KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAĞLI ATIK SUDAN YAĞI UZAKLAŞTIRMAK İÇİN DOĞAL FLOKÜLANT İLAVESİNİN İNCELENMESİ

ERKİN KOCAMAN

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAĞLI ATIK SUDAN YAĞI UZAKLAŞTIRMAK İÇİN DOĞAL FLOKÜLANT İLAVESİNİN İNCELENMESİ

ERKİN KOCAMAN

Doç. Dr. Meltem YILDIZ		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof. Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof. Dr. Dilek ANGIN		
Jüri Üyesi,	**Sakarya Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 28.06.2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmasında,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☒ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FLY-2022-2765 no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

Erkin KOCAMAN

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
☒ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....

Erkin KOCAMAN

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Atık su arıtımında mevcut proseslerde kullanılan organik maddelerin çevresel yükünü gidermek ancak muadili olan doğal bir malzeme kullanımıyla gerçekleştirilebilir. Petrol türevli atıklarla ilgilenen tesislerin mevcut proseslerini yenilemeden gerçekleştirebileceği atık su proses faaliyeti bu kapsamda amaç edinilmiştir. Doğal flokülantların sürece etkisi incelenmiş ve yeni bir kullanım alanı yaratılmıştır.

Bu tez çalışması Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FLY-2022-2765 no'lu proje kapsamında maddi destek alınarak gerçekleştirilmiştir. Verilen maddi destek için teşekkürlerimi borç bilirim.

Yağlı Atık Sudan Yağı Uzaklaştırmak için Doğal Flokülant Etkisinin İnceleme konusunda bana çalışma fırsatı veren değerli hocam Doç. Dr. Meltem YILDIZ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen aileme sonsuz minnet duygularımı sunarım.

Haziran – 2022 Erkin KOCAMAN

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 5
2.1. Atık Su Arıtma Prosesi 5
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 10
3.1. PAM Flokülant Çalışmaları 10
3.2. Nişasta Flokülant Çalışmaları 16
3.3. Graft Özellikli Flokülant Çalışmaları 19
4. DENEYSEL METOD 23
4.1. Sintine Suyunun Karakterizasyonu 23
4.2. Flokülant Etkisi 24
4.3. pH Etkisi 26
4.4. Dozajlama Miktarı Etkisi 26
4.5. Sıcaklık Etkisi 27
4.6. Analiz Yöntemleri 27
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 28
5.1. pH Etki Sonuçları 28
5.2. Dozaj Etki Sonuçları 40
5.3. Sıcaklık Etki Sonuçları 50
5.4. Flokülant Etki Sonuçları 57
5.5. Flokülantların Karakter Analizleri 58
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 63
KAYNAKLAR 69
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 72
ÖZGEÇMİŞ 73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Gemi Atık Suyu Arıtma Prosesi 5
Şekil 3.1. PAM ve Nişasta kullanımının farklı pH aralıklarındaki flok çapları 12
Şekil 3.2. PAM ve Nişasta kullanımının farklı pH aralıklarındaki bulanıklık üzerindeki etkisi 12
Şekil 3.3. Katyonik PAM'ın bulanıklık ve yağ uzaklaştırma verimliliği üzerinde pH etkisi 13
Şekil 3.4. Katyonik PAM'ın bulanıklık ve yağ uzaklaştırma verimliliği üzerinde bekleme süresi etkisi 14
Şekil 3.5. Hızlı karıştırmanın etkisi 14
Şekil 3.6. Dozaj etkisi 15
Şekil 3.7. Amilopektin yapısı 17
Şekil 4.1. Sintine Suyu 23
Şekil 5.2. pH 7 ortamında PAM ile çalışılan flokülasyon 29
Şekil 5.3. pH 8,5 ortamında PAM ile çalışılan flokülasyon 30
Şekil 5.4. Sırayla pH 5,5 – 7 ve 8,5 ortamlarında PAM ile çalışılan flokülasyon 30
Şekil 5.5. pH 5,5 ortamında Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon 32
Şekil 5.6. pH 7 ortamında Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon 32
Şekil 5.7. pH 8,5 ortamında Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon 33
Şekil 5.8. Sırayla pH 5,5 – 7 ve 8,5 ortamlarında Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon 33
Şekil 5.9. pH 5,5 ortamında Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon 35
Şekil 5.10. pH 7 ortamında Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon 35
Şekil 5.11. pH 8,5 ortamında Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon 36
Şekil 5.12. Sırayla 5,5 – 7 ve 8,5 pH ortamınlarında Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon 36
Şekil 5.13. pH 5,5 ortamında graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon 38
Şekil 5.14. pH 7 ortamında graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon 38
Şekil 5.15. pH 8,5 ortamında graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon 39
Şekil 5.16. Sırayla pH 5,5 – 7 ve 8,5 ortamlarında graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon 39
Şekil 5.17. 10 ml PAM ile çalışılan flokülasyon 41
Şekil 5.18. 25 ml PAM ile çalışılan flokülasyon 42
Şekil 5.19. 10 ml Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon 43
Şekil 5.20. 15 ml Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon 43
Şekil 5.21. 25 ml Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon 44
Şekil 5.22. Sırayla 10-15 ve 25 ml Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon 44
Şekil 5.23. 10 ml Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon 45
Şekil 5.24. 15 ml Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon 46
Şekil 5.25. 25 ml Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon 46
Şekil 5.26. Sırayla 10 ml 15 ml ve 25 ml Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon 47
Şekil 5.27. 10 ml graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon 48
Şekil 5.28. 15 ml graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon 49
Şekil 5.29. 25 ml graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon 49
Şekil 5.30. Sırayla 10 ml,15 ml ve 25 ml graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon 50

Şekil 5.31. 40ºC de PAM ile çalışılan flokülasyon 51
Şekil 5.32. 60ºC de PAM ile çalışılan flokülasyon 52
Şekil 5.33. 40ºC'de Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon 53
Şekil 5.34. 60ºC'de Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon 53
Şekil 5.35. 40ºC'de Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon 54
Şekil 5.36. 60ºC'de Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon 55
Şekil 5.37. 40ºC'de graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon 56
Şekil 5.38. 60ºC'de graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon 56
Şekil 5.39. Aynı koşullarda sırasıyla PAM, Modifiye Nişasta, Prejel Nişasta ve Nişasta Graft Akrilamid flokülantlarının çökme sonrası etkisi 58
Şekil 5.40. PAM'a ait SEM görüntüsü 59
Şekil 5.41. Modifiye Nişastaya ait SEM görüntüsü 59
Şekil 5.42. Prejel Nişastaya ait SEM görüntüsü 60
Şekil 5.43. Nişasta graft akrilamide ait SEM görüntüsü 60
Şekil 5.44. Sırasıyla Prejel Nişasta, PAM, Modifiye Nişasta ve Nişasta Graft Akrilamid flokülantlarının FTIR sonuçları 61

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. İSKİ Deşarj Kriterleri 8
Tablo 3.1. PAM ile yapılan çalışmaların sonuçları..... 16
Tablo 3.2. Nişasta ile gerçekleştirilen atık su arıtma çalışmaları ve sonuçları..... 18
Tablo 3.3. Nişasta ile graftlanan PAM'ın atık su arıtma çalışmaları ve sonuçları 22
Tablo 4.1. Sintine suyu karakterizasyonu 23
Tablo 5.1. pH 5,5 – 7 ve 8,5 ortamlarında PAM ile çalışılan flokülasyon analizleri..... 31
Tablo 5.2. pH 5,5 – 7 ve 8,5 ortamlarında Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri 34
Tablo 5.3. pH 5,5 – 7 ve 8,5 ortamlarında Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri 37
Tablo 5.4. 5,5 – 7 ve 8,5 pH ortamında graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri 39
Tablo 5.5. 10-15 ve 25 ml PAM ile çalışılan flokülasyon analizleri 42
Tablo 5.6. Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri 44
Tablo 5.7. 10 ml 15 ml ve 25 ml Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri..... 47
Tablo 5.8. 10 ml, 15 ml ve 25 ml graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri..... 50
Tablo 5.9. 25,40 ve 60 ºC PAM ile çalışılan flokülasyon analizleri..... 52
Tablo 5.10. 25,40 ve 60 ºC Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri 54
Tablo 5.11. 25,40 ve 60 ºC Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri..... 55
Tablo 5.12. 25,40 ve 60 ºC graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri..... 57
Tablo 5.13. Flokülant etki değerlendirmesi..... 58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

API	: American Petroleum Institute (Amerikan Petrol Enstitüsü)
Atm	: Atmosfer basıncı
Kg	: Kilogram
L	: Litre
mg	: Miligram
nm	: Nanometre
NTU	: Nephelometric Turbidity Unit (Nefelometrik Bulanıklık Birimi)
^{o}C	: Santigrad derece
RPM	: Revolutions Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
S	: Saniye
UV	: Ultraviyole

Kısaltmalar

AKM	: Askıda Katı Madde
COD	: Chemical Oxygen Demand (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)
CPAM	: Katyonik Poliakrilamid
CS	: Katyonik Nişasta
DSC	: Differential Scanning Calorimetry(Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GO	: Grafen Oksit
İSKİ	: İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi
İSTAÇ	: İstanbul Çevre Yönetimi Sanayi ve Ticaret AŞ
MARPOL	: Marine Pollution
PA	: Poliamin
PAA	: Poliakrilikasit
PAC	: Polialüminyumklorür
PAM	: Poliakrilamid
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TG	: Thermogravimetric
XRD	: X-Ray Diffraction (X-ışını Difraksiyon)

YAĞLI ATIK SUDAN YAĞI UZAKLAŞTIRMAK İÇİN DOĞAL FLOKÜLANT İLAVESİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Petrol türevli atıkların (yağ) suya karışması nedeniyle oluşan kirlilik çeşitli arıtma teknikleri yardımıyla uzaklaştırılmaktadır. Gemi atıklarının arıtılması ile ilgilenen tesislerde yaygın kullanılan proses sedimantasyon işlemli çöktürme prosesidir. Yağ içerikli atık sular genellikle gemilerde sintine tanklarında birikmektedir. Yük gemilerinin kargo tanklarının ve yakıt depolarının temizliğiyle ortaya çıkan yağ içerikli sularda bu kapsamda değerlendirilebilir. Gemilerden kaynaklı kirlikleri uzaklaştırmakla görevli tesislerse, petrol türevli atıkları geri kazanmak ve gemilerde oluşan atık suyu arıtma amaçlı kurulmuşlardır. Yağ içerikli atıklar içerikteki yağ miktarına göre susuzlaştırma veya atık su arıtma proseslerine yönlendirilmektedirler. Yağ içerikli atık suyun arıtımı koagülasyon, nötralizasyon ve flokülasyon prosesiyle 3 aşamada gerçekleştirilmektedir. Su arıtımı için işleyen proseste her 3 aşamada da çevre yükü oluşturan kimyasallar kullanılmaktadır. Bu çalışmada flokülasyon olarak kullanılan ancak içme suyu ve su içi canlılar için tehlike oluşturmasına rağmen literatürde yapılan çalışmalarda en verimli flokülant olan poliakrilamide (PAM) alternatif yağlı atık sudan yağı uzaklaştırma etkinliği olan doğal flokülant araştırılmıştır. Muadili pek çok flokülant olan PAM yerine nişasta ile çalışılmıştır. Nişastaya modifikasyon, prejel ve graft yöntemleriyle flokülant özelliği kazandırılarak flokülasyon sonuçları incelenmiştir. Birlikte değerlendirme yağ ve gres tayini, kimyasal oksijen ihtiyacı, askıda katı madde ve bulanıklık analizleri ile yapılmıştır. Flokülant etkisi, pH koşullarının etkisi, dozaj miktarları ve sıcaklık parametreleriyle atık sudan yağ içeriği ve kirlilik giderimi performansları değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelime: Atık Su Arıtma, Flokülasyon, Modifiye Nişasta, Prejel Nişasta, Sintine Suyu.

INVESTIGATION OF NATURAL FLOCCULANT ADDITION TO REMOVE OIL FROM OILY WASTE WATER

ABSTRACT

Pollution caused by the mixing of petroleum-derived wastes (oil) with water is removed with the help of various treatment techniques. The commonly used process in facilities dealing with the treatment of ship waste is the sedimentation process. Oil-containing wastewater is generally collected in bilge tanks on ships. Oil-containing waters produced by the cleaning of cargo tanks and fuel tanks of cargo ships can be evaluated within this scope. The facilities responsible for removing the pollution originating from the ships were established to recycle the petroleum-derived wastes and to treat the wastewater generated on the ships. Oil-containing wastes are directed to dewatering or wastewater treatment processes according to the amount of oil in the content. The treatment of oil-containing wastewater is carried out in 3 stages coagulation, neutralization, and flocculation processes. Chemicals that create an environmental burden are used in all 3 stages of the process of water treatment. In this study, natural flocculants that are alternative to polyacrylamide (PAM), which is the most efficient flocculant in the literature, has been investigated, as PAM poses a danger to drinking water and aquatic organisms. It has been studied with starch instead of PAM, which is the equivalent of many flocculants. Flocculant properties were given to starch by modification, pregel, and graft methods, and flocculation results were examined. Co-evaluation was made with oil and grease determination, chemical oxygen demand, suspended solids, and turbidity analyses. Oil content and pollution removal performances from wastewater were evaluated with flocculant effect, the effect of pH conditions, dosage amounts, and temperature parameters.

Keywords: Wastewater Treatment, Flocculation, Modified Starch, Pregel Starch, Bilgewater.

1. GİRİŞ

Denizlerde ulusal ve uluslararası boyutta ticaret önemli bir trafik ağı yaratmıştır. Deniz trafiğini nakliye, tur ve küçük ticari faaliyetler oluşturmaktadır. Bu faaliyetler gemi yakıtları ve gemi atıkları nedeniyle çevre açısından önemli bir yer tutmaktadır. Gemi kaynaklı deniz kirlenmeleri olumsuz deneyimler sonucunda kirlilik kaynağının ortadan kaldırılması amacıyla ülkeleri 1973 yılında MARPOL (Marine Pollution) sözleşmesini imzalamaya yöneltmiştir. 1978 yılında revize edilen bu sözleşme gemi kaynaklı atıkların nasıl saklanacağını ve nasıl bertaraf edileceğini düzenlemektedir. MARPOL 73/78 olarak ifade edilen gemilerden kaynaklanan kirliliğin önlemesi içerikli sözleşme 6 ek protokolden oluşmaktadır. Bunlar:

- EK I Petrolden Kaynaklanan Kirliliğin Önlenmesine Yönelik Yönetmelik (2 Ekim 1983 yılında yürürlüğe girmiştir)
- EK II Zehirli Sıvı Madde Atıklarına Yönelik Yönetmelik (2 Ekim 1983 yılında yürürlüğe girmiştir)
- EK III Ambalajlı Taşınan Zehirli Kimyasalların Neden Olacağı Kirlenmenin Önlenmesine Dair Yönetmelik (1 Ekim 1992 yılında yürürlüğe girmiştir)
- EK IV Gemi Pis Su Atıklarına Yönelik Yönetmelik (27 Eylül 2003 yılında yürürlüğe girmiştir)
- EK V Çöp Atıklarına Dair Yönetmelik (31 Aralık 1988 yılında yürürlüğe girmiştir)
- EK VI Gemi Baca Gazlarından Oluşan Kirliliğin Önlenmesine Dair Yönetmelik (19 Mayıs 2005 yılında yürürlüğe girmiştir) (URL-1).

Marpol 73/78, 6 ek protokol olarak düzenlediği yönetmelikler dahilindeki atıklar, limanlarda bulunan arıtma tesislerine, bağlı bulundukları şehirlerdeki endüstriyel atık bertaraf tesislerine ve su arıtma tesislerine yönlendirilmektedir.

Marpol 73/78 kapsamındaki EK I protokolünün düzenlenmesine neden olan petrol türevli atıklar bu çalışmanın kapsamında değerlendirilmektedir. Ülkemizde Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından belirlenen yönetmelikte EK I atıkları atık yağ, sintine, slop, sludge, kirli balast olarak ele alınmaktadır.

EK I protokolünde bahsi geçen atıklar, limanlarda bulunan Gemi Atıkları ile ilgilenen ilgili tesislere arıtma ve geri dönüşüm için transfer edilir. Yük gemilerinin kargo yüklerine ait olan ve slop adı verilen petrol türevli atıklar susuzlaştırma işlemi sonrası yeniden değerlendirmek amacıyla ilgili geri kazanım tesislerine yönlendirilir. Gemilerin yakıt tanklarında biriken sludge adı verilen atıklar hiçbir işlem görmeyerek gemi atıklarıyla ilgilenen tesislerde toplanılıp bu atığı bertaraf edebilecek tesislere yönlendirilmektedir. Gemi makinelerinden kaynaklanan atık yağlar, Marpol 73/78 yönergelerine bağlı kalınarak ilgili Çevre Mevzuatı gereğince uygun geri kazanım işletmelerine yönlendirilmesi süreci izlenir.

Tesise yönlendirilmesi zorunlu bir başka atıksa sintine adı verilen atıklardır. Gemilerin makine ve yardımcı makine alt tankları, koferdamlar, ambarlar veya benzer bölümlerinde oluşan sızıntı su ve yağlı atık sular sintineyi oluşturmaktadır. Sintine atıklarında petrol türevli atık miktarı çok az miktarda bulunmaktadır. Ülkemizde sintine suyu, gemi atıklarıyla ilgilenen tesislerde önce susuzlaştırma işlemine daha sonra da sludge atıklarla birlikte uygun bertaraf tesislerine yönlendirilmektedir.

Sintine atıklarında hacimce az miktarda bulunan atık yağ için susuzlaştırma prosesi ısıtma ve gravite farkıyla ayırma olarak özetlenebilir. Ancak mevcut proseslerde gerçekleştirilen az miktardaki atık yağ susuzlaştırma işlemi ilgili gemi atık tesisleri için ekonomik bir süreç yaratmamaktadır. Ekonomik olmayan bu süreç, sintine suyunun sabit bir atık oranına ve sabit bir atık çeşidine bağlı olmaması gerekçesiyle yapılan ısıtma işlemiyle yürütülmektedir. Ayrılan yağlı içerik sludge atıkla birlikte bertaraf edilmektedir. Yağsız su ise atık su arıtma proseslerinde ön arıtma ya da arıtma işlemine tabii tutulmaktadır. Bu işlem genellikle ön arıtma prosesleri olan koagülasyon, nötralizasyon ve flokülasyon süreçlerini izlemektedir. Ön arıtma sonrası uygun deşarj kriteri yakalanırsa arıtılmış su tekrar arıtması yapılmak üzere ilgili su arıtma tesislerine yönlendirilmektedir. Ön arıtma yerine deniz deşarjı olarak adlandırılan tamamen uygun değerlerle arıtma yapılıp, arıtılmış suyun denize deşarjını sağlayabilen arıtma işlemi de gerçekleştirilmektedir.

Sintine suyu adı verilen atıkta bulunan yağ içeriğini uzaklaştırmanın ısıtma işlemi dışında çeşitli fiziksel ve kimyasal ayırma yöntemleri de bulunmaktadır. Ancak mevcut tesis

tasarımları dışına çıkmak yüksek ekonomik maliyetler yaratacağından en ekonomik yöntem ticari işletme açışından düşünülmelidir.

Sintine suyunun yağ içeriği ayrıldıktan sonra kalan su, su arıtma proseslerinde işlem görerek uygun deşarj kriterlerine ulaşılınca deşarj edilebilmektedir. Bu proses değerlendirildiğinde sintine suyundaki yağ içeriğini uzaklaştırmak için ısıtma proseslerine yönlendirmeden atık su arıtma prosesine yönlendirerek yağ uzaklaştırma işlemi gerçekleştirilebilir. Atık su arıtma tesislerinde kullanılan sedimantasyon yöntemi öncesinde koagülasyon, nötralizasyon ve flokülasyon işlemleriyle çökme öncesi topaklar oluşturulmaktadır. Oluşturulan topakların sedimantasyon havuzunda çökmesi sağlanmaktadır. Böyle çöken floklar çamur oluşturur ve yağ içerikli bu çamur sludge atıklarda izlenen bertaraf yöntemine benzer ilgili tesislere yönlendirilebilir.

Ön arıtma işleminden koagülasyon işlemi için genellikle PAC adı verilen poli alüminyum klorür kimyasalı kullanılmaktadır. Koagülasyon sonrası uygun floklaşmayı sağlayabilmek içinse nötralizasyon işlemine gerek duyulmaktadır. Nötralizasyon sürecinde genellikle kireç kullanılır ve pH değeri floklaşma için istenilen aralığa getirilir. Devamında flokülasyon sürecine geçirilir ve bu işlem genellikle PAM adı verilen Poli Akrilamid ile devam ettirilir. Uygun flok oluşumu sonrası proses niteliğine göre sedimantasyon süreci için çökelme havuzlarında bekletilerek oluşan flokların çökmesi sağlanır.

Yağlı atık sudan yağı uzaklaştırma performansı, literatürde doz miktarı ve yağ uzaklaşma oranı göz önünde bulundurulduğunda en verimli sonucun PAM flokülantı ile alındığı belirtilmiştir. Fakat iş güvenliği ve oluşturduğu çamurun etkisi değerlendirildiğinde olumlu bir etkiden söz etmek mümkün değildir. PAM'lı çamurlar, biyobozunur bir yapıda değildir (Bolto ve Gregory,2007). Ayrıca her ne kadar ilgili tesis çalışanlarının Kişisel Koruyucu Ekipmanları olsa da PAM pratik bir kullanım sahası oluşturmamaktadır.

Belirtilen gerekçelerle doğal ve coğrafi koşullara da uygun olarak kolay edinilebilen flokülantlara yönelimi arttırmıştır. Kitin, kitosan, nişasta, selüloz, pektin gibi doğal flokülantlar ve koagülantlar üzerinde ticari amaçlı, atık su çeşidine göre geniş spektrumlu çalışmalarla da geliştirilmektedir.

Doğal flokülantların ve koagülantların en önemli özellikleri kolay bulunabilir, ekonomik ve mevcut kullanılan kimyasallar gibi atık etkisi bırakmamalarıdır. Ancak mevcut kullanılan kimyasallara göre iyi bir performans yakalanamamıştır. Bu çalışmalar graft teknolojisine yönlendirmiş ve doğal ve kimyasal maddeler birbirleri içinde graftlanarak daha az kirlilik yaratması amaçlanmıştır. Fakat her ne kadar daha az atık ve kirlilik amaçlansa da bu durumları ortadan kaldırmadığı gibi graft teknolojisi ek bir mali yük getirmektedir.

Bu çalışma da doğal flokülant olan nişastanın farklı hazırlanma reçeteleri olan modifiye ve yarı jelatinize özelliklerinin sintine suyuna olan etkisine odaklanılmıştır. Gemi atıklarından sintine suyunda bulunan yağlı atık nişasta ile uzaklaştırılmak ve mevcut performansı ölçülmek istenmektedir. Nişastaya flokülant özellikleri kazandırılarak PAM ile karşılaştırılmak istenmektedir.

Nişasta, doğal flokülant özelliğine sahip, coğrafi koşullar nedeniyle kolay bulunabilir ve ekonomik olması nedeniyle tercih edilmiştir. Ayrıca çalışmanın deneysel metot başlığında değinileceği gibi literatür araştırmasında odak noktası yağlı atık su üzerindeki etkisi değildir. Aynı zamanda sintine suyu içinde yer alan tuvalet suyu, evsel atık su, tank temizliği ve korozyonu nedeniyle su içinde yer alan metal kirlilik etkileri ve kimyasal, sabun, deterjan gibi başka kirlilik etkileri de düşünülerek askıda katı madde, bulanıklık, kimyasal oksijen ihtiyacı ve yağ-gres sonuçlarına odaklanılmıştır.

Nişastanın Sintine suyuna olan flokülant etkisi mevcut atık suda kullanılan PAM ile karşılaştırma olanağı sunmaktadır. Mevcut kullanım sahası için ekonomik değerlendirme, verimlilik değerlendirmesi ve çevre değerlendirmesi yapılması amaçlanmaktadır. Atık su proseslerinde kullanılan ekipman değişikliğinin maliyet açısından önemli bir etki yaratacağı düşünülerek ticari sahada ekipman değişikliği düşünülmeden nispeten daha ekonomik bir çözüm yoluna gidilmek istenmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

Gemi Atıkları Arıtma iki ana prosese ayrılmaktadır. İlki yağlı atığın sudan ayrılma süreci olan susuzlaştırma prosesi, ikincisi ise yağdan ayrılan su ve diğer atık suların deşarj edilmesini sağlayan atık su arıtma prosesidir. Çalışma kapsamı atık su arıtma prosesleriyle ilgili olarak flokülant gelişimidir. Flokülasyon süreci gemi atıklarıyla ilgilenen tesislerde kullanılan atık su arıtma prosesinin en önemli ve son adımıdır.

Flokülasyon, topaklaşma sağlayarak suda kirlilik yaratan maddeleri uzaklaştırma yöntemidir. Flokülasyon öncesi atık suyun uygun koşulları sağlaması gerekmektedir. Bu koşulların ne olduğunu öğrenebilmek ve süreci geliştirebilmek için gemi atıklarıyla ilgili tesislerde yapılan atık su arıtma proseslerine bu başlıkta değinilmiştir.

2.1. Atık Su Arıtma Prosesi

Gemi atıklarıyla ilgilenen Türkiye'nin çevre alanında en büyük şirketinden biri olan, İstanbul Büyükşehir Belediyesi iştiraki İstanbul Çevre Yönetimi Sanayi ve Ticaret AŞ'ye (İSTAÇ) ait Gemi Atıkları Toplama ve İşleme Şefliği çalışmada proses incelemesi ve geliştirmesi için model olmuştur. Özetlenen prosesler ve çalışma İSTAÇ Gemi Atıkları Toplama ve Arıtma tesisi kaynakları baz alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1. Gemi Atık Suyu Arıtma Prosesi

Atık olarak susuzlaştırma işlemi sonrası ayrılan sulu karışım ve diğer sulu atık karışımlar Şekil 2.1.'de İSTAÇ'a bağlı Gemi Atıkları Arıtma Tesisi'ne ait proses akım şeması gibi işlem yolu izlemektedir. Bu proseste ilgili şehir arıtma şebekesinin belirlemiş olduğu atık deşarj kriterlerine göre arıtılıp uygun değerler yakalandığında deşarj edilmektedir.

Tesise kabul edilen ve aracı gemilerin getirdiği atık su öncelikle uygun besleme tankına alınmaktadır. Gelen atık petrol türevli atık ve diğer sıvı atıklar karışmış olduğundan dolayı farklı süreçler yönetilecektir. Gemi tanklarında karışık halde bulunan petrol türevli atık ve diğer sıvı atık karışımı yoğunluk farkından dolayı ayrışma yaşayacaktır. Bu yüzden gemi tank seviyesinin alt kısmında sulu karışım üst kısmında ise petrol türevli atığın toplanması beklenir. Böylece atık tesise yönlendirilirken sulu karışım ve yağ manuel kontrolle tespit edilip farklı depolama tanklarına geçişleri yapılmaktadır. Burada atık su ile ilgilenileceğinden atık suya ait depolama tankı olan besleme tankına atık su alımı gerçekleştirilmektedir. İşlem tamamlandığında sulu karışım besleme tankından atık su arıtma prosesine yönlendirilir.

Besleme Tankında bekletilen atık su, ilk olarak sıyırıcı ile API (American Petroleum Instute) yöntemi olan gravite farkından yararlanılıp su üzerinde kalan yağın ayrıştırılması sağlanmaktadır. Bu işlem yağı sudan tamamen uzaklaştırmamaktadır.

Kalan su, içerisinde atık alımı ve gemi tank temizliğinde kullanılan çözücüler nedeniyle dolayı başka kimyasallarda içermektedir. Bu nedenle su arıtma proseslerine yönlendirilmektedir. Burada ilk olarak PAC adı verilen poli alüminyum klorür beslenerek koagülasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu işlem sırasında kullanılan PAC'ın özelliği nedeniyle pH düşmektedir. Sonraki işlem nötralizasyon, flokülasyon ve sedimantasyon işlemi olacaktır. PAC, kullanılması sebebiyle PAC Tankı olarak adlandırılmıştır.

Floklaşma ve buna bağlı olarak sedimentasyon işlemi için uygun ortam koşulları nötralize edilmiş ortamdır. Bu yüzden PAC kimyasalı sonrası pH değerinin nötralize olması için kireç dozlanmaktadır.

Uygun pH değeri yakalandıktan sonra koagüle edilen su sedimantasyon öncesi flokülasyon tankına alınarak poliakriloamid çözeltisi dozlanır. Kullanılan Poliakriloamid

çözeltisi anyonik etkiye sahiptir. Proses tasarımı nedeniyle birikme işleminin aşağı yönlü olması beklenir ve bu yüzden anyonik Poliakriloamid kullanılır.

Çökelme işlemi sedimantasyon havuzunda gerçekleşir ve devamında temiz su savaklardan Deşarj tankına boşaltılır. Çöken malzeme ise filtre press prosesinde süzülerek bertaraf için toplanır. Flokülasyon sürecinin tamamlanarak çökme işleminin bu tankta gerçekleşmesi nedeniyle tank, "kimyasal durultucu tankı" olarak ilgili tesisçe benimsenmiş ve adlandırılmıştır.

Sedimantasyon havuzunda savaklardan ayrılan arıtılmış su Deşarj tankında toplanır. Burada Tablo 2.1'de belirtilen deşarj kriterlerine uygunluğu test edilir. Deşarj kriterlere uygun bulunması halinde deşarj edilir. Uygun bulunmaması halindeyse tesis kapasitesi göz önünde bulundurularak tekrar arıtma işlemi uygulanmak üzere sisteme geri beslenir.

Tablo 2.1'de belirtilen kriterlerden bazıları anlık test ile belirlenirken bazıları aylık kontrolle belirlenmektedir. Anlık test sonuçları pH, askıda katı madde ve kimyasal oksijen ihtiyacı parametreleridir. Aylık kontroller ise numune alma cihazıyla günlük numunelerin belli miktarlarda toplamıyla arıtılmış su kabında biriktirilir ve yağ-gres miktarı, ağır metal miktarı analizleri gerçekleştirilir.

Bu çalışmanın hedefleri arasında atık su arıtımında Avrupa ve Amerika'daki akrilamid kullanımının içme suyunda yasaklanmış olması (Lapointe ve Barbeau, 2019) nedeniyle doğal flokülant arayışı bulunmaktadır. Atık su özelliklerinin belirgin bir özellik taşımaması atık su arıtımını da zorlaştırmaktadır. Bu nedenle su için arıtılması zor kirlilik yaratıcıları üzerinde çalışmaların yapılarak atık su arıtmada doğal flokülantların etkisinin ölçülmesi önemli gelişmelere yol açacaktır. Su için önemli düzeyde kirlilik yaratan malzemelerden biri olan petrol türevli atıklar bu çalışmada değerlendirilmiştir. Petrol türevli atığın, pis su olarak adlandırılan evsel atık su ile karışarak gemilerde yer alan sintine tankında toplandığı sintine suyu, atık su deney örneği olarak seçilmiştir. Petrol türevli atığın gemi içinde evsel atıkla karıştığı sintine suyunun doğal flokülantlarla arıtılabilir olması sanayide ve gemi atıklarıyla ilgilenen lokal tesislerde çevreci ve verimli bir süreç yaratacağı değerlendirilmiş olup doğal flokülant kullanımının özendirileceği amaçlanmaktadır.

Tablo 2.1. İSKİ Deşarj Kriterleri (URL-2)

Parametre	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Ön Arıtma ve Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Sıcaklık (˚C)	50	50
pH	6-12	6-12
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	1000	600
Yağ-Gres (mg/L)	150	50
Sülfat mg/L	1700	1700
Toplam sülfür mg/L	2	2
Fenol mg/L	10	10
Toplam Fosfor mg/L	-	10
Arsenik mg/L	3	10
Toplam Siyanür mg/L	10	10
Toplam Kurşun mg/L	3	3
Toplam Kadminyum mg/L	2	2
Toplam Krom mg/L	5	5
Toplam Civa mg/L	0.2	0.2
Toplam Bakır mg/L	5	5
Toplam Nikel mg/L	5	5
Toplam Çinko mg/L	10	10
Cl^- (Klorür) mg/L	15000	-

Bir başka çalışma hedefi ise sintine suyunda bulunan petrol türevli atığın susuzlaştırarak geri kazanımının sağlanmasıdır. Ancak atık su içinde çok az miktarlarda yer alan petrol türevli atığın susuzlaştırılması önemli bir kaynak tüketimiyle sonuçlanmaktadır. Susuzlaştırma işlemi ısıtma ile gerçekleşirken enerji harcanmış olup ekonomik olarak ayrılan yağın harcanan enerjiyi karşılayabilecek bir nitelikte olmaması önemli bir proses değişim gerekçesini oluşturmaktadır. Atık su arıtma prosesinde oluşturulan sedimantasyon süreciyle az miktardaki yağın uzaklaştırılarak çamur içine hapsedilmesi de mümkündür. Biriken yağlı çamur atık bertaraf tesislerinde enerji kaynağı oluşturarak verimli ve efektif bir kullanım alanı oluşturmaktadır. PAM yağlı sudan yağ uzaklaştırmada verimli bir flokülanttır. Ancak çoğu durumda yüksek dozaj ve yağın niteliğine göre daha az etkin olduğu görülmektedir. Bu gerekçelerle hem arıtılacak su için kullanımının zararı olmayacak doğal bir flokülant gelişimi hem de atık sudan yağı uzaklaştırmada en verimli doğal flokülantın keşfi önem kazanmıştır.

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Poliakrilamid (PAM) ve nişastanın atık su arıtımında kullanıldığı bilinmektedir. Literatür araştırmasında PAM, nişasta ve graft özellikli flokülantın sadece yağlı atık su üzerindeki etkisine bakılmamıştır. Askıda Katı Madde, Kimyasal Oksijen İhtiyacı ve Yağ-Gres sonuçlarını değerlendirebilmek adına farklı atık sular üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Sintine suyu üzerinde olumlu bir sonuç en iyi etkiye sahip flokülant yapısı araştırılmaktadır. Alt başlıklarda PAM, Nişasta ve Nişasta graft PAM'ın atık sular üzerindeki etkileri değerlendirilmektedir.

3.1. PAM Flokülant Çalışmaları

Sentetik polimerik flokülantlar sınıfına giren PAM (Zhao ve arkadaşları ,2021), katyonik, noniyonik ve anyonik özellikleriyle kullanılmaktadır (Lee ve arkadaşları, 2014). Katyonik etkiye sahip PAM'ın etkinliği oluşturduğu flokların üst yüzeyde toplanmasını sağlamaktır. Anyonik etkiye sahip PAM ise katyonik PAM'ın tersine sedimantasyon prosesine uygun aşağı yönde çökme etkisi yaratmaktadır. Ancak bu özellikler stabil bir özellik olmamakla birlikte atık su içeriğine göre ters etki de gösterebilmektedir. Bu durumlarda PAM'ın atık su içeriğine bağlı yük yoğunluğu etkisi incelenmektedir.

Yağlı atık su arıtma proseslerinde ticari amaçlı kullanılan PAM'ın en fazla kullanılan çeşidi anyonik etkiye sahiptir. Tesis için tasarlanan proses genellikle sedimantasyon işlemidir ve beklenen flokların aşağı yönlü çökmesidir.

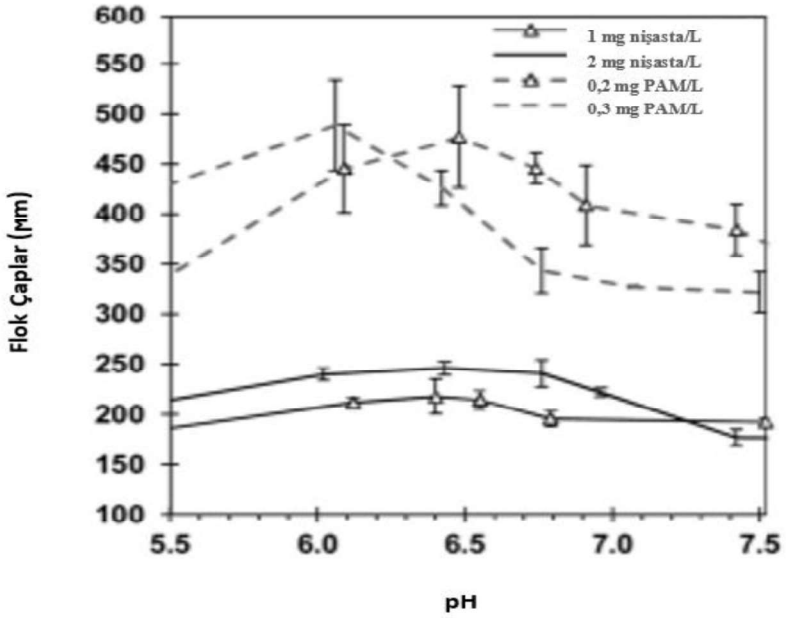
Genel olarak PAM gibi organik flokülantların kullanım tercihini oluşturan neden düşük dozlama yapılarak ön işlemde oluşturulan koagülantlar arasında daha fazla köprüleme performasına sahip olmasındandır. Doğal Polimerlerden daha iyi stabiliteye sahip olduğu açıklanmıştır. (Lapointe ve Barbeau 2020). Ancak daha az biyolojik parçalanıyor olmaları tehlikeli atık oluşturarak çevre için toksit etki yaratmaktadır (Lapointe ve Barbeau, 2020).

Lapointe ve Barbeau (2019) Avrupa'daki bazı ülkelerin içme suyu uygulamalarında PAM kullanımını yasakladığına değinmişlerdir. Avrupa ve Amerika standart verilerine göre akrilamid içerikli flokülantın kullanım limitinin sırasıyla 0,1 μg/L ve 0,5 μg/L olarak belirlendiğine bu nedenle sentetik poliakriamid kullanımının azaltılması ve ortadan

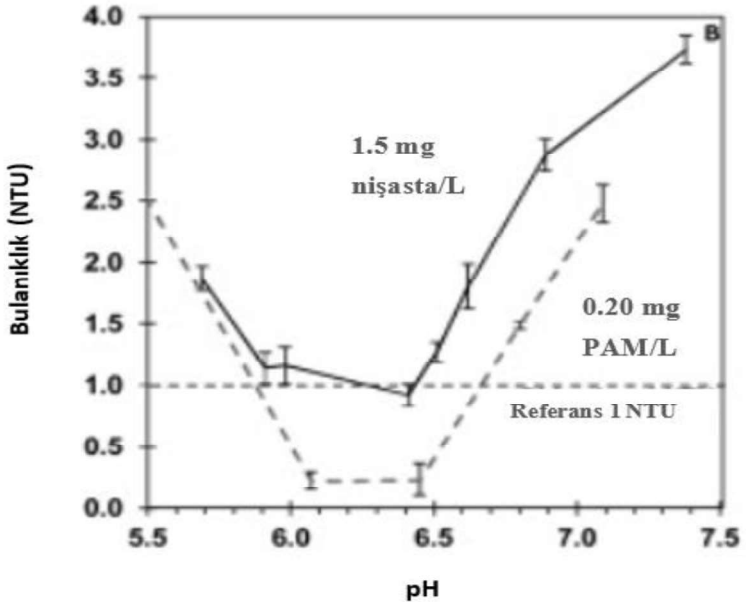
kaldırılmasına büyük ilgi duyulduğu özetlenmiştir. Flokülasyon işlemi yüzey suyu olarak adlandırılan bulanıklık değeri 6 ± 1 NTU; pH'ı 6.8 ± 0.1; 254 nm'de $0,25 \pm 0,1$ cm^{-1} UV absorbansı; 12,8 mg Ca^{2+}/L; 7,0 mg Cl^{-}/L; 6,5 mg SO_4^{2-}/L; 5,7 mg Na^{+}/L; 3.4 mg Mg^{2+}/L; 0.9 mg K^{+}/L; 0,2 mg Fe^{3+}/L içerikli suda kullanılmıştır. Demir içerikli bir koagülantla, koagülasyon ön işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı doz seçenekleriyle flokülantların yük yoğunlukları, Şekil 3.1' de görüldüğü gibi flok çapları ölçülmüş olup ortam koşulları da değerlendirmelerle birleştirilmiş ve optimize edilmiştir. Demir içerikli koagülantın kullanımı sonrası 0,3 mg/L PAM kullanımında 6-6,5 pH koşullarında en iyi flok çapına ulaşıldığını raporlanmıştır. 6-6,5 pH koşullarında 0,20 mg/L PAM'ın 1,5 mg/L nişastadan daha etkin olduğunu gözlemlenmiştir. Şekil 3.2'de 6,4 pH koşulunda 1 NTU'luk bulanıklık seviyesine düşürebilmek için 1,5 mg/L nişasta flokülantına ihtiyaç duyulduğu gösterilmiştir. Flokülasyon süresinin flokülasyon sonucu oluşan flok çaplarına etkisi 4 dakikalık zamanda 0,3 mg/L PAM için 500-600 µm iken 2 mg/L nişastada 300-400 µm arasında gözlenmiştir. 4 dakikalık bekleme süresi sonunda aynı miktarlardaki dozlamalar sonunda nişastanın 1 NTU'nun altına düşmediği rapor edilmiştir. 165 s^{-1}'lik hız gradiyentinin 1,5 mg/L nişastayla 0,6-0,7 NTU arasında ortalama bulanıklık değerine ulaşırken 0,2 mg/L PAM ile 0,3-0,4 NTU arasında değere ulaşılmıştır. 1 NTU'lık bulanıklık değerine 6,5 pH ortamında $300s^{-1}$'lik karıştırma hızıyla 12,5 mg/L demir içerikli koagülasyon ortamı sonrası 165 s^{-1}'lik hızla 8 dakikalık karıştırma sonrası ve 3 dakika bekleme süresi koşullarında 0,068 mg/L PAM ile ulaşılırken, bu değere nişastada ancak 1,86 mg/L'de ulaşıldığı gösterilmiştir. Çalışmanın hedefi doğal flokülant için daha uygun koşullar yaratabilmenin kombinasyonları değerlendirmektir. Ön işlem olan koagülasyon sürecini optimize etmenin nişastayla istenilen değerlere ulaşmak için önemli bir parametre değerlemesi olduğu sonucuna varılmıştır. Nişasta kullanımında uzun flokülasyon bekleme süresiyle 1 NTU bulanıklık seviyesine gelmiş olmasının gerekçesi olarak nişastanın uzun polimer zincir yapısı sahip olması gösterilmiştir.

Flokülasyon sürecinde ortamın asitlik, bazlık ve nötrolize etkisi önemli bir çalışma parametresidir. Yüksek asitlik ve alkalilik özelliği atık su arıtımında flokülasyon için uygun çalışma ortamı sağlamaz (Zhao ve ekibi, 2021). Atık suyun türü ve istenen çöktürmeye göre pH aralıkları değişmektedir. Gemi Atıklarıyla ilgilenen tesislerde bu işletme süreci genellikle 6-10 pH aralığındadır. Ancak bu özellik şehir arıtma

şebekelerine deşarj edilmesi beklenilen ön arıtma kriterlerine göre belirlenmektedir. Yağlı atık su arıtımında flokülasyon süreci eğer PAM ile yürütülmekteyse deşarj kriterlerinde yer alan pH aralığı ile çalışma koşuluna uygun pH aralığı birbirleriyle örtüşmektedir.

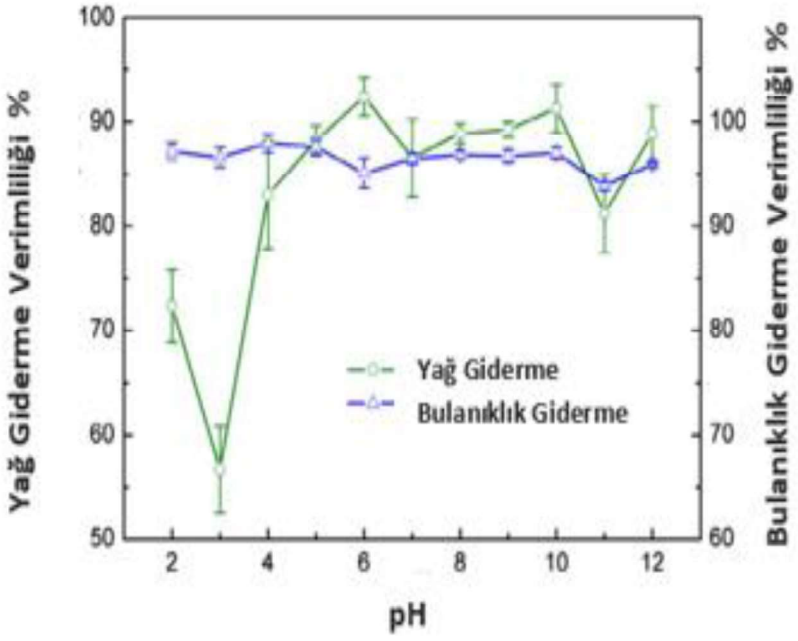


Şekil 3.1. PAM ve Nişasta kullanımının farklı pH aralıklarındaki flok çapları (Lapointe ve Barbeau,2019)

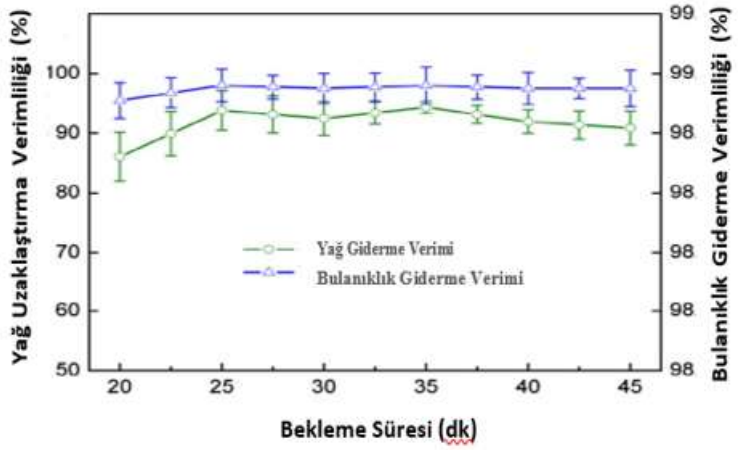


Şekil 3.2. PAM ve Nişasta kullanımının farklı pH aralıklarındaki bulanıklık üzerindeki etkisi (Lapointe ve Barbeau,2019)

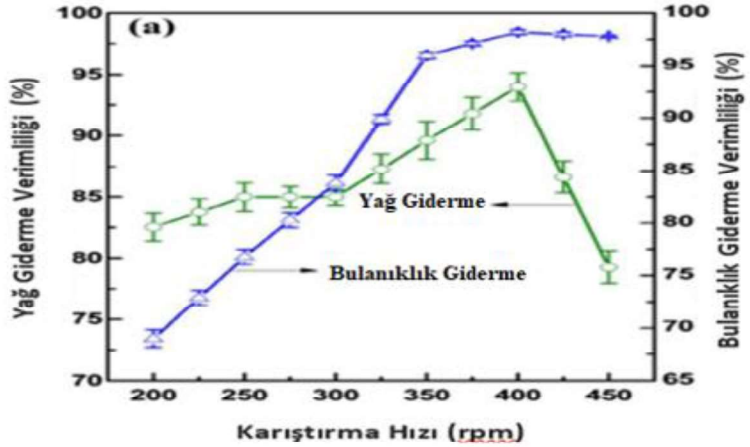
Ma ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada sintine suyuna yakın olan bir atık su üzerindeki pH etkisini incelemişlerdir. Çalışmada yağın yoğunluğu nedeniyle atık suda oluşan yağlı flokların uygun form ve ağırlığa ulaşmamaları nedeniyle su yüzüne çıktığı açıklanmıştır. Şekil 3.3.'de gösterildiği gibi uygun formu sağlayamayan pH çalışma aralığı 2-4 olarak belirtilmiştir. 2-4 pH çalışma aralığında yağ floklarının kuvvetinin elektrostatik itme ile sağlandığını, uygun bir flok ağırlığı oluşmaması ve yağlı flokların düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle su üstüne çıktığı belirtilmiştir. Artan ağırlığın pH aralığı 5-10 arası olarak belirlenmiş ve yağ giderme verimliliğinde de paralel şekilde artış gözlendiği bildirilmiştir. pH değeri 3 iken yapılan çalışmada yağ giderme verimliliği %56,7 iken pH değeri 6'da bu oran %92,4 olarak raporlanmıştır. Ayrıca çalışmada Şekil 3.4.'de özetlendiği gibi flok oluşumu ve çökme için bekleme süresinin etkisi de incelenmiş olup 20-45 dakika aralığındaki etki en iyi olarak raporlanmıştır. Bekleme süresi etkisi çalışmaları pH değeri 6-8 aralığında gerçekleştirilmiş olup 20. dakikada biraz düşük olan yağ giderme etkisi 45. dakikada neredeyse sabit bir verimlilik ölçümüyle sonuçlanmıştır. pH etkisinin bulanıklık giderme üzerindeki etkisi de incelenmiş olup 2-12 pH aralığında bulanıklık giderme üzerinde değişken bir etki gözlenmediğini bildirmişlerdir.



Şekil 3.3. Katyonik PAM'ın bulanıklık ve yağ uzaklaştırma verimliliği üzerinde pH etkisi (Ma,2018)



Şekil 3.4. Katyonik PAM'ın bulanıklık ve yağ uzaklaştırma verimliliği üzerinde bekleme süresi etkisi (Ma,2018)

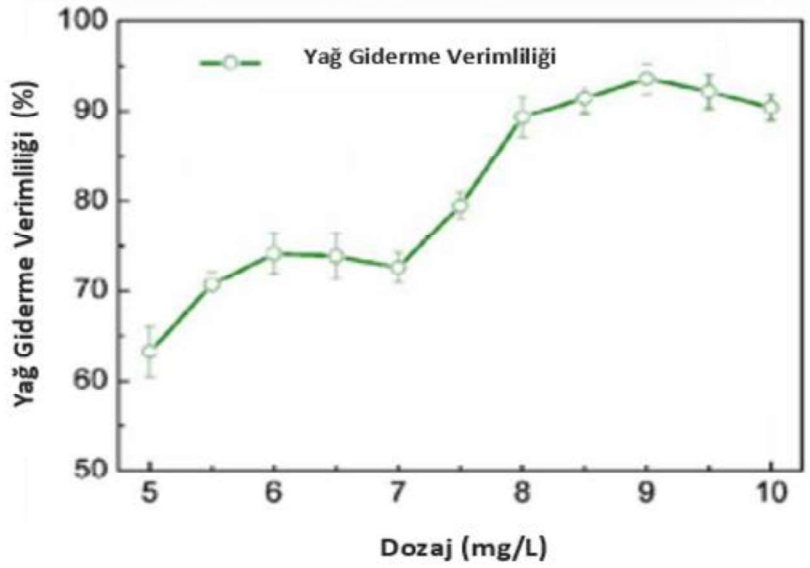


Şekil 3.5. Hızlı karıştırmanın etkisi (Ma,2018)

Ma ve çalışma arkadaşlarının (2018) yaptığı çalışmada 9 mg/L miktarda eklenen katyonik PAM'ın atık sudaki etkisi karıştırma hızıyla ölçülmüştür. Şekil 3.5.'de görüldüğü gibi karıştırma hızının etkisini incelemek için 200-400 rpm değerleri arasında yapılan incelemede 200 rpm karıştırma hızında %82,5 yağ giderme verimliği gözlenmişken 400 rpm de bu oran %93,9 olarak belirlenmiştir. Ancak 450 rpm karıştırma hızında flokların dağıldığı ve yağ giderme oranının karıştırma hızının 400 rpm üzerinde olmasıyla keskin bir şekilde azaldığı raporlanmıştır. 200-400 rpm karıştırma hızı aralığında ayrıca bulanıklık giderme oranı da incelenmiştir. Karıştırma hızının artmasıyla birlikte bulanıklık giderme oranında da artış gözlenmiştir. 450 rpm karıştırma hızına çıkıldığında ise yağ giderme oranının düşüyor olmasına rağmen bulanıklık giderme oranının etkilenmediği raporlanmıştır. Karıştırma hızıyla birlikte bekleme süresini de etki

parametresi olarak inceleyen çalışmada yüksek karıştırma hızı aralığı olarak tarif edilen 200-400 rpm aralığındaki çalışmada 25 dakikalık zamanda %87,7 olan yağ giderme verimliliğinin 35. dakikada %94,5'lik bir orana ulaştığı gözlemlenmiştir. 35 dakika üzerinde bekleme süresinde yağ giderme verimliliği artmış olsa da yağın stabilitesinin düştüğü gözlenerek raporlanmıştır. Bekleme süresi ve karıştırma hızının bulanıklık giderme üzerindeki etkisinin incelemesinde 25-35 dakikalarında hızlı artışla bulanıklığın kaybolduğu gözlenmiştir. Uzun süreli hızlı karıştırma nedeniyle stabilite bozulması ve ince yağ moleküllerinin dağılması gözlenmiştir. Bu yüzden düşük karıştırma hızlarında güçlü flok oluşumunun sağlanacağı vurgulanmıştır.

Yağlı atık su üzerinde emülsiye halde bulunan yağ parçalarına dair gözlem yapılmış ve dozlama miktarlarına göre flok oluşumu ve çökme Ma ve çalışma arkadaşları (2018) tarafından incelenmiştir. 5-10 mg/L arasındaki dozlama miktarları ile yapılan çalışmada optimal dozlama miktarı 9 mg/L %93,6'lık yağ giderme oranıyla raporlanmıştır (Şekil 3.6.). Dozlama miktarı arttıkça küçük koagülantlar arasındaki elektrostatik itme kademeli olarak artmış olduğu gözlenmiştir. Bu da koagülantların floklaşması ve çökelme için yeterli ağırlığa sahip daha büyük flokların meydana gelmesiyle sonuçlanmıştır. Yeterli miktardaki dozlama atık yağlı su içeriğindeki kirlilik miktarıyla orantılıdır. Flokülasyon öncesi işlem olarak koagülasyon ve nötralizasyon sonucu ne kadar koagülant oluşmuşsa o oranda PAM katılmasıyla değişen bir özelliğe sahip olduğu bilinmektedir.



Şekil 3.6. Dozaj etkisi (Ma, 2018)

Shua ve çalışma arkadaşları (2020) gerçekleştirdikleri çalışmada drenaj sonrası çıkan yağlı atık suyun arıtımı için Poliamin (PA), polialüminyumklorür (PAC) koagülantlarıyla birlikte kullanılan katyonik yapıdaki PAM'ın yağ giderme verimliliği ve bulanıklık giderme verimliliğini izlemişlerdir. %20-30 ve 40 PAM içerikli çözelti halindeki karışımla beraber, PA ve PAC koagülantlarının kombinasyonlarıyla birlikte çalışılmıştır. Çalışmada PA ile %40 PAM içerikli Katyonik PAM karışımının %90 yağ ve %85 yağ askıda katı madde uzaklaştırdığı rapor edilmiştir. Çalışmada yağ içerikli atık su üzerinde en verimli yağ ve askıda katı madde giderme oranına sahip olduğu tespit edilen PA ve Katyonik PAM karışımının optimal dozaj değerleri de izlenmiştir. Optimal dozaj değerleri için atık su içinde bulunan yağ miktarı da etkin olmakla birlikte çalışmada yüksek yağ içerikli (yağ miktarı 665 mg/L; bulanıklık 1000 NTU) ve düşük yağ içerikli (yağ miktarı 126 mg/L; bulanıklık 303 NTU) olarak belirtilen iki ayrı atık su üzerinde çalışılmıştır. Yüksek yağ içerikli atık su için 60 mg/L PA-PAC ve 30 mg/L Katyonik PAM flokülantı optimal doz miktarları olarak belirtilmiştir. Düşük yağ içerikli atık su içinse 20 mg/L PA-PAC ve 15 mg/L değerleri optimal değerler olarak belirlenmiştir.

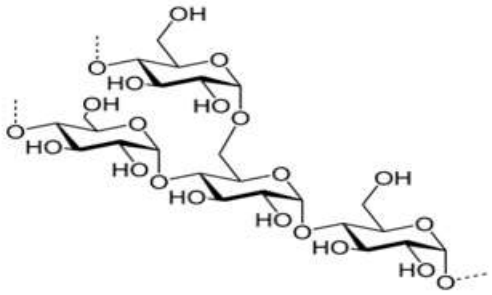
Tablo 3.1. PAM ile yapılan çalışmaların sonuçları

Flokülant	**Atık Su Cinsi**	**pH**	**Doz Miktarı**	**Bekleme Süresi**	**Bulanıklık Giderme Oranı**	**Yağ Giderme Oranı**	**Yazarlar**
PAM	Yüzey Suyu	6-6,5	0,2 mg/L	3 dk.	> %91,6	-	Lapointe, ve Barbeau, 2019
Katyonik PAM	Yağlı Atık Su	6	9 mg/L	35 dk.	~%90	%92,4	Ma ve arkadaşları (2018)
Katyonik PAM	Yağlı Atık Su	7-8	30 mg/L	-	-	%90	Shua ve arkadaşları (2020)

3.2. Nişasta Flokülant Çalışmaları

Doğal flokülantlardan olan nişasta diğer flokülantlardan farklı olarak kolay temini ve düşük maliyeti nedeniyle tercih edilebilir. Nişasta ayrıca kitin, glikojen ve selüloz gibi bir polisakkarittir. Polisakkaritlerin en önemli özellikleri doğada kolay bulunabilirlikleridir.

Nişastanın polimer yapısı amiloz ve amilopektinden oluşmaktadır. Amilopektin incelendiğinde (Şekil 3.7.) PAM ve PAA (poliakrilikasit) gibi sentetik flokülantlardan daha dallı bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir (Lapointe ve Barbeau, 2020). Amiloz, amilopektinden (10^4-10^5 g/mol) daha düşük moleküler ağırlığa sahiptir ve daha doğrusal bir yapı özelliğindedir. Ancak Vanier ve çalışma arkadaşları (2017) 10^6 g/mol'lük daha yüksek molekül ağırlığına sahip amilozu rapor etmişlerdir. Rapor edilen amiloz ağırlığına nişastanın modifikasyonu ile ulaşılmaktadır.



Şekil 3.7. Amilopektin yapısı (Lapointe,2020)

Nişasta suda çözünmeyen bir yapıya sahiptir. Bu nedenle doğal yapısıyla flokülant özelliği taşımamaktadır. Yarı jelatinize işlemi ve modifikasyon işlemiyle flokülant olarak kullanılabilir bir özellik kazanmaktadır. Bu özelliklerle ilgili çeşitli sentezleme yöntemleri literatürde fazla sayıda yer almaktadır.

Düşük molekül ağırlığının flokülasyona etki ettiği pek çok çalışmayla rapor edilmiştir. Nişasta ile PAM karşılaştırıldığında, Nişastanın PAM'dan daha düşük molekül ağırlığına sahip olması nedeniyle daha yüksek miktarlarda dozlanmaktadır (Lapointe ve Barbeau,2018).

Nişasta, polimer yapıda olan doğal flokülanttır. Polimer yapıda olan flokülantların yağ giderme verimliliği, pH etkisine bağlıdır. Özellikle flokülantların yük yoğunluğu ve parçacıklar arasındaki köprüleme bağı, değişen pH koşullarıyla doğrudan etkilenmektedir. Aranan etki oluşan flokların güçlü bağ kurmasını sağlamaktadır. Olgun olan flok, uygun formu sağlar ve beklenen çökme sağlanır.

Chi ve çalışma arkadaşlarının (2009) gerçekleştirdikleri çalışmada simüle ettikleri yağlı atık su üzerinde nişastanın etkilerini incelenmiştir. Çalışmada %88,2'lik yağ giderme

verimliliğine ulaşılmış ortamın pH değerinin 9 olduğu sonucuna varılmıştır. pH değerinin 9 olduğu ortam koşullarında 22,4 mg/L'lik doz etkisinin COD ve bulanıklık giderme verimliliği %95,7 ve %97,1 olarak hesaplamışlardır.

Doğal flokülantlar, sentetik olarak adlandırılan polimer yapıdaki flokülantlara göre daha yüksek dozlama etkisine sahiptir (Lapointe ve Barbeau, 2020). Bunun ana nedeni molekül ağırlığının sentetik yapıdaki polimerlerden daha düşük olmasıdır.

Leknuite ve arkadaşları (2013) tarafından yapılan çalışmada katyonik ve anyonik özelliklerde (poliamfolit) nişasta sentezlemiş ve poliamfolit özellikteki nişasta flokülantının etkisini incelemişlerdir. Poliamfolit nişasta sentezindeki zıt yüklü grupların karşılıklı elektrostatik etkileşimle kompleks oluşuma yol açabileceği ve böylelikle iç yapıyı sıkıştırarak daha sert özellikli yapı oluşturabileceği planlanmıştır. Bu sert yapı sayesinde flokülasyon performansının artması hedeflenmiştir. Patates nişastasının 2,3-epoksipropiltrimetilamonyum klorür ile eterleştirilmesiyle elde edilen katyonik flokülant kaolin süspansiyonu ile çalışılmıştır. Diğer nişasta çalışmalarında edinilen genel bilgi gibi bu çalışmada da flok oluşumunun gözlendiği PAM gibi polielektrolitlerden daha fazla miktarda eklenmesiyle benzer sonuca ulaşılabilir olduğu raporlanmıştır. Çalışmada 5,5-6 pH, 150 rpm karıştırma hızında, 10 dakikalık bekleme süresi içinde 4-9 mg/g flokülant dozuyla 1g/L kaolin süspansiyonuna %99'a yakın bulanıklık giderme etkisi gözlenmiştir.

Tablo 3.2. Nişasta ile gerçekleştirilen atık su arıtma çalışmaları ve sonuçları

Flokülant	**Atık Su Cinsi**	**pH**	**Doz Miktarı**	**Bekleme Süresi**	**Bulanıklık Giderme Oranı**	**Yağ Giderme Oranı**	**Yazarlar**
Nişasta	Yüzey Suyu	6,4	1,5 mg/L	3 dk.	~ %83,3	-	Lapointe, ve Barbeau, 2019
Modifiye Nişasta	Yağlı su	9	22,4 mg/L	-	%97,1	%88,2	Chi ve arkadaşları (2009)
Katyonik Nişasta	Kaolin Süspansiyonu	5,5-6	5-10 mg/g	10 dakika	~ %99	-	Leknuite ve arkadaşları (2013)
Yarı jelatinize pirinç nişastası	Palm yağlı atık su	3	0,55 g/L	45 dakika	%88,4	-	Teh ve arkadaşları (2014)

Teh ve arkadaşları (2014) endüstriyel atık su olan palm yağı üretimi sonrası kalan su üzerine yoğunlaştıkları çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada karıştırma hızı, ortam pH'ı, koagülasyon ön işlemiyle ele alınıp askıda katı madde uzaklaştırma, kimyasal oksijen ihtiyacı uzaklaştırma ve flokülant dozajına yoğunlaşılmıştır. Pirinç, mısır, patates ve buğday nişastalarıyla yapılan çalışmada pirinç nişastasının en yüksek askıda katı madde uzaklaştırma verimliliğine sahip olduğu rapor edilmiştir. Modifiye edilmemiş, prejel pirinç nişastasıyla yapılan deneyler 25°C ve pH 3 ortamında 10 rpm hızında karıştırmayla 5 dakikalık etki sonucu gözlemlenmiş olup 0,55 g/L nişasta ve 0,2 g/L şap eklemesinin %88,4 askıda katı madde uzaklaştırdığı raporlanmıştır. Ayrıca SEM görüntüleri incelenmiş olup şap kullanılarak oluşturulan topakların gözenekli yapıya sahip olan yumaklara benzediği, pirinç nişastası ile oluşturulan yumaklarınsa kompakt, yoğun ve daha büyük olduğu gözlenmiştir.

3.3. Graft Özellikli Flokülant Çalışmaları

Sentetik flokülantların biyolojik olarak parçalanamaz olması ve doğal flokülantların sentetik flokülantlardan daha fazla dozlama ihtiyacı yaratmış olmasıyla graftlama tekniğine yönelimi artmıştır. Bu teknikle doğal flokülantların molekül ağırlıkları arttırılarak köprüleme bağını güçlendirip uygun olan son flokülasyon formu hızlandırılır.

Graft tekniği, monomerlerin polimer zincirler üzerinde kovalent bağlanmasını ve böylece polimerizasyonun daha fazla gerçekleştirilmesini sağlar. Sürecin kimyasal başlatıcıları olan seryum içerikli bileşikler olan seryum amonyum nitrat, seryum sülfat gibi bileşikler dışında amonyum persülfat, potasyum persülfat gibi bileşikler de literatürde bildirilmiştir. Mikrodalga ile yapılan graftlamanın yüksek verimlilik sağladığına vurgu yapılmıştır. (Gupta,2021)

Her ne kadar tekniğin doğal flokülantlar üzerindeki olumlu etkisinden bahsedilmiş olsa da graftlanan flokülantta tam bir biyobozunurluk yakalanamadığı gibi ticari olarak kolay üretilebilir bir kolaylıkta henüz değildir.

Nişastanın akriloamid ile graftlaması Ce^{+4} gibi redoks bir başlatıcı özellikte olan yardımcı varlığında mümkündür (Lapointe,2020). Seryum iyonları normalde bir oksidasyon reaksiyonunu indükler ve polimer omurgasında radikaller oluşumunu sağlar. Seryum

iyonları, bu tür kopolimerizasyon sistemlerinde en yaygın başlatıcı olduğu ilk olarak Mino ve Kaizerman (1958) tarafından detaylandırılmıştır.

Zheng ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada gres yağlı atık suda ve 5,5 pH ortam koşulunda %45,64 COD giderme verimliliği elde etmişlerdir. Yapılan çalışmadaki COD verimliliği çok düşük olmakla birlikte detaylı bir parametre çalışması yapılmadığı görülmektedir.

Kaolin süspansiyonu ile çalışma yaparak graftlamanın etkisini inceleyen Rath ve Singh (1997), amilopektin ile PAM'ı graftlamışlardır. 0,1 mg/L amilopektin graft PAM dozlamasıyla %80 bulanıklık giderimi hesaplamışlardır. Aynı yazarlar ayrıca amilopektinin amilozdan daha uzun zincir ve molekül ağırlığına sahip olduğunu böylece amilopektinin daha aktif bir özellikte olduğunu raporlamışlardır.

Chen ve çalışma arkadaşları (2019) yaptıkları çalışmada yağlı su süspansiyonu üzerinde katyonik nişasta ile graftlanmış katyonik PAM yapısına grafen oksit bağlayarak üçlü kompozit bir topaklaştırıcı geliştirmişlerdir. 2 g yağlı çamuru 1000 ml saf su içinde karıştırarak elde ettikleri süspansiyon üzerinde flokülant çalışması gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığının 40 ºC ve pH'ın 8 olduğu koşullarda gerçekleştirilen çalışmada CS-g-CPAM/GO (katyonik nişasta-katyonik Pam/Grafen Oksit), CS-g-CPAM (katyonik nişasta-katyonik PAM) ve CS (katyonik nişasta) flokülantlarını kullanmışlardır. Sırasıyla 6 mg L^{-1} , 6 mg L^{-1} ve 8 mg L^{-1} miktarda kullanılan dozlarla ışık geçirgenlikleri ölçülerek belirtilen dozajlamaların kullanılan flokülantlar için en uygun değer olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen geçirgenlik değerleri sırasıyla %87,7, %84,7 ve %75,3 ölçülmüştür. Yüksek flokülant dozunda yaşanan etki kullanılan flokülantların su içinde oluşan floklara tutunarak elektrostatik itme kuvveti oluşturarak yeni flokların oluşumuna izin vermemiştir. Elektrostatik itme nedeniyle oluşuma uygun floklarında çökmeye uygun flokların oluşumunun sağlanamadığı rapor edilmiştir. Flokülant yapılarına göre pH optimal çalışmasında yüksek alkalinitenin CS-g-CPAM flokülasyon performansını etkilediği, anyonik poliakrilamidin amino grubu alkali koşullar altında deprotone olduğu gözlenmiştir. CS'nin ise asidik koşullara uyum sağlayamadığı bildirilmiştir. Optimal sıcaklık değeri de çalışmanın parametrelerindendir. 40 º C'de %90,1, %87,1 ve %79,3 (CS-g-CPAM/GO, CS-g-CPAM, CS) geçirgenlik verilerine ulaşılmıştır. Kullanılan

flokülantlarda sıcaklığın viskozite üzerindeki etkisi de değerlendirilmiştir. Buna göre CS-g-CPAM/GO'nun viskozitesi sıcaklıkla ters orantılı olduğu belirtilmiştir. CS-g-CPAM/GO'nin aynı zamanda 3-12 pH aralığında geçirgenliği %90,2 oranında olduğu raporlanmıştır. Çalışmada CS-g-CPAM/GO yapısı FTIR, XRD, TG-DSC ve SEM sonuçları ile doğrulanmıştır. 6 mg/L CS-g-CPAM/GO ile 40 ° C'de pH 3-12 aralığında %90,2- %97,5'lik geçirgenlik elde edildiği bildirilmiştir.

Lapointe ve Barbeau (2017) yayınladıkları çalışmalarında yüzey suyu olarak adlandırılan 21 NTU, pH:7 su ve atık su olarak isimlendirilen 81 NTU pH:8,4 koşullarına sahip sular üzerinde bulanıklık giderme sonuçlarını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmanın graft tekniğine yakın bir çalışma olduğu görülmektedir. PAM ve nişastanın ayrı ayrı sonuçları incelenmiş ve ek olarak PAM ve Nişastanın aynı atık su üzerindeki etkilerine bakılmıştır. Her iki su için yapılan çalışmada koagülasyon ön işlemi gerçekleştirilmiştir. Yüzey suyu için gerçekleştirilen çalışmada 3,64 g/L Al içerikli koagülant kullanılmış ve 4 dakikalık 165 s^{-1} karıştırma ortamında PAM; PAM+ 0,2 mg/L nişasta; PAM+0,4mg/L nişasta; PM+2mg/L nişasta flokülantlarına karşı bulanıklık sonuçları incelenmiştir. 1 NTU sınır değer olarak alınırsa 0,1 PAM + 0,4 mg/L nişasta ilavesi ve 0,1 PAM+2 mg/L nişasta ilavesinin yüzey suyunu yaklaşık olarak 1 NTU bulanıklık değerine düşürdüğü rapor edilmiştir. Her iki su için 2 dakikalık flokülasyon süresi sonunda oluşan floklar için olgun flok tanımlaması yapıldığı görülmektedir. Ayrıca 165 s^{-1} hız gradyanıyla en iyi bulanıklık giderimine ulaşıldığı ve bekleme süresinin bulanıklık giderimi için önemli bir parametre olduğu da raporlanmıştır. Tüm deneylerinde 4 dakikalık bekleme süresi sonunda en iyi bulanıklık değerine ulaşmışlardır.

Razali ve Ariffin (2015) çalışmalarında nişasta graft oranlarının kaolin süspansiyonunda askıda katı madde ve bulanıklık giderimleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Flok özelliklerinin de incelendiği çalışmada aşılama yüzdesinin artışıyla atık suda oluşturulan flokların büyüklüğünün ve köprü bağı nedeniyle daha güçlü olduğuna değinilmektedir. pH'ın 3 olduğu ortamda bulanıklık ve askıda katı madde giderimi 15 ppm'lik graft özellikli flokülantlar kaolinli suda en iyi sonucu verdiği rapor edilmiştir. Bu çalışma atık sudaki askıda katı madde miktarı ve bulanıklık giderimleri değerlendirmeleri nedeniyle incelenmiştir.

Tablo 3.3. Nişasta ile graftlanan PAM'ın atık su arıtma çalışmaları ve sonuçları

Flokülant	**Atık Su Cinsi**	**pH**	**Dozaj**	**Bekleme Süresi**	**Bulanıklık Giderme Oranı**	**Yağ Giderme Oranı**	**Yazarlar**
Nişasta graft PAM	Gres Yağlı Su	5,5	-	-	-	-	Zheng (2008)
Amilopektin graft PAM					% 80		Rath ve Singh (1997)
Nişasta graft PAM/Grafen Oksit		3-12			%90,2-%97,5) (Geçirgenlik)		
PAM+Nişasta	Yüzey Suyu	7-8	0,1 mg/L PAM+2 mg/L nişasta	1 dakika	~ %95,2	-	Lapointe ve Barbeau (2017)
Manyok Nişastası graft poli dialil dimetil amonyum klorür	Kaolin Süspansiyonu	3	15 ppm	-	~ %98	-	Razali ve Ariffin (2015)

Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar incelenip karşılaştırma yapılmak istenildiğinde, eşdeğer karşılaştırma imkanının olmadığı görülmektedir. Aynı atık su ve aynı ortam koşullarının olmaması nedeniyle özgün değerlendirme yapılamamaktadır. Ancak atık su arıtımında kullanılan koagülasyon ve flokülasyon süreci için önemli gelişim süreci görülmektedir.

İncelenen çalışmalarda nişasta gibi doğal flokülantların, yoğun kullanım ve etki alanına sahip PAM gibi malzemelerin etkinliğine ulaşamamışlardır. Ancak bu her atık su için geçerli olan bir açıklama değildir. Atık suyun içeriğine bağlı değişken özelliktedir.

Yağlı atık su için en iyi flokülant verimliliği PAM'dadır. Ancak polisakkaritlerin yapısının modifikasyonu ile en iyi özelliği nişasta ya da kitin gibi polisakkaritlere kazandırılabilir. Ayrıca graft tekniği ile polisakkaritlerin yapısındaki olumlu değişiklikle PAM gibi malzemelerin çevreye bıraktığı yük ortadan kaldırılabilir. Yapılan çalışmalarda bahsedilen ihtimaller değerlendirilerek önemli veriler elde edilmiştir. Modifikasyon ve graftlama teknikleri ile nişastanın flokülant özelliğinin güçlendiği gösterilmektedir.

4. DENEYSEL METOD

4.1. Sintine Suyunun Karakterizasyonu

İstanbul Tuzla ilçesinde yer alan Tersaneden ilgili talep sonucu Gemi Atık Toplama ve İşleme Tesisi'ne yönlendirilen Sintine suyu örnek olarak alınmıştır. Çalışmada sintine suyunun yağ, kimyasal oksijen ihtiyacı, askıda katı madde ve bulanıklık miktarlarına dair karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Yağ-Gres analizi "SM 5520 D" standart metodu, Bulanıklık analizi "SM 2130 B" standart metodu, Askıda Katı Madde analizi "TS EN 872" standart metotlarıyla ölçülmüştür. Kimyasal oksijen ihtiyacına dair ölçüm ise HACH markasına ait LCK 1014 COD kitleriyle ve bu kitlere ait kullanım talimatıyla HACH marka spektrofotometrede yapılan ölçümle belirlenmiştir. Tablo 4.1.'de sintine suyuna ait ölçülen değerler ve Şekil 4.1'de söz konusu sintine suyunun fotoğrafı görülmektedir.

Tablo 4.1. Sintine suyu karakterizasyonu

Bulanıklık	2875 NTU
Askıda Katı Madde	2924 mg/L
COD	2682 mg/L
Yağ Gres	10500 mg/L
pH	11



Şekil 4.1. Sintine Suyu

Sintine suyunun yağ miktarı Şekil 4.1'de görüldüğü gibi deşarj için yüksek düzeyde susuzlaştırma için düşük düzeydedir. Sintine suyunun karakterizasyonu işlemi sonrası Flokülasyon prosesi öncesi ön işlemleri olan koagülasyon ve nötralizasyon süreci deneysel metotlarda da uygulanmıştır. Kaogülasyon işleminde PAC koagülantı kullanılmıştır. Kullanılan PAC solüsyon halinde, pH değeri 3,0 olup Akkim Kimya San. Ve Tic. A.Ş. isimli firmadan temin edilmiştir.

Nötralizasyon adı verilen pH arttırma sürecinde ise kireç kullanılmıştır. Kullanılan kireç toz halinde Nuh Çimento Sanayi A.Ş. firmasında temin edilmiş olup 100 ml saf suya 1 gram kireç tozu karıştırılarak solüsyon halinde kullanılmıştır.

4.2. Flokülant Etkisi

Flokülant etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada PAM, modifiye nişasta, prejel nişasta ve nişasta graft akrilamid olmak üzere dört farklı örnek hazırlanmış ve etkileri incelenmiştir. Deneylerde kullanılan anyonik özellikli PAM, Abacı Kimya Ltd. Şti. isimli firmadan temin edilmiştir. Toz halinde alınan flokülant 1000 ml suya 7 g PAM tozu eklenerek jel haline getirilmiştir ve tüm deneylerde jel formunda kullanılmıştır.

Modifiye Nişasta, prejel nişasta ve graft tekniğiyle hazırlanan flokülantların etkisinin incelendiği çalışmalarda 25 kg'lık Kraft paketlerde satışı yapılan Pendik Nişastaya ait doğal mısır nişastası piyasadan temin edilmiştir. Kullanılan mısır nişastasının özellikleri nem oranı ağırlıkça %13, protein oranı ise %0,5 olarak belirlenmiştir.

Modifiye nişasta hazırlama aşamasında nişasta modifikasyonu için Prachayawarakorn ve Kansanthia tarafından 2022 yılında yapılan çalışma temel alınmıştır. Şu adımlar takip edilmiştir: 50 g mısır nişastası 1000 ml'lik borosil beher içine alınmıştır. 250 ml saf su eklenerek nişasta saf su karışımı görselde homojen yapı sağlanana kadar karıştırılmıştır. Ardından manyetik karıştırıcılı ısıtıcı 80ºC'ye ayarlanarak 1 saat boyunca hazırlanan süspansiyon 100 rpm de karıştırılmıştır. Isıtma sonrası jel haldeki nişasta oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuştur. Ağırlıkça %10'luk H_2O_2 (Merck 1.08600) çözeltisiyle 200 ml'lk saf su ilave edilmiş ve pH:10'da sabitlenmiştir. İşlem sonrası 0,1 M %37 saflıkta HCl (Merck 1.00317) ile pH:7'ye getirilmiştir. Karışım etanol (Merck 1.00983) içinde 24 saatlik beklemeyle çöktürülmüş ve katı çökelti saf su ile yıkanıp 60ºC'de 24 saat sürede

etüvde kurutulmuştur (Prachayawarakorn and Kansanthia, 2022). Kuru numune üzerine 250 mL saf su eklenerek solüsyon haline getirilmiştir. Nişastanın modifikasyon işlemi literatürde farklı jel formu hazırlama reçeteleri ile oluşturulmakta olup tercih edilen bu yöntem biyolojik olarak kolay parçalanabilir özelliği nedeniyle ve modifiye edilen bu formun flokülant etkisi ölçümü için seçilmiştir.

Prejel nişastanın flokülant olarak incelendiği deneysel çalışmalarda Teha ve çalışma arkadaşlarının (2014) önerdiği yöntem kullanılmıştır. 6 g mısır nişastası 200 mL'lik saf su içinde karıştırılarak 121ºC 1 atm'de 20 dakika ile sterilizatörde otoklavlandı. Aynı işlem 95 ºC 20 dakika ile etüvde de gerçekleştirilebilir. Sterilizatörde işlem görmesinin amacı yabancı malzemelerin yarı jel sürecini etkilemesinin önüne geçmektir. Otoklavlama işlemi sonrası bir karıştırıcılı ısıtıcı yardımıyla 80 ºC 'ye sabitlenerek 400 rpm de karıştırma sonrası işlem sonlandırılmıştır (Teha ve arkadaşları 2014). Nişastanın flokülant olarak kullanımı için hazırlama yöntemi olarak kullanılan bu yöntem pek çok makaledeki hazırlama yöntemiyle aynıdır. Prejel işlemi için tek olan bu yöntem tercih nedeni olmuştur.

Graft nişastanın flokülant olarak incelendiği deneysel çalışmalarda ise Mishra ve çalışma arkadaşlarının (2011) önerdiği yöntem kullanılmıştır. 5 g mısır nişastası 40 ml saf su içinde karıştırılmıştır. 50 g akrilamid (Merck 110784) 10 ml saf su içinde karıştırılmış ve nişasta saf su karışımına eklenmiştir. Karışım 1000 ml 'lik borosil beher içine alınarak üzerine 1,5 g ceric amonyum nitrat (Merck 102276) eklenmiştir. Karışım mikrodalga fırına alınarak 800 W, 3 dakika boyunca işlem görmüştür. Jelatinize olduğu görüldükten sonra soğuk su içinde soğutularak 24 saat dinlendirildi. Jel nişasta, aseton (Merck 1.00014) içinde dökülerek çökme işlemi sonrası etüvde 60 ºC 'de kurutuldu ve kuru malzeme toz haline getirildi. Kullanım için kuru numune üzerine 250 ml saf su eklenerek solüsyon haline getirildi. Mikrodalga ile graft tekniği sonrası nişastaya ve nişasta graft akrilamide ait SEM görüntülerinde doğal nişastanın granül yapıda olduğu nişasta graft akrilamidin ise dantel olarak adlandırılan köşeli ve kristal yapıyı andırır bir görsele sahip olduğu raporlanmış ve PAM zincirlerinin nişasta üzerine graft edilmesiyle dantelli yapının oluştuğu değerlendirilmiştir (Mishra,2011).

4.3. pH Etkisi

pH ortamının etkisi üç farklı pH değeri için (5,5-7-8,5) incelenmiştir. pH ortamlarına dair belirleme literatür değerlendirilerek seçilmiştir. Flokülasyon öncesi işlem için arıtma tesis çalışmaları örnek alınarak kogülasyon ve kireçle pH belirleme işlemleri izlenmiştir. Koagülasyon için pH'ı 3 olan PAC kullanılmıştır. Üç farklı ortam için de Sintine Suyunun pH'ı PAC kullanarak 4'e düşürülmüştür. Bu işlem için 65 ml PAC kullanılmıştır. Sırasıyla üç örneğin pH'larını 5,5-7 ve 8,5 seviyesine çıkartmak için 15-22 ve 27 ml kireç solüsyonu kullanılmış olup kullanılan kireç solüsyonu 100 ml saf suya 1 gram katı kireç karıştırılarak hazırlanmıştır.

Flokülasyon işlemi sırasında kullanılan PAM, Modifiye Nişasta, Prejel ve Nişasta flokülantları için oluşan topaklanma durumuna göre göz kararı miktarlar kullanılmıştır. Her bir flokülant için kullanılan miktarlar sırasıyla 15 ml PAM; 80 ml modifiye nişasta; ve 120 ml prejel nişasta su karışımı flokülantlar kullanılmıştır. Toz halindeki flokülantlar PAM 1000 ml saf suya 7 g PAM tozu karıştırılmasıyla; Modifiye Nişasta 250 ml saf suya 50 g katının karıştırılmasıyla; graft özellikli flokülant ise 250 ml saf suya 50 gr katı graftın karıştırılmasıyla hazırlanarak kullanılmıştır. Prejel nişasta ise hazırlama koşullarında gerçekleştirilen yarı jel kıvamıyla doğrudan değerlendirilmiştir. Graft özellikli sentezlenen flokülantın kopmayan jel hali nedeniyle kurutulduktan ve kullanım için su içinde bekletildikten sonra adsorban yapısına benzer şiştiği, su içinde dağılmış ve yüzer halde bulunduğu gözlemlendi. Bu haliyle kullanılarak 40 ml olarak eklenmiştir.

4.4. Dozajlama Miktarı Etkisi

Farklı dozlarda flokülant etkisi atık su içindeki kolloidal yapıların atık sudan tamamen uzaklaştırmayı amaçlamaktadır. Flokülantın az miktarda dozajı yapıldığında atık sudan uzaklaştırılmak istenen maddelerin tamamen uzaklaştırılamadığı böylece çalışma kapsamında yapılan yağ-gres, COD, Bulanıklık ve AKM analiz sonuçlarının şehir şebekeleri için istenen kriterlere uymadığı değerlendirilmektedir. Bu nedenle farklı flokülant dozajlama ile uygun deşarj kriter değerlerine yaklaşılmak amaçlanmaktadır. Ayrıca kullanılan flokülantların aynı dozaj sonucu yarattığı etkinin karşılaştırması yapılmak istenmektedir. Flokülantların dozaj miktarıyla üç farklı ölçülendirmeyle

deneyler gerçekleştirilmiştir. pH etkisinin incelenmesi sonucu elde edilen AKM, Yağ-Gres ve Bulanıklık sonuçlarında en verimli flokülasyonun değerlendirmesiyle pH 7,0 ortamı tercih edilmiştir.

PAC ve Kireç miktarları pH etki incelemesinde kullanılan miktarlarla aynıdır. Her bir flokülant dozajı için PAM baz alınmış ve 10-15 ve 25 ml olarak belirlenmiştir.

4.5. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık değişiminin koagülasyon sonrası oluşan kolloidal yapıların flokülant ilavesiyle oluşacak köprü bağına etkisi incelenmek istenmektedir. Farklı ortam sıcaklığında köprü bağı zayıflayabilmekte veya sıcaklık köprü bağı kuvvetini arttırıp güçlü flok yapıları oluşturabilmektedir. Dozlama etki incelemesi sonrasında her flokülasyon sürecinde en uygun dozlama koşulunun 25 ml flokülant olduğu değerlendirilmiştir. Her flokülanttan 25 ml dozajlama ile ortam pH'ının 7,0 olduğunu ve sintine suyu sıcaklığının 25ºC 40ºC ve 60ºC'lerdeki flokülasyon değişkenliği ölçülmüştür.

4.6. Analiz Yöntemleri

COD sonuçları, HACH marka LCK 1014 isimli COD kitleriyle, bu kitlerinin kullanım klavuzuna uygun HACH marka spektrofotometre ile ölçülmüştür. AKM sonuçları ise örnek numune HACH marka spektrofotometre yardımıyla ölçülmüştür. Yağ gres analizleri SM 2130 B metodu ile Bulanıklık tayini ise SM 5520 D metoduyla ölçülmüştür.

Katı numunelerin yüzey yapılarının incelenmesi için Jeol JSM 6510-lv marka düşük vakumlu taramalı elektron mikroskobu kullanılmış ve "x35-500 μm" ve "x2500-10 μm" küçültme oranları ile fotoğrafları çekilmiştir.

Flokülantların FTIR analizi Perkin Elmer Spektrum 100 marka cihazla gerçekleştirilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel süreç PAM, Modifiye Nişasta, Prejel Nişasta ve Nişasta graft Akrilamid flokülantlarının incelemesiyle ilerletilmiştir. Flokülantların birbirleri arasında değerlendirilmesi pH, dozaj ve sıcaklık etkileriyle ele alınmıştır. pH etki 5,5-7 ve 8,5 pH ortamlarında yapılan çalışmalarla, dozaj etki 10-15 ve 5 mL flokülant dozajlarının etki sonuçlarıyla ve sıcaklık etkisi ise 25-40 ve 60°C ortam sıcaklığındaki sonuçlarıyla değerlendirilmiştir.

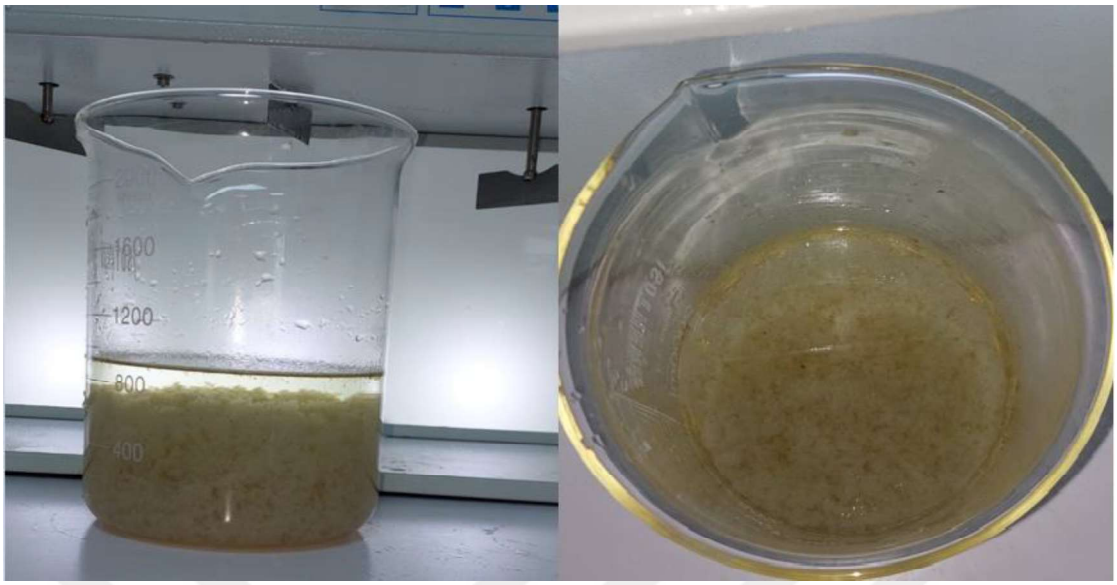
5.1. pH Etki Sonuçları

Üç farklı pH ortamında (5,5-7-8,5) gerçekleştirilen flokülasyon sonucu elde edilen değerler incelenmiştir.

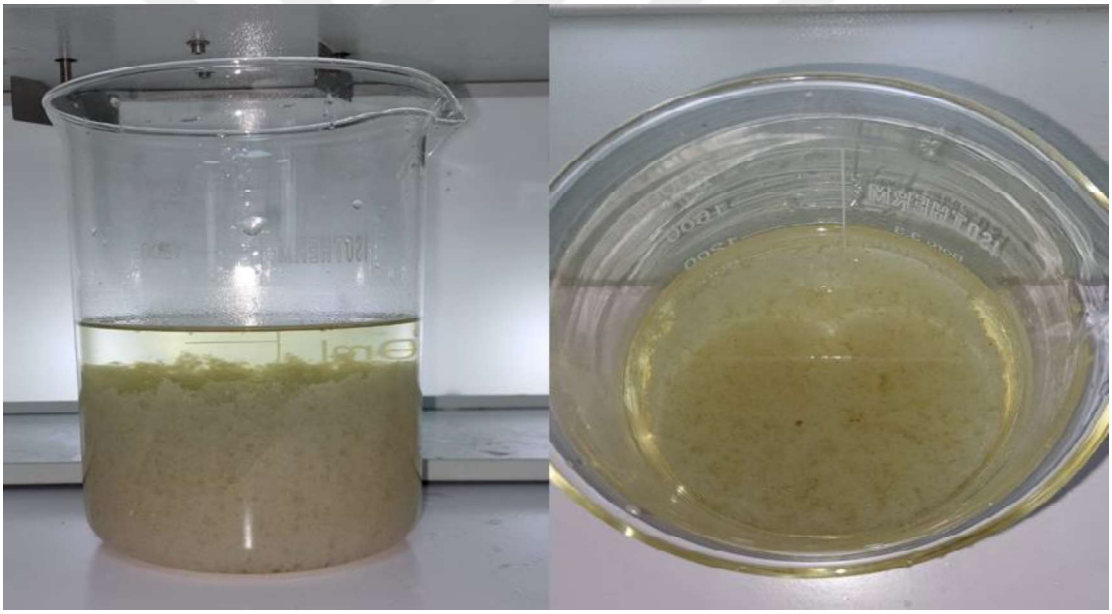
Üç farklı pH ortamında gerçekleştirilen jar testi sonuçları Tablo 5.1' de verilmiştir. Tüm pH değişkenlerinde sintine suyuna ait şekil 4.1'de yer alan görselle fiziksel karşılaştırma gerçekleştirilmiştir.

5,5 pH ortamında PAM ile gerçekleştirilen flokülasyon çalışmasında şekil 5.1'de gözlendiği gibi sık ve aşağı yönlü toplanan floklar oluşmuştur. Sık flokların birbirleri arasında kurduğu köprü bağı ile flokların birbirlerine olan tutunmasının güçlü olduğu gözlenmektedir. Flokların çökme işleminin 1 dakikadan daha az sürede gerçekleştiği görülmüştür. Arıtılmış sintine suyunun arıtılmamış ham haline ait görseli ile yapılan karşılaştırmasında daha berrak bir görüntüye sahip olması yapılan arıtma işleminin görünüm açısından başarılı olduğunu değerlendirilmektedir. Sonuç değerlendirmesi için gerçekleştirilen analiz testlerinde 297,5 mg/L askıda katı madde; 2383 mg/L COD; 159,5 NTU bulanıklık ve 10 mg/L'den daha az ve bu nedenle test sonucunda tespit edilemeyen yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır.

pH 7 ortamında yapılan çalışmada flokların köprü bağlarının güçlü olduğu ve 1 dakikadan daha az zamanda çökme gerçekleştiği gözlenmiştir. Sık ve 5,5 pH ortamına ait çalışmadan biraz daha büyük olan flokların çökmesi sonucu suyun daha berrak olduğu şekil 5.2.'de görülmektedir. Yapılan analizler sonucunda 18,8 mg/L askıda katı madde; 1106 mg/L COD; 33,9 NTU bulanıklık ve 10 mg/L'den daha az yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır.

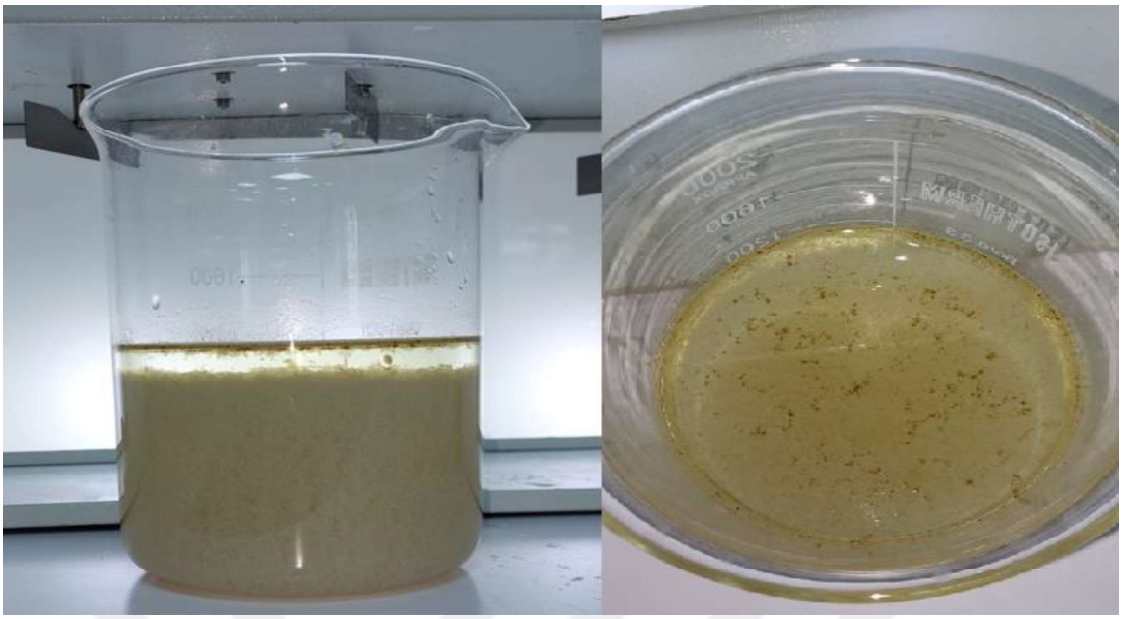


Şekil 5.1. pH 5,5 ortamında PAM ile çalışılan flokülasyon



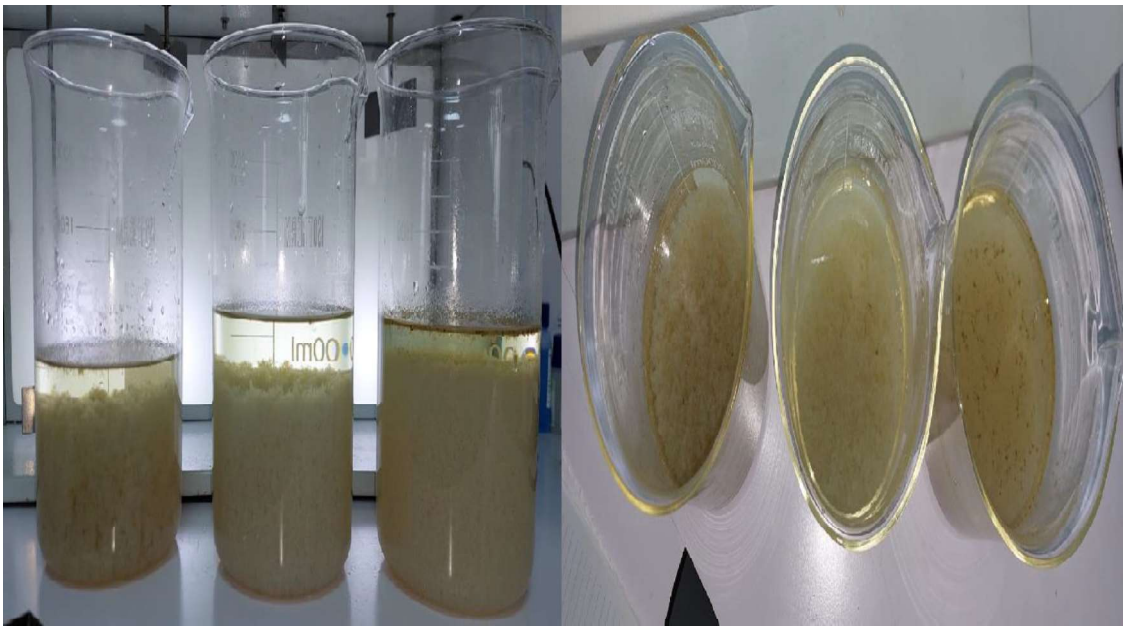
Şekil 5.2. pH 7 ortamında PAM ile çalışılan flokülasyon

pH 8,5 ortamında gerçekleştirilen çalışmada ise flokların köprü bağlarının diğerlerine kıyasla çok güçlü olmadığı görülmüştür. Yaklaşık 1 dakikada gerçekleşen çökme sonucu flok bağlarının güçlü olmaması nedeniyle su üzerinde yüzen floklar gözlenmiştir. Şekil 5.3.'de oluşan flokülasyon sonucu görülmektedir. Bu ortamda yapılan çalışmada su üzerinde az miktarda yağ tabakada gözlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda 157,3 mg/L askıda katı madde; 827 mg/L COD; 186,5 NTU bulanıklık ve 140 mg/L yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır.



Şekil 5.3. pH 8,5 ortamında PAM ile çalışılan flokülasyon

Her üç ortamda fiziksel karşılaştırma amacıyla Şekil 5.4.'deki görsel kullanılmıştır. Flok bağları, flok sıklığı, arıtılan suyun berraklığı ve yüzen yağ tabakasına ait farklılıklar gözlenmektedir. Flok çaplarına ait belirgin farklılıklar görünmemektedir. Ancak 8,5 pH ortamında belirgin bir yağ kalıntısı su üzerinde görülmektedir. Bu da flokülasyonda istenilen yağ giderme etkinliği için eki yönlü bir sonuç doğurmaktadır. Tablo 5.1.'de üç pH ortamına ait sonuçlar yer almaktadır.



Şekil 5.4. Sırayla pH 5,5 – 7 ve 8,5 ortamlarında PAM ile çalışılan flokülasyon

Tablo 5.1. pH 5,5 – 7 ve 8,5 ortamlarında PAM ile çalışılan flokülasyon analizleri

pH	**5,5**	**7**	**8,5**
AKM	297,5 mg/L	18,8 mg/L	157,3 mg/L
COD	2383 mg/L	1106 mg/L	827 mg/L
Bulanıklık	159,5 NTU	33,9 NTU	186,5 NTU
Yağ-Gres	<10 mg/L	<10 mg/L	140 mg/L

Tablo 5.1.'de yer alan sonuçlar İSKİ'ye ait Tablo 2.1.'de belirtilen deşarj kriterleri ile karşılaştırıldığında; pH 8,5 ortamında gerçekleştirilen çalışmada yağ ve gres sonuçlarının tam arıtmada aranan deşarj kriterine uygun olduğu ancak ön arıtma ve derin deniz deşarj kriterinde belirtilen sınır değerin üzerinde olduğu görülmektedir. Askıda katı madde miktarları için belirlenen sınır değerlere uygun olduğu gözlenen çalışmada kimyasal oksijen ihtiyacı için belirlenen sınır değerlerin üzerinde olduğu görülmektedir.

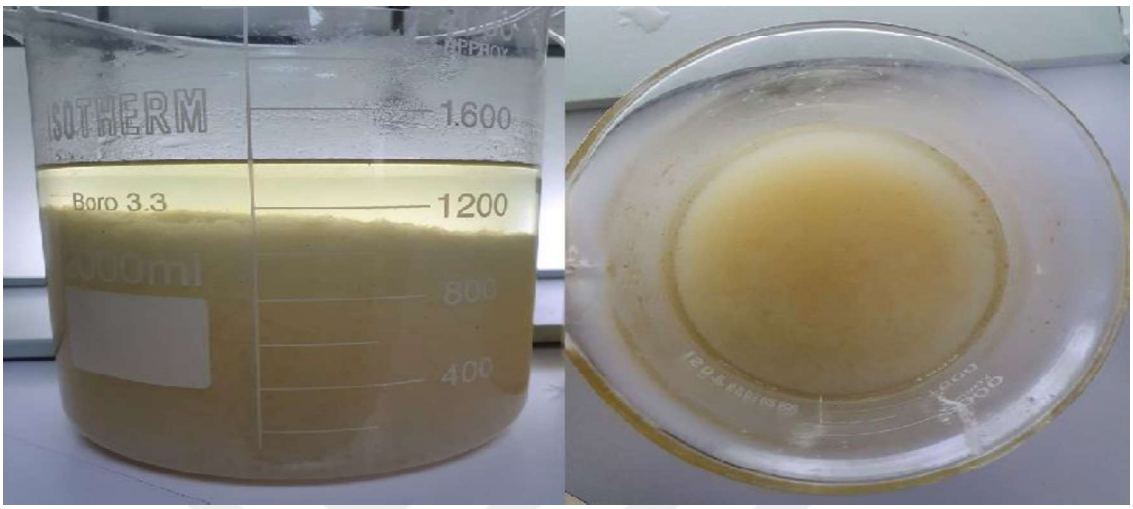
pH 5,5 ve 7 ortamında yapılan çalışmada yağ-gres ve askıda katı madde miktarı sınır değerlerine uygun sonuçlar elde edilmiştir. Ancak pH 8,5 ortamında olduğu gibi kimyasal oksijen ihtiyacı sonuçları kriterlerin üzerinde sonuç vermiştir.

PAM için yapılan pH çalışmasında en etkin ortamın pH 7 ortamı olduğu değerlendirilmiştir. pH 7 ortamında 15 ml PAM flokülantının sintine suyu üzerinde %99,35 AKM giderimi; %58,76 COD giderimi; %98,82 bulnaıklık giderimi ve yaklaşık %99,9 yağ giderimi etkinliği bulunmuştur.

Modifiye Nişasta ile üç farklı pH ortamında gerçekleştirilen jar testi sonuçları Tablo 5.2' de verilmiştir. Her üç ortamda gerçekleşen flokülasyonda tıpkı PAM 5,5 ve 7 pH ortamlarında gözlenen flok boyutları ve sıklıkları gözlenmiştir. Serbest halde yüzen flok gözlenmeyip oluşan flokların PAM'dan daha uzun bir süre içinde (yaklaşık 10 dakika) çökmesi gerçekleşmiştir.

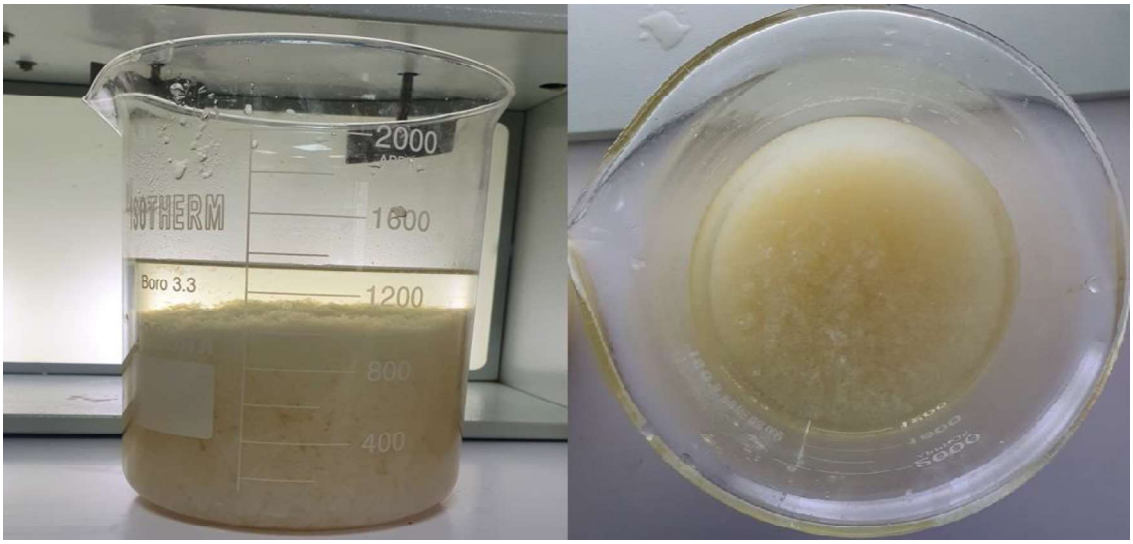
5,5 pH ortamında Modifiye nişasta ile gerçekleştirilen flokülasyon çalışmasında Şekil 5.4.'de görüldüğü gibi sık ve aşağı yönlü toplanan floklar gözlenmiştir. Sık flokların birbirleri arasında kurduğu köprü bağı ve birbirlerine olan tutunmasının güçlü olduğu görülmektedir. Berrak bir görüntüye sahip olması yapılan arıtma işleminin görünüm açısından başarılı olduğunu göstermektedir. Sonuç değerlendirmesi için gerçekleştirilen analiz testlerinde 105,5 mg/L askıda katı madde; 2052 mg/L COD; 110,3 NTU bulanıklık

ve 10 mg/L'den daha az yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır. Aynı ortam baz alındığında PAM 5,5 pH ortamında gerçekleştirilen çalışmada birbirlerine yakın değerler elde edildiği gözlenmektedir.



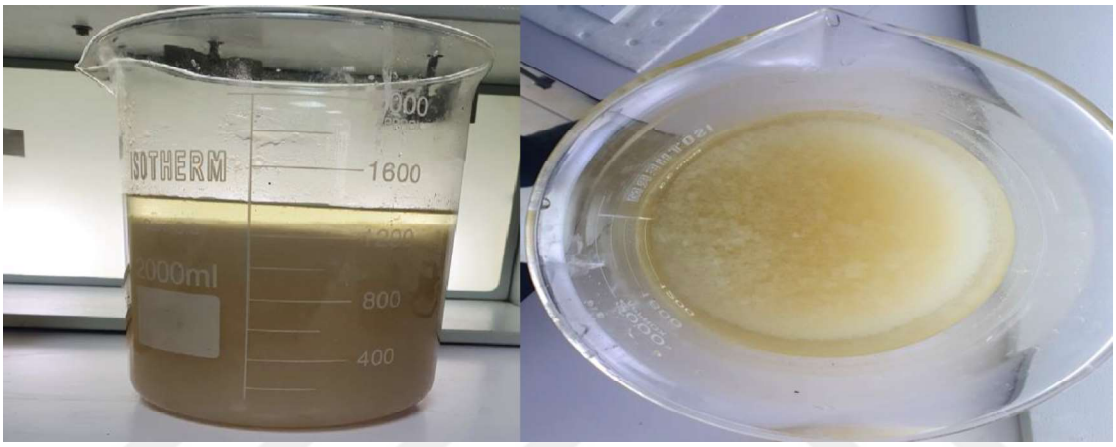
Şekil 5.5. pH 5,5 ortamında Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon

pH 7 ortamında yapılan çalışmada oluşan flokların köprü bağlarının diğerleri gibi güçlü olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.6.'da flokülasyona ait görüntüler yer almaktadır. Yapılan analizler sonucunda 54,3 mg/L askıda katı madde; 1762 mg/L COD; 30,2 NTU bulanıklık ve 10 mg/L'den daha az yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır. Aynı ortamda PAM ile yapılan çalışma sonuçları ile karşılaştırıldığında PAM'ın daha iyi askıda katı madde miktarı ve kimyasal oksijen ihtiyacı sonuçları verdiği görülmektedir.



Şekil 5.6. pH 7 ortamında Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon

pH 8,5 ortamında gerçekleştirilen çalışmada oluşan flokların Şekil 5.7'de görüldüğü gibi diğer çalışmalardakine benzer köprü bağlarına sahip olduğu değerlendirilmiştir. 10 dakikalık çökme süresi sonunda alınan numuneye yapılan analizler sonucunda 59,5 mg/L askıda katı madde; 1221 mg/L COD; 48,3 NTU bulanıklık ve 10 mg/L'den daha az yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır. PAM ile aynı ortam karşılaştırmasında askıda katı madde miktarı, bulanıklık ve yağ gres uzaklaştırmada modifiye nişastanın verimli bir sonuç yarattığı gözlenmişken kimyasal oksijen ihtiyacı analiz sonuçlarının PAM çalışmasında daha verimli sonuç yarattığı gözlenmiştir.



Şekil 5.7. pH 8,5 ortamında Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon

Her üç ortamda fiziksel karşılaştırma amacıyla şekil 5.8.'deki görsel kullanılmıştır. Flok bağları, flok sıklığı, yüzeyde yüzen yağ tabaka ve arıtılan suyun berraklığına ait farklılıklar gözlenmektedir. Tablo 5.2'de üç pH ortamına ait analiz sonuçları yer almaktadır.



Şekil 5.8. Sırayla pH 5,5 – 7 ve 8,5 ortamlarında Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon

Tablo 5.2. pH 5,5 – 7 ve 8,5 ortamlarında Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri

pH	**5,5**	**7**	**8,5**
AKM	105,5 mg/L	54,3 mg/L	59,5 mg/L
COD	2052 mg/L	1762 mg/L	1221 mg/L
Bulanıklık	110,3 NTU	30,2 NTU	48,3 NTU
Yağ-Gres	<10 mg/L	<10 mg/L	<10 mg/L

Modifiye nişasta ile gerçekleştirilen çalışmalar PAM ile yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında PAM ile yapılan 8,5 pH koşullarındaki çalışma dışında hemen hemen birbirlerine yakın sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

Her üç ortamın deşarj kriterleri sonuçları karşılaştırıldığında Modifiye nişastanın kimyasal oksijen ihtiyacı giderme dışında üç farklı pH ortamında olumlu sonuç verdiği değerlendirilmiştir. Modifiye nişastanın 80 ml eklenmesiyle pH 7 ortamında etkin bir flokülasyon sonucu yarattığı görülmektedir. pH 7 ortamının sintine suyu üzerindeki etkinliği %98,14 AKM giderimi, %34,30 COD giderimi, %98,94 bulanıklık giderimi ve yaklaşık %99,9 yağ giderimi olarak hesaplanmıştır.

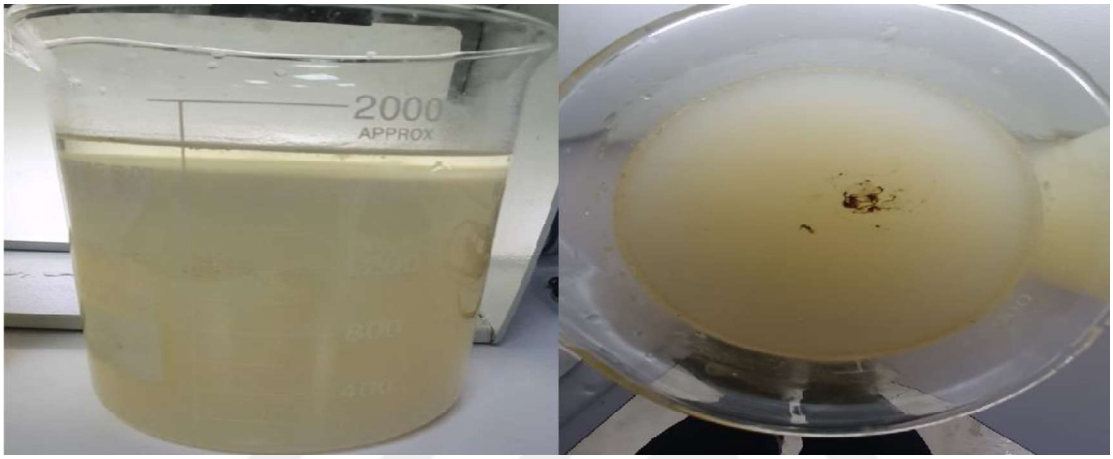
Modifiye Nişasta dozaj miktarı PAM ile karşılaştırıldığında PAM'dan yaklaşık 5 kat daha fazla kullanımıyla Tablo 5.2'deki değerlere ulaşılmıştır. Atık suyu yaratan kirliliği uzaklaştırmada etkin olduğu söylenebilir ancak yüksek miktardaki dozaj miktarı ekonomik bir sonuç yaratmayacaktır. Ayrıca PAM çalışmalarında yaklaşık olarak 1 dakikalık bekleme süresi sonundaki etkisine modifiye nişasta ile ancak 10 dakikalık bir bekleme sonrası ulaşılabilmektedir.

Prejel Nişasta ile üç farklı pH ortamında gerçekleştirilen jar testi sonrası analiz sonuçları Tablo 5.3.'de verilmiştir. Flok boyutları PAM ve modifiye nişastaya göre daha küçük görülmüştür. Oluşan flokların yaklaşık 3 dakikalık zaman dilimi içinde çökmesi gerçekleşmiştir.

5,5 pH ortamında Modifiye nişasta ile gerçekleştirilen flokülasyon çalışmasında şekil 5.9.'da görüldüğü gibi sık değildir. Ancak floklar beklendiği gibi aşağı yönlü olup çökme gerçekleşmiştir. pH 5,5 ortamında su yüzeyinde yağ toplandığı görülmektedir. Su

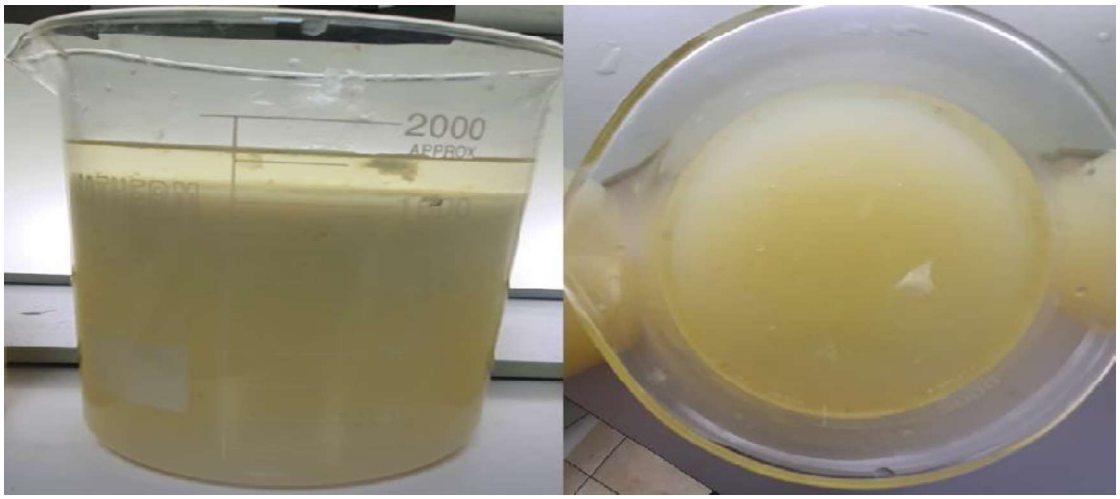
içindeki yağı yumak haline getirmeyi başarmış ancak yüzeyde toplamış ve çökmesini sağlayamamıştır.

5,5 pH ortamı için sonuç değerlendirmesi için gerçekleştirilen analiz testlerinde 1328 mg/L askıda katı madde; 1856 mg/L COD; 354 NTU bulanıklık ve 239,8 mg/L yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır.



Şekil 5.9. pH 5,5 ortamında Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon

pH 7 ortamında yapılan çalışmada oluşan flokların köprü güçlü olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.10.'da flokülasyona ait görüntülerde su içinde yüzeye yakın yüzer halde görülen madde solüsyon içinde tam karışmamış olan yarı jel yapıdaki nişastaya aittir. Yapılan analizler sonucunda 385 mg/L askıda katı madde; 901 mg/L COD; 153 NTU bulanıklık ve 201 mg/L'den daha az yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır.



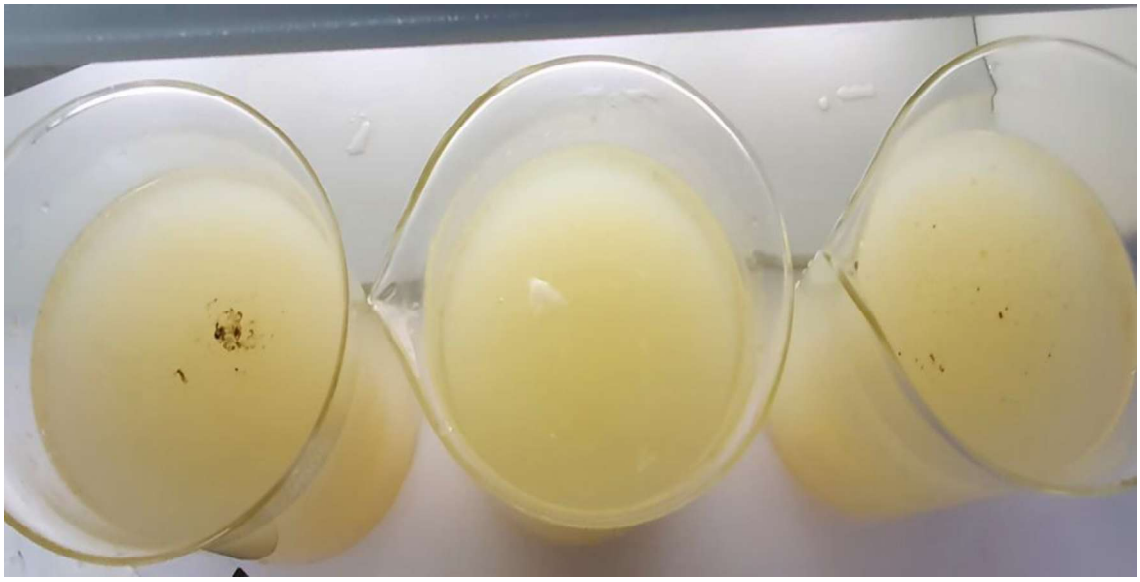
Şekil 5.10. pH 7 ortamında Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon

pH 8,5 ortamında gerçekleştirilen çalışmada prejel çalışmalarına benzer flok sıklığı gözlendiği gibi Şekil 5.11.'de yüzeyde yağ tabakası görülmektedir. Yapılan analizler sonucunda 857,5 mg/L askıda katı madde; 1006 mg/L COD; 345 NTU bulanıklık ve 228,2 mg/L yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır.



Şekil 5.11. pH 8,5 ortamında Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon

Prejel nişasta için yapılan çalışmalarda elde edilen flokülasyoa ait görsel şekil 5.12.'de karşılaştırmalı olarak gözlenmektedir. Bu çalışmada belirgin farklılık pH 5,5 ve 8,5 ortamında yüzeyde yüzen yağ tabaka olmuştur. Tablo 5.3.'de özetlene üç pH ortamına ait sonuçlar yer almaktadır.



Şekil 5.12. Sırayla 5,5 – 7 ve 8,5 pH ortamlarında Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon

Tablo 5.3' de belirtilen sonuçlarda prejel nişasta için yapılan çalışmalarda AKM ve COD giderimde etkin sonuçlara pH 7 ortamıyla ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Ancak sonuçların İSKİ'nin deşaj kriterleri üzerinde olduğu görülmektedir.

Prejel nişasta flokülantının pH 7 ortamında 120 ml eklenmesiyle sintine suyu üzerinde %86,83 AKM giderimi, %66,40 COD giderimi, %94,67 bulanıklık giderimi ve % 98,08 yağ giderimi etkinliğine ulaştığı hesaplanmıştır.

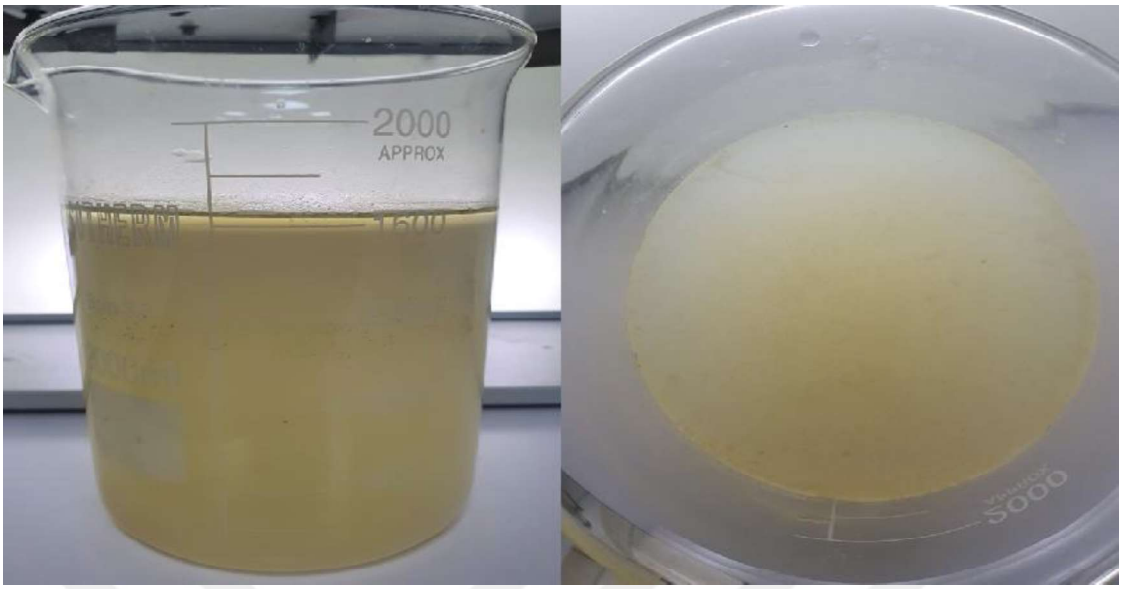
Tablo 5.3. pH 5,5 – 7 ve 8,5 ortamlarında Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri

pH	**5,5**	**7**	**8,5**
AKM	1328 mg/L	385 mg/L	857 mg/L
COD	1856 mg/L	901 mg/L	1006 mg/L
Bulanıklık	354 NTU	153 NTU	345 NTU
Yağ-Gres	239,8 mg/L	201 mg/L	228,2 mg/L

Prejel nişasta flokülantının üç farklı pH ortamında yapılan deneylerinde elde edilen analiz sonuçlarının deşarj kriterleri üzerinde çıkmış olması PAM için alternatif bir doğal flokülant olmadığını göstermektedir. Ancak kullanılan dozaj arttırıldığında flokülasyon etkinliğini arttıracağı düşünülmelidir. Ayrıca flokülasyon için kullanılan ve su ile karışımıyla yapılan solüsyonundaki toz prejel miktarın arttırmanın sonuçları olumlu etkileyeceği düşünülmektedir.

Nişasta graft akrilamid deneylerinde flokülantın su içinde şişmesi ve su içinde dağılmaması nedeniyle her üç pH ortamında da benzer görüntü vermiştir. Flokülasyon süreci yerine sadece ön işlem olan koagülasyon sürecine ait fiziksel görünümde kalmıştır. Şekil 5.13.'de yer alan görüntülerde flok yerine koagülant oluşumuna benzer yapıların bulunduğu form sık değil kolay dağılan yapıda olduğu gözlenmektedir. Oluşan koagülant benzeri yapıların çökme hızı yavaş olup analiz yapabilmek için 1 gün çökmesi beklenmiştir.

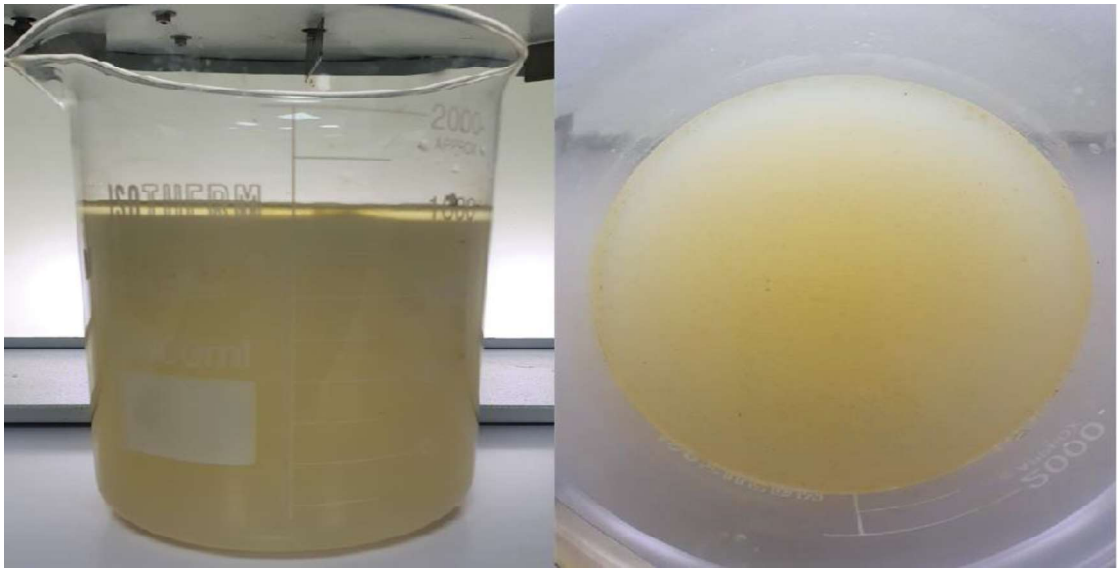
pH 5,5 ortamında gerçekleştirilen işlem için analiz testlerinde 1578 mg/L askıda katı madde; 940 mg/L COD; 414 NTU bulanıklık ve 228 mg/L yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır.



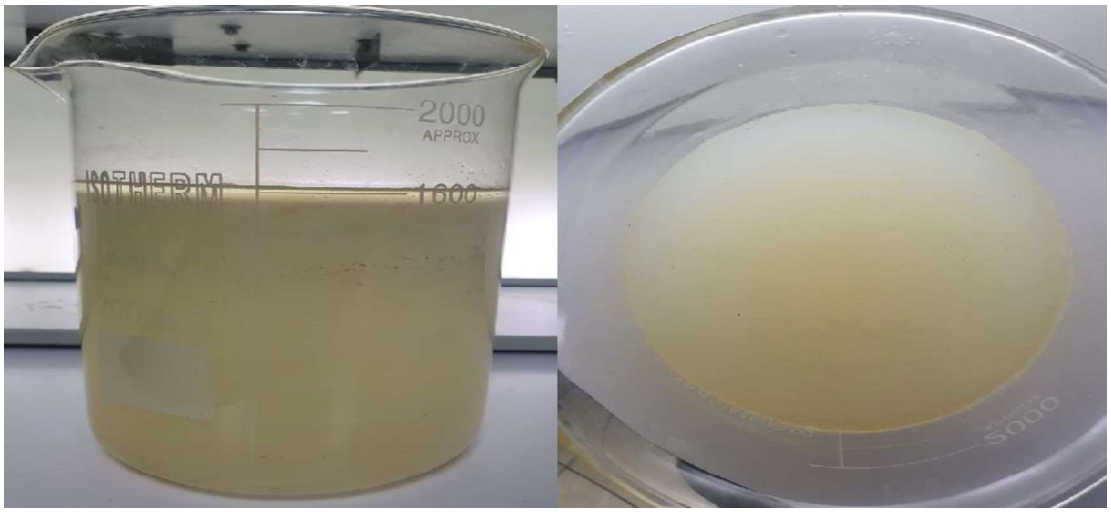
Şekil 5.13. pH 5,5 ortamında graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon

pH 7 ve pH 8,5 ortamında yapılan çalışmaların görselleri ve analiz sonuçlarının her üç ortam için benzer sonuçlar yarattığı gözlenmiştir. Şekil 5.14.'de pH 7 Şekil 5.15.'de ise pH 8,5 ortamına ait görüntüler yer almaktadır.

Yapılan analizler sonucunda pH 7 ortamı için 1333 mg/L askıda katı madde; 1046 mg/L COD; 375 NTU bulanıklık ve 144 mg/L yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır. pH 8,5 ortamında yapılan çalışmada ise 1623 mg/L askıda katı madde; 1163 mg/L COD; 497 NTU bulanıklık ve 167,8 mg/L yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır.

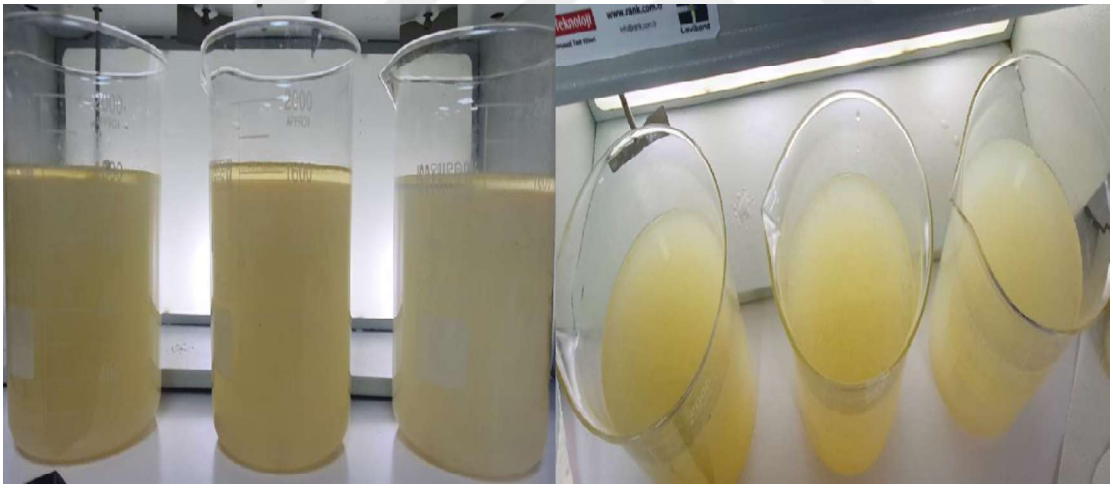


Şekil 5.14. pH 7 ortamında graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon



Şekil 5.15. pH 8,5 ortamında graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon

Her üç ortamda fiziksel karşılaştırma amacıyla şekil 5.16.'daki görsel kullanılmıştır. Flok bağları, flok sıklığı, yüzeyde yüzen yağ tabaka ve arıtılan suyun berraklığına ait farklılıklar gözlenmektedir. Tablo 5.2.'de üç pH ortamına ait sonuçlar yer almaktadır.



Şekil 5.16. Sırayla pH 5,5 – 7 ve 8,5 ortamlarında graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon

Tablo 5.4. 5,5 – 7 ve 8,5 pH ortamında graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri

pH	**5,5**	**7**	**8,5**
AKM	1578 mg/L	1333 mg/L	1623 mg/L
COD	940 mg/L	1046 mg/L	1163 mg/L
Bulanıklık	414 NTU	375 NTU	497 NTU
Yağ-Gres	228 mg/L	144 mg/L	167,8 mg/L

Graftlanmış flokülant çalışmasında 40 ml flokülant eklenmesiyle üç farklı pH ortamı için yapılan değerlendirme pH 7 ortamının en etkin sonuç verdiği üzerindedir. pH 7 ortamında gerçekleştirilen flokülasyon sonuçlarının PAM pH 7 ortamıyla yapılan karşılaştırması graftlanmış flokülantın çok küçük bir farkla COD giderimi etkinliğidir. Yapılan deneyler, bulunan sonuçlar ve gözlemlerin belirtilen koşullarda elde edilen verilerin graftlanmış flokülantın PAM için alternatif olamayacağı yönündedir.

Graft tekniğinin sintine suyu üzerindeki arıtma etkisi %54,41 AKM giderimi; %60,99 COD giderimi; %86,95 bulanıklık giderimi ve %98,62 yağ giderimi sonuçları alınmıştır.

5.2. Dozaj Etki Sonuçları

Dozaj etki incelemesinde sintine suyunun pH ortamı 7,0 olarak koagülasyon ve nötralizasyon işlemleriyle hazırlanmıştır. Ayrıca sintine suyu 25 ^{o}C sıcaklığında olup flokülant dozajı olarak 10,15 ve 25 ml dozaj seçenekleriyle flokülasyon sonuçları incelenmiştir.

Farklı dozajlama ile flokülasyon sürecinin gözlemi flokülantın etkisinin önemini ifade etmektedir. İyi bir flokülanttan flokülanttan uygun çalışma ortamında koagüle halinde olan yapıları etrafında en iyi biçimde toplayabilen ve bu yapıların su içinde kolay dağılmamasını sağlaması beklenir. Ancak iyi bir flokülant için tek başına bu durum yetersizdir. Flokülasyon sonrası çöken çamurun ciddi bir çevre yükü bırakmasıyla birlikte yoğun kullanımının bu yükü arttıracağı beklenir. Bu nedenle doğal flokülant önemli bir tercih olmaktadır. Ayrıca önemli bir değerlendirme parametresi de dozaj miktarıyla ele alınan ekonomidir. Flokülant verimliliği kadar önemli bir başlık olan ekonomi çevresel yükü ikinci plana itmektedir. Dozaj etki incelemesi PAM'ın verimli çalışma koşullarına göre belirlenmiştir. Böylece diğer flokülantlarla karşılaştırması ekonomik açıdan da değerlendirilebilir.

pH etki parametresi incelendiğinde PAM'ın daha az miktarlarda kullanımıyla önemli sonuçlar alındığı görülmüştür. Bu gözlemle pH etki değerlendirmesinde kullanılan 15 ml PAM solüsyonu orta nokta olarak alınmıştır. 10 ml ve 25 ml sonuçları da incelenerek değerlendirme parametreleri oluşturulmuştur.

Şekil 5.17'de 10 ml PAM flokülantı ile sonuçlanan flokülasyon görülmektedir. Flok yoğunluğunun düşük kanal bağlarının az olduğu flokülasyon sonucu vermiştir. Çökme hızı önceki PAM çalışmalarıyla karşılaştırıldığında 1 dakikadan biraz fazla zaman almaktadır. Bu deneyde flokülasyon için 10 ml PAM'ın yeterli olmadığı görülmüştür.

Sonuçlar değerlendirildiğinde 126 mg/L askıda katı madde miktarı; 1095 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı; 87,2 NTU Bulanıklık ve 52 mg/L yağ gres sonucu bulunmuştur.

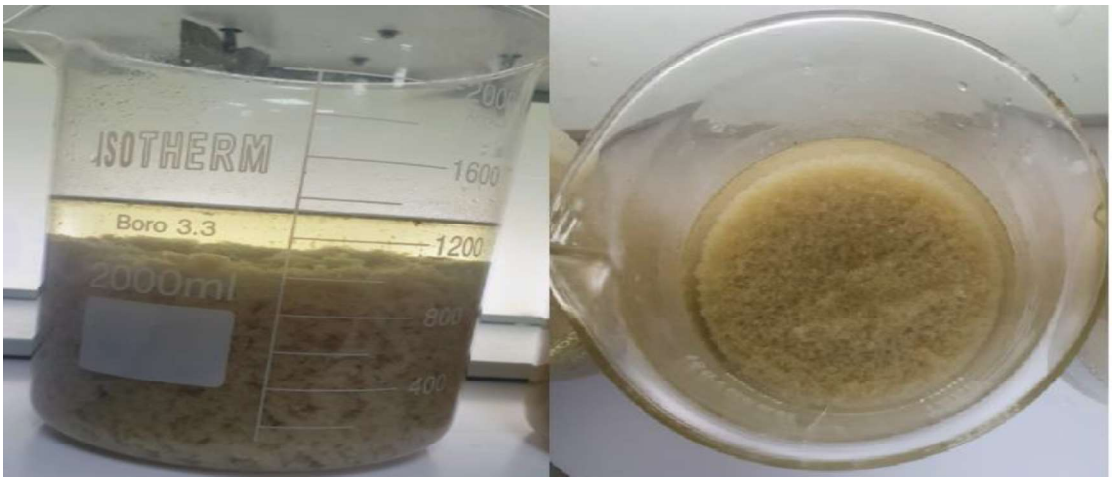


Şekil 5.17. 10 ml PAM ile çalışılan flokülasyon

Şekil 5.18'de gösterilen 25 ml PAM eklenerek gerçekleştirilen flokülasyon sonucunda flok yoğunluğunun ve kanal bağlarının sık olduğu sonucu değerlendirilmiştir. Çökme hızı 1 dakikadan daha azdır. Ancak pH etkisi incelenirken 15 ml PAM ile gerçekleştirilen flokülasyon sonuçları ile karşılaştırıldığında 25 ml PAM ile yapılan çalışmada yüzen daha küçük yapıda flok parçaları görülmüştür. Bu durum için flok yapıları arasındaki kanal bağının doz miktarıyla birlikte azaldığı değerlemesini yaptırmıştır.

25 ml PAM eklenmesiyle gerçekleşen flokülasyon sonucu 42 mg/L askıda katı madde miktarı; 995 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı; 28 NTU Bulanıklık ve 10 mg/L'den daha az yağ gres sonucu bulunmuştur.

Tablo 5.5.'de yer alan analiz sonuçları değerlendirildiğinde 25 ml PAM eklenmesiyle elde edilen sonuçların daha etkin olduğu görülmektedir. Sintine suyu üzerindeki etkisi %98,56 AKM giderimi, %62,9 COD giderimi, %99,02 bulanıklık giderimi ve %99,9 dan fazla yağ giderimi hesaplanmıştır.



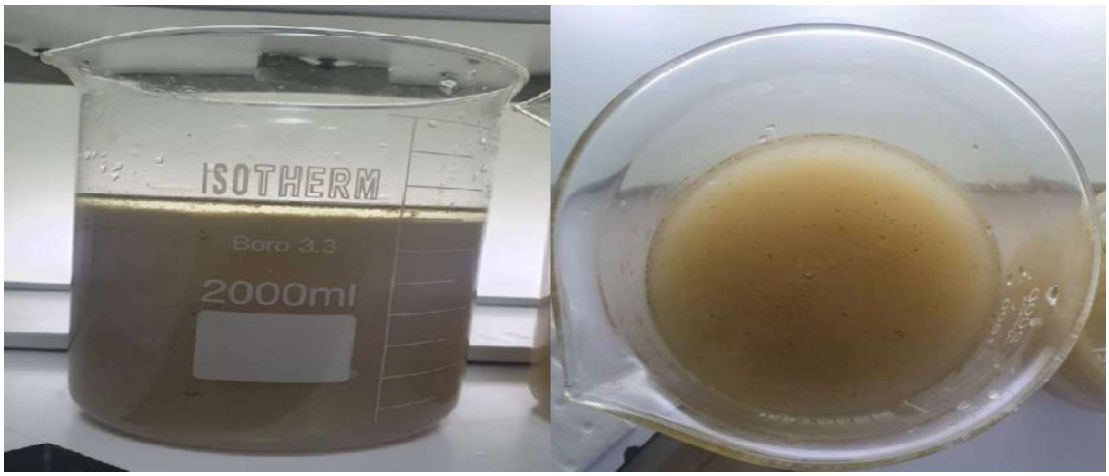
Şekil 5.18. 25 ml PAM ile çalışılan flokülasyon

Modifiye Nişasta ile gerçekleştirilen PAM için verimli dozaj miktarı ile gerçekleştirilen karşılaştırmada flokülasyon için PAM'dan daha fazla miktarlarda dozlama gerektirdiği sonucu çıkmıştır. Ancak atık su iyileştirme üzerindeki etkisi çıkan sonuçlarca PAM kadar etkili olduğu sonuçlara göre değerlendirilmektedir. Ancak modifiye nişasta için bu deneyde baz alınan çökme için beklenen süre 10 dakika olmuştur. Bu durum 10 katlık bir zaman dilimiyle Modifiye Nişastanın PAM'la aynı etkinliğe ulaştığını göstermektedir.

Tablo 5.5. 10-15 ve 25 ml PAM ile çalışılan flokülasyon analizleri

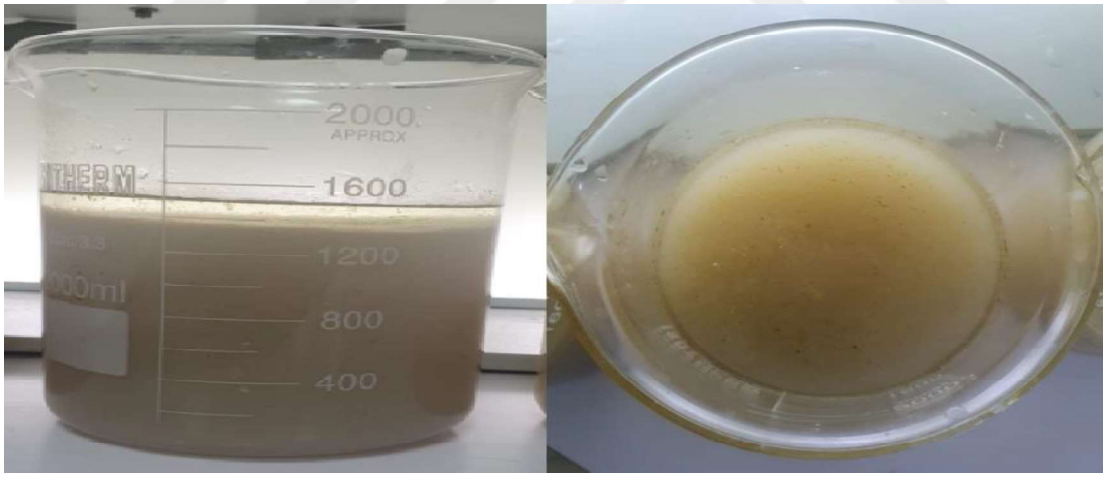
Doz Miktarı	**10 ml**	**15 ml**	**25 ml**
AKM	126 mg/L	18,8 mg/L	42 mg/L
COD	1095 mg/L	1106 mg/L	995 mg/L
Bulanıklık	87,2 NTU	33,9 NTU	28 NTU
Yağ-Gres	52 mg/L	<10 mg/L	<10 mg/L

Modifiye nişasta ile gerçekleştirilen dozaj miktarlarıyla yapılan flokülasyon çalışmalarından 10 ml eklenmesi sonucunda Şekil 5.17'de görüldüğü gibi nispeten sık ve aşağı yönlü toplanan floklar gözlenmiştir. Flok çaplarının küçük olduğu görülmektedir. Ön işlem olan koagülasyon yapılarından farklı bir görsele ve koagüle yapılardan farklı olarak hızlı bir çökme hızına sahip olduğu değerlendirildi. Ancak daha iyi sonuçlar için 10 ml'lik flokülant dozajının yetersiz olduğu ve flokülant miktarının arttırılması gerektiği görülmektedir. Sonuç değerlendirmesi için yapılan analizler sonucunda 118 mg/L askıda katı madde; 1657 mg/L COD; 123,5 NTU bulanıklık ve 364,8 mg/L yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır.



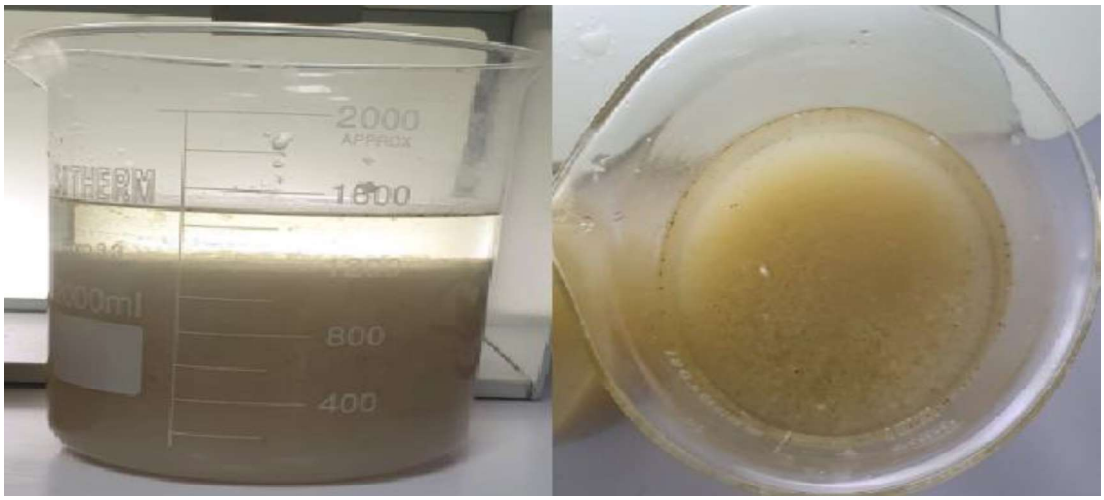
Şekil 5.19. 10 ml Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon

15 ml modifiye nişasta flokülantının etkisinin incelendiği ve Şekli 5.18'de sonuç görüntülerinin yer aldığı flokülasyonda oluşan flok yapısının, flok çapının ve çökme hızının 10 ml'lik flokülant eklenmesine göre daha etkili olduğu değerlendirildi. Sonuç değerlendirmesi için yapılan analizlerde 42 mg/L askıda katı madde; 1558 mg/L COD; 32,1 NTU bulanıklık ve 76,2 yağ-gres sonuçlarına ulaşılmıştır.



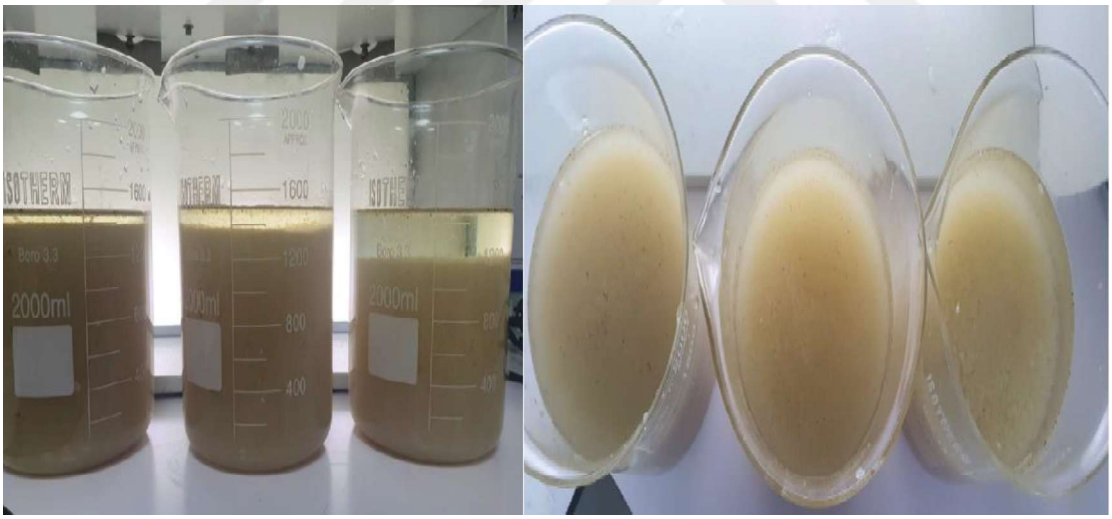
Şekil 5.20. 15 ml Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon

25 ml modifiye nişasta flokülantının eklenmesiyle gerçekleşen flokülasyonun Şekil 5.19.'da yer alan fiziksel görüntüsünün 10 ve 15 ml flokülant eklenmesine göre çok daha verimli olduğu görülmektedir. Flok yapısı, flok çapı, floklar arası kanal bağı ve çökme hızı önceki iki çalışmaya göre daha olumlu sonuç vermiştir. Yapılan analizler sonucunda 48 mg/L askıda katı madde; 1563 mg/L COD; 26,2 NTU bulanıklık ve 38,8 mg/L yağ-gres miktarı sonuçlarına ulaşılmıştır.



Şekil 5.21. 25 ml Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon

Her üç ortamda fiziksel karşılaştırma amacıyla şekil 5.20.'deki görsel kullanılmıştır. Flok bağları, flok sıklığı, flok çapları, yüzeyde yüzen yağ tabaka ve arıtılan suyun berraklığına ait farklılıklar gözlenmektedir. Tablo 5.2'de üç pH ortamına ait analiz sonuçları yer almaktadır.



Şekil 5.22. Sırayla 10-15 ve 25 ml Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon

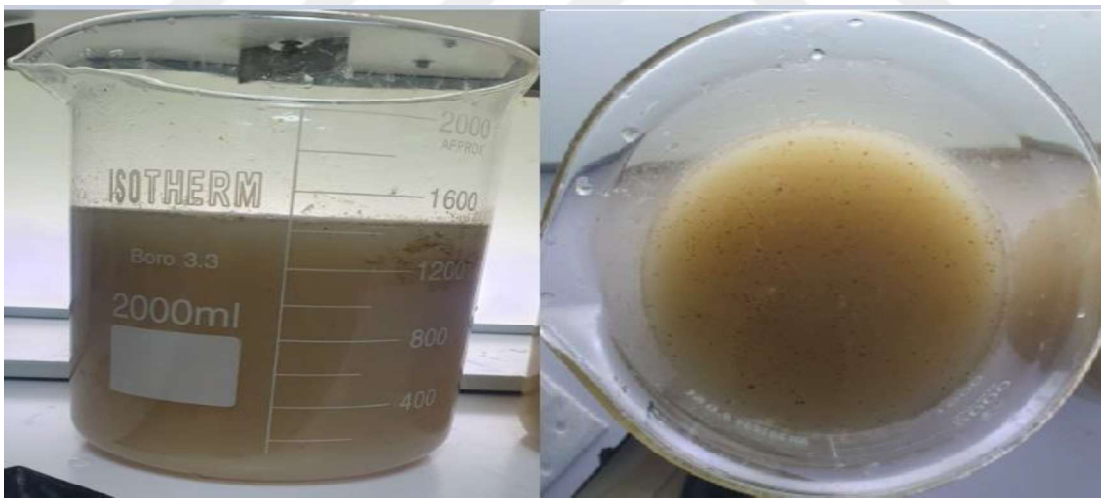
Tablo 5.6. Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri

Dozaj	**10 ml**	**15 ml**	**25 ml**
AKM	118 mg/L	42 mg/L	48 mg/L
COD	1657 mg/L	1558 mg/L	1563 mg/L
Bulanıklık	123,5 NTU	32,1 NTU	26,2 NTU
Yağ-Gres	364,8 mg/L	76,2 mg/L	38,8 mg/L

Modifiye nişasta ile gerçekleştirilen çalışmalar PAM ile yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında PAM kadar az miktar dozlama sonucu vermediği değerlendirilir. Ancak modifiye edilmiş nişasta flokülantının da en az PAM kadar güçlü olduğunu kanıtlamaktadır. Çevre yükü oluşturmayan doğal flokülantlar açısında önemli sonuçlar elde edilmiştir.

Her üç ortamın deşarj kriterleri sonuçları karşılaştırıldığında en etkin dozaj miktarının 25 ml olduğu değerlendirilmiştir. 25 ml Modifiye Nişasta flokülantının pH 7 ortamında sintine suyu üzerindeki etkinliği ile %98,35 AKM giderimi, %41,72 COD giderimi, %99,08 bulanıklık giderimi ve %99,63 yağ giderimi sonuçları elde edilmiştir.

Yarı jelatinize hali nedeniyle prejel adı verilen nişasta flokülantının 10-15 ve 25 ml eklenmesinin örnekleri incelenmiştir. Şekil 5.21, şekil 5.22 ve şekil 5.23 resimlerinde görüldüğü gibi sonuçlar önceki flokülantlara göre çok düşük etkide kalmıştır. Öncelikle atık suda bir flok yapısı oluştuğu tam olarak gözlenememektedir. Bunun sebebi olarak düşük miktar dozlaması verilir.

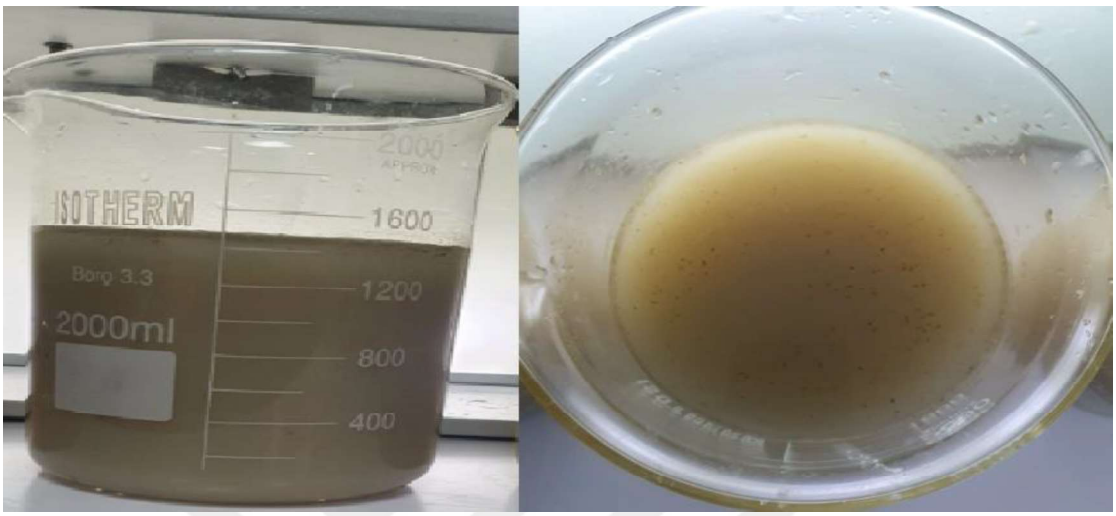


Şekil 5.23. 10 ml Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon

pH etkisinin incelendiği çalışmada 128 ml prejel nişasta flokülantı kullanılmış olup etkisi gözle görülen bir flokülasyon yaratmıştı. Ancak PAM ve Modifiye Nişasta ile karşılaştırma yapıldığında etki miktarı çok düşük bir sonuç doğurmuştur.

Çalışmada oluşan yapıların flokdan çok koagüle yapıya benzemesi ve çökme sürelerinin uzun olması flok yapıların oluşmadığını düşündürmüştür. Ancak 25 ml flokülant

eklenmesiyle koagüle yapılardan nispeten büyük ve çökme süresinin biraz daha hızlı olduğu gözlenmiştir. Atık su içindeki yağın su içinde dağıldığı ve çökmediği gözlenmiştir.



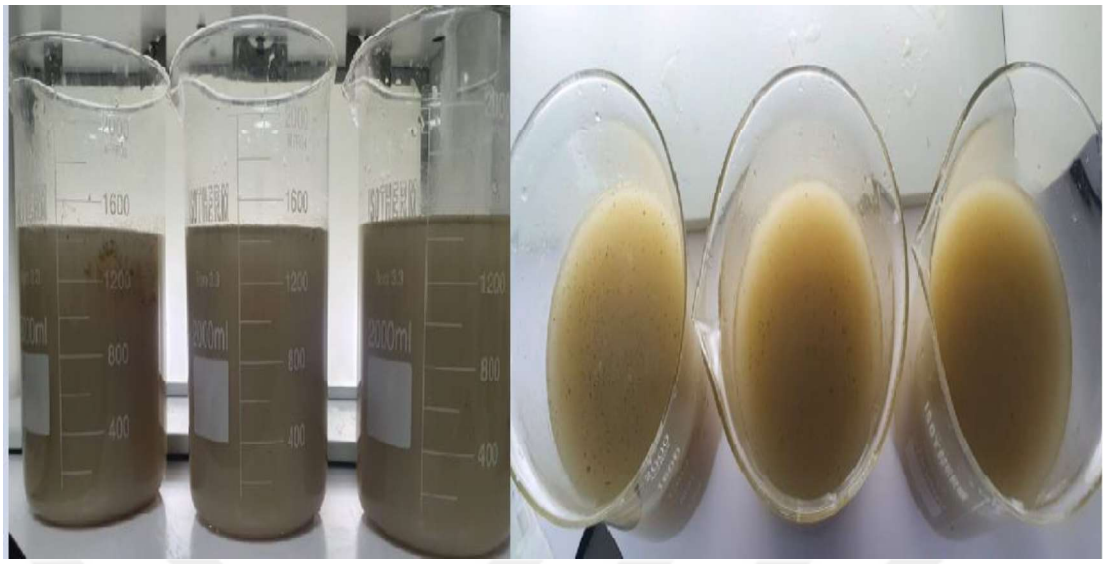
Şekil 5.24. 15 ml Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon

Prejel nişasta flokülantı dozaj miktarı sonuçları açısından kendi içinde değerlendirildiğinde Şekil 5.23.'de Şekil 5.21 ve Şekil 5.22'ye göre çökme yapısı belirgin bir görüntü vermiştir. Ancak flok yapısı oldukça ilkel ve bu ölçeklerde kullanımı uygun değildir.



Şekil 5.25. 25 ml Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon

Şekil 5.24.'de her üç miktar için yapılan deneysel çalışmanın görüntüsü vardır. Burada birbirlerine yakın bir fiziksel aşamada oldukları verilmek istenmiştir.



Şekil 5.26. Sırayla 10 ml 15 ml ve 25 ml Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon

Tablo 5.7'de prejel için gerçekleştirilen dozaj çalışmasının analiz sonuçlarından da görüldüğü üzere prejel nişastanın dozaj miktarı azaltıldığında etkin bir sonuç yaratmamaktadır. pH etkinliği ölçülürken 3 dakikalık bekleme süresinin yeterli olduğu gözlemlenmişken bu çalışmada 10 dakikalık bir bekleme süresinin de etkin bir sonuç yaratmadığı görülmektedir.

Tablo 5.7. 10 ml 15 ml ve 25 ml Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri

Dozaj	**10 ml**	**15 ml**	**25 ml**
AKM	2052 mg/L	1582 mg/L	1378 mg/L
COD	2262 mg/L	2334mg/L	2134 mg/L
Bulanıklık	795 NTU	702 NTU	591 NTU
Yağ-Gres	1005 mg/L	996 mg/L	531 mg/L

pH ortamında daha düşük dozlamalarla yapılan çalışmada prejel için düşük dozajın PAM'a alternatif olamayacağı değerlendirilmiştir. Yapılan analizlerde en etkin dozajın 25 ml eklenmesiyle gerçekleşen flokülasyon olduğu değerlendirilmiştir. pH 7 ortamında 25 ml prejel eklenmesinin sintine suyu üzerindeki flokülasyon etkisi %52,87 AKM giderimi,%20,42 COD giderimi, %79,43 bulanıklık giderimi ve %94,94 yağ giderimi sonuçları elde edilmiştir.

Prejel nişastanın düşük miktardaki kullanımı flokülasyon süreci için olumsuz değerlendirme yaratmıştır. Bu gözlem yapılan ortamda neredeyse çökmenin hiç olmamasını bu flokülantın daha az miktarda solüsyon oluşumu ortamdaki koagüle yapıları birleştirememektedir.

Graftlanmış nişasta PAM, Modifiye Nişasta ve Prejel nişasta flokülantları gibi jel ve yarı jel formundan biraz farklı yapıda bulunmaktadır. pH etki incelemesinde bahsedilen bu formun floklaştırıcı etkisi 40 ml için farklı pH ortamında gözlenemediği değerlendirilmiştir. Bu çalışmada da graft özellikli flokülant için pH etki çalışmasında uygulanan 1 günlük bekleme süresi uygulanmış olup bu süre sonunda alınan örneklerden analizler yapılmıştır. Dozaj etki incelemesinde bu durum belirgin olmasa da küçük görsel farklılıklarla gözlenmiştir. Flok yapılarından 10-15 ve 25 ml'lik dozlama farklılıklarında bahsetmek mümkündür. Ancak yapıların çapı, sıklığı ve kanal bağları Şekil 5.25, Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de görüldüğü gibi beklenen flok etkisinden uzaktadır.

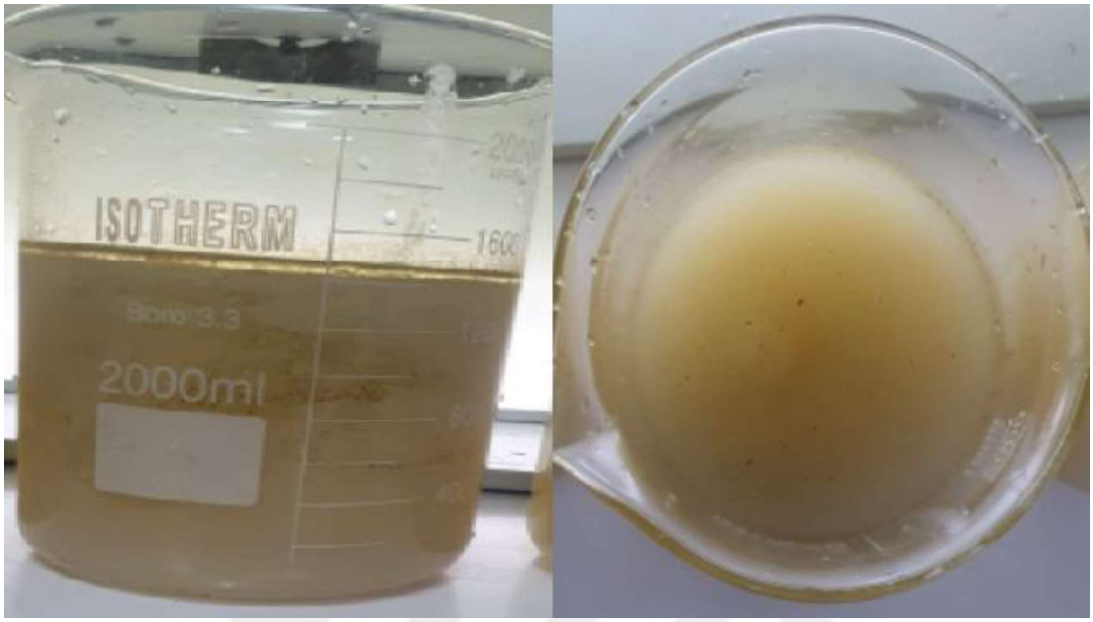


Şekil 5.27. 10 ml graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon

10 ve 15 ml dozaj çalışmasında benzer görsel Şekil 5.25 ve Şekil 5.26'da gözlenmiştir. Atık su içindeki yağın su içinde ve su yüzeyinde bulunduğu ve tam olarak uzaklaştırılamadığı görülmektedir.

Şekil 5.27.'da 25 ml graftlanmış flokülant etkisinin 15 ve 10 ml dozaj gibi uygun görünüm vermediği görülmektedir. Graft yapısına bağlı olarak ve önceki pH etki

incelemesinde 40 ml flokülant eklenmesinin etkisinin de deşarj kriterleri için yetersiz dozlama olduğu görülmüştü.

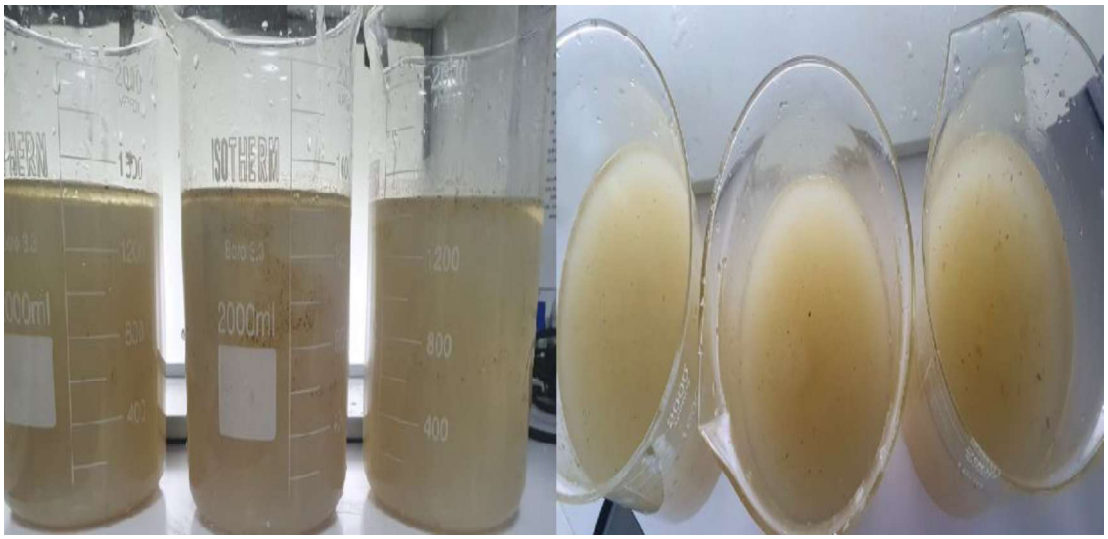


Şekil 5.28. 15 ml graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon



Şekil 5.29. 25 ml graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon

Her üç ortamda fiziksel karşılaştırma amacıyla şekil 5.28.'deki görsel kullanılmıştır. Flok bağları, flok sıklığı, yüzeyde yüzen yağ tabaka ve arıtılan suyun berraklığına ait küçük ölçekte farklılıklar gözlenmektedir. Tablo 5.8.'de üç pH ortamına ait sonuçlar yer almaktadır.



Şekil 5.30. Sırayla 10 ml,15 ml ve 25 ml graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon

Tablo 5.8. 10 ml, 15 ml ve 25 ml graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri

Dozaj	**10 ml**	**15 ml**	**25 ml**
AKM	1775 mg/L	1916 mg/L	1878 mg/L
COD	2255 mg/L	2069 mg/L	1676 mg/L
Bulanıklık	894 NTU	507 NTU	444 NTU
Yağ-Gres	1080 mg/L	762 mg/L	253,5 mg/L

En etkin sonuca 25 ml eklenmesiyle ulaşıldığı görülmektedir. 25 ml dozlama sonuçlarının sintine suyundaki etkisi %35,77 AKM giderimi, %37,51 COD giderimi, %84,55 bulanıklık giderimi ve %97,58 yağ uzaklaştırma etkinliğindedir.

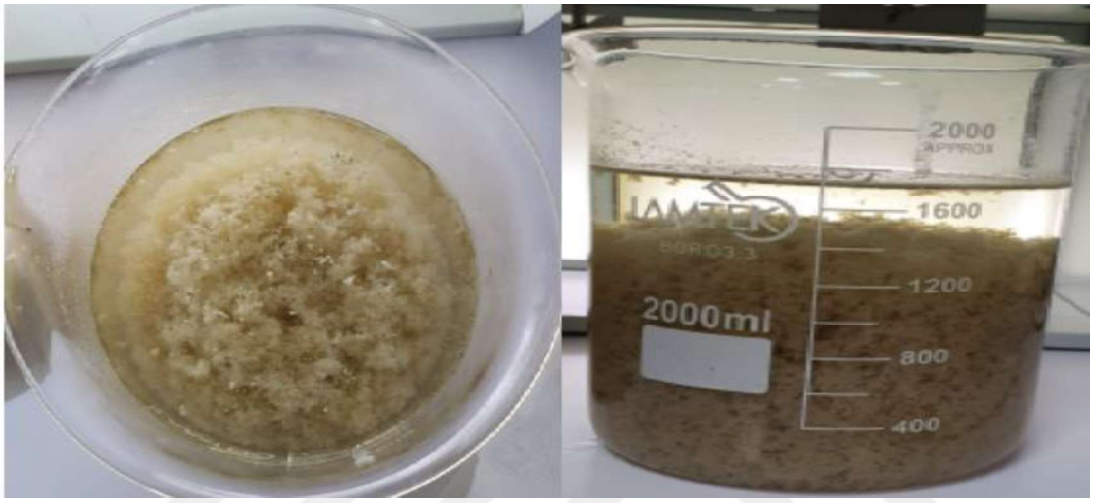
5.3. Sıcaklık Etki Sonuçları

Sıcaklı etki çalışması üç farklı ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sintine suyu ile önceki etki parametrelerinde 25 ºC sıcaklıkla çalışılmıştı. Bu bölümdeki deneyler ise 40 ve 60ºC sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın flokülasyondaki etkisi değerlendirilmiştir.

Sıcaklık etkisi incelemesinde 25 ml lik flokülantlar kullanılmış olup deneyler pH 7 ortamında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.29'da görülen 40ºC sıcaklığındaki atık suda gerçekleştirilen deneyde flok çaplarının, kanal bağlarının, çökme hızının ve su berraklığının önceki PAM

çalışmalarıyla benzer olduğu gözlenmektedir. 25ºC'de gerçekleştirilen önceki PAM çalışmasıyla yapılan karşılaştırmada 40ºC'de gerçekleştirilen flokülasyonda flok çaplarının daha büyük olduğu görülmektedir. Askıda Katı Madde miktarının yaklaşık %82,61 oranında daha iyi performans gösterdiği görülmektedir. Kimyasal oksijen ihtiyacı için görülen %12,85'lik fark için 40 ºC sıcaklığın daha etkin olduğu analiz sonuçlarıyla görülmektedir.

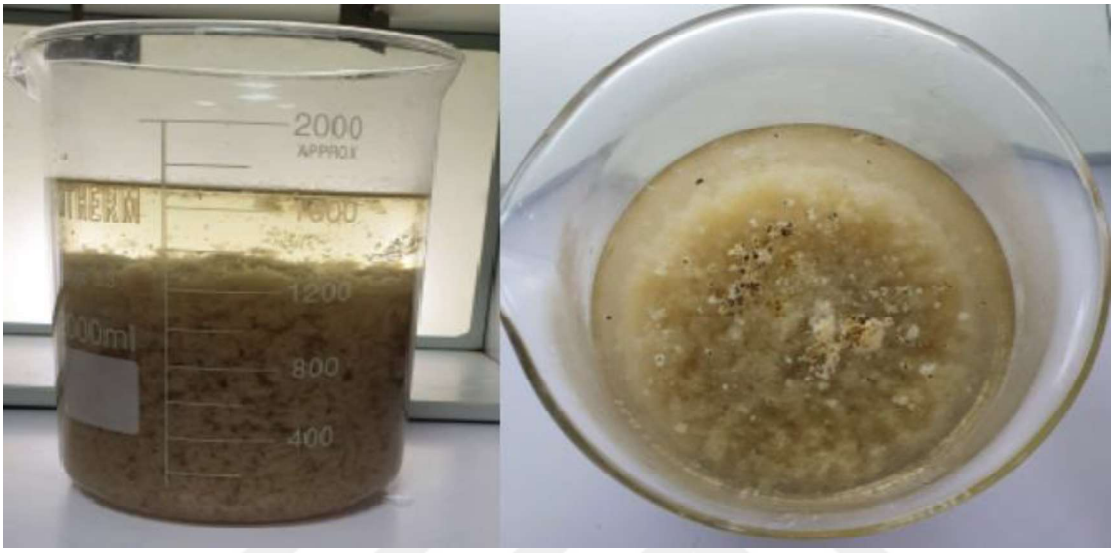


Şekil 5.31. 40ºC de PAM ile çalışılan flokülasyon

Şekil 5.30.'da görülen sıcaklığın 60ºC'ye çıkarılmasıyla su renginde berraklıktan sarı renge dönüşüm gözlenmiştir. Flok özelliklerinden askıda kalan floklarla gözlemlenen kanal bağlarındaki gevşeklik arıtma performansı için önemli özellikte olduğu değerlendirilir. Yapılan analizler 25 ºC'de alınan sonuçlarla karşılaştırıldığında daha az etkin olduğu görülmektedir. Bu durum flok bağlarının güçlü olmaması nedeniyle oluşmuştur. Sıcaklığın 40ºC üzerine çıkmasıyla birlikte ortam koşullarındaki değişimin PAM yapısını değiştirdiği ve bu nedenle floklar arası bağın sağlamlığını kaybettiği düşünülmelidir. Aynı zamanda sintine suyunun sıcaklığının artışı su içindeki buhar basınçlarında da artışa neden olmaktadır ve artan buhar basıncının flok yapılarını olumsuz etkilediği düşünülmelidir. Etkilenen flok yapısı dağılma eğilimi göstermiş ve bu durum arıtma performansını etkilemiştir.

Üç sıcaklık değerinde yapılan çalışmalarda PAM için 1 dakikalık çökme süresinin yeterli olduğu gözlenmiştir. 40ºC'de gerçekleştirilen çalışmanın en uygun deşarj değerleri verdiği değerlendirilmiştir. Sıcaklık arttıkça flok yapısında bozulma gerçekleştiği, benzer

şekilde sıcaklığın azalmasıyla da kimyasal oksijen ihtiyacının arttığı sonuçlandırılmıştır Tablo 5.11'de görülen sonuçlar değerlendirildiğinde 40ºC'nin PAM için ideal koşul yarattığı söylenebilir. Bu çalışmada da PAM için önceki etki incelemelerinde uygulanan 1 dakikalık çökme zamanın üzerinden analizler yapılmıştır.



Şekil 5.32. 60ºC de PAM ile çalışılan flokülasyon

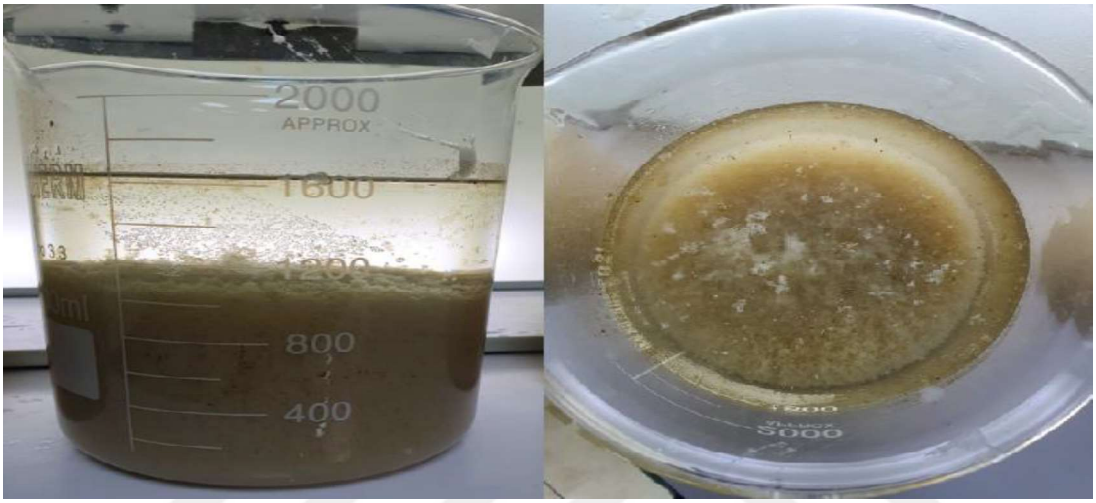
En etkin sıcaklık ortamının analiz sonuçlarıyla 40ºC koşulları olduğu değerlendirilirse pH 7 ortamında 25 ml PAM dozajının sintine suyu üzerindeki arıtma etkisi %99,21 AKM giderimi, %80,90 COD giderimi, %98,99 Bulanıklık giderimi ve yaklaşık %99,9 yağ giderimiyle sonuçlanmıştır.

Tablo 5.9. 25,40 ve 60 ºC PAM ile çalışılan flokülasyon analizleri

Sıcaklık (ºC)	**25**	**40**	**60**
AKM	42 mg/L	23 mg/L	51 mg/L
COD	995 mg/L	512 mg/L	648 mg/L
Bulanıklık	28 NTU	29,8 NTU	32 NTU
Yağ-Gres	<10 mg/L	<10 mg/L	56,2 mg/L

Modifiye nişastanın pH 7 ortamında 25 ml eklenmesiyle 40 ve 60ºC sıcaklıklardaki tepkisi Şekil 5.31. ve Şekil 5.32.'de görülmektedir. Sıcaklığın 40 ºC olduğu ortam koşulunda 25 ºC'lik ortamdan daha etkin sonuçlar alındığı Tablo 5.12.'de

gösterilmektedir. Ancak PAM sıcaklık çalışmasındaki gibi 60ºC'ye getirilen ortam koşullarında modifiye nişastanın etkisini kaybettiği görülmüştür. Flok bağlarının güçlü olmaması nedeniyle Şekil 5.32.'de gözlemlenen flok dağılması ve parçalanması kısa bekleme süresi ardından gözlenmiştir. PAM sıcaklık çalışmasındaki gibi flok bağlarının 60 ºC'de kopmasını artan buhar basıncının flok kanal bağlarından zayıf olanları koparması olarak değerlendirilmelidir.



Şekil 5.33. 40ºC'de Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon



Şekil 5.34. 60ºC'de Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon

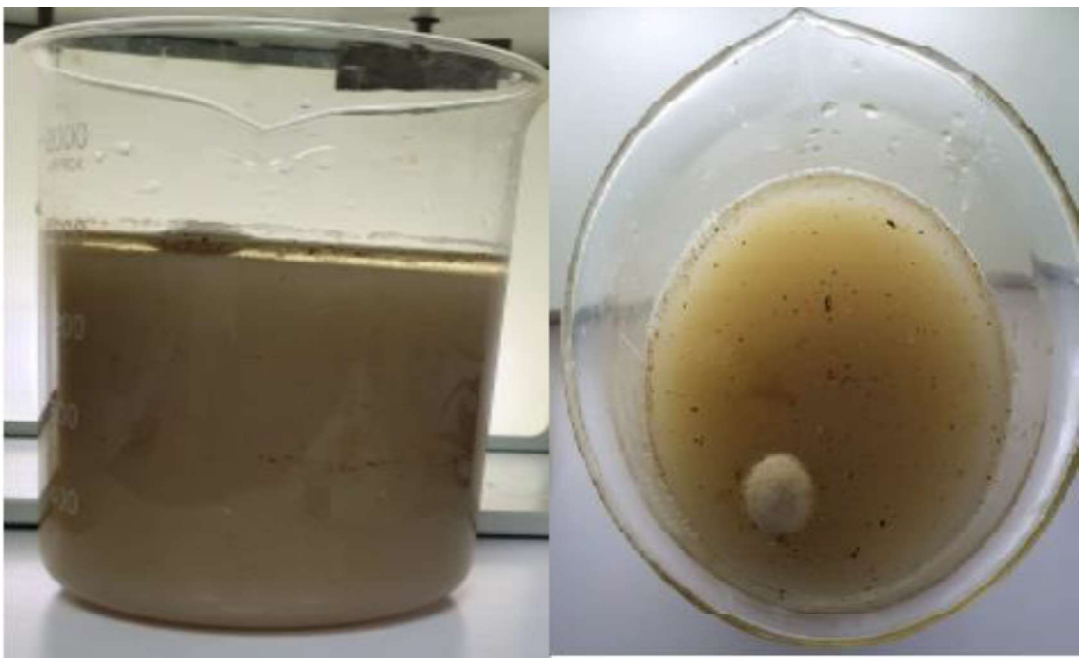
Modifiye nişasta için yapılan sıcaklık çalışmasında 40ºC'lik ortamın en etkin sonuçları verdiği görülmektedir. Sintine suyu artım etkinliği %99,41 AKM giderimi, %81,43 COD giderimi, %98,03 Bulanıklık giderimi ve %99,49 yağ giderim etkinliği olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.10. 25,40 ve 60 ºC Modifiye Nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri

Sıcaklık (ºC)	**25**	**40**	**60**
AKM	48 mg/L	17 mg/L	70 mg/L
COD	1563 mg/L	498 mg/L	578 mg/L
Bulanıklık	26,2 NTU	56,4 NTU	105,3 NTU
Yağ-Gres	38,8 mg/L	53 mg/L	116,6 mg/L

Prejel nişasta ile yapılan sıcaklık çalışmasında Şekil 5.33. ve Şekil 5.34.'gözlendiği gibi sıcaklık artışıyla beraber önceki flokülantlara kıyasla flok yapılarının büyüdüğü ve daha fazla etkinlik gösterdiği görülmektedir. Sıcaklık artışının flok yapısında, atık su üzerindeki etkinliğinde artış gösterse de yağ giderim etkinliği için beklenen giderim etkinliğine ulaşamamış olduğu Tablo 5.11.'deki sonuçlarla anlaşılmaktadır.

Sıcaklık artışı prejel nişasta flokülantında flok yapısının güçlenmesine yardımcı olmuştur. Flok bağları düzgün formda ancak PAM ve Modifiye Nişastaya göre daha küçük olduğu görülmektedir. Bu durum flokların olgunlaşamadığını göstermektedir.



Şekil 5.35. 40ºC'de Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon



Şekil 5.36. 60ºC'de Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon

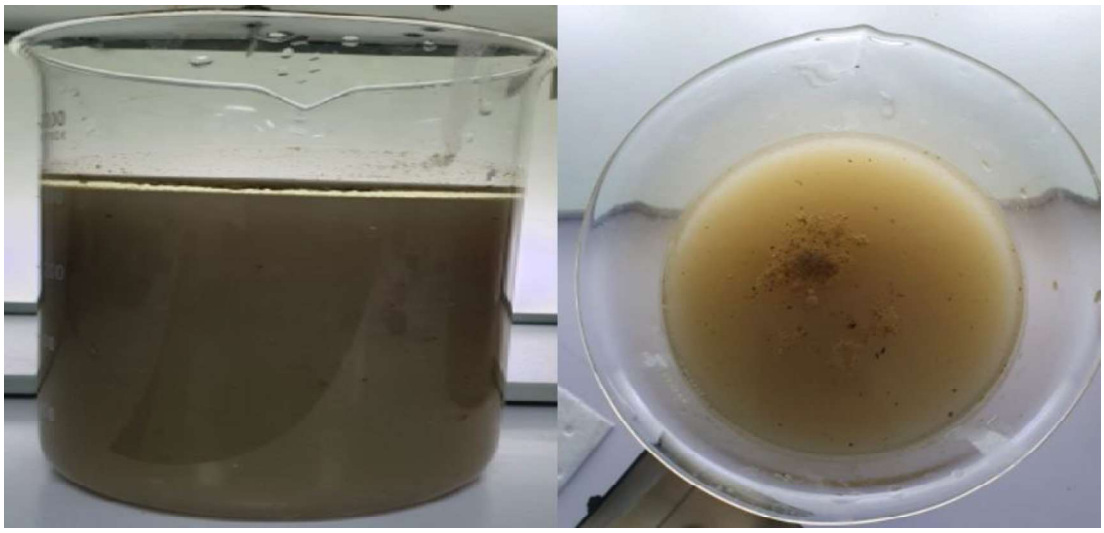
Tablo 5.11.'deki analiz sonuçları pH 7 ortamı ve 25 ml prejel nişasta flokülant ilavesiyle elde edilmiştir. En ekin ortamın 60ºC olduğu görülmektedir. Prejel Nişasta sonuçlarının sintine suyu üzerindeki arıtma etkinliği %98,56 AKM giderimi, %80,23 COD giderimi, %96,65 Bulanıklık giderimi ve %97,21 yağ giderimi olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.11. 25,40 ve 60 ºC Prejel Nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri

Sıcaklık (ºC)	**25**	**40**	**60**
AKM	1378 mg/L	382 mg/L	42 mg/L
COD	2134 mg/L	1504 mg/L	530 mg/L
Bulanıklık	591 NTU	324 NTU	96,2 NTU
Yağ-Gres	531 mg/L	408 mg/L	302 mg/L

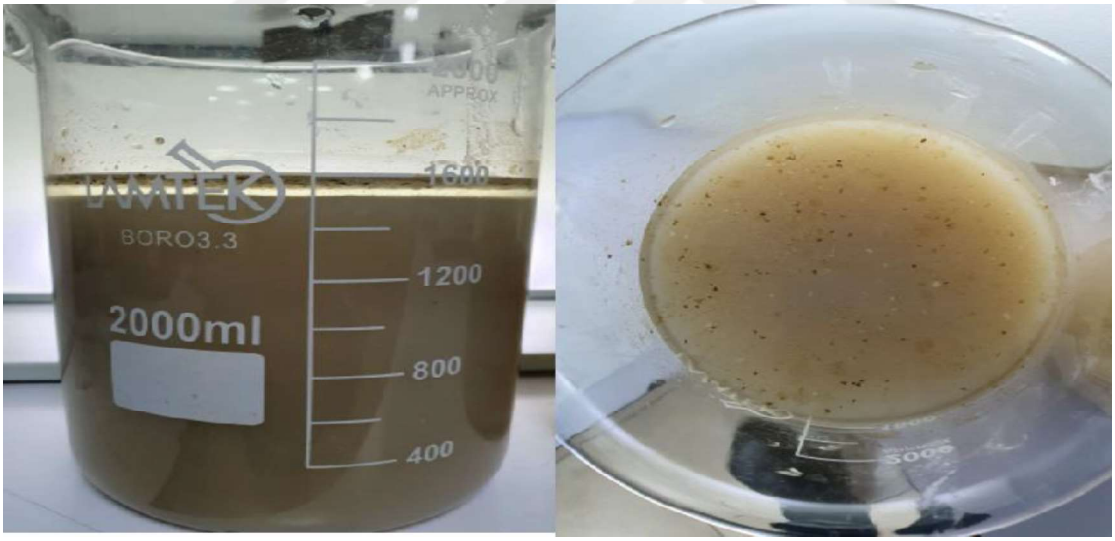
Daha etkin prejel nişasta flokülantı hazırlanan solüsyondaki nişasta miktarıyla sağlanabileceği düşünülmelidir. Hazırlanan solüsyonundaki nişastanın artması flokülantın özelliğini güçlendirebilir. Böylece daha etki kirlilik uzaklaştırma verileri elde edilir.

Graft nişasta ile yapılan sıcaklık çalışmasında 25 ml doz miktarı pH 7 ortamı ve 40-60ºC sıcak ortamlarda test edilmektedir. Sıcaklığın artışıyla flok bağlarının oluşmaya başladığı, 40 ve 60ºC'lik ortamlarda birbirlerine yakın sonuçlar alındığı Tablo 5.12.'de görülmektedir.



Şekil 5.37. 40ºC'de graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon

Yağ giderme etkinliğinin en yüksek olduğu 40ºC'lik ve 60 ºC rtamlarda flokların güçlü bir kanal bağı oluşturamadığı gözlenmektedir. Böylece çökme hızıyla birlikte arıtma etkinliğini de olumsuz etkilemektedir.



Şekil 5.38. 60ºC'de graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon

Sintine suyu üzerinde graft özellikli nişastanın giderim etkinliği 40ºC'lik ortam koşulları seçilerek hesaplanmıştır. %94,73 AKM giderimi, %9,76 COD giderimi, %90,17 Bulanıklık giderimi ve %98,15 yağ giderimi olarak hesaplanmıştır.

COD için çok küçük giderim sonuçları alındığı ve graft özellikli flokülantın sıcaklık artışıyla kirlilik giderim etkisinin azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 5.12. 25,40 ve 60 ^{o}C graft özellikli nişasta ile çalışılan flokülasyon analizleri

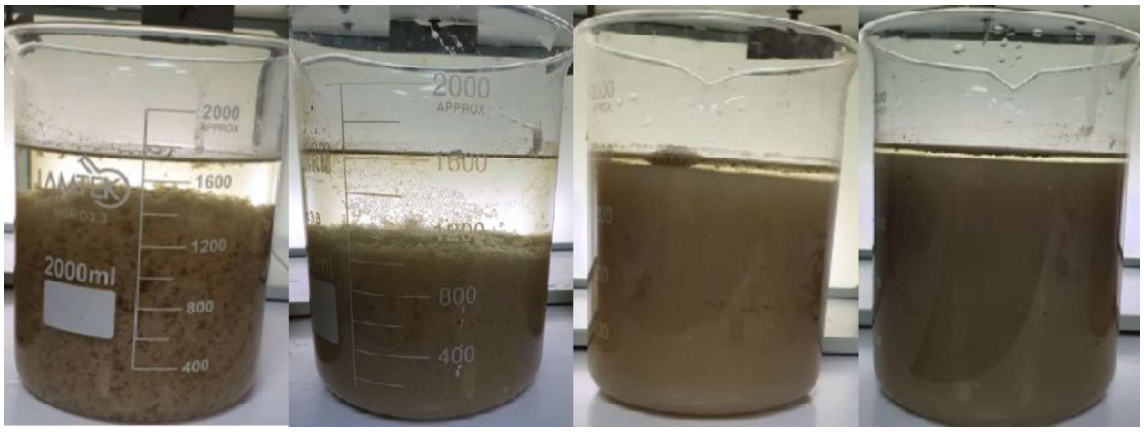
Sıcaklık (^{o}C)	**25**	**40**	**60**
AKM	1878 mg/L	154 mg/L	781 mg/L
COD	1676 mg/L	2420 mg/L	2423 mg/L
Bulanıklık	444 NTU	282,6 NTU	463,2 NTU
Yağ-Gres	253,5 mg/L	194 mg/L	228 mg/L

5.4. Flokülant Etki Sonuçları

Flokülantların birbirleri arasında kirlilik giderim etkinliklerinin karşılaştırması pH, dozaj ve sıcaklık etkileri incelemesi sonrası değerlendirilen ortak çalışma koşulları belirlemesinin ardından yapılmıştır. 40°C ortam sıcaklığında, pH 7 ortam koşulunda, 25 ml flokülant dozlaması her bir flokülant için ortak değerlendirme parametresi olmuştur. Ancak bazı etkinlik değerlendirme sonuçlarında belirlenen ortak değerlendirme parametrelerinin aksine daha etkin giderim oranları olduğu görülmektedir. Bu durumda her bir etkinlik giderim oranı için flokülant etkisi değerlendirilmek istenseydi beklenen flokülant karşılaştırması aynı koşullarda yapılmış bir karşılaştırma olmayacaktı.

Şekil 5.37'de PAM, modifiye nişasta, prejel nişasta ve nişasta graft akrilamid flokülantlarının ortak değerlendirme parametresindeki görseli yer almaktadır. PAM ve Modifiye Nişastanın flokülasyon sürecinin daha etkin olduğu, oluşan flokların kanal yapılarının flok çaplarını ve boyutunu çökme için uygun forma getirdiği görülmektedir. PAM ilavesi sonrası oluşan flokların daha büyük çapta oldukları görülmektedir. Kanal bağlarının modifiye nişasta ile oluşan flok yapılarında daha esnek olduğu değerlendirilmiştir. Bu durumun flokülasyon sonrası oluşan flokların su içinde dağılmasına neden olacağı düşünülmektedir.

Tablo 5.13.'de flokülantların aynı ortam koşullarında etki değerlendirmelerine yer verilmiştir. Yağ giderim sonuçlarının PAM'a en yakın olanı modifiye nişasta flokülantıyla elde edilen sonuçlar olduğu görülmektedir. Modifiye nişastanın PAM'a göre daha etkin AKM ve COD uzaklaştırma verimliliğine sahip olduğu da görülmektedir. Modifiye nişastanın oluşturduğu flokların kanal bağlarındaki esneklik nedeniyle daha az yağ uzaklaştırma etkinliğine sahip olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 5.39. Aynı koşullarda sırasıyla PAM, Modifiye Nişasta, Prejel Nişasta ve Nişasta Graft Akrilamid flokülantlarının çökme sonrası etkisi

Tablo 5.13. Flokülant etki değerlendirmesi

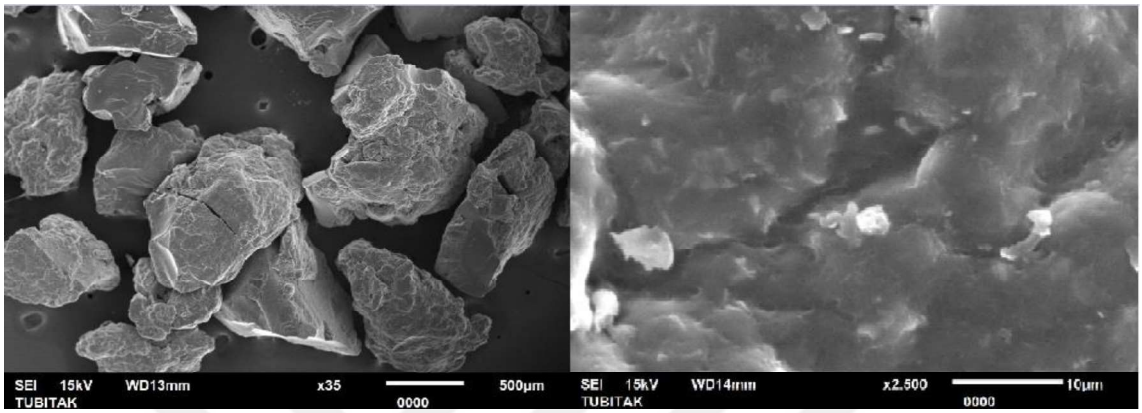
Parameterler/Flokülantlar	**PAM**	**Modifiye Nişasta**	**Prejel Nişasta**	**Nişasta Graft Akrilamid**
AKM	23 mg/L	17 mg/L	382 mg/L	154 mg/L
COD	512 mg/L	498 mg/L	1504 mg/L	2420 mg/L
Bulanıklık	29,8 NTU	56,4 NTU	324 NTU	282,6 NTU
Yağ-Gres	<10 mg/L	53 mg/L	408 mg/L	194 mg/L

5.5. Flokülantların Karakter Analizleri

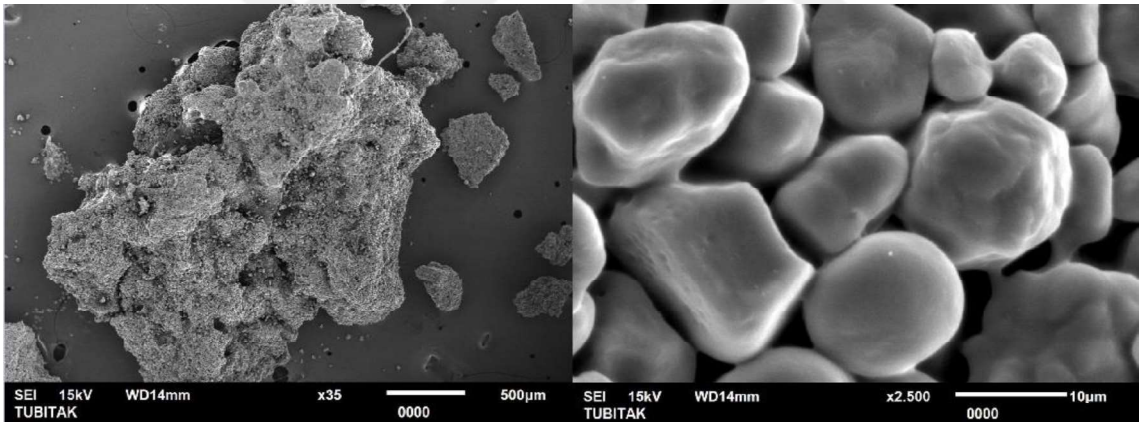
Flokülasyon çalışmasında kullanılan dört floklantın karakter analizleri SEM ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.40.'de PAM'a ait SEM görüntülerine yer verilmiştir. Gözenekli yüzey yapısına sahip olan PAM'da yüzeyinde az oranda kristal yapıda nanotüpler görülmektedir. Gözenekli yüzey yapısının atık su içinde yer alan kirleticiler arasındaki çarpışma olasılığını arttırdığında köprü bağı oluşturduğu Wu ve arkadaşları (2021) tarafından değerlendirilmektedir. Benzer gözenekli yapıdaki PAM yapısının flokülasyon performansı açısından önemli olduğu değerlendirilmiştir.

Şekil 5.41.'de Modifiye Nişasta'ya ait SEM görünülerinde ise doğal nişastaya ait granüllü yapıya benzer görüntü elde edilmiştir. Granül yapının yanı sıra gözenekli yapıya da sahip olması ve bu nedenle de kolloidler arası flok oluşumunu sağladığı değerlendirilmektedir.

Ayrıca modifikasyon yönteminin nişastanın oksidasyonu ile gerçekleştirildiği yöntemle hidroksil gruplarının karboksil ve karbonil gruplarına dönüştüğü böylece hidrofobik özellik kazandığı Prachayawarakorn ve Kansanthia (2022) tarafından açıklanmıştır. Bu nedenle birbirlerine bağlı bir granül yapının oluştuğu düşünülmektedir.

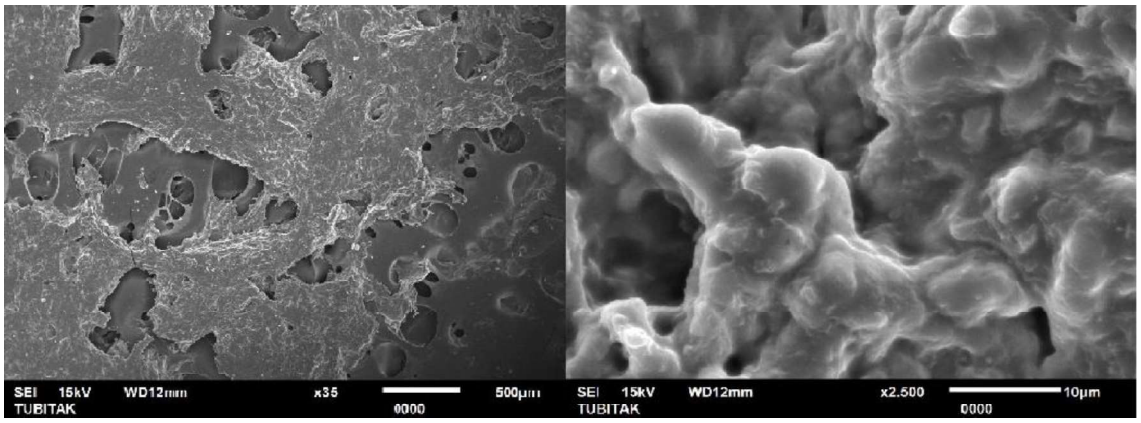


Şekil 5.40. PAM'a ait SEM görüntüsü



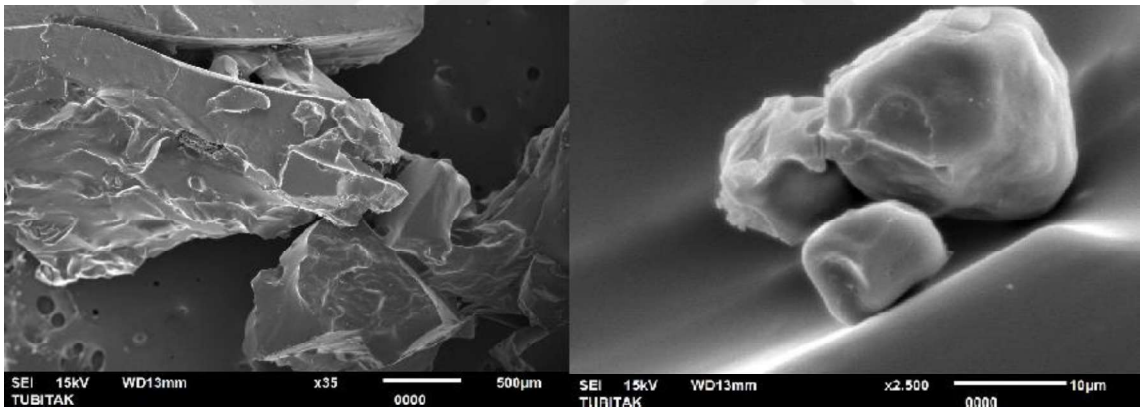
Şekil 5.41. Modifiye Nişastaya ait SEM görüntüsü

Şekil 5.42.'da Prejel Nişasta'ya ait SEM analiz sonucunda gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Ancak yüzey yapısında bütünleşme görüldüğü ve bu bütünleşmiş yapının kolloidler arası köprü bağı oluşturmada daha az etkin sonuç yarattığı değerlendirilmektedir. Ayrıca prejel numune SEM sonuçları için mümkün olan en olası kurutma koşullarındaki sonuçla değerlendirilmiştir. İçeriğindeki nem nedeniyle SEM sonuçlarında literatürdeki sonuçlarla kısmi farklılık barındırmaktadır. Prejel nişasta flokülantı çalışmada sulandırılarak kullanıldığı için bu durumun sonucu etkilemediği düşünülmektedir. Prejel nişasta flokülantının ortam koşullarının sıcaklığında artış yaşanmasıyla birlikte kirlilik giderim etkinliği de artmaktadır.



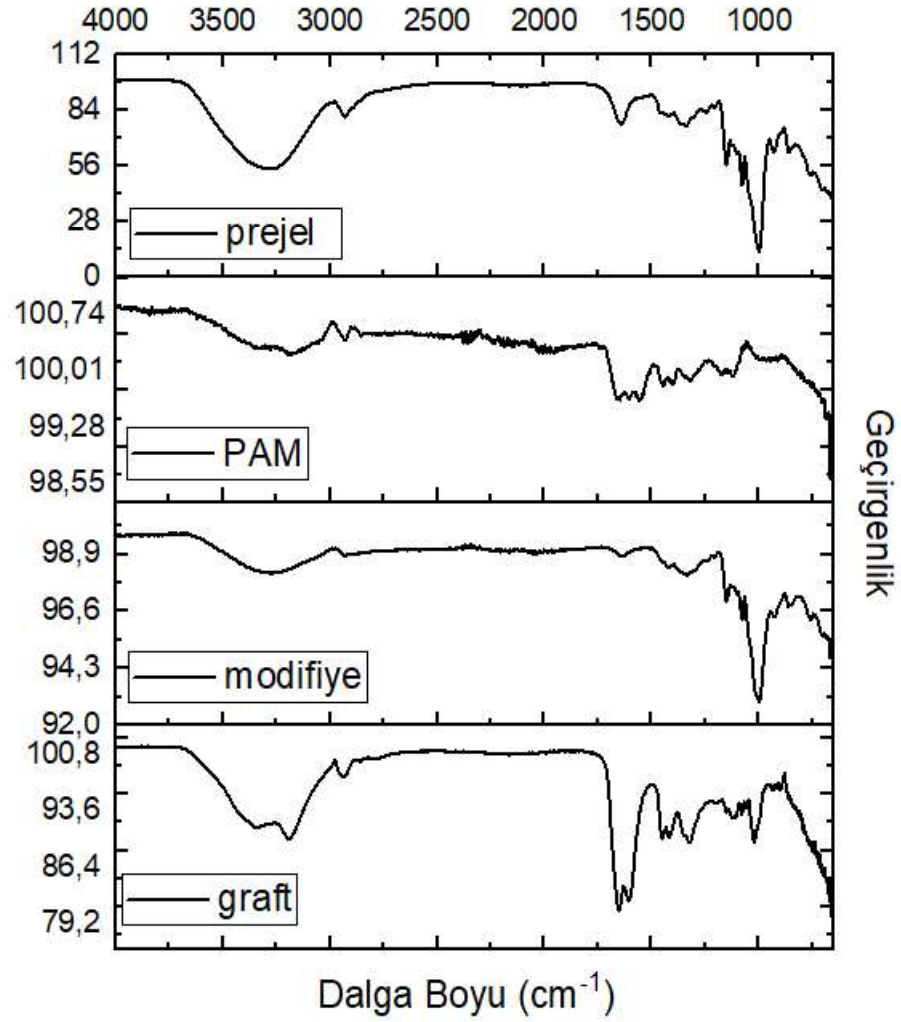
Şekil 5.42. Prejel Nişastaya ait SEM görüntüsü

Şekil 5.43.'da Nişasta graft akrilamid flokülantına ait SEM sonuçlarından nişastanın granüler yapısının kaybolduğu graftlama işleminin başarılı olduğu değerlendirilmiştir. Ancak granül yapıdan kristal bir yapıya dönüşmüş olması atık su arıtma etkinliğini arttırmamıştır. Bu graft özellikli flokülantlardan beklenmeyen bir performanstır.



Şekil 5.43. Nişasta graft akrilamide ait SEM görüntüsü

Şekil 5.44.'de flokülantların sırasıyla prejel nişasta, PAM, modifiye nişasta ve nişasta graft akrilamid flokülantlarına ait FTIR sonuçları yer almaktadır. Prejel nişasta 3500-3000 cm^{-1} dalga boylarında alt tepe noktası oluşturmuştur. Bu dalga boylarında oluşan tepe eğrisi karboksilik asit yapısındaki O-H gerilmesini ve nişastadaki protein varlığını göstermektedir. 2930 cm^{-1} dalga boyundaki alt tepe noktası C-H gerilimini ve yağ asitleri ve lipitlerin oluşumunu gösterdiği değerlendirilmektedir. 1000 cm^{-1} dalga boyunda ise geçirgenliğin en düşük seviyeye gelerek alt tepe noktasında zirve oluşturduğu görülmektedir. Bu durum karbonhidratların C-OH ve C-O bağlarına atfedilmektedir (Hamidi D. ve arkadaşları, 2021).



Şekil 5.44. Sırasıyla Prejel Nişasta, PAM, Modifiye Nişasta ve Nişasta Graft Akrilamid flokülantlarının FTIR sonuçları

Hazır olarak satın alınan PAM flokülantından Şekil 5.44.'deki 3250-3000 cm^{-1} dalga boyları arasında yaşanan aşağı yönlü tepe noktası kırınımının NH_2 gerilimine bağlı olduğu Ma ve arkadaşlarının (2018) sonuçlarıyla değerlendirilmiştir. 3000-2750 cm^{-1} arası dalga boylarında yaşanan aşağı yönlü kırınım CH_3 titreşimlerine atfedilmektedir. 1750-1500 cm^{-1} arası dalga boylarında yaşanan alt yönlü kırınım karbonil bağ olan C=O arasındaki gerilim; 1500-1250 cm^{-1} arası dalga boylarında yaşanan aşağı yönlü kırınım C-N gerilimi; yaklaşık 1000 cm^{-1} arası dalga boyunda yaşanan kırınım ise C-O-C gerilimi olarak değerlendirilmiştir.

Modifiye nişastanın FTIR sonuçlarında prejel nişastada görülen 3500-3000 cm^{-1} dalga boyları arasında görülen aşağı yönlü kırınımın karboksilik asit yapısındaki O-H

gerilmesinden kaynaklandığı ve nişastadaki protein varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak prejel nişastadaki bu kırınım daha fazla olması, yani geçirgenliğin daha düşük olması protein varlığının ve O-H bağlarındaki gerilimin daha az olduğu sonucu değerlendirilmiştir. C-OH ve C-O bağlarındaki gerilimin yaklaşık 1000 cm^{-1} dalga boyunda gerçekleştiği düşünülmektedir.

Nişasta graft akrilamidin 3250-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığında kırınımın akrilamidin NH_2 grubuna ait gerilimine; yaklaşık 900 cm^{-1} dalga boyundan aşağı yönlü kırınımın akrilamidin C-N grubuna atfedilmiştir (Chen ve arkadaşları,2019). Başarılı bir graft tekniği olduğu düşünülmektedir. Bu durum Chen ve arkadaşlarının sonuçlarıyla karşılaştırma yapılarak yaklaşık 900 cm^{-1} dalga boyunda yukarı yönlü pikin $N^{+}(CH_3)$ bağı ile oluşan gerilime atfedilmesiyle değerlendirilmektedir. Bu sonuç nişasta omurgasına akrilamidin graftlandığını göstermektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yağlı atık suyu arıtmak için flokülasyonla sedimantasyon prosesinde kullanılan kimyasal flokülantların çevre tahribatı yaratıyor olması nedeniyle doğal flokülant etki çalışması gerçekleştirilmiştir. Doğal flokülant olarak nişastanın prejel, modifiye ve graft tekniği ile sentezlenen flokülantların yağlı atık su olan sintine suyu üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Bu kapsamda çalışmada, sintine suyu üzerindeki PAM, Prejel nişasta, modifiye nişasta ve nişasta graft akrilamid flokülantlarının etkisinin farklı ortam pH'ı, dozaj miktarı ve sıcaklıkla etkileşimlerine yer verilmiştir. 4 farklı flokülant için 5,5-7-8,5 ortam pH'ındaki etki değerlendirmesi; 10-15-25 ml dozaj miktarlarının etki değerlendirmesi ve 25-40-60°C sıcaklıklardaki etki değerlendirmesi deneysel çalışmalarla incelenmiştir. AKM, COD, Bulanıklık ve yağ-gres tayinleri etki değerlendirmeleri sonucunda sudaki iyileştirme sonuçları için yapılmış olan analizlerdir. Ayrıca ortam pH'ına göre yapılan değerlendirmede başlangıç dozajları görsel duruma göre belirlenmiştir. Çalışmada PAM için alternatif aranması gerekçesiyle PAM'ın etki derecesindeki miktarlar dozaj etki değerlendirmesinde kullanılan değerler olmuştur.

Tüm çalışmada flokülasyon öncesi koagülasyon ve nötralizasyon adı verilen ön işlem gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon için PAC, pH dengelemesi içinse kireç kullanılmıştır. Kullanılan PAC'ın pH'ı 3 olup kireç solüsyonu ile pH değerleri 5,5-7-8,5 değerlerine yükseltilerek sonuçlar analiz edilmiştir. Koagülasyon sürecine duyulan ihtiyaç flokülasyon için en etkin sonuçları yaratabilme amacıyladır.

PAM'ın tüm etki değerlendirmelerinde başarılı ve diğer flokülantlara göre daha az kullanımıyla etkin sonuçlar oluşturduğu gözlenmiştir. Literatürde de PAM'ın atık sudaki kirlilik giderim etkileriyle örtüşen sonuçlar ortaya çıkmıştır. Tüm deneylerde kullanılan PAM solüsyon haline getirilmiş olup 1000 ml saf suya 7 g PAM tozu eklenerek jel kıvamına getirilmiştir. Sintine suyundaki en etkin kirlilik giderimi 25 mL PAM'ın pH 7 ortamında ve 40°C sıcaklıkta kullanımıyla en iyi etki sonuçları yarattığı gözlenmiştir. Nihai olarak PAM'ın sintine suyunda %99,21 AKM giderim oranına, %80,90 COD giderim oranına, %98,99 Bulanıklık giderim oranına ve yaklaşık %99,9 yağ giderim oranına ulaşmıştır. PAM çalışmasında flokülasyon sonrası çökme işlemi için 1 dakikalık sürenin yeterli olduğu gözlenmiştir.

Modifiye nişasta literatürde okside nişasta olarak da isimlendirilmekte olup flokülant etkisi biyobozunur olması nedeniyle tercih edilmiştir. Toz halindeki modifiye nişastanın 50 gramı 250 ml saf suya eklenerek kullanılmıştır. Modifiye nişasta pH etki değerlendirmesinde ön işlem olan koagülasyon ve nötralizasyon sonrası 80 ml eklenerek sonuçlar gözlemlenmiştir. Yapılan gözleme yağ giderme etkisinin bu dozlamayla etkin olduğu sonucuna üç pH ortamında da başarılı olduğu görülmüştür. 10 dakikalık flokülasyon işlemi sonrası bekleme işlemi sonunda pH 7 ortamında sintine suyu üzerindeki etkinliğinin %98,14 AKM giderimi, %34,30 COD giderimi, %98,94 bulanıklık giderimi ve yaklaşık %99,9 yağ giderimi olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçların PAM etkinliğine uzak sonuçlar yaratmadığı görülmektedir. Hazırlanan akışkan yapıdaki flokülantın katı madde miktarı modifiye nişastada PAM'ın yaklaşık 71 kat fazlasıdır. Bu durum ekonomik bir sonuç yaratmayabileceği düşünülmelidir. Modifiye nişastanın PAM'dan daha az etkinlik sonuçları içermesinin nedeni olarak SEM sonuçlarında da görüldüğü gibi doğal nişastanın granüllü yapısına benzer yapıda olduğu görülmektedir. Granüllerin birbirleri arasında oluşturduğu bağlar sayesinde gözenekli daha büyük bir tanecik yapısını oluşturduğu gerekçesiyle de etkin flokülasyon sonuçları yarattığı değerlendirilmiştir. Modifikasyon süreci oksidasyon işlemiyle gerçekleştirilmiş olup hidroksil gruplarının karbonil ve karboksil gruplarına dönüşmesi sağlanmıştır. Bu dönüşümle ayrıca hidrofobik özellik de kazanmış olup bunun hidrofilik özellikli PAM'dan daha az etkin su arıtma sonucu yarattığı değerlendirilmiştir. Ayrıca FTIR sonuçlarından da anlaşılacağı üzere C-OH ve C-O geçirgenliği azaltarak flokülasyon etkinliğini düşürdüğü düşünülmektedir. Oksidasyonla modifikasyon yöntemi yerine hidroksil bağlarının tamamen kaybolmayacağı modifikasyonla hazırlanan modifiye nişasta flokülantının daha başarılı flokülasyon etkinliği sergileyeceği düşünülmektedir.

Modifiye Nişastanın PAM ile aynı dozaj çalışma sonuçları değerlendirildiğinde pH 7 ortamında 25 ml modifiye nişasta flokülantının eklendiği 40 ºC sıcak atık suda %99,41 AKM giderimi, %81,43 COD giderimi, %98,03 Bulanıklık giderimi ve %99,49 yağ giderim etkinliği hesaplanmıştır. Atık suyun bu koşullardaki flokülasyonu sonrası 53 mg/L yağ kalıntısı içermesi dışında daha etkin bir çalışma sonucu yarattığı söylenebilir. Ancak yağ kalıntısının 50 mg/L deşarj kriter değerinin üzerinde çıkmış olması sınır değeri ifade etmiş olduğu gibi tesis kullanımı için risk oluşturmaktadır. Modifiye nişasta

miktarının artması atık sudaki yağ miktarını azaltıyor. Ancak arıtılmış suda özellikle COD değerinde ve nispeten AKM değerinde de artışa neden olmaktadır. Bu durumunun su içinde çözünmeyen flokülant etkisi olduğu düşünüldüğü gibi COD kitleriyle gerçekleştirilen ölçümlerde kit içindeki solüsyona küçük flok tanesinin kaçmış olma ihtimalidir. Ancak bu etkinin oluşmasında başka etken rollerde vardır. Su içinde yeterli karışma süresine erişmeyen flokülasyon sonrası flokların olgunlaşmamış olmasıyla AKM ve COD miktarlarında değişiklik yarattığı da düşünülmelidir. Genel itibariyle modifiye nişastanın PAM'la aynı ortamda gerçekleştirilen karşılaştırmasında PAM kadar etkin olabilmesi için modifye nişasta solüsyonundaki katı miktarı arttırmak ve flokülasyonda daha uzun karıştırma süresi sonrası etkin olması beklenen parametreleri analiz etmek önerilmektedir. Ayrıca genetik modifikasyon süreci ile amilopektin miktarındaki artışla daha etkin sonuç alınması beklenmektedir.

Prejel nişasta literatürde çalışması en sık yapılan flokülantlardandır. Sintine suyu arıtımında kullanımı sonucu ilk olarak 120 mL flokülant 25°C sıcaklıkta üç farklı pH ortamında çalışmıştır. Burada en etkin ortamın pH 7 ortamı olduğu analiz sonuçlarıyla değerlendirilmiştir. %86,83 AKM giderimi, %66,40 COD giderimi, %94,67 bulanıklık giderimi ve %98,08 yağ giderimi etkinliğine ulaştığı hesaplanmıştır. PAM ile yapılacak karşılaştırmada PAM'dan daha az etkinliğe sahip olduğu görülmektedir. Benzer PAM etkinliğine ulaşılması için daha yüksek prejel nişasta dozajı yapılması önerilmektedir. Aynı zamanda başka bir etkinlik artırım yöntemi olarak prejel form için belirlen nişasta miktarının arttırılması yağ giderimi ve diğer kirlilikleri uzaklaştırmada daha etkin olacağı düşünülmelidir.

Prejel Nişasta flokülantı ile devam eden deneysel çalışmalarda dozajın azaltılmasıyla elde edilen sonuçların beklenen etkisi gibi kirlilik giderimine olumsuz yansıması gerçekleşmiştir. Ancak sıcaklığın arttırılmasıyla birlikte düşük dozaj miktarı olan 25 mL eklenmesiyle pH 7 ortamında 60°C sıcaklıkta %98,56 AKM giderimi, %80,23 COD giderimi, %96,65 Bulanıklık giderimi ve %97,21 yağ giderimi etkinlikleri görülmektedir. Flokülasyon sonrası 3 dakikalık bekleme ile etkinlik sonuçlarına ulaşılmıştır. Jel form içindeki nişastanın arttırılmasıyla kullanılacak flokülantın etkisinin daha etkili olacağı düşünülmelidir.

Prejel nişastanın SEM sonuçlarında nişastanın granül yapısının ısıtmayla kaybolduğu görülmüştür. Nişastanın granül yapısının kaybolması nişasta yapısında bulunan amiloz ve amilopektinin birbirinden ayrılması olarak değerlendirilmiştir (Teh,2014). Böylece dallanmış olarak ayrılan iki polimer yapının kolloidlerin birbirleriyle buluşması için köprü bağı kurduğu değerlendirilmektedir. Flokülasyon sonuçlarının SEM görüntülerini desteklediği ve prejel nişastadan beklenen flokülasyon etkinliğini gerçekleştirdiği görülmüştür. Ancak prejel formu bu çalışmada nemsiz yapıya getirilememiştir. Bu durumun SEM sonuçlarında içeriğinde bulunan nem nedeniyle farklılık yarattığı düşünülmektedir. Prejel nişasta flokülantı toz hali yerine su içinde karıştırılarak kullanımı nedeniyle sadece SEM görselini etkilediği düşünülmüştür. Daha etkin bir flokülasyona prejel nişastanın hazırlanması sırasında nişasta miktarının arttırılmasıyla ulaşılabileceği düşünülmektedir. Hazırlanma aşaması diğer flokülantlara göre kolay olan prejel nişasta flokülantının etkinliğinin arttırılmasıyla atık su arıtma proseslerinde yaygın bir kullanım alanı yakalayacağı düşünülmektedir.

Prejel nişastanın FTIR sonuçları literatürle karşılaştırılmıştır. Karboksil grupların varlığı literatür sonuçlarıyla eşleşmiştir. 3500-3000 cm^{-1} dalga boylarındaki O-H geriliminin PAM'la karşılaştırıldığında benzer etkinliği yakalaması için daha düz bir görüntü vermesi gerekmektedir. 1000 cm^{-1} dalga boyundaki geçirgenliğin en az olduğu grafiği veren prejel nişastada azalan geçirgenliğin C-OH ve C-O bağlarıyla oluştuğu düşünülmektedir. Karboksil bağlarının azaltılmasıyla FTIR grafiğinde düz bir formun yakalanabileceği, böylece etkin bir flokülasyon süreci yönetilebileceği düşünülmektedir.

Graft özellikli flokülantın literatürde yapılan çalışmalardaki flokülasyonla yağ uzaklaştırma etkinliğine deneysel çalışmalarda ulaşılamamıştır. Bu durum nişastanın akrilamide graft tekniğiyle ilgili olduğu değerlendirilmektedir. Mishra ve arkadaşlarının (2011) gerçekleştirdikleri graft tekniğine uygun bir metot izlenmiş olup kristal yapı benzeri dantel görünüm olarak adlandırılan yapı elde edilmiştir. SEM görüntülerinin Mishra ve arkadaşlarının sonuçlarından daha kompakt ve sınırları olan bir geometrik şekle benzediği görülmektedir. PAM aşılaması sonucu dantel yapı görüntünün elde edilmesiyle başarılı bir graft teknik çalışması yapıldığı değerlendirilmiştir. Her ne kadar başarılı bir graft olduğu görülse de atık sudan yağ uzaklaştırma ve kirlilik giderimi

konusunda yetersiz kaldığı görülmüştür. FTIR grafiğinde görülen 900 cm^{-1} dalga boyunda yukarı yönlü pikin $N^{+}(CH_3)$ bağı ile nişasta omurgasına akrilamidin başarılı şekilde graftlandığı değerlendirilse de 1750-1000 cm^{-1} dalga boyları arasında gerçekleşen hareketli pik yapıları prejel ve PAM'dan farklı bir özellik göstermektedir. Kullanılan graft tekniğinin literatürde etkin flokülasyon özelliğine sahip olduğu kanıtlanan nişasta graft akrilamid flokülantının özelliğini bozduğu düşünülmektedir.

Graft tekniği ile gerçekleştirilen çalışmada 40°C ortam sıcaklığında 25 mL flokülant eklenerek pH 7 ortamında elde edilen atık su iyileştirme etkinlikleri 1 günlük çökme süresi sonunda elde edilmiştir. %94,73 AKM giderimi, %9,76 COD giderimi, %90,17 Bulanıklık giderimi ve %98,15 yağ giderimi hesaplanmıştır. Ancak bu veriler için şüphe oluşturan sürecin flokülasyonla değil koagülasyonla oluştuğudur. 1 günlük bekleme süresi ve flok yapısı yerine daha çok koagüle yapıda olmasının gözlenmesi bu yorumu yaptırmaktadır. Aksine flokülasyon olduğu düşünülürse PAM ile karşılaştırma sonuçları yapıldığında graft tekniği ile üretilen flokülantın daha yüksek dozaja ve süspansiyonda daha yüksek katı madde miktarına ihtiyaç olduğu görülmektedir. Ayrıca graft tekniğini değiştirilerek farklı bir yöntemle graftlanması yapısal olarak su içinde daha fazla çözünür bir forma ulaşmasını sağlayabilir.

Yapılan çalışmalarda yağ uzaklaştırma için en etkin flokülantın PAM olduğu görülmektedir. Ancak doğal flokülanta dair yapılan gözlemlerin nişasta miktarıyla ilgili olduğu ve miktarın artışıyla PAM'ın yağ ve kirlilik giderim etkinliğine ulaşılacağı görülmektedir. Miktara bağlı parametre değerlendirmesinin yanı sıra graftlama tekniği ile yapılan flokülnatın beklenen etkinliğe ulaşamadığı görülmüştür. Kurutulup tekrar su içine kullanımı için atıldığında şişme sağlayan yapısı görünen flokülant etkisinden ziyade daha çok adsorban etkiye sahip olduğu düşünülmektedir.

Karıştırma süresi flokülantın atık su içinde dağılımını etkileyen bir parametredir. Uzun süren karıştırma işleminin flokülasyon süreci açısından oluşan flokları dağıtması ve bu nedenle başarısız bir flokülasyon prosesi işletileceği düşünülmektedir. Ayrıca işletme açısından atık su arıtma prosesinin hızlı işlemesi gerekmektedir. Bu yüzden deneysel çalışmada 1 dakikalık karıştırma süresi sonrası flokülasyon işlemi sonlandırılıp çöktürme işlemine geçilmiştir.

Tüm flokülantlar için bekleme sürelerine de çalışmada değinilmiştir. Bekleme süresi flokülasyon sonrası çökme işlemini ifade etmektedir. PAM için 1 dakika olan bu süre modifiye nişasta için 10 dakika, prejel nişasta için 3 dakika, graft içinse 1 gün olmuştur. PAM alternatifi düşünüldüğünde prejel nişasta 3 dakikalık bir süre ile önemli bir rakip olduğunu göstermiştir. Prejel nişasta flokülantının süspansiyondaki nişasta miktarının arttırılmasıyla daha iyi yağ giderim etkinliğine ulaşılabileceği ve atık rehabilitasyonu için önemli bir flokülant olacağı düşünülmektedir. Flok yapılarının çökme işlemi yerçekimi etkisiyle tarif edilir ve bu süreç için gerekli olan uygun büyük ve özkütlesi sudan ağır bir yapı oluşmasıdır. PAM görsellerinde sağlanan yapıya en yakın modifiye nişasta ile gerçekleştirilen sonuçlar olsa da prejel nişasta ile oluşan flokların sık ve modifiye nişastadakinden daha büyük özkütleye sahip olması PAM'a alternatif düşünüldüğünde, çalışmaları prejel nişastaya yönlendirmektedir.

KAYNAKLAR

Bolto B., Grogory J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment, *Water Research 41*, 2301– 2324

Chen Y., Tian G., Zhai B., Zhang H., Liang Y., Liang H. (2019). Cationic starch-grafted-cationic polyacrylamide based graphene oxide ternary composite flocculant for the enhanced flocculation of oil sludge suspension, *Composites Part B: Engineering, 177,* 107416

Chi, M., Liu, M., Li, J., (2009). Study on the treatment of oily wastewater with a modified starch-based oil removal flocculant. *Journal of Fuzhou University, 37*, 298–301.

Gupta A.D., Rawat K.P., Bhadauriac V., Singh H. (2021). Recent trends in the application of modified starch in the adsorption of heavy metals from water: A review, *Carbohydrate Polymers, 269,* 117763

Hamidi D., Fard M.B., Yetilmezsoy K., Alavi J., Zarei H. (2021). Application of Orchis mascula tuber starch as a natural coagulant for oily-saline wastewater treatment: Modeling and optimization by multivariate adaptive regression splines method and response surface methodology, *Journal of Environmental Chemical Engineering 9* 104745

Lapointe M, Barbeau B. (2017). Dual starch-polyacrylamide polymer system for improved flocculation, *Water Research,124*, 202-209

Lapointe M, Barbeau B. (2018). Selection of media for the design of ballasted flocculation processes, *Water Res. 147,* 25–32

Lapointe M, Barbeau B. (2019). Substituting polyacrylamide with an activated starch polymer during ballasted flocculation*, Journal of Water Process Engineering,* 28, 129-134

Lapointe M, Barbeau B. (2020). Understanding the roles and characterizing the intrinsic properties of synthetic vs. natural polymers to improve clarification through interparticle Bridging: A review. *Sep. purif. Technol*. 231

Lee C.S., Robinson J., Chong M.F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Saf. Environ.*; *92,* 489-508.

Lekniute E., Peciulyte L., Klimaviciute R., Bendoraitiene J., Zemaitaitis A. (2013). "Structural characteristics and flocculation properties of amphoteric starch", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 430*, 95–102

Ma J., Shi J., Ding L., Zhang H., Zhou S., Wang Q., Fu X., Jiang L., Fuc K. (2018). Removal of emulsified oil from water using hydrophobic modified cationic polyacrylamide flocculants synthesized from low-pressure UV initiation, *Separation and Purification Technology 197*, 407-417

Mino G., Kaizerman S. (1958). A new method for the preparation of graft copolymers. Polymerization initiated by ceric ion redox systems, *J. Polym. Sci. 31* (122), 242–243

Mishra S., Mukul A., Sen G., Jha U. (2011). Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment, *International Journal of Biological Macromolecules 48,* 106–111

Prachayawarakorn J., Kansanthia P. (2022). Characterization and properties of singly and dually modified hydrogen peroxide oxidized and glutaraldehyde crosslinked biodegradable starch films, *International Journal of Biological Macromolecules 194*, 331–337

Rath S.K., Singh R.P., (1998). Grafted amylopectin: applications in flocculation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 139,* 129–135

Razali M.A.A., Ariffin A. (2015). "Polymeric flocculant based on cassava starch grafted polydiallyldimethylammonium chloride: Flocculation behavior and mechanism", *Applied Surface Science,351*, 89-94

Shua G., Bub K., Zhaob B., Zhenga S. (2021). Evaluation of newly developed reverse demulsifiers and cationic polyacrylamide flocculants for efficient treatment of oily produced water, *Colloids and Surfaces A, 610,* 125646

Teha C.Y., Wua T.Y., Juan J.C. (2014). Potential use of rice starch in coagulation–flocculation process of agro-industrial wastewater: Treatment performance and flocs characterization*, Ecological Engineering, 71,* 509–519

URL-1:https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/International-Convention-for-the-Prevention-of-Pollution-from-Ships-(MARPOL).aspx (Ziyaret Tarihi: 22/04/2022)

URL-2:İski Genel Müdürlüğü Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği, *İski Genel Müdürlüğü* - Eyüp/İstanbul, 2013

Vanier N.L., El Halal S.L.M., Dias A.R.G., da Rosa Zavareze E. (2017) Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: a review, *Food Chem, 221,* 1546–1559

Zhao C., Zhou J., Yan Y., Yang L., Xing G., Li H., Wu P., Wang M., Zheng H. (2021). Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review, *Science of the Total Environment, 765,* 142795

Zheng, D., Bao, J., Yang, D., Dong, M. (2008). Preparation of cationic starch modified flocculant and its performance on oil- containing wastewater, *China Oils and Fats 33*, 72–75.

Wu Y., Jiang X., Anne J., Wen J., Liu S., Liu H., Zheng H. (2021) "Low-pressure UV-initiated synthesis of cationic starch-based flocculant with high flocculation performance" *Carbohydrate Polymers, 273*, 118379

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Kocaman E., Yıldız M., Investigation of The Effect of Modified Starch To Remove Oil From Oily Waste Water, *Tashkent 1st International Congress on Modern Sciences* Tashkent Chemical-Technological Institute, 10-11 May 2022.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Konya Ereğli'de tamamladı. 2014 yılında girdiği Bursa Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2020 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2020 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mühendislik Yönetimi Tezsiz Yüksek Lisans programını 2021 yılında yüksek onur derecesi ile tamamladı. 2020 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tez aşamasında öğrenciliği devam etmektedir. 2020 yılından beri İSTAÇ A.Ş.'de Kimya Mühendisi olarak görev yapmaktadır.