

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Alanında Özgün Bilimsel Konular



Editör
ALİ BİLGİLİ



BİDGE Yayınları

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Alanında Özgün Bilimsel Konular

Editör: ALİ BİLGİLİ

ISBN: 978-625-372-925-7

1. Baskı

Sayfa Düzeni: Gözde YÜCEL

Yayınlama Tarihi: 2025-12-25

BİDGE Yayınları

Bu eserin bütün hakları saklıdır. Kaynak gösterilerek tanıtım için yapılacak kısa alıntılar dışında yayıncının ve editörün yazılı izni olmaksızın hiçbir yolla çoğaltılamaz.

Sertifika No: 71374

Yayın hakları © BİDGE Yayınları

www.bidgeyayinlari.com.tr - bidgeyayinlari@gmail.com

Krc Bilişim Ticaret ve Organizasyon Ltd. Şti.

Güzeltepe Mahallesi Abidin Daver Sokak Sefer Apartmanı No: 7/9 Çankaya /
Ankara



ÖNSÖZ

Motor teknolojilerinde alternatif biyoyakıtların karşılaştırmalı yaşam döngüsü tabanlı çevresel etkileri kapsamlı şekilde ele alındı. Alternatif yakıtların değerlendirilmesinin yalnızca petrol tüketimi, sera gazı emisyonları ve hava kirletici emisyonlarındaki azalmayla sınırlı kalmaması gerektiğini; bunun yerine, yakıtların motor bileşenleri ve yakıt sistemleriyle uzun vadeli uyumluluğunu da dikkate alan çok detaylı bir değerlendirmenin şart olduğunu açıkça göstermektedir.

Bu bölüm, metal-organik çerçevelerin su arıtımındaki yeni uygulamalarını geniş bir şekilde ele almaktadır; sentez stratejileri, yapısal özellikler, adsorpsiyon mekanizmaları, membran teknolojileriyle potansiyel entegrasyon ve sulu ortamlardaki kararlılık-dayanıklılık performansı incelenmektedir. İncelenen literatür, metal-organik çerçevelerin yüksek özgül yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek yapısı ve fonksiyonel yüzey kimyası nedeniyle geleneksel arıtma malzemelerine göre önemli avantajlar sağlamaktadır.

Kömür yıkama tesislerinde su yönetimi ve atık suların yeniden kullanılabilirliği konusunda yapılan çalışma, incelenen tesisin kapalı çevrim su yönetim stratejisi uygulaması, su kaynaklarından yapılan çekimi ifade eden Mavi Su Ayak İzini minimum seviyeye indirmek ve kirlilik yükünü gösteren Gri Su Ayak İzini etkin bir şekilde kontrol altına aldığını tespit etti. Bu tür başarılı uygulamaların ülke sathına yaygınlaştırılması, endüstriyel tesislerinin çevresel etkilerini azaltmada birincil öneme sahiptir düşüncesinden hareketle; özellikle su kısıtı yaşanan bölgelerde ve çevresel düzenlemelerin sıkı olduğu sektörlerde, benzer geri kazanım yaklaşımlarının benimsenmesi su stresi altındaki ülkemiz için zorunlu bir gereklilik teşkil etmektedir.

Bu kitap bölümünde ise yapılan önemli bir bilimsel çalışma ile noniyonik yüzey aktif maddelerle (SPAN 80) sıvı membran eldesi ile krom (VI) giderimi çalışmasında, ağır metal olan Cr^{+6} kirleticisi, emülsiyon sıvı membran kullanılarak giderilmeye çalışılmış, parametreler optimize edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada membran miktarı (5 ml, 8 ml, 10 ml, 12 ml, 15 ml), karıştırma hızı (100 rpm, 150 rpm, 200 rpm, 250 rpm), karıştırma süresi (1 dk., 2 dk., 4 dk., 5 dk., 7 dk., 15 dk.) ve pH'lar (2, 3, 4, 6, 7) gibi parametreler optimize edilmeye çalışılmıştır. Çalışma sonucunda en yüksek giderim verimi; 5 ml membran kullanılarak, 150 rpm'de 2 dakika karıştırılarak ve numunenin kendi pH'sı (pH=5) ile yapılan deneyde %39 olarak elde edildiğine yönelik tespitler aktarıldı.

Gaz ve sıvı sızıntıları, ekipman arızaları ve korozyon gibi sorunlar, çevresel kirliliği daha da artırır. Rafinerilerde çoğu zaman sıvı atık arıtma tesisleri bulunmaz veya mevcut tesisler kapasite ve teknoloji açısından yetersizdir. Bu durum, nehirlerde sülfat ve klorür gibi bileşenlerin yüksek seviyelerde bulunmasına neden olur. Gaz emisyonlarının izlenmesi için yeterli cihaz bulunmadığından, kirleticiler tehlikeli seviyelere ulaştığında bile kontrol mekanizmaları devreye girememektedir. Çözüm olarak, rafineri altyapısının modernizasyonu, yakıt kalitesinin iyileştirilmesi, gaz arıtma ünitelerinin kurulması ve suyun yeniden kullanımı önerilmektedir. Ayrıca, yapay zekâ ve makine öğrenimi yöntemleriyle rafinaj süreçlerinin optimize edilmesi, çevresel etkilerin azaltılmasına katkı sağlayabileceğine yönelik bilimsel kaynaklardan önemli bilgiler aktarıldı.

Prof. Dr. ALİ BİLGİLİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ

İÇİNDEKİLER

COMPARATIVE LIFE-CYCLE BASED ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF ALTERNATIVE BIOFUELS IN DI ENGINE TECHNOLOGIES	1
<i>GÜLHAN ÖZDOĞAN SARIKOÇ, SELÇUK SARIKOÇ</i>	
PETROL RAFİNERİLERİNİN ÇEVRESEL ETKİLERİ	19
<i>MEHMET FATİH DİLEKOĞLU</i>	
KÖMÜR YIKAMA TESİSLERİNDE SU YÖNETİMİ VE ATIKSULARIN YENİDEN KULLANILABİLİRLİĞİ: ÖRNEK BİR VAKA ÇALIŞMASI	29
<i>AHMET ALTIN</i>	
EMERGING APPLICATIONS OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFS) IN INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT	48
<i>AHMET SAATÇI, MUHAMMED FATİH HASAR</i>	
NONİYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERLE (SPAN 80) SIVI MEMBRAN ELDESİ İLE KROM (VI) GİDERİMİ	86
<i>HATİCE DAL, HAMDİ MIHÇIOKUR</i>	

BÖLÜM 1

COMPARATIVE LIFE-CYCLE BASED ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF ALTERNATIVE BIOFUELS IN DI ENGINE TECHNOLOGIES

1. GÜLHAN ÖZDOĞAN SARIKOÇ¹

2. SELÇUK SARIKOÇ²

Abstract

The transportation sector is one of the primary contributors to petroleum consumption, greenhouse gas (GHG) emissions, and air pollutant formation, clearly highlighting the need for sustainable alternative fuels. In this chapter, a comprehensive life-cycle-based environmental assessment of conventional diesel and gasoline fuels is conducted in comparison with alternative diesel biofuels, namely B20, B100, RD20, and RD100. The analyses were carried out using the AFLEET (Alternative Fuel Life-Cycle Environmental and Economic Transportation) model developed by Argonne National Laboratory, which is based on the Well-to-Wheels (WTW)

¹ Assistant Professor Dr., Amasya University, Suluova Vocational School,
Orcid: 0000-0001-7649-6768

² Associate Professor Dr., Amasya University, Faculty of Engineering, Department
of Mechanical Engineering, Orcid: 0000-0003-1190-5238

methodology. This approach enables the evaluation of emissions not only from vehicle tailpipe exhaust but also from fuel production, transportation, and distribution stages.

In the analysis, the vehicle lifetime was assumed to be 15 years with an annual driving distance of 15,000 miles. The United States was selected as the country of interest, and the state of Iowa, where biodiesel production is most intensive, was considered as the representative region. Waste cooking oil was used as the feedstock for biodiesel production, while soybean-based feedstock was adopted for renewable diesel production. The impacts of alternative fuels on total petroleum consumption, greenhouse gas emissions, and major air pollutants, including carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x), particulate matters (PM₁₀ and PM_{2.5}), volatile organic compounds (VOC), and sulfur oxides (SO_x), were comparatively analyzed for compression-ignition (CI) and spark-ignition (SI) engine technologies.

The results indicate that increasing the biofuel share in diesel fuel blends leads to a substantial reduction in fossil-based petroleum consumption, with reductions exceeding 96% for both B100 and RD100 fuels. Among the fuels examined, B100 exhibited the lowest total GHG emissions and the most favorable air pollutant performance when CO emissions were excluded. However, practical limitations related to fuel system compatibility restrict the widespread use of B100. In contrast, B20 emerges as a balanced alternative, offering significant reductions in total petroleum consumption and GHG emissions while maintaining full compatibility with existing diesel engine fuel systems. Renewable diesel fuels, particularly RD100 provide high levels of petroleum savings but result in notable increases in PM_{2.5}, VOC, and SO_x emissions by 18.23%, 44.63%, and 69.73%, respectively.

Overall, these findings emphasize that the evaluation of alternative fuels should not be limited solely to reductions in

petroleum consumption, greenhouse gas emissions, and air pollutant parameters, but should also account for long-term engine compatibility and environmental trade-offs. This chapter provides valuable contributions to the sustainable utilization of alternative diesel biofuels and supports scientifically informed decision-making processes for the development of low-carbon transportation strategies.

Introduction

One of the most significant contributors to global warming and climate change is the extensive use of fossil-based fuels in the transportation sector. As of 2021, approximately 37% of global energy-related CO₂ emissions originated from transportation activities (Timilsina, Zhang, Rahut, Patradool, & Sonobe, 2025). The transportation sector plays a critical role in global anthropogenic greenhouse gas (GHG) emissions due to its heavy reliance on fossil fuels (Ternel, Bouter, & Melgar, 2021). While transportation accounts for nearly 22% of total global GHG emissions, road transportation alone represents about 74% of emissions within the sector, making it the dominant source of transport-related emissions (Safarian, 2023).

Compression-ignition (CI) engines are widely used not only in passenger vehicles but also in ships, heavy-duty trucks, railway locomotives, power generation systems, and agricultural irrigation applications, highlighting their extensive global deployment. Moreover, CI engines are among the most efficient internal combustion engine technologies, achieving thermal efficiencies exceeding 45% (Hossain & Davies, 2010).

Biodiesel, a prominent alternative biofuel for diesel engines, is commonly produced from waste cooking oils or vegetable oils. However, the extent to which biodiesel reduces greenhouse gas emissions, its energy efficiency, and its potential to serve as a

substitute for fossil-based diesel fuel have become key research topics in recent years (Ou, Zhang, Chang, & Guo, 2009).

The United States is one of the world's leading countries in terms of alternative fuel production capacity. In 2024, an average biodiesel production of approximately 1,995 million gallons was reported (Sasu, 2025). Petroleum Administration for Defense District (PADD) 2, with 28 production facilities and an annual production capacity of 1,419 million gallons, represents the region with the highest biodiesel production capacity in the United States. Within this region, Iowa stands out as the state with the highest biodiesel production (US Energy Information Administration, 2025a).

In contrast, PADD 5 hosts seven production facilities with an annual capacity of 1,799 million gallons and represents the region with the highest production capacity for renewable diesel fuel and other biofuels in the United States (US Energy Information Administration, 2025b). Renewable diesel differs fundamentally from biodiesel and has previously been referred to as “green diesel” in the literature. It is typically produced through hydroprocessing of hydrocarbons, as well as through gasification, pyrolysis, and other biochemical and thermochemical conversion pathways. Because renewable diesel can be produced in compliance with ASTM D975 specifications, it is fully compatible with existing fuel infrastructure and can be used directly in diesel engines without requiring any modifications (US Department of Energy, 2025).

In this study, the effects of biodiesel-based fuel blends B20 and B100 produced from waste cooking oil, and renewable diesel fuels RD20 and RD100 derived from soybean-based feedstocks, on total petroleum consumption, greenhouse gas (GHG) emissions, and major air pollutants: including nitrogen oxides (NO_x), carbon monoxide (CO), particulate matter (PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$), sulfur oxides (SO_x), and volatile organic compounds (VOC) parameters were

comprehensively analyzed. The analyses were conducted using a comparative approach for compression-ignition (CI) and spark-ignition (SI) engine technologies, considering the environmental impacts resulting from emissions generated over a 15-year vehicle lifetime.

Materials and Methods

In this study, the Well-to-Wheels (WTW) approach was adopted using the AFLEET (Alternative Fuel Life-Cycle Environmental and Economic Transportation) online calculation tool developed by Argonne National Laboratory. Within the scope of this methodology, not only air pollutants originating from vehicle tailpipe emissions but also emissions generated during the fuel production, transportation, and distribution stages were included in the assessment. In this way, the environmental impacts of different fuel types were evaluated comprehensively over their entire life cycle.

The analyses focused on fossil-based diesel fuel used in compression-ignition (CI) diesel engines, alternative biofuels B20 (Diesel80 + Biodiesel20) and B100, as well as next-generation alternative fuels, namely renewable diesel RD20 (Diesel80 + RD20) and RD100. The calculations were conducted under the assumptions that vehicles travel 15,000 miles annually and have a total service life of 15 years.

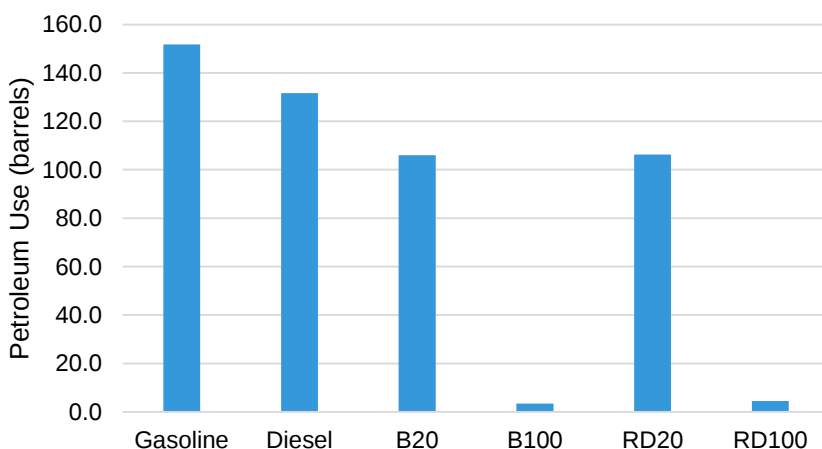
The geographical scope of the study was defined as the United States, with the state of Iowa selected as the analysis region due to its high level of biodiesel production (US Energy Information Administration, 2025a). Waste cooking oil, identified as a cost-effective and environmentally favorable feedstock, was used for biodiesel production, while soybean-based feedstock was considered for renewable diesel production.

Based on these assumptions, the environmental impacts of different fuel types on total petroleum consumption, greenhouse gas (GHG) emissions, and air pollutant emissions over the vehicle lifetime were comparatively analyzed for vehicles equipped with the same engine technology. In addition, the obtained results were also compared with those of gasoline-powered vehicles, providing a broader perspective on the environmental performance of alternative fuels.

Results and Discussion

Figure 1 presents the total petroleum consumption calculated for different fuel types over a vehicle lifetime of 15 years. Accordingly, the total petroleum consumption for gasoline, diesel, B20, B100, RD20, and RD100 fuels was determined as 151.7, 131.7, 106.1, 3.5, 106.3, and 4.4 barrels, respectively. When gasoline is taken as the reference fuel, diesel, B20, B100, RD20, and RD100 fuels achieve reductions in total petroleum consumption of 13.2%, 30.1%, 97.7%, 30.0%, and 97.1%, respectively.

Figure 1. Lifetime Petroleum Use for 15 years



Considering the same engine technology and similar fuel categories, a comparison between diesel fuel and B20, B100, RD20, and RD100 indicates reductions in total petroleum consumption of 19.5%, 97.4%, 19.3%, and 96.6%, respectively. In particular, B100 and RD100 fuels nearly eliminate fossil-based petroleum consumption, achieving reductions of 97.7% and 96.6%, respectively, and thus exhibit the lowest petroleum use among the fuels analyzed.

Figure 2. Lifetime GHG Emissions for 15 years

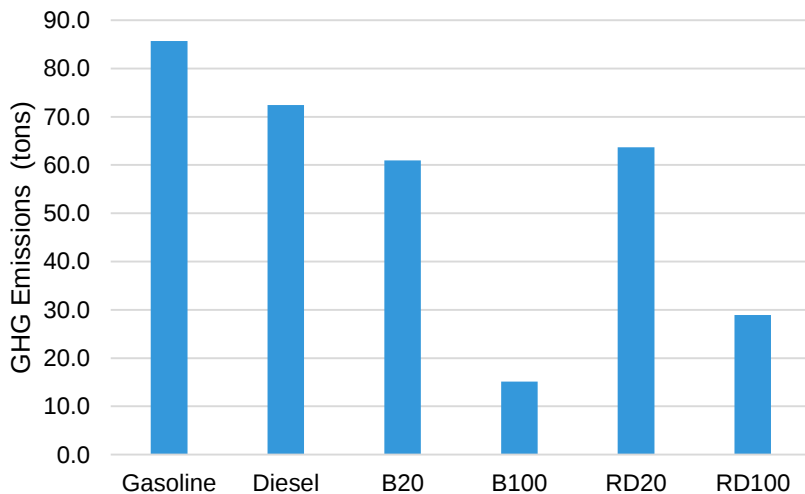
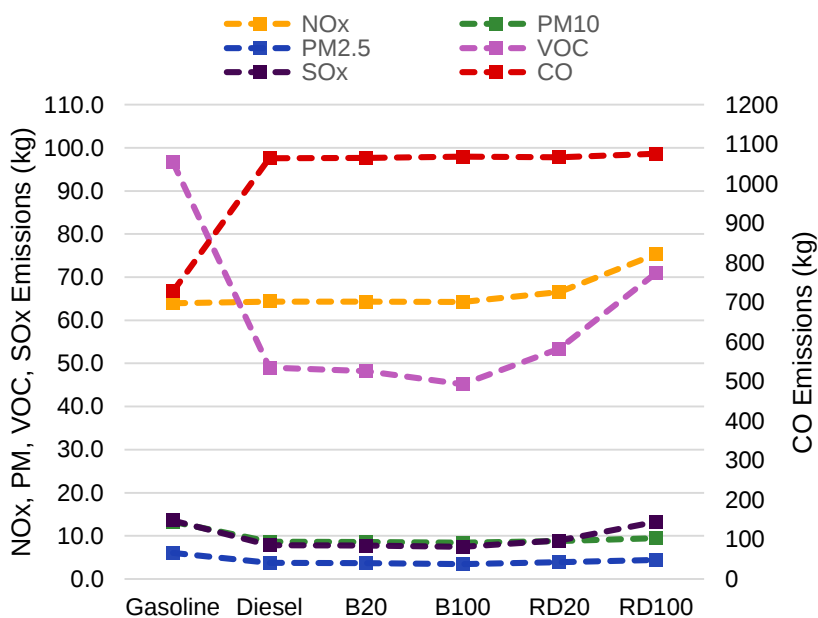


Figure 2 illustrates the total greenhouse gas (GHG) emissions calculated over a 15-year vehicle lifetime for gasoline, diesel, B20, B100, RD20, and RD100 fuels. Accordingly, the total GHG emissions were determined to be 77.71, 65.68, 55.29, 13.71, 57.79, and 26.22 tons, respectively. When compared to gasoline, the use of diesel, B20, B100, RD20, and RD100 fuels resulted in reductions in total GHG emissions of 15.48%, 28.85%, 82.36%, 25.63%, and 66.26%, respectively.

In comparisons based on the same engine technology and similar fuel types, B20, B100, RD20, and RD100 fuels reduced total GHG emissions by 15.82%, 79.13%, 12.01%, and 60.08%, respectively, relative to conventional diesel fuel. Notably, B100 and RD100 fuels achieved substantial reductions in total GHG emissions compared to diesel, by 79.13% and 60.08%, respectively, and emerged as the fuels with the lowest greenhouse gas emissions among those evaluated.

Figure 3. Lifetime Air Pollutants for 15 years



In this study, air pollutants including particulate matter (PM_{10} and $PM_{2.5}$), nitrogen oxides (NO_x), volatile organic compounds (VOC), carbon monoxide (CO), and sulfur oxides (SO_x) were considered, and the variation trends of these pollutants are presented in Figure 3. In terms of exhaust emissions, the evaluation conducted for the same engine technology (CI engine) indicated that the highest

emission values for CO, NO_x, PM₁₀, PM_{2.5}, VOC, and SO_x, amounting to 488.03, 34.15, 4.29, 2.01, 32.16, and 6.02 kg, respectively, were observed with the use of RD100 fuel.

In contrast, when different engine technologies were comparatively assessed (SI, and CI engines), the highest CO and NO_x emissions were again recorded for RD100 fuel, with values of 488.03 and 34.15 kg, respectively. Meanwhile, the highest PM₁₀, PM_{2.5}, VOC, and SO_x emissions were observed for gasoline fuel, reaching 6.01, 2.73, 43.83, and 6.15 kg, respectively.

On the other hand, within the same engine technology (CI engine), the lowest CO and NO_x emissions were obtained with diesel fuel, amounting to 483.0 and 29.19 kg, respectively, while PM₁₀, PM_{2.5}, VOC, and SO_x emissions were measured as 3.81, 1.56, 20.47, and 3.38 kg, respectively. When different engine technologies were compared, the lowest CO and NO_x emission values were determined to be 330.14 and 29.01 kg, respectively. All emission values for the air pollutants considered in this study are presented in detail by fuel type in Table 1.

Table 1. Air Pollutant Emission Values of the Alternative Fuels

Powertrain	CO	NO_x	PM₁₀	PM_{2.5}	VOC	SO_x
Gasoline	330.14	29.01	6.01	2.73	43.83	6.15
Diesel	483.00	29.19	3.90	1.70	22.24	3.55
B20	483.33	29.18	3.88	1.67	21.88	3.51
B100	484.63	29.13	3.81	1.56	20.47	3.38
RD20	484.01	30.18	3.98	1.76	24.22	4.04
RD100	488.03	34.15	4.29	2.01	32.16	6.02

When carbon monoxide (CO) emissions were evaluated, it was determined that, compared to diesel fuel, the use of B20, B100, RD20, and RD100 fuels increased CO emissions by 0.07%, 0.34%, 0.21%, and 1.04%, respectively. These increases are relatively minor and do not represent statistically significant changes. In contrast, when compared with gasoline, diesel, B20, B100, RD20, and RD100

fuels exhibited substantially higher CO emissions, with increases of 46.30%, 46.40%, 46.80%, 46.61%, and 47.82%, respectively. These findings indicate that, within the same engine technology (CI engine), alternative diesel fuels do not lead to meaningful increases in CO emissions compared to conventional diesel fuel; however, when compared with gasoline-fueled vehicles (SI engines), CO emissions increase significantly. CO emissions are primarily formed as a result of incomplete combustion (Zhen, Li, Wang, Liu, & Tian, 2020). Due to the higher compression ratios of CI engines compared to SI engines, combustion efficiency is generally higher, which limits the formation of CO as an incomplete combustion product (Han, Yang, Wang, Tjong, & Zheng, 2016).

With respect to nitrogen oxides (NO_x), a slight reduction of 0.04% and 0.21% was observed for B20 and B100 fuels, respectively, relative to diesel fuel, whereas NO_x emissions increased by 3.40% and 17.0% for RD20 and RD100 fuels. When compared with gasoline, NO_x emissions for diesel, B20, B100, RD20, and RD100 fuels increased by 0.61%, 0.57%, 0.40%, 4.03%, and 17.71%, respectively. Except for RD20 and RD100 fuels, the variations in NO_x emissions relative to gasoline and diesel remained limited. However, the use of RD20 and especially RD100 resulted in pronounced increases in NO_x emissions.

An examination of particulate matter (PM_{10}) emissions revealed that, compared to diesel fuel, B20 and B100 fuels led to reductions of 0.49% and 2.46%, respectively, while RD20 and RD100 fuels caused increases of 1.98% and 9.88%. In comparison with gasoline, diesel, B20, B100, RD20, and RD100 fuels significantly reduced PM_{10} emissions by 35.06%, 35.38%, 36.66%, 33.78%, and 28.64%, respectively. The highest PM_{10} reduction relative to gasoline was achieved with B100 fuel, whereas the lowest reduction was observed for RD100 fuel.

Similar trends were observed for PM_{2.5} emissions. Relative to diesel fuel, PM_{2.5} emissions decreased by 1.62% and 8.10% for B20 and B100 fuels, respectively, while increases of 3.65% and 18.23% were recorded for RD20 and RD100 fuels. Compared with gasoline, diesel, B20, B100, RD20, and RD100 fuels reduced PM_{2.5} emissions by 37.80%, 38.81%, 42.84%, 35.54%, and 26.46%, respectively. The largest reduction in PM_{2.5} emissions was achieved with B100 fuel, whereas RD100 fuel exhibited the smallest reduction. A comparative evaluation of PM₁₀ and PM_{2.5} results indicates that PM_{2.5} emissions exhibit more pronounced variations than PM₁₀ in both reduction and increase trends.

In terms of volatile organic compounds (VOC), reductions of 1.59% and 7.93% were observed for B20 and B100 fuels relative to diesel fuel, respectively, while VOC emissions increased by 8.93% and 44.63% for RD20 and RD100 fuels. The increase observed for RD100 fuel was particularly substantial. When compared with gasoline, diesel, B20, B100, RD20, and RD100 fuels demonstrated significant reductions in VOC emissions of 49.27%, 50.07%, 53.29%, 44.74%, and 26.63%, respectively. Relative to diesel fuel, the lowest VOC emissions were obtained with B100 fuel, whereas the highest values were observed for RD100 fuel.

Regarding sulfur oxides (SO_x), reductions of 0.95% and 4.77% were observed for B20 and B100 fuels relative to diesel fuel, respectively, while SO_x emissions increased by 13.95% and 69.73% for RD20 and RD100 fuels. RD100 fuel exhibited the most unfavorable performance in terms of SO_x emissions. Compared with gasoline, diesel, B20, B100, and RD20 fuels resulted in substantial reductions in SO_x emissions of 42.32%, 42.87%, 45.08%, and 34.28%, respectively, whereas RD100 fuel achieved only a limited reduction of 2.11%. Relative to diesel fuel, the lowest SO_x emissions were obtained with B100 fuel, while RD100 fuel produced the highest SO_x emissions.

Finally, the percentage variations in total petroleum consumption, total greenhouse gas emissions, and air pollutant emissions of alternative diesel biofuels, relative to conventional diesel and gasoline fuels, for CI and SI engines are comparatively presented in Table 2.

Table 2 Comparison of Alternative Biofuels for DI and SI Engine Fuels

Powertrain	Petroleum Use	GNG Emissions	CO	NO_x	PM₁₀	PM_{2.5}	VOC	SO_x
Gasoline & Diesel (%)	46.30 ↑	0.61 ↑	35.06 ↓	37.80 ↓	49.27 ↓	42.32 ↓	46.30 ↑	0.61 ↑
Gasoline & B20 (%)	46.40 ↑	0.57 ↑	35.38 ↓	38.81 ↓	50.07 ↓	42.87 ↓	46.40 ↑	0.57 ↑
Gasoline & B100 (%)	46.80 ↑	0.40 ↑	36.66 ↓	42.84 ↓	53.29 ↓	45.08 ↓	46.80 ↑	0.40 ↑
Gasoline & RD20 (%)	46.61 ↑	4.03 ↑	33.78 ↓	35.54 ↓	44.74 ↓	34.28 ↓	46.61 ↑	4.03 ↑
Gasoline & RD100 (%)	47.82 ↑	17.71 ↑	28.64 ↓	26.46 ↓	26.63 ↓	2.11 ↓	47.82 ↑	17.71 ↑
Diesel & B20 (%)	0.07 ↑	0.04 ↓	0.49 ↓	1.62 ↓	1.59 ↓	0.95 ↓	0.07 ↑	0.04 ↓
Diesel & B100 (%)	0.34 ↑	0.21 ↓	2.46 ↓	8.10 ↓	7.93 ↓	4.77 ↓	0.34 ↑	0.21 ↓
Diesel & RD20 (%)	0.21 ↑	3.40 ↑	1.98 ↑	3.65 ↑	8.93 ↑	13.95 ↑	0.21 ↑	3.40 ↑
Diesel & RD100 (%)	1.04 ↑	17.00 ↑	9.88 ↑	18.23 ↑	44.63 ↑	69.73 ↑	1.04 ↑	17.00 ↑

The use of alternative biofuels in diesel engines has significantly reduced total petroleum consumption over the vehicle's lifetime. In particular, as the proportion of biofuel in the fuel blend increases, fossil-based petroleum use decreases substantially. In this context, petroleum consumption was reduced by 97.4% and 96.6% with the use of B100 and RD100 fuels, respectively. However, the corresponding reductions in total greenhouse gas (GHG) emissions were lower, amounting to 79.13% for B100 and 60.08% for RD100. This finding indicates that reductions in petroleum consumption do not translate proportionally into reductions in GHG emissions.

With respect to air pollutant emissions, the use of B20 and B100 fuels exhibited a general decreasing trend for most pollutants, with the exception of CO emissions. As the biodiesel content increased, this reduction became more pronounced, particularly for particulate matter and VOC emissions. In contrast, the use of renewable diesel (RD) fuels resulted in increasing trends for all air pollutant components. As the share of renewable diesel in the fuel blend increased, air pollutant emissions also increased. Notably, VOC and SO_x emissions showed sharp increases of 44.63% and 69.73%, respectively. Sulfur compounds formed during combustion are known to have adverse environmental impacts, as highlighted in the literature (Sarikoç, 2020).

The observed increases of 9.88% and 18.23% in PM₁₀ and PM_{2.5} emissions, respectively, with the use of RD100 are of particular concern, given the high toxicity of fine particulate matter to the respiratory system and its associated risks to human health and the environment (Zaręba et al., 2024). In contrast, the increase in biodiesel content leading to the use of B100 resulted in reductions of 2.46% and 8.10% in PM₁₀ and PM_{2.5} emissions, respectively, which can be regarded as a noteworthy environmental and public health benefit (Zaręba et al., 2024).

The lower total GHG emissions observed with the use of B20, B100, RD20, and RD100 fuels compared to conventional diesel can primarily be attributed to the chemical structure of alternative biofuels, which contain additional oxygen and lower carbon content in their molecular composition (Elfasakhany, 2017; Gurbuz, Sohret, & Akcay, 2019). Among the fuels evaluated, B100 demonstrated the best performance in terms of total GHG emissions, with a value of 13.71 tons, and, excluding CO and NO_x, exhibited the lowest levels of air pollutant emissions overall.

Conclusions

In conclusion, B100 fuel exhibited the best overall environmental performance among the fuels examined in terms of total petroleum consumption, greenhouse gas (GHG) emissions, and air pollutant emissions. However, the use of B100 in its pure form may cause degradation and wear in certain components of the vehicle fuel system, particularly those made of plastic and rubber, which can lead to technical challenges in practical applications. This issue represents a significant limitation to the widespread and long-term use of B100 fuel.

Compared to conventional diesel fuel, B20 fuel reduced total petroleum consumption and GHG emissions by 19.50% and 15.82%, respectively, while providing a more limited but consistent reduction in air pollutant emissions. Moreover, the B20 fuel blend can be safely used without requiring any modifications to the existing vehicle fuel system. In this respect, B20 offers a practical solution by delivering environmental benefits while maintaining full compatibility with current engine and fuel system designs.

When the positive effects of B20 fuel on reducing petroleum use, GHG emissions, and air pollutants are evaluated together with its seamless compatibility with engine fuel systems, B20 can be

considered one of the most balanced and promising alternative biofuels for compression-ignition (CI) engines. Accordingly, investigating the petroleum consumption, GHG emissions, air pollutant emissions, as well as the environmental and eco-economic impacts of biodiesel-derived fuels based on different feedstock sources constitutes an important research area for sustainable transportation strategies.

These findings clearly indicate that the evaluation of alternative fuels should not be limited solely to reductions in petroleum consumption, GHG emissions, and air pollutant emissions; rather, a comprehensive assessment that also considers the long-term compatibility of fuels with engine components and fuel systems is essential.

References

Elfasakhany, A. (2017). Investigations on performance and pollutant emissions of spark-ignition engines fueled with n-butanol-, isobutanol-, ethanol-, methanol-, and acetone-gasoline blends: A comparative study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 404-413. doi: 10.1016/j.rser.2016.12.070

Gurbuz, H., Sohret, Y., & Akcay, H. (2019). Environmental and enviroeconomic assessment of an LPG fueled SI engine at partial load. *J Environ Manage*, 241, 631-636. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.02.113

Han, X., Yang, Z., Wang, M., Tjong, J., & Zheng, M. (2016). Clean combustion of n-butanol as a next generation biofuel for diesel engines. *Applied Energy*, 198(2017), 347-359. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.12.059

Hossain, A. K., & Davies, P. A. (2010). Plant oils as fuels for compression ignition engines: A technical review and life-cycle

analysis. *Renewable Energy*, 35(1), 1-13. doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.05.009>

Ou, X., Zhang, X., Chang, S., & Guo, Q. (2009). Energy consumption and GHG emissions of six biofuel pathways by LCA in (the) People's Republic of China. *Applied Energy*, 86, S197-S208. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.045>

Safarian, S. (2023). Environmental and energy impacts of battery electric and conventional vehicles: A study in Sweden under recycling scenarios. *Fuel Communications*, 14, 100083. doi: [10.1016/j.fueco.2022.100083](https://doi.org/10.1016/j.fueco.2022.100083)

Sarıkoç, S. (2020). Fuels of the Diesel-Gasoline Engines and Their Properties. In R. Viskup (Ed.), *Diesel and Gasoline Engines* (pp. 1-17). Chapter-2, London,: IntechOpen.

Sasu, D. D. (2025). Statica, Chemicals & Resources, Petroleum & Refinery, Average biodiesel production capacity in the United States from 2013 to 2024 Retrieved 19.12.2025, 2025, from <https://www.statista.com/statistics/520072/us-annual-production-capacity-biodiesel-per-month/>

Ternel, C., Bouter, A., & Melgar, J. (2021). Life cycle assessment of mid-range passenger cars powered by liquid and gaseous biofuels: Comparison with greenhouse gas emissions of electric vehicles and forecast to 2030. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 97, 102897. doi: <https://doi.org/10.1016/j.trd.2021.102897>

Timilsina, R. R., Zhang, J., Rahut, D. B., Patradool, K., & Sonobe, T. (2025). Global drive toward net-zero emissions and sustainability via electric vehicles: an integrative critical review. *Energy, Ecology and Environment*. doi: [10.1007/s40974-024-00351-7](https://doi.org/10.1007/s40974-024-00351-7)

US Department of Energy. (2025). Alternative Fuels Data Center, Fuels & Vehicles Renewable Diesel. Retrieved 20.12.2025, 2025, from <https://afdc.energy.gov/fuels/renewable-diesel>

US Energy Information Administration. (2025a). Petroleum & Other Liquids, U.S. Biodiesel Plant Production Capacity. Retrieved 19.12.2025, 2025, from <https://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/capacity/>

US Energy Information Administration. (2025b). U.S. Renewable Diesel Fuel and Other Biofuels Plant Production Capacity. Retrieved 19.12.2025, 2025, from <https://www.eia.gov/biofuels/renewable/capacity/>

Zaręba, Ł., Piszczatowska, K., Dżaman, K., Soroczynska, K., Motamedi, P., Szczepański, M. J., & Ludwig, N. (2024). The relationship between fine particle matter (PM_{2.5}) exposure and upper respiratory tract diseases. *Journal of Personalized Medicine*, 14(1), 98.

Zhen, X., Li, X., Wang, Y., Liu, D., & Tian, Z. (2020). Comparative study on combustion and emission characteristics of methanol/hydrogen, ethanol/hydrogen and methane/hydrogen blends in high compression ratio SI engine. *Fuel*, 267, 117193. doi: 10.1016/j.fuel.2020.117193

BÖLÜM 2

PETROL RAFİNERİLERİNİN ÇEVRESEL ETKİLERİ

MEHMET FATİH DİLEKOĞLU¹

Giriş

Geçtiğimiz yüzyıldaki hızlanan gelişme, hava, su ve toprak gibi bileşenleri etkileyen çevresel kirlilik sorunlarını ortaya çıkarmış ve acil çözüm gerektiren soruları gündeme getirmiştir. Çevre kirliliği; kimyasal, fiziksel ve biyolojik değişikliklerle karakterize edilen bir durum olup, çevreyi doğrudan ve olumsuz etkileyen koşullar yaratır (Winter, 2024:1253).

Günümüzde çevre kirliliği hem gelişmekte olan hem de sanayileşmiş ülkeler için temel bir endişe kaynağıdır; çünkü insan sağlığı ve diğer canlılar için doğrudan bir tehdit oluşturmaktadır. Tarımı geliştirmek için kimyasal gübreler ve çeşitli pestisitler kullanılmış, zararlılar yok edilmiştir. Endüstriyel gelişim için, nüfus artışı ve buna bağlı sanayi ürünleri talebini karşılamak amacıyla ham madde sağlamak ve çeşitli ürünler üretmek için büyük projeler hayata geçirilmiştir. Bu süreçlerin birikimli etkisi, hidrokarbon bileşikleri ve diğer maddeler gibi önemli miktarda kirleticinin

¹ Prof. Dr., Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Orcid: 0000-0001-7407-1635

çevreye salınmasına neden olmuştur. Bu durum, su, hava ve topraktaki kirleticilere karşı koruma sağlamak için ölçüm, standart ve sınırlamaların oluşturulmasını zorunlu kılmıştır. Bazı ülkeler ve kuruluşlar, kirleticileri azaltmaya ve tehlikeli seviyelere ulaşmadan önce konsantrasyonları sınırlamaya yönelik yasalar çıkarmış ve yayınlar hazırlamıştır (Barbooti, Hamadi, Abdul-Razzaq, & Hussain, 2010:6016).

İklim değişikliği ve çevresel bozulmaya ilişkin küresel endişelerin artmasıyla birlikte, endüstriyel faaliyetlerle bağlantılı çevresel etkileri anlamaya ve azaltmaya yönelik vurgu yoğunlaşmıştır. Petrol rafinaj süreci; çıkarma, taşıma ve rafinasyon gibi birçok aşamadan oluşur ve her aşama farklı kirlilik türleri üretebilir. Ortaya çıkan kirleticiler arasında sera gazları, partikül madde (PM), uçucu organik bileşikler (VOC), ağır metaller ve diğer zararlı maddeler bulunur. Bu kirleticiler hava ve su kalitesini olumsuz etkileyebilir, ekosistemleri bozabilir ve ciddi sağlık riskleri oluşturabilir (WHO, 2019).

Çevresel Etki Değerlendirmesi Gelişimi ve Önemi

Yıllar içinde, faaliyetlerin, eylemlerin ve kararların hem toplum hem de çevre üzerindeki çok yönlü etkilerini anlamanın zorunluluğu giderek daha fazla kabul görmüştür (Alomoto, Niñerola, & Pié, 2022:225). Bu farkındalık, proje değerlendirme ve geliştirme süreçlerinde daha kapsamlı ve bütüncül bir yaklaşıma geçişi teşvik etmiştir. Finsterbusch (1985:193) öncü çalışması, sosyal etkilerin dinamik doğasını vurgulayarak bunların statik değil, sürekli ölçüm ve değerlendirme gerektiren süreçler olduğunu belirtmiştir. Sosyal etkinin, mevcut veya öngörülen eylemlerin gelecekteki sonuçlarını tanımlama süreci olarak yapılan tanımı, projeler ile toplumsal bağlamları arasındaki karmaşık ilişkilerin anlaşılmasında önemli bir yere sahiptir.

Özel sektör, misyonlarının yarattıkları etkilerle uyumlu olmasının önemini giderek daha fazla kabul etmektedir (Lane, 2014:288). Bu uyum, yalnızca kurumsal sorumluluk değil, aynı zamanda sürdürülebilir iş uygulamalarının uzun vadeli başarı ve toplumsal katkılar için vazgeçilmez olduğunun farkındalığını yansıtır. Kamu sektörü ise sosyal ve çevresel etkileri değerlendirmek ve ele almak için etkili araçların politika oluşturma sürecinde vazgeçilmez olduğunu kabul etmektedir (Kvam, 2018:154). Bu araçlar, günümüzde **Sosyal Etki Değerlendirmesi (SIA)** olarak bilinir ve proje planlama ve geliştirme süreçlerinde kritik bir rol oynar.

Sanayileşmenin özellikle petrol endüstrisinde hızla artması, çeşitli süreçlerin ekolojik sonuçlarını değerlendirme zorunluluğunu güçlendirmiştir. Çevresel değerlendirmeler hem hassas ekolojik dengenin korunmasında hem de sürdürülebilir kalkınmanın ilerletilmesinde kritik bir rol oynar. Petrol rafinerisi operasyonları bağlamında bu değerlendirmelerin yapılması, olası ciddi çevresel etkiler nedeniyle daha da önemlidir.

Petrol rafinerileri, atmosfere SO₂, NO₂, VOC'ler ve PM gibi çeşitli kirleticiler yaymalarıyla bilinir (USEPA, 2020). IPCC (2014, raporuna göre, bu emisyonlar hem yerel hava kalitesi sorunlarını hem de iklim değişikliği ve insan sağlığı üzerinde önemli etkiler yaratır. Örneğin, VOC'ler ve NO₂ güneş ışığı varlığında fotokimyasal reaksiyona girerek yer seviyesinde ozon oluşumuna neden olur. Bu ozon, smogun ana bileşenidir ve solunum sistemi için ciddi sağlık riskleri taşır (USEPA, 2020).

Ayrıca, rafineri operasyonlarından kaynaklanan atıklar su kaynaklarına karışarak hem yüzey hem de yeraltı sularını kirletebilir. Ağır metaller, hidrokarbonlar ve diğer zararlı maddelerin su sistemlerinde bulunması, sucul organizmalar için ciddi tehditler oluşturur ve içme suyu kaynaklarının güvenliğini riske atar (UNEP, 2016).

Petrol Rafinerisi Operasyonları

Petrol rafinerileri, ham petrolü dizel, benzin ve ısıtma yağları gibi çeşitli temel petrol ürünlerine dönüştürmede küresel enerji sektöründe kritik bir rol oynar (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007:488). Rafineriler, petrol ve gaz endüstrisinin aşağı akış birimleri olarak, ham petrolü kullanılabilir ürünlere dönüştürmek ve arıtmak için karmaşık süreçler yürütür.

Fraksiyonel damıtma, rafinaj işlemlerinin temel tekniğidir. Bu yöntem, ham petrolü farklı kaynama noktalarına göre ayırarak LPG, benzin, jet yakıtı, dizel ve ağır yakıt yağları gibi değerli ürünler elde edilmesini sağlar.

Rafineriler; kontrol odaları, proses üniteleri, boru hatları ve ham petrol ile nihai ürünler için büyük depolama tanklarından oluşan geniş ve karmaşık tesislerdir (Parkash, 2003:688). Her bir ünite belirli bir amaca hizmet edecek şekilde tasarlanmıştır ve tüm tesisin sorunsuz çalışmasını sağlayan entegre bir yapı oluşturur.

Rafineriler yıl boyunca kesintisiz çalışır, bu da sürekli iş gücü gerektirir. Ancak düzenli bakım, onarım ve ekipman yenilemeleri için planlı duruşlar yapılır (Fanchi & Christiansen, 2016:352). Bu duruşlar, güvenlik ve verimlilik açısından kritik öneme sahiptir.

Petrol Rafinerisinin Toprak Kirliliğine Etkisi

Toprakta ağır metal kirliliği, dünya genelinde hükümetlerin çözmeye çalıştığı büyük bir sorundur (Sodango, Li, Sha, & Bao, 2018:53). Araştırmalar, insan faaliyetlerinin – özellikle petrol rafinerisi operasyonlarının – yüzey topraklarında ağır metal birikimine neden olduğunu göstermektedir (Al-Obeidi & Al-Jumaily, 2020:36). Ağır metaller toksik özellikleri nedeniyle yüksek konsantrasyonlarda insan sağlığı için ciddi risk oluşturur. Bu metaller bitki, hayvan ve insan dokularına soluma veya besin yoluyla girebilir ve hücrelere bağlanarak işlevlerini bozabilir.

Bakır, nikel, kobalt, çinko ve arsenik gibi ağır metaller toprağa girme ve uzun süre kalma eğilimindedir. Bu metallerin tarım topraklarını kirletmesi, gıda zinciri yoluyla insan sağlığını tehdit eder (Al-Hamdany, Al-Tawash, & Al-Jumaily, 2023:89). Rafinerilerden yayılan başlıca gazlar SO₂ ve NO₂'dir. Ayrıca polisiklik aromatik hidrokarbonlar, toluen, fenol ve kadmiyum, kurşun, bakır, çinko gibi ağır metaller atmosfere salınır (Salman, 2022:482).

Petrol Rafinerisinin Su Kirliliğine Etkisi

Petrol rafinerilerinden kaynaklanan atık sular, sucul ortamların kirlenmesine önemli ölçüde katkıda bulunur (Diya'uddeen, Daud, & Aziz, 2011:95). Rafineri atık suları, ham petrolün türüne ve rafinaj sürecine bağlı olarak değişen seviyelerde zararlı kirleticiler içerir (Coelho, Castro, Dezotti, & Sant'Anna Jr, 2006:178). Rafinaj işlemi su yoğun bir süreçtir ve büyük miktarda atık su üretir. Bu atık su, yağ, ağır metaller ve toksik bileşikler gibi kirleticiler içerir ve yüzey sularına karıştığında ekosistemlere ciddi zarar verir.

Yüzey suyu kirliliği

Rafineri atıkları, su yüzeyinde yağ tabakaları oluşturarak balık ve diğer su canlılarının yaşam alanlarını yok eder. Ayrıca ağır metaller ve PAH'lar sucul yaşam için toksiktir ve gıda zincirinde birikir.

Yeraltı suyu kirliliği

Rafineri operasyonları sırasında oluşan sızıntılar ve atık suyun toprağa karışması, yeraltı sularını kirlitebilir. Bu durum içme suyu kaynaklarını tehdit eder ve uzun vadeli sağlık sorunlarına yol açar (Damian, 2013:109; Lusweti, Kanda, Obando, & Makokha, 2022:2171).

Petrol Rafinerisinin Hava Kirliliğine Etkisi

Rafineriler, SO₂, NO₂, PM, VOC, NH₃, CO, H₂S ve iz metaller gibi çok sayıda hava kirleticisi yayar (Liu, Jadeja, Zhou, & Liu, 2012:494). Bu kirleticiler asit yağmuru, smog ve iklim değişikliğine neden olur. Ayrıca BTEX (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen) gibi kanserojen bileşikler rafinerilerde yaygın olarak salınır. Fosil yakıtların yanması sera gazları ve toksik gazların salınımına yol açar, bu da hem yerel hava kalitesini hem de küresel iklimi olumsuz etkiler.

Rafinerilerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi

Irak'taki rafineriler, gaz, sıvı ve katı kirleticilerin salınımı, tehlikeli ürünlerin işlenmesi, ülke genelindeki yaygın varlıkları ve su kaynaklarına yakınlıkları nedeniyle çevre için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Al-Bari, 2023:060014). Rafinerilerden atmosfere salınan gazlar arasında SO₂, NO₂, hidrokarbonlar, hidrojen sülfür ve diğer zararlı bileşikler bulunur. Bu emisyonlar, çevrede yaşayan toplulukların sağlığını olumsuz etkiler. Rafinerilerden çıkan sıvı atıklar, çoğu zaman yetersiz veya eski arıtma sistemleri nedeniyle su kaynaklarını kirletir (Alzahawy & Issa, 2024:12). Ayrıca, rafinerilerde kullanılan teknolojilerin eski olması, yüksek miktarda katı atık üretimine yol açar. Modern teknolojilerin kullanımı, üretim verimliliğini artırarak bu sorunu azaltabilir.

Gaz ve sıvı sızıntıları, ekipman arızaları ve korozyon gibi sorunlar, çevresel kirliliği daha da artırır. Rafinerilerde çoğu zaman sıvı atık arıtma tesisleri bulunmaz veya mevcut tesisler kapasite ve teknoloji açısından yetersizdir. Bu durum, nehirlerde sülfat ve klorür gibi bileşenlerin yüksek seviyelerde bulunmasına neden olur. Gaz emisyonlarının izlenmesi için yeterli cihaz bulunmadığından, kirleticiler tehlikeli seviyelere ulaştığında bile kontrol mekanizmaları devreye girememektedir.

Çözüm olarak, rafineri altyapısının modernizasyonu, yakıt kalitesinin iyileştirilmesi, gaz arıtma ünitelerinin kurulması ve suyun yeniden kullanımı önerilmektedir. Ayrıca, yapay zekâ ve makine öğrenimi yöntemleriyle rafinaj süreçlerinin optimize edilmesi, çevresel etkilerin azaltılmasına katkı sağlayabilir (Alzahawy & Issa, 2024:12)

Kaynakça

- Al-Bari, E. S. A. (2023). *Reality of the environmental of oil refineries Al Doura refinery as a case study*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings.
- Al-Hamdany, A. H., Al-Tawash, B. S., & Al-Jumaily, H. A. (2023). An environmental geochemical assessment of heavy metals in soil of Hawija Area, Kirkuk Governorate, Iraq. *The Iraqi Geological Journal*, 89.
- Al-Obeidi, A. H., & Al-Jumaily, H. A. (2020). Geochemistry and environmental assessment of heavy metals in surface soil in Al-Hawija, southwest Kirkuk. *The Iraqi Geological Journal*, 36.
- Alomoto, W., Niñerola, A., & Pié, L. (2022). Social impact assessment: a systematic review of literature. *Social Indicators Research*, 161(1), 225.
- Alzahawy, A., & Issa, H. (2024). The Iraqi Petroleum Refining Industry: A Review of Environmental Impact Assessment. *Preprints.org*, 12. doi:doi: 10.20944/preprints202405.0901.v1
- Barbooti, M., M., Hamadi, A., Sharif,, Abdul-Razzaq, A., & Hussain, J. (2010). Environmental site assessment of Al-Daura Refinery-evaluation of soil pollution with petroleum products. *Engineering & Technology*, 28, 6016.
- Coelho, A., Castro, A. V., Dezotti, M., & Sant'Anna Jr, G. (2006). Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous materials*, 137(1), 178.
- Damian, C. (2013). Environmental pollution in the petroleum refining industry. *Ovidius Univ. Ann. Chem*, 24(2), 109.
- Diya'uddeen, B. H., Daud, W. M. A. W., & Aziz, A. A. (2011). Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A

- review. *Process Safety and Environmental Protection*, 89(2), 95.
- Fanchi, J. R., & Christiansen, R. L. (2016). *Introduction to Petroleum Engineering*: John Wiley & Sons.
- Finsterbusch, K. (1985). State of the art in social impact assessment. *Environment and Behavior*, 17(2), 193.
- Gary, J. H., Handwerk, G. E., & Kaiser, M. J. (2007). *Petroleum Refining: Technology and Economics, Fifth Edition*: CRC Press.
- IPCC. (2014). *AR5 Synthesis Report: Climate Change 2014*. Retrieved from
- Kvam, R. (2018). *Social impact assessment: integrating social issues in development projects*: Inter-American Development Bank.
- Lane, M. J. (2014). *The mission-driven venture: business solutions to the world's most vexing social problems*: John Wiley & Sons.
- Liu, R., Jadeja, R. N., Zhou, Q., & Liu, Z. (2012). Treatment and remediation of petroleum-contaminated soils using selective ornamental plants. *Environmental Engineering Science*, 29(6), 494.
- Lusweti, E., Kanda, E. K., Obando, J., & Makokha, M. (2022). Effects of oil exploration on surface water quality—a review. *Water Practice & Technology*, 17(10), 2171.
- Parkash, S. (2003). *Refining Processes Handbook*: Gulf Professional Publishing.
- Salman, S. H. O. a. A. D. (2022). Identification of Oil Pollutants in Marshes Soil of Southern Iraq. *Indian Journal of Ecology* 49(19), 482.
- Sodango, T. H., Li, X., Sha, J., & Bao, Z. (2018). Review of the spatial distribution, source and extent of heavy metal

pollution of soil in China: impacts and mitigation approaches. *Journal of Health and Pollution*, 8(17), 53.

UNEP. (2016). *Annual Report 2016*. Retrieved from

USEPA. (2020). *Providing Safe Drinking Water in America: 2020 National Public Water Systems Compliance Report*. Retrieved from

WHO. (2019). *World health statistics overview 2019: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals*. Retrieved from

Winter, J. (2024). A Historical Perspective Review of the Environmental Pollution. *Science Insights*, 44(2), 1253.

BÖLÜM 3

Kömür Yıkama Tesislerinde Su Yönetimi ve Atıksuların Yeniden Kullanılabilirliği: Örnek Bir Vaka Çalışması

Ahmet ALTIN¹

1. Giriş

Geçtiğimiz yüzyılın ortalarından günümüze, dünya nüfusu hızlı bir artış göstermiştir; bu artış, özellikle az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Artan nüfus, yoğun sanayileşme ve kentleşme ile birleşerek birim alan başına düşen nüfus yoğunluğunu giderek artırmaktadır (T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, 2023:15). Bu durum, yerleşim alanlarında ihtiyaç duyulan tatlı su miktarında hızlı bir artışa yol açmış ve birçok bölgede erişilebilir su kaynaklarının sınırlarına yaklaşmasına neden olmuştur. Su temin sistemleri yetersiz hale gelirken, su kaynakları bir deşarj ortamı olarak görüldüğünden kirlilik ve bozulma da artmıştır. Bu nedenle, su kaynaklarının korunması ve iyileştirilmesi, modern toplumlar ve su güvenliği politikaları için öncelikli konular haline gelmiştir.

¹ Prof. Dr., Zonguldak Bülent Ecevit University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Zonguldak, Türkiye, Orcid: 0000-0001-9398-3111, aaltin@beun.edu.tr

Nüfus artışı, kullanılabilir su kaynaklarındaki azalmanın tek sorumlusu değildir; yüzey ve yeraltı su kaynaklarının kirlenmesi, yetersiz kaynak yönetimi, aşırı buharlaşma ve küresel iklim değişikliğinin neden olduğu kuraklık gibi faktörler de kullanılabilir su potansiyelini olumsuz etkilemektedir. Mevcut su kaynaklarının kullanıldığı başlıca alanlar tarımsal, endüstriyel ve evsel faaliyetler olarak sıralanabilir. Küresel olarak, tarım sektörü yaklaşık %70 ile su çekiminde en büyük payı oluştururken, sanayi sektörü %20 ve evsel sektör ise %10 paya sahiptir (UN, 2024:10).

Yüksek endüstriyel su kullanımı, bir ülkenin gelişmişliğinin önemli bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Avrupa genelinde enerji ve sanayi sektörleri toplam su çekiminin yaklaşık %47'sini oluşturmaktadır (EEA, 2024). 2022 TÜİK verilerine göre, Türkiye'de tatlı su kaynaklarından çekilen suyun büyük çoğunluğu (%80,3) belediyeler tarafından karşılanmakta olup, imalat sanayi işyerleri %8,6 ile önemli bir paya sahiptir (TÜİK, 2023). Sektörde 2022 yılında tüketilen suyun ana bileşenleri 2,1 milyar m³ ilave soğutma suyu ve 584,2 milyon m³ proses suyudur (TÜİK, 2023). Soğutma suyu hariç, deşarj edilen atıksuyun yaklaşık %79,3'ü arıtılmaktadır. Ancak arıtılıp tekrar kullanılan atıksu miktarının 2022 yılında sadece 71,6 milyon m³ seviyesinde kalması (TÜİK, 2023), atıksu geri kazanımında ciddi bir eksiklik olduğunu göstermektedir.

Kömür, küresel enerji talebinin karşılanmasında temel bir kaynak olmaya devam etmekle birlikte, çevresel sürdürülebilirlik kaygıları nedeniyle kalitesinin iyileştirilmesi giderek zorunlu hale gelmektedir. Çin gibi büyük ekonomilerde, kömür endüstrisi ülkenin en büyük endüstriyel su kullanıcısıdır ve gelecekteki kömür üretimi ve elektrik talebinin su tüketimi üzerinde güçlü bir etkiye sahip olması beklenmektedir (Olsson, 2015:9).

Kömür yıkama (lavvar) tesisleri, ham kömürün kül ve inorganik madde içeriğini fiziksel zenginleştirme yöntemleriyle düşürerek yakıtın kalitesini artırmaktadır (Olsson, 2015:10). Bu

zenginleştirme işlemleri; hem kömürün kalitesini yükseltmekte hem de çevresel değerlerin olumsuz etkilenmesini engellemektedir. Kömür yıkamanın tahmini çevresel faydaları, yıkama işleminin çevresel yükü ve dolaylı etkileri üzerine kapsamlı araştırmaların eksikliği nedeniyle aşırı iyimser olabilir (Zhang & ark, 2025:2). Ancak kömür işleme ve kullanımı, önemli miktarda su, elektrik ve yakıt tüketimi ile kaynak yoğundur ve bu da endüstri üzerinde daha 'kaynak verimli' olma yönünde sürekli artan bir baskı yaratmaktadır (Pagan & ark., 2003).

Ancak kömür yıkama ve eleme tesisleri, doğaları gereği son derece yüksek su tüketimine sahiptir ve önemli miktarda atıksu üretir. Çin Çevre İstatistik Yıllığı'na göre, kömür madenciliği ve yıkaması için ortalama atık su deşarjı 0,30 m³/ton'dur. (Zhu & ark., 2020:6). Küresel su kaynaklarının sınırlı oluşu ve su kirliliği konusundaki artan yasal düzenlemeler, bu tesislerde su yönetimini kritik bir çevresel ve operasyonel zorluk haline getirmiştir. Geleneksel açık çevrim sistemler, büyük hacimli su deşarjları ve katı atık (çamur) yönetimi sorunları yaratmaktadır. Genel olarak kömür üretimi sırasında çıkan atık sular; maden suyu, proses atıksuyu, evsel atıksu ve yağmur suyu olmak üzere dört ana bileşenden oluşur (Dharmappa & ark., 2000:24). Endüstride temiz üretimi sağlamanın temel yöntemleri ise atık suyun kaynağında azaltılması ve geri dönüştürülmesi/yeniden kullanılması olup, madencilik sektöründe atık suyun minimize edilmesi amacıyla bu iki yöntemin birlikte uygulanması mümkündür. (Dharmappa & ark., 2000:24). Ancak söz konusu süreçlerin işletilmesi ve yönetilmesi oldukça karmaşık olabilir.

Bu zorlukların üstesinden gelmek için, endüstriyel su döngülerinde kapalı çevrim sistemlerinin uygulanması ve atıksuların arıtılarak yeniden kullanımı hayati öneme sahiptir. Bu çalışma, Türkiye'de faaliyet gösteren bir kömür yıkama tesisinde uygulanan kapalı çevrim su yönetim stratejisinin etkinliğini incelemektedir.

Çalışmanın temel amacı, tesisin Su Kütle Dengesini analiz etmek, arıtma sistemlerinin Askıda Katı Madde (AKM) ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) gibi parametreler üzerindeki arıtma verimliliklerini belirlemek ve geri kazanılan suyun proses içerisinde tekrar kullanılabilirliğini bilimsel verilerle kanıtlamaktır. Bu vaka çalışması, sektördeki su yönetimi uygulamalarına örnek teşkil edecek somut veriler sunmayı hedeflemektedir.

2. Materyal ve Metot

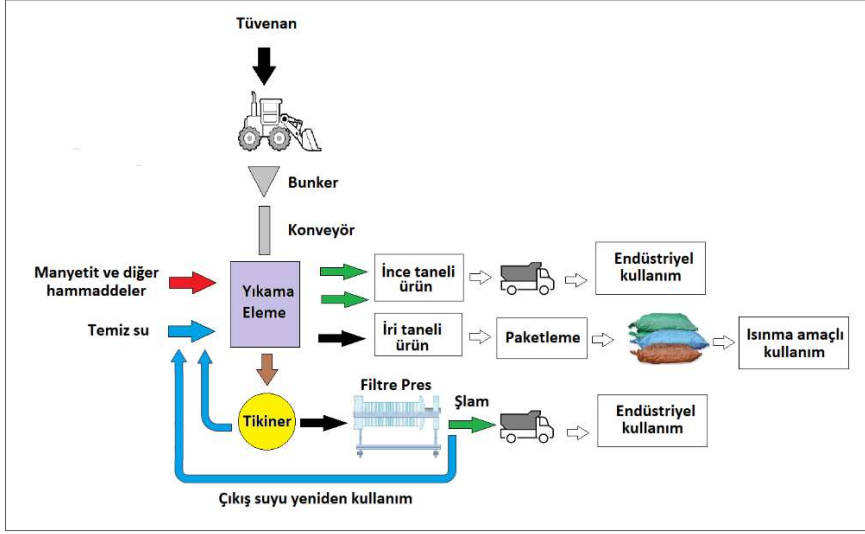
2.1. Tesise Ait Genel Bilgiler ve İş Akışı

İncelenen lavvar tesisi, tüvenan kömürlerin nitelik ve nicelik olarak zenginleştirilmesini sağlamaktadır. Ocaktan çıkartılan kömürler lavvar tesisinde yıkama, eleme, boyutlandırma ve paketleme işlemlerine tabi tutularak, piyasanın talepleri doğrultusunda satışa hazır hale getirilmektedir. Lavvar tesisinde, maden ocağından çıkartılan tüvenan kömürlerin piyasanın taleplerine uygun olarak toz (<0,5 mm), fındık (>0,5-10 mm), ceviz (>0,5-100 mm), portakal (>10-100 mm) ve karpuz (>100 mm) gibi çeşitli boyutlarda kömürler hazırlanmaktadır. Zenginleştirilen kömürler ısınmada, enerji üretimi ile çimento ve demir çelik sanayinde kullanılabilmektedir. Tesiste kömürün zenginleştirme işlemi fiziksel yöntemlerle yapılmaktadır. Fiziksel yöntemlerle zenginleştirme işlemi, düşük mineral madde ihtiva eden kömür parçacıklarının yüksek mineral madde ihtiva eden parçacıklardan yoğunluk farkına dayanılarak ayrılması işlemidir.

Tesis; sosyal tesis, kantar, depo, kırma/eleme/paketleme, stok sahaları, yıkama tesisi, yoğunlaştırıcı, filtre pres ve yüzey suyu toplama havuzları olmak üzere 9 ana birimden oluşmaktadır. Tesisin %80 randıman ile çalışacağı kabulüyle yıllık 96.000 ton tüvenanı işleyebileceği öngörülmektedir. Bu durumda, tüvenandan yıkama/zenginleştirme sonrasında %65 oranında temiz kömür elde

edileceği kabulüyle tesisin günlük 208 ton temiz kömür ürettiği söylenebilir. Tesise ait genel iş akış şeması Şekil 1’de sunulmuştur.

Şekil 1. Basitleştirilmiş tesis iş akım şeması



Tesiste ağır ortam elde etmek için ton başına 1.5 kg manyetit (Fe_3O_4) kullanılmaktadır. Kullanılan manyetitin % 95’i 50 mikronun altında ve kuru yoğunluğu 5.7 g/cm^3 dür. Prosesteki manyetit, manyetit seperatörlerinde tutularak tesiste yeniden kullanılmaktadır. Ağır ortam olarak tabir edilen manyetit (Fe_3O_4 demir tozu) ve su karışımı, kimyasal özellik göstermeyen fiziksel bir karışımdır. Bu karışım iş akım şemasından da anlaşılacağı üzere, manyetit seperatörlere (tambur mıknatıs) gönderildiğinde, manyetit mıknatıslar tarafından tutularak sudan ayrılmaktadır. Birbirinden ayrılan su ve manyetit, sisteme sürekli beslenmemekte, kapalı devre olarak kullanılmaktadır.

2.2. Yöntem

Bu çalışmada, incelenen lavvar tesisindeki su tüketimi ve atıksu oluşum dinamiklerini belirlemek amacıyla tesisin Kapasite Raporları ve işletme yetkilileri ile yapılan görüşmelerden elde edilen veriler kullanılarak Su Kütle Dengesi esasına dayalı bir vaka çalışması yürütülmüştür.

Su tüketimi hesaplamaları, tesisin günlük kömür işleme kapasitesi üzerinden standardize edilmiştir. Çalışan personelin günlük su tüketimi, tesis personel sayısı ile kişi başı kabul edilen standart günlük kullanım miktarı (duş hariç) çarpılarak hesaplanmıştır. Proses suyu ihtiyacı ise, tesisin günlük ürün tonajı ile ton ürün başına kullanılan özgül su miktarı faktörünün çarpılmasıyla tespit edilmiştir. Kimyasal hazırlama için gerekli olan su miktarı, kullanılan kimyasal çözeltinin (flokülan) günlük hacimsel tüketimi esas alınarak belirlenmiştir. Bu yolla belirlenen toplam su ihtiyacı, tesise giren taze su (ocak suyu veya şebeke suyu) ve kapalı çevrimden geri kazanılan su olarak iki ana kaynağa ayrılmıştır.

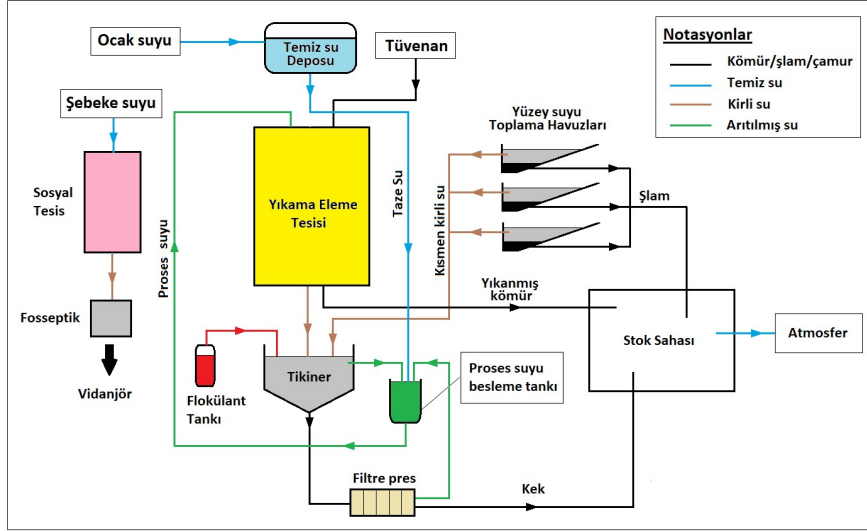
Geri kazanılan su miktarı, proses tankına beslenen toplam su miktarından ocak suyu ve diğer besleme kaynaklarının çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Proses atıksularının yönetimi ise yoğunlaştırıcı ve filtre pres sistemlerinden oluşan arıtma birimine odaklanmıştır. Yoğunlaştırıcıya giren atıksu akımı, yüzeysuyu toplama havuzlarından gelen arıza suları ve flokülan hazırlama sularını da içerecek şekilde hesaplanmıştır. Yoğunlaştırıcı ve filtre pres birimlerinden elde edilen berrak su fazları (yoğunlaştırıcı üst suyu ve filtre pres çıkış suyu), yeniden proses besleme tankına yönlendirilmiştir. Sistemden çıkan net su kaybı, susuzlandırma işlemi sonrasında atılan çamur keki içinde hapsolmuş nem miktarı ve buharlaşma gibi kontrol dışı kayıpların toplamı olarak kütle dengesi eşitliği kullanılarak belirlenmiştir. Bu hesaplamalar, tesisin geri kazanım verimliliğini yüzdesel olarak ortaya koymak için temel oluşturmuştur.

3. Tartışma

3.1. Tesiste Su Kullanımı ve Atıksu Oluşumu

Tesiste üretim proseslerinde ve proses dışı faaliyetlerde tüketilen ve bu faaliyetlerden çıkan suların gösterildiği blok diyagram Şekil 2’de sunulmuştur.

Şekil 2. Tesiste su ve atıksu döngüsünü gösteren blok diyagram



Tesiste Su Kullanımı

Lavvar tesisleri yapıları itibarıyla su tüketimi fazla olmakla birlikte, tüketim neticesinde oluşan atıksu miktarı nispeten az olan tesisler olarak nitelendirilir. Bunun temel sebebi kullanılan suyun proseste tekrar kullanılabilir olmasından kaynaklanmaktadır. Tesiste proses için kullanılan su firmaya ait kömür ocak suyundan sağlanmakta ve üretim sistemine verilmektedir. Tesiste su kullanımının gerçekleştiği aktiviteler ve kullanılan tahmini su miktarları aşağıda sunulmuştur.

Çalışan personelin içme ve kullanma suyunun temini: Tesiste kapasite raporuna göre 14 kişi çalışacaktır. Çalışanların günlük beşeri ihtiyaçları için (duş alma hariç) ortalama 35 L su kullanacağı kabulüyle tesiste toplamda $0,035 \text{ m}^3/\text{gün} \times 14 \text{ kişi/gün} = 0.49 \text{ m}^3/\text{gün}$ (yaklaşık $0.5 \text{ m}^3/\text{gün}$ alınabilir) su tüketimi olacağı düşünülmektedir. Bu suyun tamamı şehir şebeke suyundan karşılanmaktadır.

Yıkama eleme işlemlerinde kullanılan proses suyu: Tesiste yıkama eleme işlemleri için ton ürün başına 100 Litre dolayında su kullanılmaktadır. Buna göre günde 320 ton kömür ($96000 \text{ ton}/300 \text{ gün}$) işlenebilmesi için 32 m^3 su kullanıldığı düşünülmektedir. Bu suyun tamamı sisteme proses suyu besleme haznesinden verilmektedir. Bu suyun 7.66 m^3 kadarı maden ocağı suyundan kalanı (24.34 m^3) ise geri kazanım işlemlerinden sağlanmaktadır.

Flokülan hazırlama suyu: Tesiste yılda ton tüvenan başına 720 kg flokülan kullanılmaktadır. Bu flokülan 3 tonluk flokülan hazırlama deposunda sulandırılmakta ve tam kapasiteyle üretim yapıldığında günde 6 m^3 flokülan çözeltisi harcanmaktadır. Buna göre günlük su tüketimi 6 m^3 dolayındadır.

Yukarı detaylandırılmış olan tesisteki su tüketimi yapılan aktiviteler ve miktarları Tablo 1’de özetlenmiştir.

Tablo 1. Tesiste su tüketim noktaları ve miktarları

Su tüketilen aktivite		Miktar ($\text{m}^3/\text{gün}$)
Personelin içme ve kullanma suyu		0.5
Yıkama eleme işlemlerinde kullanılan proses suyu	Ocak suyundan besleme	7.66
	Geri kazanılan su	24.34
Flokülan hazırlama suyu		6
Toplam		38.5

Atıksular

Tesisteki atıksular genel olarak proses işlemlerinden, arıza sırasında yüzeye verilen sular ve yağmur sularından ve personel içme ve kullanma faaliyetlerinden ortaya çıkmaktadır. Ayrıca temiz kömür ve filtre pres şıamların depolandığı alanlarda ürün içerisinden atmosfere buharlaşma ile su çıkışı gerçekleşmektedir.

Çalışan personelin içme ve kullanma suyundan kaynaklanan atıksular: İncelenen tesiste kapasite raporuna göre 14 personel çalışmaktadır. Bu çalışanların ihtiyaçları için tesiste evsel nitelikli atıksu oluşumu söz konusu olacaktır. Önceki bölümde tanımlanan su kullanımının tamamının atıksuya dönüştüğü kabul edildiğinde evsel atıksuların 0.5 m³/gün dolayında olacağı tahmin edilebilir. Çıkan evsel atık sular ise tesis yanına inşaa edilen fosseptik sistemine gönderilmekte ve belli periyotlarda vidanjör ile alınıp şehir kanalizasyon sistemine aktarılmaktadır. Bu nedenle proses suyuna herhangi bir evsel atıksuyun karışma ihtimali bulunmamaktadır.

Yıkama-eleme işlemlerinden çıkan atıksular: Tesisten kaynaklanan atıksuların en önemlisi yıkama eleme işlemi sırasında kullanılan sırasında kullanılan sulardır. Yıkama işlemi sonrasında ortaya çıkan atıksular yoğunlaştırıcı ve filtre pres sisteminden oluşan bir arıtma birimiyle arıtılmaktadır ve buradan proses besleme tankına aktarılmaktadır. Yoğunlaştırıcıya gelen atıksuların en önemli özelliği AKM konsantrasyonun yüksek olmasıdır. Bu birimde flokülant eklemesiyle yoğunlaştırılan çamur yoğunlaştırıcı üst suyu ve filtre pres çıkış suyu olarak proses tankına beslenmektedir. Yıkama-eleme işlemi sırasında oluşan suyun miktarı aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

Besleme tankı üç ana kaynaktan beslenmektedir. Bunlardan ilki yoğunlaştırıcıda arıtılmış sudur. Yoğunlaştırıcıya gelen su miktarına yıkanmış malzemede nem olarak (%15) ünite dışına çıkan su dahil değildir. Yıkanan kömür içerisinde %15 oranında su kaldığı

kabul edilir ise; günde 48 m^3 su nem olarak ünite dışına çıkmaktadır. Ancak benzer oranda tesise giren tüvenan içinde de nem olacağından bu değer hesaplama dışında bırakılmıştır. Bu durumda elekte su kaybı olmadığı ve tüm suyun ($32 \text{ m}^3/\text{gün}$) yoğunlaştırıcıya atıksu olarak girdiği kabul edilebilir. Yoğunlaştırıcıya giren diğer atıksu yüzey suyu toplama ünitesinden gelmektedir. Yüzey suyu toplama amacıyla 3 adet havuz ($70+70+105.8 = 245.8 \text{ m}^3$) oluşturulmuştur (havuz ebatları sonraki bölümde verilmiştir). Bu havuzlara su yağmur suyu ve arıza durumunda by-pass yapılan sulardan oluşmaktadır. Havuzların yılda en fazla iki defa boşaltıldığı ve dalgıç pompalar yardımıyla Yoğunlaştırıcıya verildiği bilinmektedir. Boşaltıldığı zamanlarda içerisinde %30 oranında şlam biriktiği tesis yetkililerince ifade edilmiştir. Buna göre yılda 702.3 m^3 ($245.8 \times 2 \times 0.7$), günde ise 2.34 m^3 su ($702.3/300$) buradan temin edilmektedir. Bir diğer su flokülanttan gelmektedir ve 6 m^3 'tür. Sonuçta yoğunlaştırıcıda günde toplam 40.34 m^3 su girmekte ve yoğunlaştırıcıdan günde 25 m^3 şlamlı su filtre prese çekilmektedir. Buna göre yoğunlaştırıcıdan proses suyu olarak üst sıvıdan günde 15.34 m^3 su proses su tankına verilmektedir. Proses tankına su besleyen ikinci hat filtre pres çıkış suyu olup günde 15 m^3 (filtre pres çamuru %40 oranda su içermekte ve 10 m^3 kek ile dışarı çıkmaktadır) alınmaktadır. Besleme tankından yıkama tesisine 32 m^3 , flokülant hazırlamaya 6 m^3 su alındığı düşünülür ise (toplam 38 m^3); ocak suyu deposundan günde 7.66 m^3 su alınmaktadır. Bu durumda günlük su kaybı en çok 9 m^3 (sulu kek) dolayındadır.

Yağmur suları ve proses arıza sırasında yüzeye verilen atıksular: Tesiste var olan yüzeylerin tamamı betonarme kaplama ile sızdırmazlık sağlanmakta ve doğal eğim ile tesis içerisinde konumlanmış toplam 245.8 m^3 hacminde 3 adet yüzey suyu toplama havuzuna verilmektedir. Bu havuzlar aynı zamanda yıkama eleme tesisindeki arıza anlarında yüzeye dökülen çamurlu suyu da biriktirmektedir. Tesis içerisinde hem proses dışı faaliyetlerden ve

hem de proses sırasında kullanılan ve bu faaliyetlerden oluşan atıksulara ait su kullanım/atıksu oluşum miktarları Tablo 2’de özetlenmiştir. Tablo 2’den de görülebileceği gibi tesiste kullanılan suların %14,2’si (9 m³) filtre pres çamur keki içerisinde kalmakta/buharlaşmakta ve %85.8’i kapalı çevrim şeklinde geri kazanılmaktadır.

Tablo 2. *Tesiste proste ve proses faaliyetleri dışında kullanılan su miktarları ve oluşan atıksuları gösteren su kütle dengesi*

Giren su			Çıkan Su		
Faaliyet	Miktar		Kaynak	Miktar	
	(m ³ /gün)	(%)		(m ³ /gün)	(%)
Personel suyu	0.5	0.8	Eysel atıksu	0.5	0.8
Proses suyu	32	50.4	Proses tankı çıkış suyu	38	59.8
Ocak suyu	7.66	12.1	Yoğunlaştırıcı çamur çıkış	25	39.4
Yağmur suları ve proses arıza suyu	2.34	3.7			
Flokülant hazırlama suyu	6	9.5			
Filtre pres çıkış suyu	15	23.5			
Toplam	63.5	100		63.5	100

3.2. Tesiste Atıksu Yönetimi

Genel olarak yıkama eleme tesislerinde atıksular proses işlemlerinden, arıza sırasında yüzeye verilen sular ve yağmur suları ve personel içme ve kullanma faaliyetlerinden ortaya çıkmaktadır.

Ayrıca temiz kömür ve filtre pres şıamların depolandığı alanlarda ürün içerisinden atmosfere su çıkışı gerçekleşmektedir. Bu atıksulardan evsel nitelikli olanlar fosseptikte biriktirilerek vidanjör yardımıyla şehir kanalizasyon sistemine verilmektedir.

Tesiste iri ve ince kömür yıkama ünitelerinden gelen (-0.5) mm'nin altındaki katı taneciklerin bulunduğu kirli su, yoğunlaştırıcıda temizlenerek yıkamada yeniden kullanılmak üzere 6.5 m³'lük proses besleme tankına alınmaktadır (Bkz. Şekil 2). Katı tanecikler flokülant kullanılarak çöktürülmekte, dip çamuru pompa ile filtre pres tesisine basılmaktadır (Bkz. Şekil 2). Burada 8 bar basınç altında sıkıştırılarak nem oranı %40 dolayına düşürülmekte, açığa çıkan duru su ise tekrar proses su tankına gönderilmektedir. Tesis çalışırken oluşabilecek kaçaklar saha içerisinde yapılan yüzey suyu toplama havuzlarına gönderilmektedir. Burada biriken sular zamanla içerisindeki askıda katıların önemli bir kısmını bırakmakta, çökemeyen katılar 7.5 kW dalgıç pompa ile yoğunlaştırıcıya basılarak yeniden arıtılmaktadır. Proseste su kaybı sadece ürünler ve atıkların üzerinde rutubet olarak ayrılmaktadır.

Tesisteki yüzey suları ise üç gözlü çökeltim havuzu sistemine verilmektedir. Havuzların ebatları ve genel şekil yapıları Tablo 3'te sunulmuştur.

Tablo 3. Havuz boyutları

Havuz Adı	L1 (m)	L2 (m)	B1 (m)	B2 (m)	H (m)	Yaklaşık Hacim (m ³)
1. Havuz	2	17.6	4.9	5.2	1.4	70
2. Havuz	2	17.6	8.1	8.6	1.3	105.8
3. Havuz	2	12	4.1	6.4	1.7	70

Arıza sırasında yüzeye verilen sular ve yağmur sularını toplayan havuzların toplam hacmi 245.8 m³ olup, bu havuzlar maksimum yılda iki defa dolmakta ve dolmaya yakın zamanda yüzey duru sudan yoğunlaştırıcıya basılarak tekrar arıtılmaktadır. Üç

nolu havuz da sabit bir pompa sistemi yoktur. Havuz boşaltma sırasında 7.5 kW gücünde seyyar pompa kullanılarak geri devir işlemi yapılmaktadır. Pompaların topoğrafik yapı dikkate alındığında basma yükseklikleri 6-10 m arasında olacağı anlaşıldığından yeterli bir pompaj düzeneğinin kurulu olduğu söylenebilir. İlgili pompaların bu yüksekliklere saate 25-30 m³ suyu tahliye edebileceği düşüldüğünde her bir havuzun boşaltma işlemi 3-4 saat sürecektir. Pompalama sisteminin kapasitesi yağışlı havalarda depoya gelecek şok yüklemeleri ve taşmaları ve dolayısıyla tesis dışına su çıkışını engelleyecek şekilde seçilmiştir. Havuzların boşaltılması sonrasında ortaya çıkan şlam depolama sahasına alınmakta ve yeterli nem düzeyine (%15) ulaştığı zaman piyasaya satılmaktadır.

Bununla birlikte ön çökeltim havuzlarında 1.5-2.5 saat arasında bir bekleme süresinin yeterli olduğu bilinmektedir. Bu havuzlarda ortalama 6 ayda bir su çekimi yapıldığı düşünüldüğünde alıkonma süresi fazlasıyla yeterlidir. Ancak emniyetli alanda kalmak amacıyla bu sular tekrardan yoğunlaştırıcıya arıtılmak üzere gönderildiğinden bu havuzların arıtma verimlerinin hesaplanmasına gerek olmayıp sadece yoğunlaştırıcı veriminin belirlenmesi suyun proseste kullanılabilir düzeyde arıtılıp arıtılmadığına karar verilmesinde temel unsur olmuştur. Tesiste gözlenen günlük su ve atıksu döngüsü ise Şekil 3’de özetlenmiştir.

Yoğunlaştırıcı verimini belirlemek amacıyla yıkama tesisi elekalı su toplama haznesi, yüzeysuyu süzöntü suyu ve yoğunlaştırıcı çıkış suyundan üç adet su numunesi alınmış ve örneklerle ait analiz sonuçları Tablo 4 ve Tablo 5’de sunulmuştur.

Karşılaştırma yapılabilmesi için ocak suyu kalitesine ait sonuçlar da ilgili tablolar içerisinde verilmiştir. Çökeltim havuzu numunesi her üç havuzdan alınan su numunesinin eşit oranda karıştırılması ile oluşturulmuş bir numunedir. Yoğunlaştırıcı verimi

Tablo 5. *Yüzey suyu toplama havuzu çıkış suyunun özellikleri ve yoğunlaştırıcı verimi*

Parametre	Birim	SKKY Tablo 9.1	Ocak suyu	Yüzey suyu toplama havuzu	Yoğunlaştırıcı Çıkış	Verim (%)
(KOİ)	(mg/L)	150	128	900	25	97.2
(AKM)	(mg/L)	150	108.6	242,6	8,1	96.7
Yağ ve Gres	(mg/L)	20	<10	5,2	4,1	21.1
(CN ⁻)	(mg/L)	0.5	<0.02	0.0016	0.0066	-
Sıcaklık	(°C)	35	12.6	30,1	31,4	-
PH	-	6-9	8.8	8.30	8.36	-
EC	µS/cm	150		407	472	-

Kömür yıkama atık suyu güçlü negatif yüklü ince, yüksek konsantrasyonlu kömür bulamacı parçacıkları içerir ve çökeltilmesi ve arıtılması zor, kararlı bir kolloidal süspansiyon oluşturur. Ayrıca, fenoller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve hümik bileşikler içerir ve bu da yüksek kimyasal oksijen ihtiyacına (KOİ) yol açar (Wen & ark, 2025:2). Bu suların deşarjı yalnızca çevreyi kirletmekle kalmaz, aynı zamanda önemli miktarda kömür bulamacının israfına da neden olur. Tablo 4 ve 5’den de görüleceği üzere yoğunlaştırıcı sistemi AKM ve KOİ açısından sırasıyla %95.6-97.2 ve %96.7-99.7 oranda oldukça yüksek verimde çalışmaktadır. Sistem ayrıca %21.1-25 arasında yağ-gres giderimi sağlamaktadır. Çıkış sularının tüm parametreleri faaliyetin tabi olduğu SKKY Tablo 9.1’deki tüm değerleri fazlasıyla sağlamaktadır. Elde edilen çıkış suyu kalitesi ocak suyu kalitesinden daha iyi niteliktedir ve yoğunlaştırıcı suları proseste rahatlıkla kullanılabilir durumdadır.

Tesiste oluşacak günlük çamur miktarı Şekil 3’de verilen kütle dengesinden hesaplanabilir. Kütle dengesi hesaplarında yoğunlaştırıcıdan çekilen çamur miktarı günlük 25 m³ dolayındadır.

Bu çamurun 15 m³ suyu filtre prestan alındığı düşünülür ise günlük 9m³ %40 sulu çamur sistemden atılmaktadır. Bu durumda sulu şılam içinde 3.6 m³ su 5.4 m³ kömür vardır. Kömürün özgül ağırlığı ortalama 1.8 ton/m³ kabul edilir ise günlük kuru ağılık olarak 9.72 ton (5.4*1.8) filtre pres şılamı çıkmaktadır. Bu şılam piyasaya satılmaktadır. Bu nedenle tesisten atık çamur çıkışı söz konusu değildir.

4. Sonuç

Bu çalışma, Türkiye Cumhuriyeti sınırları içerisinde faaliyet gösteren bir kömür yıkama tesisindeki su yönetim stratejisinin etkinliğini; su kütle dengesi analizleri ve arıtma verimlilikleri doğrultusunda bilimsel verilerle detaylı olarak incelemiştir.

Yapılan su kütle dengesi analizlerine göre, tesisteki proses suyunun yalnızca %14,2'si filtre pres çamur keki içinde hapsolmuş nem ve buharlaşma yoluyla sistemden kayba uğramakta; kalan %85,8'lik hacmin tamamı ise kapalı çevrim sistemi dahilinde yüksek verimlilikle geri dönüştürülmektedir. Evsel atık sular ise, proses suyuna karıştırılmaksızın, ilgili belediyenin şehir kanalizasyon sistemine deşarj edilerek bertaraf edilmektedir. Bu yüksek orandaki geri kazanım performansı, tesisin temiz üretim ilkelerine uyumunu güçlü bir şekilde kanıtlamakta ve kömür kullanımının çevresel etkilerini minimize etme potansiyelini sunmaktadır.

Tesiste kurulu yoğunlaştırıcı ve filtre pres sistemleri, arıtma performansı açısından kritik öneme sahip olan Askıda Katı Madde (AKM) ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) parametrelerinde sırasıyla %95,6–%97,2 ve %96,7–%99,7 aralığında yüksek düzeyde arıtma verimlilikleri sergilemiştir. Bu bulgular, tesiste kullanılan koagülasyon-flokülasyon temelli arıtma teknolojisinin katı-sıvı ayırma işlemlerinde başarıya ulaştığını ve elde edilen su kalitesinin, yürürlükteki endüstriyel deşarj standartlarını karşıladığını

doğrulamaktadır. Ayrıca, sistemin yeni nesil kimyasal koagülant-flokülantlarla optimize edilmesi durumunda, mevcut arıtma verimliliğinin daha da yükseltilmesi mümkün görülmektedir.

Sonuç olarak, incelenen tesisin kapalı çevrim su yönetim stratejisi uygulaması, su kaynaklarından yapılan çekimi ifade eden Mavi Su Ayak İzini minimum seviyeye indirmekte ve kirlilik yükünü gösteren Gri Su Ayak İzini etkin bir şekilde kontrol altına almaktadır. Bu tür başarılı uygulamaların ülke sathına yaygınlaştırılması, endüstriyel tesislerinin çevresel etkilerini azaltmada birincil öneme sahiptir. Özellikle su kısıtı yaşanan bölgelerde ve çevresel düzenlemelerin sıkı olduğu sektörlerde, benzer geri kazanım yaklaşımlarının benimsenmesi su stresi altındaki ülkemiz için zorunlu bir gereklilik teşkil etmektedir.

5. Kaynakça

- Dharmappa, H. B., Wingrove, K., Sivakumar, M., & Singh, R. (2000). Wastewater and stormwater minimisation in a coal mine. *Journal of Cleaner Production*, 8, 23-34.
- EEA. (2024). *European Environment Agency*. Water abstraction by source and economic sector in Europe: [https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/water-abstraction-by-source-and adresinden alındı](https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/water-abstraction-by-source-and-adresinden-alindi)
- Olsson, E. (2015). *Water use in the Chinese coal industry*. Sweden: Uppsala University.
- Pagan, R. J., Prasad, P., Diniz da Costa, J. C., & Van Berkel, R. (2003). Cleaner production applications for coal utilisation. *Journal of Cleaner Production*, 8(1), 23–34.
- T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı. (2023). *Değişen iklime uyum çerçevesinde su verimliliği strateji belgesi ve eylem planı*. Ankara: T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı.
- TÜİK. (2023). *Su ve atıksu istatistikleri, 2022 (Sayı: 49607)*. Ankara: Türkiye İstatistik Kurumu. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Su-ve-Atıksu-Istatistikleri-2022-49607> adresinden alındı
- UN. (2024). *The United Nations world water development report 2024: Water for prosperity and peace*. Paris: UNESCO. Retrieved from <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000388948>
- Wen, J., Li, J., Wang, H., Liu, D., Qiao, J., Sun, C., . . . Cao, E. (2025). Coal gasification coarse slag-based polymeric aluminum ferric chloride sulfate (CGCS-PAFCS) flocculant

for coal washing wastewater purification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13, 119453.

Zhang, J., Li, J., Wang, Y., Yan, Y., Peng, L., & Xie, K. (2025). Unveiling the heterogeneity of environmental impacts of China's coal washing plants by a configuration-specific life cycle assessment. *Environmental Impact Assessment Review*, 110, 107725.

Zhu, Y., Jiang, S., Zhao, Y., Li, H., He, G., & Li, L. (2020). Life-cycle-based water footprint assessment of coal-fired power generation in China. *Journal of Cleaner Production*, 254, 12098.

BÖLÜM 4

EMERGING APPLICATIONS OF METAL- ORGANIC FRAMEWORKS (MOFS) IN INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT

Ahmet SAATÇI¹

Muhammed Fatih HASAR²

Introduction

The rapid development of the economy and industrialisation has raised humanity's material living standards, but it has also given rise to serious environmental problems such as water pollution, air pollution and greenhouse gas emissions caused by chemicals. Wastewater discharged from industries such as textiles, paper, leather, and food processing, containing high concentrations of

¹ Lecturer, Bingöl University, Department of Environmental Health, Orcid: 0000-0002-4283-2230

² Lecturer, Bingöl University, Department of Environmental Health, Orcid: 0000-0002-9496-3697

organic compounds such as carbohydrates, fats, proteins, and cellulose, poses a significant pollution risk when released into the environment (Kaur et al., 2023). Typically discharged from industries and containing organic matter concentrations exceeding 2000 mg/L, such wastewater poses serious environmental threats when released directly into receiving environments (Sinar Mashuri et al., 2020; M. Zhang et al., 2019).

One of the major pollutant components in industrial wastewater is organic dyes. These dyes are widely used in many industries such as leather, textiles, pharmaceuticals, and plastics (Sharma et al., 2021). Due to their complex molecular structures, biological resistance to degradation, and high chemical stability, organic dyes can persist in aquatic environments for long periods, negatively affecting ecosystem balance by altering water colour and light transmittance (Ates et al., 2020). It has been reported that these dyes, transported into aquatic environments with wastewater originating from the textile industry in particular, are one of the components that should be prioritised for removal among colouring pollutants (N. Kumar, et al., 2023).

Water pollution is not limited to dyes. Antibiotics are widely used in humans and the livestock sector to treat bacterial infections, and more than half of the dosage is excreted into the environment via urine without being completely metabolised by the body. This causes antibiotics to enter aquatic environments through river flows. Antibiotics originating from hospital wastewater, in particular, reach water sources and cause harmful effects on the ecosystem (Zhou et al., 2018). The accumulation of antibiotics in the environment can cause serious health problems such as skin allergies, carcinogenic effects, hereditary genetic disorders, and weakening of the immune system, in addition to disrupting the balance of the ecosystem (Imran, Das, & Naik, 2019; Patangia et al., 2022; Zhu et al., 2020).

In addition, heavy metal ions originating from various industries such as construction, electroplating, metallurgy, and ceramics are also transported to rivers and lakes via wastewater, causing environmental pollution. These heavy metal ions cannot be biologically degraded, so they easily accumulate in organisms and have toxic effects (Roy, Neogi, & De, 2021; Feiyu Yang et al., 2022). Heavy metals cause bioaccumulation in the kidneys and nervous system, leading to toxic effects on the digestive system and posing serious risks to human health (Pasinszki et al., 2020). Pesticides, widely used in agricultural activities, can also contaminate water sources and cause adverse effects on the digestive, reproductive, endocrine, and nervous systems (Mondol & Jhung, 2021). Therefore, the development of effective and sustainable water pollution treatment methods is of vital importance. Although various methods such as adsorption, flocculation, membrane filtration, electrolysis, oxidation, and biological treatment are used in wastewater treatment, these techniques often fall short in completely removing all pollutants (Qiu et al., 2022). The high chemical stability of pollutants and their resistance to light, temperature, chemicals, and microorganisms limit the effectiveness of traditional treatment methods (Rajendran et al., 2022). Furthermore, traditional adsorbents such as zeolites, activated carbons, and organic resins are inadequate for meeting modern water treatment requirements due to low adsorption efficiency, limited active site numbers, and weak ionic affinity (Feiyu Yang et al., 2022). In this context, researchers are focusing on the development of new-generation composite materials with high specific surface area, strong separation capabilities, and reusability. Metal-organic frameworks (MOFs) are highly effective adsorbents developed for this purpose and constitute a rapidly developing class of porous crystalline materials (Yun et al., 2024). MOFs are crystalline structures with high porosity and large internal surface areas, formed by the combination of metal ions and

organic linkers through strong coordination bonds (Singh et al., 2024).

MOFs stand out as next-generation functional adsorbents and catalysts due to their tunable pore size, high specific surface area, well-defined structures, and easy modification potential (Ahmadijokani et al., 2022; Chakraborty et al., 2021). These three-dimensional organic-inorganic composites with metal-organic structures were first defined in the 1990s, and more than 90,000 MOF structures have been reported to date (Kouser et al., 2023). The first studies on metal-organic coordination polymers were conducted by Tomic, who investigated the thermal stability of these structures (Amenaghawon et al., 2023). Unlike traditional adsorbents, MOFs attract attention due to their unsaturated metal regions, customisable framework structures, and the ability to precisely control composition, morphology, and pore properties (Ahmadijokani et al., 2022; Chakraborty et al., 2021; Kong & Li, 2021). Furthermore, MOF-based nanocomposites can be combined with metal ions, polymers, or nanoparticles to achieve higher durability and functionality, making them highly suitable for practical water treatment applications. Studies in the literature reveal that MOFs offer significant potential for addressing water pollution due to their superior performance in adsorption, catalytic decomposition, and membrane separation processes. Thanks to their rich structural diversity, modular designs, and wide range of applications, MOFs are at the heart of new-generation water treatment technologies developed for environmental sustainability.

Synthesis Strategies and Structural Properties of MOFs

Metal-organic frameworks (MOFs) are defined as advanced functional porous materials formed by metal ions or metal clusters creating three-dimensional crystalline network structures through organic linkers. Thanks to the controlled combination of the coordination geometry of metal centres and the chemical structure of organic ligands, MOFs possess highly designable and tunable structures (Udaya et al., 2024). In MOF structures, metal centres form secondary building units (SBUs) with organic ligands to create three-dimensional network systems. The type and combination of these building blocks are key factors determining the pore geometry, specific surface area, and chemical stability of MOFs (Ha, Lee, & Moon, 2020)

The main features that distinguish MOFs from conventional adsorbents are their extremely high specific surface areas, regular and controllable pore structures, chemically modifiable surfaces, and selectivity towards target contaminants. These properties make MOFs a strategic class of materials, particularly for the treatment of multi-component and complex wastewater (Xiaoge et al., 2023).

MOF Synthesis Strategies

Solvothermal and Hydrothermal Synthesis

The most commonly used methods in MOF synthesis, and those with the most data in the literature, are techniques based on the use of thermal energy in a solvent medium. These methods are classified as solvothermal and hydrothermal synthesis depending on the temperature and pressure conditions under which the reaction takes place.

Solvothermal synthesis is one of the most frequently preferred methods in MOF production and is based on reacting metal

salts with organic ligands in closed systems, usually under high temperature and pressure. The high pressure and temperature created in a closed reactor (autoclave) environment increase the solubility of organic ligands, which have low solubility under normal conditions, and increase the reaction yield. Furthermore, high temperature conditions slow down the crystallization kinetics, enabling the production of MOF structures with a more uniform morphology and high degree of crystallinity (L. Zhang, Liand, & Luo, 2018).

MOFs synthesized by this method, such as UiO-66, MIL-101, MIL-53, and HKUST-1, exhibit high hydrothermal and chemical stability in aqueous environments due to strong metal–oxygen bonds. Therefore, these MOFs are widely used, particularly in water treatment applications (Burtch, Jasuja, & Walton, 2014; Tokalıoğlu et al., 2017). However, the solvothermal synthesis method has some economic and environmental disadvantages due to reasons such as long reaction times, the need for large amounts of organic solvents, and complex purification steps. These limitations are considered one of the main obstacles to the large-scale production of MOFs and their widespread use in industrial water treatment applications (Bétard & Fischer, 2012; J. Li et al., 2020).

Mechanochemical Synthesis

Mechanochemical synthesis stands out as an environmentally friendly approach based on mechanical energy that eliminates or significantly reduces the use of solvents in MOF production. In this method, metal precursors and organic ligands are typically reacted using techniques such as ball milling (Chen et al., 2019). The most important advantages of the mechanochemical method include short reaction times, low energy consumption, and compatibility with green chemistry principles. In this context, it is reported that it offers a powerful alternative to solvothermal methods for reducing environmental impacts (Garay, Pichon, & James, 2007).

The literature reports that zeolitic imidazole frameworks such as ZIF-8 and ZIF-67 have been successfully synthesized using the mechanochemical method and that these structures exhibit high specific surface area and sufficient thermal stability (Taheri, Enge, & Tsuzuki, 2020; Tanaka et al., 2013). However, the particle size distribution, crystal order, and especially the long-term stability in aqueous environments of MOFs obtained by mechanochemical synthesis can vary depending on the synthesis conditions and metal–ligand combination. Therefore, the applicability of the method should be carefully evaluated according to the intended application (Yuhang et al., 2024).

Microwave-Assisted and Electrochemical Synthesis

Microwave-assisted synthesis is a method that significantly shortens reaction time by providing rapid and homogeneous heating in MOF production. This technique enables the rapid production of MOFs with high crystallinity and offers advantages in terms of energy efficiency (Jones et al., 2002; Klinowski et al., 2011).

Electrochemical synthesis, on the other hand, is an approach based on the controlled dissolution of metal ions from electrodes. It is promising for large-scale MOF production due to its suitability for continuous production. This method offers potential advantages in terms of cost and sustainability, particularly in industrial water treatment applications (Mueller et al., 2006).

The Importance of Structural Properties in Water Purification

The high porosity and functional surface groups of MOFs enable them to interact with heavy metal ions, dyes, antibiotics, and other organic pollutants through multiple mechanisms such as electrostatic attraction, coordination bonding, and hydrogen bonds (Au, 2020; P. Kumar et al., 2017). Zirconium-based MOFs, in particular, exhibit high hydrothermal and chemical stability due to strong Zr–O bonds, allowing them to maintain their structural

integrity in aqueous environments for extended periods. This property makes Zr-MOFs prominent candidate materials for long-term water purification applications (C. Wang et al., 2020; Xiaoge et al., 2023).

In conclusion, there is a direct relationship between the synthesis strategies of MOFs and their structural properties. Selecting the appropriate synthesis method and optimizing the structure design according to target contaminants are among the key factors determining the performance of MOF-based water treatment technologies.

Industrial Scalable Advanced Techniques

The biggest obstacle in transitioning MOFs from the laboratory environment to commercial applications (large-scale water treatment plants, etc.) is the limitations of traditional “batch” production methods. Continuous production techniques developed to overcome this problem both increase production speed and reduce costs. Advanced synthesis techniques developed to overcome these limitations stand out for enabling continuous production, increasing energy efficiency, and offering precise control over crystal morphology. These innovative approaches, which play a key role in the transition to industrial production, are detailed below.

Electrochemical Synthesis

Electrochemical synthesis is a method in MOF production where metal ions are obtained not from metal salts, but directly through the electrochemical oxidation of a metallic anode. This method is considered one of the most promising techniques on an industrial scale because it prevents anion accumulation and allows for continuous production. The reaction takes place in a solution containing an electrolyte and organic ligands. Ions released from the metal plate (anode) by applying voltage or current react with the

ligands in the solution to form MOF crystals on the electrode surface or in the solution (Stock & Biswas, 2012).

The main advantages of this method are as follows:

1. Low Temperature and Pressure: It can be performed at room temperature and atmospheric pressure.
2. Speed: Reaction times are typically on the order of minutes or hours.
3. Coating Capability: It allows MOFs to be grown directly onto sensors or membranes in the form of a film.

For example, (Zhang et al. 2021:2) developed corrosion-resistant coatings by synthesizing La-doped ZIF-8 nanoparticles using an electrochemical method (Z. Zhang et al., 2021). Similarly, (Du et al., 2019:2) the fundamentals of this method are used in the production of some commercialized MOF structures (e.g., HKUST-1) (Du et al., 2019).

Continuous-Flow Spray Drying

Continuous-flow spray drying is a technique that enables the rapid and continuous production of MOFs in the form of microspherical beads in a single step. This method is particularly critical in terms of providing industrial packaging and transportation convenience. The process is based on the principle of atomizing (spraying) a precursor solution containing metal and ligand into a hot gas stream to form microdroplets. Rapid evaporation of the solvent causes instantaneous crystallization within the droplet (Garzón-Tovar et al., 2016). (Avci et al., 2018:2) successfully synthesized UiO-66-NH₂ and Zr-fumarate beads using this method. Furthermore, the recoverability of the solvent used makes this method compatible with the principles of “green chemistry” and the circular economy (Avci et al., 2018).

Microfluidic Synthesis

Microfluidic synthesis is a method in which reactants are mixed in micron-sized channels (under laminar flow) to precisely control crystallization kinetics. This technique enables very rapid heat and mass transfer, offering product yield in much shorter times compared to traditional methods (Singh et al., 2024). For example, the Co_3BTC_2 MOF structure synthesized in 24 hours using the traditional hydrothermal method can crystallize in just 1 minute at 140 °C in a microfluidic system. Furthermore, this method ensures a very narrow (monodisperse) crystal size distribution, which is a desirable property for catalytic applications (Faustini et al., 2013).

Adsorption Applications of MOFs in Water Treatment

Metal-organic frameworks (MOFs) are considered highly suitable materials for adsorption-based applications in water treatment due to their high specific surface areas, regular pore structures, and chemically tunable surface functions. Particularly in wastewater with complex compositions, the disadvantages of traditional adsorbents, such as limited selectivity and low regeneration capacity, have increased interest in the development of MOFs. The adsorption performance of MOFs in water treatment is presented in Table 1.

Table 1. General Evaluation of the Adsorption Performance of MOFs in Water Treatment

Pollutant Type	Pollutant	MOF Types Used	Adsorption Mechanisms	Ref
Heavy metal ions	Pb(II), Cd(II), Hg(II), As(V), Cr(VI)	UiO-66, UiO-66-NH ₂ , Ce-BDC, Fe-MOF	Electrostatic attraction, coordination bonding, ligand exchange	(He et al., 2020; C. Wang et al., 2020; Xu et al., 2019)
Anionic pollutants	Phosphate, fluoride, arsenate	Ce-MOF, NH ₂ -MIL-101	Electrostatic interaction, ion exchange	(He et al., 2020; R. Liu et al., 2019)
Organic dyes	Methylene blue, Rhodamine B	MIL-101, ZIF-8, MOF-derived materials	π - π interactions, hydrogen bonding, electrostatic attraction	(Ahmed, Khan, & Jhung, 2017; Mu et al., 2019)
Pharmaceutical compounds	Antibiotics, pharmaceutical residues	UiO series, Fe-MOF	Electrostatic interaction, coordination, hydrogen bonding	(Ahmed et al., 2022; Hasan & Jhung, 2015)
Multicomponent systems	Industrial wastewater	Functionalized MOFs	Synergistic effect of multiple mechanisms	(Yuhang Xie et al., 2024)

Fundamental Mechanisms of MOF-Based Adsorption

The ability of MOFs to adsorb contaminants in aqueous environments relies on the simultaneous occurrence of multiple physical and chemical interaction mechanisms. These mechanisms include electrostatic attraction, coordination bonding, hydrogen bonds, π - π interactions, and ion exchange (P. Kumar et al., 2017; Liu et al., 2017). Electrostatic interactions occur depending on the

surface charge of the MOF and the charge state of the pollutant species in the solution. The surface charge of MOFs can change through protonation and deprotonation processes depending on the pH of the solution, enabling the selective retention of anionic or cationic contaminants (Haque et al., 2010). Coordination bonding plays a particularly important role in the removal of metal ions. Unsaturated metal centers in the MOF structure can form strong complexes with heavy metal ions, achieving high adsorption capacities. This mechanism offers stronger and more selective interactions compared to classical physical adsorption. Furthermore, π - π interactions and hydrogen bonds contribute significantly to the removal of organic pollutants containing aromatic rings. These interactions enable the effective retention of dyes and pharmaceutical compounds on the MOF surface (Yuhang Xie et al., 2024).

MOFs in the Removal of Heavy Metal Ions

Heavy metal ions pose a serious threat to aquatic environments due to their inability to be biologically degraded and their tendency to accumulate in living organisms. The removal of metals such as lead (Pb^{2+}), cadmium (Cd^{2+}), mercury (Hg^{2+}), arsenic (As(V)), and chromium (Cr(VI)) is among the primary targets in water treatment (Xiaoge et al., 2023).

MOFs stand out as effective adsorbents for heavy metal removal due to their high metal binding capacity and tunable chemical structures. Zirconium-based MOFs (UiO series), in particular, exhibit high stability in aqueous environments due to strong Zr-O bonds, offering the possibility of long-term use (Du et al., 2019; Jia et al., 2021; Wang et al., 2020). For example, amino-functionalized UiO-66 derivatives have been reported to exhibit high adsorption affinity for anionic contaminants such as arsenic and phosphate. This performance increase is explained by the functional

groups enhancing electrostatic attraction and ligand exchange mechanisms (He et al., 2020; Xu et al., 2019). Furthermore, cerium-based MOFs are noted to offer high selectivity in phosphorus and arsenic removal, with Ce(III) species in particular forming strong interactions with contaminants via ligand exchange (He et al., 2020; Xu et al., 2019). These properties make MOFs promising materials for controlling phosphorus and heavy metal pollution.

Applications of MOFs in the Removal of Organic Pollutants

Common in industrial wastewater, dyes, pharmaceutical compounds, antibiotics, and pesticides have toxic and persistent effects on aquatic ecosystems. Removing these organic pollutants is often insufficient with traditional treatment methods (Guo et al., 2023; Peera et al., 2023). MOFs offer effective solutions for the adsorption of such organic pollutants due to their high porosity and functional surfaces. Specifically, for the removal of aromatic dyes, MOFs have been reported to exhibit high adsorption capacity through π - π interactions (Ahmed et al., 2017; Mu et al., 2019). In the removal of pharmaceutical and antibacterial compounds, electrostatic interactions, hydrogen bonds, and coordination bonding mechanisms are stated to play a combined role. These multiple interactions ensure that MOFs are effective across a wide range of pollutants (Ahmed et al., 2022; Shen et al., 2020). However, one of the main challenges encountered in the removal of organic pollutants is the effect of competitive ions and multi-component systems found in real wastewater on adsorption performance. Therefore, it is emphasized that the behavior of MOFs in real water matrices needs to be studied in more detail (Yuhang Xie et al., 2024).

Regeneration and Reuse of MOF Adsorbents

For MOFs to be used in practical water treatment applications, they must have not only high adsorption capacity but also sufficient regeneration and reuse performance. The literature

reports that many MOFs can be reused by removing the contaminants they adsorb using suitable solvents or pH adjustments (Karthikeyan et al., 2014). However, structural degradation or a decrease in adsorption capacity may be observed in some MOF types during repeated usage cycles. This necessitates the optimization of structural stability and regeneration strategies for long-term applications of MOFs (J. Li et al., 2020). Overall, MOFs offer versatile adsorption mechanisms for the removal of heavy metal ions and organic pollutants and provide significant advantages over traditional adsorbents. However, comprehensive consideration of issues such as performance in real water environments, regeneration capability, and economic feasibility is critical for the widespread adoption of MOF-based adsorption technologies.

MOF-Based Membrane Technologies

The use of MOFs not only as adsorbents but also integrated with membrane technologies has emerged as a rapidly developing research trend in the field of water treatment in recent years. The selectivity and continuous operation advantages of membrane processes, when combined with the high porosity and tunable surface properties of MOFs, enable advanced purification performance. The applications of MOF-based membrane systems in different filtration processes and target contaminants are summarized in Table 2.

Table 2. Applications of MOF-based membranes in different membrane filtration processes for water treatment

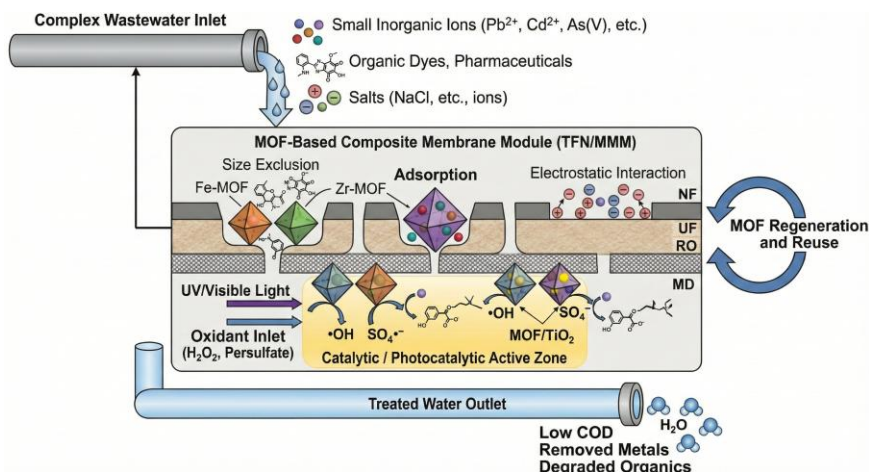
Membrane Type	MOFs Used	Membrane Fabrication Strategy	Target Pollutants	Key Mechanisms	Ref
Nanofiltration (NF)	UiO-66, UiO-66-NH ₂ , ZIF-300	TFN (thin-film nanocomposite), MMM	Heavy metal ions, small organic molecules	Size exclusion, electrostatic interaction, adsorption	(Fan et al., 2020; J. Li et al., 2020; G.R. Xu et al., 2021)
Ultrafiltration (UF)	ZIF-8, UiO-66-NH ₂	MMM, surface modification	Dyes, macromolecules	Pore structure enhancement, adsorption	(Ragab et al., 2016; T. Xu et al., 2019)
Microfiltration (MF)	ZIF-8	MMM	Suspended solids, dyes	Physical filtration, surface adsorption	(Sun, Tang, & Wu, 2018)
Reverse osmosis (RO)	UiO-66, MIL-101	TFN	Salts, heavy metal ions	Pore regulation, ion rejection	(Sun, Tang, & Wu, 2017; Teng et al., 2020; Yin, et al., 2012)
Forward osmosis (FO)	UiO-66, CuBDC-NS	MMM	Organic pollutants, salts	Concentration gradient-driven transport, adsorption	(Dai et al., 2019; Lee et al., 2015)
Membrane distillation (MD)	ZIF-8, NH ₂ -MIL-53, Fe-BTC	Hydrophobic MOF-incorporated membranes	Salts, volatile organics	Vapor-phase transport, hydrophobic surface	(Fan Yang, et al., 2018; Zuo & Chung, 2016)
Composite functional membranes	MOF/GO, MOF/PDA, MOF/TiO ₂	Multilayer composite	Dyes, antibiotics, pesticides	Adsorption coupled with photocatalysis	(J. Li et al., 2020; Mukherjee et al., 2023)

Design of MOF-Containing Composite Membranes

MOF-based membranes are typically created by integrating MOF particles into polymeric or inorganic membrane matrices. This approach allows the pore structure and surface chemistry of MOFs to be utilized to improve membrane properties (Anh Nguyen et al., 2023; J. Li et al., 2020). The most common membrane types developed in this context include mixed matrix membranes (MMM) and thin film nanocomposite membranes (TFN). In MMM systems, MOFs are directly distributed in the membrane matrix, while in TFN membranes, MOFs are typically located within or on the surface of the polyamide active layer (Fan et al., 2020; H. Liu et al., 2020). Thanks to MOF integration, the pore size distribution, degree of hydrophilicity, surface charge, and antifouling properties of membranes can be significantly improved. This enables a more balanced performance between water flux and contaminant removal efficiency (Arjmandi et al., 2019; Q. Li et al., 2018).

As schematically illustrated in Figure 1, MOF-containing composite membrane modules not only act as physical separation barriers but also provide additional functionalities through adsorption and electrostatic interactions. In such systems, MOFs embedded within the membrane matrix or immobilized on the membrane surface serve as active sites that enhance the capture of charged and polar contaminants via adsorption and electrostatic attraction. Moreover, surface-exposed or embedded MOFs can function as catalytically active domains capable of generating reactive oxygen species (ROS), thereby enabling the catalytic or photocatalytic degradation of organic pollutants during the filtration process. This integrated mechanism allows simultaneous separation and in situ degradation of contaminants, significantly improving the overall efficiency of wastewater treatment systems.

Figure 1. Conceptual schematic illustrating the integrated application of MOF-based composite membranes and catalytic/photocatalytic processes in wastewater treatment



Filtration Mechanisms of MOF-Based Membranes

Contaminant removal in MOF-containing membranes is primarily achieved through a combination of size exclusion and adsorption-based interactions. The regular microporous structures of MOFs contribute to the selective retention of specific molecular sizes (Denny, et al., 2016; H. Li et al., 2019). In nanofiltration (NF) and ultrafiltration (UF) applications, MOF-reinforced membranes have been reported to exhibit high removal performance, particularly against heavy metal ions and organic contaminants. This performance increase is associated with the formation of active adsorption sites by MOFs (Cheng et al., 2024; L. Wang et al., 2023). In membrane distillation (MD) applications, the pore structure and surface hydrophobic/hydrophilic balance of MOFs play a decisive role in vapor permeability and salt rejection. MOF-reinforced membranes have been reported to exhibit higher vapor flux and

lower fouling tendency compared to conventional membranes (Abdullah et al., 2021).

Advantages and Limitations of MOF-Based Membranes

The most important advantages of MOF-containing membranes include high selectivity, increased water permeability, and improved antifouling properties. Furthermore, the chemically tunable structures of MOFs enable membrane designs tailored to specific target contaminants. However, issues such as the homogeneous distribution of MOFs within the membrane matrix, long-term stability in aqueous environments, and mechanical durability remain significant challenges to be addressed. Maintaining membrane performance under real wastewater conditions, in particular, requires further research. MOF-based membrane technologies combine adsorption and membrane filtration approaches, enabling the development of high-performance, multifunctional systems for water treatment. However, for these technologies to be applied on an industrial scale, factors such as stability, scale-up, and cost must be addressed holistically (Yuhang Xie et al., 2024). In addition to adsorption and membrane-based separation, MOFs have also been investigated as catalytic and photocatalytic materials in advanced oxidation processes. Although these applications are not discussed in detail in this section, they highlight the multifunctional potential of MOFs for integrated water treatment systems.

Stability and Durability of MOFs in Aqueous Environments

The success of metal-organic frameworks (MOFs) in water treatment applications is directly related not only to performance parameters such as high adsorption capacity or selectivity, but also to their structural stability and long-term durability in aqueous environments. Although many types of MOFs offer high porosity and large specific surface areas, they can undergo hydrolytic degradation upon contact with water. This situation stands out as one of the fundamental limitations that must be considered in the practical and industrial applications of MOFs (P. Kumar et al., 2018). The stability of MOFs in aqueous environments varies depending on many factors, such as the strength of metal–ligand bonds, the chemical nature of metal centers, ligand structure, and synthesis conditions. Therefore, the stability–performance balance is considered a critical design criterion in MOF design for water treatment (Yuhang Xie et al., 2024).

The Effect of Metal–Ligand Bonds on Stability

One of the most important factors determining the hydrolytic stability of MOFs is the strength of the coordination bonds between metal centers and organic ligands. Metal ions with high charge density and strong Lewis acid character contribute to maintaining structural integrity by making it difficult for water molecules to weaken metal–ligand bonds (Tokalıoğlu et al., 2017; C. Wang et al., 2020). In this context, zirconium (Zr), aluminum (Al), and iron (Fe)-based MOFs exhibit higher stability in aqueous environments due to their relatively stronger metal–oxygen bonds. In particular, Zr-based UiO series MOFs have been reported to be usable over a wide pH range without structural degradation (C. Wang et al., 2020). In contrast, some Zn- and Cu-based MOFs may show partial dissolution or crystal structure loss upon prolonged water contact

due to relatively weak metal–ligand bonds. This highlights the need for careful selection of MOFs in water treatment applications (Bétard & Fischer, 2012).

The Effect of pH and Ionic Environment on MOF Stability

The stability of MOFs is also significantly affected by environmental factors such as the pH value and ionic composition of the solution. Acidic or basic conditions can cause metal–ligand bonds to weaken through protonation or hydrolysis (Au, 2020; Haque et al., 2010). Particularly in acidic environments, it has been reported that the ligand structures of some MOFs protonate and separate from the metal centers, resulting in the collapse of the pore structure. In contrast, it is emphasized that UiO-66 and its derivatives remain relatively stable in the pH range of 2–10 and are therefore suitable candidates for real wastewater conditions (Collins et al., 2025; C. Wang et al., 2020). Furthermore, it is noted that competitive ions commonly found in real wastewater, such as chloride, sulfate, and nitrate, can interact with active sites on the MOF surface, affecting both adsorption performance and long-term stability. This indicates that results obtained under laboratory conditions cannot be directly generalized to real water environments (Yuhang Xie et al., 2024).

Long-Term Use and Regeneration Durability

For MOFs to be used sustainably in water treatment, they must be resistant to repeated adsorption–regeneration cycles. The literature reports that many MOFs can largely retain their adsorption capacity when appropriate regeneration methods are used (Karthikeyan et al., 2014; Parthasarathy & Narayanan, 2014). However, issues such as metal leaching, loss of surface functionality, or partial structural degradation have been observed in some MOF types during repeated usage cycles. This highlights the need to

evaluate not only the initial performance but also the cyclic durability of MOFs for long-term applications (J. Li et al., 2020).

Approaches to Enhance Stability

Various strategies have been proposed in the literature to enhance the stability of MOFs in aqueous environments. These include selecting stronger metal–ligand combinations, modifying ligands with functional groups, and immobilizing MOFs on polymeric or inorganic supports (J. Li et al., 2020). In particular, integrating MOFs into membrane systems contributes to both increased mechanical durability and preventing the dispersion of MOF particles in aqueous environments. This approach offers a significant advantage in transitioning MOFs to practical water treatment applications (H. Liu et al., 2020). Overall, the stability and durability of MOFs in aqueous environments play a decisive role in the transition of these materials from the laboratory scale to real-world water treatment applications. High-performance but low-stability MOFs offer limited benefits for practical applications. Therefore, it is emphasized that future studies should focus on MOF designs that balance stability and performance.

Challenges and Future Perspectives

Metal-organic frameworks (MOFs) offer significant advantages in the field of water treatment due to their high porosity, tunable structure, and versatile application potential. However, there are still various scientific and technical challenges that need to be overcome in transferring the successful performance of these

materials at the laboratory scale to real water treatment applications and industrial-scale systems. This section addresses the fundamental limitations faced by MOF-based water treatment technologies and future research directions.

Scientific and Technical Challenges

One of the most significant limitations of MOFs in water treatment is that the stability and durability performance of different MOF types in aqueous environments varies considerably. Some MOFs with high adsorption capacity may exhibit problems such as structural degradation or metal leakage during prolonged water contact, limiting their practical applications (J. Li et al., 2020). Another major challenge is that the performance of MOFs under real wastewater conditions may differ from the results obtained in laboratory settings. Competitive ions, organic matter, and variable pH conditions can negatively affect both the adsorption capacity and selectivity of MOFs. This highlights the importance of testing MOFs in realistic water matrices (Yuhang Xie et al., 2024). Furthermore, performance loss during MOF regeneration processes and, in some cases, structural integrity degradation pose a significant obstacle to long-term use. Therefore, rather than focusing solely on initial performance, stability must be evaluated over multiple usage cycles (Karthikeyan et al., 2014; Parthasarathy & Narayanan, 2014).

Scale-Up and Economic Feasibility

Another fundamental obstacle to the widespread adoption of MOF-based water purification technologies is large-scale production and economic feasibility. Although numerous MOFs have been successfully synthesized on a laboratory scale, the industrial-scale production of these materials using low-cost and environmentally friendly methods remains an important area of research (X. Liu et al., 2023; Mueller et al., 2006). The high solvent consumption and long reaction times associated with solvothermal synthesis methods

increase production costs and create limitations in terms of environmental sustainability. Therefore, the development of alternative synthesis methods suitable for mechanochemical, electrochemical, and continuous production is critical for the commercial applications of MOFs (Chen et al., 2019; Tanaka et al., 2013). In addition, the integration of MOFs into existing water treatment infrastructure and the evaluation of their performance at the system level are among the decisive factors in determining economic feasibility.

Future Research Directions

Future studies are expected to focus on new material approaches that more effectively achieve a stability-performance balance in the structural design of MOFs. In particular, the selection of water-resistant metal-ligand combinations and functional group modifications could make MOFs more reliable in real-world water purification applications. Furthermore, the integration of MOFs with membrane technologies and the development of multifunctional systems allow for the combination of adsorption and filtration processes on a single platform. Such hybrid systems are predicted to offer significant advantages in terms of both performance and operational efficiency (Yuhang Xie et al., 2024). The recent adoption of machine learning and computational materials science approaches in MOF design enables the prediction of stability in aqueous environments and the faster development of MOFs suitable for target applications. The use of these approaches in conjunction with experimental studies offers significant potential to accelerate the development of MOF-based water purification technologies (Batra et al., 2020).

Conclusion

This book chapter comprehensively addresses the emerging applications of metal-organic frameworks (MOFs) in water treatment, covering synthesis strategies, structural properties, adsorption mechanisms, potential integration with membrane technologies, and stability–durability performance in aqueous environments. The reviewed literature clearly demonstrates that MOFs offer significant advantages over traditional treatment materials due to their high specific surface area, tunable pore structure, and functional surface chemistry.

In adsorption-based water treatment applications of MOFs, they demonstrate high performance in the removal of heavy metal ions and organic pollutants through multiple interaction mechanisms. The simultaneous engagement of mechanisms such as electrostatic attraction, coordination bonding, hydrogen bonds, and π – π interactions enables MOFs to be effective across a wide range of pollutants. These properties make MOFs promising adsorbents, particularly for industrial wastewater with complex compositions.

However, the use of MOFs not only as adsorbents but also integrated with membrane technologies enables the development of hybrid systems that offer higher efficiency and operational flexibility in water treatment. MOF-containing composite membranes can improve both water flow and contaminant removal performance by combining size exclusion and adsorption mechanisms. This integration approach is considered an important step towards the transition of MOFs to practical water treatment applications.

On the other hand, the stability and long-term durability of MOFs in aqueous environments are among the critical factors determining the success of these materials in real-world applications. The studies reviewed show that the strength of metal–ligand bonds, pH conditions, the presence of competitive ions, and regeneration

processes play a decisive role in MOF performance. In this context, it is concluded that high-performance but low-stability MOFs offer limited benefits in practical applications, and therefore the stability–performance balance should be a priority criterion in MOF design.

Overall, MOF-based water treatment technologies still have significant research needs in terms of scale-up, economic feasibility, and long-term performance in real water environments, despite promising results obtained at the laboratory scale. Future work focusing on developing water-resistant MOF designs, large-scale and sustainable synthesis methods, and integration into existing treatment infrastructure will contribute to fully realizing the potential of MOFs in the field of water treatment.

References

- Abdullah, N., Yusof, N., Ismail, A. F., & Lau, W. J. (2021). Insights into metal-organic frameworks-integrated membranes for desalination process: A review. *Desalination*, 500, 114867. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114867>
- Ahmadijokani, F., Molavi, H., Rezakazemi, M., Tajahmadi, S., Bahi, A., Ko, F., ... Arjmand, M. (2022). UiO-66 metal–organic frameworks in water treatment: A critical review. *Progress in Materials Science*, 125, 100904. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100904>
- Ahmed, I., Hasan, Z., Lee, G., Lee, H. J., & Jung, S. H. (2022). Contribution of hydrogen bonding to liquid-phase adsorptive removal of hazardous organics with metal-organic framework-based materials. *Chemical Engineering Journal*, 430, 132596.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132596>

- Ahmed, I., Khan, N. A., & Jung, S. H. (2017). Adsorptive denitrogenation of model fuel by functionalized UiO-66 with acidic and basic moieties. *Chemical Engineering Journal*, 321, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.093>
- Amenaghawon, A. N., Anyalewechi, C. L., Osazuwa, O. U., Elimian, E. A., Eshiemogie, S. O., Oyefolu, P. K., & Kusuma, H. S. (2023). A comprehensive review of recent advances in the synthesis and application of metal-organic frameworks (MOFs) for the adsorptive sequestration of pollutants from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 311, 123246. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123246>
- Anh Nguyen, D., Viet Nguyen, D., Jeong, G., Asghar, N., & Jang, A. (2023). Critical evaluation of hybrid metal–organic framework composites for efficient treatment of arsenic–contaminated solutions by adsorption and membrane–separation process. *Chemical Engineering Journal*, 461, 141789. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141789>
- Arjmandi, M., Peyravi, M., Pourafshari Chenar, M., & Jahanshahi, M. (2019). Channelization of water pathway and encapsulation of DS in the SL of the TFC FO membrane as a novel approach for controlling dilutive internal concentration polarization. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 5(8), 1436–1452. <https://doi.org/10.1039/C9EW00201D>
- Ates, B., Koytepe, S., Ulu, A., Gurses, C., & Thakur, V. K. (2020). Chemistry, Structures, and Advanced Applications of Nanocomposites from Biorenewable Resources. *Chemical Reviews*, 120(17), 9304–9362. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00553>
- Au, V. K.-M. (2020). Recent Advances in the Use of Metal-Organic Frameworks for Dye Adsorption. *Frontiers in Chemistry*, 8, 708. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00708>
- Avci-Camur, C., Troyano, J., Pérez-Carvajal, J., Legrand, A., Farrusseng, D., Imaz, I., & Maspoch, D. (2018). Aqueous

- production of spherical Zr-MOF beads via continuous-flow spray-drying. *Green Chemistry*, 20(4), 873–878. <https://doi.org/10.1039/C7GC03132G>
- Batra, R., Chen, C., Evans, T. G., Walton, K. S., & Ramprasad, R. (2020). Prediction of water stability of metal–organic frameworks using machine learning. *Nature Machine Intelligence*, 2(11), 704–710. <https://doi.org/10.1038/s42256-020-00249-z>
- Bétard, A., & Fischer, R. A. (2012). Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications. *Chemical Reviews*, 112(2), 1055–1083. <https://doi.org/10.1021/cr200167v>
- Burtch, N. C., Jasuja, H., & Walton, K. S. (2014). Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 114(20), 10575–10612. <https://doi.org/10.1021/cr5002589>
- Chakraborty, G., Park, I.-H., Medishetty, R., & Vittal, J. J. (2021). Two-Dimensional Metal-Organic Framework Materials: Synthesis, Structures, Properties and Applications. *Chemical Reviews*, 121(7), 3751–3891. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01049>
- Chen, D., Zhao, J., Zhang, P., & Dai, S. (2019). Mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks. *Polyhedron*, 162, 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.024>
- Cheng, B., Fu, X., Song, Y., Li, Z., Weng, P., & Yin, X. (2024). A versatile MOF liquids-based Janus fibrous membrane towards complex oil/water separation and heavy metal ions removal. *Separation and Purification Technology*, 331, 125701. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125701>
- Collins, S. P., Daff, T. D., Piotrkowski, S. S., & Woo, T. K. (2025). Materials design by evolutionary optimization of functional groups in metal-organic frameworks. *Science Advances*, 2(11), e1600954. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600954>
- Dai, R., Zhang, X., Liu, M., Wu, Z., & Wang, Z. (2019). Porous metal organic framework CuBDC nanosheet incorporated thin-

- film nanocomposite membrane for high-performance forward osmosis. *Journal of Membrane Science*, 573, 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.075>
- Denny, M. S., Moreton, J. C., Benz, L., & Cohen, S. M. (2016). Metal–organic frameworks for membrane-based separations. *Nature Reviews Materials*, 1(12), 16078. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.78>
- Du, J., Zhang, C., Pu, H., Li, Y., Jin, S., Tan, L., ... Dong, L. (2019). HKUST-1 MOFs decorated 3D copper foam with superhydrophobicity/superoleophilicity for durable oil/water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 573, 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.064>
- Du, X.-D., Yi, X.-H., Wang, P., Zheng, W., Deng, J., & Wang, C.-C. (2019). Robust photocatalytic reduction of Cr(VI) on UiO-66-NH₂(Zr/Hf) metal-organic framework membrane under sunlight irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 356, 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.084>
- Fan, H., Peng, M., Strauss, I., Mundstock, A., Meng, H., & Caro, J. (2020). High-Flux Vertically Aligned 2D Covalent Organic Framework Membrane with Enhanced Hydrogen Separation. *Journal of the American Chemical Society*, 142(15), 6872–6877. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c00927>
- Faustini, M., Kim, J., Jeong, G.-Y., Kim, J. Y., Moon, H. R., Ahn, W.-S., & Kim, D.-P. (2013). Microfluidic Approach toward Continuous and Ultrafast Synthesis of Metal–Organic Framework Crystals and Hetero Structures in Confined Microdroplets. *Journal of the American Chemical Society*, 135(39), 14619–14626. <https://doi.org/10.1021/ja4039642>
- Garay, A. L., Pichon, A., & James, S. L. (2007). Solvent-free synthesis of metal complexes. *Chemical Society Reviews*, 36(6), 846–855. <https://doi.org/10.1039/B600363J>
- Garzón-Tovar, L., Cano-Sarabia, M., Carné-Sánchez, A., Carbonell, C., Imaz, I., & Maspoch, D. (2016). A spray-drying continuous-

- flow method for simultaneous synthesis and shaping of microspherical high nuclearity MOF beads. *Reaction Chemistry & Engineering*, 1(5), 533–539. <https://doi.org/10.1039/C6RE00065G>
- Guo, Z., Yang, J., Li, K., Shi, J., Peng, Y., Sarkodie, E. K., ... Jiang, L. (2023). Leaching Behavior of As and Pb in Lead–Zinc Mining Waste Rock under Mine Drainage and Rainwater. *Toxics*, Vol. 11, p. 943. <https://doi.org/10.3390/toxics11110943>
- Ha, J., Lee, J. H., & Moon, H. R. (2020). Alterations to secondary building units of metal–organic frameworks for the development of new functions. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7(1), 12–27. <https://doi.org/10.1039/C9QI01119F>
- Haque, E., Lee, J. E., Jang, I. T., Hwang, Y. K., Chang, J.-S., Jegal, J., & Jhung, S. H. (2010). Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1), 535–542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.047>
- Hasan, Z., & Jhung, S. H. (2015). Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>
- He, J., Xu, Y., Wang, W., Hu, B., Wang, Z., Yang, X., ... Yang, L. (2020). Ce(III) nanocomposites by partial thermal decomposition of Ce-MOF for effective phosphate adsorption in a wide pH range. *Chemical Engineering Journal*, 379, 122431. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122431>
- He, J., Xu, Y., Xiong, Z., Lai, B., Sun, Y., Yang, Y., & Yang, L. (2020). The enhanced removal of phosphate by structural defects and competitive fluoride adsorption on cerium-based adsorbent. *Chemosphere*, 256, 127056. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127056>
- Imran, M., Das, K. R., & Naik, M. M. (2019). Co-selection of multi-

- antibiotic resistance in bacterial pathogens in metal and microplastic contaminated environments: An emerging health threat. *Chemosphere*, 215, 846–857. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.114>
- Jia, X., Zhang, B., Chen, C., Fu, X., & Huang, Q. (2021). Immobilization of chitosan grafted carboxylic Zr-MOF to porous starch for sulfanilamide adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 253, 117305. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117305>
- Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W., & Miles, N. J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 34(2), 75–90. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(01\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(01)00088-X)
- Karthikeyan, S., Anil Kumar, M., Maharaja, P., Partheeban, T., Sridevi, J., & Sekaran, G. (2014). Process optimization for the treatment of pharmaceutical wastewater catalyzed by poly sulphate sponge. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1739–1747. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.01.009>
- Kaur, H., Devi, N., Siwal, S. S., Alsanie, W. F., Thakur, M. K., & Thakur, V. K. (2023). Metal–Organic Framework-Based Materials for Wastewater Treatment: Superior Adsorbent Materials for the Removal of Hazardous Pollutants. *ACS Omega*, 8(10), 9004–9030. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07719>
- Klinowski, J., Almeida Paz, F. A., Silva, P., & Rocha, J. (2011). Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Dalton Transactions*, 40(2), 321–330. <https://doi.org/10.1039/C0DT00708K>
- Kong, X.-J., & Li, J.-R. (2021). An Overview of Metal–Organic Frameworks for Green Chemical Engineering. *Engineering*, 7. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.07.001>
- Kouser, S., Hezam, A., & Ara Khanum, S. (2023). Rational design

- and engineering of efficient metal organic framework for visible light-driven photocatalytic carbon-di-oxide reduction. *Inorganica Chimica Acta*, 546, 121287. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121287>
- Kumar, N., Gusain, R., Pandey, S., & Ray, S. S. (2023). Hydrogel Nanocomposite Adsorbents and Photocatalysts for Sustainable Water Purification. *Advanced Materials Interfaces*, 10(2), 2201375. <https://doi.org/10.1002/admi.202201375>
- Kumar, P., Bansal, V., Kim, K.-H., & Kwon, E. E. (2018). Metal-organic frameworks (MOFs) as futuristic options for wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 62, 130–145. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.051>
- Kumar, P., Pournara, A., Kim, K.-H., Bansal, V., Rapti, S., & Manos, M. J. (2017). Metal-organic frameworks: Challenges and opportunities for ion-exchange/sorption applications. *Progress in Materials Science*, 86, 25–74. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.01.002>
- Lee, J.-Y., She, Q., Huo, F., & Tang, C. Y. (2015). Metal–organic framework-based porous matrix membranes for improving mass transfer in forward osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 492, 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.06.003>
- Li, H., Li, L., Lin, R.-B., Zhou, W., Zhang, Z., Xiang, S., & Chen, B. (2019). Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: Status and challenges. *EnergyChem*, 1(1), 100006. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100006>
- Li, J., Wang, H., Yuan, X., Zhang, J., & Chew, J. W. (2020). Metal-organic framework membranes for wastewater treatment and water regeneration. *Coordination Chemistry Reviews*, 404, 213116. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213116>
- Li, Q., Li, J., Fang, X., Liao, Z., Wang, D., Sun, X., ... Wang, L. (2018). Interfacial growth of metal–organic framework membranes on porous polymers via phase transformation.

- Chemical Communications*, 54(29), 3590–3593.
<https://doi.org/10.1039/C7CC09905C>
- Liu, C.-S., Zhang, Z.-H., Chen, M., Zhao, H., Duan, F.-H., Chen, D.-M., ... Du, M. (2017). Pore modulation of zirconium–organic frameworks for high-efficiency detection of trace proteins. *Chemical Communications*, 53(28), 3941–3944.
<https://doi.org/10.1039/C7CC00029D>
- Liu, H., Zhang, M., Zhao, H., Jiang, Y., Liu, G., & Gao, J. (2020). Enhanced dispersibility of metal–organic frameworks (MOFs) in the organic phase via surface modification for TFN nanofiltration membrane preparation. *RSC Advances*, 10(7), 4045–4057. <https://doi.org/10.1039/C9RA09672H>
- Liu, R., Chi, L., Wang, X., Wang, Y., Sui, Y., Xie, T., & Arandiyana, H. (2019). Effective and selective adsorption of phosphate from aqueous solution via trivalent-metals-based amino-MIL-101 MOFs. *Chemical Engineering Journal*, 357, 159–168.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.122>
- Liu, X., Wang, A., Wang, C., Li, J., Zhang, Z., Al-Enizi, A. M., ... Ma, S. (2023). A general large-scale synthesis approach for crystalline porous materials. *Nature Communications*, 14(1), 7022. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-42833-y>
- Mondol, M. M. H., & Jhung, S. H. (2021). Adsorptive removal of pesticides from water with metal–organic framework-based materials. *Chemical Engineering Journal*, 421, 129688.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129688>
- Mu, W., Du, S., Li, X., Yu, Q., Hu, R., Wei, H., ... Peng, S. (2019). Efficient and irreversible capture of strontium ions from aqueous solution using metal–organic frameworks with ion trapping groups. *Dalton Transactions*, 48(10), 3284–3290.
<https://doi.org/10.1039/C9DT00434C>
- Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K., & Pastré, J. (2006). Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry*, 16(7), 626–636. <https://doi.org/10.1039/B511962F>

- Mukherjee, D., Chand Pal, S., Das, G., Gore, K. R., & Das, M. C. (2023). Devising robust hydrophobic MOFs and its membrane for ultra-sensitive aqueous phase detection of antibiotics and toxic nitro-explosives and adsorption of TNP. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110528. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110528>
- Pandey, S., Makhado, E., Kim, S., & Kang, M. (2023). Recent developments of polysaccharide based superabsorbent nanocomposite for organic dye contamination removal from wastewater — A review. *Environmental Research*, 217, 114909. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114909>
- Parthasarathy, P., & Narayanan, S. K. (2014). Effect of hydrothermal carbonization reaction parameters on. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 33(3), 676–680.
- Pasinszki, T., Krebsz, M., Chand, D., Kótai, L., Homonnay, Z., Sajó, I. E., & Vácz, T. (2020). Carbon microspheres decorated with iron sulfide nanoparticles for mercury(II) removal from water. *Journal of Materials Science*, 55(4), 1425–1435. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04032-3>
- Patangia, D. V, Anthony Ryan, C., Dempsey, E., Paul Ross, R., & Stanton, C. (2022). Impact of antibiotics on the human microbiome and consequences for host health. *MicrobiologyOpen*, 11(1), e1260. <https://doi.org/10.1002/mbo3.1260>
- Peera Sheikh Kulsum, P. G., Khanam, R., Das, S., Nayak, A. K., Tack, F. M. G., Meers, E., ... Biswas, J. K. (2023). A state-of-the-art review on cadmium uptake, toxicity, and tolerance in rice: From physiological response to remediation process. *Environmental Research*, 220, 115098. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.115098>
- Qiu, B., Shao, Q., Shi, J., Yang, C., & Chu, H. (2022). Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. *Separation and Purification Technology*, 300, 121925. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121925>

- Ragab, D., Gomaa, H. G., Sabouni, R., Salem, M., Ren, M., & Zhu, J. (2016). Micropollutants removal from water using microfiltration membrane modified with ZIF-8 metal organic frameworks (MOFs). *Chemical Engineering Journal*, 300, 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.033>
- Rajendran, S., Priya, T. A. K., Khoo, K. S., Hoang, T. K. A., Ng, H.-S., Munawaroh, H. S. H., ... Show, P. L. (2022). A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils. *Chemosphere*, 287, 132369. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132369>
- Roy, D., Neogi, S., & De, S. (2021). Adsorptive removal of heavy metals from battery industry effluent using MOF incorporated polymeric beads: A combined experimental and modeling approach. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123624. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123624>
- Sharma, B., Thakur, S., Mamba, G., Prateek, Gupta, R. K., Gupta, V. K., & Thakur, V. K. (2021). Titania modified gum tragacanth based hydrogel nanocomposite for water remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104608. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104608>
- Shen, Y., Tong, Y., Xu, J., Wang, S., Wang, J., Zeng, T., ... Song, S. (2020). Ni-based layered metal-organic frameworks with palladium for electrochemical dechlorination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 264, 118505. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118505>
- Sinar Mashuri, S. I., Ibrahim, M. L., Kasim, M. F., Mastuli, M. S., Rashid, U., Abdullah, A. H., ... Yun Hin, T.-Y. (2020). Photocatalysis for Organic Wastewater Treatment: From the Basis to Current Challenges for Society. *Catalysts*, Vol. 10, p. 1260. <https://doi.org/10.3390/catal10111260>
- Singh, S., Sivaram, N., Nath, B., Khan, N. A., Singh, J., & Ramamurthy, P. C. (2024). Metal organic frameworks for wastewater treatment, renewable energy and circular economy contributions. *Npj Clean Water*, 7(1), 124.

<https://doi.org/10.1038/s41545-024-00408-4>

- Stock, N., & Biswas, S. (2012). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*, 112(2), 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
- Sun, H., Tang, B., & Wu, P. (2017). Development of Hybrid Ultrafiltration Membranes with Improved Water Separation Properties Using Modified Superhydrophilic Metal–Organic Framework Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(25), 21473–21484. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b05504>
- Sun, H., Tang, B., & Wu, P. (2018). Hydrophilic hollow zeolitic imidazolate framework-8 modified ultrafiltration membranes with significantly enhanced water separation properties. *Journal of Membrane Science*, 551, 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.053>
- Taheri, M., Enge, T. G., & Tsuzuki, T. (2020). Water stability of cobalt doped ZIF-8: a quantitative study using optical analyses. *Materials Today Chemistry*, 16, 100231. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100231>
- Tanaka, S., Kida, K., Nagaoka, T., Ota, T., & Miyake, Y. (2013). Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework. *Chemical Communications*, 49(72), 7884–7886. <https://doi.org/10.1039/C3CC43028F>
- Teng, J., Chen, Y., Ma, G., Hong, H., Sun, T., Liao, B.-Q., & Lin, H. (2020). Membrane fouling by alginate in polyaluminum chloride (PACl) coagulation/microfiltration process: Molecular insights. *Separation and Purification Technology*, 236, 116294. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116294>
- Tokaloğlu, Ş., Yavuz, E., Demir, S., & Patat, Ş. (2017). Zirconium-based highly porous metal-organic framework (MOF-545) as an efficient adsorbent for vortex assisted-solid phase extraction of lead from cereal, beverage and water samples. *Food Chemistry*, 237, 707–715.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.005>

- Udaya Rajesh, R., Mathew, T., Kumar, H., Singhal, A., & Thomas, L. (2024). Metal-organic frameworks: Recent advances in synthesis strategies and applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 162, 112223. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112223>
- Wang, C., Lin, G., Xi, Y., Li, X., Huang, Z., Wang, S., ... Zhang, L. (2020). Development of mercaptosuccinic anchored MOF through one-step preparation to enhance adsorption capacity and selectivity for Hg(II) and Pb(II). *Journal of Molecular Liquids*, 317, 113896. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113896>
- Wang, L., Huang, J., Li, Z., Han, Z., & Fan, J. (2023). Review of Synthesis and Separation Application of Metal-Organic Framework-Based Mixed-Matrix Membranes. *Polymers*, Vol. 15, p. 1950. <https://doi.org/10.3390/polym15081950>
- Xiaoge, L., Yuying, S., Songtao, Z., Qingkuan, K., & Huan, P. (2023). Application of metal organic framework in wastewater treatment. *Green Energy&Environment*, 8(3), 698–721. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.03.005>
- Xie, Yuhang, Zhang, T., Wang, B., & Wang, W. (2024). The Application of Metal–Organic Frameworks in Water Treatment and Their Large-Scale Preparation: A Review. *Materials*, Vol. 17, p. 1972. <https://doi.org/10.3390/ma17091972>
- Xie, Yun, Wu, X., Shi, Y., Peng, Y., Zhou, H., Wu, X., ... Pang, H. (2024). Recent Progress in 2D Metal-Organic Framework-Related Materials. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 20(1), e2305548. <https://doi.org/10.1002/smll.202305548>
- Xu, G.-R., An, Z.-H., Xu, K., Liu, Q., Das, R., & Zhao, H.-L. (2021). Metal organic framework (MOF)-based micro/nanoscaled materials for heavy metal ions removal: The cutting-edge study on designs, synthesis, and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 427, 213554.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213554>

- Xu, T., Shehzad, M. A., Yu, D., Li, Q., Wu, B., Ren, X., ... Xu, T. (2019). Highly Cation Permselective Metal–Organic Framework Membranes with Leaf-Like Morphology. *ChemSusChem*, 12(12), 2593–2597. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900706>
- Xu, Y., Lv, J., Song, Y., Zhou, X., Tian, C., Hong, X., ... Lin, Z. (2019). Efficient removal of low-concentration organoarsenic by Zr-based metal–organic frameworks: cooperation of defects and hydrogen bonds. *Environmental Science: Nano*, 6(12), 3590–3600. <https://doi.org/10.1039/C9EN00923J>
- Yang, Fan, Efome, J. E., Rana, D., Matsuura, T., & Lan, C. (2018). Metal–Organic Frameworks Supported on Nanofiber for Desalination by Direct Contact Membrane Distillation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(13), 11251–11260. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01371>
- Yang, Feiyu, Du, M., Yin, K., Qiu, Z., Zhao, J., Liu, C., ... Pang, H. (2022). Applications of Metal-Organic Frameworks in Water Treatment: A Review. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 18(11), e2105715. <https://doi.org/10.1002/sml.202105715>
- Yin, J., Kim, E.-S., Yang, J., & Deng, B. (2012). Fabrication of a novel thin-film nanocomposite (TFN) membrane containing MCM-41 silica nanoparticles (NPs) for water purification. *Journal of Membrane Science*, 423–424, 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.020>
- Zhang, L., Liand, F., & Luo, L. (2018). Preparation Methods of Metal Organic Frameworks and Their Capture of CO₂. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 108(4), 42104. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/108/4/042104>
- Zhang, M., Dong, H., Zhao, L., Wang, D., & Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of The Total Environment*, 670, 110–121.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>

- Zhang, Z., Ni, X., Yao, K., Zhang, S., Liu, Y., Sun, Y., ... Zhang, Y. (2021). An electrochemical synthesis of a rare-earth(La³⁺)-doped ZIF-8 hydroxyapatite composite coating for a Ti/TiO₂ implant material. *New Journal of Chemistry*, 45(14), 6543–6549. <https://doi.org/10.1039/D0NJ05274D>
- Zhou, Y., Yang, Q., Zhang, D., Gan, N., Li, Q., & Cuan, J. (2018). Detection and removal of antibiotic tetracycline in water with a highly stable luminescent MOF. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 262, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.218>
- Zhu, Y., Liu, K., Zhang, J., Liu, X., Yang, L., Wei, R., ... Tao, F. (2020). Antibiotic body burden of elderly Chinese population and health risk assessment: A human biomonitoring-based study. *Environmental Pollution*, 256, 113311. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113311>
- Zuo, J., & Chung, T.-S. (2016). Metal–Organic Framework-Functionalized Alumina Membranes for Vacuum Membrane Distillation. *Water*, Vol. 8, p. 586. <https://doi.org/10.3390/w8120586>

BÖLÜM 5

NONİYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERLE (SPAN 80) SIVI MEMBRAN ELDESİ İLE KROM (VI) GİDERİMİ

HATİCE DAL¹
HAMDİ MIHÇIOKUR²

Giriş

Sanayi devrimiyle birlikte artan endüstriyel faaliyetler çevre kirliliğini ciddi boyutta etkilemektedir. Evsel atıksular arıtılarak büyük ölçüde zararsız hale getirilebilse de, endüstriyel atıksular yüksek toksik içerikleri nedeniyle çevre ve insan sağlığı açısından tehdit oluşturmaktadır. Özellikle ağır metaller ve biyolojik olarak parçalanması zor olan organik maddeler, biyolojik arıtma yöntemleriyle yeterince giderilememekte ve bu da su kaynaklarını ciddi şekilde tehdit etmektedir (Acar & Malkoç, 2011: 255). Bu nedenle son dönemlerde atık maddelerin geri kazanılmasını amaçlayan ileri arıtma teknolojileri geliştirilip uygulanmaya başlanmıştır ve membran sistemler ileri arıtma teknolojilerinin başında gelmektedir (Yıldız, Namal & Çekim, 2013: 63). Membran,

¹ Öğretim Görevlisi, İzmir Kavram Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, Orcid: 0000-0002-6220-8339

² Doçent Doktor, Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Orcid: 0000-0002-2894-3356

iki yığın faz arasında seçicilik yaparak karışımların ayrılmasında kullanılan ara faz olarak tanımlanabilir (Alğan, 2009: 2). Membran, katı, sıvı ve gaz formda olabilir (Acar & Malkoç, 2011: 256).

Sıvı membranlar, 3'e ayrılırlar; polimer destekli sıvı membranlar, yığın (bulk) tipi sıvı membranlar, emülsiyon tipi sıvı membranlar (Alğan, 2009: 30).

Polimer destekli sıvı membranlar, uygun bir organik çözücünün boşluklu bir membrana sabitlendiği membranlardır (Mulder, 2012: 51). Yığın tipi sıvı membranlar, birbiriyle karışabilen besleme ve sıyırıcı fazları birbirinden ayıran organik fazdan oluşmaktadır (Ersoz, 2007: 97). Bu membranlar, polimer destekli sıvı membran verileri ile emülsiyon tipi sıvı membran verilerini optimize etmek amacıyla kullanılırlar (Özevci, 2018: 60). Emülsiyon tipi sıvı membranlar, birbiriyle karışmayan iki sıvının emülsiyon hale getirilmesi ile hazırlanır ve bu emülsiyonun sürekli faz veya besleme fazda dağılması ile oluşturulurlar (Acar ve Malkoç, 2011: 256; Eyice, 2013: 32). Emülsiyon tipi sıvı membranlar, üç fazdan oluşmaktadır; dış faz, membran faz ve iç faz. Dış faz (besleme faz veya sürekli faz) ekstrakte edilecek çözünmüş maddeyi içerir. İç ve dış fazları fiziksel olarak ayıran faz ise membran fazdır ve emülsiyon stabilitesini korumak amacıyla yüzey aktif madde içermektedir. Emülsiyon tipi sıvı membranlar çoklu emülsiyonlar olup, emülsiyon ya su içinde organik, ya da organik içinde sudur. Besleme fazı su ise su/organik/su veya su/organik tipidir, eğer besleme fazı organik ise organik/su/organik veya organik /su tipidir (Alğan, 2009: 2).

Sıvı membran prosesleri arasında en fazla uygulama alanı bulunan proses emülsiyon tipi sıvı membranlardır (İnal, 2014: 23). Emülsiyon tipi sıvı membranların düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri, kısa difüzyon mesafeleri, düşük konsantrasyonlu akışlardan kaynaklı çözünmüş maddelerin verimli ve hızlı bir şekilde geri kazanımı, büyük spesifik yüzey alanı ve çok hızlı ekstraksiyon

gibi avantajları bulunmaktadır (Alğan, 2009: 3). Emülsiyon tipi sıvı membranlar, metallerin giderimi ve geri kazanılması, atıksu arıtımı, organik ve inorganik bileşiklerin ayrılması, gaz ayırma, biyomedikal ve farmasötik uygulama alanlarında kullanılır (Kasap, 2007: 39).

Ağır metallerin sıvı membran tekniği ile seçimli ekstraksiyonu birçok çalışmaya konu olmuştur.

Tezcan (2020), Zr(IV) iyonlarının çok damlacıklı sıvı membran sistemini kullanarak ekstaksiyonu üzerine çalışma yapmıştır. Zr(IV) iyonunun donör fazdan akseptör faza kerosen içinde çözülmüş tri oktilamin organik taşıyıcı ile gerçekleştirdiği çalışmada ekstraksiyon verimini %99'un üzerinde bulmuştur.

Taghizadeh vd. (2008), zirkonyumun hafniyumdan çözücü ekstraksiyonuyla ayrılabilmesi amacıyla en uygun koşulları belirlemek amacıyla Taguchi yöntemini kullanmışlardır. Zirkonyumun optimum ekstraksiyonunu 2,0 M nitrik asit ve Cyanex 272 kullandıklarında %71 bulmuşlardır.

Kaya vd. (2016), Cr (VI) 'nın sudan uzaklaştırılması için Sabit DC elektrik akımı altında polimer inklüzyon membranının kullanımını araştırarak optimize edilmiş koşullar altında 40 dakika sonunda Cr (VI) geçiriminin %98.33 oranında olduğunu bulmuşlardır.

Chang vd. (2011), sulu çözeltiden Cu(II) geri kazanımı için soya yağı bazlı bir dökme sıvı membran (BLM) kullanmışlardır ve 1,5M H₂SO₄, 150 rpm karıştırma hızı, 40°C sıcaklık ve 24 saat çalışma süresi optimum çalışma koşullarında %98,56 verim elde etmişlerdir.

Sabry vd. (2007), sulu çözeltiden Pb(II) giderilmesi için emülsiyon sıvı membran (ELM) tekniği kullanmışlardır ve optimum çalışma koşullarında 5 dakika temas süresi sonunda %99-99,5 verim elde etmişlerdir.

Bu çalışmada, oldukça toksik ve canlı sağlığı açısından riskli olan Cr^{+6} ağır metalini emülsiyon sıvı membranlarla sulu çözeltilerden giderimi amaçlanmıştır. Cr^{+6} ağır metalinin çevre ve insan sağlığı açısından tehdit oluşturması nedeniyle seçimli olarak arıtılması oldukça önemlidir.

Materyal ve Metot

Membran Hazırlanışı

Membran iç fazı olarak 0.05 N'lik NaOH, organik faz olarak 150 ml'lik %3 Span, %97 Hegzanda hazırlanmıştır. Organik faz mekanik karıştırıcıda 8000 rpm'de karıştırılırken 150 ml'lik iç faz yavaş yavaş eklenmiştir ve ekleme işlemi bittikten sonra 3 dk. daha mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak sıvı membran hazırlanmıştır (Şekil 1).

Şekil 1 Sıvı Membran Hazırlanışı



Cr⁺⁶ Analizi

pH'ı 2 ve altına düşürmek için 2 M'lik sülfürik asit kullanılmıştır, renkli krom komplekslerini oluşturmak için ise asetonda çözünmüş % 1'lik 1.5 Difenil karbazit (DPC) çözeltisi kullanılmıştır. Daha sonra bilinen derişimlerde krom standartları hazırlanmış, 1'er ml DPC ve 1'er ml H₂SO₄ eklenerek 10 ml'ye saf su ile tamamlanmış ve kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Spektrofotometrik ölçümler, dalga boyu taraması sonucu 543 nm'de yapılmıştır.

Tablo 1. Çözeltinin farklı konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	Absorbans (ABS)
0,1	0,115
0,2	0,211
0,4	0,385
0,8	0,760
1	0,868

Deneysel Bulgular

En Uygun Membran Miktarının Belirlenmesi

Son hacimde 5 mg/L kirletici olacak şekilde krom standardı ve içerisine 5 ml - 8 ml - 10 ml - 12 ml - 15 ml membran eklenmiştir ve numunelerin son hacmi 200 ml olacak şekilde saf su ile tamamlanmıştır. Deneyler sabit karıştırma hızında ve süresinde (300 rpm - 10 dk.) gerçekleştirilmiştir. Numuneler 5 kat seyreltilmiştir. 1.5'lik DPC'den 1'er ml, 2 M'lık H₂SO₄'ten 1'er ml ve 5 kat seyreltilmiş numune örneklerinden 8'er ml alınmıştır ve renk

değişimi gözlemlenerek spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır (Tablo 2).

Tablo 2. Değişen membran miktarlarında ölçülen kirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri

Membran Miktarı (ml)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Verimi (%)
5	3,40	32
8	3,70	26
10	3,50	30
12	3,65	27
15	3,55	29

En iyi giderim verimi 5 ml membranda elde edildiği için sonraki deneylerde bu membran miktarı kullanılmıştır.

En Uygun Karıştırma Hızının Belirlenmesi

Son hacimde 5 mg/L kirletici olacak şekilde krom standardı 5'er ml membran eklenmiştir ve numunelerin son hacmi 200 ml olacak şekilde saf su ile tamamlanmıştır. Numuneler 100 -150 -200 - 250 rpm karıştırma hızlarında 10'ar dakika karıştırılmıştır. Numuneler 5 kat seyreltilmiştir. 1.5'lik DPC'den 1'er ml, 2 M'lık H₂SO₄'ten 1'er ml ve 5 kat seyreltilmiş numune örneklerinden 8'er ml alınmıştır ve renk değişimi gözlemlenerek spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Değişen karıştırma hızlarında ölçülen kirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri

Karıştırma Hızı (rpm)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Verimi (%)
100	3,15	37
150	3,05	39
200	3,60	28
250	3,45	31

En iyi giderim verimi 150 rpm karıştırma hızında elde edildiği için sonraki deneylerde bu karıştırma hızı kullanılmıştır.

En Uygun Karıştırma Süresinin Belirlenmesi

Son hacimde 5 mg/L kirletici olacak şekilde krom standardı 10 ml membran eklenmiştir ve numunenin son hacmi 400 ml olacak şekilde saf su ile tamamlanmıştır. Numune 150 rpm karıştırma hızında karıştırılırken 1., 2., 4., 5., 7. ve 15. dakika sonunda numune alınmıştır. Numuneler 5 kat seyreltilmiştir. 1.5'lik DPC'den 1'er ml, 2 M'lık H₂SO₄'ten 1'er ml ve 5 kat seyreltilmiş numune örneklerinden 8'er ml alınmıştır ve renk değişimi gözlemlenerek spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır (Tablo 4).

Tablo 4. Değişen karıştırma sürelerinde ölçülen kirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri

Karıştırma Süresi (dk.)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Verimi (%)
1	3,60	28
2	3,05	39
4	3,35	33
5	3,70	26
7	3,75	25
15	3,70	26

En iyi giderim verimi 2. dk. sonunda elde edildiği için sonraki deneylerde bu karıştırma süresi kullanılmıştır.

En Uygun pH'nın Belirlenmesi

Son hacimde 5 mg/L kirletici olacak şekilde krom standardı ve 5'er ml membran eklenmiştir ve seyreltik asit - baz kullanılarak numunelerin pH'ları 2, 3, 4, 6 ve 7 olacak şekilde ayarlanmıştır. Numunelerin son hacmi 200 ml olacak şekilde saf su ile tamamlanmıştır. Deneyler sabit karıştırma hızında ve süresinde (150 rpm - 2 dk.) gerçekleştirilmiştir. Numuneler 5 kat seyreltilmiştir.

1.5'lik DPC'den 1'er ml, 2 M'lık H₂SO₄'ten 1'er ml ve 5 kat seyreltilmiş numune örneklerinden 8'er ml alınmıştır ve renk değişimi gözlemlenerek spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır (Tablo 5).

Tablo 5. Değişen pH değerlerinde ölçülen kirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri

pH	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Verimi (%)
2	3,30	34
3	3,75	25
4	3,55	29
6	3,40	32
7	3,50	31

Numunenin kendi pH'sındaki (pH=5) giderim verimi daha iyi olduğu için numunenin kendi pH'sı ile işlemlere devam edilir.

Kirletici Miktarının İki Katına Çıkarılması Durumunda Elde Edilecek Verimin Belirlenmesi

Son hacimde 10 mg/L kirletici olacak şekilde krom standardı ve içerisine 5 ml membran eklenmiştir ve numunenin son hacmi 200 ml olacak şekilde saf su ile tamamlanmıştır. Deney sabit karıştırma hızında ve süresinde (150 rpm – 2 dk.) gerçekleştirilmiştir. Numune 5 kat seyreltilmiştir. 1.5'lik DPC'den 1 ml, 2 M'lık H₂SO₄'ten 1 ml ve 5 kat seyreltilmiş numune örneğinden 8 ml alınmıştır ve renk değişimi gözlemlenerek spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır.

Kirletici miktarının iki katına çıkarıldığı durumda %36 (kirletici konsantrasyonu 6,4 mg/L) giderim verimi elde edilmiştir. Farklı kirletici miktarında da giderim veriminin değişmediği belirlenmiştir.

Sonuç

Çalışmada ağır metal olan Cr^{+6} kirleticisi, emülsiyon sıvı membran kullanılarak giderilmeye çalışılmıştır. parametreler optimize edilmeye çalışılmıştır Çalışmada membran miktarı (5 ml, 8 ml, 10 ml, 12 ml, 15 ml), karıştırma hızı (100 rpm, 150 rpm, 200 rpm, 250 rpm), karıştırma süresi (1 dk., 2 dk., 4 dk., 5 dk., 7 dk., 15 dk.) ve pH'lar (2, 3, 4, 6, 7) gibi parametreler optimize edilmeye çalışılmıştır. Çalışma sonucunda en yüksek giderim verimi; 5 ml membran kullanılarak, 150 rpm'de 2 dakika karıştırılarak ve numunenin kendi pH'sı (pH=5) ile yapılan deneyde % 39 olarak elde edilmiştir. Ancak elde edilen verim istenilen düzeyde değildir. Giderim veriminin daha yukarılara taşınması amacıyla ileriki çalışmalarda farklı membran materyalleri ve farklı iç faz bileşenleri kullanılabilir. Membran stabilitesi yüksek olduğu için kromun tamamının iç faza geçemediği düşünülmektedir. Stabilitayı düşürmek amacıyla çözücü miktarlarında değişiklik yapılabilir.

Kaynakça

- Acar, F. N., & Malkoç, E. (2011). Sıvı membranların mekanizması ve uygulama alanları. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(2), 255-263.
- Alğan, E. (2009). Co-Ni içeren amonyaklı çözeltilerden kobaltın emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile ayrılması ve zenginleştirilmesi. *Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya: Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Chang, S. H., Teng, T. T., Ismail, N., & Alkarkhi, A. F. (2011). Selection of design parameters and optimization of operating parameters of soybean oil-based bulk liquid membrane for Cu(II) removal and recovery from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 197-204.
- Ersoz, M. (2007). Transport of mercury through liquid membranes containing calixarene carriers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 134, 96-104.
- Eyice, M. İ. (2013). Emülsiyon sıvı membran tekniği ile Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının ekstraksiyonunun incelenmesi. *Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale: Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- İnal, M. (2014). Sulu çözeltilerden oksalik asidin sıvı membran prosesiyle ekstraksiyon veriminin yapay sinir ağlarıyla incelenmesi. *Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya: Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kasap, S. (2007). Amonyaklı çözeltilerden nikelin sıvı membran prosesiyle selektif olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi. *Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya: Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Kaya, A., Onac, C., & Alpoguz, H. K. (2016). A novel electro-driven membrane for removal of chromium ions using polymer inclusion membrane under constant D.C. electric current. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 1-7.
- Mulder, M. (2012). *Basic principles of membrane technology*. Springer science & business media.
- Özevci, G. (2018). Destekli sıvı membranlar ve kullanım alanları. *Black Sea Journal of Engineering and Science*, 1(2), 59-67.
- Sabry, R., Hafez, A., Khedr, M., & El-Hassanin, A. (2007). Removal of lead by an emulsion liquid membrane: Part I. *Desalination*, 212 (1-3), 165-175.
- Taghizadeh, M., Ghasemzadeh, R., Ashrafizadeh, S., Saberyan, K., & Maragheh, M. G. (2008). Determination of optimum process conditions for the extraction and separation of zirconium and hafnium by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 90(2-4), 115-120.
- Tezcan, F. (2020). Zirkonyum iyonlarının çok damlacıklı sıvı membran tekniği ile ekstraksiyonunun incelenmesi. *Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale: Pamukkale Üniversitesi: Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yıldız, S., Namal, O. Ö., & Çekim, M. (2013). Atık su arıtma teknolojilerindeki tarihsel gelişimler. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(1), 55-67.

GEÇİCİ KAPAK

*Kapak tasarımı
devam ediyor.*