

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL ORGANİK MADDELERİN
ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ**

GÜLŞEN ŞAHİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2009

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL ORGANİK MADDELERİN
ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ**

GÜLŞEN ŞAHİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Güleda ENGİN

GEBZE
2009

 GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ	MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ JÜRİ ONAY FORMU
--	---

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : DOÇ. DR. GÜLEDA ENGİN



ÜYE : YRD. DOÇ. DR. DEVRİM ATILLA



ÜYE : YRD. DOÇ. DR. M. SALİM ÖNCEL



Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/01/2009 tarih ve 2009/02 sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen 02/02/2009 tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi GÜLŞEN ŞAHİN'in çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/...../..... sayılı kararıyla ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Tezin Başlığı: Doğal Organik Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderimi.

Yazar Adı: Gülşen ŞAHİN

Bu tez çalışmasında giderilmesi amaçlanan hümik maddeler, sularda bulunan doğal kaynaklı, çözünmüş organik maddeler olup önemli bir su kirleticisidir. Sularda renk ve koku problemlerine sebep oldukları gibi, suların dezenfeksiyonu sırasında, klor varlığında, kanserojen olarak bilinen trihalometanları oluşturur. Doğal organik maddelerin klor ile reaksiyonu sonucu oluşan, insan sağlığını riske sokabilecek bu zararlı bileşikler, mühendislik alanında tanımlanmış birçok arıtım metodu ile giderilmeye çalışılmıştır. Söz konusu kirleticilerin bertarafı en ekonomik yöntemlerle yapılması önem arz etmektedir. Bu amaçla, organik madde gideriminde öne çıkan proses adsorpsiyon mekanizmasıdır. Bu arıtım yönteminde ise kullanılan adsorbentin giderim verimi ve tekrar kullanımı prosesin verimi ve kullanılabilirliği açısından önemlidir. Diatomitin ucuz ve kolay temin edilebilmesi de adsorbent olarak tercih edilemesini kolaylaştırmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan adsorbent ile elde edilen giderim verim %72'dir. Literatürde yapılmış olan benzer çalışmalarda, aktif karbon kullanılarak elde edilen giderim verimleri ile bu çalışmada elde edilen veriler kıyaslandığında verimlerin birbirine yakın değerlerde olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla, sularda rastlanan doğal organik maddelerin gideriminde diatomitin etkin bir adsorbent madde olduğu bu tez çalışmasında ortaya konmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Hümik Asit, Doğal Organik Madde, Diatomit.

SUMMARY

Thesis Title: Removal of Naturel Organic Mater by Means of Adsorption.

Author Name: Gülşen ŞAHİN

In this study, humic substances, which are aimed to be removed from aquatic solutions, are important pollutants from natural sources in the form of dissolved organic matters. Apart from causing color and odor problems, humic substances have an important role in the formation of trihalomethanes during chlorine disinfection. These compounds, which are potential health risks, are formed as a result of the reaction of natural organic matters with chlorine, and therefore they should be removed from aqueous solutions by means of various advanced treatment methods. It is important that the treatment of these humic substances should be performed in the most economic way possible. For this purpose, adsorption mechanism could be used effectively. The efficiency of the adsorbents used and their reuse capacity is one of the most important factors from the point of applicability of this adsorption process. Easy and relatively cheaper supply of diatomite ensures them to be preferred as efficient adsorbents.

The removal efficiency reached within this study was found to be 72%. Similar studies carried out in the literature have shown that quite close results to those with activated carbon could be obtained using diatomite. Therefore, in this thesis, diatomite can be used as an effective adsorbent in the removal of humic substances found in aquatic solutions.

Key Words: Adsorption, Humic Acid, Naturel Organic Materyal, Diatomite.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Güleda ENGİN’e yürekten teşekkür ederim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’ndeki çalışmalarım süresince bana her tür kolaylığı sağlayan GYTE-Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU Başkanlığında tüm hocalarıma ve özellikle Yard. Doç. Dr. M. Salim Öncel’e şükranlarımı sunmak isterim.

Beni dünyaya getirerek hayatta yaşadığım ve yaşayacağım tüm güzellikleri sağlamış olan biricik babam Hasan ŞAHİN ve annem Gülseren ŞAHİN’e göstermiş oldukları sabırdan ve anlayıştan ötürü sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim. Ailemin değerli diğer üyeleri sevgili kardeşim Hayri ŞAHİN ve büyükannem Ayşe ŞAHİN’e sevgilerimi iletirim.

Ayrıca benden manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen nişanlım Dr. İsmail OLTULU’ya da yürekten teşekkür ederim.

Saygılarımla
Gülşen ŞAHİN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1.Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. Hümik Maddelerin Tarihçesi ve Gelişimi	3
2.2. Hümik Maddelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.3. Hümik Maddelerin Çevre Üzerindeki Etkileri	7
3. HÜMİK MADDELERİN ARITMA METODLARI	10
3.1. Arıtma Metodlarının Değerlendirilmesi	10
4. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON MEKANİZMASI	17
4.1. Adsorpsiyonun Teorisi	18
4.2. Adsorpsiyon Tipleri	20
4.2.1. Değişim Adsorpsiyonu	21
4.2.2. Fiziksel Adsorpsiyon	21
4.2.3. Kimyasal Adsorpsiyon	22
4.2.4. Biyolojik Adsorpsiyon	23
4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	24
4.3.1. Adsorbatın Çözünürlüğü	24
4.3.2. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü	25
4.3.3. Adsorbentin Yüzey Alanı	25
4.3.4. Adsorbentin Partikül Boyutu	26
4.3.5. Adsorbentin Özellikleri	26
4.3.6. Karıştırma Hızı	27
4.3.7. Adsorpsiyon Ortamında H ⁺ Konsantrasyonu (pH Değeri)	27

4.3.8. Adsorpsiyon Sıcaklığı	28
4.4. Adsorbent Maddeler	30
4.5. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	32
4.5.1. Langmuir İzotermi	33
4.5.2. Freundlich İzotermi	35
4.5.3. Temkin İzotermi	36
4.6. Adsorpsiyon Kinetiği	36
4.6.1. Lagergren Ampirik Kinetik Modeli	38
4.6.2. Elovich Kinetik Modeli	38
4.6.3. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model	39
5. MATERYAL VE METOD	41
5.1. Materyal	41
5.2. Deney Düzenegi	42
5.3. Deneyisel İşlem	42
5.3.1. Hümik Asit Çözeltilisinin Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	42
5.3.2. Kinetik Deneyleri	44
5.3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi	44
5.3.4. İzoterm Deneyleri	45
6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	46
6.1. Kinetik Deneyleri	46
6.1.1. Lagergren Kinetik Model	47
6.1.2. Elovich Kinetik Model	48
6.1.3. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model	48
6.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	50
6.2.1. pH	50
6.2.2. Karıştırma Hızı	51
6.2.3. Sıcaklık	52
6.2.4. Adsorbent Miktarı	53
6.3. Optimum Şartlarda İzoterm Çalışması	54
6.3.1. Langmuir İzotermi	55
6.3.2. Freundlich İzotermi	55
6.3.3. Temkin İzotermi	57
7. DEĞERLENDİRME	58

KAYNAKLAR

61

ÖZGEÇMİŞ

69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Birim

DPT: Devlet Planlama Teşkilatı	
USEPA: Uluslar Arası Çevre Koruma Ajansı	
HA: Hümik Asit	
THM: Trihalometan	
IHSS: Uluslar Arası Hümik Madde Topluluğu	
DOM: Doğal Organik Madde	
t: Zaman	dk.
T: Sıcaklık	°C, K
λ : Dalga Boyu	nm
m: Adsorbent Miktarı	mg, gr
q_e : Adsorpsiyon Kapasitesi	$\mu\text{g/g}, \text{mg/g}$
q_t : t Anında Adsorplanan Madde Konsantrasyonu	mg/g
C_o : Başlangıç Krom Konsantrasyonu	$\mu\text{g/L}, \text{mg/L}$
C_e : Adsorpsiyon Sonrası Çözeltide Kalan Madde Konsantrasyonu	$\mu\text{g/L}, \text{mg/L}$
K.H: Karıştırma Hızı	rpm
K_{ad} : Lagergren Kinetik Model Hız sabiti	dk^{-1}
k: 2. Mertebeden Kinetik Model Hız Sabiti	g/mg.dk
α : Elovich Kinetik Model Adsorpsiyon Hız Sabiti	mg/g.dk
β : Elovich Kinetik Model Desorpsiyon Sabiti	g/mg
Q^o : Adsorpsiyon Kapasitesi	mg/g
b: Adsorpsiyon Enerjisi	L/mol
n: Freundlich İzoterm Sabiti	
R: Gaz Sabiti	J/mol K
a_T : Toth Sabiti	L/g
ΔG^o : Standart Serbest Enerji	kJ/mol
ΔH : Reaksiyonun Entalpi Değişimi	kJ/mol
ΔS : Entropi Değişimi	kJ/mol/K

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Toz Halinde Hümik Asit Görüntüsü	4
2.2. Hümik Asitin Kimyasal Yapısı	6
3.1. Fotoelektrokatalitik Reaktör Sistemi	11
3.2. Elektrokoagülasyon Reaktöründe Meydana Gelen Etkileşimler	13
3.3. Elektro-oksidasyon Prosesinde Kirleticilerin Giderim Yolları	14
3.4. Süzülen Madde, Gözenek Çapı ve Membran Prosesleri Arasındaki İlişki	15
4.1. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde, Partikül ve Film Difüzyonu	20
4.2. Langmuir İzoterminin Grafiksel Gösterimi	34
4.3. Freundlich İzoterminin Grafiksel Gösterimi	36
5.1. Diatomit Parça ve Kesit Görüntüleri	41
5.2. Yapılan Çalışmalarda Kullanılan Deney Akış Şeması	42
5.2. Hümik Asit İçin Absorbans-Konsantrasyon Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi	43
6.1. HA Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçlarının Karşılaştırılması ($C_0=50-100-150$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $K.H=250$ rpm, $\text{pH}=8.00/\text{orijinal}$, $m=1$ gr)	46
6.2. Lagergren Kinetik Model Karşılaştırılması	47
6.3. Elovich Kinetik Model Karşılaştırılması	48
6.4. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model Karşılaştırılması	49
6.5. HA Adsorpsiyonunda pH'nın Etkisi	51
6.6. HA Adsorpsiyonuna Karıştırma Hızının Etkisi	52
6.7. HA Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	52
6.8. HA Adsorpsiyonuna Adsorbent Madde Miktarının Etkisi	53
6.9. Optimum Şartlarda Elde Edilen İzoterm Grafiği	54
6.10. Optimum Şartlarda Langmuir İzoterminin Doğrusal Gösterimi	55
6.11. Freundlich İzoterminin Gösterimi	56
6.12. Temkin İzoterminin Gösterimi	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Hümik ve Fulvik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.2. Farklı İçerikli Hümik Maddelerin Kompozisyonları	7
2.3. Humuslu Suyun Kimyasal Bileşimi	7
4.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması	23
6.1. Kullanılan Kinetik Model Sabitlerinin Değerleri	49
6.2. Kullanılan İzoterm Model Sabitlerinin Değerleri	57

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlamı ve Önemi

Çevre kirliliği ve sebep olduğu zararların azaltılması uzun zamandır çalışılan konuların başında gelmektedir. Çevre kirliliğinin etkisini gösterdiği en önemli doğal kaynaklardan biri de içme suyu olarak söylenebilir. İçme suyu insan yaşamı için önemli bir kaynaktır. Bu önem insanlığın geçmişinde olduğu gibi bugününde ve geleceğinde de devam edecektir. İçme suyu kaynaklarının sınırlı olması bilim adamlarını kirlenmiş kaynakların ıslahı için araştırma yapmaya sevk etmiştir. Bu kaynakların kirlenmesi ve tükenmesi, ekolojik dengenin bozulması insan faaliyetlerinin bir neticesidir.

Ancak insan faaliyeti sonucu oluşmayan kirlilikler de mevcuttur. İçme sularında zor tanımlanan hümit asit endüstriyel kaynaklı olmayıp doğanın kendi döngüsü içerisinde oluşan ve giderilmesi gereken bir kirlilik haline gelmiştir. Doğal organik madde olmasına rağmen hümit asit, insan sağlığını riske sokabilmektedir.

Bu çalışmada, sulara bulunan ve estetik açıdan da içme suyunun kalitesini bozan, klorlama sonrasında çevreye ve insan sağlığına zararlı bileşikler oluşturabilen hümit orijinli doğal organik maddelerin, doğal adsorbentlerle giderim kapasitesi ortaya konacaktır. Bu sonuçlar aynı zamanda doğal adsorbentlerin endüstriyel boyutta kullanılabilirliğinin ortaya çıkarılmasında da kullanılacaktır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Yüzey sularında bulunan doğal organik maddeler (DOM), biyolojik olarak parçalanamayan bozunma ürünleri ve suda yaşayan bitki ve hayvanların açığa çıkardıkları yan ürünler niteliğindedir. Hümit orijinli bu organik bileşikler, son derece karmaşık yapıya olup, molekül yapıları tam olarak bilinmemektedir. Sudaki

hümik asitin ortalama molekül ağırlığı 2000–300000 Dalton olmasına rağmen topraktaki hümik asitin ortalama molekül ağırlığı birkaç yüz bin olarak bilinmektedir [Suffet and Mac Carthy, 1989].

Hümik orijinli bu organik maddelerin özellikle içme suyu kaynaklarının kirlenmesinde önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir. Bu olumsuz etkenler;

- suyun rengini ve tadını olumsuz değiştirmesi
- toksik maddeler için taşıyıcı görev görmeleri
- su dağıtım sisteminde aşınmaya neden olması
- reçineler ile membranların tıkanmasına neden olmaları olarak sıralanabilir.

İnsan yaşam kalitesini olumsuz yönde etkileyebilecek hümik maddelerin içme suyundan arındırılması son yıllarda önem kazanmıştır. Literatürde bu amaçla oksidasyon, flokülasyon, aktif karbon, iyon değiştirici reçine, filtrasyon ve ters osmoz gibi mühendislik alanında kullanılan arıtım teknikleri denenmiştir. Bu çalışmada ise doğal arıtım teknikleri organik maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi araştırılacaktır. Çalışma boyunca kullanılmış adsorbanların giderim verimleri de ayrıca değerlendirilecektir.

Bölüm 2’de hümik maddelerin tarihçesi ve özellikleri, Bölüm 3’de hümik maddelerin arıtma metodları, Bölüm 4’de arıtma metodlarından olan adsorpsiyon mekanizması, Bölüm 5’de deney düzeneği, materyal ve metod yer alırken, deney sonuçlarının grafiksel ve çizelge halinde gösterildiği tartışma ve sonuçlar kısmı Bölüm 6’da yer almaktadır. Bölüm 7’de ise tüm bölümlerin ve deneysel verilerin değerlendirilmesi yapılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. Hümik Maddelerin Tarihçesi ve Gelişimi

Linyit, turba ve toprakta bulunan, bitki gelişiminde önemli bir yeri olan organik maddenin, karaağaçtaki bir yarıktan akışını görenler bu maddeyi bir kimyasal yapı olarak tanımlamıştır. Yapısında potasyum karbonat (K_2CO_3) olduğuna inanılan maddenin kurduğunda siyah ve katı olduğu görülmüştür. Daha sonraları sebze kökenli olarak tanımlanan madde “Ulmin” olarak isimlendirilmiştir. Aussee yakınlarındaki turba yataklarının çevresinde, bataklık üstünde iki metre kalınlığında, pelte yapısında bir madde fark edilmiştir. Bu madde, kuruyarak ağırlığının dörtte üçünü kaybetmekle parlak bir şekil almaktadır. Bu şekliyle suda, alkolde ve eterde çözünmeyen bu maddeye “Dopplerite” denilmiştir. Sonradan yapılan incelemelerde, Dopplerite ve hümik asit arasında kimyasal olarak birçok benzerlik olduğu ortaya çıkmıştır. Bu maddeye “Humus”, alkalide çözünen kısımlarına da “Hümik asit” adı verilmiştir. Hümik maddeler bütün kömürlerin en önemli kısmını teşkil etmekte olup, bitkisel ve odunsal kısımların, ya da ağaçların kimyasal değişimi sonucu meydana gelmiştir. Çözünürlük özelliklerine göre bir ayırım yapılmış, suda çözünen fulvik asit, suda çözünmeyen etil alkolde çözünen himatomelonik asit, alkali çözeltilerde çözünmeyen kısım da hümin olarak isimlendirilmiştir [Kural, 1978]. Hümik asitlerin biyolojik materyallerin ayrışmasıyla oluştukları bilinmesine rağmen, onları meydana getiren kesin biyokimyasal ve kimyasal etaplar aydınlatılamamıştır [Meng, 1998].

Lignin teorisini destekleyen bir grup araştırmacı tarafından 1982’de Uluslararası Hümik Maddeler Topluluğunu (IHSS) kurulmuştur. Buradaki amaç araştırmacıların verilerinde olabilecek değişiklikleri en aza indirmektir.

Bilim dünyasının giderek ilgisini çeken toz halinde hümik asitin görüntüsü Şekil 2.1’de yer almaktadır.



Şekil 2.1. Toz Halinde Hümik Asit Görüntüsü.

2.2. Hümik Maddelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bugüne kadar öncelikli olarak toprak biliminin bilimsel problemleriyle ilgili incelemelerin konusu olan hümik asit, son yıllarda çevre ile ilgili araştırmaların da konusu olmuştur. Bunun sebebi; hümik asitlerin yaygın olarak bulunması ve kimyasal reaktifliğinin bir sonucu olarak ağır metallerin taşınmasında önemli rol almasıdır [Heise, 1999]. Ağır metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilen hümik maddeler; doğal olarak oluşan, biyogenik ve heterojen organik maddelerdir [Schnitzer, 1972].

Jeosferde bulunan küçük molekül ağırlıklı organik bileşiklerin aksine, hümik maddeler örneğin hümik ve fulvik asit ile hümin, genelde organik bileşikleri karakterize eden spesifik fiziksel ve kimyasal özelliklerinin eksikliğine bağlı olarak iyi tanımlanmamış maddelerdir. Hümik asit, hümik maddenin bir fonksiyonu olarak bazik çözeltide çözünür, asidik çözeltide çözünmez. Fulvik asit ise; hem bazik hem de asidik çözeltilerde çözünmektedir [Kara, 1989, Seki, 1995, Orfe, 1999]. Molekül ağırlığına göre, hümik maddeler aşağıdaki sınıflara ayrılabilirler:

- Hümin: En yüksek molekül ağırlığına sahip grup olup oldukça fazla polimerize

olmuştur ve sulu çözeltilerde çok az çözünür.

- Hümik asit: Molekül boyutu dağılımının ortasında bulunan bu madde, çok komplekstir ve bazı koşullar altında çözünür.
- Fulvik asit: Hümik asitten daha az yoğun olup fonksiyonel gruplarının sayısının çokluğu nedeniyle de metallerin bağlanmasında önemli bir rol oynamaktadır.
- Sarı organik asitler: Bu maddeler, düşük molekül ağırlıklarıyla en son sırada yer alırlar. Genellikle bataklık sularında bulunurlar. Sarı organik asitler, hümik madde indirgenmesinin son bölümünü oluşturdıklarından sedimentlerdeki gözenek ve çatlaklardaki sular için önemlidirler [Försther and Wittman, 1981].

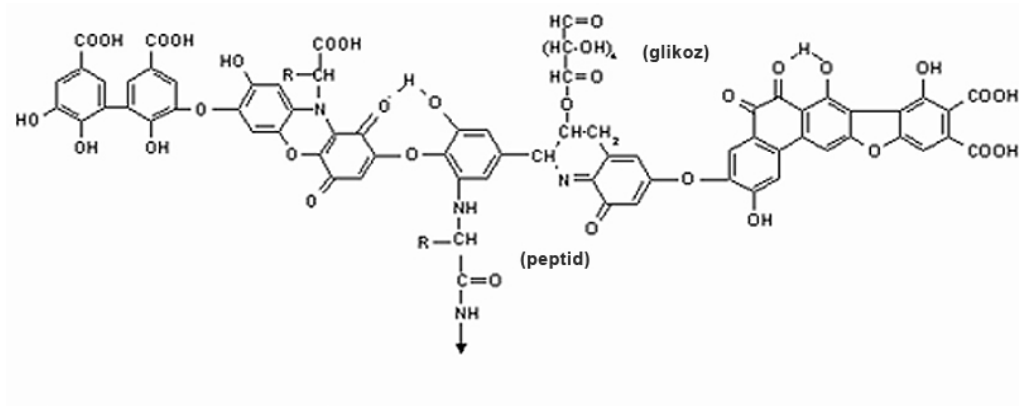
Biyolojik materyallerin bozunmasıyla oluşan biyopolimerler olarakta adlandırılan hümik asitlerin yapıları elde edildikleri maddenin cinsine göre farklılık gösterir [Seki, 1995].

Sulu ortamda geniş bir şekilde dağılmış olan hümik asitler, farklı ortam şartlarında fulvik asidin ve hüminin özelliklerini sergiler. Hümik asit ve fulvik asidin önemli kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Hümik ve Fulvik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [Jenkins and Sndeyink, 1980].

Özellik	Hümik Asit	Fulvik Asit
Elemental Bileşim (% ağırlık olarak)		
C	50–60	40–50
H	4–6	4–6
O	30–35	44–50
N	2–4	<1–3
Kuvvetli asitlerde	Çözünmez	Çözünür
Karboksil	14–45	58–65
Fenol	10–38	9–19
Alkol	13–15	11–16
Karbonil	4–23	4–11
Metoksil	1–5	1–2

Doğal sulardaki hümik maddelerde baskın grubun fulvik asit fraksiyonu olduğu görülmektedir. Fulvik asit, yüksek oranda oksijen içerir ve oksijenin büyük bir yüzdesinin karboksil grubunda yer aldığı görülür. Hümik maddelerin kimyasal özellikleriyle ilgili sınırlamalara rağmen, bu maddelerin bileşimi hakkında bilinen şeyler de vardır. Bileşimle ilgili bu bilgiler, hümik maddelerin birçok çevresel etkilerini anlamak için temel teşkil eder. Hümik asitin kimyasal yapısı Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Hümik Asitin Kimyasal Yapısı [Stevenson, 1982].

Biyolojik olarak bulunabilirlikleri, toprak ve su ekosistemine karışabilme yeteneklerinden dolayı hümik asitler hidrofobik organik kirleticilerle oluşturdukları kararlı kovalent bağlarla bunların toksik etkilerini giderebilmektedirler. Fakat bu maddelerin toksik özellikleri, hümik maddeler ile bağlı olduğu sürece ortadan kalkmaktadır. Hümik maddelerden ayrıldıklarında yine aynı toksik etkiyi göstermektedirler [Senesi et al., 1985]. Çizelge 2.2’de hümik maddelerin kompozisyonu hakkında bilgi yer almaktadır.

Çizelge 2.2. Farklı İçerikli Hümik Maddelerin Kompozisyonları [Rice and Mac Carthy, 1991].

Element	Humic Acid				Fulvic Acid			
	Soil	Fresh-water	Marine	Peat	Soil	Fresh-water	Marine	Peat
C	55.4	51.2	56.3	57.1	45.3	46.7	45.0	54.2
H	4.8	4.7	5.8	5.0	5.0	4.2	5.9	5.3
N	3.6	2.6	3.8	2.8	2.6	2.3	4.1	2.0
S	0.8	1.9	3.1	0.4	1.3	1.2	2.1	0.8
O	36.0	40.4	31.7	35.2	46.2	45.9	45.1	37.8

Sudaki doğal humusta karbon, hidrojen, oksijen ve azota ek olarak aşağıdaki tabloda verilmiş olan başka birçok element de mevcuttur [Gjessing, 1976].

Çizelge 2.3. Humuslu Suyun Kimyasal Bileşimi [Gjessing, 1976].

Organik Karbon	Demir	Organik Azot	Toplam Fosfat	Silisyum	Magnezyum	Kalsiyum	Potasyum	Sodyum
9.10 mg C/L	0.18 mg Fe/L	0.22 mg N/L	0.10 mg P/L	0.69 mg SiO/L	0.32 mg Mg/L	1.50 mg Ca/L	0.15 mg K/L	0.53 mg Na/L

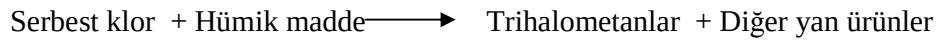
2.3. Hümik Maddelerin Çevre Üzerindeki Etkileri

Hümik maddeler sularda bulunan doğal kaynaklı su kirleticisidir. Sularda koku, renk ve tat problemlerine sebep olurlar. Suya sarı ve kahve tonlarında renk vermesi [Benett and Dariks, 1993], metal ve pestisitlerle kompleks oluşturması [Hiraide, 1992], içme suyu dezenfeksiyonunda klor tüketimini arttırması [Singer, 1999] hümik

asit ile ilgili karşılaşılan problemler arasındadır. Bununla birlikte; hümik asitlerdeki hidrofilik ve hidrofobik gruplar hem organik hem de inorganik maddeler ile etkileşebildiğinden, bu maddeler suyun saflaştırılmasında rol alabilirler. Sadece bu uygulama için bile hümik asitler incelenmeye değerdir.

Hümik maddelerin doğada genişçe yaygın olması ve yüzey suyunda bulunmasından dolayı genotoksik (genlerin zehirlenmesi) potansiyeli üzerine yapılan çalışmalar doğrulanmıştır. Özellikle, hümik maddeler içeren içme suyundaki ozonlaşma ve klorlamamın yan ürünlerinin bakteriyel gen zehirlenmesi testlerinde oldukça aktif olduğu bilinmektedir [Meier et al., 1987; Meier, 1988]. İçme suyu numunelerine taşınan mutagenik çalışmalar göstermiştir ki MX (3-kloro-4-diklorometil-5-(5H)-furanone), tespit edilen mutasyonun %20'sinden sorumlu olan temel klorlanmış ürünlerden biridir [Holmborn, 1984; Kronberg et al., 1991].

Bunların yanı sıra şehir içme suyu şebekesindeki olası hümik asit ihtivalı su, klor ile birleşince kanserojen olarak bilinen trihalometanları oluştururlar [Rook, 1974]. 1974'de klorlamanın bir sonucu olarak içme suyunda trihalometan oluşumu ispat edildikten sonra USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) tarafından içme suyundaki toplam trihalometanın (TTHM) maksimum kirlilik seviyesi (MCL) 1979'da 0.10 mg/L olarak belirlenmiştir [Symons, 1981]. Hümik asit içerikli içme suyunun klorlanması sonucu oluşan trihalometanların genel oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:



Bu reaksiyonu etkileyen faktörler: zaman, sıcaklık, brom ve iyot konsantrasyonu, pH, reaktanın özellikleri ve konsantrasyonu, klor dozu ve tipidir [Symons, 1981].

Sudaki hümik asit, insanlarda yöresel özellikteki guatrın ve bitkilerde bakır eksikliği sonucu oluşan hastalığın sebebi olduğu zannedilmektedir [Gjessing, 1976].

İnsan sağlığı kalitesinde hümik maddelerin etkisi, gelecek araştırma çalışmalarının en önemli maddesi olarak yer almaktadır. Moleküler yapıda ve hareket mekanizmasında amaç edilen hümik madde araştırmaları fizik, analitik, çevre, gıda, hücre biyolojisi, moleküler genetik, eczacılık ve zehir bilimi gibi farklı alanlarda özelleştirilmiş çalışmaları içermektedir. Bahsi geçen nedenlerden ötürü de içme sularından giderilmeleri insan sağlığı açısından büyük önem arz etmektedir.

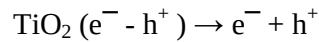
3. HÜMİK ASİT ARITMA METODLARI

Hümik maddeler doğal olarak suda bulunan organik maddelerin %50'sini veya daha fazlasını oluşturur. Canlıların veya yaprakların mikrobiyolojik olarak parçalanması sonucu içme suyu kaynaklarına karışan bu maddelerin %40-80'i suda çözünmüş formda bulunurlar. Molekül yapıları çok kompleks olan hümik maddelerin bir kısmını hümik ve fulvik asitler oluşturur [Thurman, 1986].

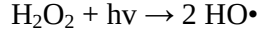
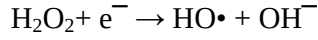
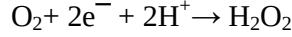
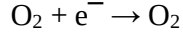
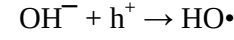
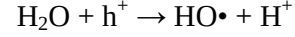
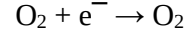
3.1. Arıtma Metodlarının Değerlendirilmesi

Bahsi geçen bu kompleks maddeler; ozonlama, ozon/H₂O₂, TiO₂/UV, TiO₂/UV/H₂O₂ [Volk et al., 1997; Wang and Hesien, 2000] ileri oksidasyon arıtma yöntemlerinin yanısıra biyofiltrasyon [Melin and Odegaard, 1999], adsorpsiyon [Avena and Koopal, 1999], fotokimyasal ya da fotoelektrokimyasal yöntemle, elektrokoagülasyon prosesi ile, membran ayırma prosesleri de [Thorsen, 1999] literatürde geçen, hümik asitlerin içme sularından uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerdir.

TiO₂ ucuz, stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlaması altında oksijen, su ve CO₂ gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle literatürde en çok kullanılan yarı iletken maddedir. TiO₂/UV fotokatalitik oksidasyon prosesi temel olarak solar enerji (hv) ile TiO₂ yüzeyinde elektron (e⁻) ve hol (h⁺) çiftinin ayrılarak katalizör yüzeyindeki maddeler ile çeşitli reaksiyonlar vermesine dayanmakta ve temel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

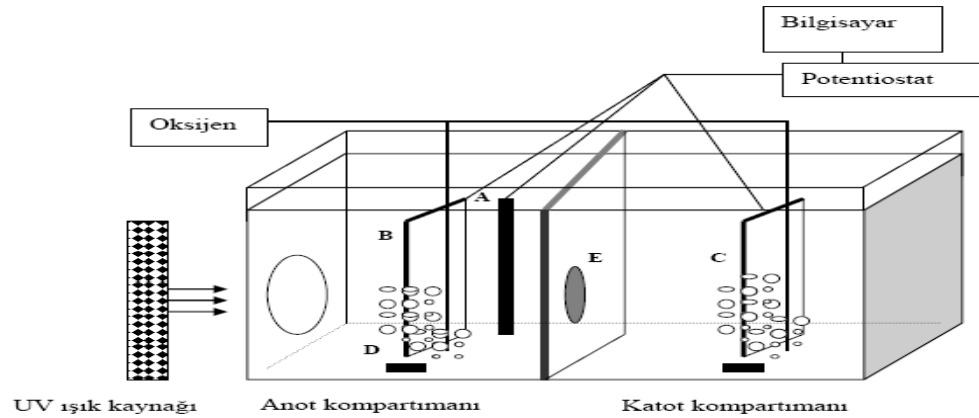


UV ışınlaması ile oluşan elektron ve holler aşağıdaki reaksiyon eşitlikleri ile açıklandığı şekilde hidroksil radikali (HO •) oluşturabilirler.

e^- reaksiyonları; **h^+ reaksiyonları;**

Hidroksil radikali çok güçlü bir oksitleyicidir ve sudaki pek çok organik maddeyle reaksiyona girerek organik maddelerin CO_2 'ye oksidasyonunda önemli rol oynar [Bekbölet ve Özköşemen, 1996]. Diğer taraftan, süspansiyon haldeki TiO_2 katalizörünün sudan ayrılması oldukça zordur ve solar enerjinin maksimum %10'u TiO_2 yüzeyinde kullanılabilir.

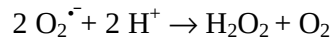
FEK(fotoelektrokatalitik) prosesi temel olarak TiO_2 gibi foto-katalizörlerin elektrokimyasal arıtma sistemi içerisinde kullanıldığı bir fotokatalitik prosedir. Son yıllarda yapılan çalışmaların hepsi [Kim and Anderson, 1994; Pelegriin et al., 2000; Harper et al., 2001; Li et al., 2002] FEK prosesinin suların arıtılması ve dezenfeksiyonu hususunda fotokatalitik prosese göre çok daha verimli olduğunu göstermiştir. Ayrıca bazı araştırmacılar anot ve katot kompartımanlarını başka bir deyişle holle ve elektron reaksiyonlarını ayırarak FEK prosesinin çok amaçlı ve daha verimli kullanılabileceğini göstermişlerdir [Selçuk and Sarıkaya, 2004]. Şekil 3.1'de fotoelektrokatalitik reaktör sistemi yer almaktadır.



Şekil 3.1. Fotoelektrokatalitik Reaktör Sistemi [Selçuk and Bekbölet, 2008].

Toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanımında ayrıca tercih edilmektedir. İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler [Auguliaro et al., 1990].

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir [Glaze et al., 1993]. Hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet$), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler [Sedlak and Andren, 1993]. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar [Zepp, 1987]. Hidrojen peroksit (H_2O_2) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli $\text{OH}^\bullet$ kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal *hümik maddeler* oksijeni süperoksit anyonu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H_2O_2 oluşumuna neden olmaktadır [Cooper and Zika, 1983]. Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi $\text{OH}^\bullet$ oluşturmaktadır, fakat H_2O_2 güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle $\text{OH}^\bullet$ oluşumu nispeten yavaştır [Zepp, 1987].

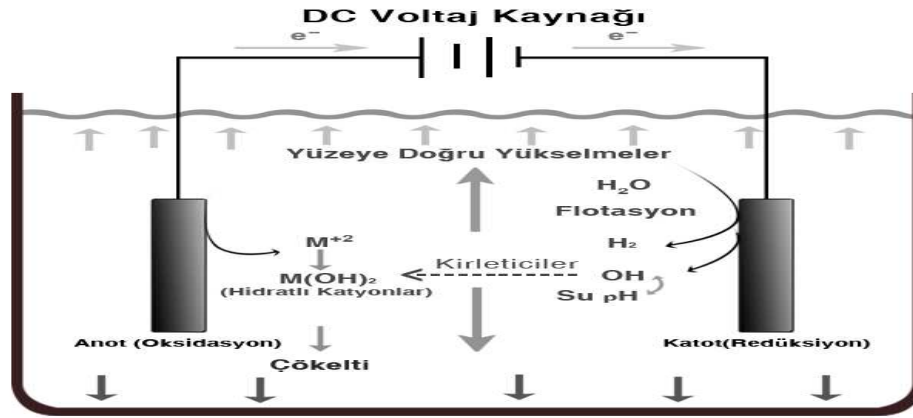


İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır [Kochany and Bolton, 1992].

Doğal organik maddelerin (DOM) uzaklaştırılmasında H_2O_2 ve adsorbentin kullanımı su arıtımı boyunca hem adsorpsiyonda hem de ileri oksidasyon proseslerinde etkili bir metottur [Kitis and Kaplan, 2007].

Elektrokoagülasyon, sulu ortamda askıda, kolloidal ya da çözünmüş halde bulunan doğal organik kirleticilerin (DOM) ortama elektrik akımı vererek destabilizasyonunu sağlama ve böylece kirleticilerin kimyasal reaksiyon ve çöktürme ile veya flotasyonla giderimini içerir. Elektrokoagülasyon prosesin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorpsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur.

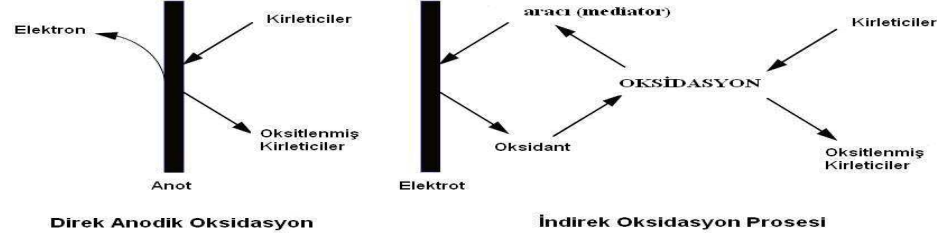
Elektrokoagülasyon prosesi, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi parametrelerden etkilenen elektrokoagülasyon prosesinin genel akış şeması Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Elektrokoagülasyon Reaktöründe Meydana Gelen Etkileşimler.

Doğal organik maddelerin arıtımında genellikle elektrokoagülasyon, adsorpsiyon ve elektro-oksidasyon kullanılmaktadır. Şekil 3.4’de elektro-oksidasyon prosesi gösterilmektedir [Zaroual et al., 2006].

Asidik şartlar altında mevcut yoğunluk 47.6 A/m² iken, hümik asit konsantrasyonu 20 µg/L’den 0.43 µg/L’ye düşmektedir. Hümik asit giderim oranı % 97.8 olarak belirlenmiştir. Bu oran elektrokoagülasyon yöntemi ile hümik asit gideriminin etkili olduğunu göstermektedir [Feng et al., 2007].



Şekil 3.3 Elektro-oksidasyon Prosesinde Kirlenimlerin Giderim Yolları [Feng et al., 2007].

Kimyasal koagülasyon, koloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmelerinin sağlanması olayıdır. Kimyasal koagülasyondan farklı olarak, elektrokoagülasyon prosesinde koagülant, uygun anot materyalinden elektrolitik olarak üretilir. Bu süreçte yüklü iyon türleri ile anottan çözünmüş olan metal iyonları metal hidroksit floklarını oluşturur [Fraser and Sims, 1984].

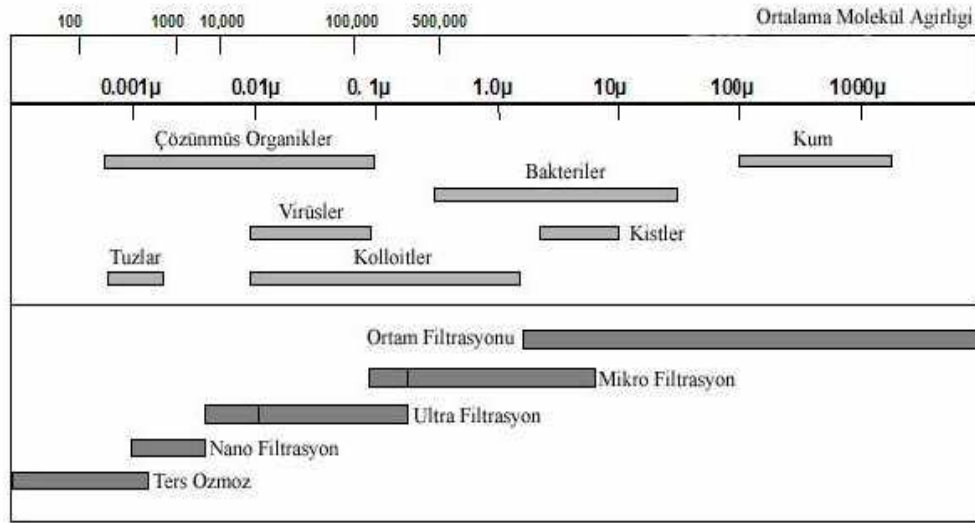
Membran prosesleri, birçok avantajı nedeniyle yaygın olarak kullanılan arıtma yöntemlerinin başında gelir. Membranların başlıca avantajları;

- Sürekli kullanılabilir olması,
- Çok az yer ihtiyacı olması,
- Modüler olarak kullanılabilmesi,
- Çok yüksek konsantrasyonlarda kullanılabilir olması,
- İnşa maliyetinin olmaması,
- Maliyetinin giderek azalmasıdır [Gönüllü ve ark., 1986].

Suyun membrandan geçisi için tahrik edici bir kuvvete ihtiyaç vardır. Su arıtımında tahrik edici kuvvet genelde basınçtır. Tahrik edici kuvvet olarak basıncı kullanan membran prosesleri aşağıdaki gibidir.

- Mikro Filtrasyon (MF)
- Ultra Filtrasyon (UF)
- Nano Filtrasyon (NF)
- Ters Ozmoz (RO)

Yapısı ve fonksiyonları farklı olan pek çok membran çeşidi vardır. Şekil 3.4’de gözenek çapı, membran ayırma işlemi ve süzülen maddelerin büyüklüğü arasındaki iliksilerin karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 3.4. Süzülen Madde, Gözenek Çapı ve Membran Prosesleri Arasındaki İlişki [Köseoğlu, 2005].

İnce gözenekli nano-filtrasyon ya da ters ozmoz membranlar, hümkik asitin içme suyundan uzaklaştırılmasında etkili basınç desteğine gereksinim duyar. Bu durum proseste yüksek enerji gerektirmektedir. Bu yüzden HA arıtımında daha az enerji gereksinimi olan ve polimerik kompleks ajanları sayesinde yüksek bağlayıcılığı saylayan ultrafiltrasyon prosesinin kullanımı uygundur [Lowe and Hossain, 2007].

Adsorpsiyon yöntemi ise son yıllarda diğer yöntemlere göre daha ekonomik ve kolay uygulanabilir olması sebebiyle yaygın kullanım alanı bulmuştur. Değişik birçok adsorbent kullanılarak hümkik maddelerin adsorpsiyon prosesi ile giderilmesi çevre mühendisliği alanında çalışılmıştır. Yapılan bir çalışmada hümkik asitlerin adsorpsiyon ile aktif karbon üzerinde giderim verimlerinin düşük olduğu görülmektedir. Bu verimin atık çamur piroliz koku için daha da düşük olmasına karşın pirina piroliz koku için ticari aktif karbonunkine eşit olduğu saptanmıştır. Yüzey alanları karşılaştırıldığında ticari aktif karbonun yüzey alanının diğer iki piroliz kokuna oranla daha yüksek olması nedeni ile deneme koşullarında daha iyi bir giderim sağlaması beklenir. Bu aksine durum söz konusu hümkik asit gideriminde

adsorban yüzey alanının etkin olmadığını göstermektedir. Bunun nedeni odun bazı adsorbanların çözünmüş organik madde gideriminde, kömür bazlılara oranla daha iyi adsorpsiyon yapabileceği şeklinde açıklanabilir ki bu yorum literatür bilgileriyle desteklenmektedir [Kitis, 2005].

4. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYONUN MEKANİZMASI

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye adsorbent denilmektedir. Bir adsorbat, adsorbentle temasa getirildiğinde adsorbatın bir kısmı adsorbent tarafından tutulur. Adsorbat molekülleri adsorbentin iç kısımlarına nüfuz ediyorsa absorpsiyon; adsorbentin yüzeyine tutunuyorsa adsorpsiyon, her iki olay birlikte meydana geliyorsa sorpsiyon ve tununan taneciklerin yüzeyden ayrılması sonucu desorpsiyon olayından söz edilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleşebilen adsorpsiyonun serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

eşitliği uyarınca adsorsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani ΔH ın daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Bu durum gerçekleşen adsorpsiyon işleminin ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun ısısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır.

Bu etkileşimler sadece sıvı-katı arasında değil sıvı-sıvı, sıvı-gaz, ya da gaz- katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler “ara yüzey” olarak isimlendirilir. Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynadığı için çevre mühendisleri genellikle sıvı-katı arakesit tipi ile ilgilenirler.

Adsorpsiyon, çevre mühendisliği araştırma alanlarından olup endüstriyel atıksuların arıtılmalarının yanı sıra içme suyunun arıtımı gibi birçok uygulama alanlarına sahip olan bir prosestir. Kullanılan atık arıtma yöntemlerinin veya sistemlerinin çoğu atık arıtımında etkindirler ama işlem sonucu meydana gelen ikincil atıkların uzaklaştırılmasından kaynaklanan sorunlardan dolayı çevreyle dost olan yeni arıtma sistemleri geliştirmek için çalışılmaktadır. Özellikle doğada ve çevrede bol miktarda bulunan organik, inorganik maddelerin veya insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan atıkların ya da ürün fazlalıklarının atık arıtımında kullanımı ile hem ekonomiye hem de çevreye katkıda bulunulabilmektedir.

Adsorpsiyon su ve atıksu arıtımında;

- İstenmeyen tat ve kokuların giderilmesinde,
- Biyolojik arıtmayla giderilemeyen pestisitlerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin fenol gibi sudan uzaklaştırılmasında,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında,
- Endüstriyel atıksulardan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılmasında,
- TOK ve KOİ ihtiyacının azaltılmasında,
- Bazı ağır metallerin giderilmesinde,
- Deklorizasyon amacıyla kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir.

4.1. Adsorpsiyonun Teorisi

Adsorpsiyon, buhar veya sıvı fazdaki maddelerin fiziksel ve kimyasal bağlarla bir katının yüzeyi veya gözenekleri üzerinde yoğunlaştırılması ve bir dağılım işlemidir. Başka bir ifadeyle adsorpsiyon çoğunlukla sıvı faz ve katı faz arasında ara yüzeyde maddelerin biriktirilmesi olarak gerçekleştirilir. Adsorpsiyon katı

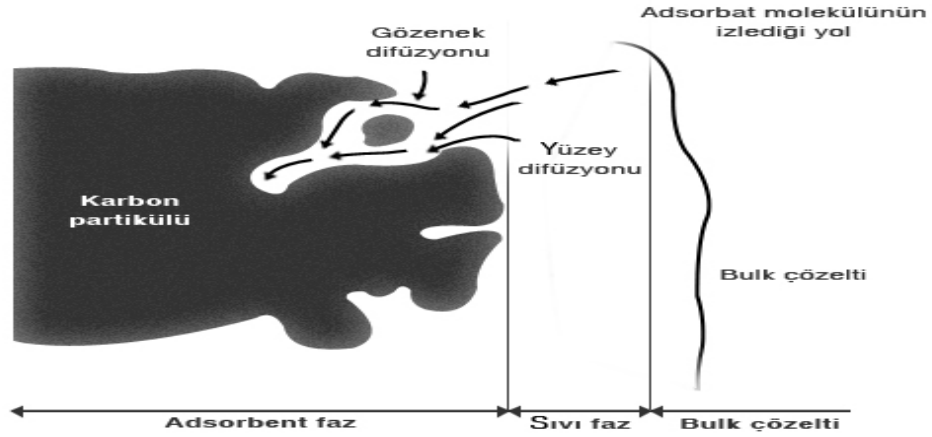
yüzeyinde meydana gelir. Yüzeyde etkin olan yüzey enerjilerinden etkilenir ve onları etkiler. Katı-sıvı adsorpsiyonunda suda çözünmüş maddelerin ara yüzeydeki birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Çözeltiden adsorbent madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur. Adsorpsiyon prosesi üç durumun meydana gelmesi ile gerçekleşebilmektedir:

1. Adsorbent maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorbent maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçiş film difüzyonu adı verilmektedir.
2. Adsorbent maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için partikül difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
3. Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması ile adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanır.

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorpsiyon hızı ve derecesi, adsorbentin yüzey alanının fonksiyonudur [Sawyer et al, 1994]. Adsorplanabilirliğe moleküler yapı ve diğer faktörlerin etkisi özetle şöyledir:

1. Adsorbatın çözünürlüğü ne kadar fazla ise adsorplanabilirliği de o ölçüde azdır.
2. Dallenmiş zincirler genellikle düz zincirlerden daha kolay adsorplanabilir. Zincirin uzunluğu arttıkça çözünürlük azalır.
3. Genellikle, kuvvetli iyonlaşan moleküller zayıf iyonlaşanlar kadar adsorplanamazlar.
4. Düşük polariteye sahip moleküller, polar moleküllerden daha fazla adsorplanabilir [Eckenfender and Wesley, 1980].

Adsorbatın bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi adsorpsiyon arasındaki ilişkinin önemini ortaya koyar. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliğinin yüzeye ve sınırlara bağlı olduğu Şekil 4.1’de gösterilmiştir [Clark and Lykins, 1989].



Şekil 4.1. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde, Partikül ve Film Difüzyonu [Clark and Lykins, 1989].

4.2. Adsorpsiyon Tipleri

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi (oranı), iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en önemli faktördür. Madde; çözücü sistemi ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı olarak hidrofobik (suyu sevmeyen) bir madde sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir.

Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten adsorpsiyon tipleri elde edilir. Suyu sevmeyen katılar daha iyi adsorbe olur. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbanta doğru elektiriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır.

Bir katı-sıvı sisteminde, çözültiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından büyük önem taşır [Şengül ve Küçükgül, 1997].

Adsorpsiyon; değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyon olmak üzere dörde ayırmak mümkündür.

4.2.1. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır [Sawyer et al., 1978]. Adından da anlaşılacağı üzere değişim adsorpsiyonu, bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. İyon değişimi adsorpsiyonu değişim adsorpsiyonu adı altında tariflenip, elektiriksel çekim ile karakterize edilen adsorpsiyon için kullanılır. Burada bir bileşige ait iyonlar, elektrostatik çekim sonucunda yüzeydeki zıt yüklü bölgelerdeki bir yüzeyde değiştirilir. Genelde daha büyük iyonlar örneğin üç değerlikli anyonlar, zıt yüklü bir bölgeye daha az yüklü iyonlardan, örneğin bir değerlikli, çok daha kuvvetli çekilir. Ayrıca iyonun çapı ne kadar küçük olursa çekim yani adsorpsiyon o kadar büyük olacaktır.

4.2.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon genellikle Van Der Waals kuvvetlerinin arttığı düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Fiziksel olarak adsorplanmış sistemlerdeki bağlanma zayıf olduğu için konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır yani adsorpsiyon tersinir olur. Adsorpsiyondan önce üç boyutlu hareket edebilen moleküller, adsorlandıktan sonra iki boyutta hareket ederler ve bu şekilde moleküllerin daha düzenli hale gelmesi entropilerinin azalmasına neden olur. Yani $\Delta G < 0$ ve $\Delta S < 0$ olacağından ΔH daima negatif olacaktır. Adsorpsiyonun enerjisi ΔH değeri -35 kJ/mol 'den küçüktür. Proses sırasında açığa çıkan enerji $2\text{--}5 \text{ kcal/mol}$ 'dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, ancak elektrostatik

kuvvetler aracılık ederler. Fiziksel adsorpsiyonun hızı büyük olduğundan adsorpsiyon dengesi hemen kurulabilir. Adsorplama büyük ölçüde küçük gözeneklerde olmaktadır. Büyük gözeneklerde adsorpsiyon ihmal edilecek kadar azdır. Bu büyük gözenekler yalnızca gazın küçük gözeneklere yayınlığını kolaylaştırır. Adsorpsiyon dengesinin kurulma süresi bu küçük ve büyük gözeneklerin geometrisine bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyonun en güzel örneklerinden birisi aktif karbon adsorpsiyonudur.

4.2.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Eğer adsorplanan moleküller, yüzeyle kimyasal reaksiyona giriyorsa yani kimyasal bağlar oluşuyorsa bu tür adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon (chemisorption) denir. Katı yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasında bir yüzey kompleksi oluşur. Bu kompleksin sağlamlığı etkileşen moleküller arasındaki elektron yoğunluğuna ve elektron alış verişine bağlıdır [Sarıkaya, 1977].

Genellikle adsorbent, yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbent yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbentin adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbatla adsorbent arasındaki bağlanma çok kuvvetli olduğundan reaksiyon tek yönlü yani tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonda partiküller bağlar vasıtasıyla yerleşirler, fiziksel adsorpsiyonda ise bağ oluşumu olmaz, çekim kuvveti etkilidir. Adsorbat ve adsorbent arasındaki elektron değişimi ile karakterize edildiği için spektrofotometrik metodlar, yüzey bağlarının yapısını aydınlatmak için kullanılabilir [Attard and Barnes, 1998]. Proses sırasında açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50 kcal/mol'dür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon bir ya da çok tabakalı yani multimoleküler olduğu halde kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomolekülerdir. Ayrıca fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıftır [Clark and Lykins, 1989]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

	Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
	Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
	Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, Sıvılar, Çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler Çözünmüş katılar
4	Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
.	Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
2	Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
.	Geri dönüşüm hızı	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
4	(Desorpsiyon)		
.	Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
B	Entalpi etkisi	Daima ekzotermik yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
i			
y			
o	Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey – reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için
l			
o			
j			
i			

4.2.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon) son yıllarda kullanılmaya başlayan bir terimdir. Yapılan araştırmalara göre, kirleticiler sulu ortamda mikroorganizmalar

tarafından doğrudan adsorplanabilmekte ve bu özellik mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız gerçekleşmektedir.

4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon iki farklı faz arasındaki yüzey olayı olduğundan etkileneceği faktörlerde üç ana başlıkta; adsorbatın özellikleri, adsorbentin özellikleri ve ortam şartları olarak sıralanabilir. Etki eden faktörlerin başlıcaları; adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, adsorbentin yüzey alanı ve özellikleri, ortamın pH'ı, sıcaklığı ve karıştırma hızıdır. Bu parametreler adsorpsiyon prosesinin hız ve dengesi üzerinde önemli rol oynar.

4.3.1. Adsorbatın (Adsorbe Olan Madde) Çözünürlüğü

Adsorpsiyonun en önemli faktörlerinden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarı ile bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlükteki artış adsorbat ve çözücü arasındaki kuvvetli bağı yansıtır ve adsorpsiyon imkânını azaltır. Yani çözünürlük ne kadar büyük ise adsorpsiyon da o derece düşüktür anlamına gelir. Su ve atıksulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmaktadır. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum, nötr türler için ise maksimuma ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural geçerlidir; polar bir madde daha polar olan bir fazı tercih eder. Diğer bir ifade ile polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından, polar olmayan bir çözelti içerisinde olduğu hale göre daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler ve bu yüzden de çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar.

Bir maddenin adsorplama derecesi molekülün kimyasal yapısına bağlıdır. Bazı yapılarda çift bağlar adsorpsiyonu arttırırken diğerlerinde azalma meydana getirir. Halojenler benzer şekilde düzenli olmayan tesir gösterir. Bir molekül içinde atomların dallanmış ya da lineer dizilişi adsorplanabilirliği etkiler. Dallanmış zincirler düz zincirlerden daha kolay adsorplanır.

4.3.2. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü

Birçok atıksu ya da içme suyu farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin karışımından meydana gelmektedir. Büyük moleküller küçük moleküllere nazaran daha kolay adsorbe olur. Bu durumda daha büyük boyutlu tanecikler, daha küçük boyutlu taneciklerin adsorbent içerisine girmesini engellemiş olacaktır. Bu olaya moleküler perdeleme adı verilmektedir. Bunun yanı sıra hem moleküllerin hem de porların düzensiz şekilleri, bu tür bir engellemeyi önlemektedir. Küçük moleküllerin daha hareketli olması, daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerini sağlamaktadır. Polar olmayan adsorbatlar polarlara nazaran daha kolay adsorplanır. Burada mikro-mezo-makro porozlu yüzeylilik farkı ön plana çıkmaktadır. Mikroporların ($d < 2\text{nm}$) hacimde adsorbat içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Bu durum küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişlidir. Adsorbat makroporlarının ($d > 50\text{nm}$) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen mezoporlu ($2 < d < 50\text{nm}$) adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

4.3.3. Adsorbentin Yüzey Alanı

Yüzey olayı olan adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Örneğin en iyi adsorbent olarak tanımlanan aktif karbonun spesifik yüzey alanı $1000\text{m}^2/\text{gr}$ olduğu bilinmektedir. Adsorbentin yüzey alanını

tain etmek kolay olmadığından adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Yani (mg/gr) olarak; gr adsorbent başına adsorplanan mg cinsinden adsorbat miktarı şeklinde ifade edilmektedir. Adsorbentin yüzey alanı genişledikçe adsorpsiyon miktarı da o oranla artmaktadır. Ancak bu durumda önemli olan bir etken ise adsorbatın özelliğidir. Arıtılmak istenilen yüzey aktif maddenin hidrofobik ve hidrofilik yüzeyleri olasıdır. Yüzeyde tutulacak olan yüzey aktif maddenin adsorbentin dış tabakası ile uyumlu olması adsorpsiyonun verimi ağıısından önemlidir.

4.3.4. Adsorbentin Partikül Boyutu

Partikül boyutu azaldıkça adsorpsiyon hızı artmaktadır. Sabit boyuttaki partiküllerin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbentin dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj, çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atıksu arıtımında kullanılan toz aktif karbonun adsorpsiyon hızı granül aktif karbonun adsorpsiyon hızından daha büyüktür [Keskinler et al., 1994].

4.3.5. Adsorbentin Özellikleri

Özel yüzey alanı, gözenek hacmi dağılımı, inorganik içerik, aktif yüzey alanları ve adsorbent partikülünün elektrik yükü adsorpsiyon prosesi üzerinde önemli etkiye sahip oldukları belirtilmiştir. Ayrıca partikülün büyüklüğünün adsorpsiyon hızını önemli şekilde etkilediği de ifade edilmiştir. Partikülün büyüklüğü azaldıkça adsorpsiyon hızı artar. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorbentin dozajı ile lineer olarak değişmektedir. Adsorbentin yüzey alanı genişledikçe adsorplanan madde miktarı da artmaktadır.

4.3.6. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızı adsorbatın incelmış bir film tabakasından adsorbente gidişini kolaylaştırır ve adsorpsiyon hızı ve miktarını etkiler. Sistem karıştırma miktarına bağlı olarak ya film difüzyonu veya partikül difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında taneciğin etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olduğundan film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlandıran etmen olacaktır. Sistemde yeterli karışım sağlandığında, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan partikül difüzyon noktasına doğru artar. Genelde partikül difüzyonu, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür.

4.3.7. Adsorpsiyon Ortamındaki H^+ Konsantrasyonu (pH Değeri)

Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın pH'sı adsorpsiyonu önemli ölçüde etkiler. Genel olarak hidrojen (H^+) ve hidroksit (OH^-) iyonları karbon üzerinde güçlü bir şekilde adsorplanır. Bir çözeltinin hidrojen iyonları konsantrasyonu iyonizasyon derecesini etkiler, herhangi bir adsorbat-çözücü sisteminde çözünürlüğü artırır. Bunun için çözeltinin pH'sının adsorpsiyon işlemlerinde yeterli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Birçok sistemler için sudaki tipik organiklerin adsorpsiyonu, asidik pH'larda artmıştır. Hidrojen iyonu konsantrasyonu arttırılmak yoluyla aktif karbon yüzeyinde negatif değişimlerin nötralize edilmesine sebep olarak gösterilebilir. Pek çok organik madde, yüksek pH' da negatif iyon, düşük pH' da pozitif iyon ve 7 civarında pH değerlerinde ise nötral iyonlardan oluşur. pH, yüzey yükünü dolayısıyla adsorbatın adsorplanabilme derecesini etkiler. Adsorpsiyon genellikle nötral iyonların bulunduğu ortamlarda artar. Su ve atıksu numunelerinde farklı adsorpsiyon özelliklerine sahip çok sayıda adsorplanabilir madde vardır ve bu durumda her bir madde adsorbente yarışmalı olarak adsorplanır [Scow et al, 1995].

4.3.8. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilemektedir. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik, difüzyon işlemleri ise endotermiktir. Bundan dolayı ısı artışına paralel olarak adsorpsiyon hızı artar. Aynı zamanda aynı sistem içinde adsorpsiyon kapasitesi düşer. Daha çok sıcaklık, adsorbat moleküllerinin iyonizasyonunu ve çözünmesini etkileyecektir. Sonuç olarak sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Ani sıcaklık artışı ya da düşüşlerinde ise adsorpsiyon prosesi olumsuz etkilenmektedir.

Doğal olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşumu yönünde ilerler. ΔH° değeri negatif ve ΔS° değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri negatifse reaksiyon istemsizdir. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi (ΔH°), reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin tamamının standart hallerinde bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı absorplıyorsa, ΔH° pozitifdir. ΔH° pozitif ise reaksiyon *endotermiktir*. ΔH° negatif ise reaksiyon *ekzotermiktir*. Prosesin standart molar ve Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile belirlenir. Bir reaksiyonun itici gücü Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında, bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir [Kobya, 2006].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Burada;

ΔG : reaksiyonun serbest enerji değişikliği, J

ΔG° : standart serbest enerji, J

R : standart gaz sabiti: 8.314 J/K.mol = 1.99 cal/K.mol

T : sıcaklık, °K (°C+273)

ΔH : entalpi değişimini ifade etmektedir.

Negatif ΔG° değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ($K>1$) ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir.

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde tanımlanmış olup, bu eşitlik Van't Hoff eşitliği olarak bilinmektedir [Stumm and Morgan, 1996].

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Farklı sıcaklık ve denge sabitlerinde integre edilerek eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Bu denklemde de;

K_1 : denge sabiti

K_2 : denge sabiti

R : standart gaz sabiti: 8.314 J/K.mol = 1.99 cal/K.mol

T_1 : sıcaklık, °K (°C+273)

T_2 : sıcaklık, °K (°C+273)

ΔH° : bir reaksiyonun entalpi değişimini ifade etmektedir.

Bağlantıdan; farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine karşı $\ln(K) - (1/T)$ verileri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH_{ads}^0 belirlenebilir.

4.4. Adsorbent Maddeler

Su arıtımında uygulanan adsorpsiyon teknikleri için çeşitli adsorbent maddeler kullanılmaktadır. Alumina, silikajel, fuller toprağı, bazik makroporoz iyon değiştirici reçineler, aktif silikajel ve aktif karbon en çok bilinen adsorbent (adsorban) maddelerdir. Bunların yanında, ağaç kabuğu, mısır koçanı, ayçiçeği-fındık kabukları, mangal kömürü, aktifleştirilmiş kil gibi daha ucuz materyallerin de adsorpsiyon yetenekleri incelenmiştir. Bu materyaller, ağır metaller, pestisitler, fosfat, virüs ve sülfatları da tutabilmektedir ve bununla birlikte kullanıldıktan sonra ucuz olduklarından rejenerasyon sorunu olmaksızın yakılarak bertaraf edilebilmektedir. Pahalı olmasına rağmen endüstriyel kirliliğin kontrolünde aktif karbon oldukça yaygın bir biçimde kullanılmasının nedeni yüksek maliyetine karşın adsorpsiyon kapasitesi diğerlerine göre oldukça yüksektir. Aktif karbonun yüzey alanı 500–1000 m²/g'dır. Genellikle karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık 1000 m²/g olması istenir.

Su ve atıksu arıtımı uygulamalarında adsorbent maddelerinin adsorpsiyon davranışını tanımlamak önemlidir. Böylece bir adsorbanın, özellikleri bilinen bir atık sudaki kullanımının ekonomik olup olmayacağı, arıtım verimi ve adsorban maddenin kirlenme ömrünün ne kadar olacağı bulunur.

Bu çalışmada hümik asit adsorpsiyonu için ekonomik değeri fazla olmamasına dikkat edilerek tercih edilen farklı boyutlarda toz ya da bütün adsorbentler kullanılmıştır. Kullanılan adsorbentler:

- Ytong(gaz beton)
- Ponza taşı

- Beydellit
- Maya
- Nanoplankton
- Doğal toprak (35 mesh üstü)
- Diatomit

Diatomit, algler sınıfından su canlıları olan diatomelerin silisli kabuklarının birikimiyle oluşmuş fosil karakterli bir sedimanter kayadır. Diatomit içinde yaşadığı çevre suyundan temin ettiği silisten yapılmış kabuk veya kavkı içinde yerleşmiş çok küçük bir protoplazmadır. Geniş ve sığ havzalar, çok miktarda suda erimiş silis ve temiz sular, gelişmesini sağlayan ve hızlandıran faktörlerdir. Sayıları 16.000'e ulaşan farklı diatome çeşitleri tatlı sularda, denizlerde veya hafif tuzlu sularda gelişmektedirler [DPT, 2001].

Diatomitin absorpsiyon kabiliyeti yüksek olup ağırlığının üç katı su emebilir. En önemli özelliklerinden birisi de % 85–90 lık bir porozite sağlayan yüksek gözenekli yapısıdır. Bu özelliği nedeniyle adsorbent madde olarak mühendislik çalışmalarında tercih edilmektedir.

Mühendislik çalışmalarında tercih edilen düşük maliyetli diğer adsorbent maddeler ise;

- Killer
- Kitosan
- Uçucu kül
- Turba yosunu
- Ölmüş biyomas atıkları
- Petrol ve petrol türevi atıklar
- Lignin
- Deniz yosunu ve alginat olarak sıralanabilir.

4.5. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Bu reaksiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorbatın çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır.

Matematiksel olarak bu denge, adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek *adsorpsiyon izotermi* adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Diğer bir deyişle izoterm, sabit sıcaklıkta adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğri olarak da tanımlanabilir. Bir adsorbentin kapasitesini bulmak için aşağıdaki eşitlik kullanılır [Seader and Herley, 1998].

$$q_e m = V(C_o - C_e)$$

Burada;

q_e : adsorbent üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu (mg/g, meq/g)

m : kullanılan adsorbanın miktarı (g)

V : solüsyonun hacmi (L)

C_o : solüsyonun ilk konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

C_e : denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

olarak yer almaktadır.

Sabit sıcaklıkta, birim adsorbent üzerinde biriken madde miktarı (q_e) ile çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu (C_e) arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır [Aslan ve ark., 2007]. Adsorpsiyon prosesini tanımlayacak birkaç değişik izoterm mevcuttur ama özellikle sucul ortamda gerçekleşen adsorpsiyon için en yaygın olarak kullanılan izoterm;

- Langmuir izotermi
- Freundlich izotermi
- Tempkin izotermidir.

4.5.1. Langmuir İzotermi

1918’de Irving Langmuir (1881–1957) tarafından geliştirilmiş teorik denge izotermi, adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu ve her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapabileceğini, dolayısıyla meydana gelen tabakanın bir molekül kalınlığında olacağını kabul eder. Bunun yanısıra tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit çekim uygular ve adsorbe olan molekül bitişik alandaki molekül ile etkileşimde olmaz. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izotermi katı yüzeyler üzerindeki aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel yada kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklar. Eşitlik Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Fowler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir [Satterfield, 1980]. Langmuir izoterminin grafiksel ifadesi Şekil 4.2’de sunulmuştur.

Langmuir izotermini ifade eden denklem;

$$q_e = (Q^\circ b C_e) / (1 + b C_e)$$

Bu ifade lineerize edildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir.

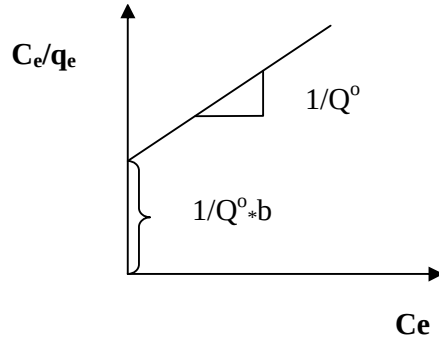
$$C_e / q_e = C_e / Q^\circ + 1 / Q^\circ * b$$

C_e : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

b : adsorpsiyon enerjisi (L/mol)

Q_0 : adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)



Şekil 4.2. Langmuir İzoterminin Grafiksel Gösterimi [Benefield et al., 1982].

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır;

- Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon yüzeyi içerir. Herhangi bir sıcaklıkta ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafından işgal edilmiştir, $1 - \theta$ gibi bir kesri ise işgal edilmemiş durumdadır. Buna göre yüzeyin örtülü kesri θ ve örtülü olmayan kesri $1 - \theta$ olarak gösterilebilir.
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine θ , bağlı değildir.
- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş merkeze bağlanması, veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir [Yıldız ve ark., 1993].

Langmuir sabitlerinin birbirine oran değeri bize adsorbentin kapasitesini verir [Benefield et al., 1982].

4.5.2. Freundlich İzotermi

Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere H. Freundlich tarafından 1907’de önerilen Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu model adsorbentin yüzeyinin eşit olmadığını ve adsorplanacak iyonlar/moleküller arttıkça prosesin daha da kompleksleştğini savunur. Bir başka deyişle adsorbent yüzeyinin tamamen kaplansa da adsorplama işleminin devam edeceğini söyler. Dolayısıyla maksimum tek kat adsorpsiyon olmaz. Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim olan K_f ’nin, yüzey örtüsü q ’nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir [Sağ, 1993].

Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmekte ve şu denklemle ifade edilmektedir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Freundlich eşitliği doğrusallaştırılmış olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır:

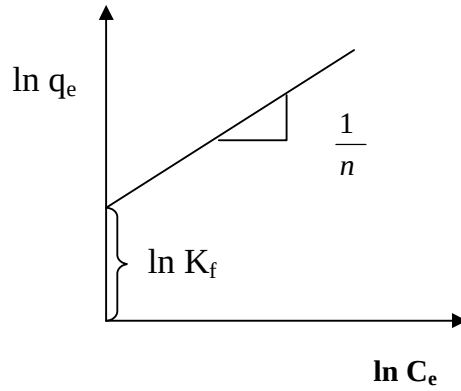
$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \text{ şeklindeki ifade elde edilir. Burada;}$$

C_e : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),

q_e : birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_f : adsorpsiyon kapasitesi,

n : adsorpsiyon şiddetinin ölçüsünü ifade etmektedir [Benefield et al.,1980].



Şekil 4.3. Freundlich İzoterminin Grafiksel Görünümü.

Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır [Harward, 1964; Weber, 1972; Treybal, 1980; Aksu ve Kutsal, 1990].

Langmuir ve Freundlich izotermi matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verilerinin her iki izoterme de uygunluk gösterdiği bilinmektedir [Sağ, 1993].

4.5.3. Temkin İzoterminin

Adsorpsiyon izotermi bir diğeri; adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermdir [Temkin and Pyzhev, 1940]. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(a_T C_e)$$

Eşitlik lineerleştirilir ve eşitlikte $(RT)/b = K_T$ şeklinde tanımlanırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e)$$

Burada;

R : gaz sabiti (J/mol⁰K),

T : sıcaklık (°K)

a_T : Toth sabiti (dm³/g) olarak ifade edilir.

4.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetikleri sorpsiyon reaksiyonunun mekanizmasını ve reaksiyonun türünü tanımladığı için su arıtımında önemlidir. Kinetikler sulu çözeltideki iyonların tutunma hızını ve katı-çözelti arayüzündeki optimum zamanın bulunmasını açıklarlar. Bir çözeltide bulunan adsorbatın bir adsorbent tarafından adsorplanması dört basamakta gerçekleşir. İlk olarak adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Daha sonra film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan da geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler. Sonra adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler. En son olarak da adsorbatın adsorbentin gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon). Genelde ikinci ve üçüncü basamaklar hız belirleyicidir [Bektaş ve Öncel, 2003].

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde en yaygın olarak kullanılan ve literatürde yer alan kinetik modelleri, Birinci mertebeden geri dönüşümlü kinetik modeli, Lagergen ampririk kinetik modeli, Yalancı ikinci mertebeden kinetik yaklaşım modeli ve Elovich kinetik modelleridir.

Bu çalışmada; Lagergren ampirik kinetik model, Yalancı ikinci mertebeden kinetik model ve Elovich kinetik modelleri uygulanmıştır.

4.6.1. Lagergren Ampirik Kinetik Modeli

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergren ampirik kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad}(q_e - q_t)$$

$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad}(q_e - q_t)$ eşitliği sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t=t$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t = q_t$ 'ye değişiyorsa) integre edilirse şu eşitlik elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_{ad}}{2,303}t$$

Bu eşitlikte;

K_{ad} : Lagergren kinetik model hız sabiti (dak^{-1}),

q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

q_t : t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/g).

Bu eşitlikte $\log(q_e - q_t)$ - t (zaman) grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi bize K_{ad} katsayısının değerini verecektir [Lagergren, 1998].

4.6.2. Elovich Kinetik Modeli

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modelidir. Elovich kinetik model eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$$

Bu eşitlikte;

α : başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg/g.dak),

β : desorpsiyon sabitidir (g/mg)

q_t : t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/g) (Low, 1960).

Elovich eşitliği ($\alpha\beta t \gg t$) kabulü yapılarak basitleştirilmiş ve sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t = t'$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t'$ 'ye değişiyorsa) integre edilerek düzenlenmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{eşitliğinde } (q_t) - \ln(t) \text{'ye karşı grafiğe geçirilirse elde}$$

edilen doğru denkleminde Elovich sabitleri α ve β hesaplanır [Low, 1960].

4.6.3. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modelidir [Ho and McKay, 1999]. Aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$$

Bu eşitlik ters çevrilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş eşitlik elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

Bu eşitlikte;

k: yalancı ikinci mertebeden hız sabiti (g.mg/dak),

q_e: dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t: t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/g).

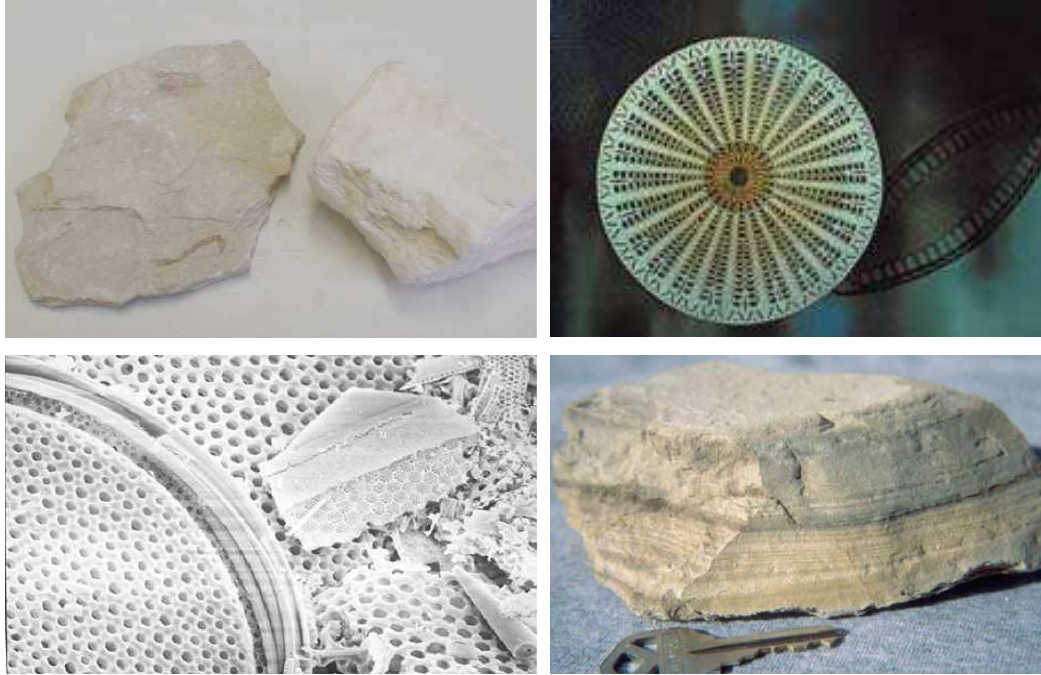
Bu eşitliğe göre (t/q_t) – t grafiğe geçirilirse k hesaplanır.

5. MATERYAL VE METOD

5.1. Materyal – Adsorbent

Adsorpsiyon deneyleri sulu ortamda, ucuz ve kaliteli adsorbent bulmak için yapılır. Bu anlamda piyasada ticari olarak kullanılan farklı molekül ağırlığına ve özelliklere sahip birçok adsorbent mevcuttur. Bu çalışmada ise hümik asitin adsorpsiyon yöntemi ile içme sularında arıtılması için *diatomit* adsorbent olarak kullanılmıştır. Diatomitin adsorbent olarak tercih edilmesinin en önemli nedeni sucul ortamdan gelmesidir. Sucul ortamda bulunan hümik asitin giderilmesi amaçlandığı için giderilmesi istenen kirliliğin ve bu kirliliğin giderilmesinde kullanılacak adsorbentin benzer ortam şartlarında bulunması, diatomitin kullanım tercihini desteklemiştir. Ayrıca % 94'e ulaşan yüksek silis muhtevalarına sahiptirler ve bu sebeple kimyasal reaksiyonların büyük çoğunluğuna karşı ilgisizdirler.

Stok çözelti hazırlanırken musluk suyu kullanılırken seyreltme ve diğer işlemlerde distile su kullanılmıştır. Şekil 5.1'de çeşitli diatomit görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 5.1. Diatomit Parça ve Kesit Görüntüleri.

5.2. Deney Düzenegi

Tez çalışması süresince kullanılan malzeme ve cihazlardan oluşan deney düzenegi Şekil 5.2’de basit bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Yapılan Çalışmalarda Kullanılan Deney Akış Şeması.

5.3. Deneysel İşlem

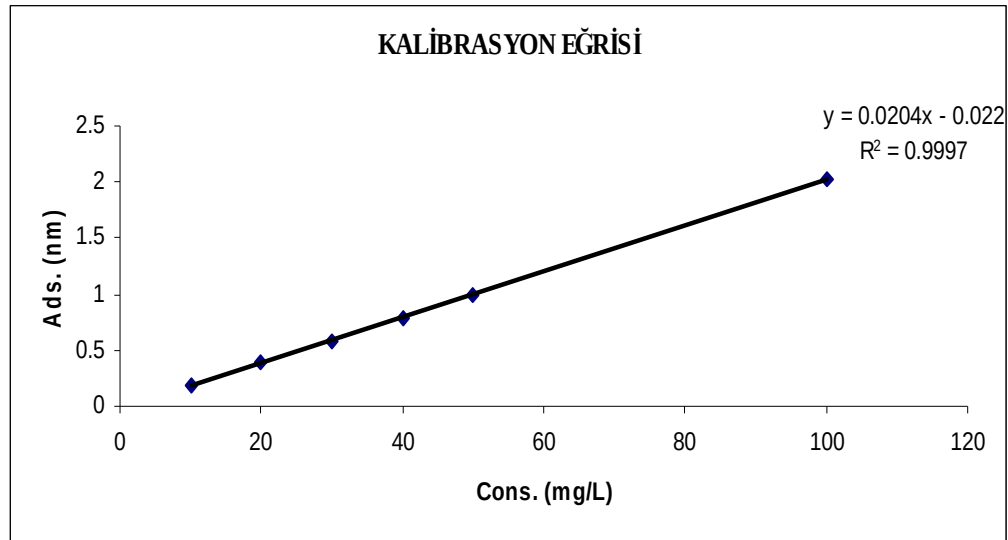
5.3.1. Hümik Asit Çözeltisinin Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Deneylerde kullanılacak olan hümik asit çözeltisi için 1gr toz hümik asit, hassas terazide tartılmıştır. Tartılan toz hümik asit 1000ml’lik balon jojeye konulmuştur. Hümik asit kimyasal yapısı gereği insan gücü ile istenilen seviyede çözünmesi sağlanamadığı için literatürler baz alınarak hazırlanan çözeltiye 20ml 0,1N NaOH ilave edilmiştir. 1000mg/L (ppm)’lik stok çözelti 1L’ye musluk suyu ile tamamlanmıştır. Hazırlanan stok çözelti güneş ışığından etkileneceği için gerçekleştirilecek reaksiyonları önlemek amacıyla balon joje aliminyum folyo ile sarılıp deney süresince karanlık ortamda tutulmuştur.

Çalışmada kullanılacak dalga boyunun belirlenmesi için 100 ppm'lik hazırlanan hümik asit çözeltisinin (GBC Centra 20) UV-Visible Spektrofotometre cihazında 200–500 nm dalga boyları arasında taraması yapılmış ve çözeltinin 254 nm' de pik verdiği görülmüştür. Literatür taraması ile de hümik asitin UV_{254} 'de ölçümüne rastlanılmıştır. Diatomit giderim kapasitesini belirlemek üzere yapılacak olan adsorpsiyon çalışmalarında UV spektrofotometrede ölçülecek adsorbans değerinin 254 nm olmasına karar verilmiştir.

Kullanılacak adsorbentler havanda dövülmüştür. Elek analizi sonrasında eşit büyüklükte olmaları sağlanarak 35 mesh üstü adsorbentler temin edilmiştir.

Kalibrasyon grafiği için, 1000 ppm'lik stok çözeltiden 10, 20, 30, 40, 50 mg/L (ppm)'lik hümik asit çözeltileri hazırlanarak belirlenen dalga boyunda(UV_{254}) ölçüm yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisi oluşturma her deney öncesi yapılmıştır. Ölçüm sonrasında elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 5.3'de gösterilmektedir.



Şekil 5.3. Hümik Asit İçin Absorbans-Konsantrasyon Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi

5.3.2. Kinetik Deneyleri

1'er gram diatomit hassas terazide (Explorer OHAUS) tartıldıktan sonra 100 mL'lik 14 adet erlene konmuştur, daha sonra her birinin üzerine 100 mg/L'lik, 40ml hümkik asit çözeltisi ilave edilerek deney numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler (Heidolph Unimax 1010) çalkalayıcıya yerleştirilerek 25 °C, 250 rpm ve orijinal pH (8.00)'de 0, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 780, 900, 1080, 1440 dakikalık çalkalama sürelerine tabi tutulmuştur. Çalkalama süresi sonrasında özenle her bir erlenden pipet yardımı ile 10ml numune alınarak cam tüplere konulmuştur. Cam tüplere konulmadan önce her bir erlenin pH ve sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Ölçümleri yapılan numuneler santrifüjde (EBA 20- Hettich) 4000 devir/dk'da 10 dakika santrifüj edilmiştir.

Santrifüjleme sonrası numunelerin uygun dalga boyunda (GBC Centra 20) spektrofotometre yardımıyla adsorbans değerleri okunmuştur. Numunelerin adsorbans değerlerinin okunması öncesinde spektrofotometrede saf suya karşı okuma yapılmıştır. UV₂₅₄ ölçümleri 10mm quartz tüple gerçekleştirilmiştir.

5.3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

Bu bölümde adsorpsiyonunu etkileyen; giriş konsantrasyonu, pH, karıştırma hızı, sıcaklık ve başlangıç adsorbent miktarı değişimi gibi faktörlerin hümkik asit giderimi üzerine etkilerini gözlemlemek için yapılan deneyler açıklanmıştır.

1 gr diatomit 20–120 mg/L'lik HA (hümkik asit) ile muamele edilmiştir. Giriş HA konsantrasyonu 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L olarak değişik değerlerde çalışılmıştır. Hazırlanan numunelerin pH'ları en iyi HA giderim veriminin elde edileceği pH değerini bulmak amacıyla 2, 3, 4, 5 ve orijinal stok çözelti değerlerine getirilmiştir. Farklı olarak hazırlanan numuneler üç farklı sıcaklıkta (25, 35 ve 45°C) çalkalanmıştır. Adsorbent miktarları 1, 1.5 ve 2 gr olmak üzere değiştirilerek HA giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızının etkisinin incelenmesi için numuneler 150, 250, 350 rpm karıştırma hızlarında 720 dakika çalkalanmıştır. Her

çalkalama işleminin ardından numuneler santrifüjde 10 dakika 4000 rpm devirde santrifüjlenmiştir. Santrifüjden alınan numunelerin 254 nm dalga boyunda, spektrofotometrede absorbans değerleri okunmuştur.

5.3.4. İzoterm Deneyleri

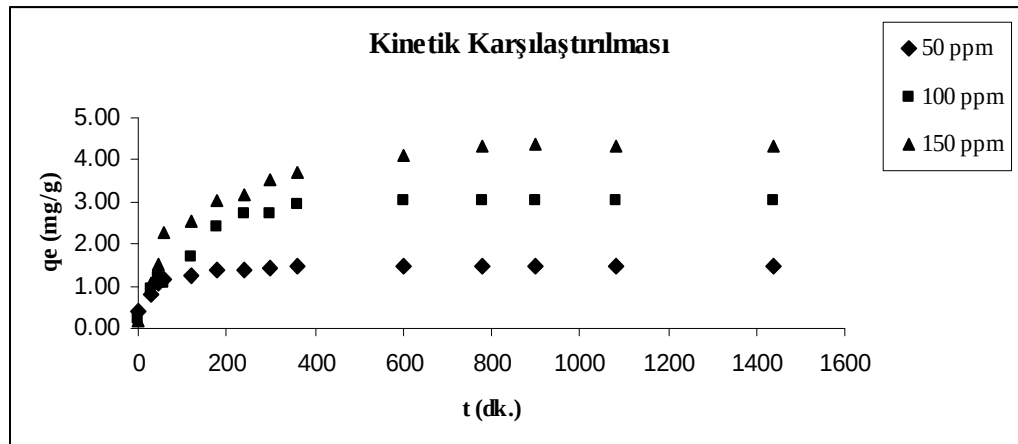
1 gr diatomit hassas terazide (Explorer Ohaus) tartıldıktan sonra her birinin üzerine 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 mg/L HA çözeltisi ilave edilerek deney numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler çalkalayıcıya (Heidolph Unimax 1010) yerleştirilerek 25 °C, orijinal pH (8.02) ve 250 rpm karıştırma hızında 720 dakika çalkalanmıştır. Çalkalama sürelerinin sonunda numuneler santrifüjde (EBA 20-Hettich) 4000 devir/dk.'da 10 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüjden alınan numuneler 254 nm dalga boyunda, spektrofotometrede (GBC Centra 20) absorbans değerleri okunmuştur. Okunan değerlerle diatomitin hümik asit giderim verimleri hesaplanmıştır.

6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu bölümde diatomit kullanılarak HA adsorpsiyonu için yürütülmüş olan kinetik çalışmaların sonuçları, adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin incelenmesi ve izoterm çalışmalarının sonuçları sunulmuştur. Ayrıca elde edilen deneysel sonuçlar benzer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

6.1. Kinetik Deneyleri

Hümkik asit adsorpsiyonunda dengeye ulaşma süresinin tesbiti ve kinetik özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla kinetik deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonunda adsorpsiyonun, 720 dakika (12 saat) sonunda dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Buna göre 50–100–150 mg/L (ppm) HA konsantrasyonu için elde edilen deney sonuçları Şekil 6.1’de gösterilmiştir. Deney sonuçlarının tümünün bir arada gösterimi Şekil 6.1 aşağıdaki gibidir.



Şekil 6.1. HA Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçlarının Karşılaştırılması.

(C₀=50–100–150 mg/L, T=25°C, K.H=250 rpm, pH=8.00/orijinal, m=1 gr)

Adsorpsiyonun dengeye ulaşımını gösteren bu deneyler sonucunda 720 dakika sonunda maximum adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı ve bu süreden sonra giriş konsantrasyonu değişse de adsorpsiyon miktarının değişmediği gözlemlenmiştir.

Bundan sonraki kinetik modelleri de $C_0=100$ mg/L ile devam ettirilmiştir. Deney sonuçlarında elde edilen verilerle oluşturulan grafikte en düzgün doğru 100 mg/L’de tespit edilmiştir. 150 mg/L’de giderimin daha fazla olduğu görülmüş olsada 100 mg/L ile arasında büyük bir farkın olmaması bu düşüncemizi desteklemiştir.

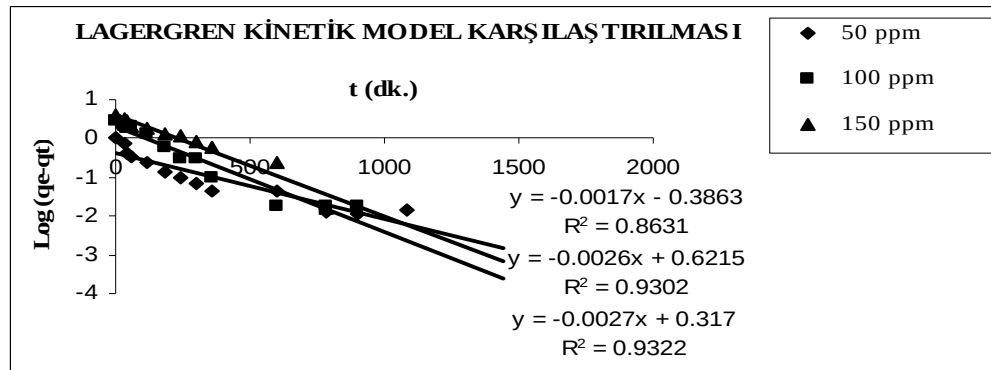
Kinetik çalışmalarının genel amacı bir sorpsiyon prosesi için gerekli olan zamanı tahmin etmektir. Bu amaçla geliştirilmiş çeşitli modeller kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan üç model vardır:

- ✓ Lagergren Kinetik Model (Pseudo Birinci Mertebeden Kinetik Model)
- ✓ Elovich Kinetik Model
- ✓ Yalancı (Pseudo) İkinci Mertebeden Kinetik Model

Bu üç modelin sonuçları aşağıda sunulmuştur.

6.1.1. Lagergren Kinetik Model

Kinetik çalışma sonuçları Lagergren Kinetik Model üzerinde uygulanmıştır. Şekil 6.2’de sırasıyla 50- 100- 150 mg/L HA konsantrasyonları için elde edilen Lagergren kinetik model sonuçları gösterilmiştir.

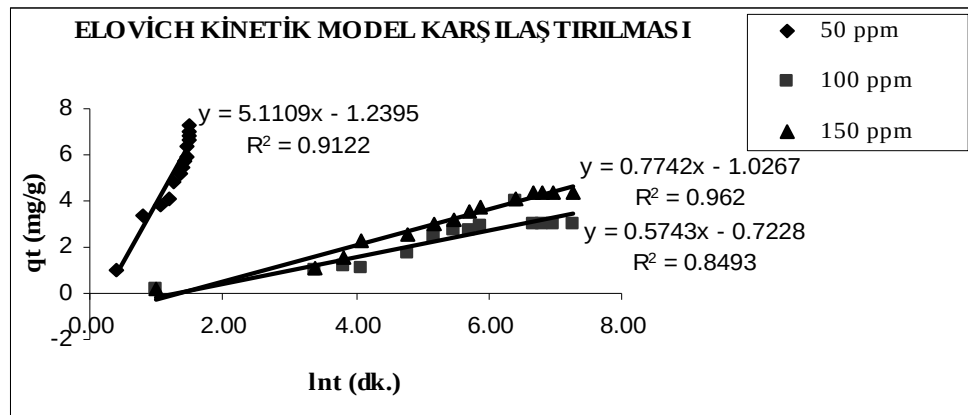


Şekil 6.2. Lagergren Kinetik Model Karşılaştırılması.

Lagergren eşitliğine göre K_{ad} , adsorpsiyon hız sabitini göstermektedir. $\log (q_e - q_t)$ -t (zaman) grafiğindeki lineer doğrunun eğiminden K_{ad} katsayısının değerleri hesaplanmıştır.

6.1.2. Elovich Kinetik Model

Benzer şekilde kinetik çalışma sonuçları Elovich Kinetik Model üzerinde uygulanmıştır. Buna göre Şekil 6.3'de Elovich kinetik model sonuçlarının karşılaştırılması gösterilmiştir.

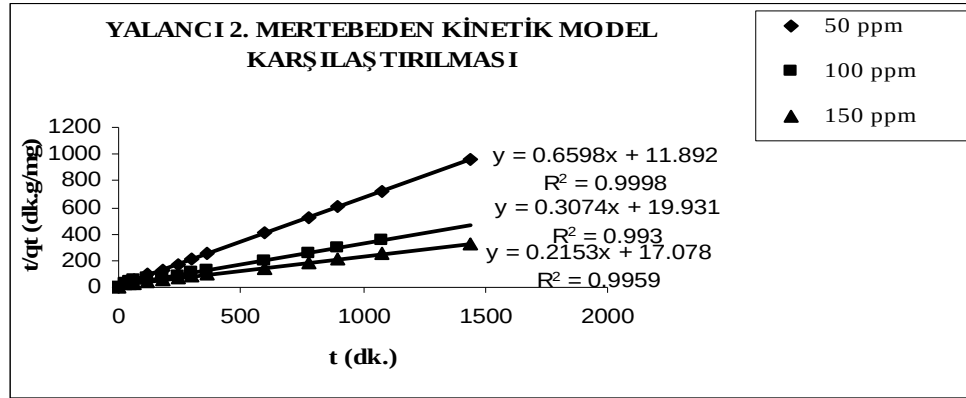


Şekil 6.3. Elovich Kinetik Model Karşılaştırılması.

Elovich Kinetik Model için çizilen grafiklerin başlangıç kesim noktası $\ln\alpha\beta$ ve doğruların eğimi de $1/\beta$ değerlerini vermektedir. Buna göre α , β katsayıları hesaplanmıştır.

6.1.3. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model

Kinetik çalışmaları sonuçları Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model üzerinde uygulanmıştır. Şekil 6.4'de sırasıyla 50- 100- 150 mg/L HA konsantrasyonları için Yalancı 2. mertebeden kinetik model gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model Karşılaştırılması.

Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model için çizilen grafiklerin eğimi k katsayısını vermektedir. Buna göre k katsayıları hesaplanmıştır. Bu modelde diatomit ile giderim verimi 0.99 ve üzeri R^2 değerlerinin eldesiyle sonuçların Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model ile iyi bir uyum gösterdiği gözlenmiştir.

Tüm kinetik model uygulamaları için hesaplanan sonuçlar Çizelge 6.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Kullanılan Kinetik Model Sabitlerinin Değerleri.

	Lagergren Kinetik Model		Elovich Kinetik Model			Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model	
	K_{ad} (1/dk)	R^2	α (mg/g.dk)	β (g/mg)	R^2	k (g/mg.dk)	R^2
Diatomit							
50 ppm	0.0044	0.863	4.0103	0.1957	0.912	7.85	1.000
100 ppm	-0.0085	0.932	0.1631	1.7413	0.849	6.13	0.993
150 ppm	-0.0042	0.930	0.2055	1.2917	0.962	3.68	0.996

Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Modeliyle en iyi değerlerin elde edildiği görülmüştür. Anirudhan ve arkadaşları, ön işleme tabi tutulmuş bentoniti adsorbent olarak kullanarak, 100 μ mol/L hümitik asidinin gideriminde Lagergren Kinetik Model sabitlerini; k_{ad} =0,037 ve R^2 =0,983 olarak bulmuştur. Yapılmış olan aynı çalışmada ise Yalancı 2. mertebeden kinetik model sabitleri, k =1,2 $\times 10^{-3}$ (μ mol/g.dk) , R^2

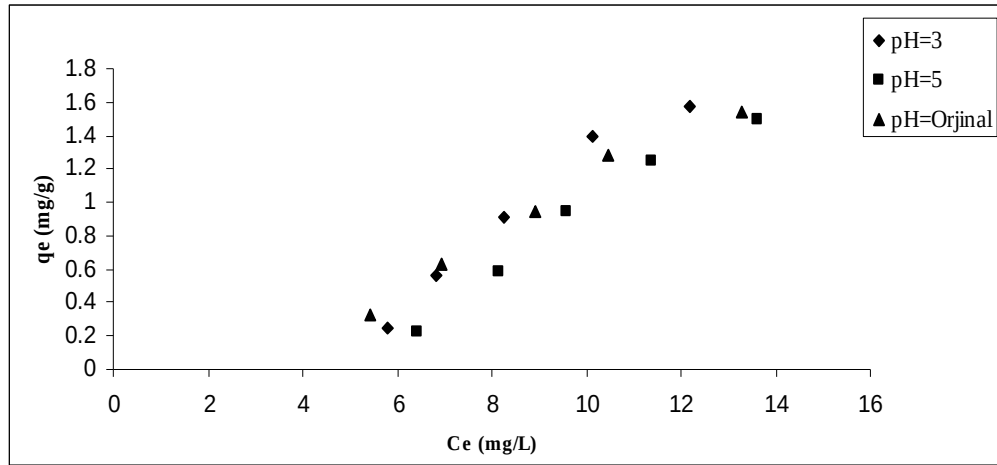
=0,995 olarak belirtilmiştir. Yine başka bir çalışmada farklı kaynaklardan edinilmiş 2 çeşit hümik asitin aktif karbon adsorbenti ile adsorpsiyonu çalışılmıştır. (S_{Sieniawa lignite} -HA) ve (L_{Lubstów lignite} -HA) doğu ve orta Polonya’da bulunan hümik maddece zengin olan kömür çeşitleridir. Aktif karbon ile hümik madde giriminde elde edilen Lagergren kinetik sabitlerinin değerleri; $k_{ad/ S-HA} = 6 \times 10^{-4}$, $R^2 = 0,963$ ve $k_{ad/ L-HA} = 5 \times 10^{-4}$, $R^2 = 0,978$ olup, Yalancı 2. mertebeden kinetik sabitleri; $k_{S-HA} = 5,7 \times 10^{-5}$, $R^2 = 0,999$ ve $k_{L-HA} = 5,6 \times 10^{-5}$, $R^2 = 0,998$ olarak ifade edilmiştir. Aktif karbon mühendislik alanında en iyi adsorblama kapasitesine sahip olan adsorbent olarak bilinip değerleri iletilen bu çalışmadaki R^2 0,96’nın üzerindedir. Diatomitle yapılan çalışmada ise R^2 değerleri 0,90’ın üzerinde olması diatomitin, aktif karbonun yanı sıra hümik asitin gideriminde ucuz yollu bir adsorbent olarak kullanımını desteklemektedir.

6.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Bu bölümde pH, sıcaklık, adsorbent miktarı değişimi, karıştırma hızı gibi adsorpsiyonu etkileyebilecek faktörlerin HA adsorpsiyon kapasitesine etkisini gösteren deneylerin sonuçları verilmiştir.

6.2.1. pH

pH adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerden biridir. HA adsorpsiyon kapasitesine pH’nın etkisini gösteren deney sonuçları Şekil 6.5’de gösterilmiştir.

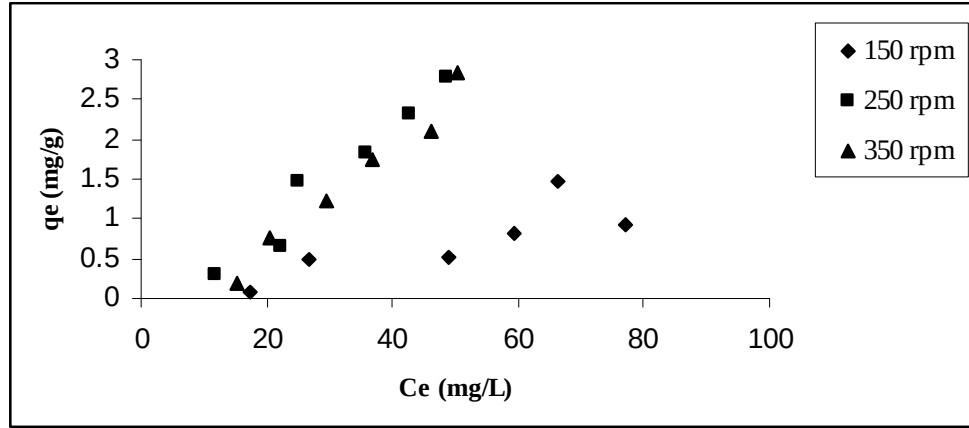


Şekil 6.5. HA Adsorpsiyonunda pH'nın Etkisi.

Grafiklere göre en yüksek kapasite pH=3 değerinde elde edilmiştir. Naceur ve arkadaşları 2003'de yaptıkları hümitik asit adsorpsiyonunda optimum pH'ın 4,5–5,0 arasında olduğunu ifade etmişlerdir. Peng ve arkadaşlarının ise bentonit üzerinde hümitik asit adsorpsiyonu pH=4'de yürütülmüştür. Kitis ve arkadaşları ise tüm adsorpsiyon izoterm çalışmalarını orijinal pH da, 6,8'de gerçekleştirmiştir. Hümitik asit düşük pH'larda bulunsada laboratuvar ortamında çözünebilmesi için kimyasal işlem gerektirmektedir. Bu çalışmada da hümitik asit stok çözeltisinin 1M NaOH ilavesi ile laboratuvar şartlarında çözündüğü literatür taramalarından sonra tespit edilmiştir. Dolayısıyla çalışılan pH aralığı bazik özellikli NaOH ilavesiyle 7-9'a çıkmıştır. Bu çalışmada ise pH=3 ile pH=Orijinal'de elde edilen sonuçların birbirine yakın değerleri, mühendislik uygulamalarında ekonomik şartların ön planda tutulması gereğinden ötürü izoterm çalışmalarında orijinal pH değerlerinde devam edilmesi tercih edilmiştir. Adsorpsiyonunda genellikle nötral iyonların bulunduğu ortamlarda arttığı bilinmektedir.

6.2.2. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızı adsorbat ile adsorbentin birbiri ile temas olayını etkilediğinden verimi de dolaylı olarak etkilemektedir. HA adsorpsiyon kapasitesine karıştırma hızı değişiminin etkisini gösteren deney sonuçları Şekil 6.6'da gösterilmiştir.

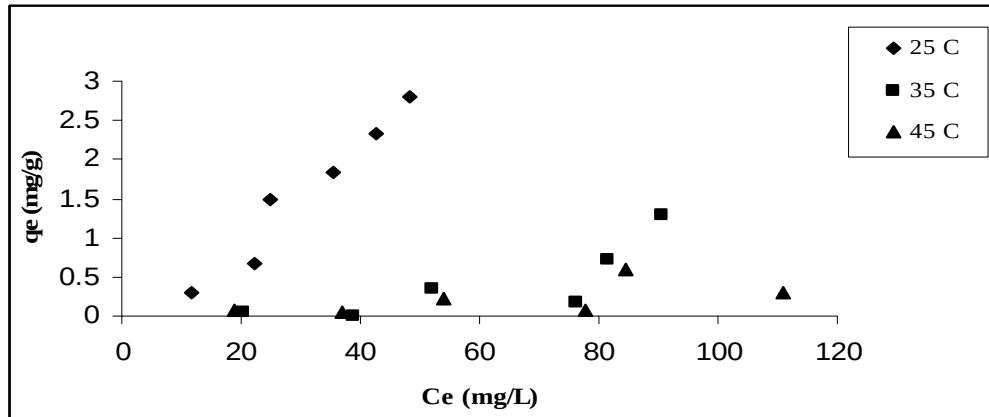


Şekil 6.6. HA Adsorpsiyonuna Karıştırma Hızının Etkisi.

Grafiklerden çıkan sonuçlara göre optimum karıştırma hızı 250 devir/dakika olarak belirlenmiştir. Karıştırma adsorbentle adsorbatın yüzeysel olayını artırmaktadır. Zayıf bağlı hümitik maddelerde, artan karıştırma hızı ile bağların koptuğu dolayısıyla yüksek karıştırma hızında verimin 250 devir/dk.'da elde edilenden daha az olduğu tespit edilmiştir.

6.2.3. Sıcaklık

Adsorpsiyon verimini etkileyen diğer bir parametre sıcaklık olup diatomitin değişen sıcaklık karşısında HA adsorpsiyon kapasitesini gösteren deney sonuçları Şekil 6.7'de gösterilmiştir.

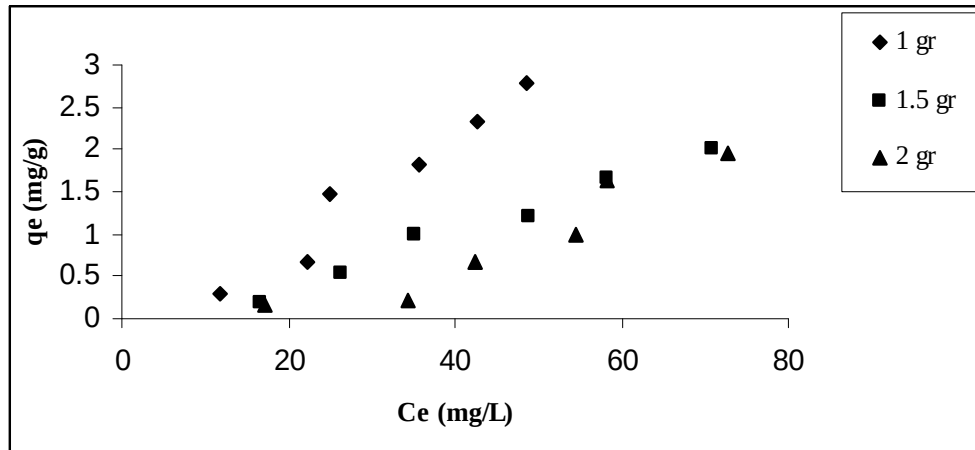


Şekil 6.7. HA Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.

Deney sonuçlarına göre en yüksek verim 25 °C’de elde edilmiştir. Literatürde hümik madde gideriminin 25°C’den daha düşük sıcaklıklarda giderildiği görülmüştür($\pm 20^\circ\text{C}$). 25°C’de hümik madde giderim verimi yüksek sıcaklıklara nazaran gözle görülür oranda fazladır. Artan sıcaklıkla adsorbent yüzeyinde tutulum sağlayan hümik maddelerin zayıf bağların koptuğu ve kirleticinin tekrar ortama katıldığı düşünülmüştür.

6.2.4. Adsorbent Miktarı

Adsorbent miktarı toplam adsorplanma yüzey alanını ifade ettiğinden adsorpsiyon verimi etkileyen bu parametrenin değişiminin etkisini gösteren deney sonuçları Şekil 6.8’de gösterilmiştir.



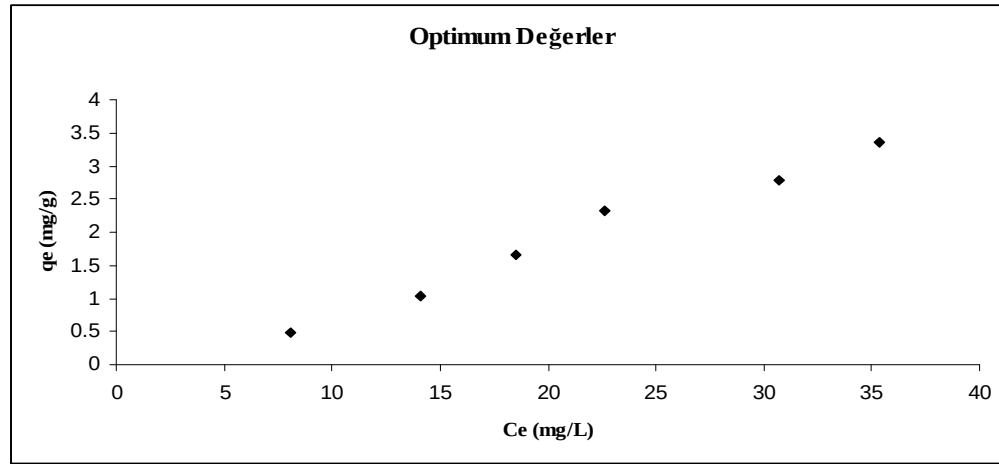
Şekil 6.8. HA Adsorpsiyonuna Adsorbent Madde Miktarının Etkisi.

Adsorpsiyon çalışmalarında genelde adsorbent dozajı arttıkça daha fazla iyon adsorbe olur. Buda adsorpsiyon verimini arttırır. Ancak deney sonuçları 2 gr madde miktarına karşılık, 1 gr adsorbent miktarında daha fazla verim alındığını göstermektedir. Bunun nedeni incelendiğinde, yapılan deneyler çalkalayıcının boyutuna eşdeğer 100 ml’lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Gözlemler sonucunda, küçük erlen boyutunda artan madde miktarının çalkalama sonucu birbirine yapıştıkları ve 2 gr içerikli deney numunelerinin 1 gr içerikli deney numunelerine

nazaran daha bulanık oldukları tespit edilmiştir. Bu durum sadece gözlemlere dayanarak ifade edilmiştir.

6.3. Optimum Şartlarda İzoterm Çalışması

Hümk asit giderimi için kullanılan adsorbentin (diatomit) kapasitesini tespit edebilmek için izoterm grafikleri oluşturulmuştur. Grafikleri oluşturan izotermeler; Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermeleridir. Optimum şartlarda oluşturulan grafik Şekil 6.9'daki gibidir.

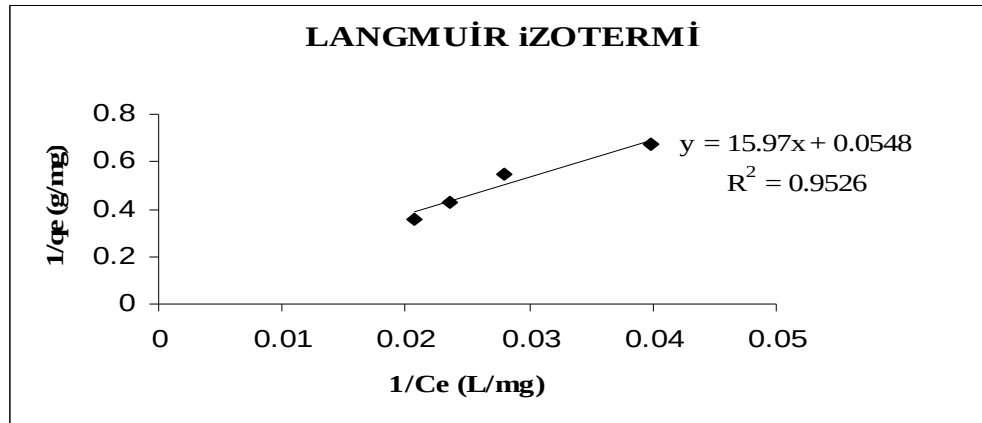


Şekil 6.9. Optimum Şartlarda Elde Edilen İzoterm Grafiği.

Bu grafiği oluşturan değerler, orijinal pH, 25 °C, 720 dakika 250 rpm karıştırma hızında ve 1gr diatomitle elde edilmiştir. Deneyler süresince adsorpsiyona etki eden parametrelerin bu değerlerinde en iyi verimler tespit edilmiştir. Deneyin tekrarlanabilirliği açısından önemli olan bu değerler bahsi geçen üç izoterme uyarlanmıştır.

6.3.1. Langmuir İzotermi

İzoterm çalışmaları sonuçları Langmuir izoterminine uygulanmıştır. Langmuir İzotermi için çizilen doğrusal grafiğin eğimi $1/Q^0$ katsayısını, grafiğin eksenini kestiği başlangıç noktası ise $1/Q^0 \cdot b$ değerini verecektir. Yüksek b değerleri adsorbatın adsorbente bağlanma ilgisinin arttığının bir göstergesidir. Buna göre Q^0 ve b katsayıları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.10'da gösterilmiştir.

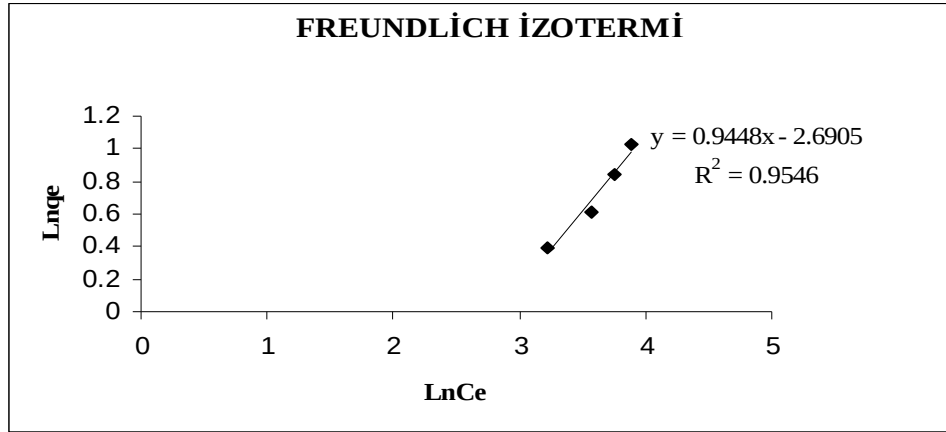


Şekil 6.10. Optimum Şartlarda Langmuir İzoterminin Doğrusal Gösterimi.

Burada R^2 değerinin 0.95 üzeri olması diatomitin Langmuir İzotermi ile iyi bir uyum gösterdiğini göstermiştir.

6.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich İzoterminin doğrusal grafiğinin eğimi $1/n$ katsayısını, grafiğin eksenini kestiği başlangıç noktası ise $\log K_F$ katsayısını verecektir. Buna göre n ve K_F katsayıları hesaplanmıştır. Yüksek K_F değerleri kolay adsorplanmayı temsil etmektedir. n değerleri, adsorpsiyon bağının kuvvetli olup olmaması ile ilgilidir. Freundlich izoterminine uygulanan çalışmaların grafiği aşağıda sunulmuştur.

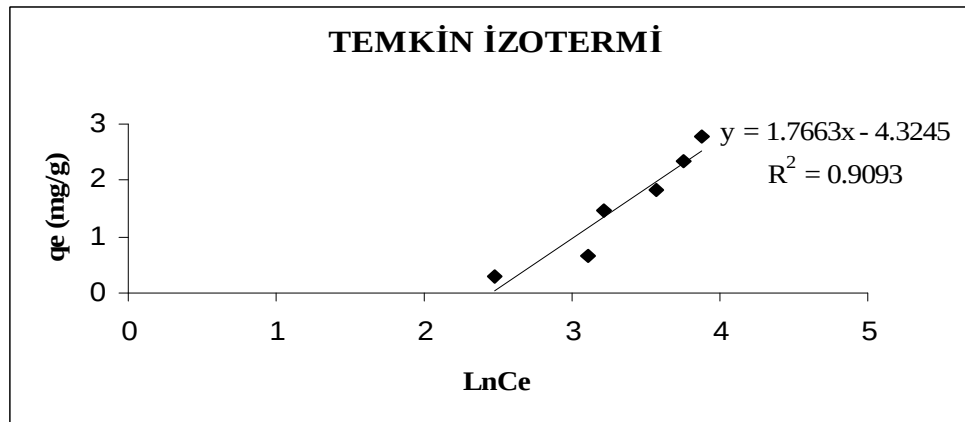


Şekil 6.11. Freundlich İzoterminin Gösterimi.

Freundlich izoterminde de elde edilen R^2 değeri 0.95'in üzerindedir. Bu durum adsorbentin Freundlich izotermi ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

6.3.3. Temkin İzotermi

Temkin İzoterminin doğrusal grafiğinin eğimi K_T katsayısını, grafiğin eksenini kestiği başlangıç noktası ise $K_T \cdot \ln(a_T)$ değerini verecektir. Buna göre K_T ve a_T katsayıları hesaplanmıştır. Temkin izotermine uygulanan değerler Şekil 6.12'deki gibidir.



Şekil 6.12. Temkin İzoterminin Gösterimi.

Çizelge 6.2. Kullanılan İzoterm Model Sabitlerinin Değerleri.

Langmuir İzotermi	Q° (mg/g)	b (L/mg)	R²
	18.52	0.0034	0.952
Freundlich İzotermi	K_f (mg/g)	n	R²
	0.068	1.059	0.954
Temkin İzotermi	a_T (L/g)	KT (J/mol)	R²
	0.086	1.766	0.903

W.S.Wan Ngah ve arkadaşları 2007’de kitosan adsorbentini kullanarak adsorpsiyon prosesi ile hümkik madde giderimini, pH=6’da ve orijinal pH değerinde, oda sıcaklığında($\pm 27+1^{\circ}\text{C}$), 10 mg/l hümkik madde girdili suya 0.05mg kitosan ilave ederek gerçekleştirmiştir. Adsorbentini 0.5M NaOH ile ön işleme tabi tutarak nötralize olmasını sağlayarak, Q° değerini 44.84mg/g, adsorbatın adsorbente ilgisini gösteren b değerini 0.10L/mg ve R² yi 0.9798 olarak bulmuştur. Aynı deneyin Freundlich sabitleri ise sırasıyla; K_f=5.49, n= 1.71 ve R²,yi 0.9917 olarak bulmuştur.

Gökçe ise 2005 yılında pirinadan ürettiği piroliz koku üzerinde hümkik madde adsorpsiyonunu araştırarak sonuçlarını Freundlich izotermine uygulayıp, K_f değerini 0,562 olarak tespit etmiştir. Bu C₀=10mg(HA)/l’lik kirlilik değerine ait bir arıtımın değeridir. Bahsi geçen çalışmanın R²,si 0.9838 olarak bulunmuştur.

Grabowska 2004 yılında Polonyanın orta ve doğu bölümlerinde görülen farklı kaynaklı hümkik maddeleri aktif karbon kullanarak gidermeye çalışmıştır. Giderilmesi amaçlanan hümkik maddelerin Freundlich sabitleri; K_f=0.003 olup R²,si 0.96 olarak ifade edilmiştir. Aynı çalışmada bu sefer, farklı kaynaktan temin edilen diğer bir hümkik maddenin K_f değeri ise 0.780 olarak tespit edilip R²,si 0.94 verilmiştir.

Ön işleme tabi tutulmadan hümkik madde arıtımı amaçlanmış olan bu tez çalışmasında, belirlenen optimum şartlar için maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{e, max}= 18.52 mg/g olarak bulunmuştur. R²,ler ise 0.90’ın üzerinde tespit edilmiştir. Ayrıca K_f 0.068 değeri ile Freundlich kapasitesini ifade etmektedir.

7. DEĞERLENDİRME

Bu tez kapsamında, ülkemizde suların dezenfeksiyonunda sıkça kullanılan klorlama sonrasında trihalometanların oluşmasına neden olan hümitik asitlerin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Hümitik maddeler gerek haklarında yeterli bilgi olmamasından kaynaklı gerekse içme suyu dezenfeksiyonunda insan sağlığını tehdit eden unsurları bulundurduğundan çevre mühendisliğinde araştırma konusu olmuştur. Literatürde, hümitik maddelerin içme suyu klorlaması sonrası oluşturduğu bu zararlı etkileri gidermek için farklı arıtma metodlarından faydalanarak hümitik maddelerin giderimini içeren birçok çalışma bulunmaktadır. Bahsi geçen bu arıtma metodlarından adsorpsiyon prosesinin daha ekonomik ve daha kullanılabilir olması, çok fazla teknik ekipman ve kimyasal gereksinimi olmaması, bu giderim yönteminin daha çok tercih edilmesini sağlamaktadır. Kimyasal kullanımını gerektiren arıtma proseslerinin çevre mühendisliğinde kullanımı, ikinci bir kirlilik olarak arıtma sonrası kimyasal atığa sebep olmaktadır ve dolayısıyla tercih edilmemektedir. Adsorpsiyon mekanizmasında en önemli faktörlerden biri kullanılan adsorbenttir. Adsorbent maddenin, giderilmesi istenen kirletici madde ile kimyasal uyumu, ucuz olması ve rahatlıkla bulunabilirliği, tekrar tekrar kullanılabilir olması (rejenerasyonu), giderimdeki kapasitesi (verimi) önemli tercih kriterleridir.

Türkiye’de kolay bulunabilirliği, ucuz oluşu ve poroz yapısı nedeniyle bu çalışmada adsorbent olarak diatomit kullanılarak hümitik madde ile giderim verimi araştırılmıştır. Yaptığımız çalışmalardaki deney koşullarında, adsorpsiyon ölçümlerinde esas alınacak dalga boyunun 254 nm olduğu saptanmıştır. Literatürdeki çalışmalarda bu konu ile ilgili, çok farklı yorumlara rastlandığı bunun da hümitik bileşenlerin orijinine, dolayısıyla yapısına bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle UV ile yapılan analizlerde hümitik bileşiğin tümü hakkında yorum yapmak oldukça zordur. Araştırmacıların bir kısmı UV₂₅₄’de ölçüm yaparken [Kitis, 2007] bir kısmı da UV₆₅₀’de ölçüm yapmıştır [Kaya, 1995]. Bir diğeri UV₄₂₀’de deneylerini devam ettirmiştir [Wan Ngan et al., 2008]. Gökçe, 2005’de adsorpsiyon ölçümlerinde esas alınacak dalga boyunu 242 nm olarak saptamıştır. Bu da çalışılan hümitik maddenin yapısının çok detaylı olarak tanımlamasının mevcut laboratuvar imkanları ile mümkün olmadığını göstermektedir.

İlgili çalışmada adsorpsiyon mekanizmasının verimini tespit etmek için bakılması gereken diğer parametreler; pH, sıcaklık, adsorbentlere uygulanan ön işlemler, adsorbent madde miktarı, karıştırma hızı olarak sıralanabilir. Adsorpsiyon mekanizmasında prosesin dengeye geliş süresi yani kinetiği belirlendikten sonra verim hesaplamaları için izoterm çalışmalarına geçilmektedir. Prosesin verimini, ortama verdiği H^+ ve OH^- iyonları ile adsorbentin yüzeyinde çeşitli fonksiyonel grupların oluşmasına neden olan ve böylelikle adsorbatın giderimini olumlu ya da olumsuz etkileyen en önemli parametre pH'dır.

Bu çalışmada, hümkik maddelerin düşük pH'larda daha iyi giderildiği artan pH ile giderim veriminin %78'lerden %73'lere düştüğü görülmüştür. Verimlerin birbirine yakın olması deneylerin orijinal stok çözleti pH'ında devam ettirilmesi gerekliliğini sağlamıştır. Literatürde hümkik maddelerin pH=2-6'da giderim verimlerinin arttığı belirtilmektedir. Karıştırma hızının optimum seviyede olması adsorpsiyonu arttırırken, artan hız zayıf bağla bağlı olan kirleticilerin tekrar ortama girmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada %60'lara varan verimle en iyi giderim 250 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Artan hızla verimin düştüğü gözlemlenmiştir. pH kadar önemli bir diğer parametre de sıcaklıktır. Sıcaklığın belli bir seviyeye kadar adsorbent gözeneklerinin açılmasına neden olduğu için adsorpsiyonu arttırdığı ifade edilirken, belli bir seviyeden sonra ise gerçekleşen tutunmaların kopmasına sebebiyet verdiği belirtilmiştir. Hümkik maddelerin giderimi genellikle normal koşullar altında yapılmıştır. Optimum sıcaklık olarak bu tez çalışmasında belirlenen 25°C arttırıldıkça verim %60'lardan %6'lara kadar düşmüştür. Artan adsorbent madde miktarı ile giderim veriminin artması beklenirken, 1gr adsorbent kullanılarak elde edilen %61'lik verim 2gr adsorbent kullanılarak %40'a düştüğü görülmüştür. Benzer bir çalışma sonucunu Gökçe, 2005'de tespit etmiştir. Çalışmasında aktif karbona alternatif adsorbent madde, arayışına yer verirken hümkik asitlerin adsorpsiyon ile aktif karbon üzerinde giderim verimlerinin düşük olduğunu tespit etmiştir. Bu verimin atık çamur piroliz koku için daha da düşük olmasına karşın pirina piroliz koku için ticari aktif karbonunkine eşit olduğu saptanmıştır. Yüzey alanları karşılaştırıldığında ticari aktif karbonun yüzey alanının diğer iki piroliz kokuna oranla daha yüksek olması nedeni ile deneme koşullarında daha iyi bir giderim sağlaması beklenmiştir. Aksine durum söz konusu, hümkik asit gideriminde adsorbent yüzey alanının etkin olmadığını göstermiştir. Ayrıca adsorpsiyon

kapasitelerinin arttırılması için adsorbentlere NaOH, metil alkol, asetik asit, formaldehit, vb. çözeltilerle muamele ettirme, ısıtma, otoklav, sıcak suyla kaynatma gibi ön işlemler uygulanarak adsorbent nötralleştirilmektedir.

Ön işlemsiz diatomitle hümkik madde gideriminin izoterm sabitleri değerlendirilecek olunursa, bazı çalışmalara göre negatif sonuç verdiği bazılarına göre de eşdeğer verimde olduğu tespit edilmiştir. En iyi adsorbent olarak bilinen ve pahalı olan aktif karbonun da hümkik madde giderimde başarılı olamaması, diatomitin adsorbent olarak kullanılmaması gerekliliğini sağlamamalıdır. Ayrıca kaynağı belirsiz hümkik asitin gideriminde ilk defa denenmiş olan diatomitin çalışma boyunca kullanılabilirliği ve verimi önemsenecek derecededir. Bilindiği gibi, gerçek sistemlerde adsorpsiyon prosesi, sürekli akışlı kolon sistemlerinde yürütülmektedir. Ancak kesikli deneylerden elde edilen sorpsiyon kapasitesi bilgileri ile gerçek bir kolon sisteminin kurulması uygun değildir. Gerçek sistemi simüle edecek bir pilot uygulama gerçekleştirilerek diatomit adsorbentinin kolon veriminin hesaplanması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Aksu, Z., Kutsal, T. A., “Comparative Study for Biosorption Characteristics of Heavy Metal Ions with *C. Vulgaris*”, *Environmental Technology* Vol. 11, p. 979-987, 1990.

Aslan, S., Bozkurt, Z., Tekeli, A.N., “ Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ve Cr^{+6} İyonlarının Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi”, *Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmit-Kocaeli*, 2007.

Attard, G., and Barnes, C., *Surfaces*, “Oxford Science Publications”, Oxford, England, 1998.

Auguliario, V., Davi, E., Polmisano, L., et al., "Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion", *Applied Catalysis*, 65, 101-116, 1990.

Avena, M. J. ve Koopal, L. K., “Kinetics of HA Adsorption at Solid-Water Interfaces.” *Environmental Science and Technology*, 33, 2739-2744, 1999.

Bektaş Nihal ve Öncel Salim, “Lületaş İşletme Atıklarının Kurşun Gideriminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi”, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 19-1, 2004.

Bekbölet, M. ve Özköşemen, G., “A Preliminary Investigation On The Photocatalytic Degradation of A Model Humic Acid.” *Water Science Research*, 33, 189-194, 1996.

Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand B. L., “*Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Inc.”, Englewood Cliffs, New Jersey, 1982.

Bennett, L.E. ve Darikas, M., “The Evaluation of Color In Natural Waters.” *Water Research* 27, 1209–1218, 1993.

Clark, R.M. and Lykins, B.W. "Trihalomethane Precursor and Total Organic Carbon Removal by Conventional Treatment and Carbon Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants." American Chemical Society, 597-621, 15 fig, Washington DC. 1989.

Cooper, W., Zika, P. R., "Photochemical Formation of Hydrogen Peroxide in Surface and Ground Waters Exposed to Sunlight", Science, 200, 22, 711-712, 1983.

DPT, "Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri IV- Bentonit/Barit/Diatomit Aşındırıcılar" Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 2001.

Eckenfender, J., Wesley, W., "Principles of Water Quality Management", CPI Publishing Company, Boston, 1980.

Feng Qi-yan, Li Xiang-dong, Cheng Yu-jie, Meng Lei, Meng Qing-jun., "Removal of Humic Acid from Groundwater by Electrocoagulation." Journal of China University of Mining & Technology, 514: Vol. 17 No.4, 2007.

Fraser, J.A.L., and Sims, A.F.E., "Hydrogen Peroxide in Municipal Landfill and Industrial Effluent Treatment." Effluent and Water Treatment Journal, Vol.24, 184-188, 1984.

Glaze, W. H., Kenneke, J. F., Ferry, J. L., "Chlorinated Byproducts from the TiO₂-Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetra Chloroethylene in Water", Environmental Science Technology, 27, 77-184, 1993.

Gjessing, E.T., "Physical and Chemical Characteristics of Aquatic Humus", Ann Arbor Science, Michigan 3-84, 1976.

Gökçe, C., Gökçe, "Farklı Kaynaklardan Üretilen Adsorbanlarla Hüyük Asitlerin Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 2005.

Gönüllü, M.T., Baştürk, A. ve San, H.A., “Sızıntı suyu problemi bakımından İstanbul katı atık depo yerlerinin incelenmesi.” Çevre’86 Sempozyumu, İzmir, 1986.

Harper, J.C., Egerton, T.A., Curtis, T.P. ve Gunlazuadi, J., “Effect of Catalyst Type On The Kinetics Of The Electrochemical Disinfection of Water Inoculated with E-coli.” Journal of Applied Electrochemistry, 31, 623–628, 2001.

Hiraide, M., “Heavy Metals Complexed with Humic Substances In Fresh Water.” Analytic Science, 8, 453-459, 1992.

Ho, Y.S. and Mc Kay, “G. Process Biochemistry”, 34, 451-465, 1999.

Jenkins, D., Sndeyink.V.L., “Water ,Chemistry”, John Wiley and Sons, New York, 231-234, 1980.

Kaya, S., “ Çeşitli Adsorbanlar ile Hüyük Bileşiklerinin Adsorpsiyonu Üzerine Bir Çalışma “, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, 1995.

Kara, H., “Bazı Linyitlerden Elde Edilen Hüyük Asitlerin İncelenmesi ve Değerlendirilmesi”, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya,1989.

Kim, D.H. and Anderson, M.A., “Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using A Porous TiO₂ Thin-Film Electrode.” Environmental Science Technology, 28, 479- 483, 1994.

Kitis M., Kaplan S.S., “Advanced Oxidation of Natural Organic Matter Using Hydrogen Peroxide and Iron-Coated Pumice Particles.” Chemosphere 68, 1846–1853, 2007.

Kitis, M., “ Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 2. Natural Organic Matter” Department of Enviromental Engineering and Science, Clemson University, 342 Computer Court Anderson, South Caroline, 2005.

Kobyay, M., “Adsorpsiyon Prosesleri Ders Notları”, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2006.

Kochany, J., Bolton, J. R., "Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of OH[•] Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H₂O₂" , Environmental Science Technology, 26, 2, 262-265, 1992.

Kural, O., “Türkiye Linyitlerinde Hümk Asit Dağılımının İncelenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1–17, 1978.

Lagergren, S., Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. Vol., 1998.

Li, X.Z., Li, F.B., Fan, C.M. ve Sun, Y.P., “Photoelectrocatalytic Degradation of Humic Acid in Aqueous Solution Using A Ti/TiO₂ Mesh Photoelectrode.” Water Research, 36, 2215-2224, 2002.

Low, M. J. D., Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids, Chem. Rev. 60, 267–312, 1960.

Lowe, J., Md.M. Hossain, “Application of Ultrafiltration Membranes for Removal of Humic Acid from Drinking Water.”, J. Lowe, Md.M. Hossain / Desalination 218, 343–354, 2008.

Melin, E. S. ve Odegaard, H., “Biofiltration of Ozonated Humic Water in Expanded Clay Aggregate Filters.” Water Science Technology, 40, 165-172, 1999.

Meng, J., “Spektroskopik Study of Org ano-Clay and Humic Acid”, Doctor of Philosophy in Chemistry, Wyoming University Department of Chemistry, Laramie, 1998.

Orfe Teknik Mühendislik, “Leonardite İçindeki Hüyük Asitler Nelerdir?” Teknik Notu, 1999.

Pelegrini, R., Reyes J., Duran, N., Zamora, P.P. ve De Andrade, A.R., “Photoelectrocatalytic Degradation of Lignin.” Journal of Applied Electrochemistry, 30, 953-8, 2000.

Rook, J. J., “Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters.” Water Treatment Examination, 23, 234-243, 1974.

Sağ, Y., Açık, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T., “İkili Metal Karışımlarından Krom⁺⁶, Demir⁺³ ve Bakır⁺² İyonlarının R. arrhizus ve C. vulgaris’e Yarışmalı Biyosorbsiyonu”, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara, 1993.

Sarıkaya, Y., “Kuram ve Uygulamalarla Fizikokimya-1” Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara, 1977.

Sawyer, C.V., Mc Carty, P.L, Parkin,G.F., “Chemistry For Environmental Engineering”, 4th Edition, McGraw, Hill, Singapore, 1994.

Sawyer, C. N. and Mc Carty, P. L., “Chemistry For Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., 519”, Singapore, 1978.

Scow, K.M., Fon,S., Johnson, C., Ma, G.M., “Biodegradation of Sorbed Chemicals in Soil”, Environment Health Perspectives, V.103.June, 1995.

Seader J.D. and Herley, “Separation Process Principles”, John Wiley&Sons, NewYork, 1998.

Sedlak, D. L., Andren, A. W., "Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals", Environmental Science Technology, 25, 1419-1427, 1991.

Seki, H., Suzuki, A., "Adsorption of Heavy Metal Ions onto Insolubilized Humic Acid", Journal of Colloid and Interface Science, 17t. 490-494, 1995.

Selçuk H. ve Sankaya H. Z., "Fotoelektrokimyasal Yöntemle Humik Asit Giderimi" İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul, 2004.

Selçuk H. ve Bekbölet M., "Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Humic Acid Removal and Selectivity of TiO₂ Coated Photoanode", Elsevier B.V. All rights reserved, 2008.

Senesi, N., Miano, T., Testini, C., "Role of Humic Substances in the Environment Chemistry of Chlorinated Phenoxyalkanoic Acids and Esters", In: Studies in Environmental Science 29, Chemistry for Protection of the Environment, Elsevier 183-195, 1985.

Singer, P. C., "Humic Substances As Precursors for Potentially Harmful Disinfection by-products." Water Science and Technology, 40, 25-30, 1999.

Starfield, B., "Continuous confusion Editorial", American Journal of Public Health, 70, 117-119, 1980.

Stevenson, F. J., "Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Wiley-Interscience.", New York, 1982.

Stumm, W. and Morgan, James J., "Aquatic Chemistry : Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.", 3rd ed., 1022 p., New York, 1996.

Suffet, I.H., Mac Carthy, P. (Eds.), "Aquatic Humic Substances.", American Chemical Society, 1989.

Şengül, F., ve Küçükgül, E.Y., "Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler.", D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, 1997.

Temkin, M. J., Pyzhev, V., Acta Physiochim, URSS 12, 217, 1940.

Thorsen T., “Membrane Filtration of Humic Substances - State of the Art”, Water Science and Technology, 40,105–112, Norway, 1999.

Thurman, E. M., “Organic Geochemistry of Natural Waters. Dordrecht: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers”, 1986.

Treybal, R. E., “Mass Transfer Operations.” MC Graw Hill: New York, USA, 1980.

T.S. Anirudhan, P.S. Suchithra, S. Rijith, “Amine-Modified Polyacrylamide-Bentonite Composite For The Adsorption of Humic Acid in Aqueous Solutions” T.S. Anirudhan et al. / Colloids and Surfaces A: Physicochem. Aspects 326, 147–156, England, 2008.

Volk, C., Roche, P., Joret, J. C. ve Paillard, H., “Comparison of The Effect of Ozone, Ozone-Hydrogen Peroxide System and Catalytic Ozone On The Biodegradable Organic Matter of A Fulvic Acid Solution.” Water Research, 31, 650- 656, 1997.

Wang, G. ve Hesien, S. Hong C., “Destruction of HA In Water by UV Light-Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide.” Water Research, 34, 3882-3887, 2000.

Weber W.J., “Physicochemical Processes for Water Quality Control”, New York, Wiley-Interscience, 1972.

Yıldız, S., Pehlivan, E., Ersöz, M., ve Pehlivan, M., “Ligand-Exchange Chromatography of Nucleosides and Nucleic-Acid Bases on A Novel Modified Co^{+2} - Loaded Lycopodium Clavatum and Kinetics in the Resin”, Journal of Chromatographic Science, 31, 150-152, 1993.

Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M.A.K.M., Yong, S.S., “Adsorption of Humic Acid from Aqueous Solutions on Crosslinked Chitosan-Epichlorohydrin Beads: Kinetics and Isotherm Studies”, School of Chemical Sciences, Universiti Sains Malaysia, 11800 Penang, Malaysia, 2008.

Zepp, R. G., Hoigne, J., Bader, H., "Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water", *Environmental Science Technology*, 21, 443-450, 1987.

Zaroual Z, Azzi M, Saib N, et al., "Contribution To The Study of Electrocoagulation Mechanism in Basic Textile Effluent.", *Journal of Hazardous Materials*, 131: 73–78, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Doğum Tarihi: 06.01.1983
Doğum Yeri: Samsun / Bafra

Eğitim Bilgileri

Lise: (Y.D.A.) Bafra Süper Lisesi, 2000.
Lisans: Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü, 2005.
Yüksek Lisans: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2009.

Mesleki Deneyimler

Çalıştığı Kurum (lar): Türk Telekom, Proje Sorumlusu, 2008.