

ÖNSÖZ

İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında yapılan bu Yüksek Lisans Tezi Çalışmasında “Farklı Kaynaklardan Üretilen Adsorbanlarla Hümik Asitlerin Adsorpsiyonu” konusu ele alınmıştır.

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocalarım Prof.Dr.Semiha ARAYICI’ ya ve Prof. Dr. Hulusi BARLAS’ a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında laboratuardaki çalışmalarında bana yardımcı olan, her zaman maddi ve manevi yardımda bulunan, bilgilerini benimle paylaşan ve bana her zaman, zaman ayıran Sayın Araş. Gör. Sinan GÜNEYSU’ ya ve Sayın Arş. Gör. Serdar AYDIN’ a, spektrofotometrede ölçümlerim sırasında bana her türlü yardımda bulunan Analitik Kimya Anabilim Dalı’ nda görev yapan değerli araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen Çevre Mühendisliği Bölümündeki arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi’ne teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca tez yazım aşmasında yardımlarını benden esirgemeyen Elif KOZALAN’ a ve her şeyden önemlisi benim bu tezi yapabilmem için bu günlere gelmemi sağlayan aileme teşekkür ederim.

Haziran, 2005

Cemal Emre GÖKÇE

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	IV
TABLO LİSTESİ	V
SEMBOL LİSTESİ	VI
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2.GENEL KISIMLAR	2
2.1. Hümik Maddelerin Tarihçesi ve Gelişimi	2
2.2. Hümik Maddelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.3. Hümik Maddelerin Diğer Özellikleri	5
2.3.1. Renk	6
2.3.2. Tat ve Koku	8
2.3.3. Türbidite	8
2.4. Kömür ile Hümik Madde Arasındaki İlişki	9
2.5. Toprak ile Hümik Madde Arasındaki İlişki	12
2.5.1. Humus	12
2.5.2. Topraktaki Organik Maddenin Bileşimi	12
2.5.3. Humusun Kaynağı, Oluşumu ve Dağılımı	15
2.6. Su ile Hümik Madde Arasındaki İlişki	19
2.7. Hümik Asidin Yapısı ve Bileşimi	20
2.8. Hümik Madde ve Dezenfeksiyon	21
2.8.1. Klorlama	21
2.8.2. Ozonlama	27
2.9. Piroliz	29
2.10. Adsorpsiyon	31
2.10.1. Adsorbanın Yapısı	34
2.10.2. Adsorbatın Yapısı	34
2.11. Adsorpsiyon İzotermi	36
2.11.1. Freundlich İzotermi	36
2.11.2. Langmuir İzotermi	37
2.11.3. BET İzotermi	38
2.12. Adsorban Maddeler	38
2.12.1. Aktif Karbon	39
2.12.2. Aktif Karbon Üretimi	40

2.12.3. Aktif Karbon Özellikleri	40
3. MALZEME VE YÖNTEM	43
3.1. Pirinin ve Atık Çamurun Analizi	43
3.1.1. Nem Miktarı	43
3.1.2. Kül Miktarı	43
3.1.3. Elementer Analiz	43
3.1.4. BET Yüzey Alanı	44
3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskop Çalışmaları	44
3.1.6. Kullanılan Kimyasal Maddeler	44
3.1.7. Piroliz Çalışması	44
3.1.8. Adsorpsiyon Çalışmaları	46
4. BULGULAR	47
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.	: Hümik Asitlerin Başlıca Fonksiyonel Grupları.....	4
Şekil 2.2.	: Kömürün Susuz Oksidasyonu Boyunca Oluşan Reaksiyonlar.....	10
Şekil 2.3.	: Hümik Asitten Kömür Oluşumu Prosesi.....	11
Şekil 2.4.	: Organik Madde.....	13
Şekil 2.5.	: Topraktaki Organik Madde.....	14
Şekil 2.6.	: Humusun Doğal Sentezi.....	16
Şekil 3.1.	: Arıtma Çamurlarının ve Pirinanın Pirolizi için Kullanılan Deney Düzenegi.....	45
Şekil 4.1.	: SEM Fotoğrafları.....	48
Şekil 4.2.	: Hümik Asit Kalibrasyon Eğrisi.....	49
Şekil 4.3.	: Pirina Piroliz Koku ile Giderim Verimi.....	50
Şekil 4.4.	: Atık Çamur Piroliz Koku ile Giderim Verimi.....	51
Şekil 4.5.	: Aktif Karbonla Giderim Verimi.....	52
Şekil 4.6.	: Adsorpsiyon Giderim Verimleri.....	53
Şekil 4.7.	: Pirina Piroliz Kokunun Freundlich Eğrisi.....	54
Şekil 4.8.	: Atık Çamur Kokunun Freundlich Eğrisi.....	55
Şekil 4.9.	: Aktif Karbon Freundlich Eğrisi.....	56

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1.	: Hümik ve Fulvik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
Tablo 2.2.	: Humuslu Suyun Kimyasal bileşimi.....	19
Tablo 2.3.	: Bir Hümik Asidin (Fluka) Klorinasyon Yan Ürünleri.....	23
Tablo 2.4.	: Trihalometanların Yapısal Formülleri ve İsimleri.....	24
Tablo 2.5.	: Sulardaki Hümik Maddelerin Ozonlanması Sonucu Suda Bulunabilecek Bileşikler.....	28
Tablo 4.1.	: Çalışmada Kullanılan Pirina ve Atık Çamura Ait Elementer Analiz Sonuçları.....	47
Tablo 4.2.	: BET Yüzey Alanları.....	47
Tablo 4.3.	: Hümik Asit Çözeltilisinin Absorbans Değerleri.....	49
Tablo 4.4.	: Pirinadan Üretilen Piroliz Koku Üzerinde Adsorpsiyon	50
Tablo 4.5.	: Atık Çamurdan Üretilen Piroliz Koku Üzerinde Adsorpsiyon.....	51
Tablo 4.6.	: Aktif Karbon Üzerinde Adsorpsiyon	52
Tablo 4.7.	: Pirina Piroliz Kokunun Adsorpsiyon İzotermi.....	54
Tablo 4.8.	: Atık Çamur Piroliz Kokunun Adsorpsiyon İzotermi.....	55
Tablo 4.9.	: Aktif Karbonun Adsorpsiyon İzotermi.....	56

SEMBOL LİSTESİ

q : bir gram adsorban tarafından adsorplanan gram miktarı

a ve b : Langmuir izoterm sabiti

C_e : denge konsantrasyonu

C₀ : başlangıç konsantrasyonu

K_F : Freundlich izoterm sabiti

n : Freundlich izoterm sabiti

ÖZET

Farklı Kaynaklardan üretilen Adsorbanlar Üzerinde Hümik Asitlerin Adsorpsiyonu

Hümik maddeler sularda bulunan doğal kaynaklı, çözünmüş organik maddeler olup önemli bir su kirleticisidirler. Sularda renk ve koku problemlerine sebep oldukları gibi, suların dezenfeksiyonu sırasında, klor varlığında, kanserojen olarak bilinen trihalometanları oluştururlar. Bu nedenle sulardan mutlaka giderilmeleri gerekmektedir. Düşük konsantrasyonlarda bulundukları için de özel yöntemlerle sulardan uzaklaştırılmaları gerekmektedir.

Bu çalışmada; zeytin posası olan pirina ve Tekel kaynaklı atık çamurdan üretilmiş olan aktif karbon adsorplayıcı maddesi kullanılarak, sulardan hümik asidin uzaklaştırılmasına çalışılacaktır. Bu amaçla yapılan laboratuvar ölçekli çalışmalar ve tayin metotları anlatılacaktır.

Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları (BET) ölçülmüş ve pirina için en yüksek 236 m²/g, atık çamur için 692 m²/g yüzey alanına ulaşılmıştır. Çalışmanın bundan sonraki kısmında ise üretilen aktif karbonlarla hümik asitlerin giderim verimleri araştırılmış ve Langmuir izotermine uygulanmıştır.

SUMMARY

Humic Acid Adsorption on Pyrolysed Cokes Produced from Different Materials

Humic substances that important pollutants in water are natural sourced dissolved organic matters.

Humic substances are cause color and odor problems generally and forms trihalomethanes by chlorine disinfection and have to be removed. Advanced treatment plants can be used in removal of humic substances because of their low concentration.

In this study; humic acid adsorption was studied by pyrolysed coke originated from olive mill wastes and alcohol industry sewage sludge as a raw material. By the way, laboratory scale studies and designation were investigated.

Specific surface areas (BET) of pyrolysed cokes were determined and calculated as olive mill waste originated $236 \text{ m}^2/\text{g}$, and alcohol industry sewage sludge originated $692 \text{ m}^2/\text{g}$. from the point of this view humic substances removed from synthetic water by pyrolysed cokes and adsorptions were applied to Langmuir isotherms.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Doğal suların çoğu bitki ve hayvan yaşamından gelen organik maddeler ile organiklerin ve minerallerin sentezinden kaynaklanan bileşikler içermektedir. Bu bileşiklerin sulardan giderilmesi ve suyun içme suyu olarak kullanılabilir hale gelmesi için yasalarca belirlenen konsantrasyonların altına indirilmeleri gerekmektedir.

Suda çözünmüş halde bulunan doğal organik maddeler arasında hümik bileşikler önemli bir yer kaplamaktadır. Hümik maddeler birçok fonksiyonel grup (alkol, fenol, kinon, metoksi, karboksil) içeren büyük molekül ağırlıklı kompleks yapıda maddelerdir. Bu bileşikler sudaki rengin nedenidirler; iyon değiştirme ve kompleks oluşturma özelliklerine sahiptirler, toksik maddeler(ağır metaller, pestisidler) için taşıyıcı görevi görürler, su dağıtım sisteminde aşınmaya, reçineler ile membranların tıkanmasına neden olurlar. Klorlama sırasında oluşan ve kanser yapıcı özelliği olan trihalometanlar ve kötü tat ile kokuya neden olan klorofenol bileşiklerinin oluşumunda rol oynarlar. Bu yüzden günümüzde hümik maddeleri sudan uzaklaştırmak zorunluluğu doğmuştur. Daha önce bu amaçla oksidasyon, flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon, iyon değiştirici reçine, ultrafiltrasyon ve ters osmoz gibi çeşitli ayırma teknikleri kullanılmıştır.

Bu çalışmada, sularda bulunan ve klorlama işlemi sırasında zehirli, çevreye ve sağlığa zararlı bileşiklere dönüşebilen hümik maddelerin adsorbanlar yardımıyla tutulması incelenmiştir. Adsorban olarak, zeytin posası olan pirina, atık çamur olan tekel atık çamuru ve ticari aktif karbon kullanılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan hümik madde çözeltilerinin mekanik karıştırıcı kullanılarak bu adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu sağlanmıştır. Bütün deneylerde hümik madde çözeltileri herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. HÜMİK MADDELERİN TARİHÇESİ VE GELİŞİMİ

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 kuruduğunda 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 [1].

2.2. HÜMİK MADDELERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

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 maddeler karbonhidratlar, proteinler, yağ asitleri, lignin, tanin ve diğer birçok maddenin heteropolikondenzasyon ürünleridir. Bu heteropolikondensat kolay indirgenebilir bir madde olduğundan doğal karbon çevrimi için önemli bir karbon kaynağı oluşturur. Bu çok işlevli moleküller, başlıca alifatik karbon iskeletlerinden oluşmuş olup karboksil, alkoksi, hidroksil ve karbonil grupları gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplarla substitüe olurlar [2,3].

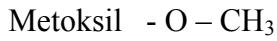
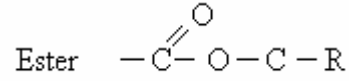
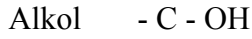
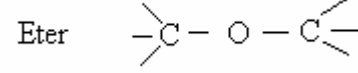
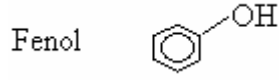
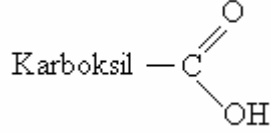
Hümik asitlerin, polisakkaritlerin, proteinlerin basit fenollerin ve metallerin kimyasal ya da fiziksel olarak bağlandığı karmaşık bir aromatik çekirdek içerdiği öne sürülmüştür. Yüksek aromatik karbon içeriği hidrofobik davranışı belirtmesine karşın hümik madde hidrofilik bir çekirdek etrafında bulunduğu gerçeğine dayanarak hidrofiliktir.

Molekül ağırlığına göre, hümik maddeler aşağıdaki sınıflara ayrılabilirler:

- a) Hümin: En yüksek molekül ağırlığına sahip grup olup oldukça fazla polimerize olmuştur ve sulu çözeltilerde çok az çözünür.
- b) Hümik asit: Molekül boyutu dağılımının ortasında bulunan bu madde, çok komplekstir ve bazı koşullar altında çözünür.
- c) Fulvik asit: Hümik asitten daha az yoğun olup fonksiyonel gruplarının sayısının çokluğu nedeniyle de metallerin bağlanmasında önemli bir rol oynamaktadır.
- d) 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 [4].

Hümik asit ve fulvik asidin önemli kimyasal ve fiziksel özellikleri tablo 2.1.' de görülmektedir. 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, hümik asit ve fulvik asit fraksiyonlarının her ikisinin de kimyasal yapısı kesin olarak bilinmemesine rağmen, başlıca fonksiyonel grupların yapısı oldukça iyi tanımlanmıştır. Fonksiyonel gruplardan aşağıdaki tiplerinin varlığı tespit edilmiştir:



Şekil 2.1. Hümik Asitlerin Başlıca Fonksiyonel Grupları

Tablo 2.1. Hümik ve Fulvik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [36].

Özellik	Hümik Asit	Fulvik Asit
Elementel Bileşim (% ağırlık olarak)		
C	50–60	40–50
H	4–6	4–6
O	30–35	44–50
N	2–4	<1–3
S	1–2	0–2
Kuvvetli asitlerde Çözünürlük (pH:1)	çözünmez	çözünür
Molekül ağırlığı aralığı	Birkaç 100 Birkaç milyon	180–10.000
Fonksiyonel grup dağılımı	Belirtilen fonksiyonel gruptaki oksijen yüzdesi	
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

2.3. HÜMİK MADDELERİN DİĞER ÖZELLİKLERİ

Hümik aside, polimerleşme derecesine göre ya da kimyasal ayırma sonucunda ortaya çıkan ürünlere göre çeşitli adlar verilmektedir. Polimerleşme derecesi yüksek olan asite gri hümik asit denir, bu asit kili kararlı hale getirerek suyla uzaklaşmasını engeller. Orta derecede polimerleşme sonucunda ise kahverengi hümik asit elde edilir [2,5].

Yüksek hümik madde içeriği topografik ve meteorolojik koşullara bağlı olarak uzun süre toprakla temasta kalan suyun karakteristiğidir. Bu bileşiklerin, yer altı sularının çözünmüş organik karbon içeriğine olan yüksek katkısı içerdikleri amino, hidroksi ve karboksilat kısımlarının sonucudur. Bozkır bölgelerindeki sular, örneğin bazı iklimatik koşullar altında, çözültideki humusa bağlı olarak koyu kahverengiden sarıya kadar değişen renge sahiptirler [2,6].

Hümik ve fulvik asit molekülleri kompleks bir yapıya sahip olmalarına rağmen spesifik özellikleri belirlenmiştir:

- 1) Bir hümik asit molekülü, aromatik halka yapısına sahip bir polimer olarak kabul edilir.
- 2) Karboksilik asit gibi asidik fonksiyonel gruplar bağlanmıştır. pH' ın fonksiyonu olarak negatif yük vererek (-COO-)’ a iyonize olabilirler. Doğal suların tipik pH’ larında fulvik asit molekülü negatif yüklü bir moleküldür.

Yüksek Karboksilik asiditeye sahip fulvik asidin, daha düşük yük yoğunluğuna sahip hümik aside göre yük nötralizasyonu nedeniyle kimyasal olarak koagüle edilmesi daha güçtür. Renk bileşenleri içeren hümik fraksiyonu daha hidrofobdur; adsorpsiyon ve koagülasyonla giderilmeye daha uygundur [7].

Hümik maddeler, çeşitli alanlarda kullanılan suyun organoleptik özelliklerini (tat ve koku) etkilerler. Bu da büyük olasılıkla humusun içerdiği aromatik yapıda meydana gelen reaksiyonlara bağlıdır. İçme suyunun dezenfeksiyonu için yapılan klorlama sırasında hümik ve fulvik asitler, kloroform gibi çok düşük konsantrasyonlarda bile ciddi sağlık problemlerine yol açan trihalometanların oluşumuna öncülük eder. Ayrıca, yüksek kompleks oluşturma kabiliyetleri nedeniyle ağır metallerin ve diğer kirleticilerin

(böcek öldürücüler, pestisidler ve bitki öldürücüler) belirlenmesine yararlar. Sonuç olarak, hümik maddeler, metal komplekslerinin mobilitesine ve zehirliliğine etki ederler. Bundan dolayı, bu maddelerin konsantrasyonlarının ölçülmesi, sudaki antropojen etkilerin belirlenmesi açısından önemlidir [3,19].

Hümik maddelerin, metal kompleksi oluşturma özellikleri kolorimetrik olmayan analiz metotları için sakıncalıdır. Hümik maddeler, kompleks oluşturan bir bileşen olarak kullanıldığında ve numune organik bir çözücü ekstraksiyonuyla konsantre hale getirildiğinde eser metal analizine etki eder [10].

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 [11].

Humus, ultraviyole ışınıyla floresans yapar. Sudaki humusun renk konsantrasyonu ve floresansı arasında lineer bir ilişki bulunmuştur. Maksimum emisyon dalga boyu, yoğunluğa ve pH' ya bağlıdır [12].

Hümik asit, seyreltik asitle kaynatıldığında maddenin yaklaşık % 20' si bir polisakkarit, amino asit ve metal iyonları karışımına dönüşür.

Hümik asidin KOH ile muamelesi aynı zamanda yapay hümik asitten de elde edilen çeşitli fenolik asitler verir [13].

2.3.1. Renk

Sulardaki yaşama suyun renginin etkisi, esas olarak ışık penetrasyonunu (nüfusunu) azaltmak ve dolayısıyla fitoplankton fotosentezini azaltarak sudaki ince damarlı bitkilerin büyüme alanını sınırlandırmaktadır.

Bitki hayatı için gerekli ışık temini, hem dalga boylarının yoğunluğuna hem de etkinliğine bağlıdır.

Genelde, fotosentez oranı, gelen ışığın yoğunluğuna bağlı olarak artar [23].

Sudaki renk esas olarak doğal olarak oluşan organik maddelerin bozunmasıyla oluşan kompleks organik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. İçme suyundaki renk etkisi genellikle estetikdir. Sağlığa olan etkisi de hissedilir ölçüdedir.

1962 yılında içme suyu standartları, sudaki rengin platin-kobalt ölçeğine göre 15 TCU' dan az olması gerektiğini bildirmişlerdir [10].

Çoğu insan, bir bardak sudaki 15 TCU' nun (gerçek renk birimi) üstündeki renk seviyesini fark edemez. Klorlamaya bağlı olarak fazla rengin giderilmesi, trihalometan oluşumunu azaltacaktır. Klorlu organiklere bağlı olan tat da azalacaktır. İçme suyundaki rengin sınıflandırılması, hümik madde tarafından adsorbe edilen veya kompleks oluşturan istenmeyen maddelerin konsantrasyonunu da sınırlandırır.

İçme suyundaki rengin ortaya çıkışı normal beyaz ışığın çeşitli dalga boylarında absorpsiyonu, renkli maddelerin varlığı ve asılı halde bulunan partiküllerin sebep olduğu ışık saçınımı nedeniyledir. Asılı halde bulunan madde içeren suda ölçülen renk “görünür renk” olarak tanımlanmıştır. Su örneklerindeki “gerçek renk” partiküllerinin santrifüjleme veya filtrasyonla giderilmesi sonucunda gerçek çözeltideki hümik maddelere bağlı olarak oluşan renk şeklinde ölçülmüştür. Genelde, belli bir su örneğinin gerçek rengi esasen görünür renkten daha azdır. pH, hem renge neden olan kolloidlerin partikül boyutuna hem de rengin yoğunluğuna etki eder [10].

Suyun renginin giderilmesinde, koagülasyon ve filtrasyona ilave olarak kimyasal oksidasyon uygulanması en etkin yollardan biridir [10].

Doğal organik renk bileşenleri üzerine yapılan toksisite çalışmalarında, 1000mg/kg vücut ağırlığı dozunda fulvik asit verilen deneklerde bu doz seviyesinde ölüme rastlanmamıştır. Yine de farelerde kilo alma hızının düştüğü görülmüştür. Bazı böbrek

enzim konsantrasyonlarında da ufak değişiklikler tespit edilmiştir. Bilim adamları yaptıkları çalışmalarda 2.5 mg/L hümik asit içeren içme suyunun insan tüketimi için güvenli olacağı sonucuna varmışlardır.

Demir, kurşun, baryum, gümüş, bakır ve çinkonun memelilerdeki akut zehirlilik etkisi, aslında damardan enjeksiyonla humat kompleksleri şeklinde verildiğinde artmasına rağmen ağız yoluyla alınan kurşun humat, kurşun asetattan en az % 60 daha az toksiktir. Hümik asit varlığında bağırsaklara giren iyonik madde (kalsiyum, magnezyum, demir, mangan, çinko ve sülfat) miktarındaki % 50'den % 100' e kadar varan artışlar bulunmuştur. Toksik organik maddelerin humat komplekslerinin biyolojik olarak memelilerdeki etkileri hakkında hiçbir bilgi yoktur [22].

2.3.2 Tat ve Koku

Çözünmüş hümik maddeler, içme suyunda toprağımsı bir tada ve kokuya neden olurlar. Sudaki yüksek konsantrasyondaki renk ve türbidite çok sık olarak spesifik olmayan tat (ve koku) problemleriyle birlikte görülür.

Tadın keskinliği, sıcaklığa ve sıcaklıktan etkilenen tadın, tada sebep olan spesifik maddenin bir fonksiyonu olma derecesine bağlıdır. Kötü tat metabolitleri üreten bazı mikroorganizmaların büyüme hızı yüksek sıcaklıkla artmaktadır. Bu aynı zamanda kötü tatlı korozyon ürünlerinin oluşum hızıdır. Oluşan bu mikroorganizmalar sudaki kokudan direkt olarak sorumludur [10].

2.3.2 Türbidite

Sudaki türbiditeye, kil, kum, kolloidal organik partiküller, plankton ve diğer mikroskobik organizmalar gibi asılı halde bulunan maddelerin varlığı sebep olur. Türbidite, su numunelerinin bazı ışık saçınım ve ışık absorplama özelliklerinin ifadesidir [10].

Hümik maddelerin kolloidal fraksiyonuna bağlı olarak oluşan renk, kolloidal partiküllerin sudaki rengin artmasına yol açtığına kanıttır. Gerçek renk, türbiditenin ortadan kaldırıldığı renk olarak tanımlanır.

Türbiditenin varlığı, içme suyunun mikrobiyolojik kalitesine etki eder. Sudaki bakteri ve virüslerin tespiti türbidite varlığında kompleks hale gelir.

Partikül halindeki maddeler, bakteri virüsleri dezenfeksiyonun etkisinden korurlar. Hepatit A virüsüne karşı korunmak için güvenli hale getirilebileceği, buna karşın ultraviyole ışıkla yapılan dezenfeksiyonda sudaki kil ve hümit asidin bu virüsü koruduğı gösterilmiştir.

Çok yüksek türbiditeye sahip klorlu suların tüketimi sağlık açısından risk teşkil etmektedir.

Türbiditeyi meydana getiren bazı metal komplekslerinin dayanıklılığı, doğal sudaki nadir metallerin analitik ölçümünde yanlış hesaplamalara neden olmaktadır.

Organik moleküller de, doğal organik maddeler tarafından adsorplanır. 2, 4-D, Paraquat ve Diquat gibi bitki öldürücüler kil-hümit asit partikülleri üzerinde adsorbe olurlar. Adsorpsiyon, hümit maddedeki metal katyonları varlığından büyük ölçüde etkilenir. Bundan dolayı, türbiditenin varlığı, su örneklerindeki biositlerin tespitine de yarar [10].

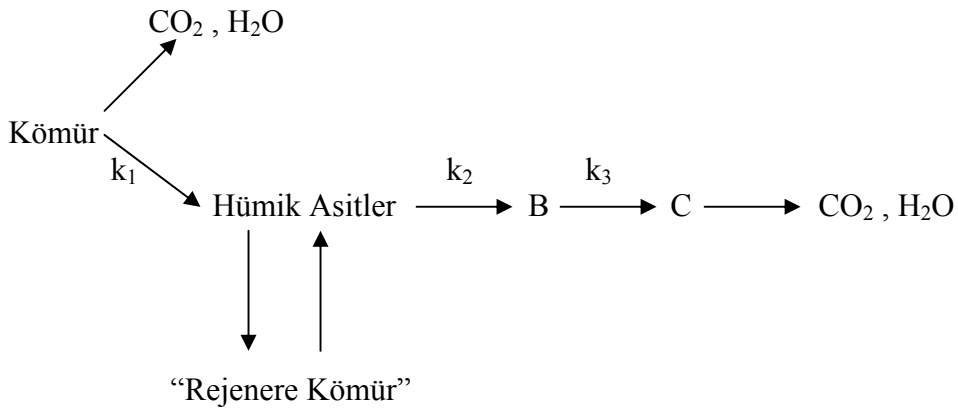
Sudaki yüksek türbidite, kirlenme, aşınma ve diğer dağıtım sorunlarına yol açar. Sonuç olarak, türbiditenin aşırısı, mikroorganizmaları dezenfeksiyonun etkisinden korur, sudaki bakterilerin büyümesini hızlandırır ve belirgin bir klor ihtiyacı gösterir. Sağlıklı içme suyu üretiminde, klor dezenfektan olarak kullanıldığında türbiditenin düşük tutulması (tercihen 1 NTU' nun altında) hayati önem taşır (NTU= nefelometrik türbidite birimi) [10].

2.4. KÖMÜR İLE HÜMIT MADDE ARASINDAKİ İLİŞKİ

Organik çözücülerle linyitin vitrinitinden elde edilen hümit asitler, daha sonra HNO₃ ile tepkimeye sokularak nitro hümit asit elde edilmiştir. Her asidin de aromatik hidroksi asitler karışımı olduğu ve değişikliğin (-OH) ve (-COOH) gruplarının varlığından ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır [1].

Fenolik sistem modellerine ilişkin yoğun çalışmalar temel alınarak hümik asidin kısmi bir yapısı ortaya konmuştur. Bu modelde, kinoid ve hidroksilat türevleri yanı sıra kateşol ve hidrokinon varlığı belirtilmektedir [14].

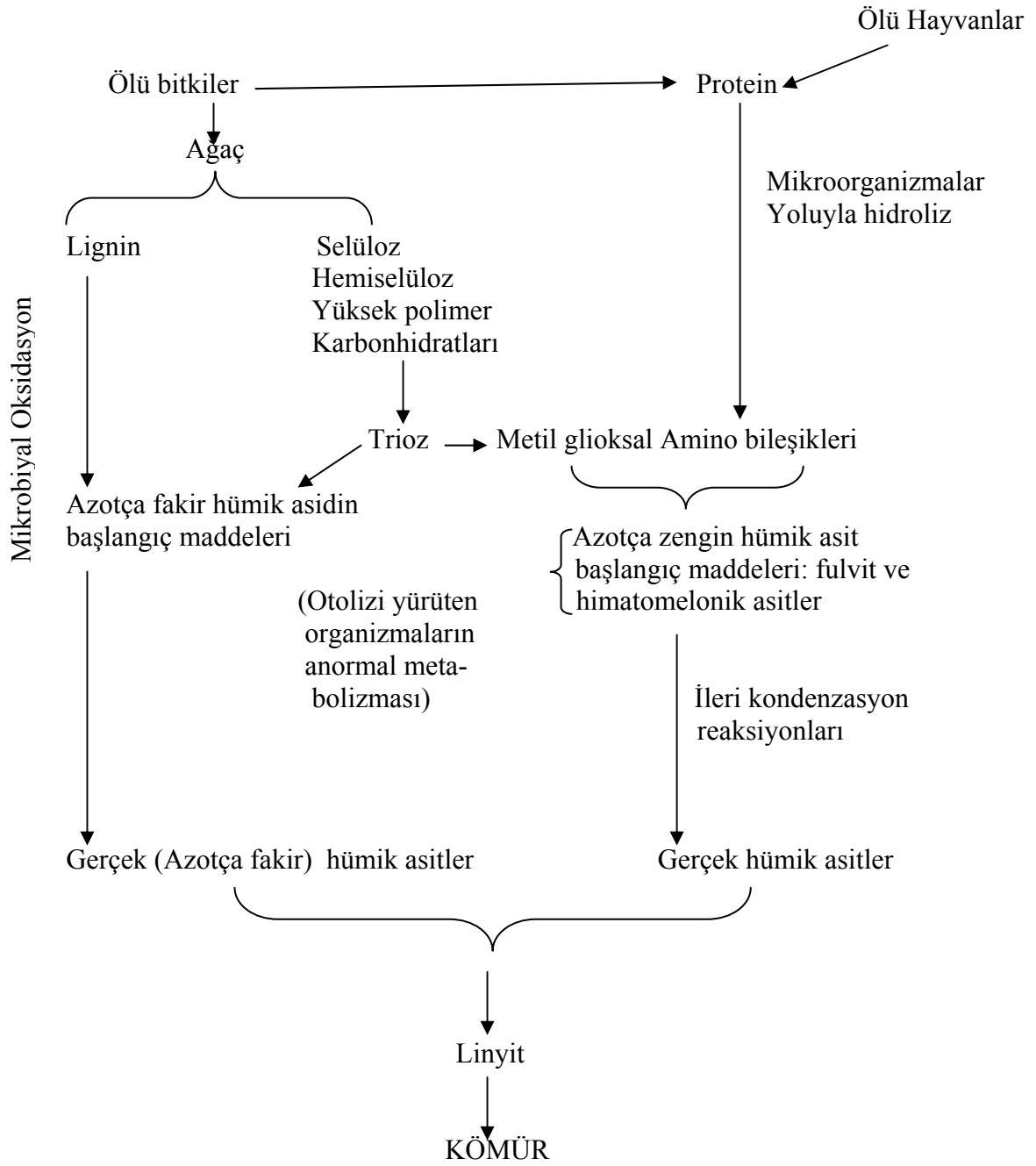
300 °C (veya daha yüksek) civarındaki sıcaklıklara kadar ısıtılan hümik asit oksijen varlığında bile asidik fonksiyonel gruplarını kaybetme eğilimindedir ve esas olarak kömür benzeri bir maddeye dönüşmektedir. Kömürün susuz oksidasyonu boyunca oluşan reaksiyonlar aşağıda görülmektedir.



Şekil 2.2. Kömürün Susuz Oksidasyonu Boyunca Oluşan Reaksiyonlar

Bu şemada, birinci reaksiyon karbon monoksit oluşumunun eşlik ettiği veya etmediği doğrudan bir yanma reaksiyonunu göstermektedir. İkinci reaksiyon oksidasyon reaksiyonunu tanımlamaktadır. İkinci reaksiyondaki B ve C hümik asidin indirgenme ürünlerini belirtmektedir (örneğin himatomelonik, fulvik ve suda çözünen kömür asitleri). k_1 , k_2 vs. hız sabitleridir [14].

Bitki ve hayvan ölümleri sonucu birbirini izleyen bir seri reaksiyonla hümik asitten kömür oluşumu prosesi aşağıda görülmektedir [13].



Şekil 2.3. Hümkik Asitten Kömür Oluşumu Prosesi [15].

2.5. TOPRAK İLE HÜMİK MADDE ARASINDAKİ İLİŞKİ

2.5.1. Humus

Literatürde humus; humus, hümik asit, fulvik asit ve himatomelonik asit olarak ayrılmıştır [12].

Toprak ve sedimentlerde biyokimyasal olayların etkisi ile başlayıp sürekli ayrışma; değişme ve yeniden oluşma olaylarına uğrayan ölü bitkisel ve hayvansal madde ürünlerine humus denir. Humus, gerçekte sadece basit bileşiklerin dönüşümünü içeren bir bozunma ürünü değildir. Başlangıç maddesinden daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Organik maddenin bozunmasının yanı sıra organik maddelerin sentezinde humus oluşumu gerçekleşir [16].

Kahverengiden siyaha kadar değişen renklerde olan humusun yaklaşık % 60' ı karbon, % 6' sı azottur, daha az miktarlarda da fosfor ve kükürt içerir. Humus, ayrıştıkça bileşenleri bitkiler için yararlı şekle dönüşür.

Humus, mineral toprağıyla karışma derecesine, ayrışmada rol oynayan organizmaların türlerine ve türediğı bitki tiplerine göre mor (ham humus), mul ve moder (çürüntülü mul tipi) olarak başlıca üç sınıfa ayrılır.

Humus, bitkilerin büyümesi için gerekli olan besini sağlar, toprağın su tutma özelliğini artırır ve toprağın işlenmesini kolaylaştırır, bu nedenle tarımda önem taşır [5].

2.5.2. Topraktaki Organik Maddenin Bileşimi

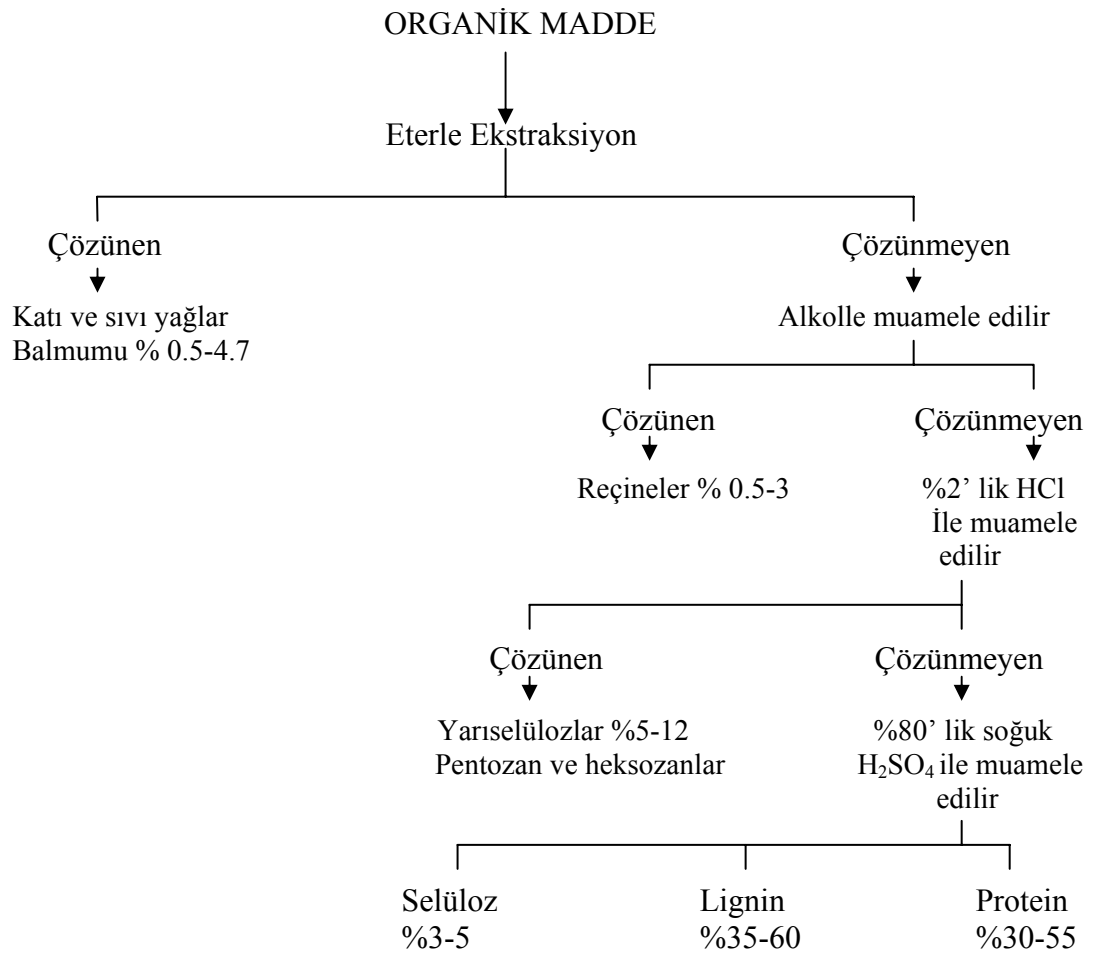
Topraktaki organik madde, çok kompleks durumda bulunur. Bitki ve hayvan artıkları ile bozunma durumuna göre değişen oranlarda aşağıda sıralanan maddeleri içerir.

- 1) Şeker, nişasta ve selüloz içeren karbonhidratlar,
- 2) Lignin,

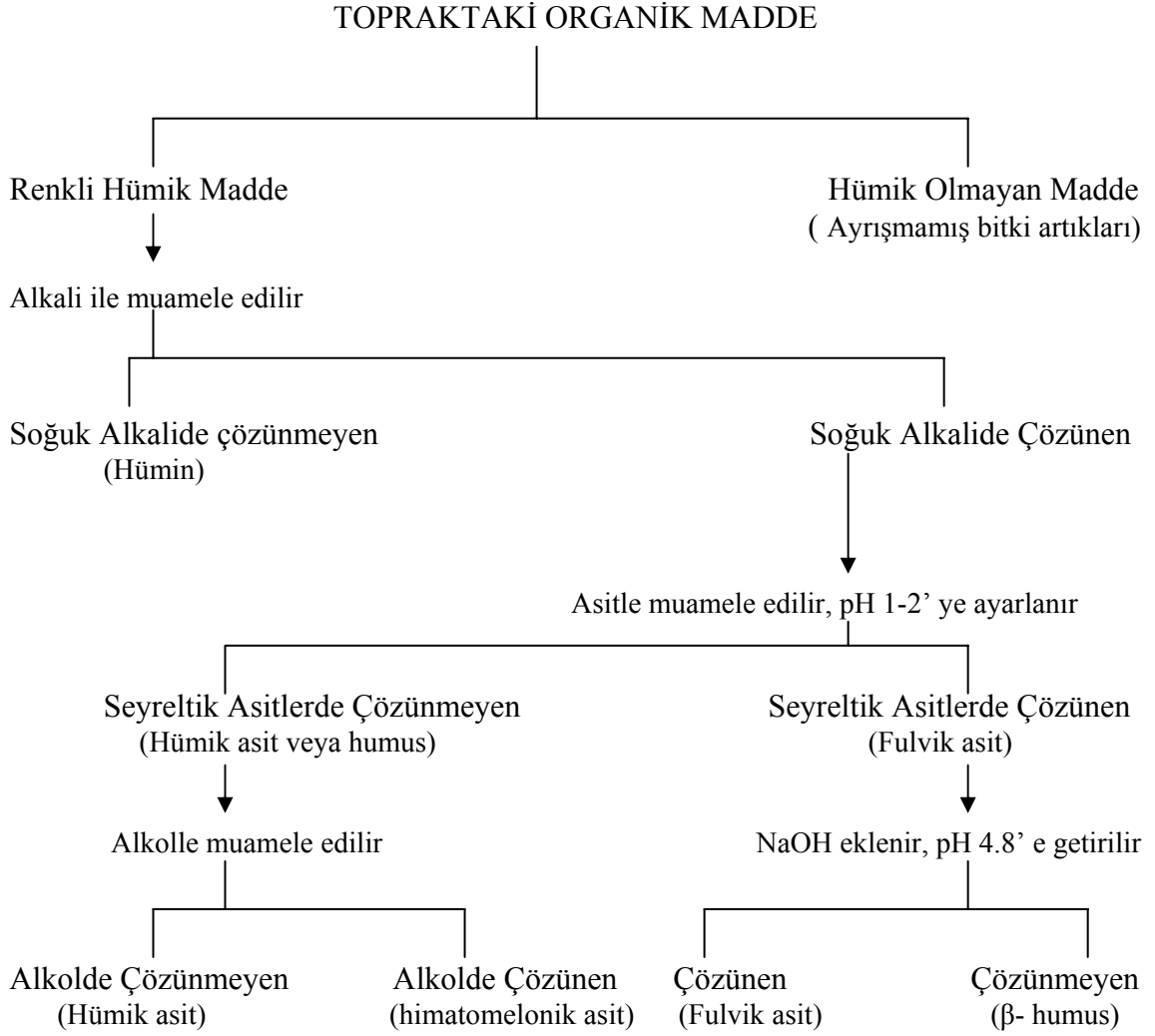
- 3) Tanin,
- 4) Katı ve sıvı yağlar, balmumu,
- 5) Reçine,
- 6) Proteinler,
- 7) Pigmentler,
- 8) Kalsiyum, fosfor, sülfür, demir, magnezyum ve potasyum gibi mineraller.

Topraktaki organik maddenin fraksiyonları şekil 2.4’ de görüldüğü gibi özetlenebilir.

Çeşitli bilim adamları topraktaki organik maddeyi fraksiyonlara ayırarak organik madde bileşimi konusunda yeni bir yaklaşım getirmişlerdir. Bu fraksiyonlara ayırma işlemi aşağıdaki şema ile açıklanabilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.4. Organik Madde [16].



Şekil 2.5. Topraktaki Organik Madde [16].

Bu fraksiyonlar, saf kimyasal bileşikler olmamasına rağmen doğada kolloidal olarak bulunan bir maddeler karışımını içerirler.

Toprakta bulunan koyu renkli organik madde yani humusun önemi tam olarak anlaşılmamıştır ve kimyasal yapısı hakkında çok az şey bilinmektedir. Humus toprakta mineral azalımını hızlandırır ve metallerin hareketini artırır [16].

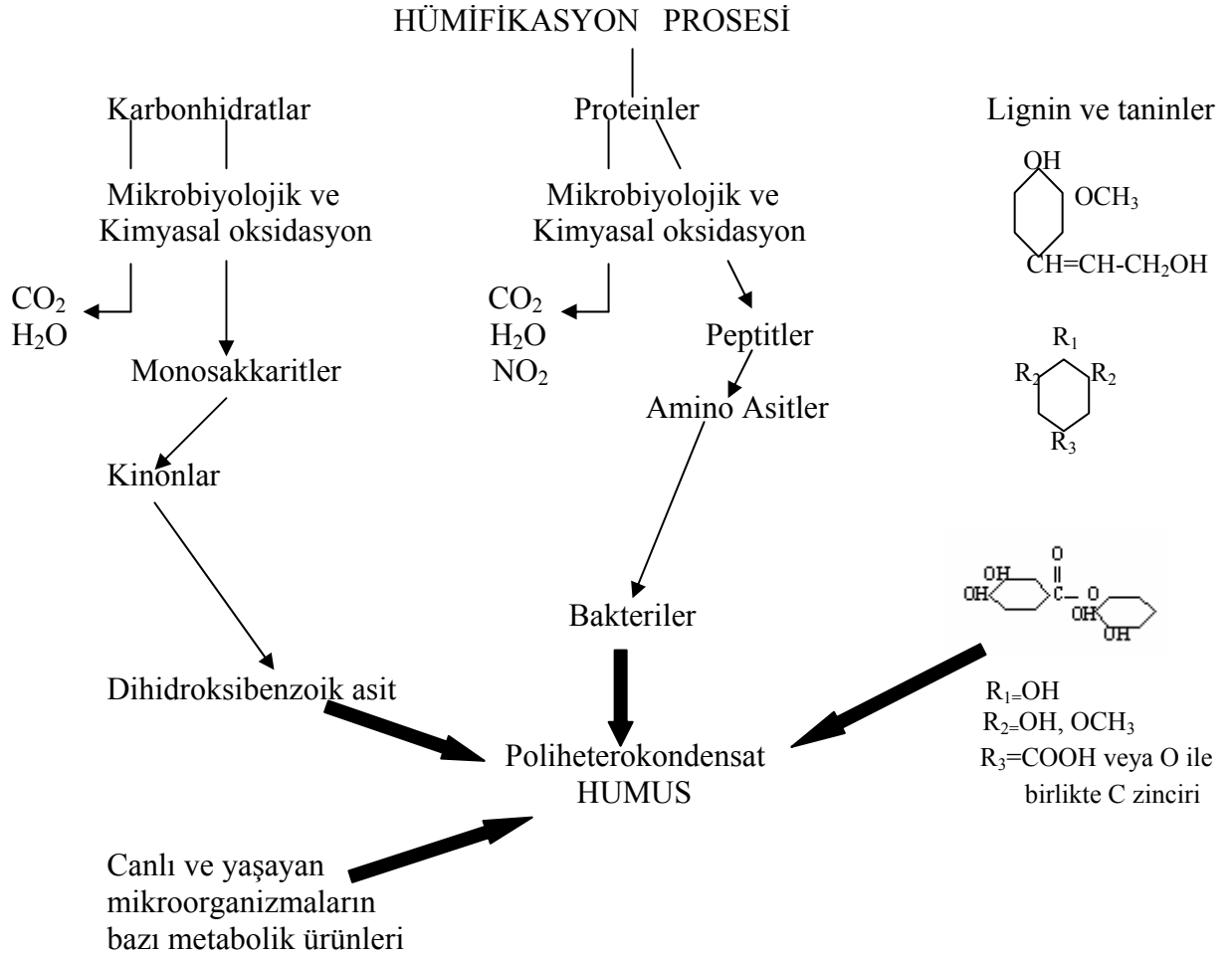
2.5.3. Humusun Kaynağı, Oluşumu ve Dağılımı

Genel olarak topraktaki ve sudaki humusun arasında fiziksel ve kimyasal farklılıkların oldukça küçük olduğu kabul edildiğinden bunları, ayrı gruplar halinde incelemek gereksizdir.

Humus sentezi, bitki artıklarına dayalıdır. Bu bağlamda en önemli bileşikler lignin, karbonhidrat ve proteinlerdir. Bu, hümfikasyon sürecine, % 50-60 karbonhidrat, % 1-3 protein, % 10-30 lignin ve bazı fenolik bileşikler katılır. Karbonhidratlar, ligninle karşılaştırıldığında daha yüksek oranda kimyasal bozunmaya uğradıklarından bu organik gruplar arasında en önemlisi lignin olarak kabul edilmiştir. Hümfikasyon prosesi Şekil 2.7' de gösterilmiştir.

Lignin, mikroorganizmalar tarafından fenolik maddelere indirgenir. Fenollerin bazısının, çoğu organizmalar tarafından indirgendiği ve hücre sentezi ile enerji için harcandığı belirtilmiştir. Büyük hümkik asit moleküllerini oluşturmak için diğer fenolik birimler, peptidler ve amino asitlere bağlanan oldukça aktif radikaller veya hidroksibenzokinonları meydana getirmek için enzimatik veya otooksidatif reaksiyonda diğer birimler kullanılır. Reaksiyonların ve kombinasyonların olasılıkları sınırlıdır.

Her humus molekülü, farklı olmasına rağmen molekülde bulunan çok sayıdaki karboksil, fenol ve hidroksil gibi aktif gruplara bağlı olarak aynı özelliklere sahip olabilir.



Şekil 2.6. Humusun Doğal Sentezi [12]

Humus oluşumu, mikroorganizmaların büyüme, çoğalma ve aktivitesi gibi faktörlere ve hidrotermal şartlara bağlıdır. Toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri de hümfikasyon sürecinin hızı ve humus ürünlerinin bileşimi için büyük önem taşır.

Bazı toprak fungileriyle hümfik maddelerin oluşumunda kil minerallerinin etkisi incelenerek kil minerallerinin, kültür çözeltilerindeki koyu renkli maddelerin oluşumunu artırdığı bulunmuştur. Hümfik asit polimerleri çözeltide belirmeden önce hücrelerde oluşmuşlardır. Gözlemler, büyüme ve metabolizma etkileşmesiyle kilin, fenolik polimer oluşumunu dolaylı olarak etkilediğini göstermektedir.

Topraktaki mikroklimaya ilişkin olarak yürütülen bir çalışmada, topraktaki organik maddenin mineralizasyonu ve bozunması için maksimum sıcaklığın 35 °C ve nemin

% 35 olduğu gösterilmiştir. Görünürde topraktaki nem fazlası, küçük molekül boyutlu humusun oluşmasını arttırmaktadır. Çünkü kondenzasyon, yan ürünlerinin (su) tutulmasını ve dolayısıyla moleküllerin büyümesini engeller.

Hümifikasyon prosesi yavaştır. Literatürde, topraktaki organik maddenin yaşı 50-3000 yıl olarak belirtilmiştir. Radyoaktif karbonla yapılan deneylerde topraktaki organik maddenin alkaliyle ekstrakte edilebilen fraksiyonunun ortalama yaşının 50-250 yıl olmasına karşın ekstrakte edilemeyen bölümünün daha yaşlı (2000 yıl) olduğu belirtilmiştir.

Topraktaki toplam karbonun % 26' sını oluşturan “ hareketli “ hümik asidin, 785 ± 50 yıl ortalama kalma süresine sahip olduğu hesaplanmıştır. Toprak humusunun değişik fraksiyonlarının yanma ısısı kalorimetrik olarak belirlenmiş ve hümik asidin, fulvik asidinkinden yaklaşık 3 kat daha fazla enerjiye sahip olduğu bulunmuştur.

Bitki artıklarının, toprak humusunun esasını teşkil ettiği sonucuna varılabilir. Bu toprak organik maddesinin kalitatif bileşimi ve miktarı, yine de sıcaklığa, nemliliğe, kimyasal, fiziksel ve mikrobiyolojik aktiviteye ve toprağın yaşına da bağlıdır. Diğer bir deyişle, süreçler oldukça karmaşıktır ve topraktaki humusun sürekli değişikliklere maruz kaldığı ve bileşiminin bulunduğu yere göre değiştiği açıktır.

Hümik maddelerin adsorpsiyonu çoğunlukla hümik madde ve kil partikülleri arasında çok değerlikli katyonlar veya oksitler gibi ara ürünleri kapsayan iyonik bağlarla meydana gelmiştir. Halbuki polisakkaritlerin adsorpsiyonu öncelikle fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerine bağlıdır. Kil-organik komplekslerinin fiziksel özellikleri, organik maddelerin, kilin yaygın olarak bulunduğu yerler çevresinde dağılmaya eğilimli olduğunu göstermektedir.

Bazı araştırmacılar, topraktaki minerallerin önemini vurgulamışlar ve en aktif humus fraksiyonunun turbanın bulunduğu bölgelerdeki sulara bulunabileceği sonucuna varmışlardır. Çünkü bu bölgelerde genellikle katyon eksikliği mevcuttur (hidrojen iyonları hariç). Ayrıca mineral içeriği oldukça düşük ve nemlilik yüksektir. Kızıl ötesi

spektroskopisiyle bentonit-humus bileşliği incelenmiş ve sonuçlardan bentonitin Si-O grubu ile humusun H-O-C grubu arasında bir bağ varolabileceği varsayılmıştır [12].

Hümik ve fulvik asidin, kil yüzeyindeki çok değerlikli metallerin assosiasyonu ile, kil mineralleri tarafından adsorbe edilebileceği ifade edilmiştir. Demir ve alüminyum hidroksitler, kil yüzeyinde polimerize olduğunda kil ve organik maddeler arasında kuvvetli köprüler oluşma olasılığı artmaktadır.

Sudaki humusla çalışırken hümik maddelerin gruplarının korelasyonu ve içeriğindeki bir değişiklik, yeni oluşum ve bozunma süreçlerinin sonucu olarak değil de, soğutma, kurutma ile diğer fiziksel ve kimyasal olayların bir sonucu olarak humusun kimyasal kolloidal durumundaki değişiklik sonucunda gerçekleşir.

Turba kömürü bölgelerinde, çevresel şartlarının çoğunlukla sabit olduğu kabul edilirse, oluşan organik maddenin yüzlerce yılı aşkın bir süre bozunmadan kalmasını mineral ve oksijen içeriğinin değişmediği, sadece ışığın biraz değiştiği kabul edilir. Yine de, suda çözünebilir fraksiyon, orijinal çevresinden ayrıldığında ve bir nehre aktığında, mikrobiyolojik aktivite, oksijen ve ışıktaki artışa bağlı olarak değişiklik gösterecek, minerallerle olan ilişkisi artarak akarsudaki fiziksel ve kimyasal değişikliklere neden olacaktır.

Humustaki kinoid gruplarının belirlenmesi konusunda çalışanlar hümik asitlerdeki yüksek kinoid grubu içeriğinin, yüksek optik yoğunluğa karşı geldiğini tespit etmişlerdir. Bu optik yoğunluk değerlerinin, sadece aromatik çekirdekteki karbon köprüleri olmadığı, buna karşın karbon-oksijen kinoid grupları olan konjüge çifte bağların relatif içeriğinin bir indeksi olduğu yorumu getirilebilir. Bu, akarsu ve göllerdeki renk azalmasının kinoid gruplarının sayısındaki bir azalma olan ağarma prosesinin sonucu olarak kabul edilebilir.

Sudaki doğal humusta karbon, hidrojen, oksijen ve azota ek olarak aşağıdaki tabloda verilmiş olan başka birçok element de vardır (Tablo 2.2.) [12].

Tablo 2.2. Humuslu Suyun Kimyasal bileşimi [12].

Organik Karbon	9.1 mg C/L
Demir	0.184 mg Fe/L
Organik Azot	0.225 mg N/L
Toplam Fosfat	0.008 mg P/L
Silisyum	0.69 mg SiO/L
Magnezyum	0.32 mg Mg/L
Kalsiyum	1.50 mg Ca/L
Potasyum	0.15 mg K/L
Sodyum	0.53 mg Na/L

2.6. SU İLE HÜMİK MADDE ARASINDAKİ İLİŞKİ

Hümik maddeler, kaynak ve deniz suyunda çözünebilen organik maddenin önemli bir kısmını oluştururlar. Sudaki hümik maddelerin kimyasal yapısı istenen doğrulukta bilinmemektedir. Bu doğal ürünler görünürde asidik, hidrofilik, kompleks maddelerdir. Toprakten izole edilmiş hümik maddeler geniş bir şekilde incelenmiştir. Buna karşın sudaki hümik maddeler üzerinde fazla çalışılmamasına rağmen kimyasal karmaşıklıkları dışında her iki tip hümik maddeyi de benzer kabul etmek olasıdır. Toprak hümik asitlerinin indirgenmesinin incelenmesiyle aromatik ve alifatik konstituentlerin varlığı kanıtlanmıştır. Ayrıca çeşitli kaynaklardan izole edilmiş hümik ve fulvik maddelerin kimyasal benzerlikler gösterdiği bilinmektedir.

Metillenmiş hümik ve fulvik asitlerin indirgenme ürünleri sonuçlarına göre hümik maddelerin, hem aromatik hem de alifatik komponentler içerdiğini göstermektedir. Aromatik halkalar esas olarak 3' ten 6' ya kadar alkil substitüenti ve polinükleer aromatikler içerirler. Ayrıca açılmış halka strüktürü de vardır. Orijinal doğal ürünün ana alifatik grupları nispeten doymuş kısa zincirlerden oluşmaktadır [1]. Sudaki hümik ve fulvik asidin KMnO_4 oksidasyonu ve NaOH hidrolizi ile oluşan indirgenme ürünleri kısaca 6 grup altında toplanmıştır:

- Benzenkarboksilik asit metil esterleri (29 bileşik).
- Furankarboksilik asit metil esterleri (5 bileşik).
- Alifatik monobazik asit metil esterleri (14 bileşik).
- Alifatik dibazik asit metil esterleri (14 bileşik).

- e) Alifatik tribazik asit metil esterleri (5 bileşik).
- f) (karboksifenil) glioksilik asit metil esterleri (8 bileşik).

Elde edilen ürünler yardımıyla sudaki hümkik asit ve fulvik asidin kimyasal bileşimi aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2.7. Hümkik Asidin Yapısı ve Bileşimi

Azot içeriği fazla olan hümkik asitler koyu renkli azot bileşimi az olanları ise açık renkli hümkik asit şeklinde sınıflandırılmıştır.

Doğada, her iki asit az veya çok görüldüğü halde koyu hümkik asit (kahverengi hümkik asit) siyah kömür, yüksek bataklıklarda, perhümkik iklimlerde buna karşın açık renkli hümkik asit bozkır, step ve kalkır açısından zengin bataklıklarda bulunur.

Hümkik asit, koloidal ve polimerik bir yapıya sahiptir. Saf ve elektrolit içermeyen suda, gerçek bir çözünme göstermeyip dispers halde çözünürler. Alkali çözeltilerde, ise koyu kahverengi renkte çözünmektedirler.

Doğal ve taze hümkik asit su adsorplar ve bir kısmını reversibl olarak geri verir. Akıcılığı dolayısıyla topraktaki suyu tanzim eder. Az miktardaki konsantrasyonu bitkilerin büyüme hızını etkiler.

Hümkik asidin, yapısal formülü henüz kimyasal olarak bulunamamıştır. Bu da araştırmalarda pek çok güçlükler getirmektedir. Hümkik asidin bileşimi çalışma sırasında hemen değişmektedir. Kantitatif analizlerde dikkati gerektiren önemli bir husus lignin tabiatındaki materyallerin, çok kolay olarak hümkik aside geçiş sağlayabilmesidir. Hümkik asit; C, H, O ve N dışında S ve P içerir. Bileşimi, elde edilme şekillerine ve kömürleşme derecesine bağlıdır [1].

Hümkik asit ve metal humatları, 4 civarındaki düşük pH' larda çözünmeyen katılardır ve çözeltilen, filtrasyon ve sedimantasyon yoluyla elde edilirler. Hümkik asidin eldesinin

ucuz olması nedeniyle katı metal humatları yakılabilir veya indirgen koşullarda gaz geçirilerek küllerinden geri kazanılır. Böylece iyon değiştirici reçineler için kullanılan pahalı rejeneran maddelerin gereksinimi ortadan kalkar [8].

2.8. HÜMİK MADDE ve DEZENFEKSİYON

2.8.1. Klorlama

Hümik maddeler, yüzey sularında tek başlarına zararsız olmasına rağmen doğal olarak oluşan bu organik maddeler, suların dezenfeksiyon amacıyla klorlanması sonucunda toksik ve kanserojen maddelerin oluşumunda önemli rol oynarlar [18].

1974’ de klorlamanın bir sonucu olarak içme suyunda trihalometan oluşumuna rastlanmıştır. USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) tarafından içme suyundaki toplam trihalometanın (TTHM) maksimum kirlilik seviyesi (MCL) 29 Kasım 1979 tarihinde 0.10 mg/L olarak belirlenmiştir [19].

Hümik maddelerin klorlanmasıyla oluşan organik halojen tuzlarının kimyasal temeli henüz anlaşılmamıştır. Sudaki hümik maddelerin karboksil, fenol, alkol ve Metoksil grupları ile aldehit ve ketonlarla birlikte bir aromatik karaktere sahip olduğu düşünülmüştür. Bileşik modeli üzerine yapılan çalışmalardan fenol gibi aktif aromatik yapıların, özellikle klorla reaksiyona girerek klorlu yan ürünlerden önemli miktarda oluşturdukları bilinmektedir. Sudaki hümik maddelerdeki rezorsinol yapının renkli sulardaki trihalometan (THM) oluşumunda başlıca rolü oynadığı öne sürülmüştür. Rezorsinol türevleri ve hümik asidin büyük molekül ağırlığındaki yan ürünlerindeki benzerlikler bu hipotezin doğruluğunu ispatlamaktadır.

Çoğu klorinasyon yan ürünü, nükleofilik dehalojenasyona bağlıdır. Azot bileşiklerinin, klorinasyona bağlı olarak oldukça hareketli N-klororganikler oluşturduğu bilinmektedir. N-klororganikler, indirgenme ajanlarının ilavesiyle dehalojenasyona uğrarlar [20].

Başlıca uçucu olmayan klorlu ürün triklorasetik asit (TCAA) olarak belirlenmiştir. Uçucu olmayan klorlu organikler mutajenik aktiviteyi arttırmaktadır. TCAA’ nın toksik

etkileri de bilinmektedir. Diğer uçucu olmayan klorinasyon yan ürünleri dikloroasetik asit (DCAA) ve kloral hidrattır [18].

Yüzey sularının klorlanması sonucu oluşan klorlu organik bileşiklerin başlıcası kanserojen olarak bilinen ve uçucu olan kloroformdur.

Uçucu klorinasyon yan ürünlerinin başlıcaları haloketonlar (1, 1, 1-trikloraseton veya TCAC) ve haloasetonitrillerdir (dikloroasetonitril veya DCAN). Ayrıca düşük miktarda olan MX (3-kloro-4-diklorometil-5-hidroksi-2-(5-H)-furanon) klorlu suların toplam mutajenliğini arttıran diğer yan ürünlerden biridir (Tablo 3.1) [20].

Sudaki hümik asit, insanlarda yöresel özellikteki guatrın ve bitkilerde bakır eksikliği sonucu oluşan hastalığın sebebi olduğu zannedilmektedir [12].

Sudaki hümik içeriği ile aşınma ve kalsiyum karbonatla kaplanma (incrustation) arasındaki ilişki, hem önemli hem de karmaşıktır. Eser miktardaki hümik maddeler (1–2 mg/L), dağıtım sistemlerinde akışı engelleyen “humus çamurunun” çökmesinin nedenidir. Çok az hümik madde içeren sular, çok miktarda hümik madde içeren sulardan daha fazla metal aşındırıcı olabilirler.

Hümik asit ve metal komplekslerinden bazıları içme suyu pH’ ında çok az çözünür olduklarından, su örneklerindeki türbiditenin kısmen nedenidirler. Ayrıca, sudaki çözünmüş hümik maddeler çoğunlukla kolloidal olarak olarak dağılmış halde bulunduklarından ve optik türbidite ölçümleri kolloidal boyut dağılımındaki partiküllerden etkilendiğinden, sudaki renk türbidite değerlerini etkilemektedir [10].

Tablo 2.3. Bir Hümik Asidin (Fluka) Klorinasyon Yan Ürünleri [21].

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

Bazı organik bileşiklerin sudaki klorla olan reaksiyonu bazı koşullarda bir grup tek karbonlu substitüe halojenli bileşikler üretmektedir. Bu bileşikler metanın türevleri olarak isimlendirilmektedir.

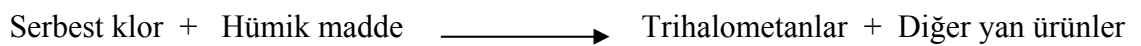
Trihalometanlar CHX_3 genel formülünde tek karbonlu bileşiklerdir. X, flor, klor, brom, iyot ve bunların kombinasyonu olabilir (Tablo 3.2) [19].

Tablo 2.4. Trihalometanların Yapısal Formülleri ve İsimleri [19].

$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ Triklorometan (Kloroform) (CHCl_3)	$\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Br} \end{array}$ Bromokloroiodometan (CHClBrI)
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ Bromodiklorometan (CHBrCl_2)	$\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{I} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ Klorodüiyodometan (CHClI_2)
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Br} \end{array}$ Dibromoklorometan (CHBr_2Cl)	$\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{Br} \end{array}$ Dibromoiodometan (CHBr_2I)
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{Br} \end{array}$ Tribromometan (Bromoform) (CHBr_3)	$\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{I} \end{array}$ Bromodüiyodometan (CHBrI_2)
$\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ Dikloroiodometan (CHCl_2I)	$\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{I} \\ \\ \text{I} \end{array}$ Triiyodometan (Iyodoform) (CHI_3)

İçme suyunun klorlanması sırasında trihalometan oluşumu, sulu halojen bileşiklerinin karmaşık bir mekanizmayla doğal hümk maddelerle birleşmesiyle oluşur.

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 [19].

Çalışmalar, belli bir klor dozunda trihalometan oluşum oranının yüksek hümik asit konsantrasyonunda, yüksek sıcaklıkta ve yüksek pH' ta arttığını belirtmektedir.

Serbest klor atığı bulunduğu taktirde dağıtım sisteminde trihalometan oluşumunun gerçekleştiği gözlenmiştir.

Literatürde, bromodiklorometan, klorodibromometan veya bromoformun oluşumu hakkında herhangi bir bilgi yoktur.

Kloroform kırsal atmosferde $100-180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında bulunmuştur. Kloroformun, herhangi bir yerleşim yerindeki maksimum seviyesinin $< 0.05'$ ten $73.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e kadar değiştiği gözlenmiştir. Kuzey ve güney yarımkürelerdeki sit alanlarının yeryüzü seviyesinde kloroformun atmosferik konsantrasyonu sırasıyla $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tür.

1973' te İngiltere' de yiyecek maddelerinde çeşitli konsantrasyonlarda kloroform bulunmuştur: süt ürünleri, $1.4-33 \text{ mg}/\text{kg}$; et, $1-4 \text{ mg}/\text{kg}$; sıvı ve katı yağlar, $2-10 \text{ mg}/\text{kg}$; şeker pancarı, $0.4-18 \text{ mg}/\text{kg}$; sebze ve meyveler , $2-18 \text{ mg}/\text{kg}$ [10].

Solunan kloroform hızla kan akışına girer ve hücrelere taşınır. Farelerde vücuttaki yağların önemli birer kloroform deposu olduğu bulunmuştur. Ayrıca beyin, akciğer, böbrek, kaslar ve kanda da eser miktarda kloroforma rastlanmıştır. Kloroform metabolizması karaciğerde gerçekleşir.

$13.2-31.8 \text{ g}/\text{m}^3$ konsantrasyonunda kloroform içeren bir havanın 3-10 dk solunması %73 absorpsiyonla sonuçlanır.

İnsanlarda % 50.6' ya kadar ağızdan dozlarda ($7 \text{ mg}/\text{kg}$ vücut ağırlığı) CO_2 ' e metabolize olur. Fakat solunan kloroformun % 68.3' ü değişmeden kalmaktadır. Karaciğer ve akciğerlerden ilk geçişi sırasında absorbe olan kloroformun çoğu elimine olur. Vücudun geri kalan bölümünün genel dolaşımında $500 \text{ mg}'$ lık dozun sadece % 50-65' i bulunmuştur. Kloroform metabolitlerinin başlıcaları akciğerlerden CO_2 olarak veya böbreklerden inorganik klor olarak vücuttan dışarı atılır.

Kloroformun, içme suyundaki en baskın trihalometan olması nedeniyle çalışmalar bu madde üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Diğer trihalometanlar da kloroforma benzer toksik etkiler göstermektedir.

Kloroform bir merkezi sinir sistemi (CNS) depressanıdır. Ayrıca karaciğer ve böbrek fonksiyonlarını da etkilemektedir. Zehirlenmede, kloroformun başlıca etkisi bilinç kaybını izleyen koma ve ölümdür. 24-48 saat sonra böbrekte, 2-5 gün sonra karaciğerde hasar belirlenmiştir. Bundan dolayı, anestezi kloroformun alınışından birkaç gün sonra zehirlenme semptomları açığa çıkabilir.

İnsan için ölümcül doz, 70 kg' lık bir insan için 44g veya 630 mg/kg vücut ağırlığıdır.

Bromoformun, kloroforma benzer toksik semptomlar ürettiği kabul edilmiştir. Diğer trihalometanların toksik etkileri hakkında çok az bilgi vardır. Bromoformun kabul edilebilir maksimum dozu 100 mg/kg vücut ağırlığıdır.

Sıçan ve farelerin, relatif olarak yüksek dozlarda (100 ile 133 mg/kg) ve uzun süreli kloroforma maruz bırakılmalarına bağlı olarak onkolojik etkilerin varlığı kanıtlanmıştır. Bu hayvanlardaki metabolik yapının nitelik olarak insandakine benzer olması nedeniyle, kloroformun insanlar için kanser yapıcı olabileceği sanılmaktadır. Yaygın çalışmalar, insanlar için risk olduğu tahmininde bulunmaktadır.

Çeşitli araştırmalar bazı kanser türleriyle pozitif ilişkiler bulmasına rağmen insan epidemiyolojisi açısından kesin kanıt yoktur. Yaygın metotların çeşitli sınırlamaları, su kalitesine ait verilerin eldesindeki zorluklar ve kişisel çalışmalarda sorunlar yüzünden içme suyundaki kirleticiler ve kanserden ölüm ya da hastalıklar arasında bir ilişkinin var olduğuna dair net bir sonuç elde edilememektedir. Yine de topluca gözden geçirildiğinde içme suyundaki konstituentler ve kanserden ölüm arasında nedensel bir ilişki olduğunu belirten pozitif bulgular ve sağlık riskinin ortaya çıkması hipotezine dayanarak epidemiyolojik çalışmalar yeterli kanıt sağlamaktadır [10].

2.8.2. Ozonlama

Son yıllarda, suların dezenfeksiyonunda klorla alternatif olarak ozon kullanılması önem kazanmıştır. Kullanımının başlıca nedeni, su kaynaklarında doğal olarak oluşan ve kirletici organik maddelerin klorla reaksiyonu sonucu meydana gelen trihalometanların ve kloroorganik bileşiklerin elimine edilmesi ihtiyacıdır. Ozon, hem biosit hem de içilebilir sudaki zor indirgenen maddeleri indirgeyici olarak kullanılmaktadır (Örneğin nitrit, amonyak).

Ozon, etkin bir biosit olmasına rağmen klorla göre daha az toksik yan ürünler üretmektedir. Ayrıca mutajenik aktiviteye sahip olduğu da tespit edilmiştir. Yine de, klor kullanımında olduğu gibi ozon, dağıtım sistemine giren suda oksidan artığı bırakmadığı için kullanımı, su kalitesini elde etmede sorun yaratmamaktadır. Su dağıtım sisteminden geçerken biyolojik kirleticilerin yeniden büyümesi ve böylece dezenfeksiyon etkinliğinde azalma olabilmektedir.

Sulardaki hümit maddelerin ozonlanması sonucu suda bulunabilecek bileşikler Tablo 2.5 de görölmektedir.

Tablo 2.5. Sulardaki Hümik Maddelerin Ozonlanması Sonucu Suda Bulunabilecek Bileşikler [22].

Ozonlanmadan Önce ve Sonra Belirlenen Bileşenler	Ozonlanmamış Hümik Asitte Belirlenen Bileşenler
C ₃ -alkilbenzen	benzonitril
C ₃ -alkilfuran-2,5-dion (metil, etil)	C ₃ -alkilbenzen
n-Heptanoik asit	2, 3-Dihidroinden
n-Oktanoik asit	C ₂ -alkilfurandion (dimetil)
Benzen-1, 2-dikarboksilik asit	C ₄ -alkilbenzen
Benzoik asit +n-nonanoik asit	Metil-2, 3-dihidroinden
n-dekanoik asit	4-Hidroksibenzofenon
4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit (vanilin)	Naftalen
4-Hidroksi-3-Metoksiasetofenon (asetovanilon)	2-Etilheksanoik asit
4-Hidroksibenzaldehit	1-Metilnaftalen
n-Dodekanoik asit	2-Metilnaftalen
4-Hidroksi-3, 5-dimetoksibenzaldehit (siringaldehit)	Dihidrobenzofuran
n-Tetradekanoik asit	Dimetilnaftalen
4-Hidroksi-3-metoksibenzoik asit (vanilik asit)	Vanilin(3-metoksi-4-asetooksibenzaldehit)
n-Pentadekanoik asit	4-Hidroksiasetofenon
4, 4'-Diklorobenzofenon	Naftalenol
Alkanal (C ₁₇ /C ₁₈)	Sadece Ozonlanmış Hümik Asitte Belirlenen Bileşenler
n-Heksadekanoik asit +	Metil alkonoat (C ₆)
(4-klorofenil) feniletanoik asit	n-Nonanal
(ClC ₆ H ₄) ₂ CH-(DDT)2,2-Di(4-klorofenil)dikloroetan	C ₂ -alkiltetrahidrofuran
(p, p-DDD)	Alkanal
(ClC ₆ H ₄) ₂ CH-(DDT)2,2-Di(4-klorofenil)trikloroetan	2-Oksopentanoik asit
(p, p-DDT)	Vanilin
(ClC ₆ H ₄) ₂ CH-(DDT)fenantren-1,2-dikarboksilik asit	Tetrahidrofurandikarboksilik asit

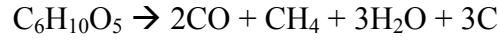
Ozonlamanın, toplam organiklerin ağırlıkça <%10' unu teşkil eden uçucuların üzerinde oldukça küçük bir etkisi vardır.

Hümik maddenin, su sistemlerindeki küçük molekülleri tutabilme yeteneğine sahip olduğu görülmektedir. Bu iç ilişki, içme suyundaki toksik maddenin imkan dahilinde taşınmasında önemli bir faktördür. Bu, hümik asitteki DDT ve DDD' nin varlığıyla açıkça görülmektedir. Bu maddelerin ozonlamadan sonra da hiç değişmeden kalması ozonun bulk hümik maddenin yapısına etki etmediğini göstermektedir. Buna göre ozon yardımıyla hümik asidin tamamen indirgenmesi olası değildir. Oysa klorlama sonrasında yapılan analizlerde uçucu fraksiyonda klorlu ve klorlu olmayan n-alifatik asitler, substitüe aromatik asitler bulunmuştur [22].

2.9. PİROLİZ

Son zamanlarda tüm dünyada artan tarım atıklarının uzaklaştırılması sorununa bir çözüm olarak piroliz tekniği ön plana çıkmıştır. Bu teknik sayesinde atıklar minimize olurken, ekonomik değeri yüksek olan ikinci bir malzemeye dönüştürülmektedir. Böylelikle en fazla kalorifik değeri bakımından yakacak olarak yararlanılabilen tarım atıklarından faydalanılmış ve ekonomiye büyük bir katkı sağlanmış olmaktadır.

Piroliz; karbonlu malzemenin inert ortamda, azot veya hidrojen atmosferinde sadece ısı yardımıyla parçalanması olarak da tanımlanabilir. Piroliz yönteminde reaktör içerisine konulan numune, saptanan ısıtma hızıyla istenilen sıcaklığa kadar ısıtılır[24]. Örneğin; selülozun pirolizi aşağıdaki denkleme göre olmaktadır.



Burada oksijenin yokluğunda selüloz parçalanarak karbon monoksit, metan ve su açığa çıkmakta ve geride karbonca zengin malzeme kalmaktadır [37].

Piroliz sırasında ortamdaki gazların birleşimi, biokütlenin özellikleri ve bileşimleri ile partikül boyutu gibi parametreler önemli rol oynar. Partikül boyutunda ısıtma hızı faktörü etkilidir. Yine yüksek anorganik yapı da pirolizi etkiler. Oluşan karbonlu maddenin yüzey alanını arttırmak amacıyla aktifleştirici olarak çinkoklorür, fosforik asit, potasyumhidroksit ve alüminyumklorür gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Örneğin; çinkoklorür olmadan yapılan koklaştırmadaki ısı parçalanma tepkimelerinden farklı olarak, burada hidrojen transferi olmakta ve çinkoklorür ortamdaki eser miktar su ile;



yapmaktadır [38]. İşlem sırasında oluşan katalitik parçalanma tepkimelerinin ilk aşamasında büyük moleküllü parafinlerden, küçük moleküllü parafin ve olefinler oluşmakta, yanı sıra parafinlerden izomerizasyon gerçekleşmektedir [25]. Katalizör

üzerinde izomerizasyon, siklizasyon ve polimerizasyon tepkimeleri sonucu oluşan polimerlerin dehidrojenerizasyonu ile de kok oluşmaktadır.

Piroliz 900 °C' in üzerinde yapılırsa yüksek sıcaklık, 700 °C civarında yapılırsa orta sıcaklık ve 550 °C civarında yapılırsa düşük sıcaklık pirolizi olarak adlandırılır.

Örneğin bir kömür örneğinde piroliz sırasında gelişen olaylar ise şöyle özetlenebilir[26]. Havasız ortamda ısıtılan örnek 50 – 150 °C arasında önce fiziksel bağlı suyunu kaybederek kurur ve termal olarak genişlemeye başlar.

- a. 350 °C olarak kabul edilen kritik sıcaklıkta ısınan piroliz örneğinde bir yumuşama başlar ve yüzeyde bir erime bölgesi görülür.
- b. Yumuşama ve ergimenin başlamasıyla örnek tüm olarak bulunduğu yere yerleşir ve hacim küçülmesi olur. Oluşan ergime bölgesi (bu bölge aynı zamanda bozunma bölgesi olarak da tanımlanabilir) numune içine doğru ilerlerken, bunun dışında plastik bir kömür tabakası oluşur.
- c. Ergime bölgesinde dekompoze olan numune, katran ve uçucularını vermeye başlar. Yumuşadığından ve eriyip katran ürününü verdiği için gözenekliliğini kaybetmiş olan plastik bölge dekompoze ürünü gazlara bir direnç gösterir ve numune şişmeye başlar. Belirli bir sıcaklıkta gözlenen bu olay ısıtma hızına bağlıdır. Ancak genellikle bu sıcaklık 450 – 550 °C arasındadır. Plastik bölge tekrar sertleşir ve büzölmeye başlar. Sertleşen bu kütle semi kok numune olarak adlandırılır.
- d. Sıcaklık biraz daha arttığında, hidrojen ve CO gazları çıkışıyla yarı karbonize numunenin bozulması ve 800 °C' in üzerinde grafitleşme başlar. Artan sıcaklıkla grafitleşme hızlanarak 900°C üzerinde çatlaklı bir kok elde edilir. Örneğin kuru karbon numunesi, karbonlaşmanın son aşamasında (900 – 1200°C) arası içten dışa doğru olmak üzere ergime yarı bölgesi ve karbon bölgelerini içeren bir yapıya dönüşmüş olur.

2.10. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, buhar veya sıvı fazdaki maddelerin fiziksel ve kimyasal bağlarla bir katının yüzeyleri veya gözenekleri üzerinde yoğunlaştırılmasıdır, bir dağılım işlemidir. Başka bir ifadeyle adsorpsiyon çoğunlukla sıvı faz ve katı faz arasında ara yüzde maddelerin biriktirilmesi olarak gerçekleştirilir. Adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Bir fazdaki iyon veya moleküllerin başka bir faz yüzeyinde yoğunlaştırıldığı ve değiştirildiği adsorpsiyon işlemi, iyon değişimi ve yüzey fonksiyon grupları tarafından yüzey komplekslerinin oluşturulması gibi çeşitli mekanizmalarla gerçekleştirilebilir [28,29,30]. Bunun dışındaki işlemler, sorpsiyon veya dağılma, Van der Walls – London etkileşimleri, yük transferi örneğin hidrojen bağı, ligand değişimi ve iyon değiştirme reaksiyonlarıdır [29].

Adsorpsiyon işleminde deriştirilen madde adsorbat, adsorplayıcı katı ise adsorban olarak adlandırılır. Adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyon değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç tipi vardır.

Fiziksel adsorpsiyon görece spesifik değildir. Zayıf çekim kuvvetleri veya moleküller arasındaki Van der Walls kuvvetleriyle gerçekleşir. Burada, adsorbe edilen molekül katı yüzeyindeki özel bir bölgeye bağlanmaz, yüzey üzerinde hareketli bir halde bulunur. Ayrıca adsorplanan materyal yoğunlaştırılabilir ve adsorban yüzeyinde çok sayıda ek tabaka oluşabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir işlemdir.

Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bileşiklerin oluşumunu sağlayan kuvvetlere kıyasla çok daha güçlü kuvvetlerin etkisiyle gerçekleşen bir işlemdir. Normal olarak adsorbe edilen materyal yüzey üzerinde bir tabaka oluşturur, ancak burada moleküllerin fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi bir yüzeyden diğer yüzeye serbestçe hareket edemeyeceği düşünülür. Yüzey, monomoleküler bir tabakayla çevrildiğinde, adsorban kapasitesi esas itibariyle kısıtlanır. Kimyasal adsorpsiyon çok nadir olarak tersinirdir.

İyon değişimi adsorpsiyonu, adsorbat ve adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile karakterize edilen adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılır. Burada bir bileşiğe ait

iyonlar, elektrostatik çekim sonucunda yüzeydeki zıt yüklü bölgelerdeki bir yüzeyde deriştirilir. Genelde daha büyük yüklü iyonlar örneğin üç değerli anyonlar, zıt yüklü bir bölgeye daha az yüklü iyonlardan çok daha kuvvetli bir şekilde çekilirler. Ayrıca iyonun çapı ne kadar küçük olursa çekim o kadar büyük olur.

Adsorpsiyonun üç tipi arasında önemli farklılıklar olmasına rağmen bazı durumlar adsorpsiyonun tek bir tipiyle açıklanamaz. Adsorpsiyon bir yüzey fenomeni olduğundan, adsorpsiyon hızı ve derecesi, adsorbanın yüzey alanının fonksiyonudur [30].

Adsorplanabilirliğe moleküler yapı ve diğer faktörlerin etkisini özetle şöyledir.

1. Adsorbatın çözünürlüğü ne kadar fazla ise adsorplanabilirliği de o ölçüde azdır.
2. Dallanmış zincirler genellikle düz zincirlerden daha kolay adsorplanabilir. Zincirin uzunluğu arttıkça çözünürlük azalır.
3. Substituent gruplar adsorplanabilirliği etkiler.
4. Genellikle, kuvvetli iyonlaşan moleküller zayıf iyonlaşanlar kadar adsorplanamazlar.
5. Düşük polariteye sahip moleküller, polar moleküllerden daha fazla adsorplanabilirdir [31].

Hem hidrofilik hem de hidrofobik grupları içeren moleküllerde, molekülün hidrofobik ucu yüzeye tutunma eğilimi gösterir. Bunun yanı sıra, molekülün boyutu da önemlidir. Çünkü molekülün boyutu yüzeye difüzlenme hızını ve adsorbatın adsorbanın gözenekleri içine geçişini etkiler. 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 materyallerin 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 adsorbana yarışmalı olarak adsorplanır[29].

Esas olarak adsorpsiyonla bir kirleticinin uzaklaştırılması, üç aşamada gerçekleşir. İlk olarak kirletici, sıvı veya gaz fazdan adsorban yüzeyindeki sıvı film tabakası boyunca adsorbanın yüzeyine geçer. Ardından adsorbanın içine difüze olur ve adsorban gözenekleri içerisinde geçer. Son olarak adsorbana tutunur. Adsorban içeren faz durgunsa, o zaman film tabakası boyunca difüzyon çok düşük olabilir. Bu durumda sıvı çalkalanırsa, film tabakasının kalınlığı azalacağından adsorpsiyon hızı artar [29].

Karbon aracılığı ile adsorpsiyon mekanizmasını açıklamakta üç temel kavram kullanılmaktadır [32].

1. Yüzey Gerilim Kuvvetleri
2. Fiziksel Kuvvetler
3. Kimyasal Kuvvetler

Yüzey Gerilim Kuvvetleri

Bir sıvının yüzey serbest enerjisini minimuma indirmek için kendi molekülleri arasında çekici kuvvetlere sahip olduğu bilinmektedir. Yüzey gerilimi olarak bilinen bu kuvvetler, sıvı içinde başka bir maddenin dağılmasını önleyip, onları yüzeye doğru iterler. İşte bu güçler adsorpsiyonu meydana getirmektedir [32].

Fiziksel Kuvvetler

Adsorpsiyonun belki de en önemli nedeni, sıvı ile sıvı içindeki maddenin molekülleri arasındaki iyofobik kuvvetler veya sıvı içindeki mevcut moleküllerin adsorbe edecek fazın adsorban moleküllerine duyacağı özel ilgidir. Bu özellikleri en iyi belirleyen parametre çözünürlüktür. Çözünürlüğü fazla olan maddeler zor, az olanlar ise kolay adsorbe edilirler. Diğer fiziksel kuvvetler moleküller arasındaki Van der Waals kuvvetleri ve elektrik güçlerden doğan elektrokinetik kuvvetlerdir [32].

Kimyasal Kuvvetler

Adsorpsiyonun bir diğer nedeni de adsorbanın sıvı içindeki moleküller ile kimyasal reaksiyona girerek sabit kimyasal bağlar oluşturmaktır. Bu tür adsorpsiyonun genellikle adsorpsiyon enerjisi taşıdığı ve adsorbe edilen moleküllerin konumlarını değiştiremediği gözlenmiştir [32].

Adsorpsiyon; adsorbat, adsorban ve işletme koşulları gibi birçok parametreden etkilenebilir. Bu parametreler adsorpsiyon prosesinin hız ve dengesi üzerinde önemli rol oynar.

2.10.1. Adsorbanın Yapısı

Özel yüzey alanı, gözenek hacmi dağılımı, inorganik içerik, aktif yüzey alanları ve adsorban partikülün elektrik yükünün adsorpsiyon prosesi üzerinde önemli etkiye sahip oldukları gösterilmiştir. Ayrıca partikülün büyüklüğünün adsorpsiyon hızını önemli şekilde etkilediği belirtilmiştir.

2.10.2. Adsorbatın Yapısı

Adsorbat molekülünün bazı özellikleri difüzyon ve adsorpsiyon prosesini etkileyebilir. Adsorbatın çözünürlüğü diğerleri arasında asıl parametredir. Çözünürlükteki artış adsorbat ve çözücü arasındaki büyük bağı yansıtır ve adsorpsiyon imkânını azaltır. Bu çözünürlük ve adsorpsiyon arasındaki ters ilişki Lundelius'un kuralı olarak bilinir. Lundelius'un kuralı genellikle doğru olduğu halde istisnalar vardır. Örneğin; çok çözünebilir olan klorasetik asidin karbon üzerine iyi adsorbe edildiği belirtilmiştir. Bir maddenin adsorplama derecesi molekülün kimyasal yapısına bağlıdır. Bazı yapılarda çift bağlar adsorpsiyonu artırırken 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.

Adsorbatın diğer önemli özelliği moleküler büyüklüktür. Moleküler büyüklük arttıkça adsorpsiyon artar. Bu Traube' nin kuralı olarak bilinir [31]. Moleküler büyüklük ve artan zincir uzunluğu ile organik bileşiklerin çözünürlüğünün azalması arasındaki genel ilişkilerden dolayı Traube'nin kuralı Lundelius'un kuralına benzer şekilde, Traube' nin kuralının da istisnaları olduğu bildirilmiştir. Moleküler büyüklüğün diğer bir özelliği adsorpsiyon hızı ile olan ilgisidir. Weber ve Morris tarafından öne sürüldüğü gibi, kimyasal bileşikler sınıfının büyük molekülleri diğer bir sınıfın küçük moleküllerinden çok daha çabuk adsorbe edilmişlerdir. Adsorpsiyon işlemine etkiyen diğer bazı parametreler ise şöyledir.

Sıcaklık

Genel olarak sıcaklık değişimine su ve atıksu arıtma sistemlerinde karşılaşılır. Ancak sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerinde çok az bir etkisi vardır. Bununla beraber 4 °C ve 60 °C arasında sıcaklık değişimleri adsorpsiyon kapasitesini ve hızını değiştirdiği saptanmıştır. 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.

Hidrojen İyonu Konsantrasyonu (pH)

Genel olarak hidrojen ve hidroksit 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'sı adsorpsiyon işlemlerinde yeterli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Birçok sistemler için sudan tipik organiklerin adsorpsiyonu, asidik pH' larda artmıştır. Hidrojen iyonu konsantrasyonu arttırılmak yoluyla aktif karbon yüzeyinde negatif değişimlerin nötralize edilmesine sebep olarak gösterilebilir. Bu alandaki çeşitli çalışmalar göstermiştir ki, aktif karbon fonksiyonel gruplarının yüzeyi çözeltinin pH'sı tarafından etkilenmiştir.

İndirgeme Reaksiyonları

Birçok madde, adsorplandığında indirgenmeye uğrarlar. Civa tuzları, tek değerlikli civa duruma indirgenir ve demir tuzları iki değerli demir durumuna indirgenir. Gümüş, altın, platin gibi soy metallerin tuzları kısmi veya tam indirgenmeye uğrayıp metalik duruma gelirler. Permanganat ve kromat gibi çeşitli anyonlar da aktif kömür ile indirgenirler.

Zaman Etkeni

Aktif kömür kendisini çevreleyen sıvı filmden herhangi bir adsorplanabilir maddeyi hızla tüketir. Karbon partiküllerinin sıvının taze kısımları ile karşılaşmasını mümkün kılmak için orta derecede bir karıştırma gereklidir. Adsorpsiyon hızı başlangıç periyodu esnasında en büyüktür başlangıçtan itibaren giderek azalır. Adsorpsiyonun ne zaman tamamlandığı kesin olarak bilinmemektedir. İlk temastan yıllar sonra adsorpsiyonun devam ettiği örneklerle bildirilmiştir. Fakat endüstriyel uygulamalarda uzun süreli

temasa çok az ihtiyaç duyulur. Optimum zaman farkı çözücülerle değişir. Yüksek viskoziteye sahip olan çözeltiler daha uzun temas süresi isterler[32].

2.11. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon kapasitesi için kütle dengesi aşağıda verildiği şekilde yazılır.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

burada C_o ve C_e , başlangıç ve denge konsantrasyonları(mg/l); V, deney hacimi (l) ve m, adsorbent miktarı (gr) dır. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorbent ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorbent fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır. Bundan dolayı adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat (adsorbe olan madde) için denge şartlarını göstermekte ve adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonu olmaktadır. Genel olarak adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı konsantrasyonla artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak kritiktir, küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir. Uygulamada en çok karşılaşılan izotermi Freundlich, Langmuir ve BET(Brunauer, Emmett, Teller) izotermi leridir.

2.11.1. Freundlich İzotermi

1906'da Freundlich tarafından ortaya konan ilk adsorpsiyon izoterm denklemdir. Bu ampirik model çok tabakalı adsorpsiyon gibi heterojen yüzeylerde ideal olmayan adsorpsiyona uygulanabilmekte ve aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir;

$$q_e = k_F C_e^{1/n_e} \quad (2.2)$$

Denklem sıklıkla, eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak, lineer formda kullanılır.

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.3)$$

Eşitlikte yer alan k_F ve n , izoterm sabitleridir.

2.11.2. Langmuir İzotermi

1918’de Langmuir 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. 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. Model, deneysel çalışmaların geniş değişimlerine uygunluk göstermekte ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilmektedir;

$$q = \frac{aC}{1 + bC} \quad (2.4.)$$

q = bir gram adsorban tarafından adsorplanan gram miktarı,
 a ve b = sabitler,
 C = denge konsantrasyonudur.

Yukarıdaki denklem lineer biçimde yazıldığı zaman, şu hale gelmektedir.

$$\frac{C}{q} = \left(\frac{1}{a}\right) + \left(\frac{b}{a}\right)C \quad (2.5.)$$

Apsise C , ordinata da C/q değerleri konularak çizilen grafiğin bir doğru sergilemesi, adsorplanmanın Langmuir denklemine uyumluluğunu göstermektedir. Doğrunun eğimi b/a ’ yı, ordinatı kestiği nokta ise $1/a$ ’ yı verir.

2.11.3. BET İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller ise, birden fazla molekül tabakalı adsorpsiyonlara uygulanabilen bir denklem geliştirmişlerdir. Bunlar birinci tabakanın dışındaki diğer tabakaların adsorpsiyon ısılarının adsorplanan sıvının kondasyon ısısına eşit olduğunu kabul ederek,

$$\frac{C}{a(C_0-C)} = \frac{1}{a'h} + \frac{(h-1)C}{a'h C_0} \quad (2.6)$$

denklemini elde etmişlerdir. Burada, adsorpsiyon verileri BET denklemiyle uyum sağladığı zaman, elde edilen doğrunun eğiminden faydalanılarak tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon ısını hesaplamak mümkündür [39].

2.12. ADSORBAN MADDELER

Su arıtımında uygulanan adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alumina, silikajel, fuller toprağı, bazik makroporoz iyon değiştirici reçineler, aktif silikajel ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir. Bunların yanında, ağaç kabuğu, mısır koçanı, ayçiçek 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 kullanılmaktadır ve renk giderilmesinde etkili bir adsorbandır. Çünkü yüksek maliyetine karşın adsorpsiyon kapasitesi diğerlerine göre oldukça yüksektir.

Aktif karbon; turba, linyit, kömür ve hindistan cevizi kabuğundan, fındık kabuğundan ve zeytin çekirdeğinden çeşitli işlemler sonucu hazırlanır. Aktif karbonun hazırlanmasında buhar aktivasyon prosesi veya kimyasal aktivasyon prosesi uygulanır. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak ifade

edilir. Su arıtımında kullanılan aktif karbonların yüzey alanı $500-1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dir. Genellikle karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ olması istenir. Adsorpsiyon için por yapısı toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Porlar yarıçaplarına göre şu şekilde sınıflandırılırlar.

Makroporlar: $r = 100 \text{ nm}$

Mezoporlar: $r = 25-100 \text{ nm}$

Mikroporlar: $r = 1-25 \text{ nm}$

Mezoporlar ve mikroporlar iç yüzeyin en önemli kısmını teşkil eder. Makroporlar adsorpsiyon için göreceli olarak önemli değildirler. Ancak mikroporlara doğru hızlı bir difüzyon için iletici olarak gereklidirler.

2.12.1. Aktif Karbon

İlk kullanımı M.Ö. 16.yy.' a kadar uzanan aktif karbondan bugün ileri arıtmada yararlanılmaktadır. Aktif karbon sularda bulunan organik kökenli maddelerin pek çoğunu büyük verimlerde giderebilmektedir. Bu nedenle diğer arıtma sistemlerine üstünlük sağlamaktadır. Özellikle günümüzde kullanımı yaygınlaşan pestisitler, herbisitler gibi zehirli maddelerin nehir, deniz ve göllere karışarak yarattığı kirliliğin önlenmesi için aktif karbon gelecekte daha da önem kazanacak bir malzemedir. Aktif karbon sadece organik maddelerin uzaklaştırılmasında değil, birçok inorganik maddenin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Aktif karbon 37^0 C ' de pratik olarak herhangi bir organik solventi adsorplamakta ve 120^0 C veya daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığı zaman adsorpladığı maddeyi bırakmaktadır [33].

Aktif karbon; koku, tat, renk giderimi yanı sıra çözünmemiş organik ve organik olmayan kirliliklerin de giderilmesinde kullanılan ana maddedir. Amonyak ve hidrojen sülfür giderilmesinde, klor giderilmesinde, atık suların arıtımında, bitkisel ve hayvansal yağların arıtılmasında, organik olmayan asit, tuz ve bazlarda, elektroliz havuzlarında, maddelerin ayrıştırılmasında uygulanan arıtım proseslerinin vazgeçilmez bir elemanıdır. Aktif karbon mineralinin üretiminde en yaygın olarak kullanılan hammadde; hindistancevizi kabuğu, kömür, odun ve petrol artıklarıdır. Aktifleştirme işleminde

kullanılan hammaddelerin çoğu, işlenmemiş halde 10–15 m²/gr iç yüzey alanına sahiptirler. Hammadde yüksek sıcaklıkta buharla aktif hale getirilerek, adsorpsiyon iç yüzey alanı artırılır [33].

2.12.2. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi önce havanın olmadığı bir ortamda yeterli bir sıcaklığa kadar ısıtılarak buharlaşma yolu ile kurutulup bu hammaddeden yakacak kömür oluşturulması ile ilgilidir. Sonra karbonlaştırma, sıcaklığın yükseltilmesi ile tamamlanarak karbon kömürü üretilir. Üretim belli bir zaman sürecinde sıcaklığın belirli bir hızda yükseltilmesi ile uygulanır.

Aktif karbon birçok doğal malzemeden üretilebilir ve temel olarak fiziksel, kimyasal ya da her metot birlikte kullanılarak aktivasyonu yapılır[28]. Aktif karbon yapımında kullanılan malzemelerin bazıları; odun, fındık kabuğu, torf, mineral kömür, kemik, yün, pamuk, sentetik polimerler vb.'dir[29]. Günümüze kadar, aktif karbon üretimi için tarımsal kaynaklardan endüstriyel atıklara kadar çok geniş bir yelpazeden yararlanılmaktadır[40].

Aktifleştirme; üretilecek olan aktif karbonun yüzey alanının geliştirilmesi için yapılır. Aktivasyon, türüne göre piroliz öncesi, piroliz sırasında veya her ikisi birlikte olarak yapılabilir. Aktivasyon fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel aktivasyon, ısıtma hızı belirli bir elektrikli fırında sıcaklık kontrolü ile yapılır[41]. Kimyasal aktivasyon ise; karbonizasyon öncesi numuneyi bilinen oranlarda hazırlanmış kimyasallar eklenerek yapılır. Bu kimyasallar çoğu kez KOH, H₃PO₄ veya ZnCl₂ gibi maddelerdir. Her iki aktivasyon yönteminde de amaç yüzey alanını ve adsorpsiyon verimini arttırmaktır[34, 35].

2.12.3. Aktif Karbon Özellikleri

Aktif karbonun fiziksel yapısı sonsuz sayıda altıgen tabakalardan meydana gelmiştir. Bu tabakalar içinde karbon atomlarının üç elektronu kovalent bağ yapmakta, dördüncü elektronlar ise çeşitli valanslar ve bağlar arasında oynamaktadır. Tabakalar arasında ise zayıf Van der Walls kuvvetleri vardır [33].

Hammaddelerin karbonizasyonu sırasında aktif karbon atomlarının altıgen tabakalarını içeren mikro kristaller gibi küçük aromatik çekirdekler meydana gelir. Her ne kadar mikro kristallerin yapısı grafitin bir benzeri ise de birçok şekilde farklılıklar gösterirler. Düz yüzeylerin sonunda halka yapısında mikro kristalleşme oluşması nedeniyle genellikle farklılaşmış heterosiklik yapılar gözlenir. Heterosikliklik iki şeye etki etme eğilimindedir.

1. Komşu düz yüzeylerin birbirinden ayrılma mesafesine
2. Sorptiv özelliğine (Adsorpsiyon ve İşlemleri için Kullanılan Genel Ad)

Karbon partiküllerinin yapısı üzerindeki ileri gelişmeler oksidasyon aşamasında sağlanmıştır. Birinci olarak, makrogözenekler yüksek derece reaktif elemanların pirolizi yolu ile oluşturulmuştur. İkinci olarak, mikrokristalize olmuş düzey yüzeylerinin pirolizi yolu ile mikrogözenekler geliştirilmiştir. Mikrogözenek (mikropor) karbon iç yüzeyinin %95' ini oluşturmaktadır. Kanal yarıçapı 10-20⁰A veya daha küçüktür[33].

Yüzeylerinin iki büyük tipi aktif karbon için varsayılabilir. Mikrokristallerin düz yüzeyi ve aktif karbon yüzeylerinin derecesi mikro kristallerinin kenarlarını oluşturur. Tabaka yüzeyleri doğada uniformdur ve herhangi bir fonksiyonel grup oluşturmazlar. Mikrokristalleri kenarları tabaka yüzeylerine göre daha fazla farklılaşmıştır ve çeşitli fonksiyonel grup tipleri tarafından karakterize edilirler. Aktif karbonun inorganik içeriği ya başlangıç materyalinde kendini gösterir veya karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sırasında bu yapının içine ilave olarak girer. Karbonun sorptif özelliği üzerinde yeterli bir etkiye de böylece sahip olur. Bu etkiler aktif karbonun ayrışmasında gözlenebilir ki bu etkiler şunlardır; aktif karbon yüzeyindeki iyon çiftlerinin oluşması ve oksidasyon – redüksiyon reaksiyonlarıdır. Hazırlama aşamasında ısıtma yolu ile basıncın eşit dağılımı karbondaki inorganik maddenin yer değiştirmesine neden olur. Bu yer değiştirme olayı gözeneklerin uniform olmayan biçimlenmesine neden olur.

Aktif karbon yüzeyinin diğer önemli özelliği oksijen komplekslerinin yaygınlığıdır. Bu özellik aktif karbon yüzeyinin odaklaşmasına arttırıcı bir eğilim gösterir. Adsorbanın

adsorpsiyonundan önce, karbonla birleşme sağlamak için, su moleküllerinin güçlü çözücü halkası kırılmalıdır. Bu durum aktif karbon yüzeyinde oksijen komplekslerinin varlığı halinde meydana gelir. Aktivasyondan sonra oda sıcaklığında oksijen tutulabilir ve oksijen gazının kimyasal adsorpsiyon yoluyla aktivasyon işlemi sırasında aktif karbona oksijen kompleksleri eklenebilir. Başlangıç materyali oksijen mikrokristal yüzey içinde birleştirilmiş olabilir. Oksit yüzeylerin çoğu karakter olarak asidiktir. Asidik oksitlenmiş yüzeyleri iki gruba ayrılır.

1. Çok zayıf asidik karboksil grup
2. Fenolik hidroksil grup

Aktif karbonun önemli özelliklerinden biri elektriği geçirmesi ve taşımasıdır. Aktif karbonların büyük bir kısmı destile edilmiş suda serbest bırakıldığı zaman pozitif kutuba giderler. Bu negatif yüklenme karbonun hazırlandığı metoda büyük ölçüde bağlı olarak değişebilir. Aktivasyon sıcaklığı ve karbonun mineral bileşiklerinin elektriksel yüklenmeyi etkilediği tespit edilmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. PİRİNANIN VE ATIK ÇAMURUN ANALİZİ

Çalışmamızda Balıkesir Yöresi zeytinyağlık zeytinlerinden arta kalan pirina ve Paşabahçe Tekel Rakı Fabrikası atıksu arıtma tesisinden alınan atık çamur kullanılmıştır. Granül haldeki pirina ve atık çamur numunelerinin 103 – 105⁰C’ de 2 saat süre ile kurutularak deneye hazır hale getirilmiştir. Havanda dövülerek elek analiziyle 0,5 – 2 mm boyutuna indirilmiş ve piroliz işlemi için uygun hale getirilmiştir[24].

3.1.1. Nem Miktarı

Toz haline getirilmiş numunelerden alınan yaklaşık 1 g’ lık örnekler saat camı üzerinde 103-105 ⁰C’de etüvde kurutularak ağırlık kaybından nem yüzdesi belirlenmiştir.

3.1.2. Kül Miktarı

Porselen kroze içerisine alınan yaklaşık 1 g’ lık numuneler 800-850 ⁰C’de yakılarak kül miktarı belirlenmiştir[42].

3.1.3. Elementer Analiz

Çalışmada kullanılan numunelerin elementer analizi Eager 200 cihazında TÜBİTAK’ ta yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.1 de verilmiştir[42].

3.1.4. BET Yüzey Alanı

Çalışmada üretilen piroliz koklarının spesifik yüzey alanları TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde Micromeritics FlowSorb II-2300 cihazı ile tek noktalı yüzey alan ölçümü tekniğiyle belirlenmiştir. Numunelerin yüzey alanlarına ait sonuçlar Tablo 4.2 de verilmiştir.

3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskop Çalışmaları

Belirlenen piroliz koşullarında yürütülen ısıtma işlemleri sonrası üretilen piroliz koklarının yapısal farklılıkları JEOL-JSM 5600 marka Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) cihazında yapılmış ve fotoğraflar Şekil 4.1 de verilmiştir.

3.1.6. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda ve adsorpsiyon çözeltilerinin hazırlanmasında destile su kullanılmıştır. Suyun pH değeri 6.75 sıcaklığı ise 18 °C' dir.

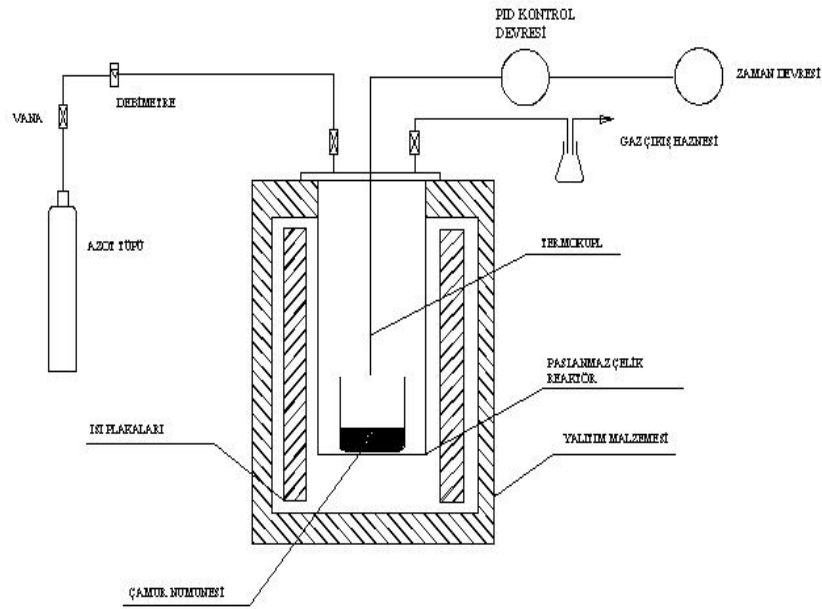
Çalışmada aktivasyon kimyasalı olarak ürünün ekonomik olması da göz önünde bulundurularak analitik saflıkta Lachema marka $ZnCl_2$ ile çalışmaya karar verildi. Piroliz sonrası kullanılan aktivasyon kimyasalının aktif karbon gözeneklerindeki olası kalıntıları gidermek amacıyla örnekler 3 M HCl ile yıkanıp destile su ile durulanmıştır.

3.1.7. Piroliz Çalışmaları

Karbonizasyon için 0,5–2,0 mm arası boyutlara öğütülmüş pirina ve atık çamur numuneleri kullanılmıştır. Pirinayla yapılan denemelerin, daha önce yapılmış çalışmalar göz önüne alınarak, 10 °C/dk sıcaklık artış hızıyla 700 °C sıcaklıkta ve 2 saatlik bekletme süresiyle yapılmasına karar verilmiştir [42]. Atık çamur için ise piroliz sıcaklığı 500 °C olarak seçilmiştir [43]. Yüzey alanını arttırmak amacıyla pirina örnekleri %10 luk çinko klorür çözeltisinde, çamur örnekleri ise 2M $ZnCl_2$ çözeltisinde bekletilmiş ve daha sonra suyu uçurulmuştur. Piroliz işlemi için sistem kontrollü ısıtma hızını ve ısının numuneye homojen dağılımını sağlayacak şekilde tasarlanmış ve piroliz sırasında inert ortam sağlanması için sistemden ortalama 100 cm³/dakika akış hızında

azot gazı (N_2) geçirilmiştir. Isıl işlem sonrası elde edilen piroliz kokları üzerinde olası çinko klorür kalıntılarını gidermek için ürün 3 M HCl ile yıkanıp destile su ile durulanmıştır.

Atıksu arıtma tesisinden alınan yaklaşık 30 gr ham çamur ve prina örnekleri, düşey fırına (Lenton Thermal Designs, Eurotherm) yerleştirilmiş ($\varnothing 15\text{cm} \times 20\text{cm}$) boyutlarında paslanmaz çelik reaktör içerisine alınarak belirtilen koşullarda işlem gerçekleştirilmiştir. Piroliz düzeneği Şekil 3.1.' de detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 3.1. Arıtma çamurlarının ve pirinin pirolizi için kullanılan deney düzeneği

Çalışmanın devam eden kısmında, sularda bulunan ve klor, ozon gibi dezenfektanlarla yapılan dezenfeksiyon işlemi sırasında çevreye ve sağlığa zararlı klor bileşiklerine dönüşen hümitik bileşiklerinin, farklı kaynaklar kullanılarak üretilmiş olan aktif karbon adsorbanları tarafından adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu amaçla 0,1 g. ticari hümitik madde (Fluka) 1L 0,1 N NaOH içerisinde çözülerek 0,45 μm membran filtreden süzülerek 100 mg/L stok hümitik asit çözeltisi elde edilmiştir. Daha sonra pH 6,6–6,9 arasında ayarlanmıştır. pH ayarlamalarında 1N HCl ve 1N NaOH kullanılmıştır. Bu

hümik asit çözeltisinin 10–100 mg/L arasındaki çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltileri kullanılarak UV spektrometrede bütün dalga boyları taranmış ve 242 nm’de bütün konsantrasyonlarda pik verdiği saptanmıştır. Üretilen piroliz koklarının giderim kapasitesini belirlemek üzere yapılacak olan adsorpsiyon çalışmalarının da UV spektrofotometrede 242 nm de yapılmasına karar verilmiştir.

3.1.8. Adsorpsiyon Çalışmaları

Çalışmada kullanılacak dalga boyunun belirlenmesi için 30 mg/L hazırlanan hümik asit çözeltisinin CARY 1E UV Visible Spektrofotometre cihazında 200–700 nm dalga boyları arasında taraması yapılmış ve çözeltinin 242 nm’ de pik verdiği görülmüştür. Üretilen piroliz koklarının giderim kapasitesini belirlemek üzere yapılacak olan adsorpsiyon çalışmasının UV spektrofotometrede ölçülecek absorbans değerinin 242 nm olmasına karar verilmiştir.

Hümik asit kalibrasyon eğrisinin belirlenmesi için ise 5-45 mg/L konsantrasyon aralığında asit çözeltilerinin 242 nm de absorbans değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4.3 ve Şekil 4.2 de verilmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesine yönelik olarak 30 mg/L hümik asit çözeltileri 8 adet 250 ml’ lik erlene, 100 ml’ lik hacimlerde, 0,2 µm boyutuna öğütülen 0,1 gram aktif karbonla birlikte konulmuştur. Numuneler Gallenkamp marka karıştırıcıda 26 °C’ de ve 160 devir/dakika hızla karıştırılmıştır. 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika sonlarında alınan numuneler 0,45 µm gözenek boyutuna sahip standart cam yünü filtre kâğıdından süzildükten sonra 242 nm’ de UV spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır. Bu deneyler pirina piroliz koku, atık çamur piroliz koku ve ticari aktif karbon olarak 3 adsorban için de, aynı miktar adsorban kullanılarak ve aynı konsantrasyonlarda hümik asit çözeltisiyle gerçekleştirilmiştir. Dengeye ulaşma süresinden sonra bu süre içerisinde tekrar farklı konsantrasyonlarda numunelerle işlem tekrarlanmıştır. Ticari aktif karbonla yapılan deneyler, laboratuvar koşullarında üretilen pirina ve atık çamur piroliz kokuyla karşılaştırma yapmak için gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin giderim verimleri Tablo 4.4, Tablo 4.5, Tablo 4.6, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 ’de görülmektedir.

4. BULGULAR

Çalışmada kullanılan pirina ve ham çamur örneklerine ait elementer analiz sonuçları Tablo 4.1 de görülmektedir.

Tablo 4.1. Çalışmada Kullanılan Adsorbanlara Ait Elementer Analiz Sonuçları

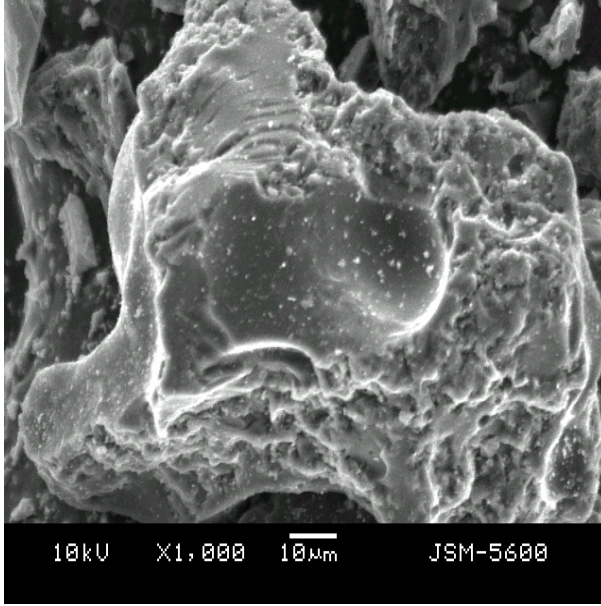
Parametre	Pirina	Atık Çamur	Aktif Karbon
C (%)	45,64	45,8	87,51
N (%)	1,41	8,5	0,2
H (%)	6,31	6,3	0,35
Kül (%)	14	14,3	<1
Nem (%)	<5	<5	<5

Piroliz sonrası üretilen koklara ve kullanılan aktif karbona ilişkin spesifik yüzey alanları ise Tablo 4.2 de görülmektedir.

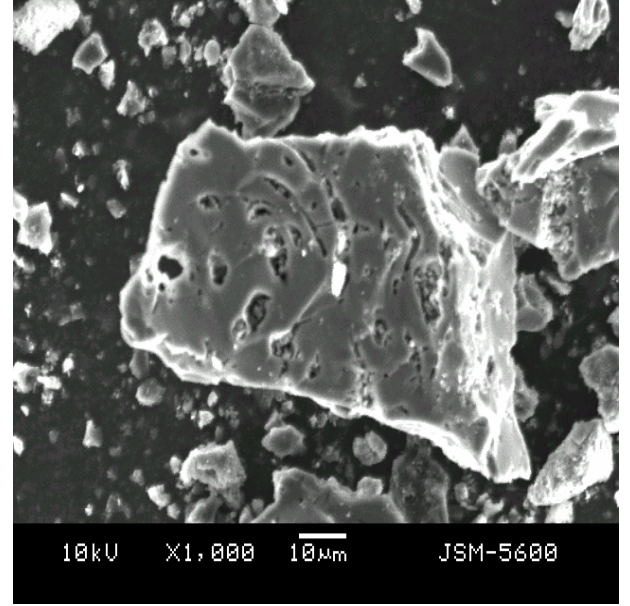
Tablo 4.2. BET Yüzey Alanları

	Pirina Piroliz Koku	Atık Çamur Piroliz Koku	Aktif Karbon
Bet Yüzey Alanı (m ² /gr.)	296	692	1119

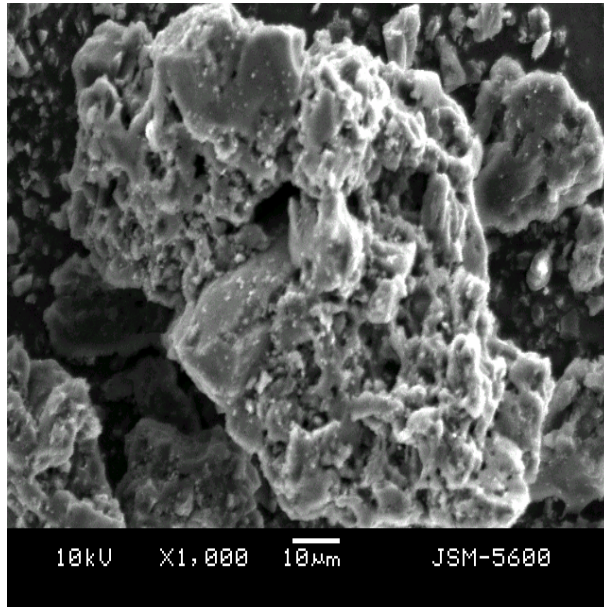
Belirlenmiş optimum koşullarda prina ve arıtma çamurundan üretilmiş piroliz kokları ve Riedel-de Haen' dan alınan aktif karbona ait SEM fotoğrafları ise Şekil 4.1 de verilmiştir.



Pirina Piroliz Kokuna Ait SEM Fotoğrafi
(x1000)



Atık Çamur Piroliz Kokuna Ait SEM Fotoğrafi
(x1000)



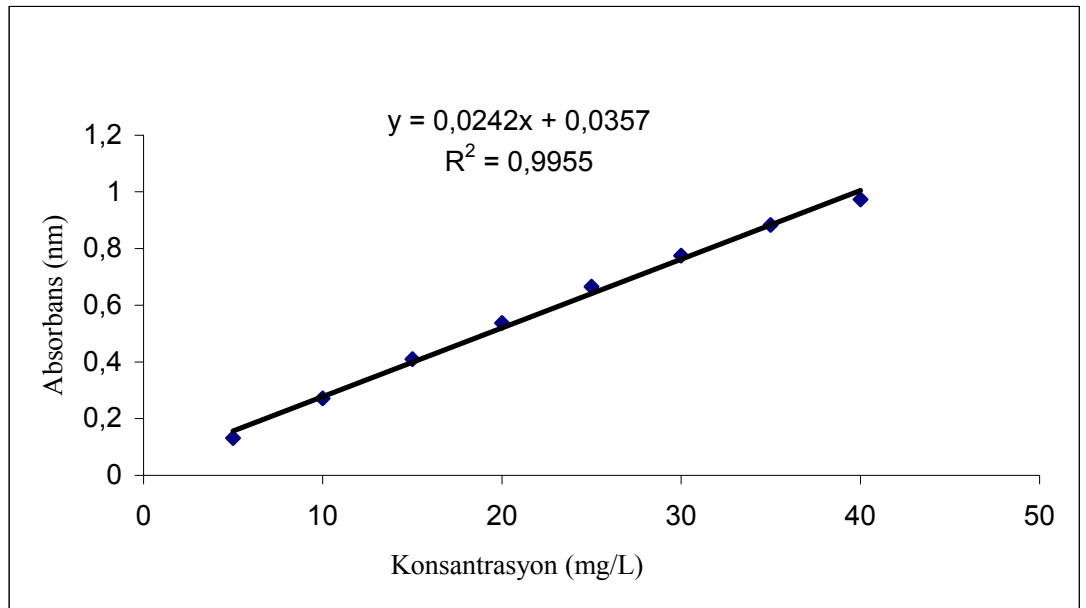
Aktif Karbon SEM Fotoğrafi (x1000)

Şekil 4.1. SEM Fotoğrafları

Hümik asit kalibrasyon eğrisi ve çalışmada kullanılacak hümik asit konsantrasyonunu belirlemek amacı ile farklı konsantrasyondaki asit çözeltileri ile yapılan ölçüm sonuçları Tablo 4.3 ve Şekil 4.2 de görülmektedir. Korelasyon katsayısı deneme sonuçlarının yeterli doğrulukta olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.3. Hümik Asit Çözeltisinin Absorbans Değerleri

Konsantrasyon (mg / L)	Absorbans ($\lambda = 242$ nm)
5	0,132
10	0,272
15	0,41
20	0,537
25	0,666
30	0,775
35	0,883
40	0,974

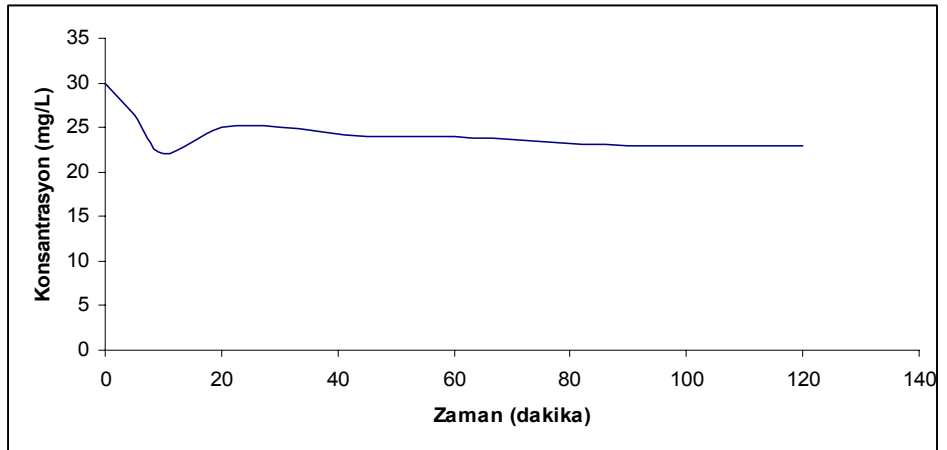


Şekil 4.2. Hümik Asit Kalibrasyon Eğrisi

3. Bölümde ayrıntıları verilen her üç örneğe ait hümik asit adsorpsiyon çalışma sonuçları ve adsorpsiyon giderim verimleri Tablo 4.4, Tablo 4.5, Tablo 4.6, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 'de görülmektedir.

Tablo 4.4. Pirinadan üretilen piroliz koku üzerinde adsorpsiyon

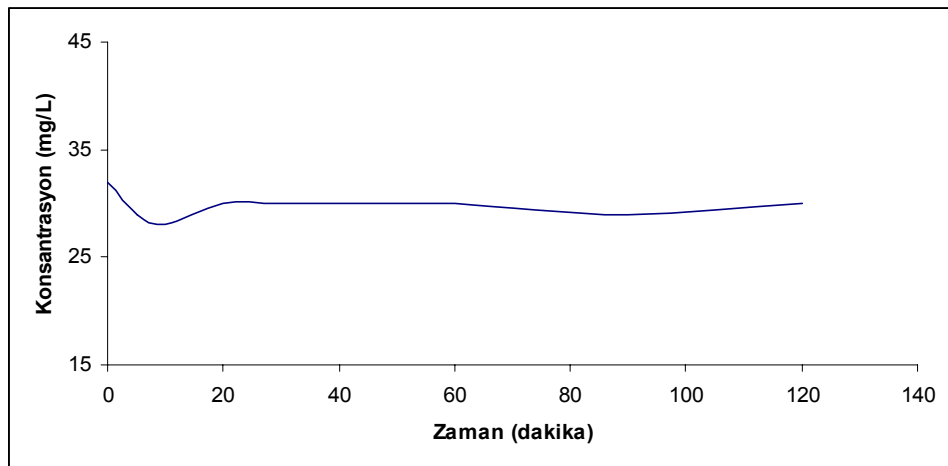
Zaman (dk.)	Absorbans (242nm)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Yüzdesi (%)
0	0,780	30	0
5	0,677	26,5	12
10	0,573	22	27
20	0,642	25	17
30	0,639	25	17
45	0,620	24	20
60	0,623	24	20
90	0,598	23	23
120	0,587	23	23



Şekil 4.3. Pirina Piroliz Koku ile Giderim Verimi

Tablo 4.5. Atık Çamurdan Üretilen Piroliz Koku Üzerinde Adsorpsiyon

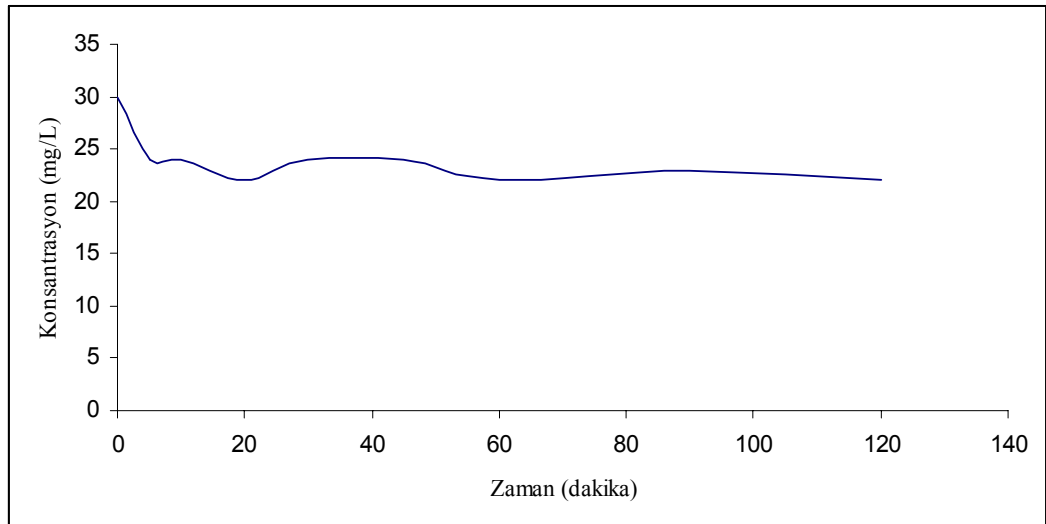
Zaman (dk.)	Absorbans (242 nm)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Yüzdesi (%)
0	0,810	32	0
5	0,760	29	9
10	0,724	28	12,5
20	0,767	30	6,25
30	0,763	30	6,25
45	0,755	30	6,25
60	0,757	30	6,25
90	0,746	29	9
120	0,753	30	6,25



Şekil 4.4. Atık Çamur Piroliz Koku ile Giderim Verimi

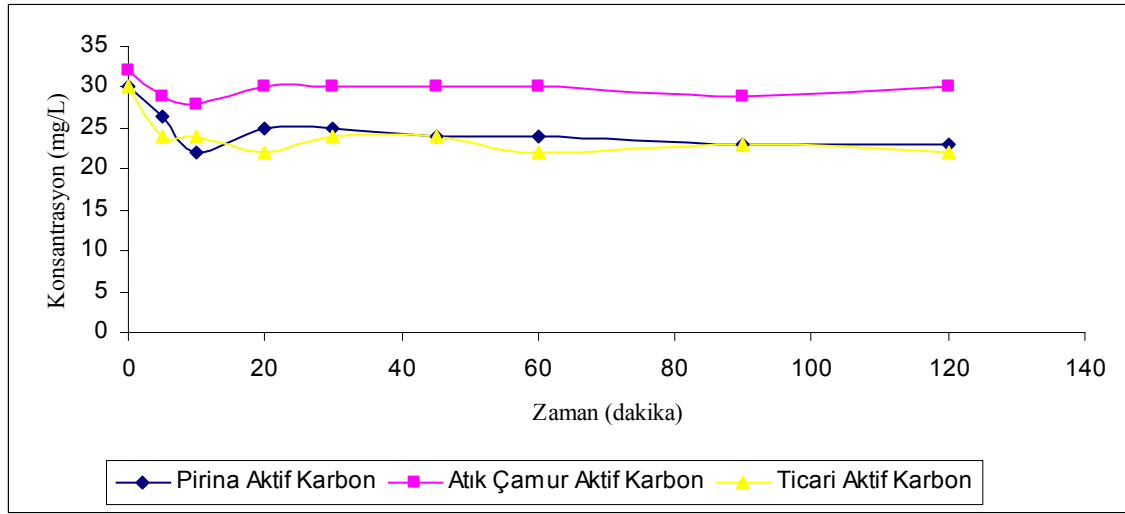
Tablo 4.6. Aktif Karbon Üzerinde Adsorpsiyon

Zaman (dk.)	Absorbans (242 nm)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Yüzdesi (%)
0	0,798	30	0
5	0,621	24	20
10	0,640	24	20
20	0,572	22	27
30	0,624	24	20
45	0,625	24	20
60	0,572	22	27
90	0,602	23	23
120	0,572	22	27



Şekil 4.5. Aktif Karbonla Giderim Verimi

Bu bilgiler ışığında Şekil 4.6 dan da görüldüğü üzere hümik asit üç farklı adsorban üzerinde adsorpsiyonunda 10–20 dakika arasında dengeye ulaşmaktadır.

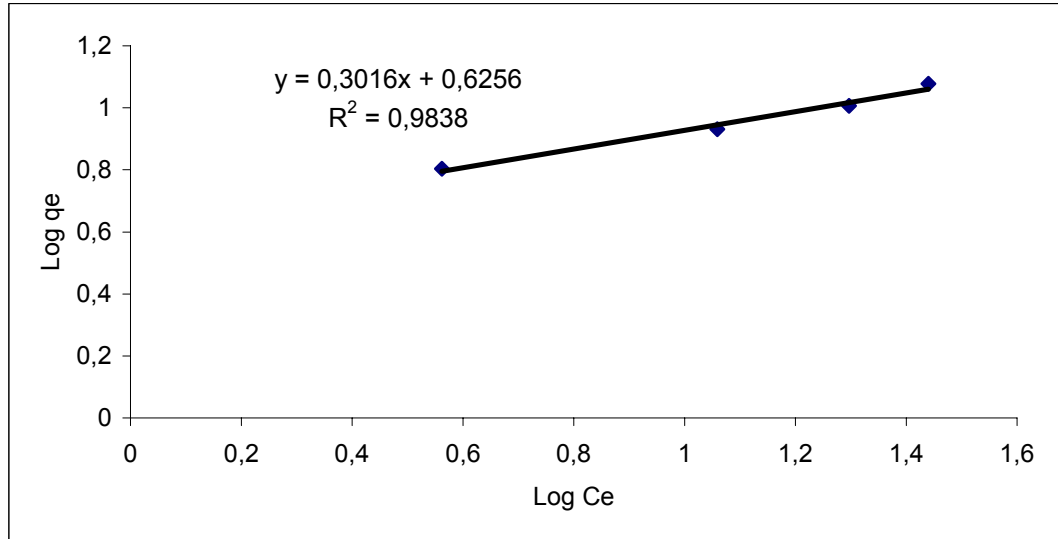


Şekil 4.6. Adsorpsiyon Giderim Verimleri

Bu aşamadan sonra adsorpsiyon izoterm uygulamaları için denemelere dengeye gelme süresi içinde ve aynı koşullarda ancak farklı konsantrasyonlarda ölçümler yapılarak devam edilmiştir ve sonuçlar Tablo 4.7, 4.8 ve 4.9 da verilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich izotermine uygunluğu, adsorban üzerindeki alıcı noktalarda çok tabakalı adsorpsiyon olduğunu ve dolayısıyla meydana gelen tabakanın çok tabakalı olduğunu göstermektedir. (Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9)

Tablo 4.7. Pirina Piroliz Kokunun Adsorpsiyon İzotermi

Zaman	C ₀ (mg/L)	Absorbans	C _e (mg/L)	X	m (gr.)	q	Log ₁₀ C _e	Log ₁₀ q _e
60	10	0,124	3,65	6,35	0,1	6,35	0,562	0,803
60	20	0,313	11,46	8,54	0,1	8,54	1,059	0,931
60	30	0,516	19,85	10,15	0,1	10,15	1,297	1,006
60	40	0,715	28,06	11,94	0,1	11,94	1,44	1,077



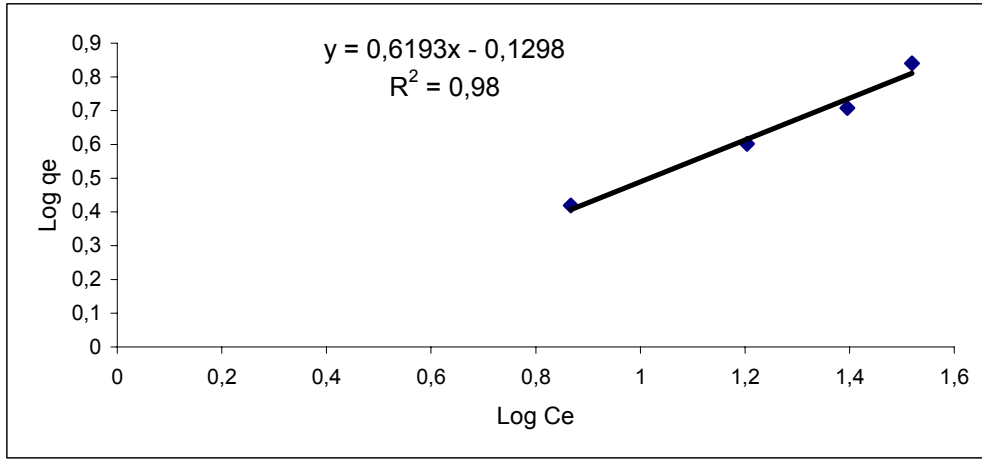
Şekil 4.7. Pirina Piroliz Kokunun Freundlich Eğrisi

K_f:

n:

Tablo 4.8. Atık Çamur Piroliz Kokunun Adsorpsiyon İzotermi

Zaman (dk.)	C ₀ (mg/L)	Absorbans	C _e (mg/L)	X	m (gr.)	q	Log ₁₀ C _e	Log ₁₀ q _e
60	10	0,214	7,37	2,63	0,1	2,63	0,867	0,419
60	20	0,423	16	4	0,1	4	1,204	0,602
60	30	0,638	24,89	5,11	0,1	5,11	1,396	0,708
60	40	0,836	33,07	6,93	0,1	6,93	1,519	0,840



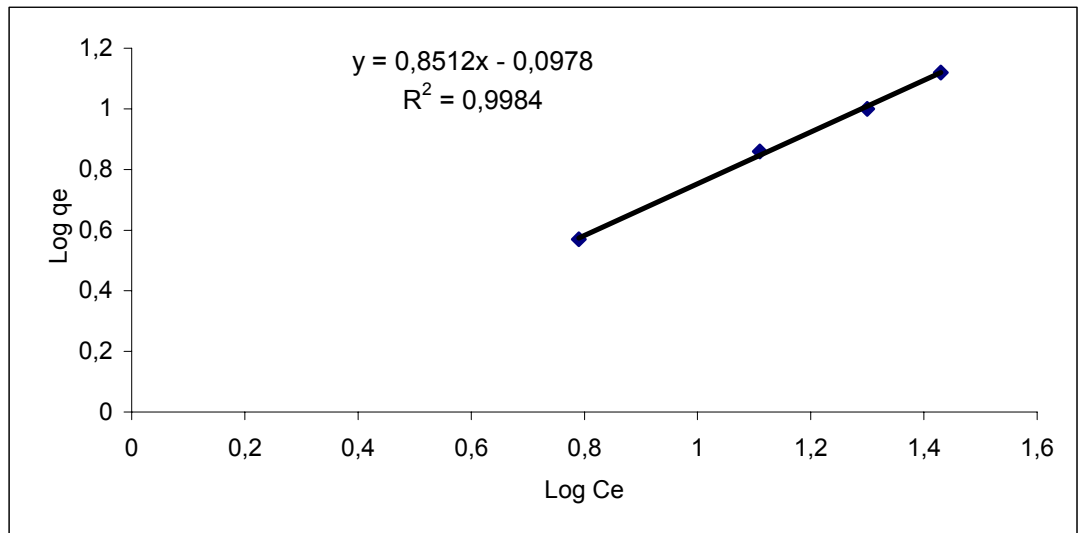
Şekil 4.8. Atık Çamur Kokunun Freundlich Eğrisi

K_f:

n:

Tablo 4.9. Ticari Aktif Karbonun Adsorpsiyon İzotermini

Zaman (dk.)	C ₀ (mg/L)	Absorbans	C _e (mg/L)	X	m (gr.)	q	Log ₁₀ C _e	Log ₁₀ q _e
60	10	0,188	6,29	3,71	0,1	3,71	0,79	0,57
60	20	0,346	12,82	7,18	0,1	7,18	1,11	0,86
60	30	0,521	20,05	9,95	0,1	9,95	1,30	1,00
60	40	0,682	26,70	13,3	0,1	26,7	1,43	1,12



Şekil 4.9. Ticari Aktif Karbon Freundlich Eğrisi

K_f:

n:

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında, ülkemizde suların dezenfeksiyonunda sıkça kullanılan klorlama sonrasında trihalometanların oluşmasına neden olan hümik asitlerin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bu amaçla daha önce optimum koşulları belirlenerek yapılan piroliz ile pirina ve atık çamurdan üretilmiş olan piroliz kokları tekrar üretilmiş ve BET yüzey alanları ölçülerek hümik asit ile adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

BET yüzey alanlarının pirina için $236 \text{ m}^2/\text{g}$, atık çamur için ise $692 \text{ m}^2/\text{g}$ olması piroliz işleminde belirleyici olan işlem koşulları yanı sıra koklaştırılacak başlangıç maddesinin kimyasal yapısının etkisinin ne denli belirleyici olduğunun da göstergesidir.

Yaptığımız çalışmalardaki deney koşullarında, adsorpsiyon ölçümlerinde esas alınacak dalga boyunun 242 nm olduğu saptanmıştır. Literatürdeki çalışmalarda elde edilmiş olan sonuçlarda, çok farklı yorumlara rastlandığı bunun da hümik bileşenlerin orijinine, dolayısıyla yapısına bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle UV ile yapılan analizlerde hümik bileşiğin tümü hakkında yorum yapmak oldukça zordur. Araştırmacıların bir kısmı UV_{254} de ölçüm yaparken[44] bir diğeri 650 nm 'de ölçüm yapmıştır[45]. Başka bir çalışmada ise E_4/E_6 ($465 \text{ nm}/665 \text{ nm}$) oranının alındığı görülmektedir[45]. Bu da çalışılan hümik maddenin yapısının çok detaylı olarak tanımlamasının mevcut laboratuvar imkanları ile mümkün olmadığını göstermektedir.

Hümik 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 hümik asit gideriminde adsorban yüzey alanının etkin olmadığını göstermektedir. Ayrıca atık çamur kokunun yüzey alanının pirinaninkinden yüksek olmasına karşın pirina aktif karbonla daha iyi bir giderim verimi sağlamaktadır. Bunun nedeni odun bazlı adsorbanların çözünmüş organik madde gideriminde, kömür bazlılara oranla daha iyi adsorpsiyon yapabileceği şeklinde açıklanabilir ki bu yorum literatür bilgileriyle de desteklenmektedir [44].

Pirina, atık çamur ve ticari aktif karbonla yapılan adsorpsiyon çalışması sonucunda, 20 dakika içinde dengeye ulaşıldığı görülmüş ve adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygunluğu saptanmıştır. Freundlich adsorpsiyon katsayıları, pirina aktif karbon için: $K_f =$ ve $n =$, atık çamur aktif karbon için: $K_f =$ ve $n =$, ticari aktif karbon için: $K_f =$ ve $n =$ bulunmuştur.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla; hümik asitle aktif karbon kullanılarak yapılan çalışmanın sonuçları benzerlikler göstermektedir. Aktif karbonun yüzey alanı bu çalışmada üretilenden daha fazla olmasına rağmen hümik asit giderim verimleri aynı olmuştur. Dolayısıyla bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ışığında, pirinanın ve atık çamurun adsorban malzeme olarak aktif karbona dönüştürülmesi sayesinde hem aktif karbonla aynı giderime sahip olduğu ispatlanmış, hem de atık minimizasyonu çerçevesinde yeniden kullanım olasılığı araştırılmıştır.

KAYNAKLAR

1. KURAL, O., “Türkiye Linyitlerinde Hüyük Asit Dağılımının İncelenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1-17 (1978).
2. CARLSEN, L., “Characterization of Humic Acids”, In: Nuclear Science and Technology, Luxembourg, Commission of The European Communities, 1-2 (1990).
3. PESCHEL, G., WILDT, TH., “Humic Substances of Natural and Anthropogeneous Origin”, Wat.Res., 22, 105-108 (1998).
4. FÖRSTHER, U., WITTMAN, G., “Metal Pollution in the Aquatic Environment”, Berlin, 221-222 (1981).
5. ANABRITANNICA, “Genel Kültür Ansiklopedisi”, 15. Baskı, Vol. 16, 65, Hürriyet Ofset Matbaacılık ve Gazetecilik A.Ş. İstanbul, (1993).
6. GJESSING, E.T., “Humic Substances in Natural Water: Method for Separation and Characterization” In: Chemical Environment in the Aquatic Habitat”, Proc. of an IBP Symposium Held in Amsterdam, Nieuwersluis, 191-201 (1996).
7. AMY, G.L., SIERKA, R.A., BEDESSEM, J., PRICE, D., TAN, L., “Molecular Size Distributions of Dissolved Organic Matter”, Jour. AWWA, 84, 67-75 (1992).
8. SAVASTANO, C.A., “Equilibria of Vanadyl Ion Chelation by Synthetic Humic Acids”, Hydrometallurgy, 25, 111-121 (1990).
9. CHAPMAN, D., ed., “A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring” In: Water Quality Assessments, Chapman and Hall, London, 81-82 (1992).
10. “Guidelines for Drinking Water Quality”, In: Health Criteria and Other Supporting Information, Vol. 2, 240-311, World Health Organization, Geneva (1984).
11. 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).

12. GJESSING, E.T., "Physical and Chemical Characteristics of Aquatic Humus", Ann Arbor Science, Michigan 3-84 (1976).
13. COFFEY, S. Ed., "Humic Acid", In: Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2nd ed., Vol 3, Elsevier Scientific Publishing Company, 277-278 (1976).
14. GIVEN, P.H., "Coal Science", In: Advances in Chemistry, Series 55, American Chemical Society, Washington DC, 58-642 (1966).
15. VAN KREUELEN, D.W., "Coal Typology-Chemistry-Physics Constitution", In: Coal Science and Technology 3, Elsevier, 106-108 (1981).
16. MOTIRAMANI, T., DONADHE, B., "Soils: Their Chemistry and Fertility in Tropical Asia", Prentice Hall of India Private Ltd., New Delhi, 215-222 (1996).
17. ERÖSS-KISS, K., SZAKALAS, GY., VERESS, G., "A New Method for the Characterization and Classification of the Infrared Transmission Properties of Materials With High Molecular Weight or Complicated Composition Using the Prima Method (Pattern Recognition by Independent Multicategory Analysis)", Per. Polytechn. Chem. Eng., 34, 273-291 (1990).
18. MILLER, J.W., UDEN, P.C., "Characterization of Nonvolatile Aqueous Chlorination Products of Humic Substances", Environ. Sci. Technol., 150-157, (1983).
19. SYMONS, J.M., "Treatment Techniques for Controlling Trihalomethanes in Drinking Water" EPA/600/2-81/1569, USEPA, Cincinnati, Ohio, 1-21 (1981).
20. RECKHOW, D.A., SINGER, P.C., MALCOLM, R.L., "Chlorination of Humic Materials: Byproduct Formation and Chemical Interpretations", Environ. Sci. Technol., 24, 1655-1664 (1990).
21. COLEMAN, W.E., MUNCH, J.W., KAYLOR, W.H., STREICHER, R.P., RINGHAND, H.P., MELER, J.R., "Gas Chromatography/Mass Spectroscopy Analysis of Mutagenic Extracts of Aqueous Chlorinated Humic Acid. A Comparison of the Byproducts to Drinking Water Contaminants", Environ. Sci. Technol., 18, 674-681 (1984).
22. KILLOPS, S.D., "Volatile Ozonation Products of Aqueous Humic Material", Wat., Res., 20, 153-165 (1986).
23. "Color", In: EPA Quality Criteria for Water. EPA 440/5-86/001, U.S. Government Printing Office, Washington D.C. (1986).
24. KURAL, O., 1988, "Kömür Kimyası & Teknoloji", s.324-328.
25. BROOKS, J.D., TAYLOR, G.H., 1966, "Coal Science", s.549.
26. ATEŞOK, G., 1988, "Koklaşma-Kömür", s.322-411.

27. AYDIN, S., GÜNEYSU, S., ARAYICI, S., 2003, "Aritma Çamurlarının Pirolyzi ve Yüzey Alanının Geliştirilmesi", 2. Ulusal Katı Atık Kongresi, 7-9 Mayıs 2003, Alsancak-İzmir
28. WEBER, W., SMITH, J., EDWARD, H., 1986, "Removing Dissolved Organic Contaminants From Water", Environmental Science Technology, V.20,
29. SCOW, K.M., FON, S., JOHNSON, C., MA, G.M., 1995, "Biodegradation of Sorbed Chemicals in Soil", Environment Health Perspectives, V.103. June 1995
30. SAWYER, C.V., MC CARTY, P.L., PARKIN, G.F., 1994 "Chemistry For Environmental Engineering", 4th Edition, McGraw – Hill, Singapore.
31. ECKENFENDER, J., WESLEY, W., 1980, "Principles of Water Quality Management", CPI Publishing Company, Boston.
32. ÖZER, Y., 1993, "Aktif Karbon Adsorpsiyonu" , Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
33. RED, S.C., NICHOLAS, E.K., 1995, "Granule Active Carbon" Mc Graw-Hill
34. CASTILLA, C.M., MARIN, F., ALVAREZ-MERINO, M.A., 2001, "Chemical and Physical Activation of Olive- Mill Waste Water to Produce Activated Carbons", Carbon, V.39, August 2001, s.1415-1420.
35. MAMERIN, N., AIOUECHE, F., BELHOCINE, D., GRIP, H., LOUNICI, H., 2000, "Preparation of Activated Carbon From Olive Mill Solid Residue" , Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Vol, s.625-631
36. JENKINS, D., SNIDEY, V.L., "Water Chemistry", John Wiley and Sons, New York, 231-234, (1980).
37. BRUNNER, C.R., P.E., D.E.E., 1991, "Handbook of Incineration System" Mc Graw-Hill Inc., s.6.10-6.11.
38. KOVACIC, P., KOCH, R.W., 1965, "Journal Organic Chemistry", 30, 3176.
39. BANAT, F.A., AL-BASHIR, B., AL-ASHEH, S., HAYAJNEH, O., 2000, Adsorption of Phenol by Bentonite. Environmental Pollution. Vol.107, 391-398
40. MOLINA SABIA, M., LOPEZ-GONZALES, J., 1984, "The Two Stage Air-CO₂ Activation in the Preparation of Activated Carbon Characterization by Adsorption From Solution", Adsorption Science Technology, Vol.1, s.223-234
41. BAÇAOUI, A., YAACOUBI, A., DAHBI, A., BENNOUNA, C., AYELE, J., MAZET, M., 2002, "Activated Carbon Production from Moroccan olive wastes- influence of Some Factors", Environmental Technology, Vol.19., s.1203-1212.

42. GÜNEYSU, S., “Pirininin Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi” , Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 2003.
43. AYDIN, S., “ Atıksu Arıtma Tesisi Çamurlarının Değişik Amaçlarla Kullanımının Araştırılması”, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, 2004.
44. KİTİS, 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 29625
45. KAYA, S., “ Çeşitli Adsorbanlar ile Hümik Bileşiklerinin Adsorpsiyonu Üzerine Bir Çalışma “, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, 1995.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul – Küçükçekmece’ de doğdu. 1997 yılında Bahçelievler Anadolu Lisesi’ nden mezun oldu. 1998 yılında Trakya Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. 2003 yılında buradan mezun oldu, aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ nde yüksek lisans eğitimine başladı.