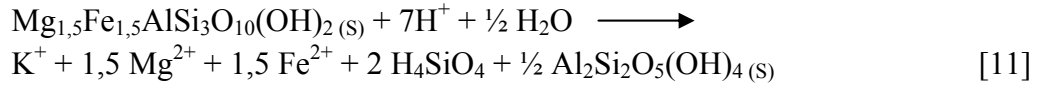
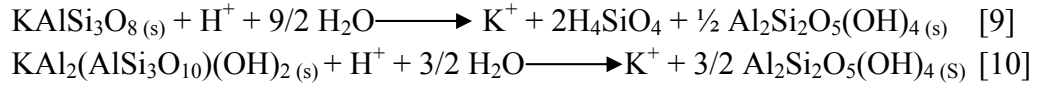
Sülfitin oksidasyon düzeyini, bakteri aktivitesi, pH, oksijen konsantrasyonu, sıcaklık ve farklı sülfidler arasındaki galvanik ekstraksiyon gibi pek çok faktör etkiler (IPPC-Bureau 2004). Ayrıca ortamda su veya hava tükendiğinde pirit oksidasyonu da durur (www.cbrc.nrcce.wvu.edu).

Asit tüketimi:

Maden yatağında karbonatlar gibi tampon mineraller mevcutsa yukarıdaki reaksiyonlarda üretilen asitler tüketilebilir (Reaksiyon 8).



Asit ayrıca karbonatlar dışındaki alumina-silikat (kil) gibi diğer tampon mineraller ile de tüketilebilir (Reaksiyon 9-11).



Ortamda yeterli tampon mineral mevcut değilse veya zamanla tüketildiyse drenaj suyunun pH'sı düşerek daha fazla Fe^{3+} iyonunun oluşmasını sağlayarak ortam potansiyelinin artmasına, çözülmüş metal miktarının yükselmesine neden olur (IPPC-Bureau 2004).

AMD'nin oluşumunu etkileyen faktörler

Ortamda bulunan sülfür minerallerinin tipi, oksijenin varlığı, alkali minerallerin özelliği ve miktarı, AMD'nin oluşumunu etkileyen başlıca faktörlerdir. Ayrıca sıcaklık, pH, ortamdaki sülfürlü ve alkali cevherlerin dağılımı, sülfürlü cevherlerin yüzey alanı ve oksidasyon hızı AMD'nin kontrolünde önemli değişkenlerdir. Bakterilerin katalitik bir rol oynamasından dolayı sıcaklık ve pH mikrobiyal gelişme için belirleyici faktörlerdir. Atık malzemenin tane boyunun küçülmesi, sülfürlü minerallerin yüzey alanının artmasına ve böylece oksidasyonun hızlanmasına neden olmaktadır (Çiftçi ve Akçil 2006). Şekil 2.2'de çeşitli bölgelere ait asitli maden drenajları fotoğrafları görülmektedir.



(a) South Wales'te bir kömür madenine ait asitli maden drenajı
www.earth.cf.ac.uk



(b) South Dakota'dan bir asitli maden drenajı görüntüsü
www.r6.fws.gov



(c) Newyork'ta bir asitli maden drenajı
www.geoimages.berkeley.edu



(d) Bir asitli maden drenajı görüntüsü
www.dep.state.pa.us

Şekil 2.2. Çeşitli asitli maden drenajlarına ait fotoğraflar

AMD'nin çevre ve canlı sağlığına olan zararları

Asitli maden drenajları çevresel açıdan önem taşıyan asidite ve ağır metaller gibi iki önemli kirletici grubunun yanısıra yüksek konsantrasyonlarda organik madde içerir. Bu atıklar arıtılmadan bırakılacak olursa yeraltı sularını ve su kaynaklarını kirleterek canlı hayatına zarar verirler (Filion 1989). İçeriğindeki metaller yüksek toksisiteye sahiptirler ve biyoakümülyasyona eğilimleri nedeniyle tehlikelidir (Dube ve ark. 2005). Asitli maden drenajından kaynaklanan asit, suyun pH'ını düşürür, koroziftir, demir oksit formları su dibinde bir tabaka oluşturur ve sucul yaşamı olumsuz etkiler. AMD'nin içeriğinde yer alan çözünmüş metaller sucul hayat için toksik etkiye sahiptir. Ayrıca karbondioksiti ve osmotik basıncı artırır ve bulanıklığa sebep olur (www.huffrun.org). AMD arıtım maliyetlerini yükseltmenin yanısıra altyapı tesislerinde korozyona da sebep olur (www.amrclearinghouse.org).

2.1.3. Asitli maden drenajlarının arıtma yöntemleri

AMD'nin gideriminde en uygun yöntem, AMD'nı kaynağında önlemek ve/veya kontrol etmektir. Maden artığındaki nötrale edici minerallerin oranının artırılması ve/veya sülfürlü mineraller ile su ve oksijenin temasının kesilmesi ile AMD'nin oluşumu önlenir. Eğer AMD'nin meydana gelmesi engellenemezse, AMD'nin çevreye etkilerini en aza indirmek veya ortadan kaldırmak için kimyasal ve/veya biyolojik bir proses uygulanmalıdır. Böylece meydana gelen asit etkisiz hale getirilir ve metaller uzaklaştırılır veya su standartlarına uygun, kabul edilebilir seviyelere düşürülür.

AMD'nin arıtımı genel olarak pasif ve kimyasal arıtım yöntemleri ile yapılmaktadır.

2.1.3.1. Pasif arıtım yöntemleri

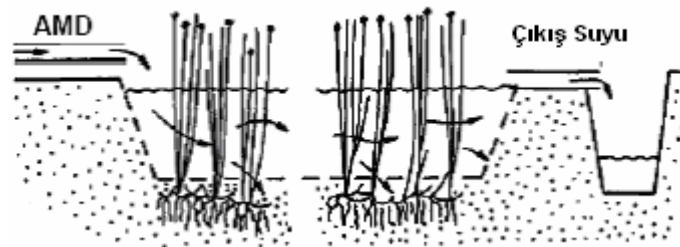
Biyolojik prosesler AMD arıtımında alkali malzemeler ve sülfat indirgeyici bakterilerin kullanıldığı sistemlerdir.

- **Yapay Sulak Alanlar**

Yapay sulak alanlar, ya yüzey akışlı-yüzeyaltı akışlı ya da her ikisinin birlikte kullanıldığı birleşik sulak alanlar olarak sınıflandırılmaktadır. Literatür incelendiğinde aerobik ve anaerobik sulak alanların bir arada kullanıldığı sistemin AMD arıtımında etkili olduğu görülmektedir (Kepler ve McCleary 1997; Gusek ve Wildeman 1995; Costello 2003). Ancak bu sistemlerde metal çökeleklerinin birikimi sözkonusudur. Sulak alanın sürekli işletilmesini sağlamak için bu çökeltilerin sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir (Costello 2003).

- ✓ **Yüzey Akışlı Sulak Alanlar**

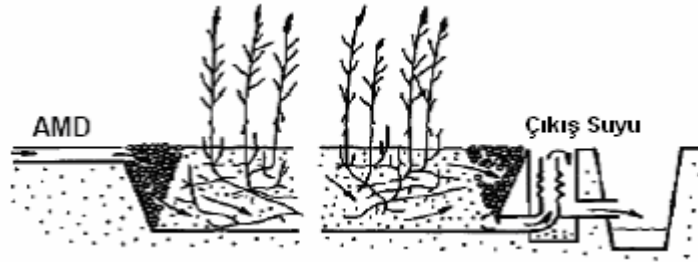
Yüzey akışlı sulak alanlarda, çeşitli oksidasyon reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonların bir sonucu olarak Fe ve Mn gibi metaller oksit veya hidroksit biçiminde çökelmektedir (Hedin ve ark. 1994). Metaller, hareketsiz haldeki organik malzemelerle kompleks bileşikler oluşturabilmekte ve sonuç olarak sistemde tutulmaktadırlar. Bunun yanında sulak alan, bir filtre görevi yapmakta ve askıdaki katıların çökertilmesini arttırmaktadır. Yaklaşık 50 cm derinlikte tasarlanan bu sistem Şekil 2.3'te görülmektedir.



Şekil 2.3. Yüzey akışlı sulak alanının görünümü

✓ **Yüzeyaltı Akışlı Sulak Alanlar**

Yüzey altı akışlı sulak alanlar, genel olarak yüksek konsantrasyonda demir ve alüminyum içeren ve CaCO_3 olarak 300 mg/L'den daha yüksek toplam asiditeye veya 4'den daha düşük bir pH'a sahip AMD suyunu gidermek için kullanılmaktadır (Hedin ve ark. 1994). Yüzey altı akışlı sulak alanlarda arıtım yer altında 30-45 cm derinliğindeki bir bölgede gerçekleşmektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Yüzey altı akışlı sulak alanının görünümü

• **Biyoreaktör Sistemleri**

Bu sistemlerde, sülfatı (SO_4^{-2}) sülfite (S^{-2}) indirmek için sülfat indirgeyici bakteriler kullanılmaktadır (Costello 2003; Tsukamoto ve ark. 2004). Bu sistemde oluşan sülfid, sonradan metal sülfidler gibi iki değerlikli metalleri çöktürmektedir (Postgate 1984; Barnes ve ark. 1992). Biyoreaktör uygulamalarında pH, sıcaklık, anaerobik besinler ve sülfat indirgeyici bakteriler gibi proses parametreleri kontrol edilmektedir (Kuyucak 2002). Sulak alan sistemlerinde olduğu gibi, biyoreaktördeki mikrobiyal aktivite kireçtaşı çözünmesi veya diğer nötralizasyon reaktifleri aracılığıyla (pH nötralizasyonu gibi) inorganik kimyasal reaksiyonlar ile tamamlanmaktadır (Eger ve ark. 1997).

• Geçirgen Biyoreaktif Bariyerler

Bu sistemde, mevcut akiferin bir kısmı kazılmakta ve orijinal malzeme organik bir malzeme ile değiştirilmektedir. Duvarın gözenekliliği önemli bir faktördür. Duvar, suyun akışına imkan verecek şekilde yeterli geçirgenliğe sahip olmalıdır (Waybrant ve ark. 1995). AMD'nın giderimi için tasarlanmış biyoreaktif bariyer sisteminde genel olarak bariyer, kentsel atık, çürümüş yaprak ile karışık gübre ve odun talaşı gibi katı organik maddeden oluşmaktadır (Blowes ve ark. 2000).

• Biyosorpsiyon Sistemleri

Biyosorpsiyon, cansız biyokütle ile metallerin uzaklaştırılması işlemidir. Biyosorpsiyon sistemleri, metal iyonlarının çözeltilerden cansız bakteri, alg, maya ve mantar gibi bir biyolojik malzemeye adsorplanması/absorplanması işlemine dayanmaktadır (MEND 1996; Kratochvil ve Volesky 1998).

Pasif biyolojik giderim sistemlerinin kimyasal yöntemlere göre avantajlı tarafları olmasına karşın bu sistemlerin önemli bir dezavantajı, nisbeten uzun bekleme süresi ve sistem veriminin uygulanacak alanın şartları ile sınırlanmasıdır. Bu sistemlerin performansı yüksek derecede sıcaklığa bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda sistemin performansı düşmektedir. Ayrıca bu sistemlerin performansı, AMD'nın kimyasal bileşimine ve akış hızına da bağlıdır. Sistemin boyutu, yapının basitliği, asitli suyun kimyasal bileşimini ve gerekli besinlerin miktarı ve bulunabilirliği prosesin maliyetini belirlemektedir. Bu yüzden, bu sistemlerde organik madde olarak o bölgede bulunabilir malzemelerin kullanımı önerilmektedir (Çiftçi ve Akçil 2006).

2.1.3.2. Kimyasal arıtım

AMD'nın arıtımı için uygulanan en yaygın arıtım yöntemleri kimyasal yöntemlerdir (Çiftçi ve Akçil 2006). Bu arıtım yöntemleri arasında; kimyasal çöktürme (Matlock ve ark. 2002; Feng ve ark. 2000); elektrokimyasal iyileştirme (Chartrand ve Bunce 2003); nötralizasyon (Polat ve ark. 2002; Doya ve Duchesne 2003); iyon değiştirici ve solvent ekstraksiyonu (Feng ve ark. 2000; Zabban ve ark. 1972); titrasyon (Jenke ve Diebold 1983); fiziksel-kimyasal adsorpsiyon (Webster ve ark. 1998), koagülasyon-flokülasyon veya oksidasyon gibi uygulamalar yer almaktadır (Hilton 1990; Faulkner 1996; Skousen ve ark. 1993; Lilly ve Ziemkiewicz 1992; Sheoran ve Sheoran 2006; Kalin ve ark. 2006; Akcil ve Koldas 2006; Hustwit ve ark. 1992). Ayrıca AMD gideriminde pH'ı yükseltmek için bir baz (kireçtaşı ya da sodyum hidroksit) kullanılmakta ve çözüldüğü metaller çöktürülmektedir (Çiftçi ve Akçil 2006). Bu sistemlerin en önemli dezavantajı kimyasal kullanımıdır, ancak bunlar AMD arıtımında oldukça etkili ve yaygındır. Bu sebeple de yapılan çalışmalar daha düşük miktarda kimyasal madde kullanımı ile yüksek verime ulaşabilecek, uygulaması kolay sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır.

2.2. Oksidasyon Prosesleri

Su ve atıksu arıtımında oksidasyonun kullanılmasının amacı istenmeyen maddelerin oksitlenerek zararsız son ürünlere dönüştürülmesidir (Şengül ve Küçükgül 1997). Oksidasyon prosesi, ortamdaki kimyasal türler arasında elektron transferine dayanan indirgenme-yükseltgenme prosesi olarak da bilinir.

Ayrıca oksitleme proseslerinde, oksitleyiciler ile kirletici biyolojik olarak oksitlenebilir hale dönüştürülebilmektedir. Çizelge 2.1'de çeşitli oksidanların oksitleme kapasitesini ifade eden potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Arıtmada kullanılan oksidanların potansiyelleri

Tür	Oksidasyon potansiyelleri			
	Volt (Aydın 2002)	*EOP, Volt (Metcalf&Eddy, 2003)	Volt (www.epa.gov)	Bağıl oksitleme gücü (Cl ₂ = 1,0) (www.epa.gov)
Flor (gaz halinde)		3,06		
Hidroksil radikali (OH[•])	2,80	2,80	2,8	2,1
Ozon (O₃)	2,07	2,08	2,1	1,5
Hidrojenperoksit(H₂O₂)	1,76	1,78	1,8	1,3
Permanganat (MnO₄⁻)	1,68		1,7	1,2
Hipoklorik asit (HOCl)	1,49	1,49		
Klor (Cl₂)	1,36	1,36	1,4	1,0
Hipobromikasit(HOBr)	1,33			
Brom (Br)	1,07		1,1	0,8
Hipido asit (HOI)	0,99			
Klor dioksit (ClO₂)	0,95	1,27	1,5	1,1
İyot (I)	0,54		0,76	0,54
Oksijen (O₂)	0,40	1,23	1,2	0,9

*EOP: elektrokimyasal oksidasyon potansiyeli

Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi en yüksek oksitleme gücüne sahip olan oksidan flor gazıdır. Ancak bu gaz yüksek toksik etkisinden dolayı arıtmada kullanılmaz. Bu sebeple Çizelge 2.1’deki listeye göre en güçlü oksidan maddenin OH[•] olduğu söylenebilir.

Oksidasyon ile arıtılabilen maddeler organik ve inorganik maddeler olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Organik maddelerden fenoller, aminler, hümik asitler ve diğer renk, tad ve koku oluşturan bileşikler, bakteriler, algler ve toksik bileşiklerin oksidasyon yoluyla giderildiği literatürde yer almaktadır. İnorganik maddelerden ise Mn²⁺, Fe²⁺, S²⁻, CN⁻, SO₄²⁻ oksidasyon prosesleri ile giderilebilmektedir (Akyol 2004).

Yukarıda bahsedilen organik ve inorganik maddelerin oksidasyon prosesleri ile giderilmesinde fenton oksidasyonu, ozon, H₂O₂ ve fotokatalitik oksidasyon gibi

yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca iki veya daha fazla oksidasyon prosesinin birlikte kullanılmasıyla oluşan H₂O₂/UV prosesi, O₃/UV prosesi, O₃/H₂O₂ prosesi gibi ileri oksidasyon prosesleri de uygulanabilmektedir.

2.2.1. Ozon oksidasyonu

Ozon (O₃) havanın oksijeninden elde edilir. Ozonun kimyasal reaksiyonları moleküler yapısıyla yakından ilgilidir. Ozonun oksijen atomlarından birisi kolayca ayrılabilir. Ve ayrılan oksijen atomu kararlı halde değildir. Yani bir oksijen atomu başka bir oksijen atomu ile birleşme eğilimindedir. Bu durum ozonu pratik olarak güçlü bir oksitleyici yapar. Hemen hemen bütün organik maddelerle reaksiyona girecek kadar güçlü bir oksidandır. Altın, platin ve iridyum haricindeki bütün metalleri en yüksek oksidasyon kademelerine kadar oksitleyebilir.

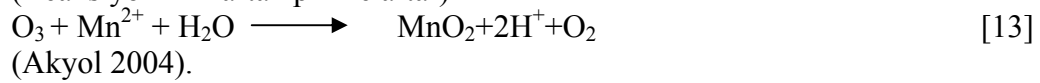
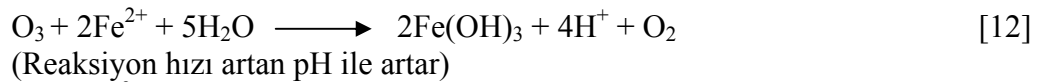
Ozon bu güçlü oksitleme kabiliyetini sıvı çözeltilerde de muhafaza eder. Ozonun sularda oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. pH arttıkça suda çözünen ozon konsantrasyonu azalmaktadır. Ozonun suya transferi ince kabarcıklar sağlanarak olursa ozonun sudaki çözünme derecesi de artmaktadır. Ozon, su ve hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini oluşturur (Akyol 2004; Sevimli ve Sarıkaya 2002).

Ozonun bozunma ürünü olan hidroksil radikallerin oksidasyon potansiyelleri oldukça yüksektir ve hemen bütün organiklerle ve bazı inorganiklerle zincir reaksiyonlar vererek okside ederler. Ozonun bozunması sırasında sadece hidroksil radikalleri meydana gelmez. Birer ara ürün olan hidroperoksit, ozonid iyon, süperoksit iyon ve oksit iyon radikalleri de meydana gelir (Akyol 2004; Esplugas ve ark. 2002).

Ozon; suların dezenfeksiyonu, tat, koku, renk, bulanıklık giderimi, metallerin uzaklaştırılması, bakteri ve virüslerin giderilmesi, nitrit, amonyak, siyanür, organik madde, deterjan, pestisit giderimi, kaynak ve maden suyu şişeleme tesislerinde, gıda

endüstrisinde, endüstriyel atık suların kontrolü ve dezenfeksiyonu için, ayrıca atık su arıtımında biyolojik olarak parçalanamayan endüstri atıklarını parçalanır duruma getirmek için kullanılmaktadır.

Demir, mangan, sülfid, nitrit, siyanür ve amonyum iyonları gibi su ve atıksuda sık rastlanan çözünmüş inorganik maddeler, ozonla hızlı reaksiyonlar verirler ([12] [13]).



2.2.2. Hidrojen peroksit (H₂O₂) oksidasyonu

Hidrojen peroksit (H₂O₂) bilinen en kuvvetli oksitleyicilerden biridir. Diğer oksidan maddelerle bir araya geldiğinde herhangi bir gaz açığa çıkarmaması, ara kademelerde toksik nitelikte başka kimyasal maddelerin oluşumuna yol açmaması ve kimyasal kalıntı bırakmaması nedeniyle kullanımı oldukça güvenlidir.

Koku ve korozyon kontrolü (sülfür bileşiklerini oksitleyerek), organik madde giderimi, siyanür, sülfür bileşikleri, nitrit gibi inorganik kirleticilerin giderimi, ağır metal oksidasyonu, toksisite giderimi ve dezenfeksiyon gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. H₂O₂, tekstil, kağıt, gıda, mineral, madencilik, petrokimya, deterjan gibi endüstrilerin atıksularının arıtılmasında kullanılabilir.

H₂O₂, arıtımda tek başına kullanılabilir gibi, performansı arttırmak için demir gibi katalizör bir madde eklenerek kombine olarak da kullanılabilir. Bu proses ise yukarıda bahsedilen ve bir oksidasyon metodu olan Fenton prosesini oluşturmaktadır (Akyol 2004; Kang ve ark. 1999).

2.2.3. Fotokatalitik oksidasyon

Fotokatalitik oksidasyon, su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan kirletici maddeleri uzaklaştırmak için öne sürülen bir yöntemdir. Esas olarak bu yöntem, suda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığı (UV)'nın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır (Esplugas ve ark. 2002).

Fotokatalitik oksidasyon organik moleküllerin, yarı iletkenler veya hidrojen peroksit gibi çeşitli kimyasal maddelerin, kısa dalga boylu UV ışığı radyasyonu ile okside olarak CO₂ ve H₂O'a dönüşmesi yöntemidir. Parçalanma hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelmektedir. Yani, fotokatalizörler veya hidrojen peroksit kısa dalga boylu UV ışınlarla etkileştiğinde ışığı aktive ederek güçlü bir oksidant olan hidroksil radikallerini üretir ve katalizörün yüzeyi kısmen pozitif yüklü davranır. Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir (Arslan ve ark. 2000).

Fotokatalitik bir sistem; sıvı fazda asılı bulunan yarı iletken partiküllerden ve bu süspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşur. Bir yarı iletken partikül içinde, elektronlar ile dolu olan bir valens bandı (VB) ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, E_g'den daha büyük olduğunda, elektron/boşluk, e⁻_{CB}/h⁺_{VB}, çiftleri oluşur. Yarı iletken ışığı absorbe ettiğinde valens bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına geçerler. Ortamda uygun redoks çiftleri olduğunda bu e⁻/h⁺ çiftleri indirgenme [14] veya yükseltgenme [15] reaksiyonlarını meydana getirirler.



Fotokatalitik oksidasyonda TiO₂, SnO₂, SnO, ZnO, ZnS... gibi çok çeşitli fotokatalizörler kullanılmaktadır. Yarı iletkenler, iletkenlikleri fiziksel koşullardaki

küçük değişimlerle, büyük değişimler gösteren, ancak normal koşullardaki elektriksel iletkenlikleri zayıf olan kovalent katılardır (Akyol 2004; Bauer ve ark. 1999).

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde, genellikle, yarı iletken olarak metal oksit fotokatalizörler kullanılır. Metal oksit yarı iletkenler diğer yarı iletkenlere kıyasla daha pozitif valens bandı potansiyellerine sahiptir. Bu nedenle; metal oksit yarı iletkenler yüksek oksidasyon potansiyellerine sahip boşluklar oluştururlar ve bu şekilde de hemen hemen bütün kimyasal maddeleri oksitleyebilirler. Yarı iletken olarak metal oksitlerin kullanıldığı süspansiyonlarda, ışık etkisi ile OH• radikallerinin oluştuğu, suyun tek elektronlu oksidasyonu dahi mümkün olabilmektedir [16].



Aynı maddenin degradasyonu, değişik yarı iletkenlerin kullanımı ile aynı koşullarda incelendiğinde titanyum dioksitin genellikle en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.

Klasik heterojen katalizörlerde olduğu gibi TiO₂ partiküllerinin büyüklüğü, organik kirleticilerin adsorbsiyonu ve ayrıştırılması için uygun sistemde yüzey alanını ifade eder. Pek çok durumda nano büyüklükte TiO₂ partikülleri kullanılır. Titanyum dioksitin bu yöntem için uygun olmasının değişik nedenleri vardır. Bunlardan en önemlisi; TiO₂'nin zehirsiz oluşu ve suda çözünmeyişidir. Ayrıca, TiO₂'li ortamlarda çok kuvvetli oksitleyici tanecikler oluşur. Fotokatalitik oksidasyon sistemlerinde, meydana gelen aktif taneciklerin üretimi;

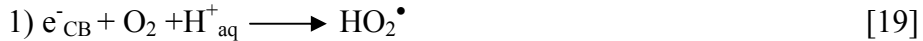
a) Elektron/Boşluk Çifti Oluşumu [17]

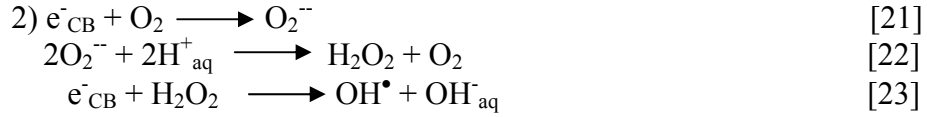


b) Boşluk Yardımıyla Oksitlenme Reaksiyonları [18]



c) Elektronlar Yardımıyla Redüklenme Reaksiyonları [19]-[23]

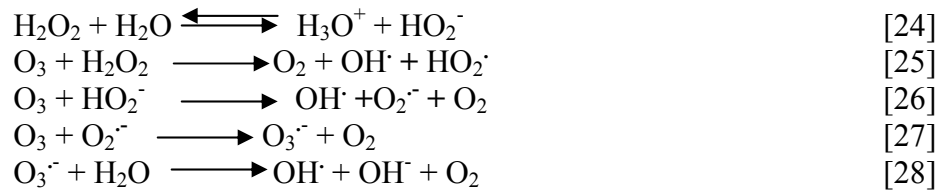




mekanizmalarıyla oluşmaktadır (Akyol 2004).

2.2.4. O₃/H₂O₂ Oksidasyonu

Zayıf bir asit olan hidrojen peroksit suda kısmi olarak çözünerek hidro peroksit iyonuna (HO₂⁻) dönüşür. H₂O₂ iyonları ozonla yavaş reaksiyon verirler ancak hidro peroksit iyonu oldukça reaktiftir ([24]-[28]).



Ozon kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyon prosesine H₂O₂ eklenmesi, hidroksil radikalinin oluşumunu arttırmaktadır (Metcalf&Eddy 2003; Esplugas ve ark. 2002).

2.2.5. O₃/UV Oksidasyonu

Hem gaz hem de sıvı fazda ozon UV radyasyonunu adsorbe eder. UV ışığının varlığında ozonun sudaki bozunması; hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek ve UV ışığı ile fotoliz yoluyla gerçekleşir ([29]-[31]).



Suyun pH'ı arttıkça UV'nin etkisi azalmaktadır. Bazik şartlardaki çözeltide ozonun bozunması ise hidroksil iyonu katkısı ile olmaktadır. UV ışığının yoğunluğunun artırılması da ozon bozulma hızını artırır (Metcalf&Eddy 2003; Esplugas ve ark. 2002; Benitez ve ark. 2000).

2.2.6. H₂O₂/UV prosesi

H₂O₂ 290 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip UV ışığı ile etkileşip ısı bozunma tepkimesi vererek hidroksil radikallerini oluşturur [32].



Bu tepkime pH'a, H₂O₂ konsantrasyonuna, UV ışımaya süresi ve yoğunluğuna bağlıdır. Alkali koşullarda H₂O₂'nin ısı bozunması artmakta ayrıca UV ışımaya süresi ve yoğunluğun artması da oksidasyon verimini arttırmaktadır. H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek H₂O ve O₂ oluşması artmaktadır (Benitez ve ark. 2000).

H₂O₂'nin suda kolay çözünür olması, ısı kararlılığı yatırım maliyetinin düşüklüğü ve kolay işletilebilir olması bu prosesin sağladığı kolaylıklardan bazılarıdır (Akyol 2004). Proses, yeraltı sularının, endüstriyel atıksuların, sızıntı sularının, içme sularının ve endüstriyel geri kullanım sularının artırılmasında kullanılmaktadır (Metcalf&Eddy 2003).

2.2.7. Fenton oksidasyonu

OH[•] kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlar ile üretilmektedir ve en yaygın kullanılan kimyasal proses Fenton prosesidir. 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından keşfedilen ve daha sonra "Fenton Reagent" olarak adlandırılan Fenton prosesi

1960'lı yıllardan itibaren toksik organiklerin parçalanması amacıyla bir oksidasyon prosesi olarak uygulanmaya başlamıştır (Aydın 2002). Fenton arıtımı, oksidasyon ve koagülasyonu birleştirmiş olma avantajını taşımaktadır. Bu yöntem atıksuda bulunan kirleticilerin oksidasyon yoluyla arıtımının yanı sıra koagülasyon yoluyla da ikinci bir giderimini sağlamaktadır. Oksidasyon ve koagülasyonu birleştiren Fenton arıtımı bu sebepten ötürü çift arıtım etkisine sahiptir (Gülkaya 2000).

Fenton oksidasyonu fenolik atıkların, evsel atıksulardaki kalıcı organiklerin ve biyolojik olarak parçalanamayan endüstriyel atıkların doğrudan oksidasyonu amacıyla da kullanılmıştır (Tang ve Tassos 1997). Ayrıca reaktif, dispers, asit, direkt ve bazik boyar maddelerin kullanıldığı endüstri atıksularındaki oluşan rengin gideriminde, bununla birlikte yüksek organik madde içeriğine sahip atıksuların olduğu endüstriyel proseslerde KOİ gideriminde ve katı atık deponi sahalarında oluşan sızıntı sularında KOİ gideriminde Fenton prosesinin verimli bir metot olduğu sonucuna varılmıştır (Külünk 2000; Arıcı 2000).

Fenton prosesi Fe^{2+} ve H_2O_2 karışımının varlığında gerçekleştirilen bir seri oksidasyon ve koagülasyon-flokülasyon uygulamasıdır (Fenton 1894; Nam ve ark. 2001; Yoon ve ark. 1998). Fenton prosesinde önce H_2O_2 'in, Fe^{2+} katalizörlüğünde, asidik bir ortam içerisinde OH^\bullet oluşturabilmesi özelliğinden yararlanılmaktadır ve bu şartlar altında aşağıdaki kompleks redoks reaksiyonları basamaklar halinde gerçekleşmektedir (Reaksiyon 33-39)(Chamarro 2001; Kitis ve ark. 1999).



Bu reaksiyonların ardından pH değerinin 7-8'e kadar yükseltilmesi sonucu floklaşma ve oluşan flokların çökmesi ile işlem tamamlanır.

Fenton metoduyla yapılan arıtma işlemi aşağıdaki sırada gerçekleşir:

- Başlangıçta asidik koşullar sağlanır. Bunun için uygun pH aralığı 2-5 arasındadır.
- Önce Fe^{2+} tuzları, sonra hidrojen peroksit ilave edilerek hidroksil radikalleri oluşturulur. Oksidasyonla organik yüksek moleküllü maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşür. Fe^{2+} bu esnada Fe^{3+} 'e yükseltgenir.
- Reaksiyondan sonra kireç veya sodyum hidroksit ile nötralizasyon yapılarak ortam pH'ı $Fe-OOH^{2+}$ floklarının en uygun çökebilme aralığı olan pH=7-8'e getirilir.
- Nötralizasyon sonrasında ortamdaki Fe^{3+} floklarının yeterince çökebilmesinin temin edildiği bir bekleme süresinin sonunda oluşan duru faz çamurdan ayrılır (Yoon ve ark. 1998; Kitiş ve ark. 1999; Huang ve ark. 2001).

2.2.7.1. Fenton oksidasyonuna etki eden faktörler

Sıcaklık, pH, demir sülfat ve hidrojen peroksit miktarlarındaki değişiklikler Fenton prosesinin arıtma verimliliğini etkileyen parametrelerdir (Aydın 2002; Walling 1975; Bishop ve ark. 1968).

Sıcaklığın etkisi: Yüksek sıcaklıkta kirlilik giderme düşük sıcaklıktakinden daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık hidrojen peroksitin dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalır. Fenton prosesinde 30°C veya 40°C sıcaklık iyi bir seçimdir.

pH'in etkisi: Asidik koşullarda redoks sistemi daha iyi işlemektedir. pH değeri 3,5'tan düşük olduğu zaman H_2O_2 ve Fe^{2+} daha karardır. Fe^{2+} iyonları pH 4'ten yüksek olduğunda kararsızdır ve kolayca demir hidroksit kompleksleri üretmeye meyilli demir iyonları oluştururlar. Yüksek pH'ta H_2O_2 oksitleme yeteneği azaldığından kararsızdır. Fe^{2+} iyonları ve H_2O_2 kararsızlığı redoks sistemini ve sistemin verimini etkilemektedir.

Fe^{2+} iyonu dozunun etkisi: Fe^{2+} iyonu dozunun artması veya azalması sistem verimi üzerinde etkilidir. Yeterli H_2O_2 'in bulunduğu ortamlarda daha yüksek dozaj daha iyi etki demektir. Fe^{2+} iyonu dozunun artması, redoks reaksiyonunun tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olur.

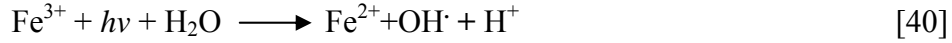
H_2O_2 dozunun etkisi: Yeterli Fe^{2+} 'nin bulunması hali için hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında kirlilik giderme verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür. Arıtılmış suda H_2O_2 kalması girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır. Yüksek miktarda H_2O_2 'in suda bulunması yüksek KOİ demektir.

2.2.7.2. Fenton oksidasyonunun modifikasyonları

Son yıllarda Fenton prosesinin verimini artırmak ve maliyetini azaltmak amacıyla bir takım modifikasyonlar geliştirilmiştir. Bunlar:

- Foto-Fenton (FF)
- Elektro-Fenton (EF)

Foto-Fenton Prosesi: Fenton oksidasyonunun bu modifikasyonunda katalizör olarak UV ışınları kullanılmaktadır. Bu sistemde UV ışınları Fenton reaksiyonlarına hız kazandırmakta ve Fe^{+3} türlerinin fotoindirgenmesi sonucu Fe^{+2} miktarının artmasına yardımcı olmaktadır (Brillas ve ark. 2003). Maksimum absorpsiyon dalga boyunun 400 nm'den daha düşük olması nedeniyle aşağıdaki reaksiyon UV ışınlarının mevcudiyeti halinde gerçekleşmektedir (Reaksiyon 40) (Xie ve ark. 2000).



Elektro-Fenton Prosesi: Fenton prosesinin ikinci modifikasyonu elektro-Fenton (EF) olarak adlandırılmaktadır ve üç farklı türü mevcuttur.

- ✓ EF- H₂O₂ : Bu türde katot üzerinde oksijenden iki elektron indirgenmesiyle elde edilen H₂O₂ ve sisteme ilave edilen Fe²⁺ kullanılmaktadır.
- ✓ EF-Feox : Bu türde sistemin Fe²⁺ ihtiyacı anot tarafından demirin oksidasyonu yoluyla üretilmekte ve H₂O₂ sisteme dışarıdan verilmektedir.
- ✓ Fenton çamuru yeniden işleme (FSR): Bu sistem bir Fenton reaktörü ve demir hidroksit çamurunun demir iyonlarına indirgendiği bir elektrolitik hücreden oluşmaktadır (Chou ve ark. 1999).

EF uygulamalarının en önemli avantajı düşük çamur miktarı ve kimyasal ihtiyacı olmakla birlikte uygun elektrod seçimi ve enerji ihtiyacı önemli konulardır.

2.2.7.3. Fenton ve modifiye Fenton prosesleri ile yapılan bazı arıtım çalışmaları

Literatür incelendiğinde Fenton oksidasyonunun pek çok kirletici parametrenin arıtımı için kullanılmış olduğu görülmektedir. Dutta ve ark. (2001) metilen mavisinin Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğini araştırdıkları çalışmalarında Fe²⁺/H₂O₂ oranını 1/1 (mol/mol) olarak belirlemişlerdir. Çalışmada pH = 2,2- 2,6 iken 1 sa sonunda boya giderimi %98'den fazla ve KOİ giderimi de %81 olarak bulunmuştur.

Lin ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada aniyonik alkil benzen sülfonat (ABS) ve lineer alkil benzen sülfonat (LAS) içeren evsel ve endüstriyel deterjan atıksularının Fenton metodu ile arıtımını incelemiştir. Kinetik çalışmanın da yer aldığı çalışmalarının sonucunda optimum Fe²⁺ dozu = 90 mg/L, optimum H₂O₂ dozu = 60

mg/L, arıtma süresi = 50 dk ve optimum pH = 3 olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında ABS ve LAS giderimi %95'in üzerinde gerçekleşmiştir.

Kang ve ark. (2000) tekstil atıksularındaki rengin giderimi için foto-Fenton metodunu denemişlerdir. Bu çalışmada 30 dk'lık bir reaksiyon süresi sonunda %96'lık bir renk giderim verimi elde edilmiş, ancak KOİ giderim verimi %36'larda kalmıştır. Optimum pH = 3-5, optimum Fe^{2+} dozu = 20 mg/L, optimum H_2O_2 dozu = 100 mg/L olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen en başarılı UV ışık şiddeti de 64 W değerindedir.

Saltmiras ve ark. (2000) Etilen Thioura'yı (ETU) anodik Fenton, elektrokimyasal Fenton ve klasik Fentonla arıtmaya çalışmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda en iyi verimin anodik Fenton uygulamasında elde edildiği görülmüştür. Bulunan optimum Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranı: 1/10'dur. Ayrıca ETU'nun anodik Fenton ve elektrokimyasal Fenton ile gideriminde reaksiyon sıfıncı derece bir reaksiyon olarak bulunmuştur.

Huang ve ark. (1999) petrokimyasal atıksuların ileri arıtımında elektro-Fenton yönteminin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Aynı zamanda klasik Fentonu da denemişler ve sonuçları mukayese etmişlerdir. İki oksidasyon uygulamasında da aynı koşullar altında arıtım çalışması gerçekleştirilmiştir. $Fe^{2+} = 1200$ mg/L, $H_2O_2 = 600$ mg/L ve pH = 3,5 civarında uygulanan klasik Fenton oksidasyonunda KOİ giderimi %35 bulunurken bu değer elektro-Fenton oksidasyonunda da %86'ya çıkmıştır.

Huang ve ark. (2001) yaptıkları bir çalışmada yüksek kirlilik içeren bir atıksuyun elektro-Fentonla arıtımını incelemişler ve %98 civarında bir KOİ giderim verimi elde etmişlerdir.

Lau ve ark. (2001) klasik Fenton oksidasyonu ile sızıntı suyunun arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda 1 g KOİ başına 0,28 g Fe^{2+} ve 0,18 g H_2O_2 kullanılmasını önermişlerdir. Ayrıca optimum Fe^{2+} dozu = 300 mg/L ve

optimum H_2O_2 dozu = 200 mg/L bulunmuştur. Bu şartlar altında giriş KOİ değeri 15700 mg/L iken çıkış KOİ değeri 447 mg/L'ye kadar düşmüştür.

Yu ve ark. (1998) Fenton prosesi ile 4,4'-diaminostilben-2,2'-disülfonik asit içeren atıksuyun arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Optimum Fe^{2+} dozu = 150 mg/L ve optimum H_2O_2 dozu = 2000 mg/L bulunmuştur. Bu şartlar altında KOİ gideriminde %90 ve renk gideriminde de %95 civarında verimler elde edilmiştir.

Sheu ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada üretim sırasında kostik kullanan bir Olefin tesisi atıksuyunun arıtımı incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen optimum pH = 1,8-2,4 olmuştur. Ayrıca optimum reaksiyon süresi = 50 dak, optimum T = 90°C, optimum Fe^{2+} dozu = 100 mg/L ve optimum H_2O_2 /KOİ oranı = 1,1 olarak bulunmuştur. Elde edilen KOİ giderim verimi ise %99,5'in üzerindedir.

3. MATERYAL-METOT

3.1. Çalışmalarda Kullanılan Atıksu ve Özellikleri

Asitli maden drenajları (AMD)'nin Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği üzerine yapılmış olan bu çalışmada bir bakır madeninden temin edilen farklı kirlilik yüküne sahip iki adet AMD numunesi kullanılmıştır. Atıksuyun temin edildiği tesiste açık ve kapalı işletme olarak iki şekilde üretim yapılmaktadır. Tesiste kalkopirit ($CuFeS_2$) ve pirit (FeS_2) üretilmektedir. Ancak piritin ticari açıdan sülfürik asit (H_2SO_4) üretimi dışında pek bir önemi olmadığı için ekonomik değer taşıyan mineral $CuFeS_2$ 'dir. Yeraltı üretimi esnasında kazılan bölümden cevher çıkarıldıktan sonra oluşan boşluğa yeraltı suyu dolmaktadır. Bu su yeraltında çeşitli bölgelerde toplanıp pompalar yardımıyla dışarı atılmaktadır. Çalışmada kullanılan atıksu dışarı atılan bu sudan temin edilmiştir. Tesisin atıksu debisiyle ilgili kesin bir değer vermek zor olmakla birlikte mevsimlere ve çalışma şartlarına göre değişken olduğunu söylemek mümkündür. Bölgenin yağış alma durumuyla bağlantılı olarak ilkbahar ve sonbahar aylarında tesiste yüksek debide atıksu oluşurken yaz ve kış aylarında debi azalmaktadır.

Çalışmaya bir hazırlık olması açısından bir de bu AMD numunelerinden bir tanesi laboratuvar ortamında, madenden drenaja verildikten sonra suların karıştığı doğal su kütlelerini temsil eder nitelikte yaklaşık yüz kat seyreltilmiş ve Fenton oksidasyonunun AMD'na uygulanabilirliği öncelikle bu atıksu üzerinde incelenmiştir. Çalışmada kullanılan asitli maden atıksuyunun karakteristiği Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Tesisten iki farklı zamanda alınan AMD örneklerinin kompozisyonlarının farklı olması sebebiyle örnekler AMD-1 ve AMD-2 olarak isimlendirilmiş; Fenton çalışmaları öncelikle AMD-1 ile yapıldıktan sonra bulgulardan yararlanılarak optimum koşullar, yakın aralığında AMD-2 üzerinde denenmiştir.

AMD çok değişken özellikler sergileyebilmektedir. Bu nedenle AMD'nin içinde bulundurduğu kirletici parametrelerin konsantrasyonları geniş bir aralıkta yer almaktadır. Çizelge 3.1'de arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılan AMD'nin kompozisyonu görülmektedir. Literatür incelendiğinde yapılan AMD karakterizasyonu çalışmalarında incelenen parametrelerin ağır metaller, SO_4^{2-} , asidite ve pH olduğu görülmüştür. Bu çalışmada yapılan karakterizasyon çalışmasında, adı geçen parametrelere ait değerler literatürle uyumlu bir aralıktadır. Çalışma kapsamında literatüre ilave olarak başka parametreler de kontrol edilmiştir. Bunların en önemlilerinden biri olan ve arıtılabilirlik çalışmalarında dikkatle takip edilen kirletici parametre KOİ'dir. Bu parametre daha önce yapılan çalışmalarda izlenmemesine rağmen AMD için önemli miktarda kirlilik konsantrasyonuna sahiptir. KOİ içeriğinin AMD'nin tipik bileşenlerinden olan demir iyonlarının farklı bileşiklerinden veya demirin oksidasyonunda rol oynayan demir bakterilerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi ham AMD'nin pH değeri Fenton oksidasyonu için gereken asidik ortam koşulunu sağlamaktadır. Ayrıca Fenton oksidasyonunda katalizör görevi yapan demir(II) iyonları (Fe^{2+}) da atıksu içinde bol miktarda bulunmaktadır.

Bakır madeninden temin edilen ham AMD numunelerinin birinde gözle görülür şekilde bir yağ-gres dikkati çekmiştir. Bu yüzden bu parametreye de bakılmıştır. Ancak Fenton oksidasyonunun öncesinde AMD numunesi yaklaşık 3-4 saat süreyle çökelmeye bırakılmıştır. Bu işlem oksidasyon öncesi bir kum ve yağ tutucu ünitesi uygulaması şeklinde yapılmıştır. Çökeltme sonunda üst kısımda biriken yağ-gres yüzeyden sıyrılmış, Fenton oksidasyonu kalan sıvıya uygulanmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan atıksuyun özellikleri

Parametre	Ham AMD	Seyreltik AMD
pH	2,11-4.8	4
KOI, mg/L	2020-6125	25
Bulanıklık, NTU	1030-1160	31
Renk, Pt-Co	2100-3600	53
Abs455	0,92-2,2	-
Klorür, mg/L	3300-10500	-
Asidite, mg CaCO ₃ /L	7600-10600	350
TKM, mg/L	6100-7000	-
Sülfat (SO ₄), mg/L	6700	65
Yağ-Gres, mg/L	165-355	-
Abs254	1,286-1,623	-
Abs280	1,206-4	-
Fe ²⁺ , mg/L	120-580	6,1
Cu ²⁺ , mg/L	5,4-7,5	0,06
Zn ²⁺ , mg/L	38-43	0,4

3.2. Fenton Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları

Özellikleri belirlenen AMD örneklerine yapılacak olan Fenton uygulaması üç ana hedef üzerine kurulmuştur:

- Optimizasyon çalışması,
- Kinetik çalışma,
- Çamur özelliklerinin belirlenmesi çalışması.

3.2.1. Optimizasyon çalışması

AMD'nin karakterizasyon çalışması tamamlandıktan sonra Fenton oksidasyonu uygulanarak optimizasyon çalışması yapılmıştır. Literatürde Fenton uygulamalarında laboratuvar ölçekli çalışmalarda pH, çökeltme süresi, Fe²⁺ ve H₂O₂ dozları için optimizasyon çalışmalarının yapıldığı bildirilmektedir. Bu çalışma kapsamında optimizasyon denemeleri aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

- ***pH optimizasyonu:*** Literatürden elde edilen bilgiye göre Fenton oksidasyonu için belirlenen optimum pH, 2,5-4 aralığındadır. Bu çalışmada kullanılmış olan AMD ise asidik olduğundan optimum pH belirlenmesi yapılmamış; arıtım işleminin suyun orijinal pH'ı ile ne derecede gerçekleştiği değerlendirilmiştir.
- ***Çökeltme süresi optimizasyonu:*** Başlangıçta sabit bir Fe^{2+} ve H_2O_2 kabul edilerek reaktörlere dozlanmış ve oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonundaki çökeltme aşamasında 24 saat boyunca farklı sürelerde üst yüzey suyundan alınan numunelerde karakterizasyon işleminin yapıldığı parametreler analizlenmiştir. Her bir çökeltme süresi sonunda elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile bir optimum çökeltme süresi belirlenmiş ve çalışmanın sonraki kısmında bu süre kullanılmıştır.
- ***Fe^{2+} dozu optimizasyonu:*** H_2O_2 dozu sabit tutularak her bir reaktöre farklı miktarlarda Fe^{2+} uygulanarak (ayrıca atıksuda bulunan Fe^{2+} 'nin kullanılabilirliğini incelemek için reaktörlerden birine hiç Fe^{2+} dozlaması yapılmamıştır) oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Çökeltme sonunda üst faz alınmış ve KOİ, Bulanıklık, Renk, rengi karakterize etmek üzere Abs455 değeri, Abs254 ve Abs280 değerleri, Klorür, Asidite, Toplam katı madde, Yağ-gres, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Kalıntı Fe^{2+} , Kalıntı H_2O_2 analizleri yapılmıştır. Her bir Fe^{2+} dozu için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile bir optimum doz belirlenmiştir.
- ***H_2O_2 dozu optimizasyonu:*** Bir önceki aşamada belirlenen optimum Fe^{2+} dozu sabit tutularak her reaktöre farklı miktarlarda H_2O_2 dozlanmış ve aynı işlem sırası takip edilerek optimum H_2O_2 dozu belirlenmiştir.

3.2.2. Kinetik çalışma

3.2.2.1. Reaksiyon kinetiği

Maddenin korunumu ve kütle dengesi prensiplerinden hareketle herhangi bir maddenin bir ortamda zamana bağlı olarak kütlede veya hacminde meydana gelen değişiklik reaksiyon düzey eşitliği (Reaksiyon 41) ile ifade edilir (Metcalf&Eddy 2003).

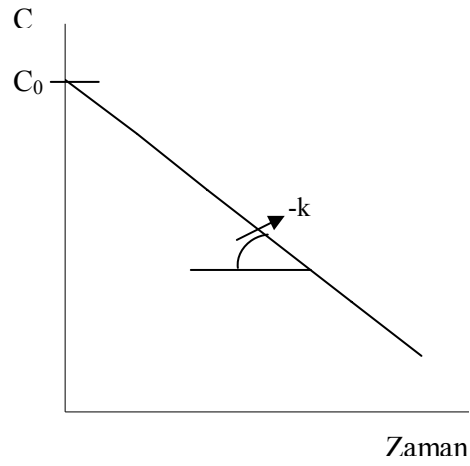
$$\frac{dc}{dt} = r \quad [41]$$

r : reaksiyon düzeyi

Reaksiyonlar sıfırcı, birinci veya ikinci derece olmak üzere üç düzeyde gerçekleşebilmektedir. Bu üç derece reaksiyonun dışında ara dereceli reaksiyonlar da var olmakla birlikte bu tür reaksiyonlar çok yaygın görülmemektedir. Çevre mühendisliği uygulamalarında karşılaşılan reaksiyonlar genellikle birinci derece reaksiyonlardır. Ancak ikinci derece reaksiyonlar da sıklıkla karşılaşılan reaksiyonlar arasındadır.

➤ *Sıfırcı derece reaksiyonlar:*

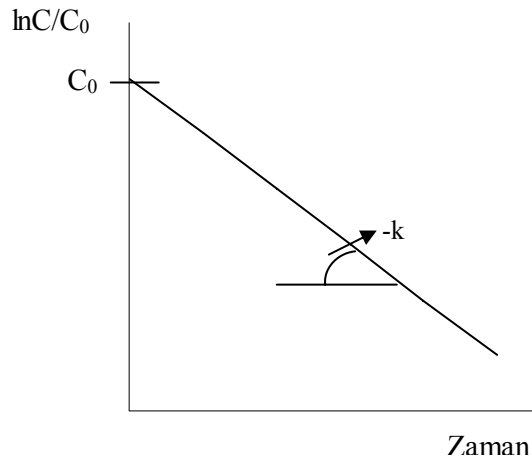
Doğadaki değişimlerin, özellikle fiziksel değişimlerin birçoğu sabit düzeyde gerçekleşmektedir. Birim zamandaki değişim miktarı hep aynıdır. Bu durum matematiksel olarak sıfırcı dereceden reaksiyon düzey eşitliği ile ifade edilir (Çizelge 3.2). Bu tür reaksiyonların grafiksel ifadesi Şekil 3.1'de gösterilmiştir (Metcalf&Eddy 2003).



Şekil 3.1. Sıfırıncı dereceden reaksiyonların grafiksel ifadesi

➤ *Birinci dereceden reaksiyonlar:*

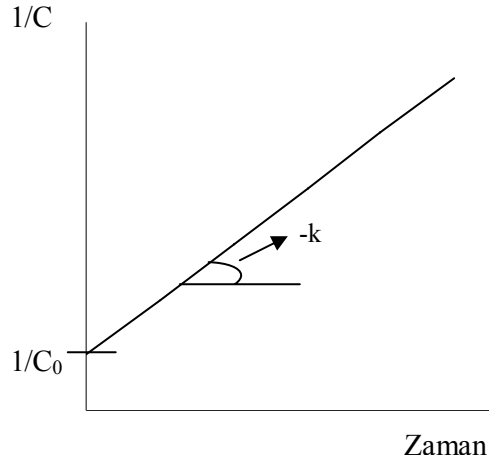
Bir bileşende zaman içinde meydana gelen artma ya da azalma şeklindeki değişimin o bileşenin ortamda bulunduğu miktarla doğru orantılı olması birinci dereceden reaksiyon olarak tanımlanmaktadır. Birinci derece reaksiyonun düzey eşitliği Çizelge 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.2’de ise bu tip reaksiyonlara ait genel grafik görülmektedir (Metcalf&Eddy 2003).



Şekil 3.2. Birinci dereceden reaksiyonların grafiksel ifadesi

İkinci dereceden reaksiyonlar:

Bir bileşende zamana bağlı olarak meydana gelen değişimin o bileşenin ortamdaki miktarının karesiyle doğru orantılı olduğu yani reaksiyon hızının önemli ölçüde ortamdaki madde miktarına bağlı olduğu reaksiyonlar ikinci dereceden reaksiyonlar olarak tanımlanmaktadır (Çizelge 3.2). Şekil 3.3'te bu tür reaksiyonlara ait genel grafik yer almaktadır (Metcalf&Eddy 2003).



Şekil 3.3. İkinci dereceden reaksiyonların grafiksel ifadesi

Çizelge 3.2. Reaksiyon derecelerinin düzey eşitlikleri

Reaksiyon derecesi	Reaksiyon eşitliği	İntegrasyon sonucu reaksiyon eşitliği
0.	$r = dC/dt = k$	$C - C_0 = -kt$
1.	$r = dC/dt = kC$	$\ln (C/C_0) = kt$
2.	$r = dC/dt = kC^2$	$(1/C) - (1/C_0) = kt$

r : Reaksiyon düzeyi

C: Konsantrasyon

C₀: Başlangıç konsantrasyonu

t : Zaman

k: Hız sabiti, (1/Zaman)

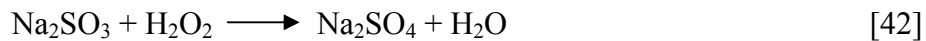
(Metcalf&Eddy 2003).

Doğada gerçekleşen reaksiyonların genelinde bu üç derece görülmekle birlikte ara dereceler ile de nadir de olsa karşılaşılabilmektedir.

Reaksiyon kinetiği çalışmalarında derece ve hız sabitinin belirlenebilmesi amacıyla sıfırıncı, birinci ve ikinci derece için doğrusallaştırılmış eşitliklerden yararlanılarak grafikler çizilir. Birinci derece reaksiyonlar tek bileşenli sistemlerde görülürken ikinci derece reaksiyonlar iki bileşenli sistemlerin kinetiğini belirler. Ancak bazen sistem tek bileşenli olduğu halde korelasyon katsayısı (R^2) değeri itibariyle reaksiyonun ikinci dereceden olması durumu ile karşılaşılabılır. Bu tür reaksiyonların dereceleri için “pseudo-second order” (görünür ikinci derece) ifadesi kullanılmaktadır (Armağan ve ark. 2006).

3.2.2.2. Kinetik çalışmanın AMD üzerinde uygulanması

Optimizasyon çalışması tamamlandıktan sonra belirlenmiş olan optimum Fe^{2+} ve H_2O_2 dozlarında Fenton oksidasyonu tekrarlanarak bir kinetik çalışma yapılmıştır. Bu çalışma 1L sıvı hacminde ve musluklu Schott şişesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Numune şişeye doldurulduktan sonra optimizasyon çalışmasında olduğu şekilde Fenton kimyasalları numuneye dozlanmıştır. Dozlamanın yapıldığı an $t=0$ olarak kabul edilmiş ve bu süreden itibaren zamana bağlı olarak numune alınmıştır. H_2O_2 'nin reaksiyonunu durdurmak üzere gereken sodyum bisülfid (Na_2SO_3) miktarı Reaksiyon 42'ye göre önceden hesaplanarak numune alınan kapların içine konulmuştur. Dolayısıyla zamana bağlı numune alma işleminde reaksiyon anında durdurulmaktadır.





Şekil 3.4. Kinetik çalışmada kullanılan musluklu Schott şişesi

Numuneler zamana bağlı olarak alındıktan sonra süzülerek katı maddeden arındırılmış, her numunenin süzüntü suyunda KOİ, renk, bulanıklık, Abs254 ve Abs280 parametrelerinin değişimleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan yararlanılarak adı geçen parametrelerin reaksiyon dereceleri belirlenmiş, kinetik katsayılar hesaplanmış ve oksidasyon modelleri çıkarılmıştır.

➤ ***Reaksiyon derecelerinin ve modellerinin belirlenmesi:***

Reaksiyon kinetikleri belirlenmek üzere zamana bağlı alınan numuneler üzerinde KOİ, Bulanıklık, Renk, Abs254 ve Abs280 değerleri deneysel çalışma ile bulunduktan sonra her bir parametre için reaksiyon derecesi hesabı yapılmıştır. Bu çalışma için öncelikle $t=0$ ile $t=60$ dk arasında belirli aralıklarla alınan numunelerde elde edilen analiz sonuçları grafiğe aktarılmıştır. Fenton oksidasyonu hızlı ve yavaş karıştırma aşamalarından oluştuğundan bu iki basamak için parametrelerin zamana bağlı değişimleri ayrı değerlendirilmiş, her iki

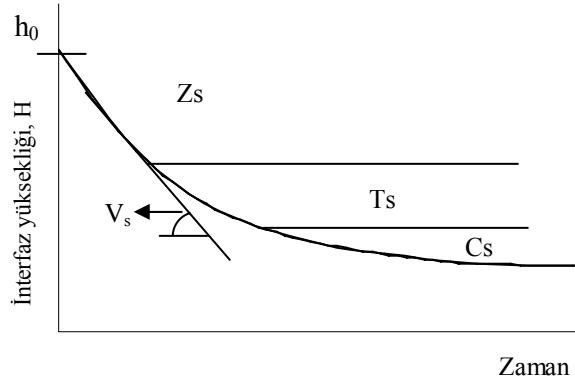
karıştırma işlemi sırasında oluşan reaksiyonların kaçınıcı dereceden olduklarını belirlemek üzere elde edilen sonuçlar için doğrusallaştırılmış reaksiyon grafikleri çizilmiştir. Grafikler Bölüm 3.2.2.1’de anlatılan her üç derece için de çizilerek birer korelasyon katsayısı (R^2) ve hız sabiti (k') değeri bulunmuştur. R^2 'si 1'e en yakın ve hız sabiti en yüksek olan derece reaksiyon derecesi olarak belirlenmiş, bu işlemde sonra oksidasyon modeli çıkarılmıştır.

3.2.3. Çamur özelliklerinin belirlenmesi çalışması

Deneysel çalışmalar kapsamında gerçekleştirilen son aşama ise oksidasyon uygulaması sonucu oluşan Fenton çamurunun özelliklerini belirlemeye yönelik olan çamur çalışmasıdır. Bu aşamada çamurun çökebilme özellikleri (Metcalf&Eddy 2003), spesifik (özgül) kek rezistansı (Berktaş 1998), katı içeriği, çamur yoğunluğu(Metcalf&Eddy 2003) gibi parametreler izlenmiş ve değerlendirilmiştir.

➤ Çökebilme özellikleri:

Su ve atıksu arıtımında kirliliğin önemli bir bölümünü oluşturan katı parçacıkların ortamdan uzaklaştırılması çökeltme işlemi ile gerçekleştirilir. Çökeltmenin performansını etkileyen en önemli parametrelerden biri sıvıdaki konsantrasyonlarıdır. Ortamda bulunan katı madde miktarı değiştikçe bunların birbiriyle etkileşimi ve çökeltme özellikleri de değişmektedir. Sıvıdaki katı madde konsantrasyonuna bağlı olarak 4 tür çökeltme mevcuttur (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. İnterfaz yüksekliğinin zamanla değişimi

Burada interfaz ifadesi katı ve sıvı arasındaki belirgin fark olarak tanımlanır.

Şekil 3.5'te görüldüğü gibi grafikte ilk lineer kısmın eğimi çamurun çökme hızını (V_s) vermektedir.

Deneysel çalışma sırasında ile ilgili ilk olarak çamurun çökebilme özelliğini ifade eden çamur hacim indeksi (ÇHİ) ve çamur çökme hızını ifade eden V_s değerleri incelenmiştir. Bu parametrelerin hesabı için Fenton oksidasyonu uygulanmış olan numuneler birer kolona alınarak çökme işlemi sırasında takip edilmiştir. Zamana bağlı olarak kaydedilen interfaz yüksekliği verisinden yararlanılarak ÇHİ ve V_s hesaplanmıştır (Şekil 3.6). ÇHİ değerinin bulunabilmesi için kolona alınan numunenin 30 dk sonunda çökelen kısmı çamur çökme hızı (ÇÇH) ml/L olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.6. Kolonda çamur çökelme işlemi

Çökelme süresi olan 2 saat sonunda kolonlardaki sıvı fazlar alınmış, ortamda sadece Fenton çamuru kalmıştır. Hacmi belli olan bu çamur numunelerinin ağırlıkları hassas terazide tartılarak her bir çamurun kütlesi bulunmuş, çamur hacimlerinin kütlelerine bölünmesi sonucunda da çamur yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Yoğunlukları belirlenen çamur numuneleri vakum filtre düzeneğinde Filtrak marka 47 mm çaplı filtre kağıdından süzülerek AKM değerleri belirlenmiştir (Şekil 3.7). AKM ve yoğunluk verilerinden yararlanılarak çamurun katı madde içeriği (KM) % olarak hesaplanmıştır. Daha önce kaydedilen ÇÇH değeri AKM miktarına bölünmüş, sonuçta çamur hacim indeksi (ÇHİ) değerine ulaşılmıştır.



Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan vakum filtre düzeneği

Ayrıca süzme işlemi sırasında zamana bağlı süzülen su hacmi de kaydedilmiş, buradan da kek rezistansı ile süzüntü hacmi-zaman değişim profili elde edilmiştir. Kek rezistansı Berktaş'ın (1998) belirttiği şekilde hesaplanmış, grafiğe aktarılmıştır.

3.3. Fenton Oksidasyonu Uygulaması

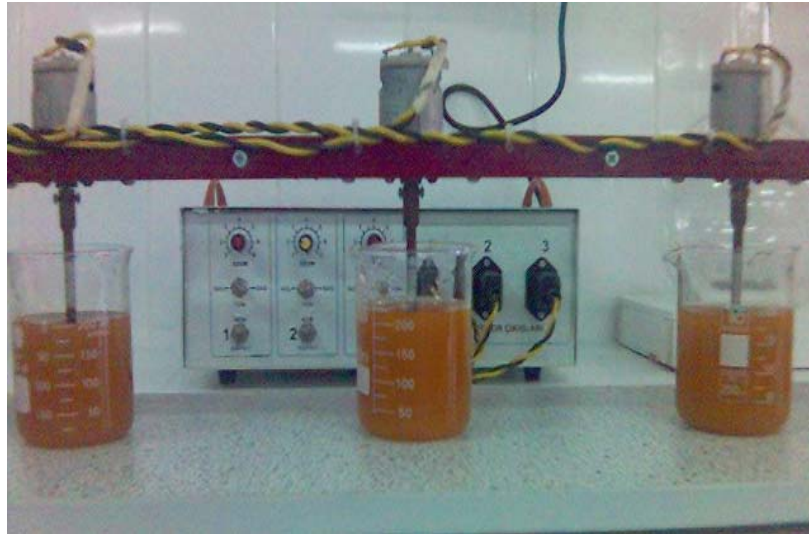
Fenton oksidasyonunun iki kimyasalı olan Fe^{2+} ve H_2O_2 'in stok çözeltileri hazırlanmış ve denenecek olan dozlar için reaktör hacmini etkilemeyecek şekilde seyreltmeler yapılarak ara stoklar da oluşturulmuştur. Fe^{2+} kaynağı olarak $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ tuzu ve H_2O_2 kaynağı olarak da 1,13 g/ml ve %35'lik H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır. Fe^{2+} çözeltisi günlük olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti konsantrasyonu reaktöre dozlanacak Fe^{2+} miktarına göre hesaplanmıştır. Yani dozlama $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ile hazırlanan çözeltiden yapılmış, ancak eklenen miktar istenen Fe^{2+} miktarını sağlayacak şekilde ayarlanmıştır.

Çökeltme öncesi pH ayarlamalarında ise 1 N NaOH ve 0,02 N H_2SO_4 'den yararlanılarak nötralizasyon yapılmıştır. Nötralizasyon işlemi için yaygın olarak

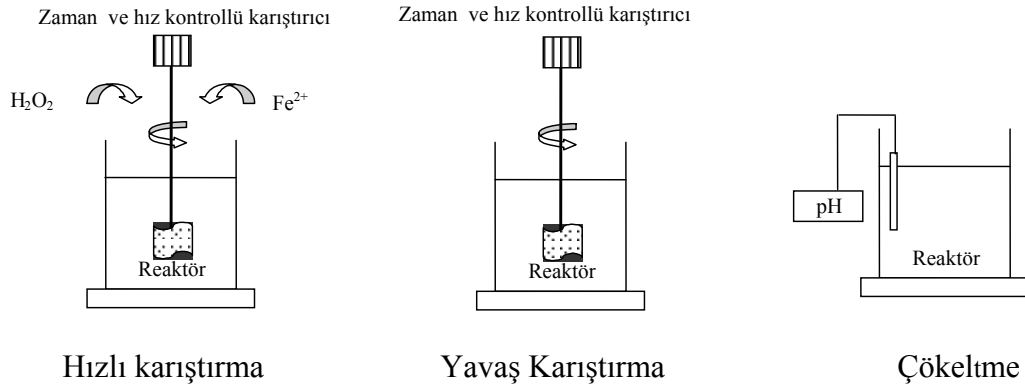
kireç kullanılmakla birlikte literatürde bunun yanında NaOH kullanımına da rastlanmıştır. Bu çalışma kapsamında ise NaOH, nötralizasyon işlemi için seçilmiştir.

Deneyler jar test düzeneğinde (Şekil 3.8) 250 ml'lik cam beherlerde 200 ml sıvı hacminde gerçekleştirilmiştir. Fenton oksidasyonu uygulaması şematik olarak Şekil 3.9'da görülmektedir ve sırasıyla aşağıdaki işlemlerden oluşmaktadır:

- Sisteme Fe^{2+} ilavesi
- Sisteme H_2O_2 ilavesi
- Hızlı karıştırma (1,5 dk süreyle 450 devir/dk)
- Yavaş karıştırma (60 dk süreyle 50 devir/dk)
- pH ayarlaması (7-8'e 1 N NaOH ve 0,02 N H_2SO_4 ile)
- Çökeltme



Şekil 3.8. Jar test düzeneği



Şekil 3.9. Fenton prosesi çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

Fenton prosesinin uygulamaları sonucu elde edilen bulgular değerlendirilerek AMD için bir optimum Fe²⁺/H₂O₂ (mol/mol) oranı hesaplanmıştır. Molar oran hesaplamasında Fe²⁺ 56 g/mol, H₂O₂ ise 34 g/mol olarak kullanılmıştır.

3.4. Analizler ve Kullanılan Yöntemler

Arıtmada elde edilen verimleri ve işletme şartlarını takip etmek amacıyla KOİ, Bulanıklık, Renk, rengi karakterize etmek üzere Abs455 değeri, organik ve aromatik yapıları karakterize etmek amacıyla Abs254 ve Abs280 değerleri, Klorür, Asidite, Sülfat, Toplam Katı Madde (TKM), Yağ-gres, Cu²⁺, Zn²⁺, Kalıntı Fe²⁺, Kalıntı H₂O₂ analizleri yapılmıştır. Ayrıca çamur özelliklerinin belirlenmesi sırasında AKM analizi de yapılmıştır.

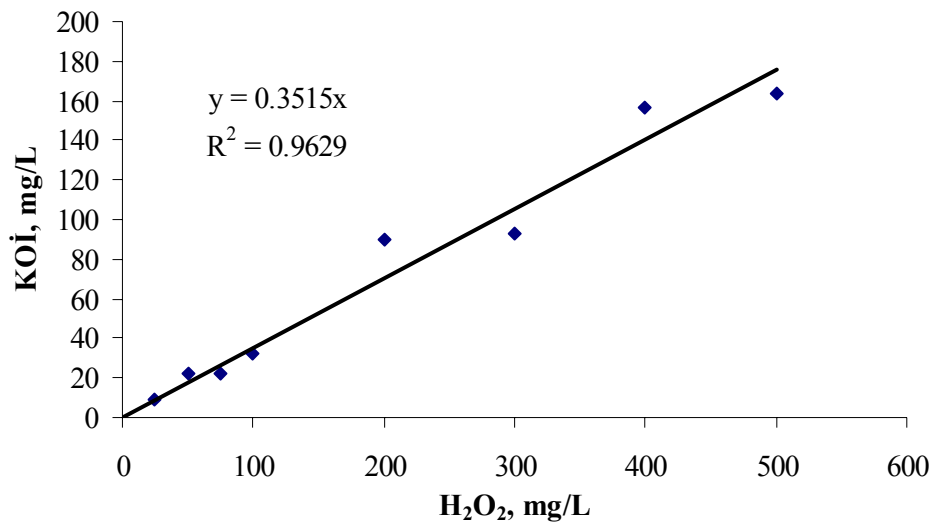
Analizlerde kullanılan cihaz ve yöntemler şunlardır:

- pH: SELECTA marka pH metre ile ölçülmüştür.
- KOİ (mg/L): 5220 B. Open-Reflux Titrimetrik Yöntem ile belirlenmiştir (Standart Metotlar, 1998).

- Bulanıklık (NTU): 2130 B. Nefelometrik Yöntem ile belirlenmiştir (Standart Metotlar, 1998).
- Renk (Pt-Co): HACH DR 4000 direkt okumalı spektrofotometre ile belirlenmiştir.
- Abs455- Abs280- Abs254: HACH DR 4000 direkt okumalı spektrofotometre ile belirlenmiştir.
- Klorür (mg/L): 4500-Cl⁻ B. Argentometrik metotla ölçülmüştür (Standart Metotlar, 1998).
- Asidite (mg/L): 2310 B. Titrimetrik metotla ölçülmüştür (Standart Metotlar, 1998).
- Sülfat, SO₄²⁻ (mg/L): 4500-SO₄²⁻ E. Türbidimetrik metotla ölçülmüştür (Standart Metotlar, 1998).
- Toplam Katı Madde (mg/L): 2540 B. Gravimetrik Yöntem ile belirlenmiştir (Standart Metotlar, 1998).
- Askıda Katı Madde (mg/L): 2540 D. Gravimetrik Yöntem ile belirlenmiştir (Standart Metotlar, 1998).
- Yağ-gres (mg/L): 5520 B. Gravimetrik Yöntem ile belirlenmiştir (Standart Metotlar, 1998).
- Bakır, Cu²⁺ (mg/L): GBC Model AAS'de Hava/Asetilen Alev başlığı ile ölçülmüştür.
- Çinko, Zn²⁺ (mg/L): GBC Model AAS'de Hava/Asetilen Alev başlığı ile ölçülmüştür.

- Demir, Fe^{2+} (mg/L): 3500-Fe D. Analitik olarak phenanthroline metoduyla ölçülmüştür (Standart Metotlar, 1998).
- H_2O_2 (mg/L): İyodin Metoduyla ölçülmüştür (Boltz ve Howell, 1978).

Kalıntı H_2O_2 miktarları girişim yaparak KOİ'nin ölçülen değerlerini artırmaktadır. Bu sebeple kalıntı H_2O_2 değerlerinin eşdeğer KOİ karşılıkları belirlenmiştir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Kalıntı H_2O_2 değerlerinin eşdeğer KOİ miktarları

Şekil 3.10'da verilen grafiğin denklemi yardımıyla numunelerin net KOİ değerleri hesaplanmıştır. Bunun için her numunede ölçülen KOİ değerlerinden o numuneye ait kalıntı H_2O_2 değerleri yardımıyla belirlenen eşdeğer KOİ miktarı çıkarılmıştır. Çalışma kapsamında verilen KOİ değerleri net KOİ değerleridir.

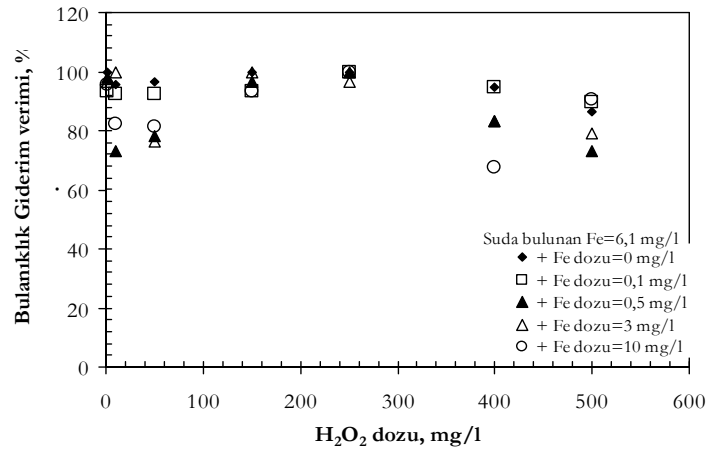
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Seyreltik Nitelikteki AMD ile Yapılan Çalışma

AMD arıtımında alternatif bir kimyasal yöntem olarak Fenton oksidasyonunun incelendiği bu çalışmada öncelikle kaynağından çıktıktan sonra diğer su kütlelerine karışıp seyrelmiş halde bulunan AMD ile ön denemeler yapılmıştır. Materyal-metot bölümünde belirtildiği gibi AMD karakterizasyonunda ham AMD için standart bir kompozisyon olmadığı, AMD'nin değişken karakteristikte olduğu gözlenmiştir. Çizelge 3.1'deki değerlere bakıldığında ham AMD kirletici parametre aralık değerleri oldukça geniş ve diğer atıksulara kıyasla oldukça yüksektir. Bu sebeple de AMD arıtımında yöntem oldukça önemlidir.

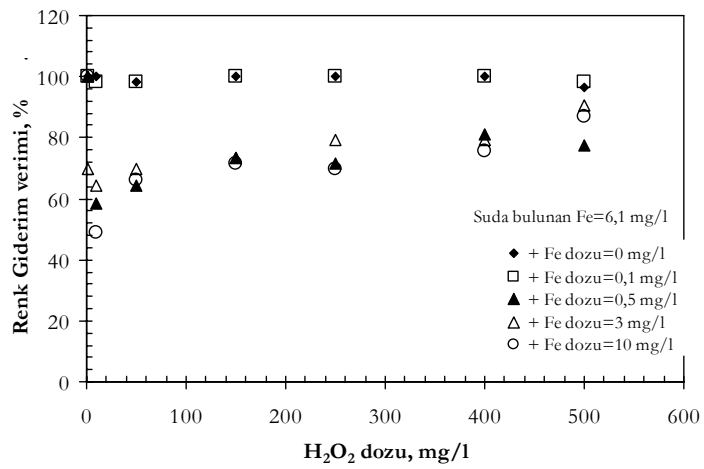
Çalışmanın bu kısmında farklı kimyasal dozlarında arıtım performansı değerlendirilmiştir. Çalışılan seyreltik nitelikteki AMD içeriğinde KOİ oldukça düşük değerlerdedir. Hatta bilinen sınır değerlere göre arıtım gerektirecek düzeyde bile değildir. Ancak ham AMD için durum böyle olmadığı gibi tam tersine oldukça yüksek KOİ değerleri sözkonusu olduğundan bu suda da uygulanan Fenton prosesinin KOİ üzerine ne gibi etkileri olacağı araştırılmıştır. Burada grafiksel olarak sunulmayan KOİ verimlerine bakıldığında %99'un üzerinde olduğu ve AMD arıtımında Fenton oksidasyonu reaksiyonlarının işlediği görülmüştür.

Şekil 4.1'de görüldüğü üzere düşük Fe^{2+} ve H_2O_2 dozlarında (hatta sadece sudaki Fe^{2+} kullanılarak, dışarıdan hiç ilave yapmadan) bulanıklığı tamamen gidermek mümkündür. Bulanıklığın giderimi Fenton prosesinin oksidasyon aşamasından çok koagülasyon aşamasıyla ilgilidir.



Şekil 4.1. Değişen H₂O₂ ve Fe²⁺ dozlarında Bulanıklık giderim verimleri.

Şekil 4.2, değişik H₂O₂ ve Fe²⁺ dozlarında renk giderimi verimini göstermektedir. Hem Fe²⁺'nin hem de H₂O₂'nin düşük dozlarında oldukça yüksek renk giderimi (%99) elde edilmiştir. KOİ giderim değerleri ile birlikte değerlendirildiğinde düşük dozlarda elde edilen %99'luk verim renk gideriminde elde edilen verimle aynıdır. Bu durum rengi meydana getiren organik bağların sadece kırılmadığını, organik maddenin de tamamen okside olduğunu göstermektedir. Ayrıca buradaki en iyi performansı sağlayan doz bulguları, bulanıklık sonuçları ile de paraleldir.

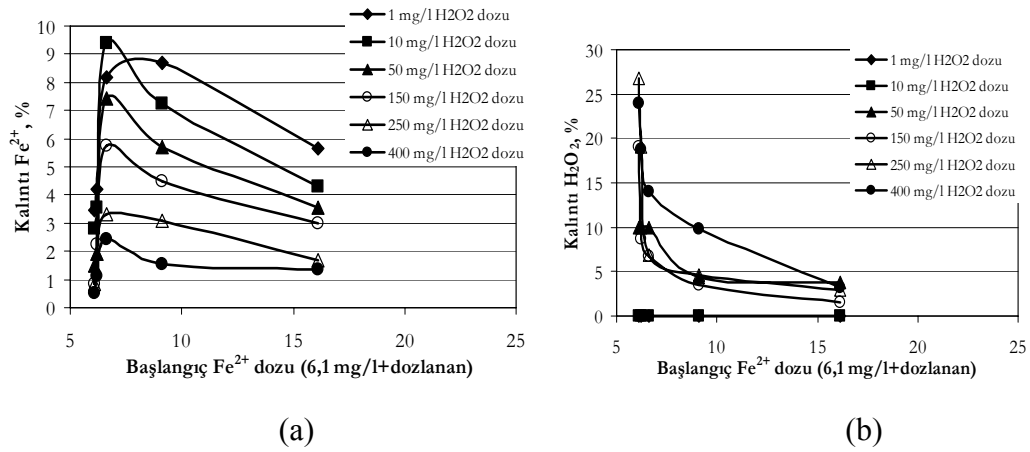


Şekil 4.2. Değişen H₂O₂ ve Fe²⁺ dozlarında Renk giderim verimleri.

AMD'nin kirletici özellikte bir etkisinin olmasının en büyük sebeplerinden olan ağır metallere bu çalışma kapsamında Cu^{2+} ve Zn^{2+} değerleri incelenmiştir. Giriş atıksuyunda bir miktar bulunmakta olan ($\text{Cu}^{2+}=0,06$ mg/L, $\text{Zn}^{2+}=0,4$ mg/L) bu ağır metallere çökeltme sonrası çıkış sularında rastlanmamıştır. Bu sonuç bütün Fe^{2+} ve H_2O_2 dozlarında elde edilmiştir. AMD'nin bileşiminde bulunan asiditenin giriş değeri 350 mgCaCO₃/L olarak belirlenmiş, arıtım sonrası çıkış sularında %50 civarında bir giderime uğramış ve ortalama 180 mgCaCO₃/L'ye düşmüştür. Asiditesi yüksek olan sular korozif etkilerinden dolayı alıcı ortama olumsuz etki yapmaktadırlar. Dolayısıyla da arıtılmadan deşarjları önemli problemlere neden olabilmektedir. En yaygın asidite giderim yöntemlerinin başında kireç veya sodyum hidroksit (NaOH) gibi bir baz ile nötralizasyon gelmektedir. %50 asidite gideriminin Fenton oksidasyonunun son aşamasında gerçekleşen nötralizasyon işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Asidite için bu giderim verimi dikkate değer bir başarı olarak yorumlanabilmektedir.

AMD'nin arıtılmadan alıcı ortama deşarjında karşılaşılan en büyük problemlerden biri asidik özellikte olmasıdır. Canlılar ve çevre bileşenleri açısından değerlendirildiğinde AMD'nin pH'nın yükseltilerek nötral aralığa (7-8) getirilmesi gerekir. Fenton prosesinin işlem basamaklarından biri ise pH'ın 7-8 aralığına ayarlanarak çökebilir formdaki Fe^{3+} 'ya ulaşmaktır. Dolayısıyla Fenton uygulanan AMD numunelerinde çıkış pH değerleri nötral aralıkta olup alıcı ortama deşarj standardını sağlamaktır.

Başlangıç Fe^{2+} dozuna karşı kalıntı H_2O_2 ve Fe^{2+} 'nin değişimi oransal olarak Şekil 4.3a ve Şekil 4.3b'de verilmiştir. Buna göre başlangıç Fe^{2+} dozu arttıkça kalıntı H_2O_2 oransal olarak azalmaktadır. 400 mg/L H_2O_2 dozu hariç olmak üzere diğer bütün H_2O_2 dozlarında Fe^{2+} 'nin $9,1$ mg/L dozunda kalıntı H_2O_2 %5'in altında olmaktadır. 1 ila 10 mg/L H_2O_2 dozlarında ise H_2O_2 tamamı kullanılmaktadır. H_2O_2 düşük dozlarında ise kalıntı Fe^{2+} oranı artmaktadır. Fenton oksidasyonunun H_2O_2 ve Fe^{2+} ile olacağı düşünülürse grafikler bize H_2O_2 'in oksidasyon sürecine çok önemli etkilerinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. Değişen H_2O_2 ve Fe^{2+} dozlarında (a) Kalıntı Fe^{2+} (b) Kalıntı H_2O_2 oranları.

Değişen Fe^{2+} - H_2O_2 dozlarında yapılan denemelerde elde edilen sonuçlar toplu halde değerlendirilmiş ve her bir doz için ulaşılan sonuç değerlerinden maksimum ve minimum olanlar ile bir performans aralığı belirlenmeye çalışılmıştır (Çizelge 4.1). Çalışmanın öncelikli olarak orijinalinden yaklaşık yüz kat seyreltik nitelikteki AMD kullanılarak yapılmış olmasından dolayı bazı parametrelerin giriş değerleri zaten düşüktür. Bununla beraber, Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi, elde edilen sonuçlar bu yöntemin AMD üzerinde, kaynağında da uygulanabileceğini işaret etmektedir. Özellikle asidite, Cu^{2+} , Zn^{2+} , bulanıklık ve renk gideriminde dikkate değer başarı sağlanmıştır. Çizelge 4.2’de artım sonucu kirletici parametrelerin giderim verimleri toplu halde gösterilmiştir. Çizelge 4.2 çalışılan bütün Fe^{2+} ve H_2O_2 doz aralığında yüksek verime ulaşılabildiğini göstermektedir. Çizelge 4.1 ve 4.2’nin birlikte değerlendirilmesi sonucunda en başarılı Fe^{2+} ve H_2O_2 dozları belirlenerek Çizelge 4.3’te sunulmuştur. Çizelge 4.2 ve 4.3’te görüldüğü gibi suya ayrıca Fe^{2+} ilave edilmeden, 1-10 mg/L H_2O_2 dozları en başarılı sonuca ulaşmaktadır.

Çizelge 4.1. Fenton Oksidasyonu Öncesi ve Sonrasında AMD Kompozisyonu

Parametre	pH	Asidite, mgCaCO ₃ /L	Fe^{2+} , mg/L	Cu^{2+} , mg/L	Zn^{2+} , mg/L	Renk, Pt-Co	Bulanıklık, NTU
Giriş	4	350	6.1	0.06	0.4	53	31
Çıkış	7	0 – 180	0.05-0.9	0	0	0 – 2	0 – 2

Çizelge 4.2. Fenton Uygulamasında Fe^{2+} Dozlarında En Başarılı H_2O_2 Dozları ve Ulaşılan Verimler

Fe^{2+} mg/L			Bulanıklık, NTU		Renk, Pt-Co	
Eklenen	AMD içeriğinde bulunan	Toplam	En başarılı H_2O_2 , Mg/L	Verim %	En başarılı H_2O_2 , mg/L	Verim %
0	6,1	6,1	1-10	98	1-10	99
0,1	6,1	6,2	1-250	97	1-10	99
0,5	6,1	6,6	1-250	99	1	99
3	6,1	9,1	10	99	500	96
10	6,1	16,1	1-250	99	1	99

Çizelge 4.3. Çalışılan Koşullar Arasında En Başarılı Fe^{2+} ve H_2O_2 Dozları

Fe^{2+} mg/L			H_2O_2 Tüketiminde		Fe^{2+} Tüketiminde	
Eklenen	AMD içeriğinde bulunan	Toplam	En başarılı H_2O_2 , mg/L	Verim, %	En başarılı H_2O_2 , mg/L	Verim, %
0	6,1	6,1	1-10	99	1-10	97
0,1	6,1	6,2	1-10	99	1-10	96
0,5	6,1	6,6	1-10	99	1-10	92
3	6,1	9,1	1-10	99	1-10	93
10	6,1	16,1	1-10	99	1-10	95

4.2. Ham AMD-1 ile Yapılan Çalışmalar

Çalışmanın bir önceki kısmında seyreltik nitelikteki AMD'nın Fenton oksidasyonu ile arıtılabildiği görülmüştür. Bunun üzerine ham, yani kaynağında, hiçbir seyrelmeye uğramamış, yoğun kirliliğe sahip olan AMD'nın bu yöntemle arıtım çalışmalarına başlanmıştır. AMD-1'e ait giriş parametre değerleri Çizelge 4.4'te görülmektedir.

Çizelge 4.4. Fenton oksidasyonu öncesinde ham AMD-1 giriş değerleri

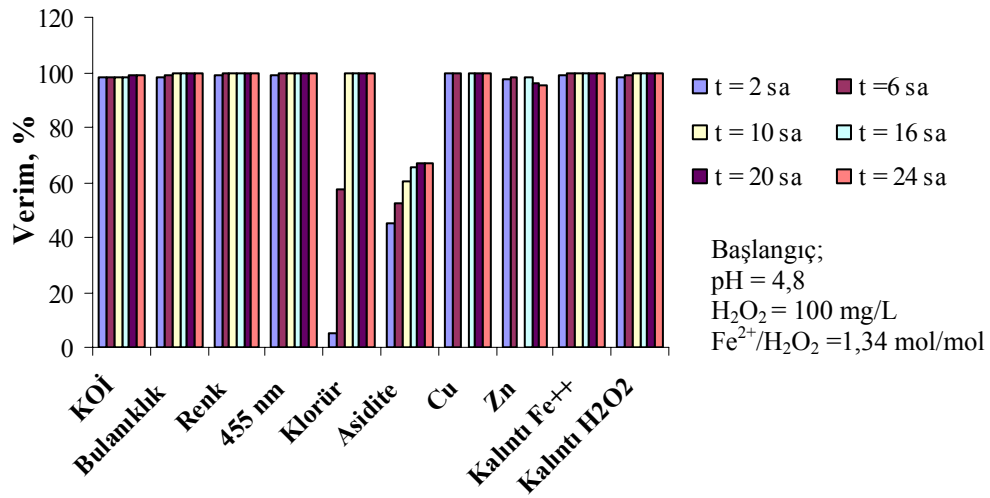
Parametreler	Birim	Giriş
KOİ	mg/L	6125
Bulanıklık	NTU	1160
Renk	Pt-Co	3600
Abs455	Abs.	2,2
Klorür	mg/L	10500
Asidite	mg/L	7600
Cu²⁺	mg/L	10,34
Zn²⁺	mg/L	31,16
Fe²⁺	mg/L	120
Abs254	Abs.	1,623
Abs280	Abs.	1,206
Yağ-gres	mg/L	355
TKM	mg/L	6100

Materyal-metot kısmında belirtildiği gibi bu atıksuya sırasıyla optimum çökelme süresi ve kimyasal dozları belirlenmesi, kinetik çalışma ve çamur çalışması uygulanmıştır.

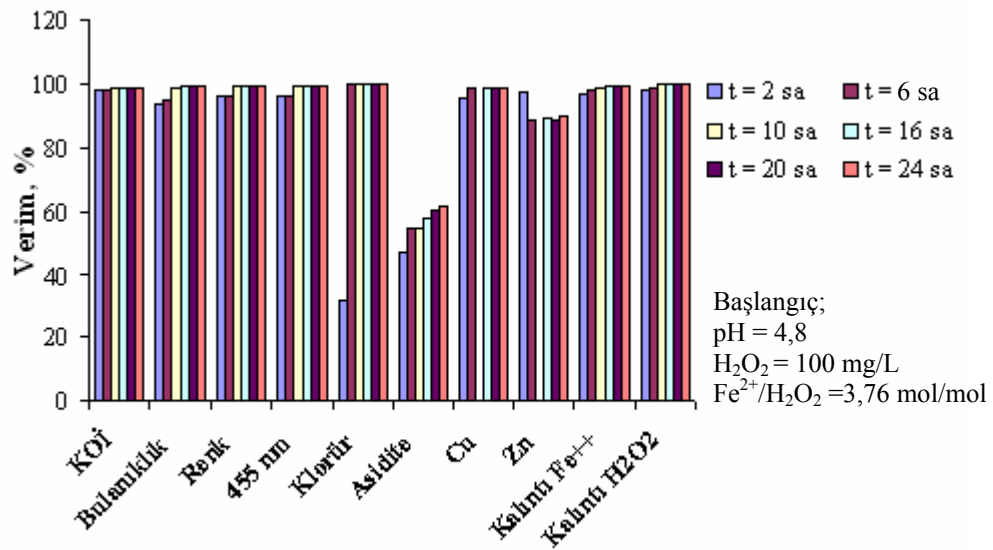
4.2.1. AMD-1 için optimizasyon işlemleri

4.2.1.1. AMD-1’de optimum çökelme süresi belirlenmesi

Ham AMD-1 için optimum çökelme süresi belirlenmesi amacıyla öncelikle iki farklı Fe²⁺/H₂O₂ oranında kimyasal 200 ml sıvı hacmindeki reaktöre dozlanmıştır. 1,5 dk hızlı ve 1 sa yavaş karıştırma işlemlerinin ardından çökmeye bırakılan reaktörlerin üst yüzey suyundan 24 sa süresiyle belli aralıklarla numune alınarak gerekli analizler yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’te görülmektedir.



Şekil 4.4. Optimum çökeltme süresi belirlenmesinde bütün parametreler için elde edilen verimler (pH = 4,8 - H₂O₂ = 100 mg/L - Fe²⁺/H₂O₂ = 1,34 mol/mol şartlarında)



Şekil 4.5. Optimum çökeltme süresi belirlenmesinde bütün parametreler için elde edilen verimler (pH = 4,8 - H₂O₂ = 100 mg/L - Fe²⁺/H₂O₂ = 3,76 mol/mol şartlarında)

Şekil 4.4 ve 4.5'te görüldüğü gibi neredeyse bütün parametreler 2 ile 24 saat arasındaki farklı çökeltme sürelerinde %99 civarında bir verimle giderilmişlerdir. Bu sonuç iki farklı molar orandaki kimyasal dozları için de geçerlidir. Zaman tasarrufu açısından durum değerlendirildiğinde çökeltme süresi olarak 2 saatin yeterli olduğu, fazlasına gerek olmadığına karar verilmiştir. Bu süre çalışmanın devamındaki Fenton denemelerinde çökeltme süresi olarak kullanılmıştır. Bu verilere ait çizelgeler Ek-A bölümünde Çizelge EA-1 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1,34 \text{ mol/mol}$) ve Çizelge EA-2 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 3,76 \text{ mol/mol}$) olarak verilmiştir.

4.2.1.2. AMD-1'de optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi

Optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi için önce herhangi bir sabit H_2O_2 dozu seçilmiştir. Bu sabit dozda reaktörlere değişen konsantrasyonlarda Fe^{2+} dozlanmış ve Fenton oksidasyonu uygulanmıştır. Her bir kimyasal dozunda elde edilen arıtma sonuçları Çizelge 4.5'te görülmektedir.

Çizelge 4.5. Optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen sonuç parametre değerleri

Fe^{2+} , mg/L		$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (mol/mol)	KOİ, mg/L	Bulanıklık, NTU	Renk, Pt-Co	Abs455	Klorür, mg/L
A	B						
120	120	0,73	100	25	56	0,036	9750
120	130	0,79	100	28	67	0,041	0
120	145	0,88	120	25	55	0,034	0
120	170	1,03	120	25	52	0,033	5500
120	195	1,18	105	31	62	0,039	0
120	220	1,34	80	30	44	0,027	0
120	320	1,94	100	54	111	0,069	0
120	420	2,55	90	32	63	0,041	0
120	520	3,16	135	70	121	0,076	0
120	620	3,76	150	103	267	0,169	750
120	870	5,28	160	225	505	0,320	5500
120	1120	6,80	170	304	670	0,428	2850

A:Suda bulunan, B: Sudaki + dozlanan

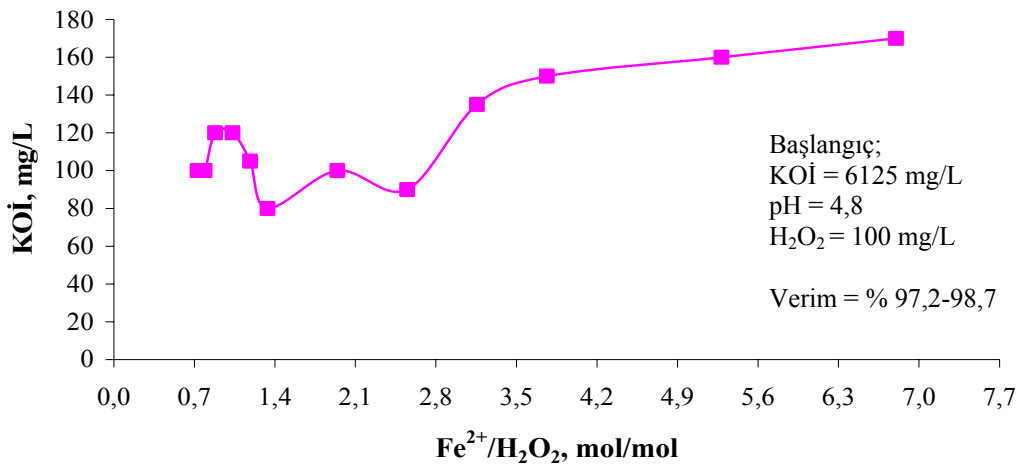
Çizelge 4.5. (devamı)

Fe ²⁺ , mg/L		Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (mol/mol)	Asidite, mg CaCO ₃ /L	TKM, mg/L	Cu ²⁺ , mg/L	Zn ²⁺ , mg/L	Kalıntı Fe ²⁺ , mg/L	Kalıntı H ₂ O ₂ , mg/L
A	B							
120	120	0,73	2000	3870	0,332	5,995	2	4
120	130	0,79	1500	3850	0,497	6,131	2	5
120	145	0,88	1600	3670	0,330	6,554	2	3
120	170	1,03	1800	3700	0,243	5,861	2	1
120	195	1,18	2100	3850	0,207	4,939	2	0
120	220	1,34	5600	1550	0,575	6,585	13	0
120	320	1,94	5500	1770	0,296	4,776	19	0
120	420	2,55	3300	4700	0,193	2,844	42	0
120	520	3,16	3200	4450	0,117	1,176	22	0
120	620	3,76	3100	4800	0,246	4,488	114	0
120	870	5,28	2800	5300	0,223	2,644	113	1
120	1120	6,80	2500	6000	0,179	1,753	125	1

A: Suda bulunan, B: Sudaki + dozlanan

➤ AMD-1'de optimum Fe²⁺ dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen KOİ bulguları

Çizelge 4.5'ten hareketle bütün parametreler için konsantrasyon değişim grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 4.6'da farklı Fe²⁺/H₂O₂ dozlarında çıkış KOİ değerleri görülmektedir.

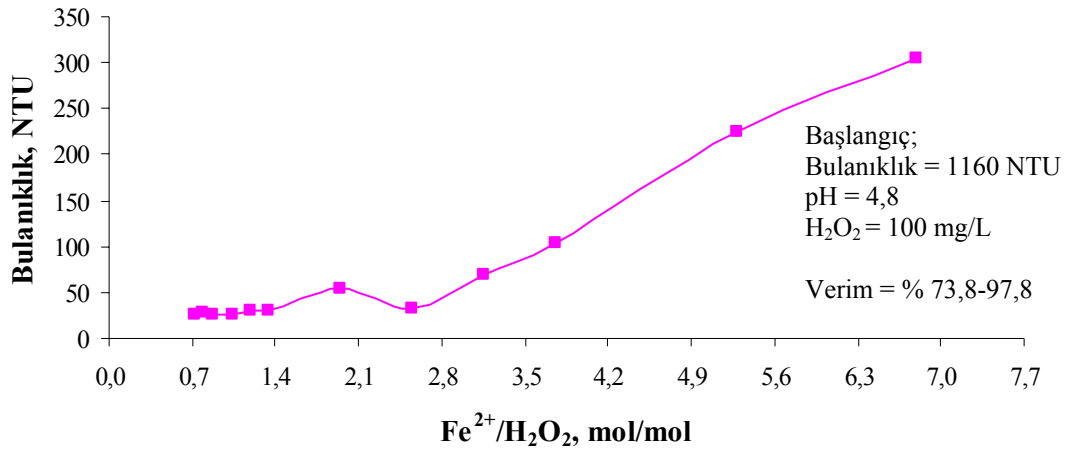


Şekil 4.6. Optimum Fe²⁺ dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen KOİ değerleri (Giriş KOİ = 6125 mg/L - pH = 4,8 - H₂O₂ dozu = 100 mg/L)

Şekilden görüldüğü gibi Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranı yaklaşık 1-3 aralığında iken çıkış KOİ değerleri en düşük seviyelerde seyretmiştir. Molar oranın artmasıyla ise çıkış KOİ değerleri artış göstermektedir. Grafik genelinde ortalama çıkış değerleri 100 mg/L civarındadır. En düşük KOİ değerine (80 mg/L) ulaşılan molar oran 1,34 olmakla birlikte buna çok yakın çıkış KOİ değerini veren 0,73 oranı optimum Fe^{2+} dozu için tercih edilmiştir. Çünkü verimler oldukça yakındır ve 1,34 oranında suya Fe^{2+} ilave edilirken 0,73 oranında $Fe^{2+} = 0$ mg/L dozu (sisteme dışardan Fe^{2+} ilavesi yapılmadan suyun kendi Fe^{2+} sını kullanması) ekonomik açıdan oldukça avantajlıdır.

➤ **AMD-1’de optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen Bulanıklık bulguları**

Şekil 4.7’de optimum Fe^{2+} dozu bulunması çalışmasında elde edilen bulanıklık değerleri görülmektedir.



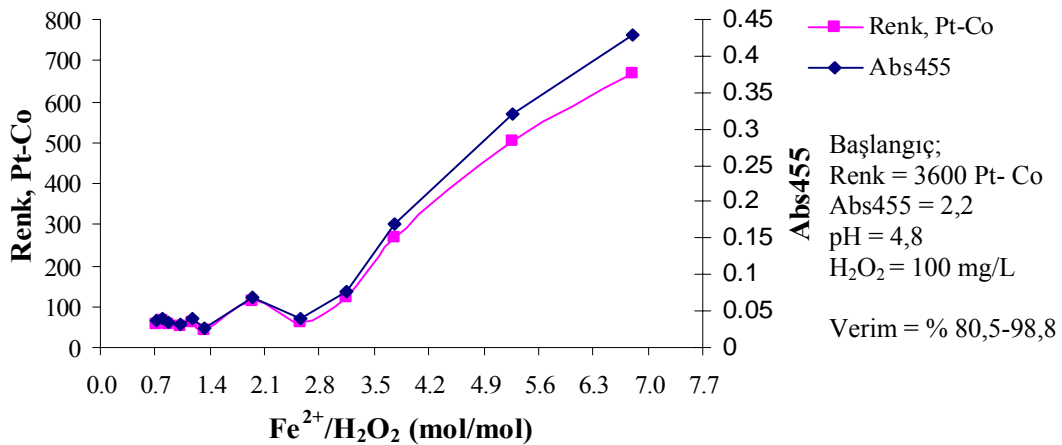
Şekil 4.7. Optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen Bulanıklık değerleri (Giriş Bulanıklık=1160 NTU - pH= 4,8 - H_2O_2 dozu= 100 mg/L)

Şekil 4.7’den de görüldüğü üzere düşük Fe^{2+} ve H_2O_2 dozlarında (hatta sadece sudaki Fe^{2+} kullanılarak, dışarıdan hiç ilave yapmadan) bulanıklık neredeyse tamamen giderilebilmektedir. Bulanıklığın giderimi Fenton prosesinin oksidasyon aşamasından çok koagülasyon aşamasıyla ilgilidir. Oksidasyon sırasında Fe^{2+} ’nın

çökebilir formdaki Fe^{3+} 'ya dönüşmesi ve demir kompleksleri oluşturması ile bulanıklık veren maddelerin de bu komplekslere adsorbe olarak çökmesi söz konusu olmaktadır. Burada gözlenen 2,5'tan düşük Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranlarında yaklaşık %98 gibi yüksek verimler elde edilmesi Şekil 4.6'daki KOİ bulgularıyla da uyumludur.

➤ **AMD-1'de optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen Renk-Abs455 bulguları**

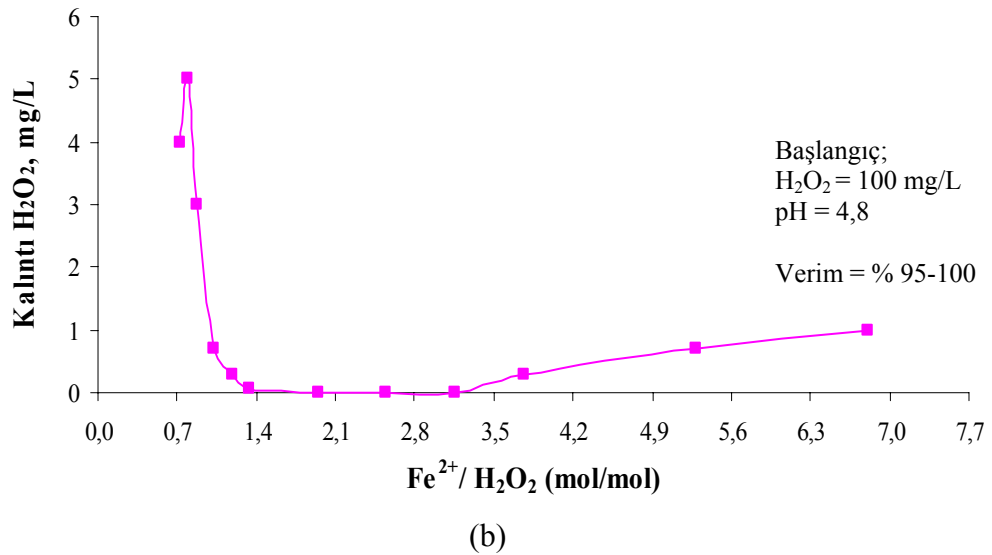
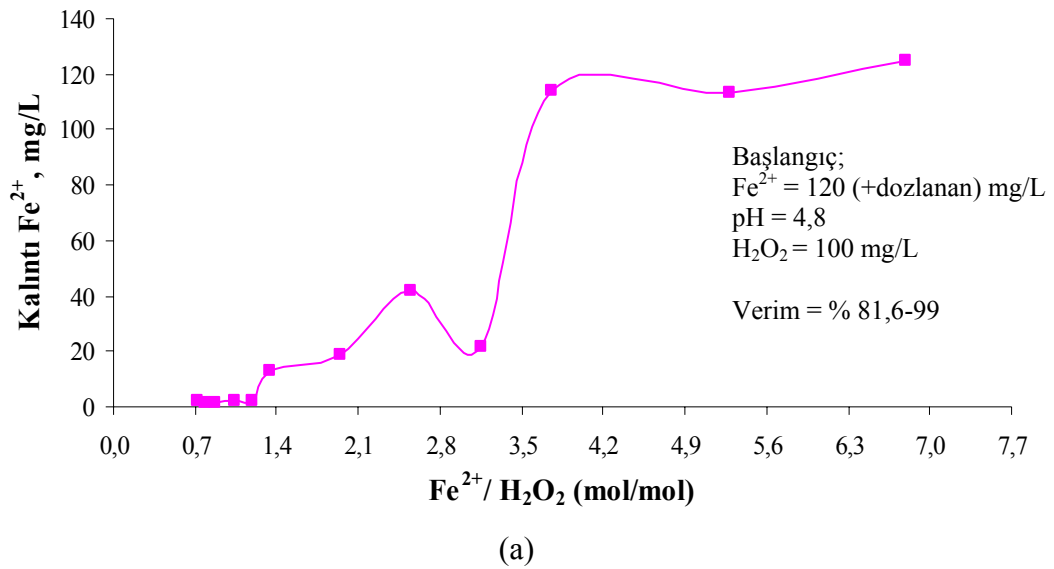
Şekil 4.8 farklı Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranlarında doğrudan okunan renk değerlerini ve rengi karakterize eden Abs455 değerlerini göstermektedir. Her iki parametrenin de birbirine paralel çıkış değerlerine sahip olduğu grafikten görülmektedir. Bu iki parametre birbirlerini doğrulama amacıyla takip edildiğinden paralel sonuçlar vermeleri beklenen bir sonuçtur. Ayrıca şekilden hem Fe^{2+} 'nın hem de H_2O_2 'nin düşük dozlarda olduğu 3'ten küçük molar oranlarda renk ve Abs455 değerlerinin oldukça düşük seviyelerde olduğu yani yüksek giderim (%98,8) elde edildiği sonucuna varılmıştır. Daha önce verilen KOİ ve bulanıklık bulgularına paralel olarak rengi oluşturan maddelerin giderim değerleri incelendiğinde de 2,5'tan düşük molar oranlar, yani sabit H_2O_2 'te 300 mg/L'den düşük Fe^{2+} dozları optimum değerler olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen Renk-Abs455 değerleri (Giriş Renk=3600Pt-Co-Abs455=2,2-pH=4,8- H_2O_2 =100 mg/L)

➤ AMD-1'de optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen Kalıntı Fe^{2+} ve Kalıntı H_2O_2 bulguları

Şekil 4.9a ve Şekil 4.9b sırasıyla Fenton uygulanmış AMD-1 numunelerinin çıkışı sularında rastlanan kalıntı Fe^{2+} ve kalıntı H_2O_2 değerlerini göstermektedir.



Şekil 4.9. Optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen (a) Kalıntı Fe^{2+} ve (b) Kalıntı H_2O_2 değerleri (Giriş $Fe^{2+}=120$ (+dozlanan) mg/L- $H_2O_2=100$ mg/L-pH=4,8)

Şekil 4.9 a ve b birlikte incelendiğinde Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranı 1,4'ten küçük iken yani düşük Fe^{2+} dozlarında kalıntı Fe^{2+} miktarları sıfıra oldukça yakın değerlerdedir. Kalıntı H_2O_2 değerleri ise bu aralıkta 5 mg/L'den küçüktür ve azalma eğrisi vermiştir. Molar oran yaklaşık 1,4 ile 3 arasındayken kalıntı Fe^{2+} artış göstermeye başlamıştır. Kalıntı H_2O_2 ise bu aralıkta tamamen tüketilmiştir. Fenton prosesinin reaksiyonları düşünülürse bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü her iki kimyasal, reaksiyonları için yeterli miktarda kullanılmış, ortamda H_2O_2 kalmayınca reaksiyona giremeyen Fe^{2+} , çıkış suyunda fazla kalıntı bırakmıştır. Artan molar oranlarda ise kalıntı miktarlarda her iki kimyasalda da bir artış söz konusudur. Buradan yüksek Fe^{2+}/H_2O_2 oranlarının kimyasalların kullanılabilirliği açısından ekonomik olmadığı sonucu çıkarılabilmektedir. Grafiklerden elde edilen bir başka önemli bulgu ise kalıntı kimyasalların yaklaşık 0 mg/L olduğu molar oran 1,2'dir. Bu oranda hem Fe^{2+} hem de H_2O_2 tamamen reaksiyona girmiş ve çıkış suyunda neredeyse kalıntı bırakmamıştır. Yapılan hesap sonucunda 1mol H_2O_2 'nin 1,2 mol Fe^{2+} ile reaksiyona girdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu bulgu Fenton oksidasyonu reaksiyonları ile birlikte düşünüldüğünde beklenen bir sonuç olduğu yargısına varılabilir.

➤ **AMD-1'de optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen diğer bulgular**

AMD-1 için optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışmasında takip edilen diğer parametreler ise Klorür, Asidite, TKM, Cu^{2+} ve Zn^{2+} , Abs254 ve Abs280 olmuştur. Bu parametrelere ait çıkış değeri grafikleri Ek-A bölümünde Şekil EA-1 (Klorür), Şekil EA-2 (Asidite), Şekil EA-3 (TKM), Şekil EA-4 (Cu^{2+}) ve Şekil EA-5 (Zn^{2+}) olarak sunulmuştur. Bu grafikler bir arada incelendiğinde giderim verimlerine bakılırsa hemen hemen bütün molar oranlarda sistem başarılı olmuştur yorumunu yapmak mümkündür. Ayrıca ekonomik açıdan durum değerlendirildiğinde 2,5'tan düşük molar oranlarda yani düşük kimyasal dozlarında özellikle Klorür %100'e yakın, Asidite %80 civarında ve TKM %75'e yakın verimlerle giderilebilmiştir. Ağır metaller söz konusu olduğunda ise ortalama verimler dikkate alınır 2,5'tan düşük

molar oranlarda Cu^{2+} için %95 ve Zn^{2+} için de %80 civarında verimlere ulaşılmıştır. Dolayısıyla düşük molar oranlar bu parametreler için başarılıdır denilebilir. Ayrıca Abs254 ve Abs280 parametreleri de takip edilmiştir. Ancak çıkış suyunda bu iki parametreye rastlanmadığı görülmüştür. Yani giderim verimi %100'dür. Bu durumda renge sebep olan organik bağların sadece kırılmadığını, aynı zamanda okside olduğunu da söylemek mümkün olmaktadır.

Sonuç olarak AMD-1 ile yapılan Fenton oksidasyonu çalışmalarında optimum Fe^{2+} dozunun 0 mg/L (suda bulunan orijinal Fe^{2+} 'nin kullanılması durumu) olduğu söylenebilir.

4.2.1.3. AMD-1'de optimum H_2O_2 belirlenmesi

Optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi çalışmasında bütün parametrelerde ulaşılan optimum molar oran aynıdır. Bu oran için sisteme ilave edilen Fe^{2+} dozu = 0 mg/L'dir. Yani sistemde ilave Fe^{2+} değil, suda mevcut olan orijinal Fe^{2+} kullanılmaktadır. Bu bulgudan yola çıkarak çalışmaya optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi şeklinde devam edilmiştir. Çizelge 4.6'da bu çalışma süresinde elde edilen çıkış parametre konsantrasyonları verilmiştir.

Çizelge 4.6. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen sonuç parametre değerleri

Fe^{2+} , mg/L*	H_2O_2 , mg/L	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (mol/mol)	KOI, mg/L	Bulanıklık NTU	Renk, Pt-Co	Abs455	Abs254	Abs280
120	10	7,29	2100	1155	2910	1,94	1,398	1,174
120	20	3,64	2000	1104	2620	1,664	1,399	1,182
120	25	2,91	2000	1150	3480	1,96	1,399	1,185
120	30	2,43	1900	1148	3170	1,92	1,363	1,140
120	35	2,08	2100	1140	2800	1,76	1,230	1,024
120	40	1,82	100	70	140	0,09	0	0
120	60	1,21	80	35	57	0,036	0	0
120	80	0,91	120	44	97	0,062	0	0
120	100	0,73	100	25	56	0,036	0	0

* : Optimum Fe^{2+} dozu 0 mg/L olarak belirlendiğinden ham AMD'ndeki mevcut olan Fe^{2+} miktarı.

Çizelge 4.6. (devamı)

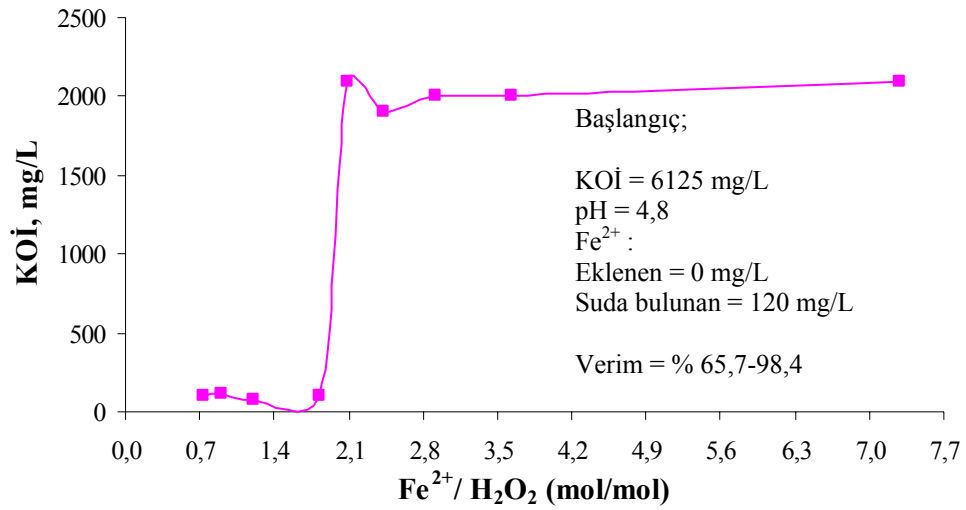
Fe ²⁺ , mg/L*	H ₂ O ₂ , mg/L	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (mol/mol)	Klorür mg/L	Asidite, mg CaCO ₃ /L	TKM mg/L	Cu ²⁺ , mg/L	Zn ²⁺ , mg/L	Kalıntı Fe ²⁺ , mg/L	Kalıntı H ₂ O ₂ , mg/L
120	10	7,29	4500	1600	5200	3,08	7,33	25	4,5
120	20	3,64	0	2700	4370	3,04	7,33	31	5
120	25	2,91	6750	1100	5370	3,49	7,04	22	5
120	30	2,43	1250	1400	5300	3,49	6,94	23	4,7
120	35	2,08	0	1600	5450	2,91	7,18	23	0,3
120	40	1,82	0	1900	900	0,58	6,79	5	0
120	60	1,21	0	1600	3670	0,66	6,26	3	0
120	80	0,91	0	2100	3500	0,19	5,63	3	0
120	100	0,73	9750	2000	3870	0,58	6,58	2	4

* : Optimum Fe²⁺ dozu 0 mg/L olarak belirlendiğinden ham AMD'ndaki mevcut olan Fe²⁺ miktarı.

Çizelge 4.6 incelendiğinde Fe²⁺/H₂O₂ oranı düştükçe genel olarak bütün parametrelerin çıkış değerlerinde bir azalma olduğu görülmektedir. Çizelgeden yararlanılarak oluşturulan çıkış değerlerine ait grafikler ve bulgular aşağıda sunulmuştur.

➤ **AMD-1'de optimum H₂O₂ belirlenmesi çalışmasında elde edilen KOİ bulguları**

Optimum H₂O₂ dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen çıkış KOİ değerleri Şekil 4.10'da görülmektedir.

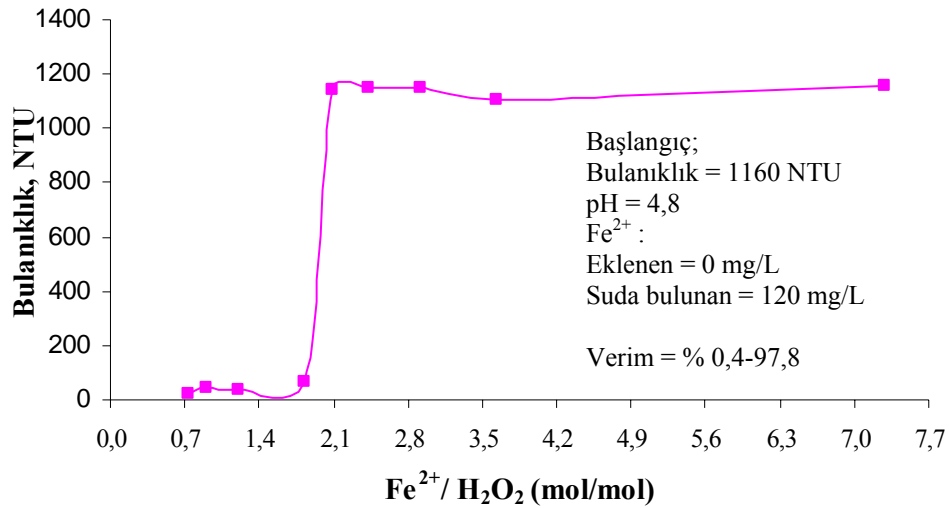


Şekil 4.10. Optimum H₂O₂ dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen KOİ değerleri (Giriş KOİ = 6125 mg/L - pH = 4,8 - Eklene Fe²⁺ dozu = 0 mg/L - Suda Bulunan Fe²⁺ miktarı = 120 mg/L)

Grafikte ilk dikkati çeken nokta molar oranın 1,8'i geçtiği andan itibaren meydana gelen ciddi değer artışıdır. 1,8'den küçük oranlarda %98'lerde giderim verimine ulaşılırken yüksek molar oranlarda KOİ giderim verimi %65'lere kadar düşmüştür. Giriş atıksuyunda bulunan 6125 mg/L değerindeki KOİ düşünüldüğünde bu verim başarılı bulunmamıştır. Düşük molar oranlarda sistem başarılı olmakla birlikte molar oran hesabında Fe²⁺ miktarı sabit, H₂O₂ miktarı değişken olduğundan düşük oranlar yüksek H₂O₂ dozu demektir. Bu sebeple 1,8 molar oranını sağlayan 40 mg/L H₂O₂ dozu KOİ parametresi için en başarılı doz olarak görünmektedir.

➤ **AMD-1'de optimum H₂O₂ belirlenmesi çalışmasında elde edilen Bulanıklık bulguları**

Şekil 4.11'de optimum H₂O₂ dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen Bulanıklık değerleri gösterilmiştir.

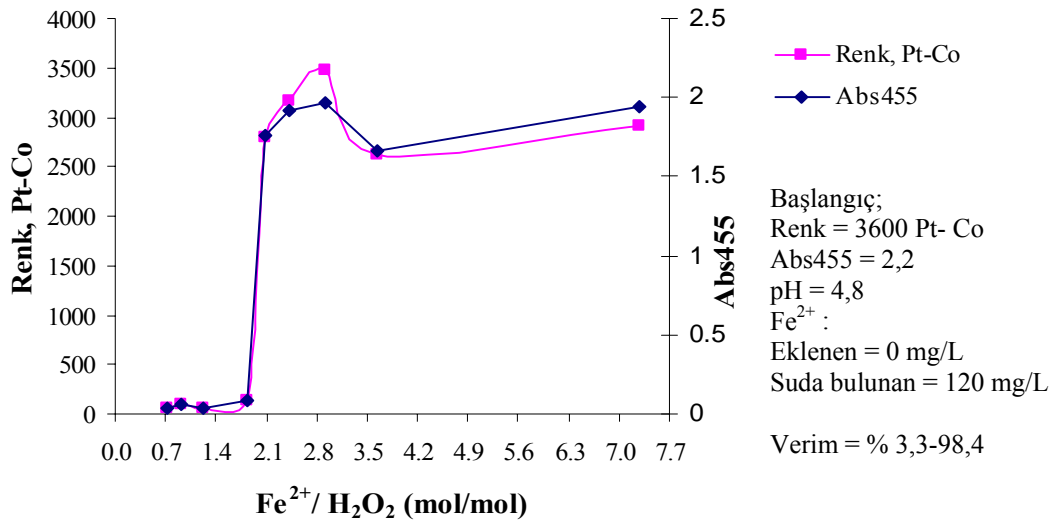


Şekil 4.11. Optimum H₂O₂ dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen Bulanıklık değerleri (Giriş Bulanıklık = 1160 NTU - pH = 4,8 - Fe²⁺; eklenen = 0 mg/L ve suda bulunan = 120 mg/L)

Şekil 4.11 incelendiğinde KOİ bulgusuna benzer şekilde molar oranın 1,8 ve bundan düşük değerlerinde bulanıklığın hemen hemen tamamı giderilmiştir. 1,8 molar orandan itibaren bu oran arttıkça çıkış bulanıklık değerlerinde önemli miktarda bir artış söz konusu olmuştur. Daha önce de ifade edildiği gibi bu kısımda düşük molar oran yüksek H₂O₂ dozunu ifade ettiğinden 1,8 oranı KOİ'de olduğu gibi bulanıklık için de optimum H₂O₂ dozunu (40 mg/L) vermektedir.

➤ **AMD-1'de optimum H₂O₂ belirlenmesi çalışmasında elde edilen Renk-Abs455 bulguları**

Optimum H₂O₂ dozunun belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen Renk ve Abs455 değerleri Şekil 4.12'de görülmektedir.

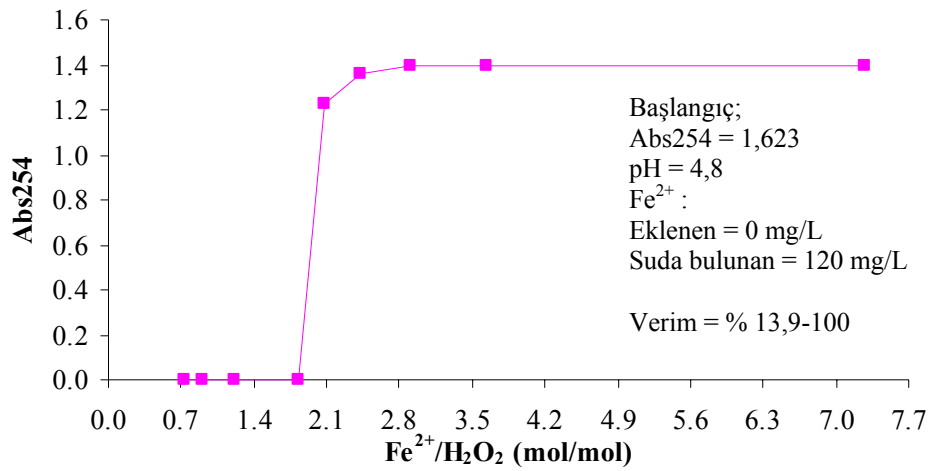


Şekil 4.12. Optimum H₂O₂ dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen Renk değerleri (Giriş Renk = 3600 Pt- Co - Abs455 = 2,2 - pH = 4,8 - Fe²⁺; eklene = 0 mg/L ve suda bulunan = 120 mg/L)

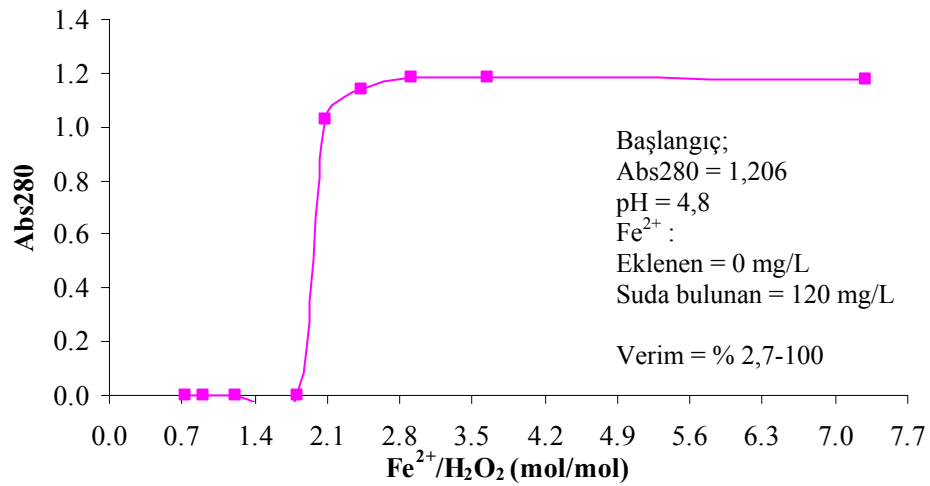
Grafik incelendiğinde rengin, Pt-Co ve Abs455 değeri olarak hemen hemen aynı verimlerde giderildiği görülmektedir. Ayrıca KOİ ve Bulanıklık parametrelerine paralel olarak molar orana bağlı açıkça görülen bir değer yükselmesi mevcuttur. Bu durumda optimum H₂O₂ dozu yine 40 mg/L olarak görülmektedir. Zira daha düşük H₂O₂ dozlarında (yüksek molar oran) arıtım gerçekleşmemekte, giderim verimi sadece %3 olarak bulunmaktadır. Yüksek H₂O₂ dozlarında (düşük molar oran) ise giderim verimi H₂O₂ = 40 mg/L'nin sağladığı verimle yakın değerlerdedir. Bu yüksek dozların tercih edilmemesinin sebebi ise ekonomik olarak avantajlı olmadığını düşünülmesidir.

➤ **AMD-1'de optimum H₂O₂ belirlenmesi çalışmasında elde edilen Abs254 ve Abs280 bulguları**

Şekil 4.13a ve Şekil 4.13b'de AMD-1 ile yapılan arıtım çalışmaları sonucunda çıkış Abs254 ve Abs280 değerleri görülmektedir.



(a)



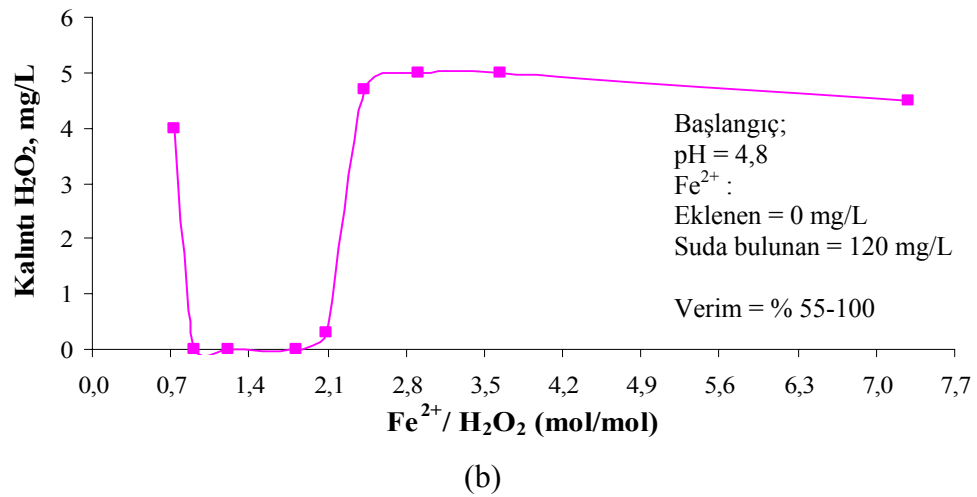
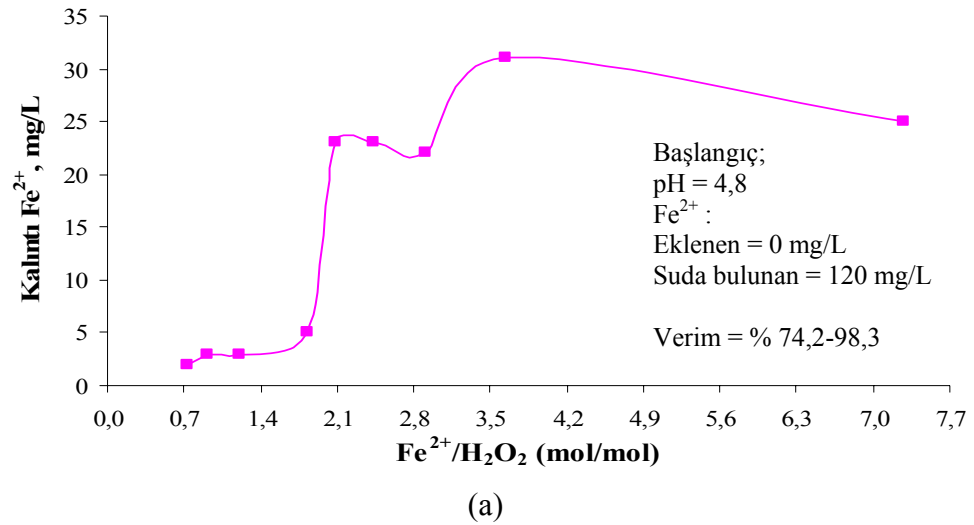
(b)

Şekil 4.13. Optimum H₂O₂ dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen (a) Abs254 ve (b) Abs280 değerleri (Giriş Abs254=1,623-Abs280=1,206-pH=4,8-Fe²⁺; eklenen=0-suda bulunan=120 mg/L)

Şekil 4.13a ve Şekil 4.13b incelendiğinde her iki parametrenin çıkış değerlerinin paralellik arzettiği görülmektedir. Aromatik bileşikler sembolize eden bu değerlere bakıldığında bu bileşiklerin diğer bulgulara benzer şekilde 1,8'den düşük molar oranlarda tamamen giderildiği, molar oranın yükselmesi sonucunda ise neredeyse hiç giderilmedikleri görülmektedir. Dolayısıyla bu parametreler de diğerlerinde olduğu gibi %100'e varan verime 1,8 ve bundan büyük molar oranlarda eriştiğinden burada da optimum molar oran 1,8 olarak görülmektedir.

➤ AMD-1’de optimum H_2O_2 belirlenmesi çalışmasında elde edilen Kalıntı Fe^{2+} ve Kalıntı H_2O_2 bulguları

Şekil 4.14a ve Şekil 4.14b’de arıtılmış AMD numuneleri çıkış sularında elde edilen Kalıntı Fe^{2+} ve Kalıntı H_2O_2 değerleriyle oluşturulan grafikler görülmektedir.



Şekil 4.14. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen (a) Kalıntı Fe^{2+} ve (b) Kalıntı H_2O_2 değerleri (Giriş pH = 4,8 - Fe^{2+} ; eklenen = 0 mg/L ve suda bulunan = 120 mg/L)

Şekil 4.14 a ve b birlikte incelendiğinde 1,8 değerinden itibaren Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranı arttığında kalıntı Fe^{2+} ve kalıntı H_2O_2 miktarlarında bir artış olduğu gözlenmiştir. Daha önceki bulgulardan hareketle yüksek molar oranlarda yani düşük H_2O_2 dozlarında Fenton oksidasyonu reaksiyonlarının gerçekleşmediği görülmektedir. Çünkü çıkış sularında bu iki kimyasalın kalıntı bıraktığı görülmüştür. Halbuki Fenton reaksiyonları düşünüldüğünde Fe^{2+} ile H_2O_2 bir arada bulunduğu takdirde reaksiyona girerek ortamda serbest hidroksil radikali (OH^\bullet) oluşturmaktadırlar. Burada ise kalıntı bıraktıkları, yani birbirlerini kullanmayarak oksidasyonu gerçekleştirmedikleri görülmüştür. Yüksek oranlarda çıkış sularında yüksek Fe^{2+} ve H_2O_2 kalıntılarının rastlanmasının sebebinin bu olduğu düşünülmektedir. Molar oranın 1,8 olduğu noktada ise çıkış suyunda az miktarda kalıntı Fenton kimyasalına rastlanmıştır. Yani düşük molar oranlarda reaksiyon gerçekleşmekte ve OH^\bullet oluşmaktadır. Diğer bulgularla bakıldığında reaksiyonun gerçekleşmediği molar oranlarda artırım da olmadığı görülmektedir. Sonuç olarak optimum molar oran 1,8, yani optimum H_2O_2 dozu 40 mg/L olarak belirlenebilir.

➤ **AMD-1’de optimum H_2O_2 belirlenmesi çalışmasında elde edilen diğer bulgular**

Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışmasında takibi yapılan diğer parametreler Klorür, Asidite, TKM, Cu^{2+} ve Zn^{2+} olmuştur. Bu parametrelere ait çıkış değeri grafikleri Ek-A bölümünde Şekil EA-6 (Klorür), Şekil EA-7 (Asidite), Şekil EA-8 (TKM), Şekil EA-9 (Cu^{2+}) ve Şekil EA-10 (Zn^{2+}) olarak sunulmuştur. Bu grafikler bir arada incelendiğinde genel olarak 2,5’tan yüksek molar oranı sağlayan çok düşük H_2O_2 dozlarının çok başarılı olmadıkları görülmüştür. 40 mg/L H_2O_2 dozunda sağlanan 1,8 molar oranın Klorürde %100 ve TKM’de %85 verimle giderim yaptığı görülmüştür. Cu^{2+} için daha düşük molar oran ve yüksek H_2O_2 dozu gerekmele birlikte 1,8 oranı bu parametre için de başarılı (%97) bir verim elde edilmesine sebep olmuştur. Asidite ve Zn^{2+} için de ortalama olarak benzer yorumu yapmak mümkündür. Bu iki parametre 1,8 molar oranda yaklaşık olarak %85 giderilebilmişlerdir.

Optimum Fe^{2+} belirlenmesi çalışmasında elde edilen 0 mg/L ilave dozunda (suda mevcut olan = 120 mg/L) elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7’de toplu olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. AMD-1 ile yapılan Fenton oksidasyonunda en başarılı H_2O_2 dozu ve ulaşılan verimler

Parametre	En başarılı		
	H_2O_2 , mg/L	Fe^{2+}/H_2O_2 (mol/mol)	Verim %
KOİ, mg/L	40	1,82	98
Bulanıklık, NTU	40-60	1,82-1,21	94-97
Renk, Pt-Co	40-60	1,82-1,21	96-98
H_2O_2 Tüketiminde	40	1,82	100
Fe^{2+} Tüketiminde	40-60	1,82-1,21	96-97

4.2.2. AMD-1 ile yapılan kinetik çalışma

Optimizasyon işlemlerinin ardından belirlenen optimum şartlar altında Fenton oksidasyonunun reaksiyon kinetiğini incelemek üzere bir kinetik çalışma yapılmıştır. Zamana bağlı alınan numuneler üzerinde KOİ, Bulanıklık, Renk değerleri ile Abs254 ve Abs280 değerleri takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8’de toplu olarak gösterilmiştir. Çizelgede 0 ile 1,5 dk arasındaki veriler Fenton oksidasyonunun hızlı karıştırma basamağını, 5 ile 60 dk arasındaki veriler ise yavaş karıştırma basamağını göstermektedir.

Çizelge 4.8. Kinetik çalışmada elde edilen sonuç değerleri

Zaman, dk	KOİ, mg/L	Bulanıklık, NTU	Renk, Pt-Co	Abs254	Abs280
0	6125	1160	3600	1,623	1,206
0,5	1325	1525	3144	1,036	0,83
1	630	466	1320	0,755	0,587
1,5	615	348	966	0,589	0,456
5	560	327	864	0,597	0,455
10	515	282	732	0,525	0,4
20	490	273	726	0,49	0,376
30	460	253	684	0,454	0,349
40	405	249	648	0,464	0,354
50	390	247	642	0,459	0,351
60	250	222	570	0,42	0,32

Çizelge 4.8’de ve çizelgeden hareketle oluşturularak Ek-A kısmında sunulan grafiklerde (KOİ: Şekil EA.11 ve Şekil EA.16, Bulanıklık: Şekil EA.12 ve Şekil EA.17, Renk: Şekil EA.13 ve Şekil EA.18, Abs254: Şekil EA.14 ve Şekil EA.19, Abs280: Şekil EA.15 ve Şekil EA.20) görüldüğü gibi oksidasyonun neredeyse tamamı hızlı karıştırma basamağında gerçekleşmiştir. Yavaş karıştırmada ise giderimin yavaşladığı görülmektedir.

Her bir parametre için Fenton oksidasyonunun basamakları olan hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri sırasında oluşan reaksiyon derecelerini belirlemek üzere ayrı ayrı parametre-zaman grafikleri çizilmiştir (Şekil EA.11-EA.20). Ek-A bölümünde her bir parametre için yedi adet kinetik grafiği bulunmaktadır. Bunların bir tanesi toplam zamandaki konsantrasyon değişimidir. Bu grafikler aynı zamanda belirlenen reaksiyon derecesi ile oluşturulan oksidasyon modellerini de göstermektedir. Ayrıca hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri boyunca meydana gelen reaksiyonların kaçınıcı dereceden olduğunu belirlemek üzere sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden doğrusallaştırılmış reaksiyon grafikleri de materyal-metot kısmında anlatıldığı şekilde çizilmiştir. Bu grafiklerden okunan lineer regrasyon denklemleri ve korelasyon katsayısı (R^2) değerleri ile oluşturulan çizelge yine Ek-A bölümünde mevcuttur (Çizelge EA-3). Ek-A bölümündeki şekil ve çizelgelerden ve yararlanılarak Çizelge 4.9 oluşturulmuştur.

Çizelge 4.9. Kinetik çalışma sonucu her bir parametre için belirlenen reaksiyon dereceleri ve k' sabitleri

Parametre	Reaksiyon Kinetiği			
	Hızlı Karıştırmada		Yavaş Karıştırmada	
	Reaksiyon derecesi	k'	Reaksiyon derecesi	k'
KOİ	2	0,001	1	0,0079
Bulanıklık	2	0,0015	1	0,0056
Renk	1	0,9629	1	0,006
Abs254	2	0,7208	2	0,0102
Abs280	2	0,918	2	0,0134

Ek-A kısmındaki şekil ve çizelgelerde bazı parametrelerin iki işlem basamağından birinde veya her ikisinde birinci ve ikinci reaksiyona uydukları görülmektedir. Ancak derece belirlenmesi sadece korelasyon katsayısına değil, aynı zamanda hız sabitine de bağlıdır. Çizelge 4.9'da verilen reaksiyon dereceleri bu iki faktörü bir arada düşünülmesi sonucu ulaşılan değerlerdir.

Bu sonuçlara göre bütün parametrelerin reaksiyon dereceleri Çevre Mühendisliği konularında genel olarak görülmekte olan 1 ve 2. derecedir. Bu durumda oluşan reaksiyonların giriş konsantrasyon değerlerine bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Bulanıklık için Fenton oksidasyonunun ilk 20 dakikasında reaksiyonun neredeyse tamamlandığı söylenebilir. Abs254 ve Abs280 değerleri için de aynı durum söz konusudur. Yani sadece bu parametrelerin arıtımı gerektiğinde 20 dk'lık bir reaksiyon süresi yeterlidir. Ancak KOİ ve renk değerlerine bakıldığında 20 dk'nın reaksiyonun tamamlanması yetmeyebileceği, arıtım için en az 40 dk reaksiyonun devam etmesi gerektiği görülmektedir.

4.2.3. AMD-1 ile yapılan çamur çalışması

Optimizasyon ve kinetik çalışmaları takiben AMD-1 ile yapılan son çalışma ise çamur çalışmasıdır. Bu aşamada herhangi beş farklı Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranda (bunlar

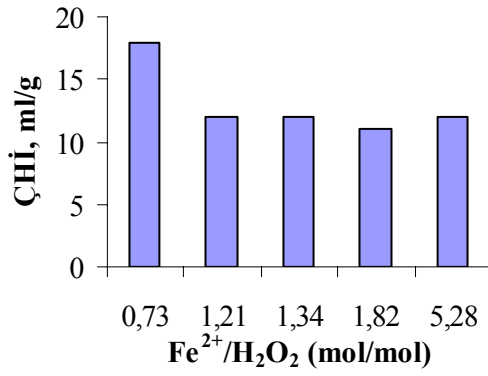
arasında optimum oran olarak belirlenen 1,8 değeri de yer almaktadır) Fenton oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu defa üst yüzey suyu sistemden uzaklaştırılarak çamur ile ilgili analizler yapılmıştır. Kontrol edilen parametreler ve değerleri Çizelge 4.10'da toplu halde görülmektedir.

Çizelge 4.10. AMD-1 için farklı Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranlarında elde edilen çamur özellikleri

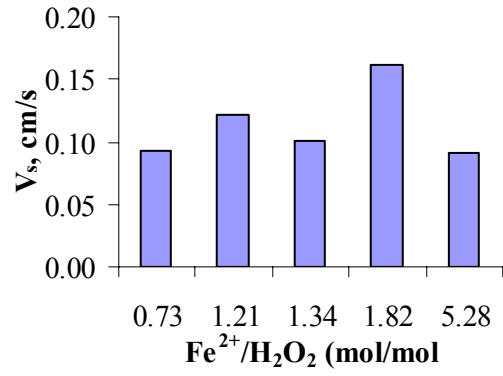
Fe^{2+}/H_2O_2 (mol/mol)	ÇÇH, ml/L (¹)	AKM, mg/L (²)	ÇHİ, ml/g (^{1/2} *1000)	Yoğunluk, g/ml	% KM	r: Kek Rezistansı, m/kg	V _s , cm/s
0,73	195	11040	18	1,071	1	$2,49*10^8$	0,0921
1,21	150	12250	12	1,01	1,2	$11*10^8$	0,1218
1,34	200	16745	12	1,059	1,6	$8,94*10^8$	0,1008
1,82	140	12670	11	1,094	1,6	$3,15*10^8$	0,1617
5,28	200	16725	12	1,084	1,5	$0,3*10^8$	0,0907

Çamur analizleri materyal-metot bölümünde anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Çamur çökmesi sırasında gözlenen, zamana karşı interfaz yüksekliği grafikleri ve bu eğrilerin başlangıçtaki lineer kısımlarının eğiminden hesaplanan çökme hızı (V_s) değerleri Ek-A bölümünde gösterilmektedir.

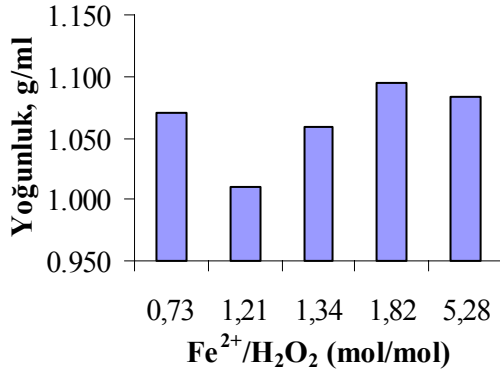
Çalışılan her bir Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranında elde edilen ve Çizelge 4.10'da sunulan ÇHİ değerleri Şekil 4.15'te kıyaslanabilmektedir. Çamur özellikleri açısından bir sonuca varabilmek için bütün çamur özelliklerinin benzer şekilde kıyaslanabileceği grafikler oluşturulmuş ve V_s için Şekil 4.16'da, çamur yoğunluğu için Şekil 4.17'de, %KM için Şekil 4.18'de, kek rezistansı için Şekil 4.19'da ve süzülen su hacminin zamanla değişimi için Şekil 4.20'de sunulmuştur.



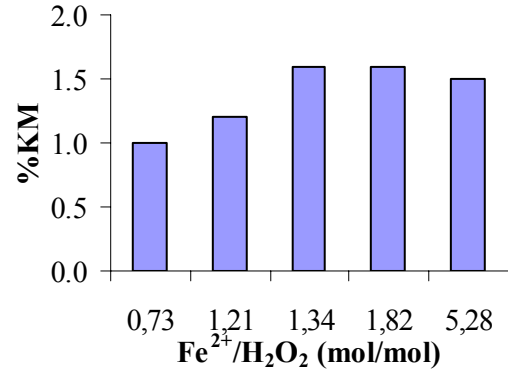
Şekil 4.15. Farklı molar oranlarda AMD-1 için ÇHI değerleri



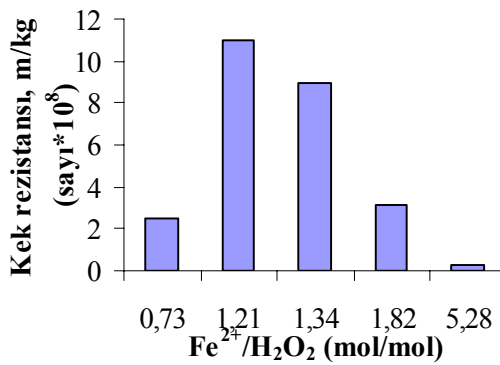
Şekil 4.16. Farklı molar oranlarda AMD-1 için V_s değerleri



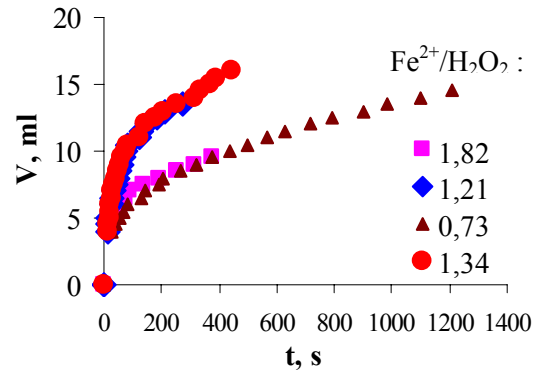
Şekil 4.17. Farklı molar oranlarda AMD-1 için yoğunluk değerleri



Şekil 4.18. Farklı molar oranlarda AMD-1 için %KM



Şekil 4.19. Farklı molar oranlarda AMD-1 için yoğunluk değerleri



Şekil 4.20. Farklı molar oranlarda AMD-1 için zamana karşı süzülen su hacmi

Şekil 4.15 incelendiğinde önceki bölümlerde optimum kimyasal dozu olarak seçilmiş olan 1,8 molar oranı ile arıtımı gerçekleştirilen numunenin çamurunun en düşük ÇHI değerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca aynı oranda V_s de en yüksek değeri vermiştir. Yani en hızlı çöken çamur 1,8 molar oranda arıtımı yapılan numuneye aittir (Şekil 4.16). çamur yoğunlukları kıyaslandığında ise birim hacimde en fazla ağırlığa sahip olan çamurun yine aynı oranda arıtılan numuneye ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.17). % KM açısından durum incelendiğinde de yine 1,8 değerinin en başarılı molar oran olduğu görülmektedir. Bu oran %KM içeriği en yüksek olan değerdir (Şekil 4.18). 1,8 molar oranı kek rezistansı parametresi için de oldukça iyi bir sonuç vermiştir (Şekil 4.19). grafikten okunduğuna göre en düşük kek rezistansına sahip olan oran 1,8 değildir, ancak diğer bulgularla birlikte değerlendirildiğinde bu oranın başarılı sayılabileceği sonucuna varılmıştır. Şekil 4.20 incelendiğinde ise zamana bağlı olarak filtreden geçen süzüntü hacminin de kek rezistansı bulgularıyla paralel şekilde başarılı sayılabilecek bir grafik verdiği görülebilir.

Şekil EA.21 çamur çökme hızını ifade eden grafikleri içermektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde en hızlı çökme yeteneğine sahip olan molar oranın yine 1,8 olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde çamur özellikleri açısından en başarılı molar oranın optimizasyon kısmında elde edilen değerle aynı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu çalışmada optimum kimyasal dozu için $Fe^{2+}/H_2O_2 = 1,8$ oranının çamur açısından da en iyi özelliklere sahip olan ve güvenle önerilebilecek bir oran olduğu sonucuna varılmıştır.

4.3. Ham AMD-2 ile Yapılan Çalışmalar

Çalışmanın bu kısmında ham AMD-1 ile yapılan arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda elde edilen optimum şartlar kontrol edilmiştir. Farklı kompozisyonda olan bir AMD ile yapılan bu arıtım çalışmalarında optimum çökme süresi ve optimum

Fe^{2+} dozu önceki aşamada ulaşılan sonuçta sabit tutulmuş, burada optimum H_2O_2 dozu belirlenmiştir. Ham AMD-1 ile yapılan kinetik ve çamur çalışmaları aynı şekilde ham AMD-2 için de tekrarlanmıştır. Çizelge 4.11'de AMD-2'ye ait giriş parametre değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.11. Fenton oksidasyonu öncesinde ham AMD-2 giriş değerleri

Parametreler	Birim	Giriş
KOİ	mg/L	2020
Bulanıklık	NTU	1030
Renk	Pt-Co	1500
Abs455	Abs.	0,92
Klorür	mg/L	3300
Asidite	mg/L	9500
Cu^{2+}	mg/L	15,08
Zn^{2+}	mg/L	44,77
Fe^{2+}	mg/L	580
Abs254	Abs.	1,286
Abs280	Abs.	4
Yağ-gres	mg/L	165
TKM	mg/L	7000

4.3.1. AMD-2 ile yapılan optimum H_2O_2 belirlenmesi çalışması

Ham AMD-2 için optimum çökelme süresi 2 sa ve optimum Fe^{2+} dozu = 0 mg/L (atıksuda bulunan Fe^{2+} kullanılarak) olacak şekilde farklı H_2O_2 dozları sisteme ilave edilerek denemeler yapılmıştır. Bu AMD örneğinin kompozisyonunda sadece konsantrasyon değerleri değil, bunların birbirine göre büyüklüğü de AMD-1 ile farklılıklar göstermektedir. Çizelge 4.11 ile 4.4 kıyaslandığında bunlar açıkça görülmektedir. En belirgin farklılık KOİ ve Fe^{2+} değerlerindedir. AMD-2'nin KOİ değeri AMD-1'den çok daha düşük iken Fe^{2+} değeri oldukça fazladır. Bu durumun optimum doz üzerinde etkili olabileceği düşünülerek deneme aralığı geniş tutulmuştur. Ayrıca ham AMD-1 için bulunan optimum Fe^{2+}/H_2O_2 molar oran, bu atıksuda sağlanacak şekilde bir H_2O_2 dozu hesaplanmış bu doz da arıtılabilirlik denemelerinde kullanılmıştır. Çizelge 4.12'de deneysel çalışma sonucu elde edilen çıkış konsantrasyon değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.12. Optimum H₂O₂ dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen sonuç parametre değerleri

Fe ²⁺ , mg/L*	H ₂ O ₂ , mg/L	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (mol/mol)	KOİ, mg/L	Bulanıklık, NTU	Renk, Pt-Co	Abs455	Abs254	Abs280
580	0,1	3521,43	16	51	98	0,062	0,369	0,34
580	0,5	704,29	15	14	27	0,016	0,156	0,133
580	4	88,04	65	47	88	0,056	0,389	0,408
580	5	70,43	7	38	74	0,047	0,26	0,238
580	12	29,35	30	10	25	0,016	0,165	0,16
580	20	17,61	16	13	27	0,017	0,152	0,164
580	40	8,80	6	10	25	0,016	0,071	0,061
580	100	3,52	14	28	55	0,035	0,211	0,204
580	195	1,81	16	5	17	0,011	0,034	0,03
580	290	1,21	70	7	9	0,005	0	0

* : Optimum Fe²⁺ = 0 mg/L olarak belirlendiği için ham AMD'nda mevcut olan Fe²⁺ miktarı.

Çizelge 4.12. (devamı)

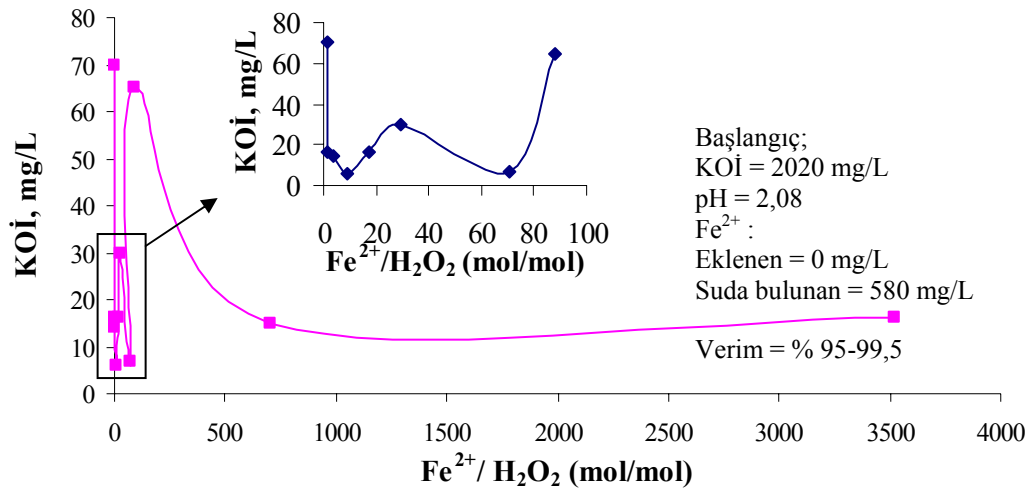
Fe ²⁺ , mg/L*	H ₂ O ₂ , mg/L	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (mol/mol)	Klorür mg/L	Asidite, mg CaCO ₃ /L	TKM, mg/L	Cu ²⁺ , mg/L	Zn ²⁺ , mg/L	Kalıntı Fe ²⁺ , mg/L	Kalıntı H ₂ O ₂ , mg/L
580	0,1	3521,43	0	1400	6100	0,06	1,22	4,2	0
580	0,5	704,29	0	1100	3500	0,05	0,06	1,4	0
580	4	88,04	0	1600	5770	0,77	6,43	2,8	0
580	5	70,43	0	1500	5500	0,17	4,62	5	0
580	12	29,35	0	1100	5470	0,18	2,68	1,5	0
580	20	17,61	0	1100	4800	0,07	1,04	1,5	0
580	40	8,80	2000	1400	6750	0,05	0,29	0,2	0
580	100	3,52	2100	2200	6700	0,10	0,77	60,2	0
580	195	1,81	2100	1700	6670	0,05	3,73	0,3	0
580	290	1,21	2800	1800	6550	0,04	1,19	0,7	0

* : Optimum Fe²⁺ = 0 mg/L olarak belirlendiği için ham AMD'nda mevcut olan Fe²⁺ miktarı.

Çizelge 4.12 incelendiğinde bütün Fe²⁺/H₂O₂ oranlarında hemen hemen bütün parametrelerde birbirine oldukça yakın giderim verimlere sahip oldukları görülmüştür. Çizelgeden yararlanılarak oluşturulan çıkış değerlerine ait grafikler ve bulgular aşağıda sunulmuştur.

➤ AMD-2’de optimum H_2O_2 belirlenmesi çalışmasında elde edilen KOİ bulguları

Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen çıkış KOİ değerleri Şekil 4.21’de görülmektedir.

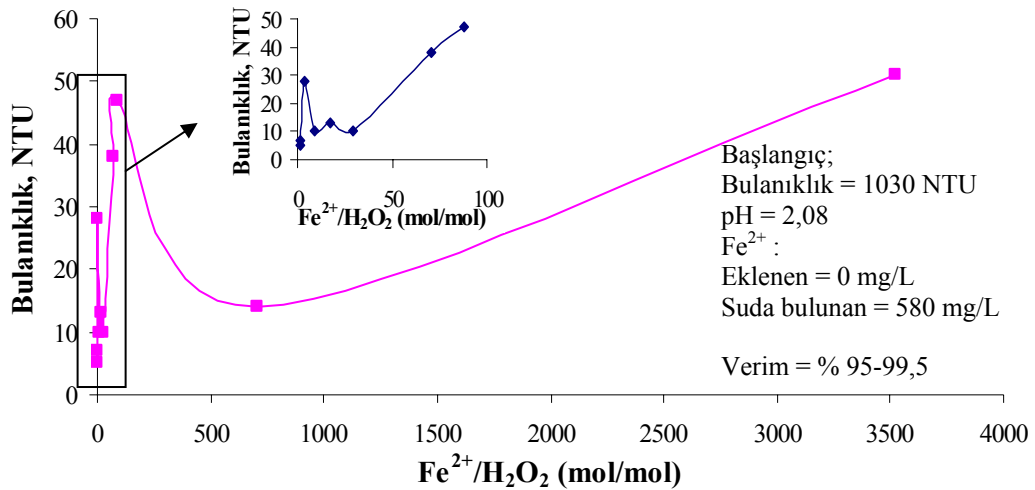


Şekil 4.21. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen KOİ değerleri (Giriş KOİ = 2020 mg/L - pH = 2,08 - Eklenen Fe^{2+} dozu = 0 mg/L - Suda Bulunan Fe^{2+} miktarı = 580 mg/L)

Grafikten anlaşıldığına göre bütün molar oranlar oldukça başarılı KOİ giderim verimine sahiptirler. Sistem Fe^{2+} ilavesine ihtiyaç duymadan atıksudaki orijinal Fe^{2+} iyonlarını kullanabilmektedir. KOİ giderim verimlerinden elde edilen bulguya göre yüksek miktarda Fe^{2+} ya sahip olan bu AMD için çok düşük miktarlarda (0,5 mg/L gibi) H_2O_2 ilavesi bile Fenton oksidasyonunun başarıyla gerçekleşmesi için yeterli olmuştur. AMD-1’de belirlenmiş olan 1,8 molar oranı burada da %99,7 gibi başarılı bir verim sağlamıştır.

➤ AMD-2’de optimum H_2O_2 belirlenmesi çalışmasında elde edilen Bulanıklık bulguları

Şekil 4.22’de optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen Bulanıklık değerleri gösterilmiştir.

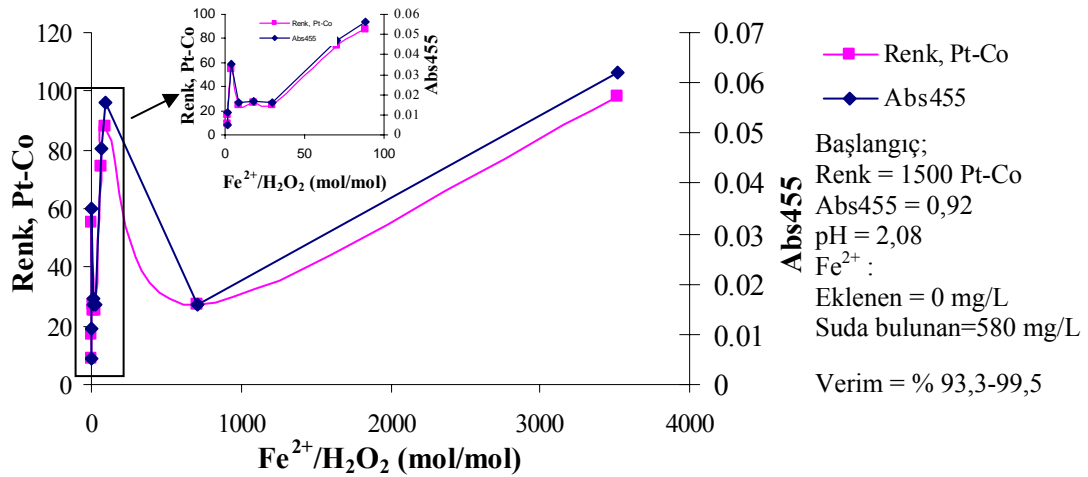


Şekil 4.22. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen Bulanıklık değerleri (Giriş Bulanıklık = 1030 - pH = 2,08 - Eklenen Fe^{2+} dozu = 0 mg/L - Suda Bulunan Fe^{2+} miktarı = 580 mg/L)

Şekil 4.22 incelendiğinde grafiğin KOİ bulgusuna benzer şekilde bir dağılım verdiği görülmektedir. Düşük molar konsantrasyonlar daha düşük çıkış değerleri verseler de verim sonuçlarına bakıldığında yüksek molar oranların yani düşük H_2O_2 dozlarının oldukça başarılı olduğu şekilden anlaşılmaktadır. Bunun yanında tüm molar oranlarda iyi bir giderim verimi sağlanmıştır (%95'ten fazla). Bu durum KOİ bulgusuyla da paralellik göstermektedir. 0,5 mg/L H_2O_2 dozunun sistemde başarılı olduğu yönünde bir sonuç çıkarılabilmektedir. Ayrıca daha önce optimum doz olarak belirlenen 1,8 oranında da %99,5 gibi çok başarılı bir verim elde edilmiştir.

➤ AMD-2’de optimum H_2O_2 belirlenmesi çalışmasında elde edilen Renk-Abs455 bulguları

Optimum H_2O_2 dozunun belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen Renk ve Abs455 değerleri Şekil 4.23’te görülmektedir.

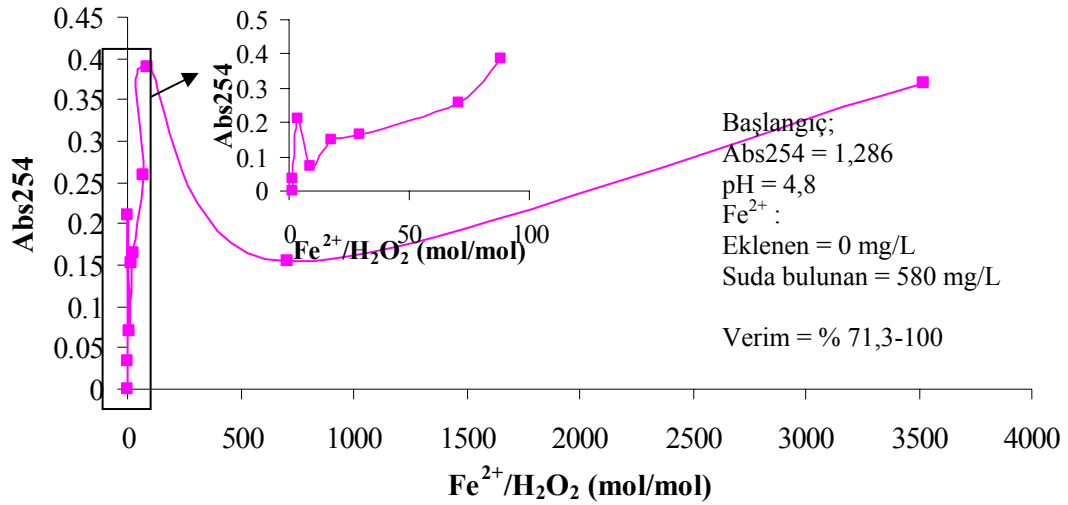


Şekil 4.23. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen Renk değerleri (Giriş Renk = 1500 Pt-Co – Abs455 = 0,92 - pH = 2,08 - Eklenen Fe^{2+} dozu = 0 mg/L - Suda Bulunan Fe^{2+} miktarı = 580 mg/L)

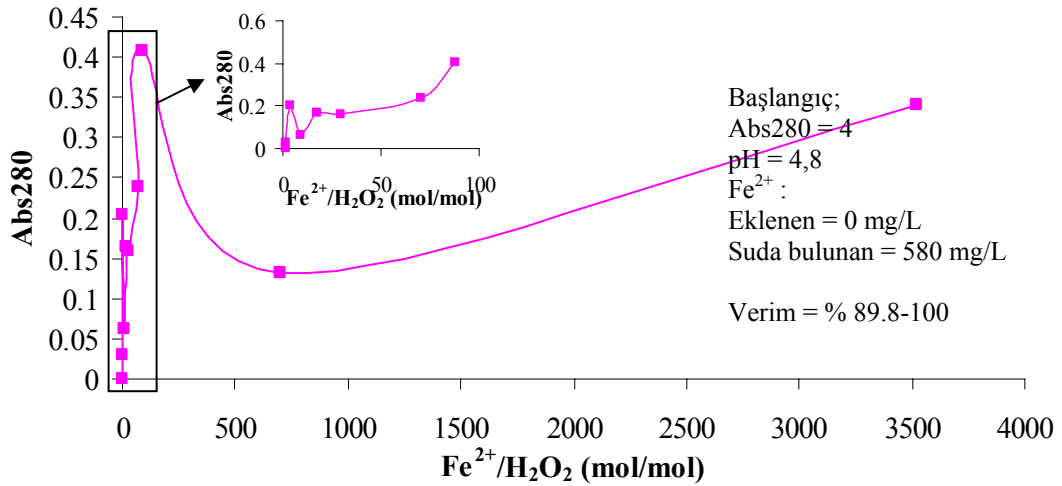
Grafik incelendiğinde rengin, Pt-Co ve absorbans değeri olarak hemen hemen aynı verimlerde giderildiği görülmektedir. KOİ ve Bulanıklık parametrelerine paralel olarak tüm molar oranlarda her iki parametrenin giderim verimi de %93’ün üstünde seyretmiştir. Yine önceki bulgularla benzerlik gösterecek şekilde düşük H_2O_2 dozları renge sebep olan maddelerin giderilmesinde etkin olmuştur. Renk için de en iyi giderim sonucunu veren en düşük H_2O_2 dozu 0,5 mg/L gibi görünmektedir. Anvaki diğer bulgulara paralel olarak burada da 1,8, 8,8, 18 ve 30 gibi molar oranlar %99’larda verim sağlamışlardır.

➤ AMD-2’de optimum H_2O_2 belirlenmesi çalışmasında elde edilen Abs254 ve Abs280 bulguları

Şekil 4.24a ve Şekil 4.24b’de AMD-1 ile yapılan arıtım çalışmaları sonucunda çıkış Abs254 ve Abs280 değerleri görülmektedir.



(a)



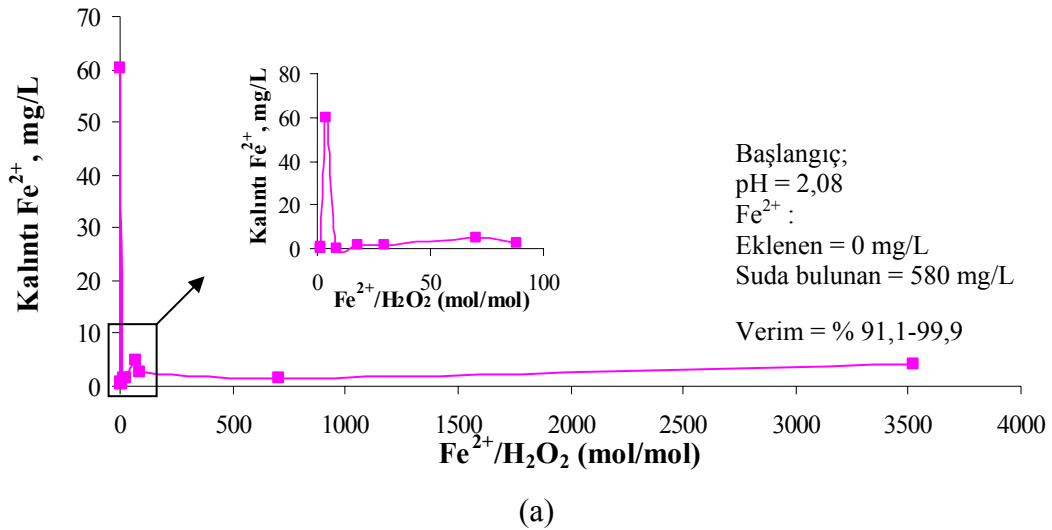
(b)

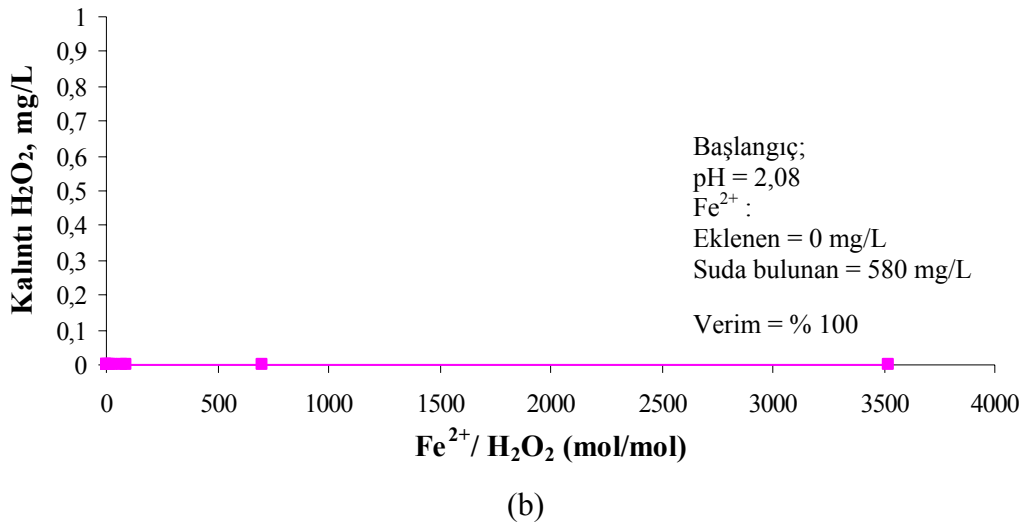
Şekil 4.24. Optimum H_2O_2 dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen (a) Abs254 ve (b) Abs280 değerleri (Giriş Abs254=1,286-Abs280=4-
pH=4,8-Fe²⁺; eklene=0-suda bulunan=580 mg/L)

Şekil 4.24a ve Şekil 4.24b incelendiğinde her iki parametrenin çıkış değerlerinin paralellik arzettiği görülmektedir. Aromatik bileşikleri sembolize eden bu değerlere bakıldığında bu bileşiklerin diğer bulgulara benzer şekilde 1,8'den düşük molar oranlarda %99'lar gibi yüksek bir verimle giderildikleri, molar oranın yükselmesi sonucunda ise verimin %70-80'lere düştüğü gözlenmiştir. Dolayısıyla bu parametreler de diğerlerinde olduğu gibi %100'e varan verime 1,8 ve bundan düşük molar oranlarda eriştiğinden burada da optimum molar oran 1,8 olarak görülmektedir.

➤ **AMD-2'de optimum H₂O₂ belirlenmesi çalışmasında elde edilen Kalıntı Fe²⁺ ve Kalıntı H₂O₂ bulguları**

Şekil 4.25a ve Şekil 4.25b'de artırılmış AMD-2 numuneleri çıkış sularında elde edilen Kalıntı Fe²⁺ ve Kalıntı H₂O₂ değerleriyle oluşturulan grafikler görülmektedir.





Şekil 4.25. Optimum H₂O₂ dozu belirlenmesi çalışmasında elde edilen (a) Kalıntı Fe²⁺ ve (b) Kalıntı H₂O₂ değerleri (Giriş Fe²⁺: eklenen = 0 mg/L - Suda Bulunan miktar = 580 mg/L pH = 2,08)

Şekil 4.24 a ve b birlikte incelendiğinde 3,5 dışındaki bütün Fe²⁺/H₂O₂ molar oranlarında kimyasal maddenin hemen hemen tamamının tüketildiği görülmektedir. AMD-2 numunesinde bulunan Fe²⁺ iyonları AMD-1'e kıyasla çok daha fazladır ve Fenton oksidasyonu reaksiyonlarını başarıyla gerçekleştirebilmişlerdir. Reaksiyonlar sonrasında bütün molar oranlarda hiç kalıntı H₂O₂ miktarına rastlanmamıştır. Kalıntı Fe²⁺ miktarı ise giriş atıksuyundaki yüksek miktar dikkate alındığında oldukça düşüktür denilebilir.

➤ **AMD-2'de optimum H₂O₂ belirlenmesi çalışmasında elde edilen diğer bulgular**

Optimum H₂O₂ dozu belirlenmesi çalışmasında takibi yapılan diğer parametreler Klorür, Asidite, TKM, Cu²⁺ ve Zn²⁺ olmuştur. Bu parametrelere ait çıkış değeri grafikleri Ek-B bölümünde Şekil EB-1 (Klorür), Şekil EB-2 (Asidite), Şekil EB-3 (TKM), Şekil EB-4 (Cu²⁺) ve Şekil EB-5 (Zn²⁺) olarak sunulmuştur. Bu grafikler bir arada incelendiğinde genel olarak bütün molar oranlarda birbirine yakın

verimler elde edildiği görülmektedir. Bu, sistemde çok düşük H₂O₂ dozlarının da başarılı olabildiğini göstermektedir. Bütün bulgular bir arada değerlendirildiğinde optimum H₂O₂ dozu 0,1 mg/L gibi görünmektedir. Ancak ham AMD-1'de elde edilen optimum molar oranın bu su için karşılığı olan 195 mg/L H₂O₂ dozu da çok başarılı bir arıtım gerçekleştirmiştir. AMD-2 için optimum kimyasal dozunun seçiminde çamur çalışmasının bulguları etkili olacaktır.

Optimum Fe²⁺ belirlenmesi çalışmasında elde edilen 0 mg/L ilave dozunda (suda mevcut olan = 580 mg/L) elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13'te toplu olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. AMD-2 ile yapılan Fenton oksidasyonunda en başarılı H₂O₂ dozu ve ulaşılan verimler

Parametre	En başarılı		
	H ₂ O ₂ , mg/L	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (mol/mol)	Verim %
KOİ, mg/L	195	1,81	99,5
Bulanıklık, NTU	195	1,81	99,5
Renk, Pt-Co	195	1,81	99,5
H ₂ O ₂ Tüketiminde	195	1,81	100
Fe ²⁺ Tüketiminde	195	1,81	99,9

4.3.2. AMD-2 ile yapılan kinetik çalışma

Optimizasyon işlemlerinin ardından belirlenen optimum şartlar altında Fenton oksidasyonunun reaksiyon kinetiğini incelemek üzere bir kinetik çalışma yapılmıştır. Zamana bağlı alınan numuneler üzerinde KOİ, Bulanıklık, Renk değerleri ile Abs254 ve Abs280 değerleri takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12.'de toplu olarak gösterilmiştir.

Her bir parametre için Fenton oksidasyonunun basamakları olan hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri sırasında oluşan reaksiyon derecelerini belirlemek üzere ayrı ayrı

parametre-zaman grafikleri çizilmiştir (Şekil EB.6-EB.15). Ek-B bölümünde her bir parametre için yedi adet kinetik grafiği bulunmaktadır. Bunların bir tanesi toplam zamandaki konsantrasyon değişimidir. Ayrıca hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri boyunca meydana gelen reaksiyonların kaçınıcı dereceden olduğunu belirlemek üzere sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon grafikleri de çizilmiştir. Bu grafiklerden okunan reaksiyon denklemleri ve R^2 değerleri ile oluşturulan çizelge yine Ek-B bölümünde mevcuttur (Çizelge EB-1).

Ek-B bölümündeki şekil ve çizelgelerden ve yararlanılarak Çizelge 4.15 oluşturulmuştur.

Çizelge 4.14. Kinetik çalışmada elde edilen sonuç değerleri

Zaman, dk	KOI, mg/L	Bulanıklık, NTU	Renk, Pt-Co	Abs254	Abs280
0	2020	1030	1500	1,286	4
0,5	945	755	400	0,994	3,435
1	170	550	350	0,759	2,984
1,5	150	520	310	0,601	2,931
5	107	515	300	0,535	2,912
10	88	510	280	0,473	2,751
20	83	480	250	0,42	2,62
30	80	445	235	0,396	2,515
40	75	420	220	0,354	2,426
50	69	400	200	0,303	2,32
60	42	380	150	0,297	2,05

Çizelge 4.15. Kinetik çalışma sonucu her bir parametre için belirlenen reaksiyon dereceleri ve k' sabitleri

Parametre	Reaksiyon Kinetiği							
	Hızlı Karıştırmada				Yavaş Karıştırmada			
	AMD-1 için		AMD-2 için		AMD-1 için		AMD-2 için	
	Derece	k'	Derece	k'	Derece	k'	Derece	k'
KOİ	2	0,001	1	1,9032	1	0,0079	1	0,0081
Bulanıklık	2	0,0015	1	0,4735	1	0,0056	1	0,0058
Renk	1	0,9629	2	0,0016	1	0,006	1	0,0086
Abs254	2	0,7208	2	0,5941	2	0,0102	2	0,0275
Abs280	2	0,918	1	0,2147	2	0,0134	1	0,0047

Bu sonuçlar AMD-1 ile yapılan kinetik çalışma ile birlikte değerlendirildiğinde çok yakın değerler elde edildiği söylenemez. Bunun iki AMD numunesinin arasındaki ciddi karakter farkından kaynaklandığı düşünülmektedir. KOİ verisine bakıldığında AMD-1'in giriş konsantrasyonu 6125 mg/L iken AMD-2'de bu değer 2020 mg/L'dir. Bununla birlikte giriş Fe^{2+} konsantrasyonunda bunun tam tersi bir durum söz konusudur. AMD-1'de 120 mg/L Fe^{2+} bulunmakta, AMD-2'de ise bu değer 580 mg/L'ye çıkmaktadır. Bulanıklık için elde edilen sonuçlara bakıldığında hızlı karıştırma basamağında kinetik açısından aynı şekilde bir fark söz konusuysen, yavaş karıştırma basamağında sonuçlar tutarlı ve yakındır. Bulanıklık daha çok fiziksel bir giderime uğradığından bu sonuç beklenmekte olan bir bulgudur. Renk de bulanıklığa paralel bir sonuç vermiştir. Reaksiyon derecesi v hız sabiti açısından en tutarlı sonuçlar ise Abs254 değerlerinde elde edilmiştir. Bu parametrede reaksiyon dereceleri her iki su için de aynı, hız sabitleri ise çok yakındır. Abs280 yavaş karıştırmada derece farkına karşın hız sabitleri yakın, ancak hızlı karıştırma basamağında her iki değer de farklıdır.

Bütün parametreler için Fenton oksidasyonunun hızlı karıştırma basamağında reaksiyonun neredeyse tamamlandığı söylenebilir.

4.3.3. AMD-2 ile yapılan çamur çalışması

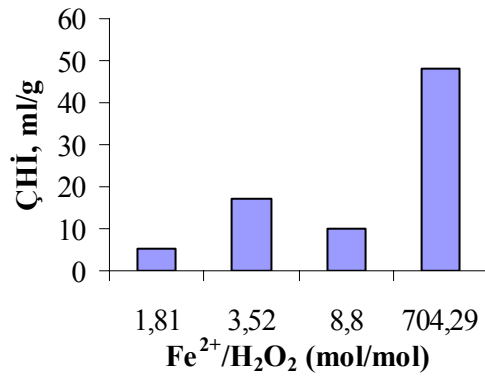
Optimizasyon ve kinetik çalışmaları takiben yapılan son çalışma ise çamur çalışmasıdır. Bu aşamada herhangi dört farklı Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranda (bunlar arasında ham AMD-1 için optimum oran olarak belirlenen 1,8 değerine karşılık gelen 195 mg/L ile ham AMD-2 atıksuyunda en iyi gibi görünen 0,5 mg/L H_2O_2 dozları yer almaktadır) Fenton oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu defa süpernatant sistemden uzaklaştırılarak çamur ile ilgili analizler yapılmıştır. Kontrol edilen parametreler ve değerleri Çizelge 4.16'da bir arada görülmektedir.

Çizelge 4.16. AMD-1 için farklı Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranlarında elde edilen çamur özellikleri

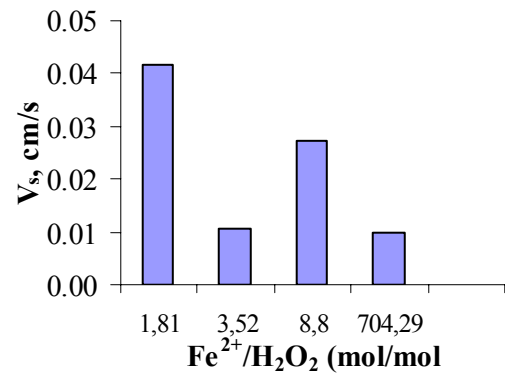
Fe^{2+}/H_2O_2 (mol/mol)	ÇÇH, ml/L (¹)	AKM, mg/L (²)	ÇHİ, ml/mg (^{1/2} *1000)	Yoğunluk, g/ml	% KM	r: Kek Rezistansı, m/kg	V_s , cm/s
1,81	260	48780	5,33	1,095	4,5	$15*10^8$	0,0417
3,52	365	21830	17	1,080	2	$26*10^8$	0,0105
8,8	325	32980	9,85	1,053	3,1	$32*10^8$	0,0273
704,29	360	7455	48	1,077	0,7	$25*10^8$	0,01

Çamur analizleri materyal-metot bölümünde anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Çamur çökmesi sırasında gözlenen, zamana karşı interfaz yüksekliği grafikleri ve bu eğrilerin başlangıçtaki lineer kısımlarının eğiminden hesaplanan çökme hızı (V_s) değerleri Ek-B bölümünde gösterilmektedir.

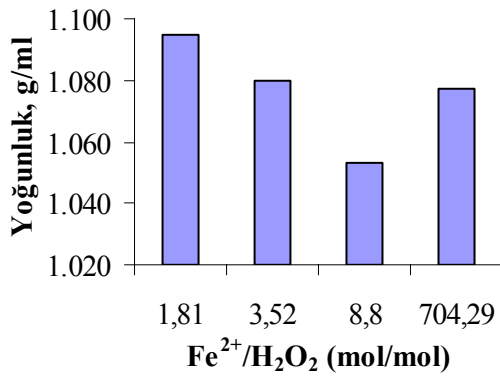
Çalışılan her bir Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranında elde edilen ve Çizelge 4.16'da sunulan ÇHİ değerleri Şekil 4.26'da kıyaslanabilmektedir. Çamur özellikleri açısından bir sonuca varabilmek için bütün çamur özelliklerinin benzer şekilde kıyaslanabileceği grafikler oluşturulmuş ve V_s için Şekil 4.27'de, çamur yoğunluğu için Şekil 4.28'de, %KM için Şekil 4.29'da, kek rezistansı için Şekil 4.30'da ve süzülen su hacminin zamanla değişimi için Şekil 4.31'de sunulmuştur.



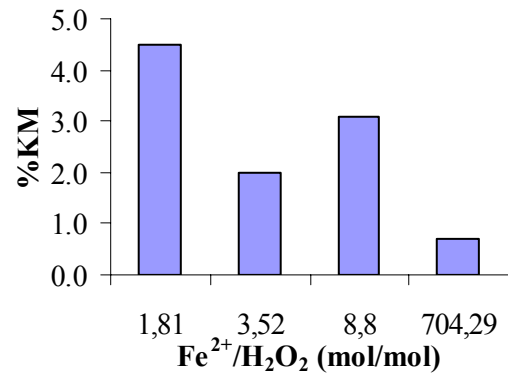
Şekil 4.26. Farklı molar oranlarda AMD-2 için ÇHI değerleri



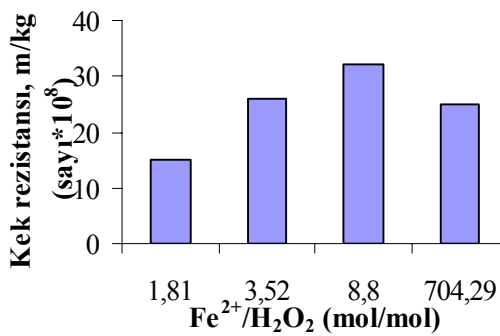
Şekil 4.27. Farklı molar oranlarda AMD-2 için V_s değerleri



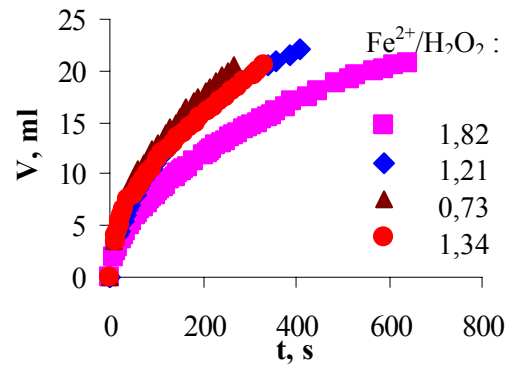
Şekil 4.28. Farklı molar oranlarda AMD-2 için yoğunluk değerleri



Şekil 4.29. Farklı molar oranlarda AMD-2 için %KM



Şekil 4.30. Farklı molar oranlarda AMD-2 için yoğunluk değerleri



Şekil 4.31. Farklı molar oranlarda AMD-2 için zamana karşı süzülen su hacmi

Şekil 4.26 incelendiğinde önceki bölümlerde optimum kimyasal dozu olarak seçilmiş olan 1,8 molar oranı ile arıtımı gerçekleştirilen numunenin çamurunun en düşük ÇHİ değerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca aynı oranda V_s de en yüksek değeri vermiştir. Yani en hızlı çöken çamur 1,8 molar oranda arıtımı yapılan numuneye aittir (Şekil 4.27). Çamur yoğunlukları kıyaslandığında ise birim hacimde en fazla ağırlığa sahip olan çamurun yine aynı oranda arıtılan numuneye ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.28). % KM açısından durum incelendiğinde de yine 1,8 değerinin en başarılı molar oran olduğu görülmektedir. Bu oran %KM içeriği en yüksek olan değerdir (Şekil 4.29). 1,8 molar oranı kek rezistansı parametresi için de en iyi sonucu vermiştir (Şekil 4.30). Şekil 4.31 incelendiğinde ise zamana bağlı olarak filtreden geçen süzüntü hacminin de kek rezistansı bulgularıyla paralel şekilde başarılı sayılabilecek bir grafik verdiği görülebilir.

Şekil EB.16 çamur çökme hızını ifade eden grafikleri içermektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde en hızlı çökme yeteneğine sahip olan molar oranının yine 1,8 olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde çamur özellikleri açısından en başarılı molar oranın AMD-1 ile yapılan çalışmada ve AMD-2'nin optimizasyon çalışması kısmında elde edilen değerle aynı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu çalışmada optimum kimyasal dozu için $Fe^{2+}/H_2O_2 = 1,8$ oranının çamur açısından da en iyi özelliklere sahip olan ve güvenle önerilebilecek bir oran olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu sonuçlar ile birlikte değerlendirildiğinde atıksu arıtımı çalışması sırasında 0,5 mg/L gibi görünen optimum H_2O_2 dozunun aslında ham AMD-1'de elde edilen molar orana karşılık gelen 195 mg/L olduğu görülmüştür. Düşük kimyasal dozları ekonomik açıdan bir avantaj gibi gözükse de çamur arıtımı da söz konusu olunca bir fayda-maliyet analizi yapılmalıdır. Fenton çamurunun, arıtımı zor bir çamur olduğu dikkate alınırsa ek kimyasal maliyeti işletme kolaylığı açısından çok daha avantajlı duruma gelecektir. Sonuç olarak bu çalışmada optimum kimyasal dozu için Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranı 1,8 olarak belirlenmiştir.

4.4. Sistemin Genel Değerlendirmesi

Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği çalışılan iki farklı kompozisyondaki AMD üzerinde yapılan analizler sonrasında Çizelge 4.17’de görülmekte olan sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.17. Farklı iki AMD için elde edilen en başarılı işletme şartları

Parametre	En başarılı					
	H ₂ O ₂ , mg/L		Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (mol/mol)		Verim %	
	AMD-1	AMD-2	AMD-1	AMD-2	AMD-1	AMD-2
KOİ, mg/L	195	40	1,81	1,82	99,5	98
Bulanıklık, NTU	195	40-60	1,81	1,82-1,21	99,5	94-97
Renk, Pt-Co	195	40-60	1,81	1,82-1,21	99,5	96-98
H₂O₂ Tüketiminde	195	40	1,81	1,82	100	100
Fe²⁺ Tüketiminde	195	40-60	1,81	1,82-1,21	99,9	96-97

Bu sonuçlar çamur özellikleri ile birlikte değerlendirilecek olursa içeriğindeki kirlenici konsantrasyonlarına bağlı olmaksızın herhangi bir AMD için Fenton oksidasyonu çalışması yapılırken başlangıç noktası olarak kabul edilebilecek bir molar orana ulaşılmıştır ki bu değer 1,8 mol/mol’dür. Bu çalışma gerçek ölçekli bir tesiste uygulanacağında bu molar oran yol gösterici olacak ve giriş suyundaki Fe²⁺ iyonlarının miktarı belirlenerek ilave edilecek olan H₂O₂ miktarı belirlenebilecektir. Arıtma için gereken alan da oldukça az olup küçük boyuttaki havuzlarda Fenton oksidasyonu gerçekleştirilebilecektir.

İşletme maliyetleri açısından bakıldığında laboratuvar çalışmasından hareketle yapılan hesap sonucu, Fenton prosesinin işlem basamaklarından biri olan ve alıcı ortama deşarj standardının sağlanması için zaten uygulanması gereken pH ayarlaması için gereken NaOH miktarı (pH’ı 3’ten 7-8’e getirmek için) 15 L NaOH / 1 m³ AMD olarak bulunmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma bulgularından AMD'nin Fenton oksidasyonu ile arıtımı konusunda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- AMD'nin arıtımında alternatif bir metot olarak Fenton oksidasyonunun başarıyla uygulanabileceği sonucuna ulaşılmıştır.
- Çökelme süresi olarak 2 saat yeterli bulunmuştur.
- Seyreltik AMD için Fenton denemelerinin performansları kıyaslandığında Fe^{2+} dozlarının hepsinde için optimum doz 1 - 10 mg/L olarak belirlenmiştir ki bu dozlar $Fe^{2+}/H_2O_2 = 0,7-3,7$ molar oranına tekabül etmektedir.
- Ham AMD numuneleri için en başarılı Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranı 1,8 olarak belirlenmiştir.
- Seyreltik ve ham AMD numuneleriyle yapılan çalışmalarda elde edilen optimum molar oranlarda KOİ renk, bulanıklığın %99'a ulaşan verimlerle giderilebildiği görülmüştür.
- Düşük dozların daha başarılı olması ekonomiklik ve işletme kolaylığı açısından avantajlı bir sonuçtur.
- Dozların düşüklüğünün yanısıra, bulgulardan ulaşılan diğer bir avantajlı sonuç ise Fe^{2+} konusundadır. En başarılı molar oran dışarıdan hiç Fe^{2+} dozlaması yapılmayıp AMD orijinalinde bulunan miktarın kullanıldığı durumdur. Buradan, AMD için suya hiç Fe^{2+} dozlamaya gerek kalmadan da yüksek performansla Fenton oksidasyonu uygulamasının yapılabileceği sonucu çıkarılabilmektedir.
- Fenton uygulamalarında oldukça önem taşıyan başlangıç pH değeri de AMD'nin orijinal pH'ı ile sağlanmıştır. pH ayarlamasına gerek kalmamaktadır.
- Bütün AMD'nda ve kimyasal dozlarında bulanıklık neredeyse tamamen giderilebilmektedir. Bulanıklığın giderimi Fenton prosesinin oksidasyon aşamasından çok koagülasyon aşamasıyla ilgilidir. Oksidasyon sırasında Fe^{2+} 'nın çökebilir formdaki Fe^{3+} 'ya dönüşmesi ve demir kompleksleri

oluşturması ile bulanıklık veren maddelerin de bu komplekslere adsorbe olarak çökmesi söz konusu olmaktadır.

- Renk, Abs455, Abs254 ve Abs280 parametrelerinin sonuç değerleri bir arada incelendiğinde giderim veriminin %99'a yakın olduğu görülmektedir. Bu durumda renge sebep olan organik bağların sadece kırılmadığını, aynı zamanda okside olduğunu da söylemek mümkün olmaktadır.
- Çalışma kapsamında seyreltik AMD için suda başlangıçta bulunduğu belirlenen ve denemelerde konsantrasyonları izlenen iki ağır metal olan Cu^{2+} ve Zn^{2+} metallerine çıkış suyunda hiçbir Fe^{2+} ve H_2O_2 doz denemesinde rastlanmamıştır. İki ham AMD'nda ise çıkış suyunda ağır metal varlığı görülmekle birlikte, bu değerler alıcı ortama deşarj standartlarını sağlamaktadır.
- Asidite değerleri seyreltik AMD için çalışılan bütün koşullarda, reaksiyon sonucunda %50 kadar azalmıştır. Ham atıksularda ise asidite giderim verimi %80'lere kadar ulaşmıştır.
- Çamur özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çamur hacim indeksi (ÇHI), yoğunluk, kek rezistansı, %KM ve çökme hızı (V_s) parametreleri takip edilmiştir. En başarılı sonuç için ÇHI'nin düşük, yoğunluğun yüksek, kek rezistansının düşük, %KM'nin yüksek ve çökme hızının da yüksek olması beklenmektedir. 1,8 molar oranının AMD-1 ve AMD-2'de bu şartları sağladığı, dolayısıyla bu oranın çamur çalışmasında da en başarılı oran olduğu kanısına varılmıştır.
- Bu çalışma AMD arıtımında Fenton prosesinin başlangıcında hem pH hem de Fe^{2+} ayarlamasında kimyasal tüketmeyen ve bileşiminde bulunan asit pH ile Fe^{2+} ,ya ilaveten oldukça az miktarda H_2O_2 kullanan bir proses olarak başarı ile uygulanabileceğini ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

- Akcil A. ve Koldas S. 2006. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, Treatment and Case Studies. *Journal of Cleaner Production* 14.
- Akyol A. 2004. Boyar maddeler ve tekstil atıksularının fotokimyasal yöntemlerle arıtılabilirliğinin araştırılması. Yüksek lisans tezi, Gebze Y.T.E., İzmit.
- Arıcı Y. 2000. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyar Maddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Armağan B., Turan M. Ve Karadağ D. 2006. Farklı reaktif boyaların zeolitle adsorpsiyonunda kinetik ve termodinamik özelliklerin incelenmesi İ.T.Ü. 10. E.K.K. Sempozyumu 7-9 Haziran 2006, İstanbul, 407-416.
- Arslan İ., Balcıoğlu I.A. ve Bahnemann D.W. 2000. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments* 47, 207-218.
- Arol A.İ. 2002. Madencilik Atıklarının Bertaraf Edilme Yöntemleri, Madencilikte Çevre Yönetimi Seminer Notları. TMMOB Maden Mühendisleri Odası.
- Aydın A.F. 2002. Afyon alkoloidleri endüstrisi atıksularının biyolojik prosesler ve Fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı. Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Barnes L.J., Janssen F.J., Scheeren P.J.H., Versteegh J.H. ve Koch R.O. 1992. Simultaneous Microbial Removal of Sulfate and Heavy Metals from Wastewater. *Trans Instn Min Metal* 101, 181-187.
- Bauer R., Waldner G., Fallman H., Hager S., Klare M., Krutzler T., Malato S. ve Maletzky P. 1999. The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for wastewater treatment-novel developments. *Catalysis Today* 53, 131-144.
- Benitez F.J., Heredia J.B., Acero J.L. ve Rubio F.J. 2000. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere* 41, 1271-1277.
- Berktaş A. 1998. Properties of Sludge Produced From the Pressurized Wastewater Treatment Process. *Tr.J. of Engineering and Environmental Science* 22, 377-385.
- Bishop D. F., Stern G., Fleischman M. ve Marshall L. S. 1968. Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters. *Chem., Process Design & Development* 7, 110-117.

- Blowes D.W., Ptacek C.J., Benner S.G., McRae C., Bennett T.A. ve Puls R.W., 2000. Treatment of Inorganic Contaminants Using Permeable Reactive Barriers. *Journal of Contaminant Hydrology* 45, 123-137.
- Boltz D.F. ve Howell J.A. 1978. Colorimetric determination of nonmetals, A Wiley-Interscience Publication 8 2nd Ed. 303-304.
- Brillas E., Banos M.A. ve Garrido J.A. 2003. Mineralization of Herbicide 3,6-dichloro-2-Methoxybenzoic Acid in Aqueous Medium By Anodic Oxidation, Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton. *Electrochimica Acta* 48, 1697-1705.
- Chamarro E., Marco A. ve Esplugas S. 2001. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. *Wat.Res.* 35(4), 1047-1051.
- Chartrand M.M.G. ve Bunce N.J. 2003. Electrochemical remediation of acid mine drainage. *J. App. Electrochemistry* 33, 259-264.
- Chou S., Huang Y.-H., Lee S.-N., Huang G.-H. ve Huang C. 1999. Treatment of High Strength Hexamine-Containing Wastewater by Electro-Fenton Method. *Wat.Res.* 33 (3), 751-759.
- Costello C. 2003. Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, DC, USA, 47.
- Çetiner E.G., Ünver B. ve Hindistan M.A. 2006. Maden Atıkları İle İlgili Mevzuat: Avrupa Birliği ve Türkiye. *Madencilik Mart* 2006 45 (1), 23-34.
- Çiftçi H. ve Akçıl A. 2006. Asidik Maden Drenajının (AMD) Giderilmesinde Uygulanan Biyolojik Yöntemler. *Madencilik Mart* 2006 45 (1), 35-45.
- Doya I. ve Duchesne J. 2003. Neutralisation of Acid Mine Drainage with Alkaline Industrial Residues: Laboratory Investigation Using Batch-Leaching Tests. *Appl Geochem.* 18, 1197-1213.
- Dube M.G., MacLachy D.L., Kieffer J.D., Glozier N.E., Culp J.M. ve Casha K.J. 2005. Effects of Metal Mining Effluent on Atlantic Salmon (*Salmo Salar*) and Slimy Sculpin (*Cottus Cognatus*): Using Artificial Streams to Assess Existing Effects and Predict Future Consequences. *Science of the Total Environment* 343, 135-154.
- Dutta K., Mukhopadhyay S., Bhattacharjee S. ve Chaudhuri B. 2001. Chemical Oxidation of Methylene Blue Using a Fenton-like Reaction. *Journal of Hazardous Materials* B84, 57-71.
- Eger P., Wagner J.R. ve Melchert G. 1997. The Use of A Peat/Limestone System to Treat Acid Rock Drainage, Fourth International Conference on Acid Mine Drainage. Vancouver, Canada, 1195-1209.

- Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E. ve Rodriguez M. 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36, 1034-1042.
- Faulkner B.B. 1996. *Acid Mine Drainage Treatment Recommendations*. West Virginia Mining and Reclamation Association Charleston, WV.
- Feng D., Aldrich C. ve Tan H. 2000. Treatment Of Acid Mine Water by Use of Heavy Metal Precipitation and Ionexchange. *Minerals Engineering Engineering* 13, 623-642.
- Fenton H.J.H. 1894. Oxidation of Tartaric Acid in the Presence of Iron. *J.Chem.Soc.* 65, 899-910.
- Filion M.P. 1989. *Acid Mine Drainage Research in Canada*. International Symposium on Tailings and Effluent Management, 61-72.
- Gökçekuş H. ve Gökçekuş H. 1995. Maden Yataklarından Meydana Gelen Yüzeysel Yeraltı Suyu Kirliliği İle Bu Kirliliğin İnsan Sağlığı Yönünden Önemi. Kıbrıs Türk M. M. O. Birliği 2. Su Kongresi 23-24 Şubat 1995, Lefkoşa.
- Gusek J.J. ve Wildeman T.R. 1995. *New Developments in Passive Treatment of Acid Rock Drainage*, Engineering Foundation Conference on Technical Solutions For Pollution Prevention in the Mining & Mineral Processing Industries. Palm Coast, Jan 22-27, Florida, USA.
- Gülkaya İ., Sürücü G. ve Dilek F.B 2000. Halı Fabrikası Boyalı Atıksularının Fenton Oksidasyonu ile Arıtımı. 1. Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu Bildiriler Kitabı. 4-6 Ekim 2000, Ankara, 202-208.
- Hedin R.S., Narin R.W. ve Kleinmann R.L.P. 1994. *Passive Treatment of Coal Mine Drainage*, Bureau of Land Mines. Information Circular 9389.
- Hilton T. 1990. *Handbook - Short Course for Taking A Responsible Environmental Approach towards Treating Acid Mine Drainage with Anhydrous Ammonia*. West Virginia Mining and Reclamation Association Charleston, WV.
- Huang Y.H., Chen C.C., Huang G.H. ve Chou S.S. 2001. Comparison of a Novel Electro-Fenton Method with Fenton's Reagent in Treating a Highly Contaminated Wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 43 (2), 17-24.
- Huang Y.H., Chou S., Perng M.G., Huang G.H. ve Cheng S.S. 1999. Case Study on the Bioeffluent of Petrochemical Wastewater by Electro-Fenton Method. *Wat. Sci. Tech.* 39 (10-11), 145-149.
- Hustwit C. C., Ackman T. E. ve Erickson P.E 1992. The Role of Oxygen Transfer in Acid Mine Drainage (AMD) Treatment. *Water Environment Research* 64, 817-823.

- IPPC-Bureau, 2004. Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities. Temmuz 2004 European Commission Directorate JRC, Institute for Prospective Technological Studies. Sevilla- Spain.
- Jenke D. R. ve Diebold F.E. 1983. Recovery Of Valuable Metals From Acid Mine Drainage By Selective Titration. *Water Res.* 17, 1585-1590.
- Kalin M., Fyson A. ve Wheeler W.N. 2006. The Chemistry of Conventional and Alternative Treatment Systems for The Neutralization of Acid Mine Drainage. *Science of the Total Environment.*
- Kang S.F., Liao C.H. ve Po S.T. 2000. Decolorization of Textile Wastewater by Photo-Fenton Oxidation Technology. *Chemosphere* 41, 1287-1294.
- Kang S.F., Liao C.H. ve Hung H.P. 1999. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions *Journal of Hazardous Materials B65*, 317-333.
- Karadeniz M., 1996. Cevher Zenginleştirme Tesis Artıkları, Çevreye Etkileri, Önlemler. İstanbul Ofset, 1996.
- Kelly J., Champagne P. ve Michel F. 2006. Mitigation of alkaline mine drainage in a natural wetland system. *Geo-Environment and Landscape Evolution II* 89, 115.
- Kepler D.A., McCleary E.C. 1997. Passive aluminum treatment successes. *Proceedings, Eighteenth West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, April 15-16, 1996, Morgantown, WV.*
- Kitis M., Adams C.D. ve Daigger G.T. 1999. The Effects of Fenton's Reagent Pretreatment on the Biodegradability of Nonionic Surfactants. *Wat.Res.* 33 (11), 2561-2568.
- Kratochvil D. ve Volesky B. 1998. Developing the Biosorption Process for Acid Mine Drainage(AMD) Remediation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 19, 323-329.
- Kuyucak N. 2002. Role of Microorganisms in Mining: Generation of Acid Rock Drainage and its Mitigation and Treatment. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* 2 (3), 179-196.
- Külünk A. 2000. Tekstil Endüstrisinde Asit Boyar Maddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Lau I.W.C., Wang P. ve Fang H.H.P. 2001. Organic Removal of Anaerobically Treated Leachate by Fenton Coagulation. *Journal of Environmental Engineering* July 2001, 666-669.

- Lilly R. ve Ziemkiewicz P. 1992. Manganese Removal at a Lower pH with Calcium Peroxide: Results of Field Trials, Thirteenth Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, West Virginia University, Morgantown, WV.
- Lin S.H., Lin C.M. ve Leu H.G. 1999. Operating Characteristics and Kinetic Studies of Surfactant Wastewater Treatment by Fenton Oxidation. *Wat. Res.* 33 (7), 1735-1741.
- Matlock M. M., Howerton B.S. ve Atwood D.A. 2002. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Res.* 36, 4757-4764.
- Mayer K.U., Benner S.G. ve Blowes D.W. 2006. Process-Based Reactive Transport Modeling of A Permeable Reactive Barrier for The Treatment of Mine Drainage. *Journal of Contaminant Hydrology* 85, 195–211.
- MEND 1996. Review of Passive Systems for Treatment of Acid Mine Drainage. MEND (Mine Environment Neutral Drainage Program) Project 3-14-1.
- Metcalf & Eddy 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, Fourth Edition, Mc Graw Hill.
- Nam S., Renganathan V. ve Tratnyek P.G. 2001. Substituent Effects on Azo Dye Oxidation by the Fe^{III}-EDTA-H₂O₂ System. *Chemosphere* 45, 59-65.
- Polat M., Guler E., Akar G., Mordogan H., Ipekoglu U. ve Cohen H. 2002. Neutralization of Acid Mine Drainage by Turkish Lignitic Fly Ashes; Role of Organic Additives in The Fixation of Toxic Elements. *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 77, 372-376.
- Postgate J.R. 1984. *The Sulfate-Reducing Bacteria*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, U.K, 208.
- Saltmiras D.A. ve Lemley A.T. 2000. Degradation of Ethylene Thiourea (ETU) with Fenton Treatment Processes. *J. Agric. Food Chem.* 48, 6149-6157.
- Santos S., Machado R., Correia J.M.N. ve Carvalho J.R. 2004. Treatment of Acid Mining Waters. *Minerals Engineering* 17, 225–232.
- Sevimli M.F. ve Sarikaya H.Z. 2002. Ozone treatment of textile effluents and dyes: Effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (7), 842.
- Sheoran A.S. ve Sheoran V. 2006. Heavy Metal Removal Mechanism of Acid Mine Drainage in Wetlands: A Critical Review. *Minerals Engineering* 19, 105–116.
- Sheu S.H. ve Weng H.S. 2001. Treatment of Olefin Plant Spent Caustic by Combination of Neutraization and Fenton Reaction. *Wat. Res.* 35 (8), 2017-2021.

- Singer P.C. ve W.W. Strumm 1970. Acid mine drainage: the rate determining step. *Science* 167, 1121-1123.
- Skousen J.G. ve P.F. Ziemkiewicz. 1996. Acid mine drainage control and treatment. 2nd Edition. National Research Center for Coal and Energy, West Virginia University, Morgantown, WV. 356.
- Skousen J., Lilly R. ve Hilton T. 1993. Special Chemicals for Treating Acid Mine Drainage. *Green Lands* 23 (3), 34-41.
- Smith K., Plumlee G. ve Ficklin W. 1994. Predicting Water Contamination From Metal Mines and Mining Wastes. U.S. Geological Survey, MS 973 Denver Federal Center Denver, Colorado, April-1994.
- Sracek O., Choquette M., Gelinas P., Lefebvre R. ve Nicholson, R.V. 2004. Geochemical Characterization of Acid Mine Drainage from A Waste Rock Pile. Mine Doyon, Que'bec, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology* 69, 45– 71.
- Standart Metotlar 1998. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater. APHA, AWWA, WEF, 20th Ed., USA.
- Şengül F. ve Küçükgül E.Y. 1997. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler. Dokuz Eylül Üniversitesi Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- Tang W.Z. ve Tassos S. 1997. Oxidation Kinetics and Mechanisms of Trihalomethanes by Fenton's Reagent. *Wat.Res.* 31(5), 1117-1125.
- Tsukamoto T.K., Killion H.A. ve Miller G.C., 2004. Column Experiments for Microbiological Treatment of Acid Mine Drainage: Lowtemperature, Low-pH and Matrix Investigations. *Water Research* 38, 1405-1418.
- Vermaak S.S.P., Potgieter J.H., Monama P. ve Grieken R.V. 2006. Comparison of Limestone, Dolomite and Fly Ash as Pre-Treatment Agents for Acid Mine Drainage. *Minerals Engineering* 19, 454–462.
- Walling C. 1975. Fenton's Reagent Revisited. *Accts of Chem. Research* 8, 125-131.
- Waybrant K.R., Blowes D.W. ve Ptacek C.J. 1995. Selection of Reactive Mixtures for the Prevention of Acid Mine Drainage Using Porous Reactive Walls. The Proceedings of Sudbury '95 Conference on Mining and the Environment, Sudbury, Ontario, Canada, 3, 945-953.
- Webster J. G., Swedlund P. J. ve Webster K.S. 1998. Trace Metal Adsorption onto An Acid Mine Drainage Iron (III) Oxy Hydroxy Sulfate. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1361-1368.

www.antimai.org

www.cbrc.nrcce.wvu.edu

www.dep.state.pa.us

www.earth.cf.ac.uk

www.epa.gov

www.geoimages.berkeley.edu

www.huffrun.org

www.r6.fws.gov

www.ttb.org.tr

Xie Y., Chen F., He J., Zhao J. ve Wang, H. 2000. Photoassisted Degradation of Dyes in the Presence of Fe^{3+} and H_2O_2 Under Visible Irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 136, 235-240.

Yoon J., Cho S., Cho Y. ve Kim S. 1998. The Characteristics of Coagulation of Fenton Reaction in The Removal of Landfill Leachate Organics. *Wat.Sci.Tech.* 38 (2), 209-214.

Yu G., Zhu W. ve Yang Z. 1998. Pretreatment and Biodegradability Enhancement of DSD Acid Manufacturing Wastewater. *Chemosphere* 37 (3), 487-494.

Zabban W., Fithian T. ve Nabevak D. R. 1972. Converting AMD to Potable Water by Ion Exchange Treatment. *Coal Age*, 107-111.

Zagury G.J., Kulnieks V.I. ve Neculita C.M. 2006. Characterization And Reactivity Assessment Of Organic Substrates For Sulphate-Reducing Bacteria In Acid Mine Drainage Treatment. *Chemosphere*.

EK-A

EK-A

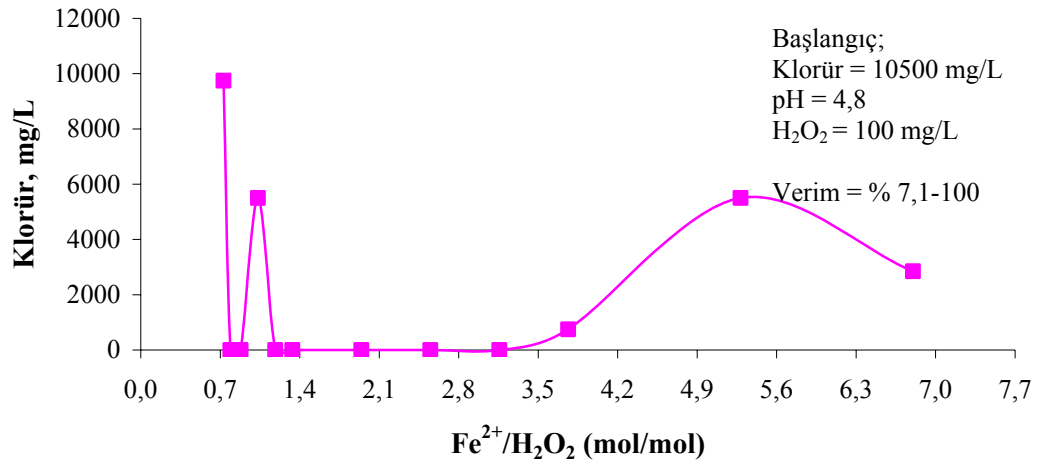
Giriş KOİ = 6125 mg/L ve Başlangıç pH = 4,8 Olan AMD'na Ait Ek Çizelge ve Ek Grafikler

Çizelge EA-1. Fenton oksidasyonu için optimum çökelme süresi belirlenmesinde elde edilen analiz sonuçları ($Fe^{2+}/H_2O_2 = 1,34$ mol/mol için)

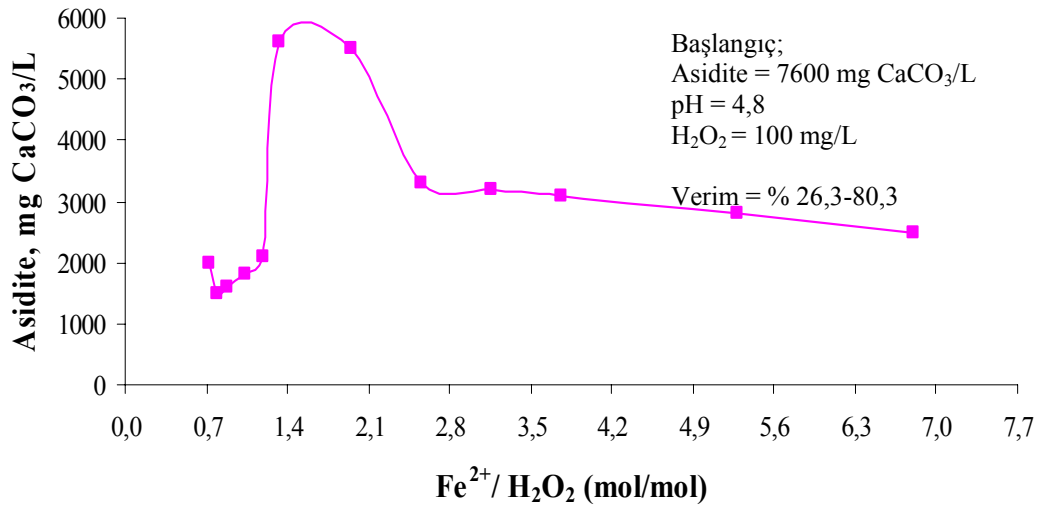
Parametre	Birim	Zaman, sa					
		2	6	10	16	20	24
KOİ	mg/L	105	100	95	90	80	80
Bulanıklık	NTU	20	9	7	6	5	5
Renk	Pt-Co	32	13	9	5	5	4
Abs455	Abs	0,021	0,008	0,007	0,003	0,002	0,002
Klorür	mg/L	10000	4500	0	0	0	0
Asidite	mg/L	4200	3600	3000	2600	2500	2500
Cu^{2+}	mg/L	0,07	0,06		0,04	0,06	0,04
Zn^{2+}	mg/L	0,75	0,5		0,52	1,25	1,38
Kalıntı Fe^{2+}	mg/L	2	1	1	0,7	0,5	0,2
Kalıntı H_2O_2	mg/L	1,5	1	0	0	0	0

Çizelge EA-2. Fenton oksidasyonu için optimum çökelme süresi belirlenmesinde elde edilen analiz sonuçları ($Fe^{2+}/H_2O_2 = 3,76$ mol/mol için)

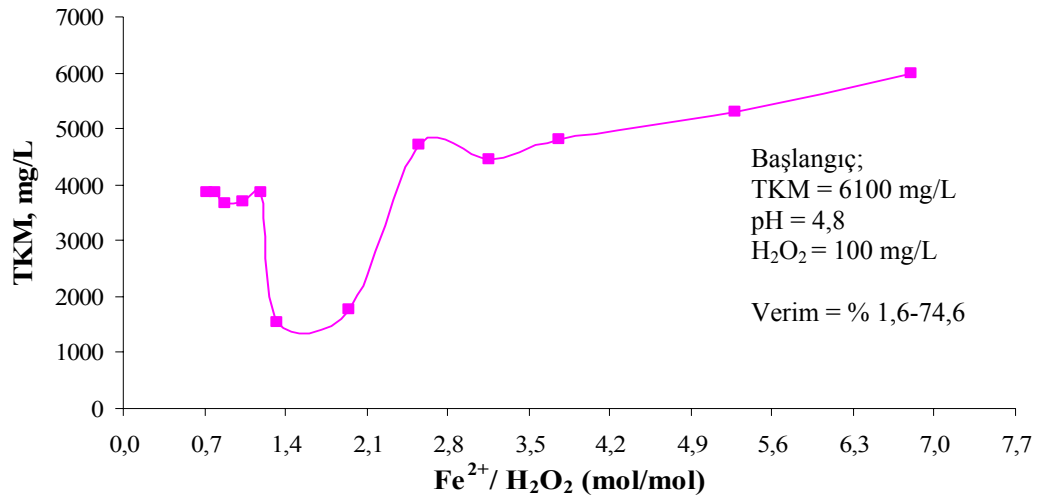
Parametre	Birim	Zaman, sa					
		2	6	10	16	20	24
KOİ	mg/L	125	125	95	95	90	90
Bulanıklık	NTU	70	58	13	10	8	8
Renk	Pt-Co	136	125	26	25	25	22
Abs455	Abs	0,087	0,082	0,017	0,016	0,015	0,013
Klorür	mg/L	7200	0	0	0	0	0
Asidite	mg/L	4000	3400	3400	3200	3000	2900
Cu^{2+}	mg/L	0,46	0,11		0,12	0,12	0,11
Zn^{2+}	mg/L	0,74	3,44		3,31	3,53	3,08
Kalıntı Fe^{2+}	mg/L	18	12	6	5,5	5	3
Kalıntı H_2O_2	mg/L	2	1,5	0	0	0	0



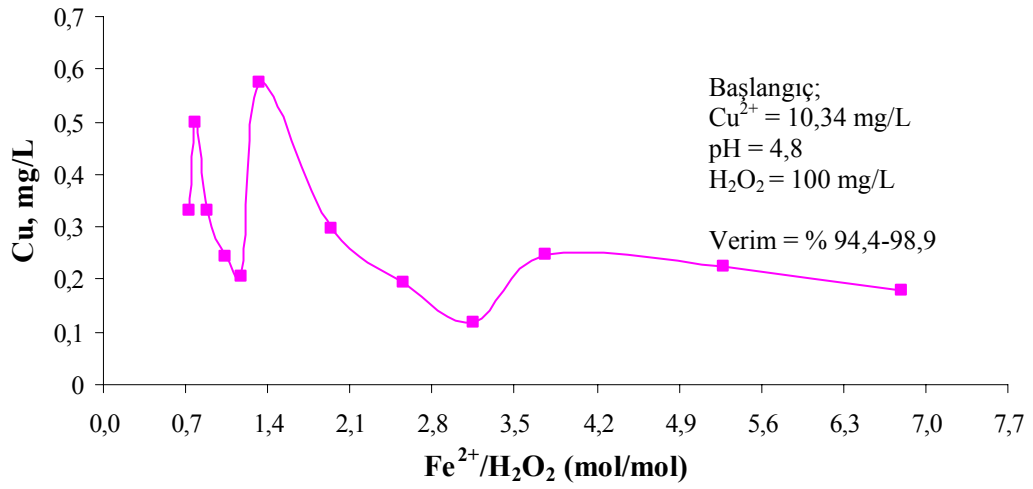
Şekil EA-1. Optimum Fe²⁺ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen Klorür konsantrasyonları



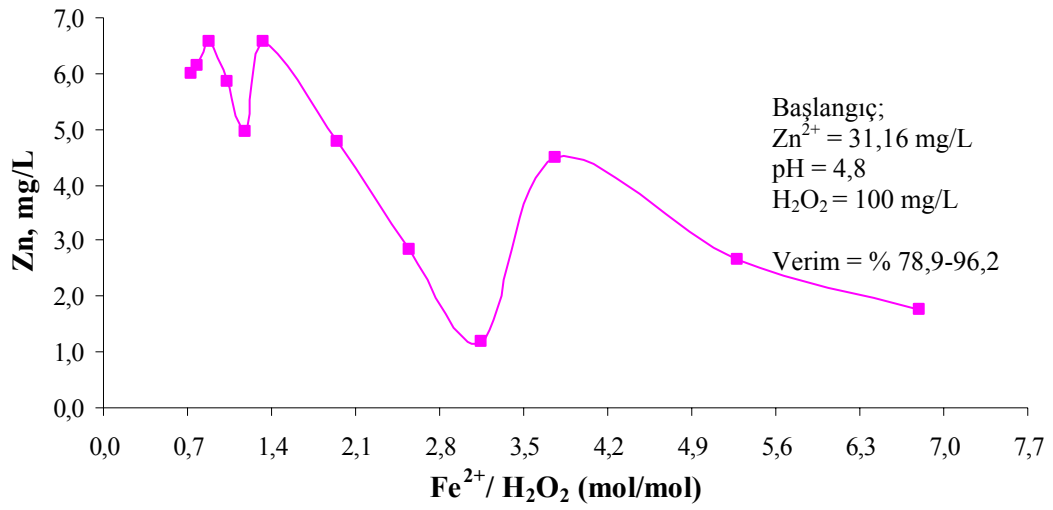
Şekil EA-2. Optimum Fe²⁺ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen Asidite konsantrasyonları



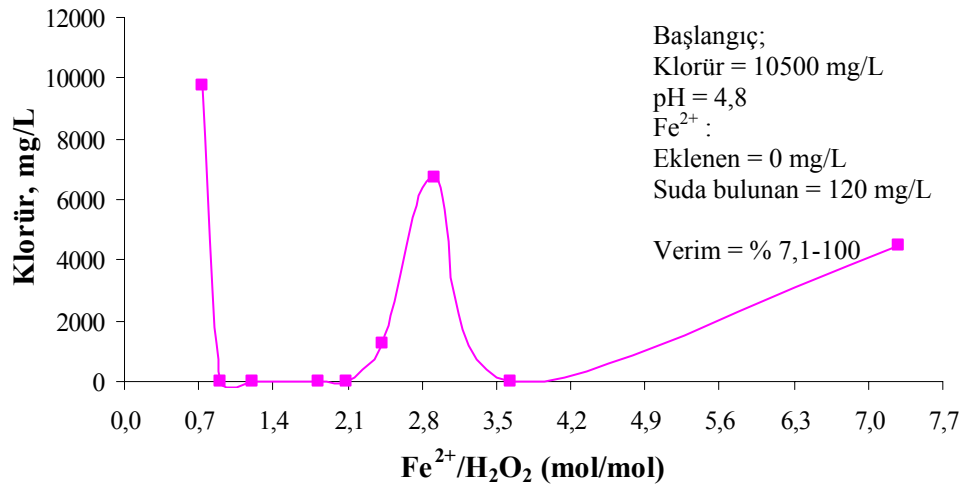
Şekil EA-3. Optimum Fe²⁺ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen TKM konsantrasyonları



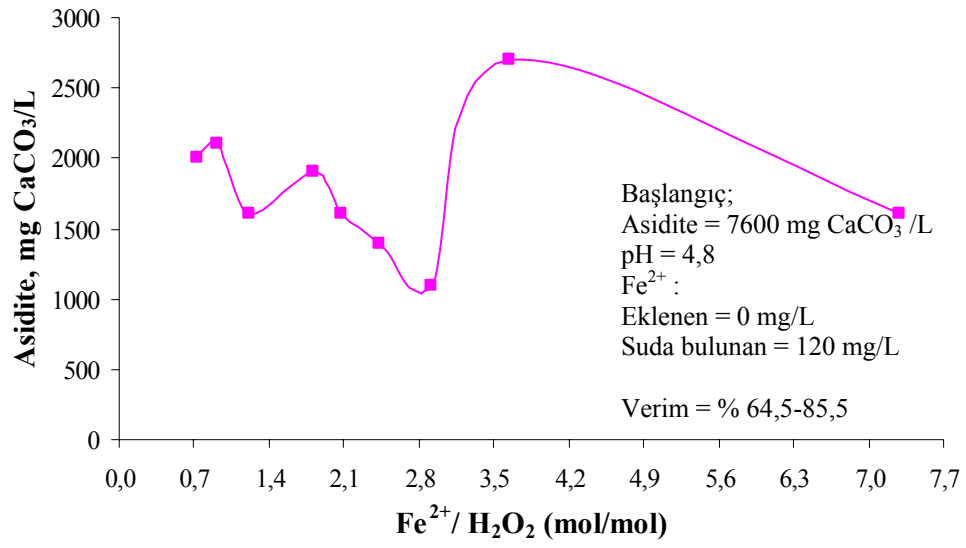
Şekil EA-4. Optimum Fe²⁺ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen Cu²⁺ konsantrasyonları



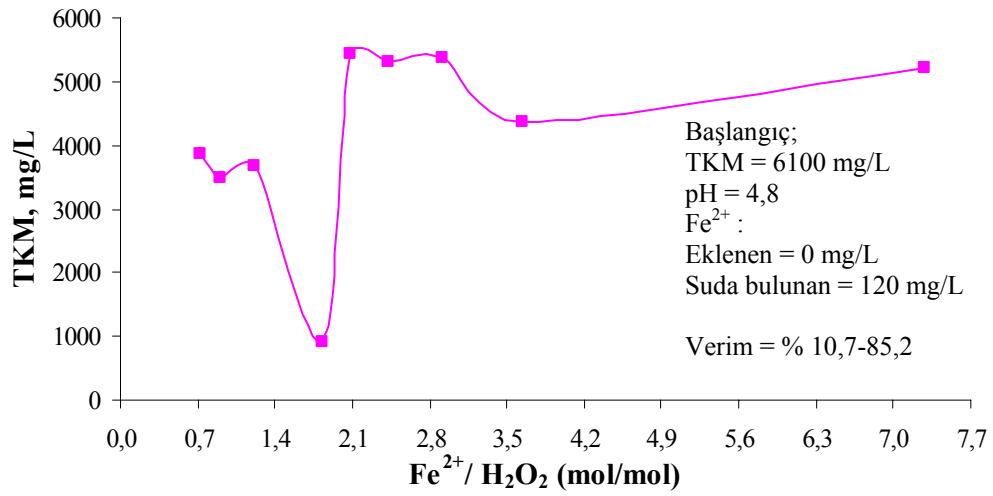
Şekil EA-5. Optimum Fe²⁺ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen Zn²⁺ konsantrasyonları



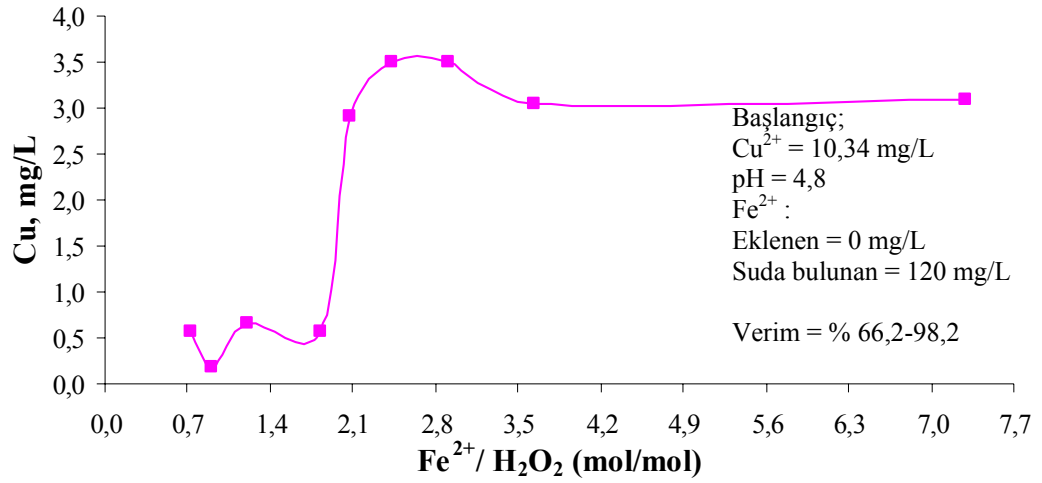
Şekil EA-6. Optimum H₂O₂ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen Klorür konsantrasyonları



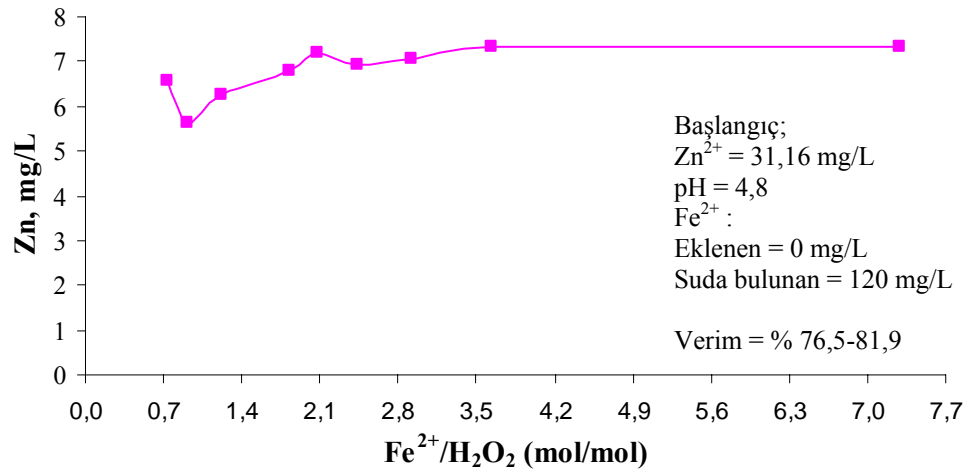
Şekil EA-7. Optimum H₂O₂ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen Asidite konsantrasyonları



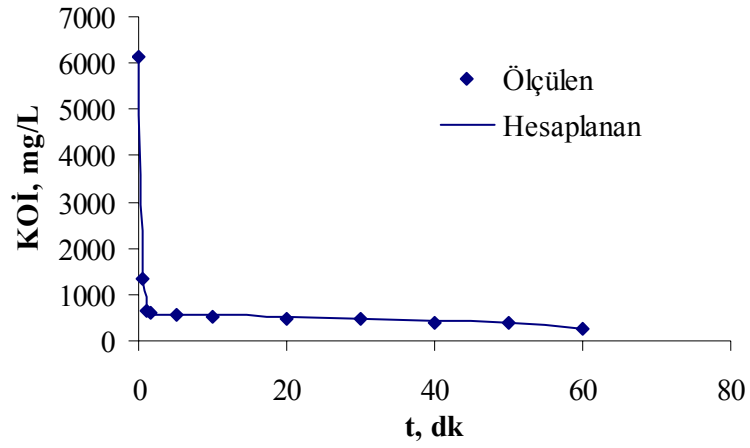
Şekil EA-8. Optimum H₂O₂ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen TKM konsantrasyonları



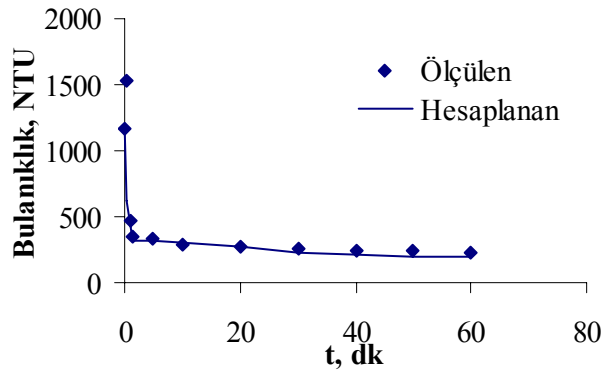
Şekil EA-9. Optimum H₂O₂ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen Cu²⁺ konsantrasyonları



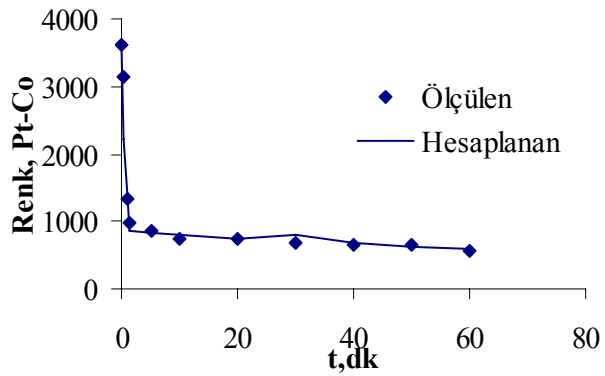
Şekil EA-10. Optimum H₂O₂ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen Zn²⁺ konsantrasyonları



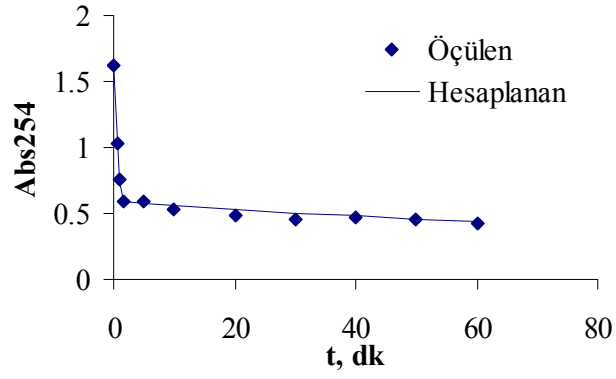
Şekil EA-11. Fenton oksidasyonun reaksiyon modelinin belirlenmesi için yapılan kinetik çalışmada elde edilen zamana bağlı KOİ değişimi ve modeli



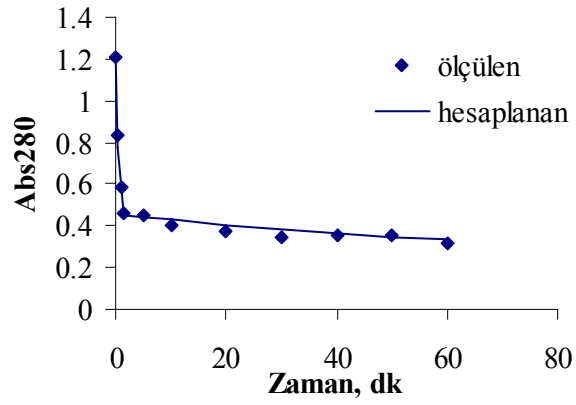
Şekil EA-12. Fenton oksidasyonun reaksiyon modelinin belirlenmesi için yapılan kinetik çalışmada elde edilen zamana bağlı Bulanıklık değişimi



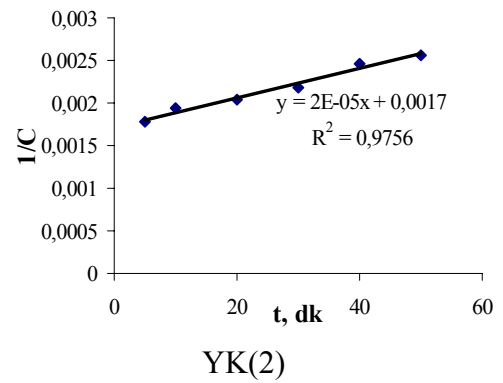
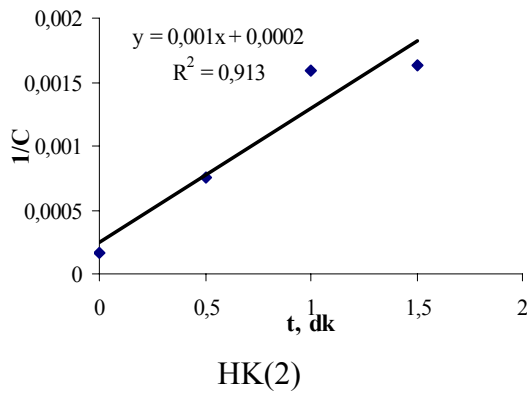
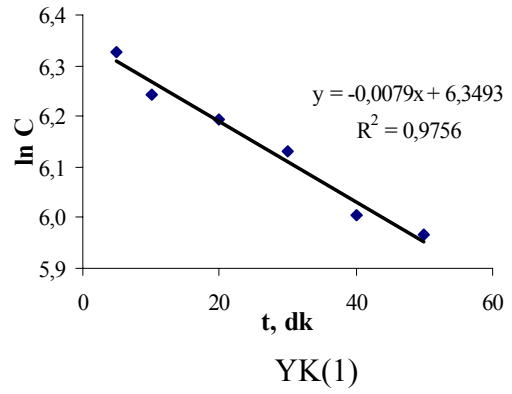
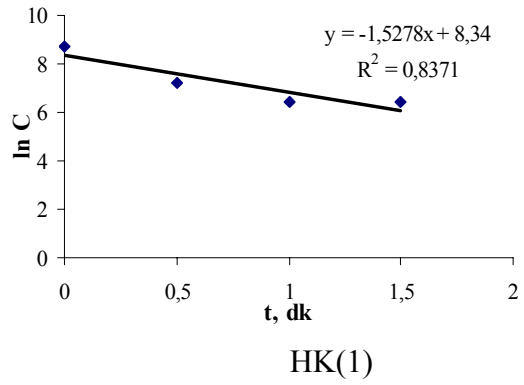
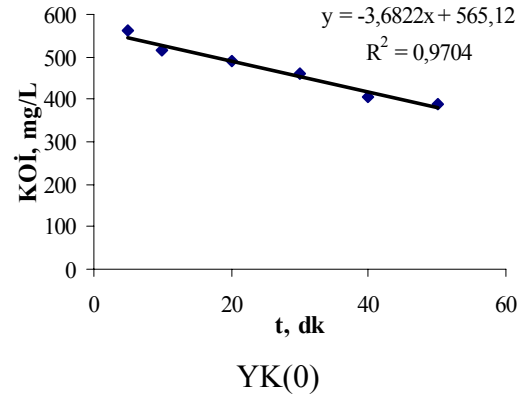
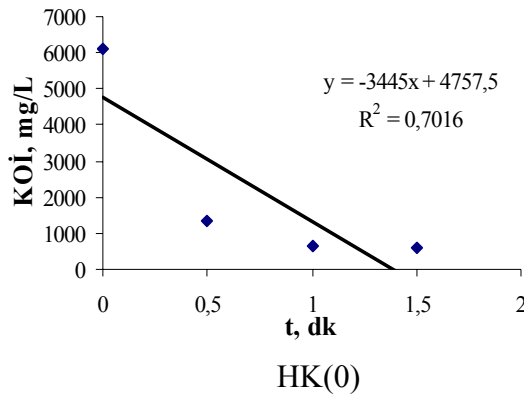
Şekil EA-13. Fenton oksidasyonun reaksiyon modelinin belirlenmesi için yapılan kinetik çalışmada elde edilen zamana bağlı Renk değişimi



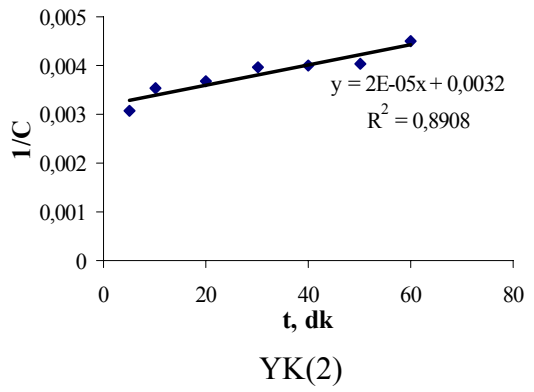
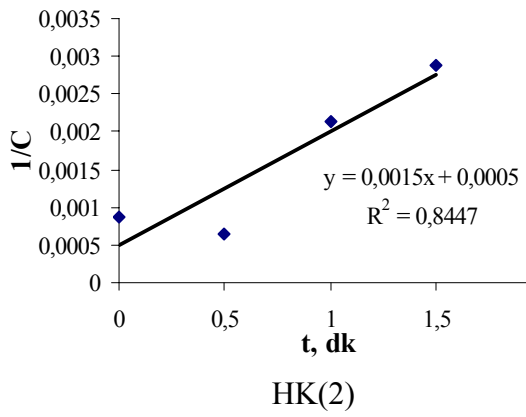
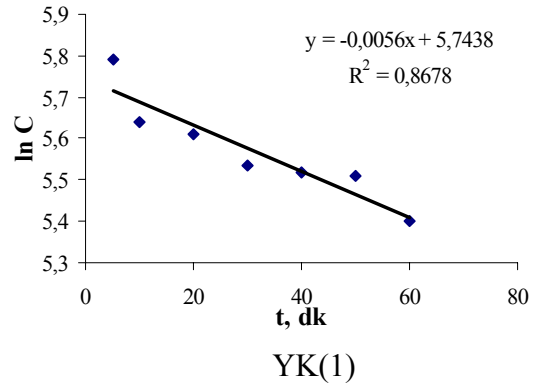
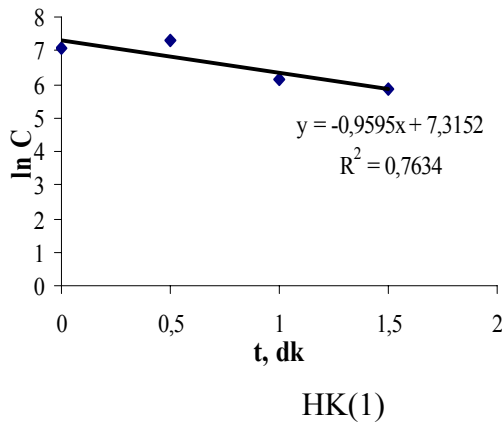
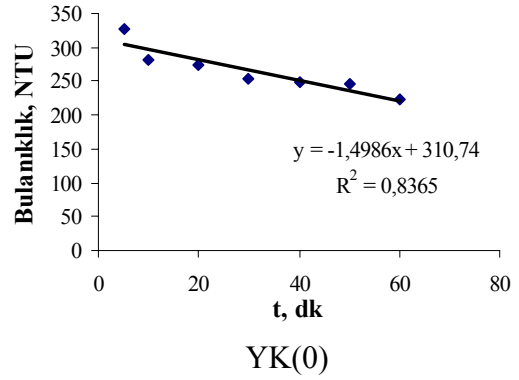
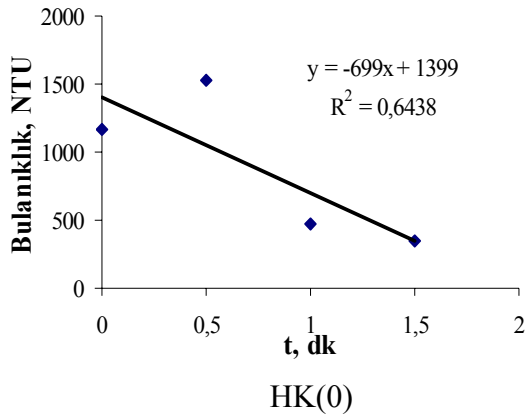
Şekil EA-14. Fenton oksidasyonunun reaksiyon modelinin belirlenmesi için yapılan kinetik çalışmada elde edilen zamana bağlı Abs254 değişimi



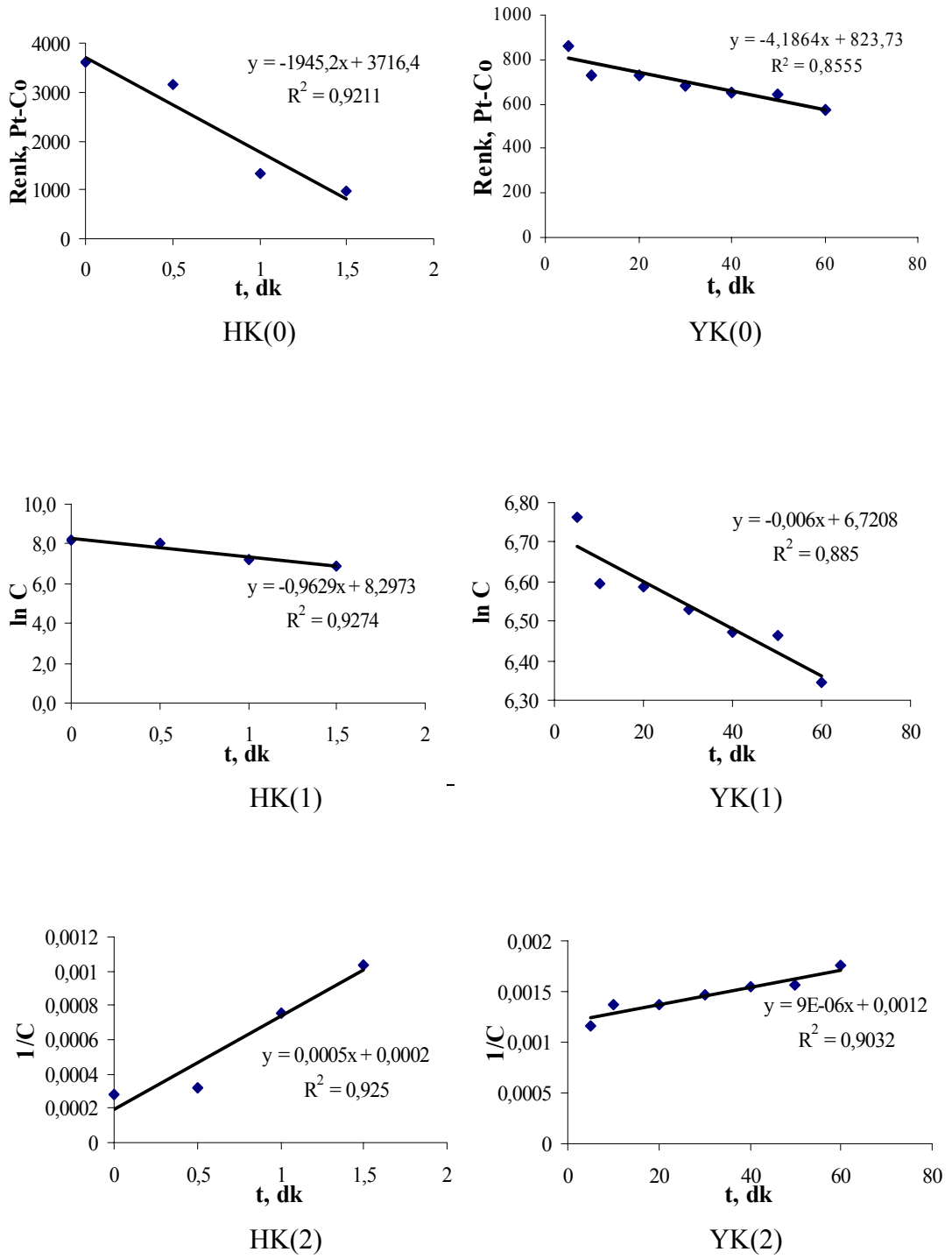
Şekil EA-15. Fenton oksidasyonunun reaksiyon modelinin belirlenmesi için yapılan kinetik çalışmada elde edilen zamana bağlı Abs280 değişimi



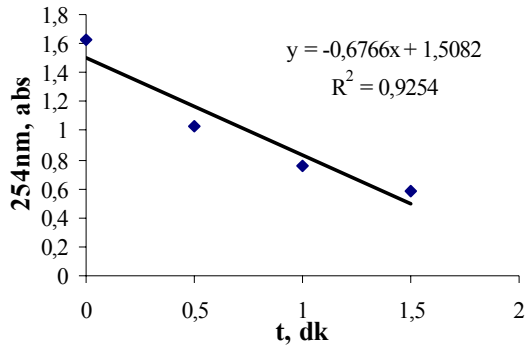
Şekil EA-16. Fenton uygulamasında hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri sırasında elde edilen KOİ'ye ait reaksiyon grafikleri (HK: Hızlı karıştırma, YK: Yavaş karıştırma, (0): 0. derece, (1): 1. derece, (2): 2. derece)



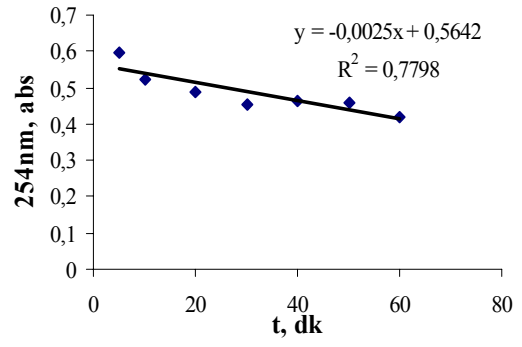
Şekil EA-17. Fenton uygulamasında hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri sırasında elde edilen Bulanıklık'a ait reaksiyon grafikleri (HK: Hızlı karıştırma, YK: Yavaş karıştırma, (0): 0. derece, (1): 1. derece, (2): 2. derece)



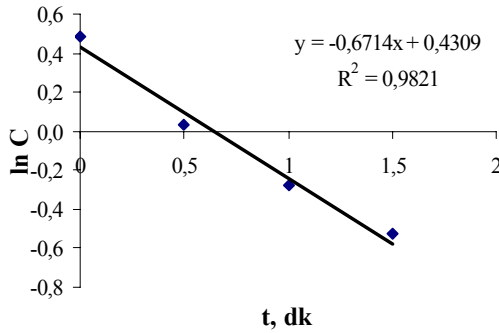
Şekil EA-18. Fenton uygulamasında hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri sırasında elde edilen Renk'e ait reaksiyon grafikleri (HK: Hızlı karıştırma, YK: Yavaş karıştırma, (0): 0. derece, (1): 1. derece, (2): 2. derece)



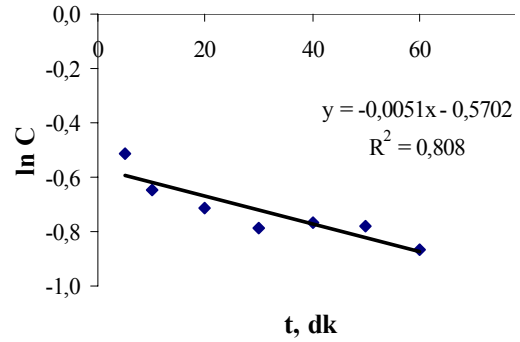
HK(0)



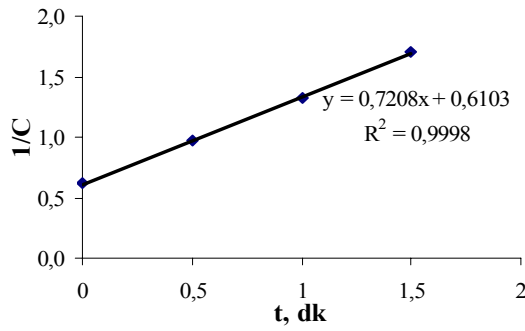
YK(0)



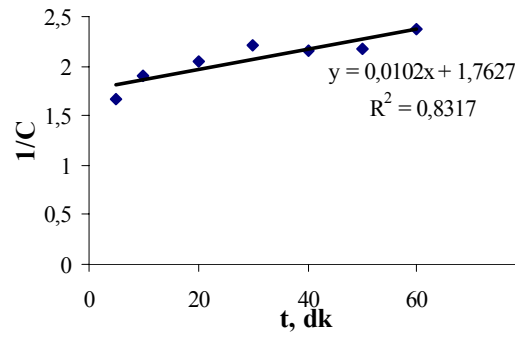
HK(1)



YK(1)

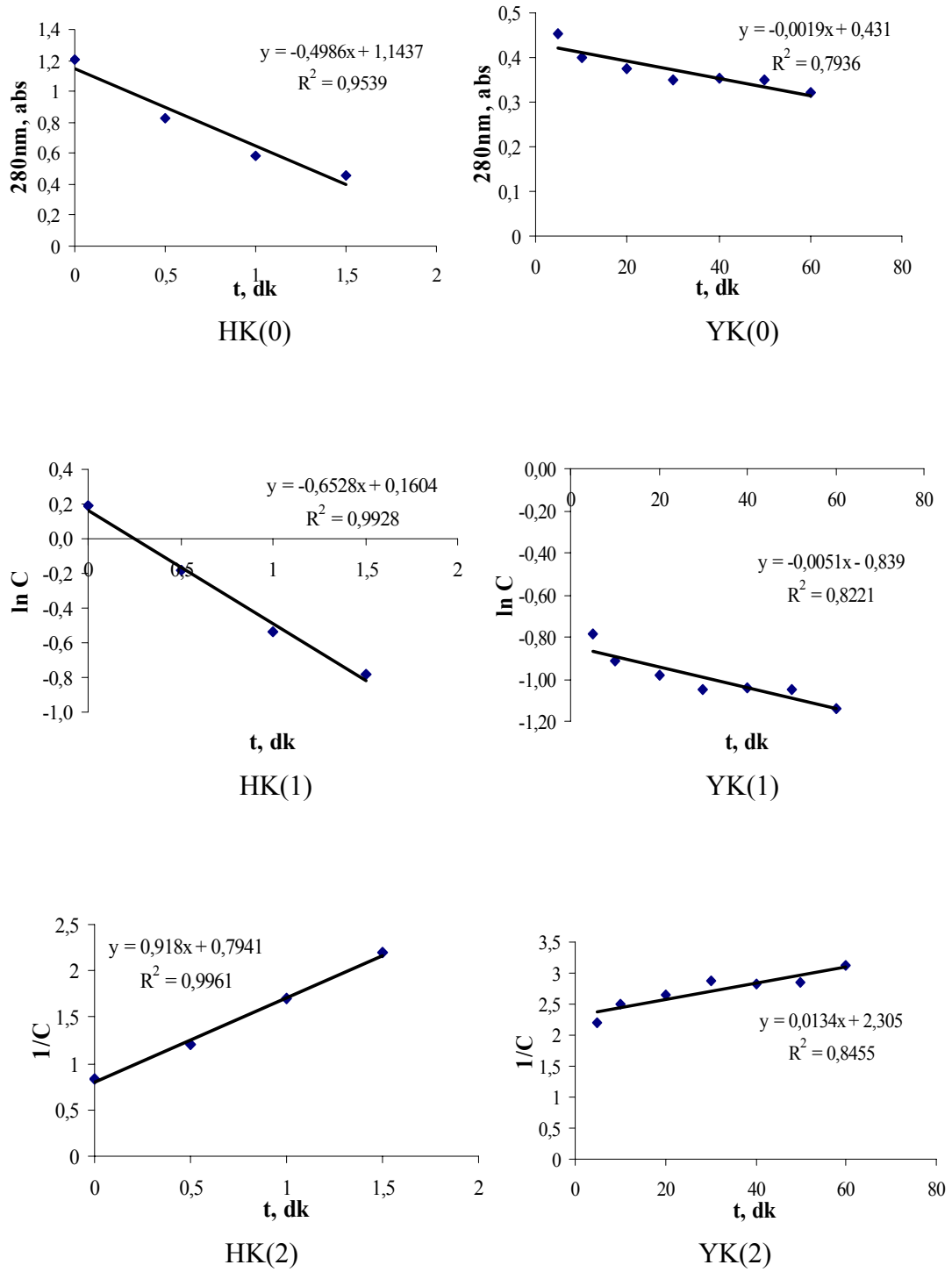


HK(2)



YK(2)

Şekil EA-19. Fenton uygulamasında hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri sırasında elde edilen Abs₂₅₄'e ait reaksiyon grafikleri (HK: Hızlı karıştırma, YK: Yavaş karıştırma, (0): 0. derece, (1): 1. derece, (2): 2. derece)



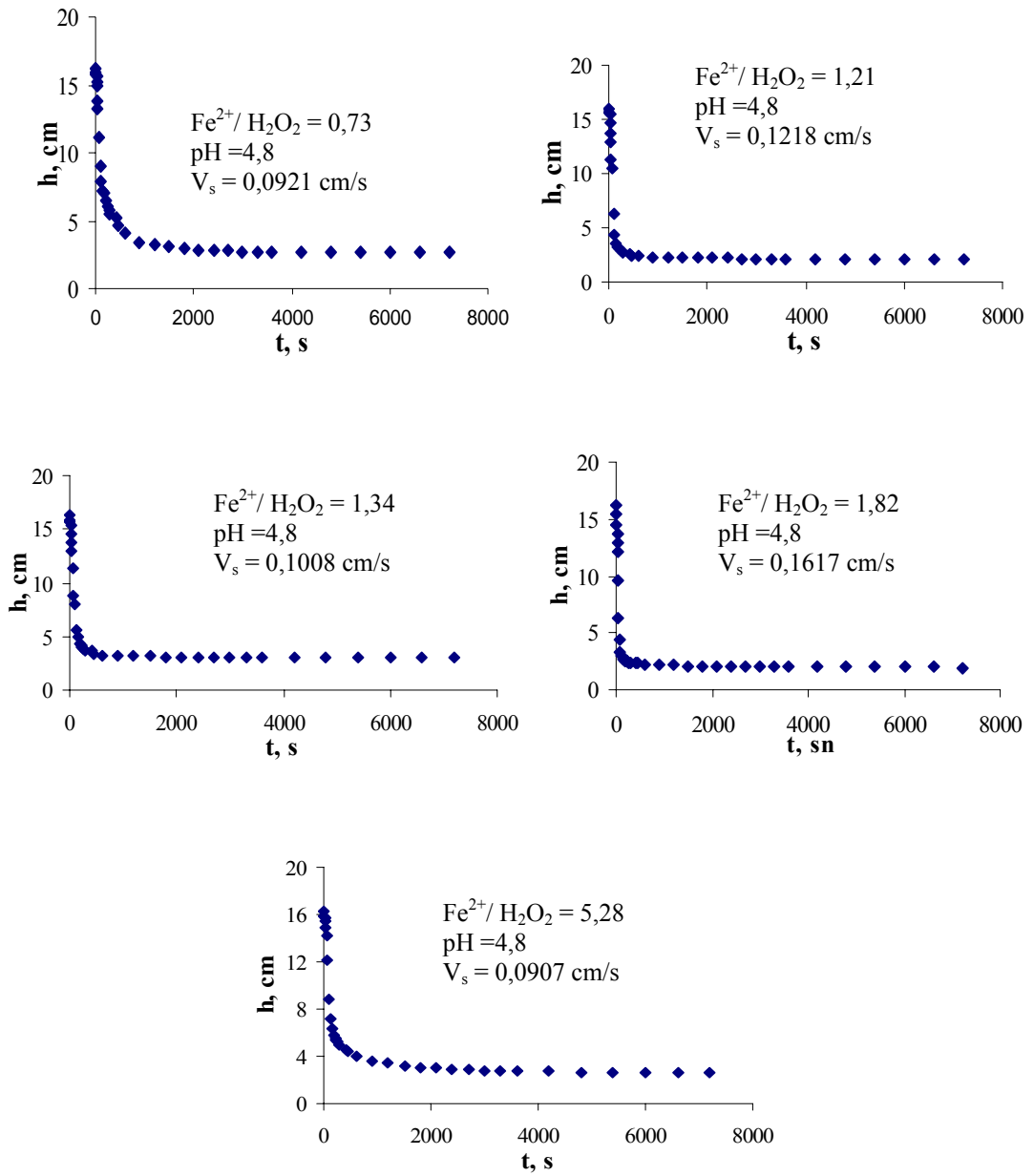
Şekil EA-20. Fenton uygulamasında hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri sırasında elde edilen Abs280'e ait reaksiyon grafikleri (HK: Hızlı karıştırma, YK: Yavaş karıştırma, (0): 0. derece, (1): 1. derece, (2): 2. derece)

Çizelge EA-3. Fenton oksidasyonunun reaksiyon modelinin belirlenmesi için yapılan kinetik çalışmada elde edilen reaksiyon denklemleri ile R^2 değerleri

Derece		KOİ	Renk	Bulanıklık
Hızlı Karıştırma	0	$y = -3445x + 4757,5$ $R^2 = 0,70$	$y = -1945,2x + 3716,4$ $R^2 = 0,92$	$y = -699x + 1399$ $R^2 = 0,64$
	1	$y = -1,5278x + 8,34$ $R^2 = 0,84$	$y = -0,9629x + 8,2973$ $R^2 = 0,93$	$y = -0,9595x + 7,3152$ $R^2 = 0,76$
	2	$y = 0,001x + 0,0002$ $R^2 = 0,91$	$y = 0,0005x + 0,0002$ $R^2 = 0,93$	$y = 0,0015x + 0,0005$ $R^2 = 0,84$
Yavaş Karıştırma	0	$y = -3,6822x + 565,12$ $R^2 = 0,97$	$y = -4,1864x + 823,73$ $R^2 = 0,86$	$y = -1,4986x + 310,74$ $R^2 = 0,84$
	1	$y = -0,0079x + 6,3493$ $R^2 = 0,98$	$y = -0,006x + 6,7208$ $R^2 = 0,89$	$y = -0,0056x + 5,7438$ $R^2 = 0,87$
	2	$y = 2E-05x + 0,0017$ $R^2 = 0,98$	$y = 9E-06x + 0,0012$ $R^2 = 0,90$	$y = 2E-05x + 0,0032$ $R^2 = 0,89$

Çizelge EA-3. –devamı

Derece		Abs254	Abs280
Hızlı Karıştırma	0	$y = -0,6766x + 1,5082$ $R^2 = 0,93$	$y = -0,4986x + 1,1437$ $R^2 = 0,95$
	1	$y = -0,6714x + 0,4309$ $R^2 = 0,98$	$y = -0,6528x + 0,1604$ $R^2 = 0,99$
	2	$y = 0,7208x + 0,6103$ $R^2 = 0,999$	$y = 0,918x + 0,7941$ $R^2 = 0,996$
Yavaş Karıştırma	0	$y = -0,0025x + 0,5642$ $R^2 = 0,78$	$y = -0,0019x + 0,431$ $R^2 = 0,79$
	1	$y = -0,0051x - 0,5702$ $R^2 = 0,81$	$y = -0,0051x - 0,839$ $R^2 = 0,82$
	2	$y = 0,0102x + 1,7627$ $R^2 = 0,83$	$y = 0,0134x + 2,305$ $R^2 = 0,85$

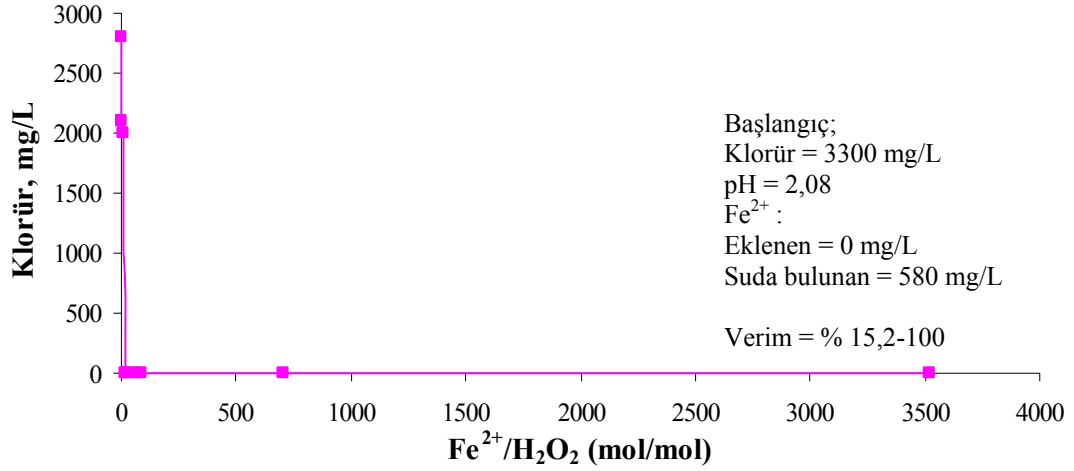


Şekil EA-21. Farklı molar oranlarda kimyasal dozlarıyla Fenton oksidasyonu uygulanması sonucu oluşan Fenton çamurunun çökelebilmeye özellikleri

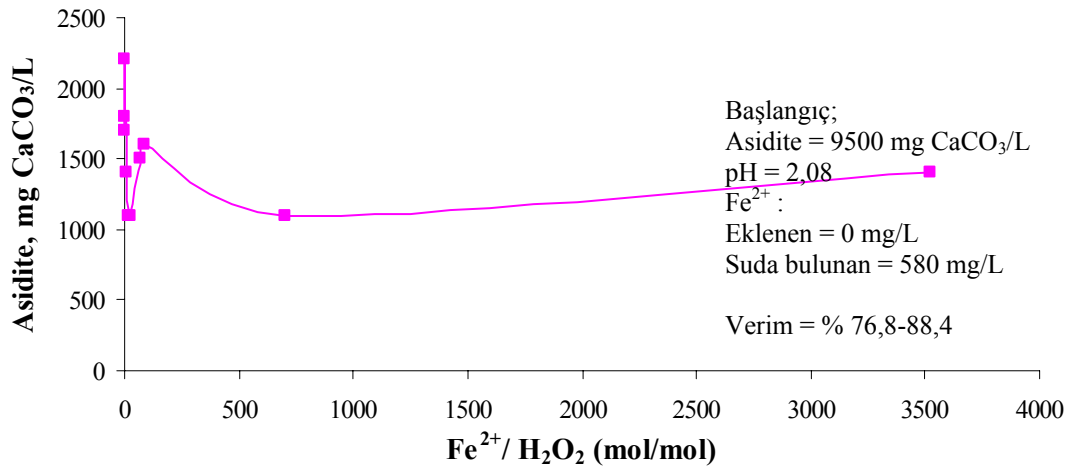
EK-B

EK-B

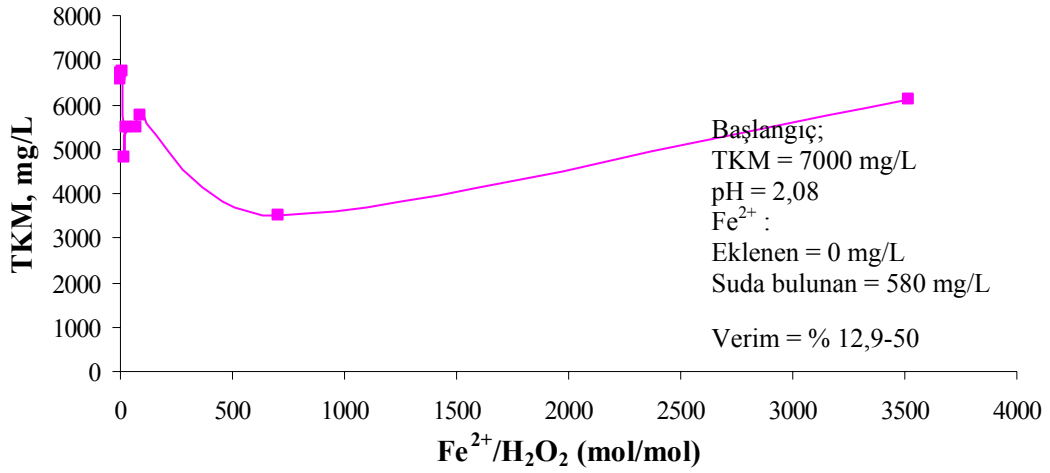
Giriş KOİ = 2020 mg/L ve Başlangıç pH = 2,08 Olan AMD'na Ait Ek Çizelge ve Ek Grafikler



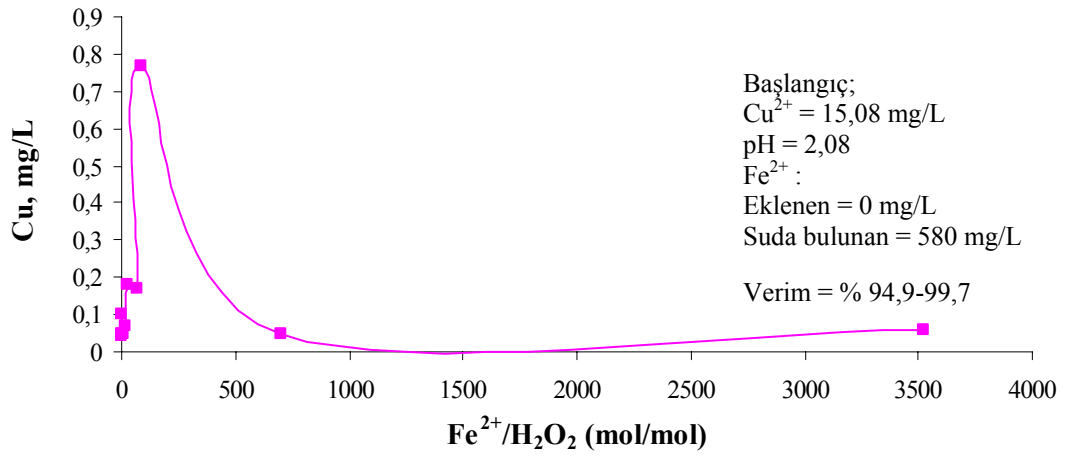
Şekil EB-1. Optimum H₂O₂ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen Klorür konsantrasyonları.



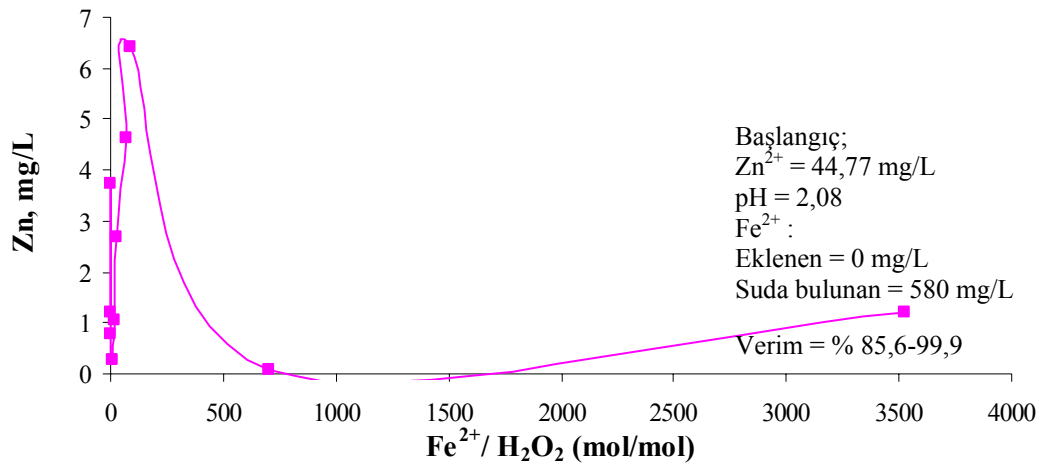
Şekil EB-2. Optimum H₂O₂ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen Asidite konsantrasyonları.



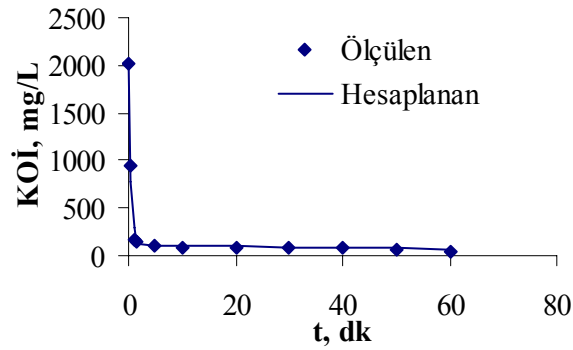
Şekil EB-3. Optimum H₂O₂ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen TKM konsantrasyonları.



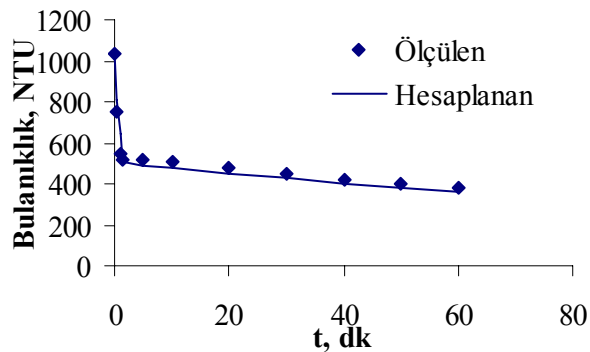
Şekil EB-4. Optimum H₂O₂ dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen Cu²⁺ konsantrasyonları.



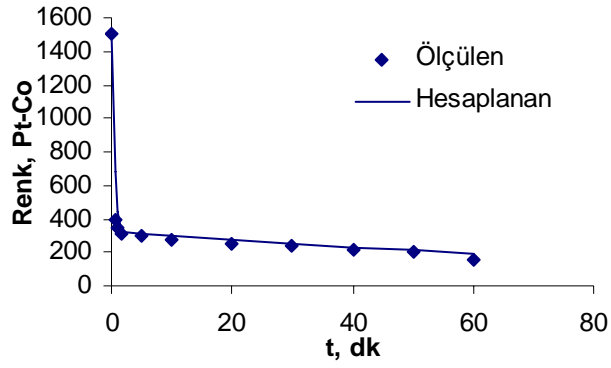
Şekil EB-5. Optimum H_2O_2 dozunu belirlemek için Fenton oksidasyonu uygulanmış AMD çıkış suyunda elde edilen Zn^{2+} konsantrasyonları.



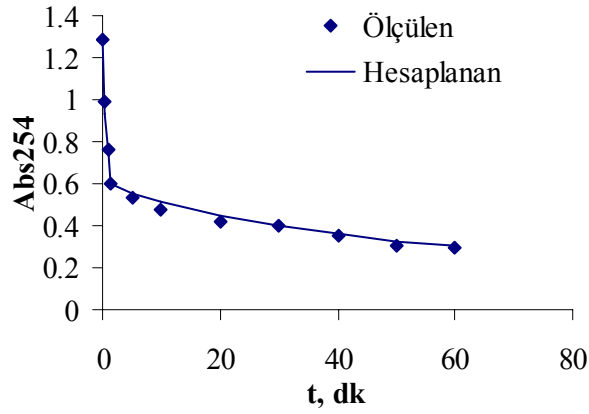
Şekil EB-6. Fenton oksidasyonun reaksiyon modelinin belirlenmesi için yapılan kinetik çalışmada elde edilen zamana bağlı KOİ değişimi.



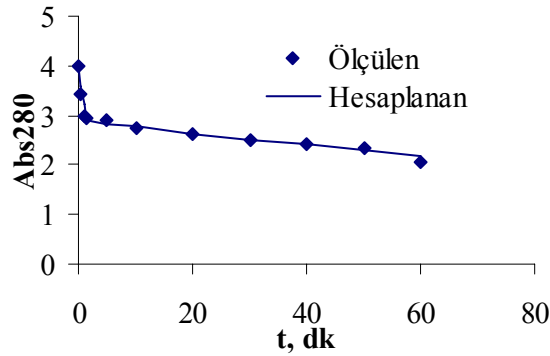
Şekil EB-7. Fenton oksidasyonun reaksiyon modelinin belirlenmesi için yapılan kinetik çalışmada elde edilen zamana bağlı Bulanıklık değişimi



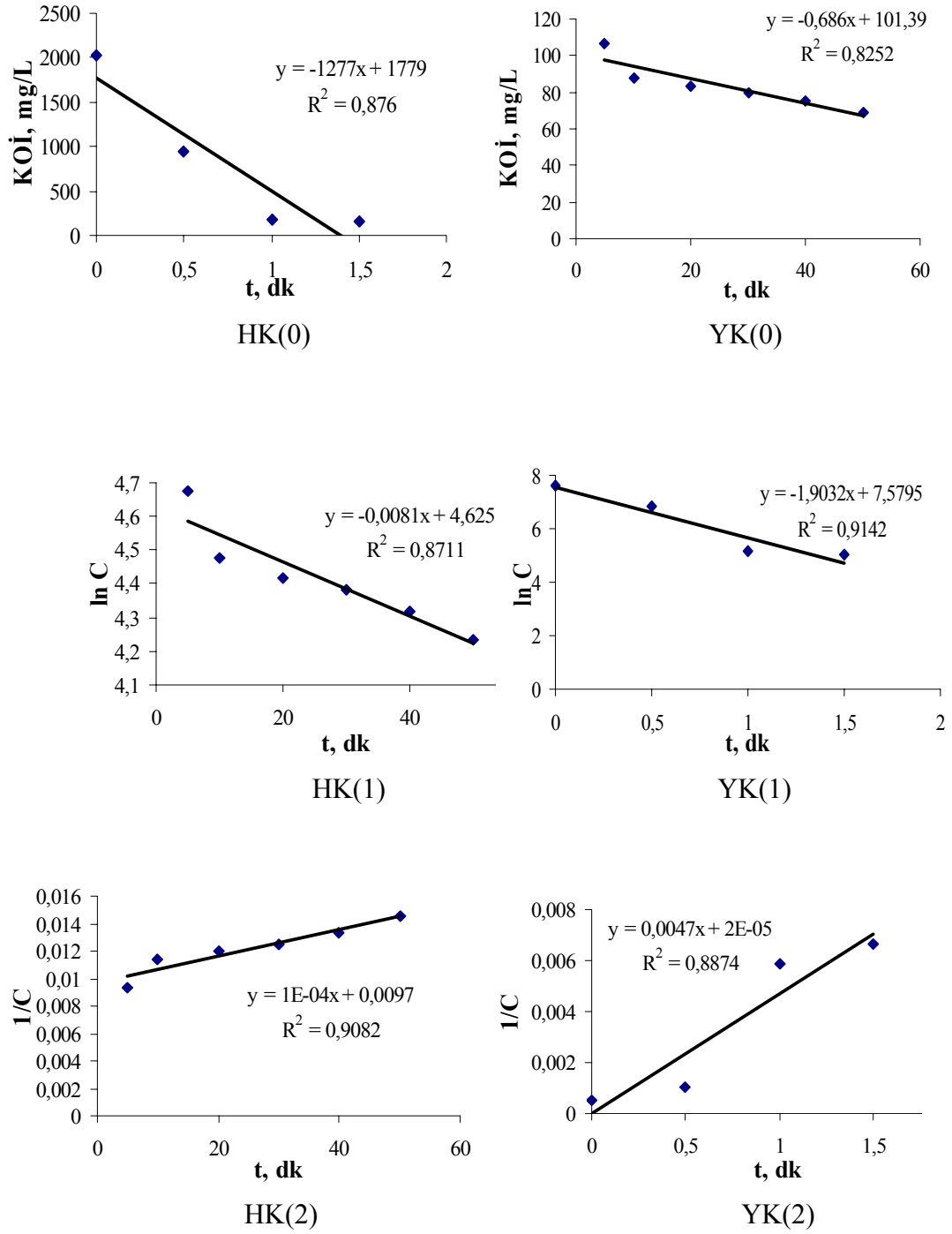
Şekil EB-8. Fenton oksidasyonunun reaksiyon modelinin belirlenmesi için yapılan kinetik çalışmada elde edilen zamana bağlı Renk değişimi



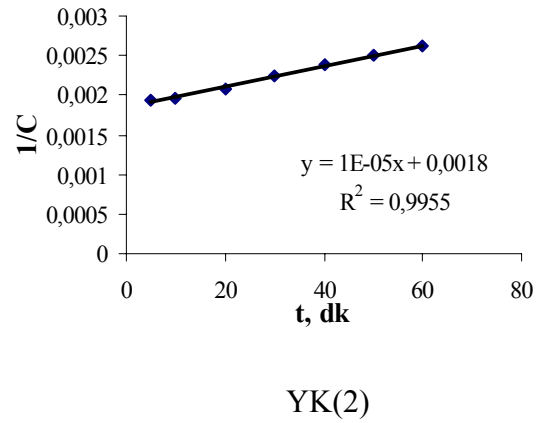
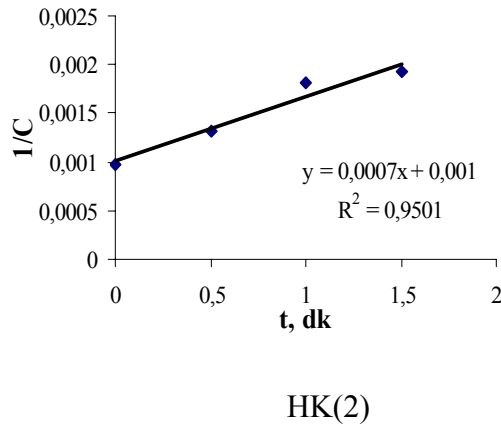
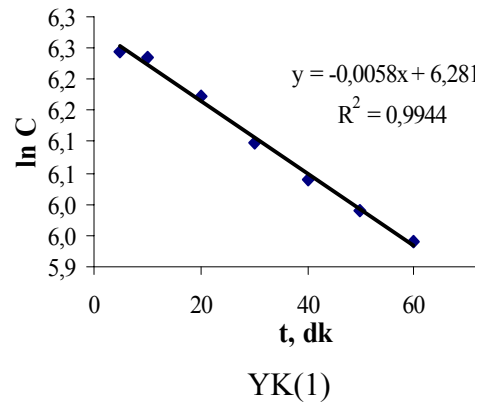
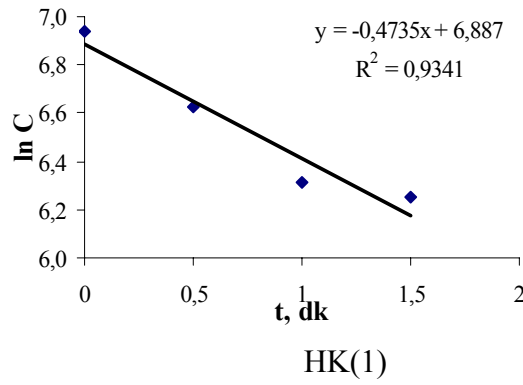
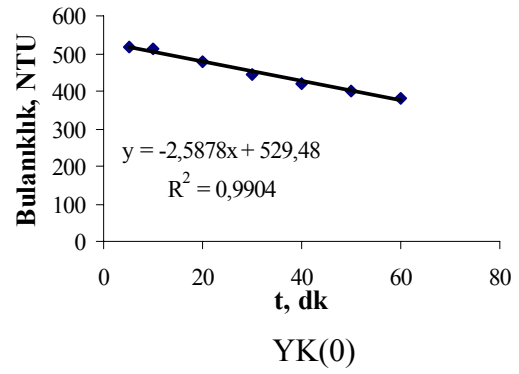
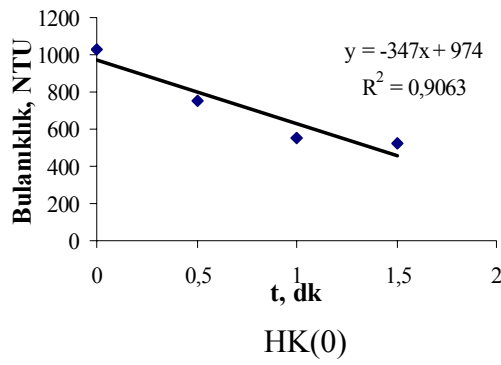
Şekil EB-9. Fenton oksidasyonunun reaksiyon modelinin belirlenmesi için yapılan kinetik çalışmada elde edilen zamana bağlı Abs254 değişimi.



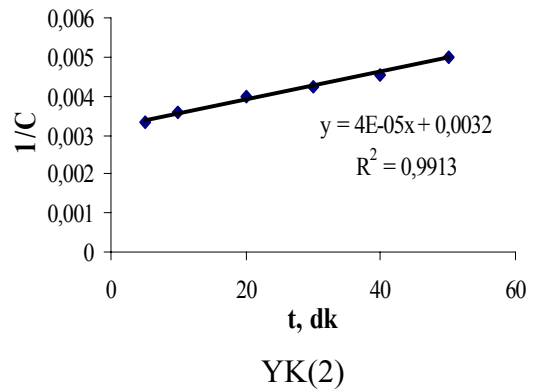
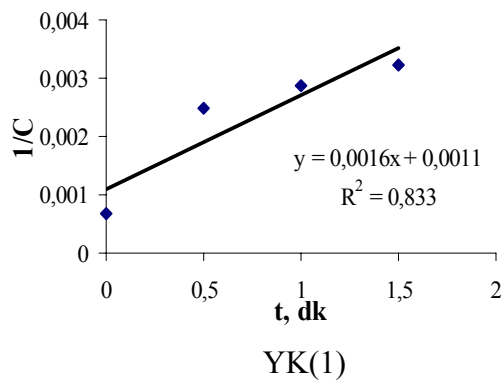
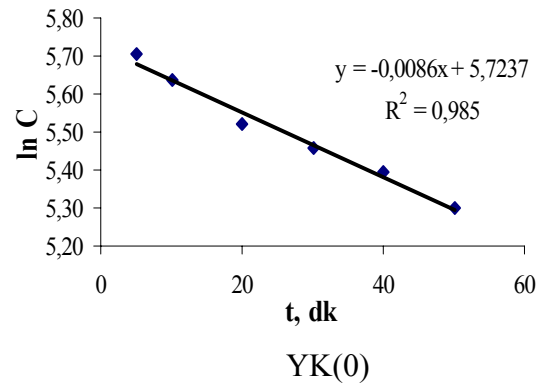
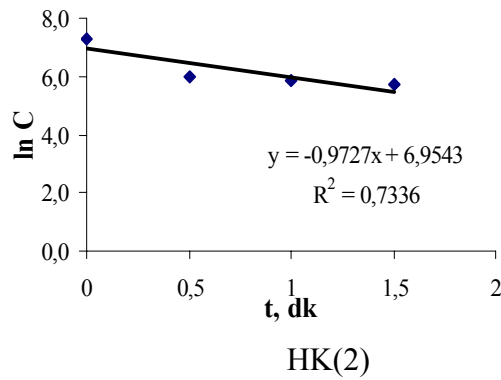
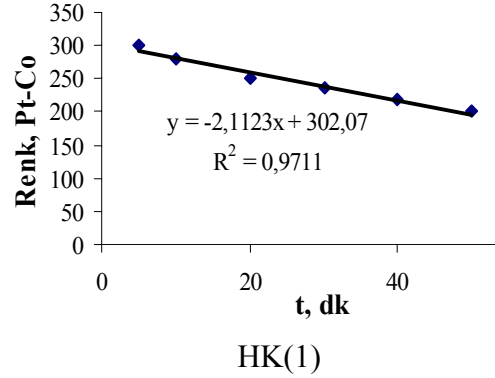
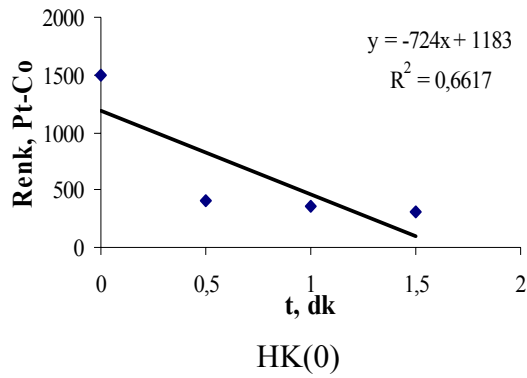
Şekil EB-10. Fenton oksidasyonunun reaksiyon modelinin belirlenmesi için yapılan kinetik çalışmada elde edilen zamana bağlı Abs280 değişimi.



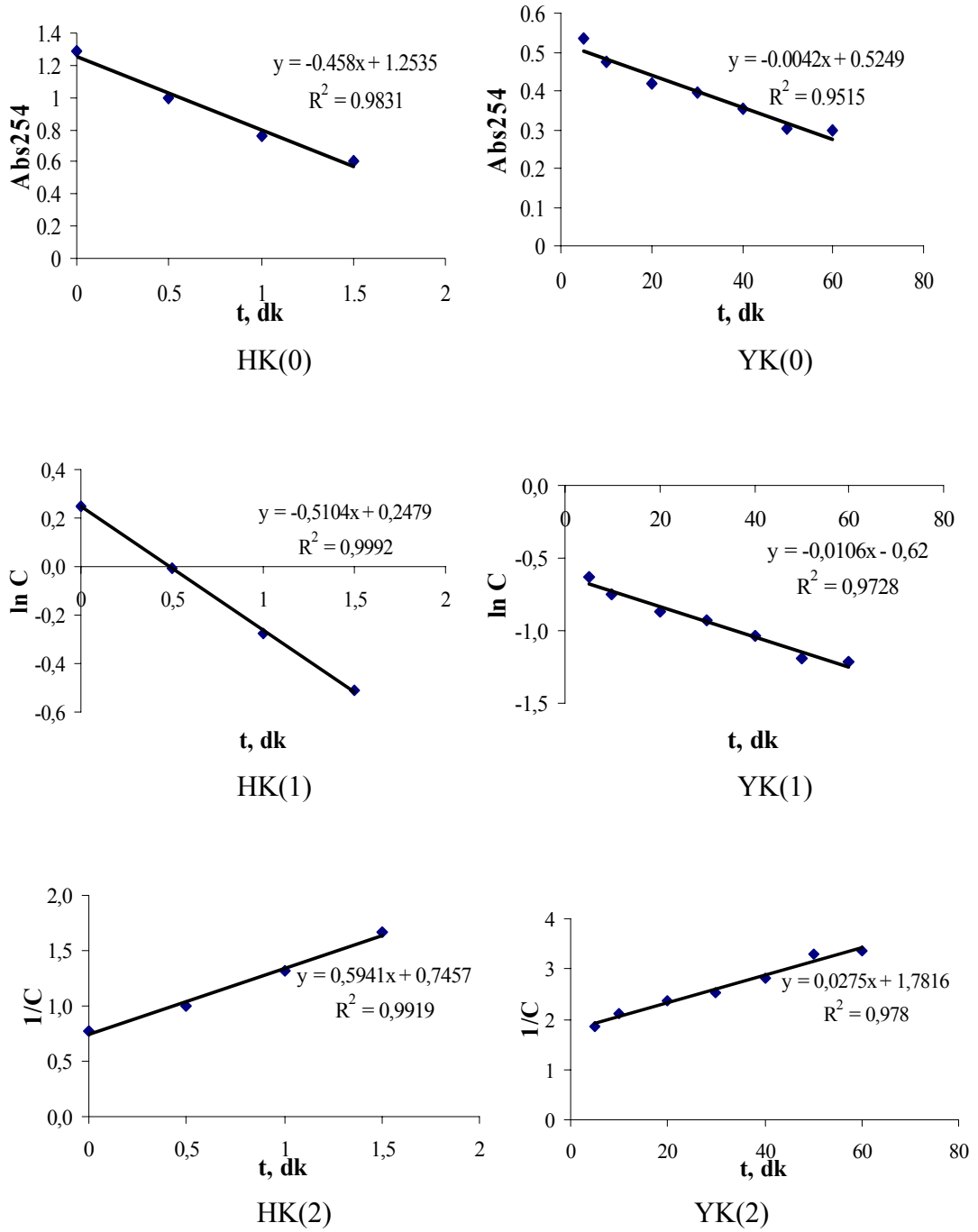
Şekil EB-11. Fenton uygulamasında hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri sırasında elde edilen KOİ'ye ait reaksiyon grafikleri (HK: Hızlı karıştırma, YK: Yavaş karıştırma, (0): 0. derece, (1): 1. derece, (2): 2. derece).



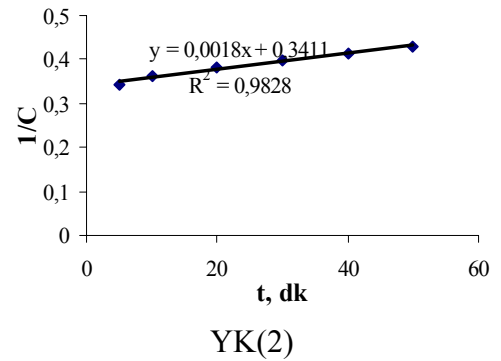
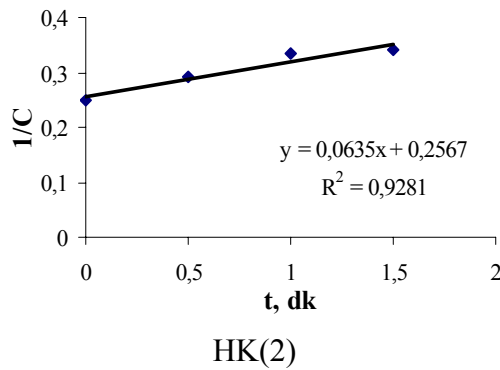
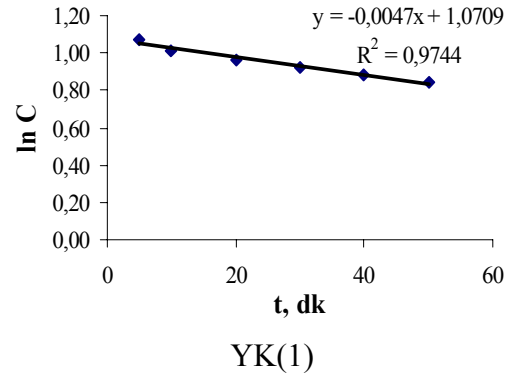
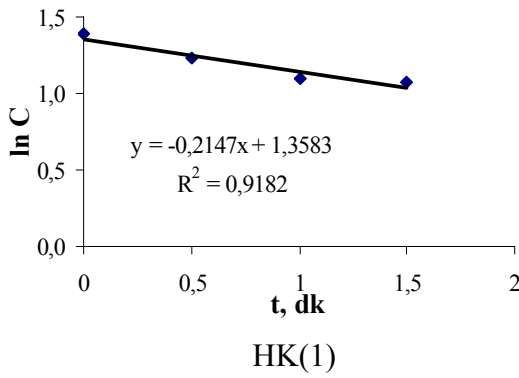
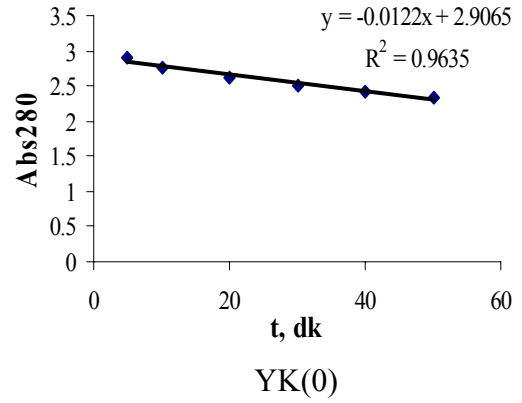
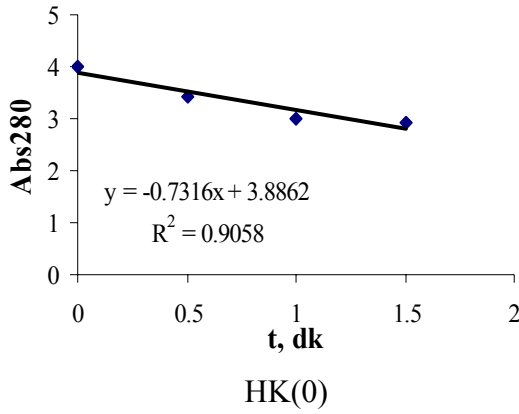
Şekil EB-12. Fenton uygulamasında hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri sırasında elde edilen Bulanıklık'a ait reaksiyon grafikleri (HK: Hızlı karıştırma, YK: Yavaş karıştırma, (0): 0. derece, (1): 1. derece, (2): 2. derece).



Şekil EB-13. Fenton uygulamasında hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri sırasında elde edilen Renk'e ait reaksiyon grafikleri (HK: Hızlı karıştırma, YK: Yavaş karıştırma, (0): 0. derece, (1): 1. derece, (2): 2. derece).



Şekil EB-14. Fenton uygulamasında hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri sırasında elde edilen Abs254'e ait reaksiyon grafikleri (HK: Hızlı karıştırma, YK: Yavaş karıştırma, (0): 0. derece, (1): 1. derece, (2): 2. derece).



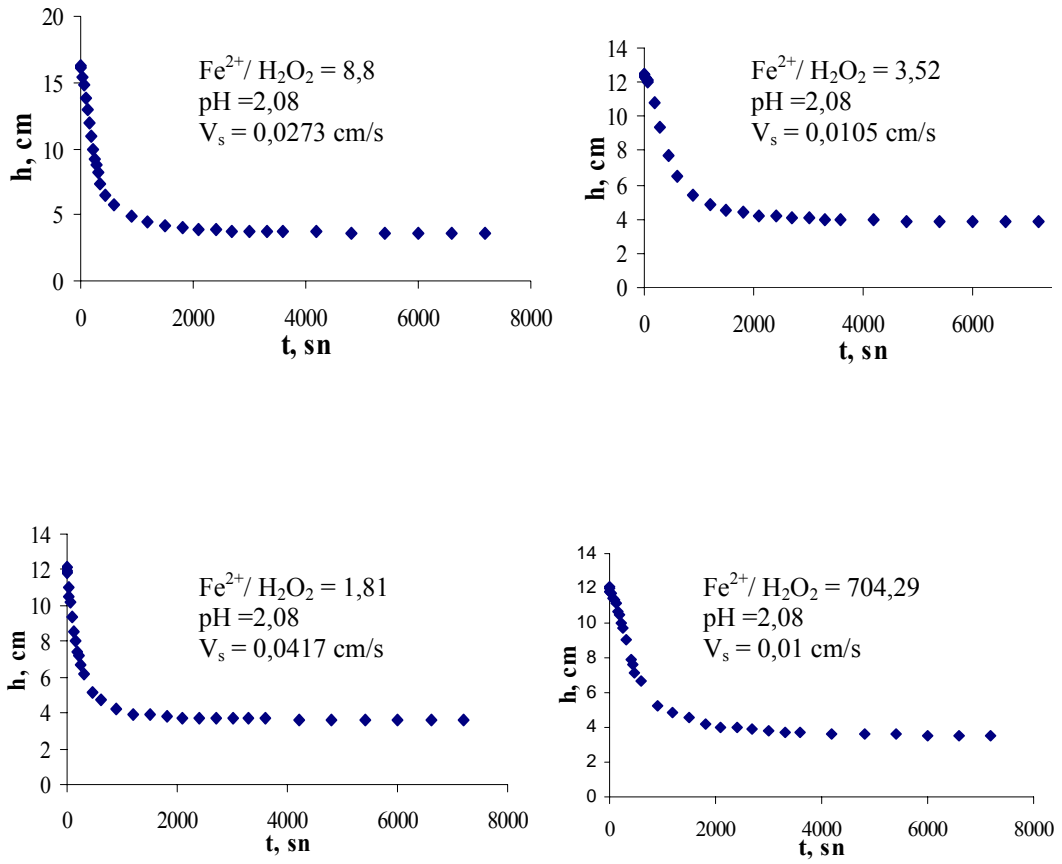
Şekil EB-15. Fenton uygulamasında hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri sırasında elde edilen Abs280'e ait reaksiyon grafikleri (HK: Hızlı karıştırma, YK: Yavaş karıştırma, (0): 0. derece, (1): 1. derece, (2): 2. derece).

Çizelge EB-1. Fenton Oksidasyonunun Reaksiyon Modelinin Belirlenmesi İçin Yapılan Kinetik Çalışmada Elde Edilen Reaksiyon Denklemleri ile R^2 Değerleri

Derece		KOİ	Renk	Bulanıklık
Hızlı Karıştırma	0	$y = -1277x + 1779$ $R^2 = 0,88$	$y = -724x + 1183$ $R^2 = 0,66$	$y = -347x + 974$ $R^2 = 0,91$
	1	$y = -1,9032x + 7,5795$ $R^2 = 0,91$	$y = -0,9727x + 6,9543$ $R^2 = 0,73$	$y = -0,4735x + 6,887$ $R^2 = 0,93$
	2	$y = 0,0047x + 2E-05$ $R^2 = 0,89$	$y = 0,0016x + 0,0011$ $R^2 = 0,83$	$y = 0,0007x + 0,001$ $R^2 = 0,95$
Yavaş Karıştırma	0	$y = -0,686x + 101,39$ $R^2 = 0,83$	$y = -2,1123x + 302,07$ $R^2 = 0,97$	$y = -2,5878x + 529,48$ $R^2 = 0,99$
	1	$y = -0,0081x + 4,6255$ $R^2 = 0,87$	$y = -0,0086x + 5,7237$ $R^2 = 0,99$	$y = -0,0058x + 6,2811$ $R^2 = 0,994$
	2	$y = 1E-04x + 0,0097$ $R^2 = 0,91$	$y = 4E-05x + 0,0032$ $R^2 = 0,99$	$y = 1E-05x + 0,0018$ $R^2 = 0,995$

Çizelge EB-1. –devamı

Derece		Abs254	Abs280
Hızlı Karıştırma	0	$y = -0,458x + 1,2535$ $R^2 = 0,9831$	$y = -0,7316x + 3,8862$ $R^2 = 0,9058$
	1	$y = -0,5104x + 0,2479$ $R^2 = 0,9992$	$y = -0,2147x + 1,3583$ $R^2 = 0,9182$
	2	$y = 0,5941x + 0,7457$ $R^2 = 0,9919$	$y = 0,0635x + 0,2567$ $R^2 = 0,9281$
Yavaş Karıştırma	0	$y = -0,0042x + 0,5249$ $R^2 = 0,9515$	$y = -0,0122x + 2,9065$ $R^2 = 0,9635$
	1	$y = -0,0106x - 0,62$ $R^2 = 0,9728$	$y = -0,0047x + 1,0709$ $R^2 = 0,9744$
	2	$y = 0,0275x + 1,7816$ $R^2 = 0,978$	$y = 0,0018x + 0,3411$ $R^2 = 0,9828$



Şekil EB-16. Farklı molar oranlarda kimyasal dozlarıyla Fenton oksidasyonu uygulanması sonucu oluşan Fenton çamurunun çökelebilmeye özellikleri.