

**SULARDAKİ MANGANIN KESİKLİ SİSTEMDE
HAVA İLE OKSİDASYONU**

Nihan KAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA MÜHENDİSLİĞİ)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2004

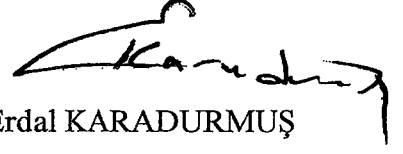
ANKARA

Nihan KAYA tarafından hazırlanan SULARDAKİ MANGANIN KESİKLİ SİSTEMDE HAVA İLE OKSİDASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Ahmet ALICILAR - Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADURMUŞ

Tez Yöneticileri



Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

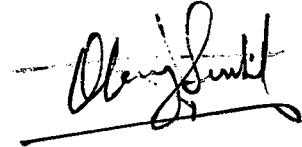
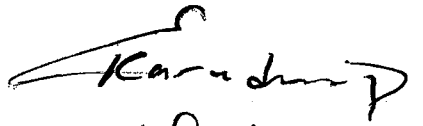
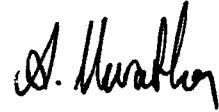
Başkan: : Prof. Dr. Ahmet ALICILAR

Üye : Doç.Dr.Atilla MURATHAN

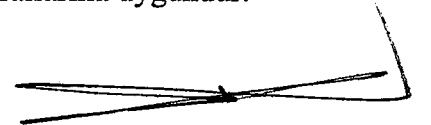
Üye : Doç.Dr.Ayşe MURATHAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADURMUŞ

Üye : Yrd.Doç.Dr. Olcay ŞENDİL



Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. SUYUN ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1. Suyun Moleküler Yapısı.....	3
2.2. Suyun Stratejik Özellikleri.....	5
2.3. Doğal Su Kaynakları.....	8
2.3.1. Yağmur suları.....	8
2.3.2. Yüzeysel sular.....	9
2.3.3. Deniz suları.....	10
2.3.4. Yeraltı suları.....	11
2.4. Suyun Kullanım Alanları.....	11
2.4.1. Endüstri suları.....	13
2.4.2. İçme ve kullanma suları.....	14
2.4.3. İçme suları standartları.....	15
2.5. Su Kaynaklarında Kirlenme.....	20

3.	MANGAN KİMYASI.....	23
3.1.	Mangan Bileşiklerinin Suyu Karışması.....	23
3.2.	Manganın Su İçinde Bulunuş Hali.....	25
3.3.	Sulardaki Manganın Etkileri.....	26
3.3.1.	Suların kullanımı sırasındaki etkileri.....	26
3.3.2.	İnsan sağlığına etkileri.....	27
3.3.3.	Hayvan ve bitki sağlığına etkileri.....	28
3.4.	Sudaki Mangan Miktarı İçin Limit Değerler.....	29
4.	MANGAN GİDERİMİ VE YARARLANILAN ANA İŞLEMLER.....	32
4.1.	Mangan Bikarbonatın Giderilmesi.....	33
4.2.	Mangan (III) Hidroksitin Giderilmesi.....	33
4.3.	Mangan Sülfatın Giderilmesi.....	34
4.4.	Kolloidal Manganın Giderilmesi.....	34
4.5.	Mangan Giderilmesinde Yararlanılan Ana İşlemler.....	35
4.5.1.	Havalandırma.....	35
4.5.2.	Kuvvetli yükseltgen maddelerle oksidasyon.....	44
4.5.3.	Temas filtreleri ile oksidasyon.....	54
4.5.4.	Kireç ile mangan giderimi.....	60
4.5.5.	Kireç-soda işlemi.....	61
4.5.6.	Koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme.....	62
4.5.7.	Filtrasyon.....	63
4.5.8.	İyon değiştirme işlemi.....	66
4.5.9.	Kireç-zeolit işlemi.....	67
4.5.10.	Geciktirme işlemi.....	69

4.5.11. Adsorban maddeler ile mangan giderimi.....	72
5. SUDA Mn^{2+} TAYİNİ İÇİN ÖRNEK YÖNTEMLER.....	79
5.1. Alevsiz Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik Metot.....	79
5.2. Persülfat Yükseltgemesi İle Spektrofotometrik Metot.....	80
5.3. Formaldoksım İle Spektrofotometrik Metot.....	80
6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	82
7. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	94
7.1. Oksidasyonun Zamana Bağlı Değişimi.....	94
7.2. Değişik Şartlarda Gözlenen Oksidasyon Verimleri.....	116
7.3. Oksidasyon Kinetiği.....	130
7.4. Endüstriyel Atık Sudaki Manganın Havalandırma Yöntemi İle Giderilmesi.....	144
8. SONUÇ.....	146
KAYNAKLAR.....	147
ÖZGEÇMİŞ.....	150

SULARDAKİ MANGANIN KESİKLİ SİSTEMDE HAVA İLE OKSİDASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Nihan KAYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2004

ÖZET

Bu çalışmada, sularda bulunan manganın hava oksidasyonu ile giderilmesi amaçlandı. Kesikli sistemde sabit hava akış hızında farklı pH, derişim ve sıcaklıklarda çalışıldı. Değişik ortamlar için suda okside olmamış mangan miktarı TS 6289 ISO 6333 Formaldoksım İle Spektrofotometrik Metot standardı esas alınarak tayin edildi. Bu veriler yardımıyla % oksidasyon verimleri hesaplandı. Verimin yetersiz olması durumunda ve oksitlenme süresinin değişiminin gözlenmesi amacıyla reaksiyon katalitik olarak da gerçekleştirilmeye çalışıldı. Sonuç olarak Mn^{+2} , nin hava ile oksidasyonunun pH 8-11 gibi bazik ortamlarda gerçekleştiği ve pH arttıkça oksidasyon veriminin artarak, oksitlenme süresinin azaldığı görüldü. Ortama konulan dolgu maddesinin ise oksidasyon veriminde belirgin bir artışa sebep olduğu gözlemlendi. Oksidasyon reaksiyonunun Mn^{+2} , ye göre birinci mertebeden olduğu ve mangan dioksit, klinoptilolit ve sepiyolit in oksidasyon reaksiyonu üzerine katalitik etki yaptığı belirlendi. Reaksiyon hız sabiti k' nın sıcaklıkla değişimi incelenerek, reaksiyonun aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı. Elde edilen bulgulardan yola çıkarak Çorum Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi girişinden alınan atık su numunesi üzerinde çalışıldı ve oksidasyon işlemi sonucu %61,54 verimle mangan giderimi gerçekleştirildi.

Bilim Kodu : 912
Anahtar Kelimeler : Mangan, Oksidasyon, Su, Su Kirliliği.
Sayfa Adedi : 150
Tez Yöneticileri : Prof. Dr. Ahmet ALICILAR
Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADURMUŞ

AIR OXIDATION OF MANGANESE IN WATER IN BATCH SYSTEM**(M. Sc. Thesis)****Nihan KAYA****GAZI UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****June 2004****ABSTRACT**

In this study, it was aimed to remove the manganese in water with air oxidation in a batch system. This was performed at constant air flow rate by changing the concentration, pH and temperature. The amount of manganese non oxidized in water was determined for different conditions by considering the standard of TS 6289 ISO 6333 Spectrofotometric Methods. Oxidation efficiencies (%) were calculated by using these datas. The reaction was catalytically fulfilled when the efficiency was insufficient and also to observe the variation of oxidation time. It was observed that the oxidation of manganese occurred in alkaline medium at pH 8-11, oxidation efficiencies were higher with increasing pH and oxidation time was lower. Furthermore, it was determined that glass packings added to the system caused distinct increase in the oxidation efficiency. Additionally, it was also determined that MnO_2 , sepiolite and clinoptilolite made catalytic effect and oxidation reaction was the first order according to Mn^{+2} . Variation of reaction rate constant (k) with temperature was investigated and activation energy (E_a) for reaction was calculated. By means of those results, wastewater sample taken from entrance of Wastewater Treatment Plant of Çorum Municipality was studied and manganese was removed by oxidation process with achieving %61,54 oxidation efficiency.

Science Code : 912**Key Words : Manganese, Oxidation, Water, Water pollution.****Page Number : 150****Advisers : Prof. Dr. Ahmet ALICILAR****Assist.Prof. Dr. Erdal KARADURMUŞ**

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında hazırlanmıştır. Çalışmalarım boyuncaengin bilgileri ile benden değerli yardımlarını esirgemeyen hocalarım Prof. Dr. Ahmet ALICILAR' a ve Yrd. Doç.Dr. Erdal KARADURMUŞ' a, araştırma görevlisi arkadaşlarım İbrahim BİLİCİ, M. Emin ERDİN, M. Şafak TUNALIOĞLU' na ve bana her zaman destek olan aileme sonsuz teşekkür eder, saygılarımı sunarım.



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Suyun bazı fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. Dünya su rezervlerinin dağılımı.....	6
Çizelge 2.3. Yağmur ve kar sularının tipik kimyasal analizi.....	9
Çizelge 2.4. Bazı deniz sularının tuzluluk dereceleri.....	10
Çizelge 2.5. Yüzeysel ve yeraltı sularının karakteristik özellikleri.....	12
Çizelge 2.6. Bazı endüstri dallarında üretim için su ihtiyacı.....	13
Çizelge 2.7. Evsel ihtiyaçlar için kullanılan su miktarları.....	15
Çizelge 2.8. İşyeri ve kamu kuruluşlarının içme ve kullanma suyu ihtiyacı.....	15
Çizelge 2.9. İçme ve kullanma sularının fizikokimyasal özellikleri (TS-266).....	16
Çizelge 2.10. Suda fazla miktarda bulunması istenilmeyen maddeler (TS-266).....	17
Çizelge 2.11. İçme ve kullanma suları için toksik madde limitleri (TS-266).....	18
Çizelge 2.12. Avrupa Birliği içme suları standartları.....	19
Çizelge 2.13. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri.....	21
Çizelge 3.1. Sulardaki mangan miktarının çeşitli içme suyu standartlarındaki limit değerleri.....	30
Çizelge 4.1. Mangan bileşiklerinin çözünme dereceleri.....	32
Çizelge 4.2. Havalandırma sonucunda suda çözünebilen oksijen miktarları.....	36
Çizelge 4.3. Tabla tipi, 3 tablalı çelik konstrüksiyon havalandırıcılara ait klâsik boyutlar.....	38
Çizelge 4.4. 1mg Mn ²⁺ iyonunu oksitlemek için gerekli teorik oksidan madde miktarları.....	51

Çizelge 4.5. Jar testi sonuçları.....	52
Çizelge 4.6. Dört ayrı arıtım işlemi sonucu işlenmemiş sudan giderilen % mangan miktarları.....	65
Çizelge 4.7. Biyolojik reaktörde giderilen % mangan miktarları.....	72
Çizelge 4.8. Kahverengi sepiyolitın kimyasal bileşimi.....	73
Çizelge 4.9. Klinoptilolite ait bazı özellikler.....	75
Çizelge 4.10. Mangan giderme işlemleri.....	77
Çizelge 6.1. Havalandırma sonucu dolgunsuz ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T=20^\circ C$).....	85
Çizelge 6.2. Havalandırma sonucu dolgunsuz ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T=20^\circ C$).....	86
Çizelge 6.3. Havalandırma sonucu dolgunsuz ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T=20^\circ C$).....	86
Çizelge 6.4. Havalandırma sonucunda dolgunsuz ve bazik olmayan çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T=20^\circ C$).....	87
Çizelge 6.5. Havalandırma sonucunda dolgunsuz ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T=35^\circ C$).....	87
Çizelge 6.6. Havalandırma sonucunda dolgunsuz ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T=45^\circ C$).....	88
Çizelge 6.7. Havalandırma sonucunda dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T=20^\circ C$).....	88
Çizelge 6.8. Havalandırma sonucunda dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T=20^\circ C$).....	89
Çizelge 6.9. Havalandırma sonucunda dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T=20^\circ C$).....	89
Çizelge 6.10. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g MnO_2 / 250 mL çözelti, $T=20^\circ C$).....	90
Çizelge 6.11. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g MnO_2 / 250 mL çözelti, $T=20^\circ C$).....	90

- Çizelge 6.12. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g MnO_2 / 250 mL çözelti, $T=20^\circ C$)..... 90
- Çizelge 6.13. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,2 g MnO_2 / 250 mL çözelti, $T=20^\circ C$)..... 91
- Çizelge 6.14. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,2 g MnO_2 / 250 mL çözelti, $T=20^\circ C$)..... 91
- Çizelge 6.15. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,2 g MnO_2 / 250 mL çözelti, $T=20^\circ C$)..... 91
- Çizelge 6.16. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g klinoptilolit / 250 mL çözelti, $T=20^\circ C$)..... 92
- Çizelge 6.17. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g klinoptilolit / 250 mL çözelti, $T=20^\circ C$)..... 92
- Çizelge 6.18. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g klinoptilolit / 250 mL çözelti, $T=20^\circ C$)..... 92
- Çizelge 6.19. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g sepiyolit / 250 mL çözelti, $T=20^\circ C$)..... 93
- Çizelge 6.20. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g sepiyolit / 250 mL çözelti, $T=20^\circ C$)..... 93
- Çizelge 6.21. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g sepiyolit / 250 mL çözelti, $T=20^\circ C$)..... 93

Çizelge 7.1. 25 dakika havalandırma sonucu dolgunsuz ve bazik çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$).....	129
Çizelge 7.2. 25 dakika havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$).....	129
Çizelge 7.3. 25 dakika havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $0,5\text{ g MnO}_2 / 250\text{ mL çözelti}$).....	129
Çizelge 7.4. Oksidasyon sonucu mangan derişiminin zamanla değışimi (Çorum Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi Tesis Giriş Suyu).....	144



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hidrojen molekülü ile oksijen molekülünün birleşmesi ile polar özellikte su molekülünün oluşumu.....	3
Şekil 2.2. Su molekülünün sodyum klorür kristalini çözmesi.....	5
Şekil 2.3. Hidrolojik çevrim.....	7
Şekil 3.1. Manganın stabilite sahası diyagramı.....	25
Şekil 4.1. Çelikten üretilmiş delikli tabla tipi havalandırıcı.....	37
Şekil 4.2. Çelik tablalı havalandırıcı.....	37
Şekil 4.3. Kok kömürü doldurulmuş, tabla tipi, ahşaptan üretilmiş havalandırıcı.....	39
Şekil 4.4. Tek yataklı cebri havalandırıcı.....	40
Şekil 4.5. Basınçlı satüratör sistemi havalandırıcı.....	41
Şekil 4.6. Basit tip basınçlı havalandırıcılar.....	42
Şekil 4.7. Basınçlı hava ile havalandırma yapan kapalı tip filtre tesisi.....	42
Şekil 4.8. Çeşme tipi basit havalandırıcı.....	43
Şekil 4.9. Klorlama ile mangan giderme ünitesi.....	46
Şekil 4.10. Klor dioksit üretici.....	47
Şekil 4.11. Temas filtreleri (Minnesota'nın Brainerd şehrindeki mangan arıtma tesisinin proses akım şeması).....	57
Şekil 4.12. Sürekli $KMnO_4$ rejenerasyonu yapan bir mangan zeolit tesisi.....	58
Şekil 4.13. İstenilen sertlikte ve manganı alınmış su için sodyum zeolit ile mangan zeolitinin birlikte kullanılışı.....	59
Şekil 4.14. Kireç ve kireç-potasyum permanganat yardımı ile mangan giderilmesi.....	60

Şekil 4.15. Soğuk kireç – soda metodu ile sertlik ve aynı zamanda demir ve mangan giderilmesi sistemi.....	61
Şekil 4.16. Demirin magnezyum oksit ve dolgu maddesi, manganında potasyum permanganat ve dolgu maddesi kullanılarak diatome filtrelerle, kademeli şekilde giderilmesi.....	65
Şekil 4.17. Demir ve mangansız uygun sertlikte su elde etmek için uygulanan tuza acıktırma işlemi	68
Şekil 4.18. Kireç-zeolit kombinasyonu ile demir, mangan ve sertlik giderilmesi.....	68
Şekil 4.19. Klinoptilolit mineralinin SEM görüntüleri.....	75
Şekil 6.1. Manganın formaldoksim ile spektrofotometrik tayini için kalibrasyon eğrisi.....	84
Şekil 7.1. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=8-9$, $T=20^\circ C$).....	94
Şekil 7.2. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=10-11$, $T=20^\circ C$).....	94
Şekil 7.3. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=8-9$, $T=20^\circ C$).....	95
Şekil 7.4. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=10-11$, $T=20^\circ C$).....	95
Şekil 7.5. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=8-9$, $T=20^\circ C$).....	96
Şekil 7.6. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=10-11$, $T=20^\circ C$).....	96
Şekil 7.7. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=8-9$, $T=35^\circ C$).....	97
Şekil 7.8. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=10-11$, $T=35^\circ C$).....	98
Şekil 7.9. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=8-9$, $T=45^\circ C$).....	98
Şekil 7.10. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=10-11$, $T=45^\circ C$).....	99

Şekil 7.11. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=8-9$, $T=20^\circ C$).....	100
Şekil 7.12. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=10-11$, $T=20^\circ C$).....	100
Şekil 7.13. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=8-9$, $T=20^\circ C$).....	101
Şekil 7.14. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=10-11$, $T=20^\circ C$).....	101
Şekil 7.15. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=8-9$, $T=20^\circ C$).....	102
Şekil 7.16. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH=10-11$, $T=20^\circ C$).....	102
Şekil 7.17. Havalandırma sonucu 0,5 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan $mg/L Mn^{2+}$ miktarları, ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH = 8-9$, $T=20^\circ C$).....	103
Şekil 7.18. Havalandırma sonucu 0,5 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan $mg/L Mn^{2+}$ miktarları, ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH = 10-11$, $T=20^\circ C$).....	103
Şekil 7.19. Havalandırma sonucu 0,5 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan $mg/L Mn^{2+}$ miktarları, ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH = 8-9$, $T=20^\circ C$).....	104
Şekil 7.20. Havalandırma sonucu 0,5 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan $mg/L Mn^{2+}$ miktarları, ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH = 10-11$, $T=20^\circ C$).....	104
Şekil 7.21. Havalandırma sonucu 0,5 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan $mg/L Mn^{2+}$ miktarları, ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH = 8-9$, $T=20^\circ C$).....	105
Şekil 7.22. Havalandırma sonucu 0,5 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan $mg/L Mn^{2+}$ miktarları, ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH = 10-11$, $T=20^\circ C$).....	105
Şekil 7.23. Havalandırma sonucu 0,2 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan $mg/L Mn^{2+}$ miktarları, ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $pH = 8-9$, $T=20^\circ C$).....	106

- Şekil 7.24. Havalandırma sonucu 0,2 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, pH = 10-11, T=20 °C)..... 106
- Şekil 7.25. Havalandırma sonucu 0,2 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, pH = 8-9, T=20 °C)..... 107
- Şekil 7.26. Havalandırma sonucu 0,2 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, pH = 10-11, T=20 °C)..... 107
- Şekil 7.27. Havalandırma sonucu 0,2 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, pH = 8-9, T=20 °C)..... 108
- Şekil 7.28. Havalandırma sonucu 0,2 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, pH = 10-11, T=20 °C)..... 108
- Şekil 7.29. Havalandırma sonucu 0,5 g klinoptilolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, pH = 8-9, T=20 °C)..... 109
- Şekil 7.30. Havalandırma sonucu 0,5 g klinoptilolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, pH = 10-11, T=20 °C)..... 109
- Şekil 7.31. Havalandırma sonucu 0,5 g klinoptilolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, pH = 8-9, T=20 °C).....110
- Şekil 7.32. Havalandırma sonucu 0,5 g klinoptilolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, pH = 10-11, T=20 °C)..... 110
- Şekil 7.33. Havalandırma sonucu 0,5 g klinoptilolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, pH = 8-9, T=20 °C)..... 111
- Şekil 7.34. Havalandırma sonucu 0,5 g klinoptilolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, pH = 10-11, T=20 °C).....111
- Şekil 7.35. Havalandırma sonucu 0,5 g sepiyolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları,
($C_0 = 75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, pH = 8-9, T=20 °C)..... 112

Şekil 7.36. Havalandırma sonucu 0,5 g sepiyolit ve cam dolgu içeren çözeltilde kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, pH = 10-11, T=20 °C).....	112
Şekil 7.37. Havalandırma sonucu 0,5 g sepiyolit ve cam dolgu içeren çözeltilde kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, pH = 8-9, T=20 °C).....	113
Şekil 7.38. Havalandırma sonucu 0,5 g sepiyolit ve cam dolgu içeren çözeltilde kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, pH = 10-11, T=20 °C).....	113
Şekil 7.39. Havalandırma sonucu 0,5 g sepiyolit ve cam dolgu içeren çözeltilde kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, pH = 8-9, T=20 °C).....	114
Şekil 7.40. Havalandırma sonucu 0,5 g sepiyolit ve cam dolgu içeren çözeltilde kalan mg/L Mn^{2+} miktarları, ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, pH = 10-11, T=20 °C).....	114
Şekil 7.41. Havalandırma sonucu dolgusuz çözeltilde erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, T=20°C).....	116
Şekil 7.42. Havalandırma sonucu dolgusuz çözeltilde erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, T=20°C).....	117
Şekil 7.43. Havalandırma sonucu dolgusuz çözeltilde erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, T=20°C).....	117
Şekil 7.44. Havalandırma sonucu dolgusuz çözeltilde erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, T=35°C).....	119
Şekil 7.45. Havalandırma sonucu dolgusuz çözeltilde erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, T=45°C).....	119
Şekil 7.46. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltilde erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, T=20°C).....	120
Şekil 7.47. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltilde erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, T=20°C).....	121
Şekil 7.48. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltilde erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, T=20°C).....	121

Şekil 7.49. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ g MnO}_2$).....	122
Şekil 7.50. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ g MnO}_2$).....	123
Şekil 7.51. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ g MnO}_2$).....	123
Şekil 7.52. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ g MnO}_2$).....	124
Şekil 7.53. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ g MnO}_2$).....	124
Şekil 7.54. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ g MnO}_2$).....	125
Şekil 7.55. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ g klinoptilolit}$).....	125
Şekil 7.56. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ g klinoptilolit}$).....	126
Şekil 7.57. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ g klinoptilolit}$).....	126
Şekil 7.58. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ g sepiyolit}$).....	127
Şekil 7.59. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ g sepiyolit}$).....	127
Şekil 7.60. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ g sepiyolit}$).....	128
Şekil 7.61. Çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L , $\text{pH}=11$, $T=20^\circ\text{C}$, dolgusuz çözelti).....	131
Şekil 7.62. Çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L , $\text{pH}=10$, $T=20^\circ\text{C}$, dolgusuz çözelti).....	131
Şekil 7.63. Çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L , $\text{pH}=9$, $T=20^\circ\text{C}$, dolgusuz çözelti).....	132
Şekil 7.64. Çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L , $\text{pH}=11$, $T=20^\circ\text{C}$, dolgulu çözelti).....	132

Şekil 7.65. Çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=10, T=20 °C, dolgulu çözelti).....	133
Şekil 7.66. Çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=9, T=20 °C, dolgulu çözelti).....	133
Şekil 7.67. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=11, T=20 °C, dolgusuz çözelti).....	134
Şekil 7.68. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=10, T=20 °C, dolgusuz çözelti).....	135
Şekil 7.69. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=9, T=20 °C, dolgusuz çözelti).....	135
Şekil 7.70. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=8, T=20 °C, dolgusuz çözelti).....	136
Şekil 7.71. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=11, T=35 °C, dolgusuz çözelti).....	136
Şekil 7.72. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=10, T=35 °C, dolgusuz çözelti).....	137
Şekil 7.73. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=9, T=35 °C, dolgusuz çözelti).....	137
Şekil 7.74. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=8, T=35 °C, dolgusuz çözelti).....	138
Şekil 7.75. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=11, T=45 °C, dolgusuz çözelti).....	138
Şekil 7.76. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=10, T=45 °C, dolgusuz çözelti).....	139
Şekil 7.77. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=9, T=45 °C, dolgusuz çözelti).....	139
Şekil 7.78. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg/L, pH=8, T=45 °C, dolgusuz çözelti).....	140
Şekil 7.79. Tepkime hız sabitinin sıcaklık ile değişimi grafiği (pH=11).....	141
Şekil 7.80. Tepkime hız sabitinin sıcaklık ile değişimi grafiği (pH=10).....	141

- Şekil 7.81. Tepkime hız sabitinin sıcaklık ile değişimi grafiği (pH=9)..... 142
- Şekil 7.82. Tepkime hız sabitinin sıcaklık ile değişimi grafiği (pH=8)..... 142
- Şekil 7.83. Oksidasyon sonucu mangan derişiminin zamanla değişimi (Çorum Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi Tesis Giriş suyu)..... 145



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	Absorbans
atm	Atmosfer
C	Herhangi bir andaki derişim, mg/L
C ₀	Başlangıç derişimi, mg/L
E _a	Aktivasyon enerjisi, J/mol
E _h	Oksidasyon potansiyeli, V
k	Reaksiyon hız sabiti, 1/dakika
M	Molar
t	Zaman, dakika
T	Sıcaklık, °C

Kısaltmalar	Açıklama
EPA	Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
MPN	Most Probable Number (En muhtemel sayı)
TS	Türk Standartları
WHO	World Health Organisation (Dünya Sağlık Örgütü)

1.GİRİŞ

İnsan ve canlı yaşamı için en önemli maddelerden biri de sudur. Su hidrolojik çevrim içerisinde sürekli olarak hareket halindedir. İnsanlar ve diğer canlılar bu suyu hidrolojik çevrim içerisindeki çeşitli noktalardan temin ederler. İçme ve kullanma amaçlı temin edilen su kullanıldıktan sonra tekrar hidrolojik çevrim içerisine bırakılır. Kullanım esnasında suya karışan maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek "Su Kirliliği" olarak adlandırılan olguyu ortaya çıkarırlar.

Özellikle 19. yüzyılda tıp bilimindeki gelişmeler, insan hayatını olumlu yönde etkilemiş ve hızlı bir nüfus artışı başlamıştır. Bir milyar dolayında olan dünya nüfusu bugün 7 milyar civarındadır. Hızlı nüfus artışıyla birlikte sanayide oldukça gelişmiştir. Bütün bunlara paralel olarak insanların refah seviyesi artmış ve buna bağlı olarak su tüketimi de artmıştır. Dolayısı ile artan su kullanımı, su kirliliğini hızlandıran bir etken olmuştur. Bunlara paralel olarak su kaynaklarının önemi de giderek artmıştır.

Önceleri su kirliliğinin incelenmesi sağlık açısından ele alınmış, sudan kaynaklanan hastalıklar belirlenerek, bunlara karşı suların dezenfeksiyonu gibi tedbirler geliştirilmiştir. O yıllarda sağlık daha önemli olup, sanayileşme oldukça sınırlı idi.

Günümüzde ise su kaynaklarının kirlenmesi ve kontrolü yalnız insan sağlığı açısından ele alınmamaktadır. Aynı zamanda su kaynakları ekonomik bir değer olarak görülmektedir. Farklı amaçlar için kullanılan bu kaynakların da amaçlarına uygun olarak kullanımı ve kontrolü gerekir. Bu nedenle bütün toplumlarda su kirliliği ve kontrolü, su kaynaklarının korunması gibi amaçlarla bir takım yasal düzenlemeler getirilmiştir. Kısacası 20. yüzyılda su kaynaklarının kirlilikten korunması sadece sağlık açısından değil, ekonomik açıdan da ele alınmıştır(1).

Su kirliliğinde oldukça fazla sayıda element ve bileşik ön plana çıkmaktadır. Mangan bunlardan bir tanesidir.

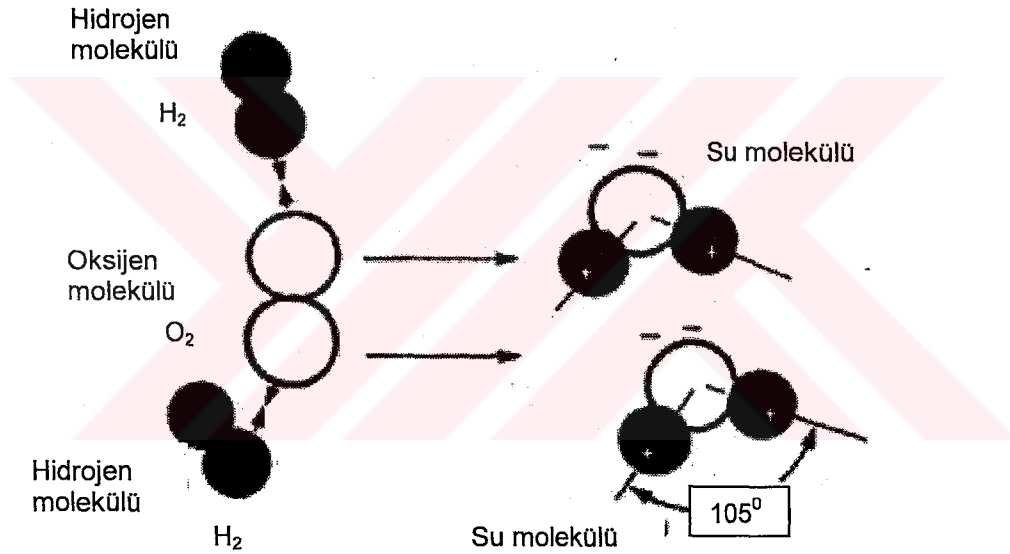
Mangan yeryüzü kabuğunda bulunan metalik bir elementtir. Mangana toprakta sedimentler ve metamorfik kayalar içinde rastlanır. Oksijen içermeyen sularda Mn^{2+} iyonu halinde çözülmüş olarak bulunur. Oksijen içeren sularda kolayca yükseltgenerek hidroksit halinde çökelir. Kısacası mangan suda çözünmeyen (Mn^{4+}) ile çözünen (Mn^{2+}) hallerinin her iki şeklinde de bulunmaktadır. İki değerlikli mangan, genellikle yeraltı sularında bulunur. Mangan yeraltı sularında hemen hemen her zaman, yüzeysel sularda ise yılın bazı aylarında yüksek konsantrasyonlarda bulunması nedeniyle içme ve kullanma suları bakımından sorun yaratmaktadır. Bu nedenle sularda bulunan manganın çeşitli metotlarla sudan uzaklaştırılması gerekir(2).

Sulardaki mangan probleminin ortadan kaldırılması için günümüzde bir çok yöntem mevcuttur. Bu çalışmada bu yöntemler incelenecek ve bunların arasında en ekonomik yöntem olan hava oksidasyonu ile mangan giderimi üzerinde durulacaktır.

2. SUYUN ÖZELLİKLERİ

2.1. Suyun Moleküler Yapısı

Su, hidrojenin oksijen ile birleşmesi sonucu meydana gelen ekzotermik bir reaksiyon ile oluşur. Tek proton taşıyan hidrojen atomları ile oksijen atomunun birleşmesinden oluşan su molekülü düz bir H-O-H bağı biçiminde olmayıp, hidrojen atomları 105° lik bir açı yapar. Bu durum su molekülüne polar bir özellik kazandırır.(Şekil 2.1)



Şekil 2.1. Hidrojen molekülü ile oksijen molekülünün birleşmesi ile polar özellikte su molekülünün oluşumu

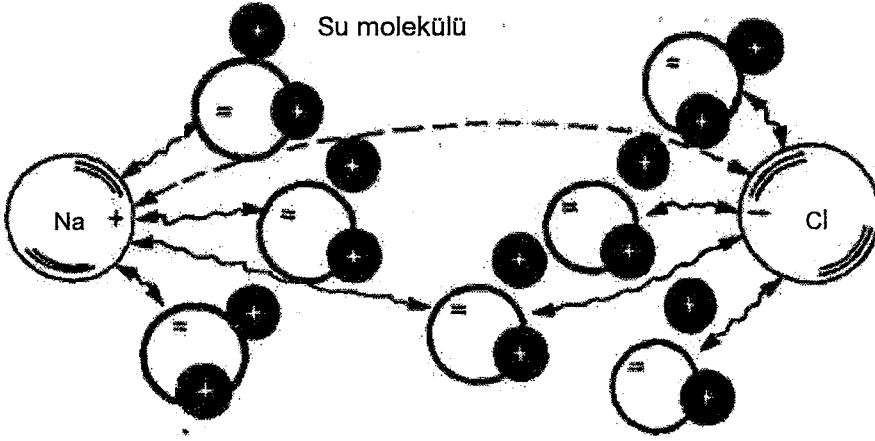
Yüksek elektronegatiflik gösteren oksijen atomu, hidrojen atomlarının kovalent olarak bağladığı bağ elektronlarını kendine doğru çeker. Böylece elektronsuz kalan protonlar, komşu su molekülünde oksijenin ortaklanmamış bir elektron çiftini çeker. Bu durum bir su molekülünün diğer üç su molekülü ile bir düzgün dört yüzlü oluşturmasına neden olur. Böyle bir bağ yapısında su molekülleri serbest halde olmayıp birbirine yakın ve bağlı halde bulunur. Bu özel moleküler yapı suyun bütün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde kendini gösterir. Suyun başta oluşum entalpisi, buharlaşma entalpisi ve kaynama noktası olmak üzere birçok özelliği aynı gruptaki

diğer bileşiklerden (H_2S , H_2Se , vb.) oldukça farklıdır. Örneğin diğer bileşikler normal koşullarda gaz halinde olduğu halde su sıvı haldedir. Suyun bazı fiziksel özelliklerinin sıcaklık ile değişimi Çizelge 2.1’de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Suyun bazı fiziksel özellikleri

Sıcaklık, °C	Yoğunluk g/cm ³	Viskozite cP	Buhar basıncı	
			mmHg	kPa
0	0,99987	1,7921	4,58	0,61
2	0,99997	1,6740	5,29	0,71
4	1,00000	1,5676	6,10	0,82
6	0,99997	1,4726	7,01	0,94
8	0,99988	1,3872	8,05	1,09
10	0,99973	1,3097	9,21	1,23
12	0,99952	1,2390	10,5	1,42
14	0,99927	1,1748	12,0	1,61
16	0,99897	1,1156	13,6	1,81
18	0,99862	1,0603	15,5	2,02
20	0,99823	1,0087	17,5	2,33
22	0,99780	0,9608	19,8	2,66
24	0,99733	0,9161	22,4	3,02
26	0,99681	0,8746	25,2	3,38
28	0,99626	0,8363	28,4	3,71
30	0,99568	0,8004	31,5	4,24

Su molekülünün polar yapısı en büyük etkisini suyun hidratasyonu özelliğinde kendini gösterir. Su molekülü, negatif ve pozitif yüklü iyonlardan oluşan tuz kristallerini şiddetle çözme özelliğine sahiptir. Su molekülü, kristal yapının negatif yüklü bölümüne pozitif ucu ile, pozitif yüklü bölümüne de negatif ucu ile yapışır Böylece su molekülüleri ile çevrilmiş olan iyonlar kristal kafesini terk ederek çözeltiye geçer (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Su molekülünün sodyum klorür kristalini çözmesi

Çözünen iyonlar, çözelti içinde de su molekülü ile çevrilmiş halde bulunur. Su içinde çözünmüş halde bulunan iyonlar hidratlaşmış haldedir. Bu nedenle çözelti içindeki iyon hareketlerinde de iyonlar tek başlarına olmayıp, merkezde iyonun kendisi, çevresinde su molekülleri ile sarılmış bir bulut şeklinde bulunmaktadır.

Su moleküllerinde, yüksek elektronegatif özellikte olan oksijen atomu, hidrojenin elektronunu kuvvetle kendisine bağladığı için, hidrojen atomları komşu su molekülünde bulunan oksijen atomları ile hidrojen bağı köprüsü kurar. Kar kristallerinin hegzagonal biçimde oluşunun nedeni de suyun düzgün dört yüzlü karakteristik yapısıdır(3).

2.2. Suyun Stratejik Özellikleri

Dünya yüzeyinin dörtte üçü sularla kaplıdır. Yer kürede sular denizlerde, göllerde akarsularda ve yeraltı su kaynaklarında kütle halinde, zeminde ve atmosferde dağınık halde bulunurlar. Ancak bu suyun büyük bir kısmı tuzlu su halinde denizlerde bulunur. Dünya su rezervinin ancak % 2,6'sı tatlı sulardan oluşur. Bunun çok büyük bir kısmı da kutup bölgelerinde buzullar halindedir. Tatlı suların az bir bölümü ise, atmosferde buhar, yerkabuğunda yüzey ve yeraltı suyu şeklindedir. Dünyamızda mevcut suların yaklaşık miktarı ve dağılımı Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Dünya su rezervlerinin dağılımı

Su kaynağı		Miktar, km ³	%
Tuzlu sular	Denizler	1 348 000 000	97,39
Tatlı sular	Kutuplardaki buzullar	27 820 000	2,01
	Yeraltı suları	8 062 000	0,58
	Göller ve nehirler	225 000	0,02
	Atmosferdeki buhar	13 000	0,0001
TOPLAM		1 384 120 000	100

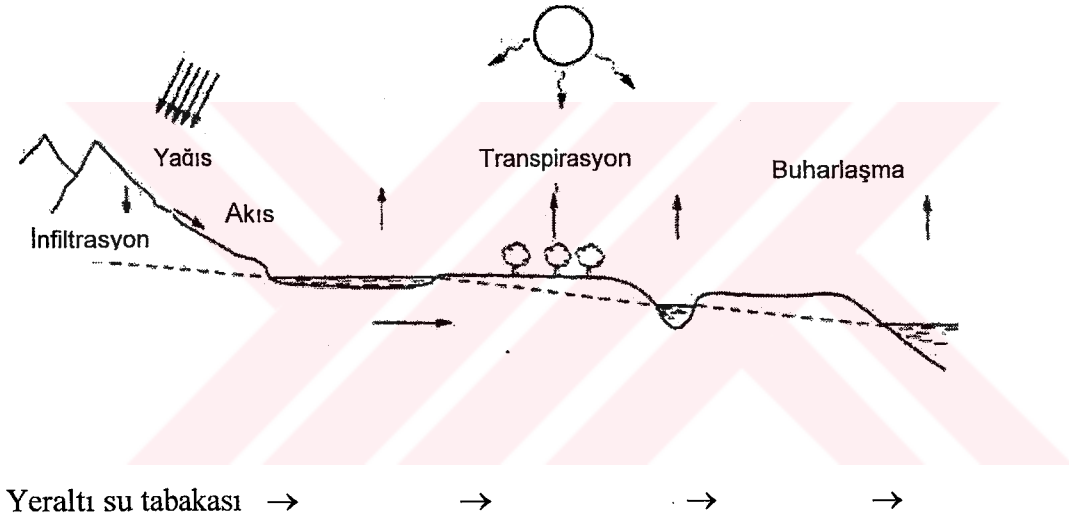
Su yalnız yaşam için değil, atmosferde meydana gelen bütün meteorolojik olayların da temelini oluşturur. Atmosferde bulunan diğer bütün gazlar homojen olarak dağılırken, su buharı homojen dağılmaz. Bu farklılık ve enerji alışverişi ile birlikte yürüten faz değişimleri ekolojik dengenin kurulmasında önemli rol oynar.

Özgül ısısı ve buharlaşma entalpisi oldukça yüksek bir akışkan olan su, aynı zamanda yeryüzüne düşen güneş enerjisinin gündüzden geceye ve yazdan kışa transferinde ve böylece iklim koşullarının yumuşatılmasında da etkili rol oynar.

Su yeryüzünde sürekli hareket halindedir. Su kullanılır, fakat tüketilemez. Kullanılmış olan su genellikle aynı miktarda, kirlenmiş olarak yeniden çevreye verilir. Suların ana deposu denizdir. Denizlerden buharlaşarak atmosfere karışan su, yağışlarla yeryüzüne taşınır. Yeryüzüne düşen yağışın bir kısmı yeraltına süzülürken, bir kısmı da akış halinde yeniden denizlere döner. Yer kabuğu tarafından tutulan su da, buharlaşma ve bitkilerin transpirasyonu yoluyla atmosfere karışır. "Hidrolojik çevrim" olarak adlandırılan bu olaylar zinciri (Şekil 2.3) milyonlarca yılda kurulmuş olup, yaşamın temelini oluşturur.

Hidrolojik çevrimin enerji kaynağı güneştir. Güneş enerjisini kullanan su denizlerden çıkıp buhar halinde atmosfere karışır. Bir günde atmosfere karışan suyun yaklaşık 1200 km³ olduğu hesap edilmiştir. Atmosferde sürekli yer değiştiren hava, su buharını da beraberinde taşır. Böylece içindeki yabancı maddelerden temizlenmiş olan su, yeryüzünün değişik bölgelerine yağış olarak dağılır. Yeryüzüne ulaşan yağmur

suları, hemen buharlaşan bir bölümünün dışında ya toprak altına sızarak (infiltrasyon) yeraltı sularına katılır veya akarsuları oluşturarak denizlere ulaşır. Yüzeyden akan ve yeraltına sızan sular geçtikleri yerlerde çeşitli mineral ve kayalarla temas ederek, bunların bileşiminde bulunan bazı maddeleri çözerek içine alırlar. Suyun içeriğindeki bu maddelerin cins ve miktarı, suyun içerisinden geçtiği tabakaların yapısına ve kimyasal özelliğine, suyun hareket hızına, ortamın ısı ve basıncı gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Yani suyun geçtiği ortamlardaki fiziksel ve kimyasal şartlar, suyun özelliğine etki eder.



Şekil 2.3. Hidrolojik çevrim

Yeryüzünde bulunan suyun tüm insanlığın ihtiyaçlarını karşılayacak kadar çok olduğu ve dolayısıyla hiçbir zaman tükenmez bir kaynak oluşturacağını düşünmek yanlıştır. Bilindiği gibi insanların içme, kullanma, endüstri ve tarımsal sulama gibi ihtiyaçlarını karşıladıktan sonra su değişik oranlarda kirletilerek yeniden doğaya verilmektedir. Böylece dünyada temiz su kaynakları gittikçe azalmaktadır. Diğer taraftan nüfus artışı, kentleşme ve endüstrileşme sonucu temiz su tüketiminde hızlı bir artış olmaktadır. Temiz su kaynakları yeterli olsa bile, bunların yeryüzündeki dağılımı düzenli değildir.

Geçtiğimiz yüzyılın sonlarına doğru yeryüzü ikliminde hissedilir değişimler ortaya çıkmış ve temiz su kaynaklarının zamanla azalacağına dair kuşkular ortaya atılmıştır. Diğer taraftan su kaynaklarındaki önlenemeyen kirlenmeler de, yakın zamanda bütün dünyada bir su sorununun ortaya çıkacağıнын işaretleri olarak görülmektedir(3).

2.3. Doğal Su Kaynakları

Doğada bulunan su kaynakları genel olarak dört grupta toplanabilir.

1. Yağmur suları
2. Yüzey suları (göl suları, nehir suları)
3. Yeraltı suları (kaynak suları, kuyu suları)
4. Deniz suları

Bu kaynakların tümü, gerek şehir içme suyu olarak ve gerekse endüstriyel amaçlarla kullanılabilir. Amaca uygun arıtma işlemi uygulanarak sanayide yaygın olarak kullanılan doğal su kaynakları, yüzey ve yeraltı sularıdır. Genel olarak deniz suyu bugün için yalnızca soğutma suyu olarak kullanılmakta, yağmur suları ise hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Ancak istenilen koşullara tam olarak uyan suyun ekonomik olarak sağlanması her zaman mümkün olmayabilir. Suların karakteristik özellikleri büyük ölçüde içinde bulundukları jeolojik yapıya ve mineralojik bileşime bağlıdır. Buna rağmen kalın bir zemin tabakasından süzülerek geçen yeraltı sularının, yüzeysel sulara göre daha temiz, buna karşılık çözünmüş tuz içeriklerinin de daha fazla olması beklenebilir(3).

2.3.1. Yağmur suları

Bütün doğal sular değişik cins ve miktarlarda safsızlıklar içerir. Suyun bulunuşu ve kaynağına göre içerdiği maddeler değişir. Suyun özellikleri ve davranışı da saf sudan farklı olur. Doğal sulardan saf suya en yakın özelliği yağmur ve kar suları gösterir. Ancak günümüzde doğal kirlenmelere ek olarak, hava kirlenmesi sonucu yağmur ve kar sularının özelliği de atmosferdeki geçtiği yerlere göre çözmüş olduğu maddelerin etkisiyle saf sudan uzaklaşır. Yalnız kutup bölgelerine yakın yerlerde yağmur ve kar suları en az safsızlık içerir. Bu sular bile havadaki karbon dioksit,

oksijen ve azotu çözer. Yağmur ve kar sularının içerdiği bileşenler, coğrafi bölgelere ve topografik yapıya göre değişir. Endüstriyel bölgelerde havanın taşımış olduğu kirlilik de yağmur ve kar sularının bileşimi üzerine etki yapar. Çizelge 2.3’de tipik yağmur ve kar suyu kimyasal bileşimleri görülmektedir.

Çizelge 2.3. Yağmur ve kar sularının tipik kimyasal analizi

Bileşenler	Yağmur suyu (ppm)	Kar suyu (ppm)
Toplam sertlik, CaCO_3	43	18
Kalsiyum sertliği, CaCO_3	42	14
Magnezyum sertliği, CaCO_3	1	4
Sodyum	5	5
Klorür	7	12
Sülfat	26	21
Nitrat	1	1
Demir	0,9	1,2
Silisyum dioksit	0,15	3

Yağmur suları, denizden olan uzaklığa bağlı olarak bulutların taşımış olduğu bazı tuzları ve havada askıda bulunan tozlardan ileri gelen tuzları içerir. Çizelge 2.3’deki sodyum ve klorür iyonları denizden, nitrat iyonları genellikle şimşek çakması sonucu oluşan azot oksitlerden, diğerleri ise, havada bulunan safsızlıklardan kaynaklanır(3).

2.3.2. Yüzeysel sular

Akarsular ve göllerin kimyasal bileşimleri mevsimlere göre büyük değişim gösterir. Göller ve baraj rezervuarları nehirler ile beslendiği için, yağışlı mevsimlerde su düzeyinde yükselme olur. Suyun bulanıklığı bazı mevsimlerde anormal derecede artar. Göl sularının sıcaklığı, pH değeri, çözülmüş oksijen ve karbon dioksit konsantrasyonları ve özellikle askıdaki katı maddeler zamanla değişir. Yağışların ve iklim koşullarının etkisi ile yüzeysel sularda geçici sertlikte zamanla önemli ölçüde değişme gözlenir. Kış mevsiminde göl suyunun yüzeyinde sıcaklık düşmesi olur.

Sıcaklık düşmesi ile yoğunluğu artan sular dibe doğru hareket eder. Dipte + 4 °C 'de su bulunur. Sıcak mevsimlerde olay ters yönlü olarak cereyan eder. İlk 10 m lik bölümde mevsimsel değişimler görülür. Bu olaylar göl suyu içinde termal bir hareketin doğmasına neden olur. 60 m derinlikten sonra göl suları artık mevsim değişimlerinden etkilenmez.

Yüzey suları çevresel atıklar sonucu daha kolay kirlenir. Özellikle evsel atık suların karışmasıyla azot ve fosforun meydana getirdiği kirlenme büyük önem taşır. Akarsu ve göllere karışan bu bileşenler ötrofikasyon olayına neden olur. Suyu aşırı miktarda fosfor ve azot karışması halinde, bazı yosun ve bitkiler anormal ölçülerde gelişmekte ve bunun sonucunda suda bulunan çözünmüş oksijeni kısa sürede tüketmektedirler. Ötrofikasyon denilen bu olay su içindeki canlı yaşamın tamamen yok olması sonucunu doğurmaktadır(3).

2.3.3. Deniz suları

Deniz sularının, özellikle okyanusların kimyasal bileşimi sabittir. Ancak nehirlerin denize karıştığı bölgelerde yerel tuzluluk farkları görülebilir. Diğer taraftan okyanusların yüzeyinde ve tabanında da, başta pH, çözünmüş oksijen ve toplam çözünmüş tuz konsantrasyonu olmak üzere bazı özellikleri önemli ölçülerde değişebilir. Değişik denizlerde tuzluluk dereceleri birbirinden farklıdır. Çizelge 2.4’de bazı denizlerin tuzluluk dereceleri görülmektedir(3).

Çizelge 2.4. Bazı deniz sularının tuzluluk dereceleri

Deniz	Tuzluluk derecesi, g/kg
Kuzey Atlantik	35,1-36,2
Güney Atlantik	34,3 - 35,6
Akdeniz	35,3-36,4
Hint Okyanusu	34,5 - 35,4
Kuzey Pasifik	34,0 - 34,6
Güney Pasifik	34,3-35,1

2.3.4. Yeraltı suları

Yağış sularının yaklaşık üçte biri yeraltına sızar. Bu sular yeraltında kayaların çatlakları ve boşluklarını doldurarak bir su tabakası oluşturur. Yeraltı suları kaynaklardan veya kuyulardan alınarak kullanılabilir.

Yeraltı suları, yüzeysel sulara göre daha temiz ve berraktır. Yeraltı sularının diğer bir karakteristik özelliği de sıcaklığının sürekli aynı kalmasıdır. Genel olarak yeraltı sularının yüzeysel sulara göre aşağıdaki avantajları vardır:

- Bütün yeraltı suları berrak ve renksizdir.
- Yeraltı sularının organik madde ve mikroorganizma içeriği daha azdır.
- Yeraltı sularının kimyasal bileşimi ve sıcaklığı zamanla değişmez.

Buna karşılık yeraltı sularının şu dezavantajları da vardır:

- Çok miktarda yeraltı suyu bulmak zordur.
- Yeraltı sularında toplam çözünmüş tuzlar, özellikle klorür ve sülfat tuzları daha yüksektir.
- Yeraltı sularında demir, mangan ve sertlik yapıcı bileşenler daha fazla bulunur.
- Yeraltı sularını depolara pompalamak için gerekli enerji daha fazladır.

Yüzeysel ve yeraltı sularının karakteristik özellikleri Çizelge 2.5’de verilmektedir(3).

2.4. Suyun Kullanım Alanları

Su yalnız endüstride değil, yaşantımız her bölümünde değişik amaçlarla çokça kullandığımız bir maddedir. Kimya endüstrisinin her ünitesinde proses suyu olarak veya başka amaçlarla mutlaka suya ihtiyaç duyulur. Kazan besleme, soğutma, yıkama çözme, nemlendirme gibi işlemlerde su yardımcı maddedir. Meşrubat ve alkollü içki üretimi gibi sanayi kollarında ise su bir hammaddedir. Suyun endüstri alanları dışında da kullanımı çok geniştir. Sulama suyu ya da içme ve kullanma suyu

olarak çok miktarda suya ihtiyaç vardır(4).

Çizelge 2.5. Yüzeysel ve yeraltı sularının karakteristik özellikleri

Karakteristikler	Yüzeysel sular	Yeraltı suları
Sıcaklık	Mevsimlere göre değişir	Yaklaşık olarak sabit kalır
Bulanıklık	Zamanla değişir, bazan çok yükselir	Çok az veya yok
Çözünmüş tuzlar	Yağışlara ve sellere göre değişebilir	Yüzey sularından daha yüksektir
Demir ve mangan	Göllerin dibi hariç genellikle yoktur	Daima bir miktar bulunur
Serbest karbon dioksit	Genellikle yoktur	Birçok yeraltı suyu büyük ölçüde içerir
Çözünmüş oksijen	Oksijen ile doymun haldedir	Genellikle az
Amonyak	Kirlenmiş sularda bulunur	Yüzeysel olarak kirlenmeyi gösterir
Hidrojen sülfür	Bulunmaz	Bazı sıcak sularda rastlanır
Silikat	Az miktarda bulunur	Yüzey sularından daha yüksektir
Nitrat	Genellikle çok az	Bazı sularda rastlanır
Mikroorganizma	Patojenik bakteriler ve virüsler bulunabilir	Sıklıkla demir bakterileri bulunur

2.4.1. Endüstri suları

Su, endüstrinin her dalı için gerekli bir maddedir. Alkollü içecekler, meşrubat gibi bazı endüstrilerde su, üretimde hammadde olarak kullanılır. Birçok endüstri dalındaki üretim proseslerinde de çok miktarda suya ihtiyaç vardır. Özellikle, tekstil, dericilik, gıda, konserve, şeker, süt ve meşrubat sanayilerinde fazla miktarlarda suya gereksinim duyulmaktadır. Örneğin, rafinerilerde 1 litre benzin üretimi için 10 litre su kullanılır. 1 kg şeker üretimi için de yaklaşık 80 litre su kullanılması gerekir. Bazı endüstri dallarında birim üretim başına gerekli su miktarları Çizelge 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Bazı endüstri dallarında üretim için su ihtiyacı

Endüstri cinsi	Birim üretim için gerekli su
Bira	20 L/L
Petrol	180 L/kg
Çelik	20-200 L/kg
Otomotiv	380 m ³ /adet
Amonyak	180-400 L/kg
Kağıt	400-1000 L/kg
Süt	4 - 5 L/L
Şeker	80 L/kg
Deri	70 L/kg
Soda	60 L/kg
Sülfürik asit	15 L/kg
Kok	6 L/kg

Yeterli miktarda suyun bulunmasının yanında, sağlanan suyun kalitesinin de istenilen ölçüde olması endüstri için hayati önem taşır. Üretim türü ve şekline göre her sanayi kuruluşu için gerekli suyun kalitesi ve beklenen özellikleri farklıdır. Her

endüstri dalı için su kalitesi standartlarla saptanmıştır. Özellikle meşrubat sanayi gibi suyun doğrudan içme amaçlı üretim bileşeni olarak kullanıldığı alanlarda içme suyu standartları kullanılır ve su kalitesi daha büyük önem kazanır.

Gereken suyun, bulunan doğal sudan farklı olması halinde arıtma ve saflaştırma işlemleri uygulanır. Bazı halde çevredeki nehir ve göl sularının durultularak ve süzülerek doğrudan kullanılması yoluna gidilir. Birçok halde suyun yalnız sertliğinin giderilerek yumuşatılması yeterli olabilir(3).

2.4.2. İçme ve kullanma suları

Su insanlar ve hayvanlar için temel gıda maddesi olarak da kullanılır. Yiyecek ve içeceklerdeki su bir gıda ham maddesi olarak kabul edilebilir. İnsan vücudunun günde 5 litre suya ihtiyacı vardır. Genellikle bir kişi günde 1-1,5 litre su içer ve vücudun geri kalan su ihtiyacı da yiyeceklerin içerdiği su ile karşılanır. Bunun dışında insanların temizlik ve diğer evsel kullanımları için de temiz suya ihtiyaç vardır. Kullanım suları terimi genellikle banyo, bulaşık ve temizlik gibi evsel ihtiyaçlar için gerekli olan suları kapsar. Genelde bu suların da içme sularında aranan özelliklere sahip olmaları istenir. Özellikle bu suların insan sağlığına zararlı etkileri olan mikroorganizmaları ve bakterileri kesinlikle içermemesi gerekir. Bu amaçla içme ve kullanma suları dezenfekte edilir. Bu suların fiziksel ve kimyasal özellikleri için de belirli standart değerler belirlenmiştir.

Şehirde yaşayan bir insan, değişik ülkelerde farklı olmakla beraber, günde ortalama 190 litre suyu kişisel veya ev işlerinde kullanır. İçme, çamaşır yıkama, yemek hazırlama ve bulaşık yıkama bu miktara dahildir. Şehirlerde büyük miktarlardaki su, çimen ve bahçelerin sulamasında, ev, dükkan ve ofislerin temizliğinde ve havalandırma ve ısıtma sistemlerinde kullanılır. Ayrıca yangın söndürme amacıyla yeterli miktarda suyun depolanarak hazır bekletilmesi gerekir. Çeşitli günlük gereksinimler için kullanılan su miktarları Çizelge 2.7’de ve çeşitli kamu kuruluşlarında bir günde kişi başına harcanan su miktarları ise Çizelge 2.8’de

verilmiştir(3).

Çizelge 2.7. Evsel ihtiyaçlar için kullanılan su miktarları (*)

Su kullanım alanı	Su miktarı, Litre/gün.kişi
İçme ve yemek suyu	3-6
Ev temizliği, çiçekler	5-15
Bulaşık yıkama	10-15
El - yüz temizliği	10-15
Çamaşır yıkama	20-40

(*) Kişi başına su kullanım miktarları, toplumların gelişme düzeyleri ve geleneklerine bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir.

Çizelge 2.8. İşyeri ve kamu kuruluşlarının içme ve kullanma suyu ihtiyacı

Kuruluş	Su miktarı, Litre/gün.kişi
Okullar	10-20
Askeri tesisler	250 - 300
Hastaneler	250-600
Yüzme havuzları	300 - 380

2.4.3. İçme suları standartları

İçme suyunda aranan iki temel özellik, sağlığa zararlı olmaması ve içiminin hoş olmasıdır. Bunu sağlamak üzere, içme ve kullanma sularının fiziksel ve kimyasal özellikleri ile bakteriyolojik özellikleri standardize edilmiştir.

İçme ve kullanma suları standartlarında suların özellikleri genellikle üç ayrı grup altında verilmektedir. İçme ve kullanma sularının fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.9'da, suda fazla miktarda bulunması istenilmeyen maddeler Çizelge 2.10'da, içme ve kullanma suları için toksik madde limitleri ise Çizelge 2.11'de verilmiştir.

Çizelge 2.9. İçme ve kullanma sularının fizikokimyasal özellikleri (TS-266)

Özellikler	Kaynak suları	İçme ve kullanma suları	
	Maksimum değer	Önerilen değer	Maksimum değer
Sıcaklık, °C	25	-	-
PH	6,5 < pH < 8,5	6,5 < pH < 8,5	6,5 < pH < 9,2
Renk, (Pt-Co skalası)	1	1	20
Bulanıklık	5	5	25
İletkenlik, µS/cm	650	400	2000
Klorürler, mg/L	30	25	600
Serbest klor, mg/L	-	0,1	0,5
Sülfatlar, mg/L	25	25	250
Kalsiyum, mg/L	100	100	200
Magnezyum, mg/L	30	30	50
Sodyum, mg/L	20	10	175
Potasyum, mg/L	12	10	12
Alüminyum, mg/L	0,2	0,05	0,2
Kurutma kalıntısı, mg/L	500	-	1500

Her Ülke kendi ulusal içme suyu kriterlerini kendisi belirlemektedir. Ancak Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) içme ve kullanma suları için temel kriterler belirlemiştir. Diğer taraftan Avrupa Birliğince, birliğe dahil ülkeler için ortak bir içme suyu kriteri önerilmiştir. Avrupa Birliği içme suyu standartları Çizelge 2.12’ de verilmektedir(5).

Çizelge 2.10. Suda fazla miktarda bulunması istenilmeyen maddeler (TS-266)

Özellikler	Kaynak suları	İçme ve kullanma suları	
	Maksimum değer	Önerilen değer	Maksimum değer
Nitratlar, mg NO ₃ /L	25	25	50
Nitritler, mg NO ₂ /L	0,1	-	0,1
Amonyum, mg NH ₄ ⁺ /L	0,05	0,05	0,5
Kjeldahl azotu, mg N/L	1	-	1
Permanganat indeksi, mg O ₂ /L	5	2	5
Kloroform ekstraktı, mg K.K/L	0,2	0,1	0,5
Mineral yağlar, µg/L	10	-	10
Fenoller, µg C ₆ H ₅ OH/L	0,5	-	0,5
Bor, µg B/L	1000	1000	2000
Yüzey aktif maddeler, µg loril sülfat/L	200	-	200
Demir, µg Fe/L	50	50	200
Mangan, µg Mn/L	20	20	50
Bakır, µg Cu/L	100	100	3000
Çinko, µg Zn/L	100	100	5000
Fosfor, µg P ₂ O ₅ /L	400	400	5000
Florür, µg F/L	700		700
Askıdaki katı maddeler, mg/L	0,5	Bulunmamalıdır	1
Baryum, µg Ba/L	100	100	300
Gümüş, µg Ag/L	10	-	10

Çizelge 2.11. İçme ve kullanma suları için toksik madde limitleri (TS-266)

Bileşenler	Kaynak suları	İçme ve kullanma suları
	Maksimum değer	Maksimum değer
Arsenik, $\mu\text{g/L}$	50	50
Kadmiyum, $\mu\text{g/L}$	5	5
Siyanür, $\mu\text{g/L}$	50	50
Krom, $\mu\text{g/L}$	50	50
Cıva, $\mu\text{g/L}$	1	1
Nikel, $\mu\text{g/L}$	50	50
Kurşun, $\mu\text{g/L}$	50	50
Antimon, $\mu\text{g/L}$	10	10
Selenyum, $\mu\text{g/L}$	10	10
Pestisitler, $\mu\text{g/L}$	—	—
Organoklorlu insektisitler, $\mu\text{g/L}$	0,1	0,1
Herbisitler, $\mu\text{g/L}$	0,1	0,1
Toplam pestisitler, $\mu\text{g/L}$	0,5	0,5

Çizelge 2.12. Avrupa Birliği içme suları standartları

Özellikler	Önerilen değer	Maksimum değer
Sıcaklık, °C	12	25
PH	6,5 < pH < 8,5	6,5 < pH < 8,5
Renk, (Pt-Co skalası)	1	20
Bulanıklık, (mg SiO ₂ /L)	1	10
İletkenlik, µS/cm	400	-
Klorürler, mg/L	25	-
Serbest klor, mg/L	0,1	0,5
Sülfatlar, mg/L	25	250
Kalsiyum, mg/L	100	-
Magnezyum, mg/L	30	50
Sodyum, mg/L	20	175
Toplam çözünmüş tuz, mg/L	-	1500
Nitrat, mg/L	25	50
Amonyum, mg/L	0,05	0,5
Fenoller, µg /L	-	0,5
Bor, µg /L	1000	-
Demir, µg /L	50	200
Mangan, µg /L	20	50
Fosfor, P ₂ O ₅ olarak, µg /L	400	5000
Flor, µg /L	-	700
Arsenik, µg /L	-	50
Kadmiyum, µg /L	-	5
Siyanür, µg /L	-	50
Cıva, µg /L	-	1
Kurşun, µg /L	-	50
Pestisitler, µg /L	-	0,5

Çizelge 2.12. Avrupa Birliği içme suları standartları (Devam)

Toplam koliform, MPN/100 ml	-	<1
Fekal koliform, MPN/100 ml	-	<1
Toplam koloniler /mL, 37°C	10	-
Toplam koloniler /mL, 22°C	100	-

2.5. Su Kaynaklarında Kirlenme

Son yıllarda artan çevre kirlenmesine paralel olarak doğal su kaynakları da gittikçe kirlenmektedir. Doğal suların kalitesi, söz konusu su kaynağının bulunduğu havzanın jeolojisine bağlı olarak değişmektedir. Yağış suyu olarak yeryüzüne düşen sular, hem doğal, hem de yapay yollarla kirlenmektedir. Örneğin, kireç taşı nitelikli ortamlar, kalsiyum ve magnezyum açısından zengin sert sulara neden olmaktadır. Bu ortamlarda toplanan yağış suları, yüzey sularına veya yeraltı sularına ulaşabilmektedirler. Yapay kirlenme ise, tamamen insanların birtakım aktiviteleri sonucu oluşmakta ve bazı kimyasal bileşiklerin suya karışmasına neden olmaktadır. Başlıca endüstriyel atıklar, zirai amaçlı gübre ve ilaç kullanımı, evsel atık sular, hepsi yeraltı ve yerüstü sularına karışmakta ve su kalitesini olumsuz etkilemektedirler. Zirai atıklar endüstriyel atıklara göre daha geniş alanları etkilemektedir. Bunun sonucu olarak doğal su kaynaklarının çok büyük bir bölümü tarımsal ve endüstriyel atıklarla kirlenerek kullanılamaz hale gelmektedir. Diğer taraftan özellikle evsel atık sulardan doğal su kaynaklarına karışan fosfor ve azot bileşikleri de bu sularda değişik oranlarda ötrofikasyon olayına neden olmakta ve su kaynaklarını kirletmektedirler.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği kıta içi su kaynaklarını kirlenme açısından ve kullanımına göre başlıca dört ana grupta toplamıştır (Çizelge 2.13). Bu sınıflandırmaya göre, I. sınıf sular bütün amaçlar için doğrudan kullanılabilir, II. ve III. sınıf sular arıtılarak kullanılabilir olduğu halde IV. sınıf suların sulama dahil hiçbir amaçla kullanılması mümkün olmamaktadır. Buna

göre 1.sınıf sular içme ve kullanma amaçlı olarak kullanılmakta ve içerisindeki mangan miktarı da 100 µg/L olmalıdır. 2. sınıf sular yüzme, balıkçılık ve eğlence amaçlı kullanılmakta ve müsaade edilen mangan değeri 500 µg/L olmaktadır. 3. sınıf sular endüstri ve tarımda kullanılmakta olup, mangan miktarı 3000 µg/L olmalıdır. 4. sınıf sular ise soğutma suyu kriterlerini ifade etmekte olup, mangan miktarı 3000 µg/L'den büyük olabilmektedir(5).

Çizelge 2.13. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri

SU KALİTE	Su kalite sınıfları			
	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve inorganik kimyasal parametreler				
1. Sıcaklık °C	25	25	30	>30
2. pH	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5	6,0 - 9,0	6,0 - 9,0
3. Çözünmüş oksijen, mg/L	8	6	3	<3
4. Oksijen doygunluğu, %	90	70	40	<40
5. Klorür, mg/L	25	200	400	>400
6. Sülfat, mg/L	200	200	400	>400
7. Amonyum azotu, mg/L	0,2	1,0	2,0	>2,0
8. Nitrit azotu, mg/L	0,002	0,01	0,05	>0,05
9. Nitrat azotu, mg/L	5	10	20	>20
10. Toplam fosfor, mg/L	0,02	0,16	0,65	>0,65
11. Toplam çözünmüş madde, mg/L	500	1500	5000	>5000
12. Renk, (Pt-Co birimi)	5	50	300	>300
13. Sodyum, mg/L	125	125	250	>250
B) Organik parametreler				
1. KOİ, mg/L	25	50	70	>70
2. BOİ, mg/L	4	8	20	>20
3. Organik karbon, mg/L	5	8	12	>12
4. Toplam Kjeldahl azotu, mg/L	0,5	1,5	5	>5

Çizelge 2.13. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri (Devam)

5.Emülsifiye yağ ve gres, mg/L	0,02	0,3	0,5	>0,5
6. Metilen mavisi aktif maddeleri, mg/L	0,05	0,2	1,0	>1,0
7.Fenolik maddeler, mg/L	0,002	0,01	0,1	>0,1
8.Mineral yağlar, mg/L	0,02	0,1	0,5	>0,5
9.Toplam pestisid, mg/L	0,001	0,01	0,1	>0,1
C) İnorganik kirlenme parametreleri				
1. Civa, µg /L	0,1	0,5	2,0	>2,0
2. Kadmiyum, µg /L	3	5	10	>10
3. Kurşun, µg /L	10	20	50	>50
4. Arsenik, µg /L	20	50	100	>100
5. Bakır, µg /L	20	50	200	>200
6. Krom (toplam), µg /L	20	50	200	>200
7. Kobalt, µg /L	10	20	200	>200
8. Nikel, µg /L	20	50	200	>200
9. Çinko, µg /L	200	500	2000	>2000
10. Siyanür, µg /L	10	50	100	>100
11. Florür, µg /L	1000	1500	2000	>2000
12. Serbest klor, µg /L	20	10	50	>50
13. Sülfür, µg /L	2	2	10	>10
14. Demir, µg /L	300	1000	5000	>5000
15. Mangan, µg /L	100	500	3000	>3000
16. Bor, µg /L	1000	1000	1000	>1000
17. Selenyum, µg /L	10	10	20	>20
18. Baryum, µg /L	1000	2000	2000	>2000

3. MANGAN KİMYASI

3.1. Mangan Bileşiklerinin Suyu Karışması

Tabiatta mangan ihtiva eden kayalar ve topraklar oksitlerden, karbonatlardan ve sülfürlerden meydana gelmektedir. Bu kayalar, belirli şartlarda su ile temas ettiklerinde manganın bir kısmı çözünerek suya karışmaktadır. Mangan sularda bikarbonat, sülfat yahut organik asitlere bağlı olarak yani inorganik veya organik maddelerle birleşerek kompleks iyonlar meydana getirmektedir. Bu iyonlar, kompleks olmayan mangandan çok daha stabil olup, suda çok daha uzun zaman çözünmüş halde kalabilirler. Manganın kompleks iyonlarının çoğu pozitif yüklüdür; fakat nötr ve negatif yüklü olanları da vardır. Ligandlar ve kelatlar (chelate) başlıca kompleks iyonlardır. Sularda demir ile birlikte çok defa mangana da rastlanır. Ancak demire göre miktarca az olduğundan ihmal edilmektedir. Eğer müsaade edilen sınır değerleri aşarsa zararı demirden daha büyük olmaktadır.

Mangan doğada metal olarak bulunmaz, çeşitli tuzlarda ve minerallerde genellikle demir bileşikleriyle birlikte bulunur. Başlıca mangan ihtiva eden maddeler mangan dioksit (pyrolusite), mangan karbonat (rhodocrosite) ve mangan silikat (rhodonite) dir. Ayrıca oksitleri de mangan içeren minerallerin en önemlileridir(6).

Mangan suda en düşük oksidasyon derecesindedir yani iki değerliklidir. Sudaki bu mangan tuzlarının çözünemeleri için bir indirgenme reaksiyonu geçirmeleri gerekir. Böyle bir reaksiyonu, çürümeye müsait organik maddeler veya H_2S meydana getirir. (H_2S çürüme sonucunda meydana gelmiştir veya sülfürlerden, sudaki serbest CO_2 ' in etkisi ile açığa çıkmıştır.) Bu sırada iki değerlikli manganın karbonat ve sülfürleri meydana gelir; karbonatlar da sudaki serbest CO_2 yardımıyla bikarbonat halinde çözünür. Sülfürler ise kuru mevsimlerde alt tabakalara nüfuz edebilen hava oksijeni tarafından sülfatlara yükseltgenir ve bu halde ($MnSO_4$) suya geçer. Bu gibi olaylar nedeniyle böyle yerlerden elde edilen yeraltı suları mangan tuzlarını içerir.

Sanayide bu suları kullanacağı zaman pahalı bazı ekipmanlarla önceden arıtmak zorundadır.

Mangan tuzları suda oldukça kolay çözünürler. Manganın nitrat, sülfat ve klorlu bileşikleri suda tamamen çözünürken; oksitleri, karbonatları, fosfatları, sülfidleri ve hidroksitleri belirli oranlarda çözünmektedirler. Bazen mangan bileşiklerini içeren çamurlar; göl, baraj ve depo görevi gören büyük havuzların zeminlerinde birikir. Bu sulardaki organik maddelerin (yaprak, kabuk vb.) çürümesi ile meydana gelen CO₂'de çamurdaki manganı çözünmüş hale geçirir. Bu çözünme olayı, H₂S olduğu zaman daha kolaylaşır. Ancak çözünmüş haldeki mangan kolay yükseltgenip çökmez. Genellikle manganlı suların pH'sı çok düşüktür ve bu gibi sularda mangan zor yükseltgenir. Bu nedenle baraj, göl vb. sularda mangan uzun zaman çözünmüş halde kalır. Fakat bu sular bazik beton duvarlar ile veya boruların içerisindeki mangan bakterileriyle temas edince mangan ayrılır ve su siyahımsı bir renk alır (7).

İçinde çözünmüş oksijen bulunmayan, karbon dioksit bulunan sularla temas eden manganın çözünür hale geçişi aşağıdaki reaksiyon denklemleri ile ifade edilmektedir. Bu reaksiyonda MnO₂ 'in, reaksiyon sonucunda MnO haline geçtiği, bunun da CO₂ (karbonik asit meydana getirerek) ile birleşerek Mn(HCO₃)₂ haline dönüştüğü görülmektedir. Dolayısıyla suda çözünmüş oksijen olursa veya CO₂ olmazsa, manganı çözme işi de meydana gelmeyecektir. Göl ve barajlarda olduğu gibi bir su kitlesi altında kalan bitkiler çürümeleri (redüksiyonları) sırasında, ihtiyaçları olan oksijeni, kendisinde olmadığından, sudan temin edemeyip tabandaki mangan oksit yataklarından sağlamaktadır.

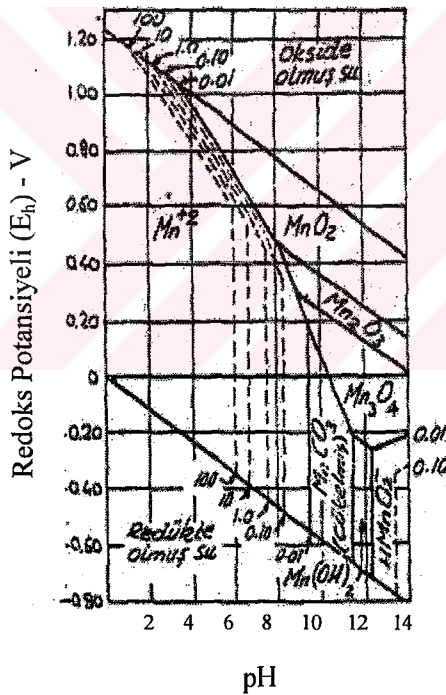


Bu oksijen bitkilerin karbonu ile birleşerek, $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ vermektedir. CO₂ 'de su ile birleşerek karbonik asit meydana getirmektedir.



$Mn(HCO_3)_2$ suda kolay çözündüğünden, su manganlı hale gelmektedir.

Tabiat sularındaki manganın çözünme miktarı pH derecesine, iyonik karbonat ve sülfür türlerinin çoğunluğuna göre değişmekte ve bu da redoks potansiyeli cinsinden ölçülebilmektedir. Bu değişkenlerin grafiksel ifadesine stabilite sahası diyagramı denilmektedir. Diyagramın yatay eksenine pH değerleri, dikey eksenine de E_h (redoks potansiyeli) değerleri konulmakta ve buna göre, sudaki manganın ne kadarının çözünmüş halde ve ne kadarının oksitlenmiş katı halde olduğu hakkında bilgi edinilmektedir(8).



Şekil 3.1. Manganın stabilite sahası diyagramı

3.2. Manganın Su İçinde Bulunuş Hali

Mangan sularda şu hallerde bulunabilmektedir :

- ❖ Asidik olmayan, berrak ve temiz yeraltı sularında mangan bikarbonat halinde,
- ❖ Asitli yüzeysel sularda mangan sülfat halinde,

- ❖ Renkli sularda organik kolloid bileşikler (kelatlar) halinde bulunmaktadır.
- ❖ Manganın çözünmeyen mangan (III) hidroksit şeklinde bulunması çok seyrektrir. Çünkü manganın okside olarak mangan (III) hidroksit haline dönüşebilmesi için pH'nın 9-10 civarında olması gerekir. Tabiattaki suların pH derecesi de bu kadar yüksek değildir(6).

3.3. Sulardaki Manganın Etkileri

3.3.1. Suların kullanımı sırasındaki etkileri

Sularda bulunan manganın, belirli limit değerleri geçmesi durumunda karşılaşılabilecek problemlerden önemlileri aşağıda sıralanmıştır :

- 1) Mangan beyaz çamaşırlar ve porselen eşyalar üzerinde, çıkması zor gri-siyah lekeler meydana getirir. Klorürlü beyazlatıcıların kullanılmasıyla ya da çamaşır sodası gibi alkali temizleyicilerin kullanılmasıyla bu lekeler daha da artmaktadır. Manganın bırakabileceği bu lekeleri sadece fosfat bileşikleri içeren deterjanlar giderebilmektedir.
- 2) Su borularının cidarında biriken mangan çapı daraltarak yük kayıplarını artırır. Mangan içeren organik birikintiler boru cidarlarından koparak suya karışır ve suyu, kitle şeklinde, siyaha boyayabilir.
- 3) Klorlama sonucu mangan depo cidarlarında birikip, zaman zaman da buralardan koparak pompa, vana ve orifis gibi ekipmanları tıkar.
- 4) Mangan (III) bileşikleri iyon değiştirici madde yatakları ile kum filtresi yataklarını kaplayarak onların kapasitesini düşürür.
- 5) Suda çok az miktarda mangan olması mangan bakterilerinin meydana gelip çoğalmasına yeterlidir. Bu bakteriler boru hatlarında, depolarda ve kuyularda bulunabilir ve birbirine yapışan yosunumsu saçaklı kitleler haline gelebilir. Böylece boruların kapasitesini düşürür; pompalarda tıkanma ve sıkışma gibi arızalara neden olur ve zaman zaman kopan kitleler vana, sayaç, filtre, su ısıtıcılar, iyon değiştiriciler ve diğer aksamı tıkar. Bu da ekipmanların bakım masraflarının artmasına sebep olur. Çürüyen bu kitleler kötü tat ve koku

çıkmasına da yol açar. Bu bakteriler, sadece klorlama gibi bir takım dezenfeksiyon yöntemleriyle kontrol altında tutulabilir. Bu canlılar tamamen bakteri sınıfından sayılmamakla beraber bir çeşit bitkisel hayat yaşadıkları kabul edilmektedir. Bu bakteriler sulara mevcut olan manganla beslenirler; hem karanlık hem de aydınlık ortamda büyüyebilirler. Sağlığı tehdit edecek bir durum oluşturmamaktadırlar. Bu canlıların en çok rastlanana Crenothrix adıyla tanımlanan türüdür. Yapılan sayısız çalışmalar manganla ilgili olarak, Gallionella, Leptothrix ochracea, Crenothrix polyspora, Cladothrix dichotome ve Clonothrix fusea gibi önemli daha bir çok türlerin varlığını ortaya çıkarmıştır.

- 6) Mangan suya madeni ve mürekkebibimsi bir tat verir. Bu gibi sularla yapılan her türlü içeceğin rengi siyahlaşır, bulanık görünümlü ve tatsız olur. Örneğin; çay, kahve ve bazı alkollü içeceklerde bulunan taninlerle reaksiyona girerek siyah çamurumsu, balçık görünümünde bir madde üretmektedir.
- 7) Mangan miktarı çok fazla olan sular, ilk defa içen kimselerde ishal gibi barsak rahatsızlıkları yapabilirse de bu hal zamanla geçer. Zamanla vücut bu sulara alıştığında ise hiçbir rahatsızlık söz konusu olmaz.
- 8) Manganın suda bulunması daha çok sanayi açısından önemlidir. Özellikle kağıt, tekstil, boya, plastik, deri, buz ve alkollü içkiler gibi sanayi kollarında kullanılan suların mangan içermesi, ürünlerin rengini, görünüşünü ve tadını bozmaktadır. Bu nedenle endüstride kullanılacak olan sulardaki mangan miktarının, içme suyu standartlarında müsaade edilen değerlerin altında olması gerekebilir.
- 9) Mangan, Ca ve Mg gibi suda sertliğe neden olabilirse de miktarı çok az olduğundan bu etkisi önemsenecek kadar azdır(8).

3.3.2. İnsan sağlığına etkileri

İnsanlar mangan ihtiyacını gıdalar yoluyla özellikle de tahıllardan alırlar. Günlük mangan ihtiyacı da 10 µg civarındadır. Fazla miktarda alındığı takdirde karaciğere zarar vermekte ve ciddi rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Örneğin, batarya (pil) üretimi manganın temel kullanım alanlarından biri olduğundan, Japonya'da bir dönem boş bataryaların gömüldüğü alanlara yakın yerlerde oturanlarda ve bu topraklardan elde ettikleri sebzelerle beslenen insanlarda, manganın toksik etkisinden

dolayı bazı rahatsızlıklara rastlanmıştır. Artık manganın sebep olduğu toksisite problemleri giderek azalmakta ve dünya genelinde bu gibi durumlarla fazla karşılaşılmamaktadır.

İçme sularında bulunan mangan ise insan sağlığını olumsuz etkilememektedir. Ancak, belirli limit değerler üzerindeki mangan, suyun tadını bozucu etki yapmaktadır. İlk defa mangan miktarı fazla olan suyu içen kimsede ishal gibi barsak rahatsızlıkları görülse de, bu hal zamanla geçer. Vücut bu sulara alıştığında ise hiçbir rahatsızlık söz konusu olmaz.

Ancak yapılan araştırmalar göstermiştir ki, mangan tozlarının insan vücuduna inhalasyon yoluyla girmesi durumunda zehir etkisi göstermektedir (9).

3.3.3. Hayvan ve bitki sağlığına etkileri

Mangan bitkiler ve hayvanlar için önemli bir mikro besleyicidir. Bu, gıdalar yoluyla alınır. Yeterli miktarda bulunmadığında, hayvanlarda üreme kabiliyeti azalmakta, bitkilerde ise klorofilin tam oluşmadığı gözlenmekte, bu nedenle de yapraklar gelişmemekte ve sararmaktadır.

Yapılan araştırmalarda, tatlı sularda yaşayan canlılar üzerinde manganın toksik etkileri de incelenmiştir. Ancak mangan iyonları tatlı sularda 1 mg/L derişimin üzerinde nadiren bulunduğundan ve kabul edilebilir değerler 1,5 mg/L ile en fazla 1 g/L arasında olduğu için, mangan tatlı sularda önemli problemlere sebep olmamaktadır. Sadece yapılan araştırmalar permanganatların 2,2 ile 4,1 mg/L derişimde bulunması halinde 8 ile 18 saat içerisinde balık ölümlerine sebep olduğunu göstermektedir. Ancak permanganatlar, kalıcı bir yapıya sahip değildirler. Ortamdaki organik maddeleri oksitlerken kendileri de hızlı bir şekilde indirgenirler ve canlılar üzerinde büyük sorun oluşturan toksik etkilerini yitirirler.

Denizlerde ve okyanuslarda yaşayan canlı organizmalar üzerine manganın toksik etkilerini gösteren bazı veriler mevcuttur. Manganın canlılar tarafından hızlı bir şekilde özümlemekte ve organizmalarda birikime sebep olmaktadır. Özellikle yumuşakçalarda ve kabuklu deniz ürünlerinde yığınlaşmanın fazla olduğu belirlenmiştir. Bundan dolayı bu tür ürünlerle beslenen insanlarda sağlık problemleri ortaya çıkabilmektedir.

Sulama suyu olarak kullanılan sularda bulunan manganın toprakta yaşayan küçük, istenmeyen canlılar üzerinde olumsuz etkilerinin olmadığı bilinmektedir. Ancak mangan derişiminin 1 mg/L ve daha az olduğu suların, pH'sı 6'dan az olan topraklarda sulama suyu olarak kullanılması bitkiler için toksik etki gösterebilmektedir. Bu problem de, kireçli topraklar kullanılarak, toprağın pH'sının artırılmasıyla giderilebilmektedir(9).

3.4. Sudaki Mangan Miktarı İçin Limit Değerler

Toprak ve kayalar içinde bulunan mangan, su ve toprak arasındaki bir dizi kompleks reaksiyonlar sonucu suya geçmekte, bu nedenle mangana daha çok yeraltı sularında rastlanmaktadır. İçme sularında bulunan mangan, insan sağlığını olumsuz etkilememektedir. Ancak, belirli limit değerler üzerindeki mangan suyun tadını bozucu etki yapmakta, ayrıca çamaşırların yıkanması sırasında renk almasına yol açmaktadır. Özellikle demir derişiminin düşük olduğu sularda, manganın bu olumsuz etkileri daha şiddetli görülmektedir. Manganın yol açtığı tat ve çamaşırlardaki renklenme probleminin ileri boyutta olması nedeniyle, mangan için sıkı sınırlayıcı değerler önerilmektedir. Türk İçme Suyu Standartları (TS-266) ve Dünya Sağlık Teşkilatı, mangan için ideal değeri 0,1 mg/L, izin verilebilir en yüksek değeri ise, 0,5 mg/L olarak vermektedir. Buna karşılık, Avrupa Birliği, ideal değeri 0,02 mg/L, sınır değeri 0,05 mg/L olarak vermektedir.

Sulardaki mangan miktarının çeşitli içme suyu standartlarındaki limit değerleri Çizelge 3.1'de verilmektedir. Daha önce sularda manganın tek başına nadiren bulunabildiği genellikle demir ile birlikte bulunduğu belirtilmişti. Bu nedenle bir çok

içme suyu standardında, Bulgaristan, Mısır ve Amerika'da da geçerli olan standartlarda olduğu gibi limit değerler sadece mangan için verilmemektedir, demir ile birlikte verilmektedir.

Çizelge 3.1. Sulardaki mangan miktarının çeşitli içme suyu standartlarındaki limit değerleri

	Müsaade Edilen Değer (mg/L)	Maksimum Değer (mg/L)
Uluslararası İçme Suyu Standardı	0,1	0,5
Türkiye (TS-266)	0,1	0,5
Bulgaristan (Fe ve Mn)	-	1,0
Mısır (Fe ve Mn)	-	1,5
USA (Fe ve Mn)	-	0,3
Avustralya	0,1	0,5
EPA(Environmental Protection Agency) (Amerikan Çevre Koruma Ajansı)	0,01	0,05

Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA), içme suyu standartlarını birincil ve ikincil standartlar olmak üzere iki kategoriye ayırmıştır. Birincil standartlar, sağlığa olan etkileri göz önüne almaktadır. İkincil standartlar ise suyun tadı, kokusu, rengi, korozivitesi, köpürmesi ve leke bırakması gibi özelliklerini esas almıştır. Buna göre mangan İkincil Standart olarak ele alınmaktadır(10).

Manganın suda bulunması endüstri yönünden de çok önemlidir. Bu metal iyonları, kağıt, tekstil, plastik, deri, buz, boya, süt, fotoğraf, meşrubat ve alkollü içecekler gibi endüstri kollarında elde edilecek olan ürünün rengini, tadını ve görünüşünü bozucu etki yapmaktadır. Bu nedenle bu endüstri kollarında kullanılacak sular içindeki mangan miktarı 0,1 mg/L' den az olmalıdır. Özellikle tekstil endüstrisinde kullanılacak olan sularda <0,01 mg/L; kağıt ve kağıt hamuru üretimi için kullanılacak olan sularda, sülfid hamuru ve kaliteli kağıt üretimi için <0,05 mg/L ve kraft kağıdı ile kağıt hamuru üretimi için <0,1 mg/L; meşrubat üretiminde ise <0,4 mg/L olması istenir.

Zirai amaçlı kullanılacak olan sulama sularında ise, her türlü zeminde sulama yapılması durumunda sınır değeri 0,2 mg/L ; pH değeri 6,0-8,5 arasında olan killi zeminlerde 20 yıldan daha az sulama yapılması durumunda ise sınır değeri 10 mg/L olarak verilmiştir. Mangan derişiminin 10 mg/L gibi fazla olduğu sularla yapılan sulamalarda uzun süreli (20 yıldan fazla) sürekli sulamalarda birtakım problemlerle karşılaşılabilir. Ancak yüzey sularında mangan derişimi nadiren 1 mg/L' den fazla bulunduğundan, yukarıda bahsedilen problemle karşılaşma olasılığı azdır.

Yumuşakçalar ve kabuklu deniz ürünleri gibi besinlerle beslenen insanlarda sağlık problemleri yaşamamak açısından deniz suları için tavsiye edilebilir mangan miktarı ise 100 µg/L olarak belirlenmiştir(11).



4. MANGAN GİDERİMİ VE YARARLANILAN ANA İŞLEMLER

Genellikle sulara mangan demir ile birlikte bulunur. Ancak manganın giderilmesi demire kıyasla çok daha zor ve karışıktır. Katalizör yardımı ile 7,5 – 8,5 pH derecelerinde oksidasyonu sağlamak mümkünse de havalandırma, kireçleme, çökeltme ve filtrasyonla oksidasyonu ve giderilmesi en az 10 pH derecesinde meydana gelebilmektedir. Birçok sular hem demir hem de mangan ihtiva ederler ancak bu suların arıtılmasında genellikle pH yeteri kadar yükseltilmez. Dolayısıyla demir oksitlenip giderildiği halde mangan oksitlenemez ve olduğu gibi suda kalır. Bu nedenle manganın giderilebilmesi için mutlaka pH yükseltilmelidir.

Havalandırılmış suda meydana gelen ilk mangan oksit pıhtıları katalizör rolü oynayarak oksitlenmeyi kolaylaştırmaktadır. Yapılan çalışmalar 3 ppm veya daha çok mangan ihtiva eden suların 1 ppm mangan taşıyan sulara kıyasla, uygulamada daha kolay arıtılabildiğini göstermektedir. Bunu mangan miktarının artması sonucu pıhtı miktarının da artması ve bu çok sayıdaki pıhtıların birbirleri ile birleşerek çökmesi daha kolay, daha iri yumaklar meydana getirebilmeleri ile izah etmek mümkündür.

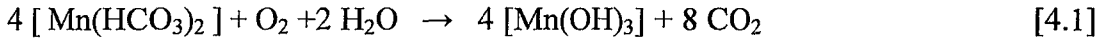
Sonuç itibariyle içme ve kullanma sularındaki manganın giderilmesi, bu maddenin çözünebilen bileşiklerinin oksitlenerek çözünmeyen şekillere sokulmasından ibarettir. Bu sebeple önemli mangan bileşiklerinin çözünürlük değerleri aşağıda çizelge halinde verilmektedir (Çizelge 4.1) (8).

Çizelge 4.1. Mangan bileşiklerinin çözünme dereceleri

BİLEŞİK	FORMÜLÜ	ÇÖZÜNME DERECEİ	ÇÖZÜNÜRLÜK (mg/L)
Mangan bikarbonat	$Mn(HCO_3)_2$	Çok fazla	191
Mangan karbonat	$MnCO_3$	Fazla	31
Mangan (II) hidroksit	$Mn(OH)_2$	Az	1
Mangan (III) hidroksit	$Mn(OH)_3$	Çok az	0,01 den az

4.1. Mangan Bikarbonatın Giderilmesi

Mangan bikarbonat sadece çözülmüş halde bulunabilen renksiz tuzlardır. Bu tuzları ihtiva eden sular, kaynaktan alındıkları anda oldukça berrak ve temizdir. Fakat bekleyip de hava ile temas ettikçe mangan bikarbonatlı sular önce hafif beyazımsı bir renk alır, bu renk bir müddet sonra siyahımsı kahverengiye döner. Çünkü renksiz $[Mn(HCO_3)_2]$ (Mangan bikarbonat) oksijen ile temas edince, aşağıdaki denkleme göre kahverengi pıhtılar şeklinde gözüken $[Mn(OH)_3]$ (mangan (III) hidroksit) meydana gelir.



Mangan bikarbonat $[Mn(HCO_3)_2]$ oksitlenerek mangan (III) hidroksit $[Mn(OH)_3]$ şekline dönüşmek için, tabiatta az rastlanan 8'in üstünde bir pH'ya ihtiyaç gösterir. 5 ppm mangan bikarbonat ihtiva eden bir su, pH 8'den küçük ise havalandırmadan sonra saatlerce bekletilse dahi rengi değişmez; yani mangan (II) hidroksit dönüşümünü sağlayacak oksidasyon meydana gelmez. Fakat suya havalandırmadan önce kireç $[Ca(OH)_2]$ veya soda ilavesi ile pH 9,5 ve üzeri olursa yavaş yavaş mangan (II) hidroksit meydana gelir ki bu durum suyun beyazımsı bir renk almasından anlaşılır. Beyaz renk gittikçe siyah-kahverengi bir görünüş alır ki bundan da mangan (II) hidroksitin gittikçe mangan (III) hidroksit haline dönüştüğü anlaşılır. Siyahımsı kahverengi çökeltiler, suda çözünmeyen mangan (III) hidroksit tanecikleridir(3).

4.2. Mangan (III) Hidroksitin Giderilmesi

Mangan (III) hidroksit suda çok az çözünür ve miktarı daima 0,01 ppm' in altındadır. Bu sebeple, bu şekildeki oksitler suda daima çökelebilen pıhtılar halinde bulunmaktadır. Bu pıhtılar kum ve diatome filtrelerle kolayca tutulabilir. Eğer pıhtı miktarı yani mangan miktarı çok fazla ise o zaman bunların büyük kısmını bir çöktürme havuzunda tutmak, geri kalanını da filtrelerde ayırmak daha ekonomik olacaktır. Mangan (III) hidroksit bir koagülant olduğundan, pıhtılaştırmayı arttırmak için ayrıca koagülant eklemeye gerek kalmaz. Mangan (III) hidroksitin sularda

bulunabilmesi için pH'ın çok yüksek olması gerektiğinden, bu hidroksite çok az rastlanır(3).

4.3. Mangan Sülfatın Giderilmesi

Mangan sülfat genellikle çok miktarda demir sülfat içeren sularda (asitli sular) ve bazen de kuyu ve memba sularında bulunur. Asitli sularda mangan hem çözülmüş bikarbonat ve sülfat, hem de çözünmeyen hidroksiti şeklinde bulunmaktadır. Asitli sulardaki mangan, havalandırma, nötralleştirme, çökeltme ve filtrasyon metotları ile giderilebilmektedir. Bu sulardaki serbest CO₂ miktarı çok fazla olduğundan, kireç veya soda masrafını azaltmak için, nötralizasyon işleminin havalandırmadan sonra yapılması doğrudur. Bu sulardan manganın giderilmesi için pH 10'un üstünde olması gerekmektedir. Asitli sularda mangan miktarı çok yüksek olduğu takdirde, filtrelerin yükünü azaltmak için çökeltme süresini yükselterek pıhtıların çoğunu çökeltme havuzlarında tutmak daha ekonomik olur(3).

4.4. Kolloidal Manganın Giderilmesi

Kolloidal veya başka bir deyimle organik veya kelat (chelat) mangan genellikle bazı yüzeysel sularda ve derin olmayan kuyu sularında bulunmaktadır. Çok seyrek olarak da derin kuyu sularında görülmektedir. Organik mangan içeren sular daima belirli bir renge sahiptir. O nedenle bu sulara renkli sular da denilmektedir. Yüzey suları nadiren 2 ppm' in üstünde kolloidal mangan taşıyabilir. Ancak rengi çok belirgin olan bazı az derin kuyu suları çok daha fazla mangana sahip olabilir.

Kolloidal mangan içeren sular klasik havalandırma, basit çökeltme ve filtrasyon işlemleri ile arıtilamaz. Klor oksidasyonu ve uzun süreli çökeltmede fayda vermeyebilir. Bu suları artılabilmek için en etkili işlem koagülasyon işlemidir. En uygun koagülant şaptır ve pH ayarlaması da mutlaka gereklidir. Koagülasyonu müteakip çökeltme ve filtrasyon manganı gidermeye kâfi gelmektedir. 10 dakikalık veya daha uzun bir çökeltme süresi yeterli olmaktadır. Bu maksatla kurulacak tesis pıhtı temaslı bir koagülasyon ve çökeltme havuzunu ve bir de kum filtresini ihtiva

etmelidir.

Eğer suda, organik mangan ile birlikte mangan bikarbonat da varsa, önce havalandırılmalı ondan sonra koagülasyon, çökeltme ve filtre işlemlerine tâbi tutulmalıdır(3).

4.5. Mangan Giderilmesinde Yararlanılan Ana İşlemler

İçme sularından manganın giderilmesi şu üç işlemten biri ile sağlanmaktadır:

a - pH'ın yükseltilmesi

b - Oksidasyon

c - pH'ın yükseltilmesi ile oksidasyonun birlikte uygulanması.

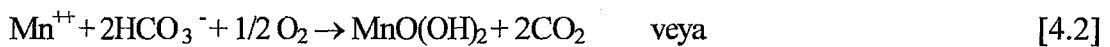
Bu üç işlemi de içine alan aşağıdaki ana işlemlerin yardımı ile manganın giderilmesi gerçekleşmektedir:

1)Havalandırma, 2)Kuvvetli yükseltgen maddelerle oksidasyon, 3)pH ayarlaması, 4)Katalitik etki, 5)Koagülasyon-sedimentasyon, 6)Filtrasyon, 7)İyon değiştirme, 8)Yumuşatma, 9)Geciktirme(8).

4.5.1. Havalandırma

Mangan arıtımında ilk basamak olarak havalandırma yapılması, karbon dioksit ve hidrojen sülfürün sudan ayrışmasını, böylece pH'nın bir miktar yükselmesini ve suya gerektiği kadar oksijen girmesini sağlaması ayrıca maliyetinin çok düşük olması sebebiyle akla ilk gelecek işlemdir.

Reaksiyon genellikle aşağıdaki gibi meydana gelmekte ve sonuçta CO₂ havaya karışmaktadır.



Mangan arıtımında havalandırma, yalnız başına nadiren etkili bir yöntemdir; fakat, daima diğer işlemlerin işini hafifletici olarak uygulanan bir işlemdir .

Mangan arıtımında pH'nın etkisi çok fazladır. pH 8 ile 11 gibi yüksek değerlerde,

arıtımı zor olan manganın kolay giderilmesi mümkün olur. Oksidasyonun yüksek pH değerlerindeki etkisi, 8 den aşağıdaki değerlerine kıyasla birkaç kat daha fazla ve hızlıdır.

Manganın hava ile oksidasyonu da kimyasal maddelerle oksidasyonuna kıyasla daha yavaş olur. Yukarıda verilen oksidasyon denkleminde 1 ppm çözünmüş oksijenin 3,44 ppm manganı oksitlediği kolayca görülebilir. Çizelge 4.2' den görüleceği gibi havalandırma suretiyle, 15 °C' deki suda en çok 10,15 ppm oksijen çözünebilmektedir. O halde, hava ile tamamen satüre olmuş su içinde 10,15 ppm oksijen ile $10,15 \times 3,44 = 34,92$ ppm manganı teorik olarak oksitlemek mümkündür (8).

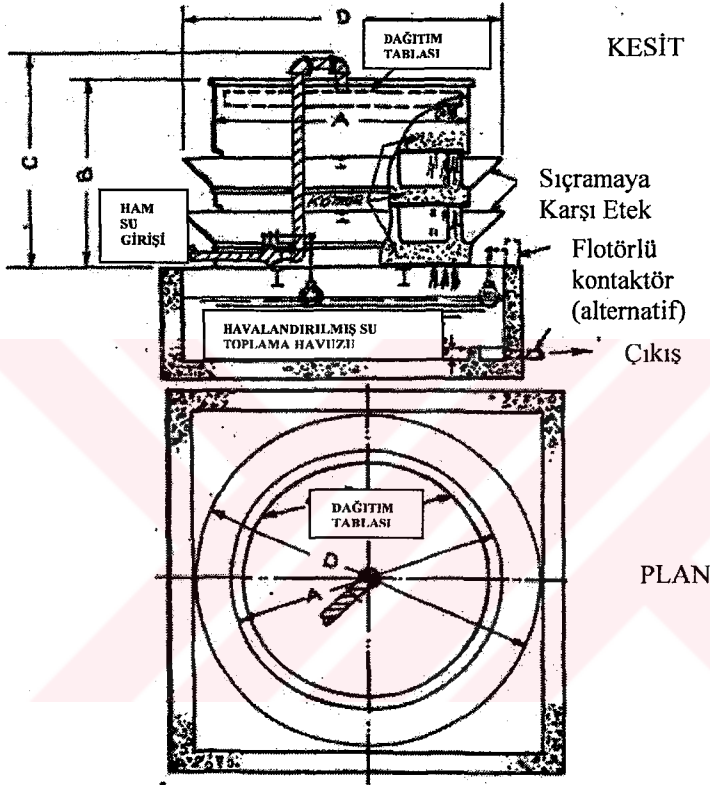
Çizelge 4.2. Havalandırma sonucunda suda çözünebilen oksijen miktarları

Su sıcaklığı (°C)	Suda çözünen oksijen miktarı (ppm)
0	14,62
2	13,84
4	13,13
7	12,17
9	11,59
11	11,08
12	10,83
14	10,38
15	10,15
16	9,95
18	9,54
20	9,17
23	8,63
27	8,07
30	7,77

4.5.1.1. Havalandırıcılar

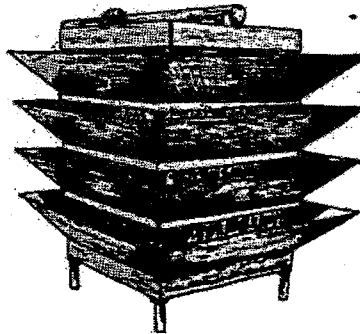
Mangan arıtımında 1)Kok veya çakıllı tabla tipi havalandırıcılar, 2)Ahşaptan yarıklı tabla tipi havalandırıcılar, 3)Cebri havalandırıcılar, 4)Fıskiyele havalandırıcılar, 5)Yayılarak dökülen, çeşme tipi havalandırıcılar, 6)Açık tanktaki su kitlesi içine

basınçlı hava verilen havalandırıcılar, 7) Basınçlı havalandırıcılar (satüratörler) gibi çeşitli tiplerin yerine göre kullanılması mümkündür. Fakat bunlardan en fazla kullanılanı, kok veya çakıllı tabla tipi havalandırıcılardır.



Şekil 4.1. Çelikten üretilmiş delikli tabla tipi havalandırıcı

Bunlar ağaç veya çelikten bir iskelet üzerine üst üste yerleştirilmiş 3-6 veya daha fazla tabladan meydana gelmektedir. En çok rastlanan tipi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Şekil 4.1'deki tabla tipi havalandırıcının boyutları Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Çelik tablalı havalandırıcı

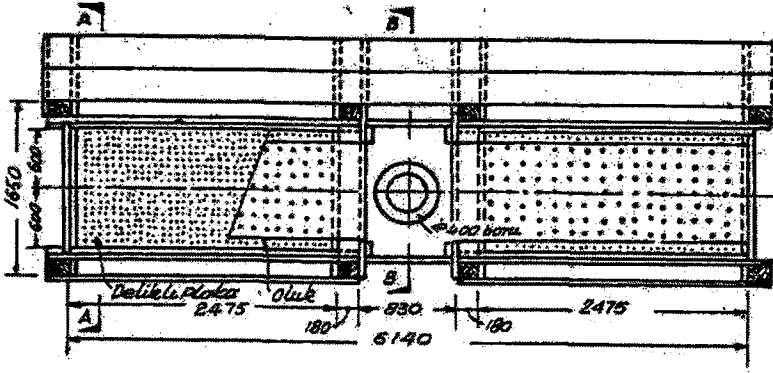
Çizelge 4.3. Tabla tipi, 3 tablalı çelik konstrüksiyon havalandırıcılara ait klâsik boyutlar

Maksimum kapasitesi (L/s)	İşletme ağırlığı (kg)	Alanı (m ²)	Boru çapı (inç)	Boyutlar (m)			
				A	B	C	D
4,5	1300	0,63	2	0,9	2,05	2,1	1,45
8	2000	1,17	2 1/2	1,2	2,05	2,15	1,75
12	2900	1,82	3	1,5	2,05	2,15	2,05
18	3850	2,63	4	1,8	2,05	2,18	2,35
25	5000	3,58	4	2,1	2,05	2,18	2,65
30	6300	4,68	5	2,4	2,05	2,25	2,95
40	7750	5,92	5	2,7	2,05	2,25	3,3
50	9100	7,3	6	3	2,05	2,32	3,6
60	11100	8,8	6	3,3	2,05	2,32	3,9
70	13000	10,5	8	3,6	2,05	2,48	4,2

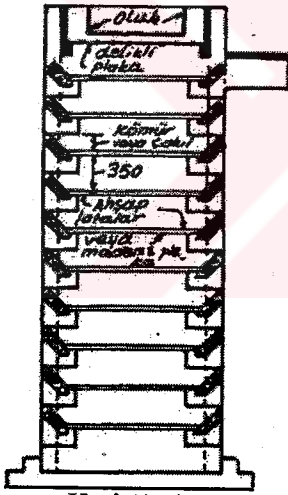
Şekil 4.3’de ahşaptan üretilmiş koklu tabla tipi bir havalandırıcı görülmektedir. Su, bu sistemlerden aşağı, damlayarak veya ince iplikler halinde akarak hava ile karışma imkânı bulur ve geniş bir yüzey hava ile temas eder. Tablaların tabanında delikler bulunması suyun dağılmasını, damla veya ince iplikler halinde akmasını sağlayacağından tesisin verimini artırır. Tablalara konulan kok kömürü veya çakıl taşı gibi malzeme sayesinde suyun hava ile temas eden yüzeyi daha da artar ve aynı zamanda oksidasyon işleminin meydana gelmesi için gerekli temas zamanı sağlanmış olur. Onun için bu havalandırıcılara kok tablalı havalandırıcılar denilir. Tablalara daha çok kok, kalsit, magnetit veya çakıl konur. Zamanla bunların üstü mangan bileşikleri ile kaplanır ki bu tabaka tıpkı temas yataklı filtrelerde olduğu gibi katalizör olarak manganın ayrışmasına yardım eder.

Kok veya çakıl tabakası tercihen 30 cm kalınlıkta olmalıdır. Tabakalar arasında, düşen suyun havalanması için, yeterli bir açıklık bulunmalıdır. Düşen suyun ince iplikler halinde akabilmesi için tabla tabanlarına yeteri kadar delikler açılmalıdır. Bu çeşit havalandırıcılarda $24 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{saat}$ ’lik bir akış hızı yeterlidir. Bu tip havalandırıcılarda, kok ve çakıllar, tablalar arasındaki açıklıktan hortumla basınçlı su sıkılmak suretiyle temizlenebilir. Tablalardaki delikler, mangan çözeltileri tarafından kısa zamanda tıkanmasın diye, nisbeten büyükçe yapılmalı ve

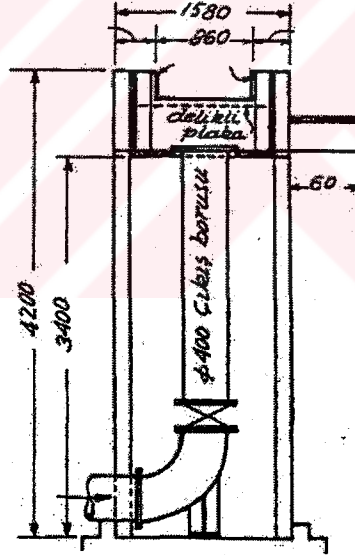
temizlenmesi için tedbir alınmalıdır. Yoksa delikler kısa zamanda tıkanabilir.



Üstten Görünüş



Kesit A-A



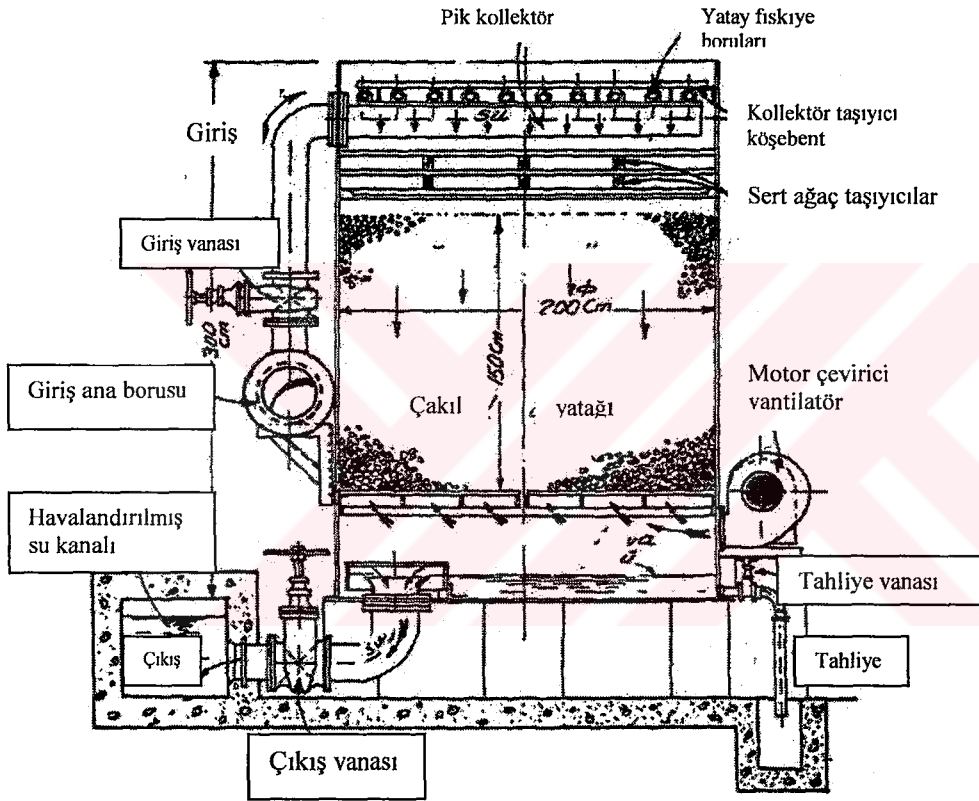
Kesit B-B

(Ölçüler mm dir)

Şekil 4.3. Kok kömürü doldurulmuş, tabla tipi, ahşaptan üretilmiş havalandırıcı

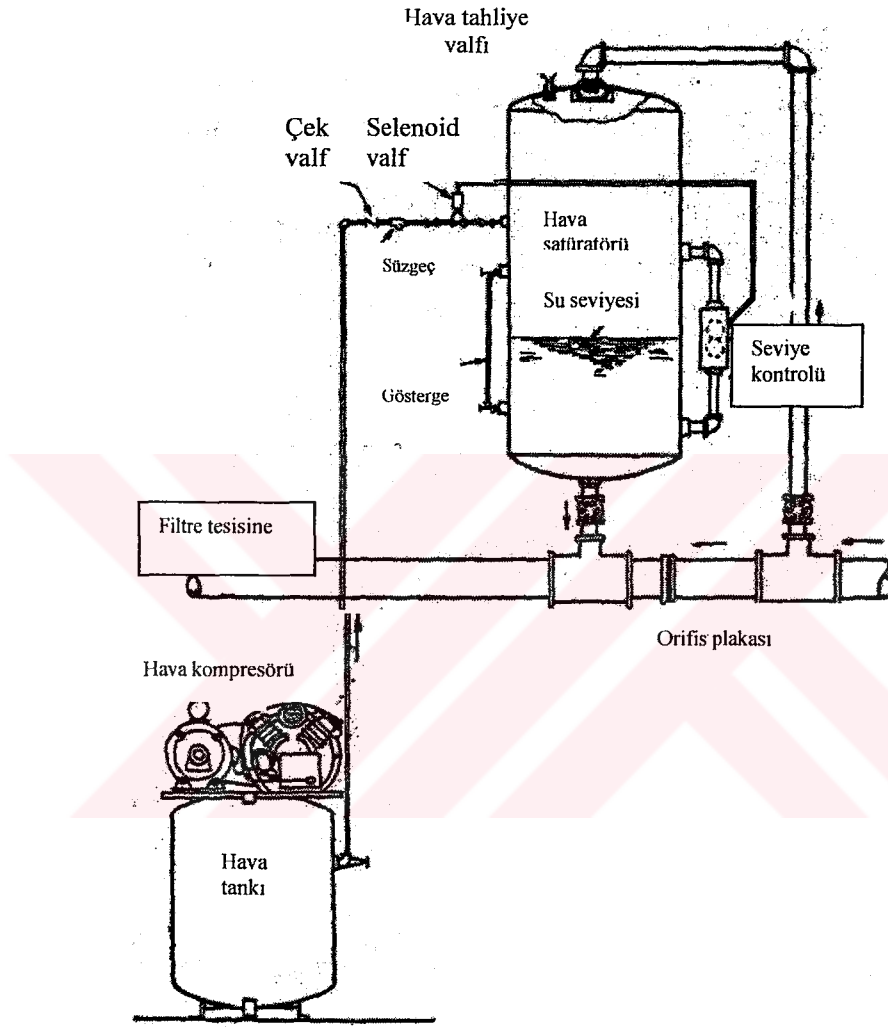
Şekil 4.4'de görülen çakıl yataklı, cebri havalandırılmalı tertip de mangan arıtımında kullanılmaktadır. Buradaki 1,5 metrelik çakıl yatağı temasla ve katalizör etkisiyle oksitlenmeye yardımcı olabilir. Havalandırıcılar genellikle bir toplama havuzunun üzerine monte edilirler. Bu havuzlara, taşmalara karşı flotörlü

vana veya kontaktör ilave edilebilir. Manganın oksidasyon işleminin tamamlanması için uzun zamana ihtiyaç vardır. Bu nedenle büyük bir havalandırma tesisi ve daha çok bekleme süreli toplama havuzuna ihtiyaç duyulur. Mangalı sularda pH'nın yükseltilmesine mutlaka gerek vardır.



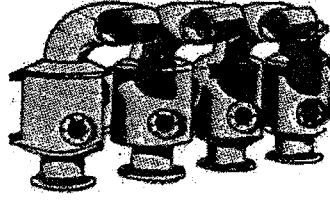
Şekil 4.4. Tek yataklı cebri havalandırıcı

Havanın suda çözünme miktarı basınçla orantılı olarak arttığı için basınçlı havalandırıcılar ile suda bol miktarda hava çözünür. Ancak şehir şebekelerine verilen bu su musluklardan akarken, basıncın düşmesi nedeniyle çözünmüş hava tekrar gaz haline geçerek çıkmak ister ve bu yüzden suların etrafa sıçramasına sebep olur. Bunu önlemek için ya suyun açık bir depoda fazla havası çıkarılmalı veya suyun sadece az bir kısmını Şekil 4.5'deki gibi bir satüratörden geçirerek, böyle bir suya normal basınçta çözebileceği kadar hava vermek yoluna gidilmelidir.

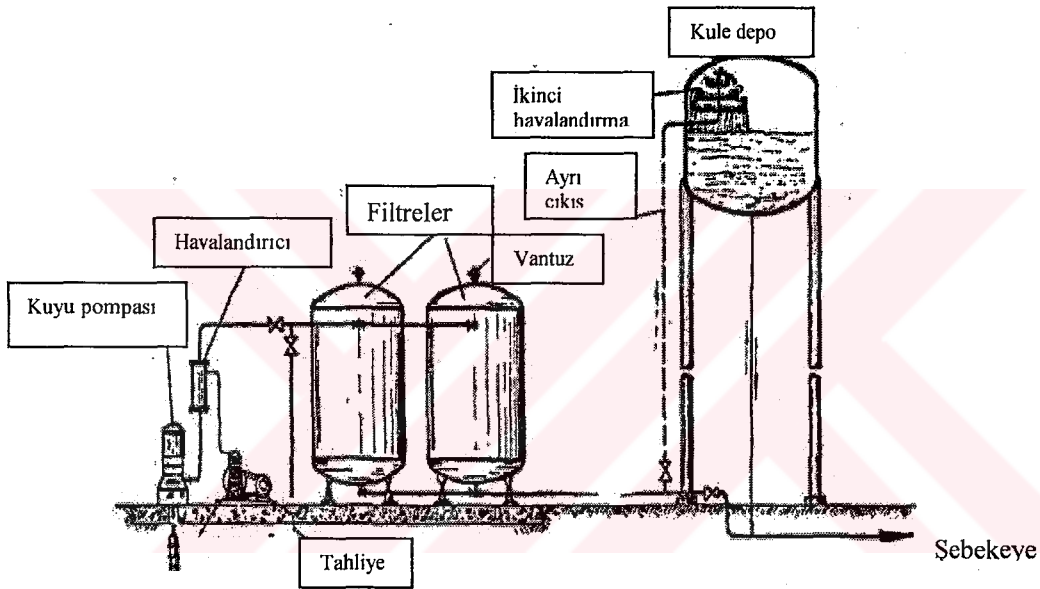


Şekil 4.5. Basınçlı satüratör sistemi havalandırıcı

Şekil 4.6'da ise basit tip basınçlı havalandırıcılar gösterilmiştir. Bu cihaz yardımı ile basınçlı hava, gayet ince delikli bir başlıktan, su içerisine püskürtülmekte ve böylece iyi ve hızlı karışım sağlanmaktadır. Şekil 4.7, böyle bir basınçlı havalandırıcı içeren kapalı tip bir mangan giderme tesisini göstermektedir. Bu tesis, pH'ı 6,9 dan yüksek, mangan derişimi 0,1 ppm'e kadar, hidrojen sülfürü çok az, karbon dioksidi 50 ppm'e kadar ve borudaki basıncı 5 atü'ye kadar olan sular için uygundur. Su istenirse depoda da havalandırılmaktadır.



Şekil 4.6. Basit tip basınçlı havalandırıcılar

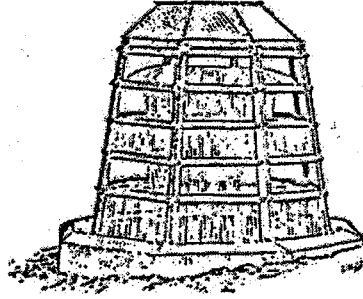


Şekil 4.7. Basınçlı hava ile havalandırma yapan kapalı tip filtre tesisi

Ancak suda bulunması mümkün karbon dioksit, metan, hidrojen sülfür gibi gazlarla bazı organik bileşikler oksidasyon işlemini hayli güçleştirmektedir.

Ayrıca ahşaptan-yarıklı-tabla tipi havalandırıcılardan yararlanılarak da mangan giderilebilmektedir.

Şekil 4.8’de görülen çeşme tipi havalandırıcılar da küçük tesisler için oldukça yeterlidir(8).



Şekil 4.8. Çeşme tipi basit havalandırıcı

Kısacası havalandırma, manganın oksidasyonu için seçilebilecek kullanışlı bir yöntemdir. Bu yöntemde suda bulunan çözülmüş mangan iyonları, suyun havalandırılmasıyla oksitlenerek, mangan dioksite yükseltgenmektedir. Çözünmeyen mangan dioksit de siyah katı partiküller halinde çökelmektedir. İyileştirilecek olan suyun özelliğine göre oksijenle yükseltgemenin kinetiği oldukça yavaştır. Bu nedenle uzun alıkoyma süresine ihtiyaç duyulabilir. Eğer suda manganın organik bileşikleri ya da mangan bakterileri varsa bu yöntemin kullanılması önerilmez. Yalnızca havalandırmayla sudaki manganın tamamı oksitlenemez. Bu nedenle havalandırma suların iyileştirilmesi için kullanılan yöntemlerin başlangıcı, ön hazırlığı niteliğindedir. Havalandırmadan sonra su içinde oksitlenmeden kalan manganın giderimi için mutlaka diğer yöntemlerden bir veya birkaçının kullanılması gerekmektedir.

Ancak bu yöntem kullanılırken sudaki çözülmüş oksijen derişiminin 4 mg/L den fazla olmaması gerekmektedir. Aksi taktirde ortamdaki Mn^{2+} iyonları Mn^{7+} 'ye yani permanganata kadar oksitlenecektir. Permanganatta kuvvetli bir oksidan olduğu için hızla indirgenerek ortamdaki organik maddeleri oksitleyecektir. Bu nedenle sulardan mangan giderilemeyecektir. Bu yöntemde suya hiçbir kimyasal madde eklenmemektedir. Basınçlı bir havalandırıcı ile su havalandırılmakta ve oluşan katı partiküller süzülerek sudan ayrılmaktadır. Bu nedenle maliyeti düşüktür. Özellikle ılık iklimlerde etkili bir yöntemdir. Havalandırmada, suya alüminyum sülfat gibi pıhtılaştırıcı maddeler katılarak (koagülanlar) oluşacak olan mangan dioksit partiküllerinin daha büyük ve dayanıklı olması sağlanır. Buda filtrasyonu kolaylaştırır. Havalandırma işleminden sonra süzmede kullanılacak olan filtrede sık

sık geri yıkama yapılarak, filtrenin kapasitesinde düşüş olmadan işleme devam edilir. Bu yöntemde suyun havadaki bakterilerle kirlenmesini önlemek için sistemin tamamı kapalı olabilir yada klorla dezenfekte edilerek kullanılacak olan su biyolojik açıdan güvenli hale getirilebilir. Kullanılacak olan pompanın kapasitesi ise suya verilecek olan hava miktarına uygun olmalıdır(12).

Havalandırma ile sulara çözünmüş halde bulunan manganın (Mn^{2+}) oksidasyon sonucu Mn^{4+} haline dönüşümü konusunda yapılmış olan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar şunlardır:

S. Aydın ve çalışma arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılmış olan çalışmada, 0-700 mg/L Mn(IV) iyonu içeren sulara Mn(II) iyonunun atmosferik oksijenle mangan dioksite oksidasyonu incelenmiş ve yüksek derişimdeki Mn(IV) iyonlarının oksidasyon hızı üzerine katalitik etkilerinin olduğu belirlenmiştir(13).

Karen L. Johnson, 1998 yılında yaptığı çalışmalarda havalandırma metoduyla içerisinde çözünmüş halde bulunan mangan iyonlarının bir kısmını oksitlediği suyu dolomit içeren kum filtreden bentonit ve mangan dioksit tozunun katalizörlüğünde geçirip, uzaklaştırılan mangan miktarını belirlemiştir. Başlangıçtaki mangan miktarının 20 mg/L olduğu suyun havalandırma ve filtrasyon işlemlerine tâbi tutulması neticesinde başlangıçtaki mangan miktarının %99'u ayrılmıştır(14).

4.5.2 Kuvvetli yükseltgen maddelerle oksidasyon

Mangan giderilmesinde en önemli faktör, arıtım sistemi boyunca oldukça yüksek bir oksidasyon potansiyeli (E_h) ve pH derecesi sağlamaktır. Yüksek E_h sağlamak için havadan daha kuvvetli oksidanlar kullanılması gerekir. Manganın kimyasal oksidasyonunda klor dioksit, bakırla birlikte klor, potasyum permanganat ve ozon gibi maddeler kullanılır.

Her türlü koşulda iyi sonuç uygun pH sağlanmasına bağlıdır. pH'nın düzenlenmesi şu sebeplerden gereklidir: 1) Çok düşük pH'da oksidasyon işlemi kısa zamanda olamaz ve tam olmayabilir. 2) Oksidasyon sonucu meydana gelen pıhtıların büyüklük, sağlamlık vb. özellikleri de pH'ya bağlıdır. pH'nın yükseltilmesi için suya

kireç, soda veya kostik soda gibi alkaliler ilave edilir. Bunların ilavesi için gerekli ekipman yerine göre seçilmelidir. CO₂ içeren suların pH'sı havalandırmak suretiyle oldukça yükselir. Havalandırmada, karbonik asit oluşturan CO₂ uçar ve dolayısıyla da suyun pH'sı bir miktar yükselir. Daha fazla yükseltmek için yukarıdaki alkalilerden birinin ilavesi gerekir(8).

4.5.2.1. Klorla oksidasyon

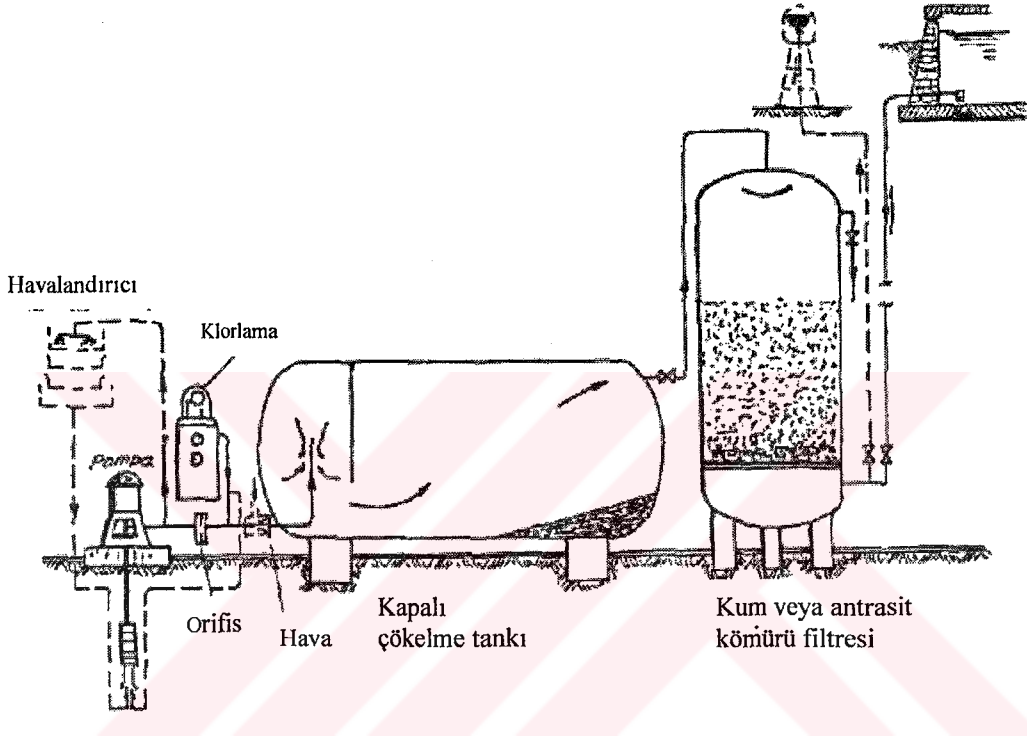
Klorla oksidasyon yöntemi kullanılmadan önce bu işlemin havalandırma ve bunun gerektireceği çift pompaj masraflarından daha ucuz ve etkili olup olmadığını araştırmak gerekir. Bu yöntem, daha çok klor dezenfeksiyonuna ihtiyaç olan ve pH ayarlamasına gerek duyulmayan hallerde kullanılır. Mangan serbest (artık) klorla oksitlenebilirse de, pH 8,5-10,0' u geçmezse reaksiyon çok yavaş gerçekleşir. 1,0 ppm mangan için 1,25 ppm serbest klora ihtiyaç vardır. Mangan gideriminde reaksiyona giren suyun her tarafında, en az 0,5 ppm serbest (artık) klor bulunması ön görülmektedir. Bileşik klor, oksidasyon potansiyelinin düşük olması nedeniyle manganı oksitleyemez.

Yapılan son araştırmalar, serbest-klorla oksitlenen manganın, kum filtrelerinde iyi şekilde tutulabilmesi için, filtre yatağının mangan dioksit çökeltileri ile kaplanmış olması gerektiğini göstermektedir. Bu çökeltiler manganın klorla oksitlenmesinde katalitik etki göstererek oksidasyonu hızlandırmakta ve filtrede çökmesini sağlamaktadır. Şekil 4.9, klor oksitlemesi yapan kapalı tip bir mangan giderme tesisi ünitesini göstermektedir (8).

4.5.2.2. Klor dioksit ile oksidasyon

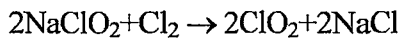
Klor dioksit Mn²⁺ halindeki manganı hızla oksitleyen çok aktif bir oksitleyicidir; fakat, klordan çok pahalıdır. Bu nedenle klor dioksit mangan arıtımında klorla bir arada kullanılır. Klor, suyun klor ihtiyacı karşılanacak ve hatta oksidasyona yardım edecek bir miktar serbest (artık) klor meydana gelecek dozda ve ham su girişinde verilir. Klor dioksit pahalı olduğu için ancak küçük tesislerde ve mangan miktarı 1,0 ppm' den küçük olduğu hallerde uygulanmalıdır.

Gömmme depo girişini alttan yapmak suretiyle ayaklı yıkama tankından kurtulunur.

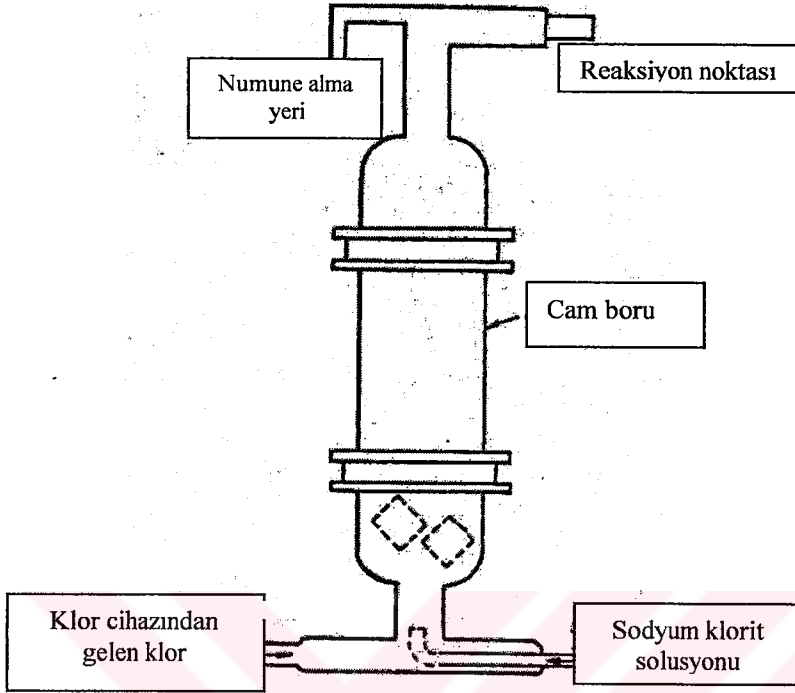


Şekil 4.9. Klorlama ile mangan giderme ünitesi

Klor dioksit suya hızla ve tamamen karıştırılmalıdır. Tesir derecesi klorda olduğu gibi büyük miktarda pH' ya bağlıdır. pH 7' den büyük olduğu hallerde en iyi sonuçlar alınır. Klor dioksit çok kararsız bir bileşik olduğu için kullanılacağı yerde, Şekil 4.10' daki gibi bir cihazla üretilmelidir. Bu amaçla, katı bir madde olan sodyum klorit çözeltisi ile Cl_2 'un yoğun çözeltisi birleştirilir.



[4.4]



Şekil 4.10. Klor dioksit üretici

1948 yılı başlarından beri bakır sülfatın, manganın oksidasyon hızını artırdığı bilinmektedir. 1 ppm mangan için 1,25 ppm serbest (artık) klor verilmesi gerekir. Mangan arıtımı için 1,5 ppm serbest klor verilen ve hatta soda ilavesi ile pH'ı 8,0'e çıkarılan bir tesiste, filtre edilen suyun geçtiği gözleme kuyusu duvarlarının yapışkan, siyah mangan (III) oksit çökeltisiyle kaplandığı görülmüştür. Bu hal, karıştırma ve çökeltme safhalarında manganın tamamen oksitlenmediğini ve dolayısıyla filtrelerden geçerek bir kısmının ancak depoda oksitlenerek çökeldiğini göstermektedir. Bu tesise, 1955 te katalizör olarak bakır sülfat vermeye başlandığı zaman çökeltme havuzunun, ve filtre yüzeyinin siyah mangan dioksit çökeltisiyle kaplandığı ve gözetleme kuyusu ile depodaki siyah çökeltilerin duvarlardan kaybolduğu görülmüş, böylece mangan oksidasyonunun filtrasyondan evvel hızla tamamlandığı ve çökelmeyen oksitlerin filtrede tutulduğu, filtreli suyun artık mangan içermediği anlaşılmıştır.

Sank, 1980 yılında yaptığı bir çalışmada, oksidan madde olarak sodyum hipoklorit ve klor dioksit kullanmış ve bu iki oksidan maddenin oksitleme güçlerinin hemen hemen birbirine yakın olduğunu ortaya koymuştur. Çalışılan koşullarda mangan giderimi için gerekli alıkoyma süresinin de 5-15 dakika arasında değiştiğini gözlemlemiştir(15).

4.5.2.3. Potasyum permanganat ile oksidasyon

pH derecesi 7,2 - 8,3 iken Mn^{2+} halindeki mangan potasyum permanganat tarafından hızla oksitlenir. Böylece manganın, 1-6 saatlik normal karıştırma, pıhtılaştırma ve çökteltme süresi içinde pıhtılaşarak çökteltme havuzunda çökmesi mümkün olur. Burada da organik maddelerin ve demirin ihtiyacını karşılamak için, daha ucuz olduğundan öncelikle klor ilave edilir ve daha sonra oksidasyon potasyum permanganat ile tamamlanır. Permanganatın oksidasyon hızı yüksektir. Potasyum permanganatın etkili olabilmesi için mangan miktarı 0,5 ppm iken suyun pH derecesinin 7,2-7,4 olması; mangan miktarı 4,0 ppm iken ise pH'nın 8,0-8,3 kadar olması, yani mangan miktarı arttıkça pH' ında yükselmesi gerekmektedir.

Deneyler, 1 ppm çözünmüş mangan için 1,0-1,2 ppm potasyum permanganata ihtiyaç olduğunu gösterir. Permanganat işleminin başlıca faydalarından biri manganı çökteltme havuzunda tamamen çökeltebilmesi, filtreye çok az iş bırakmasıdır. Teorik olarak 1 ppm $KMnO_4$ 0,52 ppm manganı oksitleyebilirse de uygulamada oksitlediği miktar bunun 2 katı kadar daha fazladır. Bu da yan oksidasyondan ve katalitik etkilerden ileri gelir. İçinde organik madde olan sular daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç gösterir(8).

Desjardins tarafından 1995 yılında yapılan bir çalışmada suda çözünmüş halde bulunan manganın oksidasyonu için potasyum permanganat kullanılmakta ve kompleks yapıda bulunmayan mangan için alıkoyma süresi 5 dakikadan az olmaktadır. Ancak ortamda manganın organik bileşikleri varsa alıkoyma süresi daha uzun olmaktadır(15).

Permanganat işlemi sert sulara da uygulanabilir. Yumuşak sular veya katı madde derişimi düşük olan sular süzülmesi zor renkli bazı bileşikler verebilir.

4.5.2.4. Ozon ile oksidasyon

Nötr veya biraz asidik sularda ozon, mangan arıtımı için, mükemmel bir oksidasyon ve pıhtılaştırma maddesidir. Nötr ortamda, manganın bazı organik bileşikleri dahi ancak ozonla oksitlenip pıhtılaştırılabilmektedir(8).

Sonuç itibariyle kimyasal oksidasyon ile mangan giderimi, yüksek derişimlerde mangan içeren suların iyileştirilmesinde etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde potasyum permanganat, ozon, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve klor dioksit oksidan madde olarak kullanılmaktadır. Oksidasyon sonucu çökelti halinde kalan partiküller de kum filtrelerde süzülerek uzaklaştırılmaktadır. Bu yöntem özellikle mangan bakterilerinin bulunduğu ya da manganın organik bileşiklerinin bulunduğu sulardan mangan giderimi için çok kullanışlıdır. Böyle bir sistemde küçük bir besleme pompası ile suya oksidan maddeler eklenmekte ve oksidasyonun gerçekleşebilmesi için belirli bir süre (yaklaşık 20 dakika) beklenmesi gerekmektedir.

Daha sonra da oluşan partiküller süzülerek ayrılmaktadır. Eğer suda fazla miktarda mangan varsa kum filtrelerin kullanılması önerilir. Filtrelerde düzenli olarak geri yıkamaya tabi tutulmalıdır. Eğer suda organik kompleks maddeler ya da kolloidal halde mangan varsa, oksidasyonun tamamiyle gerçekleşebilmesi için oksidan madde konsantrasyonunun yüksek olması ve alkoyma süresinin de uzun olması gerekmektedir. Ayrıca suya alüminyum sülfat eklenmesi, oluşacak mangan partiküllerinin daha büyük ve dayanıklı olmasına sebep olacak, dolayısıyla da süzme daha kolay yapılabilecektir. Oksidan maddenin seçimi sırasında suyun pH'ı göz önünde bulundurulmalıdır. Eğer suyun pH'ı 6,5 dan küçükse kimyasal oksidasyon öncesi nötrleştirme işlemine ihtiyaç vardır.

Ozon, oldukça etkili bir oksidan olmasına karşın, dayanıksız ve kısa ömürlüdür. Kararsız bir madde olması nedeniyle taşınması, depolanması mümkün değildir. Bozunma hızı, sıcaklık arttıkça artar. Bazik ortamlarda oksidasyon gücü düşer.

Kullanılmadan kısa bir süre önce elde edilmelidir. Bu nedenle elektrik enerjisine ihtiyaç vardır. Kullanım sonunda suda kalan fazla miktarının giderimi çok zordur. Bu yüzden en pahalı yöntemdir ve uygulamada kullanımı zordur.

Eğer klor oksidan madde olarak kullanılacaksa, oksidasyon sonucu klorun fazlasının suda kalacağı unutulmamalıdır. Klor aynı zamanda dezenfektan etkisine sahip olduğu için de suda kalan bu fazla klor suyun tadında hoşla gitmeyen değişikliklere neden olacaktır. Bu durumda süzme işleminde kalsit, kum, antrasit ya da alüminyum silikattan yapılmış filtreler kullanılmamalıdır. Hem katı mangan partiküllerini hem de fazla kloru sudan uzaklaştırarak suyun tadını düzeltmek için aktif karbon filtreleri kullanılmalıdır. Filtrelerde sık sık geri yıkama yapılmalı ve mümkünse otomatik geri yıkama döngüsü kurulmalıdır. Klor da kuvvetli bir oksidan olmasına karşın yüksek mangan derişimlerinde kullanılması önerilmez. Çünkü bu tür sularda manganın oksidasyonunun tamamlanabilmesi için çok yüksek pH'ya ihtiyaç vardır. Yaklaşık olarak pH'nın 9,5 ve daha büyük olması gerekir. Ancak klor pH 6,5-7,5 seviyelerinde etkili bir oksidandır.

Potasyum permanganat ise pH seviyesinin 7,5 ve daha fazla olduğu sularda mangani oksitleyebilmektedir. Hem kuvvetli bir oksidan olması hem de fazlasının klor gibi suda kalmaması sebebiyle uygulamada en çok potasyum permanganat kullanılmaktadır. Ancak potasyum permanganatla çalışılırken dikkat edilmesi gerekmektedir. Çünkü hem cildi tahriş edici hem de zehirleyici etkileri bulunmaktadır. Bu nedenle de kullanılacak olan derişik potasyum permanganat çalışma süresince güvenli bir yerde saklanmalıdır.

Eğer oksidan maddelerin mangani oksitleme etkinlikleri araştırılacaksa; pH, oksidan madde dozajı ve alıkoyma süresi kontrol parametreleridir. Çok düşük pH'da oksidasyon işlemi kısa zamanda olmaz ve tam gerçekleşmez. Kimyasal oksidanlar yardımıyla pH 7,5 ve üzeri değerlerde mangan giderilebilirken, hava ile oksidasyonunda pH 9,5 ve üzerinde olmalıdır. Bu nedenle öncelikle suyun pH'ı istenilen seviyeye getirilmelidir. Bunun için sodyum hidroksit (kostik soda), sodyum karbonat, kireç ya da %10'luk soda çözeltisi kullanılabilir. Burada oksidan madde

olarak oksijen, klor, sodyum hipoklorit ve potasyum permanganat kullanılması durumunda 1mg Mn^{2+} iyonunu oksitlemek için gerekli teorik madde miktarları Çizelge 4.4' de verilmiştir (12).

Çizelge 4.4. 1mg Mn^{2+} iyonunu oksitlemek için gerekli teorik oksidan madde miktarları

**1mg Mn^{2+} iyonunu oksitlemek için gerekli teorik
madde miktarı (mg)**

Oksidan madde (mg)	
Oksijen	0,29
Klor	1,30
Sodyum hipoklorit	1,36
Potasyum permanganat	1,92

Stokiyometrik oranlardan yola çıkılarak hesaplanan bu oksidan madde miktarlarına bakıldığında, klor ve sodyum hipoklorit için verilen miktarlar potasyum permanganattan düşüktür. Ancak uygulamada sudaki organik bileşikler içinde klor ihtiyacı göz önüne alınarak, gerekli klor miktarının çok daha fazla olduğu görülmüştür (12).

Farklı oksidan maddelerle çalışarak, sulardaki çözünmüş manganın oksidasyonu konusunda yapılmış olan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar şunlardır:

William R. Knocke ve çalışma arkadaşları 1990 yılında yaptıkları çalışmada sulardaki çözünmüş manganın uzaklaştırılmasında potasyum permanganat, klor dioksit, ozon ve hidrojen peroksit gibi alternatif oksidan maddeler kullanarak, pH'nın 5-9, sıcaklığın 2-25 °C ve çözünmüş organik karbon konsantrasyonunun 1-10 mg/L arasında değiştiği şartlarda çalışarak kullanılan oksidan maddelerin her bir ortamdaki oksitleme gücünü incelemişlerdir. Çalışmalar sonunda potasyum permanganat, klor

dioksit ve ozonun, çözünmüş organik karbon miktarının düşük olduğu sularda oldukça etkili oksidanlar olduğunu ve pH arttıkça bu maddelerin oksitleme güçlerinin de arttığını gözlemlemişlerdir. Ancak çalışılan şartlarda hidrojen peroksidin mangan oksidasyonuna etkisi gözlenememiştir(16).

Ravi Raveendran ve çalışma arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan çalışmalarda potasyum permanganat ve sodyum hipokloritin, sulardaki çözünmüş halde bulunan mangani oksitleme güçleri karşılaştırılmıştır. Gerekli maksimum alıkoyma süresi 3 dakika olarak saptanmış ve çalışmalar sonunda potasyum permanganatın oksitleme gücünün daha fazla olduğu görülmüştür. Bu çalışmalar sonucu elde edilen veriler Çizelge 4.5’de gösterilmektedir(17).

Çizelge 4.5. Jar testi sonuçları

Test No.	Jar No.	Başlangıçtaki mangan miktarı, mg/L	pH	Potasyum permanganat dozajı, mg/L	Sodyum hipoklorit dozajı, mg/L	Alıkoyma süresi, dakika	Oksidasyon sonunda suda kalan mangan miktarı, mg/L
1	1	0,275	6,7	0,5	0	3	0,163
	2		6,7	1,0	0	3	0,219
	3		6,7	2,0	0	3	0,524
2	1	0,275	6,7	0,2	0	3	0,177
	2		6,7	0,5	0	3	0,162
	3		6,7	0,7	0	3	0,138
3	1	0,275	6,7	0,2	7,5	3	0,177
	2		6,7	0,7	7,5	3	0,137
4	1	0,181	6,9	0,5	0	3	0,090
	2		7,4	0,5	0	3	0,061
	3		8,7	0,5	0	3	0,1
5	1	0,181	7,1	0,6	0	3	0,133
	2		7,1	0,8	0	3	0,136
	3		7,1	0,9	0	3	0,151

Çizelge 4.5. Jar testi sonuçları (Devam)

6	1	0,181	7,02	0,2	0	3	0,14
	2		7,02	0,4	0	3	0,144
7	1	0,147	7,7	0,2	0	2,5	0,086
	2		7,7	0,5	0	2,5	0,037
	3		7,6	0,8	0	2,5	0,041
	4		7,6	0,9	0	2,5	0,081
8	1	0,147	6,9	0,5	0	2	0,122
	2		7,35	0,5	0	2	0,082
	3		7,35	0,4	0	2	0,12
	4		7,35	0,6	0	2	0,119
9	1	0,151	6,7	0,5	0	3	0,135
	2		7,04	0,5	0	3	0,095
	3		7,27	0,5	0	3	0,056
	4		7,52	0,5	0	3	0,038
10	1	0,151	7,54	0,5	0	2	0,067
	2		7,94	0,5	0	2	0,037
	3		7,58	0,4	0	2	0,061
	4		8,3	0,5	0	2	0,026
11	1	0,644	7,3	0	4	3	0,432
	2		7,2	0	8	3	0,402
	3		7,1	0	16	3	0,362
	4		6,9	0	20	3	0,002

Yapılan çalışmalar sonucu potasyum permanganatın oksitleme gücünün daha fazla olduğu belirlenmiş ve 2002 yılında Avustralya'da Güney Gippsland Bölgesindeki su kaynaklarından potasyum permanganat kullanarak mangan giderimi konusunda çalışmalarını sürdürmüşlerdir(17).

1999 yılında Dr. Anne Camper Montana'daki su kaynaklarında bulunan çözünmüş haldeki manganın giderilebilmesi için oksidan madde olarak karışık oksidanlarla (Cl_2 , ClO_2 , O_2 ve O_3) ve hipokloritle çalışmıştır. Montana'daki Moore Bölgesindeki sularda manganın oksidasyonu için teorik olarak hesaplanan hipoklorit miktarından % 140, karışık oksidanlar için hesaplanan teorik miktardan ise % 140-180 daha fazla kullanılması gerektiğini görmüştür. Bu iki oksidan maddeyle aynı ortamda çalışarak her ikisinin de mangan oksitleme gücünün birbirine yakın olduğunu belirlemiştir. Bunun üzerine farklı filtre sistemlerinde çalışmalarına devam etmiştir(18).

4.5.3. Temas filtreleri ile oksidasyon

Temas filtreleri ya havalandırma ve oksidanlarla rejenerasyon gibi yollarla önceden sağlanmış olan, yada filtreyi oluşturan malzemenin kendisinde bulunan oksijenin, filtre malzemesi taneleri üzerinde önceden meydana gelmiş olan oksidasyon çökeltisi maddelerin katalitik etkisi ile sudaki manganı oksitleyerek ayrılımlarını sağlayan ünitelerdir. Bunlara oksidasyon filtreleri de denilebilir. Bunlar ancak demir ve manganı az olan (10 ppm den az) suların arıtımında kullanılırlar, iki türlü temas filtresi vardır:

1. Damlamalı tip
2. Batık tip

Temas filtreleri mangan arıtımında oldukça sık kullanılmaktadır. Bunlar, havalandırma ve diğer arıtım üniteleri ile birleştirilmek suretiyle etkili ve ekonomik sistemler meydana getirilmektedir. Temas filtreleri genellikle havalandırmadan önce uygulanır. Havalandırma kısmen filtre yatağının üzerinde suyun fişkırtılarak dağıtılması suretiyle, kısmen de filtre yatağının içinde yukarıdan aşağıya damlayarak ve ince iplikler halinde akması sırasında meydana gelmektedir. Temas filtresinin görevi sudaki manganın oksidasyonuna, katalizör etkisiyle yardımcı olmaktır. Bu filtrelerin yatağı ince veya kaba cinsten çakıl, kok kömürü, antrafilit, polarit, magnetik veya başka maden oksitleri ve maden cevherlerinden meydana getirilmektedir.

İyi sonuç alabilmek için yatağın olgunlaşmasını, yani onu oluşturan çakıl veya başka malzeme tanelerinin, sudan ayrılarak çökelen mangan oksitleri ile kaplanmasını beklemek gerekir. Özellikle mangan arıtımında, olgunlaşmamış yatakların fazla etkili olmadıkları görülmektedir. Halbuki olgunlaşmış yani, taneleri oksidasyon çökeltileri ile kaplanmış yataklarda mangan arıtımı, olgunlaşmamış yataklara oranla daha düşük pH değerinde mümkün olabilmektedir. Bir mangan cevheri olan pirolusit (MnO_2) iyi bir oksidasyon maddesi olduğundan yatak malzemesi olarak son derece etkilidir. Aşağıdan yukarı süzme hızı olarak genellikle $10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}$ 'lık hız tercih edilmektedir. Daha aşağı hızlar da kullanılabilir. Yukarıdan aşağı akışlarda da geçiş hızı 11 ile $20 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}$ olduğu durumlarda iyi sonuçlar alınmıştır. 1,20 m-1,80 m derinliğindeki yataklar iyi sonuç vermektedirler.

Temas filtresinin, manganın oksidasyonu için gerekli oksijeni temin etmesi de istenirse ham suya, filtreye girmeden hemen önce, devamlı olarak klor, potasyum veya sodyum permanganat gibi oksidan maddeler karıştırılarak filtre yatağı oksijenle doyurulur. Bu işlemde temas yatağı devamlı olarak rejenere edilmiş olmaktadır. Temas yataklarının rejenerasyonu bazı tesislerde ara ara yapılır. Yani, permanganat çözeltisi az miktarda fakat devamlı olarak ham suya karıştırılacağı yerde, arada bir filtre servisten çıkarılıp yatağı sadece permanganat çözeltisi ile aşağıdan yukarı doğru yıkanır. Bu sayede yatak belirli bir periyot için kullanılabileceği oksijeni almış olur. Bu tip rejenerasyona periyodik rejenerasyon denilebilir. Ham suyu permanganat solüsyonu ile beslemek suretiyle yapılan kesintisiz rejenerasyon işlemi periyodik rejenerasyon işlemine kıyasla daha faydalıdır. Çünkü bu sistem sayesinde mangan kaçağı ve permanganat sarfiyatı, periyodik sisteme oranla daha azdır. Bu yüzden sürekli besleme metodu daha çok uygulanmaktadır.

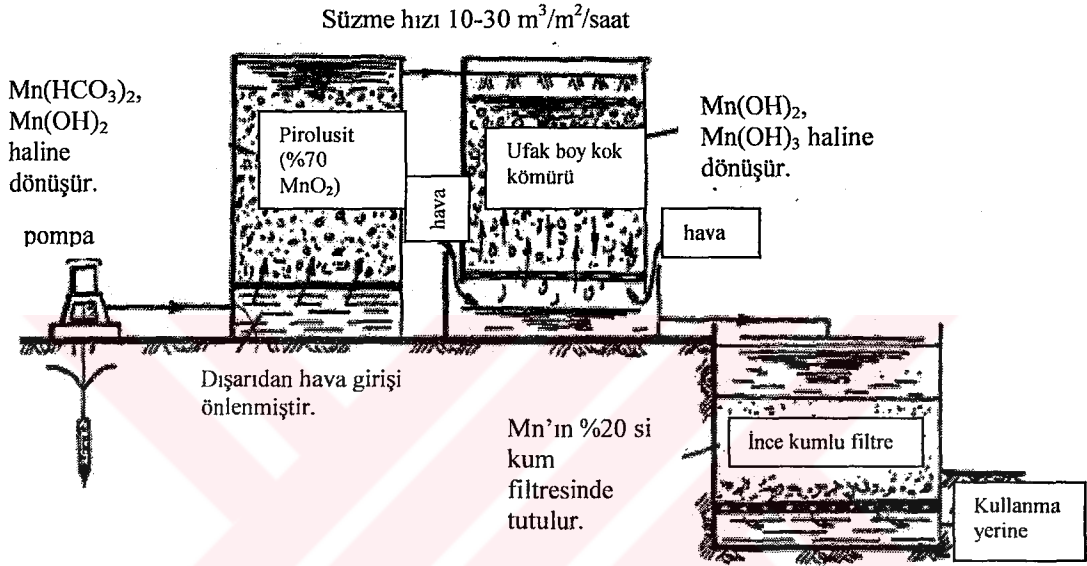
Kireç ve permanganat kullanmadan manganın temas filtreleri yardımı ile sudan uzaklaştırılabilmesi için su öncelikle, hava girmesine engel olunacak şekilde kapalı ve yukarı doğru akışlı, içi pirolusit cevheri ile dolu bir temas filtresinden geçirilir. Aşağıdan yukarı doğru süzme hızı $10\text{-}30 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{saat}$, yatak derinliği de 1,85 metre

kadar olmalıdır. Bu temas filtresinden çıkan su, yukarıdan aşağı akışlı, havalandırmayı sağlayacak şekilde ikinci bir temas filtresinden geçirilir (Şekil 4.11). Birinci temas filtresinde, katalizör etki ile meydana gelen mangan (II) hidroksit ikinci havalandırmalı temas filtresinde, oksijenin etkisi ile mangan (III) hidroksit ve mangan dioksit haline geçer. Bu şekillerdeki mangan bileşikleri daha kararlı olup gayet ince taneler halinde bulunmaktadır. Bu şekle gelmiş olan manganın % 80'i küçük kok kömürü tanelerinden meydana gelen ikinci temas filtresinde tutulmaktadır. Bu temas filtresinde bakteriler de birikmekte ve katalitik yoldan manganın ayrışmasına yardımcı olmaktadır. Kok yatağı havalandırmayı sağlamakta ve aynı zamanda katalizör görevi gören maddelerin birikmesini sağlamaktadır. Kok yatağından çıkan su açık tip bir kum filtresinden geçirilmektedir. Filtre tabanında kırılmış bazik taş parçalarından bir tabaka vardır. Taşların bazik cinsten seçilmesi, suyun alkaliliğini biraz yükseltmeyi sağlayabilmek içindir. Bu çakıl tabakasının üstünde ince silis kumundan süzücü bir tabaka bulunmaktadır. Bu yatak aynı zamanda kok yataktan kaçan mangani da tutmaktadır.

Minnesota'nın Brainerd şehrindeki demir ve mangan arıtma tesisi bu yöntemi kullanarak yaptığı arıtım sonucunda, tesise giren kuyu suyu 0,8 ppm mangan içerdiği halde çıkan suda bu madde bulunmamakta, pH' sı 7,3 civarında kalmaktadır. Ham sudaki mangan yükü az olduğundan filtrenin tersten yıkanması çok fazla su istememekte ve 4-5 haftada bir defa yapılmaktadır. Bu sistemde hiç kimyasal madde kullanılmadığından işletilmesi basit ve kolaydır.

Temas filtreleri demir ve mangan miktarı 10 ppm'i geçen sular için uygun değildir. Çünkü kısa zamanda, bol demir ve mangan çöktürmeleri ile tıkanır. Temas filtreleri için önemli başka bir yatak malzemesi de mangan zeolit'tir. Bu malzeme, mangan dioksitin yeşil kumla birleştirilmesi ile elde edilir. Siyah ve kum şeklinde ince tanelidir. Temas yatağı olarak hem oksidasyon sağlar, hem de filtre görevi görür. Bu malzeme bir iyon değiştirme malzemesi değildir, bir oksitleme maddesidir. Bünyesindeki oksijeni mangana vererek bunların oksitlenmesini sağlar. Bu se-

bepile de, zaman zaman potasyum permanganat solüsyonu ile rejenere edilmesi, yani azalan oksijenin tamamlanması gerekir.

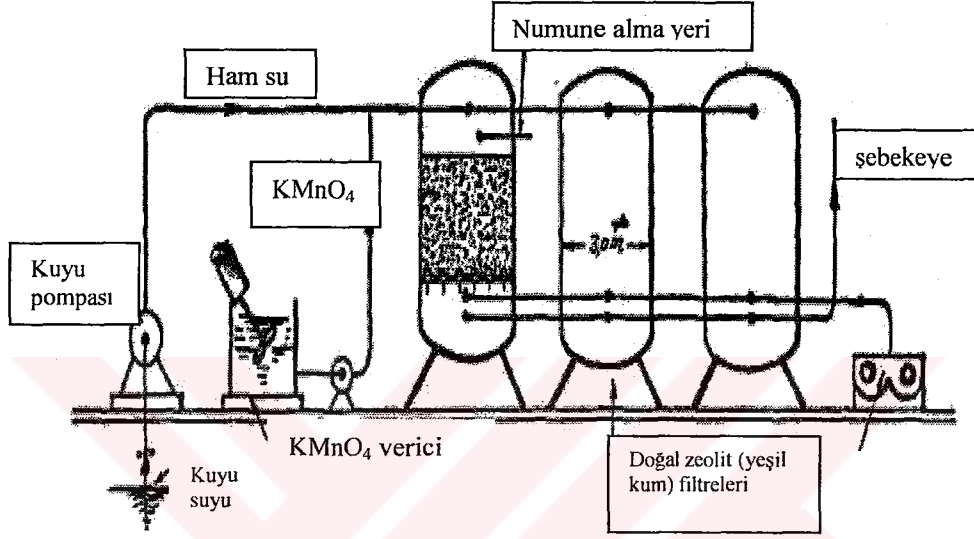


Şekil 4.11. Temas filtreleri (Minnesota'nın Brainerd şehrindeki mangan arıtma tesisini proses akım şeması)

Bir m³ mangan zeolit, 1,4 kg - 1,6 kg manganı sudan almaktadır. Bir m³ doymuş mangan zeoliti tekrar canlandırmak (rejenere etmek) için gerekli potasyum permanganat miktarı 2,9 kg - 3,26 kg dır. Rejenerasyon iyi yapılmadığı takdirde bu miktar üç katına da çıkabilir. Rejenerasyon işlemi yatağa, aşağıdan yukarı doğru potasyum permanganat çözeltisi vermekle yapılır. Rejenerasyon iyi ve tam yapılmazsa mangan tamamen alınamaz. Kesikli rejenerasyon yerine sürekli rejenerasyon yapılması bu sorunu ortadan kaldırır (Şekil 4.12).

Mangan zeolitten meydana gelen temas filtresinde süzme hızı genellikle 7 m³/m²/s kadardır. Fakat mangan konsantrasyonu 0,5 ppm veya onun altında ise süzme hızı 12 m³/m²/s 'e kadar çıkabilir. Temas filtresindeki yük kaybı 4 - 6 metreye varınca filtre servisten çıkarılarak 20 m³/m²/s'lik hızla, yukarıdan aşağı yani ters yönde

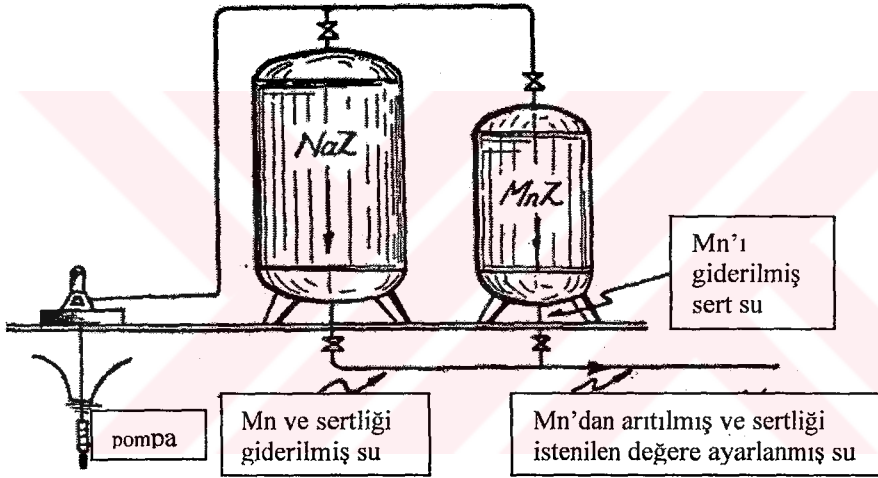
yıkanmalıdır. Yıkama normal kum filtrelerinde olduğu gibi yarım saat kadar sürebilir. Ters yıkamadan sonra yatağın hemen rejenere edilmesi gerekmektedir.



Şekil 4.12. Sürekli KMnO_4 rejenerasyonu yapan bir mangan zeolit tesisi

Küçük endüstri tesislerinde ve evlerde faydalanan mangan zeolit cihazları demir ve mangan miktarı 10,0 ppm'e kadar çıkan sular için kullanılabilir. Geniş endüstri veya şehir tesisleri için bu malzemenin kullanılabilmesi için sudaki metal miktarının 1,0 ppm den fazla olmaması tavsiye edilir. Rejenerasyon maddesi potasyum permanganat pahalı olduğundan daha yüksek konsantrasyonlarda işletme ekonomik olmayabilir. Mangan zeolit, hidrojen sülfür derişimi 6,5 ppm'i bulan suların arıtılmasında da kullanılır. CO_2 miktarı fazla olan suların öncelikle nötralize edilmesi uygun olur. Su hem sert hem de manganlı ise ve arıtılmış suyun bir miktar sertlik fakat hiç mangan içermemesi isteniyorsa, ham suyun bir kısmının kanyonları alıcı yumuşatma maddesi içinden geçirilerek sertlik ve Mn miktarının sıfıra düşürülmesi, geri kalan ham suyun da mangan zeolit üzerinden geçirilerek istenilen sertlikte fakat mangandan hemen hemen tamamen arıtılmış su elde etmek mümkündür. Şekil 4.13' de görülen bu sistem özellikle ev ve endüstri ihtiyaçları için kullanılmaktadır.

Mangan zeolit yatağının üzerine, kum haline getirilmiş bir tabaka antrasit kömürü konulması sudaki çökücü bulanıklık maddelerini önceden tutarak mangan zeolitinin temiz kalmasını sağlayacağından tesisin verimini artırır. Devamlı jenerasyonla çalışan mangan zeolit tesislerinde KMnO_4 çözeltisi biraz fazla verilince yatağın ortasından veya üstünden alınan numune suda hafif pembe bir renk görülür. Potasyum permanganat miktarı, suda pembe renk meydana getirmeyecek şekilde, en yüksek doza ayarlanırsa uygun doz verilmiş olur(8).



Şekil 4.13. İstenilen sertlikte ve manganı alınmış su için sodyum zeolit ile mangan zeolitinin birlikte kullanılışı.

Kısacası temas (adsorpsiyon) filtreleri kullanılarak yapılan mangan giderimi, sudaki çözünmüş manganı filtrede adsorplamaktan ibarettir. Bu filtreler mangan oksitle kaplanmış zeolitten yapılabildiği gibi doğal, çözünmeyen mangan iyonlarını içeren kumdan da yapılabilmektedir. Bu yöntemde kullanılan filtrelerin başında ise Greensand filtreler gelmektedir. Greensand filtrelerin aktif maddesi "glaucnite" dir. Glaucnite iyon değiştirme özelliklerine sahip, mangan ve mineralleri bünyesinde bulunduran yeşil renkli kildir. Glaucnite diğer maddelerle karışarak, küçük topakcıklar oluşturduğundan greensand ismini almıştır. Burada su filtreden geçirilirken, su içerisinde çözünmüş halde bulunan mangan iyonları greensand filtrede bulunan çözünmeyen mangan bileşikleri tarafından adsorplanarak çözeltiden çekilir. Filtreler düzenli olarak haftada iki kere yapılacak olan geri yıkama ile

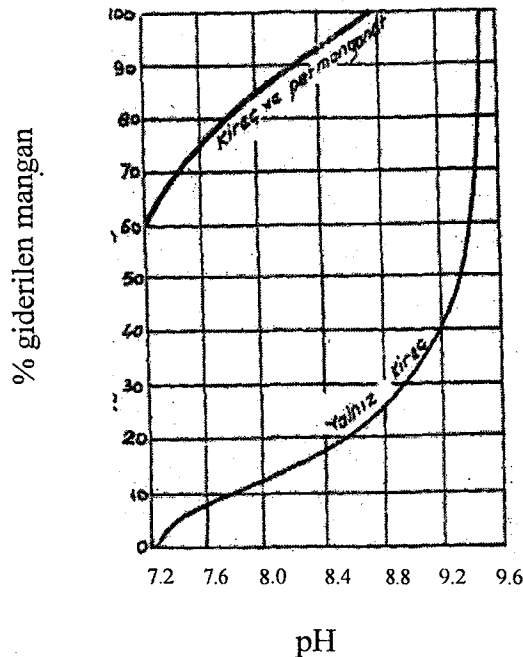
temizlenebilmektedir. Filtrelerde yapılacak olan rejenerasyonla çözünmemiş mangan bileşiklerinin adsorpladığı çözünmüş mangan ayrılmaktadır. Rejenerasyonun sıklığı sulardaki mangan ve oksijen derişimi ile filtrenin büyüklüğüne bağlıdır. Filtreler potasyum permanganat çözeltisiyle yıkanarak rejenere edilmektedir. Ancak sentetik zeolitten yapılan filtreler daha az geri yıkama gerektirmektedirler(12).

4.5.4. Kireç ile mangan giderimi

pH 9,5'un üzerine çıkarıldığı takdirde, Şekil 4.11' de görüldüğü gibi, yalnız kireçle mangan giderilebilmektedir. Kireçle birlikte permanganat kullanılması pH 8,6 iken başarılı sonuç vermektedir. Kireçle mangan giderilmesi aşağıdaki reaksiyona göre meydana gelir.



Yalnız kireç veya kireç ile permanganatın birlikte kullanılmasıyla yapılacak olan arıtma işlemi sonucunda pH' ya bağlı olarak giderilen mangan miktarı Şekil 4.14'de görülmektedir (8).



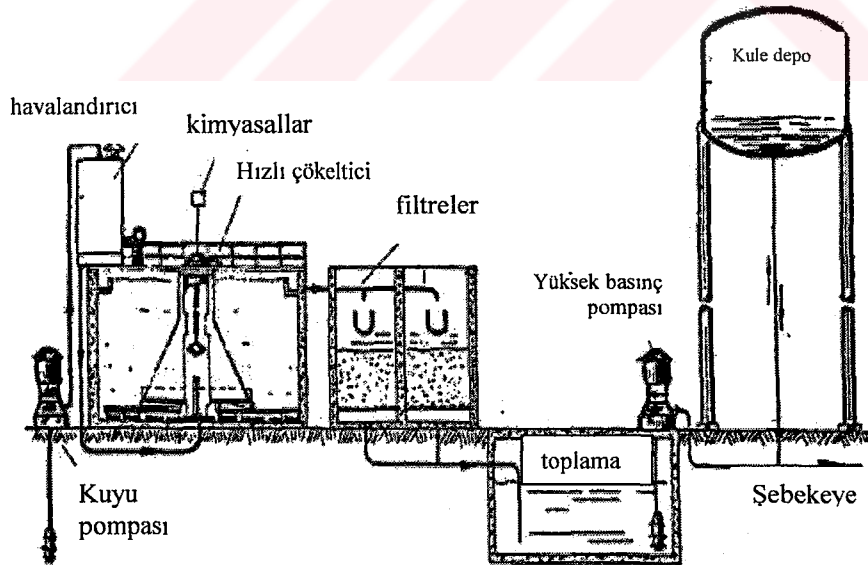
Şekil 4.14. Kireç ve kireç-potasyum permanganat yardımı ile mangan giderilmesi

4.5.5. Kireç - soda işlemi

Bu metot sertlik ile birlikte demir ve manganın da giderilmesi istendiği zaman uygulanır. Burada, demir ve manganın giderilmesi daha çok bir yan işlemdir. İlk basamak olarak ham su havalandırılır; böylece demir ve mangan oksitlenerek çökelme tankından üç değerlikli hidroksitler şekline geçer.

Eğer ferro bikarbonat miktarı 4,0 ppm den fazla ise koagülasyon için suya ayrıca koagülant ilavesine de gerek kalmayabilir.

Havalandırıcı genellikle Şekil 4.15' deki gibi hızlı çökticinin üzerine kurulur. Ca ve Mg' un giderilerek suyun yumuşatılması için verilen kireç ve soda ile pH'sı zaten 9'un üzerine çıktığından demir ve manganın, bu arada, gayet hızlı şekilde oksidasyonu kendiliğinden ve masrafsız olarak meydana gelmektedir(8).



Şekil 4.15. Soğuk kireç – soda metodu ile sertlik ve aynı zamanda demir ve mangan giderilmesi sistemi

4.5.6. Koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme

Koagülasyon, flokleştirme ve çökeltme son filtrasyondan önce, fakat havalandırma, temas filtresi ve kimyasal oksidasyon gibi işlemlerden sonra yapılır. Özellikle kireç işlemine tabi tutulan arıtlarlarda çökeltme havuzu filtrelele çok yardımcı olmaktadır. Bazı koagülasyon maddeleri de kullanılmak şartıyla, klâsik tip çökeltme havuzlarında suyu 1-2 saat bekletmek manganı çökeltmek için yeterli olabilir. Bazen, pıhtılaştırıcı madde ilâve edilmediği takdirde manganı 12-24 saatte çökeltmek ancak mümkün olabilir.

Pıhtı yataklı ve pıhtı sirkülasyonlu hızlı çökelticiler, eski oksit pıhtılarının katalitik yardımından dolayı, daha da etkili olmaktadır. Manganın yüksek oksitleri çözeltideki manganı katalizör olarak etkilemektedir.

Manganın giderilmesinde, çökeltme havuzlarının yeri, filtrelele oranla daha az etkili olduğundan, pıhtı yataklı veya pıhtı sirkülasyonlu hızlı çökeltmelere ancak manganla birlikte kireç-soda metodu ile yumuşatma da yapılacağı zaman gidilmelidir. Eğer çift pompaj istenmiyorsa veya manganın hava ile temas etmeden giderilmesi gerekiyorsa o zaman koagülasyon, flokülasyon, çökeltme ve filtrasyon işlemleri kapalı kazanlarda, basınç altında yapılır. Kapalı sistemlerde bekleme süresi 5 - 60 dakika kadar alabilir.

Çok ince olan kolloidal mangan pıhtılarının koagülasyonu pH 7,4 - 8,3 arasında iken bile kolay değildir. Bunların koagülasyonunda şap, demir sülfattan daha etkili ise de en iyi ve hızlı sonuç polielektrolitler ile birlikte şap kullanmak suretiyle alınmaktadır.

Koagülasyonla mangan giderimi işlemi için fosfat bileşikleri de kullanılmaktadır. Fosfat bileşikleri sudaki çözünmüş manganı bağlayarak asılı halde tutulmasını sağlar. Ayrıca manganın bırakabileceği lekeleri önlemekte ve suyun berraklığını koruyarak çözünmüş olan manganı ortaya çıkarmaktadır. Koagülasyonla mangan gideriminde fosfat bileşiklerinin kullanılması pH 5-8 arasında etkili bir yöntemdir. Her ne kadar bu yöntem çok pahalı olmasa da kullanım alanı sınırlıdır. Çünkü mangan derişiminin düşük seviyelerde olduğu sular için uygundur. Bu yöntemde mangan tamamiyle

sudan uzaklaştırılmamakta bu nedenle de sularda metalik bir tat kalabilmektedir. Çok fazla fosfat bileşiklerinin kullanılması ise sularda kayganlık hissine sebep olacaktır. Ayrıca fosfat bileşikleri yüksek sıcaklıklarda dayanıklı değildir. Örneğin; sular ısıtıldığında ya da kaynatıldığında bu bileşikler bozunarak etkisiz hale geleceklerdir. Diğer taraftan yüzey sularında besin seviyesini artırıcı yönde katkısı vardır. Özellikle suların iyileştirilmesinden sonra, sudaki fosfat miktarının limit değerleri, aşmaması gereken yerlerde bu yöntemin kullanılması önerilmez(8).

4.5.7. Filtrasyon

Havalandırıcılar, temas filtresi ve çökeltme havuzlarında tutulamayan manganın giderilmesi için filtreler kullanılır.

Bu iş için klasik, hızlı kum filtreleri oldukça kullanışlıdır. Ancak süzme hızları 5 m/saat'i geçtiği takdirde tutulan çamurlar kumun 30 cm kadar derinine işleyebilir. Bu yüzden 5 m/saat'ten yukarı hızlara, pilot çalışma yapmadan gitmek doğru değildir. Böyle bir çalışma sonucu süzme hızları 4-10 m/s arasında seçilebilir. Süzme yatağı olarak kum, çakıl veya antrasit kullanılabilir. Filtreler de, temas filtreleri gibi olgunlaşarak, mangan giderilmesinde katalizör rolü oynayabilmektedir.

Kapalı filtrelerde, havasız yıkama suyu hızı antrasit yataklarda 20-25 m/s, kum yataklarda 25-30 m/s arasında seçilebilir. Açık hızlı filtrelerde daha yüksek yıkama hızları uygulanabilir ve bu hızlar antrasit yataklarda 30-35 m/s, kum yataklarda ise 35-50 m/s'a ulaşır. Filtre kumunun iri taneli (efektif çap 0,7-1,0 mm) olması tercih edilmelidir. Açık veya kapalı tip filtrelerin her ikisi de uygundur.

Ham su, havalandırma, oksidasyon, pH ayarı ve çökeltme gibi işlemlere sokulduktan sonra, hızlı filtre yerine yavaş kum filtresinden de geçirilebilir. Yavaş filtreler de çok az olmakla beraber halâ mangan gideriminde kullanılmaktadır. Ancak yavaş filtrelerin, çabuk tıkanmaları nedeniyle, fazla mangan içeren sularda kullanılmaları zordur. Buna rağmen, kırsal bölgelerde bulunan küçük tesislerde konstrüksiyonunun basitliği, kalifiye işçiye ihtiyaç göstermemesi ve bakteriyolojik yeterliğinin yüksek olması sebebiyle kullanılabilmektedir.

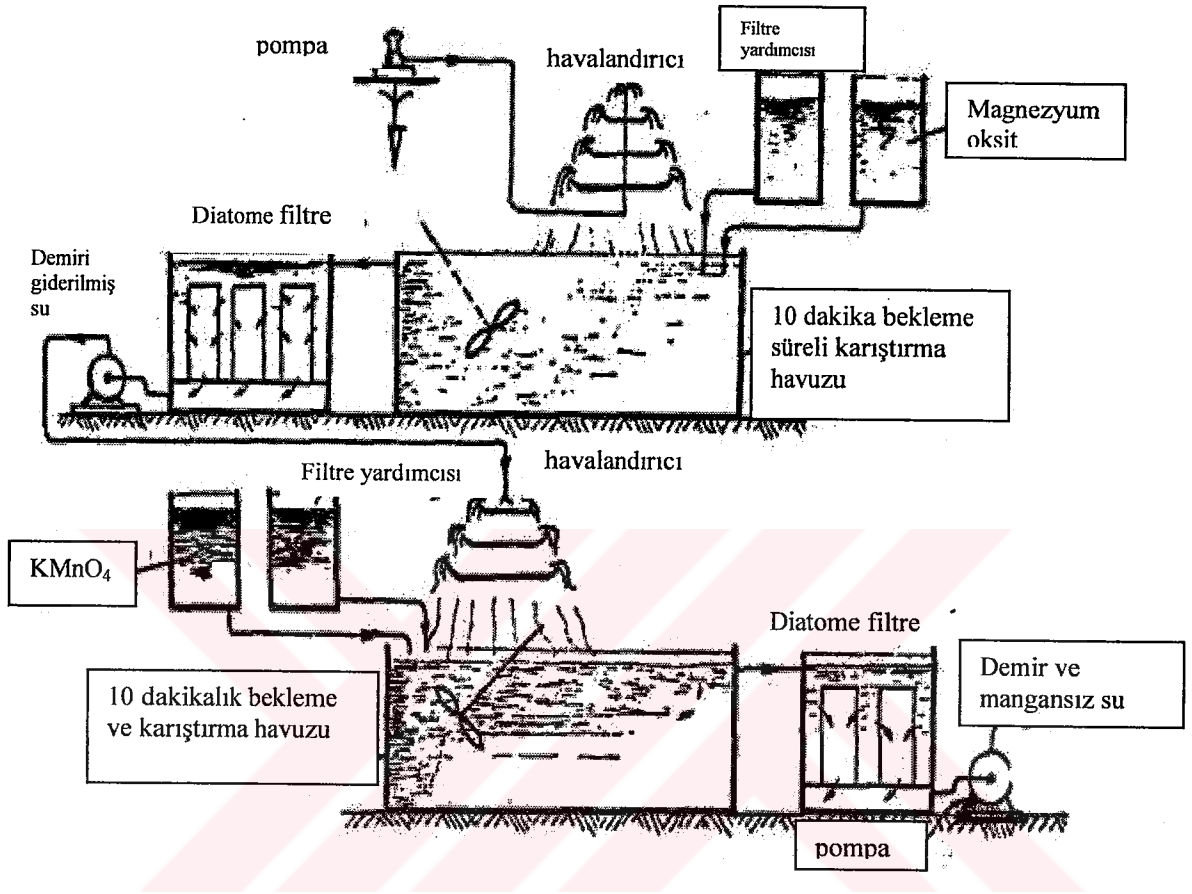
Mangan giderilmesinde oksidasyon, çökeltme ve filtrasyonun rolünü araştıran çalışmalar göstermiştir ki manganın büyük kısmı havalandırma ve filtrasyonla giderilmektedir(8).

4.5.7.1. Mangan giderilmesinde diatome filtreleri

Diatome filtrelerin demir gidermede çok iyi sonuç vermesi üzerine yapılan araştırmalar diatome - toprak filtrelerinin mangan giderilmesinde de pratik ve ekonomik olduğunu göstermiştir. Sadece manganlı sularda filtrelerin daha sık temizlenmesi gerekmektedir. Neticede, havalandırma, 10 dakikalık bekletme ve diatome filtrasyonundan oluşan işlem dizisinin yeterli sonuç sağladığı görülmüştür. Bu sistemde aynı zamanda hem mangan hem de demir içeren sulara öncelikle MgO verilerek demirin oksitlenmesi, ondan sonra da $KMnO_4$ ilave edilerek manganın oksitlenmesi sağlanır (Şekil 4.16). Amaç, mangan pıhtılarını, dolgu maddesi (diatome toprağı) ile birleştiği zaman geçirgen bir yatak teşkil edecek şekilde meydana getirebilmek, böylece filtrasyonu hem kolaylaştırmak hem de filtrenin çabuk tıkanmasını önlemektir. pH derecesinin işlemler üzerindeki etkisi fazla değildir. Bu sistem 5,0 ppm ve daha fazla mangan içeren suların arıtılmasında uygun sonuçlar vermektedir. Doğal alkaliliği çok düşük olan sulara biraz soda ilavesi gerekmektedir(8).

Farklı filtre ortamlarında çalışarak, sulardaki çözünmüş manganın giderimi konusunda yapılmış olan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar şunlardır:

Larry Braul tarafından 1997 yılında yapılan çalışmada yüksek miktarda çözünmüş organik madde içeren sularda bulunan mangan, dört ayrı arıtım yöntemiyle giderilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada başlangıçtaki mangan derişimi 1,5 mg/L olan işlenmemiş su çeşitli filtre ortamlarından geçirilmiş ve arıtım sonucu giderilen mangan miktarları % olarak Çizelge 4.6'da verilmiştir. Elde edilen bu veriler ham sudan mangan giderimi için en fazla verimin, suyun öncelikle yavaş kum filtrelerden daha sonra da yatak malzemesi granüle aktif karbon olan filtrelerden geçirilmesiyle elde edildiğini göstermektedir(19).



Şekil 4.16. Demirin magnezyum oksit ve dolgu maddesi, manganında potasyum permanganat ve dolgu maddesi kullanılarak diatome filtrelerle, kademeli şekilde giderilmesi

Çizelge 4.6. Dört ayrı arıtım işlemi sonucu işlenmemiş sudan giderilen % mangan miktarları

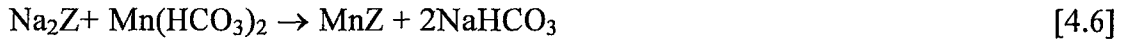
Arıtım Yöntemi	1		2	3			4
	Yavaş Kum Filtre	Granüle Aktif Karbon İçeren Filtre	Mangan Green Sand Filtre	Klorlama	Hızlı Kum Filtre	Granüle Aktif Karbon İçeren Filtre	Klorlama ve Granüle Aktif Karbon İçeren Filtre
Mangan	% 10	% 80	% 0	% 0	% 0	% 50	% 0

1990 yılında William R. Knocke ve çalışma arkadaşları $MnO_x (s)$ kaplı filtre sisteminde mangan giderimi konusunda çalışarak, değişen ortam koşullarında filtrelerin adsorplama kapasitelerini belirlemişlerdir. $MnO_x (s)$ kaplı filtre sisteminde pH'nın 5,5-8,5, Mn (II) derişiminin 0,1-1,0 mg/L, yüzeydeki $MnO_x (s)$ derişiminin 1,0-60,0 mg Mn ve suya verilen HOCl dozajının 0-8 mg/L olduğu farklı filtre ortamlarında çalışmışlar ve sonuçta bu filtrelerin Mn (II) iyonlarını adsorplama kapasitelerinin pH'nın ve ortamdaki serbest klor miktarının bir fonksiyonu olarak değiştiğini belirlemişlerdir(20).

Dr. Anne Camper 1999 yılında yaptığı bir diğer çalışmasında ise Montana'daki su kaynaklarında bulunan çözünmüş haldeki manganın giderilebilmesi için mangan oksit kaplı çakıllardan oluşan bir filtre ile ticari Greensand filtresi olmak üzere iki ayrı filtre ortamında çalışmış ve filtre ortamının farklılığının mangan giderimine etkilerini incelemiştir. Sürekli geri yıkamalı mangan oksit kaplı çakıllardan oluşan filtre yatağının mangan gidermede daha fazla etkili olduğunu görmüştür(18).

4.5.8. İyon değıştirme işlemi

Kasyon değıştirici maddeler bünyelerindeki sodyumu verip bunun yerine sudaki mangan iyonlarını alırlar.



Zeolitin yeniden canlandırılması tuz yardımı ile ve aşağıdaki formüle göre olur.



Kasyon değıştirici madde yatağından ham suyun geiş hızı 17,0 m/saat'e ulaşabilir. Ters yıkama hızları da aşağı yukarı bu değerdedir.

Suda daha çok çözünen Mn^{2+} şeklindeki mangan iyonu, ferro iyonu gibi kolayca oksitlenip Mn^{4+} şekline geçemediğinden, reçine içinde katılaşp onu kullanılamaz hale getirmez. Hem demir hem mangan içeren sularda demirin havalandırma ve filtrasyonla tutulması, geri kalan manganın ise reçineler yardımı ile alınması

önerilmektedir.

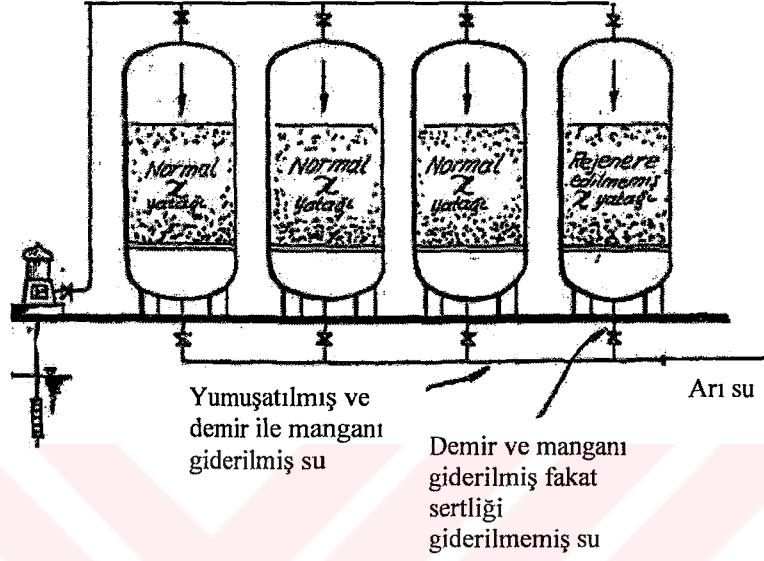
Suyun demir, mangan ve sertliğinin aynı anda, bir arada giderilmesi işlemi genellikle, toplam sertliği demir miktarının, ppm cinsinden, 10 katı kadar olan ve demir miktarı da 10 ppm'i geçmeyen sulara uygulanmaktadır. Genellikle artılmış su sertliğinin 7-8 Fransız derecesinde yani, 70 - 80 ppm olması istenir. Katyon değiştirme sistemlerinde bunu sağlamak için suyun bir kısmı katyon değiştiricilerinden geçirilerek demir, mangan ve sertliği tamamen giderildikten sonra uygun oranda ham su ile karıştırılarak istenilen sertlik ayarlanır. Bu halde bitmiş suyun içinde bir miktar demir ve mangan kalmış olacaktır. Bunun da kalmaması istenirse, katyon değiştiriciden geçirilmeyen by-pass suyunun havalandırma ve filtrasyon v.b. işlemlerle demir ve manganından arıtılması gerekir, veya iyon değiştirici maddelerin kendilerine has özelliklerinden faydalanılarak, sadece katyon değiştirme sistemi ile yerine getirilir. İyon değiştiriciler kalsiyum ve magnezyuma tamamen doydukları anda demir ve mangan iyonlarına henüz doymamış halde bulunurlar. İşte bu özellik sayesinde, kalsiyum ve magnezyuma doymuş bir reçine üzerinden geçen ham suyun demir ve manganı tamamen tutulduğu halde kalsiyum ve magnezyumu, yani sertliği, olduğu gibi kalır. Demir ve mangansız bu sert su, normal reçine üstünden geçirilip demir, mangan, kalsiyum ve magnezyumu giderilen su ile uygun oranda karıştırılarak demir ve mangansız, 70-80 ppm sertliğinde bir su elde edilmiş olur.

Katyon değiştirme maddesi kalsiyum ve magnezyum iyonlarını alamaz hale geldiği zaman tuza gereksinim duyar. Onun için yukarıdaki işleme tuza acıkma işlemi denmektedir. Tuza acıkma işleminde Şekil 4.17' de görüldüğü gibi en az 4 adet katyon değiştirici kazan bulunmalı ve bunlar sıra ile tuza acıkmış şekle sokularak, yani geç rejenere edilerek, işletme yürütülmelidir(8).

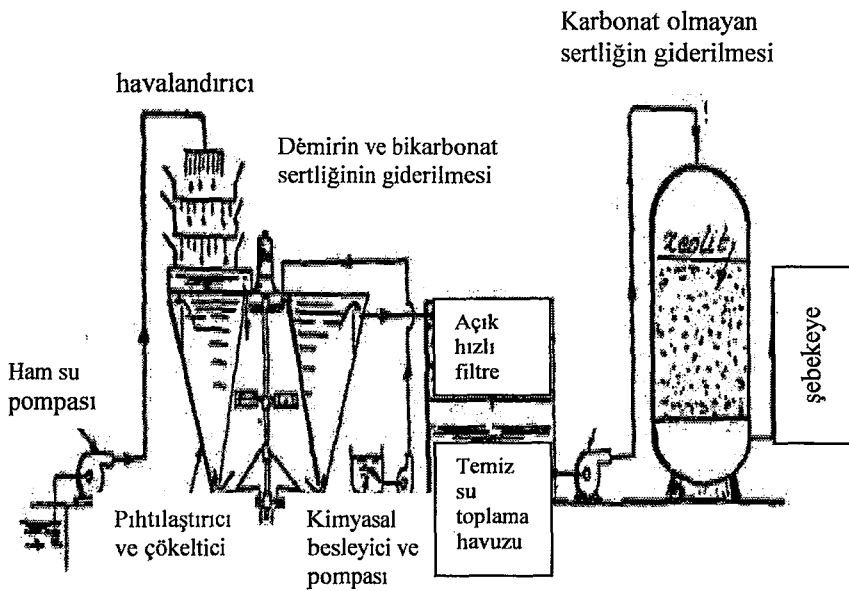
4.5.9. Kireç – zeolit işlemi

Bu sistem atılması güç olan organik veya kolloidal demir ve manganı gidermeye elverişlidir. Şekil 4.18' den görüleceği gibi, bu işlemde oksidasyon için havalandırma, karbonat sertliği için kireçle soğukta yumuşatma, pıhtılaşma için hızlı çökeltici,

pıhtıların tutulması için filtre ve karbonattan kaynaklanmayan sertliğin (sülfat sertliği) giderilmesi için de zeolit kullanılmaktadır(8).



Şekil 4.17. Demir ve mangansız uygun sertlikte su elde etmek için uygulanan tuza acıktırma işlemi



Şekil 4.18. Kireç-zeolit kombinasyonu ile demir, mangani ve sertlik giderilmesi

Sonuç olarak iyon değiştiriciler de, az miktardaki manganın giderimi için kullanılabilecek bir yöntemdir. Bu yöntemde sulardaki mangan sodyum bakımından zengin bir reçine ortamı kullanılarak giderilmektedir. Burada sudaki mangan iyonu, sodyum iyonu ile yer değiştirmektedir. İyon değiştiricide giderilebilecek mangan miktarı suyun sertliğine ve pH'ına, mangan derişimine, kullanılan iyon değiştirici reçinesine yada zeolite, rejenerasyonun çeşidine ve geri yıkamanın kontrollü olarak yapılmasına bağlıdır. Bu yöntem, $\text{pH} > 6,7$ ve suyun sertliğinin $< 350 \text{ mg/L}$ arasında olduğu durumlarda etkilidir. Bu yöntemle sulardan mangan giderilirken, belirli bir süre geçtikten sonra uzaklaştırılan mangan miktarı arttıkça sistemin iyon değiştirme kapasitesi azalacağından, reçine yatağı belirli aralıklarla mutlaka temizlenmelidir. Aksi takdirde istenilen spesifikasyonlara uygun olarak mangan giderimi yapılamaz. Bu metotta sodyum içeren reçine yerine ara sıra potasyumca zengin reçine ortamları da kullanılabilmektedir(12).

4.5.10. Geciktirme işlemleri

1960 yılında, Amerika Birleşik Devletlerinde, 40 dan fazla belediye, suyuna bazı maddeler karıştırmak, manganın tesiste çökmesini önlemiştir. Bu çalışmalar, manganın çökmesinin geciktirilmesi veya manganın stabilizasyonu denilen işlemin kızıl kahve - siyah su derdini ortadan kaldırdığını göstermiştir.

Geciktirme veya stabilizasyon işlemi, suya polifosfat ve sodyum silikat ilavesi ile gerçekleştirilmektedir. En çok önerilen madde polifosfatlardır. Polifosfatlar sudaki çok küçük mangan oksit parçacıkları tarafından çekilirler. Böylece oksit parçasıyla birleşen fosfatlar, bu oksit parçacıklarının birbirleriyle birleşerek çökelebilecek parçalar haline gelmesini önler.

Fosfat miktarının mangan miktarına oranlı olması gerekir. Alkalilik ve pH derecesi normal olan sularda 1 ppm mangan için 2 ppm fosfat kullanılmalıdır. Şayet pH derecesi 8'den yüksek ise veya kırılma-noktası klorlaması uygulanmakta ise bir kısım mangan için dört kısım fosfat kullanılmalıdır. Eğer demir ve manganın

toplamı 1 ppm den az ise o durumda fosfat dozu 2 ppm' den aşağı olmamalıdır.

Fosfat manganın oksidasyonunu önleyemez. Manganlı sularda, fosfatların ham suya karıştırıldıkları yer pek önemli değildir, öyle ki bir kaç tesiste su havalandırılıp, pıhtılaştırılarak süzildikten sonra fosfat ilave edilmiş yine mangan stabilizasyonu sağlanmıştır. Gerekli miktar fosfat harcandıktan sonra stabilize edilebilecek mangan miktarını tam olarak hesaplamak teorik bakımdan imkânsızdır. Fakat sularda stabilize edilecek ekonomik mangan konsantrasyonu genellikle 2-5 ppm kadardır.

Eğer borular, daha önceden çökelmiş eski oksit pıhtıları ile kısmen dolmuşsa, bir veya iki hafta ham suya en az 4/1 oranında fosfat karıştırılmalı ve zaman zaman musluklar açılarak eski çökeltiler temizlenmelidir. Sıcaklık, alkalilik, pH ve CO₂ miktarları düşük olduğu zaman polifosfat işlemi kısmen daha başarılı olmaktadır.

İlk defa 1929 yılında, ham kuyu suyuna, havalandırma ve klorlamadan önce sodyum silikat ilave edilerek mangan stabilizasyonu sağlanmıştır. Silikatlar da mangan parçacıklarına yapışarak onları negatif yükle yüklemekte ve böylece birbirleri ile birleşmelerini önleyerek çökelmelerini geciktirmektedir.

Geciktirme işleminde manganın çökmesini çok uzun zaman ertelemek mümkün değildir. Bu sebeple bu gibi tesislerde suyu depolarda uzun süre tutmak doğru olmaz ve tesisin devamlı olarak çalışması gerekir. Su sistemde ne kadar az bekletilirse o kadar iyi sonuç alınır. Kısa süreli terfilerde olduğu gibi, depoları doldurup uzun süre aynı suyu kullanmaya gidildiği takdirde, çökelmeyi iyice geciktirmek için fosfat veya silikat dozlarını da çok artırmak gerekir ki bu da ekonomik olmaz(8).

Sulardaki manganın giderimi konusunda yapılmış olan çalışmalarda alternatif oksidan maddeler kullanılmış, farklı filtre ortamlarında çalışılmış ve pH'nın, sıcaklığın, konsantrasyonun çalışılan koşullarda oksidasyon kinetiğini nasıl etkilediği incelenmiştir. Bunların yanı sıra biyolojik metotlarla da mangan giderimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Biyolojik metodun, kimyasal madde gerektirmemesi, kısa sürede sonuç alınabilmesi, geri yıkamaya ihtiyaç olmaması, minimum proses kontrole ihtiyaç duyulması ve biyofilmlerin güvenilir bir

Çalışma sağlaması gibi pek çok avantajları vardır.

1994 yılında Dr. Mohd Azraai Kassim, sürekli geri dönüşlü akışkan bioreaktörlerde çalışmış; granit, kireçtaşı ve (kireçtaşı + basınçlı havalandırıcı) gibi farklı reaktör ortamlarında ve farklı akış hızlarında, ortamdaki mangan bakterilerinin varlığında manganın ne kadar uzaklaştırılabildiğini belirlemiştir. Giderilen mangan miktarının ortamdaki mangan bakterilerinin miktarıyla doğru orantılı olarak değiştiğini gözlemlemiştir. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında çözünmüş mangan iyonlarını ihtiva eden su eşme tipi havalandırıcılarda havalandırıldıktan sonra granit yapıdaki biyolojik reaktöre 150, 250 ve 350 L/gün akış hızında verilmekte buradan da 115 mm kalınlığındaki kum filtreden geçirilmektedir. Çalışmanın ikinci aşamasında çözünmüş mangan iyonlarını ihtiva eden su yine eşme tipi havalandırıcılarda havalandırıldıktan sonra kireçtaşı içeren biyolojik reaktöre 150, 200, 350 ve 400 L/gün akış hızında verilmekte buradan da 160 mm kalınlığındaki kum filtreden geçirilmektedir. Çalışmanın son aşamasında ise eşme tipi havalandırıcıya ek olarak havalandırma tankının tabanından 25 mm yukarıya yerleştirilen basınçlı havalandırıcılar yardımıyla dakikada 850mL hava gönderilerek su havalandırılmakta ve daha sonra kireçtaşı içeren biyolojik reaktöre 150, 200, 300 ve 350 L/gün akış hızında verilmekte buradan da 160 mm kalınlığındaki kum filtreden geçirilmektedir. Biyolojik reaktörde gerçekleştirilen bu üç ayrı çalışma sonunda giderilen mangan miktarları izelge 4.7'de verilmektedir. Yapılan alışmalar sonucunda farklı akış hızlarında reaktör ortamının granit olması durumunda verim % 15,39-25, kireçtaşı olması durumunda ise havalandırma yöntemine bağlı olarak % 16,67-60,00 yada % 12,5-40,00 arasında değişmektedir. Bazı akış hızlarında verimin düşük olması, bu şartlarda biyolojik reaktördeki mangan bakterilerinin sayısının az olduğunun bir göstergesidir. Bunların ışığında mangan giderimi için optimum akış hızı 200 L/gün olarak belirlenmiştir(21).

Çizelge 4.7. Biyolojik reaktörde giderilen % mangan miktarları

Reaktör Ortamı	Akış Hızı (L/gün)	% Giderilen Mangan
Granit	150	25,00
	250	15,39
	350	23,00
Kireçtaşı	150	40,00
	200	28,57
	350	60,00
	400	16,67
(Kireçtaşı + basınçlı havalandırıcı)	150	40,00
	200	28,57
	300	12,5
	350	22,22

4.5.11. Adsorban maddeler ile mangan giderimi

4.5.11.1. Sepiyolit

Sepiyolit lifli yapıda formülü $M_{98}Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ olan bir kil mineralidir. Tabiatta saf olarak da bulunabildiği gibi genellikle diğer minerallerle karışık halde bulunur ve bu minerallerin başında dolomit gelir.

Sepiyolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, bu mineralin teknolojik uygulamalarına baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Sepiyolit yapısı ısı muamelelere karşı hassastır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe

kaybedilir. Mineral ayrıca asitle muameleye karşıda duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen tahrip olabilir. Hem ısı hem de asit muameleleri, sepiyolitın yüzey özellikleri ve gözenek yapısı değiştirilebilir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (örneğin adsorptif, kolloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir. Sepiyolitın genleşme özelliği bulunmamaktadır.

Sepiyolit, adsorpsiyon özelliği nedeniyle katalizör maddelerin taşıyıcısı olarak, tarım ve böcek ilaçlarının taşıyıcısı olarak, sigara filtrelerinde ve pipo yapımında, atık su arıtımında, deterjan ve temizlik maddelerinde, madeni yağlar nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonlarında, baca gazı arıtımında adsorbent olarak kullanılmaktadır.

Sepiyolitlerin ortalama mikropor çapı 15 °A, mezeporların çapı ise 30-90 °A arasındadır. Teorik olarak sepiyolit için 400 m²/g dış yüzey ve 500 m²/g iç yüzey alanı saptanmıştır. Özgül yüzey alanı ve buna bağlı yüksek adsorpsiyon özelliğinden dolayı sepiyolit geniş kullanım alanına sahiptir. Çizelge 4.8’de kahverengi sepiyolitın kimyasal bileşimi görülmektedir(22).

Çizelge 4.8. Kahverengi sepiyolitın kimyasal bileşimi

Bileşenler	Kahverengi Sepiyolit (ağırlık %)
SiO ₂	57.10
TiO ₂	0.10
Al ₂ O ₃	1.47
Fe ₂ O ₃	0.68
MgO	24.55
CaO	0.25
Na ₂ O	0.09
K ₂ O	0.27
MnO	0.01
P ₂ O ₅	0.02
Igneous Loss	15.46

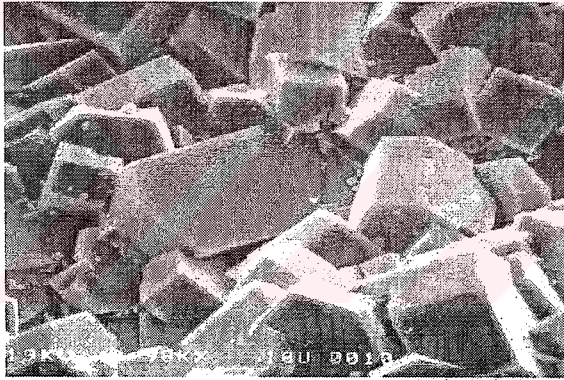
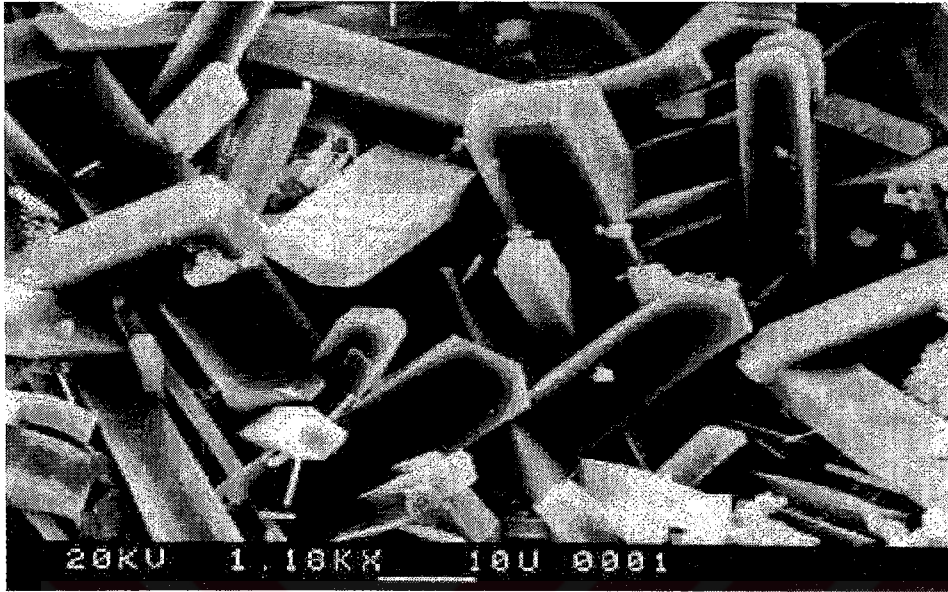
4.5.11.2. Klinoptilolit

Klinoptilolit'in latince anlamı eğik hafif taştır. Çünkü, monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir. Klinoptilolit dünyada en çok bulunan zeolitler arasındadır. Klinoptilolit mineralinin SEM görüntüleri Şekil 4.19'da görülmektedir.

Klinoptilolit 700⁰C ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir. Klinoptilolit'in kristal yapısı monoklinik'tir. Dört, beş ve altı elemanlı dört yüzlü halkaların oluşturduğu katmanlardan meydana gelir. Çizelge 4.9'da klinoptilolite ait bazı bilgiler verilmektedir.

Klinoptilolit, en çok bilinen değil ama en yararlı olan doğal zeolittir. Klinoptilolit, kimyasal elek, gas absorplayıcı, yem katkı maddesi, koku kontrol malzemesi ve su filtresi olarak içme ve akvaryum sularında kullanılmaktadır. Klinoptilolit, büyük gözenek hacmi, uçtaki sıcaklıklara dayanıklılığı, kimyasal olarak nötral anayapısı nedeni ile yukardaki uygulama alanlarına uymaktadır. Klinoptilolit uzun yıllardan beri yem katkı maddesi olarak, büyükbaş, domuz, at ve kümes hayvanlarında kullanılmaktadır. Yem içindeki mikroplar, küller ve mikroskopik parazitler tarafından üretilen toksinleri adsorplayarak yemlerin daha verimli olmasını sağlar. Aynı şekilde gerçek yiyeceklerde de denenmektedir.

Klinoptilolit, amonyak ve diğer toksik gazları sudan ve havadan kolaylıkla adsorplamaktadır. Bu nedenle sağlık nedenleri veya kokudan kurtulmak amacıyla filtre görevi görmektedir(23).



Şekil 4.19. Klinoptilolit mineralinin SEM görüntüleri

Çizelge 4.9. Klinoptilolite ait bazı özellikler

Kimyası	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3} \text{Al}_3 (\text{Al}, \text{Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Hidrate, sodyum, potasyum, kalsiyum aluminosilikat
Sınıfı	Silikatlar
Alt-sınıfı	Tekno silikat
Grubu	Zeolit
Renk	Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi
Parlaklığı	Camsı, inci gibi
Işık geçirgenliği	Saydam, yarısaydam

Çizelge 4.9. Klinoptilolite ait bazı özellikler (Devam)

Kristal sistemi	Monoklinik 2 / m
Sertliği	3.5 – 4 (yüzeyde daha yumuşak)
Özgül ağırlığı	2.2 (çok hafif)
Kullanımı	Kimyasal filtre, moleküler elek, kimyasal adsorban, su arıtma
Birlikte olduğu mineraller	Kalsit, aragonit, tenardit, hektorit, kuvars apofilite, opal, kil, pirit, halit, mordenit, heulandit, şabazit, analsim, erionit, terrerit, harmotome, dachiardite, filipsit ve çeşitli borat mineralleri

Çizelge 4.10. Mangan Giderme İşlemleri

Arıtma İşlemi	Oksidasyon İhtiyacı	Suyun Özelliği	Gerekli Üniteler	Gerekli pH Sınırı	Gerekli Kimyasallar	Açıklama
Havalandırma ve süzme	Var	Yalnız mangan var. Organik maddeler yok.	Havalandırma, süzme.	7' den yukarı	—	İşletmesi kolaydır; kimyasal madde kontrolü yok; arazi şartlarına uygun.
Havalandırma, çökeltme ve süzme	Var	Yalnız mangan var, önemli miktarda organik madde yok.	Havalandırma, çökeltme, kum filtresi.	7' den yukarı	—	İşletmesi kolaydır; kimyasal madde kontrolü yok.
Havalandırma, temas oksidasyonu, çökeltme, kum filtrasyonu	Var	Mangan organik maddeye gevşek şekilde bağlanmış, fakat ortamda fazla miktarda CO ₂ veya organik asit yok.	Kok, çakıl veya pirolisitli tabla tipi havalandırıcı, çökeltme havuzu, kum filtresi.	7,5-10 arası	—	Çift pompaj gerekir, kontrolü kolaydır.
Havalandırma, temas filtrasyonu	Var	Mangan organik maddeye bağlı fakat ortamda fazla organik asit yok.	Havalandırıcı, mangan kaplı kum, Birm veya ufalanmış pirolusitten yapılmış temas filtresi veya mangan zeolit filtresi.	7,5-10 arası	Kireç	Cebri havalandırma (kompresör veya kısma vanası ile) yapılmazsa çift pompaj zorunludur. Kontrolü kolaydır.
Temas filtrasyonu	Var fakat havalandırma ile değil	Mn organik maddeye bağlı fakat hiç CO ₂ veya organik asit yok.	Mn kaplı kum, Birm, kırılmış pirolusit veya mangan zeolitten yapılmış temas filtreleri	8,5' dan yukarı	Temas filtresi arada bir veya devamlı olarak Klor yada KMnO ₄ ile aktif hale getirilir.	Havalandırma gerektirmez.
Katalizör etkilemesi, havalandırma, çökeltme, filtrasyon.	Var	Organik madde ile bağlı halde mangan var.	Kapalı (batık) tip pirolusit temas filtresi, havalandırma, açık (damlamalı) tip temas filtresi ve kum filtresi	7' den yukarı	—	Havasız ilk kademede, katalizör etkisi ile, mangan mangano hidroksit haline dönüşür, sonra da oksitlenir.
Havalandırma, klorlama, çökeltme, kum filtresi	Var	Mn organik maddelere gevşek olarak bağlı	Havalandırma ve klorlama (veya yalnız klorlama), çökeltme havuzu, kum filtresi.	7-8	Klor veya potasyum permanganat	Ön havalandırma ile klor ihtiyacı düşürülebilir.

Çizelge 4.10. Mangan Giderme İşlemleri (Devam)

Havalandırma, kireç işlemi, çöktürme, kum filtrasyonu	Var	Ortamda organik maddelere bağlı mangan ile birlikte organik asitler de var.	Havalandırma, kireç verici ve karıştırma havuzu, çöktürme havuzu, kum filtresi.	8,5-10	Kireç	pH kontrolü gerekir.
Havalandırma, koagülasyon ve kireç işlemi, çöktürme, kum filtresi	Var	Organik maddeler ile bileşik oluşturmuş mangan ihtiva eden renkli ve bulanık yüzey suları.	Klasik arıtma tesisi (Havalandırıcı, koagülasyon, nötralizasyon, çöktürme havuzu, filtre)	8,5-9,6	Kireç veya klor	Komple bir laboratuvar gereklidir.
Zeolit yumuşatması (iyon değiştirme)	Yok	Suda çözülmüş oksijen bulunmayacaktır. Mn miktarı 0,5 ppm den az olmalıdır.	Klasik sodyum zeolit tesisi ile baypas suyunun arıtılması için mangan zeolit cihazı	6,5' dan yukarı	Yatak periyodik olarak tuz solüsyonu ile rejenere edilir.	İyon değiştirme ile sadece çözülmüş haldeki mangano bikarbonatlar giderilebilir. Bu sebeple havalandırma zararlıdır, yapılmaz.
Kireç işlemi, çöktürme, kum filtrasyonu.	Yok	Oksijen içermeyen, sadece mangan bikarbonat ihtiva eden yumuşak kuyu suyu.	Kireç besleyici, kapalı tip karıştırma ve çöktürme tankı, kapalı tip filtre.	8,1-8,5	Kireç	Oksijenle temas etmeden mangano karbonat olarak pıhtılaştırılır. Çift pompaj gerekmez.

5. SUDA Mn^{2+} TAYİNİ İÇİN ÖRNEK YÖNTEMLER

5.1. Alevsiz Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik Metot

Sularda bulunan mangan alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometrik metotla tayin edilebilir. Bu metot ile, $5\mu g/L$ ile $50\mu g/L$ arasında mangan ihtiva eden sular analiz edilebilir. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin grafit fırınına daha az veya daha fazla numune enjekte edilerek veya numune uygun oranlarda seyreltilerek uygulama alanı genişletilebilir. Yukarıdaki değerler $20\mu L$ enjeksiyona göre verilmiştir.

Bu deney metodunun temel ilkesi, metalik elementlerin uyarıldıklarında yayacakları ışının dalga boyundaki ışınları absorplaması esasına dayanır. Uyarılmış elementin yaydığı ışınlar aynı elementin temel haldeki atomlarını ihtiva eden alevden geçirildiğinde, alevde temel halde bulunan elementlerin konsantrasyonuyla orantılı olarak geçen ışının şiddetinde azalma olur. Katodu tayin edilecek olan elementten yapılmış bir oyuk-katot lambası tayin için gerekli olan ışını yayar. Numune bir sis halinde oksidant-yakıt alevine gönderilerek, oluşan metal atomları oyuk-katot lambasından yayılan ışın yolundan geçirilir. Bir monokromatör yardımıyla oyuk-katot lambasından ışınlar izole edilir ve bir fotosensitif cihaz yardımıyla ölçülür.

Su numunesinde çözünmüş mangani tayin için, su süzöldükten sonra asitlendirilir. Toplam mangan tayini için de, asitle muamele edildikten sonra süzölerek partiküler maddelerinden ayrılmış numune kullanılır. Numune, atomik absorpsiyon spektrofotometresinin grafit fırın kısmındaki grafit tüpe enjekte edildikten sonra kurutulur, kül edilir, atomlaştırılır ve $279,5\text{ nm}$ dalga boyunda absorbansı ölçölür. Deney çözeltisinin absorbansıyla mangan konsantrasyonları bilinen kalibrasyon çözeltilerinin absorbansları mukayese edilerek numunenin çözünmüş veya toplam mangan konsantrasyonu tayin edilir(24).

5.2. Persülfat Yükseltgemesi İle Spektrofotometrik Metot

Bu metot, sudaki çözünmüş manganın persülfat ile yükseltgendikten sonra spektrofotometrik tayinini kapsar. Metot 0,025-15 mg/L mangan içeren sulara ve atık sulara uygulanır. Uygulama aralığının üst sınırı numune seyreltilerek arttırılabilir.

Deneylerde ve çözeltilerin hazırlanmasında damıtık su veya buna eşdeğer saflıkta su kullanılmalıdır. Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıkta olmalıdır. Tayinler en az iki numune ile ve paralel olarak yapılmalıdır. Deneysel hata sınırları içinde birbirine uyumlu sonuçlar veren en az iki paralel tayinin aritmetik ortalaması sonuç olarak verilmelidir.

Bu yöntemde sudaki çözünmüş mangan gümüş nitratlı ortamda amonyum persülfat ile parmanganata yükseltgenir. Oluşan renk yaklaşık olarak 525 nm dalga boyunda spektrofotometre kullanılarak standard çözeltilerle karşılaştırılarak ölçülür(25).

5.3. Formaldoksım İle Spektrofotometrik Metot

Oksijenli sulara manganın büyük bir kısmı, mikroorganizmalarla birlikte çözünmemiş ve hümk asit kompleksleri halinde bulunur. Kuvvetli asidik veya oksijensiz sulara manganın tamamı çözünmüş haldedir. Bu yöntemde yüzey ve içme sularında bulunan toplam manganın (çözünmüş, süspanse ve organik bağlı mangan) formaldoksım spektrofotometrik metot ile tayini yapılmaktadır. Bu metot 0,01mg/L–5mg/L mangan derişimlerinin tayinine uygulanabilir. Mangan miktarı 5mg/L'nin üzerinde olan numunelerde mangan, uygun seyreltmelerden sonra tayin edilebilir.

Deney numunesine formaldoksım çözeltisi ilâve edilir ve oluşan portakal kırmızısı kompleksin, spektrofotometrede yaklaşık 450 nm dalga boyunda absorbanşı ölçülür. Asıltı veya organik bağlı mangan mevcut ise, manganı fomaldoksım ile reaksiyon veren forma dönüştürmek için ön işlemler gerekir. Mangan formaldoksım kompleksi,

pH 9,5-10,5 arasında kararlıdır ve oluşan renk mevcut mangan miktarı ile orantılıdır. Derişim–absorbans arasındaki ilişki 5mg/L derişime kadar doğrusaldır. Maksimum absorbans dalga boyu yaklaşık 450 nm (spesifik molar absorbsiyon katsayısı $1,1 \cdot 10^4$ L/mol.cm) de ölçölür(26).



6. DENEYSEL ÇALIŞMA

İncelenen literatürlerde, laboratuvarda sentetik olarak hazırlanmış çözeltilerdeki Mn^{2+} iyonunun hava ile oksidasyonu aşağıda verilen denklemlerden de görüldüğü gibi çok adımlı reaksiyon şeklindedir(27).



Reaksiyon hızı sabit basınçta,

$$-d[Mn^{2+}] / dt = k_1[Mn^{2+}] + k_2[Mn^{2+}][MnO_2] \quad [6.4]$$

denklemleri ile verilmektedir. Reaksiyon hızı çözeltideki Mn^{2+} konsantrasyonunun yanı sıra oksijenin kısmi basıncına ve pH' ya da bağlıdır. Bu bağlılık,

$$k_2 = k_3 [OH]^2 P_{O_2} \quad [6.5]$$

ile tanımlanmaktadır. Burada k_3 bir orantı katsayısıdır.

Yapılan deneysel çalışmalarda, havalandırma yöntemi kullanılarak laboratuvar ortamında hazırlanan farklı derişimlerdeki Mn^{2+} çözeltilerinin hava ile oksidasyonu sonucu Mn^{4+} haline dönüşümü incelenmiştir.

Kesikli sistemde farklı pH, derişim ve sıcaklıklarda çalışılarak ve gaz-sıvı temas etkinliğini artırmak amacıyla cam dolgu ilave edilerek oksidasyon verimleri hesaplanmıştır. Verimin yetersiz olması durumunda ve oksitlenme süresinin değişiminin gözlenmesi amacıyla reaksiyon katalitik olarak gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Böylece Mn^{2+} çözeltisinin havayla oksidasyonunda gerçekleşen kinetik değişimler izlenmiştir.

Değişik ortamlar için suda okside olmamış mangan miktarı uygun seyreltmeler yapıldıktan sonra TS 6289 ISO 6333 Formaldoksime İle Spektrofotometrik Metot

Standardı esas alınarak HACH marka DR 2000 model spektrofotometre cihazında tayin edilmiştir.

Üzerinde çalışılan Mn^{2+} çözeltileri, saf suda $MnSO_4 \cdot H_2O$ (mangan sülfat monohidrat) çözülerek üç farklı konsantrasyonda hazırlanmıştır. Asidik çözelti hazırlamak için seyreltik H_2SO_4 , bazik çözelti hazırlamak için de %20'lik Na_2CO_3 kullanılmıştır. Asidik ve bazik çözeltilerin yanı sıra nötr ortamda da deneyler gerçekleştirilmiştir.

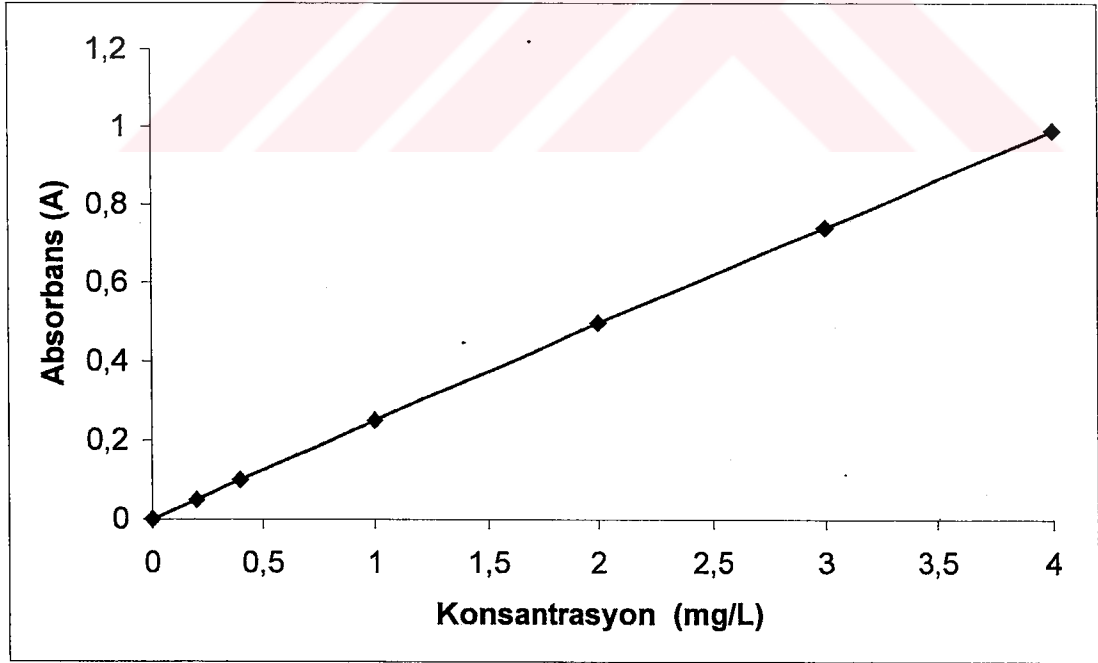
İlk olarak kalibrasyon eğrisinin hazırlanması amacıyla mangan standart çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için mangan sülfat monohidratın ($MnSO_4 \cdot H_2O$) 308 mg'ı suda çözülür ve 1000 mL'lik balona alınır. 10 mL 3M sülfürik asit çözeltisi ilave edilir, su ile ölçü çizgisine kadar tamamlanır ve karıştırılır. Bu standart çözeltinin 1 mL'si 0,1 mg Mn^{2+} ihtiva eder. Hazırlanan bu standart mangan çözeltisinin 50 ml $\pm$ 0,5 mL'si, 1000 mL'lik ölçülü balona alınır ve su ile işaret çizgisine kadar seyreltilir. Bir seri 50 mL'lik ölçülü balonlara hazırlanan bu mangan çözeltisinden 0, 10, 20, 30 ve 40 mL ilave edilir ve su ile ölçü çizgisine kadar tamamlanır. Bu kalibrasyon çözeltilerinin derişimleri sırasıyla 0, 1, 2, 3 ve 4 mg Mn^{2+} /L'dir.

Hazırlanan bu kalibrasyon çözeltilerine "Formaldoksim İle Spektrofotometrik Metot" standardı esas alınarak hazırlanmış 1 mL amonyum demir (II) sülfat çözeltisi ve 2 mL EDTA çözeltisi ilave edilir. Çözelti karıştırılır ve 1 mL formaldoksim çözeltisi ile 2 mL sodyum hidroksit çözeltisi hemen ilave edilir. Çözelti karıştırılarak 5-10 dakika bekletilir ve çözeltinin üzerine dikkatle 3 mL hidroksilamonyum klorür/amonyak çözeltisi ilave edilir ve en az 1 saat bekletilir.

Renk gelişiminden 1-4 saat sonra, çözeltilerin absorbensları (A) spektrofotometrede 450 nm dalga boyunda, tanık olarak saf su kullanılarak ölçülmüştür. Mangan derişimlerinin (mg/L) apsise, bunlara karşılık gelen absorbens değerlerinin ordinata işaretlenmesi ile Şekil 6.1' de görülen kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

Deneyisel çalışmada, üzerinde çalışılan deney numunesinin hacmi 250 mL' dir. Çalışılan her farklı ortam için havalandırma süresince çözeltide kalan Mn^{2+}

miktarlarının değişiminin takip edilmesi amacıyla deney numunesinden belirli zaman aralıklarında örnekler alınmıştır. Renk gelişiminin daha rahat izlenebilmesi, zamana karşı alınacak her bir örnek hacminin 50 mL olması ile mümkündür. Ancak toplam hacmin 250 mL olması sebebiyle zamana karşı alınacak olan bu örneklerin analiz sonuçlarını etkilememesi amacıyla (1:25) oranında seyreltme yaparak çalışmalara devam edilmiştir. Böylelikle hem daha uzun sürede daha fazla örnek alınabilmiş hem de alınan bu örnekler, üzerinde çalışılan deney numunesinin hacminde büyük değişikliklere sebep olmadan analizleri sonuçlandırmamızı sağlamıştır. Bu nedenle her bir örnek için 2 mL deney numunesinden alınmış ve 50 mL' ye seyreltilmiştir. Yapılan bu seyreltme oranına göre de hazırlanan kalibrasyon eğrisi 0-100 mg Mn^{2+} /L aralığı için değil de 0-4 mg Mn^{2+} /L aralığı için geçerli olup, deney süresince bu eğri yardımıyla elde edilen tüm değerler seyreltme oranı ile çarpılarak kullanılmıştır.



Şekil 6.1. Manganın formaldoksim ile spektrofotometrik tayini için kalibrasyon eğrisi

Bu çalışmada havalandırma yöntemi kullanılarak, sudaki Mn^{2+} iyonunun hava ile oksidasyonu sonucu MnO_2 haline dönüşümü incelenmiştir. Deneyde kesikli sistem ile çalışılmıştır. Bu doğrultuda üzerinde çalışmak amacıyla 75 mg/L, 50 mg/L ve 25 mg/L Mn^{2+} ihtiva eden üç değişik konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır.

Deneylein ilk aşamasında oksidasyon üzerine pH'ın etkisini araştırmak amacıyla hazırlanan farklı derişimlerdeki Mn^{2+} çözeltilerinde pH 8, 9, 10, 11 değerleri sağlanmış ve ortamın sıcaklığı ile gönderilen hava akış hızı sabit tutularak, alt kısmından hava üflemek suretiyle çözelti havalandırılmıştır. Hava debisi akış ölçer ile tespit edilmiş olup $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ ' dir. Sıcaklık için 20°C sabit değeri kullanılmıştır. Her bir durum için havalandırma süresi boyunca 5 dakikada bir alınan örneklerde okside olmamış Mn^{2+} miktarları ölçülerek dinamik veriler toplanmıştır. Toplam havalandırma süreleri uzun tutularak oksidasyonun tamamlanması sağlanmış; Çizelge 6.1, Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3' de görülen deneysel sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 6.1. Havalandırma sonucu dolgunsuz ve bazik çözeltilde kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T = 20^\circ\text{C}$)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	75,0	75,0	75,0	75,0
5	67,2	59,8	45,8	45,4
10	55,6	48,4	35,0	27,6
15	43,2	34,8	26,6	18,4
20	33,4	26,4	20,0	10,9
25	25,4	19,4	15,7	6,0
30	17,5	15,7	12,8	6,0
35	14,9	12,6	9,5	6,0
40	11,9	9,8	7,3	6,0
45	11,2	8,6	7,3	6,0
50	10,8	8,6	7,3	6,0
55	10,8	8,6	7,3	6,0
60	10,8	8,6	7,3	6,0
65	10,8	8,6	7,3	6,0

Çizelge 6.2. Havalandırma sonucu dolgunsuz ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T = 20^\circ C$)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	50,0	50,0	50,0	50,0
5	47,0	45,2	43,8	38,4
10	43,8	40,3	38,5	31,8
15	39,0	34,4	32,0	25,0
20	35,0	27,5	23,9	18,3
25	25	19,3	15,5	10,9
30	23,2	13,7	10,5	6,8
35	18,5	9,2	7,1	5,3
40	13,0	7,8	6,7	5,3
45	9,9	7,8	6,5	5,3
50	9,2	7,3	6,5	5,3
55	8,9	7,3	6,5	5,3
60	8,9	7,3	6,5	5,3
65	8,9	7,3	6,5	5,3

Çizelge 6.3. Havalandırma sonucu dolgunsuz ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T = 20^\circ C$)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	25,0	25,0	25,0	25,0
5	23,1	22,6	21,9	20,0
10	20,0	18,9	17,5	15,7
15	17,6	15,5	13,7	11,9
20	15,0	13,4	11,2	9,6
25	13,2	11,2	9,7	7,4
30	11,8	9,8	8,1	6,3
35	10,0	8,3	7,4	5,5
40	8,9	7,8	6,1	4,9
45	8,4	7,1	6,1	4,9
50	7,9	7,1	6,1	4,9
55	7,9	7,1	6,1	4,9
60	7,9	7,1	6,1	4,9
65	7,9	7,1	6,1	4,9

Deneylerin ikinci kısmında, asidik ve nötr ortamda gerçekleştirilecek olan oksidasyon işleminde meydana gelen değişikliklerin gözlenmesi amacıyla aynı miktarda ve aynı konsantrasyonda çözeltilerle çalışılarak, pH=3 ve pH=7 için deneyler tekrarlanmıştır.

Ortamın sıcaklığı ile gönderilen hava akış hızı sabit tutularak yapılan 65 dakikalık havalandırma sonucu dolgunsuz her bir çözeltide okside olmamış Mn^{2+} miktarları ölçülerek Çizelge 6.4' de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Havalandırma sonucunda dolgunsuz ve bazik olmayan çözeltide kalan $mg/L Mn^{2+}$ miktarları ($C_0 = 75 mg Mn^{2+}/L$, $T = 20 ^\circ C$)

$C_0, mg Mn^{2+}/L$	pH = 3	pH = 7
75	73,0	73,8
50	48,6	49,0
25	23,7	24,3

Yukarıdaki deney sonuçlarından görüldüğü üzere, asidik ve nötr ortamda oksidasyon işlemi yeterince gerçekleşmemektedir. Sadece bazik ortamda yapılan çalışmalarda uygun sonuçlar alındığından, deneyin bundan sonraki aşamalarında pH=3 ve pH=7 için deneyler yapılmamış, sadece pH=8-11 aralığında çalışılmıştır.

Deneylerin üçüncü aşamasında sıcaklığın oksidasyon hızı üzerine etkisini araştırmak amacıyla $75 mg /L Mn^{2+}$ içeren çözeltilerde sırasıyla sıcaklık $35 ^\circ C$ ve $45 ^\circ C$ ' ye ayarlanarak, sabit hava akış hızında yapılan havalandırma sonucu Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6' daki veriler elde edilmiştir.

Çizelge 6.5. Havalandırma sonucunda dolgunsuz ve bazik çözeltide kalan $mg/L Mn^{2+}$ miktarları ($C_0 = 75 mg Mn^{2+}/L$, $T = 35 ^\circ C$)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	75,0	75,0	75,0	75,0
10	54,9	48,0	35,0	27,1
20	33,0	25,9	19,6	9,9
30	16,8	15,1	12,2	6,0
40	11,3	8,9	6,9	6,0
50	10,0	8,0	6,9	6,0
60	10,0	8,0	6,9	6,0

Çizelge 6.6. Havalandırma sonucunda dolgusuz ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T = 45^\circ C$)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	75,0	75,0	75,0	75,0
10	55,2	48,3	35,3	27,5
20	33,6	26,4	20,0	10,3
30	17,4	15,5	12,5	6,3
40	11,7	9,3	7,1	6,3
50	10,8	8,2	7,1	6,3
60	10,8	8,2	7,1	6,3

Çizelge 6.5 ve 6.6' da verilen deney sonuçlarına bakılırsa, $35^\circ C$ ve $45^\circ C$ ' de elde edilen veriler, $20^\circ C$ ' de elde edilen verilere hemen hemen yakındır. Bu sonuçlar bize sıcaklığın yükseltilmesinin, ısıtmanın zahmetine değecek boyutta oksidasyon veriminde önemli bir artışa neden olmadığını göstermektedir. Bu sebeple deneyin bundan sonraki aşamalarında sadece $20^\circ C$ ' de çalışılmıştır.

Deneylerin dördüncü aşamasında yine aynı konsantrasyonlarda ve pH' sı 8-11 arasında değişen çözeltiler hazırlanmış, hazırlanan bu çözeltilerin içerisine gaz-sıvı temas etkinliğini arttırmak amacıyla ortalama çapı 10 mm olan küre şeklinde cam dolgu ilave edilmiştir. 250 mL çözeltiye 40 adet konulan bu cam malzemenin alt tarafından $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ debide hava verilerek yapılan 65 dakikalık havalandırma sonucu çözeltilerde kalan Mn^{2+} miktarları Çizelge 6.7, Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9' da verilmiştir.

Çizelge 6.7. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T = 20^\circ C$)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	75,0	75,0	75,0	75,0
5	61,3	51,2	44,2	38,6
10	50,2	42,4	31,1	23,8
15	38,9	30,8	23,4	12,5
20	29,7	21,3	17,6	8,7
25	21,6	16,4	12,8	4,7
30	14,8	12,8	9,5	4,7
35	11,5	10,3	6,2	4,7
40	10,3	7,1	6,2	4,7
45	8,9	7,1	6,2	4,7
50	8,9	7,1	6,2	4,7
55	8,9	7,1	6,2	4,7

Çizelge 6.8. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T = 20^\circ C$)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	50,0	50,0	50,0	50,0
5	41,2	39,8	36,9	29,4
10	34,6	31,4	29,1	20,6
15	28,9	26,9	20,9	12,8
20	21,3	19,8	15,5	9,3
25	15,9	12,5	10,3	4,0
30	13,0	9,2	5,5	4,0
35	9,5	6,3	5,5	4,0
40	7,8	6,3	5,5	4,0
45	7,8	6,3	5,5	4,0
50	7,8	6,3	5,5	4,0
55	7,8	6,3	5,5	4,0

Çizelge 6.9. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T = 20^\circ C$)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	25,0	25,0	25,0	25,0
5	18,4	16,9	14,2	12,0
10	15,9	14,3	12,1	10,3
15	12,4	11,2	9,1	7,2
20	9,8	8,5	6,9	6,0
25	8,1	7,1	6,0	3,5
30	7,5	5,3	4,2	3,5
35	6,5	5,3	4,2	3,5
40	6,5	5,3	4,2	3,5
45	6,5	5,3	4,2	3,5
50	6,5	5,3	4,2	3,5
55	6,5	5,3	4,2	3,5

Deneylerin son kısmında, yine aynı konsantrasyonlarda ve pH' sı 8-11 arasında değişen çözeltiler hazırlanmış, hazırlanan bu çözeltilerin içerisine deneylerin dördüncü aşamasında kullanılan cam dolgular ilave edilmiştir. Verimin yükseltilmesi ve oksidasyon üzerine katalitik etkilerin araştırılması amacıyla farklı miktarlarda mangan dioksit, sepiyolit ve klinoptilolit eklenmiş ve yapılan havalandırma sonucu çözeltilerde kalan Mn^{2+} miktarları Çizelge 6.10 - Çizelge 6.21' de verilmiştir.

Çizelge 6.10. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g MnO_2 / 250 mL çözelti, $T = 20^\circ C$)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	75,0	75,0	75,0	75,0
5	54,0	45,8	33,8	27,9
10	40,8	31,5	22,5	10,6
15	27,0	21,7	14,1	0,6
20	14,2	11,0	3,7	0,6
25	7,9	4,5	0,9	0,6
30	3,7	1,4	0,9	0,6
35	1,7	1,4	0,9	0,6
40	1,7	1,4	0,9	0,6

Çizelge 6.11. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g MnO_2 / 250 mL çözelti, $T = 20^\circ C$)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	50,0	50,0	50,0	50,0
5	38,3	36,8	30,1	24,8
10	29,8	24,1	18,9	11,3
15	19,1	13,7	10,9	6,5
20	11,0	8,9	5,7	1,0
25	6,2	4,3	1,4	1,0
30	2,5	1,9	1,4	1,0
35	2,5	1,9	1,4	1,0
40	2,5	1,9	1,4	1,0

Çizelge 6.12. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g MnO_2 / 250 mL çözelti, $T = 20^\circ C$)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	25,0	25,0	25,0	25,0
5	16,2	14,9	12,2	9,6
10	13,9	12,6	10,5	7,3
15	10	8,7	7,5	3,9
20	7,6	6,9	4,8	1,5
25	5,0	4,3	3,2	1,5
30	3,4	2,6	1,9	1,5
35	3,4	2,6	1,9	1,5
40	3,4	2,6	1,9	1,5

Çizelge 6.13. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75$ mg Mn^{2+} /L; 0,2 g MnO_2 / 250 mL çözelti, $T = 20$ °C)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	75,0	75,0	75,0	75,0
5	57,6	48,7	40,5	32,4
10	42,0	36,8	29,8	11,4
15	29,6	24,0	20,8	4,2
20	15,8	13,6	8,9	1,1
25	8,4	5,8	3,7	1,1
30	4,3	2,2	1,6	1,1
35	2,6	2,2	1,6	1,1
40	2,6	2,2	1,6	1,1
45	2,6	2,2	1,6	1,1

Çizelge 6.14. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L; 0,2 g MnO_2 / 250 mL çözelti, $T = 20$ °C)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	50,0	50,0	50,0	50,0
5	40,0	37,4	32,4	27,6
10	32,6	28,3	23,6	14,9
15	22,4	19,9	13,1	7,2
20	14,0	10,0	7,9	1,6
25	8,0	5,7	2,1	1,6
30	3,5	2,7	2,1	1,6
35	3,5	2,7	2,1	1,6
40	3,5	2,7	2,1	1,6

Çizelge 6.15. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25$ mg Mn^{2+} /L; 0,2 g MnO_2 / 250 mL çözelti, $T = 20$ °C)

t,dakika	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
0	25,0	25,0	25,0	25,0
5	18,0	15,7	13,9	10,9
10	14,7	13,2	11,0	8,4
15	11,0	10,0	8,9	4,7
20	8,7	7,9	5,5	2,0
25	7,2	5,1	4,0	2,0
30	3,6	2,8	2,4	2,0
35	3,6	2,8	2,4	2,0
40	3,6	2,8	2,4	2,0

Çizelge 6.16. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g klinoptilolit / 250 mL çözelti, $T = 20^\circ C$)

t, dakika	pH = 8	pH = 9	pH = 10	pH = 11
0	75,0	75,0	75,0	75,0
5	54,5	46,0	36,4	28,2
10	41,1	32,4	24,2	10,7
15	27,1	21,9	16,1	2,7
20	14,5	11,2	5,7	0,8
25	8,1	4,7	1,1	0,8
30	1,9	1,5	1,1	0,8
35	1,9	1,5	1,1	0,8
40	1,9	1,5	1,1	0,8

Çizelge 6.17. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g klinoptilolit / 250 mL çözelti, $T = 20^\circ C$)

t, dakika	pH = 8	pH = 9	pH = 10	pH = 11
0	50,0	50,0	50,0	50,0
5	38,8	37,0	31,0	25,2
10	30,2	24,9	19,6	11,5
15	20,1	14,2	11,7	6,8
20	12,0	9,0	6,0	1,2
25	6,8	4,6	1,6	1,2
30	2,8	2,1	1,6	1,2
35	2,8	2,1	1,6	1,2
40	2,8	2,1	1,6	1,2

Çizelge 6.18. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g klinoptilolit / 250 mL çözelti, $T = 20^\circ C$)

t, dakika	pH = 8	pH = 9	pH = 10	pH = 11
0	25,0	25,0	25,0	25,0
5	16,8	15,1	12,6	10,0
10	14,1	12,7	10,7	7,6
15	10,3	9,0	7,9	4,1
20	8,0	7,1	5,0	1,7
25	5,9	4,6	3,4	1,7
30	4,0	3,0	2,0	1,7
35	3,5	2,7	2,0	1,7
40	3,5	2,7	2,0	1,7

Çizelge 6.19. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_o = 75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g sepiyolit / 250 mL çözelti, $T = 20^\circ C$)

t, dakika	pH = 8	pH = 9	pH = 10	pH = 11
0	75,0	75,0	75,0	75,0
5	55,0	46,2	38,5	29,9
10	41,6	33,9	26,9	10,9
15	27,2	22,1	18,2	3,8
20	14,9	11,4	6,5	0,9
25	8,2	3,5	1,3	0,9
30	2,1	1,7	1,3	0,9
35	2,1	1,7	1,3	0,9
40	2,1	1,7	1,3	0,9

Çizelge 6.20. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_o = 50 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g sepiyolit / 250 mL çözelti, $T = 20^\circ C$)

t, dakika	pH = 8	pH = 9	pH = 10	pH = 11
0	50,0	50,0	50,0	50,0
5	39,1	37,2	31,8	26,2
10	30,8	25,9	20,9	12,6
15	21,1	15,7	12,2	7,0
20	12,8	9,1	6,4	1,4
25	7,1	4,9	1,8	1,4
30	3,0	2,3	1,8	1,4
35	3,0	2,3	1,8	1,4
40	3,0	2,3	1,8	1,4

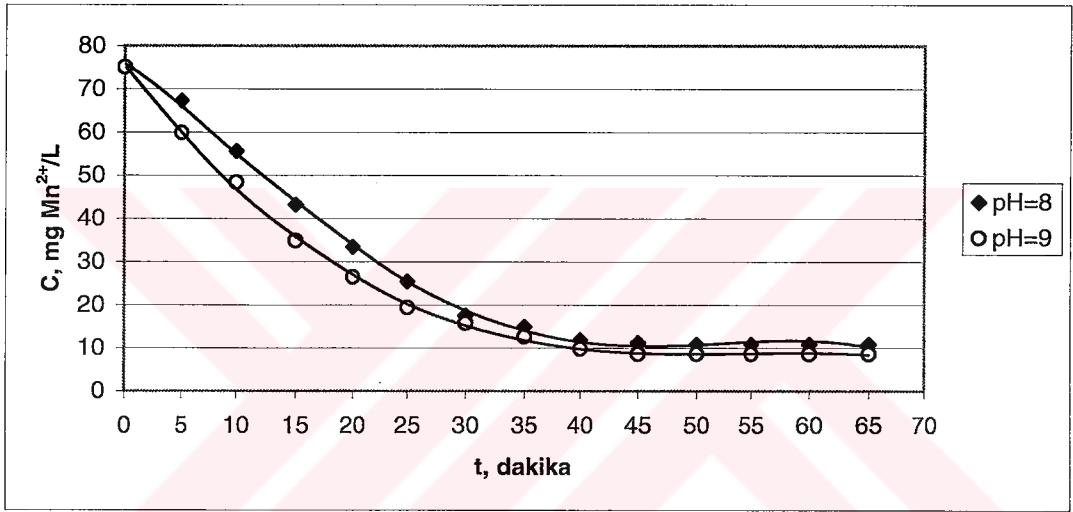
Çizelge 6.21. Havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_o = 25 \text{ mg } Mn^{2+}/L$; 0,5 g sepiyolit / 250 mL çözelti, $T = 20^\circ C$)

t, dakika	pH = 8	pH = 9	pH = 10	pH = 11
0	25,0	25,0	25,0	25,0
5	17,7	15,3	12,7	10,3
10	14,3	12,9	10,8	7,9
15	10,6	9,2	8,1	4,3
20	8,3	7,3	5,3	1,8
25	6,9	4,8	3,6	1,8
30	3,5	2,7	2,2	1,8
35	3,5	2,7	2,2	1,8
40	3,5	2,7	2,2	1,8

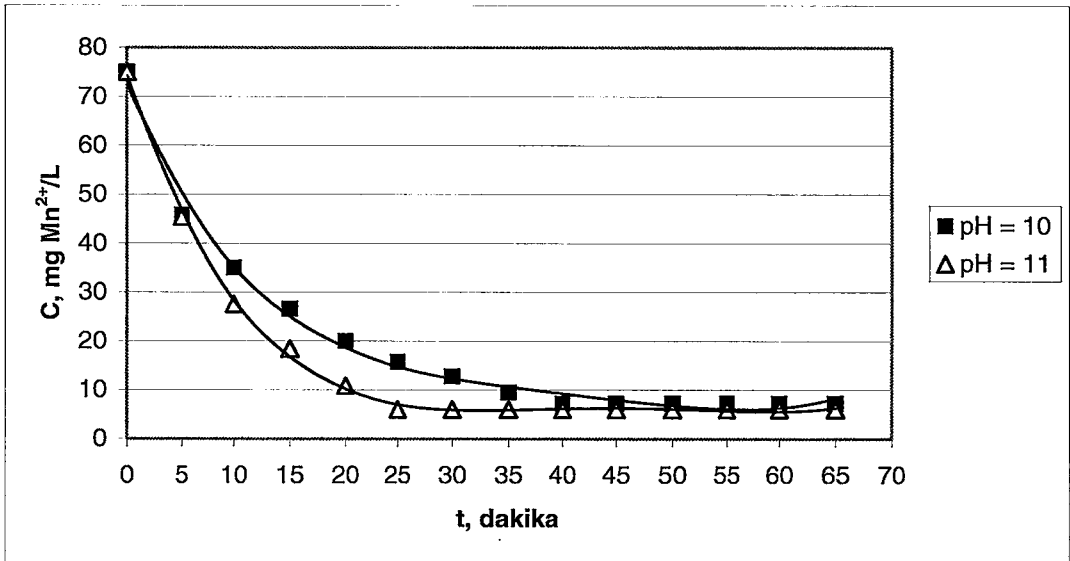
7. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

7.1. Oksidasyonun Zamana Bağlı Değişimi

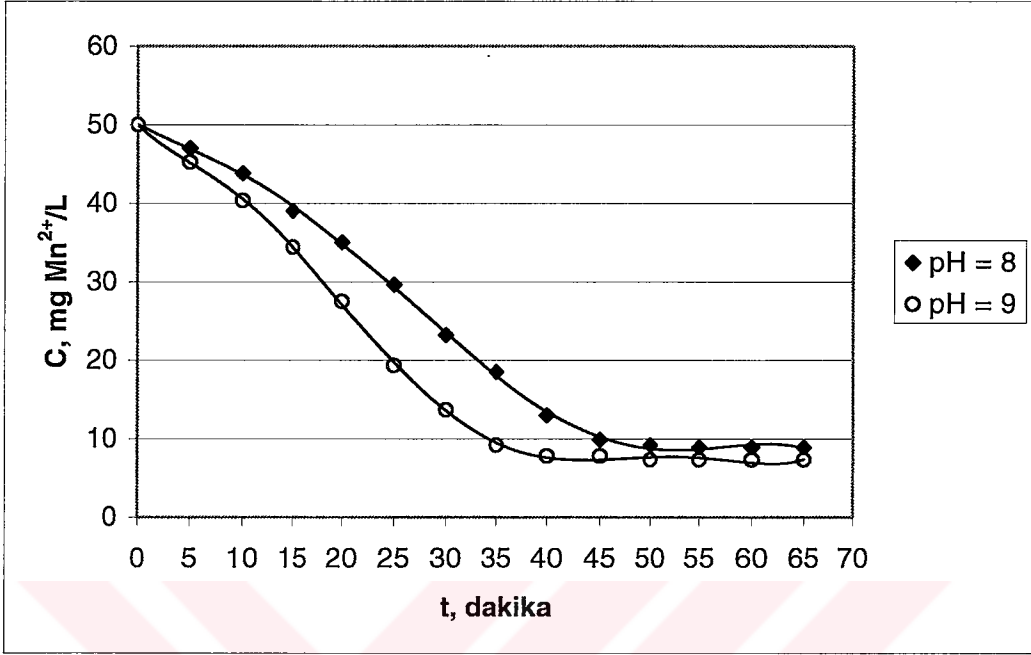
Deneyleerin ilk kısmında farklı derişim (75, 50 ve 25 mg Mn^{2+} /L) ve farklı pH değerlerinde (pH = 8-11) çalışılarak, Çizelge 6.2, Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4' de görülen deneysel sonuçlar elde edilmiştir. Bu deneysel sonuçlar zamana karşı grafiğe geçirilerek, Şekil 7.1- Şekil 7.6'da görülen eğriler elde edilmiştir.



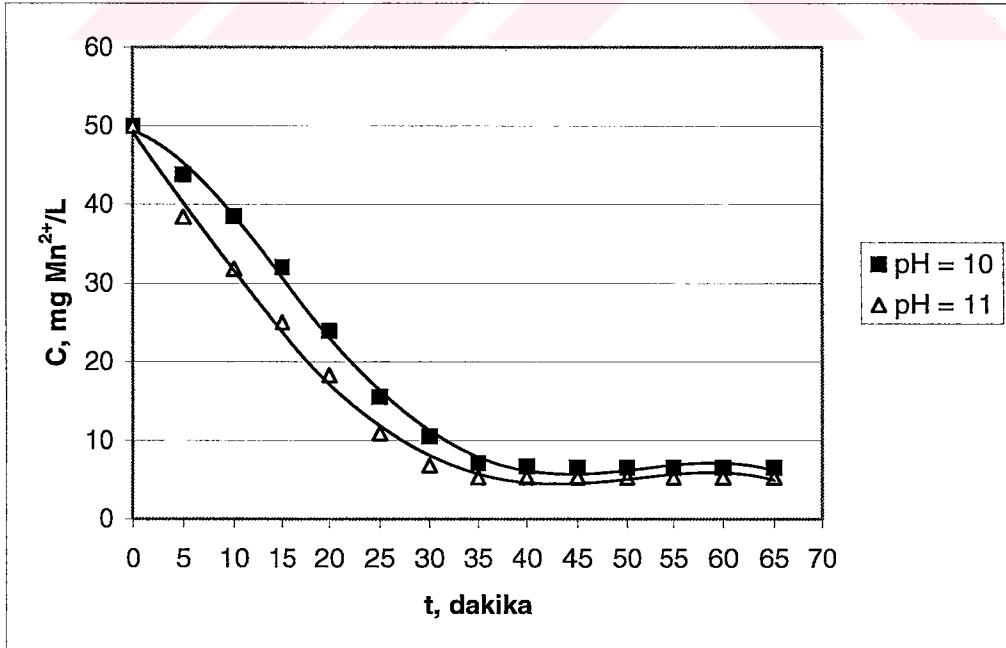
Şekil 7.1. Havalandırma sonucu dolgusuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75$ mg Mn^{2+} /L, pH=8-9, $T=20$ °C)



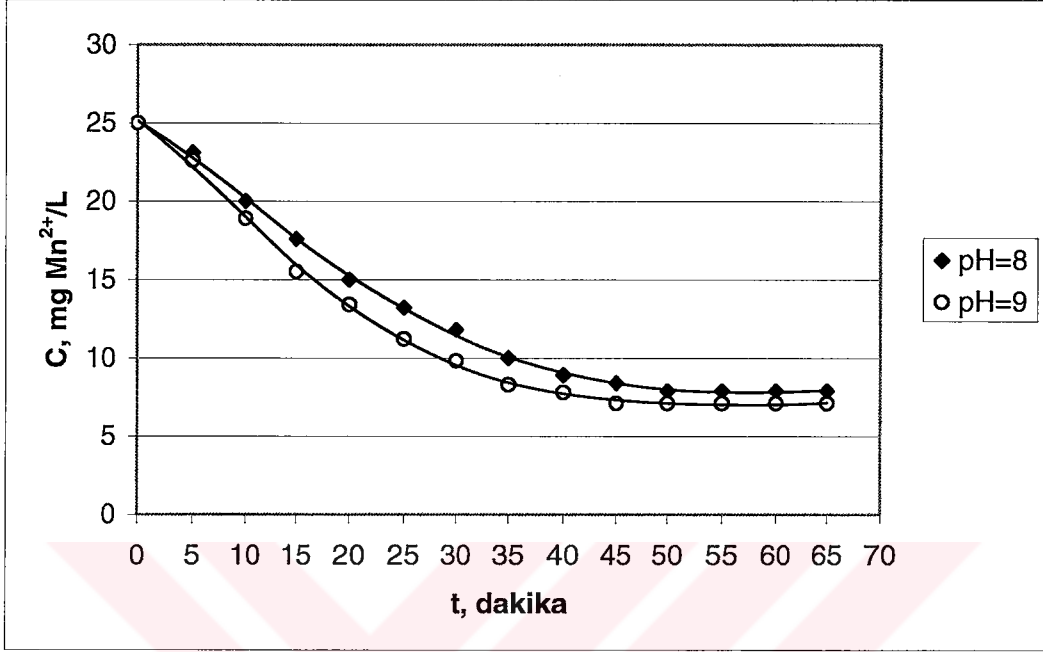
Şekil 7.2. Havalandırma sonucu dolgusuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75$ mg Mn^{2+} /L, pH=10-11, $T=20$ °C)



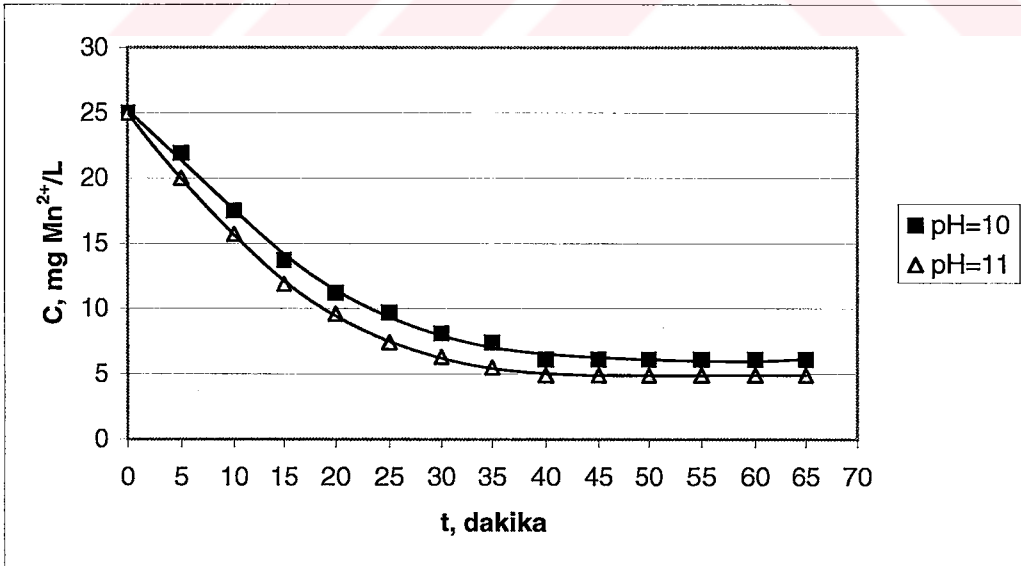
Şekil 7.3. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L, pH=8-9, $T=20$ °C)



Şekil 7.4. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L, pH=10-11, $T=20$ °C)



Şekil 7.5. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_o = 25$ mg Mn^{2+} /L, pH=8-9, $T=20$ °C)

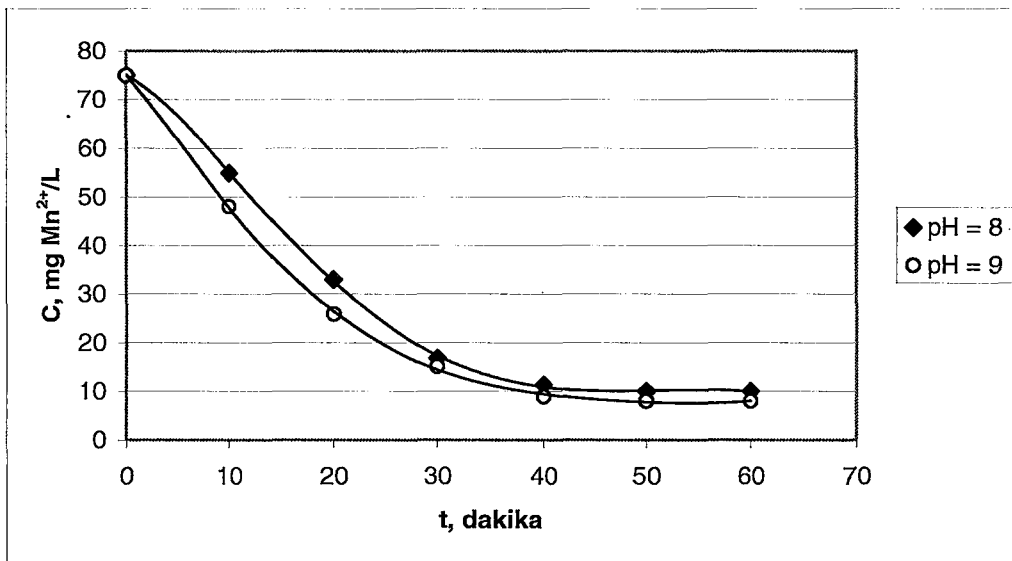


Şekil 7.6. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_o = 25$ mg Mn^{2+} /L, pH=10-11, $T=20$ °C)

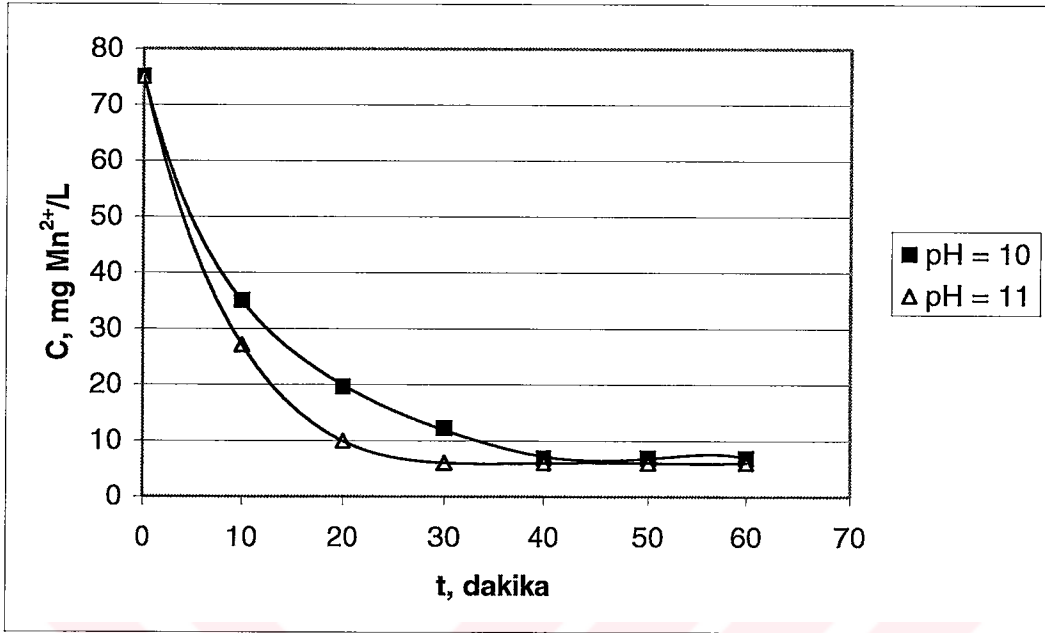
Şekil 7.1-7.6 arasında çizilen grafiklerde, dolgu maddesi içermeyen farklı pH ve derişimlerdeki çözeltilerde yapılan havalandırma işlemi sonucu oksidasyon reaksiyonundaki değışimler gözlenmektedir. Bu gözlemlerin ışığında pH' daki artışın oksidasyonu hızlandırdığı ileri sürülebilir.

Deneilerin ikinci kısmında, asidik ve nötr ortamda aynı miktarda ve aynı konsantrasyonda çözeltilerle çalışılarak, pH=3 ve pH=7 için deneyler tekrarlanmıştır. 50 cm³/s akış hızında hava gönderilerek, 20 °C' de gerçekleştirilen oksidasyon sonucu çözeltilerde kalan Mn²⁺ miktarları Çizelge 6.5' de verilmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere, asidik ve nötr ortamda oksidasyon işlemi gerçekleşmemektedir. Sadece bazik ortamda yapılan çalışmalarda uygun sonuçlar alınmaktadır. Bu nedenle deneyin bundan sonraki aşamalarında sadece pH=8-11 aralığında çalışılmıştır.

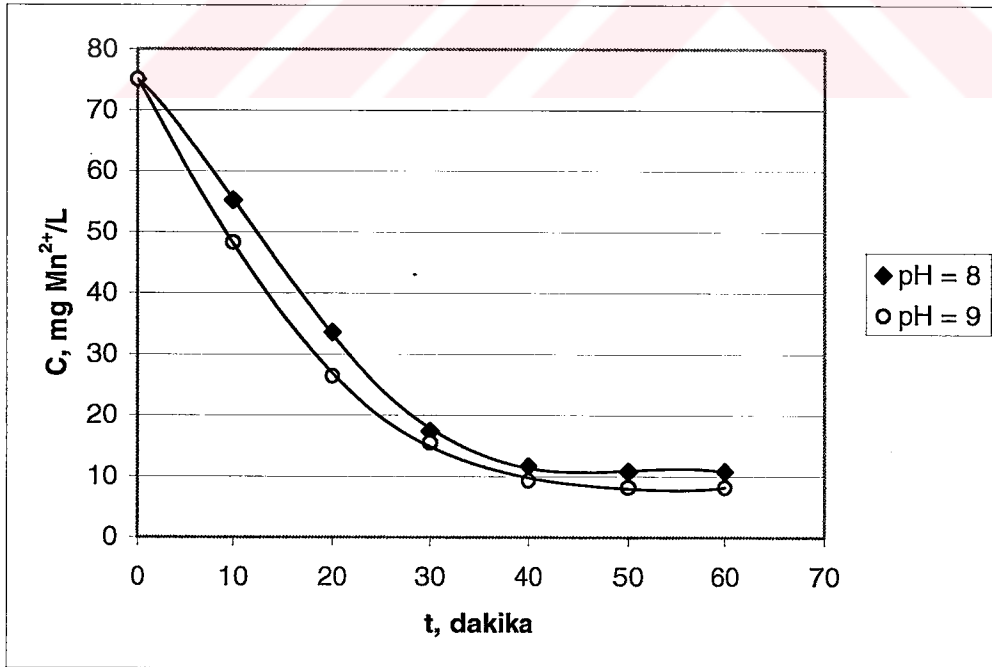
Deneilerin üçüncü kısmında ise sıcaklığın oksidasyon hızı üzerine etkisini araştırmak amacıyla 75 mg /L Mn²⁺ içeren çözeltilerde sırasıyla sıcaklık 35 °C ve 45°C' ye ayarlanarak, sabit hava akış hızında yapılan havalandırma sonucu Çizelge 6.6 ve Çizelge 6.7' deki veriler elde edilmiştir. Bu deneysel sonuçlar zamana karşı grafiğe geçirilerek, Şekil 7.7- Şekil 7.10' da görülen grafikler çizilmiştir.



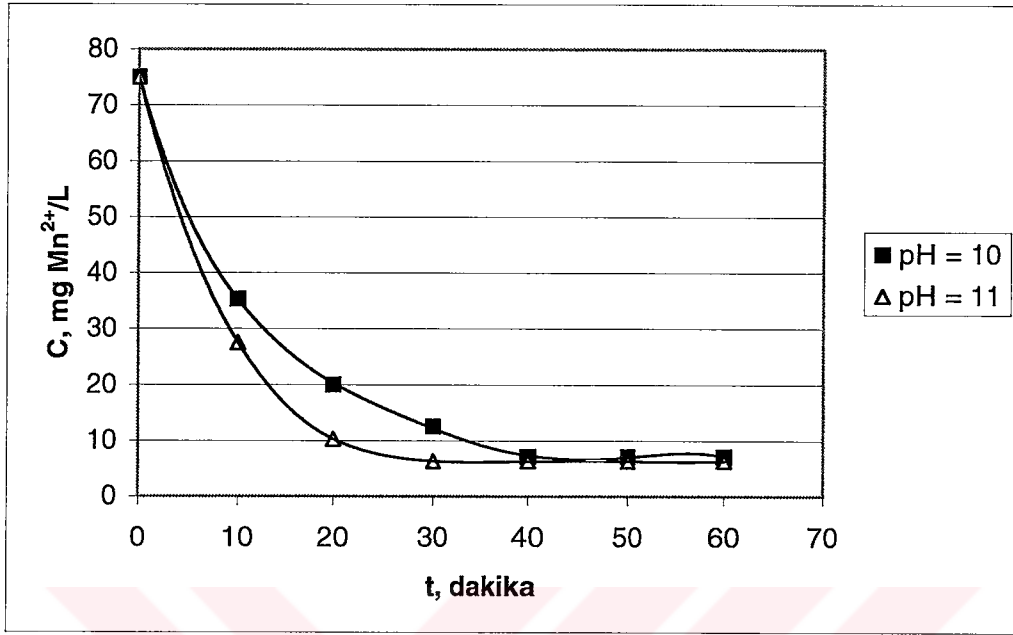
Şekil 7.7. Havalandırma sonucu dolgusuz çözeltilerde kalan Mn²⁺ miktarları (C₀ = 75 mg Mn²⁺/L, pH=8-9, T=35 °C)



Şekil 7.8. Havalandırma sonucu dolgusuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75$ mg Mn^{2+} /L, pH=10-11, $T=35$ °C)



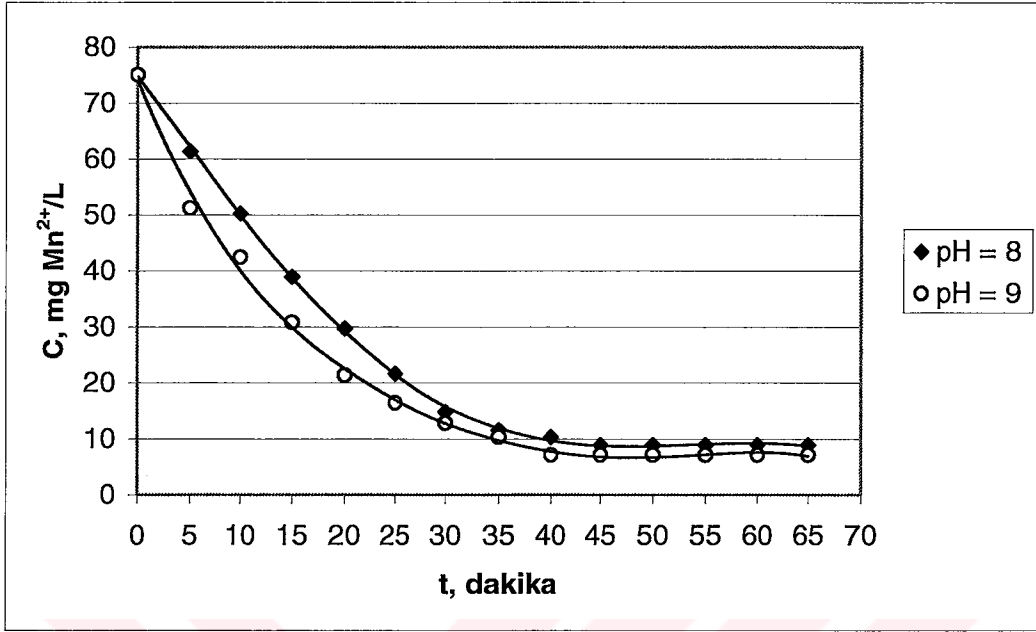
Şekil 7.9. Havalandırma sonucu dolgusuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75$ mg Mn^{2+} /L, pH=8-9, $T=45$ °C)



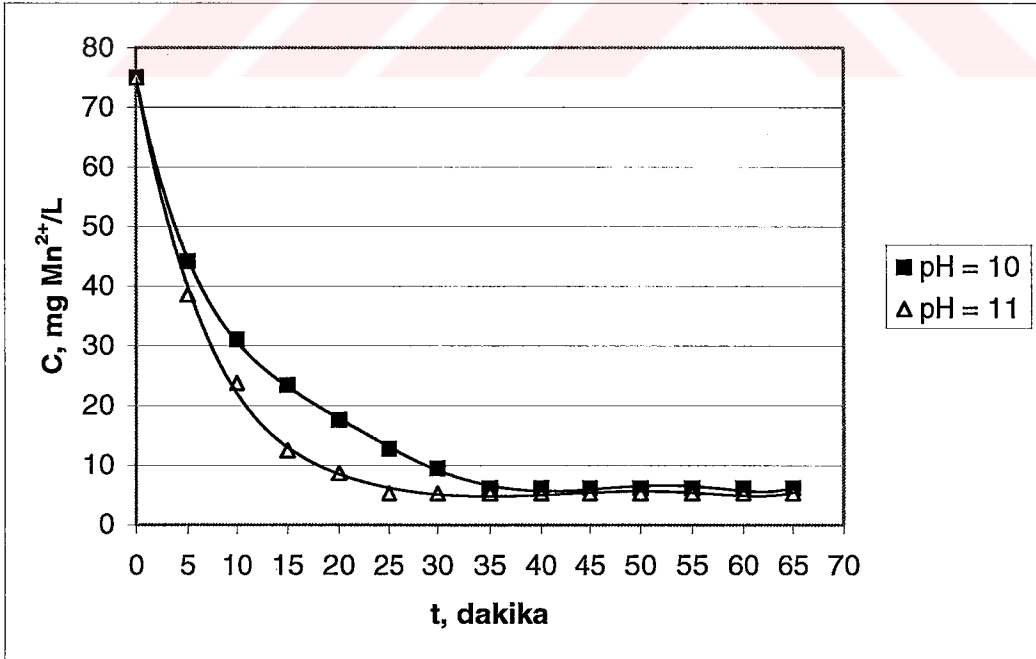
Şekil 7.10. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_o = 75 \text{ mg Mn}^{2+}/L$, $pH=10-11$, $T=45^\circ C$)

Yukarıdaki sonuçlardan görüldüğü üzere $35^\circ C$ ve $45^\circ C$ ' de elde edilen veriler yardımıyla çizilen grafikler ile $20^\circ C$ ' de elde edilen verilerle çizilen grafikler hemen hemen birbirine benzerdir. Yani sıcaklığın yükseltilmesinin oksidasyon veriminde önemli bir artışa neden olmadığı bu grafiklerden görülmektedir. Bu sebeple deneyin bundan sonraki aşamalarında sadece $20^\circ C$ ' de çalışılmıştır.

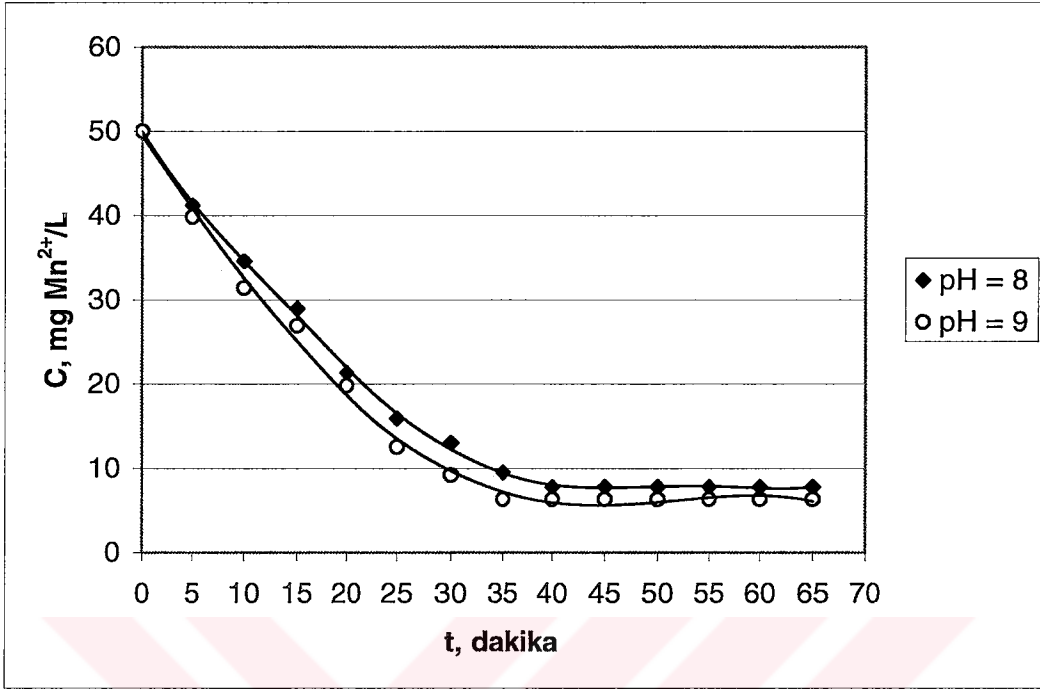
Deneylerin dördüncü kısmında yine aynı konsantrasyonlarda ve pH ' sı 8-11 arasında değişen çözeltiler hazırlanmış, hazırlanan bu çözeltilerin içerisine gaz-sıvı temas etkinliğini arttırmak amacıyla cam dolgu ilave edilmiştir. Farklı derişim ve pH değerleri için cam dolgu ilave edildiğinde elde edilen ve Çizelge 6.8 – Çizelge 6.10' da gösterilen bu deneysel sonuçlar zamana karşı grafiğe geçirilerek, Şekil 7.11- Şekil 7.16' da görülen eğriler elde edilmiştir.



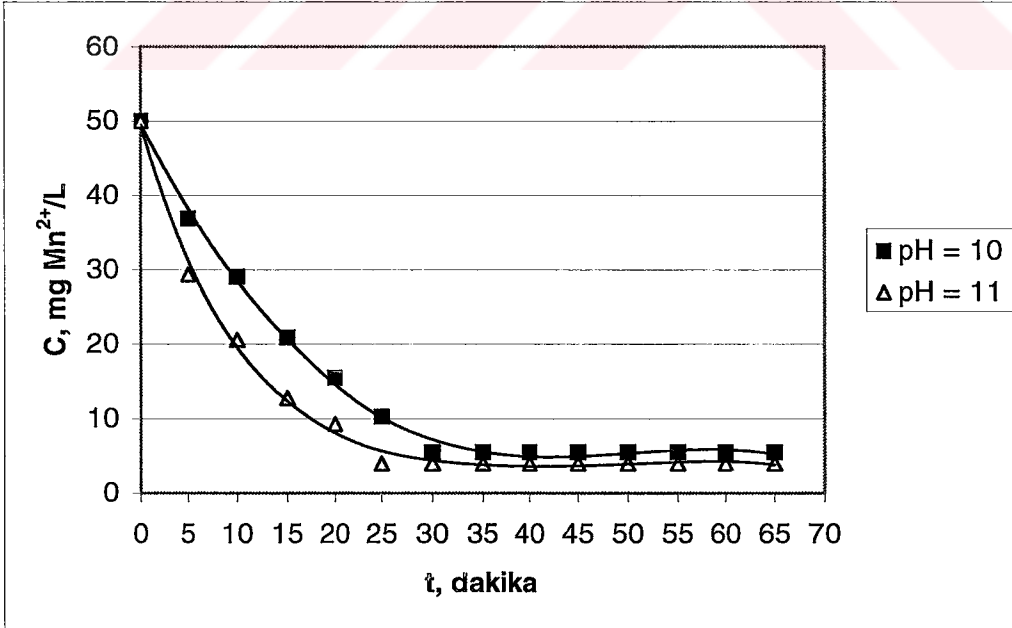
Şekil 7.11. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_o = 75$ mg Mn^{2+} /L, pH=8-9, $T=20$ °C)



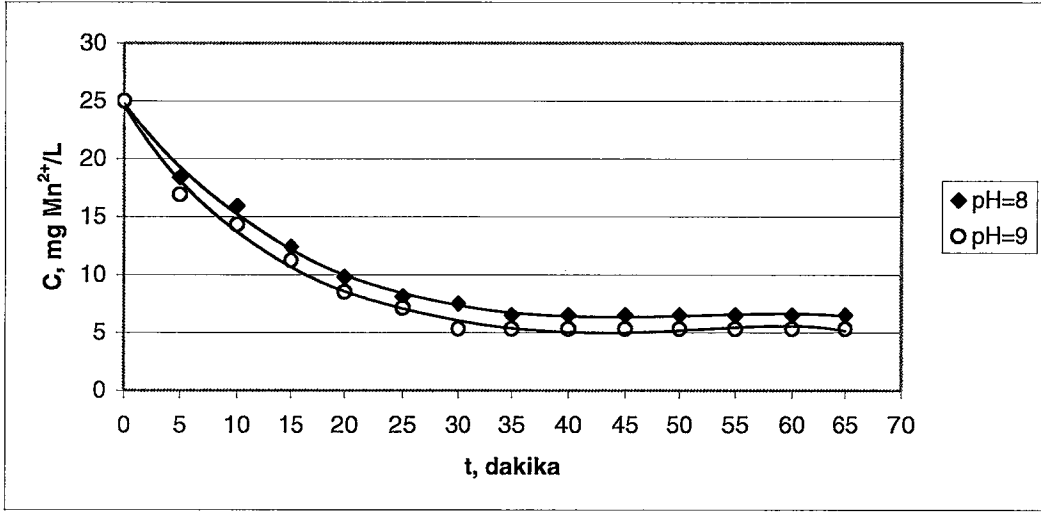
Şekil 7.12. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_o = 75$ mg Mn^{2+} /L, pH=10-11, $T=20$ °C)



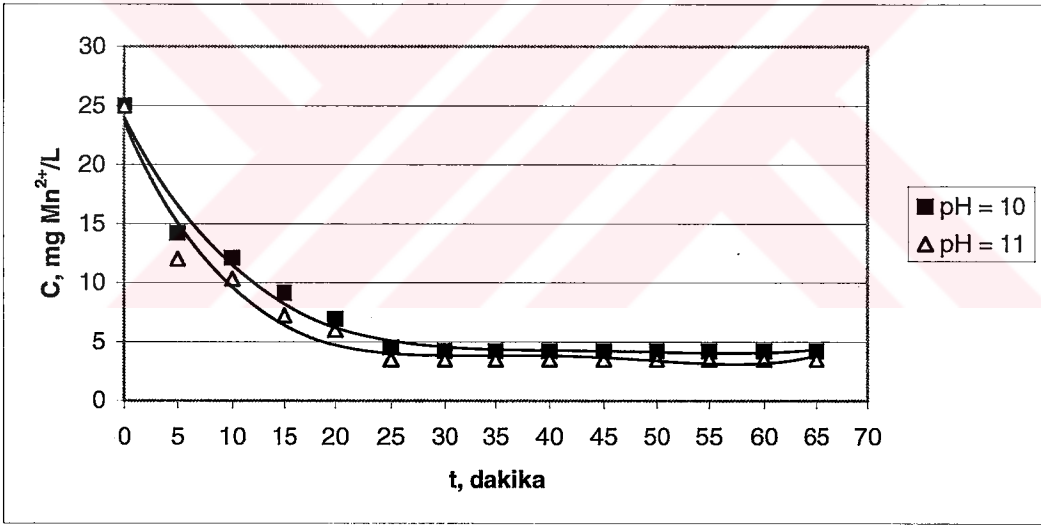
Şekil 7.13. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L, pH=8-9, $T=20$ °C)



Şekil 7.14. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L, pH=10-11, $T=20$ °C)



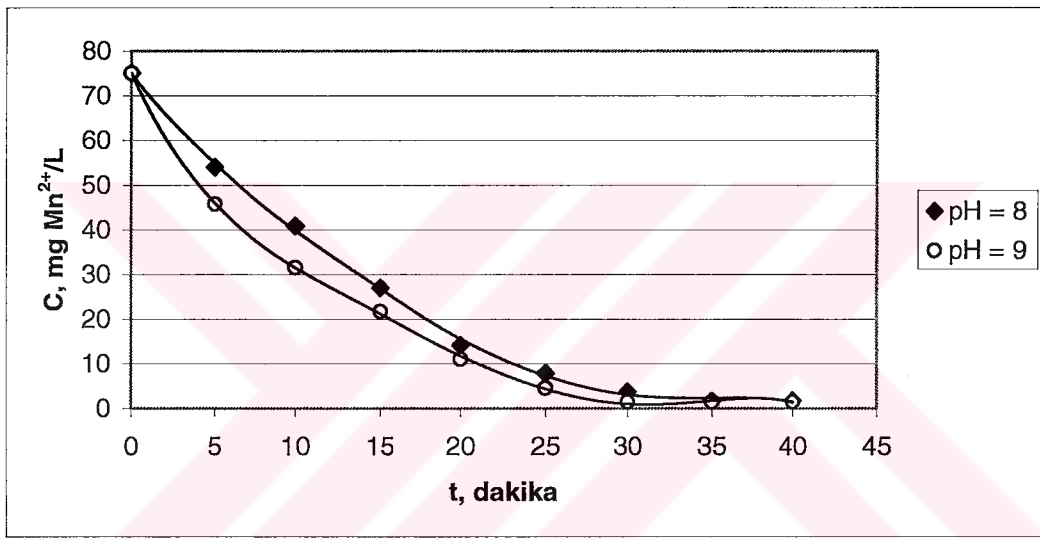
Şekil 7.15. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $\text{pH}=8-9$, $T=20^\circ\text{C}$)



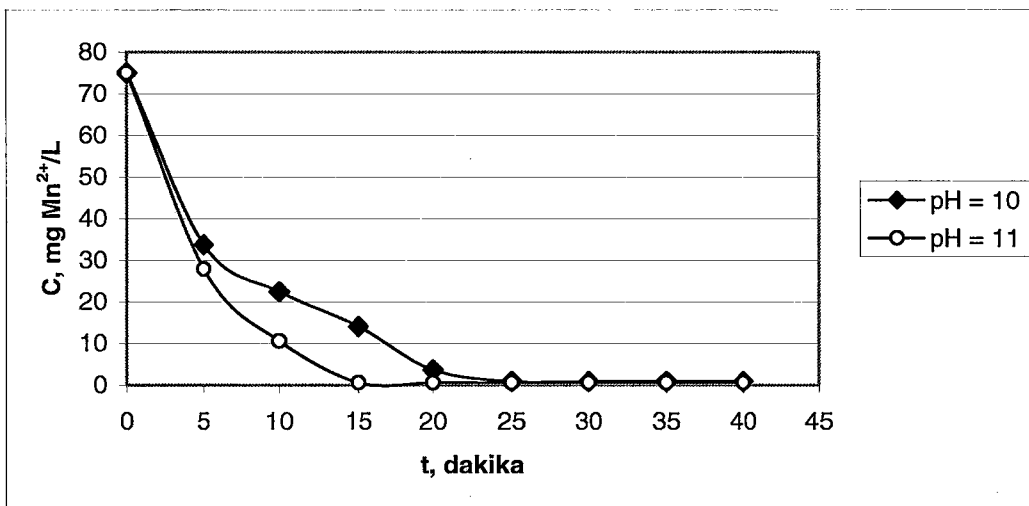
Şekil 7.16. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide kalan Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $\text{pH}=10-11$, $T=20^\circ\text{C}$)

Şekil 7.11-7.16 arasında çizilen grafiklerde, farklı pH ve derişimlerdeki çözeltilere ilave edilen dolgu maddesinin, yapılan havalandırma işlemi sonucu oksidasyon reaksiyonu üzerine etkileri gözlenmektedir. Bu gözlemlerin ışığında dolgusuz durumda elde edilen eğriler ile (Şekil 7.1-7.6) dolgulu şartlarda çalışıldığında elde edilen bu eğriler karşılaştırılırsa; ilave edilen dolgu maddesinin gaz-sıvı temas etkinliğini arttırarak, oksidasyonu hızlandırdığı söylenebilir.

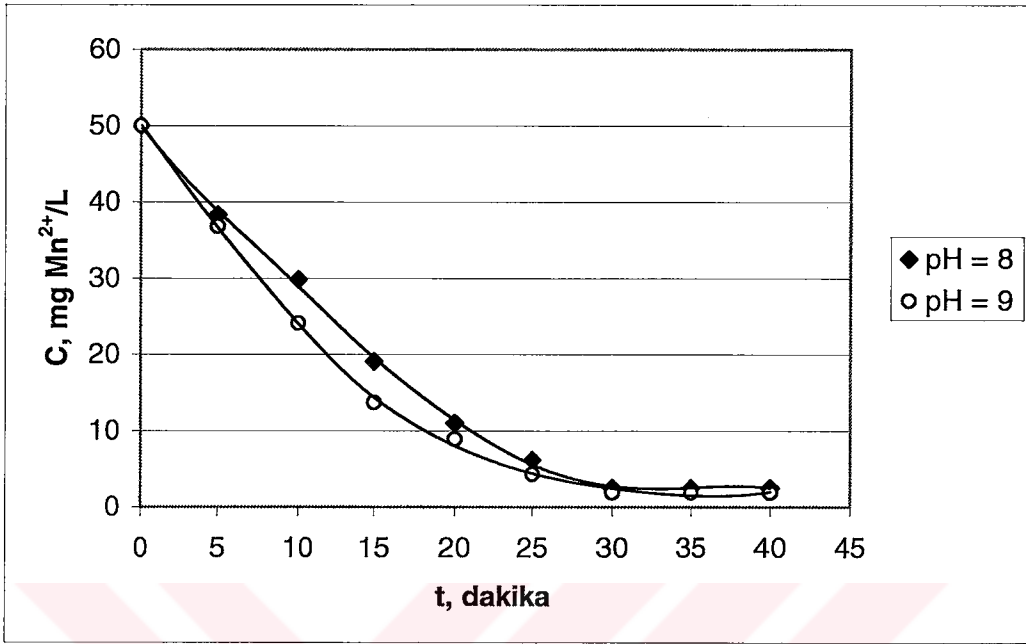
Deneylerin son kısmında, yine aynı konsantrasyonlarda ve pH' sı 8-11 arasında değişen çözeltiler hazırlanmış, hazırlanan bu çözeltilerin içerisine deneylerin dördüncü aşamasında kullanılan cam dolgular ilave edilmiştir. Verimin yükseltilmesi ve oksidasyon üzerine katalitik etkilerinin araştırılması amacıyla farklı miktarlarda mangan dioksit, sepiyolit ve klinoptilolit eklenerek yapılan havalandırma sonucu çözeltilerde kalan ve Çizelge 6.11 - Çizelge 6.22' de verilen Mn^{2+} miktarları zamana karşı grafiğe geçirilerek, Şekil 7.17- Şekil 7.40'da görülen eğriler elde edilmiştir.



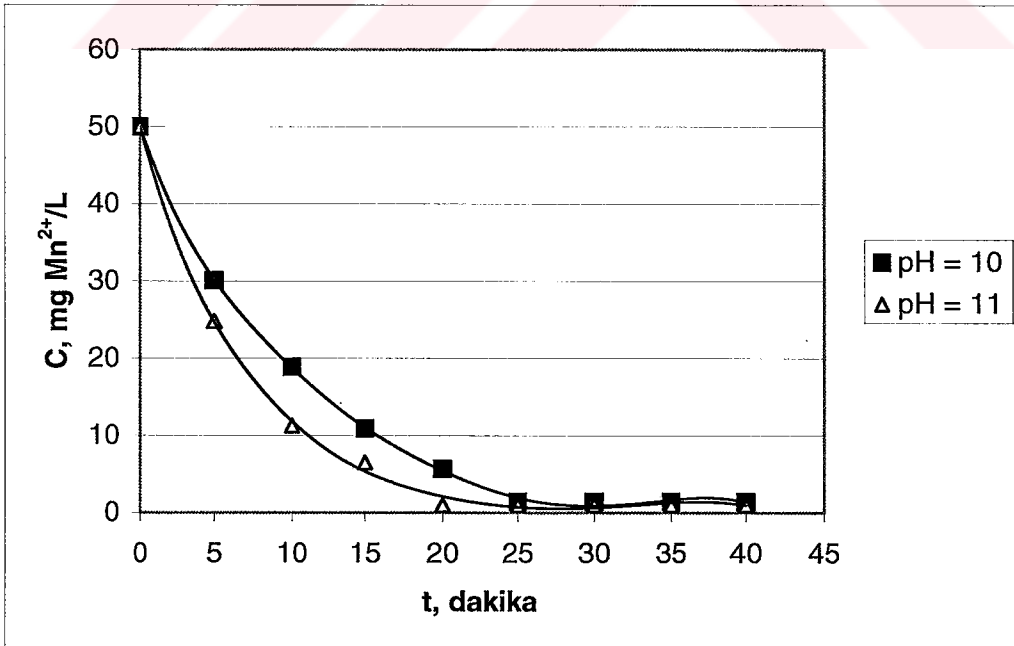
Şekil 7.17. Havalandırma sonucu 0,5 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan $mg/L Mn^{2+}$ miktarları ($C_0 = 75 mg Mn^{2+}/L$, pH = 8-9, $T=20 ^\circ C$)



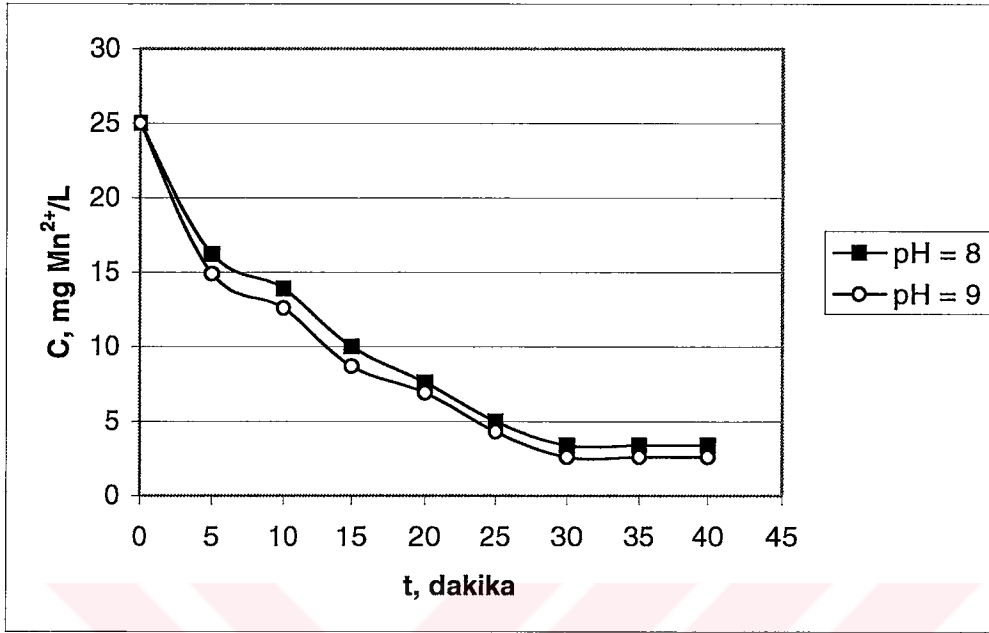
Şekil 7.18. Havalandırma sonucu 0,5 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan $mg/L Mn^{2+}$ miktarları ($C_0 = 75 mg Mn^{2+}/L$, pH = 10-11, $T=20 ^\circ C$)



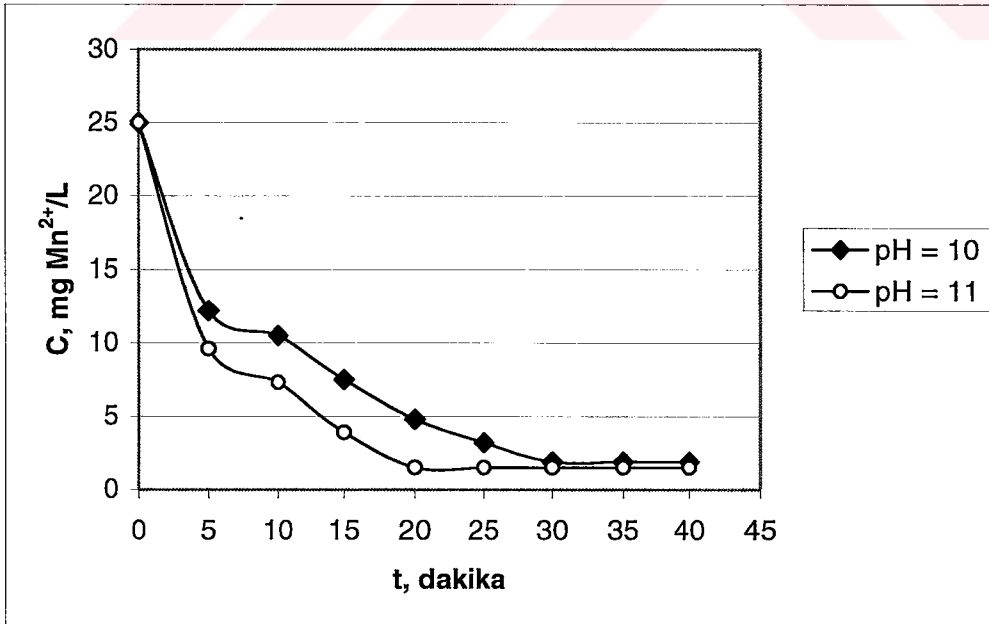
Şekil 7.19. Havalandırma sonucu 0,5 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L, pH = 8-9, $T=20$ °C)



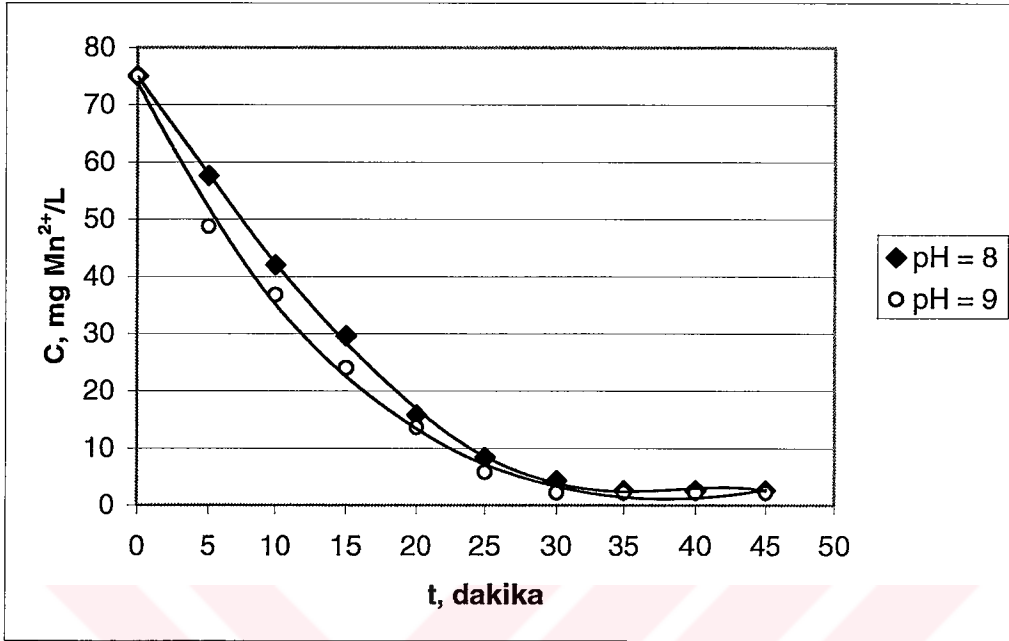
Şekil 7.20. Havalandırma sonucu 0,5 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L, pH = 10-11, $T=20$ °C)



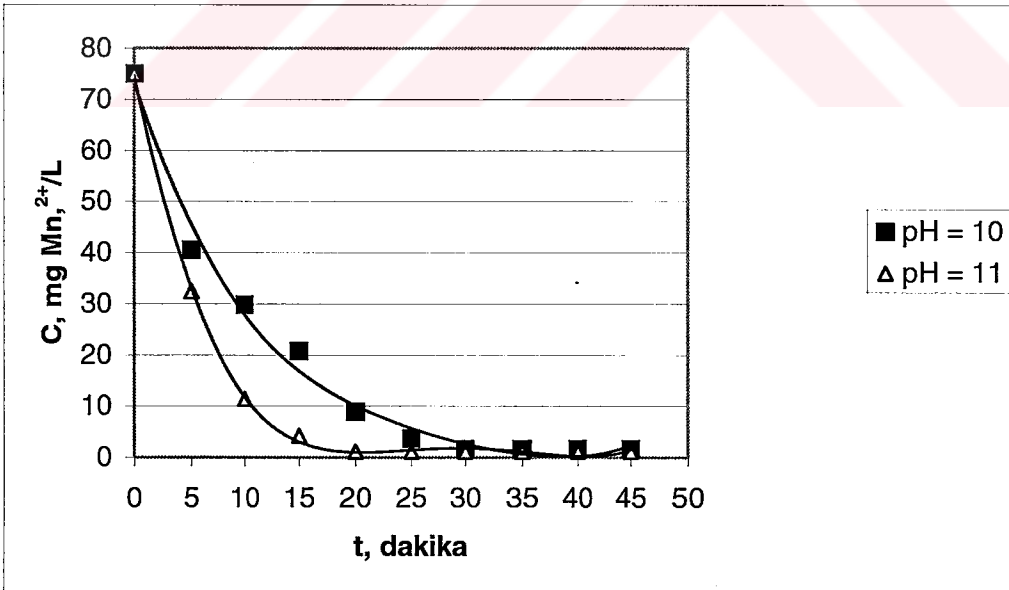
Şekil 7.21. Havalandırma sonucu 0,5 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25$ mg Mn^{2+} /L, pH = 8-9, $T=20$ °C)



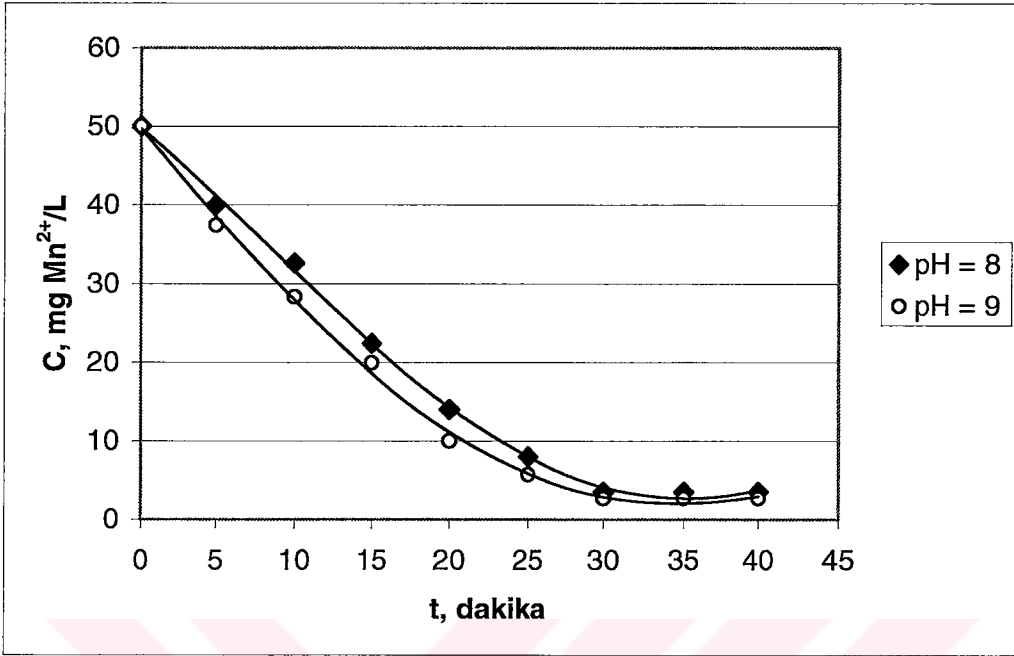
Şekil 7.22. Havalandırma sonucu 0,5 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25$ mg Mn^{2+} /L, pH = 10-11, $T=20$ °C)



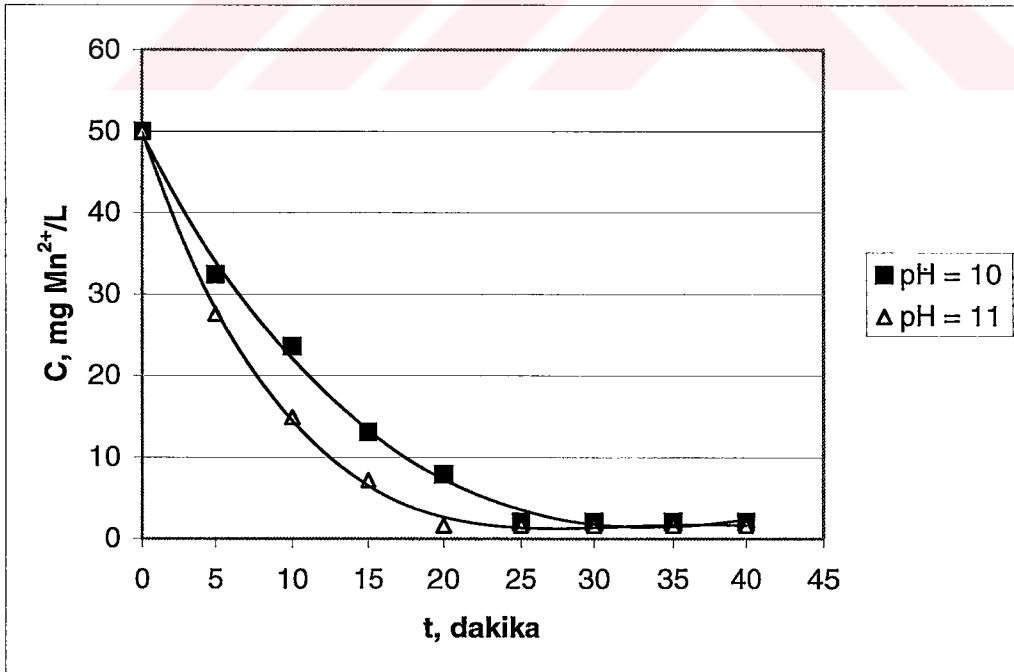
Şekil 7.23. Havalandırma sonucu 0,2 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75$ mg Mn^{2+} /L, pH = 8-9, $T=20$ °C)



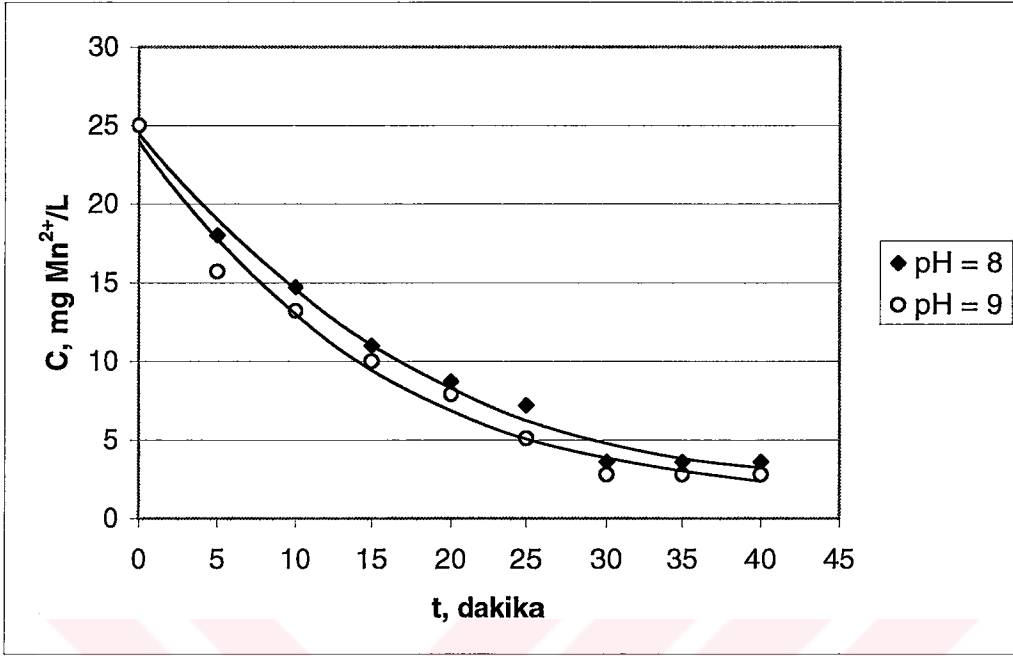
Şekil 7.24. Havalandırma sonucu 0,2 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75$ mg Mn^{2+} /L, pH = 10-11, $T=20$ °C)



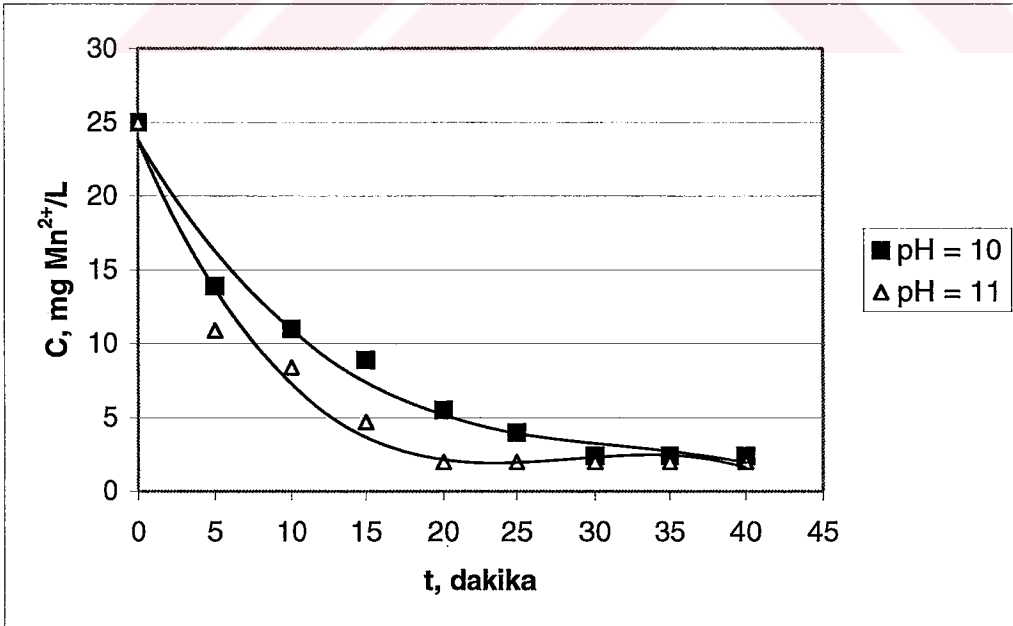
Şekil 7.25. Havalandırma sonucu 0,2 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L, pH = 8-9, $T=20$ °C)



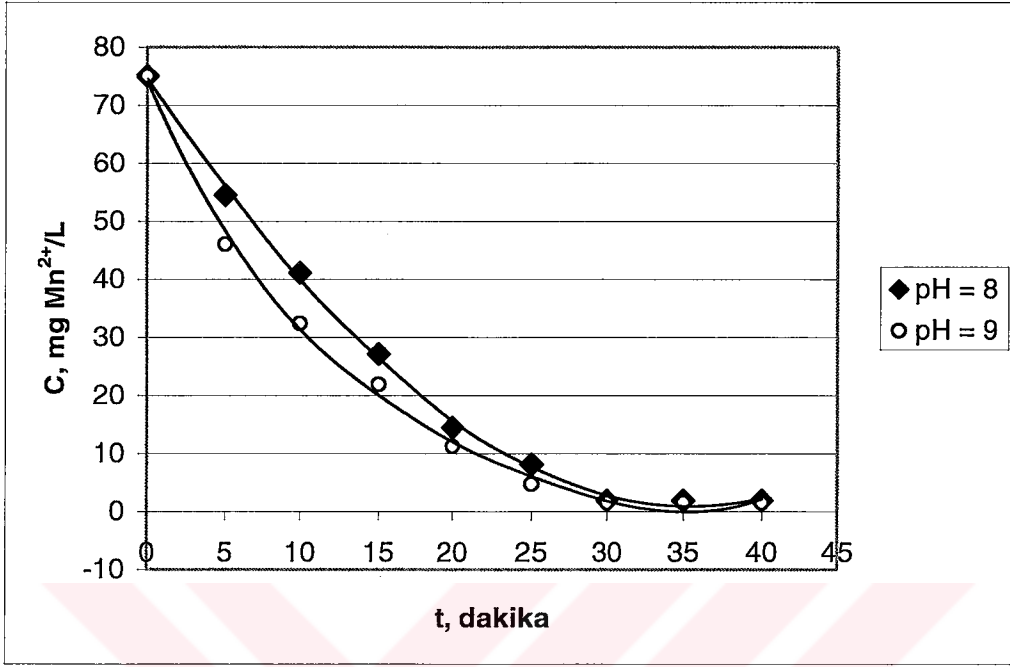
Şekil 7.26. Havalandırma sonucu 0,2 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L, pH = 10-11, $T=20$ °C)



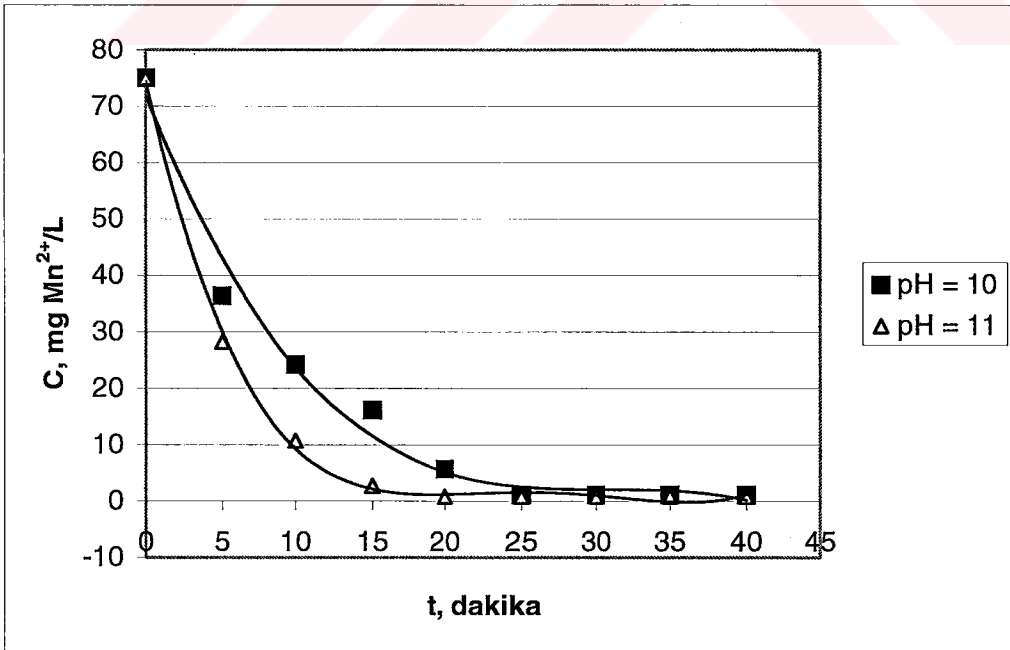
Şekil 7.27. Havalandırma sonucu 0,2 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25$ mg Mn^{2+} /L, pH = 8-9, $T=20$ °C)



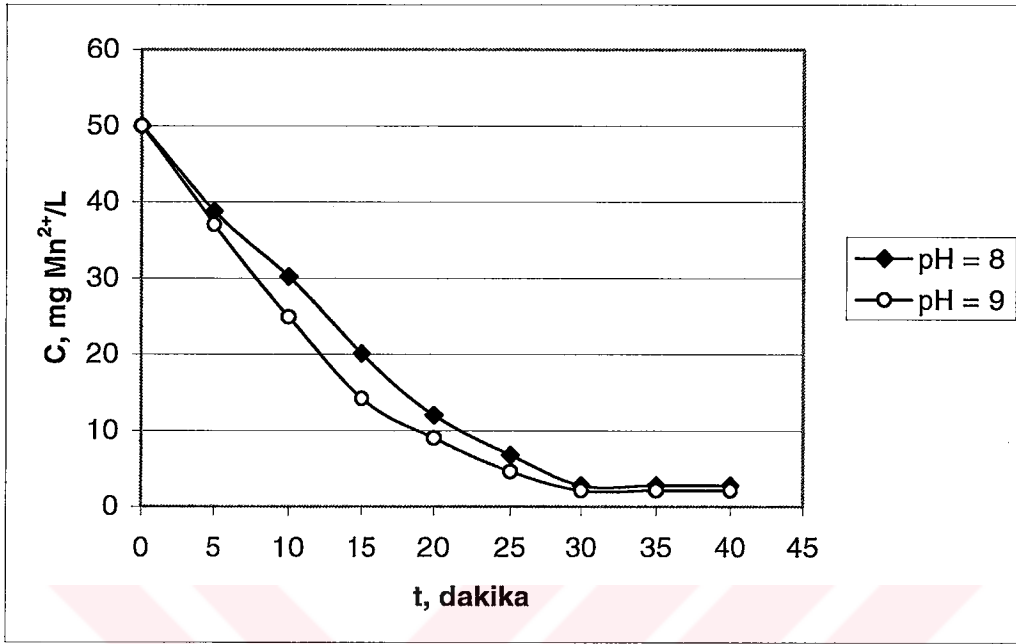
Şekil 7.28. Havalandırma sonucu 0,2 g MnO_2 ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25$ mg Mn^{2+} /L, pH = 10-11, $T=20$ °C)



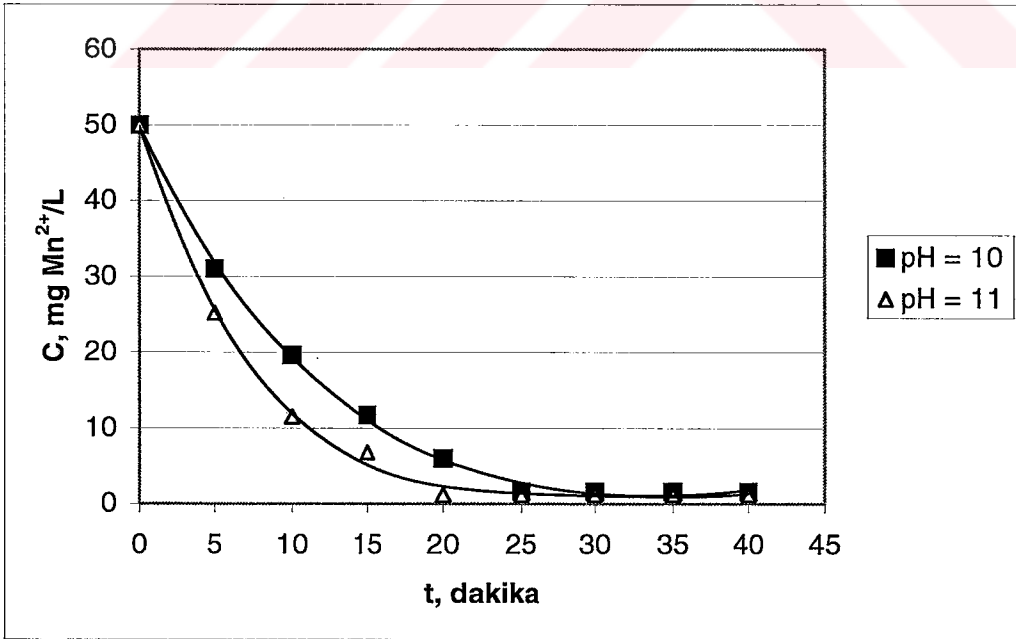
Şekil 7.29. Havalandırma sonucu 0,5 g klinoptilolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75$ mg Mn^{2+} /L, pH = 8-9, $T=20$ °C)



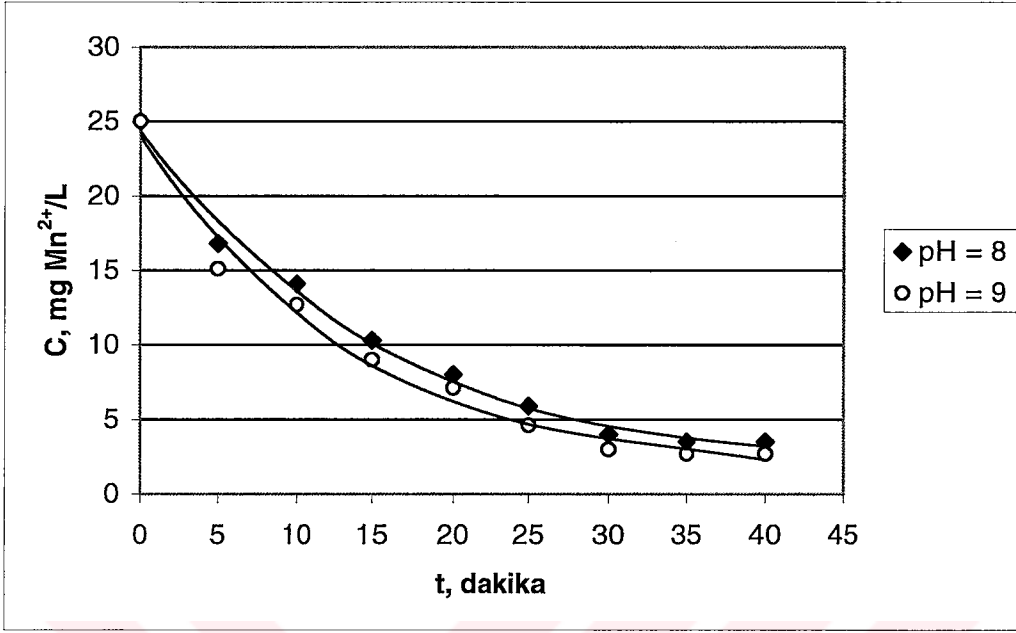
Şekil 7.30. Havalandırma sonucu 0,5 g klinoptilolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75$ mg Mn^{2+} /L, pH = 10-11, $T=20$ °C)



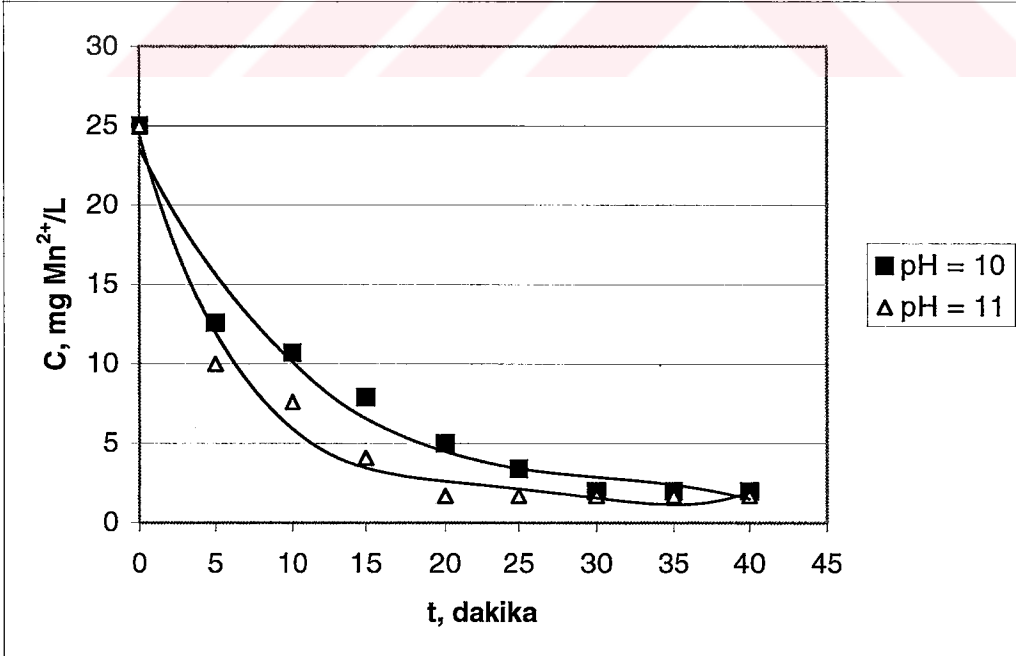
Şekil 7.31. Havalandırma sonucu 0,5 g klinoptilolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L, pH = 8-9, $T=20$ °C)



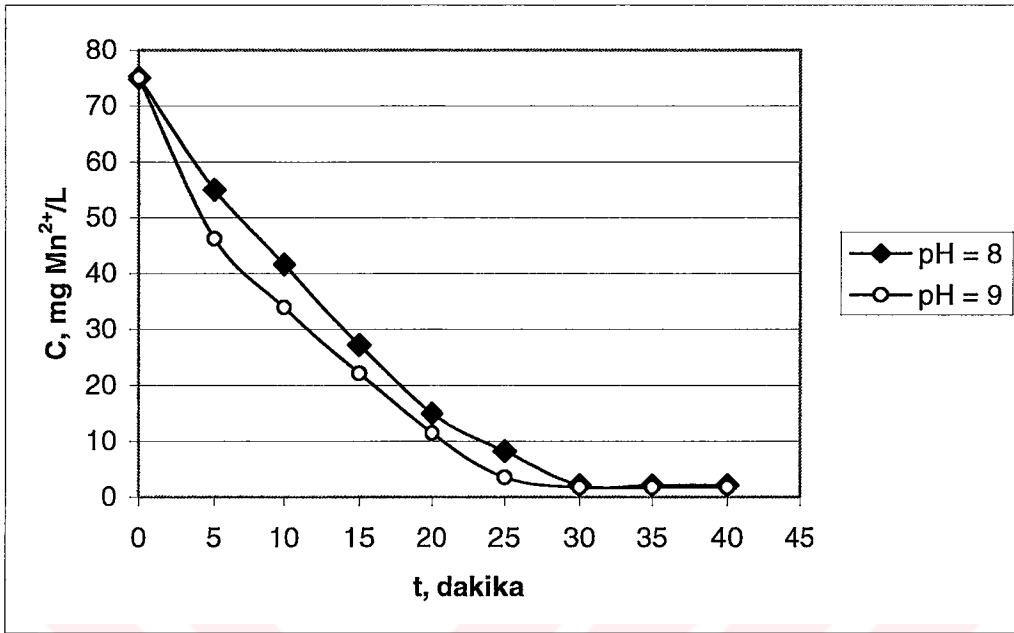
Şekil 7.32. Havalandırma sonucu 0,5 g klinoptilolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L, pH = 10-11, $T=20$ °C)



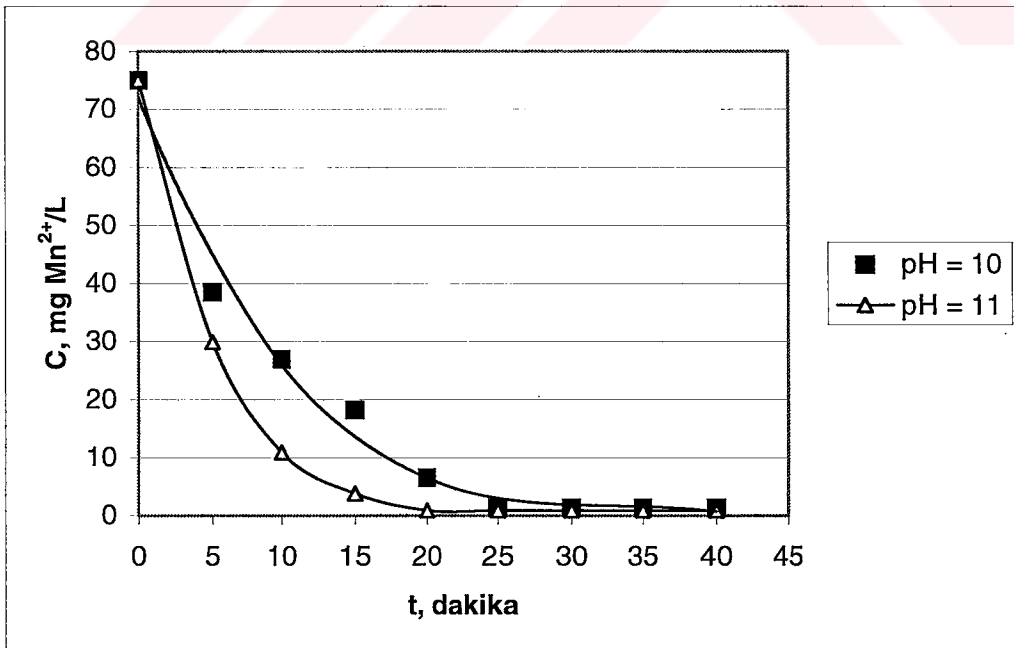
Şekil 7.33. Havalandırma sonucu 0,5 g klinoptilolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25$ mg Mn^{2+} /L, pH = 8-9, $T=20$ °C)



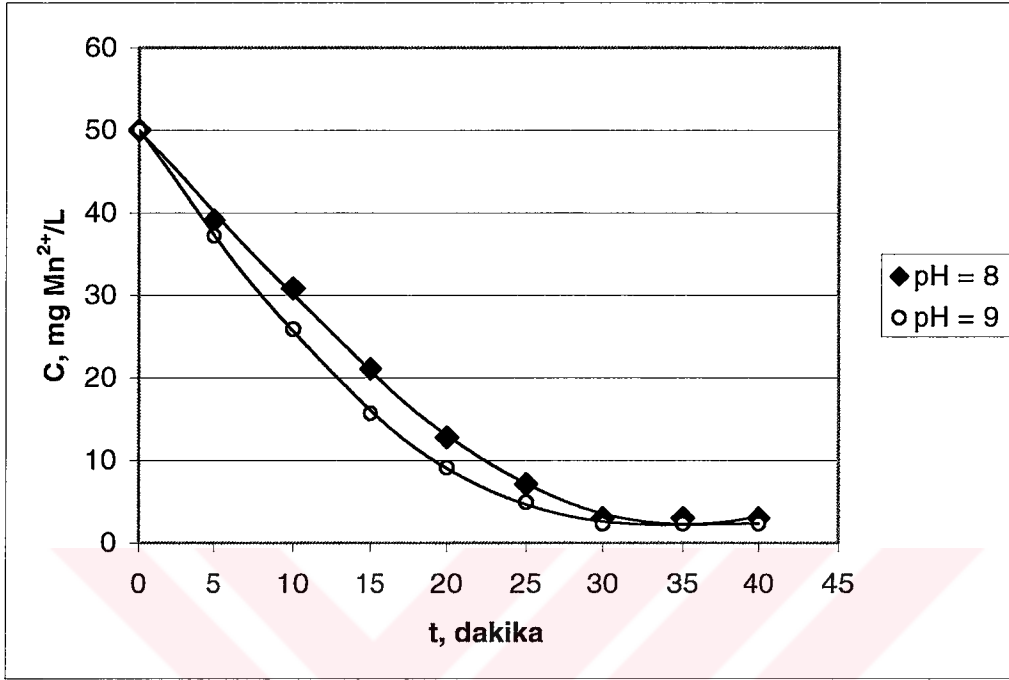
Şekil 7.34. Havalandırma sonucu 0,5 g klinoptilolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25$ mg Mn^{2+} /L, pH = 10-11, $T=20$ °C)



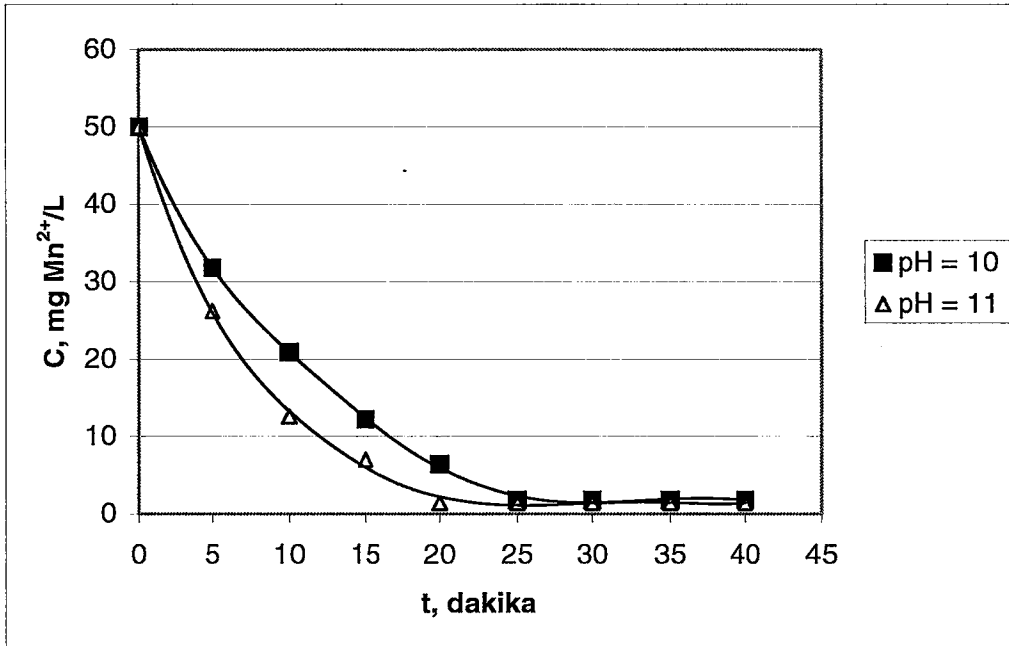
Şekil 7.35. Havalandırma sonucu 0,5 g sepiyolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75$ mg Mn^{2+} /L, pH = 8-9, $T=20$ °C)



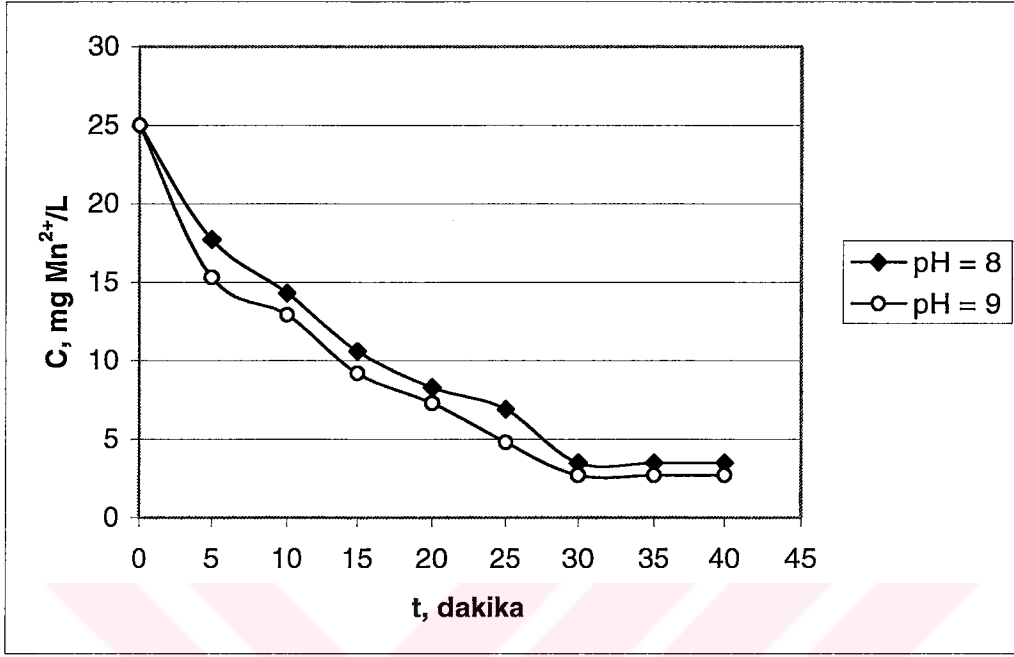
Şekil 7.36. Havalandırma sonucu 0,5 g sepiyolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 75$ mg Mn^{2+} /L, pH = 10-11, $T=20$ °C)



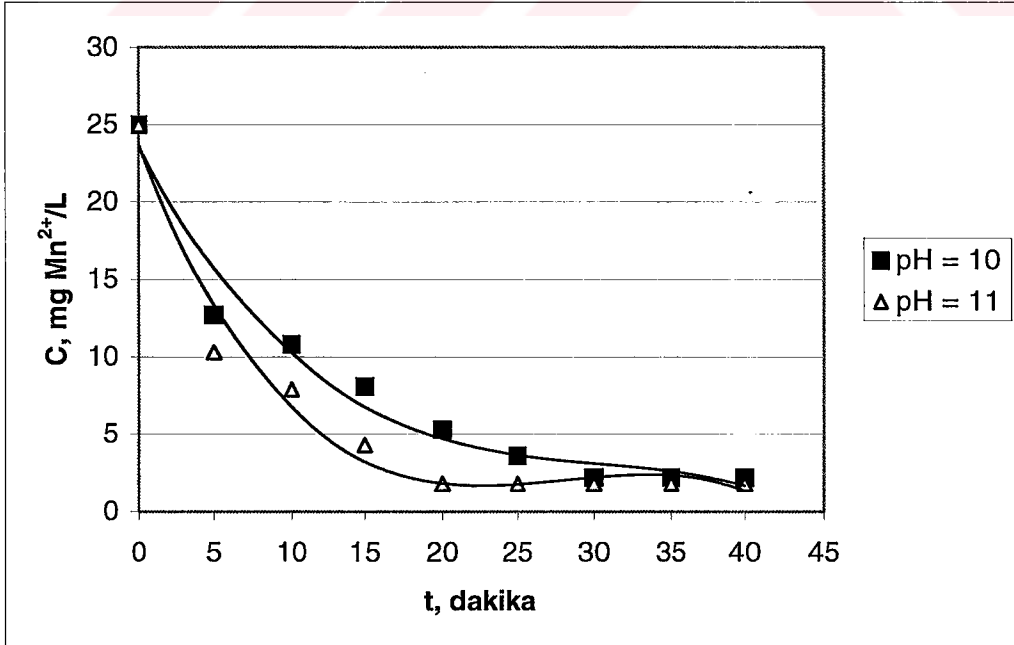
Şekil 7.37. Havalandırma sonucu 0,5 g sepiyolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L, pH = 8-9, $T=20$ °C)



Şekil 7.38. Havalandırma sonucu 0,5 g sepiyolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 50$ mg Mn^{2+} /L, pH = 10-11, $T=20$ °C)



Şekil 7.39. Havalandırma sonucu 0,5 g sepiyolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25$ mg Mn^{2+} /L, pH = 8-9, $T=20$ °C)



Şekil 7.40. Havalandırma sonucu 0,5 g sepiyolit ve cam dolgu içeren çözeltide kalan mg/L Mn^{2+} miktarları ($C_0 = 25$ mg Mn^{2+} /L, pH = 10-11, $T=20$ °C)

Şekil 7.17-7.40 arasında görülen eğriler, ortama sadece cam dolgu ilave edilerek yapılan havalandırma sonucu elde edilen veriler yardımıyla çizilen eğrilerle (Şekil 7.11-7.16) ayrı ayrı karşılaştırılırsa; mangan dioksit, klinoptilolit ve sepiyolit mangan giderme hızını arttırıcı etki yaptığı söylenebilir. Bu etki klinoptilolit için iyon değişimi şeklinde de yorumlanabilir. Ancak özellikle sepiyolit ve MnO_2 için veya her üçü için adsorptif ve/veya oksidasyon reaksiyonuna katalitik etki şeklinde de düşünülmelidir. Oksidasyon hızındaki artış ve buna bağlı olarak oksitlenme sürelerindeki belirgin azalış ilave edilen MnO_2 miktarlarına da bağlıdır.

Sadece pH' lar farklı olmak koşuluyla, diğer şartlar aynı kalacak şekilde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler yardımıyla çizilen ve Şekil 7.1-7.40 arasında verilen eğriler kendi aralarında karşılaştırılırsa; her koşulda yüksek pH' da çalışıldığında elde edilen eğrilerin daha dik eğimli olduğu ve daha kısa sürede sabit konuma eriştiği görülebilir. Tüm bunların ışığında hangi şartlarda çalışılırsa çalışılsın, manganın oksidasyonu için mutlaka pH ayarlamasına ihtiyaç duyulacağı, özellikle yüksek pH aralıklarında çalışılması gerektiği söylenebilir. Bunun dışında dolgu kullanımı ve katalizör ilavesi gibi destek işlemlerle de oksidasyon hızında önemli artışlar sağlanabilmektedir.

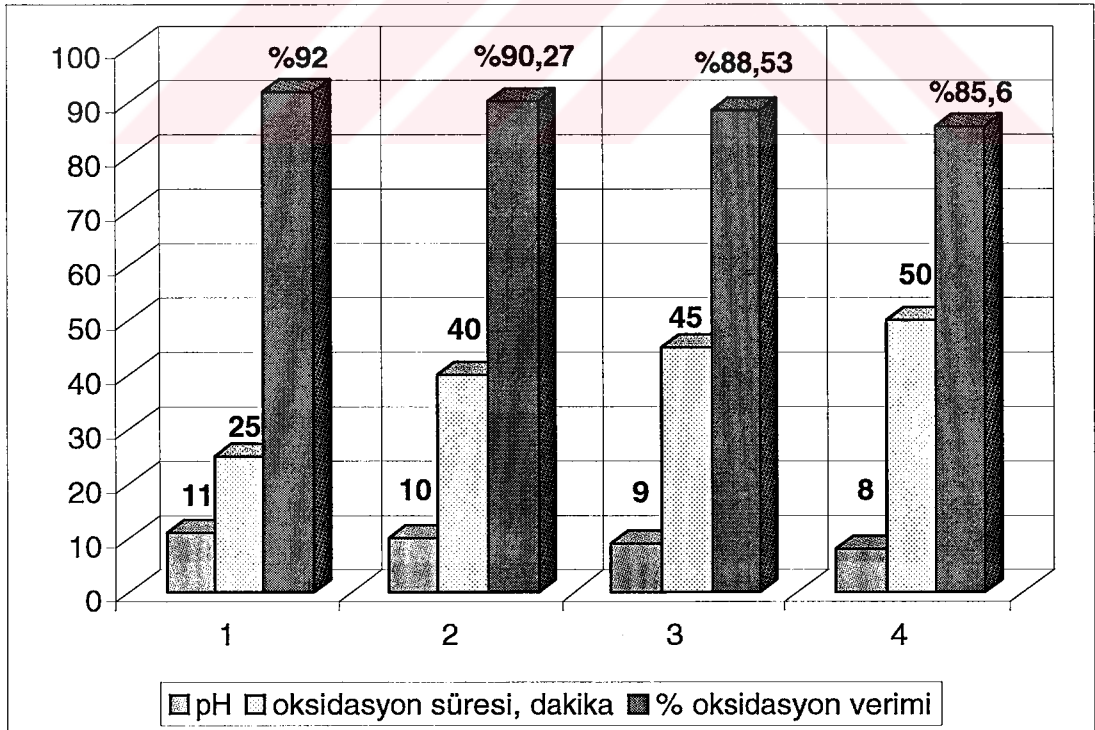
7.2. Değişik Şartlarda Gözlenen Oksidasyon Verimleri

Yapılan deneysel çalışmalarda başlangıçta çözeltide bulunan Mn^{2+} konsantrasyonu (C_0) ile deney sonunda çözeltide kalan Mn^{2+} konsantrasyonu (C), Formaldoksım İle Spektrofotometrik Metot Standardı esas alınarak tespit edilmiştir. Bu durumda;

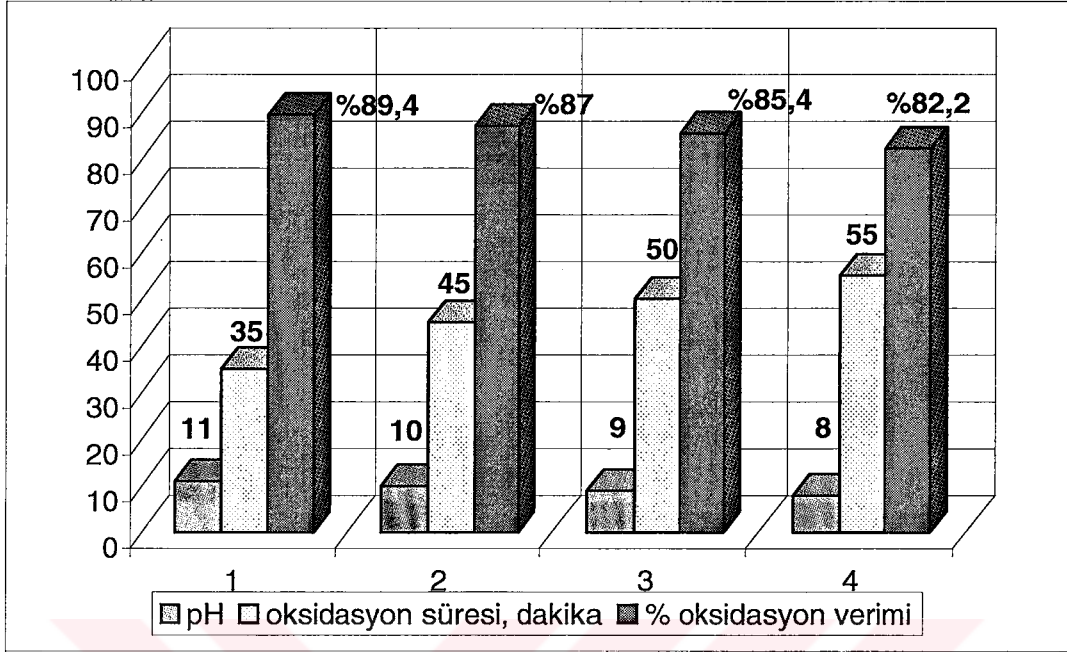
$$\% \text{ Oksidasyon Verimi} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad [7.1]$$

yazılabilir.

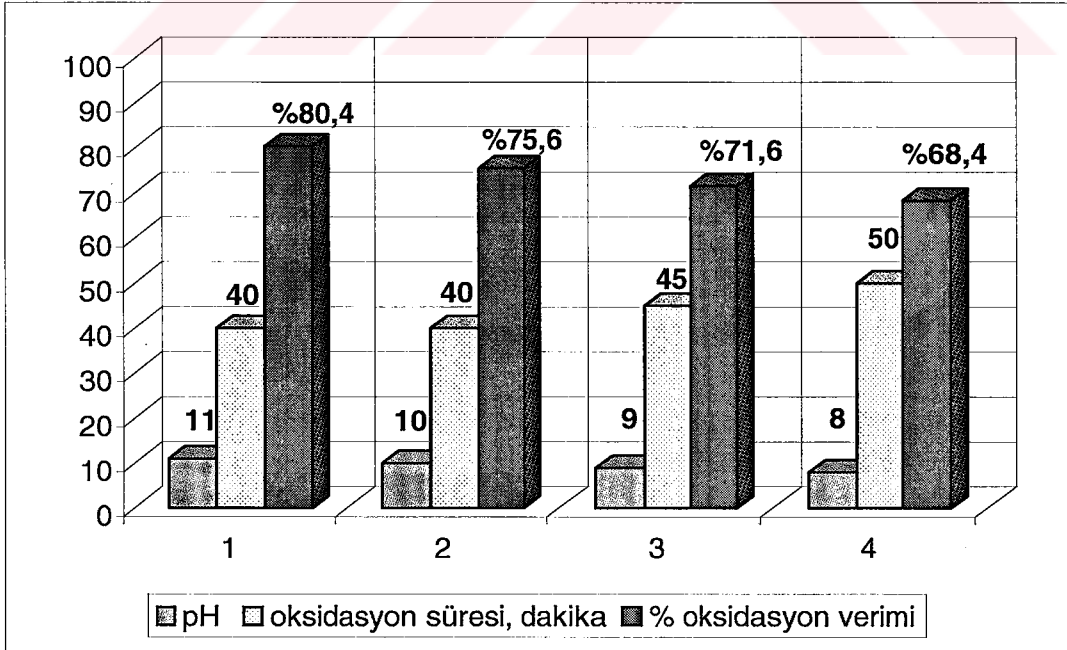
Farklı ortamlarda gerçekleştirilen deneyler neticesinde ulaşılan oksidasyon verimleri Eşitlik 7.1' den hesaplanarak, elde edilen değerler Şekil 7.41-Şekil 7.61' de grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 7.41. Havalandırma sonucu dolgusuz çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg } Mn^{2+}/L$, $T=20^\circ C$)



Şekil 7.42. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$)



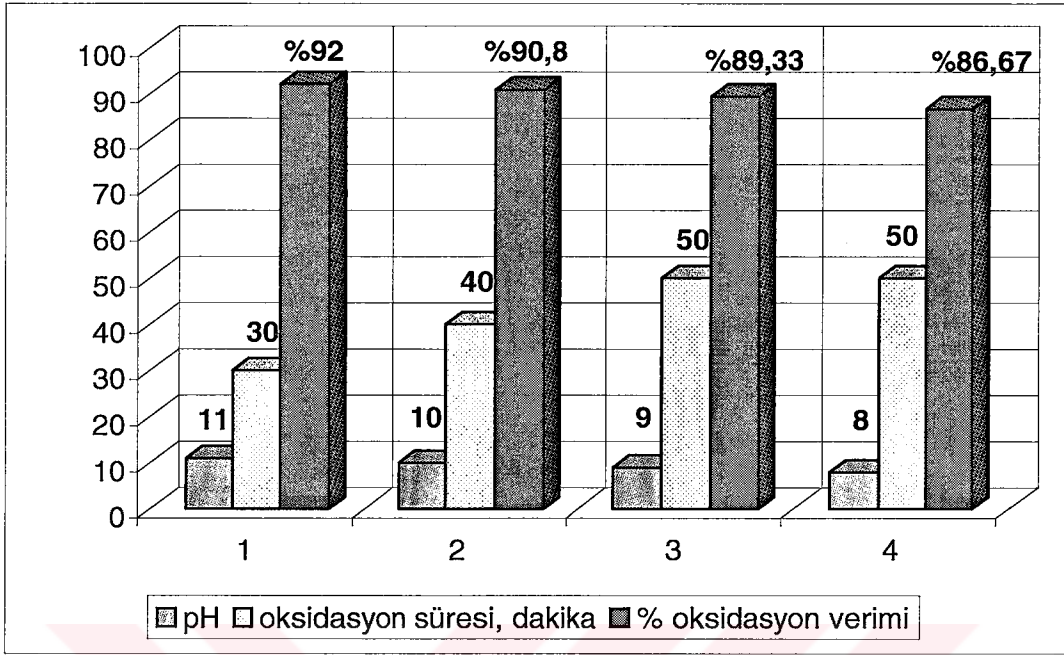
Şekil 7.43. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$)

Yapılan deneysel çalışmalar yüksek derişimlerde (75 mg Mn^{2+}/L) mangan içeren sularda, düşük derişimlerde (25 mg Mn^{2+}/L) mangan içeren sulara kıyasla oksidasyonun daha yüksek verimle gerçekleştiğini göstermektedir. Bunu çözeltideki mangan miktarının artması sonucu çökelen miktarın artması, fazla miktarda çöken MnO_2 'in birbirleri ile birleşerek daha iri yumaklar meydana getirmesi ve ortamdan ayrılmalarının daha kolay gerçekleşmesi ile açıklamak mümkündür.

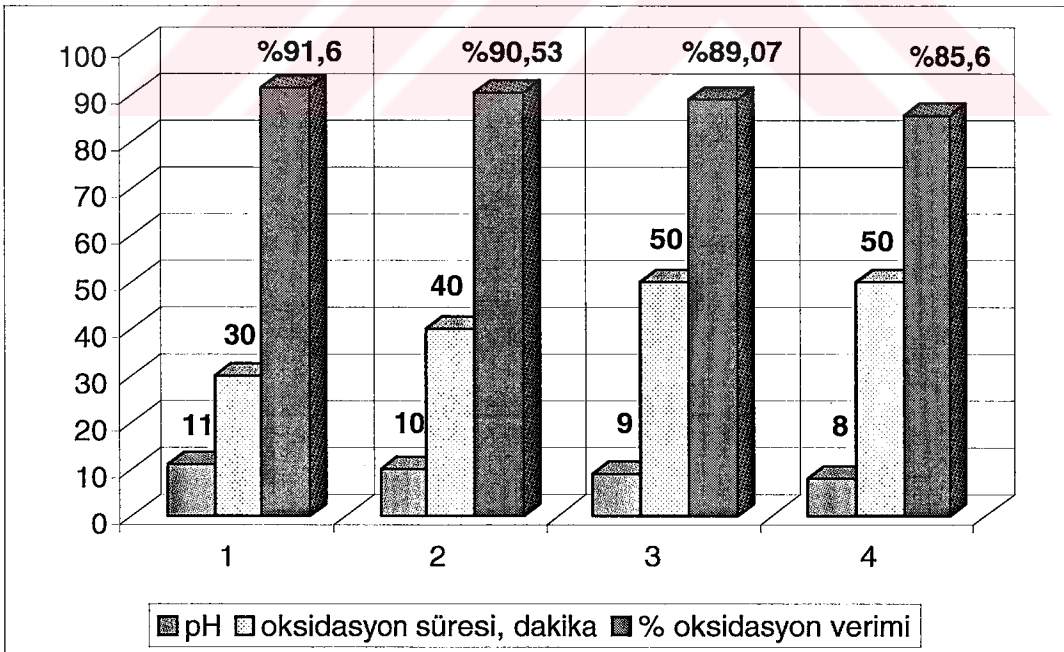
Elde edilen veriler, asidik ve nötr ortamda oksidasyon işleminin gerçekleşmediğini ve sudaki Mn^{2+} iyonunun hava ile oksidasyonu sonucu MnO_2 haline dönüşümünün $[OH^-]$ derişimi ile orantılı olarak değiştiğini göstermektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, manganın oksidasyonunun yüksek hızlara ulaşabilmesi için yüksek pH aralıklarında çalışılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Bu durum literatür ile de uyum sağlamaktadır(8).

Şekil 7.41-Şekil 7.43' den görüldüğü gibi numunenin 20 °C' de havalandırılması sonucu dolgusuz çözeltide pH = 11'de yüksek verim alınmaktadır. Derişime bağlı olarak da numunenin 75 mg /L Mn^{2+} içermesi durumunda % 92'lere varan verim sağlanmıştır. Verimin maksimum olduğu bu şartlarda alıkoyma süresinin de minimum olduğu şekillerden görülmektedir.

Şekil 7.44 ve Şekil 7.45' de numunenin 35°C ve 45 °C' de havalandırılması sonucu 75 mg/L Mn^{2+} içeren dolgusuz çözeltide erişilen oksidasyon verimleri görülmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon işlemi sonucu elde edilen verim, oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda ulaşılan verime hemen hemen yakındır. Bu da ortam sıcaklığının artmasının, oksidasyona olumlu veya olumsuz fazla bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Gerçekte burada zıt iki etki söz konusudur. Artan sıcaklık, suda çözünen oksijen miktarını azaltır ve oksidasyona ters etki yapar. Buna karşılık sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı artar ve belirli alıkoyma süresi içinde oksitlenen Mn^{2+} miktarında artış görülür. Ancak bu iki etkinin hangisinin baskın olacağı ortam koşullarına bağlıdır.

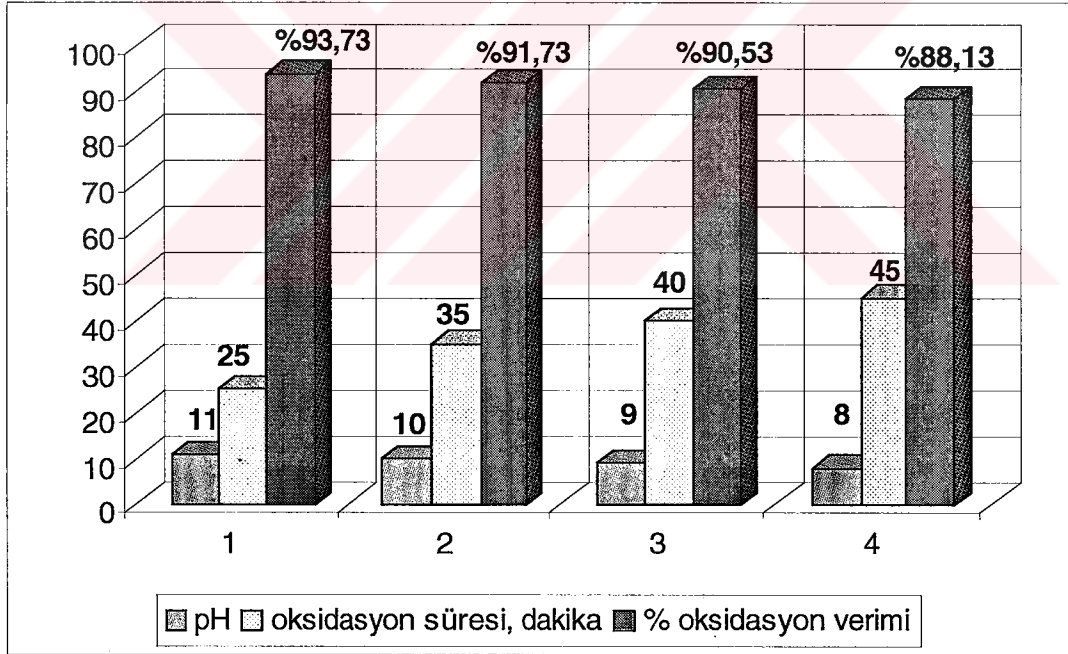


Şekil 7.44. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0 = 75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T = 35^\circ\text{C}$)

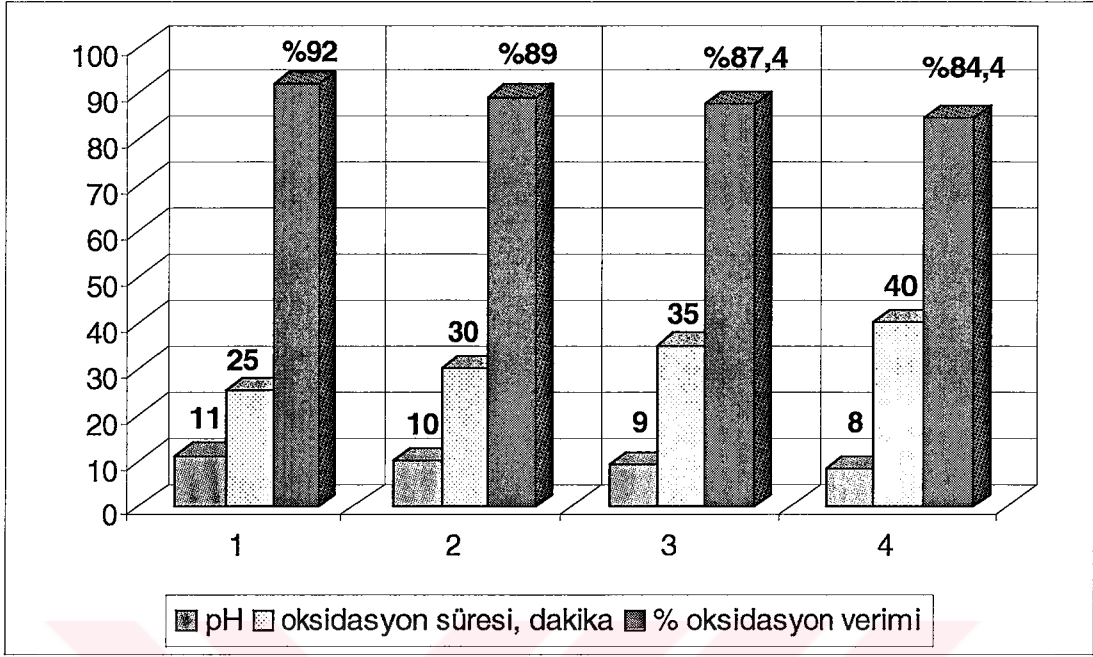


Şekil 7.45. Havalandırma sonucu dolgunsuz çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0 = 75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T = 45^\circ\text{C}$)

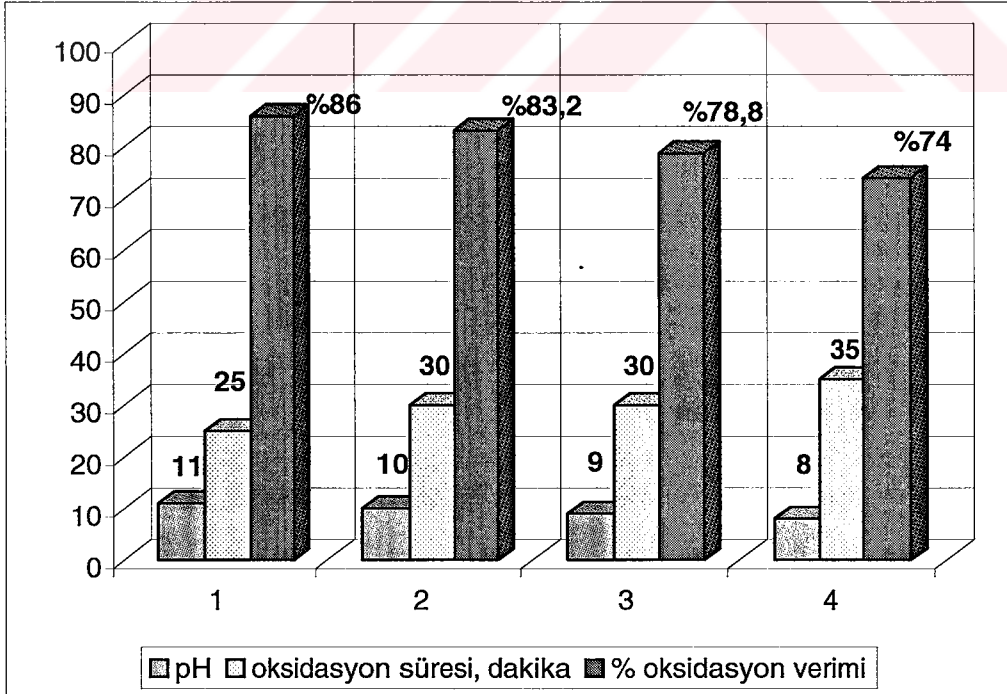
Deneyin dördüncü aşamasında gaz-sıvı temas etkinliğini artırmak amacıyla ortama ilave edilen cam dolgunun alt tarafından yapılan havalandırma sonucunda, üç farklı derişimde $\text{pH} = 8-11$ olan çözeltilerde ulaşılan verimler Şekil 7.46-Şekil 7.48’ de görülmektedir. Çalışılan bu ortam şartlarında cam dolgu ilavesi ile oksidasyon verimi 75 mg/L Mn^{2+} içeren çözeltilerde % 92’ den % 93,73’ e ve 50 mg/L Mn^{2+} içeren çözeltilerde ise %89,4’ den % 92’ ye kadar çıkmıştır. Özellikle 25 mg/L Mn^{2+} içeren çözeltilerde dolgusuz duruma kıyasla oksidasyon verimlerindeki artış oranları daha fazla olup, % 80,4’ den % 86 verime ulaşılmıştır. Buradan hareketle ortama ilave edilen cam dolgunun, çözeltideki Mn^{2+} iyonları ile oksijenin temas etkinliğini ve dolayısıyla oksidasyon verimini arttırdığı söylenebilir.



Şekil 7.46. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$)

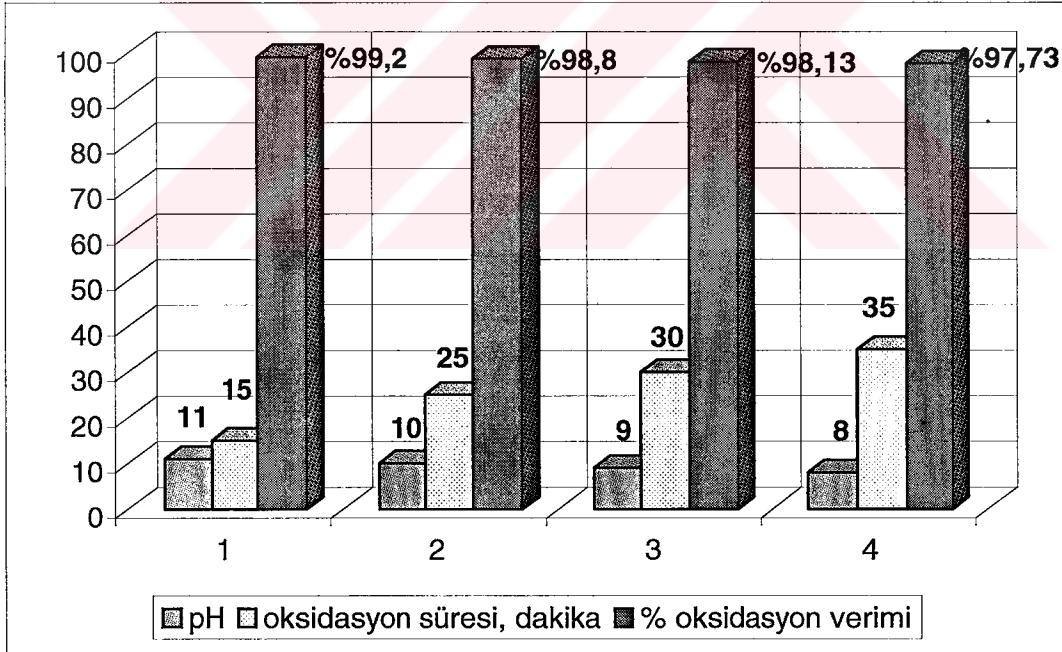


Şekil 7.47. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$)

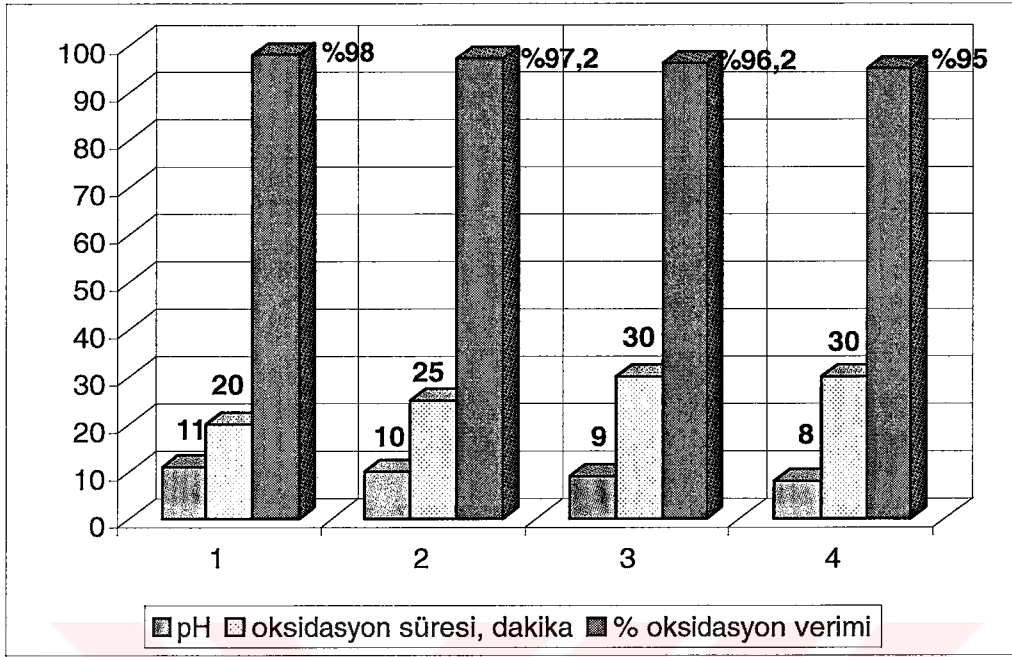


Şekil 7.48. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$)

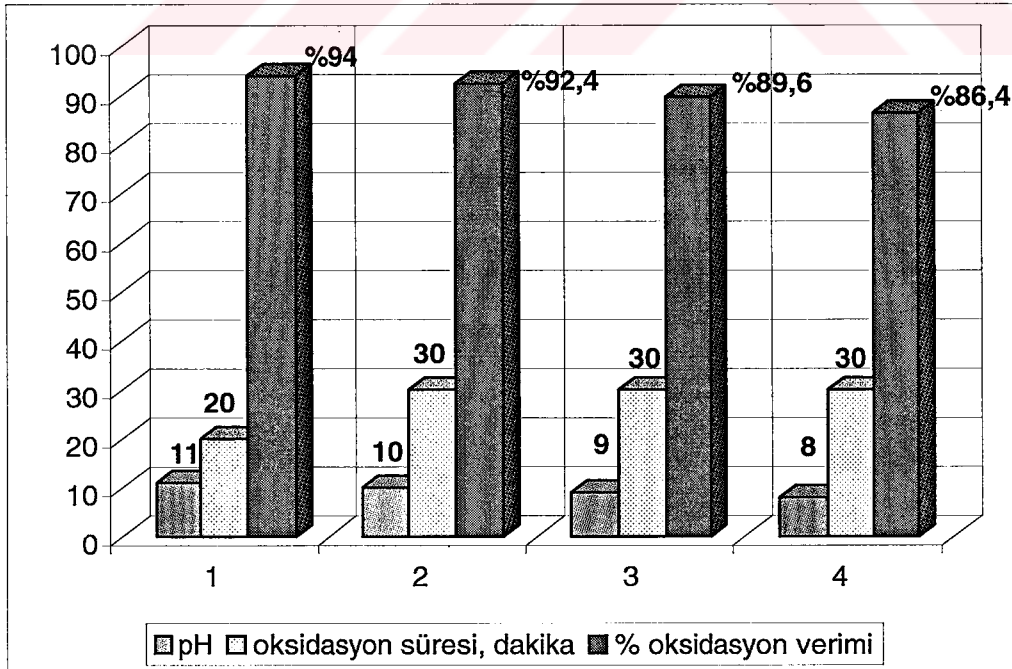
Deneyleerin son aşamasında, yine aynı konsantrasyonlarda ve pH' sı 8-11 arasında değişen cam dolgulu çözeltilere ilave olarak mangan dioksit, sepiyolit ve klinoptilolit eklenmiştir. Yapılan çalışmalarda bu maddelerin suda çözünmeyip, mangan giderim hızını artırıcı etki yaptığı gözlenmiştir. Özellikle ortama ilave edilen farklı miktarlardaki mangan dioksitle ve havalandırma sırasında oluşan oksit pıhtılarının katalitik etkisiyle Mn^{2+} 'nin Mn^{4+} 'e yükseltgenmesi daha kısa sürede ve yüksek verimle gerçekleşmektedir. Sepiyolit ve klinoptilolit in ise adsorptif ve/veya katalitik özelliklerinden (22,23) yararlanarak ve yine oluşan oksit pıhtılarının katalitik etkisiyle % 99 lara varan yüksek verimlere ulaşılmıştır. Bu koşullarda çalışıldığında elde edilen verimler Şekil 7.49-Şekil 7.60' da görülmektedir.



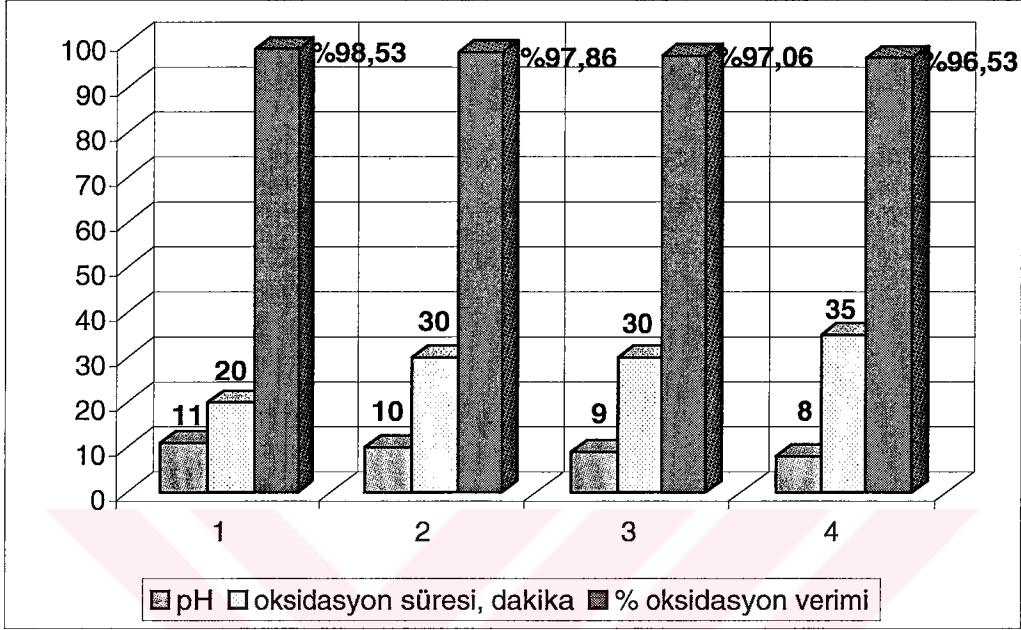
Şekil 7.49. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ g MnO}_2$)



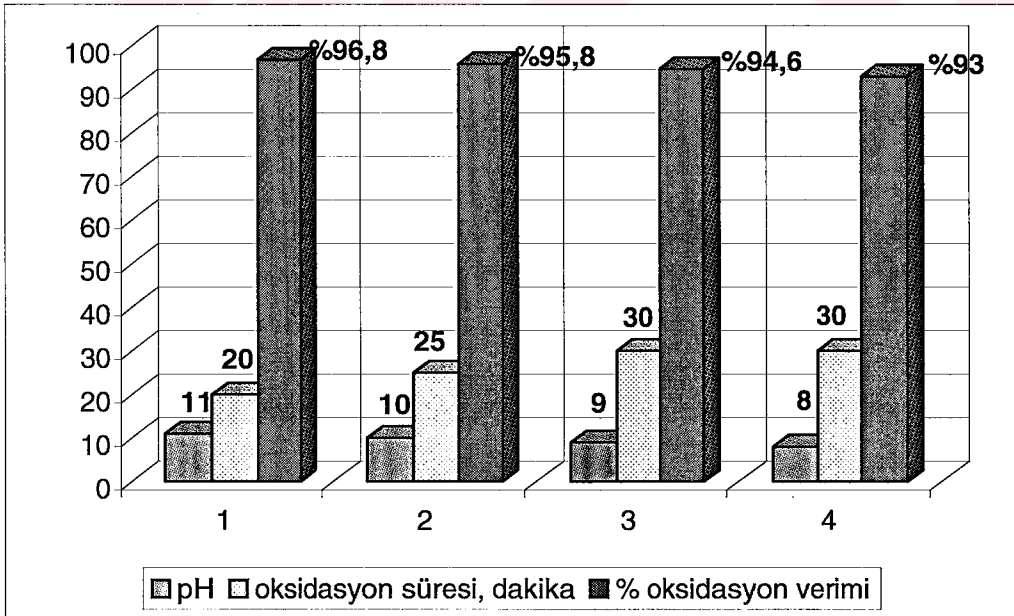
Şekil 7.50. Havalandırma sonucu dolgu lu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ g MnO}_2$)



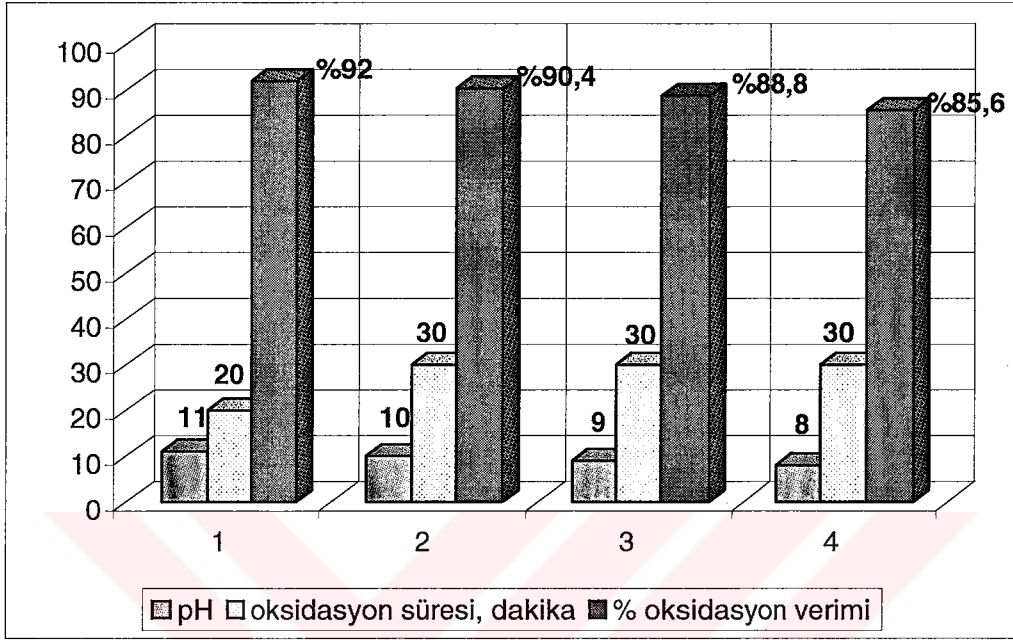
Şekil 7.51. Havalandırma sonucu dolgu lu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ g MnO}_2$)



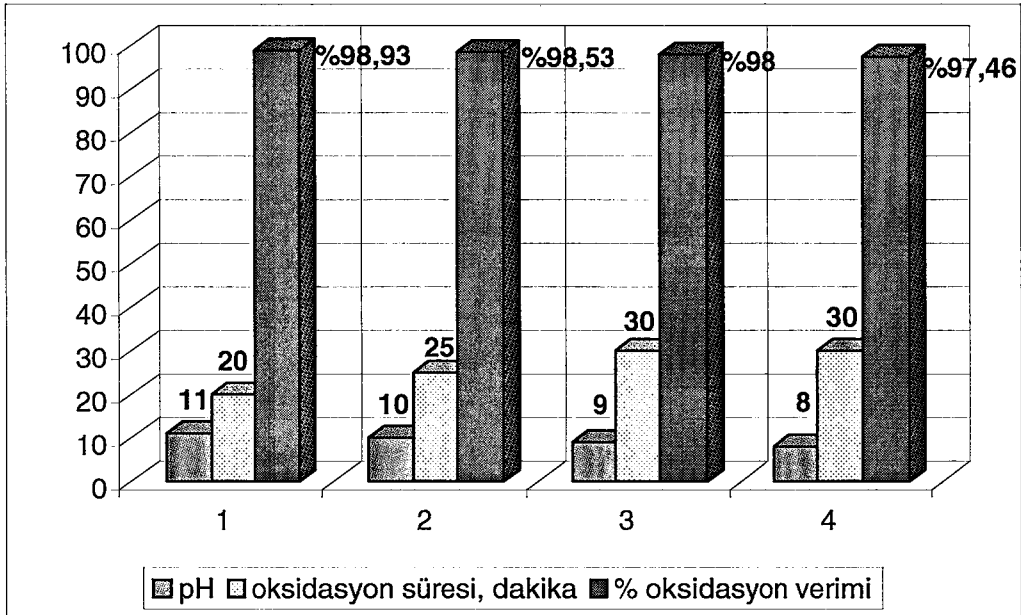
Şekil 7.52. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, 0.2 g MnO_2)



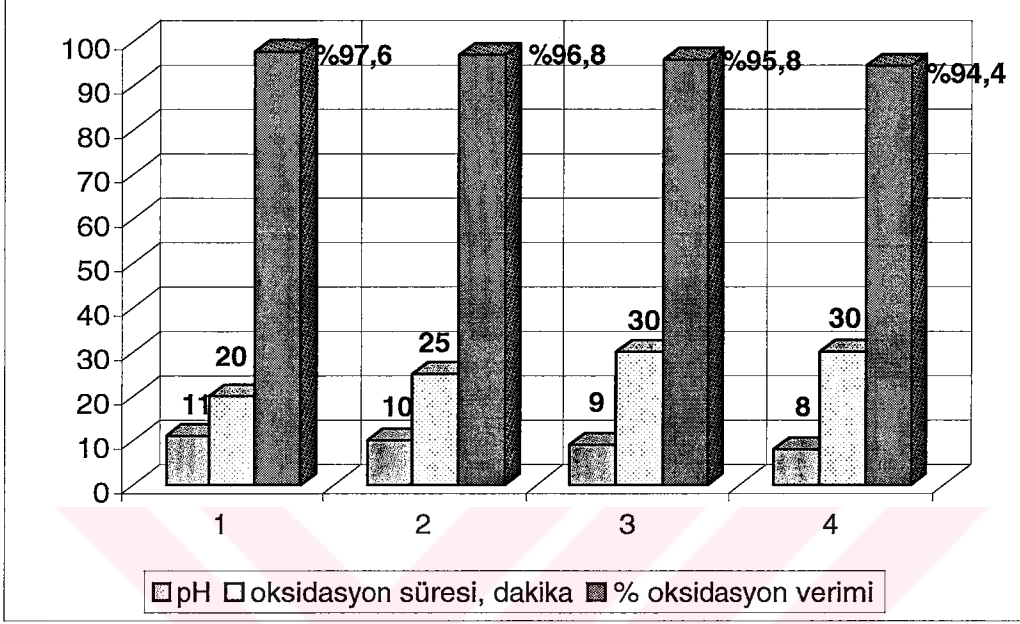
Şekil 7.53. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, 0.2 g MnO_2)



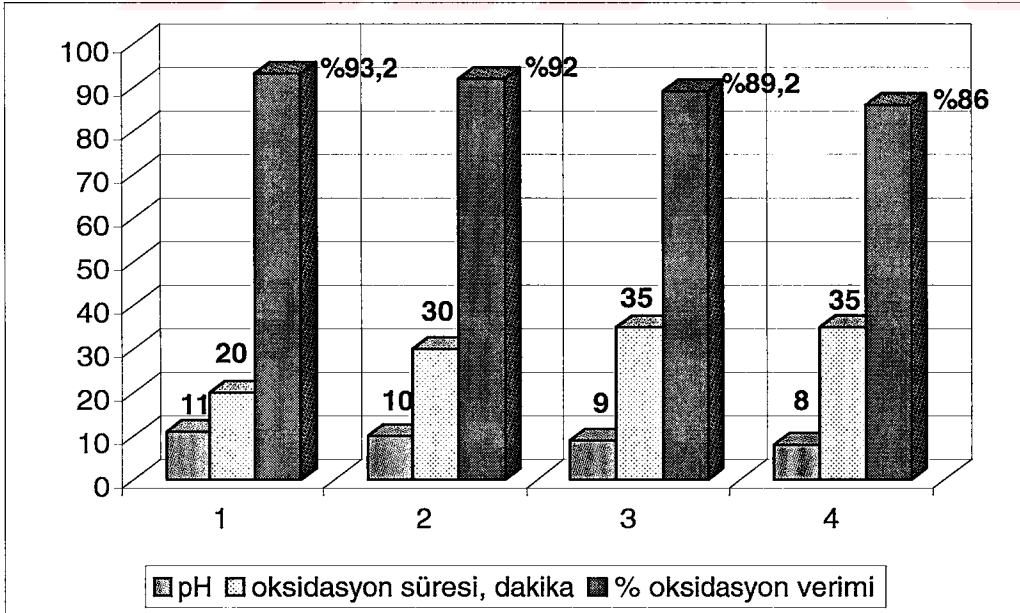
Şekil 7.54. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, 0.2 g MnO_2)



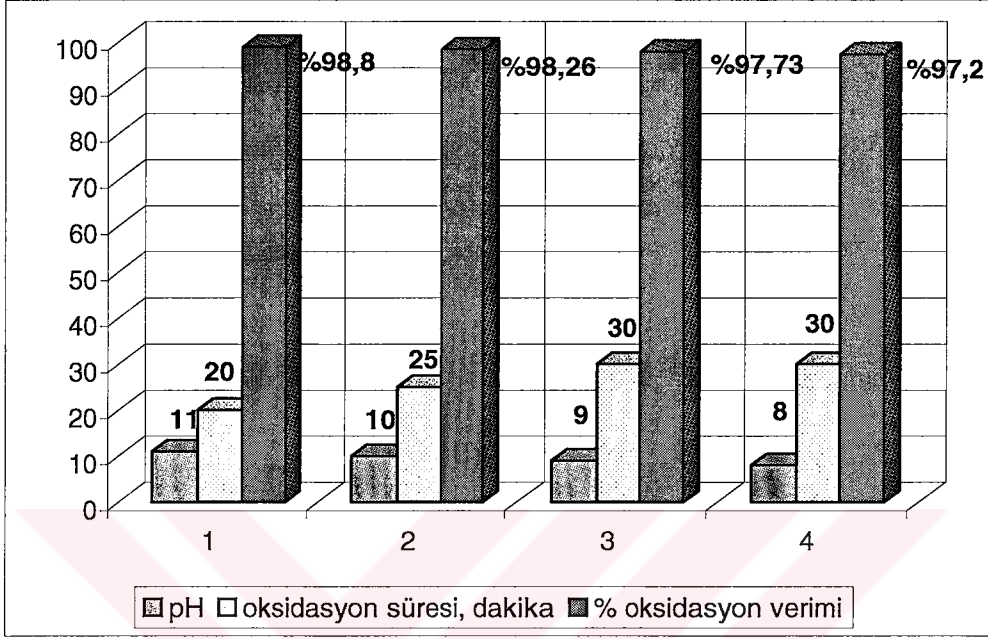
Şekil 7.55. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $0.5 \text{ g klinoptilolit}$)



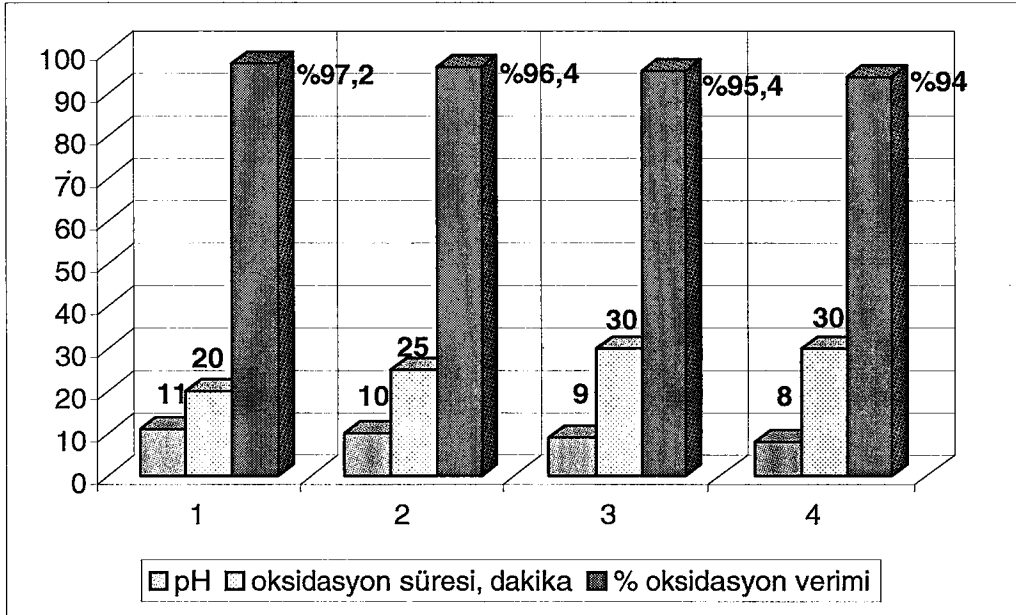
Şekil 7.56. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksiasyon verimleri ($C_0=50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, 0,5 g klinoptilolit)



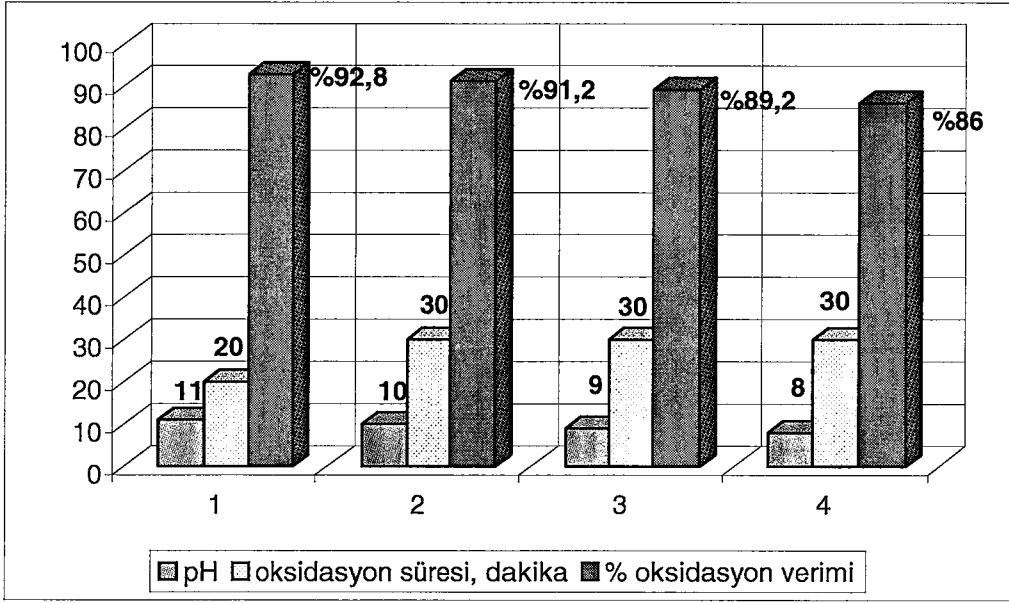
Şekil 7.57. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksiasyon verimleri ($C_0=25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, 0,5 g klinoptilolit)



Şekil 7.58. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri
 . ($C_0=75 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, 0,5 g sepiyolit)



Şekil 7.59. Havalandırma sonucu dolgulu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri
 ($C_0=50 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, 0,5 g sepiyolit)



Şekil 7.60. Havalandırma sonucu dolguolu çözeltide erişilen oksidasyon verimleri ($C_0=25 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{L}$, $T=20^\circ\text{C}$, 0,5 g sepiyolit)

Deneylerin son aşamasında çözeltilere eklenen mangan dioksitin reaksiyon hızını arttırdığı ve oksidasyon üzerine katalitik etkisinin, miktarıyla da değiştiği Şekil 7.49-7.54 arasında çizilen grafiklerden görülmektedir. Deneysel çalışmalar sonucu katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen oksidasyon işleminde 25 dakika sonunda ulaşılan en yüksek verimin %93,73 (Şekil 7.46) olduğu, $\text{pH}=11$ ' de 75 mg/L Mn^{2+} içeren dolguolu çözeltiye 0,5 g mangan dioksit ilave edildiğinde, 15 dakika sonunda ulaşılan verimin %99,2' ye ve 0,2 g mangan dioksit ilave edildiğinde, 20 dakika sonunda ulaşılan verimin % 98,53' e çıktığı görülmektedir. Benzer artışlar diğer durumlar için de geçerlidir. Bu sonuçlar ortama ilave ettiğimiz katalizörün reaksiyon hızına olan etkisini ve çözeltideki miktarının değişmesinin aynı verime ulaşılabilmesi için gerekli oksidasyon süresini nasıl değiştirdiğini göstermektedir.

Şekil 7.55-7.60 arasında çizilen grafikler ise sepiyolit ve klinoptilolitin mangan giderimi üzerine olan etkilerini göstermektedir. Ancak bu etki, MnO_2 ' e kıyasla klinoptilolitte azalmakta ve azalma seyri sepiyolit ile devam etmektedir.

Sonuç itibariyle farklı ortamlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucu, sudaki Mn^{2+} iyonunun hava ile oksidasyonu sonucu MnO_2 haline dönüşümü sırasında belirli bir süre sonunda elde edilen oksidasyon verimleri hesaplandığında Çizelge 7.1-7.3’ de görülen sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar ortama ilave edilen katalizör ve dolgu maddesinin oksidasyon verimi üzerine olan etkilerini daha iyi göstermektedir.

Çizelge 7.1. 25 dakika havalandırma sonucu dolgusuz ve bazik çözeltide erişilen oksidasyon verimleri (T=20 °C)

pH	8	9	10	11
C_o(mg/L)				
75	66,13	74,13	79,06	92
50	50	61,4	69	78,2
25	47,2	55,2	61,2	70,4

Çizelge 7.2. 25 dakika havalandırma sonucu dolgulu ve bazik çözeltide erişilen oksidasyon verimleri (T=20 °C)

pH	8	9	10	11
C_o(mg/L)				
75	71,2	78,13	82,93	93,73
50	68,2	75	79,4	92
25	67,6	71,6	76	86

Çizelge 7.3. 25 dakika havalandırma sonucu cam-0,5 g MnO_2 dolgulu ve bazik çözeltide erişilen oksidasyon verimleri (T=20 °C)

pH	8	9	10	11
C_o (mg/L)				
75	89,46	94	98,8	99,2
50	87,6	91,4	97,2	98
25	80	82,8	87,2	94

7.3. Oksidasyon Kinetiği

Laboratuvarında sentetik olarak hazırlanmış çözeltilerdeki Mn^{2+} iyonunun hava ile oksidasyonu denklem [6.1], [6.2] ve [6.3]' de görüldüğü gibi çok adımlı reaksiyon şeklindedir. Bu tepkime mekanizmasından yola çıkarak toplam reaksiyon göz önüne alındığında,



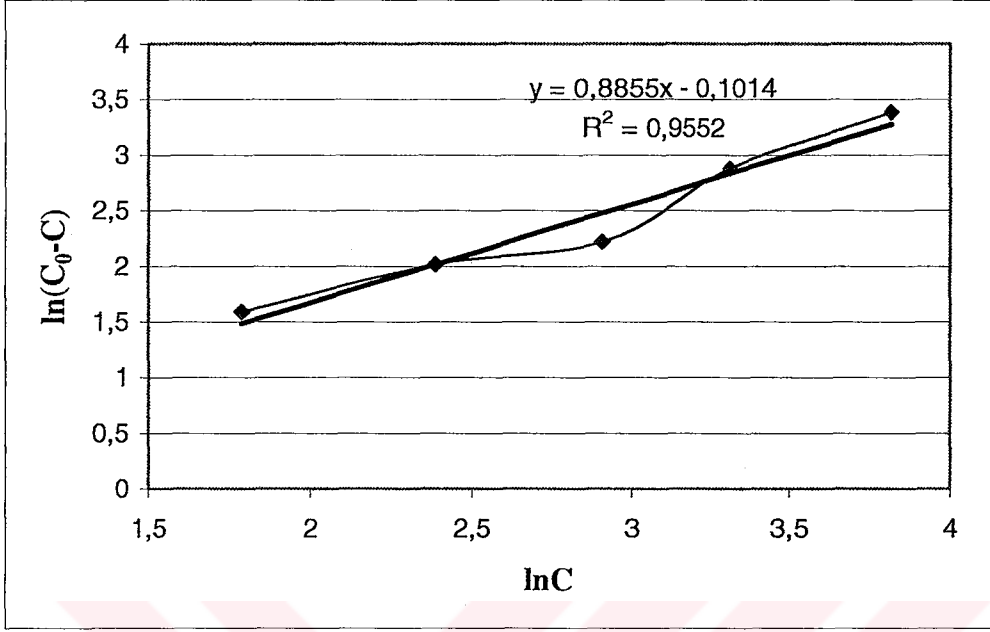
denklemini elde edilir. Dolgulu ve dolgusuz sistem için hava akış hızının, pH' ın, sıcaklığın ve gözlem süresinin sabit tutulduğu çalışmalarda oksitlenen Mn^{2+} miktarları, çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı logaritmik olarak grafiğe geçirilirse, oluşan doğrunun eğimi reaksiyonun Mn^{2+} ya göre mertebesini verir.

Çizelge 6.1-6.3' de bulunan değerler göz önüne alınarak dolgusuz şartlarda çalışıldığında reaksiyonun Mn^{2+} ya göre mertebesinin belirlenebilmesi için $\ln C'$ ye karşı $\ln (C_0 - C)$ değerleri Şekil 7.61 ile Şekil 7.63 arasında grafiğe geçirilmiştir. Çizilen grafiklerde elde edilen doğruların eğimlerinin ortalaması alınır, n ile gösterilen ve çalışılan şartlarda reaksiyonun Mn^{2+} ya göre mertebesini veren değer elde edilir.

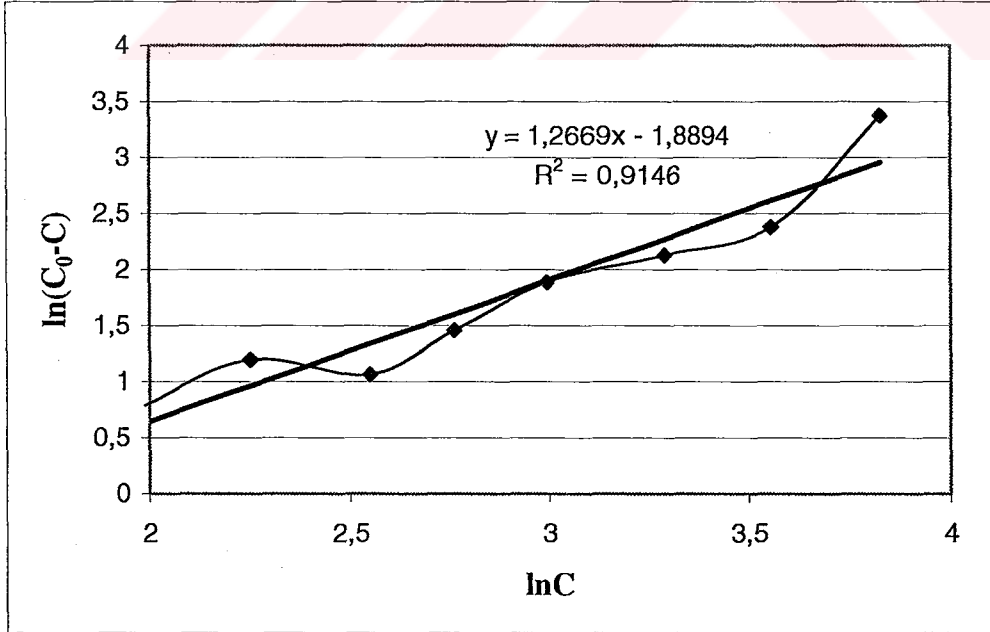
Çizilen bu grafiklerde deneysel hatalardan kaynaklanan bazı noktasal sapmalar doğru elde edilmesini engellediği için grafikler doğrusallaştırılarak eğimler bulunmuştur. Bu eğimlerin ortalaması alınır,

$$n = (0,8855 + 1,2669 + 1,1725) / 3 = 1,083 \quad [7.3]$$

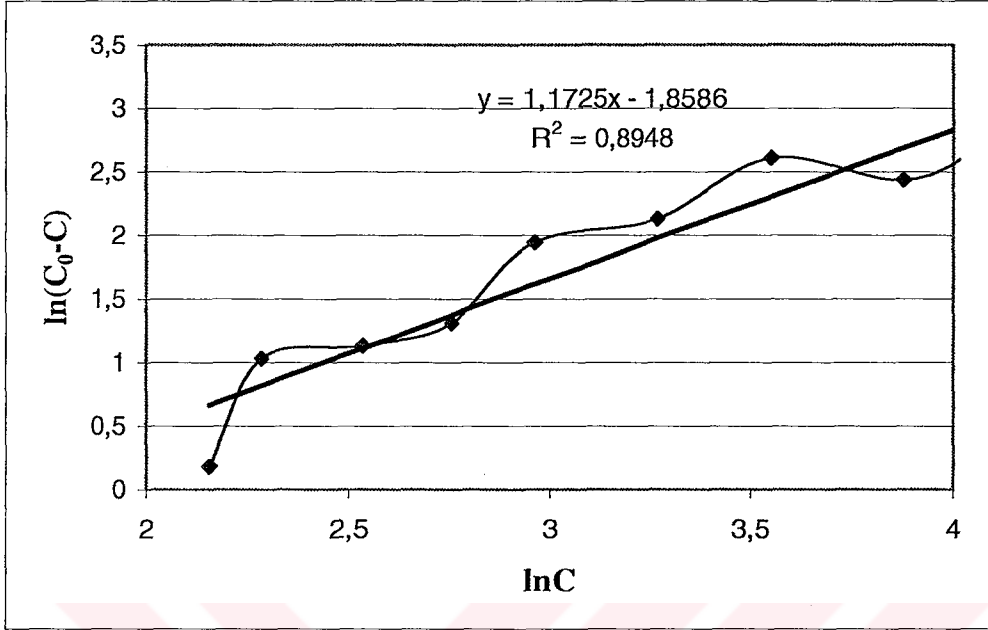
olarak bulunur. Sonuç olarak dolgusuz şartlarda havalandırma sonucu oksidasyon reaksiyonunun Mn^{2+} ya göre yaklaşık birinci mertebeden olduğu söylenebilir.



Şekil 7.61. Çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg Mn^{2+} /L, pH=11, T=20 °C, dolgusuz çözelti)

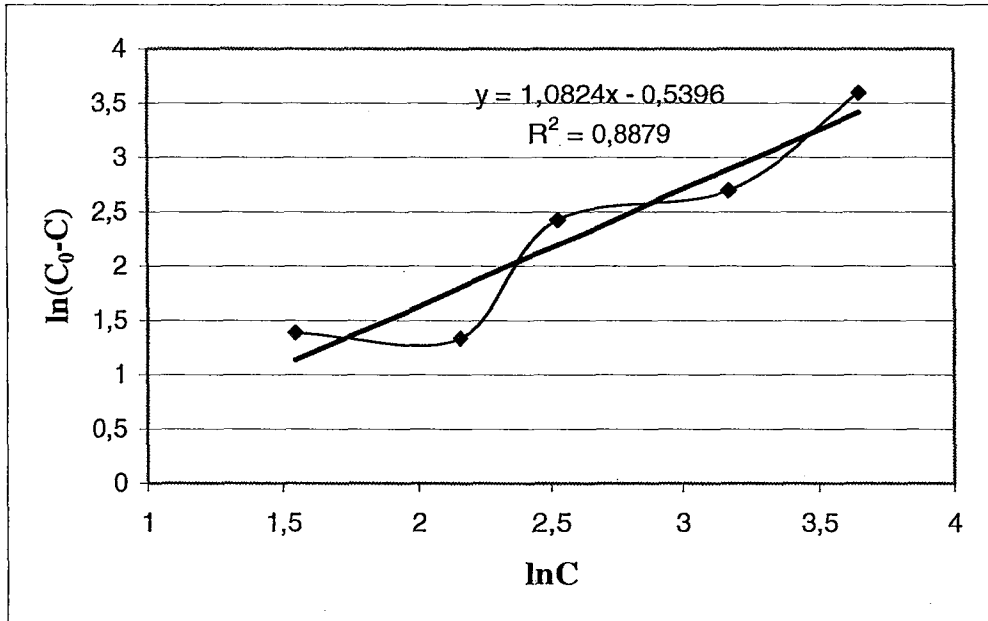


Şekil 7.62. Çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg Mn^{2+} /L, pH=10, T=20 °C, dolgusuz çözelti)

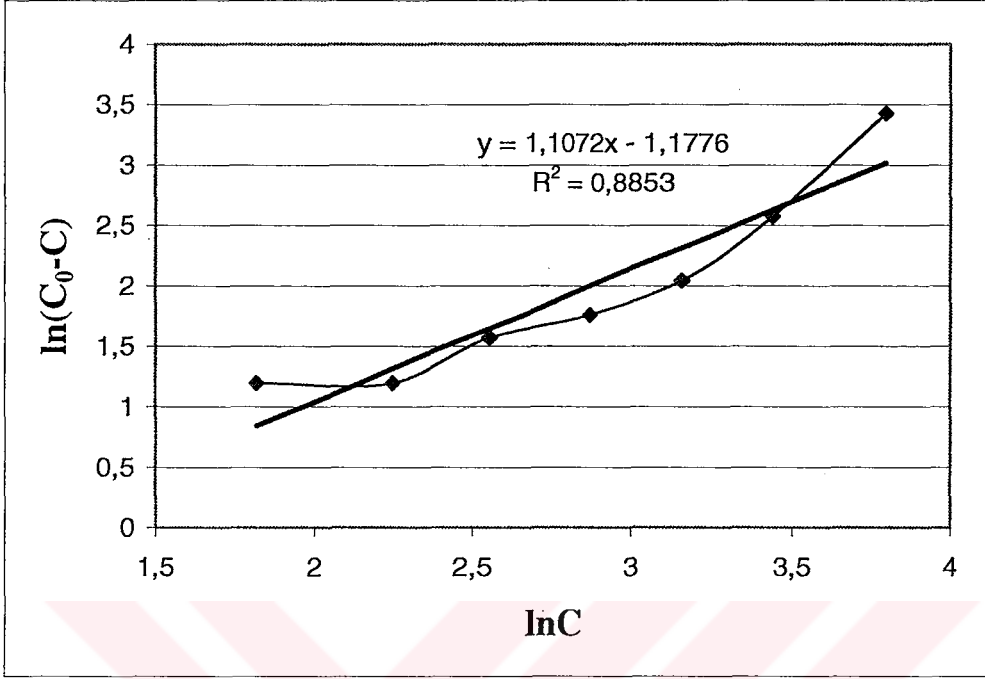


Şekil 7.63. Çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg Mn^{2+} /L, pH=9, T=20 °C, dolgusuz çözelti)

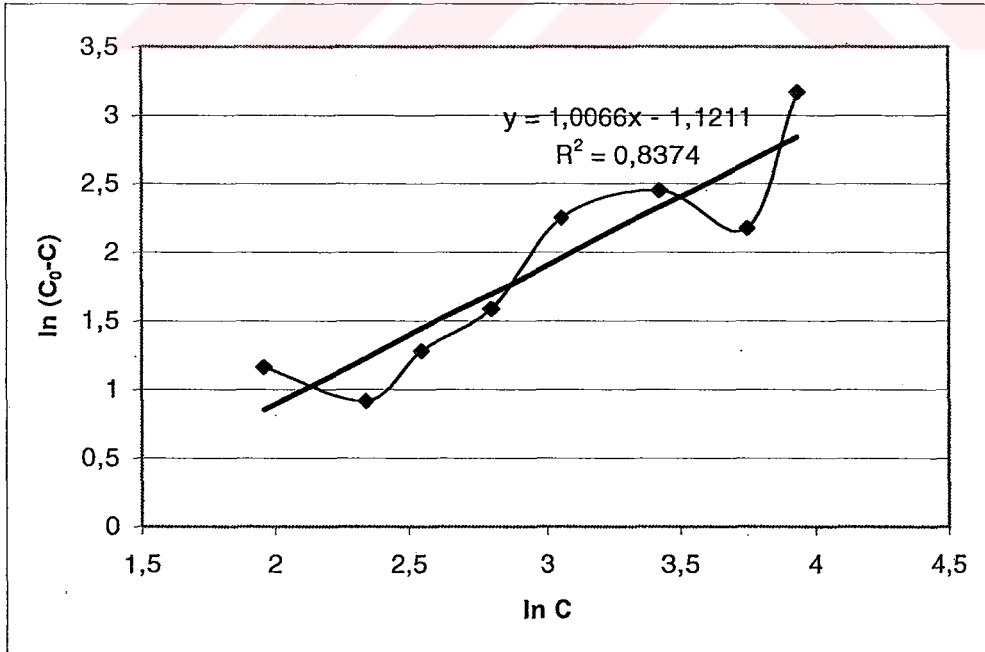
Benzer işlemler Çizelge 6.7-6.9' da bulunan değerler göz önüne alınarak dolgulu şartlar için tekrarlandığında Şekil 7.64 ile Şekil 7.66 arasında görülen grafikler elde edilmiştir.



Şekil 7.64. Çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg Mn^{2+} /L, pH=11, T=20 °C, dolgulu çözelti)



Şekil 7.65. Çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg Mn^{2+} /L, pH=10, T=20 °C, dolgulu çözelti)



Şekil 7.66. Çözeltide kalan Mn^{2+} miktarlarına karşı oksitlenen Mn^{2+} miktarları (75 mg Mn^{2+} /L, pH=9, T=20 °C, dolgulu çözelti)

Şekil 7.64 ile Şekil 7.66 arasında görülen ve doğrusallaştırılarak çizilen bu grafiklerin eğimlerinin ortalaması alınır,

$$n = (1,0824 + 1,1072 + 1,0066) / 3 = 1,0654 \quad [7.4]$$

olarak bulunur. Sonuç olarak dolgulu şartlarda da çalışıldığında, havalandırma sonucu oksidasyon reaksiyonunun Mn^{2+} ya göre yaklaşık birinci mertebeden olduğu söylenebilir.

Reaksiyon mertebesi 1 olarak belirlendikten sonra farklı pH' lardaki k reaksiyon hız sabitinin bulunması amacıyla 75 mg/L Mn^{2+} içeren çözeltilerde farklı sıcaklıklar denenerek gerçekleştirilen dolgusuz şartlardaki deneyler neticesinde elde edilen ve Çizelge 6.2' de verilen dinamik veriler kullanılarak $\log C'$ ye karşı t grafikleri çizilmiştir. Şekil 7.67 ile Şekil 7.78 arasında görülen bu grafiklerin eğimleri yardımıyla her bir pH' da reaksiyon hız sabiti,

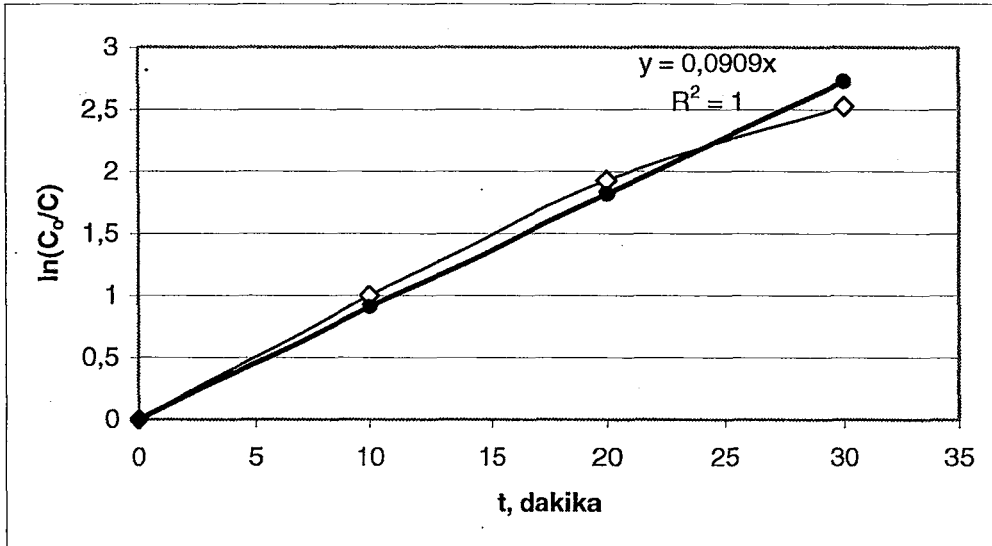
$$r = -d[C] / dt = k [C] \quad [7.5]$$

$$d[C] / [C] = -k dt \quad [7.6]$$

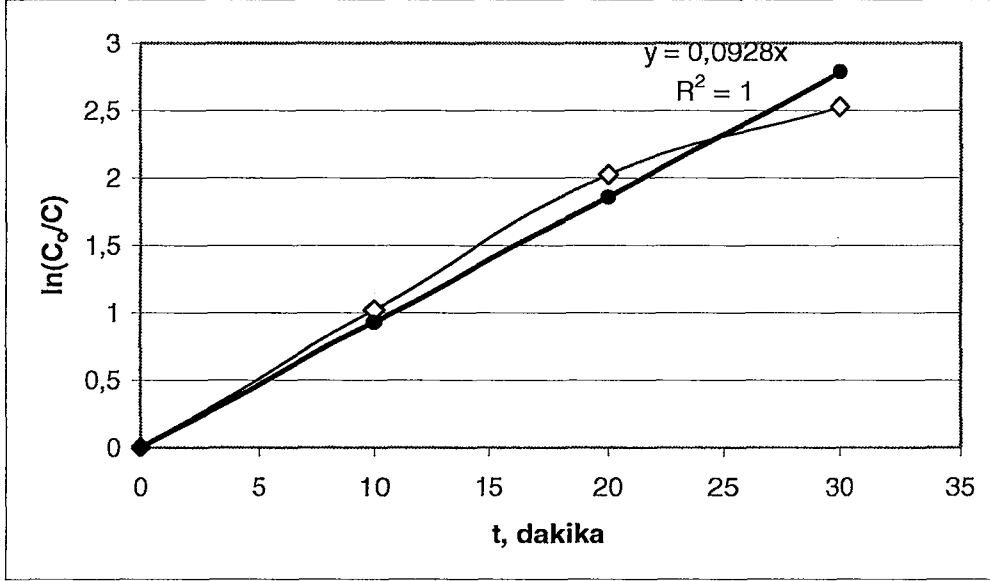
$$\ln (C_0/C) = kt \quad [7.7]$$

$$k = (\text{eğim}) \quad [7.8]$$

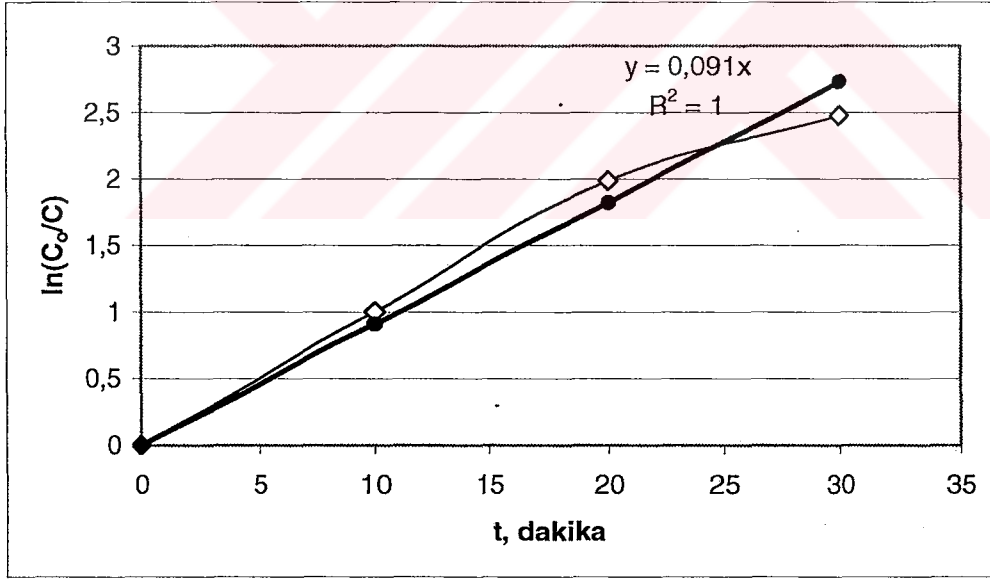
eşitliği ile bulunur.



Şekil 7.67. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları
(75 mg Mn^{2+} /L, pH=11, T=20 °C, dolgusuz çözelti)



Şekil 7.68. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları
(75 mg Mn^{2+} /L, pH=11, T=35 °C, dolgusuz çözelti)



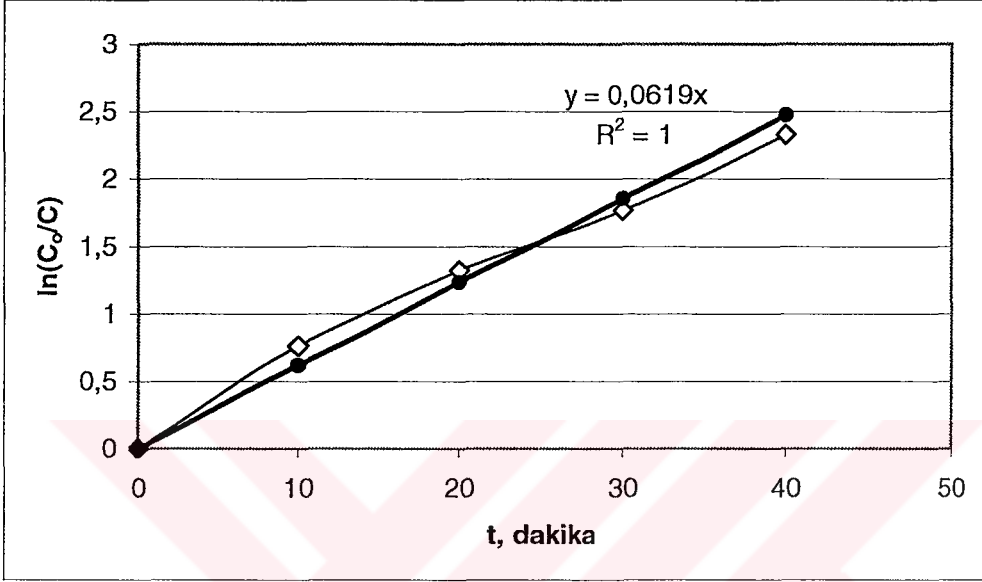
Şekil 7.69. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları
(75 mg Mn^{2+} /L, pH=11, T=45 °C, dolgusuz çözelti)

75 mg/L Mn^{2+} içeren dolgusuz çözeltilerde farklı sıcaklıklarda çalışıldığında elde edilen veriler yardımıyla çizilen yukarıdaki grafiklerin eğimleri ile hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerlerinin ortalaması alındığında, pH=11' de çalışılan şartlarda k değeri,

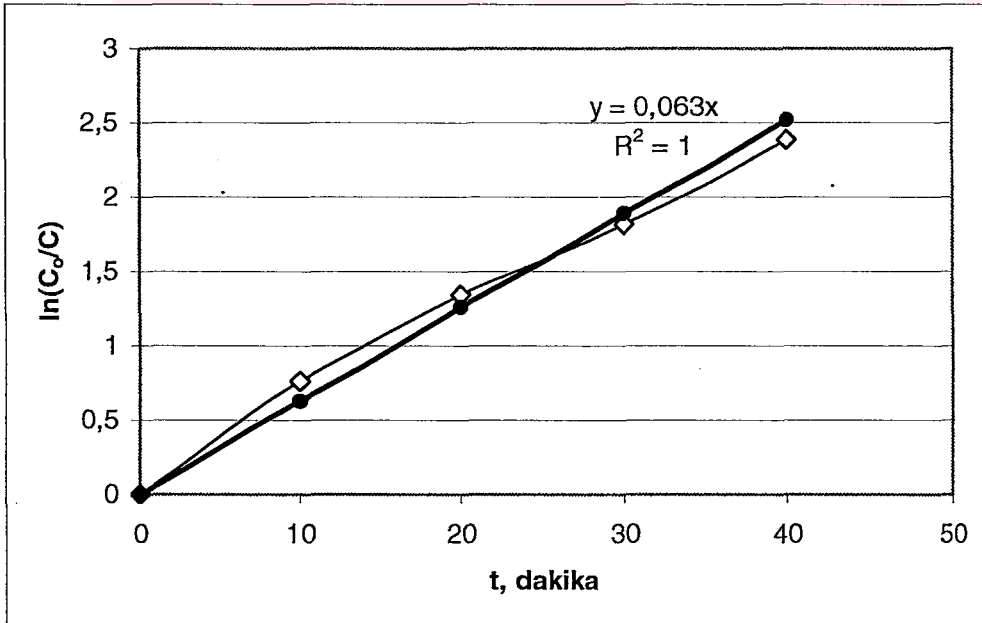
$$k = (0,0909 + 0,0928 + 0,0910) / 3 = 0,0916 \text{ 1/dakika}$$

[7.9]

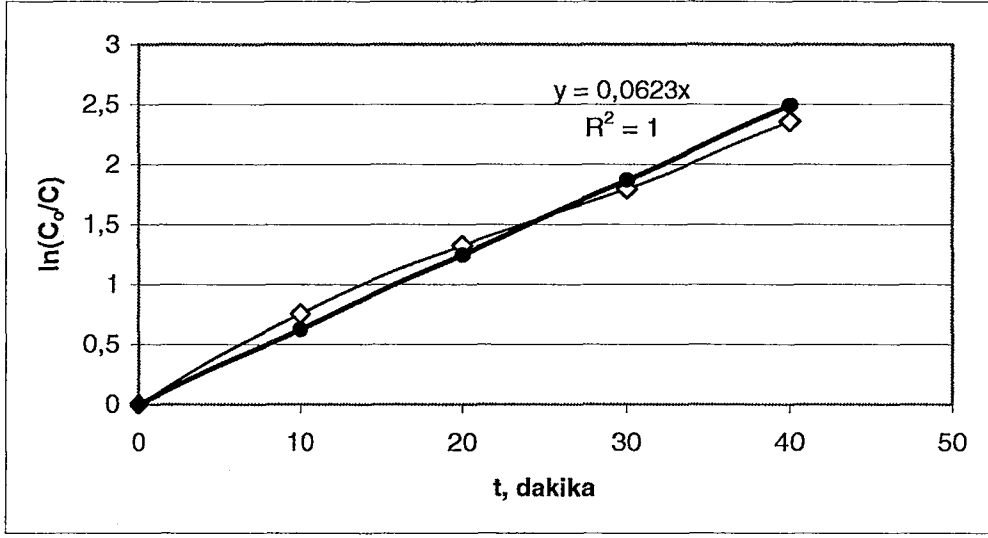
olarak bulunur.



Şekil 7.70. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları
(75 mg Mn^{2+} /L, pH=10, T=20 °C, dolgunsuz çözelti)



Şekil 7.71. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları
(75 mg Mn^{2+} /L, pH=10, T=35 °C, dolgunsuz çözelti)

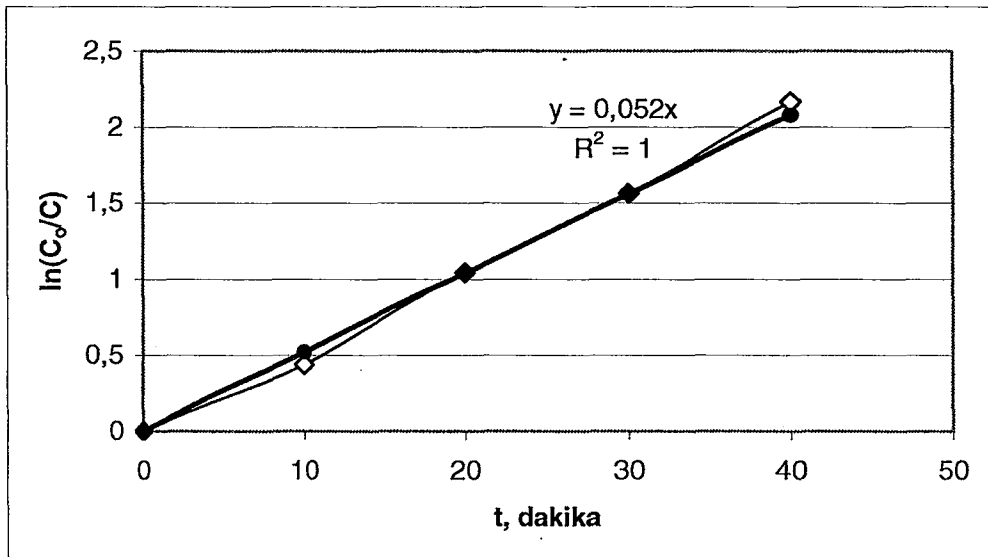


Şekil 7.72. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları
(75 mg Mn^{2+} /L, pH=10, T=45 °C, dolgusuz çözelti)

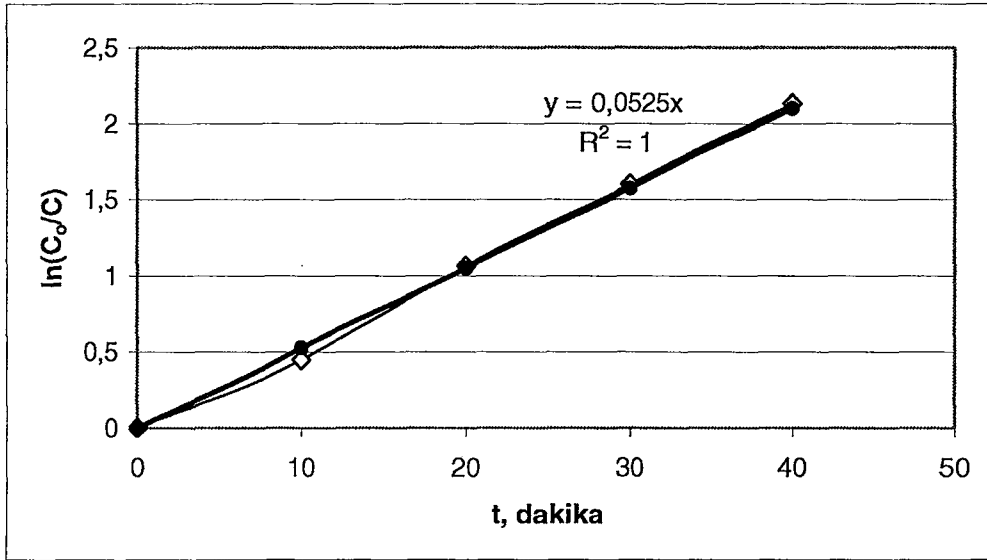
75 mg/L Mn^{2+} içeren dolgusuz çözeltilerde farklı sıcaklıklarda çalışıldığında elde edilen veriler yardımıyla çizilen yukarıdaki grafiklerin eğimleri ile hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerlerinin ortalaması alındığında, pH=10' da çalışılan şartlarda k değeri,

$$k = (0,0619 + 0,0630 + 0,0623) / 3 = 0,0624 \text{ 1/dakika} \quad [7.10]$$

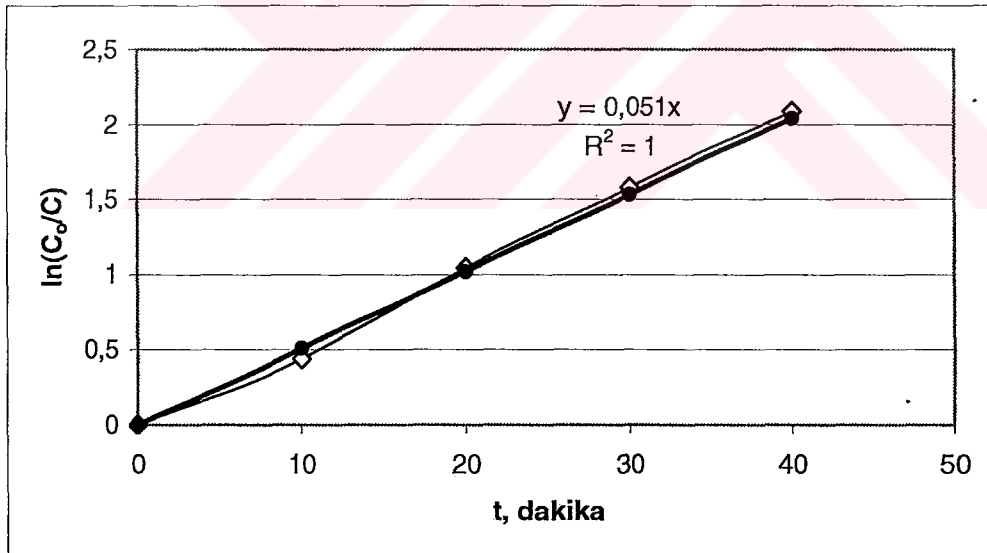
olarak bulunur.



Şekil 7.73. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları
(75 mg Mn^{2+} /L, pH=9, T=20 °C, dolgusuz çözelti)



Şekil 7.74. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları
(75 mg Mn^{2+} /L, pH=9, T=35 °C, dolgusuz çözelti)



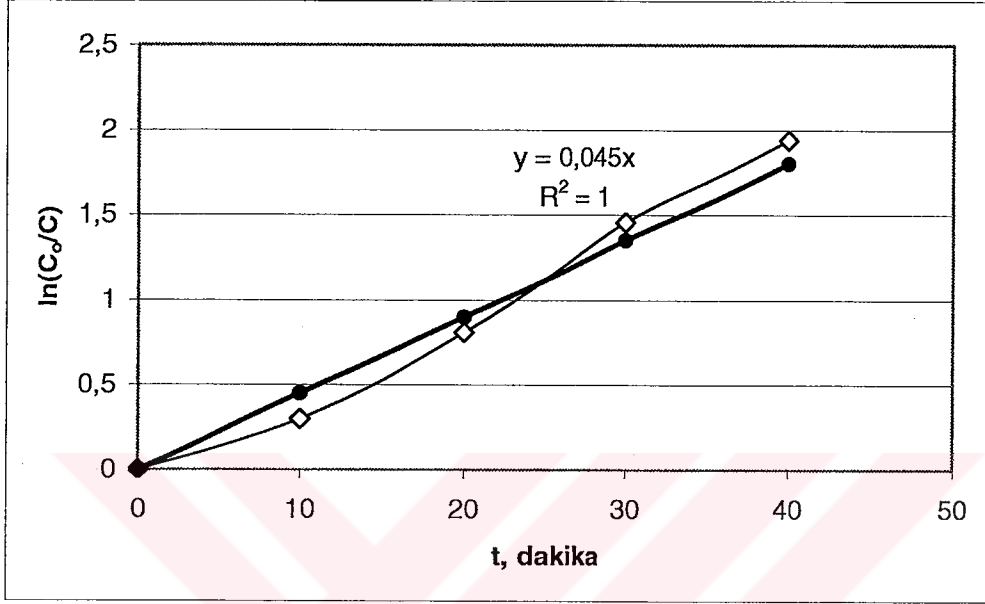
Şekil 7.75. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları
(75 mg Mn^{2+} /L, pH=9, T=45 °C, dolgusuz çözelti)

75 mg/L Mn^{2+} içeren dolgusuz çözeltilerde farklı sıcaklıklarda çalışıldığında elde edilen veriler yardımıyla çizilen yukarıdaki grafiklerin eğimleri ile hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerlerinin ortalaması alındığında, pH=9' da çalışılan şartlarda k değeri,

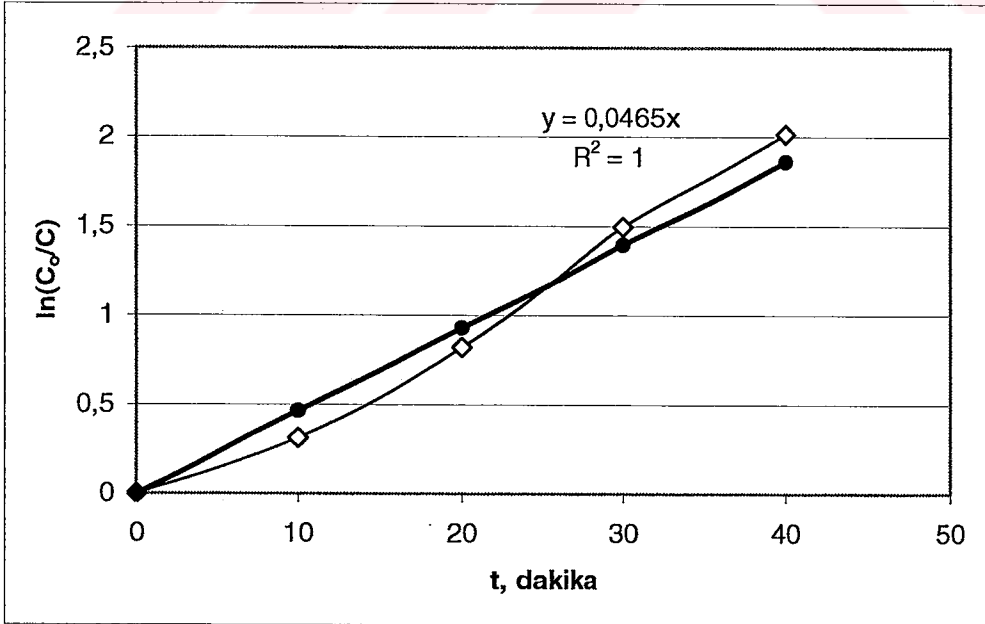
$$k = (0,0520 + 0,0525 + 0,0510) / 3 = 0,0518 \text{ 1/dakika}$$

[7.11]

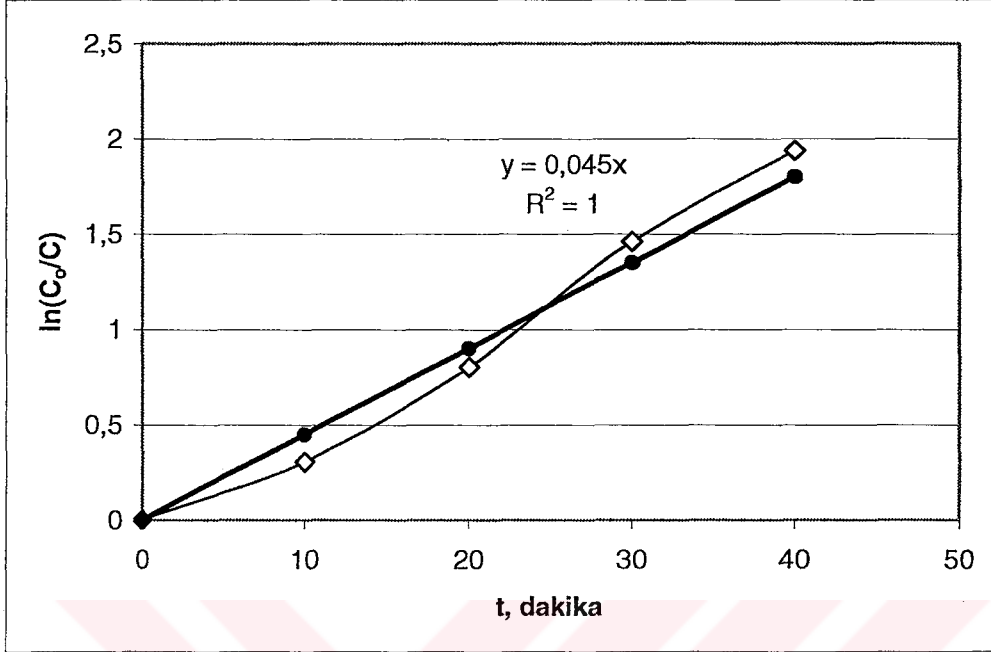
olarak bulunur.



Şekil 7.76. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları
(75 mg Mn^{2+} /L, pH=8, T=20 °C, dolgunsuz çözelti)



Şekil 7.77. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları
(75 mg Mn^{2+} /L, pH=8, T=35 °C, dolgunsuz çözelti)



Şekil 7.78. Zamanla çözeltide oksitlenen Mn^{2+} miktarları
(75 mg Mn^{2+} /L, pH=8, T=45 °C, dolgusuz çözelti)

75 mg/L Mn^{2+} içeren dolgusuz çözeltilerde farklı sıcaklıklarda çalışıldığında elde edilen veriler yardımıyla çizilen yukarıdaki grafiklerin eğimleri ile hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerlerinin ortalaması alındığında, pH=8' de çalışılan şartlarda k değeri,

$$k = (0,0450 + 0,0465 + 0,0450) / 3 = 0,0455 \text{ 1/dakika} \quad [7.12]$$

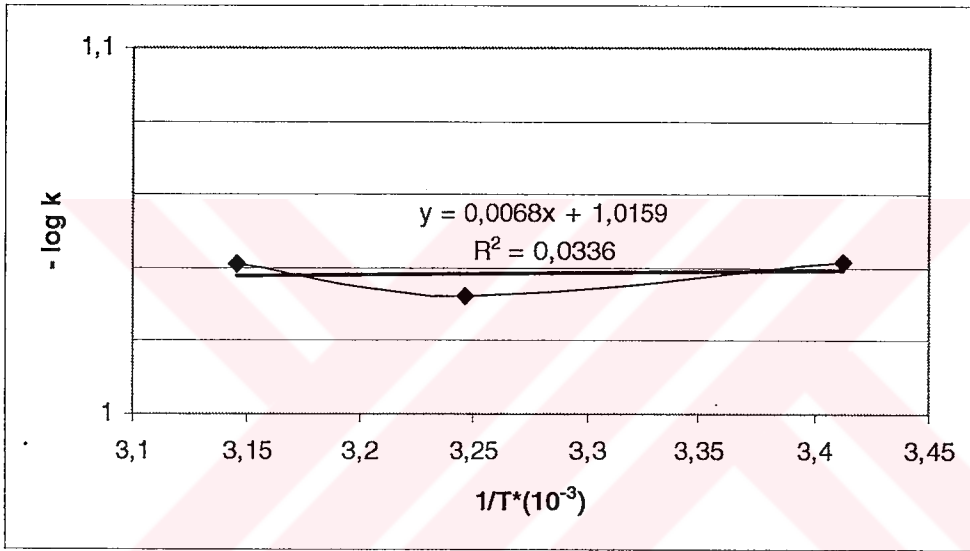
olarak bulunur.

Şekil 7.67 – 7.78 arasında görülen grafikler 75 mg/L Mn^{2+} içeren dolgusuz çözeltilerde farklı pH' larda 20 °C, 35 °C ve 45 °C' de çalışılarak elde edilen ve Çizelge 6.1, 6.5 ve 6.6' da verilen veriler yardımıyla çizilmiş ve bu grafiklerin eğimleri yardımıyla her bir pH için k değeri hesaplanmıştır. Ayrıca çizilen bu grafiklerin eğimlerinden reaksiyon hız sabiti k' nın sıcaklıkla değişimini belirlemek ve Arrhenius denklemi yardımıyla reaksiyonun aktivasyon enerjisini (E_a) bulabilmek mümkündür. Bu amaçla her bir pH' da deneysel olarak farklı üç sıcaklıktaki k hız sabiti değerleri belirlenerek, log k değerleri 1 / T değerlerine karşı grafiğe geçirilirse;

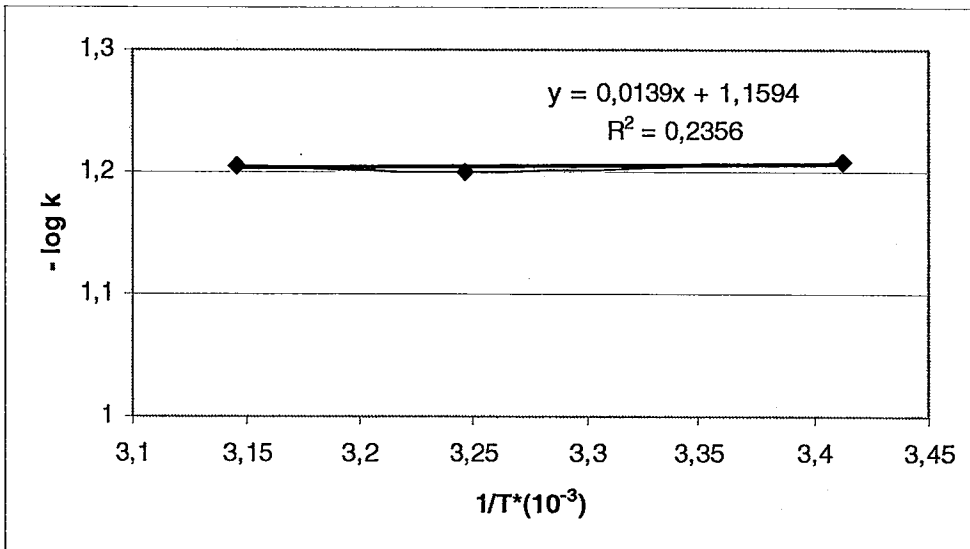
$$k = k_0 \exp (-E_a / RT) \quad [7.13]$$

$$\log k = \log k_0 - (-E_a / 2,303 RT) \quad [7.14]$$

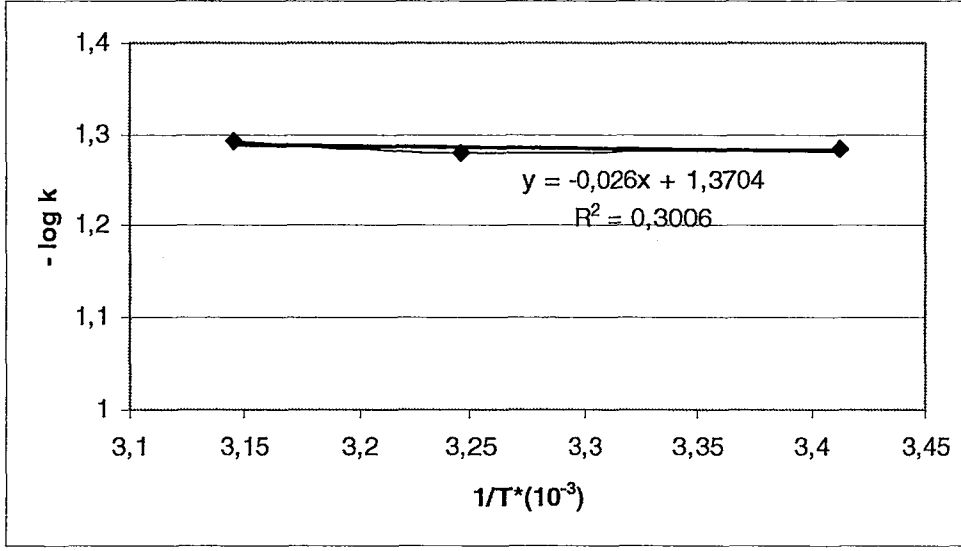
elde edilen doğrunun eğimi $-E_a / (2,303 \cdot R)$, kayması ise $\log k_0$ olacaktır. Şekil 7.79-7.82 arasında görülen bu grafikler ile yüksek pH' larda oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için reaksiyona girenler ile ürünler arasında aşılması gereken potansiyel enerji engeli belirlenebilmektedir.



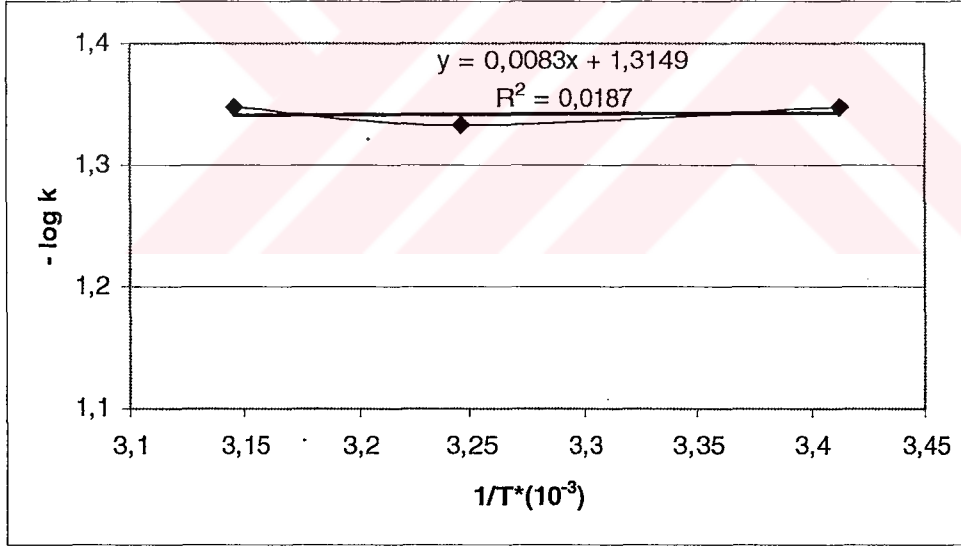
Şekil 7.79. Tepkime hız sabitinin sıcaklık ile değişimi grafiği (pH=11)



Şekil 7.80. Tepkime hız sabitinin sıcaklık ile değişimi grafiği (pH=10)



Şekil 7.81. Tepkime hız sabitinin sıcaklık ile değişimi grafiği (pH=9)



Şekil 7.82. Tepkime hız sabitinin sıcaklık ile değişimi grafiği (pH=8)

Her bir pH için çizilen, tepkime hız sabitinin sıcaklık ile değişimi grafiğinde elde edilen doğruların eğimleri sıfıra çok yakın bir değerde çıkmıştır. Dolayısıyla her durumda oksidasyon reaksiyonu için eğimlerin yardımıyla hesaplanan aktifleşme enerjileri çok düşük çıkmaktadır. Bu sonuç manganın oksidasyonunda, moleküller arasındaki çarpışmaların düşük enerji ile gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Sadece yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan tepkimelerin sıcaklığa karşı çok hassas

olduğu göz önüne alınırsa, deneysel çalışmalarda ortam sıcaklığının artmasının, oksidasyona olumlu veya olumsuz fazla bir etkisinin olmadığı belirlenmesi de aktivasyon enerjisinin düşük olabileceğinin bir göstergesidir. Bunların ışığında manganın hava ile oksidasyonunda, çok büyük aktivasyon enerjisine gerek olmadan, reaksiyonun kolaylıkla gerçekleşeceği söylenebilir.



7.4. Endüstriyel Atık Sudaki Manganın Havalandırma Yöntemi İle Giderilmesi

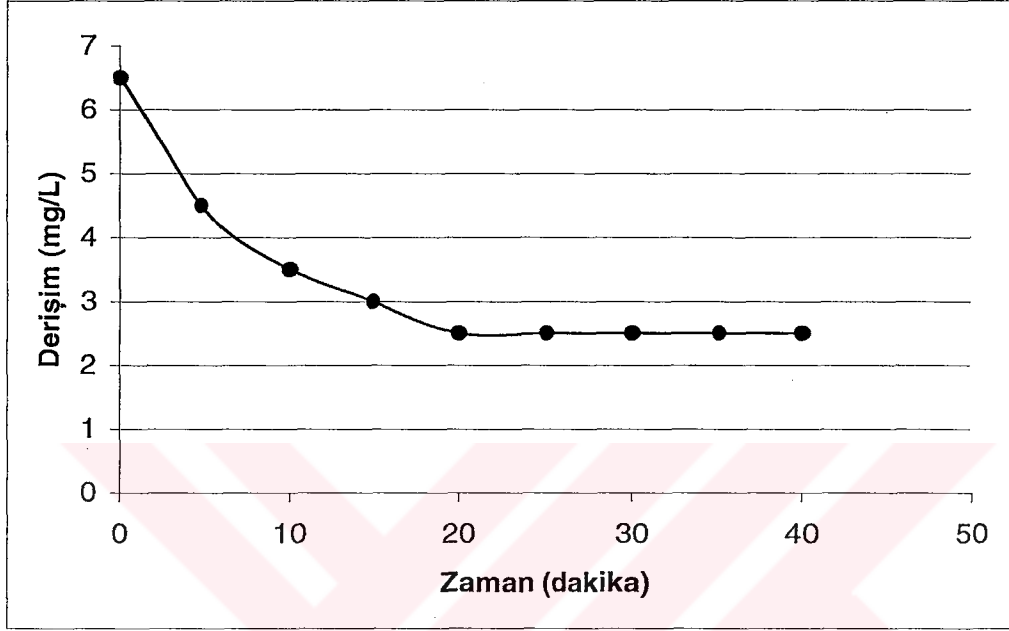
Elde edilen bulgulardan yola çıkarak Çorum Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi girişinden alınan atık su numunesi üzerinde, deneysel çalışmalar sonucu en yüksek verimin elde edildiği 20 °C’ de hava akış hızı 50 cm³/s ve pH 11 koşulu sağlanarak havalandırma yöntemi ile mangan giderimi konusunda çalışılmış ve Çizelge 7.4’ de görülen sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 7.4. Oksidasyon sonucu mangan derişiminin zamanla değişimi (Çorum Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi Tesis Giriş Suyu)

Zaman (dakika)	Mangan (mg/L)
0	6.5
5	4.5
10	3.5
15	3.0
20	2.5
25	2.5
30	2.5
35	2.5
40	2.5

Bu deneysel sonuçlar zamana karşı grafiğe geçirilerek, Şekil 7.83’de görülen eğri elde edilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi ilk dakikalarda oksidasyon daha hızlı olmakta ve belirli bir süre sonra yavaşlayarak durmaktadır. Ancak sadece pH ayarlaması ve havalandırma ile manganın tamamı giderilememektedir. Bunun sebebi alınan atık su numunesinin kirlilik yükünün fazla olmasıdır. Ortamda fazla miktarda bulunan indirgen özellikli maddeler, oksidasyon veriminin % 61,54’ de kalmasına sebep olmuştur. Bu nedenle atık sularla çalışılırken havalandırma yöntemi kullanılıyorsa, daha yüksek verimlere ulaşabilmek için mutlaka dolgu kullanımı,

katalizör ilavesi ve güçlü yükseltgen madde kullanımı gibi destek işlemlere ihtiyaç vardır.



Şekil 7.83. Oksidasyon sonucu mangan derişiminin zamanla değişimi (Çorum Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi Tesis Giriş suyu)

8. SONUÇ

Yapılan deneysel çalışmaların ışığında; yüksek derişimlerde mangan içeren sularda, düşük derişimlerde mangan içeren sulara kıyasla oksidasyonun daha yüksek verimle gerçekleştiği görülmektedir. Elde edilen veriler, sudaki Mn^{2+} iyonunun hava ile oksidasyonu sonucu MnO_2 haline dönüşümünün $[OH^-]$ derişimi ile orantılı olarak değiştiğini, asidik ve nötr ortamda oksidasyon işleminin çok düşük oranda gerçekleştiğini ve ortam sıcaklığının artmasının, oksidasyona olumlu veya olumsuz fazla bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Ortama ilave edilen cam dolgunun, çözeltideki Mn^{2+} iyonları ile oksijenin temas etkinliğini ve dolayısıyla oksidasyon verimini arttırdığı söylenebilir. İşlemin katalitik olarak gerçekleştirilmesi amacıyla mangan dioksit, sepiyolit ve klinoptilolit eklenerek yapılan çalışmalarda, bu maddelerin suda çözünmeyip; oksidasyon hızını arttırarak, işlem süresini kısalttığı söylenebilir. Sonuç itibariyle havalandırma yöntemi ile mangan gideriminde sadece pH ayarlaması ile yüksek verim elde etmek için oksidasyon süresinin uzun tutulması gerekirken, dolgu maddesi kullanılarak yada işlem katalitik olarak yapılarak bu süre kısaltılabilir ve daha da yüksek verimlere ulaşılabilir. Ancak çalışılan tüm koşullarda ulaşılan verimlerde, oksidasyon işlemi süresince oluşan mangan dioksit pıhtılarının katalitik etkisinin olduğu da unutulmamalıdır.

KAYNAKLAR

- 1.Uslu, O., Türman, A., "Su Kirliliği ve Kontrolü", *T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları 1*, Ankara, 5-12 (1987).
- 2.Aksoğan, S., Gölhan, M., "Suların Arıtılması", Cilt I, *Matbaa Teknisyenleri Basımevi*, İstanbul, 5-10 (1970).
- 3.Yalçın, H., Gürü, M., "Su Teknolojisi", *Palme Yayıncılık*, Ankara, 1-9, 153-160, 164-168, 359-368 (2002).
- 4.Muslu, Y., "Su Temini ve Çevre Sağlığı", Cilt III, *İTÜ Yayınları*, İstanbul, 526-528 (1985).
- 5.Alpar, S. R., "Su ve Teknolojisi, İkinci Baskı", *İstanbul Üniversitesi Yayınları*, İstanbul, 15-17, 98-103 (1951).
- 6.Wilson, A., "Iron and Manganese in Household Water", *Water Environment Research*, Publication Number:356-478, 72(5):528-535 Posted January (2000).
- 7.McKee, J.E., Wolf, H. W., "Water Quality Criteria", State Water Quality Control Board, *California Publication*, Sacramento, 256-260 (1963).
- 8.Aksoğan, S., Gölhan, M., "Suların Arıtılması", Cilt II, *Matbaa Teknisyenleri Basımevi*, İstanbul, 292-348 (1970).
- 9.Sollman, T.H., "A Manual of Pharmacology", *W.B. Saunders Publications*, Philadelphia, 38-43 (1957).
- 10.NHMRC and ARMCANZ, *Australian Drinking Water Guidelines*, National Water Quality Management Strategy, Canberra (1996).
- 11.Fairbridge, R. W., "The Encyclopedia of Oceanography", *Reinhold Publications*, New York, 36-39 (1966).
- 12.Muslu, Y., "Atıksuların Arıtılması, Birinci Baskı", Cilt I-II, *İTÜ Yayınları*, İstanbul, 21-36, 254-262 (1996).
- 13.Aydın, S., Tüfekçi, N., Arayıcı, S., Öztürk, I., "Catalytic Effects of high Mn(IV) Concentrations on Mn(II) Oxidation", *Water Science & Technology*, 42(1):387-392 (2000).
- 14.Johnson, K.L., "Manganese in Mine Water and its Removal by Passive Treatment", *Water Science & Technology*, 40(3): 295-304 (1998).

- 15.Sanks, L.R., "Water Treatment Plant Design for the Practising Engineer", *Ann Arbor Science Publishers Inc*, Michigan, USA, 461-477 (1980).
- 16.Knocke, R.W., Van Benschoten, J.E., Kearney, M., Soborski, A., Reckhow, D.A., "Alternative Oxidants for the Removal of Soluble Iron and Manganese", *Water Technology*, 19(8):81-84 (1999).
- 17.Raveendran, R., Ashworth, B., Chatelier, B., "Manganese Removal in Drinking Water", *Conference Papers* (2001).
- 18.Camper, A., "Mixed Oxidants for the Removal of Iron and Manganese at Small Rural Water Systems", *Demonstration Project Summary*, Montana (1999).
- 19.Braul, L., "Removal of Iron and Manganese From Drinking Water", *Environmental Fact Sheet* WD-WSEB-3-7, 3-8, Regina (1998).
- 20.Knocke, R.W., Hungate, R., Occiano, S., "Removal of Soluble Manganese From Water By Oxide-Coated Filter Media", *AWWA Research Foundation*, Order Number : 90557, Virginia (1990).
- 21.Kassim, M.A., "Biological Iron and Manganese Removal", *Research Article*, UTM, 20th WEDC Conference, Colombo, Sri Lanka (1994).
- 22.Savaşçı, T.Ö., Kocakuşak, S., Ayok, T., "Doğal Zeolitler Ve Uygulama Alanları", *Malzeme Ve Kimya Araştırma Enstitüsü, Tübitak*, Rapor No: KM 362 , Proje No: 5015202 ,1,14,15,17,18,21 (2001).
- 23.Yücel, H., Çulfaz, A., "Yerel ve Doğal Klinoptilolit Zeolitinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri", *Doğa Bilim Dergisi*, 288-296 (1984).
- 24.Suyun Analiz Metotları - Mangan Tayini -, Alevsiz Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik Metot, *TSE*, TS 8090/Mart 1990, UDK 628.1:543.11, Ankara (1990).
- 25.Suyun Analiz Metotları – Mangan Miktarı Tayini -, Persülfat Yükseltgemesi İle Spektrofotometrik Metot, *TSE*, TS 3708/Şubat 1982, UDC 628.1:543.11, Ankara (1982).
- 26.Su Kalitesi – Mangan Tayini -, Formaldoksım İle Spektrometrik Metot, *TSE*, TS 6289 ISO 6333/Nisan 1998, ICS 13.060.40, Ankara (1998).
- 27.Marble, J.C., Corley, T.L., Conklin, M.H., Fuller, C.C., "Environmental Factors Affecting Oxidation of Manganese in Pinal Creek, Arizona", *Environmental Science and Technology*, 27:661-666 (1993).
- 28.Saçak, M., "Kimyasal Kinetik, Birinci Baskı", *Gazi Kitabevi*, Ankara, 31-77 (2002).

- 29.Erdik, E., Sarıkaya, Y., “Temel Üniversite Kimyası, 14. Baskı”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 433-454 (2000).
- 30.Kocasoy, G., “Atık Su Arıtma Sistemleri”, *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi*, 119-123, 130-132 (1991).
- 31.Furman, N. H., “Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed.”, Volume 1, *D. Van Nostrand Company*, New Jersey, 638-655 (1968).
- 32.Metcalf, E., “Wastewater Engineering, 1th ed.”, Volume I-II, *Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd.*, New Delhi, 259-265, 350-354 (1974).
- 33.Griffin, A. E., “Significance and Removal of Manganese in Water Supplies”, *Journal American Water Works Assn.*, 52:1326-1334 (1960).
- 34.Riddick, J.M., “Manganese in Water Supplies”, *Journal American Water Works Assn.*, 50:680-696 (1958).
- 35.Johnson, K., “Enhanced in Situ Bioremediation Technique for Manganese Removal from Mine Waters”, Contaminated Land : Applications in Real Environments, *Research Bulletin*, (2003).
- 36.American Water Works Association , “Water Quality and Treatment , Fourth edition”, *McGraw-Hill*, 698-700 (1990).
- 37.Seelig, B., Derickson, R., Bergsrud, F., “Iron and Manganese Removal”, *U.S. Department of Agriculture Pub.*, Project No. 90-EWQI-19252, AE-1030, February (1992).
- 38.Swistock, R.B., Sharpe, W.E., Robillard, D.P., “Iron and Manganese in Private Water Systems”, *Home Water Treatment*, NRAES-48, 814-865 (1992).

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Ankara'da tamamladı. 1996 yılında Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı ve bir yıl İngilizce hazırlık eğitimi aldı. Beş yıllık eğitimin ardından 2001 yılında mezun oldu. Aynı yıl Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2002-2003 yılları arasında Samsun Emniyet Müdürlüğü Kriminal Dairesi Başkanlığı'nda Kimya Mühendisi olarak çalıştı. 2003 yılı Ocak ayında Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen bu görevini sürdürmektedir.