

**SULARDAN HUMİK ASİT GİDERİM  
ALTERNATİFLERİNİN  
KARŞILAŞTIRILMASI**

**Özgün GÜNDAĞ**  
Yüksek Lisans Tezi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

2017

**T.C.**  
**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İÇME SULARINDA HUMİK ASİT GİDERİM VERİMLERİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**ÖZGÜN GÜNDAĞ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: DOÇ. DR. YALÇIN GÜNEŞ**

**TEKİRDAĞ-2017**

**Her hakkı saklıdır**

Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ danışmanlığında, Özgün GÜNDAĞ tarafından hazırlanan “Sulardan Humik Asit Giderim Alternatiflerinin Karşılaştırılması” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı (Danışman) : Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

*İmza :*

Üye : Doç. Dr. Tolga TUNÇAL

*İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Atakan ÖNGEN

*İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### SULARDAN HUMİK ASİT GİDERİM ALTERNATİFLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

**Özgün GÜNDAĞ**

Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

Bu çalışmanın amacı: kimyasal arıtma, ozonlama, fenton oksidasyonu ve aktif karbon adsorbsiyonu işlemlerini uygulayarak içme sularındaki humik asit maddelerinin uzaklaştırılması sonucu oluşan giderim verimlerinin incelenmesidir. Kimyasal arıtma işlemlerinde:  $FeCl_3$  için optimum pH 5 ve optimum dozaj 40 mg/L olarak tespit edilmiştir ve giderim veriminin %94'tür.  $Al_2(SO_4)_3$  için optimum pH 5 ve optimum dozaj 40 mg/L olarak tespit edilmiştir ve giderim veriminin %91'tür. Ozonlama işlemlerinde 90 dakikalık ozonlama sonuçları incelendiğinde sırasıyla ile pH 10'da %84.1, pH 7'de %80.4, pH 4'de %62.2 giderim verileri elde edilmiştir. Fenton oksidasyonu prosesleri için en uygun pH bölgesi için 3 ve 4, optimum  $H_2 O_2$  dozu 120 mg/L ve optimum  $Fe^{+2}$  dozu 80 mg/L olduğu görülmüştür. Aktif karbon adsorbsiyonu işlemlerinde 90 dakikalık sonuçlar incelendiğinde sırasıyla ile pH 4'de %99.8, pH 7'de %68.1, pH 10'da %65.1 giderim verimleri elde edilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon işlemlerinde 90 dakikalık sonuçlar incelendiğinde UVA ile giderim verimi gözlenmezken UVC'de % 5.8 giderim verimi tespit edilmiştir. UVA ve UVC ışığına ek olarak 30 mg/L  $TiO_2$  eklendiğinde 30. dakikalarda giderim verimler, % 100'e ulaşmıştır. Bu sonuçlar incelendiğinde, içme suyu arıtma sistemleri için önemli veriler elde edilmiştir. İçme suyu olarak kullanılması planlanan suların özellikleri net olarak ortaya konmalı ve arıtma işlemlerinin ardından sulara kalıntı olarak karsinojenik maddelerin olmaması için doğru arıtma işlemlerine karar verilmelidir.

**Anahtar kelimeler:** Humik asit, içme suyu, kimyasal arıtma, ozonlama, fenton oksidasyonu, aktif karbon, fotokatalitik oksidasyon.

2017, 67 sayfa

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### COMPARISON OF HUMIC ACID REMOVAL ALTERNATIVES IN WATER

**Özgün GÜNDAĞ.**

Namık Kemal University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Yalçın GÜNEŞ

The purpose of this study is to remove humic acid substances in the drinking water with the process of chemical treatment, ozonation, fenton oxidation and activated carbon adsorption. In chemical treatment: optimum pH 5 for  $\text{FeCl}_3$  and optimum dosage 40 mg/L have been determined and the purification efficiency is 94%. Optimum pH 5 for  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and optimum dosage of 40 mg/L have been determined and the purification efficiency is 91%. When the ozonation results of 90 minutes were examined in the ozonation process, 84.1% of pH 10, 80.4% of pH 7 and 62.2% of pH 4 were obtained respectively. Optimum pH range for fenton oxidation processes was 3 and 4, optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  was 120 mg/L and optimal  $\text{Fe}^{+2}$  was 80 mg/L. When the results of 90 minutes in active carbon adsorption process were examined, 99.8% recovery at pH 4, 68.1% at pH 7 and 65.1% recovery at pH 10 were obtained respectively. When the results of photocatalytic oxidation processes were examined for 90 minutes, it was found that 5.8% purification efficiency was observed in UVC while UVA treatment was not observed. When 30 mg/L  $\text{TiO}_2$  was added in addition to UVA and UVC light, removal efficiencies reached 100% in 30 minutes. When these results are examined, important data have been obtained for drinking water treatment systems. The characteristics of the waters planned to be used as drinking water should be clarified and correct treatment procedures should be decided so that no carcinogenic substances are left as residues after the treatment processes.

**Keywords:** Humic acid, drinking water, chemical treatment, ozonation, fenton oxidation, activated carbon, photocatalytic oxidation.

**2017, 67 pages**

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	v
<b>ŞEKİL DİZİNİ</b> .....	vi
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	viii
<b>ÖNSÖZ</b> .....	x
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1 Problemin Tanımı .....	1
1.2 Amaç ve Kapsam.....	2
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	3
2.1 Doğal Organik Maddeler (DOM).....	3
2.1.1 Doğal Organik Maddelerin Yapısı .....	4
2.1.2 Doğal Organik Maddelerin Sınıflandırılması .....	5
2.1.3 Hümik Maddeler.....	6
2.1.4 Haloasetik Asitler .....	9
2.2 İçme Suyu Dezenfeksiyon Yöntemleri.....	10
2.2.1 Klorlama .....	11
2.2.2 Klorlama Sonucu Oluşan Bileşikler (Trihalometanlar).....	11
2.2.3 Ozonlama.....	13
2.2.4 Ozon kimyası.....	14
2.2.5 Ozon üretimi .....	17
2.2.6 Ozonun bozunması .....	18
2.2.7 Ozonun reaktivitesi.....	19
2.2.8 Ozonun uygulama alanları.....	22
2.3 UV ile Dezenfeksiyon .....	24
2.4 Adsorpsiyon.....	26
2.4.1 Langmuir İzotermi.....	28

2.4.2 Freundlich İzotermi .....	29
2.4.3 Aktif Karbon.....	30
2.5 Fenton Prosesi .....	36
2.5.1 pH etkisi.....	37
2.5.2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> etkisi .....	37
2.5.3 Demir iyonu (Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> ) etkisi .....	37
2.5.4 Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oranının etkisi .....	38
<b>3.MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>	<b>39</b>
3.1 Humik Asit Çözeltisinin Hazırlanması.....	39
3.2 Ozonla Oksidasyon Deneyi .....	39
3.3 Ozon Hesaplama Yöntemi.....	40
3.4 Giriş gaz akımında bulunan ozon gazının belirlenmesi.....	41
3.5 Adsorpsiyon Çalışmaları.....	43
3.6 Kimyasal Arıtmanın (jar test) Yürütülüşü .....	43
3.7 Fenton Oksidasyonu .....	44
3.8 Fotokatalitik Oksidasyon .....	45
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>47</b>
4.1 Kimyasal Arıtma Sonuçları .....	47
4.2 Ozon Oksidasyonu Sonuçları .....	49
4.3 Fenton Oksidasyonu Sonuçları.....	53
4.4 Aktif Karbon Adsorpsiyonu Sonuçları.....	55
4.5 Fotokatalitik Oksidasyon Sonuçları.....	57
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>61</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>63</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>67</b>

## ÇİZELGE DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Humik ve fülvik asitlerdeki temel elementler .....	8
Çizelge 2.2 : Haloasetik asitlerin klorlama sonucu oluşturacağı öngörülen diğer bileşikler..9	9
Çizelge 2.3 THM'ler için IARC kategorilerindeki değerler.....	12
Çizelge 4.1 : FeCl <sub>3</sub> için Optimum pH Sonuçları .....	47
Çizelge 4.2 : Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> için Optimum pH Sonuçları .....	48
Çizelge 4.3 : Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> için Optimum Dozaj Tespiti .....	48
Çizelge 4.4 : Ozonlama İşlemi İçin Veri Tablosu (pH:7).....	49
Çizelge 4.5 : Ozonlama İşlemi İçin Veri Tablosu (pH:10).....	50
Çizelge 4.6 : Ozonlama İşlemi İçin Veri Tablosu (pH:4).....	51
Çizelge 4.7 : Fenton Prosesinde En Uygun pH Tespiti .....	51
Çizelge 4.8 : Fenton Prosesinde En Uygun H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Dozu Tespiti.....	53
Çizelge 4.9 : Fenton Prosesinde En Uygun Fe <sup>+2</sup> Dozu Tespiti .....	54
Çizelge 4.10 : Aktif Karbon Adsorbsiyonu Sonuçları (pH:4 .....	54
Çizelge 4.11 : Aktif Karbon Adsorbsiyonu Sonuçları (pH:7).....	55
Çizelge 4.12 : Aktif Karbon Adsorbsiyonu Sonuçları (pH:10).....	55
Çizelge 4.13 : Sadece UV-A Işığı Kullanarak İle Elde Edilen Giderim Verimleri.....	56
Çizelge 4.14 : Sadece UV-C Işığı Kullanarak İle Elde Edilen Giderim Verimleri .....	57
Çizelge 4.15 : Sadece UV-A Işığı Kullanarak İle Elde Edilen Giderim Verimleri.....	58
Çizelge 4.16 : UV-A Işığı ve TiO <sub>2</sub> Kullanarak Elde Edilen Giderim Verimleri .....	59
Çizelge 4.17 : UV-C Işığı ve TiO <sub>2</sub> Kullanarak Elde Edilen Giderim Verimleri .....	59



## ŞEKİL DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Doğal Organik Maddelerin Sınıflandırılması.....	5
Şekil 2.2 : Hümik Maddelerin Kimyasal Özellikleri.....	7
Şekil 2.3 : Çözülmüş Doğal Organik Maddelerin Suya Verdiği Renkler.....	7
Şekil 2.4 : Hümik asitlerin yapısal formülü.....	7
Şekil 2.5 : Fülvik asitlerin yapısal formülü .....	7
Şekil 2.6 : Hümik maddelerin oluşum mekanizması.....	8
Şekil 2.7 : Dezenfeksiyon işlemlerinde uygulanan yöntemler .....	11
Şekil 2.8 : Yukarı Akış Difüzyonu .....	15
Şekil 2.9 : Türbin Karıştırma.....	15
Şekil 2.10 : Enjeksiyon Metodu .....	16
Şekil 2.11 : Kısmi Enjeksiyon .....	16
Şekil 2.12: Basınçlı Enjeksiyon.....	17
Şekil 2.13 : Ozonun Hidrojen Peroksitle Bozunma Mekanizması.....	18
Şekil 2.14 : Ozonun Reaksiyon Yolları.....	20
Şekil 2.15 : UV Işınları Dezenfektan Etkisi.....	25
Şekil 2.16 : Adsorpsiyonun temel terimleri.....	27
Şekil 2.17 : (a)K ve(b) n Freundlich izoterm parametrelerinin izotermine etkisi.....	30
Şekil 2.18 : Aktif karbonun gözenekli yapısı .....	31
Şekil 2.19 : Aktif karbonun gözenek yapısının Elektron mikroskobu görüntüsü .....	32
Şekil 2.20 : Granüler (solda), Pellet aktif karbon (sağda) ve toz aktif karbon (altta) .....	33
Şekil 2.21 : Hümik asit adsorpsiyonunun dengeye gelme süreleri.....	34
Şekil 2.22 : Hümik asit adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	35
Şekil 2.23 : Hümik asit adsorpsiyonu için Freundlich izotermi .....	35
Şekil 3.1 : Deneysel Plan.....	39
Şekil 3.2 :1000 mg/L'lik stok humik asit çözeltisinin 0.45 µ filtreden süzülmesi işlemi ..	39
Şekil 3.3 : Seyreltik çözelti (20 mg/L) ve stok (1000 mg/L) çözelti .....	40
Şekil 3.4 : Deneysel olarak kullanılan ozonlama sistemi.....	40
Şekil 3.5 : Deneysel olarak kullanılan fotoreaktör.....	45
Şekil 4.1 : Ozonlama Deneyi Giderim Verimleri .....	52

Şekil 4.2 : Aktif Karbon ile Humik Asit Giderim Verimleri.....	57
Şekil 4.3 : UV A ve UV C Işığı ile Humik Asit Giderim Verimleri .....	58
Şekil 4.4 : UV A, UV C Işığı + 30 mg Ti <sub>2</sub> O ile Humik Asit Giderim Verimi.....	60

## SİMGELER DİZİNİ

UV	: Ultraviole
DOM	: Doğal Organik Madde
$Al_2(SO_4)_3$	: Alüminyum Sülfat
$FeCl_3$	: Demir 3 Klorür
DYÜ	: Doğal Yan Ürün
(-COOH)	: Karboksil Fonksiyonel Grubu
( $CH_3COOH$ )	: Asetik asit
HAA5	: Haloasetik asitler
(MCA)	: Monokloroasetik asit
(DCA)	: Dikloroasetik asit
(TCA)	: Trikloroasetik asit
(MBA)	: Monobromoasetik asit
(DBA)	: Dibromoasetik asit
(THM)	: Trihalometanlar
( $CHCl_3$ )	: Kloroform
( $CHBr_3$ )	: Bromoform
( $CHBrCl_2$ )	: Bromodiklorometan
( $CHBr_2Cl$ )	: Dibromoklorometan
EPA	: Çevre Koruma Örgütü
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
MCL	: Maksimum Kontaminant Düzeyi
ppm	: Parts Per Million
$O_3$	: Ozon
V	: Volt
Hz	: Herz
$H_2O_2$	: Hidrojen peroksit
( $HO_2^-$ )	: Hidroperoksit iyonu
$Fe(OH)_3$	: Demir (III) hidroksit
Fe	: Demir
$SO_4$	: Sülfat
L	: Litre
mL	: Mililitre
Mn	: Mangan
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOI	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
K	: Dağılım katsayısı

$\text{OH}^-$	: Hidroksil
$\text{H}^+$	: Hidrogen
M	: Molar
KI	: Potasyum iyodür
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	: Sodyum tiyosülfat

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca her aşamada benden bilgi ve desteğini hiç esirgemeyen, bilimsel katkılarını sunan danışman hocam Namık Kemal Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Sn. Doç Dr.Yalçın GÜNEŞ'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu zamana kadar hep yanımda olan ve hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen eşim Perihan ve kızım Doğa İlke GÜNDAĞ'a teşekkür ederim.

# 1.GİRİŞ

## 1.1. Problemin Tanımı

Su, en küçük organizmadan en büyüğüne kadar yeryüzündeki canlıların hayatlarını sürdürebilmeleri için en temel ihtiyaçtır. Çünkü, su dünyanın  $\frac{3}{4}$  'ünü kapladığı gibi, bedenimizin de %60-65'i sudan oluşmaktadır. Dünyayı oluşturan su kütesinin çoğu okyanuslar ve denizler gibi içilemeyen tuzlu su kaynaklarıdır. İçilebilen su kaynakları, yeryüzündeki su miktarının yalnızca % 0.3'ünü oluşturmaktadır. Ancak, giderek artan insan nüfusu ve endüstrileşme, su kaynaklarını günden güne azaltmakta ve kirletmektedir. Dolayısı ile, bu kaynakların verimli kullanımı günümüzde global bir önem arz etmektedir.

Sınırlı olan bu içilebilir su kaynakları da gerek doğal gerekse insan kaynaklı sebeplerle giderek kirlendiği için çeşitli sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Oysa ki içme suları zararlı kimyasal ve organik maddeler içermemeli ve içerisinde hastalık yapıcı mikroorganizmalar bulunmamalıdır. Bu sebeplerden dolayı, içme sularının dezenfekte edilmesi ve arıtılması için yaklaşık 100 yıldan beri çeşitli işlemler uygulanmaktadır. İyi bir arıtma işlemi, su içerisindeki bakterilerin % 99.5 kadarını yok edebilmektedir.

İçme sularındaki birçok problemin nedeni yüzey sularında bulunan doğal organik maddelerdir. Organik maddelerin %50'sinden fazlasını hümik maddeler oluştururlar. Canlıların veya yaprakların mikrobiyolojik olarak parçalanması sonucu içme suyu kaynaklarına karışan bu maddelerin %40-80'i suda çözülmüş formda bulunurlar. (Thurman 1986;Selçuk vd 2004). Yüzeysel sularda bulunan doğal organik maddeler içme sularında pek çok problemin kaynağını oluşturmaktadır. Sularda renk, tat ve koku problemlerine yol açmalarının yanı sıra arıtım sırasında dezenfektanlarla reaksiyona girerek dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna neden olmaktadır. (Anonymous 1979).

En yaygın dezenfeksiyon yöntemlerinin başında içme sularının klorlanması gelmektedir. Klorlama etkin ve ucuz bir yöntem olmasının yanı sıra suda birtakım zararlı bileşiklerin oluşumuna neden olmakta ve Çevre ve Sağlık örgütlerince yeni regülasyonlar yapılmasını beraberinde getirmektedir. Su dezenfeksiyonu için klorlamaya ek olarak ozonlama, UV uygulanması işlemleri de söz konusudur.

Uygulanan dezenfektanlar ile birleşerek suda zararlı bileşiklerin oluşumuna sebep olan maddelerin başında hümik maddeler gelmektedir. Hümik maddeler, birincil olarak doğadaki bitki

ve hayvan atıklarının mikroorganizmalar tarafından parçalanması sonucu hümik ve fülvik asit gibi yapılara dönüşmektedirler. Hümik maddelerin parçalanması sonucu oluşan bu bileşikler yağmur suları ile içilebilir su kaynaklarına karışmakta ve uygulanan dezenfektanlarla tepkimeye girerek sağlığa zararlı bileşikler açığa çıkarmaktadır. Açığa çıkan bileşikler, yoğunlukta trihalometan ve haloasetik asit türevlerinden oluşmaktadır. Bunlar, kanserojen olmalarının yanı sıra sinir sistemi için de tehlike arz etmektedirler. Dolayısı ile zararlı bileşiklerin açığa çıkmasını önlemek amacıyla su içerisindeki hümik maddelerin gideriminin önemi alışıllarak bu konudaki çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır.

## **1.2. Amaç ve Kapsam**

Bu çalışmanın amacı, karsinojenik maddelerin oluşumunu sağlayan hümik ve fülvik asitlerin içme suyundan uzaklaştırılması için alternatif ve verimli bir yol bulmaktır. Bu amaçla, laboratuvar ortamında hazırlanan humik asit çözeltisinin;

Ozonlama işlemi,

Kimyasal arıtma işlemi ( $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ),

Aktif karbon ile adsorpsiyon yöntemi,

UV ışığı ile bozundurma,

ve Fenton oksidasyonu işlemleri uygulanmış olup bu yöntemlerin verim miktarları hesaplanmıştır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 Doğal Organik Maddeler (DOM)

Doğal organik maddeler (DOM) yeraltı, yüzey ve yağmur suları dahil olmak üzere tüm su sistemlerinde bulunabilen çeşitli organik maddelerin kompleks karışımlarından meydana gelen yapılardır. DOM'lar sularda kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedirler. Ancak, canlı organizmaların selüloz, lignin, lipidler, yağlar, proteinler ve diğer tesis atıkları gibi kompleks moleküllerden yapım ve yıkım işlemleri sonucu ürettikleri materyaller, akuatik DOM'ların en önemli kaynağıdır. Bu materyallerin yavaş yıkımı sonucu büyük makromoleküller oluşur.

DOM'lar genellikle turbalık ve çöküntü yerler ile toprakta birikmeleri sebebiyle neredeyse tüm karasal sularda gözlenirler (Caron ve ark, 2014). Selüloz, protein gibi kaynaklardan oluşup sulara karışan organik maddeler karasal ya da diğer bir terimle *allokton* olarak adlandırılmaktadırlar. Ayrıca su sistemlerinde, DOM'ların yıkımı ve biyojeokimyasal süreçler ile ikincil DOM'lar da üretilmektedir. Su kaynağı içerisinde üretilen bu ikincil DOM'lar *otokton* DOM'lar olarak tanımlanmaktadırlar. Bahsedilen biyojeokimyasal süreçler, karbonun alg ve sudaki bitkiler tarafından bağlanması, organik maddelerin biyolojik olarak bozunması ve dönüşümü, sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılım, ışığı kullanarak bozunma (fotodegradasyon) ve oksidasyon gibi süreçlerdir. Bu süreçler DOM'lerin kompozisyonunu belirlemektedirler. Ayrıca, toprak ve bitki kalıntılarındaki organik maddelerin yağmur ve yüzeysel akım ile taşınımı, sedimentten difüzyon, ve canlı veya çürümüş bitkilerde doğal sulardaki organik madde içeriğine katkıda bulunurlar

DOM'lar, fonksiyonel gruplar ve asit-baz özellikleri gösteren farklı boyutlardaki ve molekül ağırlıklarındaki organik moleküllerden meydana gelen heterojen karışımlardır. En temiz sular bile en azından 1 ila 3 mg /L aralığında organik madde içermektedirler. Nehir ve göllerde gözlenen sarı-kahverengi renk, o sudaki organik madde varlığının kanıtıdır. DOM'lar genel olarak, makro moleküler hümik yapılar, hidrofilik asitler, amino asitler, karboksilik asitler, proteinler, yağlar, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içerir (Chen ve ark 2003; Murray and Parsons, 2004, Tubic ve ark 2013). Ancak, sayılan bu maddeler içinde en baskın olan hümik maddelerdir.



DOM'lar içme ve mühendislik sistemlerindeki suların kalitesini, proton alışverişinde bulunmaları ve pH tamponlayıcı olmaları ile çökelme reaksiyonları ve minerallerin çözünmesinde yer almalarından dolayı, önemli ölçüde belirlemektedir. DOM'lar ayrıca yüzeysel sularda ışık bölgesinin derinliğini kontrol eder, besin maddelerinin biyolojik kullanılabilirliğini etkiler, ve mikrobiyal büyüme için karbon kaynağı sağlar (Thurman, 1985; Aiken ve Cotsaris, 1995).

DOM 'lar içme suyun kalitesini düşürdükleri için, istenmeyen maddelerdir. Bunlar, dağıtım sistemlerinde mikroorganizma büyümesini tetikleyerek , suyu biyolojik olarak kararsız hale getirirler. Eğer içme sularında DOM'lar bulunuyorsa, su arıtımı için kullanılan koagülant ve dezenfektan miktarı artar. Bu da Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin (DYÜ) oluşumunu artırır. DOM'ların kontrolü için koagülasyonda kullanılan madde miktarını artırmanın yanısıra nanofiltrasyon, ters osmoz ve gelişmiş oksidasyon prosesleri uygulama gibi çeşitli metodlar önerilmektedir (Tubic ve ark 2013).

### **2.1.1 Doğal Organik Maddelerin Yapısı**

Değişik kaynaklı DOM'ler değişik karakteristiklere sahiptir. DOM'ler makro moleküler polimerlerden oluştuğu kabul edilse de küçük heterojen moleküllerin oluşturduğu çok moleküllü yapıları da bulundurlar. Bu sebeple molekül ağırlıkları farklılıklar gösterir ve birkaç yüz dalton mertebesinden birkaç yüz bin dalton arasında değişmektedir. Molekül ağırlığı dağılımında kesin bir ayırım yoktur.

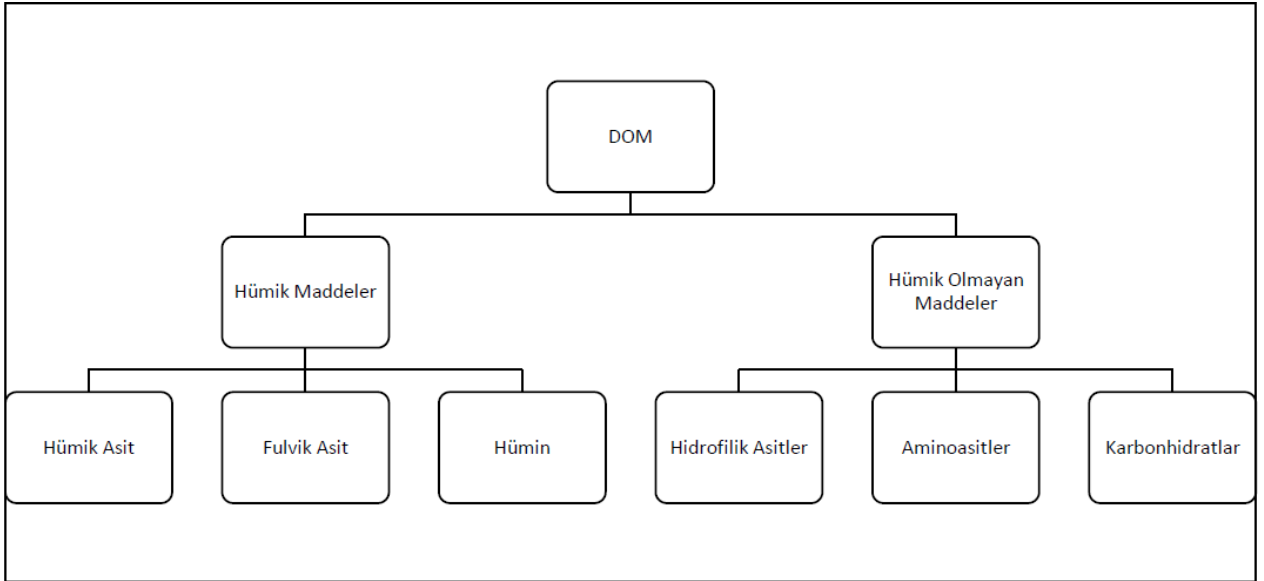
DOM'lerin oluşum mekanizmasına yönelik kesin bir tanımlama henüz yapılamamıştır. Birçok fonksiyonel grup içermesi ve bu grupların oluşum sürecindeki biyojeokimyasal olaylar, fizikokimyasal kompozisyonun farklı olmasına neden olur. Bitki ve hayvan atıklarının çürümesi ve bileşenlerine ayrılması sonucunda ortaya çıkan organikler birikir ve polimerize olarak hümik maddeleri oluşturur. Oluşum sürecinde; karbonun alg ve sudaki bitkiler tarafından sabitlenmesi, organik maddelerin biyolojik olarak bozunması, sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılım, fotodegradasyon ve oksidasyon gibi süreçler etkilidir. [Aiken and Cotsaris, 1995].

Fonksiyonel gruplar çeşitli organik ve inorganik maddelerle etkileşime girerler. Fonksiyonel gruplar içinde oluşan reaksiyonlardan en önemli ikisi, metal etkileşimi ve katyon değişimidir. Doğal organik madde bünyesindeki en yaygın oluşan fonksiyonel gruplar alifatik, aromatik, karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplarıdır. Bu gruplar içerisinde karboksil

fonksiyonel grubu (-COOH) en reaktif olan fonksiyonel gruptur. Bu fonksiyonel gruplar, ortam pH'sının değişimine göre farklı çökeltme özellikleri gösterirler. Çok çeşitli muhteviyatı olan ve fraksiyonlara ayrılması oldukça güç olan DOM'ler ancak çökeltme özelliklerine göre ayırt edilmiştir.

### 2.1.2 Doğal Organik Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzeysel sulardaki doğal organik maddeler bitki, toprak, evsel ya da endüstriyel kaynaklı olup hümik maddeler ve hümik olmayan maddelerden meydana gelmektedir. (Şekil 2-1). Hümik asit, fulvik asit ve hüminlerden oluşan hümik maddeler amorf, asidik, aromatik, hidrofobik yapıda yüksek molekül ağırlıklı kompleks bileşiklerdir. Karboksil, fenolik hidroksil ve alkolik hidroksil gibi fonksiyonel gruplara sahiptirler [Alkan et al., 2006]. Diğer taraftan hümik olmayan fraksiyon daha hidrofildir ve polisakkaritler, proteinler, peptitler, aminoasitler, daha düşük molekül ağırlıklı asitler, yağlar ve karbonhidratlardan oluşmaktadır [Kaplan, 2005]. Hümik olmayan maddeler renk, koku ve daha önemlisi DYÜ oluşumu için bir belirleyici değildir. Bu sebeple su arıtımında sorun oluşturan hümik maddelerin giderimi incelenecektir.



Şekil 2.1 Doğal Organik Maddelerin Sınıflandırılması.

### 2.1.3 Hümik Maddeler

Hümik maddeler, öncelikli olarak çevredeki hayvan ve bitki atıklarının mikrobiyolojik olarak bozunmasından kaynaklanan kompleks yapılu organik maddelerdir. Bunun dışında hümik maddelerin yoğunlaşma polimerizasyonu reaksiyonları, amino asit-şeker etkileşimleri ve lignin biyobozunmalarından kaynaklandığı da düşünülmektedir. Ligninler, proteinler ve karbonhidratlar mikroorganizmalar tarafından ilk olarak basit formlara ayrılır, daha sonra kompleks hümik madde moleküllerine tekrar sentezlenirler. Hümik maddelerin içeriği bölgeye göre değişim göstermektedir (Tubic ve ark 2013).

Oluşan bu hümik maddeler yağmur suyunun toprakla karışması ile içme suyu kaynaklarına nüfuz etmektedir. İçme sularındaki hümik asit miktarı yağmurun bol olduğu ıslak mevsimlerde yüksek, yağmurun az olduğu kuru mevsimlerde ise düşük konsantrasyona sahip olmak üzere mevsimsel değişimler göstermektedir. Yüksek sıcaklık da mikroorganizmaların ve organik materyallerin bozunmasını tetiklediğinden, hümik asit konsantrasyonu için önemli bir parametre arz etmektedir (Lowe ve ark, 2008, Prakash ve Rashid).

Hümik asitler içme sularında tek başlarına bulunduğu yalnızca bir renk problemi yaratmaktadır. Renk problemi önemli bir estetik özellik olduğu için, hümik asitlerin sulardan arındırılmasının önemini artırmaktadır. Ayrıca, sulara uygulanan klorlama gibi geleneksel temizleme proseslerinde, hümik asitler bu maddelerle tepkimeye girerek trihalometan ve haloasetik asit gibi karsinojenik yan ürünlerin oluşumuna ve dolayısı ile uzun vadeli sağlık problemlerine sebep olmaktadır.

Hümik maddeler genel olarak üç gruba ayrılmaktadırlar;

**Hümin:** Hüminler siyah renkli, hiçbir pH değerinde suda ve alkalilerde çözünmeyen, humusumsu yapıda bir polimerik madde çeşididir.

**Fülvik asit:** Fülvik asitler suda her pH değerinde çözünebilir, rengi sarı-kahverengi tonlarında değişen hümik maddelerdir.

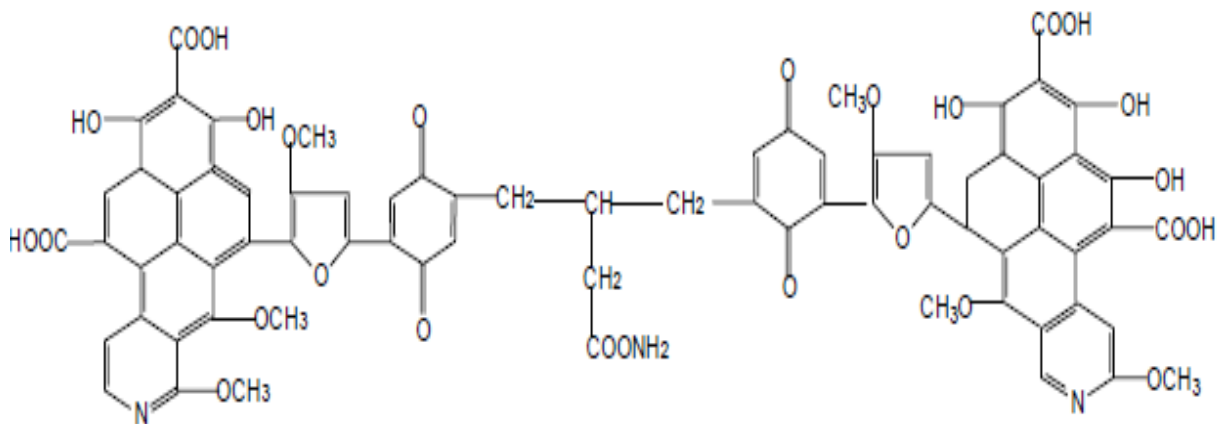
**Hümik Asit:** Suda pH <2 değeri altında çözünmeyen, ancak daha yüksek pH değerlerinde çözünebilir koyu kahverengiden siyaha varan renk tonlarına sahip olan hümik maddeler hümik asit olarak adlandırılmaktadır. Hümik asitler çözülmüş organik karbon grubu altında kategorize edilmektedir ve 5 mg/L değerinin üzerinde bulunduğu, suyun rengini etkilemektedir (Oguz ve ark, 2008, Ateşli, 2006).



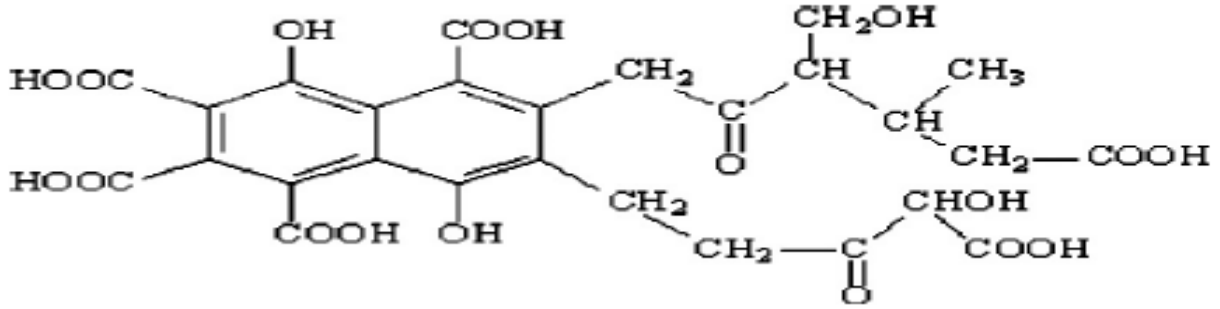
**Şekil 2.2.** Hümik maddelerin kimyasal özellikleri (Ateşli, 2006).



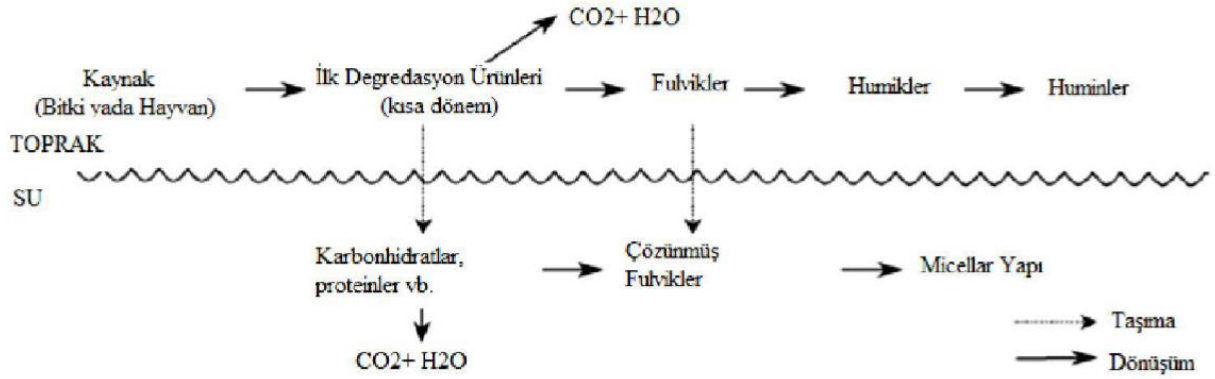
**Şekil 2.3.** Çözülmüş Doğal Organik Maddelerin Suya Verdiği Renkler (Tiina, 2014).



**Şekil 2.4.** Hümik asitlerin yapısal formülü (Lupaşcu ve Ciobanu, 2009).



Şekil 2.5. Fülvik asitlerin yapısal formülü( Rajca ve Bozdek, 2013).



Şekil 2.6. Hümik maddelerin oluşum mekanizması (Gaffney et al. 1996).

Çizelge 2.1 Humik ve fülvik asitlerdeki temel elementler (Harman 2006).

ELEMENT	HÜMİK ASİT %100 KURU AĞIRLIK	FÜLVİK ASİT %100 KURU AĞIRLIK
C	50-60	40-50
H	4-6	4-6
O	30-35	44-50
N	2-6	<1-3
S	0-2	0-2

#### 2.1.4 Haloasetik Asitler

Haloasetik asitler, asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) yapısındaki hidrojen atomlarının halojenler grubundaki atomlardan biri ile yer değiştirmesi sonucu oluşur. Haloasetik asitlerin suda, literatüre göre HAA5 olarak nitelenen, beş kararlı yapısı mevcuttur. Bunlar çizelge görüldüğü gibi monokloroasetik asit (MCA) dikloroasetik asit (DCA), trikloroasetik asit (TCA), monobromoasetik asit (MBA) ve dibromoasetik asit (DBA)'tir. Ayrıca, haloasetik asitlerin klorlama sonucu oluşturacağı öngörülen diğer bileşikler de çizelge 2.2 'de belirtilmiştir. Ancak, şimdiye kadar bunlardan yalnızca HAA5 grubunun regülasyonu Sağlık Bakanlıkları ve örgütlerince yapılmıştır. Haloasetik asitler yalnızca klorlama dezenfeksiyon yöntemi ile değil, ozonlama ve kloraminleme ile de yüksek sıcaklık, az oranda asit ve yüksek organik madde içeriği koşullarının etkisi altında oluşabilmektedir. Haloasetik asitler içme suyu ile vücuda alındığında kolaylıkla kan dolaşımına absorbe edilebilmektedir. Maksimum düzeyin üzerinde HAA'ya maruz kalındığında karaciğer, böbrek, sinirler ve üreme sisteminde zararlara yol açabilmektedir. Hayvanlar üzerinde yapılan deneyler, uzun süreli DCA ve TCA'ye maruz kalımının karaciğer kanserine yol açtığını kanıtlamıştır. Bunun yanında, haloasetik asitlerin cilt üzerinde absorpsiyonunun kayda değer bir zararı tespit edilmemiştir (Saskatchewan Ministry of Health). Amerikan Çevre Koruma Örgütü (USEPA)'nın HAA'lar için belirlediği maksimum sınır değer 1999 yılına göre  $60 \mu\text{g/L}$ 'dir (Bayless ve Andrews, 2008).

**Çizelge 2.2** Haloasetik asitlerin klorlama sonucu oluşturacağı öngörülen diğer bileşikler.

Kloroform	1, 1, 1-trikloro-2-butanon
Trikloroasetonitril	Heksakloroetan
Bromodiklorometan	Pentakloropropen
Dikloroasetonitril	1, 1, 1, 3, 3-pentakloropropanon
1, 1-dikloro-2-propanon	Tetraklorotiofen
3, 3-dikloro-2-butanon	Bromotriklorotiofen
Dibromoklorometan	Tetrabromotiofen
3, 3-dikloropropenal	Tetraklorosiklopropen
Dikloropropennitril	Pentakloro-3-buten-2-on
1, 1-dikloro-2-butanon	Heksaklorosiklopentadien
Bromokloroasetonitril	Bromodiklorofenol, asetat ester
1, 1, 1-trikloro-2-propanon	Tribromofenol, asetat ester
2, 2-dikloro-3-pentanon	Diklorodihidroksibenzen, diasetat ester
Trikloropropennitril	Dibromodihidroksibenzen, diasetat ester
Bromoform	Triklorodihidroksibenzen, diasetat ester

## 2.2. İçme Suyu Dezenfeksiyon Yöntemleri

Gerek şebeke, gerekse ticari amaçlı satılan içme suları, kullanıcıya sunulmadan önce, özelliklerini iyileştirme amaçlı arıtma ve dezenfeksiyon işlemlerinden geçirilirler. Bu işlemler sonucunda sulara içilebilmeleri için uygun özellikleri kazandırmak ve zararlı mikroorganizmalardan arındırmak hedeflenmektedir.

Su arıtım işlemleri, tesise giren suyun kalitesine göre bölgesel ve yöresel değişimler gösterebilmektedir. Örneğin, yeraltı suları göl, nehir, dere gibi yerüstü kaynaklarına kıyasla daha az arıtma işlemi gerektirmektedir. Ancak, genel olarak bu işlemler ızgara, havalandırma, flokülasyon, çöktürme, filtrasyon, dezenfeksiyon olarak sıralanabilir. Koagülasyon, suya eklendiğinde yapışkan özellik gösteren maddeler yardımı ile, su içerisindeki küçük maddelerin birleşip koagüle olmasını sağlayan işlemidir. Bu işlemde, su içerisindeki kirlilik ve asılı kalan maddeler şap, demir tuzları ya da birtakım sentetik organik polimerler ile birleşirler. Birleşen maddeler suyun dibine çökmek için yeterli ağırlık kazanırlar. Çöktürme işlemi çöktürme havuzlarında gerçekleşmektedir. Çökeltiden ayrılan su daha sonra, filtrelerden geçirilir. Filtreleme işlemi ile su içerisinde kalan daha küçük maddeler ayrılır ve dezenfeksiyonun etkinliği artırılır.

Filtreleme işlemi sonrasında hala sistemde kalan maddeler için iyon değişimi ve adsorpsiyon işlemleri uygulanır. İyon değişimi ile inorganik kirleticiler ile arsenik, krom, uranyum, radyum ve fazla miktardaki florür sudan ayrılır. Bu işlem ayrıca suyun sertliğini ayarlamaya da yardımcı olur. Adsorpsiyon işlemi ile ise tat ve koku bozukluğuna sebep olan organik kirleticiler genellikle granül veya toz halindeki aktif karbonun yüzeyine tutundurularak içme suyundan ayrılır.

İçme suları dağıtım sistemlerine ulaşmadan önce genel olarak uygulanan son işlem dezenfeksiyondur. Dezenfeksiyon, suyun içerisindeki potansiyel zararlı mikropların öldürülmesini sağlayan bir prosestir. Dezenfeksiyon işleminde genellikle, klor, klordioksit, kloramin gibi klorlu bileşikler ile, fenol ve fenolik bileşikler, brom ve iyot bileşikleri, ozon, ağır metaller, alkoller, çeşitli boyalar, sabunlar ve sentetik deterjanlar, amonyum bileşikleri, hidrojen peroksit, çeşitli alkaliler ve asitler kullanılabilir (EPA 2004, Kestioglu 2001). Ayrıca, sular ısı ve UV ışınları ile fiziksel olarak da dezenfekte edilebilirler. Isı ile dezenfeksiyon işlemi daha çok, debisi düşük olan içme suyu arıtma ünitelerinde kullanılmaktadır. Tüm bu yöntemler içinde en çok tercih edilen dezenfeksiyon yöntemleri klorlama, ozonlama ve UV'dir.

## DEZENFEKSİYON YÖNTEMLERİ

### Fiziksel Yöntemler

1. Isı ile Dezenfeksiyon
2. Ultraviyole Işığı ile Dezenfeksiyon

### Kimyasal Yöntemler

1. Alkali ve Asitlerle Dezenfeksiyon
2. Yüzey Aktif Maddelerle Dezenfeksiyon
3. Metal İyonları ile Dezenfeksiyon
4. Halojenler ile Dezenfeksiyon
5. Ozon ile Dezenfeksiyon
6. Potasyum Permanganat ile Dezenfeksiyon

**Şekil 2.7.** Dezenfeksiyon işlemlerinde uygulanan yöntemler. (Kestioğlu 2001)

### 2.2.1 Klorlama

Suyun klorlanması işlemi ilk olarak New Jersey (Amerika)'de 1908 yılında uygulanmıştır. Klorlamanın temel amacı su yolu ile bulaşan patojenlerin önlenmesidir. Klor, düşük maliyetli, kolay uygulanabilir ve efektif olması sebebi ile içmeye suyu dezenfeksiyonunda en çok kullanılan dezenfektandır (Pavon ve ark 2008).

Klorlama sonucu oluşan yan ürünlerin varlığı 1974 yılında tespit edildikten sonra, potansiyel sağlık risklerini belirleyebilmek için çok sayıda toksikolojik çalışma yürütülmüştür.

### 2.2.2 Klorlama Sonucu Oluşan Bileşikler (Trihalometanlar)

Su dezenfeksiyon işlemlerinden olan klorlama sonucu oluşan bir diğer kanserojen madde grubu da trihalometanlar (THM)'dir. Genel olarak, trihalometanlar dezenfeksiyon yan ürünleri olarak sınıflandırılan uçucu organik bileşiklerdir. Bunlar da, haloasetik asitler gibi hümitik ve fülvik maddelerin etkisi sonucu oluşmaktadır. Trihalometanların genel kimyasal formülü  $CHX_3$  ile ifade edilmektedir. Burada, X herhangi bir halojen veya halojenler kombinasyonu temsil eder. Ancak, bu halojenler genellikle klorür veya bromürdür. Çünkü, trihalometanlara çoğunlukla klorlanmış sularda saptanmaktadır (Pavon ve ark, 2008). En yaygın trihalometanlar kloroform ( $CHCl_3$ ), bromoform ( $CHBr_3$ ), bromodiklorometan ( $CHBrCl_2$ ) ve dibromoklorometan ( $CHBr_2Cl$ )'dir. Hipoklorik asit su içerisinde bulunan bromür iyonunu okside ederek hipobromik



asit oluşur. Bromlu trihalometanlar, oluşan hipobromik asitin organik maddeler ile reaksiyona girmesi sonucu oluşur.

Trihalometanların oluşumu klor, hümik asit ve bromür iyonu konsantrasyonu ile sıcaklık ve Ph'ın fonksiyonu olarak artmaktadır. Kloroform su içinde çözünürlüğü en yüksek olan THM türü olduğu için en yüksek konsantrasyona sahiptir. Klorlanmış su içerisindeki THM konsantrasyonları kloroform> bromodiklorometan> dibromoklorometan> bromoform şeklindedir. Uluslararası Kanser Araştırma Örgütü (IARC) kloroform ve bromodiklorometanı insanlar üzerinde olası kanser yapıcı etkiye sahip 2B Grubu'nda sınıflandırmıştır. Bu iki bileşiğin 'olası' kanserojen maddeler grubunda sınıflandırılmasının sebebi, insanlar üzerindeki kanserojen etkilerinin sınırlı sayıda, ancak hayvanlar üzerindeki etkilerinin deneyler sayesinde yeterince örnekle ispatlanabilmiş olmasıdır. Bromoform ve dibromoklorometan ise hem hayvanlar hem insanlar üzerindeki etkilerinin kanıtlanamamasından dolayı, kanserojen olmayan Grup 3'te sınıflandırılmıştır. Ayrıca, bu maddeler için Çevre Koruma Örgütü (EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından halk sağlığını koruma amaçlı çeşitli regülasyonlar yapılarak Maksimum Kontaminant Düzeyi (MCL) belirlenmiştir. Çizelge 'de görüldüğü üzere kloroform için EPA ve WHO tarafından belirlenen MCL değeri sırası ile 150 ve 300 µg/L'dir. Diğer THM'lar için belirlenmiş değerler ve IARC kategorileri de Çizelge 2.3'te verilmiştir.

**Çizelge 2.3** THM'ler için IARC kategorilerindeki değerler.

Table 1 - Drinking water standards and IARC category				
Compound	EPA maximum contaminant level for TTHMs (µg L <sup>-1</sup> )	Directive 98/83/CE parametric value for TTHMs (µg L <sup>-1</sup> )	WHO guideline value (µg L <sup>-1</sup> )	IARC category
Chloroform (CHCl <sub>3</sub> )		150 until December 31st 2008	300	Group 2B
Bromodichloromethane (CHCl <sub>2</sub> Br)			60	Group 2B
Dibromochloromethane (CHClBr <sub>2</sub> )	80	100 after January 1st 2009	100	Group 3
Bromoform (CHBr <sub>3</sub> )			100	Group 3

EPA: Environmental Protection Agency; WHO: World Health Organization; IARC: International Agency for Research on Cancer; and TTHMs: total trihalomethanes.

### 2.2.3 Ozonlama

1781 yılında içinden elektrik kıvılcımları geçirilen havada oluşan koku nedeniyle Van Merum tarafından fark edilmiş daha sonra 1840 yılında C.F.Schöenbein tarafından yeniden keşfedilerek ozon adı verilmiştir. Marignac, Becquerel ve Fremy tarafından incelenerek yapısı ve Soret'in yaptığı araştırmalar sonucu da formülü

bulunmuştur.

Ozon ticari anlamda ilk defa içme sularının dezenfeksiyonunda kullanılmıştır. Atıksu arıtımında ozonun yaygın olarak kullanılması 1970'li yıllarda ilk olarak ABD'de olmuştur (Robson ve Rice 1991). Daha sonraki yıllarda ozonun kullanım alanları bir hayli artmış ve yüzeysel sulardan renk ve bulanıklık giderimi, koagülasyona yardımcı olarak, mikrokirleticilerin (pestisitler ve fenolik bileşikler) giderilmesinde, dezenfeksiyon yan ürünlerinin ve uçucu organik karbonların kontrolünde, özellikle tekstil ve kağıt endüstrilerinde renk giderim amaçlı ve biyolojik arıtmaya yardımcı olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Ozon (O<sub>3</sub>), oksijen gazının (O<sub>2</sub>) allotropik bir formudur. Ozon kuvvetli oksitleyici etkiye sahiptir oda sıcaklığında ve renksiz bir gaz halinde bulunur. Ozonun sudaki çözünürlüğü orta dereceldedir. Bu miktar , sıcaklık ve ozon konsantrasyonu ile değişmektedir. Ambient sıcaklık ve basınçta oldukça kararsız haldedir ve oksijen molekülüne dönüşür.



Belirli bir dezenfeksiyon derecesi elde edebilmek için gerekli olan ozon miktarını belirleyebilmede en önemli parametre suyun içerisindeki organik madde miktarıdır. Organik madde miktarı aynı zamanda temas süresini de etkilemektedir.

Ozon yüksek kimyasal aktiviteye sahip olduğu için yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde kolaylıkla elementel oksijene ayrışabilmektedir (Montgomery, 1985). Ozon gazı suya verildiğinde, su içerisindeki kirleticilerle reaksiyonları, sıcaklık, pH, organik ve inorganik madde konsantrasyonlarının etkileri ile kompleks hale gelen basamaklardan oluşmaktadır. Ozonlamanın verimliliği suyun içerisindeki organik maddelerin oksidasyonu sırasında radikal bileşenler üretebilme yeteneğine bağlıdır (Guittonneau ve ark 1996).

#### **2.2.4. Ozon kimyası**

Normal basınç ve sıcaklıkta gaz halinde olan ve oksijenin bir allotropu olan ozon (O<sub>3</sub>), kararlı olamayan bir tabiata sahiptir. Sıvı veya gaz ortamında bulunan ozon oksijene dönüşme eğilimindedir. Isının artışı bozunma ivmesini arttırır. Sıcaklık 270 °C civarına

çıkarıldığında bu dönüşüm anında olur. Nem, gümüş, platin, mangan dioksit, sodyum hidroksit, sodyum bikarbonat, brom, klor, azot pentaoksit vb maddeler dekompozisyon olayında katalizör etkisi yaparlar. Ozon ayrıca fotokimyasal reaksiyonlarla da bozunur. Ozonun yoğunluğu oksijenin 1.5 katı ve suda çözünürlüğü şartlara bağlı olarak 10 kat daha fazladır (Evans 1972).

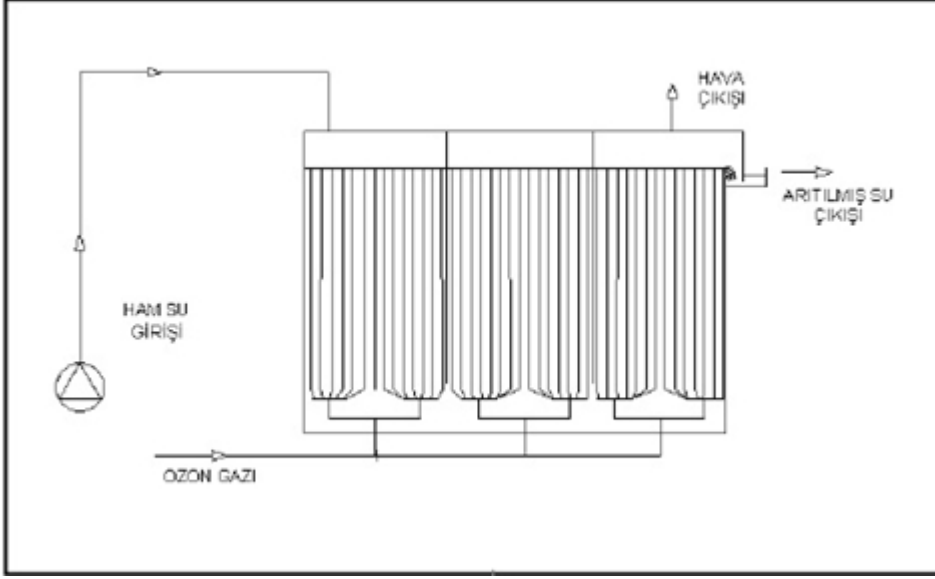
Ozonun kimyasal reaksiyonları moleküler yapısıyla yakından ilgilidir. Ozonun oksijen atomlarından birisi kolayca ayrılabilir ve ayrılan oksijen atomu kararlı halde değildir, yani başka bir oksijen atomu ile birleşme eğilimindedir. Hemen hemen bütün organik maddelerle reaksiyona girecek kadar güçlü bir oksidandır. Ozon bu güçlü oksitleme kabiliyetini sıvı çözeltilerde de muhafaza eder. Ozonun sularda oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır.

Ozonun suda çözünürlüğü: Ozonun suda çözünürlüğü oksijene göre çok daha fazladır. Ancak, çözünürlük Henry kanununa göre kısmi basınca bağlı olduğundan, normal sıcaklık ve basınç altında litrede birkaç mg'dan daha fazla konsantrasyon elde etmek zordur. Ozonun teorik olarak suda 20 °C'de çözünürlüğü 570 mg/L'dir. Çözünürlük diğer gazlarda olduğu gibi artan sıcaklıkla düşer. Henry kanununa göre, sabir bir sıcaklıkta, hacmi belli olan bir suda çözünen ozon kütlesi ozonun su üzerindeki kısmi basıncıyla orantılıdır.

Ozonun suda çözünürlüğündeki en önemli parametrelerden birisi, suyun sıcaklığıdır. Diğer gazlarda olduğu gibi, suyun sıcaklığı arttıkça suda çözünen ozon konsantrasyonu düşmektedir (Sotelo 1989; EPA 1986).

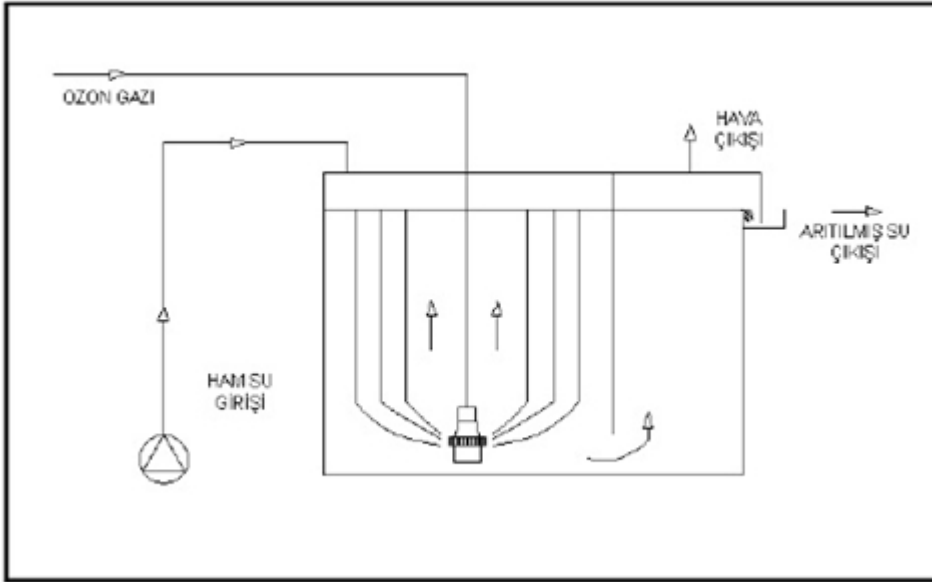
pH ve iyonik kuvvet ozonun suda çözünürlüğünü etkileyen diğer iki parametredir. pH arttıkça suda çözünen ozon konsantrasyonu azalmaktadır, çünkü ortamdaki hidroksil iyonları ozonun bozunmasına sebep olmaktadır. Sıcaklık ve pH'da olduğu gibi, iyonik kuvvet arttıkça ozonun sudaki çözünürlüğü azalmaktadır.

Ozonun suda çözünürlüğünü etkileyen bir diğer parametre, ozonun suya transfer şekli ile ozonun suyla olan temasını sağlayan karıştırma şeklidir. Ozon-hava veya ozonoksijen karışımının suya transferi ince kabarcıklar sağlanarak olursa ozonun sudaki çözünme derecesi de artmaktadır veya su gaz karışımının iyi bir şekilde yapılması da aynı etkiyi sağlamaktadır (Sotelo 1989; Marinas ve diğ. 1993).



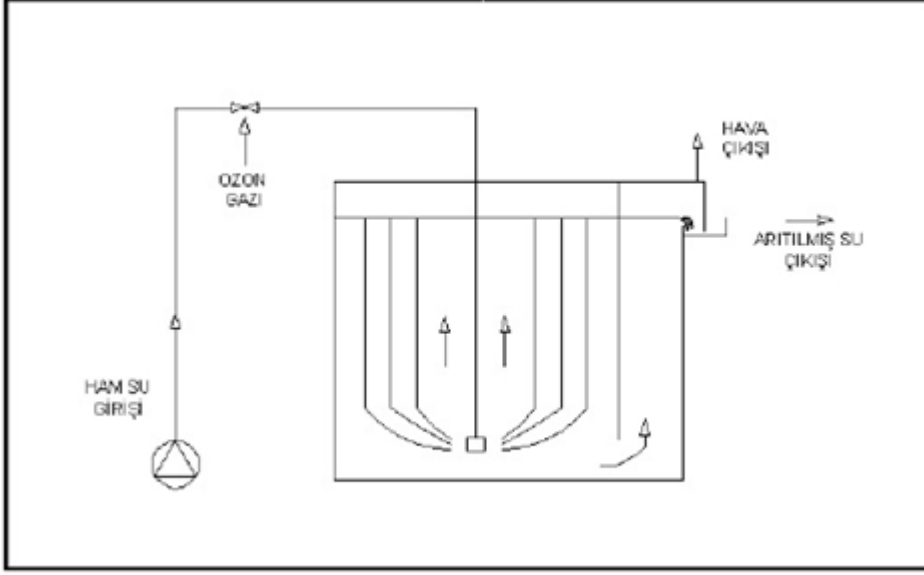
Şekil 2.8. Yukarı Akış Difüzyonu

Türbin karıştırma: Bu yöntemde ozon türbin karıştırıcılar ile suya temas ettirilmektedir.



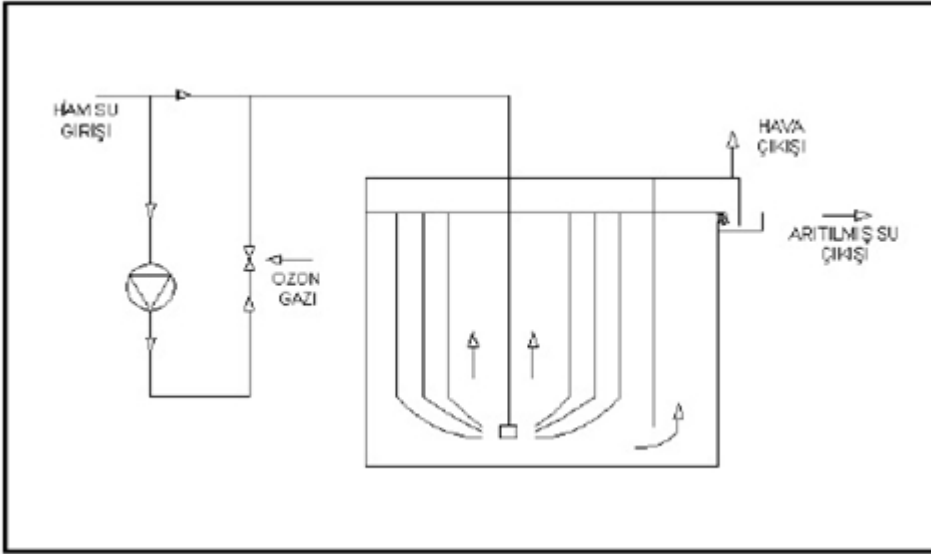
Şekil 2.9. Türbin Karıştırma

Enjeksiyon: Ham su pompayla basıçlandırılır. Hat üzerine monte edilen enjektör yardımıyla ozon gazı; enjektörde oluşan vakumla suya karışır.



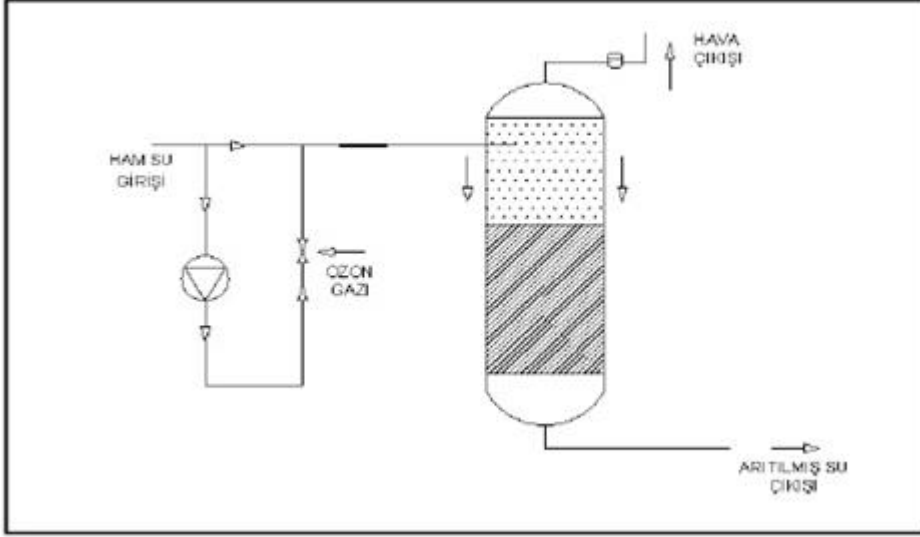
**Şekil 2.10.** Enjeksiyon Metodu

Kısmi enjeksiyon: Toplam enjeksiyon yöntemine benzer, farkı ise ham su boru hattında by-pass edildikten sonra pompadan geçirilmekte ve enjektör aracılığıyla ozonla karıştırılarak temas tankına iletilmektedir.



**Şekil 2.11.** Kısmi Enjeksiyon

Basıncılı enjeksiyon: Kısmi enjeksiyon yöntemine benzemekle birlikte basınçlı bir filtre kabında uygulanması noktasında farklılık göstermektedir.



**Şekil 2.12.** Basınçlı Enjeksiyon

### 2.2.5 Ozon üretimi

Ozonun kararsız bir madde olması nedeniyle taşınması ve depolanması mümkün olmamaktadır. Bu yüzden ozonun kullanılacağı yerde ve anda üretilmesi gerekmektedir. Ozon üretiminde en çok kullanılan yöntemler; elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörleri ve elektrolitik ozon jeneratörleridir. Bunlardan en çok kullanılan yöntem olan elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörleridir. Bunların çalışma prensibi; yüksek konsantrasyon ve miktarda ozon üretimi için, kuvvetli bir elektriksel alandan oksijence zengin bir gaz geçirilerek gerçekleştirilir. Yoğun enerji nedeniyle bazı oksijen molekülleri parçalanır ve oluşan oksijen atomları diğer oksijen molekülleriyle birleşerek 3 oksijen atomlu ozon molekülünü oluşturur. Ozon üretim prosesinde ısı açığa çıkmakta ve jeneratör ısınmaktadır. Bu nedenle ozon jeneratörleri uygun özellikte soğutma suyu ile sürekli soğutulmalıdır. Elektirik akımı ile çalışan ozon jeneratörlerinde ozon, 200-650 Hz orta frekans değerinde ve 8.500-10.000 V yüksek voltaj değerinde üretilir. Bir jeneratör birkaç bin paralel elektrottan oluşabilir. Ozon üretimi için kullanılan besleme gazlarını üç grupta toplayabiliriz. Bunlar; kuru hava, PSA oksijeni ve sıvılaştırılmış saf oksijendir. Kuru hava, hacimsel olarak %21 oranında oksijen içerir. Hava ozon jeneratörüne beslenmeden önce filtrelendir ve tamamen kurutulmaktadır. PSA oksijeni; azotu alınmış kuru hava olarak tanımlanabilir. PSA sistemi çıkışında >%90 oranında oksijen içeren PSA oksijeni elde edilir. Sıvılaştırılmış

oksijen, özel tekniklerle yüksek saflıkta sınıai gazlardan oksijen temin edilebilir.

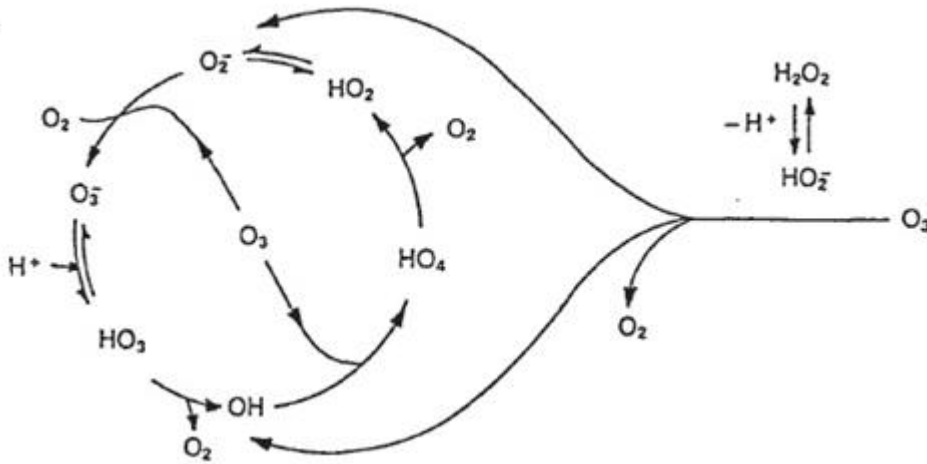
### 2.2.6. Ozonun bozunması

Suda çözünen ozonun stabilitesi, pH, ultraviyole (UV), ozon konsantrasyonu, iyonik kuvvet ve ortamdaki radikal süpürücülerin konsantrasyonuna bağlı olarak değişir (Tomiyaso ve diğ. 1985). Ozonun bozunması, hidroksil iyonlarının başlattığı zincir reaksiyonların bir sonucudur (Hoigne ve Bader 1985). Halojenler ozonun bozunmasında birer katalizör gibi davranırlar (Horvath ve diğ. 1985).

Ozonun bozunmasına etki eden faktörler:

pH'in etkisi: Ozon, su ve hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini (OH $\cdot$ ) oluşturur. Hidroksil radikali devamlı olarak ozonla reaksiyona girerek ozon dekompozisyon hızını artırır, yani artan pH ile ozon dekompozisyon hızı artar (Peleg 1976).

Hidrojen peroksit etkisi: Ozonun bozunmasına etki eden bir diğer parametre de ortamda hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) bulunmasıdır. Zayıf bir asit olan hidrojen peroksit suda kısmi olarak çözünerek hidroperoksit iyonuna (HO<sub>2</sub> $\cdot$ ) dönüşür. Hidrojen peroksit iyonları ozonla yavaş reaksiyon verirleri ancak hidroperoksit iyonu oldukça reaktiftir. Ozonun hidrojen peroksit ile dekompozisyon hızı, artan pH ile artar.



Şekil 2.13. Ozonun Hidrojen Peroksitle Bozunma Mekanizması (Langlais 1991).

UV etkisi: Hem gaz fazda hem de sıvı fazda, ozon UV radyasyonunu absorbe eder. Absorbsiyon en fazla 253.7 nm'de meydana gelir. Ultraviyole ışığının varlığında ozonun sudaki

bozunması üç yolla olabilir;

1. Hidroksil iyonlarıyla reaksiyona girerek,
2. Ultraviyole ışığı ile fotoliz,
3. 1. ve 2. yolla meydana gelen hidroksil radikali ile reaksiyonundan.

UV, pH'ya bağlı olarak ozon tüketim hızını azaltıp arttırmaktadır. Suyun pH'ı arttıkça UV'nin etkisi azalmaktadır. Asidik şartlarda ozonun bozunmasına esas katkı UV fotolizidir, çünkü pH 2'de UV ışığı olmadan ozonun bozunması minimum seviyededir. Bazik şartlardaki çözeltide ozonun bozunması ise hidroksil iyonu katkısıyla olmaktadır. UV ışığının yoğunluğunun artırılması da ozon bozunma hızını arttırmaktadır.

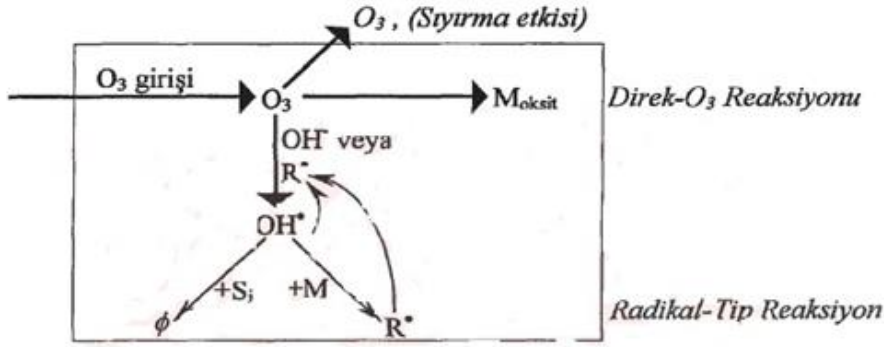
Diğer parametreler: Ozonun suda bozunmasına etki eden bir diğer önemli parametre suyun sıcaklığıdır. Suyun sıcaklığı arttıkça ozonun bozunma hızı da artar, bu artış logaritmiktir. Çözeltinin iyonik kuvveti de ozon bozunmasını etkilemektedir.

### **2.2.7. Ozon reaktivitesi**

Suda ozon tarafından başlatılan oksidasyon reaksiyonları oldukça karmaşıktır. Ozonun sadece bir kısmı sudaki çözünmüş maddelerle reaksiyona girer, diğer kısım reaksiyona girmeden bozunur. Ozonun sudaki çözünmüş organik veya inorganik maddelerle olan reaksiyonları genel olarak iki yolla olur;

- Ozon moleküllerinin direk reaksiyonu,
- Ozonun bozunması sonucu ortaya çıkan ve oksidasyon potansiyeli ozondan daha büyük olan OH<sup>•</sup> gibi serbest radikal reaksiyonu.





**Şekil 2.14.** Ozonun Reaksiyon Yolları, M=Çözünmüş Madde, Moksit=Oksitlenen Çözünmüş Madde, Si=Serbest Radikal Süpürücüleri, Ø=Ozonun Bozunmasına Katalizör Olmayan Ürünler, R.=Ozonun Bozunmasına Katalizör Olan Serbest Radikal (Hoigne ve Bader 1983)

Ozonun direk reaksiyonunun olabilmesi için moleküler ozonun olması gerekmektedir. Bu tip reaksiyon oldukça seçici ve serbest hidroksil radikalinin reaksiyonuna göre oldukça yavaştır. Serbest radikal reaksiyonlarının olabilmesi için ozonun bozunması ve organik maddelerle çok hızlı bir reaksiyon veren bir ara ürün olan ve reaksiyonlarında seçici olamayan hidroksil radikalinin meydana gelmesi gerekir (Aieta ve diğer. 1988).

Ozonun inorganik bileşiklerle olan reaksiyonları: Demir, mangan, sülfid, nitrit, siyanür ve amonyum iyonları gibi su ve atıksuda sık rastlanan çözümlü inorganik maddeler ozonla hızlı reaksiyonlar verirler.

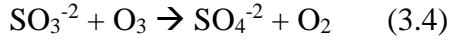
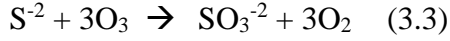
Demir: Demir suda esas olarak  $Fe^{+2}$  iyonu ve organik ve inorganik kompleksler ile bağlı halde bulunur. Kimyasal oksidasyon ile  $Fe^{+3}$ 'e oksitlenen ve  $Fe(OH)_3$  olarak çöken demir, yumaklaştırma-çökeltme ve filtrasyon gibi proseslerle sudan ayrılır.  $Fe^{+2}$ 'nin ozonla olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



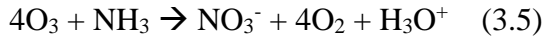
Mangan: Mangan sularında başlıca  $Mn^{+2}$  iyonu olarak çözümlü halde bulunur. Oksidasyon sonrası  $Mn^{+4}$ 'e dönüşerek çökebilir hale gelir.  $Mn^{+2}$ 'nin ozonla olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



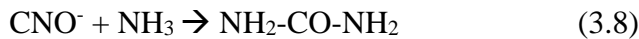
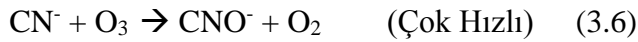
Sülfür: Sülfür bileşikleri, çeşitli reaksiyonlar sonucunda oluşturdukları tat, koku, toksisite ve korozyon gibi problemler sebebiyle önemli bir çevre kirleticisi durumundadırlar. Sıcak yer altı suları genellikle sülfür içerirler. Atıksularda ise ya inorganik ve organik  $\text{SO}_4^{-2}$  ya da direk olarak endüstriyel proseslerden gelen sülfür bileşikleri halinde bulunurlar. Petrokimya, deri, kağıt ve tekstil endüstrileri önemli ölçüde sülfür içeren atıksuları olan endüstrilerdir (Tünay 1996). Sülfür iyonu ozonla aşağıdaki reaksiyonları vererek, önce sülfid daha sonra da sülfata dönüşür.



Amonyak: Amonyak, nitrit ve nitrat gibi inorganik azot bileşiklerine içme sularında ve evsel ve endüstriyel atıksularda sıklıkla rastlanır (Metcalf ve Eddy 1991). Amonyakın ozonla oksidasyon hızı oldukça yavaştır ve reaksiyon hızı pH'ya bağlı olarak değişir. pH arttıkça amonyak giderme verimi de artar. Amonyakın ozonla olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



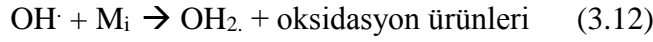
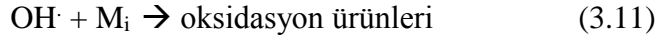
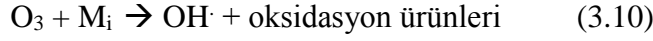
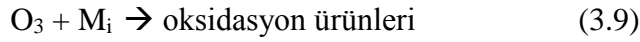
Siyanür: Ozon toksik olan siyanür iyonlarını tamamen oksitleyerek daha az toksik olan siyanat iyonlarına çevirir. Hidrojen siyanür ( $\text{HCN}/\text{CN}^-$ ) çözünmediği zaman ozonla reaksiyon vermez, çözünürlüğü arttıkça reaksiyon hızı da artar. Siyanürün ozonla olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



Ozonun organik bileşiklerle olan reaksiyonları: Su ve atıksularda bulunan kirleticilerin büyük bir kısmı organik çözünmüş kirleticilerden oluşmaktadır. Bunlar, tabii

organik maddeler (amino asitler, fulvik asitler ve karbonhidratlar) ve dönüştürülmemiş (untransformed) mikrokirleticilerden (aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, klorlu çözeltiler, fenoller ve polifenoller, pestisitleri yüzey aktif maddeler vb) oluşmaktadır (Langlais ve diğ. 1991).

Çeşitli organik kirleticilerin ozonla olan reaksiyonları çok sayıda araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Temel olarak bütün organik bileşikler termodinamik olarak son ürünlere kadar okside edilebilirler. Ancak bazı organiklerin oksidasyon hızı çok düşüktür. Oksidasyon, molekül ozon aktivitesi, radikal oluşumu veya her ikisinin bir arada olduğu reaksiyonlarla olur. Bu reaksiyonlar;



### 2.2.8. Ozonun uygulama alanları

Günümüzde ozon, su ve atıksu arıtımı başta olmak üzere çevre mühendisliğinin hemen her alanında kullanılmaktadır. Başlıca kullanım alanları aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

İçme suyu arıtımında;

- Tat, koku ve renk giderimi
- Dezenfeksiyon
- Sterilizasyon
- Organik maddelerin oksidasyonu
- Alg giderimi
- Toksik maddelerin giderimi
- Mikrokirleticilerin oksidasyonu
- Demir, mangan ve diğer ağır metallerin giderimi Atıksu arıtımında;
- KOI ve BOI giderimi
- Biyolojik arıtılabilirliğin artırılması (ön arıtma)
- Renk giderimi
- Koku giderimi

- Uçucu organik maddelerin oksitlenmesi
- Organik ve inorganik maddelerin dekompozisyonu veya giderilmesi
- Çözünmüş oksijenin arttırılması
- Bulanıklığın azaltılması
- Arıtma tesisi çıkış sularının dezenfeksiyonu
- Biyolojik çamur organiklerinin kısmi veya tamamen oksitlenmesi
- Biyolojik çamurun kısmi oksidasyon ile substrat olarak geri devredilmesi
- Çökeltmeyi önleyici mikroorganizmaların (filamentous) giderilmesi

Çok geniş bir uygulama sahası olan ozonun diğer oksidanlara olan avantajlarının yanında dezavantajları da vardır. Bunlar;

Avantajları;

- Ozon, su ve atıksu arıtımında kullanılan diğer oksidanlara oranla çok kuvvetli bir oksidandır.

- Dezenfektan özelliği diğer dezenfektanlara göre daha iyi ve hızlıdır. Tek kademe ozonlama ile iki kademe klorlamadan daha iyi dezenfeksiyon etkisi elde etmek mümkündür.

Dezenfeksiyon sırasında klor gibi suyun pH'nda ve NH<sub>3</sub> mevcudiyetinden etkilenmez. Ozona dayanıklı bir mikroorganizma olmadığı için suda bakiye ozon tam bir dezenfeksiyonun ispatıdır.

- Kısa reaksiyon süresinden dolayı, temas tankı hacmi (yer ihtiyacı) küçüktür.

- Çoğu organik ve inorganik bileşikler ozonlama ile suda daha zararsız bileşiklere dönüştürülebilir. Bu ürünler biyolojik ve kimyasal proseslerle kolayca bertaraf edilebilir.

- Ozon, klorun reaksiyona girmediği veya giremediği, suya renk, tat, koku veren maddeler demir, mangan, siyanür, fenol, pestisitler ve endüstriden kaynaklanan ve ayrışması zor olan maddelerle kolayca reaksiyona girebilir.

- Ozonla oksidasyon, klorlama sonucu ortaya çıkan klorlu hidrokarbonlar, kloraminler ve klorofenoller gibi suya toksik veya zararlı ürünler vermez.

- Ozon kolloidal bulanıklığın giderilmesinde de kullanılır ve flokülant ihtiyacını azaltır (Jekel 1994; Edwards ve diğ. 1994).

- Arıtma tesislerinde alg büyümesinin kontrolünde kullanılır. Havuz ve filtrelerdeki alg büyümesi ön ozonlama ile kontrol edilebilir.

- Arıtma sırasında ozonlama ile su veya atıksuya herhangi bir hacim ilavesi söz konusu

değildir.

- Ozon gerektiği zaman ve yerinde üretildiğinden herhangi bir kimyasal depolanması söz konusu değildir.

- Ozon çok çabul olarak oksijene indirgenir ve arıtılmış su veya atıksuyun oksijen konsantrasyonu artar, bundan dolayı bakiye ozonu uzaklaştırmak gerekmez.

Dezavantajları;

- Çok iyi bir dezenfektan olan ozon kararlı olmadığı için hızlı bir şekilde oksijene bozunma eğilimindedir. İçme suyu dezenfeksiyonunda ozon, suda bakiye bırakmadığı için son klorlamaya ihtiyaç gösterir.

- Ozon direk reaksiyonlarında seçici olduğu için bazı organiklerin giderilmesi için çok uzun süreler ve konsantrasyonlara ihtiyaç gösterir.

- Ozon direk olarak halojenli bileşikler üretmez, ancak ortamda brom iyonları varsa bromlu organik bileşikler üretir.

- Ozon tek başına bir arıtma prosesi değildir. Arıtma proseslerinde ancak bir adım olarak kullanılabilir.

- Ozon, diğer bazı oksidasyon proseslerine göre pahalı bir sistemdir.

- Ozonatör ve temas tanklarının ilk yatırım maliyetleri ve ozonlama prosesinin işletme maliyeti yüksektir.

### **2.3 UV ile Dezenfeksiyon**

Klorlama işleminin trihalometan ve haloasetik asitler gibi kanser yapıcı DYÜ'lerin oluşumuna sebep olduğu ve bazı tek hücrelilere karşı tesir gösterememesi alternatif dezenfeksiyon yöntemlerine gidilmesi sonucunu doğurmuştur. Bu alternatif yöntemlerden bir diğeri de UV ışınları ile dezenfeksiyondur. UV, cıva buharlı lamba tarafından yayılan ve kimyasal kalıntı bırakmayan fiziksel bir dezenfeksiyon yöntemidir (Silva 2013).

Elektromanyetik spektrumun UV bölgesi, X-ışınları ve görünür ışık arasındaki bölgede yer almaktadır (Şekil 3.15). UV spektrumu dört kısımdan oluşur:

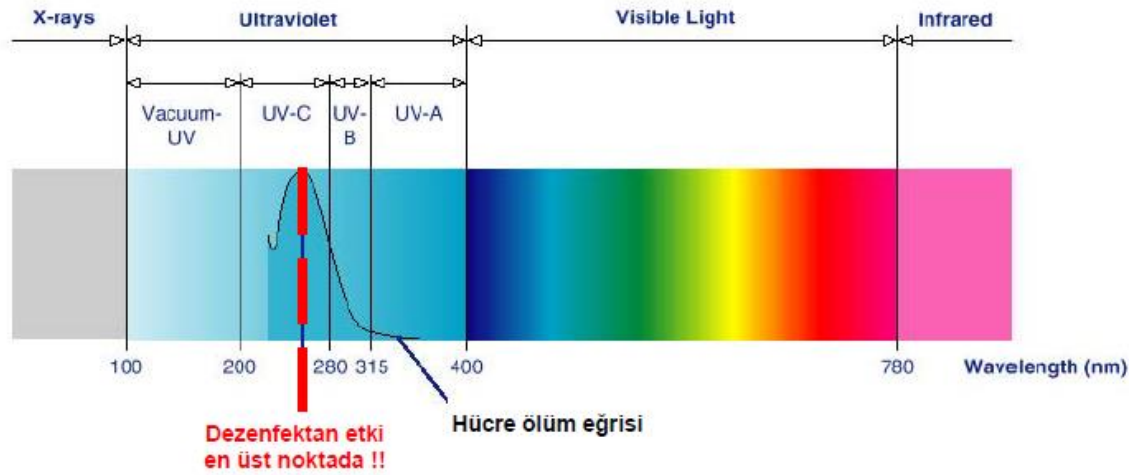
Vakum UV: 100-200 nm aralığındaki dalgaboyları

UV-C: 200 - 280 nm aralığındaki dalgaboyları

UV-B: 280 - 315 nm aralığındaki dalgaboyları

UV-A: 315 - 400 nm aralığındaki dalgaboyları

UV dezenfeksiyonu, UV-C ve UV-B ışınlarının germisidal (mikroorganizma öldürücü) etkisi sayesinde gerçekleşmektedir. UV-A ışınının germisidal etkisi, UV-C ve UV-B' ye göre daha azdır ve bir dezenfektan olarak UV-A ışınının etkili olabilmesi için uzun temas süreleri gerekmektedir. Vakum-UV ise etkili dezenfeksiyon sağlamasına rağmen pratik değildir. Çünkü su içinde kısa mesafede kaybolur (USEPA 2006).



**Şekil. 2.15** UV Işınları Dezenfektan Etkisi (Kaynak: Altan, 2009)

UV radyasyonunun canlı hücreler üzerindeki en olumsuz etkileri 280 nm ile 240 nm arası dalga boyunda meydana gelmektedir. Dolayısıyla, en güçlü mikroorganizma öldürücü (germisidal) etki UV-C bandındaki radyasyon tarafından sağlanmaktadır (Ateşli 2006).

Güneş ışığından gelen UV ışınlarının bakteriler üzerindeki etkileri ilk defa 1870'li yıllarda fark edilmiştir. Civa buharlı lambaların geliştirilmesiyle, 1910' lu yıllarda UV teknolojisinin temelleri atılmıştır. UV ışını ilk defa bu yüzyılın başlarında Kentucky' de kullanılmıştır. Teknolojik gelişmelerle birlikte bu dezenfeksiyon alternatifi özellikle Avrupa' da olmak üzere tüm dünyada daha popüler hale gelmiştir (Alkan 2005).

Ultraviyole radyasyonunun elde edilmesinde kullanılan lambalar; düşük basınçlı civa

lambaları, düşük basınçlı yüksek çıkışlı civa lambaları, orta basınçlı civa lambaları, metal halojen lambalar, Xenon lambaları, LED lambalar, excimer lambalar ve UV lazeridir. İçme suyu dezenfeksiyonunda bunlardan ilk üç tanesi yaygın olarak kullanılmaktadır (USEPA 2006). DNA absorpsiyonunun maksimum olduğu dalga boyuna (260 nm) yakın emisyon verdiklerinden (254 nm) düşük basınçlı civa lambaları germisidal lamba olarak adlandırılırlar (Bolton 2001).

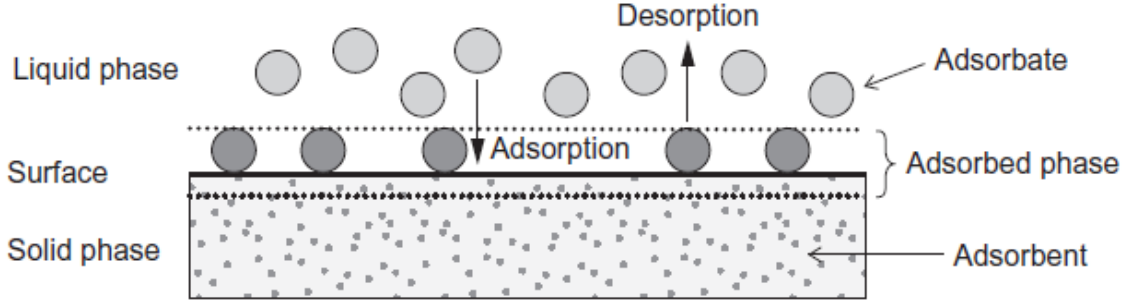
Dezenfeksiyon amacıyla kullanılan UV reaktörleri kapalı kap ve açık kanal tipi olmak üzere iki tiptedir. İçme suyu uygulamalarında kapalı kap tipi UV reaktörleri tercih edilmektedir. Bu tip reaktörlerde havadan gelecek materyallerle kirlenme minimum seviyededir, kullanıcı UV ışımına maruz kalmaz ve donanım kolaylığına sahiptir. Dakikada 600 galon akış hızına sahip olabilen bu reaktörler, bakteri ve virüs inaktivasyonu için gerekli UV dozunu sağlayabilirken protozoa sistleri için gerekli dozu sağlayamayabilir. Bu nedenle dozu arttırmak için hem lamba sayısını hem de temas süresi artırılmalıdır. Kapalı kap UV reaktörlerinin dizaynında dispersiyon, türbülans, etkin hacim, bekleme süresi ve akış hızı gibi hidrolik dizayn parametreleri önem taşımaktadır (Ateşli 2006).

## **2.4 Adsorpsiyon**

İçme suları genellikle kayda değer miktarda organik kirletici içermektedirler. Daha önce de bahsedildiği gibi bu kirleticiler toksik özellik taşıyabilmektedirler. Toksik özellik taşımayan kirleticiler de yine tat ve koku problemlerine yol açtıkları için istenmemektedirler (Adsorption Design for waste water treatment). Bu maddelerin su arıtım kısmında anlatılan koagülasyon, çöktürme, filtreleme gibi geleneksel fizikokimyasal yöntemler kullanılarak sudan tamamıyla ayrılması mümkün olmamaktadır. Bu yüzden, suların adsorpsiyon yöntemi ile saflaştırılması yoluna gidilmektedir (Worch, 2012).

Adsorpsiyon maddeleri akışkanlardan (gazlar ya da sıvılar) ayırmak için yaygın olarak kullanılan bir faz transfer olayıdır. Ayrıca, adsorpsiyon doğada kendiliğinden de gerçekleşebilmektedir. En genel tanımı ile adsorpsiyon, bir akışkanın içerisindeki kimyasal bileşikler sıvı ya da katı bir yüzeye aktarmadır. Özellikle, su arıtma işlemlerinde adsorpsiyonun birden çok çözünen maddenin giderimi için efektif bir işlem olduğu kanıtlanmıştır. Bu durumda, molekül veya iyonlar akuatik solüsyondan adsorpsiyon yolu ile katı bir yüzeye aktarılmaktadır (Worch, 2012).

Katı yüzeyler, spesifik elektronik ve konumsal özellikleri sayesinde ilgili akuatik faz içerisinde çözünen maddeler ile etkileşime girme kabiliyeti olan enerji bakımından zengin, aktif bölgeler ile karakterize edilmektedir. Şekil 'da görüldüğü gibi, adsorpsiyon olayına yüzey sağlayan katı materyaller adsorban, adsorplanan türler ise adsorbat olarak adlandırılır. Sıvı fazın özelliklerini değiştirerek (örneğin; konsantrasyon, pH, sıcaklık) adsorplanan türler yüzeyden salınıp, sıvı faza geri transfer edilebilir. Bu ters yöndeki proses ise desorpsiyon olarak adlandırılır.



**Şekil 2.16** Adsorpsiyonun temel terimleri (Kaynak: Worch, 2012)

Adsorpsiyon, Adsorbent yüzeyindeki kuvvetlerin doğasına göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki kısımda sınıflandırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arasındaki zayıf çekim veya Van der Waals kuvvetleri ile karakterize edilir ve tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorplanan moleküller katı yüzeyde bir katman oluşturur. Kimyasal bağların oluşumunda olduğu gibi belirli bir dereceye kadar elektron transferi ve paylaşımı ile ilgilidir. Kimyasal adsorpsiyondaki kuvvetler, fiziksel adsorpsiyona göre çok daha kuvvetlidir, dolayısıyla nadiren tersinir davranış gösterir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbanın yüzeye tek katmanlı tutunması ile sınırlı iken, fiziksel adsorpsiyonda daha çok, çok katmanlı tutunma gözlenmektedir (Karge ve Weitkamp 2008, Weber, 1972).

Adsorpsiyon aktif odunkömürü, sentetik reçineler ve su saflaştırma gibi bir çok kimyasal, fiziksel ve biyolojik sistem ile endüstriyel alanlarda uygulanmaktadır. Özellikle renk giderimi işlemi adsorpsiyon uygulanarak, ihmal edilebilir miktardaki kütle kayıpları ile etkin bir biçimde gerçekleştirilebilir. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğu için, kullanılan adsorbanların yüzey alanı büyük önem taşımaktadır. (Weber 1972, İlhan 2010)

Su arıtımında kullanılan adsorbentler doğal kaynaklı ve endüstriyel bir üretim veya aktivasyon prosesi sonucunda elde edilen adsorbantlar olmak üzere ikiye ayrılır. Tipik doğal adsorbentler, kil, doğal zeolitler, oksitler ya da biyopolimerlerdir. İşlenmiş adsorbentler ise



karbonlu, polimerik, oksidik adsorbentler ve moleküler zeolit elekleri olarak sınıflandırılabilir. İşlenmiş adsorbentler geniş yüzey alanları ile yüksek gözenekliliğe sahip materyallerdir. Tipik yüzey alanları 102 ile 103 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir (Worch 2012). Bu geniş yüzey alanı gözenekler ve gözenek çeperlerinden kaynaklanmaktadır. Birim kütle miktarına geniş yüzey alanı sağladıkları için en yaygın endüstriyel adsorbentler aktif karbon, silika jel ve alumina'dır (İlhan, 2010).

Özellikle aktif karbon uygulanarak yapılan su arıtma işlemlerinde, adsorpsiyon işleminin karakteristiğini tanımlamada en çok kullanılan izotermler Langmuir ve Freundlich izotermleridir.

#### 2.4.1 Langmuir İzotermi:

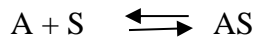
Langmuir tarafından 1918 yılında öne sürülen bu izoterm adsorbat-adsorban sistemlerinde, adsorbat yüzeyinin kaplanması tek bir moleküler katmanla sınırlı olduğu durumları açıklamada kullanılır. Bu da çoğunlukla kimyasal tutunma olaylarına tekabül eder (Crittenden ve Thomas, 1998). Langmuir izotermi oransal temelli bir izotermdir. Langmuir izotermi akuatik solüsyonların adsorplanmasını açıklamaya genellikle uygun değildir. Langmuir izotermi için üç tane varsayım yapılmaktadır. Bunlar;

Adsorban madde adsorbent yüzey tarafından kuvvetli bir çekime maruz kalır

Adsorbent yüzeyi, çözünen moleküllerin bağlanabildiği belirli sayıda bölgeler içermektedir.

Adsorpsiyon olayı, moleküllerin tek katmanlı tutunması ile gerçekleşmektedir.

Tek katmanlı adsorpsiyonun kimyasal reaksiyon eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.



Burada AS, yüzeydeki belirli bölgeye (S) tutunmuş çözünen maddeyi (A) simgelemektedir.

$$C_e/q_e = 1/(Q^o * b) + 1/Q^o \quad C_e \quad (\text{Kılıç ve ark, 2009})$$

Bu eşitlikte;

$q_e$  :  $(C_o - C_e) / W$  eşitliğini,

$W$  : adsorbent madde derişimini (g / L)

$C_o$  : Giriş çözünmüş madde derişimini (mg / L)

$C_e$  : Çıkış çözünmüş madde derişimini (mg / L)

$Q_o$  : Adsorplama kapasite değerini (mg / g )

GAC)

$b$  : Langmuir adsorplama sabitini

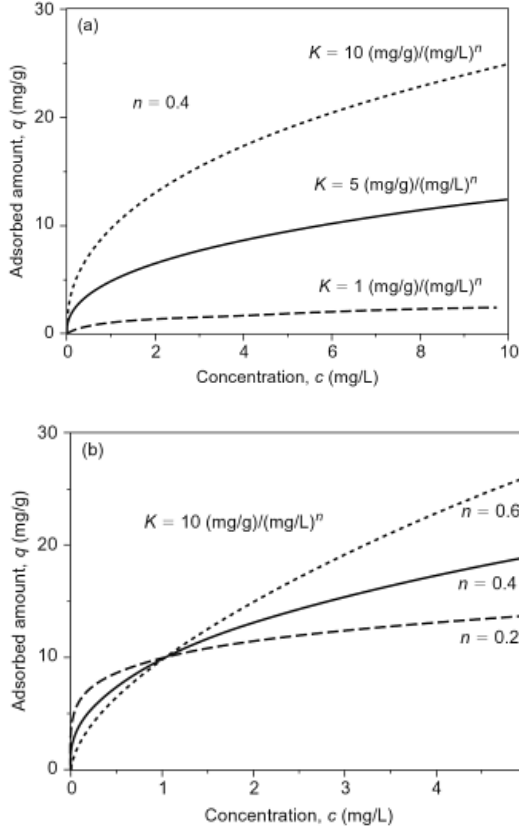
ifade etmektedir.

#### **2.4.2 Freundlich İzotermi:**

Freundlich izotermi adsorbent/adsorban ilişkisini açıklayan en yaygın lineer olmayan izotermdir. Bu izoterm empirik sonuçlara dayalıdır ve düşük ve orta düzeyde çözünmüş madde miktarı içeren çözeltilerin yüzeye tutunmasını açıklar. Freundlich izotermi akuatik solüsyonların, özellikle de aktif karbon yüzeyine olan, adsorpsiyonunu açıklamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Worch, 2012).

Freundlich izoterminin denklemleri aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$q = K.C.exp (1/n)$  ; burada  $K$  ve  $n$  Freundlich sabitleridir.  $K$  değeri adsorpsiyon işleminin kuvvetini belirtmektedir.  $K$  değeri arttıkça, kullanılan adsorbent miktarı artmaktadır.  $n$  değeri ise adsorbent yüzeyinin enerjetik heterojenliğini anlatır ve izotermin eğriliğini belirler.  $n=1$  olduğu durumlarda izoterm lineerdir.  $n<1$  olduğu durumlarda düşük konsantrasyonlarda yüksek adsorbent yüklemesi ifade edilir ve istenen durumdur.  $n>1$  olduğu durumlar ise adsorpsiyon işleminde tercih edilmeyen durumlardır.



Şekil 2.17. (a)  $K$  ve (b)  $n$  Freundlich izoterm parametrelerinin izotermiň şekline etkisi (Kaynak: Worch, 2012).

### 2.4.3 Aktif Karbon:

Aktif karbon düşük konsantrasyonlardaki organik maddeleri bile kuvvetli bir çekim gücüne sahip olduğu için kendine bağlayabilme yetisine sahiptir. Bu yüzden, atık suların ve içme sularının arıtılıp, saflaştırılmasında sıkça tercih edilmektedir (Adsorption Design for waste water treatment).

Tüm organik materyaller içeriklerinde sabit bir karbon miktarı taşımaktadırlar. Aktif karbon bu karbon içerikli maddelerin fiziksel veya kimyasal olarak aktive edilmesi ile edilen kristal yapılı ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olan malzemelerdir. Aktif karbonun mikro gözenekli yapısı, onun yüzey alanını artırmakta ve transport ve absorpsiyon prosesleri için ideal bir materyal haline getirmektedir. Aktif karbon genel olarak kömür, hindistan cevizi kabuğu, odun ve petrol bazlı atıklardan üretilmektedir (Strand 2001, Cameron Carbon Inc. 2006).

Aktif karbonun fiziksel üretim metodu, genellikle iki aşamadan oluşan ısıl işlemi kapsamaktadır. Birinci aşamada, karbonizasyon ya da piroliz olarak nitelenen, öncül maddenin

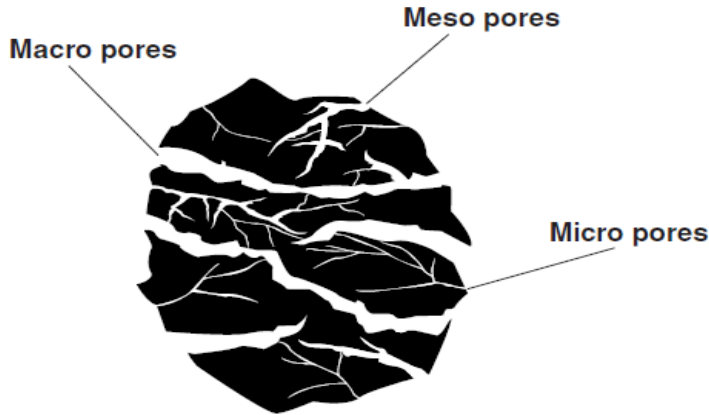
600-900 °C’de oksijensiz ortamda yakılması ve içeriğindeki hidrojen ve oksijen gibi elementlerin elimine edilerek, latent gözenek yapısındaki karbon iskeletinin oluşturulması gerçekleştirilmektedir. İkinci aşamada ise birinci aşama sonucu elde edilen kömürsü yapının kontrollü oksidasyonu veya gazifikasyonu gerçekleştirilmektedir. Oksidasyon, malzemenin gözenek hacmini ve dolayısı ile yüzey alanını artırmaktadır. Aktif karbonun tipik bir fiziksel üretim metodu, ham maddenin ağırlığına bağlı olarak yaklaşık % 30-35 gibi bir verim üretmektedir.

Kimyasal üretim metodunda, hammadde kimyasal bir ajan ile ıslatılıp 450-700 ° C’ a ısıtılır. Bu kimyasal ajanlar fosforik asit, potasyum hidroksit veya kalsiyum klorür gibi asit, baz ve tuzlar olabilmektedir. Kimyasal aktivasyon zift ve yan ürünlerin oluşumunu düşürüp, karbon verimini artırır (Martinez ve ark 2003, wikipedia.com).

İdeal bir aktif karbon gram yüzeyindeki gözenekler 0.2-1.0 cm<sup>3</sup> civarında, yüzey alanı ise 400-1000 m<sup>2</sup> aralığında değişmektedir. Bununla birlikte, özel amaçlı üretimlerde bu değerler artırılabilir. Aktif karbonun gözenek yapısı IUPAC tarafından üç sınıfa ayrılmıştır.

Bunlar;

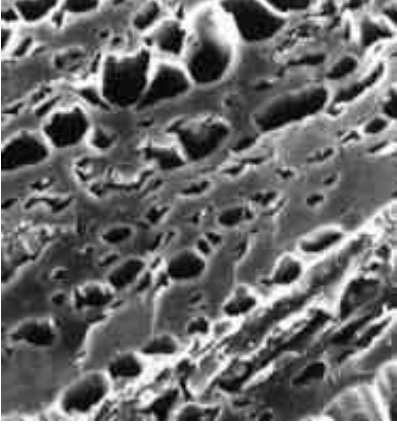
- Yarıçapı 1 nm’den küçük olan mikro gözenekler
- Yarıçapı 1 ila 25 nm arasında değişen mezo gözenekler
- Yarıçapı 25 nm’den büyük olan makro gözenekler’dir (Küçükgül, 2004).



**Şekil 2.18.** Aktif karbonun gözenekli yapısı (Kaynak: Strand, 2001)

Geniş bir yüzey alanına sahip olmasına rağmen, aktif karbona adsorpsiyon özelliğini kazandıran yapılar mikro ve mezo gözeneklerdir. Adsorpsiyon seçiciliği, ayrımı yapılacak maddenin şekli ve tane boyutuna bağlı olarak sınırlıdır. Ayrırma işlemleri için gözenek yapısı çok önemlidir ve genel olarak dar gözenek yapısına sahip aktif karbon tercih edilmektedir. Aktif karbonun, sıvı faz uygulamalarının çoğu renkli yapılar ya da hüyük maddeler gibi yüksek molekül

ağırlığındaki maddelerin adsorpsiyonunu içerir. Boyutlarından dolayı bu maddeler mikro gözeneklere giremez. Bunun için, fazla miktarda mezo gözenekli karbonlar gerekir ve yüksek miktarda toplam yüzey alanına sahip (mikro gözenekli) karbonlar kullanılmaz. İdeal olarak, karbon, adsorplanacak molekülün boyutundan biraz daha büyük boyutta olan çok fazla sayıda gözeneklere sahip olmalıdır.



**Şekil 2.19.** Aktif karbonun gözenek yapısının Elektron mikroskobu görüntüsü (Kaynak: Küçükgül, 2004)

Piyasada bulunan ticari aktif karbonlar pellet, granüler ve toz olarak değişik fiziksel karakteristiklerde üretilmektedirler.

PAC (Toz Aktif Karbon): Baskın olarak 0.18 mm (US. 45 mesh)'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Dolayısı ile yüksek yüzey/hacim oranına ve kısa difüzyon mesafesine sahiptir. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır (Küçükgül 2004).

Pellet AC (Pellet Aktif Karbon): Pellet yapıdaki aktif karbon, toz halindeki aktif karbonun bir bağlayıcı kullanarak basınç altında silindirik yapılara sıkıştırılması ile oluşturulan 0.8-5 mm çapındaki aktif karbondur. Az miktarda basınç düşümü sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı koku giderimi gibi başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Dinesh 2011, Küçükgül 2004).

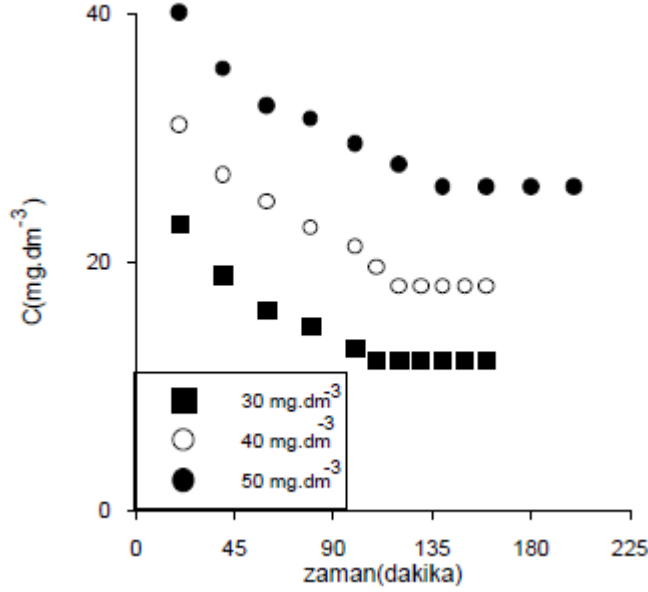
GAC (Granüler Aktif Karbon): 0.2-5 mm boyutlarında düzensiz şekillere sahip partiküllerdir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçükgül 2004).



**Şekil 2.20 .** Granüler (solda), Pellet aktif karbon (sağda) ve toz aktif karbon (altta)  
(Kaynak: Anonim)

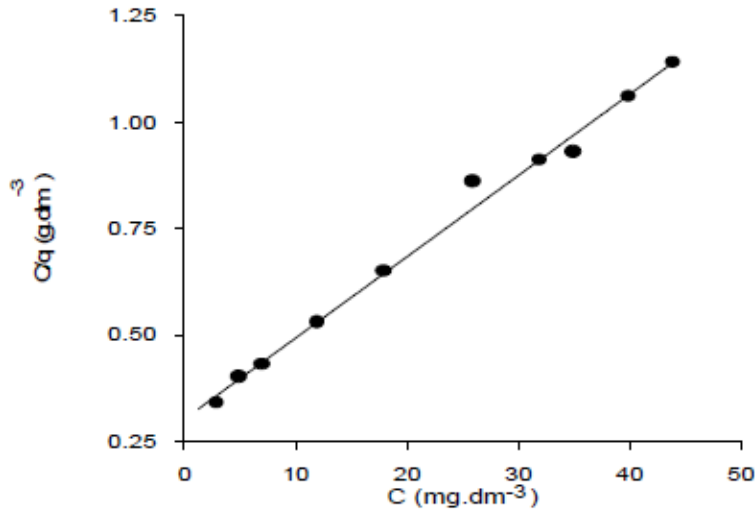
Mahramanlıoğlu ve ekibi, yurüttükleri çalışmada Hümik asitlerin aktif karbon tarafından adsorpsiyonunu incelemişlerdir (Mahramanlıoğlu ve ark, 2007). Kullanılan adsorbanlar fiziksel aktivasyon yolu ile hazırlanmıştır. Adsorban maddeler ağaç kömürlerinin elekten geçirilerek kurutulup, elde edilen kuru kömürün önce N<sub>2</sub> gazı ortamında 600 °C'ye daha sonra ise CO<sub>2</sub> akımı altında 850° C'ye ısıtılması ile hazırlanmıştır. Elde edilen madde distile su ile yıkanıp kurutulup tekrar elekten geirilmış ve son haline getirilmıştir. Bu bağlamda deneyler, 30, 40 ve 50 mg.dm<sup>-3</sup> başlangıç konsantrasyonlarındaki hümik asit çözeltilerin adsorbanla dengeye gelme zamanlarının tespiti için belirli hacim ve değişik konsantrasyonlardaki çözeltiler adsorbanla termostatlı bir çalkalayıcıda çalkalanmış ve belirli aralıklarla numuneler alınarak spektrofotometre yardımı ile denge değerleri ölçülmüştür. Buna göre 30, 40 ve 50 mg.dm<sup>-3</sup> konsantrasyonlarındaki numuneler sırasıyla 110, 120 ve 140 dakikada dengeye gelmiştir ( Şekil 2.21). Langmuir ve Freundlich izotermeleri ise, aynı numunelerin dengeye gelme sürelerinden 30 dakika daha uzun süre alkalanmasından elde edilen denge değerleri kullanılarak çizilmiştir. Daha sonra, değerik

sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50 °C) belli bir konsantrasyon için denge değerleri elde edilmiş ve bu değerler kullanılarak dağılım katsayısı (K) değerleri hesaplanmıştır. Bulunan K değerleri kullanılarak  $\Delta H_0$ ,  $\Delta S_0$  ve  $\Delta G_0$  değerleri hesaplanmıştır.



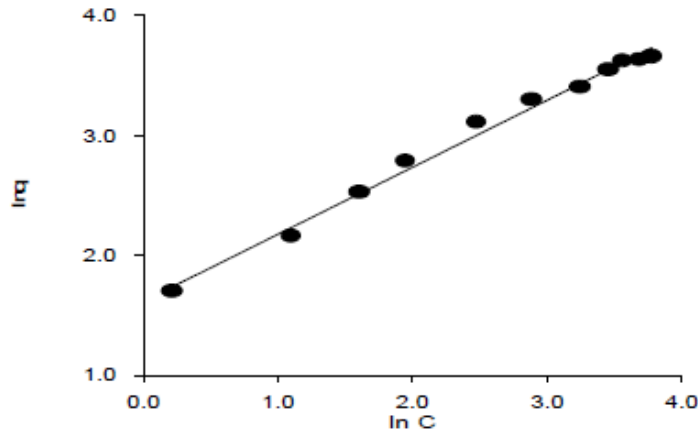
Şekil 2.21. Hümik asit adsorpsiyonunun dengeye gelme süreleri

Şekil 2.21’de çözelti fazındaki hümik asidin denge konsantrasyonunun solid adsorban fazındaki hümik asit konsantrasyonuna oranının ( $C/q$ ),  $C$  çözelti fazındaki hümik asidin denge konsantrasyonuna göre çizilen Langmuir izoterm grafiğinden, B.A.F.faktörü 0.33 olarak bulunmuştur. B.A.F.değeri 1’den ne kadar küçükse adsorpsiyonun o kadar iyi olduğu kabul edilir. Bulunan değer adsorpsiyon prosesinin verimli olduğunu göstermektedir



**Şekil 2.22.** Hümik asit adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.

Katı adsorban fazındaki hümik asit konsantrasyonunun ( $q$ ),  $C$  çözelti fazındaki hümik asidin denge konsantrasyonuna göre  $\ln$  tabanında çizilen grafiğinden Freundlich izotermi elde edilmiştir (Şekil 2.23). Freundlich izoterminde kullanılan  $k$  değeri adsorbanın kapasitesi hakkında bilgi vermektedir.  $k$  değerinin mümkün olduğu kadar büyük olması istenmektedir. Bu çalışmada bulunan  $k$  değeri  $5.05$ 'tir. Bu da kullanılan aktif karbonun verimli olduğunu göstermektedir.



**Şekil 2.23.** Hümik asit adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.



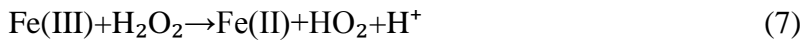
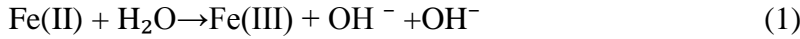
## 2.5 Fenton Prosesi

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama özellikleri sebebi ile yaygın kabul görmektedir. Ek olarak çevrede OH<sup>•</sup> aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon Fe<sup>+2</sup>'nin OH<sup>•</sup> meydana getirmek üzere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonudur. (Akbal ve Balkaya 2002)



Fenton prosesi ilk olarak, 1894 yılında, tartarik asidi hidroksi maleik aside okside etmek için hidrojen peroksidi demir tuzları ile karıştırarak kullanan Fenton tarafından ortaya konmuştur. Hidrojen peroksidin demir katalizörlüğünde bozunması ile hidroksil radikallerinin oluşumu 1934 yılında Haber ve Weiss tarafından da önerilmiş (Ikehata ve Gamal El-Din 2006, Burbano ve diğ. 2005) ve daha sonraları başka araştırmacılar tarafından da uygulanmıştır (Kestioğlu ve diğ., 2005, Yonar ve diğ. 2005, Akal Solmaz ve diğ. 2006, 2007, Üstün ve Akal Solmaz 2006, Üstün ve diğ. 2007).

En önemli Fenton reaksiyonlarından birkaçı aşağıda verilmiştir. (Burbano ve diğ. 2005, 2008)



Fenton reaktifi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Fe(II)) ve Fenton-like reaktifi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Fe(III)) olarak ta adlandırılan hidrojen peroksit ve demir tuzları karışımı; Fenton prosesinde hidroksil radikallerinin oluşumu ile birçok kompleks reaksiyon zincirini başlatmaktadır (Neyens ve Baeyens 2003).

OH radikali üretiminde ve reaksiyon süresince tüketiminde bu parametreler arasındaki karşılıklı ilişkileri anlamak önemlidir.

### 2.5.1. pH etkisi

pH değeri OH radikallerinin oluşumuna ve bu da oksidasyon verimine etki etmektedir.  $H_2O_2$  in ayrışması için  $H^+$  iyonları gerekir. Dolayısıyla, maksimum miktarda OH radikali oluşumu ancak asidik bir ortamda gerçekleşir (Neyens ve Baeyens 2003). pH değeri 1-2 iken oluşan OH radikalleri,  $H^+$  iyonları tarafından kullanılmakta, pH değeri arttıkça da OH radikallerinin oksidasyon potansiyeli azalmaktadır. (Tamimi ve diğ 2008)

Ayrıca yüksek pH değerlerinde ( $pH > 4$ ) demir iyonları kimyasal koagülasyon etkisiyle demirhidroksil iyonları olarak çökelme eğilimindedir ve ortamda oluşan çamurun sistemden uzaklaştırılması gerekir (Derbalah ve diğ. 2004).

Fenton reaksiyonlarında maksimum degradasyon verimi için belirlenen optimum pH değeri 2-4 aralığında olup, çoğunlukla pH 3 civarındadır.

### 2.5.2. $H_2O_2$ etkisi

Başlangıçtaki  $H_2O_2$  miktarı OH radikallerinin oluşumuna etki etmektedir.  $H_2O_2$  miktarı arttıkça, ilave üretilen OH radikalleri nedeni ile verim de artmaktadır (Tamimi ve diğ. 2008). Ancak optimum miktardan daha fazla ortamda bulunan  $H_2O_2$ , OH radikalleri ile reaksiyona girerek çok daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olan  $HO_2$  radikallerinin oluşmasına sebep olur. OH radikallerinin,  $H_2O_2$  tarafından tüketildiği bu durumda oksidasyon verimi azalır (Neyens ve Baeyens 2003, Derbalah ve diğ. 2004, Tamimi ve diğ. 2008).

### 2.5.3. Demir iyonu ( $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ ) etkisi

Demir iyonları,  $H_2O_2$  üzerinde katalitik ayrıştırma etkisine sahiptir. (Tamimi ve diğ. 2008) Fenton reaksiyonunda katalist olarak kullanılan demir iyonunun ( $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ ) değeri ve başlangıçtaki miktarı,  $H_2O_2$  ile reaksiyonu neticesinde oluşan OH radikalleri miktarına etki etmesi nedeni ile önemlidir.

$Fe^{+2}$  iyonu kullanılarak gerçekleştirilen fenton reaksiyonunda,  $Fe^{+3}$  iyonu kullanılarak gerçekleştirilen fenton-like reaksiyonuna nazaran, OH radikallerinin oluşumu daha hızlı, miktarı daha fazla, verimi daha yüksek ve reaksiyon süresi daha kısadır. (Pignatello 1992) . Fenton

reaksiyonunda  $Fe^{+z}$  iyonu doğrudan  $H_2O_2$  ile reaksiyona girerek OH radikallerini oluşturur. Fenton-like reaksiyonunda ise  $Fe^{+3}$  iyonu önce  $Fe^{+z}$  iyonuna indirgenir, bu nedenle OH radikallerinin oluşumu daha yavaştır.

Fenton reaksiyonunda  $Fe^{+z}$  iyonu hızlıca  $Fe^{+3}$  iyonuna dönüşür. Bu reaksiyon hızlı ve en fazla giderimin gerçekleştiği aşamadır. Bu aşamada  $H_2O_2$  hızlıca tüketilir ve daha sonraki reaksiyon kademesinde  $Fe^{+3}$  iyonları ile  $H_2O_2$  nin ayrışması yavaşlar.  $Fe^{+3}$  iyonunun azalımı,  $Fe^{+z}$  iyonunun azalımından daha düşüktür ve bu degradasyon hızını belirleyen adımdır. (Neyens ve Baeyens 2003)

Fenton reaksiyonu ( $Fe^{+z}/H_2O_2$ ) reaksiyonuna dönüşür (Pignatello 1992, Doong ve Chang 1998, Neyens ve Baeyens 2003).

Başlangıçtaki demir iyonu miktarı arttıkça, ilave üretilen OH radikalleri nedeni ile verim de artmaktadır. Ancak ortamda optimum miktardan daha fazla demir iyonu ( $Fe^{+z}$  veya  $Fe^{+3}$ ) olması durumunda, fenton ya da fenton-like reaksiyonlarından gelen çok fazla miktardaki  $Fe^{+3}$  iyonu, asidik ortamda kolaylıkla  $Fe(OH)^{+z}$  formuna geçerek demirhidroksil çamuru oluşumuna neden olur. (Debalah ve diğ. 2004, Tamimi ve diğ. 2008) Ortamda optimum miktardan daha az demir iyonu olması durumunda ise demir iyonunun hızlıca tüketilmesi nedeni ile  $H_2O_2$ 'nin ayrışması durur ve verim azalır.

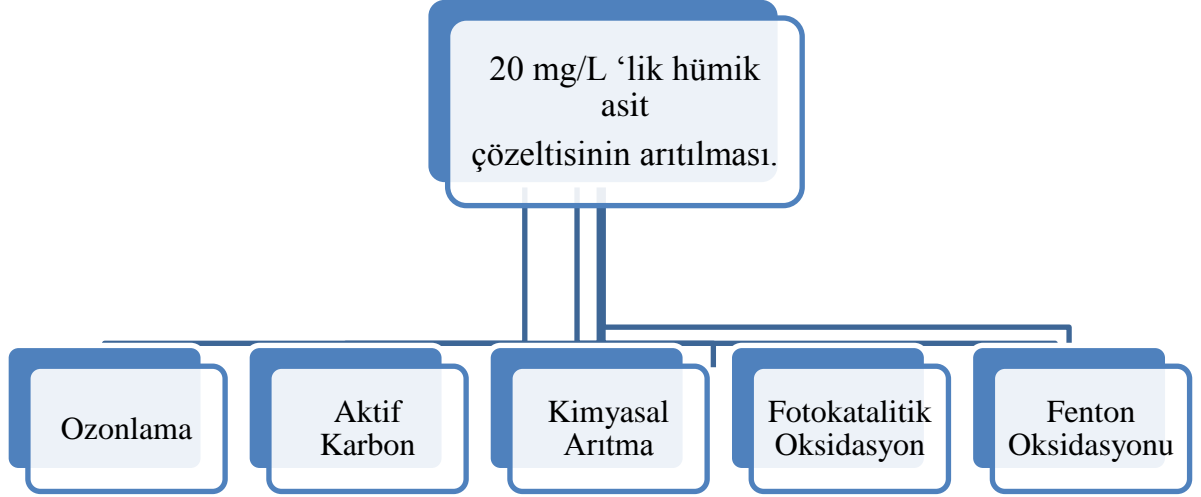
#### **2.5.4. $Fe/H_2O_2$ oranının etkisi**

Başlangıçtaki  $Fe/H_2O_2$  oranı reaksiyon süresi açısından önemlidir. Başlangıçta demir iyonu miktarına nazaran  $H_2O_2$  miktarı az ise reaksiyon hızlıdır ve reaksiyon süresi kısadır.(Tamimi ve diğ. 2008) Çünkü oluşan OH radikalleri, reaksiyon hızının daha fazla olması nedeni ile öncelikle  $Fe^{+z}$  iyonu ile reaksiyona girer,  $H_2O_2$  ile girmez (Neyens ve Baeyens 2003). Başlangıçta demir iyonu miktarına nazaran  $H_2O_2$  miktarı fazla ise reaksiyon yavaştır ve reaksiyon süresi uzar.(Tamimi ve diğ. 2008) Çünkü  $Fe^{+z}$  iyonu hızlıca  $Fe^{+3}$  iyonuna indirgenir ve bundan sonraki  $Fe^{+3}$  iyonunun zincir reaksiyonları ile  $H_2O_2$  nin ayrışması yavaşlar (Neyens ve Baeyens 2003).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 Deneysel Düzenek Planı

Laboratuvar koşullarında hazırlanan 20 mg/L'lik stok humik asit solüsyonunun çeşitli yöntemlerle ve farklı pH değerlerinde giderilme çalışılmıştır. Yöntemler, ekipmanlar ve deneylerde kullanılan kimyasallar belirtilmiştir. Şekil 3.1.'de deneysel plan görsel olarak verilmiştir.



Şekil 3.1 Deneysel Plan

#### 3.2 Humik Asit Çözeltisinin Hazırlanması

Öncelikle stok humik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Bu işlem için 1000 mg humik asit hassas terazide tartılmış ve 1 litre 0.1M NaOH çözeltisi içinde içinde çözülmüştür. Daha sonra hazırlanan bu çözelti 0.45 mikron filtre kağıdından süzülerek karanlıkta ve 2-8°C 'de saklanmıştır.



Şekil 3.2 1000 mg/L'lik stok humik asit çözeltisinin 0.45 mikron filtreden süzülmesi işlemi.

Deneylere başlamadan önce oda ısısına getirilen stok çözelti, 20 mg/L derişimine seyreltilerek kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Seyreltik çözelti (20 mg/L) ve stok (1000 mg/L) çözelti.

### 3.2 Ozonla Oksidasyon Deneyi

Ozonlama düzeneği; ortam havası ile çalışan Degremont marka ozon jeneratörü, 4 L kapasiteli paslanmaz çelik silindirik ozon reaktörü, hava pompası ve yıkama şişelerinden oluşmaktadır (Şekil 4.4). 10 L/dakikalık kuru hava akım hızında ozon üretim kapasitesi 2 g/saattir. Ancak ortam havası ile üretilen ozon miktarı 1 g/saattir. Ozon gazının fazlası reaktörün üst kısmından çıkarak içlerinde 30 g/L'lik KI çözeltisinin bulunduğu yıkama şişelerine ulaşmaktadır. Bu çözeltinin sodyum tiyosülfat ile titrasyonu sonucu 0,1 N, 1 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'ün 2,4 mg ozona karşılık geldiği baz alınarak şişelerde tutulan ozon gazı miktarı ölçülmüştür. Bu durumda atıksu için kullanılan ozon şu şekilde hesaplanmıştır.

Kullanılan ozon= Uygulanan ozon – (Boş gaz+Kalıntı ozon)

Atıksuyun içinde kalan kalıntı ozon, ozonun su içindeki çözünürlüğünün çok az (0,1-0,3 mg/L) olması sebebiyle ihmal edilmiştir (Beltran, 2004).



Şekil 3.4 Deneylerde kullanılan ozonlama sistemi.

## Deneyin Yapılışı:

Yarı kesikli deney düzeneği ile 20 mg/L humik asit içerikli atıksuyun ozon ile oksidasyonu için aşağıdaki maddeler sırasıyla uygulanmıştır.

- 4 L'lik reaktör 20 mg/L derişimindeki 2 L humik asit çözeltisi ile doldurulur.
- Seri halde birbirine bağlanan 2 adet yıkama şişesine 30 g/L'lik KI (potasyum iyodür) çözeltisi doldurulur.
- Ozon jeneratörü üzerindeki akımölçer 10 L/dk akış hızına ayarlanır.
- Hava pompası çalıştırılır.
- Ozon jeneratörü açık konuma getirilir ve deney başlatılır.
- 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 dakikalarda numuneler alınır.
- Belirtilen sürelerde numune alma musluğu açılarak yaklaşık 5 ml numune bir şişeye alınır, etiketlenir ve UV 254 nm'de absorbans değerleri ölçülür.
- Yıkama şişelerinde tutulan ozon gazı miktarı Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titrasyon metodu kullanılarak Standart Metotlara göre ölçülür. (APHA 1992).

### 3.2.1 Ozon Hesaplama Yöntemi

20 mg/L derişimdeki humik asit çözeltisinin ozon ile reaksiyonuna sonucundaki hesaplamalar aşağıdaki gibidir.

Giriş akımındaki O<sub>3</sub> gazının miktarı, atıksuya temas etmeden önce jeneratörden gelen O<sub>3</sub> akım hızının geçirildiği yıkama şişesinden elde edilen ölçüm sonucu ile hesaplanır.

Giriş O<sub>3</sub> gazı miktarı: 0,1 N 1 ml Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,4 mg ozon (APHA 1992)

$$\text{Giriş Gaz Akımındaki Ozonun Konsantrasyonu} = \frac{\text{Giriş Ozon Miktarı (mg)}}{\sum \text{Gaz Hacmi (l)}}$$

### Uygulanan ΣO<sub>3</sub> Miktarı:

$$\text{Uygulanan } \Sigma \text{O}_3 \text{ Miktarı (mg O}_3\text{)} = \Sigma \text{O}_3 \text{ konsantrasyonu (mg O}_3\text{/l)} \times \Sigma \text{gaz hacmi (l)}$$

### **Harcanan O<sub>3</sub> İçin Verim Hesabı:**

Kalan  $\Sigma O_3$  (mg) = Yıkama Şişesi (mg)

Uygulanan  $\Sigma O_3$  (mg)

### **Harcanan Ozonun Verimi:**

$$\text{Harcanan } O_3 \text{ Yüzdesi (\%)} = \frac{\text{Uygulanan } \Sigma O_3 - \text{Kalan } \Sigma O_3}{\text{Uygulanan } \Sigma O_3}$$

### **Atıksuya Kullanılan O<sub>3</sub> Konsantrasyonu:**

$$\text{Kullanılan } O_3 \text{ Miktarı (mg)} = \text{Uygulanan } \Sigma O_3 - \text{Kalan } \Sigma O_3$$

Toplam Atıksu Hacmi, litre

$$\text{Atıksuya Kullanılan } O_3 \text{ Konsantrasyonu (mg/l)} = \frac{\text{Kullanılan } O_3 \text{ Miktarı (mg)}}{\text{Toplam Atıksu Hacmi (l)}}$$

### **Ozon Dozu:**

Toplam Kullanılan Titrant Miktarı (ml) = Yıkama Şişesi için Titrant Miktarı (ml)

$$\text{Ozon Dozu (mg/dk.)} = \frac{\Sigma \text{Kullanılan Titrant Miktarı (ml)} \times \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ Normalitesi} \times 24}{\text{Ozonlama Süresi (dk.)}}$$

### **3.2.2. Giriş gaz akımında bulunan ozon gazının belirlenmesi**

Ozon jeneratörünün ticari olarak verilen üretim kapasitesi oksijen tüpü ile 4 g/saat, kuru hava ile 2 g/saat'tir. Ortam havası ile üretilen ozon miktarı KI çözeltisinden ozon geçirmek suretiyle ölçülmüş ve 1 g/saat olarak bulunmuştur ve tüm deneylerde bu akıyla hesaplama yapılacaktır. Bu hesaplamalar ile giriş akımında ki ozon miktarının kontrolü yapılmış ve bu miktar ile atıksuya harcanan O<sub>3</sub> miktarının hesaplanmasına geçilmiştir.

### 3.3. Adsorpsion Çalışmaları

Adsorbsiyon çalışmaları kesikli olarak yürütülmüş ve adsorban madde olarak toz aktif karbon kullanılmıştır. Kullanılan toz aktif karbonun yüzey yükünün nötr olduğu pH değeri ( $pH_{ZCP}$ ) yaklaşık olarak 6.1'dir. Adsorbsiyon çalışmaları 4, 7 ve 10 olmak üzere 3 farklı pH değerinde yürütülmüştür. Deneyler sırasında izlenen yöntem aşağıdaki gibidir.

- 500 ml' lik erlen 20 mg/L derişiminde 250 ml humik asit çözeltisi ile doldurulur.
- 0,50 gram aktif karbon tartılarak çözeltiliye dikkatlice ilave edilir.
- pH metre ve gerekli çözeltiler kullanılarak çözeltilinin pH'ı istenen pH değerine ayarlanır.
- Çalkalayıcıda 250 devir/dakika hızında erlenler karıştırılır.
- Karıştırma sırasında sürekli pH ölçümü yapılır ve pH değerinin sabit kalması için gerekli ayarlamalar yapılır.
- 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 ve 90 dakikalarda çalkalayıcı durdurulur ve üst sulardan numuneler alınır.
- Alınan numuneler 0,45 µm filtreden süzülerek UV 254 nm'de absorpsiyon değerleri ölçülerek kayıtlandırılır.

### 3.4. Kimyasal Arıtmanın (jar test) Yürütülüşü

20 mg/L humik asit içerikli çözeltilinin kimyasal arıtma deneyi için beşli jar-test cihazı kullanılmıştır. Deneylerde koagülant madde olarak  $FeCl_3$  ve  $Al_2(SO_4)_3$  kimyasalları tercih edilmiştir. Bu çözeltiler %10'luk solüsyonlar halinde hazırlanmış ve pH ayarlanması içinde çeşitli normalitelerdeki NaOH ve  $H_2SO_4$  çözeltileri kullanılmıştır. Ayrıca yumaklaştırma işleminde %1'lik anyonik polielektrolit kullanılmıştır. Tüm numuneler için uygulanan jar testler sırasında izlenen basamaklar aşağıda sıralanmıştır.

- Öncelikle optimum pH değeri tespit edilmelidir. Bu işlem için 1 litrelik beherlerin içerisine 500 ml 20 mg/L humik asit içeren çözelti konulur.
- Beherlere seçilen koagülantlardan belirli bir miktar ilave edilir.
- Beherlerdeki 20 mg/L humik asit içerikli çözeltilerin pH'ları, çeşitli normalitelerde olan NaOH veya  $H_2SO_4$  çözeltileri yardımıyla 4, 5, 6, 7 ve 8 değerlerine ayarlanır.
- Numuneler, 2 dakika hızlı karıştırma işlemine (200 rpm) tabi tutulur.



- Daha sonra numuneler 15 dakika da yavaş karıştırma işlemine (40 rpm) tabi tutulurlar. Yavaş karıştırma sırasında %1'lik hazırlanan anyonik polielektrolit çözeltisinden 0.5 ml numunelere ilave edilir.
- Yavaş karıştırma işleminden sonra numuneler 30 dakika çökmeye bırakılır.
- Çökeltme işlemi sonrasında numunelerin üst sularından örnekler alınır.
- Örnekler 0.45 µm filtreden süzildükten sonra UV spektrofotometre cihazında 254 nm'de absorbans değerleri ölçülür ve optimum pH tespit edilmiş olur
- Optimum pH tespitinden sonra optimum dozun tespit edilmesi için yine beherlere 20 mg/L 'lik humik asit çözeltisi ilave edilir.
- Beherler değişen dozlarda FeCl<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ilave edilir.
- Bütün beherlerin pH değeri daha önce bulunan optimum pH değerine ayarlanır.
- Hızlı karıştırma, yavaş karıştırma ve çöktürme adımları tekrar edilir.
- Çökeltme işlemi sonunda numunelerin üst kısımlarından örnekler alınır, 0.45 µm filtreden süzülür ve absorbans değerleri ölçülür. Böylece optimum koagülan dozu da bulunmuş olur.

### 3.5. Fenton Oksidasyonu

20 mg/L humik asit içeren çözeltiliye Fenton prosesi uygulanmıştır. Bu proseste en uygun pH, en uygun demir dozu ve en uygun hidrojen peroksit dozları bulunmaya çalışılmıştır. Bu prosesin uygulama adımları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Öncelikle optimum pH tespit edilmelidir. Bu işlem için beş tane behere 20 mg/L humik asit içeren 300 ml çözelti konulur.
2. Numunelerin pH değerleri çeşitli normalitelerdeki NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak istenilen değerlere ayarlanır.
3. Beherlerin hepsine sabit miktarda FeSO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlanır.
4. Bu numuneler 5 dakika 120 rpm'de hızlı karıştırmaya, 60 dakika 30rpm'de yavaş karıştırmaya tabi tutulur.
5. Bu adımda demirin Fe(OH)<sub>3</sub> şeklinde çökmesi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin bozunarak O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüşmesi için pH 7-8'e getirilmiştir ve 1 saat çökmeye bırakılmıştır.
6. Üst sularından numune alınarak UV<sub>254</sub> ölçümleri yapılır ve optimum pH tespit edilmiş olur.

7. En uygun  $H_2O_2$  dozunun tespiti için beherlere yine 20 mg/L humik asit içeren 300 ml atıksu ilave edilir ve hepsinin pH değeri bir önceki adımda bulunan optimum pH değerine ayarlanır.
8. Beherlerin hepsine sabit miktarda  $FeSO_4$  dozlanır.
9. Bu adımda beherlere değişen miktarlarda hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ilave edilir.
10. 4, 5 ve 6. adımlar tekrar edilerek en uygun  $H_2O_2$  dozları tespit edilir.
11. En uygun demir dozunun tayini için beherlere 20 mg/L humik asit içeren 300 ml çözelti ilave edilir. Hepsinin pH değeri optimum pH'a ayarlanır ve hepsine bir önceki adımda bulunan optimum  $H_2O_2$  dozu ilave edilir.
12. Bu adımda beherlere değişen miktarlarda  $FeSO_4$  dozlanır.
13. 4, 5, 6. adımlar tekrar edilerek en uygun  $FeSO_4$  dozları da bulunur.

### 3.6. Fotokatalitik Oksidasyon

20 mg/L humik asit içerikli çözeltinin fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle arıtılması çalışmasında quarts 100 ml'lik beherler kullanılmıştır.

Kullanılan Titanyum Dioxide ( $TiO_2$ ) aldrich marka olup üretici kodu 718467-100mg, lot numarası 1MKBP34880V'dir.

Kullanılan UV A lambaları Hitachi marka olup detay özellikleri FL8BL-B, 8W'tur.

Kullanılan UV C lambaları Osram marka olup detay özellikleri puritech 8W-G5'tir.



**Şekil 4.5** Deneysel olarak kullanılan fotoreaktör.

Deneysel sırasında izlenen basamaklar aşağıda sıralanmıştır.

- Fotoreaktör kapalı konumda iken 16 adet 8 W'lık UV A lambası yuvalarına takılır.

- Quarts beherin içine 100 ml 20 mg/L derişiminde humik asit çözeltilisi konulur ve numune deneyler sırasında sürekli karıştırılır.
- Beher fotoreaktörde belirtilen yere yerleştirilerek kapak kapatılır ve fotoreaktör çalıştırılır.
- 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 ve 90. dakikalarda fotoreaktör kapatılır numuneler alınarak etiketlenir ve fotoreaktör hemen çalıştırılır.
- Alınan numuneler 0,45 µm filtreden süzülerek UV 254 nm'de absorbands değerleri ölçülerek kayıtlandırılır.

Yukarıda belirtilen işlemlerin aynısı UV A lambalarının yerine UV C lambaları takılarak tekrarlanır.

Diğer iki deney setlerinde yukarıda adım adım belirtilen basamakların öncesinde beherde bulunan humik asit çözeltilisine 30 mg TiO<sub>2</sub> eklenerek deneyler tekrar edilir.

### **3.7 Ölçüm ve Analiz**

Çalışmaların ölçülenmesi için kullanılacak UV dalga boyunun belirlenmesi için daha önce benzer konularda yapılmış çalışmalar incelenmiş, Shimadzu UV-1800 Spectrophotometer cihazı ile 190 nm ile 800 nm arasında taramalar yapılmış ve ölçüm için 254 nm dalga boyunun kullanılmasına karar verilmiştir.

Deneylerde kullanılan humik asit fluka marka olup, üretici kodu 53680, lot numarası 1102067'dir.

Deneyler sırasında pH ölçümleri Metrohm 780 marka pH metre kullanılarak yapılmıştır. İstenilen pH aralığına gelebilmek için çeşitli normalitelerdeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Absorbsiyon çalışmaları için Nüve marka çalkalayıcı kullanılmıştır.

Kullanılan terazilerin marka ve modeli: Metler Toledo XP205'dir.

Kullanılan çoklu karıştırıcının marka ve modeli: Variomag multipoint'tir.

Kullanılan bütün kimyasallar analitik safliktadır.

#### 4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Materyal ve yöntem kısmında belirtilen deneysel plan doğrultusunda humik asit çözeltisinin çeşitli yöntemlere ne ölçüde giderilebildiği incelenerek aşağıdaki deneysel sonuçlara ulaşılmıştır.

##### 4.1 Kimyasal Arıtma Sonuçları

Dördüncü bölümde anlatıldığı gibi öncelikle numunelerde optimum pH belirlenmiş, daha sonra bu pH'lardaki optimum koagülant dozu tespit edilmiştir. 20 mg/L'lik humik asit için elde edilen optimum pH verileri Çizelge 4.1'de verilmektedir.

**Çizelge 4.1** FeCl<sub>3</sub> için Optimum pH Sonuçları

pH	Koagülant FeCl <sub>3</sub> (mg/L)	Giriş Humik Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Humik Asit Giderim Verimi %
4	30	20	92
5	30	20	94
6	30	20	92
7	30	20	88
8	30	20	84

Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi humik asit giderim verimi yüzdesel olarak maksimum olması sebebi ile FeCl<sub>3</sub> için optimum pH 5 olarak tespit edilmiştir. Çizelge 4.2'de ise Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> için elde edilen optimum pH verileri derlenmiştir.

**Çizelge 4.2** Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> için Optimum pH Sonuçları

pH	Koagülant Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (mg/L)	Giriş Humik Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Humik Asit Giderim Verimi %
4	30	20	89
5	30	20	91
6	30	20	90
7	30	20	87
8	30	20	83

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> için de humik asit giderim verimi yüzdesel olarak maksimum olması sebebi ile optimum pH 5 olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiği zaman hem demir hem de alüminyum tuzları için humik asit koagülasyonunda optimum pH değerinin 5 olduğu görülmektedir. Asidik şartlarda humik asitin yapısında bulunan karboksil ve hidroksil grupları sırasıyla COOH ve OH şeklindedir. pH değeri yükseldiği zaman bu gruplar COO<sup>-</sup> ve O<sup>-</sup> şeklini almakta ve humik asit daha fazla eksi yüklenmektedir. Sonuç olarak bu eksi yükü nötralize etmek için daha fazla metal tuzu harcanmakta ve yüksek pH değerlerinde humik asitin koagülasyon verimi düşmektedir (Yan vd. 2007). Bu sonuçlara göre optimum dozaj tespitine geçilmiştir. Optimum dozaj tespiti sırasında bütün beherlerin pH değeri bir önceki adımda bulunan optimum pH değerine ayarlanmıştır. FeCl<sub>3</sub> için yapılan optimum doz deneylerinin sonuçları Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

**Çizelge 4.3** FeCl<sub>3</sub> için Optimum Dozaj Tespiti

pH	Koagülant FeCl <sub>3</sub> (mg/L)	Giriş Humik Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Humik Asit Giderim Verimi %
5	10	20	79
5	20	20	89
5	30	20	94
5	40	20	95
5	50	20	93

Çizelge 4.3'ten görüldüğü gibi optimum dozaj 40 mg/L olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde  $Al_2(SO_4)_3$  için de optimum dozaj tespit edilmiştir. Sonuçlar çizelge 4.4'te verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi  $Al_2(SO_4)_3$  için de optimum dozaj 40 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Sonuçlar incelendiği zaman  $FeCl_3$  ile elde edilen giderme verimlerinin  $Al_2(SO_4)_3$  ile elde edilenlerden daha iyi olduğu görülmektedir. Genel olarak su ve atıksu arıtımında demir bazlı koagülantlar alüminyum bazlılara göre daha iyi sonuçlar vermektedir (Ntampou vd., 2006)

**Çizelge 4.4**  $Al_2(SO_4)_3$  için Optimum Dozaj Tespiti

pH	Koagülant $Al_2(SO_4)_3$ (mg/L)	Giriş Humik Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Humik Asit Giderim Verimi %
5	10	20	77
5	20	20	87
5	30	20	91
5	40	20	93
5	50	20	92

Ayrıca her iki koagülant içinde optimum koagülant dozu 40 mg/L olarak bulunmuştur. Bu sonuçta literatür ile uyum göstermektedir (Uyguner ve diğ.,2007).

## 4.2 Ozon Oksidasyonu Sonuçları

Materyal metot kısmında anlatılan ozonlama düzeneği kullanılarak 20 mg/L olarak hazırlanan 2 litre hümik asit çözeltisi değişik pH'larda ozonlanmış ve belirli zaman aralıklarında reaktörden numuneler alınarak giderim verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki çizelge ve şekillerde gösterilmiştir.

**Çizelge 4.5** Ozonlama İşlemi İçin Veri Çizelgesi (pH:7)

Ozonlama İşlemi İçin İşletme Şartları								
Atıksu Hacmi	2 litre							
Ozon Akım Hızı	10 l/dakika							
Hava Akım Hızı	10 l/ dakika							
O <sub>3</sub> miktarı	1 gram/saat							
Atıksu Örnekleme (Giriş Hüyük Asit = 20 mg/l)								
Ozonlama Süresi (dak)	5	10	15	20	30	45	60	90
Uygulanan Ozon (mg)	83.3	167	250	333	500	750	1000	1500
Kalıntı Ozon	0.1 mg/l							
Atık Ozon Gazı	156 mg							
Giderim Verimi %	10.2	14.0	22.8	33.9	44.0	72.6	77.7	80.4

Ozonlama işlemi ile pH 7’de elde edilen giderim verimleri incelendiği zaman 90 dakikalık ozonlama sonucunda % 80.4 kadar giderim verimi elde edilmiştir. 90 dakikalık ozonlama işlemi sonucunda reaktörden kullanılmadan çıkan ozon miktarı 156 mg olarak bulunmuştur. Bu süre içinde verilen ozon miktarı 1500 mg’dır. Bu durumda 0.1 mg’lık kalıntı ozon ihmal edilirse reaksiyona giren ozon miktarı  $1500-156=1344$  mg olarak bulunur. İki litre atıksu ozonlandığı için ozon dozu  $1344/40=33.6$  mg Ozon/mg Hüyük asit olarak bulunur. Bu kadar yüksek ozon dozuna rağmen giderim verimlerinde %80’ler aşmamıştır. Benzer sonuçlar başka çalışmalarda da bulunmuştur (Gümüş ve Akbal, 2017). Ozon sudaki doğal organik maddelerle ve hüyük asitlerle aromatik halkadaki çift bağları koparan ve son derece seçici olan elektrofilik reaksiyonlar vermektedir Giderim veriminin düşük olmasına sebep olarak ozonun hüyük maddelerdeki bütün bağları parçalayamaması ve hüyük maddelerin kompleks yapısı verilebilir. Ayrıca ozonlama çalışmalarında ortam pH’ındaki düşmeler ozonlama sırasında meydana gelen formik asit, asetik asit, okzalik asit ve glikosiklik asit gibi düşük moleküler ağırlıklı asidik yan ürünlere bağlanabilir. (Takahashi N. vd., 1995) pH 7’de elde edilen ozon oksidasyonu sonuçları çizelge 4.5’te verilmiştir.

**Çizelge 4.6** Ozonlama İşlemi İçin Veri Çizelgesi (pH:10)

Ozonlama İşlemi İçin İşletme Şartları								
Atıksu Hacmi	2 litre							
Ozon Akım Hızı	10 l/dakika							
Hava Akım Hızı	10 l/ dakika							
O <sub>3</sub> miktarı	1 gram/saat							
Atıksu Örnekleme (Giriş Hüyük Asit = 20 mg/l)								
Ozonlama Süresi (dak)	5	10	15	20	30	45	60	90
Uygulanan Ozon (mg)	83.3	167	250	333	500	750	1000	1500
Kalıntı Ozon	0.1 mg/l							
Atık Ozon Gazı	193 mg							
Giderim Verimi %	3.1	6.6	20.3	33.2	51.3	71.8	80.6	84.1

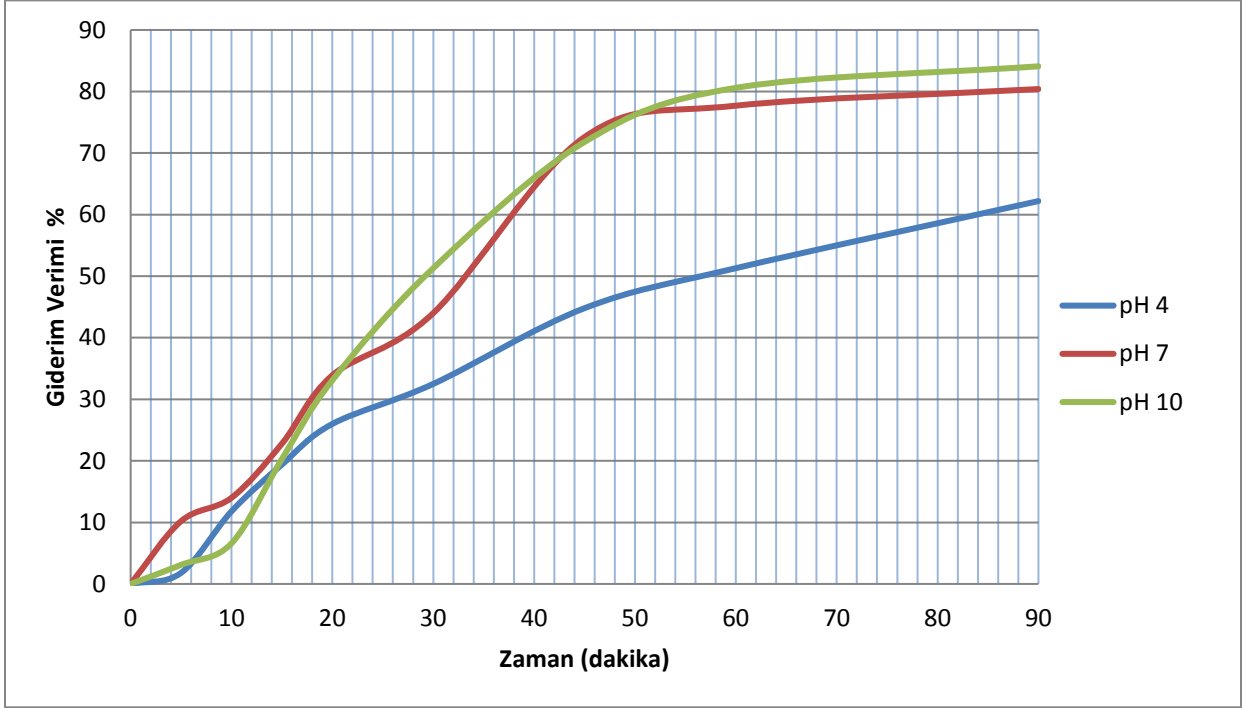
pH 10'da elde edilen ozon oksidasyonu sonuçları çizelge 4.6'te verilmiştir. pH 10'da yapılan ozonlama işleminde 90 dakikada elde edilen giderim verimi pH 7'den daha yüksek bulunmuştur. Bu uygulamada elde edilen ozon dozu  $(1500-193)/40 = 32.7$  mg Ozon/mg Hüyük asit olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi yine çok yüksek ozon dozlarına karşı giderim verimi %84 civarında kalmıştır.

**Çizelge 4.7** Ozonlama İşlemi İçin Veri Çizelgesi (pH:4)

Ozonlama İşlemi İçin İşletme Şartları								
Atıksu Hacmi	2 litre							
Ozon Akım Hızı	10 l/dakika							
Hava Akım Hızı	10 l/ dakika							
O <sub>3</sub> miktarı	1 gram/saat							
Atıksu Örnekleme (Giriş Hüyük Asit = 20 mg/l)								
Ozonlama Süresi (dak)	5	10	15	20	30	45	60	90
Uygulanan Ozon (mg)	83.3	167	250	333	500	750	1000	1500
Kalıntı Ozon	0.1 mg/l							
Atık Ozon Gazı	134							
Giderim Verimi %	1.8	11.8	19.4	26.0	32.5	44.8	51.3	62.2



pH 4 için elde edilen ozon oksidasyonu deney sonuçları çizelge 4.7’de verilmiştir. pH 4’te yapılan ozonlama işleminde 90 dakikada elde edilen giderim verimi yaklaşık %62 ile diğer iki uygulamadan oldukça düşük olmuştur. Bu uygulamada çok yüksek ozon dozuna karşı giderim verimlerinin düşük olması yüksek pH değerinde hümik maddenin yapısında meydana gelen değişimler ve bu maddenin kompleks yapısına bağlanabilir. Her üç pH değerinde de ozonlama işlemi sonucu elde edilen giderim verimi grafiği Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.1** Ozonlama Deneyi Giderim Verimleri

Ozonlama işlemi ile giderim verimleri incelendiğinde en uygun pH değerinin 10 olduğu görülmektedir. Ayrıca ozonlama işlemi ile çok yüksek ozon dozlarına rağmen verim %90'lara ulaşamamıştır. Dolayısıyla herhangi bir içme suyu arıtma tesisinde uygulanacak hümik madde giderim işleminde ozonlama işleminin ancak koagülasyon-flokülasyon işleminden önce veya sonra yardımcı bir ünite olarak kurulabileceği söylenebilir. Doğal atıksularda da klorür iyonu bulunduğu göz önüne alındığında ilk önce ozonlama işlemi yapıldığında klorür iyonunun yükseltgenerek serbest kloro dönüşmesi ve bu serbest klorun hümik maddelerle THM (trihalometan) oluşturması ihtimali düşünülmelidir. Dolayısıyla öncelikle koagülasyon-

flokülasyon işleminin yapılıp daha sonra ozon oksidasyonunun uygulanması THM oluşumunu engellemek açısından iyi bir işletme stratejisi olarak düşünülebilir.

### 4.3. Fenton Oksidasyonu Sonuçları

Materyal metot kısmında anlatılan yöntemle 20 mg/L olarak hazırlanan hümik asit çözeltisine Fenton oksidasyonu uygulanmış ve en uygun pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu ve Fe<sup>+2</sup> dozu bulunmaya çalışılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki çizelge ve şekillerde gösterilmiştir.

**Çizelge 4.8** Fenton Prosesinde En Uygun pH Tespiti

Giriş Hümik Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Uygulanan Fe <sup>+2</sup> Dozu (mg/L)	Uygulanan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Dozu (mg/L)	pH	Humik Asit Giderim Verimi (%)
20	80	80	2	79.3
20	80	80	3	91.4
20	80	80	4	91.4
20	80	80	5	90.7
20	80	80	6	86.8

Sonuçlardan görüldüğü gibi pH 3 ve 4 değerleri en yüksek giderim verimini veren değerlerdir ve literatürde de benzer sonuçlara rastlanmaktadır. pH değeri OH radikallerinin oluşumuna ve bu da oksidasyon verimine etki etmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in ayrışması için H<sup>+</sup> iyonları gerekir. Dolayısıyla, maksimum miktarda OH radikali oluşumu ancak asidik bir ortamda gerçekleşir (Neyens ve Baeyens 2003). pH değeri 1-2 iken oluşan OH radikalleri, H<sup>+</sup> iyonları tarafından kullanılmakta ve verimde bir düşme meydana gelmektedir. (Tamimi ve diğ 2008)

Ayrıca yüksek pH değerlerinde (pH>5) demir iyonları kimyasal koagülasyon etkisiyle demirhidroksil iyonları olarak çökeltme eğilimine girmekte ve Fe<sup>+2</sup> iyonunun kataliz etkisinin azalması sonucu giderim verimi düşmektedir. Deneysel sonuçlardan hareketle optimum pH 4 olarak seçilmiş ve bu değer kullanılarak en uygun demir ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu tespitine geçilmiştir. çizelge 4.9'da en uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu sonuçları verilmiştir.

**Çizelge 4.9** Fenton Prosesinde En Uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Dozu Tespiti

Giriş Hümkik Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Uygulanan Fe <sup>+2</sup> Dozu (mg/L)	Uygulanan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Dozu (mg/L)	pH	Humik Asit Giderim Verimi (%)
20	80	60	4	75.4
20	80	100	4	92.6
20	80	120	4	94.8
20	80	140	4	94.2
20	80	160	4	93.1

Elde edilen sonuçlardan optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun 120 mg/L olduğu görülmektedir. Başlangıçtaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı OH radikallerinin oluşumuna etki etmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı arttıkça, ilave üretilen OH radikalleri nedeni ile verim de artmaktadır. (Tamimi ve diğ. 2008) Ancak optimum miktardan daha fazla ortamda bulunan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH radikalleri ile reaksiyona girerek çok daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olan HO<sub>2</sub> radikallerinin oluşmasına sebep olur. OH radikallerinin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tarafından tüketildiği bu durumda oksidasyon verimi azalmaktadır. (Neyens ve Baeyens 2003, Derbalah ve diğ. 2004, Tamimi ve diğ. 2008). Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> değeri kullanılarak optimum Fe<sup>+2</sup> dozu tespit edilmeye çalışılmıştır. Sonuçlar çizelge 4.10'da verilmiştir.

**Çizelge 4.10** Fenton Prosesinde En Uygun Fe<sup>+2</sup> Dozu Tespiti

Giriş Hümkik Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Uygulanan Fe <sup>+2</sup> Dozu (mg/L)	Uygulanan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Dozu (mg/L)	pH	Humik Asit Giderim Verimi (%)
20	40	120	4	75.6
20	60	120	4	87.4
20	100	120	4	93.8
20	120	120	4	91.4
20	180	120	4	90.1

Sonuçlar incelendiği zaman en uygun demir dozunun 80 mg/L olduğu görülmektedir. Başlangıçtaki demir iyonu miktarı arttıkça, ilave üretilen OH radikalleri nedeni ile verim de artmaktadır. Ancak ortamda optimum miktardan daha fazla demir iyonu (Fe<sup>+2</sup> veya Fe<sup>+3</sup>) olması durumunda, fenton ya da fenton-like reaksiyonlarından gelen çok fazla miktardaki Fe<sup>+3</sup> iyonu, asidik ortamda kolaylıkla Fe(OH)<sup>+2</sup> formuna geçerek demirhidroksil çamuru oluşumuna neden

olur. (Debalah ve diğ. 2004, Tamimi ve diğ. 2008) Ortamda optimum miktardan daha az demir iyonu olması durumunda ise demir iyonunun hızlıca tüketilmesi nedeni ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ayrışması durmakta ve verim azalmaktadır.

#### 4.4. Aktif Karbon Adsorbsiyonu Sonuçları

Deneyel prosedür kısmında anlatılan yöntemler kullanılarak kesikli adsorbsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler sırasında 250 ml ve 20 mg hümik asit içeren çözelti ve 0.5 gram toz aktif karbon kullanılmıştır. pH 4, 7 ve 10 değerleri kullanılarak deneyler tekrarlanmıştır. çizelge 4.11, 4.12 ve 4.13'de sırasıyla pH 4, pH 7 ve pH 10 için elde edilen sonuçlar verilmiştir.

#### Çizelge 4.11 Aktif Karbon Adsorbsiyonu Sonuçları (pH:4)

Adsorbsiyon İşlemi İçin İşletme Şartları								
Atıksu Hacmi	250 ml							
Aktif Karbon Miktarı	0.5 gram							
pH	4							
Çalkalama Hızı	250 rpm							
Atıksu Örneklenmesi (Giriş Hümik Asit = 20 mg/l)								
Temas Süresi (dak)	5	10	15	20	30	45	60	90
Giderim Verimi, (%)	81.4	96.3	97.0	97.6	99.8	99.6	99.6	99.8

#### Çizelge 4.12 Aktif Karbon Adsorbsiyonu Sonuçları (pH:7)

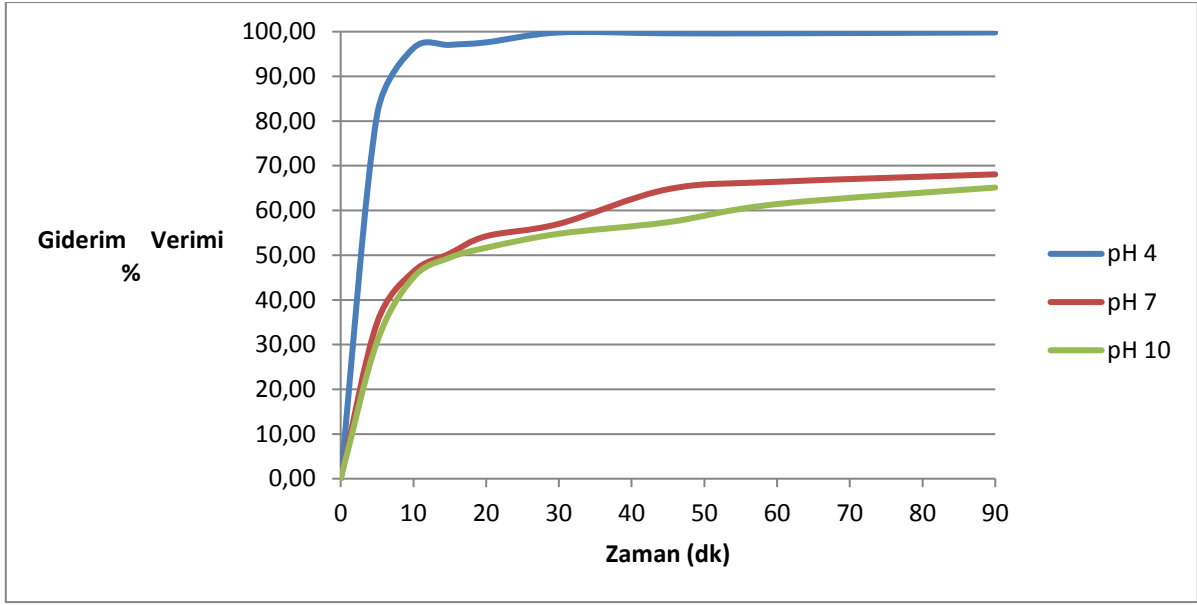
Adsorbsiyon İşlemi İçin İşletme Şartları								
Atıksu Hacmi	250 ml							
Aktif Karbon Miktarı	0.5 gram							
pH	7							
Çalkalama Hızı	250 rpm							
Atıksu Örneklenmesi (Giriş Hümik Asit = 20 mg/l)								
Temas Süresi (dak)	5	10	15	20	30	45	60	90
Giderim Verimi, (%)	34.9	46.3	50.4	54.2	57.0	64.8	66.4	68.1

**Çizelge 4.13 Aktif Karbon Adsorbsiyonu Sonuçları (pH:10)**

Adsorbsiyon İşlemi İçin İşletme Şartları								
Atıksu Hacmi	250 ml							
Aktif Karbon Miktarı	0.5 gram							
pH	10							
Çalkalama Hızı	250 rpm							
Atıksu Örneklenmesi (Giriş Hümik Asit = 20 mg/l)								
Temas Süresi (dak)	5	10	15	20	30	45	60	90
Giderim Verimi, ( %)	30.6	45.0	49.4	51.7	54.8	57.4	61.4	65.1

Adsorbsiyon uygulaması sonuçları incelendiğinde pH 4'te elde edilen giderim verimlerinin diğer pH değerlerinde elde edilen giderim verimlerinden çok daha büyük olduğu görülmektedir. Hümik asit fenolik ve karboksilik gruplar içermekte ve bu sebeple pH 2 değerinin üstünde hümik asitin yüzey yükü negatif olmaktadır (Jones M. vd., 1998). Deneylerde kullanılan aktif karbonun yüzey yükünün nötr olduğu pH ( $pH_{zcp}$ ) değeri yaklaşık olarak 6.1 civarındadır. Dolayısıyla bu pH değerinin altında aktif karbonun yüzeyi pozitif yüklenmekte ve negatif yüklü hümik asitle kuvvetli bir elektrosatetik çekim meydana gelmektedir. pH 4 değerinde aktif karbon pozitif hümik asit ise negatif yüklüdür. Dolayısıyla ikisi arasında bahsedilen türde kuvvetli bir etkileşim söz konusudur (Megha ve Vimal, 2011).

pH 7 değerinde ise aktif karbon nispeten eksi yüklü hümik asit ise yine eksi yüklüdür ve bu durumda giderim verimi pH 4'e göre daha düşüktür. Son olarak pH 10 değerinde aktif karbon kuvvetli eksi yüklü hümik asitse yine eksi yüklüdür ve bu pH değerinde en düşük giderim verim elde edilmiştir. Adsorbsiyon çalışmalarında elde edilen giderim verimleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Aktif Karbon ile Humik Asit Giderim Verimleri

#### 4.5 Fotokatalitik Oksidasyon Sonuçları

Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde öncelikle sadece UVA ve UVC ışığı kullanılarak 20 mg/L hümik asit içeren 100 ml çözeltide giderim verimleri bulunmuş daha sonra yine 20 mg/L hümik asit içeren 100 ml çözeltiliye 30 mg TiO<sub>2</sub> eklenerek deneyler tekrar edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki çizelge ve şekillerde verilmiştir.

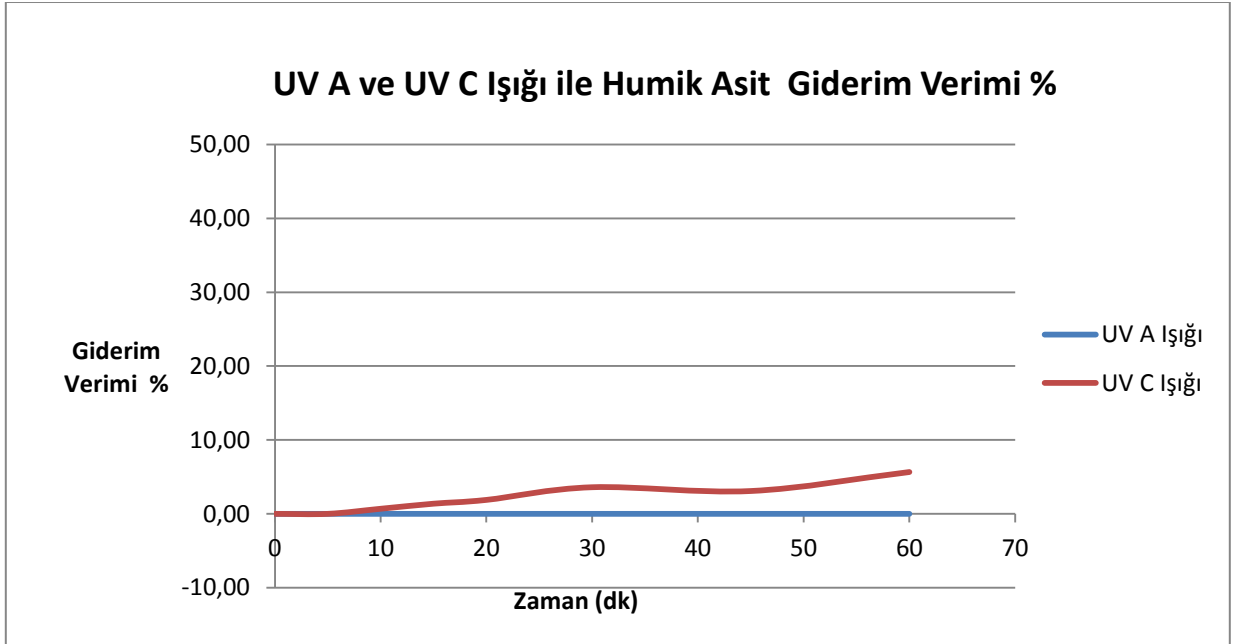
Çizelge 4.14 Sadece UV-A Işığı Kullanarak İle Elde Edilen Giderim Verimleri

Fotokatalitik Oksidasyon İçin İşletme Şartları								
Atıksu Hacmi	100 ml							
TiO <sub>2</sub> Miktarı	0.0 gram							
pH	7							
UV Türü	UV-A							
Atıksu Örneklenmesi (Giriş Hümik Asit = 20 mg/l)								
Temas Süresi (dak)	5	10	15	20	30	45	60	90
Giderim Verimi, (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

#### Çizelge 4.15 Sadece UV-C Işığı Kullanarak İle Elde Edilen Giderim Verimleri

Fotokatalitik Oksidasyon İçin İşletme Şartları								
Atıksu Hacmi	100 ml							
TiO <sub>2</sub> Miktarı	0.0 gram							
pH	7							
UV Türü	UV-C							
Atıksu Örnekleme (Giriş Hümik Asit = 20 mg/l)								
Temas Süresi	5 dak	10 dak	15 dak	20 dak	30 dak	45	60	90
Giderim Verimi, (%)	0.0	0.7	1.4	1.9	3.1	3.6	5.7	5.8

Çizelge 4.14 ve 4.15'te görüldüğü gibi herhangi bir katalizör olmaksızın sadece UV-A ve UV-C ışığı kullanılarak yapılan çalışmalarda 90 dakika sonra en fazla %6 civarında bir verim elde edilebilmiştir. Bu çalışmalara ait grafik aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.3 UV A ve UV C Işığı ile Humik Asit Giderim Verimleri

Aynı ışık kaynakları kullanılarak ve 100 ml hümik asit çözeltisine 30 mg TiO<sub>2</sub> katalizörü eklenerek elde edilen giderim verimleri ise çizelge 4.16 ve 4.17'da verilmiştir.

**Çizelge 4.16** UV-A Işığı ve TiO<sub>2</sub> Kullanarak Elde Edilen Giderim Verimleri

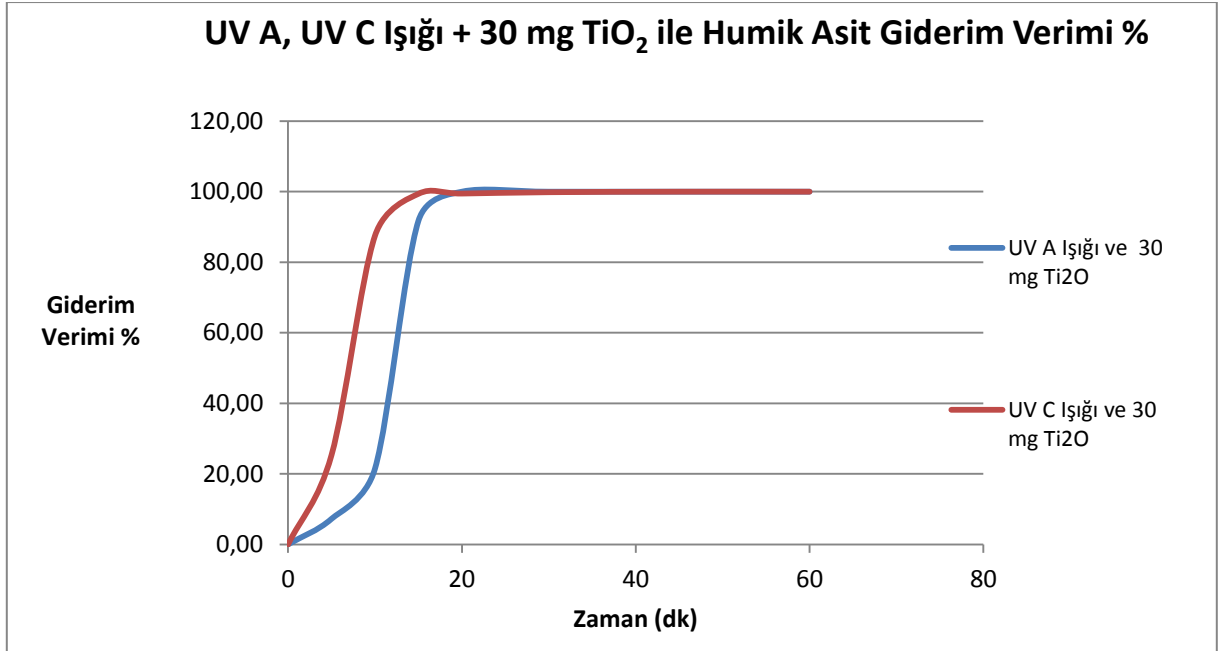
Fotokatalitik Oksidasyon İçin İşletme şartları								
Atıksu Hacmi	100 ml							
TiO <sub>2</sub> Miktarı	30 mg							
pH	7							
UV Türü	UV-A							
Atıksu Örnekleme (Giriş Hümik Asit = 20 mg/l)								
Temas Süresi	5 dak	10 dak	15 dak	20 dak	30 dak	45	60	90
Giderim Verimi, (%)	7.3	21.5	91.7	98.3	100	100	100	100

**Çizelge 4.17** UV-C Işığı ve TiO<sub>2</sub> Kullanarak Elde Edilen Giderim Verimleri

Fotokatalitik Oksidasyon İçin İşletme şartları								
Atıksu Hacmi	100 ml							
TiO <sub>2</sub> Miktarı	30 mg							
pH	7							
UV Türü	UV-C							
Atıksu Örnekleme (Giriş Hümik Asit = 20 mg/l)								
Temas Süresi	5 dak	10 dak	15 dak	20 dak	30 dak	45	60	90
Giderim Verimi, (%)	25.3	87.5	99.4	100	100	100	100	100

Görüldüğü gibi fotokatalizör olarak TiO<sub>2</sub> kullanılması durumunda hem UV-A hem de UV-C ışığıyla yapılan çalışmalarda 30 dakikalık bir bekleme süresi ile hümik asit tamamen giderilmiştir. Benzer sonuçlara literatürde de rastlamak mümkündür (Ayakoe ve diğ., 2017; Uyguner ve diğ., 2007). Bu çalışmalara ait grafik aşağıda gösterilmiştir.





**Şekil 4.4** UV A, UV C Işığı + 30 mg TiO<sub>2</sub> ile Humik Asit Giderim Verimi

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında içme sularındaki humik asit maddelerinin uzaklaştırılması sonucu oluşan giderim verimleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda; kimyasal arıtma, ozonlama, fenton oksidasyonu ve aktif karbon adsorbsiyonu işlemleri uygulanarak giderim verimi izlenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler özetlenmiştir.

Kimyasal arıtma için öncelikli olarak optimum pH belirleme çalışması yapıldı. Yapılan kimyasal arıtma işlemlerinde  $FeCl_3$  ve  $Al_2(SO_4)_3$  için optimum pH 5 olarak tespit edildi. Sonrasında optimum dozaj çalışması yapıldı ve elde edilen deneysel verilere göre  $FeCl_3$  ve  $Al_2(SO_4)_3$  için 40 mg/L olarak tespit edildi. Bu deneysel datalar kimyasal arıtmada kullanılarak giderim verimi incelendi. Kimyasal arıtma giderim verimlerinde  $FeCl_3$  %94,  $Al_2(SO_4)_3$  %91 olarak tespit edildi.

Ozon Oksidasyonu yönteminin uygulanması için kurulan laboratuvar düzeneğinde 0.1M HCl ve 0.1M NaOH farklı oranlarda dozajlanarak değişik pH değerlerinde giderim verimi incelendi. Belirli sürelerde numune alınarak ozon oksidasyon profili çıkarılmıştır. Elde edilen giderim verimi dataları pH 4 için %62.2, pH 7 için %80.4 olması sebebi ile %84.1 verim alınan pH 10 optimum pH olarak tespit edilmiştir. Bu yöntemin uygulanması teorik açıdan istenilen giderim verimi hedeflerine ulaşamaması sebebi ile yeterli bulunmamıştır. Dolayısıyla herhangi bir içme suyu arıtma tesisinde uygulanacak hümik madde giderim işleminde ozonlama işleminin ancak koagülasyon-flokülasyon işleminden önce veya sonra yardımcı bir ünite olarak kurulabileceği söylenebilir. Doğal atıksularda da klorür iyonu bulunduğu göz önüne alındığında ilk önce ozonlama işlemi yapıldığında klorür iyonunun yükseltgenerek serbest kloro dönüşmesi ve bu serbest klorun hümik maddelerle THM (trihalometan) oluşturması ihtimali düşünülmelidir. Dolayısıyla öncelikle koagülasyon-flokülasyon işleminin yapıp daha sonra ozon oksidasyonunun uygulanması THM oluşumunu engellemek açısından iyi bir işletme stratejisi olarak göz önünde bulundurulmalıdır.

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti yüksek olması sebebi ile araştırılan diğer bir yöntemdir. Ortamda OH radikali aracılığı ile gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon  $Fe^{+2}$ 'nin OH radikali meydana getirmek üzere  $H_2O_2$  ile oksidasyonudur. Bu sebep ile sisteme  $Fe^{+2}$  ve  $H_2O_2$  beslemesi yapıldı.(Leung,W. Ve ark., 1992).

Öncelikli olarak farklı normalitelerdeki NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> giderim verimi incelenen içme suyuna dozajlanarak optimum pH 4 olarak tespit edilmiştir. Belirlenen optimum pH değerinde yapılan deneylerde optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>+2</sup> dozu tespit edilmiştir. Elde edilen deney verilerine göre, optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu 120 mg/L ve optimum Fe<sup>+2</sup> dozu 80 mg/L olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda giderim verimi %94.8 tespit edilmiştir.

Literatür araştırmaları doğrultusunda karar verilen 0.5 gram toz aktif karbon deneysel düzeneğinde giderim verimini maksimize edebilecek pH değerleri araştırılmıştır. Belirli sürelerde numune alınarak aktif karbon adsorbsiyon profili çıkarılmıştır. Elde edilen giderim verimi dataları pH 10 için %65.1, pH 7 için %90 olması sebebi ile %99.8 verim alınan pH 4 optimum pH olarak tespit edilmiştir. Bu yöntem maksimum verimin alınması sebebi ile sürdürülebilir bi modelin oluşturulması ve saha uygulamaları açısından önem arz etmektedir. Diğer yöntemlere kıyasla alınan giderim verimin yüksek olması neticesinde başka bir ek yöntem gere duyulmaması sebebi ile işletme maliyetlerini azaltabileceği öngörülmüştür.

Fotokatalitik Oksidasyon yöntemi için fotokatalizör olarak kullanılan TiO<sub>2</sub> varlığında ve yokluğunda humik asit giderim performansı incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda fotokatalitik humik asit giderim performanlarının ayrı ayrı değerlendirilebilmesi için UVA ve UVC bölgesinde elektron alıcısı olmaksızın giderim verimi tespit edilmiştir.Yapılan deneylerde TiO<sub>2</sub> eklenmediğinde UV ışınlarının humik asit molekölü üzerinde kayda değer bozundurucu etkisi gözlenmemiştir. Yapılan literatür araştırmalarınca 30 mg TiO<sub>2</sub> 100 ml'lik humik asit çözeltisine eklenmiştir. UV'nin TiO<sub>2</sub> varlığında kovalent bağları kırma etkisi sonucunda humik asitin moleküler yapısı göz önüne alındığında su ve humik asitin moleküler yapısında C-H bağlarının kırılması sonucu Ħ oluşmaktadır. UV için 253,7 nm dalgaboyu için enerji 472 kJ/mol seviyesindedir, H-O bağı enerjisinden (462.8 kJ/mol), C-H (413 kJ/mol), C-O (357,7 kJ/mol) bağlarının enerjisinden yüksektir bu nedenle bu bağlar UV ışığı altında kırılmaktadır. Bu sebeple giderim verimi UVA ve UVC için 30 dakikada %100 olarak tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar incelendiğinde, içme suyu arıtma sistemleri için önemli veriler elde edilmiştir. İçme suyu olarak kullanılması planlanan suların özellikleri net olarak ortaya konmalı ve arıtma işlemlerinin ardından sulara kalıntı olarak karsinojenik maddelerin olmaması için doğru arıtma işlemlerine karar verilmelidir.

## 6. KAYNAKLAR

- Altan K., (2009) 'Ultraviyole Işınları ile Suların Dezenfeksiyonu', IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 2009
- Anastasi E.M., Wohlsen T.D. , Stratton H.M , Katouli M., (2013)' Survival of Escherichia coli in two sewage treatment plants using UV irradiation and chlorination for disinfection', water research 47 ( 2 0 1 3 ) 6 6 7 0 -6 6 7 9.
- Asgari, G., Mohammadi, A.S., Ebrahimi, A., 2012. Performance of the catalytic ozonation process with pumice in removal of humic acids from aqueous solutions. Int. J. Environ. Health Eng. 1.1, 30. )
- Ateşli A., (2006) 'Hümik Maddelerin İçme Suyu Dezenfeksiyonu Prosesine Etkileri' Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi.
- Balcıoğlu E. B., (2008) 'Mn(II)'Nin Atmosferik Oksijenle Oksidasyonuna Sülfat, Nitrat Ve Hümik Maddelerin Etkisi', İstanbul Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- Caron F., Siemann S., Riopel R., (2014) 'Characterization of the Natural Organic Matter (NOM) in groundwater contaminated with 60Co and 137Cs using ultrafiltration, Solid Phase Extraction and fluorescence analysis', Journal of Environmental Radioactivity (2014) 1-10, Article in Press.
- Crittenden B., Thomas W. J. , (1998) 'Adsorption Technology and Design', Reed Educational and Professional Publishing Ltd,
- Domanya Z., Galambosb I., Vataib G., Erika Bekassy-Molnarb E. B., (2002)' Humic substances removal from drinking water by membrane filtration', Desalination 145 (2002) 333-337
- Guillon S., Thibaudeau D., Meallier P., (1996) 'Free radicals formation induced by the

- ozonation of humic substances in aqueous medium', *Catalysis Today* 29 (1996) 323-327
- İlhan E. D. , (2010) 'Assesment of Molecular Size Distribution Effects on the Nonselective Oxidation of Trace Metal Humic Acid Binary System', *Boğaziçi Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*.
- Jones M.N., Bryan N.D., (1998) 'Colloidal properties of humic substance, *Adv. Colloid Interface Sci.* 78 (1998) 1-48. )
- Jung H. J., Hong J.S., Suh J. K., (2013 )'A comparison of fenton oxidation and photocatalyst reaction efficiency for humic acid degradation', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 1325-1330
- Katsumata H., Sada M., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., Yobiko Y., (2007) 'Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process', *Chemical Engineering Journal* 137 (2008) 225-230
- Kılıç M. Y., Mert B. K., Kestioğlu K., (2009) 'Deri Atıksularının Arıtımında Kimyasal Arıtma ve Adsorpsiyon Yöntemlerinin Uygulanması', *Fırat Üniv. Fen Bilimleri Dergisi*, 21 (2), 95-101, 2009.
- Küçükgül E. Y., (2004) 'Ticari Aktif Karbon Üretimi Ve Özelliklerinin Belirlenmesi', *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt: 6 Sayı: 3 s. 41-56 Ekim 2004
- Leung, W. S., Watts, R. J., Miller, G. C., (1992) 'Degradation of Perchloroethylene by Fenton 's Reagent: Speciation on Pathway', *J. Environ. Qual.*, 21, 377-381, 1992.
- Lowe J., Hossain M., (2008). Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. *Desalination*, 218(1-3): 343-354.
- Luis J., Pavón P., Martín S. H., Pinto C. G., Cordero B. M., (2008) 'Determination of

- trihalomethanes in water samples: A review', *Analytica Chimica Acta* 629 (2008) 6–23.
- Mahramanlioğlu M., K. Güçlü, Kızılcıklı İ., Biçer İ. Ö., (2007) 'Aktif Karbon Üzerine Sulu Çözeltilerden Hüyük Asit Adsorpsiyonu', *Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, Cilt/Vol.:8-Sayı/No: 2 : 403-410 (2007).
- Martinez M.L., Moiraghi L., Agnese M., Guzman C., (2003) 'Making and Some Properties of Activated Carbon Produced From Agricultural Industrial Residues From Argentina', *The Journal of the Argentine Chemical Society*, Vol. 91-No: 4/6, 103-108 (2003).
- Molnar J., Agbaba J. J., Dalmacija B., Klasnja M., Dalmacija M., Kragulj M., (2012). 'A comparative study of the effects of ozonation and TiO<sub>2</sub>-catalyzed ozonation on the selected chlorine disinfection by-product precursor content and structure'. *Sci. Total Environ.* 425, 169-175.)
- Ntampou, X., Zouboulis, A.I. and Samaras, P., (2006) 'Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation- flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates, *Chemosphere*, 62, 722-730
- Oguz E., Tortum A. , Keskinler B., (2008)'Determination of the apparent rate constants of the degradation of humic substances by ozonation and modeling of the removal of humic substances from the aqueous solutions with neural network', *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 455–463
- Pourmoghaddas H., Stevens A. A., (1995) 'Relationship Between Trihalomethanes And Haloacetic Acids With Total Organic Halogen During Chlorination', *Wat. Res.* Vol. 29, No. 9, pp. 2059-2062, 1995
- Prakash A., Rashid M. A., () Influence Of Humic Substances On The Growth Of Marine Phytoplankton: Dinoflagellates , 1 Contribution No. 102 from the Bedford Institt.
- Rajca M., Bodzek M., (2013) 'Kinetics of fulvic and humic acids photodegradation in water solutions', *Separation and Purification Technology* 120 (2013) 35–42

- Selcuk H., Sene J. J., Sarikaya H.Z., Bekbolet M., Anderson M.A., (2004) ‘An innovative photocatalytic technology in the treatment of river water containing humic substances’, *Water Sci. Technol.* 49 (2004) 153–158.
- Silva A. B., Filho N. M. L., Palha M.A.P.F, Sarmiento S. M., (2013) ‘Kinetics of water disinfection using UV-C radiation’, *Fuel* 110 (2013) 114–123.
- Strand G., (2001) ‘Activated Carbon for Purification of Alcohol and some useful distillation tips’, e-book.
- Takahashi N., Nakai T., Satoh Y., Katoh Y.,(1995) ‘Ozonolysis of humic acid and its effect on decoloration and biodegradability’. *Ozone Sci. Eng.* 17.5, 511-525).
- Tubic A. , Agbaba J., Dalmacija B., Molnar J. , Snezana Maletic, Watson M. , Perovic S. U. , (2013) ‘Insight into changes during coagulation in NOM reactivity for trihalomethanes and haloacetic acids formation’, *Journal of Environmental Management* 118 (2013) 153-160
- Tünay,O., (1996). ‘Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler’, İstanbul Teknik Üniversitesi,
- Weber, J. W., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. John Wiley and Sons, Inc., U.S.A, 199-259
- Worch E., (2012) ‘Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes and Modelling’, De Gruyter, 2012.
- Zhang X.,Bai R., (2002) ‘Adsorption behavior of humic acid onto polypyrrole-coated nylon 6,6 granules’, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2733–2739).

## **ÖZGEÇMİŞ**

1982 yılında Lüleburgaz'da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Lüleburgaz'da tamamladıktan sonra 2000-2001 eğitim-öğretim yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümünde Lisans eğitimine başladı. 2006 yılında Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2009 yılında Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Lisans eğitimini tamamladıktan sonra iş hayatına katılmış ve şuan Sanofi Sağlık Ürünleri ve İlaç San. A.Ş.' de Kalite Mühendisi olarak görevine devam etmektedir.