

KIYI EKOSİSTEMİNDE BESİN MADDESİ DEĞİŞİMLERİ: KUZEYDOĞU AKDENİZ ÖRNEĞİ

Arş. Gör. Neslihan Doğan-Sağlamtimur, Prof. Dr. Süleyman Tuğrul

ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü, P.K: 28, 33731 Erdemli / MERSİN

neslihan@ims.metu.edu.tr, tugrul@ims.metu.edu.tr

ÖZET

Deniz ekosistemine farklı kaynaklardan taşınan inorganik besin maddeleri (nitrat, fosfat ve silikat), yüzey sularında birincil üreticiler tarafından fotosentez yoluyla tüketilip organik yapıya dönüştürülür. Kuzeydoğu Akdeniz, dünyadaki besin elementlerince fakir, oligotrofik özelliklere sahip典型的海水である。Fosfor bileşikleri, özellikle inorganik fosfor, deniz suyunda nM düzeyde bulunduğundan, hassas analitik yöntemlerle ölçülebilir. Bu çalışmada, kıyı sahanlığı içinde kalan yakın kıyı ve açık suların temel hidrografik, fizikal ve biyokimyasal özelliklerinin zaman-mekana bağlı değişimini incelemek amacıyla, Kuzeydoğu Akdeniz Erdemli bölgesinde sahil kuşağından iki istasyondan (istasyon 1: $34^{\circ}16'E$ $36^{\circ}33'50''N$, toplam derinlik 10 m; istasyon 2: $34^{\circ}19'E$ $36^{\circ}30'N$, toplam derinlik 200 m), bir yıl boyunca R/V ERDEMLİ tekniksel aylık seferler yapılmıştır. Fizikal (tuzluluk, sıcaklık, yoğunluk), biyokimyasal (fosfat, nitrat+nitrit, reaktif silikat, partikül organik madde) parametrelerin saha ve laboratuvar ölçümü yapılmıştır. Genel olarak nehir girdisinin belirgin olduğu kıyısal kuşakta bescin elementi değerleri, kıyı sahanlığı sınırı verilerinin 4-10 katına kadar ulaşır. N/P oranı, kıyı ve açık istasyonlarda kış aylarında 17-94 ve 3-58, yaz aylarında ise sırasıyla 28-88 ve 6-27 aralığında değişmektedir. Kıyıya yakın yüzey sularında gözlenen yüksek N/P oranları, Doğu Akdeniz kıyı bölgesinde denize verilen evsel atıklarla, biyolojik arıtımla birlikte öncelikle fosfor yükünün azaltılmasına yönelik fizikokimyasal arıtımın gerekliliğini işaret etmektedir。

Anahat Kelimeler: Fosfat, nitrat, silikat, partikül organik madde

VARIATIONS OF NUTRIENTS IN COASTAL ECOSYSTEMS: A CASE STUDY FROM THE NE MEDITERRANEAN

ABSTRACT

Inorganic nutrients (nitrate, phosphate, and silicate) transported to marine ecosystem from different sources are consumed by primary producers via photosynthesis and converted to organic form. Northeastern Mediterranean is known as a typical example of oligotrophic seas in the world. Phosphorus compounds, especially inorganic part, can be determined by sensitive analytical methods since they exist at nM levels in seawater. In this study monthly cruises were carried out for one year (2002-2003) by R/V Erdemli at two permanent stations (Shallow Station 1: $34^{\circ}16'E$, $36^{\circ}33'50''N$, 20m; Deep Station 2: $34^{\circ}22'E$, $36^{\circ}30'N$, 200m) across the Turkish continental shelf in the NE Mediterranean. Basic physical (salinity, temperature, density) and biochemical (phosphate, nitrate+nitrite, reactive silicate, particulate organic matter) parameters were measured in situ or at the lab in order to assess spatial and temporal variations of hydrographic and biochemical properties of these shelf waters. Nutrient concentrations in the near-shore waters influenced highly by riverine discharge are 4-10 fold greater than in shelf break region. N/P ratios (as NO_2+NO_3/PO_4) of shallow and deep stations are 17-94 and 3-58 in winter, 28-88 and 6-27 in summer, respectively. Higher N/P ratios observed in surface layer of coastal waters indicate that in addition to biological treatment, phosphorus removal from domestic wastes by physicochemical processes is needed before discharging into the NE Mediterranean coastal waters.

Key Words: Nutrients, phosphate, nitrate, silicate, particulate organic matter

GİRİŞ

Denizlerin yüzey sularına farklı kaynaklardan taşıanan nitrat ve fosfat iyonları, fotosentez yoluyla organik yapıya dönüştürüldükleri için, ancak nanomolar (nM) düzeyindedir ve yüzey sularında çok hassas analitik yöntemlerle ölçülebilmektedir (Grasshoff ve diğerleri, 1983; Karl ve Tien, 1992; Thomson-Buldus ve Karl, 1998). Akdeniz, dünyanın besin yönünden fakir (oligotrofik) denizlerinden birisidir (Dugdale ve Wilkerson, 1988). Çünkü hem alt tabakadan hem de dış kaynaklardan (Atlantik girişi, nehir deşarjları ve atmosferik girdi) yüzey suyuna besin maddeleri sağlanışı sınırlıdır (Herut ve diğerleri, 1999; Krom ve diğerleri, 1999; Markaki ve diğerleri, 2003).

Kuzeydoğu Akdeniz'deki planktonik üretimde fosforun sınırlayıcı besin maddesi olduğu düşüncesi, derin su ile yağmur ve nehir sularındaki yüksek çözünürlüğün inorganik N:P ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-/\text{PO}_4^{3-}$) oranlarına dayanmaktadır (Krom ve diğerleri, 1991; Berdalet ve diğerleri, 1996). Fakat yüzey sularındaki çok düşük fosfat değerleri, güvenilir N:P oranının belirlenmesini kısıtlamaktadır. Ölçülen nM düzeydeki reaktif fosfatın tamamının çözünlüğün inorganik fosfat bileşigi olmadığı, organik bileşiklerin bir kısmının asitli çözeltilerde parçalanarak çözünlüğün inorganik fosfat şeklinde dönüştüğü kuvvetle muhtemeldir (Thomson-Buldus ve Karl, 1998).

Açık sisteme değişimin sınırlı olduğu iç denizlerde, körfezlerde ve kıyı sularında partikül organik madde (POM) elemental kompozisyonun Redfield oranından ($\text{C:N:P}=106:16:1$) farklı olduğu bilinmektedir. Bunun en çarpıcı örneklerinden biri de yüksek partikül organik N:P (PON/PP) oranlı kuzeydoğu Akdeniz derin sularıdır (Ediger ve diğerleri, 1999; Polat ve diğerleri, 1998; Yılmaz ve Tuğrul, 1998; Zohary ve diğerleri, 1998; Krass ve Herut 2001).

Bu çalışmada, Kuzeydoğu Akdeniz'in nehir etkisinde kalan kita sahanlığı sularında azot ve fosfor havuzuna oluşturan inorganik ve organik fosfor, azot bileşiklerinin yanı sıra partikül organik madde ölçümü yapılmış; su kolonundaki dağılımları ve mevsimsel değişimleri fizikal parametrelere (sıcaklık, tuzluluk, yoğunluk) dayalı olarak incelenmiştir.

MATERIAL VE METOD

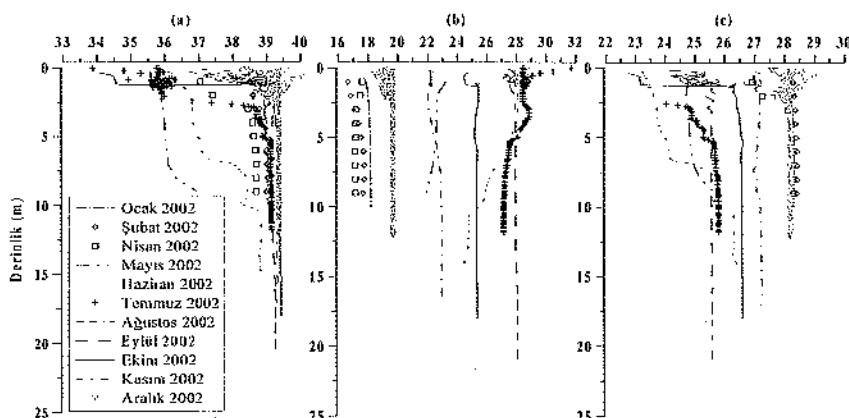
2002-2003 tarihleri arasında aylık frekanslarla 11 deniz saha çalışması, R/V ERDEMELİ teknisiyle yapılmıştır. Her seferde, kıyı ve açık olmak üzere 2 istasyonda fizikscl parametreler CTD probu ile doğrudan su kolonunda kesintisiz ölçülmüştür. Deniz suyu örnekleri ise belirlenen derinliklerden Niskin şişeleri ile alınmıştır. Çözünlüğün reaktif fosfat derişimi (PO_4^{3-}P), deniz suyuna magnezyum-indükleyici çökelme (MAGIC) tekniği uygulanıp özniteliklerin yapılmıştır. Su kolonundaki dağılımları ve mevsimsel değişimleri spektroskopik yöntemle ölçülmüştür (Karl ve Tien, 1992). Paralel örnekler ayrıca doğrudan otoanalizörde analizlenmiş (tayin sınırı 20 nM) ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Nitrat+nitrit, silikat derişimleri ise otoanalizör ile ölçülmüştür. Ölçüm tayin sınırı 1 nM değerine ulaşan MAGIC yöntemi ile daha doğru ve hassas sonuçlar elde edilmiştir. Partikül organik karbon ve azot derişimleri ise filtrede geçirilmiş deniz suyu örnekleri üzerinde geleneksel yöntemler kullanılarak CHN analizörde ölçülmüştür.

BÜLGÜLAR

Bu çalışmada kıyı ve açık istasyondaki fizikal parametre (sıcaklık, tuzluluk ve yoğunluk), besin maddesi (reaktif fosfat, nitrat+nitrit, silikat), deniz ortamındaki N:P ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-/\text{PO}_4^{3-}$), partikül maddededeki C/N oranının ayıra dayalı değişimleri belirlenmiştir (Şekil 1-6).

1 no'lu kıyı istasyonun toplam derinliği 20 metre olup, Lamas Dergisi'nin sürekli etkisi altındadır. Ölçüm yapılan aylarda bu istasyonda deniz suyu sıcaklığının 16.63-31.69 °C aralığında değiştiği (Şekil 1b) ve belirgin bir sıcaklık tabakalaşması olmadığı görülmüştür. Yaz sonrası dönemden kısa doğu kıyı bölgesi yüzey sularının yaklaşık 10 °C soğuması ve

bölgemin oldukça sağ olması nedeniyle, rüzgar etkili karışımalar, su kolonunda sıcaklık tabakalAŞmasına olanak vermediği gözlenmiştir. Lamas Deresi'nin etkisi, kıyı istasyonun tuzluluk profillerinden kolayca izlenebilmektedir (Şekil 1a). Dere etkisi Aralık-Mart aylarında azalarak sürmüştür; Nisanda düşen derec etkisi, Mayıs-Haziran döneminde tekrar artmıştır. Bu aylarda kıyı yüzey suyunda tuzluluk değerleri en düşük seviyede ölçülmüştür. Dere girdisinin öncelikle yüzey sularının (2-3 m) hidrografik özelliklerini çok etkilediği, 3-5 m derinlikleri arasındaki ince tabakadaki keskin tuzluluk artışı ise etkinin burada hızlı şekilde azaldığını göstermektedir.

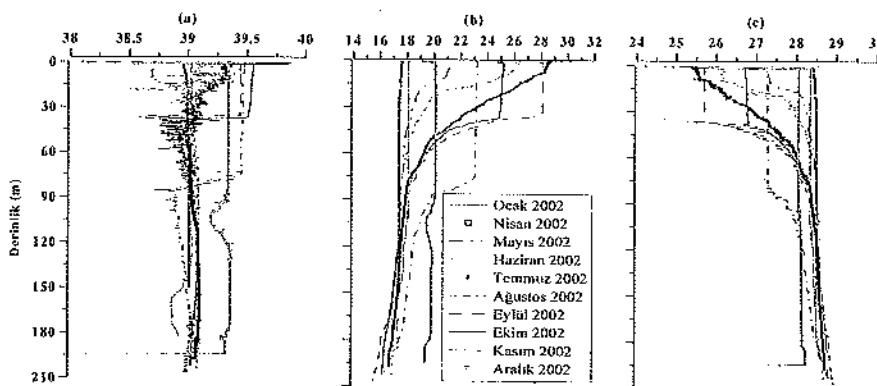


Şekil 1. İstasyon 1'de Fiziksel Parametrelerin Ayhık Düşey Dağılımları:

(a) Tuzluluk (%), (b) Sıcaklık (°C) ve (c) Yoğunluk (sigma-teta).

Yüzeyden 8-10 m derinlige inildiğinde, su kolonunun tuzluluk değerleri 39.20 ile 39.30 arasında homojen bir yapı sergilemektedir ve dar bir aralıktaki değişimlerdir. Bu da bölgeyi işgal eden doğu Akdeniz sularının tuzluluk değerinin fazla değişken olmadığını göstermektedir. Tuzluluk ve su sıcaklığına bağlı olarak su yoğunluğunu, yüzeyde ölçüm yapılan aylarda 22.50-29.00 arasında değiştiği gözlenmiştir. Yüzeyin hemen altında 2 metre derinlikten sonra su yoğunluğu derinlik artışıyla değişim göstermediği, su kolonunun homojen bir yoğunlukta ve sürekli karışım halinde olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 1'deki profillerden görüleceği üzere, tuzluluğun 10 m derinliğinin altında fazla değişim göstermediği bu ortamda su sıcaklığı değişkendir ve sıcaklık düştükçe su yoğunluğu artmaktadır. Anlaşılmacağı üzere bu sağ suların yoğunluk değişimini, su sıcaklığına çok bağlıdır.

Kita sahanlığının derin sulanında 200 m derinliğine kadar uzanan açık istasyonda (İstasyon 2) yapılan ölçümlere göre; su sıcaklığı ve tuzluluğu kış aylarında 100-120 m'lik üst tabakada homojen bir dağılım gösterir. Bu derinlikten sonra sıcaklıkta belirgin azalmalar olur (Şekil 2). Açık istasyonda yüzey sularındaki sıcaklık değişimi yaklaşık 10°C 'dir. Eylül, Ekim ve Kasım aylarında yüzeydeki karışımı tabakası ve bunun altındaki mevsimsel termoklin (ani sıcaklık azalması) tabakası varlığını korumakta ve kış doğu su yoğunluğunun artmasına bağlı olarak daha derinlere inmektedir. Yıl boyunca tuzluluk 38.06-39.88, sıcaklık 15.53-30.84 ve su yoğunluğu 24.21-29.32 aralığındadır (Şekil 2). Bu istasyonun yüzey sularında gözlenen tuzluluk değişkenliğinin derecesi kıyı-akçık su etkileşimi ile bağlıdır. Nehir etkisinin arttığı Mayıs döneminde tuzluluk 38.70° 'ye kadar düşmüştür. Diğer aylarda tuzlulukta tabana kadar çok az değişim gözlenir. Atlantik kökenli az tuzlu ve kısmen soğuk bir su kütlesinin varlığı yıllık değişimler göstermektedir ve kış karışımı süresince izleri tamamen kaybolmaktadır.

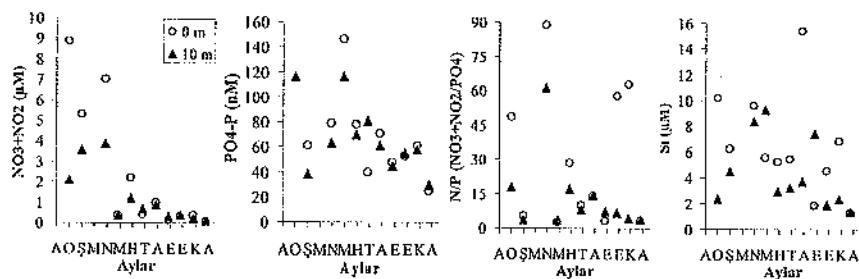


Şekil 2. İstasyon 2'de Fiziksel Parametrelerin Yıllık Düşey Dağılımı;

(a) Tuzluluk (ppt), (b) Sıcaklık (°C) ve (c) Yoğunluk (sigma-teta).

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Düşey karışımların yoğun olduğu kıyı sularda çözünmüş reaktif fosfat konsantrasyonu, nehir etkisine ve tabanla etkileşime bağlı olarak, belirgin değişim gösterir. Ancak kıyı istasyon oldukça sağlam olduğundan bu değişim çok azdır. Bu istasyonda bir yıllık ömekte süresince reaktif fosfat 25-146 nM, nitrat+nitrit 0.11-8.87 μM ve silikat 1.30-15.38 μM aralığında ölçülmüştür (Şekil 3).

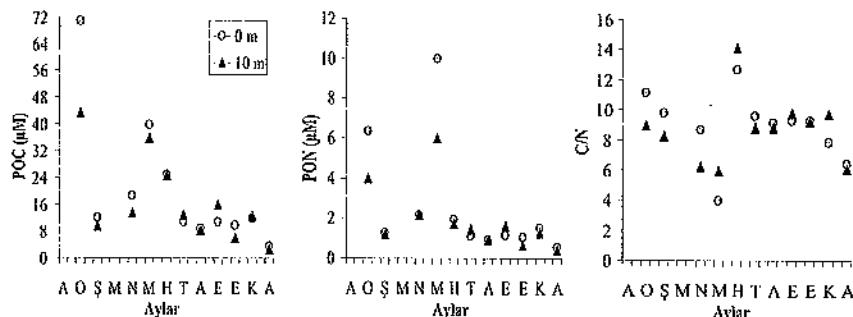


Şekil 3. Kıyıya yakın 1 no'lu istasyonun yüzey ve 10 m derinliklerinde ölçülen reaktif fosfat, nitrat, silikat derişimleri ve N/P ($\text{NO}_3 + \text{NO}_2 / \text{PO}_4$) oranının 2002 yılında aylık değişimleri

Sonbahar sonunda Lamas deresi girdisine ve fotosentezle kullanım hızındaki düşüşe bağlı olarak yüzey sularında nitrat konsantrasyonunun yükseldiği gözlenmiştir.

Kıyı istasyonda PON, POC ve PP derişimleri sırasıyla 0.41-9.99 μM , 2.51-70.69, 0.043-0.141 μM aralığında olup, dikkate değer aylık değişim gösterir (Şekil 4). Ocak ayında 6 μM seviyesinde olan PON, Şubat ve Nisan'da 3-6 μM 'a kadar azalmaktadır. Bu istasyonda POC ve PON derişimleri, Mayıs ayında birincil üretme bağlı olarak sırasıyla 35.76-39.67 μM ve 6.00-9.99 μM seviyelerine yükselir. Yüksek nitrat derişimi POM artışının fotosentezden kaynaklandığını gösterir. En yüksek değerler doğrudan dere etkisiinde kalan yüzey suyunda görtülür. Ocak ayında gözlemlenen nisbeten yüksek POM değerleri (PON: 3.78-6.35 μM , POC: 43.30-70.69 μM) karasal kaynaklı reaktif fosfat ve nitrat artışları ile uyumludur. Şubat-Nisan aylarındaki düşük POM derişimi de aynı sularda ölçülen düşük fosfat ve nitrat değerleri ile

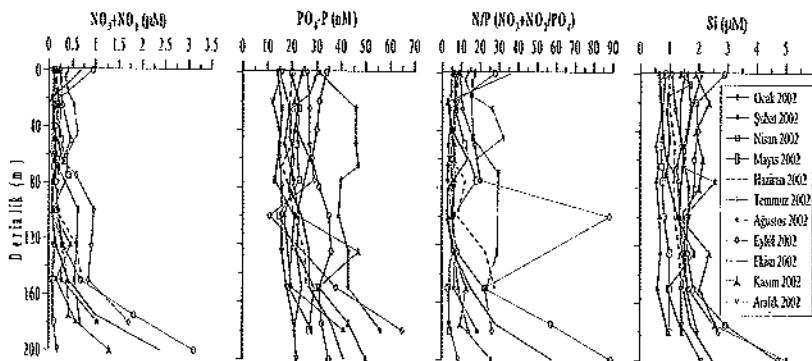
yakın ilişkilidir. En düşük POC ($\approx 10 \mu\text{M}$) ve PON ($\approx 1 \mu\text{M}$) derişimleri, Temmuz-Aralık peryodunda ölçülmüştür.



Şekil 4. İstasyon 1'de partikül organik karbon, azot, C/N (POC/PON) 2002 yılı aylık değişimleri

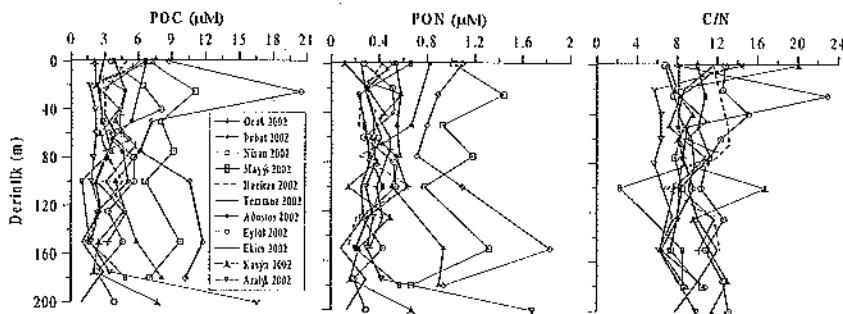
C:N (POC/PON) ve N:P (PON/PP) oranları yıl boyunca 4.00-14.10 ve 10.14-45.88 aralığında sahnum yapmaktadır.

Açık istasyonda su kolonu boyunca örneklemesi yapılan, özellikle yüzeyde konsantrasyonları oldukça düşük olan, besin tuzları (reaktif fosfat, nitrat ve silikat) dağılımları fotosentezin sürdüğü ve su kolonumun kısmen karıştığı 100 m'ye kadar derinlikle az değişir (Şekil 5). Yıllık bazda reaktif fosfat 10-65 nM, toplam nitrat ($\text{NO}_3 + \text{NO}_2$) 0.06-3.11 µM ve silikat 0.54-5.04 µM aralığında bulunmuştur (Şekil 5).



Şekil 5. Açık istasyonda (İstasyon 2) ölçülen reaktif fosfat, nitrat, silikat derişimleri ve N/P ($\text{NO}_3 + \text{NO}_2 / \text{PO}_4$) oranının 2002 yılında aylık dikey profilleri

Bu istasyonda POC ve PON konsantrasyonları dikkate değer aylık değişimler gösterir. En düşük POC değerlerine ($0.98 \mu\text{M}$, $1.50 \mu\text{M}$, $1.73 \mu\text{M}$, $1.74 \mu\text{M}$) Ekim, Ağustos, Aralık ve Haziran aylarında; en yüksek değerlere ise $11.79-20.49 \mu\text{M}$ ile Ocak-Nisan peryodunda ulaşmıştır. PON değerleri Ekim, Kasım, Haziran ve Eylül aylarında en düşük ($0.08 \mu\text{M}$, $0.11 \mu\text{M}$, $0.14 \mu\text{M}$, $0.19 \mu\text{M}$), Nisan ve Ocak aylarında en yüksek ($1.44 \mu\text{M}$, $1.83 \mu\text{M}$) bulunmaktadır. Kita sahanlığında 100 m'nin altındaki konsantrasyon artışı, kita yamacındaki sediment-su kolonu etkileşimiyle ilişkili olabilir (Şekil 6). Ayrıca dikey hareket edebilen bazı plankton türleri ve diğer heterotrof canlıların bu derinlikte daha fazla bulunmasından da kaynaklanabilir. Ocak ayında ölçülen ve bahar sonuçlarına yakın yükseklikteki PON değerleri, kıyı sulardaki yüksük reaktif fosfat ve nitrat ile uyumludur. Kıyı sularda tatlısu etkisinin azaldığı Şubat ayında, açık sularda da düşük POM derişimi gözlemlenmiştir. Su kolonunda genellikle 160 m derinlige kadar homojen POM dağılımı vardır. Mayıs 2002'de yüzey suyunda ölçülen yüksek POM değeri (POC: $6.60 \mu\text{M}$, PON: $0.66 \mu\text{M}$) nehir etkisini gösteren düşük tuzluluk, yüksek nitrat değerleri ile uyumludur. Yıllık bazda C/N oranı $2.3-22.9 \mu\text{M}$ aralığında değişmiştir.



Şekil 6. İstasyon 2'de POC, PON, C/N (POC/PON) 2002 yılı aylık derinlikle değişimleri

Yaz mevsiminde Kuzeydoğu Akdeniz'de özelliğinde fosfor, diğer mevsimlerde ise hem azot hem de fosfor birincil üretimi sınırlayıcı besin elementleridir ve ekosistemdeki derişimleri kiyidan aşağı doğru azalır. Kıyıya yakın 1 nolu istasyona yüksek nitrat ve N:P içerikli Lamas dercesi suyu girmektedir. Diğer önemli dış kaynaklar olan atmosferik taşımın ve yağmur suyu da yüksek N:P oranına sahiptir. Su kolonu sıcaklık kontrollüdür ve 5 m'ye kadar yoğun bir karışım vardır. Fiziksel seyrelmenin altında kaldığından, 20 m'ye kadar tabakalaşma olmamaktadır. Bu nedenle Doğu Akdeniz kıyı bölgesinde esas atıksuların, biyolojik arıtımla birlikte fosfor yükünün azaltılmasına yönelik fizikokimyasal arıtım yapılmaksızın, denize deşarj ötrofikasyona neden olabilir. Bu bağlamda alıcı ortam parametrelerinin bilinmesi son derece önem kazanmaktadır. Ancak ölçülen nM düzeydeki reaktif fosfatın tamamının çözünmüştür inorganik fosfat bileşiği olmayacağı, deney koşullarında organik bileşiklerin bir kısmının asitli çözeltilerde parçalanarak çözünmüştür inorganik fosfat şecline dönüşebileceğini göz önünde tutulmalıdır. Ortaya konan bulguların model çalışması ve biassay deneyleri ile geliştirilmesi, alıcı ortam parametrelerini daha güvenilir olarak belirlemeyi sağlayacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından desteklenen, YDABAG-102Y057 no'lu projenin bir parçasıdır. Deniz suyu örneklemesi ve analizleri sırasında katkılarından dolayı ODTÜ-DBE teknisyenleri, R/V ERDEMELİ teknnesinin kaptan ve gemilerine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Berdelet, E., Marrase, C., Estrada, M., Arin, L., MacLean and M.L. (1996) "Microbial Community Responses to Nitrogen and Phosphorus-Deficient Nutrient Inputs: Microplankton Dynamics and Biochemical Characterization", *J. Plankton Res.*, 18: 1627-1641.
- Bethoux, J.P., Morin, P., Madec, C. and Gentili, B. (1992) "Phosphorus and Nitrogen Behaviour in the Mediterranean Sea", *Deep-Sea Res.*, 39; 1641-1654.
- Dugdale, R.C. and Wilkerson, F.P. (1988) "Nutrient Sources and Primary Production in the Eastern Mediterranean", *Oceanologica Acta*, Sp.; 179-184.
- Ediger, D., Tu•rul, S., Polat, Ç.S., Yılmaz, A. and Saliholu, •. (1999) "Abundance and Elemental Composition of Particulate Matter in the Upper Layer of Northeastern Mediterranean. In: Malanotte-Rizzoli, P. and Eremeev V.N. (eds), The Eastern Mediterranean as a Laboratory Basin for the Assessment of Contrasting Ecosystems. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 241-266.
- Grasshoff, K., Erhardt, M. and Kremling, K. (1983) "Determination of Nutrients", Methods of Seawater Analysis, 2nd ed., Verlag Chemie GMBH, Weinheim, 125-188.

- Herut, B., Krom, M.D., Pan, G. and Mortimer, R. (1999) "Atmospheric Input of Nitrogen and Phosphorus to the Southeast Mediterranean: Sources, Fluxes, and Possible Impact", *Limnol. Oceanogr.*, 44: 1683-1692.
- Karl, D.M. and Tien, G. (1992) "MAGIC: A Sensitive and Precise Method for Measuring Dissolved Phosphorus in Aquatic Environments", *Limnol. Oceanogr.*, 37/1:105-116.
- Kress, N. and Herut, B. (2001) "Spatial and Seasonal Evolution of Dissolved Oxygen and Nutrients in the Southern Levantine Basin. Chemical characterization of the Water Masses and Inferences on the N:P Ratios", *Deep Sea Res. I*, 48: 2347-2372.
- Krom, M.D., Kress, N., Brenner, S. and Gordon, L.I. (1991) "Phosphorus Limitation of Primary Productivity in the Eastern Mediterranean Sea", *Limnol. Oceanogr.*, 36:424-432.
- Krom, M.D., Clift, R.A., Eijssink, L.M., Herut, B. and Chester, R.(1999) "The Characterisation of Saharan dusts and Nile Particulate Matter in Sediments from the Levantine Basin using Sr Isotopes", *Marine Geology*, 155:319-330.
- Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, Kabilay, N. and Mihalopoulos, N. (2003) "Atmospheric Deposition of Inorganic Phosphorus in the Levantine Basin, Eastern Mediterranean: Spatial and Temporal Variability and Its Role in Seawater Productivity", *Limnol. and Oceanogr.*, 48/4:1557-1568.
- Polat S.C., Turul, S., Çoban, Y., Baştürk, Ö. and Salihoğlu, •. (1998) "Elemental Composition of Seston and Nutrient Dynamics in the Sea of Marmara", *Hydrobiologia*, 363:157-167.
- Thomson-Bulldis, A. and Karl, D.M. (1998) "Application of a Novel Method for Phosphorus Determinations in the Oligotrophic North Pacific Ocean", *Limnol. and Oceanogr.*, 43/7:1565-1577.
- Yılmaz, A. and Tuğral, S. (1998) "The Effect of Cold- and Warm-Core Eddies on the Distribution and Stoichiometry of Dissolved Nutrients in the Northeastern Mediterranean", *J. Mar. Syst.*, 16:253-268.
- Zohary, T., Brenner, S., Krom, M.D., Angel, D.L., Kress, N., Li, W.K.W., Neori, A., and Yacobi, Y.Z. (1998) "Estimation of Winter Vertical Mixing Rates in an Eastern Mediterranean Warm-Core Eddy using the Distribution of Microbial Properties". *Marine Ecology Progress Series*, 167:47-57.

SAMSUN MERT İRMAĞI'NA SU KALİTESİ MODELİ (QUAL2E) UYGULAMASI

Eda ÖZBAYRAK ⁽¹⁾, Gülfem BAKAN ⁽²⁾

- (1) Araştırma Görevlisi, Çevre Mühendisi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Çevre Müh. Bölümü, SAMSUN, eozbayrak@omu.edu.tr.
- (2) Doç.Dr., Çevre Mühendisi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, SAMSUN, gbakan@omu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada Samsun il merkezinden Karadeniz'e dökülen Mert Irmağı ve yan kollarına bir nchr su kalitesi modeli olan QUAL2E uygulaması yapılmıştır. Mert Irmağı Samsun'dan Karadeniz'e dökülen önemli akarsularдан biridir. Mert Irmağıyla birleşen derelerden en önemli Yılanlıdere olup Samsun ilinin kah atıkları bu dere havzasındaki alana dökülmekte ve buradan da Karadeniz'e ulaşmaktadır. Ayrıca Mert Irmağı boyunca Samsun'un küçük sanayi tesislerinin oluşturduğu endüstriyel atık sular ve rıtmak üzerinde birçok deşarj noktasından gönderilen artılmamış evsel atık sular ve tarımsal kirlenticilerin oluşturduğu atıklar da Karadeniz'e oldukça önemli miktarda kirlilik yükü taşımaktadır.

QUAL2E yan kollarıyla iyi bir şekilde karışan sağlayıcı nehirlerde uygulanan çok kapsamlı ve çok yönlü bir nehir su kalitesi modelidir. QUAL2E, 15 su kalitesi bileşenini modellemektedir.(Çözünmüş oksijen, sıcaklık, BOI vb.)

QUAL2E su kalitesi modelini herhangi bir nehir ortamına uygulayabilmek için modelin öncelikle kalibrasyonu gerekmektedir. Bunun için Mert Irmağının geçmiş dönem ölçütleri (Mayıs 1997) ve 2001-2002 periyodunda bu çalışma kapsamında yapılan ölçütlerde çözünmüş oksijen (Ç.O.), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI), fosfor ve azot türveleri (P,N), pH gibi parametreler bakılarak fiziksel ve kimyasal özelliklerini saptanmıştır. Aynı zamanda yerinde yapılan ölçütler hidrolik özellikleri de saptanmıştır. Böylece Mert Irmağının fiziksel, kimyasal ve hidrolik koşullarına göre kalibre edilen QUAL2E su kalitesi modelinin doğrulanması sonrasında model oluşturularak Mert Irmağında mevcut evsel ve endüstriyel kirlilik konsantrasyonu değişiminin nchr suyu kalitesini nasıl etkilediği belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonucu daha sonraki çalışmalarla ve Mert Irmağında kirlilik konsantrasyonunu azaltmak için yapılacak olan iyileştirme çalışmalarına da bir yön verecektir.

Anahtar Kelimeler : Mert Irmağı , QUAL2E, model kalibrasyonu, su kalitesi modellemesi, Karadeniz

APPLICATION OF WATER QUALITY MODEL (QUAL2E)

TO SAMSUN , MERT STREAM

ABSTRACT

In this study , an application of a stream water quality model¹ , QUAL2E , has been applied to the Mert Stream which is discharged from the city of Samsun to Black Sea. Mert stream is an important one that reaches to Black Sea from Samsun. One of the branch of Mert stream is the Yılanlıdere which solid wastes of Samsun are dumping to this basin and then leaches to Black Sea. On the other hand , industrial raw wastewaters from the small factories through the Mert stream basin and discharges of untreated domestic wastewaters from different points and also the agricultural wastes carry high amount of pollution load to the Black Sea.

QUAL2E is a comprehensive stream water quality model that can be applied to the well-mixed streams with their branches. The QUAL2E model is capable of simulating up to 15 water quality parameters in a well-mixed denitrific stream. (Dissolved oxygen, temperature, BOD etc)

In order to apply the QUAL2E model water quality model to any stream , first of all calibration of the model is required. For calibration the past water quality measurements of Mert stream , in May 1997 and the present measurements performed in this study such as dissolved oxygen (D.O.) , biochemical oxygen demand (BOD), phosphorus and nitrogen compounds (P,N) , pH parameters determine the physical and chemical characteristics of the stream. However , hydraulic characteristics were also estimated by the field measurements. QUAL2E model which was calibrated according to the physical , chemical and hydraulic characteristics of the Mert stream , is applied then used to estimate the impact of municipal , industrial wastewater discharges on water quality of the Mert Stream. The results of this study indicates a solution point further studies in this subject and also for the improvement studies in order to the decrease the pollution concentration of the Mert stream.

Keywords : Mert stream, QUAL2E, model calibration, water quality modeling, Black Sea

GİRİŞ

Mert Irmağı güneyde Ladik istasyonu civarındaki 1150 m kotunda bulunan Karadağ'dan doğar. Drenaj alanı 816.4 km², kollektör uzunluğu 78 km'dir. Mert Irmağı denizden 24 km menbada en büyük kolu olan Karataş deresi ile birleşir ve mansaba doğru Gebi , Gaman ve Yılanlıdere gibi kısa yan dereleri alarak Karadeniz'e mansap olur. Samsun D.S.İ istasyonuna ait rasatlara göre yıllık ortalama nehir sıcaklığı 14,3 C° 'dir. Mert Irmağı mansabı alüvyon malzemesinde yeraltı suyu mevcuttur. Irmağın mansabında alüvyon kalınlığı 35-40 m'yi bulmaktadır. Mert Irmağı suları 1970-1980 yılları arasında içme suyu yönünden sert , sulama suyu yönünden ise C₂S₁ sınıfından sulardır. Fakat zamanla Yılanlıdere'den gelen çöp istasyonu sizıntı suları , küçük sanayilerden gelen atıksular ve kanal deşarjlarından gelen arıtılmamış evsel nitelikli atıksularla nehir içmesuyu için kullanılmamayacak duruma gelmiştir. Yılanlıdere havzasında ilk zamanlarda çöplerin dereye karışmaması için dere üzerine bir kanal yapılmış fakat bu kanal çöp miktarının artmasıyla yıkılmıştır. Bunun sonucu olarak da çöplerden kaynaklanan sizıntı suyu ve katı partiküller Mert Irmağı'na karışmıştır. Bu durum yüzey suyu ve dıp çamuru kalitesini etkilemiştir. (Bakan ve Şenel 2002)

Samsun bulunduğu konum itibariyle hızla gelişmekte olan bir şehirdir. Bu sebepten dolayı Mert Irmağı kıtyalarında özellikle D.S.İ'nin ıslah çalışmalarından sonra yerleşim alanları artmıştır. Mansaptan 6-7 km içeriye kadar yerleşim alanları vardır. Mert Irmağı'nın sağ kıyısında mansaba 150-200 m kala küçük sanayi işletmeleri bulunmaktadır. Bu sanayinin atıksuları demir yolu köprüsünün hemen altında Mert Irmağı'na verilmektedir. Ayrıca iskan alanı boyunca birkaç noktadan kanalizasyon ve yağmur suyu deşarjı yapılmaktadır.

Bu makalede Mert Irmağı'ndaki mevcut evsel ve endüstriyel kirlilik konsantrasyonu değişiminin QUAL2E modeliyle nehir suyu kalitesini nasıl etkilediği ve Karadeniz'e getireceği kirlilik potansiyeli belirlenmeye çalışılmıştır. Mert Irmağı'ndaki mevcut kirlilik konsantrasyonları altındaki davranışının modellenmesine yönelik çalışmalarla ağırlık veren bu makalede en önemli su kalitesi parametreleri, çözünmüş oksijen (C.O) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOL) için değişen konsantrasyon profilleri sunulmaktadır.

QUAL2E (The Enhanced Stream Water Quality Model) Model Tanımlaması

QUAL2E geniş ve dallı akarsulara uygulanabilen bir nehir su kalite modelidir. Kullanıcı isteçे göre 15 su kalitesi parametresini hem birbirleriyle hem de tek başına modelleyebilir. Bu parametreler ; çözünmüş oksijen, biyokimyasal oksijen ihtiyacı, sıcaklık , klorofil – a'ya bağlı alg , organik azot, amonyak azotu, nitrit azotu, nitrat azotu, organik fosfor, çözülmüş fosfor, koliform, korunmasız parametre, 3 adet korunaklı parametredir. (Brown and Barnwell , 1987)

Model iyi karışmış dallı akarsulara uygulanabilir. Kabul ettiği taşının mekanizması adveksiyon ve dispersiyona bağlı olarak sadece ana akış yönünde olduğudur. Çoklu atık boşaltımına, su çekilmelerine, yan kollardan gelen debilere, artan giriş ve çıkış debilerinin hesaplanması izin vermektedir. (Chaudhury et al, 1998) Aynı zamanda herhangi bir çözülmüş oksijen azlığıyla karşılaşılan akım artışı için gerçeli olan seyrelme miktarlarını hesaplar.

QUAL2E her bir su kalitesi bileşenini zamanda ve boşlukta sayısal olarak integre eden, adveksiyon - dispersiyon kütle taşının denklemine dayanan tek boyutlu bir su kalitesi modelidir. (Drolic and Zagorc Koncan , 1999) Model nehirdeki hidrolik rejimi kararlı halde kabul ederek çalıştırılmıştır. (Mcavoy and et al , 2003)

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial \left(A_x D_L \frac{\partial C}{\partial x} \right)}{\partial x} dx - \frac{\partial (A_x \bar{u} C)}{\partial x} dx + (A_x dx) \frac{dC}{dt} + S \quad (1)$$

Burada M kütle (M) , x uzaklık (L) , t zaman (t) , C konsantrasyon ($M L^{-3}$) , A_x kesit alanı (L^2) , D_L dispersiyon katsayısı ($L^2 T^{-1}$) , \bar{u} ortalama hız ($L T^{-1}$) , S dış kaynaklar ve kayipları ($M T^{-1}$) göstermektedir.

QUAL2E yan kollarıyla iyi bir şekilde karışım sağlayan nehirlerde uygulanan çok kapsamlı ve çok yönlü bir nehir su kalitesi modelidir. (Ghosh and Mcbean ,1998) QUAL2E su kalitesi modelini herhangi bir ortama uygulayabilmek için nehrin fiziksel , kimyasal ve hidrolik koşullarına göre modelin öncelikle kalibrasyonu sağlanır. (Brown and Barnwell ,1987) Nehirdeki debi , hız , su derinliği ve yatak genişlikleri yerinde ölçüm yapılarak hidrolik koşullar bellilenmiştir. Geçmiş dönem ölçümleri (Mayıs 1997) ve (2001-2002) periyodunda bu çalışma kapsamında çözülmüş oksijen (C.O.) , biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI) , fosfor ve azot türveleri (P,N) , pH , sıcaklık gibi su kalitesi parametreleri ölçülerek model için gerekli olan fiziksel ve kimyasal özellikler belirlenmiştir.

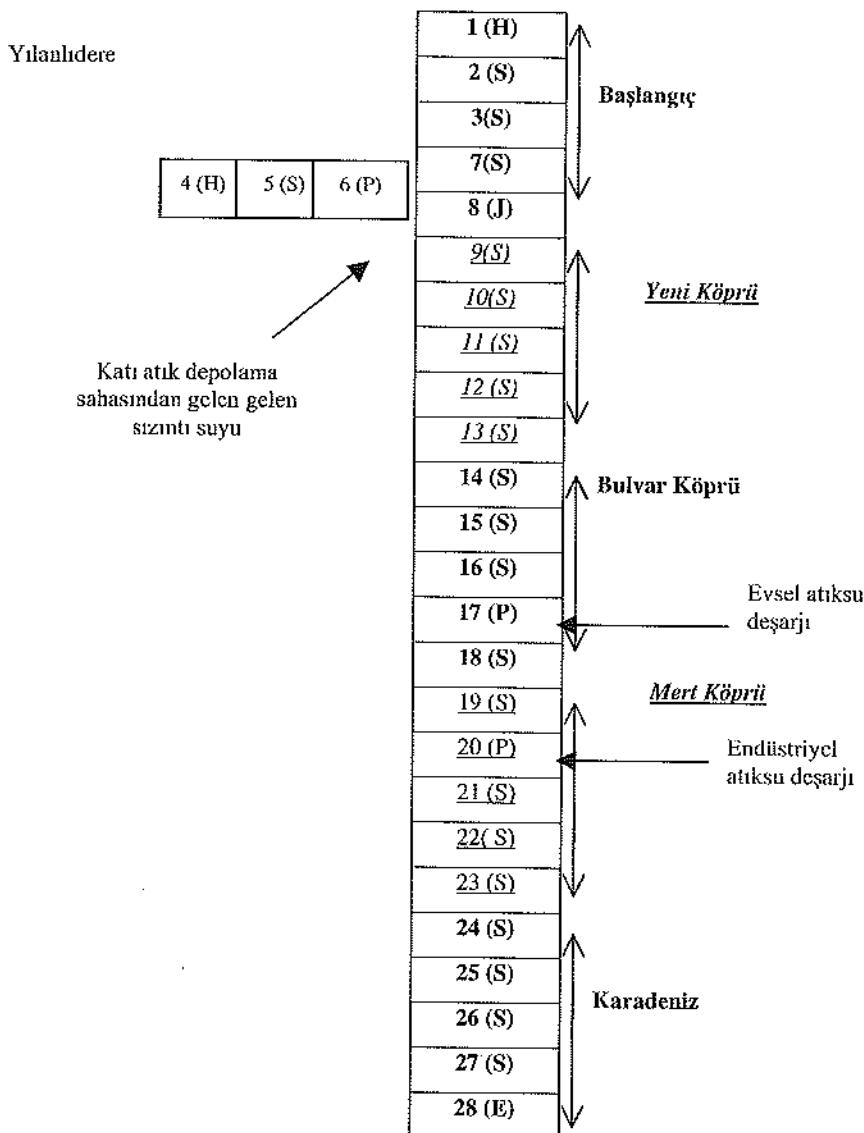
Materyal ve Metod

Kullanım ve desarjalar nticcsinde su kaynaklarının kalitesinde meydana gelebilecek değişimler bazı temel prensipler yardımıyla açıklanabilmektedir. Buna göre su kalitesi parametrelerinden herhangi birinin konsantrasyondaki değişiklikleri, ortamın karakterine bağlı olan kütle aktarım mekanizmaları (adveksiyon ve dispersiyon) ile fiziksel (örneğin havalandırma, çökclme vb.), kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlar gibi değişik mekanizmalar yardımıyla modellenebilir. (Onur ve ark, 1997) Bu çalışmada yukarıda sözü edilen türden mekanizmaları hesaba kataan temel çitlikleri çözmek için, ABD Çevre Koruma Örgütü (USEPA) tarafından geliştirilmiş olan QUAL2E yazılım paketi kullanılmıştır.

Modellemcede kullanılan kütle taşının çitliklerinin çözümü için su hızının nehir yatağı boyunca gösterdiği değişimin hesaplanması gerekmektedir. Bu amaca yönelik olarak , Mert Irmağının kesit alanları , eğimleri ve hidrolik özellikleri temel alınarak QUAL2E prototip tanımlamasına uygun şekilde nehir öncelikle her biri 0,5 km uzunlukta 6 adet nehir bölgelerine ayrılmıştır ve bu bölgelerde hesaplanacak element sayısına göre kendi içinde 0,1 km aralıklara bölünmüştür. Nehir için 2 ana kaynak elementi vardır. Bunlardan birisi Mert Irmağı'nın doğduğu noktası , diğeri ise Yılanlıdere'nin başlangıç noktasıdır.

Mert Irmağındaki su kalitesini olumsuz yönde etkileyen kaynak girdileri üç değişik kategoride incelenebilir. İlk olarak noktasal kaynak Yılanlıdere havzasına gelişigüzel bırakılan katı atıklardan gelen sızıntı sularıdır. İkinci veri grubu kanal ve yağmur suyu desarjlarının yapıldığı noktadır. Buradan tam anlamıyla cvesel atıksu yükü gelmektedir. Son noktasal

kaynak ise küçük sanayi işletmelerinin endüstriyel atıkalarıdır. Burada arıtım hiçbir şekilde yapılmamaktadır. Bu noktasal kaynaklardan neden karşın kirliliğin nchirdeki çözümümüş oksijen konsantrasyonunu , biyokimyasal oksijen ihtiyacına ilaveten azot ve fosfor döngüleri sebebiyle de etkileyeceği düşünülmüştür. Bu mekanizmalara ilişkin girdiler 1997-2001 yılları arasında yapılan su kalitesi ölçümlerinden elde edilmiştir.



Şekil 1. Mert Irmağı ,QUAL2E , prototip tanımlaması

Model kalibrasyonu ve doğrulaması için nchirdeki fiziksel , kimyasal ve hidrolik özelliklerin belirlenmesi gerekmektedir. Aynı zamanda model içinde kullanılan katsayı ve sabitlerinin nehir şartlarına göre hesaplatılıp uygun değerlerinin bulunması gerekmektedir. Model kalibrasyonunda kullanılan sabit ve katsayıları bazıları laboratuar şartlarında hcsaplatılmış

bazları ise literatür değerlerine kullanmak koşuluyla alınmıştır. Örneğin biyokimyasal oksijen ihtiyacı parçalanma hız sabiti ve tekrar havalanma hız katsayısı nehir özelliklerini yansıtacak şekilde en uygun değerde hesaplatılmıştır.

Hidrolik Karakteristiklerin Belirlenmesi

QUAL2E'de nehir hidrolik rejimi kararlı hal kabul edildiğinde, nehir debisi, hızı ve derinliği arasındaki ilişkiler aşağıdaki denklemle tanımlanmıştır:

$$V = a Q^b \quad (2)$$

$$H = c Q^d \quad (3)$$

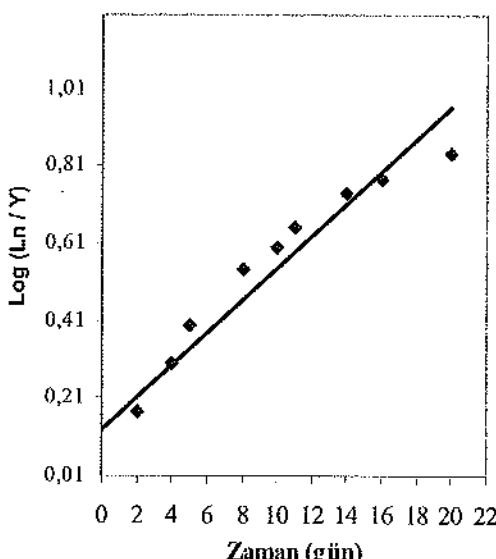
Mert Irmağı için hidrolik katsayılar debi, hız ve su derinliğine bağlı olarak yukarıda tanımlanan formüle göre hesap edilmiştir. Katsayı değerleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1 . Mert Irmağı için Hidrolik Katsayılar ve Sabitler

Bölüm	Bölüm tanımı	Bölüm uzunluğu (km)	Derinlik		Hız	
			a	b	c	d
1	Başlangıç	2,5-2	0,313	0,450	0,335	0,225
2	Yılanlidere	0,3-0	0,516	0,450	0,374	0,250
3	Yeni köprü	2-1,5	0,312	0,125	0,287	0,250
4	Bulvar köprü	1,5-1	0,126	0,218	0,462	0,150
5	Mert köprü	1-0,5	0,160	0,250	0,437	0,275
6	Deniz ağzı	0,5-0	0,578	0,116	0,430	0,210

Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı Parçalanma Hız Sabitinin Belirlenmesi (k_t)

Birinci derece kinetikleri varsayılarak nehirdeki biodegradasyon için hesaplanacak olan hız sabiti nehir laboratuvar modeline göre incelenmiştir. Bunun için alınan kompozit örnekte 20 günlük biyolojik oksijen ihtiyacı ölçülmüş ve daha sonra logaritmaya (\ln /Y) değerlerine karşılık zaman (t) değerleri alınarak çıkan doğrunun eğiminden biyokimyasal oksijen ihtiyacı parçalanma hız sabiti hesaplanmıştır. Burada \ln nihai BOI yani biyolojik reaksiyon başlamadan önce atıksuyun toplam BOI değerini, Y ise herhangi bir " t " zamanına kadar suyun karşılanması olan BOI değerini göstermektedir. (Tanyolaç ve Çelebi, 1992) Buradan biyokimyasal oksijen ihtiyacı parçalanma hız sabiti $0,041 \text{ gün}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. QUAL2E'de yapılan çalışmalarla kıyaslandığında bu değer aralığının $0,02-3,4 \text{ gün}^{-1}$ arasında değiştiği ve bulunan değerin bu aralıktaki olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2. Biyodegradasyon hız sabitinin belirlenmesi

Atmosferik havalandırma Katsayısının Belirlenmesi (k_2)

Atmosferden oksijen alım hızını belirleyen havalandırma katsayısi , nehrin değişik bölümleri için Langbien ve Durum tarafından geliştirilen denklemden QUAL2E modeline hesaplatılmıştır. Bu denklem :

$$K_{2,20} = 3.3 V / d^{1.33} \times 2.31. \quad (4)$$

Burada V Ortalama hız (ft / sn) ve d derinlik (ft) olarak tanımlanmaktadır. Dikkat edilecek husus dünyada ilgili nehir bölümündeki meteorolojik ve hidrolojik özelliklere benzer koşullara sahip olan ve diğer akarsularda daha önceden kullanılmış olan ve iyi sonuç verdiği literatüre geçen çalışmalar ile ispatlanmış bulunan yöntemlerin kullanılmasına gayret gösterilmiştir. (Drolc and Zagorc Koncan ,1999)

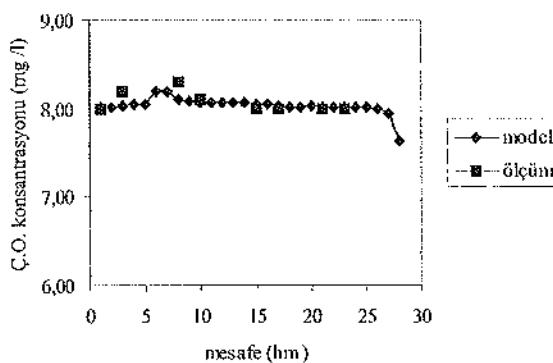
Model Kalibrasyonu

Kalibrasyon için 2002 verileri kullanılmış olup , eldeki ölçümelerin sınırlı sayıda olması sebebiyle, parametre değerlerine karar vermek için herhangi bir istatistiksel yönteme başvurma imkanı olmamıştır. Buna karşın çok sayıda parametre kombinasyonu denenerek , model tahminleri ile ölçümler arasındaki farklılıkların görsel ve sayısal olarak en aza indirilmesi yoluna gidilmiştir. (Brown and Barnwell , 1987) Hesaplanan ölçüm sonuçları ve modelde kullanılan olan katsayı ve sabit değerleri Tablo 2 'de gösterilmiştir. Tekrar havalandırma hız katsayı ve biyokimyasal oksijen parçalanma hız sabiti literatürde oldukça geniş aralıklarda bulunduğuundan nuchir şartlarında yapılan laboratuar çalışmalarıyla hesaplatılmıştır.

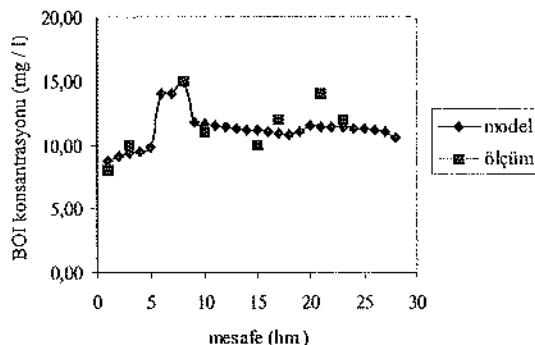
Tablo 2 : Modelde Kullanılan Katsayı ve Sabitler

Parametre	Birim	Aralık	Değer
BOI parçalama hız sabiti (k_1)	gün ⁻¹	0.02-3.4	0.041
BOI çökme hız sabiti (k_2)	gün ⁻¹	-0.36-0.36	0.06
Organik N çökmesi hız sabiti (σ_4)	gün ⁻¹	0.001-0.1	0.1
Organik P çökme hız sabiti (σ_5)	gün ⁻¹	0.001-0.1	0.1
NO ₂ -N oksidasyonunda oksijen kullanımı (α_6)	mg O ₂ / mg NO ₂ -N	1.0-1.14	1.14
NH ₃ -N oksidasyonunda oksijen kullanımı (α_5)	mg O ₂ / mg NH ₃ -N	3.0-4.0	3.43

Şekil 3 ve 4 Mert nehrin boyunca biyokimyasal ihtiyacı konsantrasyonu ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu kalibrasyon profillerini ve gözlemlenen değerlerle kıyasını göstermektedir. Aynı zamanda bu şekilde ölçülen ve modelde hesaplanan BOI ve Ç.O değerlerinin oldukça iyi bir şekilde eşleştiğini göstermektedir.

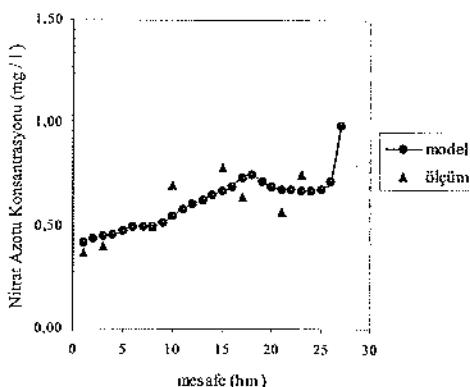


Şekil 3. Mert Irmağı için QUAL2E modelde çözünmüş oksijen kalibrasyonu

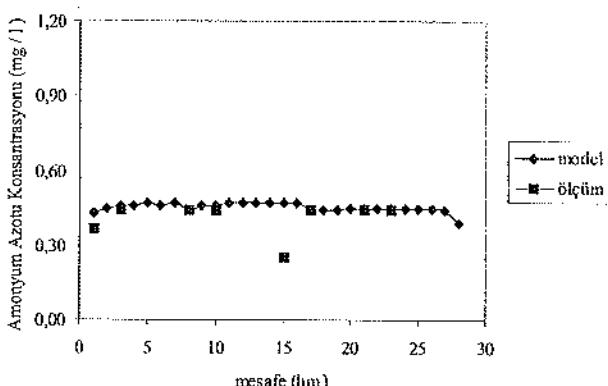


Şekil 4. Mert Irmağı için QUAL2E modelde biyokimyasal oksijen ihtiyacı kalibrasyonu

Model kalibrasyonu ve ölçüm değerleri karşılaştırıldığında yaklaşık olarak çözümümsüz oksijen değeri 8 mg / l civarında, biyokimyasal oksijen ihtiyacı ise 15 mg / l civarında olduğu görülmüştür. Bu durum modelde sınır değerleri olarak verilen Kita İçi Su Kaynakları Kontrol Yönetmeliği'ne göre 2. sınıf su kalitesi değerlerini yaklaşık olarak sağlamaktadır. Mert Irmağında yapılan iyileştirme çalışmalarının 1997 yılında 3. hatta 4. sınıf su kalitesi değerleri arasında olan nehrin 2001-2002 yılları arasında 2. sınıf su kalitesi değerlerine kıydığını göstermektedir.



Şekil 5 Mert Irmağı için QUAL2E'de nitrat azotu kalibrasyonu



Şekil 6. Mert Irmağı için QUAL2E'de amonyum azotu kalibrasyonu

Kalibrasyon grafiklerinden de görüldüğü gibi noktasal olmayan kaynakları da göz önünde bulundurarak en mümkün mertebe model ve ölçüm değerleri eşleştirilmiştir. Özellikle azot türaylarında bu değişimler azotun birbirine bağlı olan dönüşümlerinden dolayı daha çok görülmektedir. Nitrat azotu nchirde ortalama olarak 0,7 mg / l değeri civarında, amonyum azotu ise 0,4 mg / l civarındadır. Nchir azot türaylarına göre 2. Su Kalitesi Yönetmeliği Kita İçi Su Kaynaklarına göre 2. Sınıf su kalitesi özelliklerini taşımaktadır. Yalnızca 3. Noktasal yük olan endüstriyel atıksuların deşajı olduğu kısımda nitrat azotu değerlerinin daha yüksek

olduğu gözlemlemiştir. Bu model sonuçlarında da aynı şekilde gözlemlenmiştir. (Şekil 5) 1997 ölçümleriyle karşılaştırıldığında nehirde çok fazla bir değişim olmadığı görülmüştür.

Cözünmüş oksijen nehirde genel dağılım olarak $8 \text{ mg} / \text{l}$ civarında olup bu Su Kalitesi Yönetmeliği Kita İçi Su Kaynakları Yönetmeliğine göre 2. Sınıf su kalitesi değerlerine girmektedir. Daha önce Mert Irmağı'nda yapılan çalışmalarla karşılaşıldığında bu değerin oldukça düşüğü ve yapılan iyileştirme çalışmalarının yararlı olduğu görülmüştür. Özellikle 1997 yılında evsel atıksu yükünün deşarjı çok yüksek miktarda olup bu kaynağın nehire oldukça fazla bir kirlilik yükü taşıdığı görülmüştür. Bu kanal deşarjinin kapatılması ve geçen zaman içinde yapılan iyileştirme çalışmaları bu değerin düşmesinde rol oynayan etmenlerdir.

Biyokimyasal oksijen ihtiyacı nehirde yaklaşık olarak $8 - 15 \text{ mg} / \text{l}$ arasında değişmektedir. Bu değerde Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği Kita İçi Su Kaynakları Yönetmeliğine göre biyokimyasal oksijen ihtiyacı açısından 2. Sınıf su kalitesine sahip olduğunu göstermektedir. Daha önce yapılan ölçümlerle karşılaşıldığında bu değer 3.sınıf su kalitesinde olduğu ve çözünmüş oksijen konsantrasyonunda olduğu gibi değerde azalma olduğu görülmüştür. Model değerleriyle karşılaşıldığında oldukça uygun bir kalibrasyon elde edildiği görülmektedir.

Sonuç ve Değerlendirme

Mert Irmağı hem bulunduğu konum hem de taşıdığı kirletici yükü miktari açısından Karadeniz'e önemli miktarda kirletici yükü taşımaktadır. Her ne kadar son yıllarda nehir üzerinde birtakım ıslah çalışmaları yapılmış olsa da nehrin hala yüksek miktarda kirlilik yükü mevcuttur. Bu makalede kirletici taşımamina yönelik modelleme çalışmalarından elde edilebilecek değişik konsantrasyon profilleri arasında sadece çözünmüş oksijen ve biyokimyasal oksijen ihtiyacına ait olanlar ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Burada belli noktalardan alınan örneklerdeki su kalitesi değerleri incelenliğinde 1997 yılında yapılan ölçümlerde BOI değerlerinin 2002 yılında yapılan ölçümle göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi de 1997 yılında daha fazla kirlilik konsantrasyonu girdisi olması nedeniyle son yıllarda bunun Karadeniz'e taşınmasını önlemek amacıyla yapılan birtakım iyileştirme çalışmalarının olumlu sonuç vermesidir. 1997 yılında yapılan ölçümlere göre nehir Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği Kita İçi Su Kaynakları Yönetmeliğine göre 3 hatta 4. Sınıf su kalitesi değerlerini taşıırken 2003 yılında bu değerler 2 . sınıf su kalitesi değerlerine kadar düşmüştür.

Literatürde QUAL2E modeli bir çok çalışmada başarıyla kullanılmıştır. Bu çalışmalarдан bazları ; Park and Lee 2002 , Chaudhury et al 1998 , Ghosh and Mcbean 1997 , Drole and Koncan 1999 , Van Orden and Uchrin 1993 , Mcavoy et al 2003 , Onur ve ark, 1997. Çalışmaların çoğunda atmosferik havalandırma hız sabiti (k_2) ve BOI parçalanma hız sabiti (k_1) değerleri model hesaplamaları veya laboratuar ölçümleri sonuçları ile hesaplatılmıştır. Bu çalışmaya örnek , Drole and Zagorc Koncan (1999) yılında Slovenya'da yapılan bir çalışmada Sava nehrine QUAL2E modeli uygulanmış ve kalibrasyonu tartışılmıştır. Burada biyokimyasal oksijen ihtiyacı parçalanma hız sabiti laboratuar şartlarında hesap edilmiştir. Aynı şekilde nehir hidrolik katsayı ve sabitleri nehir debisi , hızı ve nehir derinliğine bağlı olarak hesap edilmiştir. Burada kurak hava sonuçlarına göre model kalibre edilmiş ve daha sonra alan ölçümleri de kullanılarak geçerli kılmıştır.

Yapılan bir diğer çalışmada Van Orden ve Uchrin tarafından 1993 yılında QUAL2E modeli kullanılarak New Jersey 'deki Whipppany nehrine çözünmüş oksijen dinamiğidir. Burada nehir hidrolik özellikleri , nehir jeomorfolojisi ve hidrolojisine göre 9 kısma ayrılmış olup 3 su alma yapısı ve iki noktasal ana kaynağa sahiptir. Burada da nehir debisi , kirletici kaynaklardan gelen debiler hesaplatılmış, model kalibrasyonu için biyokimyasal oksijen ihtiyacı parçalanma hız sabiti hız sabiti (k_1), atmosferik havalandırma hız katsayısi (k_2) ve sediman oksijen ihtiyacı katsayıları belirlenmiştir.

Park ve Lee (2002) tarafından Kore'de Nakdong nehrine bir su kalitesi model uygulaması yapılmıştır. Burada hem QUAL2E hem de bu modelin değişik versiyonu olan QUAL2K

modeli aynı nchr bölgelerine uygulanarak çıkan sonuçların karşılaştırılması yapılmıştır. Modelde kullanılan parametreler çözünlmiş oksijen , biyokimyasal oksijen ihtiyacı , nitrat ve azot türveleri ve klorofil-a'dır. Burada hem kirlilik kontrolü için bir strateji belirleme hem de aher su kalitesini değerlerini gözden geçirmek için model sonuçları karşılaştırılmıştır. Model yapısına bağlı olarak nchr karakteristikleri de göz önüne alınması kaydıyla nehir 54 kisma ayrılmıştır. Kararlı haf şartlarında hem QUAL2E hem de QUAL2K kalibrasyonu sağlanmış ve daha sonra da geçerli kılınmıştır. Burada da Mert Irmağıyla benzer olarak hidrolik koşullar ve atmosferik havalandırma katsayısı hesap edilmiştir.

Sonuç olarak, Mert Irmağının değişik kirlilik konsantrasyonları altındaki davranışını tahmin edebilen bir su kalitesi modeli uyarlanarak kullanıma hazır hale getirilmiş bulunmaktadır. Böylelikle gelecekte olabilecek kirlilik konsantrasyonları artışlarını ve değişik arıtım uygulamalarını da hesaba katan çeşitli senaryo koşullarının, Mert Irmağında kirlilik ve su kalitesi parametreleri açısından ne gibi değişiklikler meydana getireceğini tahmin etmek mümkündür.

KAYNAKLAR

- Bakan, G. ve Şenel, B. (2002) " Samsun Mert Irmağı Karadeniz Deşarjında Yüzey Sediman (Dip Çamur) ve Su kalitesi Araştırması " TUBİTAK- Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences , 24 , 135-141
- Brown , L.C. and Barnwell , T.O., Jr (1987) , " The Enhanced Stream Water Quality Models QUAL2E and QUAL2E – UNCAS Documentation and Users Manual " , U.S.EPA , / 600/ 3-87/007
- Chaudhury, R.R., Sobrinho, J.A.H., Wright, R.M.and Sreenivas, M. (1998) "Dissolved Oxygen Modeling of the Blackstone River (Northeastern United States)" , Water Research Vol.32 No.8 pp.2400-241
- Drolc, A., Zagorec Koncan, J. (1999) "Calibration of QUAL2E Model for the Sava River " , Water Science & Tech. Vol. 40 No :10 pp. 111 –118
- Ghosh , N.C . and Mcbean , A.E. (1998) " Water Quality Modeling Of The Kali River , INDIA " Water , Air and Soil Pollution 102 : 91-103
- McAvoy, D.C. , Masschelein, P. , Peng, C. , Mortul, S.W. , Casilla, A.B. , Lim, J.M.U. , Gregorio, E.G. (2003) " Risk Assessment approach for untreated wastewater using the QUAL2E water quality model " Chesmosphere 52 55-66
- Omr, K. A. , Soyupak, S , Yurteri, C. (1997) " Aşağı Seyhan Nehrinde Su Kalitesi Modelleme Çalışmaları " SKKD Cilt 7 Sayı 2 sh 41-52
- Park, S.S. and Lee, S.Y. (2002) " A water Quality Modeling Study of The Nakdong River, KOREA " Ecological Modelling 152 (1) pp.65-75
- Van Orden, N.G. and Uchtrin, G.C (1993) " The Study Of Dissolved Oxygen Dynamics in The Whippanny River , New Jersey Using The QUAL2E Model " Ecological Modelling 70 (1993)
- Tanyolaç, A. ve Çelci S.S. (1992) " Endüstriyel Atıksu Arıtımı" T.M.M.O.B. Kimya Mühendisleri Odası Ankara
- Türk Çevre Mevzuatı , (1992) "Su Kirliliği ve Kontrol Yönetmeliği " Türk Çevre Vakfı Yayımları , Ankara

PETROL İÇEREN ATIKSULARIN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE ARITILMASI

Hilal YAKBULUT⁽¹⁾, Mehmet KARPUZCU⁽²⁾, Funda CİHAN⁽³⁾, Anatoly DİMOGLO⁽⁴⁾

(1) Arş. Grv., Çevre Yük. Müh., Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, yildiz@gyte.edu.tr

(2) Prof.Dr., Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, karpuzcu@gyte.edu.tr

(3) Çevre Yük. Mühendisi, Kocaeli Çevre İl Müdürlüğü

(4) Prof.Dr., Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, dimoglo@gyte.edu.tr

ÖZET

Elektrokimyasal tekniklerle atıksu arıtımı, katodik indirgenme, anodik yükseltgenme, elektroadsorbsiyon, elektrodializ, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon teknikleri ile yapılabilir. Bu teknikler büyük endüstrilerde atıksu arıtma verimini %90-95 değerlerine kadar yükselterek atıksuyun geri kazanılmasını sağlar.

Koagülasyon, kimyasal madde ilave edilerek atıksu içindeki çok küçük askıdaki parçacıkların daha iyi çökelebilmenin parçacıklar haline getirilmesi işlemidir. Elektrokoagülasyon yönteminde ise kimyasallar yerine elektrik akımı verilerek bu olay gerçekleştirilir. Elektroflotasyon işlemi sırasında ise elektrik akımı kullanılarak, çözünmiş ve çok küçük partikül halindeki süspansiyon maddeler, suyun üzerinde bir tabaka olarak ayrılarak atıksuların uzaklaştırılmaktadır. Klasik arıtma prosesleri ile çok zor arıtılabilen atıksular bu teknolojilerle daha yüksek verimlerde arıtılabilmektedir. Dolayısıyla bu yöntem teknolojik ve endüstriyel işlevleri basitleştirir ve arıtma sistemleri için gereklen alanı azaltır.

Bu çalışmada; Tüpraş-Izmit Rafinerisi Arıtma Tesisi'nin DAF Ünitesi ile Karıştırma Ünitesi çıkış sularından alınan atıksu numuncelerinde, elektroflotasyon yönteminde paslanmaz çelik elektrotlar, elektrokoagülasyon yönteminde Fe ve Al elektroollar kullanılarak sabit sıcaklıkta, sabit gerilimde, farklı akım yoğunluklarında ve farklı sürelerde KOİ, bulanıklık, fenol, yağ ve gres ile hidrokarbon giderimi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Petrokimya atıksuları, Elektrokoagülasyon, Elektroflotasyon.

PETROCHEMICAL WASTEWATER TREATMENT BY MEANS OF ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGIES

SUMMARY

Wastewater treatment with electrochemical methods can be done by cathodic reduction, elektroadsorption, anodic oxidation, electrodialysis, electrocoagulation and electroflootation. These methods increase the wastewater treatment efficiency to the value of 90-95 % so that these industries can recycle and reuse the wastewater.

Coagulation is a method to precipitate out small particulates in the wastewater by adding chemical substances. In electrocoagulation, this phenomena takes place by the use of electric current in stead of chemical substance. Flotation separates dissolved and suspended substances from wastewater by adding chemical substances and making them float on the surface of water. In electroflootation this process is done by using electric current. Wastewaters which are hard to be treated by conventional systems can be cleaned more easily by these technologies. So this system

simplifies technologic and industrial processes and reduces the area requirement for treatment systems.

In this study; COD, phenol, turbidity, oil and grease and hydrocarbon removals were investigated with electroflotation by using antioxidant steel electrodes at constant temperature and constant potential difference, under different current densities and different times for samples taken from effluent of DAF and Mixing Unit in Tüpraş-İzmit Refinery. Also removal of these parameters was investigated with electrocoagulation method by using two different electrodes (Fe and Al) as anode.

Keywords: Petrochemical Wastewater, Electrocoagulation, Electroflotation

1. GİRİŞ

Petrokimyasal atıksuların arıtımı son zamanlarda üzerinde oldukça çalışılan konulardan bir tanesidir (Wise and Fahrenthold 1981; Wong, 2000; Sponza, 2003 ve Kardasz ve diğerleri, 1999). Bu konudaki araştırmalar, fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik yaklaşımalarla birlikte düşünülen ileri arıtma teknolojileri üzrindelerdir. Rafineri çıkış sularının klasik olarak arıtımı; su-yağ ayırmayı ve koagülasyon işleminin ardından aktif çamur ünitesinin olduğu bir biyolojik arıtmadan oluşan yanı fizikokimyasal ve biyolojik metodların birlikte kullanıldığı arıtma sistemleridir. Bunların yanı sıra aynı tip atık sulara uygulanan bazı fizikokimyasal metodlar da aşağıda verilmiştir.

Petrokimya atıksular aynı zamanda biyolojik arıtım öncesi alum, demir klorür, demir sülfat, kireç gibi koagüulantlar ile bazı killar kullanılarak da arıtılabilir almaktadır (Demirci ve diğerleri, 1998). Yeni bir metod olan Elektro-Fenton metodu, yüksek yoğunluğunda hexamine ve petrokimyasal içeren atıksuların arıtımı için geliştirilmiştir (Chou ve diğerleri, 1999; Huang ve diğerleri, 1999). Bu metodda; anodda üretilen bir demir iyonu H_2O_2 için katalizördür ve petrokimyasal atıksu arıtımının biyolojik arıtma ünitesinden sonra kullanılır.

Yeni bir yöntem olan UV ile arıtılabilirlik çalışmaları, kimyasal ve petrokimyasal atıksular için de kullanılmaktadır. Metod, kimyasal ve petrokimyasal endüstrilerden alınan farklı numuneler uygulanmış ve sonuçlar klasik çalışmalarдан elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır. Fotooksidasyon ile biyodegradasyon çalışmaları arasında oldukça iyi bir korelasyon gözlemlenmiştir (Castillo ve diğerleri, 1999). UV/ H_2O_2 prosesi, petrokimyasal atıksulara ön arıtım olarak uygulanlığında ham atıksuda bulunan çok zor ayırsabile billeşiklerin parçalanabildiği ve bu bileşiklerin biyokültüre olan inhibisyon etkisinin azalığı gözlemlenmiştir (Juang ve diğerleri, 1997).

Bir başka çalışmada ise petrokimyasal-yağ endüstrisi atıksularının UV/ozon ve ardından membran teknolojileri ile arıtılması incelenmiştir (Patino, 1999).

Kimyasal veya petrokimyasal atıksu arıtımı için genellikle biyolojik ünitelerin dizayn cdilmesi eğilimi vardır. Örneğin, kesikli ve sürekli yukarı akışlı sabit biofilm reaktörler, petrokimya atıksularında bulunan bazı organik bileşiklerin biyoparçalanması için kullanılabilir almaktadır (Acuna-Askar ve diğerleri, 1999).

Metanojenik koşulların hakim olduğu bir anaerobik proses -strekli sabit film anaerobik reaktör-, petrokimyasal tesislerin fenollü atıksularında fenol ve ortocresol parçalanması için kullanılmıştır (Charest ve diğerleri, 1999). Başka bir çalışmada aromatik hidrokarbonların giderimi için üretilen *Trametes versicolor* araştırılmış ve *Trametes Versicolor*dan üretilen "lakkaz ve manganez bağımlı peroksidaz" ile petrokimyasal atıksudan aromatik hidrokarbonların giderimi incelenmiştir (Edwards ve diğerleri, 2002).

Atıksuyun askıda bileşenlerden ve yağ ürünlerinden verimli bir şekilde arındırılması, bu bileşenlerin atıksuda dağılma durumuna ve uygun bir metodun seçilmesine bağlı olarak etkilendir. Atıksudan kolloidal partiküllerin giderilmesi için mevcut arıtma teknolojilerine ilave olarak yeni ve daha etkili teknolojiler kullanılmaktadır. Bu teknolojiler örnek olarak

Elektrokoagülatöre doğru akım verildiğinde, kullanılan alüminyum yada demir elektrodlardan Al^{3+} veya Fe^{2+} iyonları ayrılır ve aynı zamanda gerçekleşen elektroliz ile H_2 ve O_2 oluşur. Dolayısıyla çözeltide oluşan Al(OH)_3 veya Fe(OH)_2 bileşikleri flok görevi yapar. Çıkan H_2 ve O_2 kabarcıkları floklara tutunmuş kolloidleri ve partikülleri yüzeye doğru hareket ettirirler. Koagülatörden çıkan su başka bir tanka alınır. Oluşan floklar çökelirken arıtılmış su üstten alınır.

Elektroflotatöre doğru akım üreten bir güç kaynağı ile elektrik akımı-ortalama $5\text{-}20 \text{ mA/cm}^2$ - uygulandığında ise ortalama $15\text{-}30 \mu\text{m}$ çapında hidrojen(H_2) kabarcıkları ile $45\text{-}60 \mu\text{m}$ çapında oksijen(O_2) kabarcıkları oluşur. Oluşan H_2 ve O_2 kabarcıkları taşıyabildikleri partikül, kolloid ve inert maddeleri bir tabaka halinde yüzeyde biriktirirler. Bu tabaka yüzeyden sıyrılırken alttan arıtılmış su alınır.

3. BULGULAR

3.1. Petrol Rafinesi Atıksalarının Elektroflotasyon Yöntemi ile Arıtılabilirliği

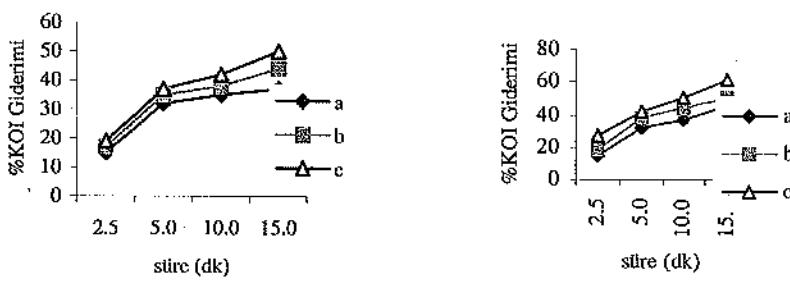
Bu çalışmada kullanılan elektroflotatörün elektrodlarının her ikisi de paslanmaz çelik malzemeden yapılmıştır ve elektroflotasyon uygulaması başlatılmadan önce atıksulara floklaşmaya yardımcı olması amacıyla $1\text{g}/2.5\text{L} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (alüminyum sülfat) ilave edilmiştir.

DAF Ünitesi atıksu numunelerinin pH'ı 7.0 ± 0.2 , Karıştırma Ünitesi atıksalarının pH'ı ise 8.0 olarak ölçülmüştür. Çalışma sıcaklığı $\sim 22^\circ\text{C}$ 'tir.

KOİ Giderimi - Süre ve Akım Yoğunluğu İlişkisi

DAF ve Karıştırma Ünitesi atıksuları için KOİ değişimleri 12 voltluq gerilim altında, 5, 10 ve 15 mA/cm^2 'lik akım yoğunluğu sağlanarak 2.5, 5, 10 ve 15 dakikalık zaman aralıklarında incelenmiştir.

KOİ'nin zamanla değişimi Şekil 2a ve b'de verilen grafiklerde görülmektedir.



a) DAF Ünitesi

b) Karıştırma Ünitesi

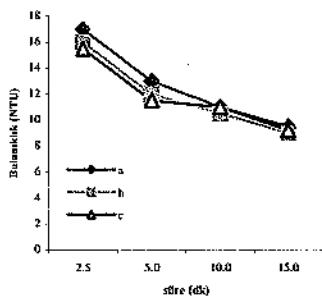
SEKİL 2- Elektroflotasyon ile DAF ve Karıştırma Ünitesi çıkış sularında KOİ giderimi [$U=12\text{V}$, $t=22^\circ\text{C}$ ve a) $i=5 \text{ mA/cm}^2$, b) $i=10 \text{ mA/cm}^2$, c) $i=15 \text{ mA/cm}^2$]

Her iki atıksu için beklenme süresi arttıkça KOİ giderme veriminin arttığı ve en iyi verimin $i=15 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunlığında ve 15 dakikalık sürede elde edildiği gözlenmiştir. DAF Ünitesi çıkış suyu için 2,5 dakikalık sürede KOİ giderme verimi % 13-18 iken, 10 dakikada % 35-42, 15 dakikada % 37-50 olarak ölçülmüştür. Genel olarak KOİ gideriminin zamanla doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir.

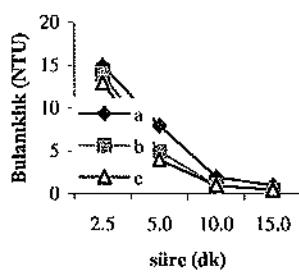
Karıştırma Ünitesi çıkış sularında ise 2.5 dakikalık süre sonunda KOİ giderimi % 15-19, 5 dakika sonunda % 32-37 iken 10 dakikada % 35-42 olduğu ve 15 dakika sonunda % 37-50 ye çıktıgı gözlenmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi süre ve akım yoğunluğu arttıkça % KOİ giderimi de artmıştır.

Bulanıklık Giderimi - Süre ve Akım Yoğunluğu İlişkisi

Aynı şartlar altında elektroflotasyon işleminin ardından bulanıklık; 2.5 dakikalık süre sonunda 17, 16, 15.5 NTU değerlerine düşmüştür. Akım yoğunlukları değişmesine rağmen 15 dakikalık süre sonunda Şekil 3a'dan görüldüğü gibi bulanıklık aynı değere düşmektedir.



a) DAF Ünitesi



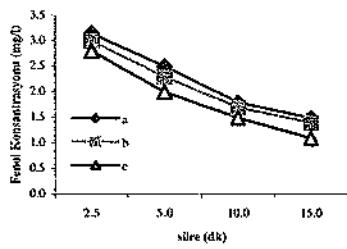
b) Karıştırma Ünitesi

SEKİL 3- Elektroflotasyon ile DAF ve Karıştırma Ünitesi çıkış sularında bulanıklık giderimi [$U=12V$, $t=22^{\circ}C$ ve a) $i=5\text{ mA/cm}^2$, b) $i=10\text{ mA/cm}^2$, c) $i=15\text{ mA/cm}^2$]

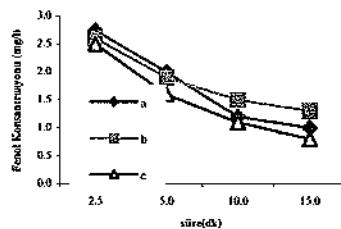
Şekil 3b'de ise akım yoğunluğu arttıkça bulanıklık giderim oranının arttığı ve 15 dakikalık zaman sonunda bulanıklık değerinin minimuma ulaştığı görülmektedir.

Fenol Giderimi - Süre ve Akım Yoğunluğu İlişkisi

Şekil 4a, DAF Ünitesi çıkış suyundaki fenol giderimini göstermektedir. Başlangıç fenol konsantrasyonu 3.15mg/L olan bu suya elektroflotasyon uygulanması sonucunda akım yoğunluğuna bağlı olarak 2.5 dakikada fenol konsantrasyonu 3.15-2.8 mg/L'ye, 5 dakikalık süre sonunda 2.5-2 mg/L'ye ve 15 dakikalık süre sonunda ise 1.5-1.1 mg/L'ye düşmüş ve % 52-65 fenol giderimi gerçekleşmiştir.

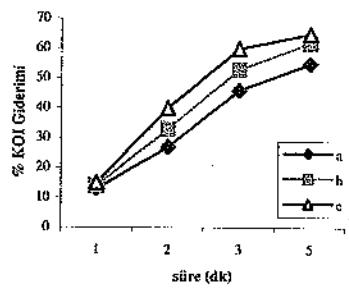


a) DAF Ünitesi

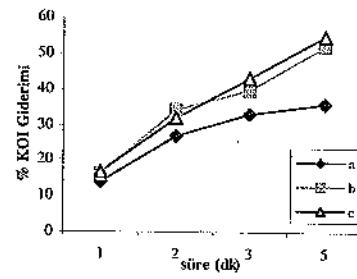


b) Karıştırma Ünitesi

SEKİL 4- Elektroflotasyon ile DAF ve Karıştırma Ünitesi çıkış sularında fenol giderimi [$U=12V$, $t=22^{\circ}C$ ve a) $i=5\text{ mA/cm}^2$, b) $i=10\text{ mA/cm}^2$, c) $i=15\text{ mA/cm}^2$]



a) DAF Ünitesi



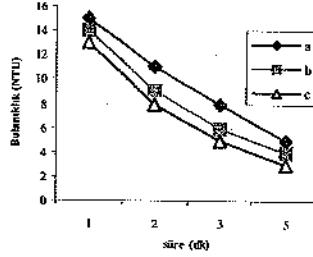
b) Karıştırma Ünitesi

SEKİL 8- Al anod kullanılarak KOİ giderme verimlerinin süre ve akım yoğunluğu ile değişimi [$U=12V$, $t=22^{\circ}C$ ve a) $i=10\text{ mA/cm}^2$, b) $i=15\text{ mA/cm}^2$, c) $i=20\text{ mA/cm}^2$]

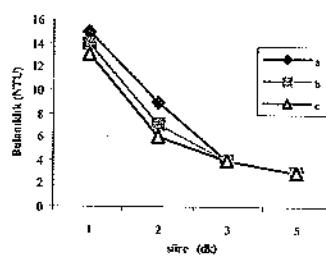
Karıştırma Ünitesi çıkış sularına 15 mA/cm^2 'lik akım yoğunluğu Fe anod kullanılarak uygulandığında KOİ giderme verimi 1, 2, 3 ve 5. dakikalarda sırasıyla %12, 38, 52 ve 68 olarak hesaplanmıştır. Al anod kullanıldığında ise 1, 2, 3 ve 5. dakikalarda eide edilen KOİ giderme verimi %15, 31, 42, 54 olarak bulunmuştur. Karıştırma Ünitesi çıkış suyunun elektrokoagülasyon ilç arıtılması durumunda Fe anod ve yüksek akım yoğunluğunun uygulanması KOİ giderimini artırmaktadır.

Bulanıklık Giderimi - Süre ve Akım Yoğunluğu İlişkisi

Bulanıklık gideriminin elektrokoagülasyon yöntemiyle farklı akım yoğunlıklarları ve zamanla değişimi demir ve alüminyum anod kullanılarak ayrı ayrı incelenmiş ve sonuçlar Şekil 9'da gösterilmiştir. DAF Ünitesi çıkış suyuna Fe anod kullanılarak 10 mA/cm^2 -lik akım yoğunluğu uygulandığında, başlangıç değeri 17 NTU olan bulanıklığın 1. dakika sonunda 15 NTU, 2. 3. ve 5. dakikalar sonunda ise sırasıyla 11, 8 ve 5 NTU değerlerine düşüğü gözlenmiştir.



a) DAF Ünitesi

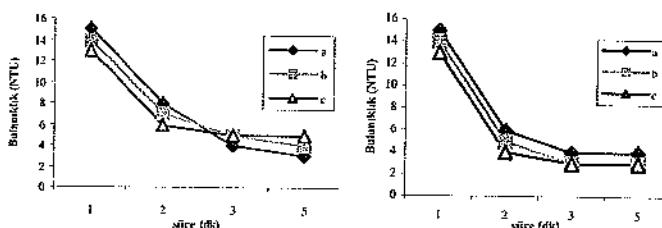


b) Karıştırma Ünitesi

SEKİL 9- Fe anod kullanılarak bulanıklığın süre ve akım yoğunluğu ile giderimi

[$U=12V$, $t=22^{\circ}C$ ve a) $i=10\text{ mA/cm}^2$, b) $i=15\text{ mA/cm}^2$, c) $i=20\text{ mA/cm}^2$]

Al elektrod kullanılması durumunda ise 1 dakikalık sürede bulanıklık değeri 15NTU iken süre 2 dakikaya çıkarıldığında 8NTU, 3.dakikada 4NTU, 5. dakikada 3NTU olarak ölçülmüştür.



a) DAF Ünitesi

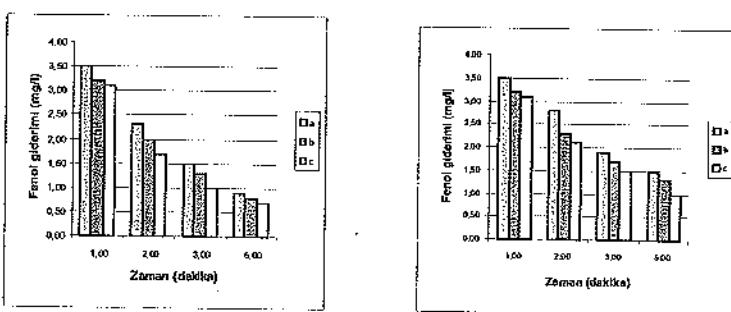
b) Karıştırma Ünitesi

SEKİL 10- Al anod kullanılarak Bulanıklığın süre ve akım yoğunluğu ile giderimi

[$U=12V$, $t=22^\circ C$ ve a) $i=10 \text{ mA/cm}^2$, b) $i=15 \text{ mA/cm}^2$, c) $i=20 \text{ mA/cm}^2$]

Fenol Giderimi – Süre ve Akım Yoğunluğu İlişkisi

DAF ve Karıştırma Ünitelerinin çıkış sularında fenol giderimi için Fe ve Al anod kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemi uygulanmıştır. (Şekil 11 ve 12).



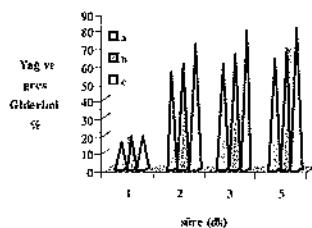
a) DAF Ünitesi

b) Karıştırma Ünitesi

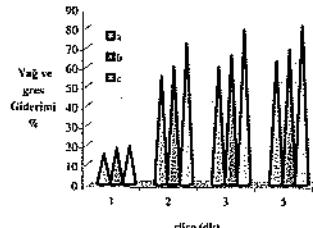
SEKİL 11- Fe anod kullanılarak fenol konsantrasyonlarının süre ve akım yoğunluğu ile değişim [$U=12V$, $t=22^\circ C$ ve a) $i=10 \text{ mA/cm}^2$, b) $i=15 \text{ mA/cm}^2$, c) $i=20 \text{ mA/cm}^2$]

Fe anod kullanılması durumunda başlangıç fenol konsantrasyonu 3.15 mg/L olan DAF Ünitesi çıkış sularına 10 mA/cm^2 lik akım yoğunluğu uygulandığında 1, 2, 3 ve 5.dakikalarda fenol konsantrasyonu sırasıyla 3.5 , 2.3 , 1.5 ve $0.8 \text{ mg/L}'ye$; Al anod kullanıllığında ise aynı değerler 3.7 , 2.5 , 1.7 , $1 \text{ mg/L}'ye$ düşmüştür. Fe anod kullanılması ve akım yoğunluğunun 20 mA/cm^2 olması hatırde 1, 2, 3 ve 5.dakikalarda fenol değeri 3.1 , 1.7 , 1 ve 0.7 mg/L ; Al anod kullanıllığında ise aynı değerler sırasıyla 3.4 , 1.6 , 0.98 ve 0.6 mg/L olarak ölçülmüştür. Şekil 11a ve 12a incelendiğinde arıtma süresinin akım yoğunluğuna nazaran fenol gideriminde daha etkin olduğu görülmektedir.

Elektrokoagülasyon yöntemi başlangıç fenol konsantrasyonu 3.5 mg/L olan Karıştırma Ünitesi çıkış sularındaki fenolü gidermek için uygulandığında anod olarak aynı iki değişik elektrod kullanılarak fenol giderimi karşılaştırılmıştır. Bu durumda da DAF Ünitesi çıkış sularında elde edilen sonuçlara yakın değerler elde edilmiştir. Ancak Al anodon bu atıksularda biraz daha etkili olduğu görülmüştür. (Şekil 11b, 12b).



a)DAF Ünitesi



b)Karıştırma Ünitesi

SEKİL 16- Al anod kuşamlararak yağ ve gres gideriminin süre ve akım yoğunluğu ile değişimi [$U=12V$, $t\sim 22^{\circ}C$ ve a) $i=10 \text{ mA/cm}^2$, b) $i=15 \text{ mA/cm}^2$, c) $i=20 \text{ mA/cm}^2$]

Karıştırma ünitesi çıkış suyunda ise yağ ve gres giderimi Şekil 15 b ve 16 b'deki grafiklerden görülmektedir. Grafikler incelendiğinde en yüksek verim 20 mA/cm^2 akımı yoğunluğu ve anod olarak Fe elektrod seçildiğinde ölçü edildiği görülmektedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Tüpraş İzmit Rafinerisinin Plant19/21 Yağlı Atıksu Arıtma Tesisi içinde yer alan DAF ve Karıştırma Ünitelerinden alınan atıksuların elektrokimyasal yöntemlerden elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon uygulanarak arıtılabilirliği KOİ, Bulanıklık, Fenol, Hidrokarbon ve Yağ-Gres parametreleri izlenerek incelenmiştir. Elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon metodlarında maliyeti etkileyici parametre elektrik sarfiyatıdır. Örneğin $0,5 \text{ m}^3/\text{saat}$ debisi olan bir atıksuyun $30 \times 60 \text{ cm}$ boyutlarında bir reaktörde 15dk elektroflotasyonu sonucu $0,488 \text{ kW saat/m}^3$ elektrik enerjisi ihtiyacı olacaktır.

Çalışmanın sonucunda, petrokimya atıksularının arıtmasında arıtma tesisinin biyolojik kademesinden önce elektroflotasyon veya elektrokoagülasyon yöntemlerinin kullanılmasını biyolojik arıtmanın yükünü hafifleteceği ve çıkışta deşarj edilecek suyun kalitesini artacağı açık olarak görülmektedir. Elektrokimyasal yöntemler, daha az kimyasal maddic ihtiyacının olması, kurulmalarının ve işletilmelerinin basitliği ile daha az elektrik enerjisi ihtiyaçlarının olması nedeniyle klasik yöntemlerin -bu çalışma için fizikokimyasal yöntemler- yerine tercih edilebilirler.

KAYNAKLAR

- Acuna-Askar, K. Englande, AJ. Hu, C. Jin, G. (1999) 'Methyl tertiary-butyl ether biodegradation in batch and continuous upflow fixed-biofilm reactors', Proc Int Assoc Water Qual Waste Minimization End of Pipe Treatment Chem. Petrochem Ind Conf, Merida, Yucatan, Mexico,
- Castillo, L. El Khorassani, H. Trebuchon, P. Thomas, O. (1999) 'UV treatability test for chemical and petrochemical wastewater', Water Sci Technol 39: 17-23.
- Charest, A. Bisailion, JG. Lepine, F. Beaudet, R. (1999) 'Removal of phenolic compounds from a petrochemical effluent with a methanogenic consortium', Can J Microbiology 45: 235-241.
- Chen, X. Chen, G. Yue, PL. (2000) 'Separation of pollutants from restaurant wastewater by electro-coagulation', Separation Purification Tech 19: 65-76.
- Chou, SS. Huang, YH. Lee, SN. Huang, GH. Huang, CP. (1999) 'Treatment of High Strength Hexamine-Containing Wastewater by Electro-Fenton Method', Water Research 33: 751-756.

- Demirci, S. Erdogan, B. Ozcimder, R. (1998) 'Wastewater treatment at the petroleum refinery (Kirikkale, Turkey) using some coagulants and turkish clays as coagulant aids', *Water Research* 32: 3495-3499.
- Edwards, W. Leukes, WD. Bezuidenhout, JJ. (2002) 'Ultrafiltration of petrochemical industrial wastewater using immobilised manganese peroxidase and laccase: application in the defouling of polysulphone membranes', *Desalination* 149: 275-278.
- Huang, Y-H. Chou, S. Perng, M-G. Huang, G-H. Cheng, S-S. (1999) 'Case study on the bioeffluent of petrochemical wastewater by electro-fenton method', *Water Sci Technol* 39: 145-149.
- Israilides, CJ. Vlyssides, AG. Mourafeti, VN. Karvouni, G. (1997) 'Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system', *Bioresource Technol* 61: 163-170.
- Jiang, J-Q. Graham, N. André, C. Kelsall, GH. Brandon, N. (2002) 'Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment', *Water Research* 36: 4064-4070.
- Juang, L-C. Tseng, D-H. Yang, S-C. (1997) 'Treatment of petrochemical wastewater by UV/H₂O₂ photodecomposed system', *Water Sci Technol* 36: 357-365.
- Kardasz, K. Kedzierska, E. Konopka, M. Majzner, M. Kempinski, R. Wilkanowicz, L. (1999) 'Studies on disposal of waste from petrochemical industry containing various organic impurities', *Przem Chem (Pol)* 78: 216-220.
- Karpuzcu, M. Dimoglo, A. Akbulut, H-Y. (2002) 'Agro-industrial wastewater purification by means of electro-floto-coagulation', *Water Sci Technol* 45: 233-240.
- Karpuzcu, M. Dımaglo, A. Akbulut, H-Y. (2000) 'Wastewater, including cyanide and chrome, treatment with electrochemical methods', 1.National Control of Environmental Pollution Symposium, 4-6 November, Ankara.
- Kim, T-H. Park, C. Lee, J. Shin, E-B. Kim, S. (2002) 'Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized bio film process – chemical coagulation – electrochemical oxidation)', *Water Research* 36: 3979-3988.
- Longhi, P. Vodopivec, B. Fiori, G. (2001) 'Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater', *Aan. di Chimica* 56: 169-174.
- Matteson, MJ. Dobson, RL. Glenn, RW. Kukunor, NS. Waits, WH. Clayfield, EJ. (1995) 'Electro-coagulation and separation of aqueous suspensions of ultra-fine particles', *Colloids and Surfaces: A — Physicochem Engin Aspects* 104: 101-108.
- Mills, D. (2000) 'A new process for electro-coagulation', *J. Am. Water Works Assoc* 92: 34-40.
- Müller, K. (1992) 'Electroflootation from the double layer to trouble waters', In: Oliver J et al (eds), *Electrochemistry in Transition*, Plenum Press, New York.
- Patino, P. (1999) 'Treatment of wastewater from oil industry drilling', *Inform Technol* 10: 41-47.
- Persin, MF. Rumeau, FM. (1992) 'Intensive treatment by electro-coagulation-flootation – tangential flow microfiltration in areas of high seasonal population', *Water Sci Technol* 25: 247-254.
- Pouet, MF. Grasmick, A. (1995) 'Urban wastewater treatment by electro-coagulation and flotation', *Water Sci Technol* 31: 275-283.
- Rajeshwar, K. Ibanez, JG. (1997) 'Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement', Academic Press, San Diego.

GİRİŞ

Tekstil endüstrisi atıksuları genellikle sonlandırma ve boyama prosesinden kaynaklanan yüksek konsantrasyonda boyar maddesi ihtiiva etmektedir. Renklendirmede kullanılan toplam boyaların % 20-40'ını en çok bilinen sentetik bileşik olan azo boyalar oluşturmaktadır (William 1997; Wu, 1998). Bu boyalar bir veya daha fazla azo halkasına (-N=N-) sahiptirler (Beydilli, 2000). Azo boyalar aromatik amin gibi aromatik ve heterocyclic yapıda geniş ve farklı kimyasal yapılara sahiptir. Boyaların büyük bir kısmı birbirine azo köprüsü ile bağlı olan azo grubundandır (Raymound ve Dunald, 1984). Bu yüksek renkli bileşikler atıksuyu estetik olarak kötüleştirecek, normal hayat için gereklili olan çözülmüş oksijen miktarını da azaltırlar. Birçok boyalar bazı mikroorganizmalar için toksik etkiye sahip olup inhibisyonu sebebi olabilirler (Asfour ve diğerleri, 1985). Tekstil atıksularının arıtımında kimyasal ve biyolojik arıtma metodları uygulanmaktadır. Biyolojik arıtmadan önce atıksudaki boyaya konsantrasyonunu azaltmak gereklidir. Kimyasal arıtmadada ise kullanılan kimyasal madde arıtma maliyetini artırmaktadır. Ayrıca renk gidermede adsorpsiyonun kullanılması, klasik fizikokimyasal koagülasyon/flokülasyon metodunun uygulanmasındaki yetersizliği gidermektedir. Potansiyel adsorbantların kullanılarak endüstriyel atıksulardan renkli ve renksiz organik kırleticilerin giderilmesi, adsorpsiyon proseslerin önemli bir uygulaması olarak gösterilebilir.

Aktif karbon tekstil endüstrisi atıksularından adsorpsiyon yoluyla renk gideriminde yaygın olarak kullanılan absorbantlardandır (McKay, 1984; Gupta ve diğerleri, 1997). Ayrıca birçok araştırmacı, boyar maddelerin adsorpsiyonunda daha ekonomik malzemelerin kullanılması üzerinde çalışmışlardır. Bunlardan, şeker pancarı ezmesi (Bousher ve diğerleri, 1997), zeytin işleme ürünleri (Gharaibeh ve diğerleri, 1998), aktif cürur (Gupta, 1998), nano ölçekli modifiye silika (Wu ve diğerleri, 1997), uçucu kül (Gupta ve diğerleri, 1998; Banergee ve diğerleri, 1997), turba (McKay ve diğerleri, 1984), fenolik reçine (Kasaoka ve diğerleri, 1984), tahta lalesi (Gupta ve Bhattacharya, 1985; Wang ve diğerleri, 1995), jift (Haimour ve Sayed, 1997), makyaj katkıları (Nassar ve Majdy, 1997), ve diyatoma silikası (Al-Qodah, 1998) renk giderme çalışmalarında absorbant olarak kullanılmıştır. Ayrıca ülkemizde de bol miktarda bulunan sepiyolit ve zcolit gibi doğal killerin adsorplama kapasitesi, aktif karbona alternatif olarak araştırılmıştır (El-Guendi, 1991; Dweib, 1993; Çiçek ve diğerleri, 2000; Armağan ve diğerleri, 2001; 2002; Turan ve diğerleri, 2003).

Bu çalışmada, tekstil atıksularından adsorbsiyon yoluyla renk giderilmesi araştırılmıştır. Şişe testi (kesikli reaktör) deneylerinde adsorbant olarak doğal kıl minerallerinden zeolit (klinoptiloit) (Manisa-Gördes yöresi) ve sepiyolit (Eskişehir-Manyas) kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında, sepiyolit ve zcolitin boyar maddeleri adsorplama kapasitesinin pH, katı konsantrasyonu ve temas süresine bağlı olarak değişimi incelenmiştir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

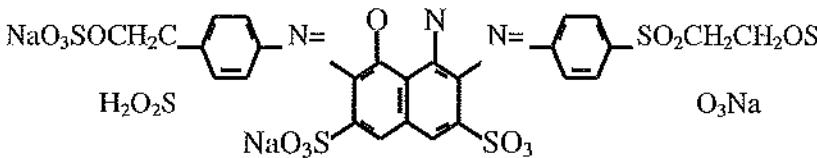
Materyal ve Metod

Deneysel çalışmada, Eskişehir-Manas yöresine ait sepiyolit ile Manisa-Gördes yöresine ait % 90 oranında klinoptilolit içeren zeolitik türflerle katyonik sərfaktanların adsorpsiyon mekanizmları incelenmiştir. Sepiyolit ve zcolitin kimyasal analizleri X-ışınları Fluoresans yöntemiyle yapılmış ve Tablo 1'de verilen sonuçlar elde edilmiştir. (Sabah 1998; Çiçek ve diğerleri, 2000).

Tablo 1. Zeolit ve Sepiyolitin Kimyasal Analizi Sonuçları

Bileşenler	Zeolit İceriği	Sepiolit İceriği
SiO ₂	70.0	52.76
CaO	2.5	3.26
K ₂ O	2.3	0.75
SO ₃	0.01	--
Al ₂ O ₃	14.0	4.17
MgO	1.15	15.17
TiO ₂	0.05	0.30
P ₂ O ₅	0.02	--
Fe ₂ O ₃	0.75	1.92
Na ₂ O	0.2	0.25
K.K.	9.02	21.42

Deneylede kullanılan sentetik atıksu, tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde yaygın bir kullanım alanı bulunan reaktif boyalarla (Everzol Black B, Everzol Red 3BS, Everzol Yellow 3RS H/C) hazırlanmıştır. Boya teknnesinde boyama işlemine tabi tutulan kumaş, daha sonra durulmaktadır. Durulama esnasında ortaya çıkan atıksu, boyaya banyosundakine göre daha seyreltik olmasına rağmen yüksek renkliliğe sahiptir. Deneylede kullanılan reaktif boyalardan Everzol Black B'ye ait moleküler yapı Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1.Everzol Black B'ye ait Moleküler Yapı

Doğal kil minerallerinden scpiyolit ve zeolitin (klinoptilolit) adsorpsiyon mekanizmalarını ortaya koymaya yönelik yapılan çalışmalar, boyar maddelerin analizinde Ultraviyole(UV) - Spektrofotometrik yöntemi kullanılmıştır. Malzeme yüzeyine adsorplanan madde miktarının tespitiinde, önce dencyelerde kullanılacak reaktif boyaların maksimum dalga boyalarını belirlemek amacıyla konsantrasyon-absorbans grafikleri çıkarılmıştır. Bu çerçevede Everzol Black B için 592 nm, Everzol Yellow 3RS H/C için 400 nm ve Everzol Red 3BS için 540 nm maksimum absorbans değerleri tespit edilmiştir. Ayrıca her üç reaktif boyaya için kalibrasyon eğilimi çizilmiş, boyar maddelerin zeolit ile olan reaksiyonunda adsorplanan miktar belirlemek için 10 mg/l'e karşı gelen standart değerlerin kullanılmasına karar verilmiştir. Dencyelerde kullanılan distile suyun iletkenlik sayısı 10⁻⁶ mhos/cm olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada yapılan adsorpsiyon deneyleri, 40 ml'lik cam şişelerde hazırlanan süspansiyonların ağızları teflon bant ile kapatılarak, dört saat süre ile dengeye ulaşınca kadar 400 devir sayılı sallantılı karıştırıcıda karıştırılmış ve bu işlemi takiben 4000 rpm, 10 dakika santrifüje ile katı-sıvı ayırtımı ile yapılmıştır. Bir sonraki adımda süspansiyonun berrak kısmından numune alınarak UV cihazında adsorbantın detuge konsantrasyonu veya nihai konsantrasyonu tespit edilmiştir. Bütün ölçmeler oda sıcaklığında yapılmıştır. Sonuçta ilk ve son adsorbant konsantrasyonları arasındaki fark, katı yüzeyinde adsorplanan miktar olarak aşağıdaki şekilde bulunmuştur:

$$q_e = a (C_i - C_e) / (1000 k) \quad (1)$$

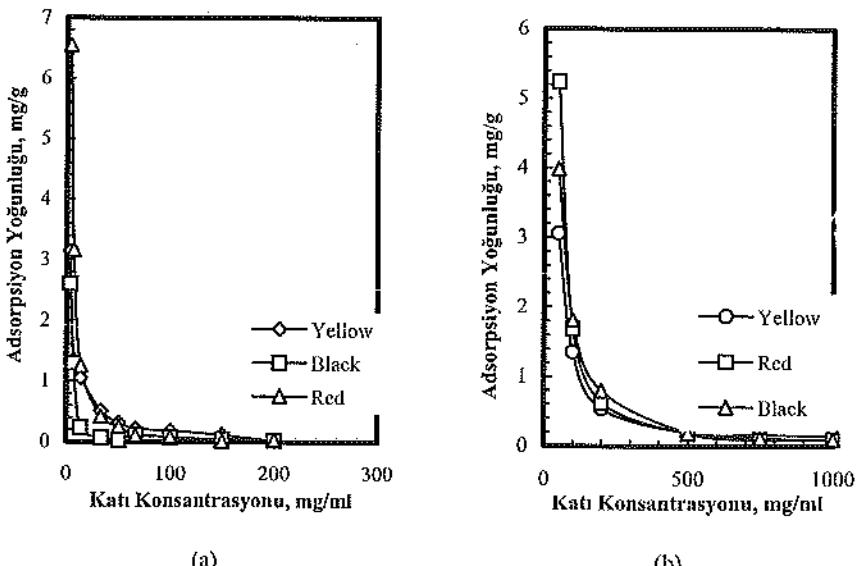
Burada; q_e = adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g), C_i = adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (ppm), C_e = adsorbatın denge konsantrasyonu (ppm), k = kullanılan adsorban (kati) miktarı (g), a = çözelti hacmi (ml)'dır.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Kati Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi

Kati/sıvı oranını tayin etmek için, 25mg/l sabit boyaya konsantrasyonu ile 2 saat sabit sürede, sabit sıcaklıkta ve değişik kati/sıvı oranlarında bir dizi deney yapılmıştır. Reaktif boyaya-sepiyolit/zolit sisteminde kati konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon sonuçları ise Şekil 2a ve 2b'de verilmiştir. Şekil 2a ve 2b incelendiğinde, kati konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yoğunluğunun kati konsantrasyonu 50 mg/ml oranına (sepiyolit ve zolit / boyaya = 0.75 g /15 ml) kadar azaldığı ve bu orandan sonra stabil kaldığı görülmektedir. Daha fazla sepiyolit veya zolit ilavesi, sadecce çok az miktarda reaktifin adsorb olmasına, bu da adsorpsiyon yoğunluğunun düşmesine sebep olmaktadır. Zaten bu noktaya kadar ortama verilen boyaya konsantrasyonunun büyük bir miktarı sepiyolit veya zeolit yüzeyine adsorplanmaktadır. Yani, bu noktadan itibaren süspansiyona sepiyolit veya zeolit ilavesinin adsorpsiyona fazla bir etkisi olmamaktadır. Bu durumdan dolayı, optimum kati/sıvı oranı 0.05 gr/ml (%5) olarak seçilmiş ve bundan sonraki deneylerde bu oran sabit alınmıştır.

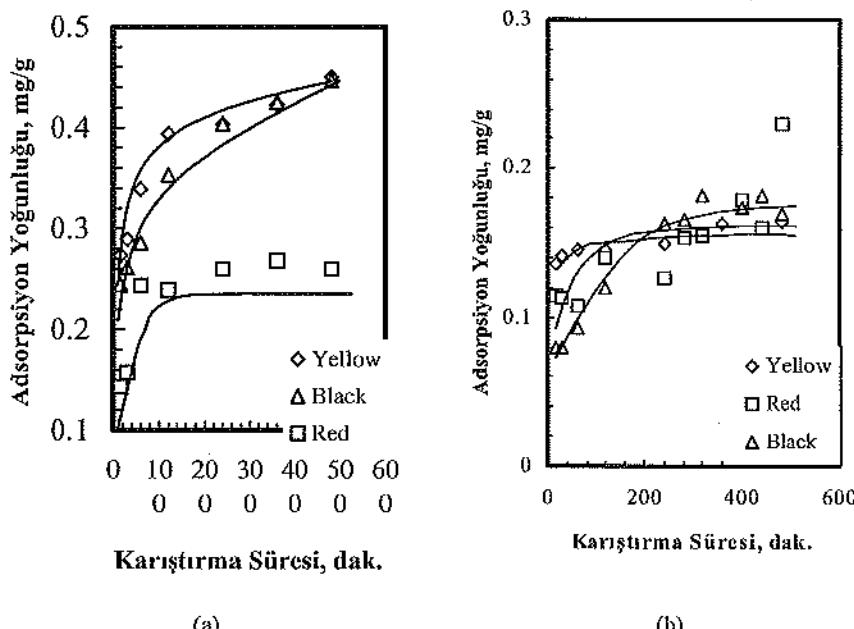
Literatürde benzer çalışmalarla ait kati konsantrasyon değerleri; yağ külü için 0.0017 g/ml (0.17 %) (Al-Qudah, 2000), montmorillonites için 0.1 g/100ml (0.1 %), sepiyolit için 0.2 g/20 ml (1%) (Uermosin, 1993), granüler aktif karbon için 0.5 g/100 ml ve doğal zeolit için 2.0 g/100 ml değerleri bulunmuştur. Yukarıda verilen eşitlikten de anlaşılacağı gibi kati konsantrasyonu azaldıkça adsorpsiyon yoğunluğu artmaktadır.



Şekil 2. Kati Konsantrasyonuna göre Boyarmadde Adsorpsiyonu (a)Scipyolit/Boya ve (b) Zeolit/Boya Sitemi($C_i=25$ mg/l, karıştırma süresi= 2saat, Sepiyolit için doğal pH:8.9 ve zeolit için 6.5)

Karıştırma Süresinin Adsorsiyona Etkisi

Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli optimum sürenin tespiti için bir dizi deneyler yapılmıştır. Deneyler sabit boyaya konsantrasyonu (25 mg/l) ve katı/sıvı oranında (%5) değişik kıvam sürelerinde (15, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 1200 dak) uygulanmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 3a ve 3b'de verilmiştir. Şekil 3a ve 3b'den de görüldüğü gibi, kıvam süresi arttıkça, çözeltide kalan reaktif miktarı belirgin bir şekilde azaltmakta ve 4 saat kıvamlandırma süresinden sonra stabil kalmaktadır. Adsorpsiyonun hemen hemen büyük bir kısmı ilk 2 saatte gerçekleşmektedir, fakat deneyler esnasında oluşabilecek pH, konsantrasyon gibi değişimler de gözönüne alınarak, kıvamlandırma süresi 4 saat olarak seçilmiştir.

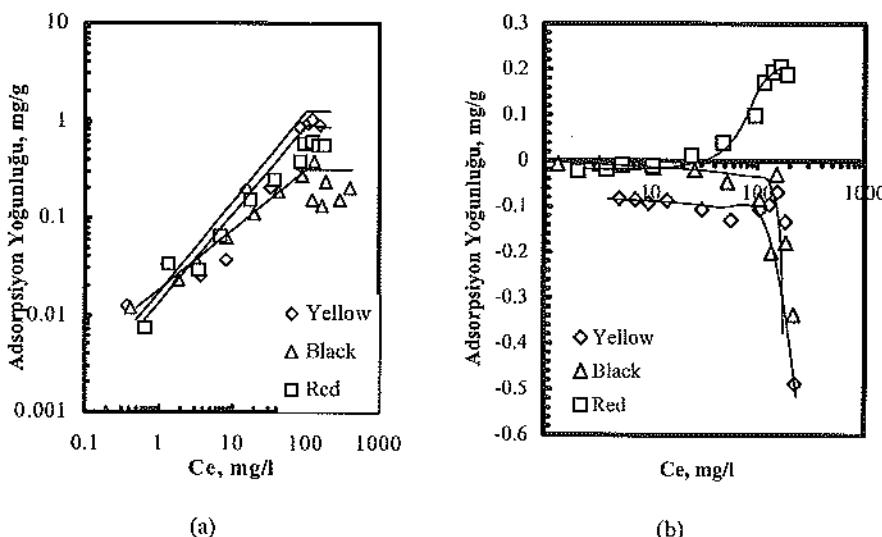


Şekil 3. Boyamadda Adsorpsiyonunda Kıvam Süresinin Sepiyolit ve Zeolit Üzerine Etkisi

Yapılan bir diğer çalışmada Methyl Green (MG)'in sepiyolit üzerine adsorpsiyonu reaksiyonun birinci saatində gerçekleşmiştir (Rytwo ve diğerleri, 2000). Ayrıca Şekil 3a'da sepiyolitin adsorpsiyon yoğunlığında boyaların hidropobik sıralamasına göre, Everzol Red 3BS < Everzol Black B < Everzol Yellow 3RS H/C olduğunu göstermektedir. 4 saatlik karıştırma süresinde, Everzol Red 3BS, Everzol Yellow 3RS H/C ve Everzol Black B için giderim oranlarını %33, %81 ve %81 olduğu anlaşılmaktadır. Buradan da anlaşıldığı gibi Everzol Red 3BS'in doğal sepiyolitte en az hidrofobik özelliğe sahip boyaya olduğu anlaşılmaktadır. Zeolit'te ise Şekil 3b'de Everzol Yellow 3RS H/C < Everzol Red 3BS < Everzol Black B şeklinde bir sıralama görülmektedir. 4 saatlik karıştırma süresinde, Everzol Yellow 3RS H/C, Everzol Red 3BS, ve Everzol Black B için giderim oranlarının % 35, % 25 ve % 35 olduğu anlaşılmaktadır.

Adsorpsiyon İzotermileri

Adsorpsiyon izotermi, sabit şartlarda adsorpsiyon prosesinde adsorbe olan molöküllerin sıvı ve katı yüzeylerden nasıl ayrıldığını göstermektedir. Adsorpsiyon izotermeleri hem doğal sepiyolit için hem de doğal zeolit için çıkarılmıştır (Şekil 4a ve 4b).

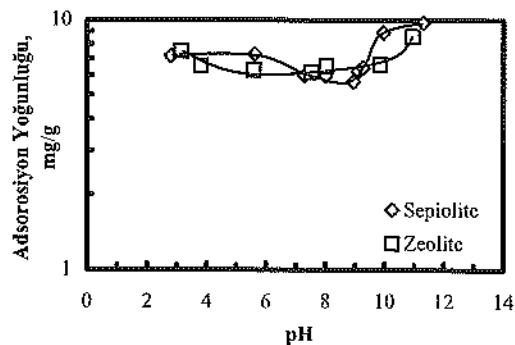


Şekil 4. % 5 Katı/Sıvı Oranında göre Doğal Sepiyolit ve Zeolit-Boya İzoterm Eğrisi

Şekil 4a'da doğal sepiyolit/reaktif boyalı adsorpsiyon izotermini göstermektedir. Her üç boyanın doğal sepiyolitle adsorpsiyon izotermi 100 mg/l'ye kadar lineer bir artış göstermektedir. Bu değerde sonrada dengeye ulaşıp sabitlenmektedir. Şekil 4a'dan da görüleceği gibi, doğal sepiyolitin reaktif boyalar için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0.5-1 mg/g aralığındadır. Grafikteki sabit bölge adsorpsiyonda bir azalmanın olduğunu göstermektedir. Bu durum bize doğal pH'da boyanın 100 mg/l'ının üzerindeki konsantrasyonlarda çökelme meydana geldiğini göstermektedir. Adsorpsiyon sistemlerindeki çökelme görsel olarak sabit bölgenin üzerinde gerçekleşmektedir. Doğal sepiyolit ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde reaktif boyaların çok az etkili olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4b'de ise doğal zeolit/reaktif boyalı izoterm eğrisi görülmektedir. Şekil 4b'den de görüldüğü gibi zeolit ile her üç boyanın adsorpsiyonda da Everzol Red 3BS'in 25 mg/l ve üzerindeki değerleri hariç negatif adsorpsiyon gözlenmektedir.

pH'ın Adsorpsiyona Olan Etkisi

pH'ın sepiyolitin adsorpsiyonu üzerindeki etkisini anlamak için pH'ın değişken olduğu bir dizi adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. pH'ın Adsorpsiyon Mekanizması Üzrindeki Etkisi

pH değerinin ayarlanması H₂SO₄ ve NaOH kullanılmıştır. Şekil 5'den de görüldüğü gibi Everzol Black B'nm sepiyolit üzerindeki adsorpsiyon yoğunluğu doğal pH (8.9)'a kadar kademeli olarak azalmaktır ve daha sonra artmaktadır. Doğal pH'da çökelmenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Zeolitte ise pH'nm (6.5) değerine kadar yatay devam eden adsorpsiyon yoğunluğu daha sonra artmaya başlamaktadır.

SONUÇLAR

Tekstil endüstrisinde boyama işlemiinde kullanılan Everzol Black B, Everzol Yellow 3RS II/C, Everzol Red 3BS isimli reaktif boyar maddelerin doğal kıl minerallerinden sepiyolit ve zeolit kullanılarak adsorbsiyonu bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Deneylerde; katı konsantrasyonu, karıştırma süresi, pH, ve boyalı konsantrasyonları belli başlı parametreler olarak ele alınmıştır.

Sepiyolit ve zeolitin katı/sıvı oranını tayin etmek için yapılan deneylerde katı konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yoğunluğunun katı konsantrasyonu 50 mg/ml oranına (sepiyolit ve zeolit / boyalı = 0.75 g /15 ml) kadar azaldığı ve bu orandan sonra stabil kaldığı görülmektedir. Bu durumdan dolayı, optimum katı/sıvı oran 0.05 gr/ml (%5) olarak seçilmiş ve bundan sonrası deneylerde bu oran sabit alınmıştır. Karıştırma süresinin belirlenmesi için yapılan deneylerde ise kıvam stresi arttıkça, çözeltide kalıcı boyar maddesi miktarı berrigün bir şekilde azalmaktır ve 4 saat kıvamlandırma süresinden sonra sabit kalmaktadır.

Sepiyolit ile adsorpsiyonda Everzol Red 3BS, Everzol Yellow 3RS II/C ve Everzol Black B için giderim oranlarının %33, %81 ve %81 olduğu anlaşılmaktadır. Buradan da anlaşıldığı gibi Everzol Red 3BS'in doğal sepiyolitte en az hidrofobik özelliği sahip boyalı olduğu anlaşılmaktadır. Zeolitte ise Everzol Yellow 3RS II/C ve Everzol Black B'nin zeolit üzerinde % 35 oranında absorblanlığı anlaşılmaktadır. Bu oran Everzol Red 3BS için ise % 25 olmaktadır.

Sepiyolit ile yapılan pH deneylerinde 8,9 olan doğal pH değerine kadar kademeli bir azalma ve bu değerden sonra ise artış olduğu görülmüştür. pH'ın 8,9 değerinden sonrası deneylerde numune bir çökeleğin meydana geldiği tespit edilmiştir. Zeolitte ise PH'nm (7.8) değerine kadar yatay devam eden adsorpsiyon yoğunluğu daha sonra artmaya başlamaktadır.

KAYNAKLAR

- Al-Qodah, Z.(1998) "Adsorption of Methylene Blue with Diatomite", J. Env. Technol., 17(9).128-137.
- Al-Qodah, Z.(2000) "Adsorption Of Dyes Using Shale Oil Ash" Water Research, Vol.34, No.17, pp.4295-4303.
- Armağan, B., Özdemir, O., Alp, K., Turan, M.(2001) "Abatement of Textile Wastewaters Using Sepiolite", IX. Balkan Mineral Processing Congress, 11-13 September, İstanbul.
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M., Çelik, M.S., (2002) "Decolorizing of Textile Industry Wastewaters Using Clinoptilolite", Appropriate Environmental and Solid Waste Management and Technologies for Developing Countries, Cilt 3. Boğaziçi University Library Publication, İstanbul.
- Asfour, H.M., Nassar, M.M., Fadali, O.A., and El-Guendi, M.S.(1985) "Color Removal from Textile Effluents Using Hardwood Saw Dust as an Adsorbent", J. Chem. Technol. Biotechnol., 35A, 28-35.
- Banergec, K., Cheremisinoff, P.N., and Cheng, L.S.(1997) "Adsorption Kinetics of O-Xylene by Fly Ash", Water Research, 31, 249-261.
- Beydilli M.I., Pavlostathis S.G., Tincher W.C.(2000) "Biological Decolorization Of The Azo Dye Reactive Red 2 Under Various Oxidation-Reduction Conditions. Water Environment Research, 72(6), pp.698-705.

- Bousher, A., Shen, X., and Edyvean, R. G. J.(1997) "Removal of Colored Organic Matter by Adsorption onto Low-Cost Materials", Water Research, 31 (8), 2084-2092.
- Çiçöck, H., Arslan, F., Turan, M., and Çelik, M.S. (2000) "Utilisation of natural clay minerals in the removal of ammonia from wastewaters", In Mineral Processing on the Verge of the 21st Century, Özbayoğlu, G. et al. (Eds.), A.A. Balkema: Rotterdam, 2000, 735-739.
- Dweib, M.A.(1993) "Adsorption of Dyes from Their Solutions Using Natural Clays", M.Sc. Thesis, University of Jordan.
- El-Geundi, M.S. (1991) "Colour Removal From Textile Effluents By Adsorption Techniques", Water Research, Vol.25, No.3 pp.271-273.
- Ghabraibeh, S.H.; Abu El Shar, W.Y.; Al-Kafahi, M.M. (1998) "Removal of Selected Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Processed Solid Residue of Olive Mill Products", Water Research , 32(2), 498-502.
- Gupta, M.P., and Bhattacharya, P.K.(1985) "Studies on Color Removal from Bleach Plant Effluent of a Kraft Pulp Mill" J. Chem. Tech. Biotechnol., 35B. 23-32.
- Gupta, V.K., Srivastava, S.K., and Mohan, D.(1997) "Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Optimization and Column Operation for The Removal and Recovery of Malachite Green from Wastewater Using Activated Carbon Activated Slag", Ind. Eng. Chem. Res., 36(6), 2207-2218.
- Gupta, V.K., Sharma, S., Yadav, I.S., and Mohan, D.(1998) "Utilization of Bagasse Fly Ash Generated in The Sugar Industry for The Removal and Recovery of Phenol and P-nitrophenol from Wastewater", J. Chem. Tech. Biotechnol., 71, 180-186.
- Gupta, V.K.(1998) "Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Development and Column Operation for The Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution and Wastewater Using Activated Slag, A Low-Cost Adsorbent", Ind. Eng. Chem. Res., 37(1), 192-202.
- Haimour, N., and Sayed, S.(1997) "The Adsorption Kinetics of Methylene Blue Dye on Jift. Dirsat", Natural and Eng. Sci., 24 (2), 215-224.
- Hermosin, M.C., Martin, P., Cornejo, J.(1993) "Adsorption Mechanisms of Monobutyltin in Clay Minerals", Environ.Sci.Technot. 27, 2606-2611.
- Kasaoka, S., Sakata, K., Tanaka, E., and Naitoh, R.(1984) "Design of Molecular-Sieve Carbons, Studies on The Adsorption of Various Dyes in The Liquid Phase", Inter. Chem. Eng., 24. 734-742.
- Mckay, G.(1984) "Two-Resistance Mass Transfer Models for The Adsorption of Dyestuffs from Solutions Using Activated Carbon", J. Chem. Tech. Biotechnol., 34A, 294-310.
- Mckay G., Allen S.J., McConvey I.F. and Waiters J.H. R.(1984) External mass transfer and homogeneous solid-phase diffusion during the adsorption of dyestuffs. Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.23, 221-226.
- Nassar, M.M., and Majdy, Y.II.(1997) "Removal of Different Basic Dyes From Aqueous Solutions by Adsorption on Palm-Fruit Bunch Particles", Chem.Eng.J., 66 223-239.
- Raymound, E.K., Dunald, F. (1984) "Encyclopaedia of chemical technology", 6, Wiley, New York.
- Rytwo G, Nir S, Crepsin M, Margulies L.(2000) "Adsorption and interactions of methyl green with montmorillonite and sepiolite", J Colloid and Interface Sci, 222, 12-19.
- Sabah, E. (1998). "Adsorption of amines onto sepiolite. Doctoral Dissertation", Osmangazi University.
- Turan, M., Çelik, M.S., (2003) "Regenerability of Turkish clinoptilolite for use in ammonia removal from drinking water", J. Water Supply Research and Technology-Aqua, 52(1), 59-66.
- Wang K., Furney, T.D., and Halway, M.C.(1995) "Modeling The HF Adsorption Process on Wood Chips in A Packed-Bed Reactor", Chem.Eng.Sci., 50, 2883-2897.
- William, A.R., Leonard, T.F. (1997) "Water and salt reuse in the dyehouse", Textile Chemist and Colorist, 29(4), 10-19.
- Wu, J., Eitman, M.A., and Law, S.E. (1998) "Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater" J. Environ. Engng., 12(3), 272-277.