

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÖN OZONLAMAMANIN $Mn(II)$ OKSİDASYONUNUN
VERİMİ ÜZERİNDEKİ ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre M. Arife USTAOĞLU

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Programı: Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

MAYIS 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÖN OZONLAMAMANIN $Mn(II)$ OKSİDASYONUNUN
VERİMİ ÜZERİNDEKİ ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre M. Arife USTAOĞLU

501011850

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 5 Mayıs 2003

Tezin Savunulduğu Tarih: 30 Mayıs 2003

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Cumali KINACI (İ.T.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Olcay TÜNAY (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Miray BEKBÖLET (B.Ü.)

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tezimin her aşamasında bana yol gösterici olan ve desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen sayın hocam Doç.Dr. Cumali KINACI'ya, deneysel çalışmaların yorumlanmasında gösterdiği ilgi ve alakadan dolayı Prof.Dr. Olcay TÜNAY'a, tezimin değerlendirilme aşamasında sağladığı katkılarından dolayı Prof.Dr. Miray BEKBÖLET'e, deneysel çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesinde gösterdiği ilgiden dolayı Araş.Gör. Elif SOYER'e teşekkürlerimi sunarım.

İSKİ'de yapılan laboratuvar ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen İSKİ Su Kalite Analiz Laboratuvar Müdürü Şahin ÖZAYDIN'a, İSKİ Atıksu Arıtma Laboratuvar Müdürü Behzat ESER'e ve ölçümlerde katkısı olan tüm İSKİ Laboratuvar personeline teşekkürlerimi sunarım.

Hayatta her türlü fedakarlığı benim için yapmış olan sevgili annem ve babama, bugünlere geldiğimi görmeyi isteyecek kişilerin başında olan dedeme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2003

Arife USTAOĞLU

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	6
2. MANGAN GİDERİM YÖNTEMLERİ	8
2.1. Mangan Oksidasyonu	8
2.1.1. Oksijenle Mangan Oksidasyonu	8
2.1.2. Klor ile Mangan Oksidasyonu	10
2.1.3. Potasyum Permanganat İle Mangan Oksidasyonu	12
2.1.4. Ozon İle Mangan Oksidasyonu	14
2.2. Diğer Mangan Giderim Yöntemleri	19
2.2.1. Koagülasyon-Flokülasyon	19
2.2.2. Polifosfatlar İle Mangan Stabilizasyonu	19
2.2.3. Kum Filtrelerinde Adsorbsiyonla Mangan Giderimi	20
2.2.4. İyon Değişirme	22
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1. Materyal	24
3.1.1. Mangan	24
3.1.2. Ozon	26
3.2. Metot	28
3.2.1. Deney Düzeneği	28
3.2.2. Çalışma Yöntemi	30
3.2.2.1. Çalışma Planı	30
3.2.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması	30
3.2.2.3. Numunelerin Hazırlanması	30
3.2.2.4. Ozonlama	31
3.2.3. Analiz Yöntemi	31
4. DENEY ÇALIŞMA SONUÇLARI	33
4.1. Distile Su Çalışmaları	34
4.2. Doğal Su İle Yapılan Çalışmalar	39

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	54
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	61

KISALTMALAR

EPA	: Environmental Protection Agency
SMCL	: Secondary Maximum Contaminant Level
MnO₂	: Mangandioksit
KMnO₄	: Potasyum Permanganat
ClO₂	: Klordioksit
O₃	: Ozon
THM	: Trihalometan
Mn-EDTA	: Mangan-etilendiamintetraasetik Asit Kompleksi
Mn-IDA	: Mangan-iminodiasetik Asit Kompleksi
Mn-GLY	: Mangan-glisin Kompleksi
ÇOK	: Çözünmüş Organik Karbon
ÇOM	: Çözünmüş Organik Madde
TOK	: Toplam Organik Karbon
MgO	: Magnezyum oksit
HOCl	: Hipoklorit Asit
OCl⁻	: Hipoklorit Anyonu
CaCO₃	: Kalsiyum Karbonat
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Ca(OH)₂	: Kalsiyum Hidroksit
MnO₄⁻	: Permanganat
TOM	: Toplam Organik Madde
OH[•]	: OH Radikali
O₂^{•-}	: Süperoksit Radikal Anyonu
HO₂[•]	: Hidroperoksil Radikali
UV	: Ultraviyole Işık
HCO₃⁻	: Bikarbonat Anyonu
CO₃²⁻	: Karbonat Anyonu
DOM	: Doğal Organik Madde
FA	: Fulvik Asit

HA	: Humik Asit
CHCl₃	: Kloroform
CHCl₂Br	: Diklorobromometan
CHClBr₂	: Dibromoklorometan
NTU	: Nessler Bulanıklık Birimi
PACl	: Polialüminyum Klorohidrat
MnCl₂	: Mangan Klorür
MnSO₄	: Mangan Sülfat
Mn₃O₄	: Mangantetraoksit
MMT	: Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl
CAS	: Chemical Abstract Name
EC	: European Commission
WHO	: World Health Organization
KI	: Potasyum İyodür
pO₂	: Oksijenin Kısmi Basıncı, atm
k	: Hız Sabiti, M ⁻¹ s ⁻¹

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Manganın kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	25
Tablo 3.2. İçme Suyu Standartlarında Manganın Müsaade Edilen Değerleri....	26
Tablo 3.3. Ozonun kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	28
Tablo 4.1 Ömerli Ham Su Karakteristiği.....	40

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1	Çalışmada kullanılan deney düzeneği.....	29
Şekil 4.1	pH=5,5’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	34
Şekil 4.2	pH=6’da kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	34
Şekil 4.3	pH=7’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	35
Şekil 4.4	pH=8’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	35
Şekil 4.5	pH=8,5’da kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	36
Şekil 4.6	Tüm pH değerleri için kullanılan ozon miktarları ile ozonlama süresi arasındaki ilişki.....	36
Şekil 4.7	Tüm pH değerleri için Mn(II)’nin zamana bağlı değişimi.....	37
Şekil 4.8	pH= 7,5 , Alkalinite= 33 mg/l CaCO ₃ ’ de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	37
Şekil 4.9	pH= 7,5, Alkalinite= 118 mg/l CaCO ₃ ’ de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	38
Şekil 4.10	pH=7,5’de 33 mg/l CaCO ₃ ve 118 mg/l CaCO ₃ alkalinite de Mn(II)’nin zamana bağlı değişimi.....	38
Şekil 4.11	pH=7,5’de 33 mg/l CaCO ₃ ve 118 mg/l CaCO ₃ alkalinite de kullanılan ozon miktarlarının zamanla değişimi.....	39
Şekil 4.12	Mn=0,8 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003).....	40
Şekil 4.13	Mn=1,6 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003).....	41
Şekil 4.14	Mn=4,2 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003).....	41
Şekil 4.15	Mn=7,5 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003).....	42
Şekil 4.16	Başlangıç Mn(II) konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi..	42
Şekil 4.17	Başlangıç Mn(II) konsantrasyonu ile kullanılan ozon miktarları arasındaki ilişki.....	43
Şekil 4.18	Fe=0 mg/l Mn=2,7 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003).....	43
Şekil 4.19	Fe=2,8 mg/l Mn=2,6 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003).....	44
Şekil 4.20	Fe=4,7 mg/l Mn=2,7 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003).....	44

Şekil 4.21	Fe=2,8 mg/l Mn=2,6 mg/l'de demir ve mangan konsantrasyonunun zamanla değişimi (18.02.2003).....	45
Şekil 4.22	Fe=4,7 mg/l Mn=2,7 mg/l'de demir ve mangan konsantrasyonunun zamanla değişimi (18.02.2003).....	45
Şekil 4.23	Alkalinite=70 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003).....	46
Şekil 4.24	Alkalinite=140 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003).....	46
Şekil 4.25	Alkalinite=60 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (13.03.2003).....	47
Şekil 4.26	Alkalinite=250 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (13.03.2003).....	47
Şekil 4.27	TOK=4,8 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (26.03.2003).....	48
Şekil 4.28	TOK=6 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (26.03.2003).....	48
Şekil 4.29	TOK=7,1 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (26.03.2003).....	49
Şekil 4.30	TOK=8,5 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (26.03.2003).....	49
Şekil 4.31	Tüm TOK değerleri için kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (26.3.2003).....	50
Şekil 4.32	Tüm TOK değerleri için mangan konsantrasyonunun zamanla değişimi (26.3.2003).....	50
Şekil 4.33	TOK konsantrasyonlarının mangan arıtma verimine bağlı değişimi (26.3.2003).....	51
Şekil 4.34	TOK=6 mg/l'de ozon dozajının artışının mangan konsantrasyonunun giderimine olan etkisinin gösterilmesi (26.03.2003).....	51
Şekil 4.35	TOK=7,1 mg/l'de ozon dozajının artışının mangan konsantrasyonunun giderimine olan etkisinin gösterilmesi (26.03.2003).....	52

ÖN OZONLAMAMANIN Mn(II) OKSİDASYONUNUN VERİMİ ÜZERİNDEKİ ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Mangan yüzeysel ve yeraltı sularında çok rastlanan bir kirletici olması sebebiyle içme suyu olarak kullanılacak sularda giderilmesi gereken önemli parametrelerden biridir. İnsan sağlığı açısından aşırı dozlarda alınmadığında zararı olmayan mangan, 0,15 mg/l'nin üzerinde suda estetik açıdan problem yaratabilir ve suya metalik, acı bir tat verir.

Son yıllarda İstanbul'a içme suyu sağlayan su kaynaklarındaki mangan konsantrasyonları özellikle yaz aylarında büyük artış göstermektedir. Bu çalışma; İstanbul'daki içme suyu arıtma tesislerinde mangan giderimi için ön ozonlama prosesini kullanmanın getireceği yararın belirlenmesinde yol gösterici olacaktır.

Yapılan çalışmanın birinci bölümünde, çalışmanın anlamı, önemi, amacı ve kapsamı açıklanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde mangan giderim yöntemleri detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

Üçüncü bölümde yapılan deneysel çalışmanın planı, kullanılan yöntem ve malzemeler geniş bir şekilde anlatılmıştır. Yapılan çalışmada havayla beslenen ozon jeneratöründe üretilen ozon, difüzör yardımıyla reaktördeki mangan içeren suya verilmiştir. Böylelikle Mn(II)'nin Mn(IV)'e oksitlenmesi sağlanmıştır.

Dördüncü bölümde deneysel çalışma sonucunda elde edilen veriler sunulmuştur. Deneyler ilk olarak distile su üzerinde farklı Mn(II) konsantrasyonlarında ve farklı deneysel koşullar altında yürütülmüş ardından Ömerli Barajı Arıtma Tesisi girişinden alınan numuneler üzerinde deneyler yapılmıştır.

Beşinci bölümde ise elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Numunelerin pH'sındaki artış kullanılan ozon miktarlarının azalmasını sağlamıştır. Alkalinite arttıkça kullanılan ozon dozunda ve reaksiyon süresinde azalma olmuştur. $MnO_{2(k)}$ oluşumu kullanılan ozon miktarını azaltırken bir yandan da reaksiyon süresini kısaltmıştır. Suda demir varlığı arıtma verimini % 91'den % 69'lara kadar düşürmüştür. Ham suyun organik madde içeriği değiştirilmeden yapılan çalışmada yani TOK içeriği 4,8 mg/l olan suda % 96 arıtım sağlanırken, TOK içeriği 6 mg/l'ye çıkarıldığında arıtma verimi % 78 olmuştur. TOK içeriği 7,1 mg/l' de % 54 olan arıtma verimi, TOK içeriği 8,5 mg/l'de % 13'e düşmüştür. Ön ozonlama prosesi düşük TOK içeriği olan su kaynaklarında etkin bir ön arıtma sağlayacaktır. TOK içeriği yüksek olduğunda ise pH, alkalinite ve ozon dozu parametrelerinden biri veya birkaçı artırılarak arıtma veriminin yükseltilmesi sağlanabilecektir.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF PRE-OZONATION IN MN(II) OXIDATION

SUMMARY

Manganese is a common contaminant found in surface water and groundwater. It is an important parameter to remove from sources which will be use for drinking water supply. There is no risk for people health unless taking it excessive dosage. Above 0,15 mg/l concentration manganese causes an aesthetic problem and applies a metallic, bitter taste to water.

Manganese concentrations in Istanbul drinking water sources increase especially summer months in recent years. This project is a guide about the benefits of pre-ozonation process in manganese removal for Istanbul drinking water treatment systems.

This report contains five chapters as following:

In the first chapter of the report, the importance and the general objectives of the study are defined in details.

In the second chapter of the report, manganese removal techniques explained in details.

In the third chapter, material and method which was used in study and experimental study plan are explained. Ozone that is produced in air feed ozone generator was send to reactor that contains water with manganese. Mn(II) oxidized to Mn(IV) by this way.

In the fourth chapter, results of study are given. At the first step experiments were conducted on distilled water with different Mn(II) concentrations and different experimental conditions. Then the same experiments will be done on samples, which are taken from the inlet of Ömerli Treatment Plant.

In the fifth chapter, the results of the study are discussed. Increase in pH of sample decreased the ozone exposure. Increase in alkalinity caused to reduce ozone exposure and reaction time. $\text{MnO}_{2(k)}$ formation which was formed during the oxidation reaction of manganese was reduced the ozone exposure and reaction time. Presence of iron in the water decreased the treatment yield 91 % to 69 %. While the TOC content of the raw water was 4,8, 6, 7,1 and 8,5 mg/l, treatment yield was 96 %, 78 %, 54 % and 13 % respectively. This results show that TOC content of water is increased, treatment yield decrease clearly.

Pre-ozonation process supply an effective treatment for the raw water which has a low TOC content. When the TOC content of water is high, pH, alkalinity or ozone dose must change to increase treatment yield.

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Manganın doğal sulardaki konsantrasyonu genelde 1 mg/l'den az olmakla beraber göl tabakalarında dönüşümlerinin meydana geldiği ilkbahar aylarında 10 mg/l'yi aşabilmektedir. Mangan özellikle yeraltı sularında sık rastlanan bir kirleticidir. Suda mangan konsantrasyonunun yüksek olması istenilen bir durum değildir, çünkü su havayla temas ettiğinde Mn(II), Mn(IV)'e oksitlenmektedir. Bu dönüşüm suyun çözünmüş oksijen konsantrasyonunun ve pH'sının düşmesine neden olmaktadır. Mn(IV) çökeltisi ev eşyalarında ve giysilerde lekeler bırakmakta ve suya metalik, sert bir tat vermektedir [1]. Mangan; içme suyu şebekelerinde, su borularının iç cidarlarında birikerek kesit daralmaları oluşturmakta ve yük kayıplarının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca cidarlarda biriken mangan zamanla aşınıp suya karışmakta ve suda estetik açıdan problem yaratan siyah bir renk oluşturmaktadır. Bunların yanı sıra yüksek konsantrasyonlarda mangan içeren sular endüstriyel faaliyetlerde kullanıldığında ürünün renk ve görünüşünde değişimler görülmektedir.

EPA'nın içme suyu standartlarında mangan, ikincil kirletici sınıfındadır. İkincil standarda tabii olan maddeler suda istenmeyen tat, koku, korozyon, köpük ya da lekelerle yol açan ancak sağlık üzerinde direk etkisi olmayan maddelerdir. ABD'de Maksimum Kirlilik Seviyesi (SMCL) mangan için 0,05 mg/l olarak belirlenmiştir [2]. Türk İçme Suyu Standartlarına (TS 266'ya) göre de mangan standardı 0,05 mg/l'dir.

İçme suyu olarak kullanılacak sularda yukarıda belirtilen zararlarından dolayı etkin bir mangan giderimi sağlamak amacıyla yapılmış bir çok bilimsel çalışma vardır.

Jenkins ve arkadaşları (1984), yüzeysel su kaynağından oksitlenmiş manganın gideriminde kireç ilavesinin etkinliğini incelemişlerdir. Yüksek mangan ve düşük kalsiyum içeriğine sahip doğal su örnekleri sodyum permanganatla $MnO_{2(k)}$ 'ye oksitlendikten sonra kalsiyum iyonu ilave edilip hızlı kum filtrelerinden geçirilmiştir.

Kalsiyum iyon konsantrasyonu 3×10^{-5} M'den 3×10^{-4} M'ye çıkarıldığında filtrelerde $\text{MnO}_{2(k)}$ 'nin tutulma verimi % 90 artmıştır [3].

Klorlama ve filtrasyon proseslerinin demir ve mangan giderimi üzerindeki etkinliğini inceleyen Wong (1984), pilot tesiste yaptığı çalışmada, pH ayarlamada soda veya kireç kullanımının etkisini incelemiş, ayrıca filtre ortamının giderimdeki etkinliğini ortaya koymak amacıyla çift ve tek tabakalı filtre ortamını kullanmanın etkisini araştırmıştır. Çift tabakalı filtrede pH ayarlamak için soda kullanıldığında mangan yeterince giderilemezken, kireç kullanıldığında çok iyi bir verim elde edilmiştir. Antrasit filtrede etkili mangan giderimi filtre birkaç saat çalıştırıldıktan sonra elde edilmiştir [4].

Sudan kimyasal oksidasyonla mangan giderimini inceleyen Knoke ve arkadaşları (1987), oksidan olarak klor, potasyum permanganat, klor dioksit ve hidrojen peroksiti kullanarak pH, sıcaklık ve toplam organik karbon parametrelerinin mangan oksidasyonuna etkisini araştırmışlardır. Klor, potasyum permanganat ve klor dioksit farklı avantaj ve dezavantajları olmasına rağmen mangan gideriminde etkinlik gösterirken, hidrojen peroksit etkisiz olmuştur [5].

Wiraraghavan ve arkadaşları (1987), Kanada'daki Frederiction kentine su sağlayan kuyulardaki mangan problemini çözmek amacıyla klorlama-filtrasyon prosesiyle yeşil kum filtrasyonunu karşılaştırmışlardır. Yapılan pilot tesis çalışmaları ve ekonomik analizler sonucunda klorlama-filtrasyon prosesi seçilmiştir [6].

Robinson ve Ronk (1987), manganın sodyum silikat ve klorla arıtılabilirliğini incelemiş, nötral pH'da ve 150-200 mg/l alkalinite 1-2 mg/l manganın bir günde giderildiğini, pH=8'deki giderimin pH=7'ye göre daha az etkili olduğunu gözlemlemişlerdir [7].

Knoke ve arkadaşları (1988), oksitlenmiş filtre ortamında mangan giderimini ele alan çalışmalarında farklı filtre ortamları üzerinde çalışmış ve filtrasyondan önce oksidan kullanılıp kullanılmaması, pH, filtre yüzeyindeki oksit kaplamasının miktarı, sıcaklık gibi parametreler üzerinde incelemeler yapmışlardır. Alkali pH şartları çözünmüş manganın oksitlenmiş yüzeyde giderimini artırıcı yönde etkinlik göstermiştir. Filtrasyondan önce oksidan olarak klor dozlandığında ve pH=6'dan yüksek olduğunda mangan etkili bir şekilde giderilmiştir. KMnO_4 , ClO_2 , O_3 gibi güçlü oksidanlar çözünmüş manganla temas ettiklerinde mangani başarıyla oksitlemiş, ardından filtre koloidal MnO_x 'leri

toplayıcı işlevi görmüştür. Düşük sıcaklık, filtre ortamında mangan giderimini azaltıcı yönde bir etki göstermemiştir [8].

Bratby (1988), direk filtrasyon tesisinde manganın giderimi ve geri yıkama suyunun optimizasyonu ile ilgili yaptığı çalışmada kimyasal olarak klor, demir klorür ya da kireç kullanımının mangan oksidasyonunda avantajlı olduğunu ancak polielektrolit kullanımının ve filtre geri yıkama suyunun yeniden kullanımının bir yarar sağlamadığını belirtmiştir [9].

Paillard ve arkadaşları (1989), humik asit varlığında sudan ara ozonlamayla demir ve mangan giderimi üzerine yaptıkları çalışmada, demirin ara ozonlamaya ihtiyaç duymadan pH=8,2'den pH=8,5'e çıkarmakla giderildiğini gösterirken, manganın pH=8,4'te 1 mg/l ozon dozunda giderilemediğini ancak ozonlama-filtrasyon prosesinden önce 120-130 mg/l CaCO₃ bikarbonat ilavesi olduğunda manganın giderildiği gözlenmiştir. Ayrıca ara ozonlama filtrelerdeki organik maddelerin ve THM oluşma potansiyelinin azalmasını sağlamıştır [10].

Hao ve arkadaşları (1991), klorla mangan oksidasyonuna; pH'ın, MnO_{2(k)}'nin ve çeşitli kompleks maddelerin etkilerini incelemişlerdir. Artan pH'la birlikte klorun giderim hızı artmıştır. Oksidasyon işleminin başında MnO_{2(k)} eklenerek yapılan çalışmada 200 mg/l MnO_{2(k)} ilavesi oksidasyon reaksiyonunun hızını, MnO_{2(k)} ilavesi olmadığı duruma göre arttırmış olsa da klorla oksidasyon çok hızlı olmamıştır; çünkü klorun yarılanma süresi 200 mg/l MnO_{2(k)} ilavesinde 50 dakika olmuştur. Saf oksijenle mangan oksidasyonunu Mn-EDTA kompleksi tamamıyla inhibe ederken, Mn-IDA ve Mn-GLY kompleksleri mangan giderimini yavaşlatmıştır. Klorla mangan oksidasyonunda ise Mn-EDTA kompleksi mangan giderimini hızlandırırken, Mn-IDA ve Mn-GLY kompleksleri mangan giderimini geciktirmiştir [11].

Knocke ve arkadaşları (1991) tarafından, çözünmüş mangan gideriminde oksit kaplamalı filtredeki sorblama oranı ve giderim mekanizmasıyla ilgili bir çalışma yapılmış Mn(II)'nin MnO_x kaplamalı filtre ortamında sorblanmasının hızlı olduğu görülmüştür. Sorbsiyon kinetiği, çözelti pH'sının ve yüzeyde MnO_x konsantrasyonun artmasıyla hızlanmıştır [12].

Knocke ve arkadaşları (1991), yaptıkları bir diğer çalışmada demir ve manganın oksidasyon kinetiğine potasyum permanganat ve klordioksitin etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada düşük çözelti sıcaklıkları dışında mangan oksidasyonu hızlı olmuş, humik ve fulvik asitlerin varlığında ise mangan oksidasyonu kabul edilebilir derecede bulunmuştur. Ancak bu asitlerin demir oksidasyonunun verimini düşürdüğü görülmüştür [13].

Reckhow ve arkadaşları (1991), demir ve manganın ozonla oksidasyonunu inceleyen bir çalışma yapmıştır. Sentetik su numuneleriyle yapılan çalışmada demir, organik madde yokluğunda hızlı bir şekilde çözünmeyen forma oksitlenmiştir. Organik madde varlığındaki mangan oksidasyonu, organik madde oksidasyonu ile rekabet halinde olmuştur. Aynı derecede mangan giderimi sağlayabilmek için organik madde varlığında ozon dozunun artırılması gerekmiştir. Organik madde yokluğunda bikarbonat seviyesini 50 mg/l'den 200 mg/l'ye çıkarmak mangan oksidasyonunu hızlandırırken organik madde varlığında çok daha fazla bikarbonat gerektiği gözlenmiştir [14].

Wilczak ve arkadaşları (1993), organik bileşikler içeren suyun ozonlanması sırasında mangan kontrolü üzerine bir çalışma yapmış, $MnO_{2(s)}$ türlerinin yeniden çözünmesinden dolayı etkili bir ozonlama ve filtrasyon gerçekleşmediğini, ancak ozonlamadan sonra ve koagülasyondan önce potasyum permanganat kullanımının çözünmüş mangan giderimini arttırdığı görülmüştür [15].

Aziz ve Smith (1996), yaptıkları çalışmada sudan filtrasyonla mangan giderimini incelemişler, filtrasyon sırasında 1 mg/l mangan konsantrasyonunda ve pH=7 olan kireçtaşı filtre ortamında, çakıllı filtre ortamına göre daha iyi giderim verimi elde edilmiştir. Giderim verimine etki eden diğer parametreler üzerinde yapılan çalışmalar; daha küçük partikül büyüklüğü, daha fazla filtre derinliği ve daha düşük akış hızının giderime katkı sağlayacağını göstermiştir [1].

Merkle ve arkadaşlarının (1997a) yaptıkları çalışmada, oksit kaplı filtre ortamını sentetik mangan oksitlerle kaplamak için bir metot geliştirmişlerdir [16]. Merkle ve arkadaşlarının (1997b) yaptıkları bir diğer çalışmada ise oksitle kaplanmış filtre ortamında çözünmüş mangan giderimine dinamik bir model yaklaşımı geliştirilmiştir [17].

Gouzinis ve arkadaşları (1997), damlatmalı filtre kullanarak mangan gideriminin araştırmışlardır. Filtre sürekli çalıştırıldığında kesikli çalıştırmaya göre daha yüksek

mangan giderimi elde edilmiştir. Ayrıca düşük amonyak konsantrasyonlarında inhibasyon olmamış, yüksek amonyak konsantrasyonlarında önemli ölçüde mangan inhibasyonu olmuştur. Ortamda demirin varlığı, amonyak ve mangan giderimini etkilemiştir; ancak demir gideriminde mangan ve amonyanın belirgin etkisi olmamıştır [18].

Carlson ve Knoke'un (1999) potasyum permanganatla mangan oksidasyonu ile ilgili yaptığı çalışmada, Mn(II) oksidasyonunu ve KMnO_4 azalmasını tahmin eden bir model geliştirmişlerdir. Ancak manganın sudaki oksidasyonu bir çok değişkene bağlı olduğundan farklı bir su kaynağında çalışıldığında elde edilecek farklı hız sabitlerini kullanarak bu modelle mangan oksidasyonu tahmin edilmeye çalışıldığında hatalı sonuçların elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Bir diğer önemli nokta ise çözünmüş organik karbon konsantrasyonunun (ÇOK), modeldeki hız reaksiyonuna eklendiğinde elde edilen sonuçların ÇOK'un eklenmediği hale oranla daha doğru olduğunu göstermiştir [19].

Ellis ve arkadaşları (2000), yeraltı sularından oksidasyon ve mikrofiltrasyonla demir ve mangan giderimiyle ilgili yaptıkları çalışmada, yapay ve doğal yeraltı sularını oksitleyip laboratuvar ölçekli mikrofiltrasyon deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak boyutları 1,5 ile 50 μm arasında değişen oksit partikülleri etkili bir şekilde filtrelenmiştir [20].

Hargette ve Knoke'un (2001) oksit kaplı filtreler üzerinde yaptıkları çalışmada, asidik pH'lar için filtrasyon öncesinde mangan oksidasyonu büyük ölçüde inhibe olmuş, pH=7,3'e çıkarıldığında partiküler MnO_x sayısında belirgin bir artış görülmüştür. Filtrede geri yıkama yapıldığında, geri yıkama oranının artışı $\text{MnO}_{x(k)}$ giderimini arttırsa da daima filtrasyonu devam ettirebilecek kadar $\text{MnO}_{x(k)}$ filtrede kalmıştır. Filtreye verilen hava filtre yüzeyinde biriken $\text{MnO}_{x(k)}$ 'i giderse de filtre derinliklerinde etkinlik gösterememiştir [21].

Gregory ve Carlson (2001), son ozonlama ile mangan oksidasyonuna çözünmüş organik maddelerin (ÇOM) ve başlangıç mangan konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Suda ÇOM yokken ve başlangıç mangan konsantrasyonu 200 $\mu\text{g/l}$ olduğunda çözünmüş mangan kalıntısı 10 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına inmiştir. DOM varlığında kullanılan ozon dozajlarında artış gözlenmiştir. 3,4 mg/l TOK konsantrasyonunda başlangıç mangan konsantrasyonu 1000 $\mu\text{g/l}$ olduğunda, çözünmüş mangan 10 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına inmiştir. 60

ve 200 µg/l başlangıç mangan konsantrasyonlarında ise ozonlama sonunda çözünmüş mangan seviyesi 20-30 µg/l'de kalmıştır [22].

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Güçlü bir oksidan olan ozon, oksidasyon amaçlı kullanımının yanı sıra suların dezenfeksiyonu, renk ve koku gideriminde de etkindir. Ön ozonlama organik maddelerin oksitlenmesinde, renk gideriminde, demir ve mangan gibi metallerin gideriminde kullanılmaktadır. Önceki yıllarda kullanılan ön klorlamanın aşırı THM oluşumuna sebep olmasından dolayı günümüzde gelişmiş dünya ülkelerinde ve Türkiye'de ön klorlama yerine ön ozonlama prosesi tercih edilmeye başlanmıştır. İstanbul'da Elmalı ve İkitelli İçme Suyu Arıtma Tesislerinden sonra 2001 yılında Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesislerinde de ön ozonlama uygulamasına geçilmiştir. Bu çalışma Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesislerinde ön ozonlamayla organik maddeler parçalanırken, mangan gideriminin ne ölçüde sağlandığı ve giderme veriminin artırılmasında ne gibi uygulamalara yer verilebileceğinin belirlenmesinde yol gösterici olacaktır.

İçme suyu olarak kullanılacak sulardaki mangan içeriğinin ön arıtma olarak uygulanacak ozonlama prosesiyle arıtılabilirliğinin araştırılması, bu çalışmanın ana amaçlarından biridir.

Çözünmüş manganın ozonla oksidasyonu, havayla beslenen ozon jeneratöründe üretilen ozonun laboratuvar ölçekli bir cam reaktöre verilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada sentetik su ve Ömerli Barajı Arıtma Tesisi girişinden alınan ham su numuneleri kullanılarak pH, ozon dozu, ozonlama süresi, alkalinite, demir konsantrasyonu ve organik madde içeriğinin oksidasyon verimi üzerindeki etkilerini araştırmak üzere bir deneysel çalışma yapılmıştır. Deneysel çalışmanın sonucunda ön ozonlamanın mangan oksidasyonundaki etkinliğini belirlenmiş olacaktır.

Paillard ve arkadaşları (1989), humik asit varlığında sudan ara ozonlamayla demir ve mangan giderimi üzerine yaptıkları çalışmada, ozon çöktürülmüş ham suya verilmiş ve organik madde içeriğinin, bikarbonat ilavesinin oksidasyona olan etkilerini incelemiştir. Reckhow ve arkadaşları (1991), sentetik su numuneleri ile yaptıkları çalışmada demir ve manganın ozonla oksidasyonun organik madde varlığında ve yokluğunda nasıl değiştiğini incelemiştir. Wilzack ve arkadaşları (1993) yaptıkları laboratuvar ölçekli

alışmalarında, ham su numuneleriyle çalışmış ozonlama, çamur saflaştırma ve filtrasyon ünitelerinden oluşan tesiste iyi bir mangan gideriminin ne ölçüde gerçekleştiğı incelenmiştir. Son olarak Gregory ve Carlson (2001) farklı TOK konsantrasyonlarına sahip ham su kaynaklarında çalışarak son ozonlama prosesinin mangan giderimindeki etkinliğini incelemişlerdir.

Diğer çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada İstanbul'daki Ömerli su kaynağı baz alınarak, ön ozonlama prosesinin mangan giderimindeki etkinliği incelenmiştir. Bu alışma İstanbul'da yaşanabilecek bir mangan probleminin çözümlemesinde referans olacaktır.

2. MANGAN GİDERİM YÖNTEMLERİ

Çözünmüş mangan suda Mn(II) formunda bulunur. Sudan Mn(II) gideriminde uygulanan genel metot çözünmüş manganın oksidasyonu ve ardından okside olmuş manganın giderimidir. Arıtma proseslerini genel olarak sıralamak gerekirse;

- Çöktürme + Filtrasyon
 - Havalandırma + Dengeleme + Filtrasyon
 - Kimyasal oksidasyon + Filtrasyon
 - MgO + Diatomit filtrasyonu
- İyon Değişimi
 - İyon değişimi (zeolit) ile su yumuşatma
 - Mangan – Zeolit Prosesi
- Polifosfatlarla Stabilizasyon

şeklinde sıralanabilir [23].

2.1 Manganın Kimyasal Oksidasyonu

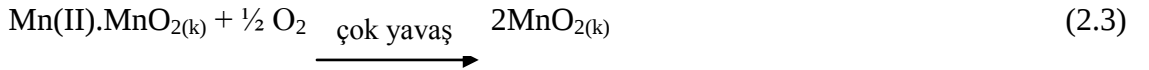
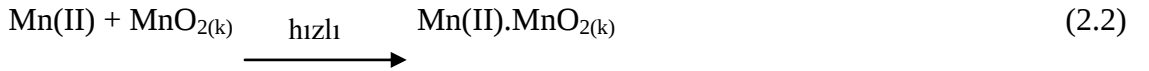
2.1.1 Oksijenle Mangan Oksidasyonu

Sudaki çözünmüş manganın oksijenle oksidasyonu büyük ölçüde pH'a bağlıdır ve pH=9,5'in altında ise oksidasyon hızı oldukça düşüktür. Manganın tamamen okside olabilmesi için pH=10,3 olması gerekir. Oksidasyonda pH kadar önemli olan bir diğer parametre sudaki mangan dioksit konsantrasyonudur. Çünkü $MnO_{2(k)}$ 'nin otokatalitik etkisi, çözünmüş manganın $MnO_{2(k)}$ 'nin yüzeyinde adsorblamasını sağlamaktadır. Sonuç olarak manganın oksijenle giderimi, Mn(II)'nin MnO_2 'ye yükseltgenmesini ve daha sonrasında kolloidal MnO_2 partikülleri üzerinde Mn(II)'nin adsorbsiyonunu içermektedir [24].

Mn(II) oksidasyonuna pH'ın etkisinin incelendiği bir çalışmada, 1 atm'lik oksijen kısmi basıncında, 25 °C' de ve bikarbonat tampon çözeltisi kullanıldığında, reaksiyonun % 90 oranında tamamlanabilmesi için geçen süre, pH=9,3 için 80 dakika iken, pH=9,5'te 50 dakikadır. Görüldüğü gibi 0,2'lik bir pH artışı reaksiyonun 30 dakika daha önce tamamlanmasını sağlamıştır [25].

Yüksek pH değerlerinde yapılan bir çalışmada 10 mg/l Mn(II) konsantrasyonunda, pH=9,95'de reaksiyonun % 90'lık bir kısmının yaklaşık 15 dakikada tamamlandığı ve Mn(II)'nin pH=10,1'de birkaç dakika içerisinde 0,05 mg/l'ye indirgendiği görülmüştür [26].

Manganın oksijenle verdiği reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [24].



2.1 ve 2.3 reaksiyonları yavaş, 2.2 reaksiyonu ise hızlı ilerlemektedir. 2.2 reaksiyonunda ortam $\text{MnO}_{2(k)}$ 'nin adsorblama özelliğinin etkisiyle heterojen olduğundan $\text{MnO}_{2(k)}$ oluşukça reaksiyon hızı artmaktadır [24].

Mn(II) organik maddelerle kompleks oluşturma kapasitesine sahiptir. Oluşan bu kompleksler manganın oksijenle oksidasyonunu geciktirici yönde etki etmektedir.

Oksijenin manganla oksidasyonunda, başlangıç mangan konsantrasyonu reaksiyonu hızlandırıcı yönde etki etmektedir. Yapılan bir çalışmada, başlangıç Mn(II) konsantrasyonu 10 mmol/l olduğunda reaksiyonun tamamlanma süresinin yaklaşık 60 dakika, 5 mmol/l'de 120 dakika ve 1 mmol/l'de yaklaşık 300 dakika olduğu gözlenmiştir [27]. Yapılan bir diğer çalışmada, başlangıç Mn(II) konsantrasyonu 5 mg/l olduğunda reaksiyon tamamlanma süresinin 170 dakika, 10 mg/l'de 158 dakika ve 25 mg/l'de 112 dakika olduğu belirlenmiştir [24].

Suyun pH'sını 9,5'in üzerine çıkarmak pratikte çok tercih edilen bir yöntem olmadığından, uygulamada reaksiyon başlangıcında $\text{MnO}_{2(k)}$ ilavesi ile oksidasyon desteklenmektedir. Ortama Mn(IV) ilavesiyle gelişen heterojen oksidasyonda pH=9,5

başlangıç mangan konsantrasyonu 10 mg/l, sıcaklık 28 °C, alkalinite 10⁻² M ve pO₂=0.21 atm olduğu durumda Mn(IV)'nin 5-700 mg/l'ye artan konsantrasyonlarda ilave edilmesiyle reaksiyonun tamamlanma süresi 148 dakikadan 45 dakikaya düşmüştür [24].

2.1.2 Klor ile Mangan Oksidasyonu

İsveçli eczacı Carl Wilhem Scheele tarafından birkaç damla hipoklorit asitle bir parça magnezyum dioksitin karıştırılmasıyla bulunan klor; yeşil-sarı renkli, keskin kokusu olan tehlikeli bir gazdır [28]. Klor su arıtımında oksidasyon ve dezenfeksiyon amaçlı kullanılmaktadır. Klor gazı suya eklendiğinde bozunarak çözünmüş moleküler kloru oluşturur.



Çok hızlı gelişen bu reaksiyondan sonra meydana gelen Cl_{2(s)}, hidroliz reaksiyonu sonucu hipoklorit asidi oluşturur.

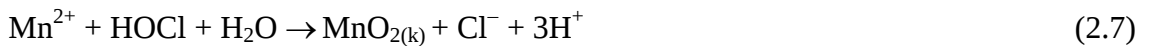


Zayıf bir asit olan hipoklorit asit Henderson-Hasselbalch eşitliği uyarınca ortamın pH'sına bağlı olarak iyonlaşarak hipoklorit iyonunu oluşturur.



HOCl, OCl⁻'ye göre daha güçlü bir oksidandır. pH=5'e eşit ve küçük olduğunda klor daha çok hipoklorit asit şeklinde bulunurken, pH=7,5'de % 50'si HOCl, % 50'si hipoklorit iyonu şeklindedir. pH=10 ve daha fazla olduğunda ise ortamda tamamen hipoklorit iyonu vardır [26].

Manganın klor gazı ile olan reaksiyonu aşağıdaki gibidir. Klor gazının sıvı klor molekülüne, sıvı klor molekülünün de HOCl'ye dönüşüm reaksiyonları çok hızlı olduğu için klorun manganla reaksiyonunda Cl₂ yerine HOCl yazılmıştır.



Stokiyometrik olarak 1 mg/l manganı okside edebilmek için gerekli olan klor dozajı reaksiyondan 1,3 mg/l HOCl olarak bulunur. Ancak iyi bir oksidasyon verimi elde etmek için stokiyometrik dozajın üzerindeki dozajlarda ve alkali pH'larda çalışılmalıdır.

Manganın klorla oksidasyonu büyük ölçüde pH'ya bağlıdır. pH=6'da mangan oksidasyonu için gerekli süre 12 saat iken, pH=8'de ve 50 mg CaCO₃/l alkalinite de yaklaşık olarak 2-3 saat olmaktadır [26].

Klorlama prosesinin kinetiği yavaş olduğundan mangan oksidasyonu uygulamalarında çok sık kullanılmaz. Klorlama daha çok potasyum permanganat ile birlikte kullanılır. Böylece hem kimyasal madde maliyeti azaltılmış hem de oksidasyon verimi artırılmış olur [5]. Humik maddelerin varlığında Mn(II)'nin klorla veya klor + potasyum permanganat ile oksidasyonu çok zor gerçekleşmektedir. Humik maddelerin tam olarak bilinmeyen yapılarından dolayı, bu maddelerin mangan oksidasyonunu inhibe etme derecelerinin genellemesini yapmak zordur [11].

Klorla oksidasyon uygulamada, klorlama + filtrasyon şeklinde uygulanır. Kimyasal besleme sistemi ve filtrelerden oluşan proseste klor gazı ya da hipoklorit kullanılmaktadır. Ayrıca proseste bekleme tankı ve pH ayarlama (NaOH veya Ca(OH)₂ ile) ünitesine ihtiyaç duyulmaktadır. Klorlama prosesi önceleri ön klorlama şeklinde uygulanırken günümüzde yan ürün oluşumunu azaltmak amacıyla filtre girişinden önce yapılmaktadır. Bu uygulama yan ürünleri azaltır ancak mangan oksidasyonu için gerekli süreyi de azaltır. Son yıllardaki uygulamalarda ise bazı arıtma tesislerinde klorlama prosesi tümünden kaldırılmış, yerine klor dioksit ya da ozon oksidan olarak kullanılmaya başlanmıştır [4].

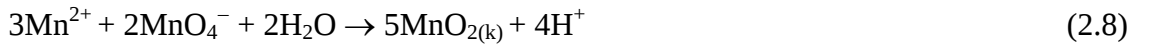
Klorla mangan oksidasyonunun alkali pH'larda çalışılmadığında bir saatlik bir temas süresinde etkin olmadığı gözlenmiştir. pH=5'da kalıntı çözünmüş mangan konsantrasyonunda çok fazla bir değişim olmazken, pH=8'de, 6 mg/l klor dozunda ortamda mangan kalmamıştır. pH=7'de yeterli seviyede çözünmüş mangan elde etmek için daha uzun temas sürelerine ihtiyaç duyulmuştur. Ayrıca tam bir mangan oksidasyonu sağlayabilmek için aşırı dozlama yapmak gerekmiştir. pH=8'de yüksek ve düşük TOK konsantrasyonlarıyla yapılan çalışmada ise numunelerin oksidasyon derecesi birbirine çok yakındır. TOK etkisinin diğer pH'larda daha görünür olacağı düşünülmüştür. Çözelti sıcaklığının düşürülmesinin oksidasyona etkisi incelenmiş, 5°C'nin altında klorun mangan ile oksidasyonunun durduğu görülmüştür. Bu durum, kış aylarında giriş mangan konsantrasyonu yüksek olan arıtma tesislerinde sorun yaratma potansiyeline sahiptir [5].

Ligandların klorla mangan oksidasyonuna etkisini inceleyen araştırmacılar, Mn-EDTA kompleks oluşumunun manganın klorla olan oksidasyonunu hızlandırdığını gözlemlemiştir. Oksidasyon hızındaki artış, klor ve EDTA konsantrasyonlarına bağlıdır. Mn-EDTA kompleks oluşumu klorla mangan oksidasyonunda pozitif etki gösterirken, saf oksijenle mangan oksidasyonunda reaksiyonu tümüyle inhibe etmiştir [11].

Kağıthane Çelebi Mehmet Han İçme Suyu Arıtma Tesisi simüle edilerek yapılan çalışmada ham suya jar test yapılmadan önce mangan sülfat tuzu ilave edilerek mangan konsantrasyonu 0,5 mg/l'ye çıkarıldığında oksidan ilavesi olmaksızın tesiste manganın bertaraf edilebileceği görülmüştür. Ham suda 1 ve 2 mg/l mangan konsantrasyonu olduğunda oksidan kullanılmadan filtre çıkışında standart değer yakalanamazken, çözünmüş oksijen değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Standartları sağlamak için oksidan kullanıldığında, klorun potasyum permanganata göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür [29].

2.1.3 Potasyum Permanganat İle Mangan Oksidasyonu

Manganın potasyum permanganat ile oksidasyonu aşağıdaki reaksiyon denklemiyle açıklanabilir.



Reaksiyondan 1 mg/l M(II)'yi okside edebilmek için 1,92 mg/l KMnO_4 'e ihtiyaç olduğu görülmektedir.

Manganın potasyum permanganatla oksidasyonu pH'a bağlıdır. pH=4, 5, 6 ve 7'de oksidasyon süreleri sırasıyla 30, 10, 4 ve 1,5 dakikadadır. pH=7,5'in üzerinde olduğunda oksidasyon potasyum permanganatın eklenmesinin hemen ardından tamamlanmaktadır [26].

Yüksek pH değerlerinde çalışıldığında kullanılan potasyum permanganat dozajı, düşük pH değerlerinde kullanılan potasyum permanganat dozajından daha az olmaktadır. Bunun nedeni artan pH'la $\text{MnO}_{2(k)}$ 'nin Mn(II)'yi adsorblama kapasitesinin artışıdır. Ayrıca pH=7,5-8'in altında çalışıldığında $\text{MnO}_{2(k)}$ 'nin koagülasyon ve filtrasyonunda sorunlarla karşılaşılabilir [23].

Konvansiyonel arıtmada potasyum permanganat, arıtma tesisi girişinde suya eklenebileceği gibi hızlı karıştırma tankına koagülantla birlikte de verilebilir. Ayrıca

hem demirin hem de manganın problem yarattığı sularda demiri okside etmek için önce klor eklenip, daha sonra mangani oksitlemek için potasyum permanganat eklenebilir. Böylelikle hem kimyasal madde maliyetinde azalma sağlanmış, hem de aşırı mangan dozlarında meydana gelen pembe renk oluşumu önlenmiş olacaktır.

Potasyum permanganat ile yapılan bir çalışmada pH=5,5-10 arasında yüksek ve düşük TOK içeriğine sahip örneklerde çalışılmış ve düşük TOK içerikli sularda geniş bir pH aralığında potasyum permanganat, manganın önemli kısmını ilk 5 dakikalık temas süresinde oksitlemiştir. TOK konsantrasyonu 3 mg/l'den az olduğunda gerekli permanganat dozajı stokiyometrik dozajdan %10-20 daha az olmuş, ancak solüsyondaki TOK içeriği çok yüksek olduğunda gerekli permanganat dozajı mangan için tahmin edilen stokiyometrik dozajdan daha yüksek bulunmuştur. 8 mg/l TOK içeren suya 1,5 mg/l KMnO_4 eklenmiş olmasına rağmen hiç mangan oksitlenmemiştir. Buna karşılık çok yüksek KMnO_4 dozlarında ise çözünmüş mangan oksidasyonunda çok az bir artış olmuştur, bunun nedeni aşırı permanganatın ortamda bulunmasıdır. Permanganatla mangan oksidasyonuna sıcaklığın etkisi de incelenmiş ve pH=5,5 ve 5 °C sıcaklıkta mangan oksidasyonunda % 50'lik bir düşüş gözlenmiştir [5].

Düşük ÇOK konsantrasyonlarında mangan oksidasyonuna pH'nın etkisi incelenmiş pH=5,5-9 arasında yapılan çalışmada en kısa reaksiyon süresi pH=9'da gözlemlenmiştir. Solüsyon sıcaklığındaki azalma tüm pH'larda mangan oksidasyon hızında belirgin bir düşüşe neden olmuştur. Mangan oksidasyonunda yarılanma süresi pH=5,5 ve 25 °C için 5-6 saniye iken, 2 °C'de 35 saniyedir. Solüsyonunu sıcaklığını düşürmek reaksiyonu yavaşlatsa da mangan oksidasyonu hızlı sayılabilecek bir sürede tamamlanmıştır. Humik ve fulvik maddelerin eklenmesi manganın oksidasyon hızını düşürmüş ancak pratik uygulamalara oranla 10 mg/l ÇOK konsantrasyonunda bile hızlı bir oksidasyon gerçekleşmiştir. Örneğin, fulvik asit eklenmediğinde yarılanma süresi 1 saniye, ÇOK 10 mg/l iken yarılanma süresi 6-7 saniye olmuştur. Bu durum indirgenen manganın humik ve fulvik asitlerle güçlü bir kompleks oluşturmadığının göstergesidir. Bu yüzden KMnO_4 dozajı organik maddelerin oksidan ihtiyacını karşılayacak şekilde arttırıldığında uygun bir mangan giderim verimi elde edilebilir [13].

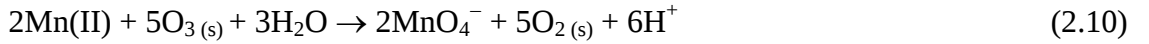
2.4 Ozon İle Mangan Oksidasyonu

Ozon su ve atıksu arıtımında kullanılan en güçlü oksidanlardan biridir. Oksijenin allotropu olan ozonun, standart oksidasyon-redüksiyon potansiyeli ve reaksiyon hızı; düşük organik içeriğe sahip yüzeysel ve yeraltı suyundaki mangani kolayca oksitleyebilmektedir. Ozonun sıvı çözeltilerdeki oksitleme kabiliyeti pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Ozonla mangan oksidasyonu diğer oksidanlara oranla daha az pH'a bağlıdır. Ozonun mangan ile olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki denklemle açıklanabilir.



1 mg/l mangani okside edebilmek için gerekli stokiyometrik ozon dozajı 0,88 mg/l'dir. ÇOK konsantrasyonu yükseldikçe gerekli ozon dozajıda artmaktadır. Bu durum manganla organik madde arasında oksidan için rekabet olduğunun göstergesidir. Alkalinite yokluğunda humik asit ve mangan ozon için yarış halindedirler ve avantaj organik maddeden yanadır. Alkalinite varlığında ise çok güçlü bir yarış olmamakla birlikte ozon yine organik maddeye meyillidir .

Ozonla mangan oksidasyonunda aşırı ozon dozlandığında permanganat (MnO_4^-) oluşur. Bu durum aşağıdaki reaksiyonla ifade edilebilir.



Reaksiyona göre 1 mg/l mangani okside edebilmek için gerekli stokiyometrik ozon dozajı 2,2 mg/l'dir. Suda permanganatın oluşumu pembemsi-kahverengimsi renk oluşumuyla gözlemlenebilir. Permanganat su dağıtım şebekesinde indirgenerek $\text{MnO}_{2(\text{k})}$ 'nin yan ürünlerinin oluşumuna ve suyun renginin bozulmasına neden olmaktadır. $\text{MnO}_{2(\text{k})}$ türleri ise organik madde varlığında indirgenerek çözünmüş mangan oluşumuna yol açmakta, bu durumda temas süresinin arttırılması gerekmektedir [15].



Mangan bileşikleri için denge denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir. Burada Mn(II) ve MnO_4^- çözülmüş halde $\text{MnO}_{2(k)}$ ise partiküler haldedir.

$$\text{Toplam Mn} = \text{Mn(II)} + \text{MnO}_4^- + \text{MnO}_{2(k)} \quad (2.15)$$

Ozon dozajının permanganat oluşumuna etkisi araştırılmış ve yaklaşık 3,8 mg/l ozon dozajından sonra pembe renk oluşumu gözlenmiş ve spektrofotometrik tayin sonucunda 0,1-0,17 MnO_4^-/l ölçülmüştür. Permanganat konsantrasyonu zamanla azalmış, en yüksek ozon dozlanan numunede, ozonlamadan 10 dakika sonra iz miktarda permanganata rastlanmıştır. Ozonlanan numunelerde hiç ozon kalmadığında, permanganatta kalmamıştır. Bu sonuç ozonlanmış suyun permanganat ihtiyacı olduğunu ve permanganatın suda ozondan fazla süre kalmak için ısrarcı davranmadığının göstergesidir. Ozonlamadan hemen sonra ölçülen mangan konsantrasyonlarıyla 15 dakika sonra ölçülen mangan konsantrasyonları karşılaştırıldığında ise 15 dakika sonunda Mn(II) konsantrasyonlarında artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum MnO_2 partiküllerinin, organik madde varlığında oksidan gibi davranıp organik maddeyi oksitleyerek Mn(II)'ye indirgendiğini göstermektedir [15]. Ayrıca yapılan diğer bir çalışmada 1,5 mg/l ozon dozunun, tüm başlangıç mangan konsantrasyonlarında en etkili giderimi sağladığı görülmüştür. Ancak başlangıç mangan konsantrasyonu 1000 $\mu\text{g/l}$ iken ozon dozu 1,5 mg/l'yi aşınca kalıntı mangan konsantrasyonu artış göstermektedir. Bu durum permanganat oluşumunun göstergesidir [22].

Başlangıç mangan konsantrasyonu yüksek olduğunda reaksiyon hızı artmaktadır. 1 mg/l ozon dozunda $\text{Mn(II)}=1000 \mu\text{g/l}$ 'de bir dakika sonunda kalıntı mangan konsantrasyonunda belirgin bir değişim olmazken, $\text{Mn(II)}= 60 \mu\text{g/l}$ 'de reaksiyon ancak % 75 civarında tamamlanabilmiştir. Başlangıç mangan konsantrasyonu yüksek olduğunda Mn(II) giderim oranının yüksek olmasının nedeni ozon oksidasyonu sonucunda oluşan $\text{MnO}_{2(k)}$ 'nin Mn(II)'yi adsorblamasıdır [22].

Ozonun organik bileşiklerle reaksiyonu iki farklı mekanizmayla meydana gelmektedir.

- Moleküler ozonun çok fazla seçicilik göstererek gerçekleştirdiği direk oksidasyon: Ozon molekülleri öncelikle organik bileşiklerin doymamış aromatik, doymamış alifatik ve azotlu grupları içeren elektrofilik ve nükleofilik kısımlarıyla reaksiyona girmektedir.
- Radikal mekanizmalar tarafından başlatılan ve ozonun suda bozunmasıyla sonuçlanan dolaylı reaksiyon: Bu reaksiyonlar radikal türlerin ($\text{OH}^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{HO}_2^\bullet$) oluşumuna neden olmaktadır. Ozonun bu şekilde bozunmasına hidroksil iyonları, hidrojen peroksit iyonları ya da 254 nm UV fotolizi yol açmaktadır. Radikal süpürücüler (HCO_3^- , CO_3^{2-}) tarafından bu reaksiyonlar inhibe edebilmektedir.

Ozonun suda bozunması üç aşamada meydana gelmektedir. Bunlar başlama, yayılma ve bitimdir. Humik maddelerin ozonlanmış sudaki hidroksil radikallerini bastırdığı bulunmuştur. Ancak tam olarak humik maddelerin radikal zincir reaksiyonlarında başlatıcı, destekleyici ya da süpürücüden biri ya da üçünün karışımı olup olmadığı bilinmemektedir. Fulvik asit varlığında bikarbonat ozonu stabilize etmektedir. Fulvik asit nükleofilik aromatik kısım ve doymuş alifatik kısım olmak üzere iki genel bölümden oluşmaktadır. Moleküler ozon nükleofilik kısımla reaksiyona girmektedir. Seçici olmayan $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ise fulvik asidin hem aromatik hem de alifatik kısmının parçalanmasına ve $\text{O}_2^{\bullet-}$ üretimiyle ozon bozunmasının artışına neden olmaktadır. Bikarbonat ve karbonat, $\text{OH}^\bullet$ radikallerini sırasıyla $K=2.10^7/\text{M/saniye}$ ve $K=4.10^8/\text{M/saniye}$ hız sabitleriyle hızlı bir şekilde tutabilmektedir. Dolayısıyla alkalinite varlığında $\text{O}_2^{\bullet-}$ oluşmadığı için ozonun radikallerle olan reaksiyonu inhibe edilmiş olmaktadır. Humik maddeler varlığında manganın ozonla oksidasyonu, bikarbonat oranı organik içeriğe göre daha fazla olduğunda, humik maddelerce desteklenen ozonun radikal reaksiyonları azaltılarak solüsyondaki ozonun stabilizasyonu sağlanmaktadır. Sonuç olarak toplam ozon tüketimi azalmakta ve eskiye oranla daha fazla olan moleküler ozon, direk oksidasyonda humik maddelerle rekabet halinde olan manganı oksitleme imkanına sahip olunmaktadır [30].

Doğal organik maddelerin (DOM) mangan oksidasyonu üzerindeki etkisinin incelendiği bir çalışmada, sudaki TOK konsantrasyonu arttıkça minimum çözünmüş mangan kalıntısının 5 $\mu\text{g/l}$ ' den 30 $\mu\text{g/l}$ 'ye kadar arttığı görülmüştür. TOK konsantrasyonu

arttıkça, ozon ihtiyacı artmıştır, buradan aynı derecede oksidasyonu yakalamak için gerekli olan ozon dozunun artırılması gerektiği sonucu çıkarılabilir. Ancak bu durum permanganat oluşma potansiyelini arttıracaktır. % 100 stokiyometrik ozon dozu ile $Mn(II)=200 \mu g/l$ (yani $0,18 \text{ mg/l } O_3$) ile yapılan deneyde sadece deiyonize suda çözünmüş mangan kalıntısı $10 \mu g/l$ 'nin altına inmiştir. $TOK=1,6 \text{ mg/l}$ olan su örneğinde çalışıldığında başlangıç mangan konsantrasyonu % 40 okside olmuş ve kalıntı mangan $100 \mu g/l$ ' den büyük çıkmıştır. Bu veriler ozonun TOK ve $Mn(II)$ iyonlarıyla olan reaksiyonlarının aynı anda olduğu ya da temas süresinin ilk birkaç dakikasında DOM tercihli olduğunu göstermektedir [22].

Organik madde varlığında mangan oksidasyonu için gereken stokiyometrik ozon dozu, organik madde ve bikarbonat konsantrasyonuna bağlı olarak stokiyometrinin 2 ile 5 katı oranında olmaktadır. 2 mg/l ÇOK ve $pH=6,3$ 'de yapılan deneyde yüksek bikarbonat konsantrasyonunda düşüğe oranla mangan oksidasyonunda artış meydana gelmiştir [14].

Bikarbonatın mangan oksidasyonu ve giderimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla ham su numunesi üzerinde yapılan bir çalışmada alkalinite 35 mg/l iken (bikarbonat ilavesi yok) ozon sarfiyatı $5,2$ ve $6,1 \text{ mg/l}$, kalıntı ozon ise $0,1$ ve $0,3 \text{ mg/l}$ olmaktadır. Alkalinite 150 mg/l iken (120 mg/l bikarbonat ilavesi) ozon sarfiyatı $4,7$ ve $5,9 \text{ mg/l}$ ve ozon kalıntısı $0,3$ ve $0,5 \text{ mg/l}$ olarak ölçülmüştür. Numunenin ozon ihtiyacı artan alkaliniteyle birlikte azalmıştır [15].

Fulvik asit/humik asit oranları göz önüne alınarak yapılan bir çalışmada araştırmacılar, suda maksimum kabul edilebilir mangan standardı olan $50 \mu g/l$ değerini sağlamak için, FA/HA oranı ne olursa olsun sentetik suya en azından $120 \text{ mg/l } CaCO_3$ cinsinden bikarbonat ilavesi ve 1 mg/l ozon dozlanması gerektiğini ifade etmişlerdir. Çalışmanın devamında $pH=8,6$, $TOK=12,5 \text{ mg/l}$, $Fe=540 \mu g/l$, $Mn=270 \mu g/l$ olan ham suda çöktürme, 140 mg/l alkalinite ilavesi, 1 mg/m^3 ozonlama ve filtreleme sonrası suyun $pH=8,3$, $TOK=3,8 \text{ mg/l}$, Fe ölçülememiş, $Mn=45 \mu g/l$, THM formları ise $CHCl_3=31 \text{ g/l}$, $CHCl_2Br=13 \text{ g/l}$, $CHClBr_2=7 \text{ g/l}$ olmuştur. 1 mg/l ozon dozunda iyi bir demir ve mangan giderimi elde edilmiş ayrıca ozonlama THM formlarında azalma meydana getirmiştir. Oksidasyon-filtrasyondan önce kireç ve karbonat ilavesi $pH=8,3-8,4$ 'lerde stabilize olmasını sağlanmıştır [10].

Yüksek TOK içeriğine sahip konvansiyonel arıtma tesislerinde, ozonlamanın çöktürülmüş suya yapılması ham suya oranla daha etkilidir. Böylelikle TOK'dan gelebilecek girişimler engellenmiş olmaktadır. Düşük TOK içeriği varsa ya da direk filtrasyon ünitelerinde, ozonun ham suya verilmesi daha uygundur. Böylelikle temas süresi arttırılmış ve yeni oluşan $MnO_{2(k)}$ formlarının koagülasyonla giderimi sağlamış olmaktadır. Ayrıca ozonun ham suya önceden verilmesi, koagülantın pH'da meydana getireceği değişimden etkilenmemesini sağlamaktadır. Çünkü bilindiği gibi manganın oksidasyon reaksiyonları yüksek pH'larda daha iyi işlemektedir [22].

Organik madde yokluğunda reaksiyon hızını belirlemek üzere yapılan çalışmada manganın ozonla reaksiyon hızı kinetik analiz için veri toplanabilecek kadar yavaştır. Çalışma sonunda beklenildiği gibi artan pH'la reaksiyon hızlanmıştır. Diğer oksidanlarla mangan oksidasyon kinetiği üzerinde yapılan çalışmalar; kinetiğin mangan için birinci derece, oksidan için ise reaksiyonun başlangıcında birinci derece olduğunu göstermiştir. Bu nedenle çalışmada manganın ozonla oksidasyonu ikinci derece kinetiğe göre modellenmiş ve modelle gerçek sonuçlar karşılaştırıldığında ilk 20 saniyede iyi bir uyum göstermiştir. pH=5,5 ve 7' deki hız sabitleri sırasıyla 3×10^3 ve $2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bulunmuştur.

$$d[Mn(II)] / dt = -k[Mn(II)][O_3] \quad (2.16)$$

pH=5,6 dışındaki çalışmalarda modelden sapmalar gözlenmiştir. Bu sapmaların nedeni iki reaktandan birinin daha önce tükenmesidir. Örneğin çalışılan en düşük pH olan 5,13'de % 10 aşırı ozonun reaksiyon süresi boyunca ortamda kalmıştır. Bu durum çözünmüş manganın azalmasına neden olmuştur, bu nedenle kalıntı ozon, kalıntı mangandan daha fazla miktarda ortamda bulunur. Diğer taraftan yüksek pH'larda pH>6,35 % 10'luk aşırı ozon, mangani içermeyen rekabet halindeki reaksiyonlar tarafından tüketilir. Bu durum çözünmüş mangan konsantrasyonunu yükselterek reaksiyonun yavaşladığı görünümü verir. pH=6,35'de 1-4 mek/l bikarbonat/karbonat oranlarında manganın ozonla reaksiyonu üzerinde görünür bir etki bulunmamıştır. Bu sonuç manganın, ozonla direk reaksiyona girdiğinin ve başlangıçta ozon bozunmasının olmadığına göstergesidir [14].

2.2 Diğer Mangan Giderim Yöntemleri

2.2.1 Koagülasyon-Flokülasyon

Koagülasyon partiküllerin birbiriyle birleşmesi, flokülasyon birleşen partiküllerin kolay çökebilir hale gelmesidir. Koagülasyon-flokülasyonla mangan gideriminde, oksitlenmiş mangan partiküllerinin net yüzey yükleri azaltılarak birleşmesi ve yerçekimi etkisiyle çökelmeleri sağlanır. Bu amaçla çeşitli koagülant maddeler kullanılır. En yaygın kullanım alanı bulan koagülant madde alümdür.

North East Water arıtma tesisine su sağlayan üç kaynaktan yaşanan mangan problemini çözmek amacıyla farklı koagülantların giderime olan etkisinin incelendiği çalışmada koagülant olarak alüm ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) ve polialüminyum klorür ($\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3$) kullanılmıştır. Su kaynaklarındaki mangan seviyesi 0,1 mg/l seviyesindedir. Alüm kullanılarak yapılan jar testlerinde mangan konsantrasyonlarında değişim olmamıştır. PACl kullanılarak yapılan teste % 90'lara varan etkili bir giderim sağlanmıştır. Ancak bulanıklığı 5 NTU olan su kaynağında, bulanıklığı 70 NTU olan diğer iki su kaynağına göre verim daha düşük olmuştur [31].

2.2.2 Polifosfatlar İle Mangan Stabilizasyonu

Alternatif mangan giderim yöntemlerinden biri de polifosfatlar ile stabilizasyondur. Polifosfatlar manganla reaksiyona girerek mangani çözünmüş haldeki bir kompleks molekül içinde tutmaktadır. Bunun sonucunda sudaki çözünmüş mangan oksijenle reaksiyona girip oksitlenememekte ve doğal olarak çökmemektedir. Böylelikle oksitlenmiş manganın ev eşyaları, çamaşır ve su tesisatlarında çökmesi engellenmiş olmaktadır [32].

Polifosfatlar suya kontrollü enjeksiyon ekipmanlarıyla verilir. Pirofosfat, tripolifosfat, metafosfat türlerinden biri kullanılabilir. Sodyum hekzametafosfatlar 5 mg/l dozajında verilebilir ancak 10 mg/l'den de az olması gerekir. Çünkü sudaki fosfat varlığı dağıtım sisteminde bakteriyel büyümeyi tetikleyebilir [23].

Polifosfatlar yüksek sıcaklıklarda stabil değildir. Çünkü su ısıtıldığında polifosfat ortafosfatlara dönüşmekte ve yayılma kabiliyetini kaybetmektedir. Eğer su ısıtılmadan

önce arıtılırsa polifosfatlar mangani bırakmakta ve tekrardan oksijenle reaksiyona girip çökelebilmektedir.

Polifosfatla arıtım düşük mangan içeriğine sahip sular için ucuz bir yöntemidir. Su kaynağı 1 mg/l 'den az demir ve 0,3 mg/l' den az mangan içeriyorsa klorlamayı takiben polifosfat kullanımı mangan problemini azaltmada etkili ve pahalı olmayan bir yöntem olacaktır. Bu metotla hiç çamur üretilmemektedir [33].

2.2.3 Kum Filtrelerinde Adsorbsiyonla Mangan Giderimi

Filtrasyon uygulaması mangan gideriminde genelde oksitlenmiş mangan bileşiklerinin tutulması için kullanılır. Ancak hem oksidasyonun gerçekleştiği hem de katı mangan partiküllerinin adsorblandığı tek başına kullanılabilen filtreler de vardır. Filtrasyon ortamı olarak en çok kullanılan materyaller yeşil kum ve antrasit kum filtreleridir.

Mangan gideriminde kullanılan filtre türlerinden biri yeşil kum filtredir. Filtrenin aktif materyali glokonittir. Glokonit, demir potasyum hidrat silikattır ve içeriğinde az miktarlarda alüminyum, kalsiyum, magnezyum, sodyum ve sayısız iz element bulunan iyon değiştirme kapasitesine sahip bir kil mineralidir. Glokonit diğer materyallerle birleşerek küçük yumaklar oluşturur bunlara yeşil kum adı verilir [32].

Su filtreden geçerken çözünmüş mangan çözeltiden ayrılır, filtre üzerinde reaksiyona girerek katı mangan formuna dönüşür. Katı partiküller filtreye yerleşir ve geri yıkamayla filtreden uzaklaştırılır. Yeşil kum filtreleri permanganat solüsyonuyla yıkanmalıdır. Geri yıkamanın iki haftada bir yapılması önerilir. Rejenerasyon sıklığı sudaki mangan, oksijen seviyelerine ve filtrenin boyutuna bağlıdır. Düzenli rejenerasyon etkili bir filtre performansı için gereklidir. Suyun pH'sı da yeşil kum filtrasyonunda önemlidir. pH=6,8'den düşük olduğunda iyi bir arıtım verimi elde edilemeyecektir [32].

Antrasit kum filtreleri mangan gideriminde kullanılan bir filtre malzemesidir. İçeriğinde antrasit kum ve kimyasal olarak bağlanmış mangan oksit kaplaması bulunur. Yeşil kumdan farklı olarak bu tip filtre, ortam kurulduktan sonra oluşur [33].

Knocke ve arkadaşları (1988), oksitlenmiş filtre ortamında mangan giderimini ele alan çalışmalarında elde ettiği sonuçları şöyle sıralayabiliriz. Antrasit kömürü ve kumdan oluşan filtre ortamında çözünmüş mangan sülfat solüsyonu filtre ortamına verilmiş, ardından yüksek konsantrasyonlarda HOCl ya da KMnO₄ solüsyonu eklenmiştir.

Oksidasyon reaksiyonu sonucunda filtre ortamının yüzeyinde oksit kaplama oluşmuştur. Oksidan ilavesi olmadan antrasit kömür filtre ortamında mangan giderilememiştir.

Uzun süreli operasyonlar sonucunda oluşan çok miktardaki yüzey oksit kaplaması filtrelerin mangan giderim kapasitesini arttırmıştır. MnO_x kaplamasının oksidasyon kademesi de mangan gideriminde etkilidir. Oksit kaplamanın oksidasyon kademesi, filtre ortamının permanganat ihtiyacı titrasyonu ile belirlenmiştir. Alkali pH şartları mangan giderimini artırırken asidik pH'larda mangan giderimi durmuştur. Düşük sıcaklık şartları mangan gideriminde belirgin bir etki göstermemiştir. [8].

Knocke ve arkadaşları (1991), tarafından çözünmüş mangan gideriminde oksit kaplamalı filtredeki giderim mekanizmasını daha iyi anlamak amacıyla bir çalışma yapılmış ve MnO_x kaplı filtrenin $Mn(II)$ 'yi sorblamasının hızlı olduğu görülmüştür. Sorblama kinetiği ve sorblama kapasitesi artan çözelti pH'sıyla birlikte ve yüzey $MnO_{x(k)}$ konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Filtreye oksidan ilavesi olmadığında mangan giderimi sadece adsorbsiyonla olmaktadır. Çalışılan pH değerlerinde sorblanan manganla, MnO_x yüzeyi arasında otomatik olarak gerçekleşen bir oksidasyon mekanizmasına rastlanmamıştır [12].

Bratby (1998), direk filtrasyon tesisinde manganın giderimi ve geri yıkama suyunun optimizasyonu ile ilgili bir çalışma yapmıştır. Kimyasal madde olarak klor, demir klorür ya da kireç kullanımının mangan oksidasyonunda avantajlı olduğunu; ancak polielektrolit kullanımının ve filtre geri yıkama suyunun yeniden kullanımının bir yarar sağlamadığını belirtmiştir. Anyonik polielektrolit, çöktürme ve çamur direncini kırmak için ilave edildiyse de filtre kek çamurunda kalınlaşma ya da konsantrasyonun da artış gözlenmemiştir [9].

Aziz ve Smith'in (1996) yaptıkları çalışmada, sudan filtrasyonla mangan giderimini incelemiş, filtrasyon sırasında 1 mg/l mangan konsantrasyonunda ve pH=7 olan kireçtaşı filtre ortamında, çakıllı filtre ortamına göre daha iyi giderim verimi elde edilmiştir. 2 günlük bekletme süresi sonucunda kireçtaşı filtre ortamında % 90'lık bir giderme verimi elde edilirken, çakıllı filtre ortamında % 20'lik bir arıtma verimi elde edilmiştir. Filtre derinliğinin 250 mm'den 500 mm'ye çıkarılması giderim verimini belirgin şekilde arttırmıştır. 250 mm derinliğe sahip kireçtaşı ve çakıllı filtre ortamında sırasıyla % 90 ve % 20 olan arıtma verimi 500 mm derinlikteki filtrede % 95 ve % 45

olmuştur. Ayrıca daha küçük partikül büyüklüğü ve daha düşük akış hızı mangan giderme avantaj sağlayacağını göstermiştir [1].

Merkle arkadaşları (1997a) yaptıkları çalışmada, oksit kaplı filtre ortamını sentetik mangan oksitlerle kaplamak için bir metot geliştirmişlerdir. Laboratuvar ölçekli çalışma sonucunda sentetik olarak kaplanmış filtrede etkili mangan gideriminin elde edildiğini göstermiştir [16]. Merkle ve arkadaşlarının (1997b) yaptıkları bir diğer çalışmada oksitle kaplanmış filtre ortamında çözünmüş mangan giderimine dinamik bir model yaklaşımı geliştirmiştir. Model sentetik ve doğal kaplanmış oksit filtre ortamı için tatmin edici bir uygunluk sağlamıştır [17].

Hargette ve Knocke'un (2001) oksit kaplı filtreler üzerinde yaptıkları çalışmada, filtreden önce klorlama yapılmıştır. pH=6'da filtrasyon öncesinde mangan oksidasyonu büyük ölçüde inhibe olmuş ve filtreye giren manganın % 2'sinden daha az bir kısmı partiküler mangan şeklinde olmuştur. pH=7,3'e çıkarıldığında partiküler MnO_x sayısında belirgin bir artış belirlenmiştir. Filtrede geri yıkamada yapıldığında geri yıkama oranının artışı $MnO_{x(k)}$ giderimini arttırırsa da daima filtrasyonu devam ettirebilecek kadar bir miktarı filtrede kalmıştır. Filtreye verilen hava filtre yüzeyinde biriken $MnO_{x(k)}$ 'yı giderse de filtre derinliklerinde etkinlik gösterememiştir [21].

2.2.4 İyon Değiştirme

İyon değişimi sentetik reçinelerin yüzeyindeki iyonla sudaki istenmeyen iyonun yer değiştirilmesiyle oluşmaktadır. İyon değişimi az miktarlardaki manganın gideriminde kullanılabilir. Sudaki demir, mangan konsantrasyonları ya da ikisinin kombinasyonu 0,3 mg/l 'yi geçiyorsa bu yöntem kullanılmamaktadır. Çünkü reçinedeki porların tıkanma tehlikesi vardır [33].

İyon reçinelerinde mangan giderimi, su yumuşatma yani kalsiyum ve magnezyum giderimiyle aynı mekanizmaya sahiptir. Rejenerasyon ve geri yıkama esnasında, öncelikle kalsiyum ve magnezyum, daha sonra mangan giderilir. Reçinelerin temizlemesi için asit ya da sodyum bisülfat kullanılır.

Bu yöntemin en önemli zorluklarından biri proses esnasında oksidasyon meydana gelirse sonuçta oluşan çökeltinin reçinenin boşluklarını kaplamayıp tıkaımasıdır. Bu durum iyon değışim kapasitesinin azalmasına neden olmaktadır. Suda partiküler halde mangan varsa önce su filtre edilmeli, sonra iyon değışimi prosesine geçilmelidir [32].

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Yapılan ozonlama deneylerinde mangan ve ozon materyal olarak kullanılmıştır.

3.1.1 Mangan

Mangan, çeşitli tipte kayalarda doğal olarak meydana gelen elementlerden biridir. Saf mangan kırılgan, gümüş renkli, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından demire benzeyen bir metaldir. Doğada saf olarak bulunmayan mangan; sülfürler, oksitler, karbonatlar, silikatlar, fosfatlar, boratlar gibi yüzden fazla mineralin bileşeninden biridir. En önemli mangan bileşikleri mangan klorür ($MnCl_2$), mangan sülfat ($MnSO_4$), mangan tetraoksit (Mn_3O_4), mangan dioksit (MnO_2) ve potasyum permanganattır ($KMnO_4$).

Yüksek oranda mangan bileşiklerini içeren kayalar mangan metalinin üretilmesinde kullanılır. Manganın çoğu ferromangan yapımında kullanılır. Ferromangan çelik yapımında sertliği, dayanıklılığı arttırmak için kullanılan bir bileşiktir. *Mangan dioksit*; kuru pil yapımında, kibrit yapımında, havai fişek yapımında, porselen, mor cam ve diğer mangan bileşiklerinin yapımında başlangıç bileşiği olarak kullanılır. *Mangan klorür*; diğer mangan bileşiklerinin üretiminde başlangıç bileşiği olarak, organik bileşiklerin klorlanması prosesinde katalizör olarak, özel iz elementleri içerdiği için havyan besini olarak ve kuru pil yapımında kullanılır. *Mangan sülfat*; cila, gübre, seramik yapımında kullanılır. *Potasyum Permanganat*; metal temizleme, sepileme ve ağartma proseslerinde oksidan olarak, dezenfektan olarak ayrıca çiçek ve meyvelerin tazeliğini korumak için kullanılır. *Organomangan bileşiği olan MMT*; kimi ülkelerde kurşunsuz benzine aracın vuruntusunu kesmek amacıyla ilave edilmekle birlikte ABD’de bu amaçla kullanımı yasaklanmış durumdadır.

Manganın kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Manganın kimyasal ve fiziksel özellikleri

CAS (Chemical Abstract Name)	Mangan
CAS Numarası	7439-96-5
Atom Numarası	25
Molekül ağırlığı	54.938
Erime Noktası	1245.0 °C
Kaynama Noktası	2097.0 °C
Proton ve Elektron Sayısı	25
Nötron sayısı	30
Sınıfı	Geçiş Elementleri
Kristal Yapısı	Kübik
Yoğunluk	7.43 g/cm ³
Buhar Basıncı	1 mmHg (1,292 °C’de)

Mangan bitkiler ve hayvanlar için özel bir elementtir. Besinsel zararları insan sağlığı açısından tam olarak değerlendirilmemiştir. Dünya Sağlık Teşkilatı günlük ortalama psikolojik gerekliliğinin 3-5 mg olduğunu tahmin etmektedir. Çok fazla mangan kül ve tozunu solumak akciğerlerde tahrişe, Parkinson’a, uykusuzluğa, zihinsel karışıklığa, zayıflığa, spastik hareketlere, felce, boğaz kuruluğuna, öksürüğe, göğüs sıkışmasına, gribe, hafif sırt ağrılarına, kusmaya ve bitkinliğe neden olmaktadır. Manganın bazı semptomları medikal tedaviyle azaltılabilir ama beyine zararı sürekliir.

Manganın sudaki konsantrasyonu demirden daha azdır. Mangan içeren mineraller indirgenme şartları altında suyla reaksiyona girdiğinde ya da bakteriler aktif olduğunda konsantrasyonu 1 mg/l'den daha fazladır. Ham su mangan konsantrasyonları 0,001-0,60 mg/l arasındadır [34].

Ham ve içme suyundaki tipik konsantrasyonlarıyla sağlığa zarar vermesi olası değildir. İstenmeyen etkileri 0,15 mg/l'den sonra suyun tadını bozması, çamaşırların lekelenmesi, suyun rengini bozmasıdır. İçme sularında bulunabilecek mangan için Türkiye ve dünya çapında geçerli standartlar Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. İçme Suyu Standartlarında Manganın Müsaade Edilen Değerleri

	Müsaade Edilen Değer (mg/l)
Türk Standartları (TS 266)	0,05
Avrupa Ekonomik Topluluğu (EC)	0,05
Amerikan Standardı (EPA)	0,05
Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)	0,1

3.1.2 Ozon

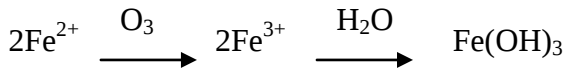
Keskin kokulu, gaz formunda renksiz, sıvı formda mavi-siyah bir renge sahip olan ozon, oksijen atomuyla oksijen molekülünün birleşmesi sonucu oluşur. Güçlü bir oksidasyon kapasitesine sahip olan ozonun oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Flor ve hidroksil radikallerinden sonra en güçlü oksidan olan ozonun redoks potansiyeli 2,07 voltur.

Normal sıcaklıklarda ozon mavi renkli bir gazdır ancak tipik konsantrasyonlarında rengi fark edilmez. Ozonun çözünürlüğü, gaz fazındaki ozonun kısmi basıncına ve sıcaklığa bağlıdır. Teorik olarak 20 °C'de, 1 litrede 570 mg ozon çözdürmek mümkündür. Çözünürlüğün, ozon dozu ve karıştırma hızının artırılması ile arttığı, sıcaklık ve pH'ın artması ile azaldığı görülmüştür [35].

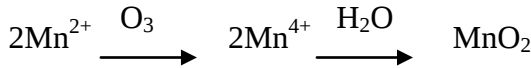
Ozon kuru havada oldukça stabil olduğundan ozon üretimi sırasında ya kuru hava ya da oksijen kullanılır. Ozonun havadaki stabilitesi sudakine göre daha yüksektir. Sulu çözeltilerde stabil olmayan ozonun distile sudaki yarılanma ömrü 165 dakika iken ozonun atmosferdeki yarılanma ömrü 12 saattir. Çözülmüş ozonun stabilitesi pH, DOK tipinden, alkaliniteden, ultraviyole ışık ve OH radikallerinden etkilenir. Suda kalan ozonun yarılanma ömrü, sudaki karbonat ve fosfat konsantrasyonuna bağlı olarak 8-14 dakika arasında değişmektedir. Suda hiç karbonat ve fosfat yoksa ve pH NaOH'le 7'ye ayarlanmışsa sudaki yarılanma ömrü 8 dakikadır. Su kalitesine göre ozonun yarılanma süresi saniyelerle saatler arasında değişim gösterir [35].

Ozonun İnorganik Maddelerle Olan Reaksiyonları: Ozonun su içinde bulunan inorganiklerle olan reaksiyonları genel olarak ozona ve okside olan maddeye göre 1. derece kinetiğe uygun olarak gerçekleşir. Ozon pratikte demir, mangan, nitrit, amonyak, sülfür ve siyanür oksidasyonunda kullanılmaktadır.

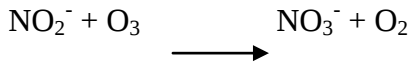
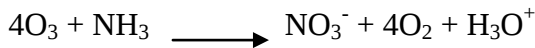
İki değerlikli demirin ozonla reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Mangan oksidasyonu da demir oksidasyonuna benzer şekilde gerçekleşmekte ancak daha fazla oksidan madde tüketilmektedir.



Amonyak ve nitritin oksidasyon reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



Amonyakın reaksiyonu özellikle düşük pH değerlerinde oldukça yavaş gerçekleşirken, nitrit çok hızlı bir şekilde okside olmaktadır [36].

Ozonun Organik Maddelerle Olan Reaksiyonları: Ozon, günümüzde pratik olarak alifatik hidrokarbonların, aromatik bileşiklerin, fenol ve türevlerinin, amin ve türevlerinin, pestisitlerin, yüzey aktif maddelerin ve boyaların oksidasyonu amacıyla yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Ozonun organik maddelerle olan reaksiyonları, inorganiklerle olanlara göre daha kompleks bir yapıdadır. Genel olarak ilk ozon reaksiyonları, organik maddenin çift bağlarında ($C=C$, $C=C-O-R$, $-C=C-X$) veya negatif yük taşıyan çift atomlarında (N, P, O, S ve nükleofilik karbonlar) gerçekleşmektedir. Bu sebeple OH, CH_3 veya OCH_3 içeren orto-aktif aromatikler için yüksek bir reaktivite beklenirken, NO_2 , CO_2H ve CHO gruplar için daha zayıf bir reaksiyon söz konusu olmaktadır. Seçici olmayan OH radikali ise oluşan ilk oksidasyon yan ürününe göre reaksiyona devam etmektedir [36].

Ozonun fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.3’de özetlenmiştir.

Tablo 3.3. Ozonun kimyasal ve fiziksel özellikleri

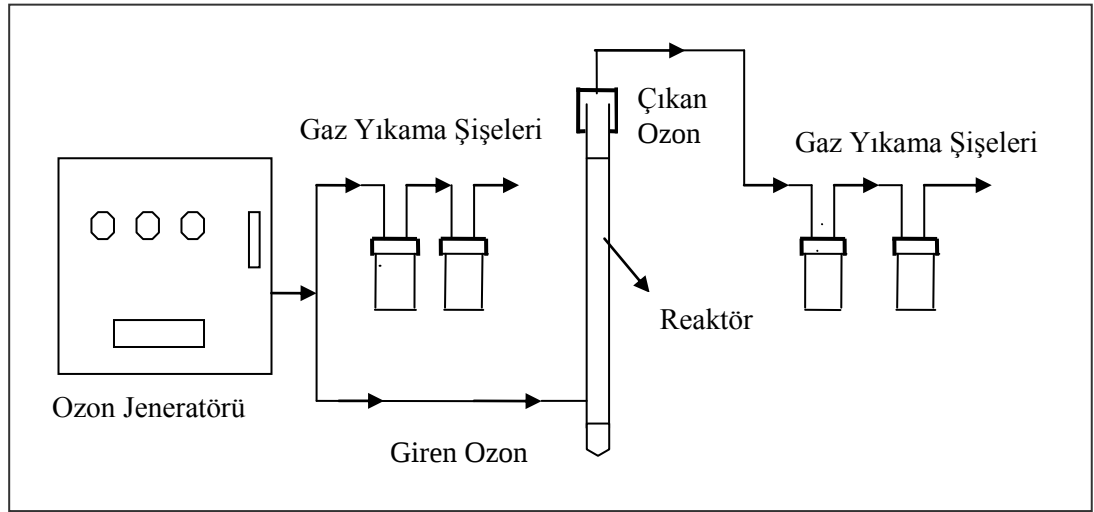
CAS (Chemical Abstract Name)	Ozon
CAS Numarası	10028-15-6
Molekül ağırlığı	48
Erime Noktası	-193 °C
Kaynama Noktası	-111.9 °C
Sıvı Ozon Yoğunluğu	1,316 g/cm ³ (-100 °C, 1065 Tor)
Katı Ozon Yoğunluğu	1,728 g/cm ³ (-195.6 °C)

3.2 Metot

3.2.1 Deney Düzeneği

Çalışmada kullanılan deney düzeneğinin akım şeması Şekil 3.1’de verilmiştir. Deneysel çalışmanın yapıldığı düzenek ozonatör, cam reaktör, yıkama şişeleri ve bağlantı elemanlarından oluşmaktadır. PCI marka, GL-1 model, laboratuvar ölçekli ozonatörde besleme gazı olarak hava ya da oksijen kullanılabilir. Besleme gazı olarak

havanın kullanıldığı deneylerde havadaki nemi ve partikülleri almak amacıyla kullanılan hava hazırlama ünitesi, PCI marka, AP-05 model, 220 Volt, 5 amper ve 50 Hz'lik bir kompresör ile buna monte edilmiş olan Puregas marka PHF300A106-011 model 150 psig (15.56 kg/cm²) basınca kadar dayanabilen bir kurutucu-soğutucu ve besleme gazındaki partikülleri tutan bir filtreden oluşmaktadır. Ozon gazının üretimi, kompresör tarafından ortamdan alınan havanın filtre edilip nemi alındıktan sonra ozonatöre gönderilip 8000 voltluk bir yüksek gerilimden geçirilen oksijenin atomlarına ayrılmasıyla yapılır.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan deney düzeneği

Cam reaktörün çapı 40 mm ve yüksekliği 1000 mm'dir. Reaktörün alt kısmında bulunan difüzör yardımıyla ozon gazı reaktöre verilir. Numune reaktöre koyulduktan sonra üst kapak kapatılarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Numuneler difüzörün üzerindeki musluktan alınmıştır.

Ozonatörden çıkan gaz hattı ikiye ayrılmaktadır. Birinci hat reaktöre girecek olan ozonu ölçen birbirine seri bağlı 250 ml'lik iki adet gaz yıkama şişesinden oluşur. İkinci hat ise reaktöre seri bağlı olup reaktörden geçen fazla ozonun ölçülmesi için kullanılan 250 ml'lik iki adet gaz yıkama şişesinden oluşur. Şişelerde % 2'lik KI çözeltileri bulunmaktadır.

Deneylerde paslanmaz çelik ve teflondan boru ve bağlantı elemanları kullanılmıştır.

3.2.2 Çalışma Yöntemi

3.2.2.1 Çalışma Planı

Manganın ozonlanması deneylerinde pH, ozon dozu, ozonlama süresi, alkalinite, demir konsantrasyonu ve organik madde içeriğinin oksidasyon verimi üzerindeki etkilerini araştırmak üzere bir deneysel çalışma planlanmıştır.

3.2.2.2 Çözeltilerin Hazırlanması

Mangan Stok Çözeltisi: 3,076 gr mangan sülfat mono hidrat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 200 ml suda çözülmüş, 2 ml konsantre nitrik asit eklenip çözelti 1000 ml'ye tamamlanmıştır. Böylelikle 1 ml'sinde 1 mg mangan içeren stok çözelti hazırlanmıştır.

Demir Stok Çözeltisi: 0,7022 gr Mohr Tuzu ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2 ml sülfürik asitle asitlendirilerek 500 ml'ye tamamlanır ve 1 litreye seyreltilerek 1 ml'sinde 0,1 mg demir içeren stok demir çözelti hazırlanmıştır.

Alkalinite Stok Çözeltisi: 50,406 gr NaHCO_3 , 1 litre suda çözülerek 1 ml'sinde 30 mg CaCO_3 içeren stok alkalinite çözeltisi hazırlanmıştır.

Sertlik Stok Çözeltisi: 33,297 gr CaCl_2 , 1 litre suda çözülerek 1 ml'sinde 30 mg CaCO_3 içeren stok sertlik çözeltisi hazırlanmıştır.

Humik Asit Çözeltisi: Tarımsal amaçlı kullanılan humik asit çözeltisi seyreltilerek deneysel çalışmada kullanılmıştır. Çözeltide 120 g/l humik asit ve 30 g/l potasyum oksit bulunmaktadır.

3.2.2.3 Numunelerin Hazırlanması

Deneylerde sırasıyla sentetik ve doğal su numuneleri olmak üzere 2 tür numune kullanılmıştır. Sentetik su numuneleri, distile suya istenilen oranda mangan, alkalinite ve sertlik stok çözeltilerinden eklenmesiyle oluşturulmuştur. Doğal su numuneleri ise Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi girişinden alınmıştır, ham suyun mangan içeriği reaksiyon kinetiğini belirgin şekilde görebilmek amacıyla mangan stok çözeltisinden çeşitli konsantrasyonlarda ilave edilerek değiştirilmiştir.

3.2.2.4 Ozonlama

Ozonlamaya başlamadan önce reaktöre çeşme suyu konularak reaktörden hava geçirilmiş, böylece reaktörün yıkanması sağlanmıştır. Daha sonra ozonlanacak numune reaktöre konulmuş ve ozon jeneratörü açılarak reaktöre ozon verilmiştir. Reaktörden 0., 10., 20., 30., 40., 50., 60. saniye ve 2., 3., 4., 5. ve 8. dakikalarda numune alınmıştır. 10 dakika sonunda reaktöre verilen ozon kesilmiş, borularda kalmış olabilecek ozonun geçmesi için 1,5 dakika daha reaktöre hava verilmiştir ve 10. dakika numunesi alınmıştır. Daha sonra alınan numuneler atomik adsorbsiyon spektrofotometresinde analiz edilmiştir.

3.2.3 Analiz Yöntemi

Deneysel çalışma sırasında kullanılan analiz metotları ve aletler aşağıda verilmiştir.

1. pH (Orion SA 720 pH metre)
2. Alkalinite (Standart Metotlar 2320 B)
3. Giriş ozon konsantrasyonu (Standart Metotlar 2350 E)
4. Çıkış ozon konsantrasyonu (Standart Metotlar 2350 E)
5. Mangan konsantrasyonu (UNICAM SOLAAR 929 Atomik Absorbsiyon Cihazı)
6. Demir konsantrasyonu (UNICAM SOLAAR 929 Atomik Absorbsiyon Cihazı)
7. TOC konsantrasyonu (SHIMADZU TOC-5000 A PC TOK Cihazı)
8. Sertlik (Standart Metotlar 2340 C)
9. Çözülmüş Oksijen (Standart Metotlar 4500-O)
10. Sıcaklık (Analog Termometre)

Numuneler ozonlanmadan önce pH, alkalinite ölçümü yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarıyla reaktörden alınan ozonlanmış numuneler 0,45 µm membran filtreden

süzüldükten sonra $\text{pH} < 2$ olacak şekilde iki üç damla HNO_3 ile asitlendirilmiştir. Daha sonra numunelerdeki mangan ve demir konsantrasyonları atomik absorpsiyon cihazında okunmuştur.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

Manganın ozonlanması deneylerinde; pH, ozon dozu, ozonlama süresi, alkalinite, demir konsantrasyonu ve organik madde içeriğinin oksidasyon verimi üzerindeki etkilerini araştırmak üzere bir deneysel çalışma yapılmıştır. Deneyler ilk olarak distile su üzerinde farklı mangan(II) konsantrasyonlarında ve farklı deneysel koşullar altında çalışılarak yürütülmüş daha sonra Ömerli Barajı Arıtma Tesisi girişinden alınan numuneler üzerine çalışılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmanın özeti;

1. Distile su çalışmaları

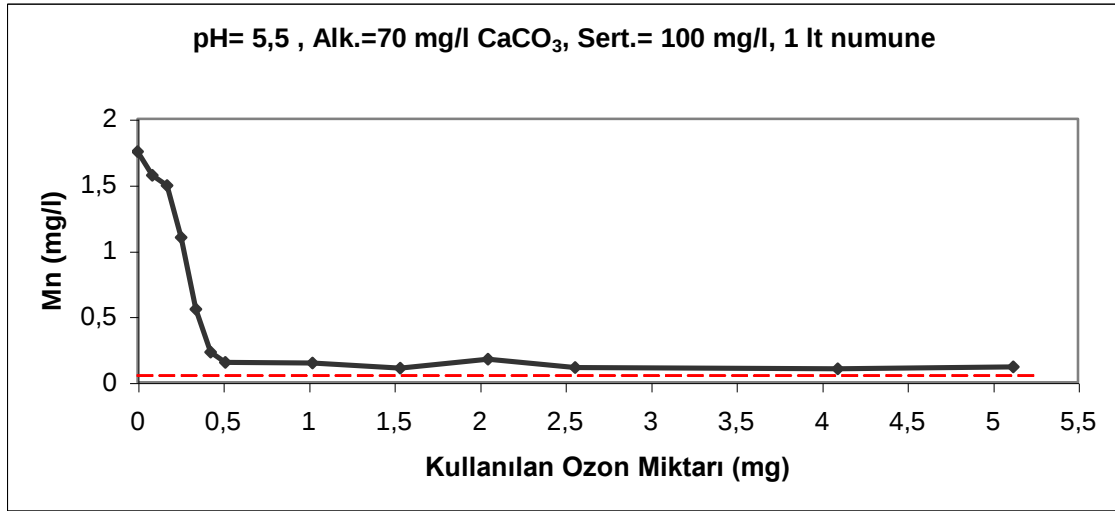
- pH'ın etkisi
- Alkalinitenin etkisi

2. Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi girişinden alınan ham su ile yapılan çalışmalar

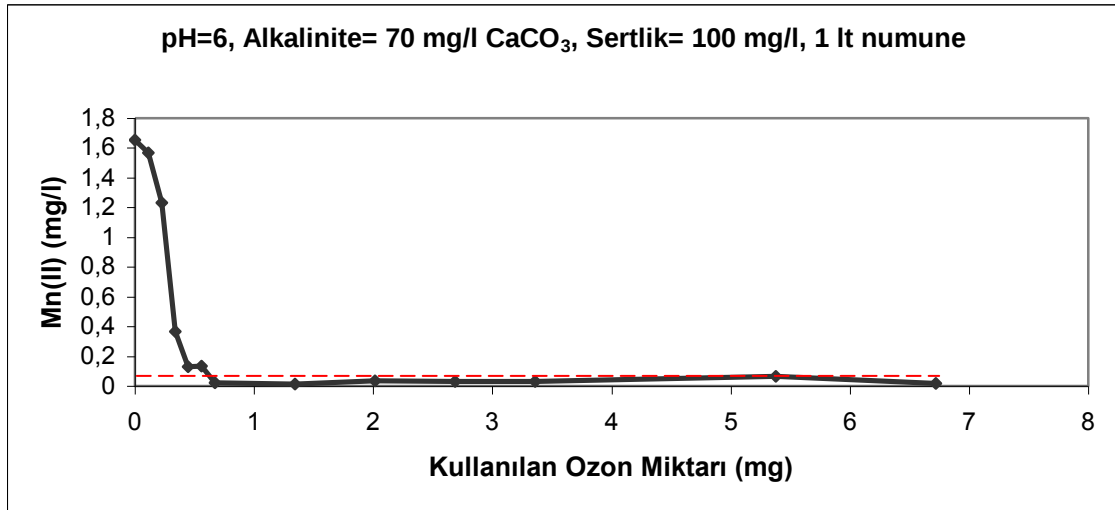
- Mangan artışının oksidasyona etkisi
- Alkalinitenin mangan oksidasyonuna etkisi
- Demir artışının mangan oksidasyonuna etkisi
- Organik madde artışının mangan oksidasyonuna etkisi

4.1 Distile Su Çalışmaları

Ozonla mangan oksidasyonuna pH'nın etkisini incelemek amacıyla pH=5,5, pH=6, pH=7, pH=8 ve pH=8,5'de çalışmalar yapılmıştır. Numunelerin alkalinite ve sertlik değerleri ham suyun alkalinite ve sertlik değerlerine yakın seçilmiştir. Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de elde edilen sonuçlar görülmektedir.

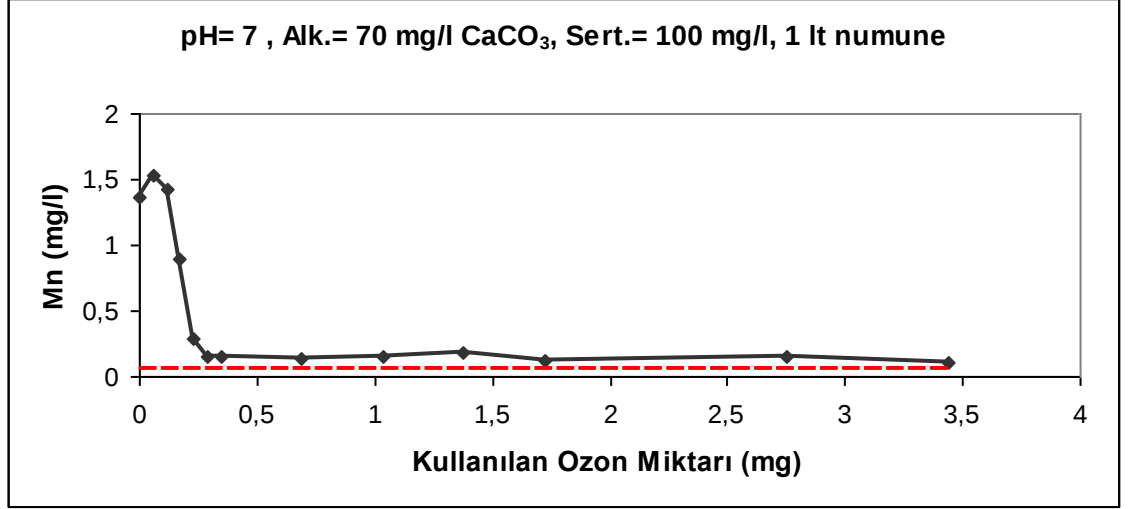


Şekil 4.1. pH=5,5'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki

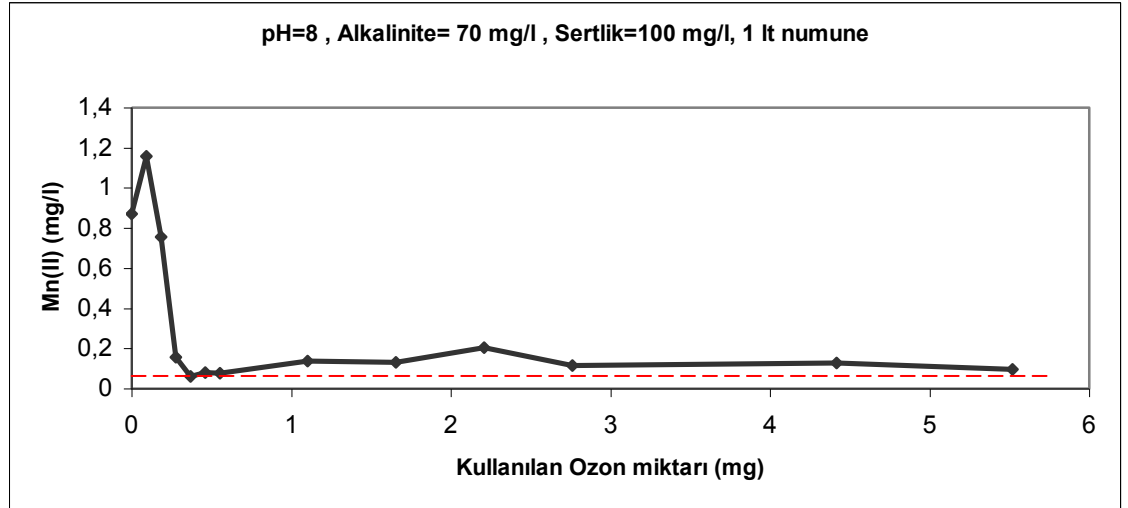


Şekil 4.2. pH=6'da kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki

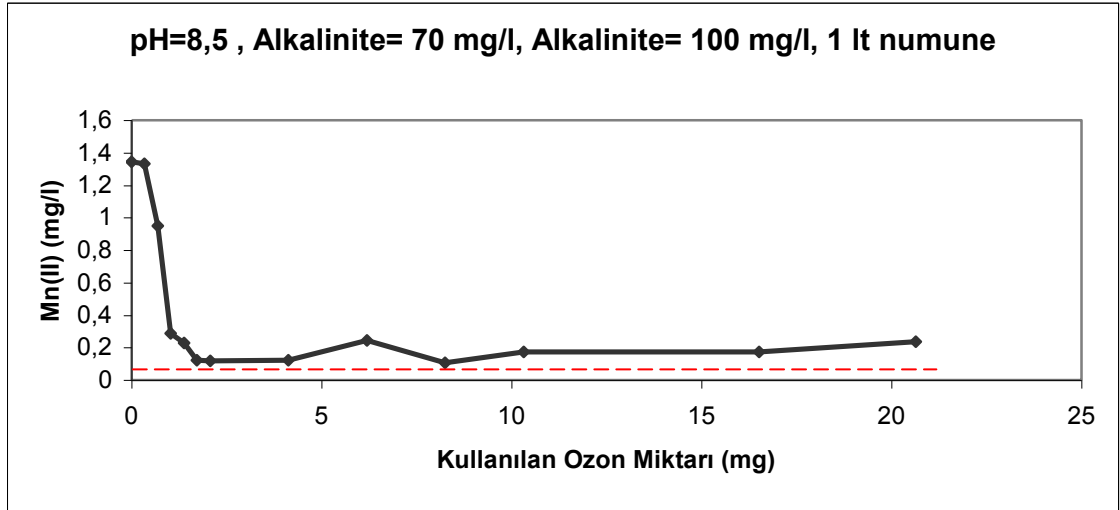
pH 5,5'te birinci dakikanın sonunda kullanılan ozon miktarı 0,5 mg, pH=6'da 0,7 mg, pH=7'de 0,35 mg, pH=8'de 0,6 mg ve pH=8,5'de 2,1 mg olmuştur. pH=7'ye kadar artan pH'la birlikte kullanılan ozon miktarında azalmalar olmuş, pH=7'den sonra artan pH ile birlikte kullanılan ozon miktarları da artmıştır.



Şekil 4.3. pH=7'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki

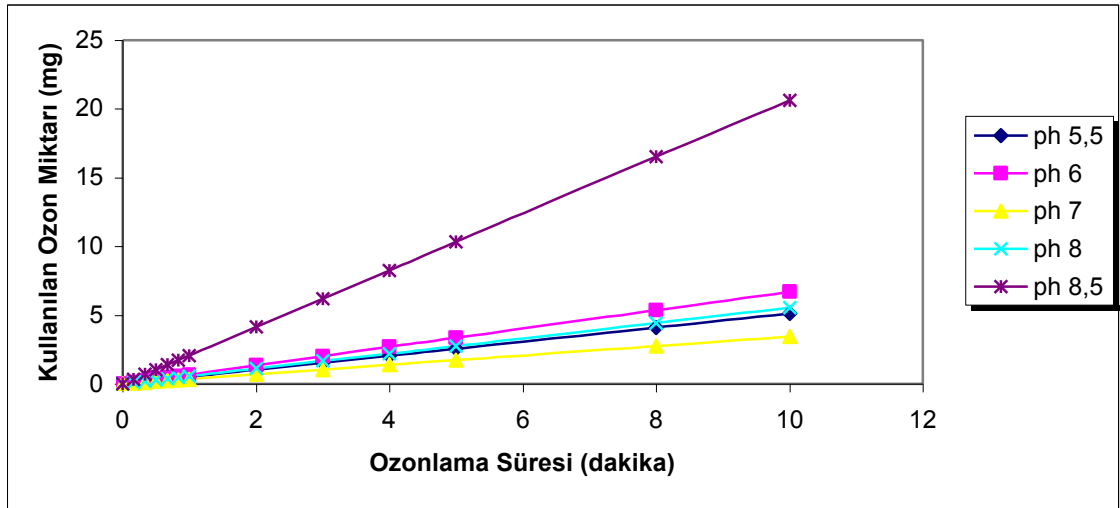


Şekil 4.4. pH=8'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki



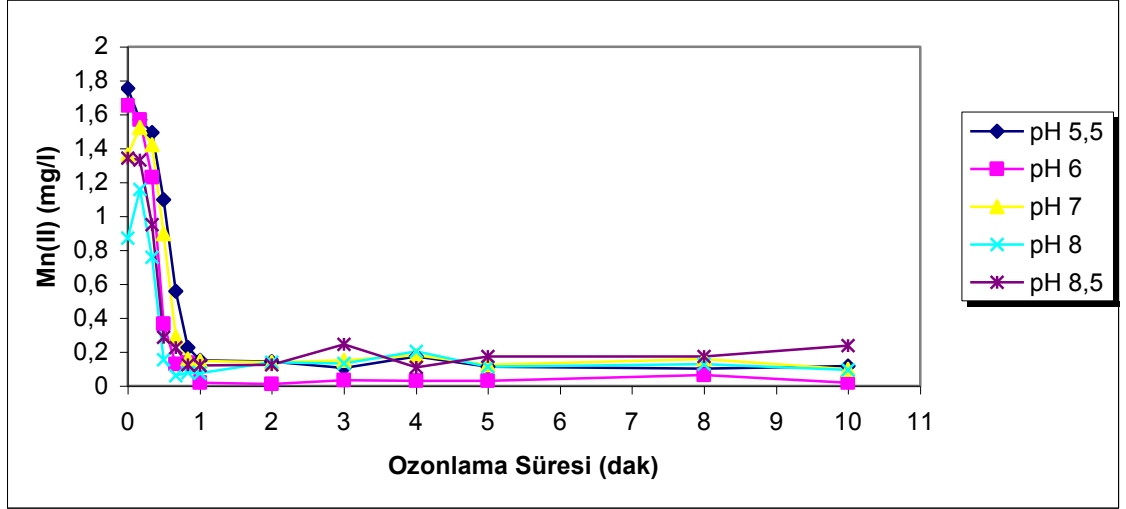
Şekil 4.5. pH=8,5’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki

Ozon, düşük pH değerlerinde ($\text{pH} < 7$) öncelikli olarak moleküler ozon şeklinde reaksiyona girmektedir. Moleküler ozon seçicidir ve reaksiyonları yavaş ilerlemektedir. Ozon, yüksek pH’larda ise ($\text{pH} > 8$) hızlı bir şekilde bozunarak hidroksil radikallerine dönüşmektedir. Hidroksil radikalleri seçici değildir ve çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedirler. Şekil 4.6’dan da görüldüğü gibi 10 dakikanın sonunda pH=8,5’de kullanılan ozon miktarı diğer pH değerlerinin yaklaşık 4 katı kadardır. Bunun nedeni pH=8,5’te $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşumu ve bu radikallerin reaksiyonlarının hızlı olması nedeniyle ozonun daha fazla tüketilmesidir.



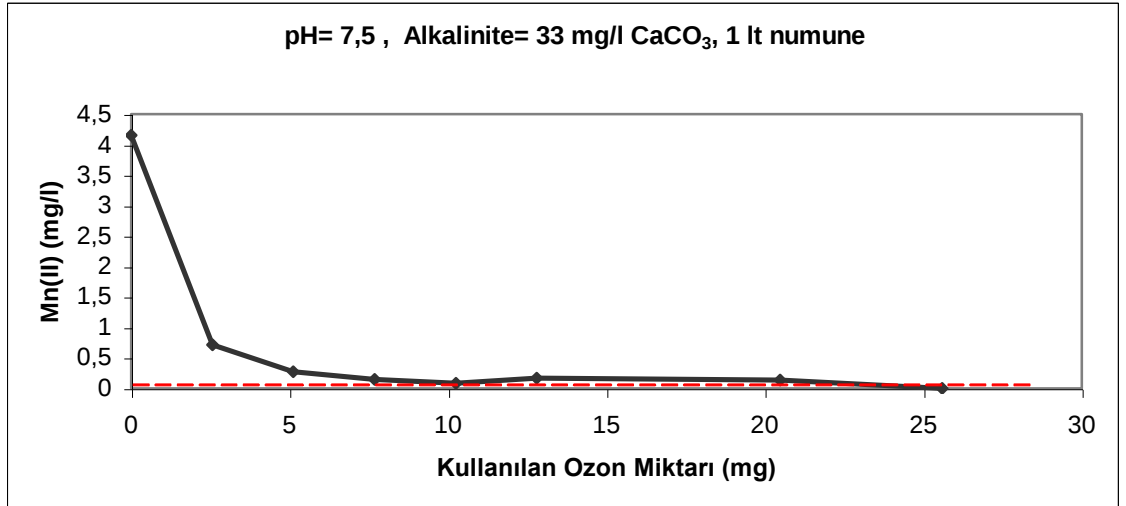
Şekil 4.6. Tüm pH değerleri için kullanılan ozon miktarları ile ozonlama süresi arasındaki ilişki

Şekil 4.7’de her bir pH değerinde mangan konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi verilmiştir. Tüm pH değerleri için birinci dakika sonunda Mn(II)’nin oksidasyon reaksiyonu büyük ölçüde tamamlanmış, daha sonra mangan konsantrasyonlarında çok küçük değişimler meydana gelmiştir.

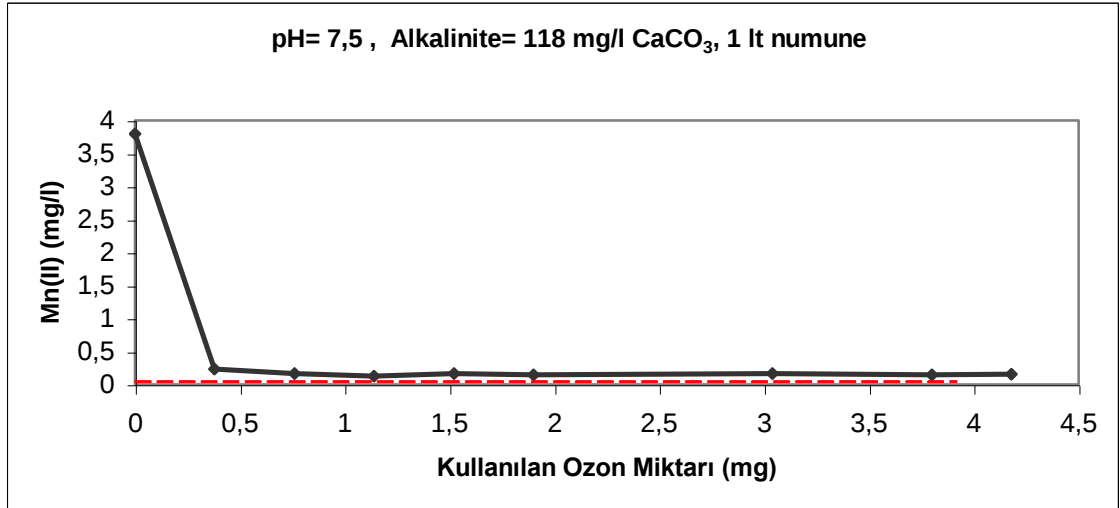


Şekil 4.7. Tüm pH değerleri için Mn(II)’nin zamana bağlı değişimi

Alkalinitenin oksidasyona etkisini incelemek amacıyla pH=7,5’de 33 mg/l CaCO_3 ve 118 mg/l CaCO_3 alkalinite de çalışılmıştır. Şekil 4.8’de 33 mg/l CaCO_3 ’de reaksiyon 3 dakikada, Şekil 4.9’da 118 mg/l CaCO_3 ’de 2 dakikada tamamlanmıştır.



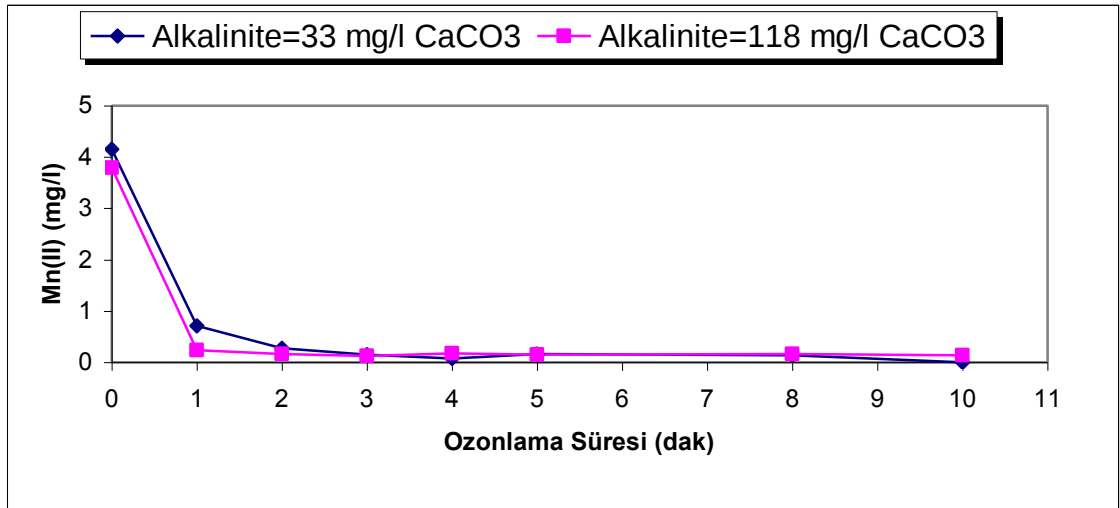
Şekil 4.8. pH= 7,5 , Alkalinite=33 mg/l CaCO_3 ’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki



Şekil 4.9. pH= 7,5, Alkalinite=118 mg/l CaCO₃'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki

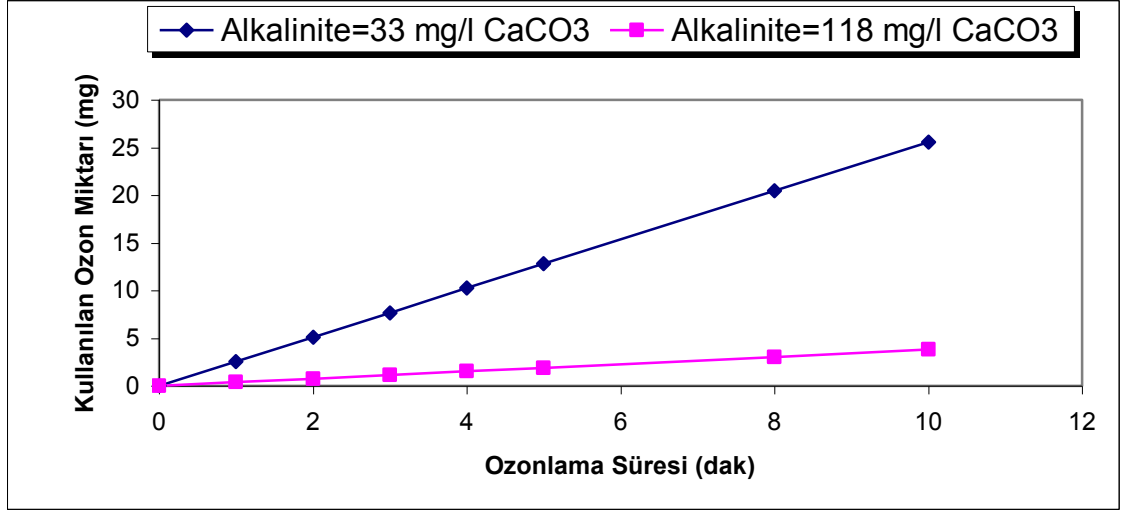
Mangan konsantrasyonunun yaklaşık olarak 0,15 mg/l düşmesi için 33 mg/l CaCO₃'de 7,68 mg ozon kullanılırken, 118 mg/l CaCO₃'de 0,76 mg ozon kullanılmıştır. Alkalinite artışı kullanılan ozon dozunda çok belirgin bir azalmaya neden olmuştur. Alkalinite artışı, ozonun bozulma reaksiyonunu geciktirerek stabilitesini arttırdığı için yüksek alkalinite de kullanılan ozon miktarı daha az olmuştur.

Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi Mn(II) konsantrasyonunda değişim ilk üç dakika da meydana gelmiş daha sonra Mn(II) konsantrasyonunda azalma olmamıştır.



Şekil 4.10. pH=7,5'de 33 mg/l CaCO₃ ve 118 mg/l CaCO₃ alkalinite de Mn(II)'nin zamana bağlı değişimi

10 dakikalık reaksiyon süresi sonucunda 33 mg/l alkaliniteye sahip numunenin kullandığı ozon miktarı, 118 mg/l alkaliniteye sahip çözeltinin kullandığı ozon miktarının yaklaşık 7 katı kadardır. (Şekil 4.11)



Şekil 4.11 pH=7,5’de 33 mg/l CaCO₃ ve 118 mg/l CaCO₃ alkalinite de kullanılan ozon miktarlarının zamanla değişimi

4.2 Doğal Su İle Yapılan Çalışmalar

Doğal su ile yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan su numuneleri, Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi girişinden alınmıştır.

1967 yılında yapımına başlanan Ömerli Barajı, İstanbul’un 28 km kuzeydoğusunda Riva Deresi üzerinde Ömerli köyüne 5 km mesafededir. Drenaj alanı 600 km², maksimum su kotunda göl sahası 6106 km²’dir. Asgari işletme kotu 46 m, azami su kotu 62 m’dir. Bu su kaynağının yıllık su verimi 220 milyon m³ olup, inşaatı 1972 yılında tamamlanmıştır. Ömerli Baraj Gölü, Ömerli, Emirli, Ballica, Esenceli ve Kurtdoğan köylerinin arazilerinin büyük bir kısmını kapsamaktadır.

Barajdan su alınmasında, göl sahası içinde Emirli köyü yakınlarında inşa edilmiş olan su alma kulesi kullanılmaktadır. Kuleden alınan ham su, terfi merkezine 3 m çaplı bir tünel vasıtasıyla iletilmektedir. Ham su buradan 7 adet düşey milli kolonlu tip pompa vasıtasıyla arıtma tesislerine terfi edilmektedir.

İstanbul’un içme, kullanma, ve sanayi suyu ihtiyacını büyük ölçüde karşılayan Ömerli Su Arıtma Tesisleri 5 ana arıtma tesisinden oluşmaktadır. Bu tesisler farklı tarihlerde dönemin ihtiyaçlarına paralel olarak inşa edilmiş ve zamanla modernleştirilmiştir [37].

Ham su numune karakteristiği Tablo 4.1' de verilmiştir.

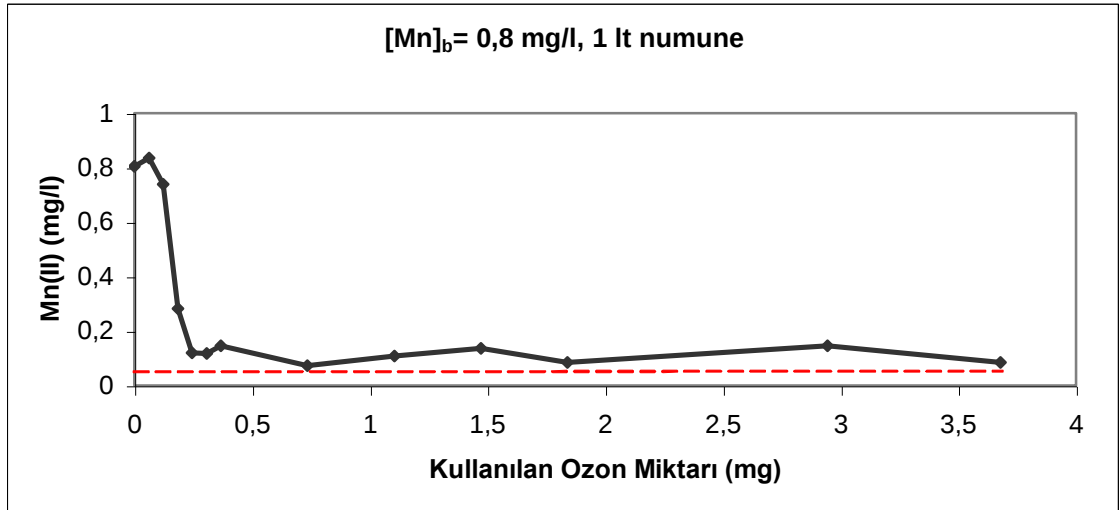
Tablo 4.1 Ömerli Ham Su Karakteristiği

	pH	Sıcaklık °C	Çözünmüş Oksijen ¹ mg/l	Alkalinite mg/l CaCO ₃	Sertlik mg/l CaCO ₃	Mangan mg/l	Demir mg/l	TOK mg/l
18.02.2003	7,4	9	11,22	70	100	<limit ²	<limit ²	2,58
13.03.2003	7,05	12	13,88	60	98	<limit ²	<limit ²	1,43
26.03.2003	7,54	13	10,38	59	104	<limit ²	<limit ²	4,79

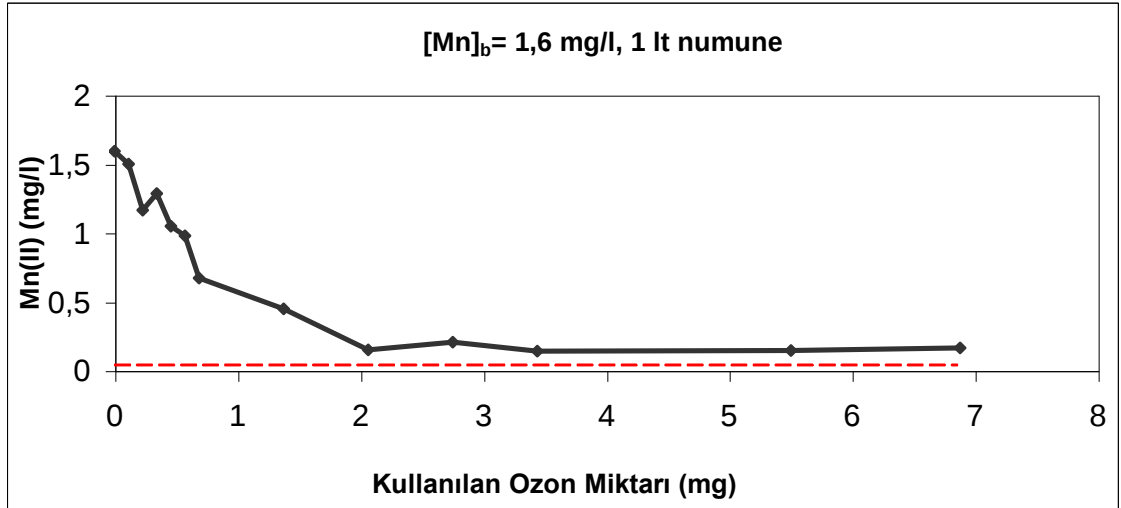
¹ Çözünmüş Oksijen değerleri buzdolabında bekletilen numunelerde ölçülmüştür. Bu nedenle ölçülen çözünmüş oksijen değerleri 4-5 °C'deki konsantrasyonu göstermektedir.

² Ölçülen konsantrasyon standart değerlerin altındadır.

Mangan konsantrasyonunun artışının oksidasyona etkisi incelemek amacıyla yapılan deneylerde ham su da mangan konsantrasyonu artırılarak yapılan çalışmada mangan konsantrasyonu arttıkça kullanılan ozon miktarı artış göstermiştir. (Şekil 4.12 ve Şekil 4.13)

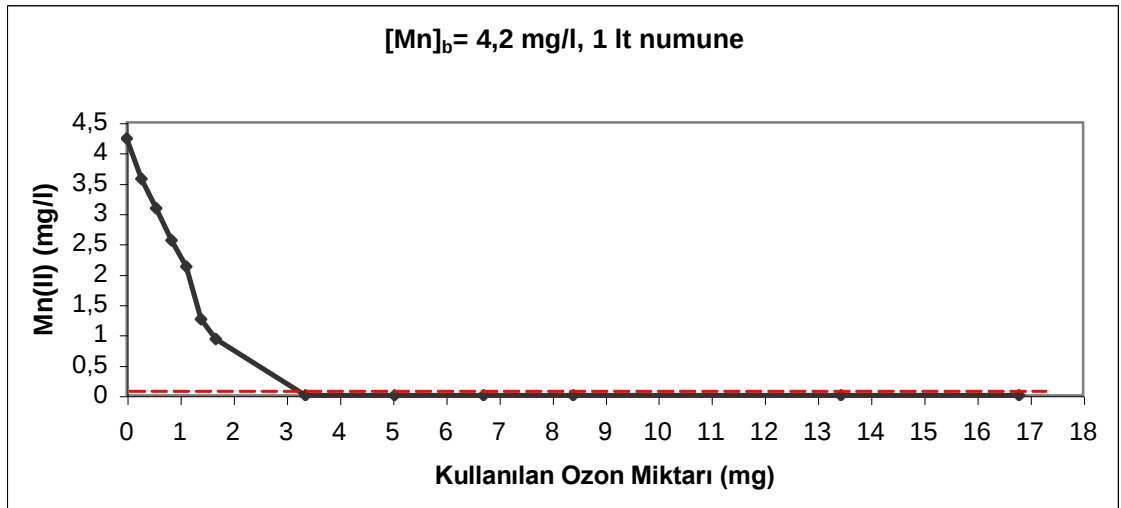


Şekil 4.12. Mn= 0,8 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003)

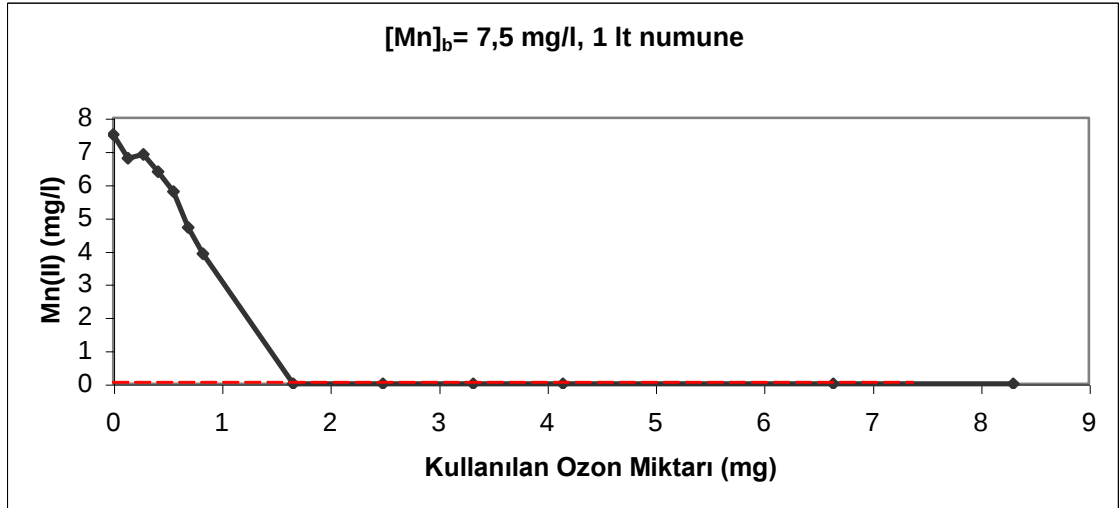


Şekil 4.13. Mn= 1,6 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003)

Ham suya 4,2 mg/l ve 7,5 mg/l gibi yüksek konsantrasyonlarda mangan ilave edildiğinde 4,2 mg/l mangan içeren numunede kullanılan ozon miktarı, 7,5 mg/l mangan içeren numuneye göre daha çok olmuştur. Bunun nedeni yüksek mangan konsantrasyonlarında çok fazla oluşan $MnO_{2(k)}$ ’nin adsorblama kapasitesinin de mangan oksidasyonunda etkin rol alarak çözünmüş mangani adsorblamasıdır. (Şekil 4.14 ve Şekil 4.15)

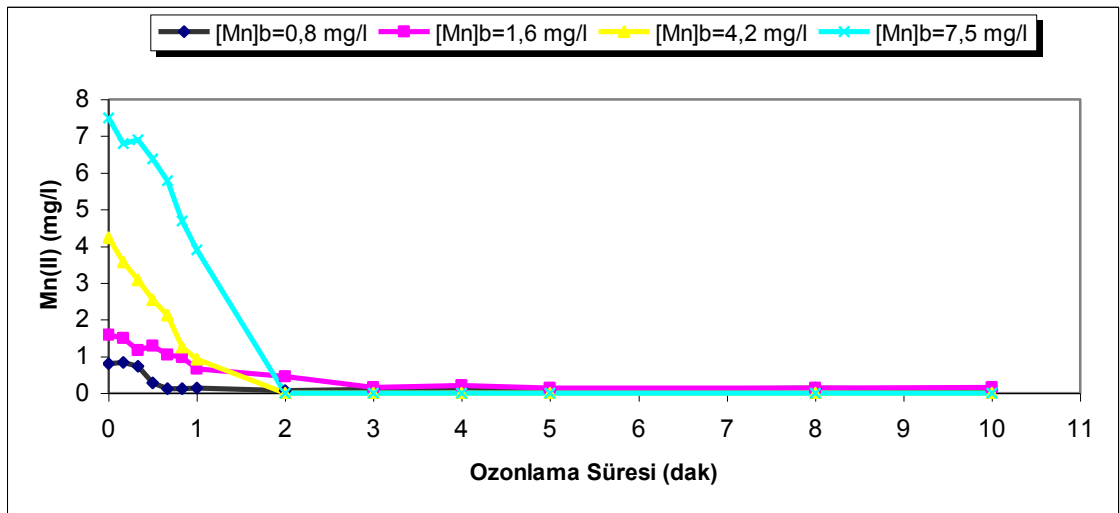


Şekil 4.14. Mn= 4,2 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003)



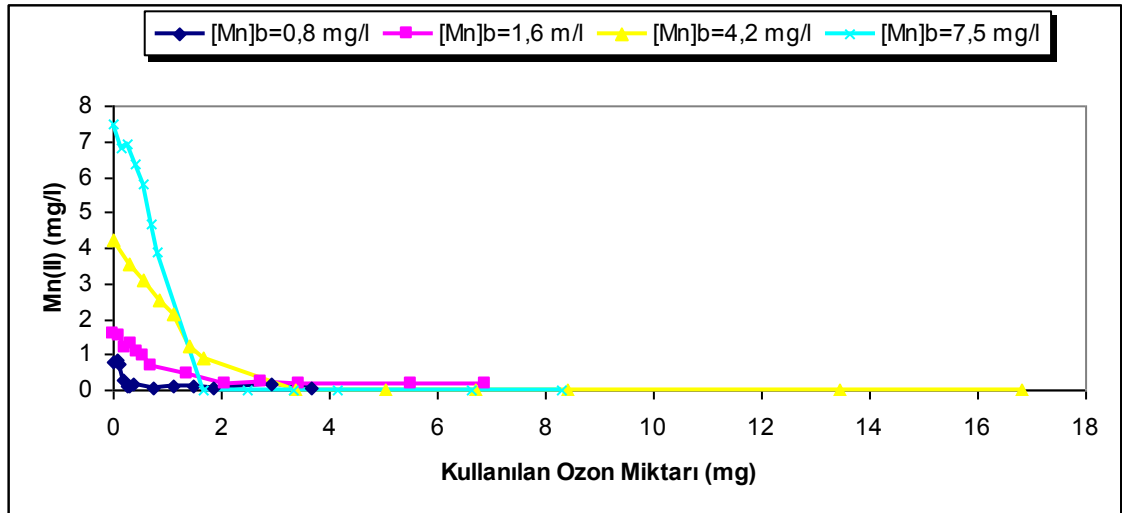
Şekil 4.15. Mn= 7,5 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003)

Şekil 4.16'dan da görüldüğü gibi her bir başlangıç mangan konsantrasyonu için reaksiyon ilk üç dakikanın sonunda tamamlanmıştır.



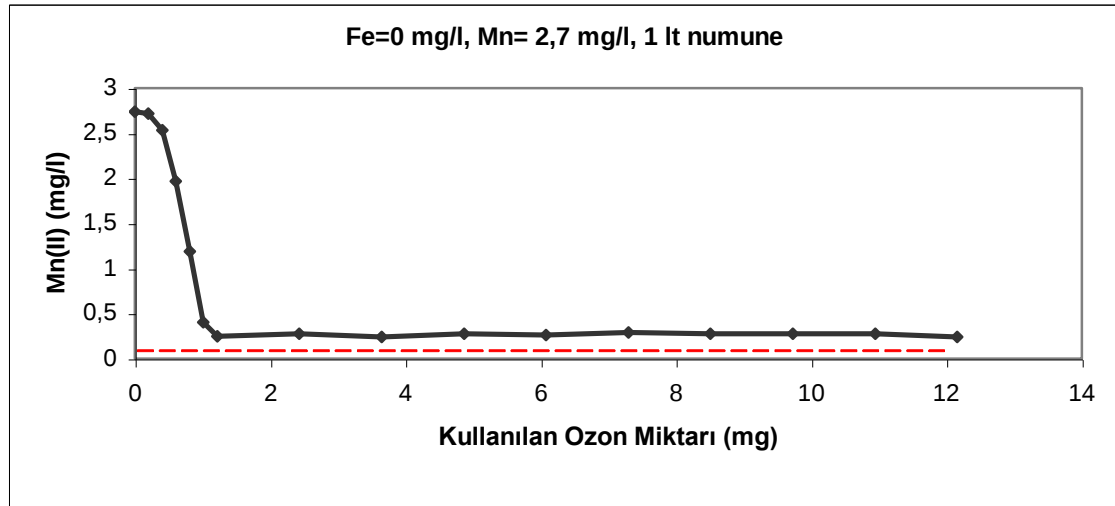
Şekil 4.16. Başlangıç Mn(II) konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

Şekil 4.17'de ise her bir başlangıç mangan konsantrasyonu için reaksiyon süresi boyunca kullanılan ozon miktarları toplu halde gösterilmiştir.



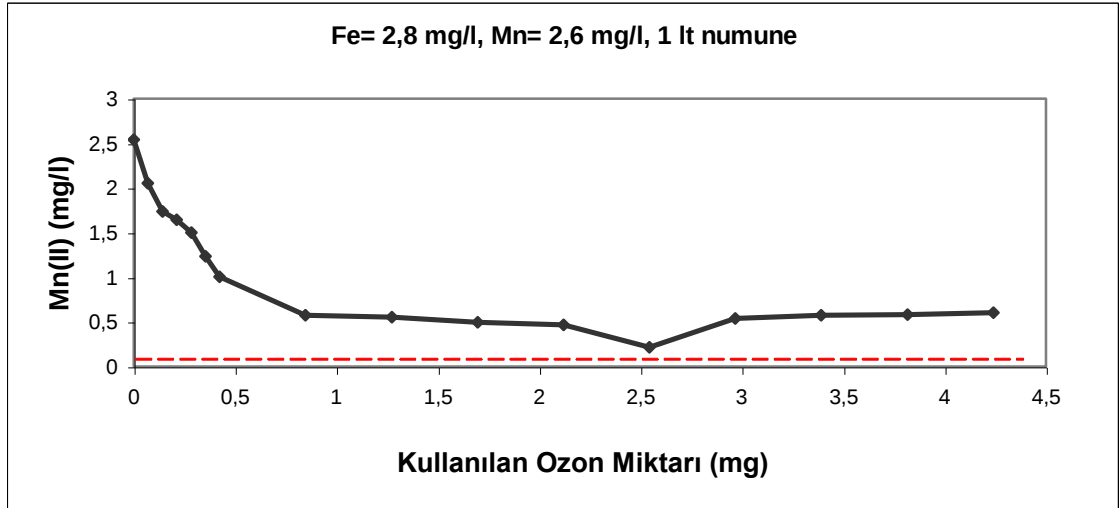
Şekil 4.17. Başlangıç Mn(II) konsantrasyonuyla kullanılan ozon miktarları arasındaki ilişki

Demir artışının mangan oksidasyonuna etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde öncelikle suda demirin olmadığı durum çalışılmış ardından demir konsantrasyonu artırılarak deneyler yapılmıştır. Ham suyun demir konsantrasyonu arttıkça arıtım veriminde düşüş gözlemlenmiştir. Şekil 4.18’de suda demir yokken reaksiyonun tamamlanması 1 dakika sürmüş, reaksiyonda 1,2 mg ozon kullanılmış ve % 91’lik bir arıtma verimi elde edilmiştir.



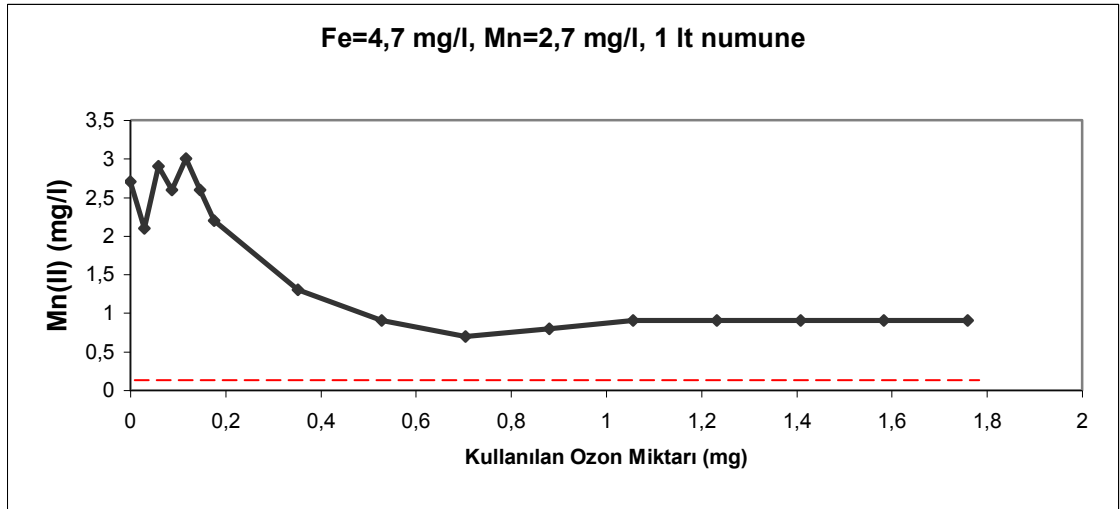
Şekil 4.18. Fe=0 mg/l Mn=2,7 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003)

Demir konsantrasyonunun 2,8 mg/l olduğu Şekil 4.19’da 6 dakikada 2,5 mg ozon kullanıldığında mangan konsantrasyonu 0,2 mg/l’ye kadar inmiştir. Ancak ardından çözünmüş mangan konsantrasyonunda artış meydana gelmiş ve sonuçta % 76’lık bir arıtma verimi elde edilmiştir.



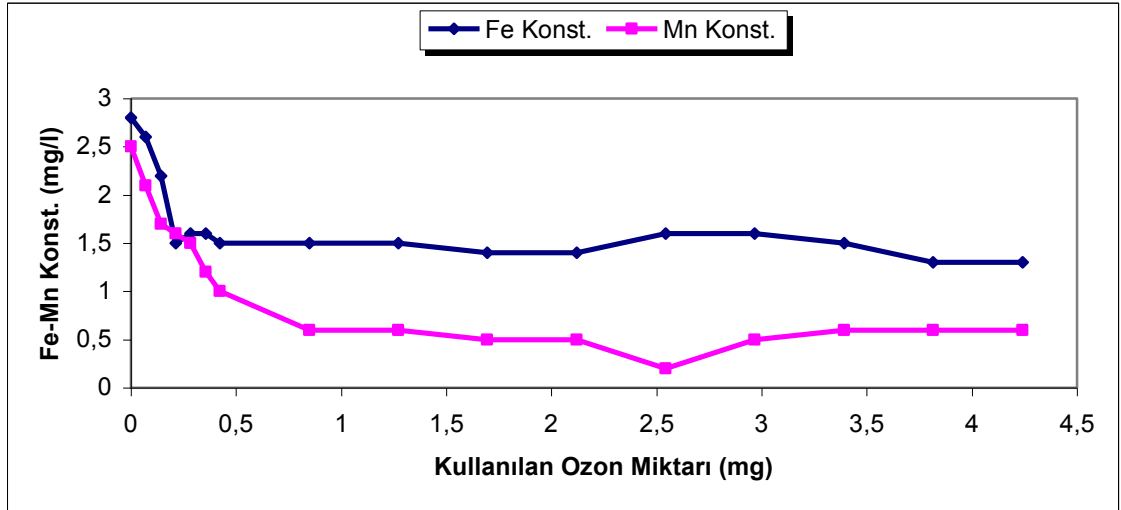
Şekil 4.19. Fe=2,8 mg/l Mn=2,6 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003)

Demir konsantrasyonunun 4,7 mg/l olduğu Şekil 4.20’de ise % 69’luk bir arıtma verimi elde edilmiştir. Görüldüğü gibi demir konsantrasyonu arttıkça mangan oksidasyonunda azalma olmuştur.

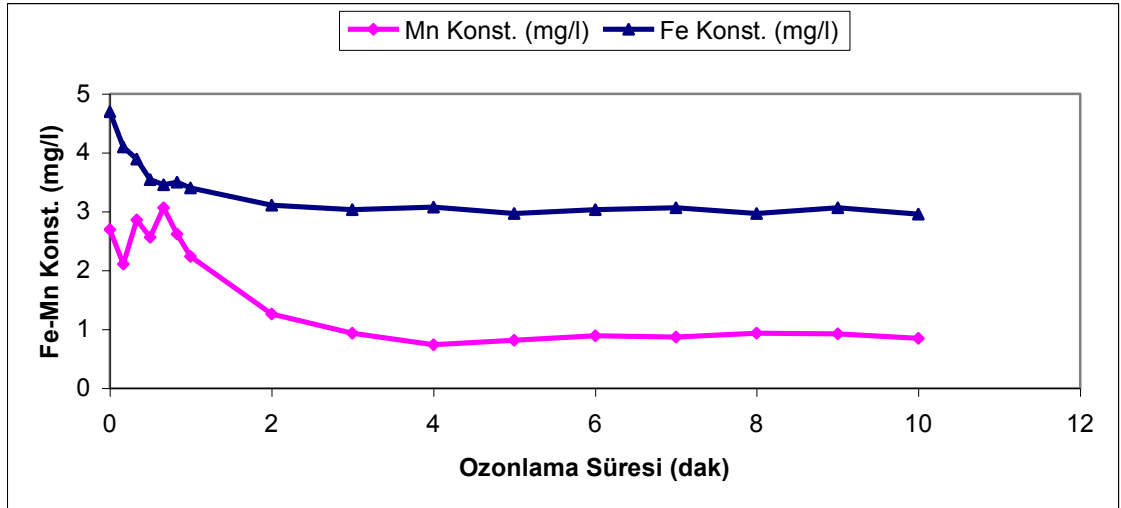


Şekil 4.20. Fe= 4,7 mg/l, Mn= 2,7 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003)

Sudaki demir konsantrasyonu 2,8 mg/l ve mangan konsantrasyonu 2,6 mg/l olduğunda demir giderimi % 53, mangan giderimi % 76 olmuştur (Şekil 4.21). Sudaki demir konsantrasyonu 4,7 mg/l ve mangan 2,7 mg/l olduğunda demir giderimi % 37 ve mangan giderimi % 69 olmuştur (Şekil 4.22).



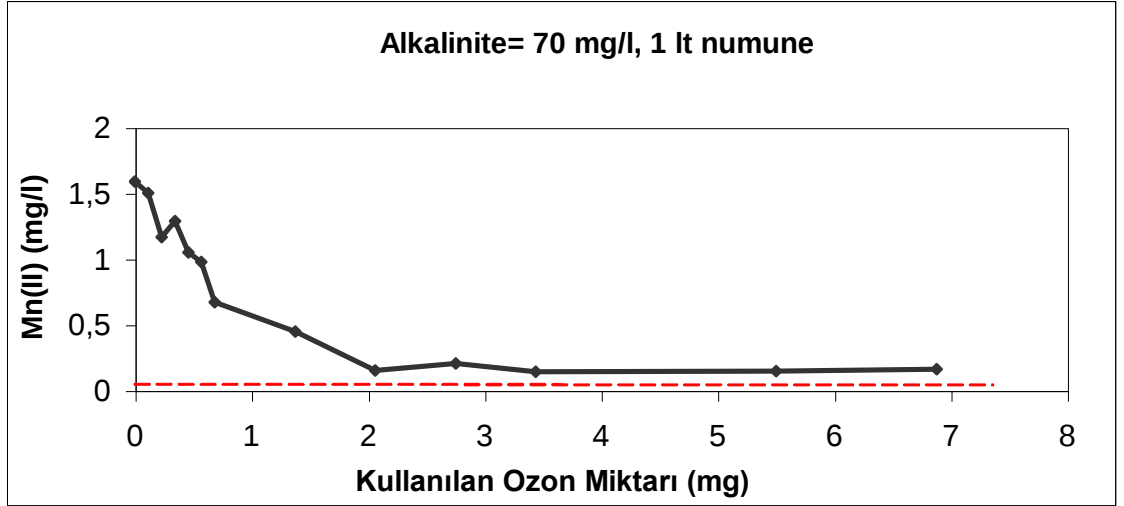
Şekil 4.21. Fe= 2,8 mg/l, Mn=2,6 mg/l’de demir-mangan konsantrasyonunun zamanla değişimi (18.02.2003)



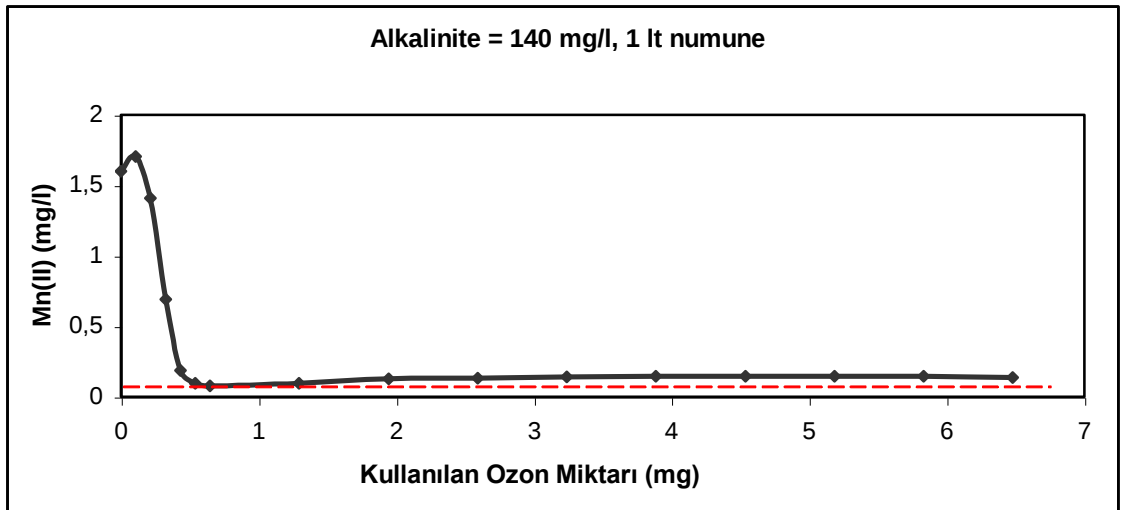
Şekil 4.22. Fe= 4,7 mg/l Mn= 2,7 mg/l’de demir-mangan konsantrasyonunun zamanla değişimi (18.02.2003)

Buradan, ozonlamayla aynı anda gerçekleşen demir ve mangan oksidasyonundan elde edilen mangan giderme veriminin, demir giderme veriminden daha fazla olduğu görülmektedir. Yani ozonla oksidasyon esnasında ozon mangan gideriminde mangana öncelik vermiştir.

Mangan oksidasyonuna alkalinitenin etkisini göstermek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda öncelikle doğal suyun kendi alkalinitesiyle daha sonra alkalinite arttırılıp çalışılmıştır. Şekil 4.23’de 1 dakikada 0,69 mg ozon kullanılarak 0,67 mg/l mangan konsantrasyonuna inen numune, Şekil 4.24’de 1 dakikada 0,65 mg ozon kullanarak 0,08 mg/l mangan konsantrasyonuna inmiştir. Kullanılan ozon miktarları birbirine çok yakın olmasına karşın alkalinitenin 2 katına çıkması arıtma verimini önemli ölçüde etkilemiştir.

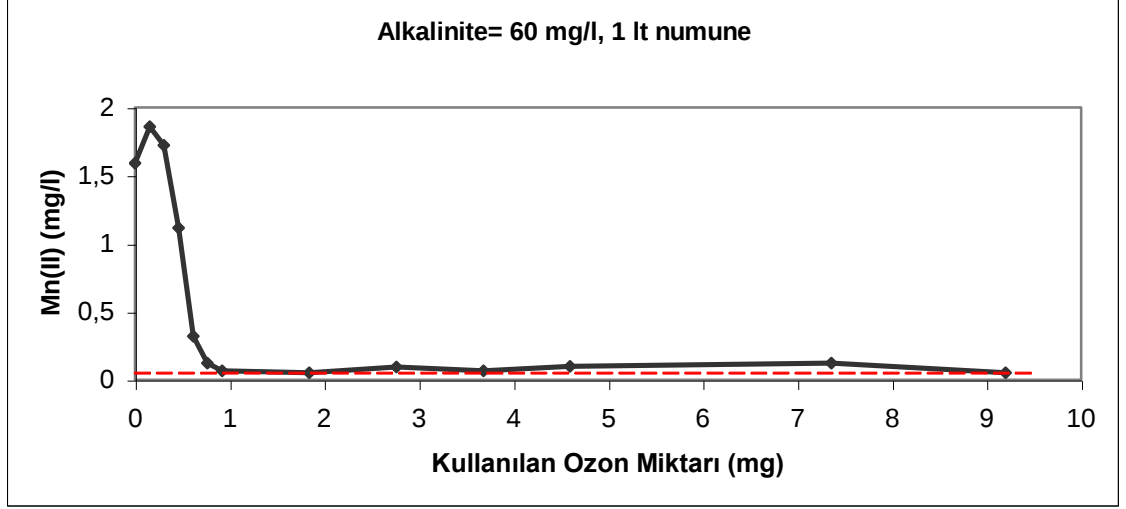


Şekil 4.23. Alkalinite= 70 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003)

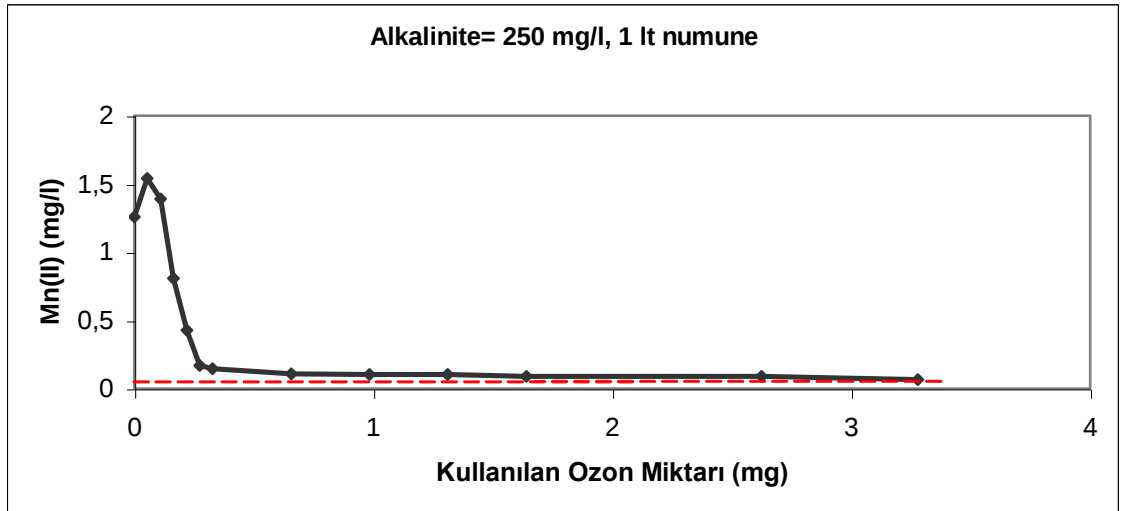


Şekil 4.24. Alkalinite= 140 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (18.02.2003)

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da da doğal su alkalinitesi ve alkalinite ilavesi olduğunda mangan oksidasyonunun etkinliği görülmektedir. 10 dakikalık çalışma sonucunda Şekil 4.25'de kullanılan ozon miktarı 9,2 mg iken, Şekil 4.26'da 3,3 mg olmuştur. Artan alkalinite konsantrasyonlarıyla kullanılan ozon miktarında büyük ölçüde azalma meydana gelmiştir.

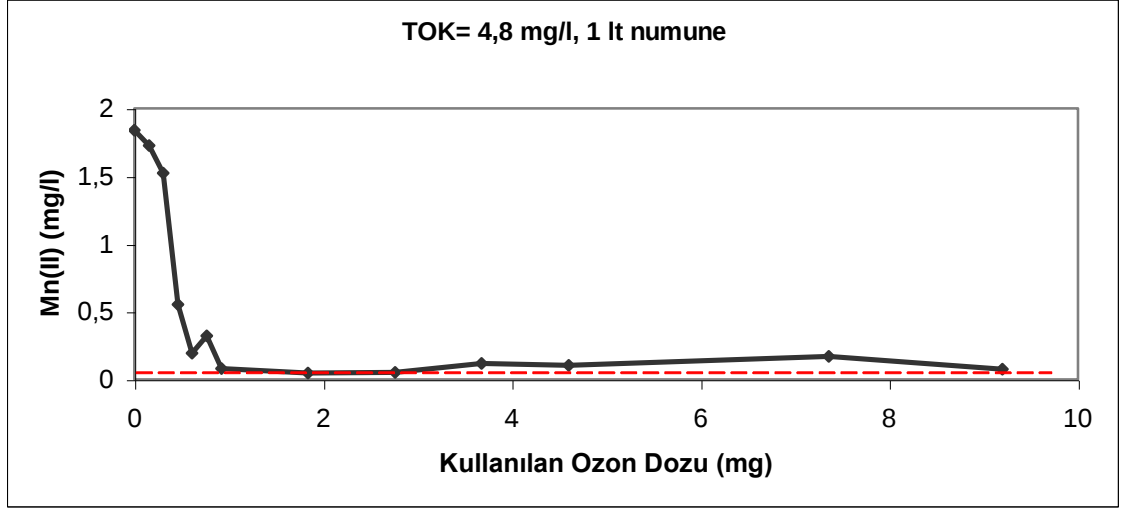


Şekil 4.25. Alkalinite= 60 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (13.03.2003)

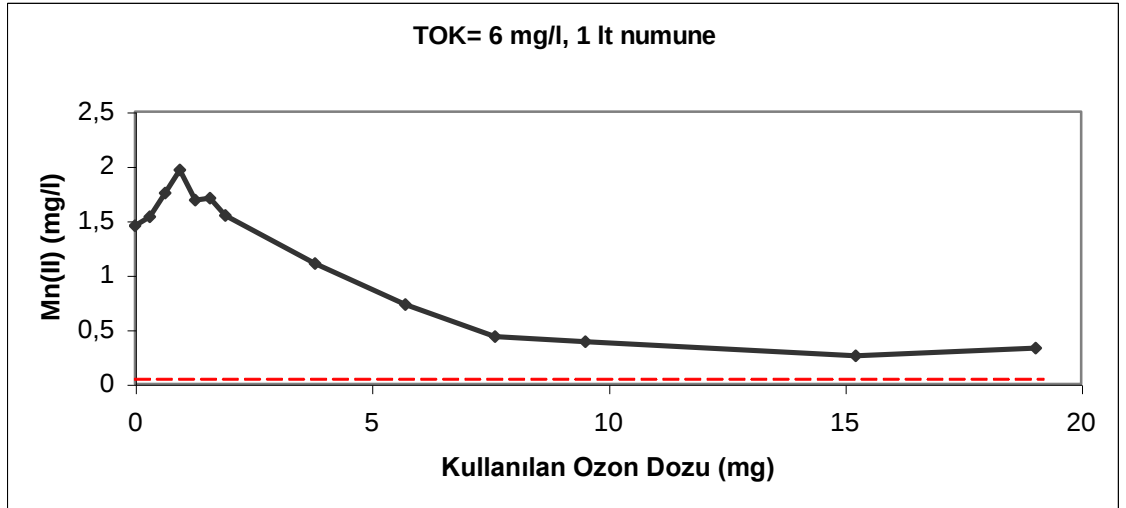


Şekil 4.26. Alkalinite= 250 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (13.03.2003)

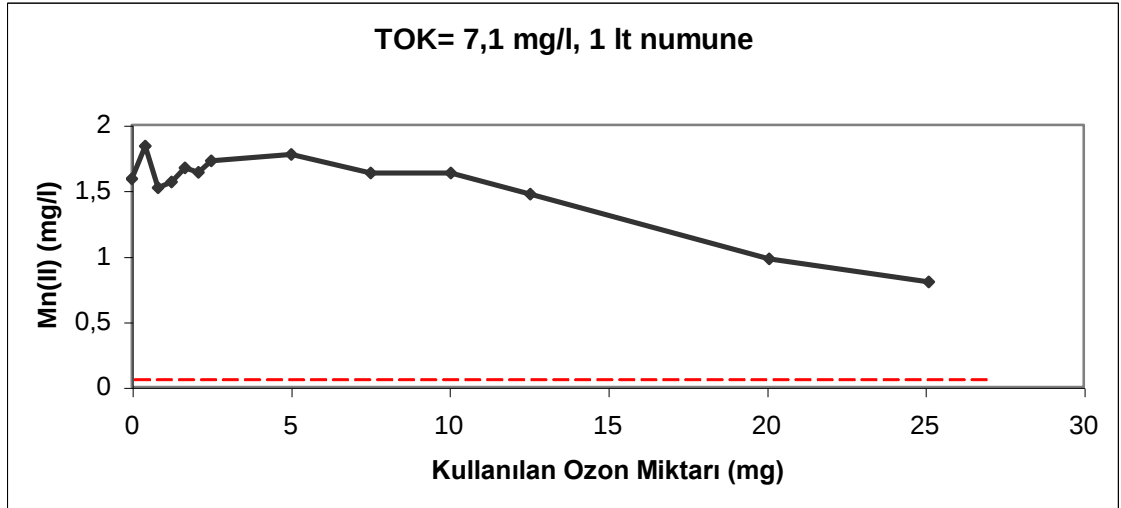
Suyun organik madde içeriğinin mangan oksidasyonu üzerindeki etkinliğini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda artan organik madde içeriği artımı negatif yönde etkilemiş, organik madde içeriği 8,5 mg/l olduğunda manganın oksidasyonu tamamıyla durmuştur (Şekil 4.27, 4.28, 4.29 ve 4.30).



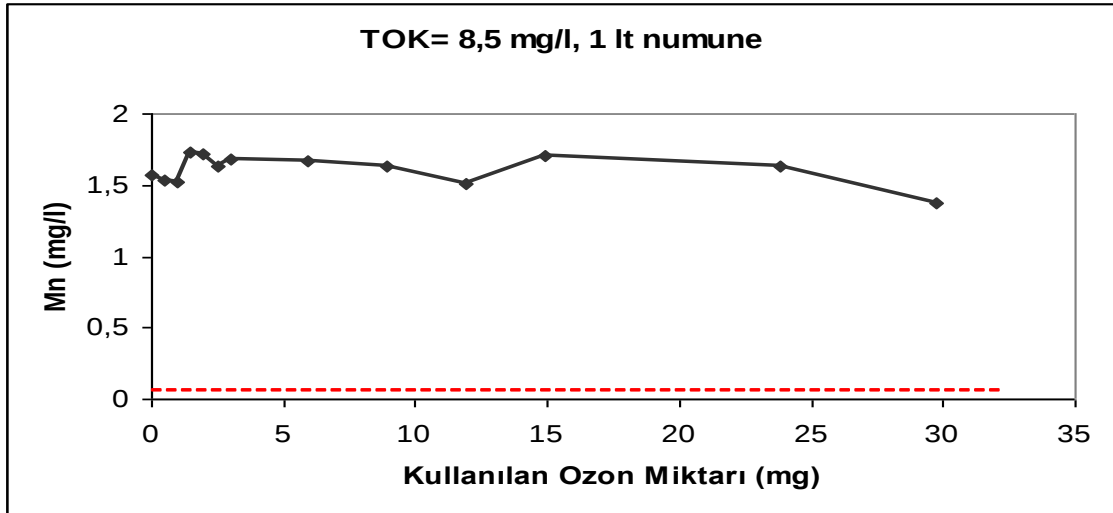
Şekil 4.27. TOK=4,8 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (26.3.2003)



Şekil 4.28. TOK=6 mg/l'de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (26.3.2003)

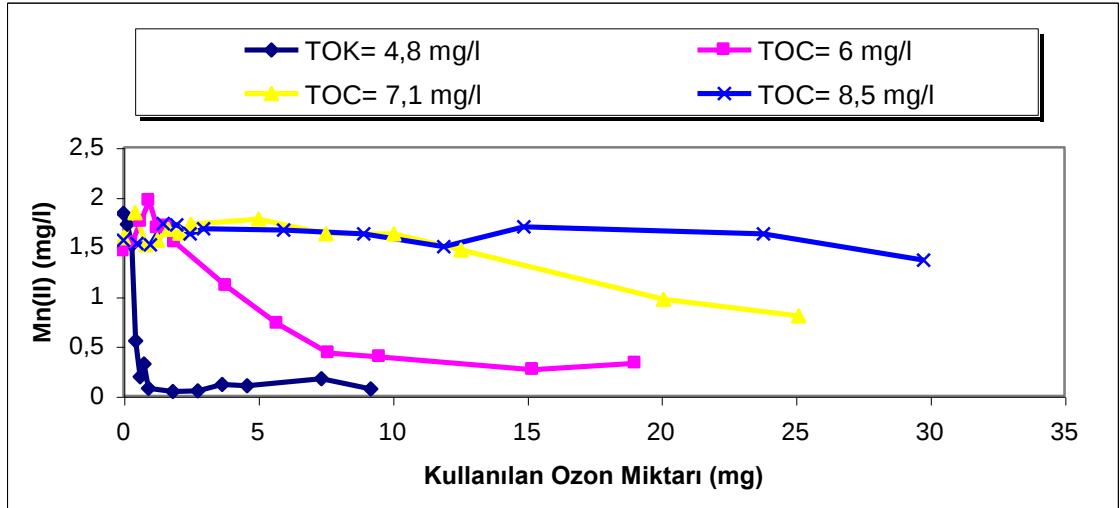


Şekil 4.29. TOK=7,1 mg/l’de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (26.3.2003)



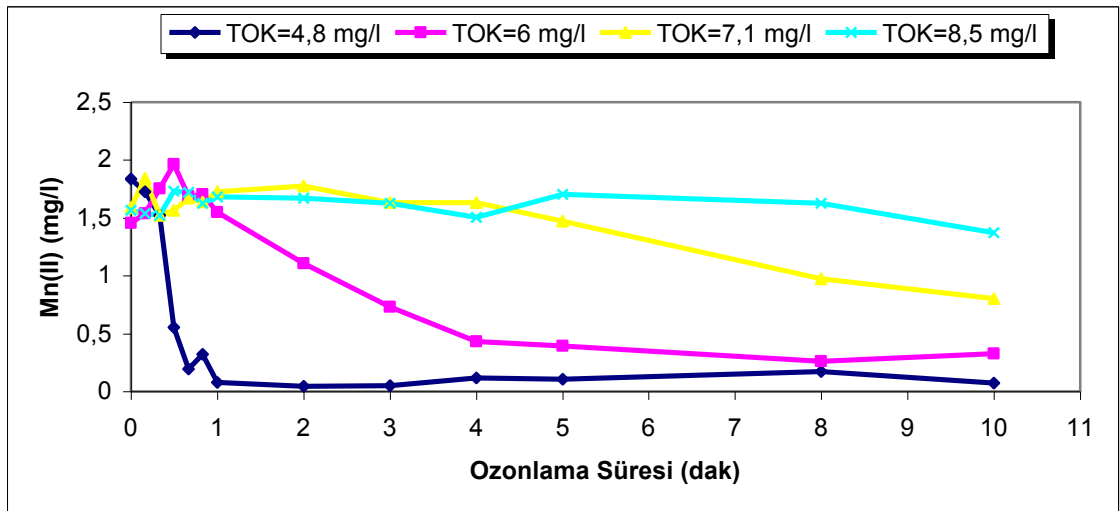
Şekil 4.30. TOK= 8,5 mg/l’ de kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (26.3.2003)

Suyun organik madde içeriği değiştirilerek yapılan çalışmaların toplu halde gösterimi Şekil 4.31’de verilmiştir. Organik madde konsantrasyonundaki artışla birlikte kullanılan ozon miktarında da artış meydana gelmiştir.

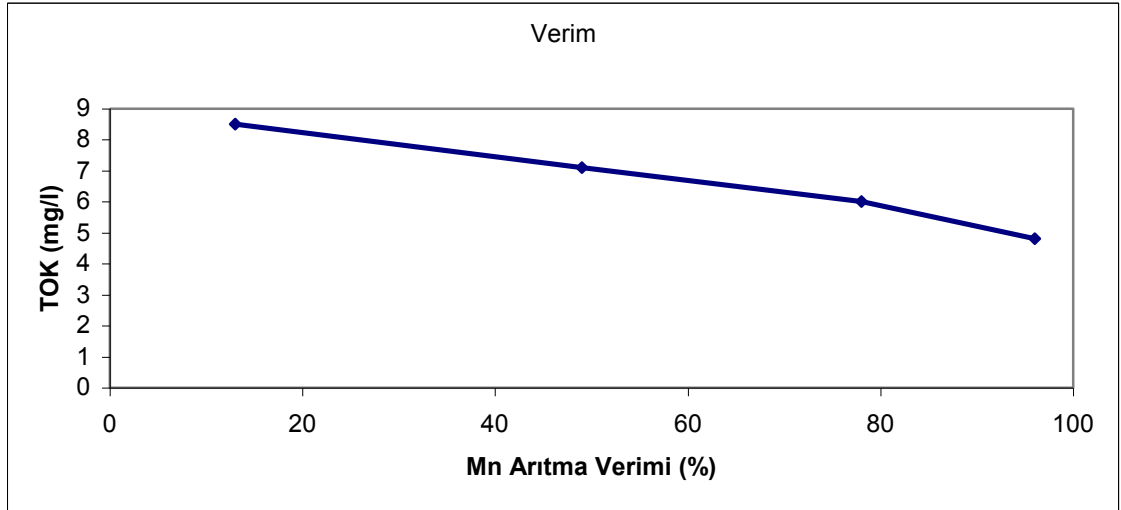


Şekil 4.31. Tümü TOK değeri için kullanılan ozon miktarı ile mangan konsantrasyonu arasındaki ilişki (26.3.2003)

Şekil 4.32’de mangan konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi görülmektedir. Düşük TOK konsantrasyonlarında manganın zamanla azalması ilk dakikalarda daha belirginken, yüksek TOK konsantrasyonlarında ilk dakikalarda mangan konsantrasyonlarında değişim olmamış beşinci dakikadan sonra mangan konsantrasyonlarında azalma görülmüştür.



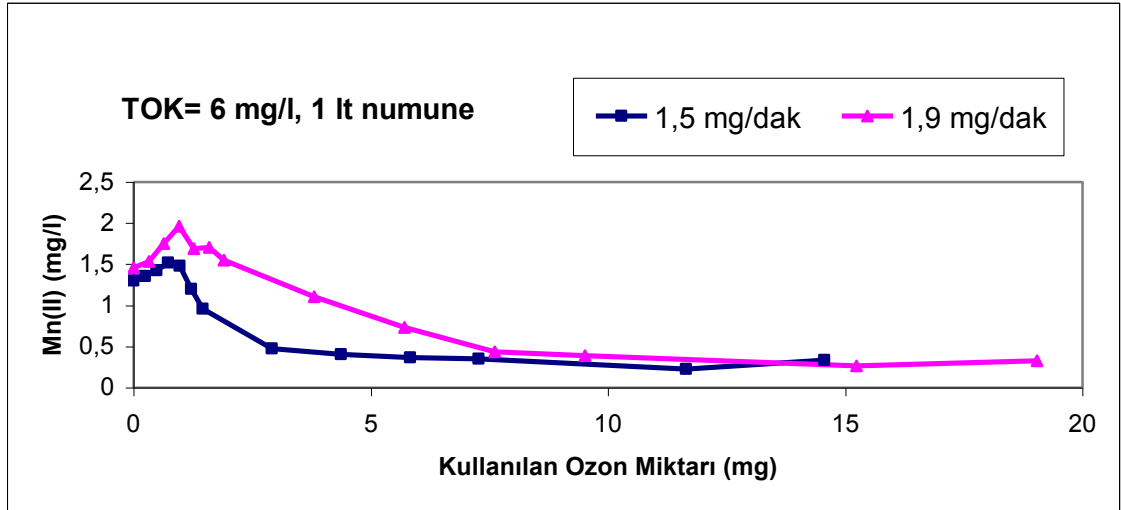
Şekil 4.32. Tümü TOK değeri için mangan konsantrasyonunun zamanla değişimi (26.3.2003)



Şekil 4.33. TOK konsantrasyonlarının mangan arıtma verimine bağlı değişimi

Şekil 4.33'den de görüldüğü gibi TOK konsantrasyonu artışı arıtma verimini düşürmüştür. TOK=4,8 mg/l'de % 96 olan arıtma verimi, TOK=6 mg/l'de % 78'dir. TOK=7,1 mg/l'de % 49, TOK=8,5 mg/l'de ise % 13 olmuştur.

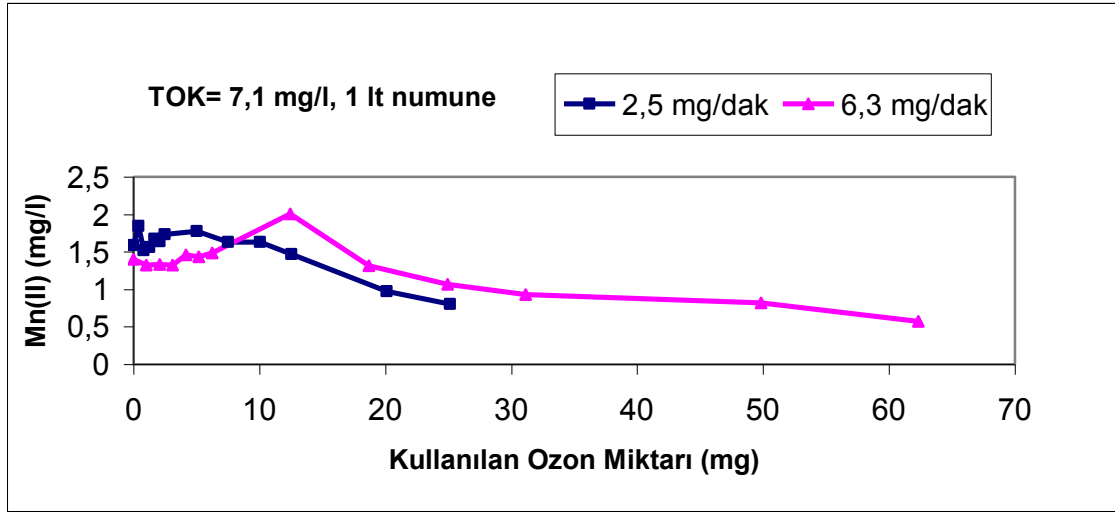
Ozon dozajının artırılmasının organik içeriği olan ham sularda nasıl etki gösterdiğini incelemek amacıyla TOK=6 mg/l olan numunede ozon dozajı artırılarak deney yapılmıştır. 1,5 mg/dak ozon dozunda % 78 olan arıtma verimi, ozon dozajı 1,9 mg/dak olduğunda % 74'e düşmüştür. (Şekil 4.34)



Şekil 4.34. TOK= 6 mg/l'de ozon dozajının artışının mangan konsantrasyonunun giderimine olan etkisinin gösterilmesi (26.3.2003)

Bu durum belli bir ozon dozajından sonra ozonun mangan giderim verimini arttırmadığının aksine azalttığının göstergesidir. Bunun nedeni kullanılan ozonun organik maddeyi oksitlemeye öncelik gösterdiğinin ve dozdaki artışın yine organik madde oksidasyonunda kullanıldığının göstergesi olabilir.

TOK=7,1 mg/l olan numunede ozon dozajı arttırılarak deney yapılmıştır. 2,5 mg/dak ozon dozunda % 49 olan arıtma verimi, ozon dozajı 6,3 mg/dak olduğunda % 59'a çıkmıştır. (Şekil 4.35) Bu çalışmada artan dozajla birlikte verimde de artış olmuştur. Bunun nedeni dozajdaki artışın ilk dozajdan çok daha fazla olmasıyla açıklanabilir. Arttırılan ozon dozajı, hem organik maddeye hem de manganın giderimine olan katkıyı arttırmıştır.



Şekil 4.35. TOK= 7,1 mg/l'de ozon dozajının artışının mangan konsantrasyonunun giderimine olan etkisinin gösterilmesi (26.3.2003)

Yapılan çalışma ile ozonlama ile manganın yüksek verimle giderilebildiğini, giderimin genel gidişi ve giderimde etkili olan faktörler ile ilgili veriler sağlanarak değerlendirilmiştir. Olayın mekanizması karmaşık olduğundan kinetik ifade elde edilememiştir. Prosesin mekanizması ile kinetik ifadelerin elde edilmesine yönelik daha ayrıntılı çalışmalar yapılması yararlı olacaktır. Bu çerçevede yapılması yararlı ve öncelikli görülen konular aşağıda belirtilmiştir.

- Reaksiyonda özellikle yüksek dozda ozon beslemesi halinde oluşabilecek permanganat iyonlarının düzeyi ve oluşum koşulları
- Mangan(III) ve (IV) katılarının reaksiyon karışımından daha etkin bir ayrılması ve proses performansının daha gerçekçi olarak belirlenebilmesi için filtre cinsi

değişimi ve koagülasyon proseslerinden yararlanılması ve sonuçların karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmesi

- Olayda etkili olan manganın giriş konsantrasyonunun hem kinetik hem fiziksel ayırma mekanizması açısından incelenmesi
- Proseste etkili olan faktörlerin kademe kademe sabit tutularak kinetik ifadelerin ve her faktörün etkisinin kantitatif biçimde ortaya konması.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Deneysel çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci bölümde distile su numuneleri, ikinci bölümde Ömerli Barajı Arıtma Tesisi girişinden alınan ham su numuneleri kullanılmıştır.

Birinci bölümde distile suya belli oranlarda mangan, alkalinite ve sertlik stok çözeltileri eklenip pH ayarlaması yapılarak hazırlanan sentetik su numunelerinin oksidasyonuna, pH'ın ve alkalinitenin nasıl etki ettiği incelenmiştir.

Numunelerin pH'sındaki artış pH=7'ye kadar kullanılan ozon miktarlarının azalmasını sağlamıştır. pH=7'den daha fazla olduğunda kullanılan ozon miktarları artış göstermeye başlamıştır. pH=5,5'te birinci dakikanın sonunda kullanılan ozon miktarı 0,5 mg, pH=6'da 0,7 mg, pH=7'de 0,35 mg, pH=8'de 0,6 mg ve pH=8,5'de 2,1 mg olmuştur. pH=7'ye kadar artan pH'la birlikte kullanılan ozon miktarında azalmalar olmuş, pH=7'den sonra artan pH ile birlikte kullanılan ozon miktarları da artmıştır. Bunun nedeni pH değeri alkali değerlere ulaştığında oluşan OH[•] radikallerinin reaksiyonlarının hızlı olması nedeniyle ozonun daha fazla tüketilmesidir.

Alkalinitenin oksidasyona etkisini göstermek amacıyla distile suda yapılan çalışmada pH=7,5'de 33 mg/l CaCO₃ ve 118 mg/l CaCO₃ alkalinitesinde çalışıldığında aynı oranda arıtım sağlamak için gerekli ozon dozu 33 mg/l CaCO₃ 'de 7,68 mg iken, 118 mg/l CaCO₃ alkalinitesinde 0,76 mg olmuştur. 10 dakikalık reaksiyon süresi sonucunda 33 mg/l alkaliniteye sahip numunenin kullandığı ozon miktarı, 118 mg/l alkaliniteye sahip çözeltinin kullandığı ozon miktarının yaklaşık 7 katı kadardır. Alkalinitenin oksidasyondaki etkisi pH arttırmasıyla ve ozonu stabilize etmesiyle açıklanabilir.

İkinci bölümde Ömerli Barajı Arıtma Tesisi girişinden alınan ham su numuneleriyle çalışılmış, suyun mangan içeriği düşük olduğu için çalışmalar sırasında mangan stok çözeltisinden numunelere ilaveler yapılmıştır. Ham su örnekleriyle çalışırken mangan oksidasyonuna mangan, alkalinite, demir ve organik madde artışının etkileri incelenmiştir.

Mangan konsantrasyonu arttırılarak yapılan çalışmada, mangan konsantrasyonu 0,8 mg/l iken kullanılan ozon miktarı mangan konsantrasyonu 1,6 mg/l iken kullanılan ozon miktarına göre daha az olmuştur. Yani giriş mangan konsantrasyonu arttıkça kullanılan ozon miktarı artmıştır. 4,2 mg/l ve 7,5 mg/l mangan konsantrasyonlarında çalışıldığında tam tersi bir durum oluşmuştur. Yani 4,2 mg/l mangan konsantrasyonunda kullanılan ozon miktarı, mangan konsantrasyonu 7,5 mg/l olan numuneye göre daha fazla olmuştur. Mn=7,5 mg/l'de kullanılan ozon miktarının daha az olmasının nedeni reaksiyonun başlamasıyla oluşmaya başlayan $MnO_{2(k)}$ 'nin 7,5 mg/l mangan konsantrasyonunda, 4,2 mg/l mangan konsantrasyonundaki reaksiyonda oluşandan daha fazla olması ve bu oluşan $MnO_{2(k)}$ 'nin adsorblama özelliği nedeniyle sudaki çözünmüş mangani adsorblamasından dolayıdır. $MnO_{2(k)}$ oluşumu kullanılan ozon miktarını azaltırken bir yandan da reaksiyon süresini kısaltmıştır. İlk iki numunede yaklaşık olarak 5 dakikada tamamlanan reaksiyon, son iki numunede 2 dakikada tamamlanmıştır.

Demir ilavesinin mangan oksidasyonuna etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda suda demir yokken % 91 olan arıtma verimi, demir konsantrasyonu 2,8 mg/l olduğunda % 76, demir konsantrasyonu 4,7 mg/l olduğunda ise % 69 olmuştur. Sudaki demir konsantrasyonu 2,8 mg/l ve mangan konsantrasyonu 2,6 mg/l olduğunda demir giderimi % 53, mangan giderimi % 76 olmuştur. Sudaki demir konsantrasyonu 4,7 mg/l ve mangan 2,7 mg/l olduğunda demir giderimi % 37 ve mangan giderimi % 69 olmuştur. Buradan, ozonlamayla aynı anda gerçekleşen demir ve mangan oksidasyonundan elde edilen mangan giderme veriminin, demir giderme veriminden daha fazla olduğu görülmektedir. Yani ozonla oksidasyon esnasında ozon mangan gideriminde mangana öncelik vermiştir.

Mangan oksidasyonuna alkalinitenin etkisini ham su numunesi üzerinde görmek amacıyla yapılan çalışmalarda öncelikli olarak doğal su alkalinitesi ile çalışılmış daha sonra alkalinite arttırılarak oluşan değişimler gözlemlenmiştir. Alkalinite arttıkça kullanılan ozon dozunda ve reaksiyon süresinde azalma olmuştur. 1,6 mg/l giriş mangan konsantrasyonunda alkalinite 70 mg/l' de 5 dakika sonunda tamamlanan reaksiyon, alkalinite 140 mg/l iken 2 dakikada tamamlanmıştır. Doğal su alkalinitesinin 60 mg/l ve 250 mg/l olduğu numunelerde 10 dakikalık çalışma sonucunda kullanılan ozon miktarı sırasıyla 9,2 mg ve 3,3 mg olmuştur. Artan alkalinite konsantrasyonlarıyla kullanılan ozon miktarında büyük ölçüde azalma meydana gelmiştir.

Organik madde içeriğinin mangan oksidasyonuna etkisini görebilmek amacıyla ham suya belli konsantrasyonlarda humik asit ilave edilmiştir. Ham suyun organik madde içeriği değiştirilmeden yapılan çalışmada yani TOK içeriği 4,8 mg/l olan suda % 96 arıtım sağlanırken, TOK içeriği 6 mg/l'ye çıkarıldığında arıtma verimi % 78 olmuştur. TOK içeriği 7,1 mg/l' de % 54 olan arıtma verimi, TOK içeriği 8,5 mg/l'de % 13'e düşmüştür. Görüldüğü gibi TOK artışı mangan oksidasyonunu belirgin şekilde etkilemiştir. İlk iki TOK değeri ön arıtma için yeterli olduğundan yüksek TOK konsantrasyonlarındaki numulardan TOK=7,1 mg/l olan numunede ozon dozajı artırılarak deney yapılmıştır. 2,5 mg/dak ozon dozunda % 49 olan arıtma verimi, ozon dozajı 6,3 mg/dak olduğunda arıtma verimi % 59'a çıkmıştır.

Yapılan çalışma ile ozonlama ile manganın yüksek verimle giderilebildiğini, giderimin genel gidişi ve giderimde etkili olan faktörler ile ilgili veriler sağlanarak değerlendirilmiştir. Prosesin mekanizması ile kinetik ifadelerin elde edilmesine yönelik daha ayrıntılı çalışmalar yapılması yararlı olacaktır. Bu çerçevede yapılması yararlı ve öncelikli görülen konular aşağıda belirtilmiştir.

- Reaksiyonda özellikle yüksek dozda ozon beslemesi halinde oluşabilecek permanganat iyonlarının düzeyi ve oluşum koşulları
- Mangan(III) ve (IV) katılarının reaksiyon karışımından daha etkin bir ayrılması ve proses performansının daha gerçekçi olarak belirlenebilmesi için filtre cinsi değişimi ve koagülasyon proseslerinden yararlanılması ve sonuçların karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmesi
- Olayda etkili olan manganın giriş konsantrasyonunun hem kinetik hem fiziksel ayırma mekanizması açısından incelenmesi
- Proseste etkili olan faktörlerin kademe kademe sabit tutularak kinetik ifadelerin ve her faktörün etkisinin kantitatif biçimde ortaya konması.

Ön ozonlama prosesi düşük TOK içeriği olan su kaynaklarında etkin bir ön arıtma sağlayacaktır. Ozon ham suya verildiğinde temas süresi arttırılırken, koagülasyondan önce ozonun ham suya verilmesi, koagülantın pH'da meydana getireceği değişimden etkilenmemesini sağlayacaktır. Böylelikle pH ayarlamak için ilave kimyasal kullanımına gerek kalmamış olacaktır. Bunun yanı sıra ön ozonlama prosesi sonucunda oluşacak oksidasyon ürünü $MnO_{2(k)}$ partikülleri koagülasyonla giderilebilecektir.

Ayrıca oksidan olarak ozonun seçilmesi diğer oksidantlara göre THM oluşma potansiyelini azaltacağından avantajlı bir durum oluşturacaktır. Yüksek konsantrasyonlarda mangan giderilirken, bromat oluşumu da göz önüne alınarak aşırı ozon dozlanmasından kaçınılmalı bunun yerine pH ve alkalinite değişimlerine etkin bir ön arıtım sağlanmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Aziz, H.A., Smith, P.G.**, 1996. Removal of Manganese from Water Using Crushed Dolomite Filtration Technique, *Water Research*, **30**(2), 489-492.
- [2] **Herman, G.M.**, 1996. Iron and Manganese in Household Water, North Carolina Cooperative Extension Service
- [3] **Jenkins, S.R., Benefield, L., Keal, M.J, Peacock, R.S.**, 1984. Effective Manganese Removal Using Lime as an Additive, *Journal AWWA*, **76**(9), 82-86.
- [4] **Wong, J.M.**, 1984. Chlorination-Filtration for Iron and Manganese Removal, *Journal AWWA*, **76**(1), 76-79.
- [5] **Knocke, W.R., Hoehn, R.C., Sinsabaugh, R.L**, 1987. Using Alternative Oxidants to Remove Dissolved Manganese from Waters Laden with Organics, *Journal AWWA*, **79**(3), 75-79.
- [6] **Viraraghavan, T., Winchester, E.L., Brown, G.J., Wasson, G.P., Landine, R.C.**, 1987. Removing Manganese from Water at Fredericton, N.B., Canada, *Journal AWWA*, **79**(8), 43-48.
- [7] **Robinson, B.R., Ronk, S.K.**, 1987. The Treatability of Manganese by Sodium Silicate and Chlorine, *Journal AWWA*, **79**(11), 64-70.
- [8] **Knocke, W.R., Hamon, J.R., Thompson, C.P.**, 1988. Soluble Manganese Removal on Oxide-Coated Filter Media, *Journal AWWA*, **80**(12), 65-70.
- [9] **Bratby, J.**, 1988. Optimizing Manganese Removal and Washwater Recovery at a Direct Filtration Plant in Brazil, *Journal AWWA*, **80**(12), 71-81.
- [10] **Paillard, H., Legube, B., Bourbigot, M.M., Lefebvre, E.**, 1989. Iron and Manganese Removal with Ozonation In The Presence Of Humic Substances, *Ozone Science & Engineering*, **11**, 93-114.
- [11] **Hao, O.J., Davis, A.P., Chang, P.H.**, 1991. Kinetics of Manganese(II) Oxidation with Chlorine, *Journal of Environmental Engineering*, **117**(3), 359-374.
- [12] **Knocke, W.R., Occiano, S.C., Hungate, R.**, 1991. Removal of Soluble Manganese by Oxide-Coated Filter Media: Sorption Rate and Removal Mechanism Issues, *Journal AWWA*, **83**(8), 64-69.
- [13] **Knocke, W.R., Van Benschoten, J.E., Kearney, M.J., Soborski, A.W., Reckhow, D.A.**, 1991. Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide, *Journal AWWA*, **83**(6), 80-87.
- [14] **Reckhow, D.A., Knocke, W.R., Kearney, M.J., Parks, C.A.**, 1991. Oxidation of Iron and Manganese by Ozone, *Ozone Science & Engineering*, **13**, 675-695.

- [15] **Wilczak, A., Knocke, W.R., Hubel, R.E., Aieta, E.M,** 1993. Manganese Control During Ozonation of Water Containing Organic Compounds, *Journal AWWA*, **85**(10), 98-104.
- [16] **Merkle, P.B., Knocke, W.R., Gallagher, D.L.,** 1997a. Method for Coating Filter Media with Synthetic Manganese Oxide, *Journal of Environmental Engineering*, **123**(7), 642-649.
- [17] **Merkle, P.B., Knocke, W.R., Gallagher, D.L., Little J.C.,** 1997b. Dynamic Model for Soluble Mn^{2+} Removal by Oxide-Coated Filter Media, *Journal of Environmental Engineering*, **123**(7), 650-658.
- [18] **Gouzinis, A., Kosmidis, N., Vayenas, D.V., Lyberatos, G.,** 1997. Removal of Mn and Simultaneous Removal of NH_3 , Fe, and Mn from Potable Water Using a Trickling Filter, *Water Research*, **32**(8), 2442-2450.
- [19] **Carlson, K.H., Knocke, W.R.,** 1999. Modeling Manganese Oxidation with $KMnO_4$ for Drinking Water Treatment, *Journal of Environmental Engineering*, **125**(10), 892-896.
- [20] **Ellis, D., Bouchard, C., Lantagne, G.,** 2000. Removal of Iron and Manganese from Groundwater by Oxidation and Microfiltration, *Desalination*, **130**(3), 255-264.
- [21] **Hargette, A.C., Knocke, W.R.,** 2001. Assessment of Fate of Manganese in Oxide-Coated Filtration Systems, *Journal of Environmental Engineering*, **127**(12), 1132-1138.
- [22] **Gregory, D., Carlson, K. ,** 2001. Ozonation of Dissolved Manganese in the Presence of Natural Organic Matter, *Ozone Science & Engineering*, **23**, 149-159.
- [23] **AWWA,** 1990. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies, McGraw-Hill, New York.
- [24] **Aydın, S.,** 1998. Temas Havalı Sistemlerde Mn(II)'nin Oksidasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25] **Weber, W.J.,** 1972. Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley-Interscience, New York.
- [26] **AWWA, ASCE,** 1990. Water Treatment Plant Design, McGraw-Hill New York.
- [27] **Coughlin, W.R, Matsui, I.,** 1976. Catalytic Oxidation of Aqueous Mn(II), *J. Catalysis*, **41**, 108-123.
- [28] **EnvironmentalChemistry.com,** Periodic Table of Elements-Chlorine, (<http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cl.html#AtomicCl-Chlorine>)
- [29] **Yardımcı, M.,** 2001. İstanbul Su Arıtma Tesislerinde Demir-Mangan Problemi Üzerine Bir Çalışma, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [30] **Paillard, H., Legube, B., Doré, M.,** 1989. Effects of Alkalinity on the Reactivity of Ozone towards Humic Substances and Manganese, *Aqua*, **38**(1), 32-42.

- [31] **Roscoe, J.**, 2002. Simple Solutions to Manganese Problems, 65th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference, Kardinia Heights Centre – Geelong, Avustralya, September 4-5.
(http://www.awwoa.org.au/conf_papers/2002/paper1.htm)
- [32] **Seelig, B., Derickson, R., Bergsrud, F.**, 1992. Treatment Systems for Household Water Supplies: Iron and Manganese Removal, North Dakota State University NDSU Extension Service, **AE-1030**.
(<http://www.ext.nodak.edu/extpubs/h2oqual/watsys/ae1030w.htm>)
- [33] **DWBLPE70**, 1998. Iron and Manganese Removal, A National Drinking Water Clearinghouse Fact Sheet, Tech Brief, National Environmental Services Center, West Virginia University, Morgantown.
(http://www.nesc.wvu.edu/ndwc/pdf/OT/TB/TB9_iron.pdf)
- [34] **National Safety Council**, 2002. Manganese Chemical Backgrounder, Itasca, IL.
(<http://www.nsc.org/library/chemical/Maganese.htm>)
- [35] **EPA**, 1986. Design Manual, Municipal Wastewater Disinfection, US Environmental Agency, Office of Research and Development, EPA/625/1-86/021, Washington.
- [36] **Yazgan, M.S.**, 2001. Endosülfanın Sulardan Ozon Oksidasyonu İle Giderilmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [37] **İSKİ**, 2002. İstanbul'un İçme Suyu Kalitesi, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi Yayınları No:38, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

ARİFE USTAOĞLU, 18.10.1981 tarihinde Zonguldak'ta doğdu. 1986-1994 yılları arasında Zonguldak Gazi İlköğretim Okulu'nda okudu. Lise öğrenimini 1994-1997 yılları arasında Zonguldak Fener Lisesinde tamamladı. 1997 yılında kazandığı Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2001 yılında üçüncülükle mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Şu an yüksek lisans tez çalışmasına devam etmektedir.