



**TOZ AKTİF KARBON İLE GEOSMİN VE 2-MİB GİDERİM VERİMİNE
GÖZENEK BOYUTUNUN ETKİSİ**

Melike Huri YAVUZ

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Melike Huri YAVUZ

23/05/2022

TOZ AKTİF KARBON İLE GEOSMİN VE 2-MIB GİDERİM VERİMİNE GÖZENEK BOYUTUNUN ETKİSİ

(Doktora Tezi)

Melike Huri YAVUZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2022

ÖZET

Yüzeysel su kaynaklarında alg oluşumlarının artışı ile birlikte tat ve koku problemleri de oluşmakta olup tat ve kokuya genellikle 2-metilisoborneol (2-MIB) ve geosmin (GSM) varlığı sebep olmaktadır. Bu çalışmada, Ankara ili Kurtboğazı Barajı sularında tat ve koku problemlerine neden olan 2-MIB ve GSM'in toz aktif karbon (TAK) ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Aktif karbon özelliklerinin tat ve koku giderimine etkisinin değerlendirilebilmesi amacıyla, ticari olarak sıkça kullanılan, farklı özelliklerde üç toz aktif karbon numunesi kullanılmıştır. Kurtboğazı Barajı sularında dört mevsim boyunca 2-MIB ve GSM'in mevsimsel olarak değişimi incelenmiştir. 2-MIB ve GSM seviyeleri sırasıyla 1,108-39,064 ng/L ve 2,559-47,351 ng/L aralığında bulunmuştur. 2-MIB ve GSM konsantrasyonlarının düşük olduğundan numunelere harici olarak 50, 100, 200, 250 ve 500 ng/L konsantrasyonlarında GSM ve 2-MIB ilave edilmiş ve sonrasında da 5, 10, 20 ve 40 mg/L TAK eklenmiştir. TAK numunelerinin BET, FTIR, SEM analizi ile metilen mavisi, iyot sayısı ve nem tayini analizleri yapılmıştır. BET analizi ölçüm değerleri t-plot, Dubinin Astakhov, Dubinin Radushkevich, Horvath-Kawazoe analizleri ile aktif karbon numunelerinin gözenek yapıları incelenmiştir. BET analizlerinden elde edilen izoterm grafiklerine göre WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23'ün Tip I, Aquasorb LP 39'un ise Tip II izoterm eğrisine uygun olduğu görülmüştür. 2-MIB ve GSM adsorpsiyon çalışmalarında; başlangıç çözelti derişimi ve temas süresinin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. İlk 15 dakika temas süresi boyunca adsorpsiyon çok hızlı gerçekleşmiş ve 75. dakika sonunda hızın azaldığı belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlarla Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin Radushkevich, Redlich Peterson ve BET izotermi ile birinci ve ikinci derece kinetik eğrileri oluşturulmuştur. En uygun izoterm Freundlich ve Dubinin Radushkevich izotermi olarak belirlenmiş ve ikinci derece kinetiğin R^2 değeri daha yüksek bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 5 mg/L TAK dozajında elde edilmiş ve bu dozaj seviyesinde K_f adsorpsiyon kapasiteleri WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 için sırasıyla 2-MIB için 204,41, 200,68 ve 90,72; GSM için 228,61, 197,11 ve 58,09 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjileri ise Dubinin-Radushkevich izotermine göre 5 mg/L TAK dozajında adsorpsiyon kapasiteleri WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 için sırasıyla 2-MIB için 4,77 kJ/mol, 4,01 kJ/mol ve 4,12 kJ/mol; GSM için 4,94 kJ/mol, 4,38 kJ/mol ve 4,36 kJ/mol tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 90319

Anahtar Kelimeler : Su, 2-MIB, Geosmin, Karbon, Gözenek

Sayfa Adedi : 138

Danışman : Prof. Dr. Aysel Çağlan GÜNAL

İkinci Danışman : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

THE EFFECT OF PORE SIZE ON THE EFFICIENCY OF GEOSMIN AND 2-MIB
REMOVAL BY POWDERED ACTIVATED CARBON

(Ph. D. Thesis)

Melike Huri YAVUZ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2022

ABSTRACT

With the increase in algae growth in surface water resources, taste and odor problems also occur, and taste and odor are usually caused by the presence of 2-methylisoborneol (2-MIB) and geosmin (GSM). In this study, the treatability of 2-MIB and GSM, which cause taste and odor problems in Ankara Kurtboğazi Dam waters, with powdered activated carbon (PAC) was investigated. In order to evaluate the effect of activated carbon properties on taste and odor removal, three commercially frequently used powdered activated carbon samples with different properties were used. The seasonal variation of 2-MIB and GSM in the waters of Kurtboğazi Dam during four seasons was investigated. 2-MIB and GSM levels were found in the range of 1,108-39,064 ng/L and 2,559-47,351 ng/L, respectively. Since 2-MIB and GSM concentrations were low, GSM and 2-MIB were added to the samples externally at concentrations of 50, 100, 200, 250 and 500 ng/L, and then 5, 10, 20 and 40 mg/L PAC was added. BET, FTIR, SEM analysis of PAC samples and methylene blue, iodine number and moisture determination analyzes were performed. BET analysis measurement values, t-plot, Dubinin Astakhov, Dubinin Radushkevich, Horvath-Kawazoe analyzes and pore structures of activated carbon samples were investigated. According to the isotherm graphs obtained from BET analyzes, it was observed that WOS PL 1000 and Aquasorb MP 23 were suitable for Type I and Aquasorb LP 39 were suitable for Type II isotherm curves. In 2-MIB and GSM adsorption studies; the effects of initial solution concentration and contact time on adsorption were investigated. During the first 15 minutes of contact time, the adsorption was very fast and it was determined that the rate decreased at the end of the 75th minute. With the experimental results obtained, Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin Radushkevich, Redlich Peterson and BET isotherms and first and second order kinetic curves were created. The most suitable isotherm was determined as Freundlich and Dubinin Radushkevich isotherms, and the R^2 value of the second order kinetics was found to be higher. The maximum adsorption capacity was obtained at 5 mg/L PAC dosage, and the K_f adsorption capacities at this dosage level were 204,41, 200,68 and 90,72 for 2-MIB for WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 and Aquasorb LP 39, respectively; and it is calculated as 228,61, 197,11 and 58,09 for GSM. The adsorption energies were determined according to the Dubinin-Radushkevich isotherm are 4,77 kJ/mol, 4,01 kJ/mol and 4,12 for 2-MIB for WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 and Aquasorb LP 39, respectively; 4,94 kJ/mol, 4,38 kJ/mol and 4,36 kJ/mol for GSM.

Science Code : 90319

Key Words : Water, 2-MIB, Geosmin, Carbon, Pore

Page Number : 138

Supervisor : Prof. Dr. Aysel Çağlan GÜNAL

Co-Supervisor : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında maddi manevi desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. A. Çağlan GÜNAL'a ve Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI'ya, yoğun çalışmalarım sırasında sabır gösterdiği ve bana katlandığı için eşim Volkan'a, gerek laboratuvar ve saha çalışmalarım sırasında uslu bir bebek olup karnımda uyuduğu, gerekse tez yazımı aşamalarında sabırlı bir kız olarak bana izin verdiği için küçük kızım Elçin Ayşe'ye, sevgili kardeşim Tuğba, anneannem Münevver, büyükbabam Halil, annem Mürüvvet ve eşi Kemal'e, dayılarım Bahadır ve Hakan CAN'a, her tez izleme komitesi toplantımda kızımı oyalayan yengem Selma CAN, yiğenlerim Berat ve Yusuf'a, Baran, Bilge ve Burak'a, doktora eğitimine başlamama vesile olarak bana güvenen çok sevgili hocalarım Prof. Dr. Ülkü YETİŞ ve Prof. Dr. Ahmet Mete SAATÇI'ye ve eski daire başkanı mesai arkadaşım Nurullah Said YEKEN'e ve Eyüp AKTAŞ'a, çalışmalarım sırasında bana yol gösterdikleri, yardım ettikleri ve ufkumu açtıkları için Doç Dr. Elif SOYER, Doç Dr. Alper ALVER ve Doç. Dr. Özgür KUZUKIRAN'a, bizlere lisans eğitimimiz boyunca sadece meslek değil bakış açısı ve heves kazandıran başta rahmetli yüksek lisans danışmanım Doç. Dr. İlyas ÇELİK olmak üzere hocalarım Prof. Dr. Ömer ŞİMŞEK ve Prof. Dr. Ramazan GÖKÇE'ye ve her şeyden öte bu tezin hazırlanması, çalışmalarımı devam ettirebilmem için bana imkan ve destek sağlayan Ankara Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresi'ne ve değerli çalışanları ile bilhassa eski genel müdürü Prof. Dr. Cumali KINACI'ya, eski genel müdür yardımcısı Mahir ÖZCAN'a, daire başkanları Oktay BAŞKAYA ve İlker ARSLAN'a ve şube müdürü Ahmet YILDIRIM, rahmetli Ali AKTUNA ve Kınık ekibine, Hakan DAMYAN, Tufan ABACI ve Hasan KILIÇ'a ve değerli mesai arkadaşlarım Serhat UÇAK, Sema YASAN, Fırat BADUR ve Burhan MIZRAK'a ve çalışmalarım maddi manevi, küçük veya büyük emeği geçen, destek olan herkese teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TAT VE KOKU PROBLEMLERİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. İçme Sularında Tat ve Koku Kaynakları.....	4
2.2. Alg Kaynaklı Tat ve Koku.....	6
2.2.1. 2-metil izoburneol (2-MIB) ve Geosmin (GSM)	9
2.2.2. 2-MIB ve GSM Kaynakları.....	11
2.3. 2-MIB ve GSM Giderim Metotları	15
2.3.1. Konvansiyonel Arıtma	16
2.3.2. Ozonlama	16
2.3.3. Toz Aktif Karbon	19
2.3.4. Granüler Aktif Karbon.....	20
2.3.5. Hidrojen Peroksit	21
2.3.6. Diğer Araştırmalar	23
3. ADSORPSİYON TEORİSİ VE ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	25
3.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	26
3.2. Kimyasal Adsorpsiyon	26

	Sayfa
3.3. Değişim Adsorpsiyon.....	27
3.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri	27
3.5. Adsorpsiyon Kinetikleri	29
4. AKTİF KARBON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER	31
4.1. Molekül Özelliği ve Kristal Yapı	35
4.2. Kimyasal Yapı	37
4.3. Fonksiyonel Gruplar	37
4.4. Aktif Karbon Gözenek Yapısı Tespit Yöntemleri	39
4.4.1. Dubinin Radushkevich (DR) metodu	40
4.4.2. t-plot metodu	41
4.4.3. Density Functional Theory (DFT) metodu.....	41
4.4.4. Dubinin Astakhov yöntemi	42
4.4.5. Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi	42
4.4.6. Horvath-Kawazoe (HK) ve Saito Foley (SF) denklemi yöntemi.....	42
5. MATERYAL ve METOD	43
5.1. Numune Alma ve Hamsu Özellikleri	43
5.2. Toz Aktif Karbon ve Özellikleri.....	46
5.2.1. Adsorpsiyon Esasına Dayanan Gözenek Yapı Analizi.....	47
5.2.2. SEM ve EDS Analizleri.....	54
5.2.3. Yüzeysel Fonksiyonel Gruplarının Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile Belirlenmesi.....	57
5.3. 2-MIB ve GSM Analizleri.....	61
5.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Kinetik Modeller.....	64
5.4.1. Langmuir İzotermi	64

	Sayfa
5.4.2. Freundlich İzotermi.....	65
5.4.3. Temkin İzotermi.....	66
5.4.4. Dubinin-Radushkevich İzotermi	67
5.4.5. Redlich-Peterson İzotermi	68
5.4.6. Birinci Derece Kinetik Modeli.....	69
5.4.7. Sözde Birinci Derece Kinetik Modeli.....	69
5.4.8. İkinci Derece Kinetik Modeli.....	69
5.4.9. Sözde İkinci Derece Kinetik Modeli	70
5.5. Deneysel Çalışma Düzenegi.....	70
6. BULGULAR ve TARTIŞMA	73
6.1. GSM ve 2-MIB için Adsorpsiyon Kapasitesi ve Giderme Verimi	73
6.2. Adsorpsiyon İzotermi ve Kinetik Modeller.....	84
6.2.1. Adsorpsiyon İzotermi	85
6.2.2. Kinetik Modeller	105
6.3. Kirlenici Unsurların Adsorpsiyonuna Aktif Karbon Yüzey ve Gözeneklilik Özelliklerinin Etkisi.....	108
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	121
KAYNAKLAR	127
ÖZGEÇMİŞ	137

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2. 1. GSM ve 2-MIB kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	10
Çizelge 2. 2. GSM ve 2-MIB üreten aktinomisetler	12
Çizelge 2. 3. Tat ve koku etmeni algler ve bunlar tarafından üretilen tat ve kokular	13
Çizelge 2. 4. GSM ve 2-MIB'nin ayrışmasında rol oynayan bakteriler	22
Çizelge 5. 1. Kurtboğazı Barajı hamsu özellikleri	45
Çizelge 5. 2. Çalışmalarda kullanılan TAK'ların özellikleri	47
Çizelge 5. 3. Aktif karbonların yüzey ve gözenek özellikleri.....	50
Çizelge 5. 4. EDS Görüntülemelerine ait ölçüm sonuçları	57
Çizelge 5. 5. Deneyisel çalışma sistematığı	72
Çizelge 6. 1. WOS PL 1000 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Freundlich izoterm uygulaması.....	86
Çizelge 6. 2. Aquasorb MP 23 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Freundlich izoterm uygulaması.....	86
Çizelge 6. 3. Aquasorb LP 39 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Freundlich izoterm uygulaması.....	86
Çizelge 6. 4. WOS PL 1000 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Freundlich izoterm uygulaması.....	87
Çizelge 6. 5. Aquasorb MP 23 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Freundlich izoterm uygulaması.....	88
Çizelge 6. 6. Aquasorb LP 39 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Freundlich izoterm uygulaması.....	88
Çizelge 6. 7. 2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Freundlich izoterm katsayıları.....	89
Çizelge 6. 8. 2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Freundlich izoterm katsayıları.....	90
Çizelge 6. 9. WOS PL 1000 toz aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Langmuir izoterm uygulaması.....	93

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6. 10. Aquasorb MP 23 toz aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Langmuir izoterm uygulaması	93
Çizelge 6. 11. Aquasorb LP 39 toz aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Langmuir izoterm uygulaması	93
Çizelge 6. 12. WOS PL 1000 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Langmuir izoterm uygulaması	94
Çizelge 6. 13. Aquasorb MP 23 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Langmuir izoterm uygulaması	95
Çizelge 6. 14. Aquasorb LP 39 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Langmuir izoterm uygulaması	95
Çizelge 6. 15. GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Langmuir izoterm katsayıları.....	96
Çizelge 6. 16. WOS PL 1000 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Temkin izoterm uygulaması	97
Çizelge 6. 17. Aquasorb MP 23 toz aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Temkin izoterm uygulaması	97
Çizelge 6. 18. Aquasorb LP 39 toz aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Temkin izoterm uygulaması	97
Çizelge 6. 19. 2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Temkin izoterm katsayıları	98
Çizelge 6. 20. WOS PL 1000 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Temkin izoterm uygulaması	99
Çizelge 6. 21. Aquasorb MP 23 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Temkin izoterm uygulaması	99
Çizelge 6. 22. Aquasorb LP 39 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Temkin izoterm uygulaması	99
Çizelge 6. 23. GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Temkin izoterm katsayıları	100
Çizelge 6. 24. WOS PL 1000 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm uygulaması.....	101
Çizelge 6. 25. Aquasorb MP 23 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm uygulaması.....	101

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6. 26. Aquasorb LP 39 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm uygulaması.....	101
Çizelge 6. 27. 2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Dubinin Raduskevih izoterm katsayıları.....	102
Çizelge 6. 28. WOS PL 1000 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm uygulaması.....	103
Çizelge 6. 29. Aquasorb MP 23 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm uygulaması.....	103
Çizelge 6. 30. Aquasorb LP 39 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm uygulaması.....	103
Çizelge 6. 31. GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Dubinin Raduskevih izoterm katsayıları.....	104
Çizelge 6. 32. 2-MIB adsorpsiyonuna ait kinetik model katsayıları.....	105
Çizelge 6. 33. GSM adsorpsiyonuna ait kinetik model katsayıları.....	106
Çizelge 6. 34. Aktif karbon numunelerinin gözenek ve adsorpsiyon özellikleri.....	109

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2. 1. GSM ve 2-MIB Kimyasal Yapısı	7
Şekil 2. 2. GSM ve 2-MIB üreten bazı aktinomiset türleri: <i>Streptomyces albidoflavus</i> , <i>Streptomyces antibioticus</i> , <i>Streptomyces griseus</i> ve <i>Streptomyces lavendulae</i> (soldan sağa doğru).....	11
Şekil 4. 1. Aktif karbonda bulunan gözeneklerin yapısı	31
Şekil 4. 2. TAK boyutlarına göre giderdikleri maddeler	34
Şekil 4. 3. Grafit kristallerinin yapısı	35
Şekil 5. 1. Kurtboğazı Barajı Numune Alma Noktası	44
Şekil 5. 2. Numune Alma Çalışmaları	44
Şekil 5. 3. Seki derinliği, sıcaklık gibi parametrelerin anlık ölçümü.....	45
Şekil 5. 4. WOS PL 1000 aktif karbonuna ait gaz adsorpsiyon eğrisi.....	48
Şekil 5. 5. Aquasorb MP 23 aktif karbonuna ait gaz adsorpsiyon eğrisi	49
Şekil 5. 6. Aquasorb LP 39 aktif karbonuna ait gaz adsorpsiyon eğrisi	49
Şekil 5. 7. HK gözenek boyut dağılımı.....	52
Şekil 5. 8. BJH gözenek boyut dağılımı.....	53
Şekil 5. 9. NLDFT gözenek boyut dağılımı.....	54
Şekil 5. 10. WOS PL 1000 aktif karbonuna ait SEM görüntüsü	55
Şekil 5. 11. Aquasorb MP 23 aktif karbonuna ait SEM görüntüsü.....	56
Şekil 5. 12. Aquasorb LP 39 aktif karbonuna ait SEM görüntüsü.....	56
Şekil 5. 13. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait FTIR görüntüleme sonuçları	58
Şekil 5. 14. 2-MIB ve GSM Standartları	61
Şekil 5. 15. Ekstraksiyon çalışmaları.....	62
Şekil 5. 16. GC-MS ölçüm cihazı	63

Şekil	Sayfa
Şekil 5. 17. GC-MS ölçüm cihazı ekranı.....	63
Şekil 5. 18. İnkübatör Çalkalayıcı.....	71
Şekil 5. 19. Çalkalama işlemi sonrası numuneler	71
Şekil 6. 1. 2-MIB gideriminde WOS PL 1000 aktif karbonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi.....	73
Şekil 6. 2. 2-MIB gideriminde Aquasorb MP 23 toz aktif karbonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi.....	74
Şekil 6. 3. 2-MIB gideriminde Aquasorb LP 39 aktif karbonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi.....	74
Şekil 6. 4. GSM gideriminde WOS PL 1000 aktif karbonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi.....	75
Şekil 6. 5. GSM gideriminde Aquasorb MP 23 aktif karbonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi.....	76
Şekil 6. 6. GSM gideriminde Aquasorb LP 39 aktif karbonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi.....	76
Şekil 6. 7. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larının konsantrasyonlarına bağlı olarak 2-MIB'nin adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimindeki değişimi	78
Şekil 6. 8. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larının konsantrasyonlarına bağlı olarak 2-MIB'nin adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimindeki değişimi	78
Şekil 6. 9. 10 mg/L WOS PL 1000 konsantrasyonunda farklı 2-MIB konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	79
Şekil 6. 10. 10 mg/L Aquasorb MP 23 konsantrasyonunda farklı 2-MIB konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	80
Şekil 6. 11. 10 mg/L Aquasorb LP 39 konsantrasyonunda farklı 2-MIB konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	80
Şekil 6. 12. 10 mg/L WOS PL 1000 konsantrasyonunda farklı GSM konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	81
Şekil 6. 13. 10 mg/L Aquasorb MP 23 konsantrasyonunda farklı GSM konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	81

Şekil	Sayfa
Şekil 6. 14. 10 mg/L Aquasorb LP 39 konsantrasyonunda farklı GSM konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	82
Şekil 6. 15. Farklı 2-MIB konsantrasyonlarının WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 adsorbentlerinde adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimindeki değişim.....	82
Şekil 6. 16. Farklı GSM konsantrasyonlarının WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 adsorbentlerinde adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimindeki değişim.....	83
Şekil 6. 17. Farklı TAK'ların birim başına adsorplanan ng cinsinden 2-MIB miktarının, çözeltideki ng cinsinden 2-MIB miktarına bağlı değişimini gösteren adsorpsiyon eğrileri.....	84
Şekil 6. 18. Farklı TAK'ların birim başına adsorplanan ng cinsinden GSM miktarının, çözeltideki ng cinsinden GSM miktarına bağlı değişimini gösteren adsorpsiyon eğrileri.....	85
Şekil 6. 19. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'ları ile 2-MIB adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi.....	87
Şekil 6. 20. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'ları ile 2-MIB adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi.....	89
Şekil 6. 21. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK ile 2-MIB adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi	94
Şekil 6. 22. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK ile GSM adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi	96
Şekil 6. 23. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 toz aktif karbonu ile 2-MIB adsorpsiyonu için Temkin izoterm eğrisi.....	98
Şekil 6. 24. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 toz aktif karbonu ile GSM adsorpsiyonu için Temkin izoterm eğrisi	100
Şekil 6. 25. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'ları ile 2-MIB adsorpsiyonu için Dubinin Radushkevich izoterm eğrisi	102
Şekil 6. 26. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'ları ile GSM adsorpsiyonu için Dubinin Radushkevich izoterm eğrisi	104
Şekil 6. 27. 5 mg/L TAK dozajının 2-MIB adsorpsiyonu kinetik grafikleri	106
Şekil 6.28. 5 mg/L TAK dozajının 2-MIB adsorpsiyonu kinetik grafikleri	107
Şekil 6.29. 2-MIB adsorpsiyonu ile BET yüzey alanları arasındaki ilişki.....	110

Şekil	Sayfa
Şekil 6. 30. GSM adsorpsiyonu ile BET yüzey alanları arasındaki ilişki.....	110
Şekil 6. 31. 2-MIB adsorplama kapasitesi ile mikropor gözenek hacimleri ile arasındaki ilişki	112
Şekil 6. 32. GSM adsorplama kapasitesi ile mikropor gözenek hacimleri ile arasındaki ilişki	112
Şekil 6. 33. 2-MIB adsorpsiyon kapasitesi ile toplam gözenek hacimleri arasındaki ilişki.....	113
Şekil 6. 34. GSM adsorpsiyon kapasitesi ile toplam gözenek hacimleri arasındaki ilişki.....	113
Şekil 6. 35. 2-MIB adsorpsiyon miktarı ile mezopor gözenek hacmi	114
Şekil 6. 36. GSM adsorpsiyon miktarı ile mezopor gözenek hacmi.....	114

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
atm	Atmosfer basıncı
Å	Ångström santimetrenin yüz milyonda biri
cm³/g	santimetreküp/gram
dk	Dakika
g/cm³	Gram/santimetreküp
g/m³	Gram/metreküplitre
g/mL	Gram/mililitre
g/mol	Gram/mol
gpm/ft²	feetkare başına dakika başına galon
J/mol.K	Joule/molxkelvin
K	Kelvin derece
kJ	kilojoule
km	kilometre
L/g	litre/gram
L/mg	litre/miligram
L/mmol	litre/milimol
m	Metre
m³/ay	Metreküp/ay
m³/gün	metreküp/gün
m³/saat	metreküp/saat

Simgeler	Açıklamalar
$m^3/yıl$	metreküp/yıl
mg/g	1 gram başına denk gelen mg türünden madde miktarı
mg^2/J^2	miligramkare/joulekare
mg/L	Miligram/litre
mL	Mililitre
$mol/L/sn$	saniye başına mol/litre
mS/m	miliSiemens/metre
$\mu g/L$	Mikrogram/litre
μm	Mikrometre
ng/L	Nanogram/litre
nm	Nanometre
$Pa.m^3/mol$	Paskalxmetreküp/mol
Pa	Paskal
ppm	Milyon başına parça
r	Yarıçap
rpm	Saniye
sn	Saniye
TON	Threshold koku değeri (Threshold Odor Number)
$W/cm^2.s$	Watt/santimetrekarexsaniye
$^{\circ}C$	Santigrat derece

Kısaltmalar**Açıklamalar**

AWWA	Amerikan Su İşleri Birliği (American Water Works Association)
BET	Brunauer-Emmett-Teller teorisi yüzey ölçüm analizi
BJH	Barrett, Joyner ve Halenda
ÇOK	Çözülmüş organik karbon
DA	Dubinın Astakhov
DFT	Density Functional Theory
DOC	Dissolved organic carbon
DR	Dubinın Radushkevich
DYÜ	Dezenfeksiyon yan ürünleri
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared
GAK	Granül aktif karbon
GCMS	Gaz Kromatografi Kütle Spektrofotometrisi
GSM	Geosmin
HK	Horvath-Kawazoe
IUPAC	Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği adlandırma sistemi (International Union of Pure and Applied Chemistry)
MWW	Minneapolis su işleri (Minneapolis water works)
NLDFT	Non-Local Density Functional Theory
NSS	Normalize standart sapma
SEM	Scanning Electrone Mikroskobi
TAK	Toz aktif karbon
TOK	Toplam organik karbon
TS	Türk Standartları
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (United States Environmental Protection Agency)
UV	Ultraviyole
WHO	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
2-MIB	2-metil izoborneol

1. GİRİŞ

Artan nüfusla birlikte yeterli miktarda sağlıklı, güvenli ve temiz içme suyu sağlanması su idarelerinin en önemli görevlerinden biridir. Arıtma ihtiyacı olmaksızın sağlıklı ve kaliteli suya erişim her yerleşim biriminde mümkün değildir ve çok az su kaynağı doğrudan tüketilebilir niteliktedir. Ayrıca, nüfus artışı ve ulaşılabilir tatlı su kaynaklarının azalmasıyla birlikte, yeterli miktarda güvenli ve temiz içme suyu sağlanması gün geçtikçe daha da zorlaşmaktadır.

Tüketiciler suyun sağlıklı olmasından ziyade genellikle estetik parametrelerine göre kalitesini değerlendirmektedir. Tüketiciler özellikle tat ve koku varlığında suyun içmek için güvenli olmadığı kanaatine varmakta ve bu durum su idarelerinde artan tüketici şikâyetlerine neden olmaktadır.

İçme suyunun tüketime uygunluk ve güvenliği birçok tüketici tarafından tat ve koku ile ilişkilendirilmektedir. Bu nedenle çoğu sanayileşmiş ve gelişmiş ülkede içme suyu, arıtma tesisleri, sağlıklı ve güvenli suyu temin edebilmek için yenilikçi ve uygun maliyetli teknolojilere ihtiyaç duymaktadır. Baraj, göl veya gölet gibi yerüstü su biriktirme yapısı olan yerlerde özellikle sıcak havalarda içme sularında tat ve koku ile ilgili şikâyetler artmaktadır (McGuire, 1995).

Yerüstü su kaynaklarında karşılaşılan toprak ve küf kokusunun genel olarak GSM ve 2-MIB varlığıyla ilişkili olduğu kabul edilmektedir (Mallevialle ve Suffet 1987; Jensen ve diğerleri 1994; Bruchet 1999). Bu kimyasal yan ürünler genellikle göllerde ve rezervuarlarda yaygın olarak bulunan mavi-yeşil alglerin çoğalmasından kaynaklanmaktadır (Watson, Ridal, Zaitlin ve Lo 2003; Schrader ve Dennis 2005; Uwins, Teasdale ve Stratton 2007).

İçme sularında tat ve koku problemlerine neden olan 2-MIB ve GSM suda çözünmüş halde bulunduklarından konvansiyonel arıtma metotları ile giderilmesi pek mümkün olmamaktadır. Sudaki 2-MIB ve GSM'yi gidermek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler gibi farklı arıtma teknikleri kullanılmaktadır. 2-MIB ve GSM'nin sudan uzaklaştırılması için hızlı ve yavaş karıştırma, çöktürme, filtrasyon, adsorpsiyon, ters

osmoz, membran biyoreaktör, nanofiltrasyon, ozonlama ve elektrodiyaliz gibi üniteler kullanılmaktadır.

2-MIB ve GSM'nin adsorpsiyon ile giderimi konusunda pek çok çalışma yapılmıştır. Tat ve koku gideriminde aktif karbonlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Granüler aktif karbon (GAK) ve toz aktif karbon (TAK) olmak üzere iki farklı tipte aktif karbon bulunmaktadır. GAK uygulamaları daha çok sürekli olarak tat ve koku problemleri olması durumunda tercih edilirken TAK ise kısa süreli sorunlar yaşanması durumunda tercih edilmektedir.

Su kaynaklarının ve TAK'ın özelliklerindeki farklılıklar sebebiyle 2-MIB ve GSM'in TAK ile giderilmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada da Kurtboğazı Barajı sularında 2-MIB ve GSM'in 3 farklı TAK ile arıtılabilirliği araştırılacaktır ve bu baraj gölü hamsuları ile günümüze kadar bu konuda pek çalışma yapılmamıştır.

2-MIB ve GSM'in üç farklı TAK ile arıtılabilirliğinin incelenmesinin amaçlandığı bu çalışmada adsorbent miktarı 5, 10, 20, 40 mg/L ve adsorplanacak madde miktarı 25, 50, 100, 125 ve 250 ng/L'dir. Adsorpsiyon verimini etkileyen işletme parametreleri de çalışmada detaylıca araştırılmıştır.

2. TAT VE KOKU PROBLEMLERİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

İçme suyu standartlarını aşan parametrelerin olması halinde suların arıtılması gerekmektedir. Suyun sadece sağlık açısından uygun olması değil aynı zamanda estetik açıdan da uygun olması gerekmektedir. Özellikle renk, bulanıklık, tat ve koku sorunu estetik açıdan önemli parametrelerdir (Suffet, Corado, Chou, McGuire ve Butterworth, 1996).

İçme suyunun kalitesini gösteren fiziki parametrelerden olan tat ve koku “estetik” açıdan önemlidir. Bu parametrelerin standart değerleri sağlamaması durumunda tüketiciler için suyun güvenli olmadığı yanılgısına yol açmaktadır.

İçme ve kullanma sularında tat ve koku sorunları, dünya çapında bir sorun olup bu kirleticilerin giderimi oldukça maliyetlidir (Khiari ve diğerleri, 2007).

Amerika Birleşik Devletleri ve Kanada'da 800'den fazla kamu hizmeti kuruluşunun yakın zamanda yaptıkları bir araştırmada, kamu hizmetlerinin toplam bütçelerinin % 4,5 ile % 9,2'sini tat ve koku kontrolüne harcadıkları belirlenmiştir (Bitton, 2014; Khiari ve diğerleri, 2007 ve Suffet ve diğerleri, 1996).

Avusturalya İstatistik Bürosu tarafından 2007'de musluk suyu kalitesi memnuniyeti anketi yapılmıştır. Ankete katılım sağlayan Avustralya'lıların % 80'i içme suyunun kalitesinden memnun olmadığını belirtmiştir. Yine sonuçlara göre en fazla sorun Güney Avustralya'da görülmekte olup, bu bölgede ankete katılanların % 25,8'i musluk suyu tüketmediklerini bildirmişlerdir (McDowall, 2008). İçme suyundan memnun olmadığını ifade eden Avustralya'lıların % 51,7'si memnuniyetsizliklerinin nedeni olarak tat ve kokuyu göstermektedir.

Ankete katılanların % 63,7'si Güney Avustralya bölgesinde oturmaktadır. Güney Avusturalya'lıların sadece % 80,8'i ana içme suyu kaynağı olarak şebeke suyu içtiklerini beyan etmiştir. Bu da ulusal bazda en yüksek tüketim ile karşılaştırıldığında, genel nüfusun % 8,3'ünün tek içme suyu kaynağı olarak şişelenmiş su tükettiklerini göstermiştir. İçme suyundan memnun olmadığını ifade eden Avustralya'lıların % 51,7'si endişelerinin nedeni olarak tat ve kokuyu göstermiştir (McDowall, 2008).

Çiner (2017) tarafından Niğde ilinde su kaynakları, memnuniyet ve kayıp kaçak oranları hakkında bir anket çalışması yapılmıştır. Anketin sonuçlarına göre; ankete katılan abonelerin % 71,3'ü musluktan akan suyun kalitesinden memnun olmadığını ve %46,3'ü kullanma suyu kaynağı olarak şişe suyunu (damacana) tercih ettiğini belirtmiştir. Bu durumun içme ve kullanma suyunun sağlık açısından uygun olmasına rağmen estetik açıdan su kalitesinin damak tadına hitap etmediğini göstermektedir.

Suffet ve diğerleri (1996) yaptıkları çalışmada, tat ve koku sorunlarıyla ilgili Kuzey Amerika su hizmetlerinin yaptıkları anketin, ankete katılan kamu hizmetlerinin %43'ünün bir haftadan uzun süren bir tat ve koku problemi olayı yaşadığını ortaya çıkardığını belirtmişlerdir. Bu anket sonucunda tüketiciler topraksı, klorlu, çimenli, bataklık, septik, sülfür, balıklı, tıbbi ve kimyasal dahil olmak üzere çok çeşitli tat ve koku özellikleri rapor etmişlerdir.

2.1. İçme Sularında Tat ve Koku Kaynakları

İçme sularında tat ve koku problemleri özellikle; hamsu kaynağı olan içme suyu rezervuarları, arıtma tesisleri veya şehir içi dağıtım şebekesi olmak üzere üç kritik noktada oluşmaktadır.

Khiari ve diğerleri (2002) tarafından AWWA Araştırma Vakfı (AWWA Research Foundation) için yürütülen kapsamlı bir çalışma sonucunda içme suyunda tat ve koku problemleri ile ilgili rehber niteliği taşıyan bir rapor hazırlamış ve tat ve koku problemlerine sebep olan ve aşağıda sıralanan temel etmenler tespit edilmiştir:

- Biyolojik aktivite,
- Dezenfektan kullanımı (koagülasyon ve flokülasyon işlemleri ile birlikte uygulanan düşük veya yüksek düzeyde ön ve son ozonlama) ile kullanılan dezenfektanın miktar ve türü (klor veya kloraminler gibi),
- İçme suyu dağıtım şebekesi koşulları ve işletimi (dağıtım şebekesi malzemelerinden (boru, vana vb.) salım),
- Hamsu kaynaklarının veya arıtılmış suların karıştırılmasından kaynaklı sorunlar (örneğin farklı orijin ve kalitedeki arıtılmış sular veya klorlanmış ve kloraminlenmiş sular) ve

- Hidrolik bekleme (alıkonma) süresi (su yaşı).

Hamsu kaynaklarında karşılaşılan kirleticilerin büyük çoğunluğu su arıtma tesislerinde uygulanan koagülasyon, adsorpsiyon, filtrasyon veya oksidasyon prosesleriyle yapısal olarak değiştirilmekte ve/veya giderilmektedir. Bu proseslerden tat ve kokuya sebep olan kirleticilerin giderimini sağlayan veya yardımcı olan en önemli arıtma kademeleri klorlama ve ozonlama gibi oksidasyon işlemleridir. Bu işlemler sonucunda, aynı zamanda hem tat ve koku problemlerine sebep olan hem de kanserojen oldukları bilinen bir kısım dezenfeksiyon yan ürünleri de oluşmaktadır.

Tüketiciler arıtılmış sulardaki tat ve kokunun sebebini genellikle dezenfeksiyon ve kullanılan klorlu bileşikler olduğunu düşünmektedir. Klor, brom ve iyot için birçok çalışma yapılmış ve koku eşik seviyeleri tespit edilmiştir. Bu çalışmalarda pH'ın klor koku eşik seviyesini etkilediği sonucuna varılmıştır. Bakiye klor koku eşik seviyesine pH 5 için 0,075 mg/L'de, pH 7 için 0,156 mg/L'de ve pH 9'da 0,450 mg/L'de ulaşmaktadır (Öztürk ve Fakıoğlu, 2017).

AWWA 1989 yılında Amerika'da bulunan 300 adet su arıtma tesisinde tat ve koku sebeplerinin belirlenmesi amacıyla çalışma yapmıştır. Bu çalışmada, tesislerin % 65'inde tat ve koku problemlerinin asıl sebebinin su dağıtım sistemi olduğu belirtilmiştir. Arıtma tesisinde arıtıldıktan sonra şebekeye verilen suyun, şebeke sistemi içerisinde zamana bağlı değişimi hakkında fazla bilgi yoktur (Öztürk ve Fakıoğlu, 2017). Ancak özellikle dağıtım şebekelerinin zamana bağlı olarak yıpranması ile birlikte son yıllarda şebeke kaynaklı şikayetler daha fazla görülmeye başlamıştır.

Burlingame ve Anselme (1995)'nin yaptıkları araştırma, şebeke sistemlerindeki tat ve koku sorunu ile ilgili şimdiye dek en kapsamlı çalışmadır. Su şebeke sistemlerinin fazlasıyla karışık olmasından dolayı, su kalitesinin şebekedeki değişimini araştırmak oldukça zordur. Bunun net olarak anlaşılabilmesi için merkezi bir veri tabanında şebeke kaynaklı tat ve kokuya bağlı şikayetler raporlanmalı/bildirilmeli, kaydedilmeli ve çıktıları değerlendirilmelidir. Su arıtma tesislerinde acil durumlarda hemen müdahale edilmesi gerektiğinden, tesise problemin kaynağını anlamaları için yeterince süre tanınmamaktadır. Bu tür sorunların çözülebilmesi için hem fazla yatırım hem de süre gerekmektedir. Gerek laboratuvar çalışmaları gerekse yaşanan olaylar, bu problemlerin şebekeye dışarıdan bulaşan

veya bu kimyasalların dezenfektanla reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerden kaynaklandığını göstermiştir. Uygun koşullar oluştuğunda; su ile teması olan her tür malzemenin suyun tadını değiştirebilme etkisi olabilmektedir. (Öztürk ve Fakıoğlu, 2017). Bu çalışma da son yıllarda eskiyen şebeke ve iç tesisatlar nedeni ile yaşanmakta olan su kalitesi şikayetlerini, tat, koku ve renk temelli problemlerin sebebini doğrular niteliktedir.

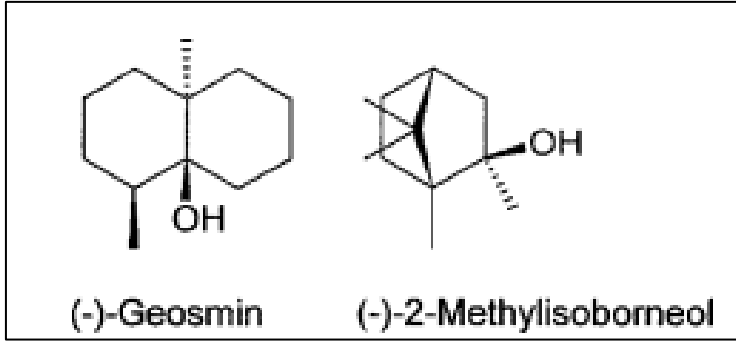
Tüketici şikayetleri arasında en çok rastlananlardan bir diğeri de sulardaki klor kokusu ve klorlamaya bağlı şikayetlerdir. Farklı kaynaklardan gelen ve kaliteleri birbirinden tamamen farklı olan sular karıştırıldığında, önce kokudaki farkların daha sonra tattaki farkların ortaya çıktığı ve aynı zamanda klorlu sulardaki koku farklılıklarının klorsuz sulara göre daha önce açığa çıktığı belirlenmiştir. Sıcaklık da koku üzerinde etkili olup, 45°C’de koku 25°C’den fazla olmaktadır. Aynı zamanda laboratuvar çalışmalarında hemen hazırlandığı anda test edilen örneklerle, şebekeden alınan karışımların arasında büyük bir farklılık bulunmamıştır (Öztürk ve Fakıoğlu, 2017).

Farklı su kaynaklarından gelen suların karıştırılarak arıtıma tabii tutuldukları tesislerde ise su sıcaklıklarının ve kimyasal içeriklerinin farklı olmasından dolayı, arıtılan su miktarlarının oranları her değiştiğinde arıtma sonucunda çıkan su kalitelerinde de farklılıklar görülebilmekte ve bu da tüketici şikayetlerine neden olabilmektedir.

2.2. Alg Kaynaklı Tat ve Koku

Tat ve koku bozukluklarına neden olan ve rezervuar kaynaklı biyolojik aktivite sonucu ortaya çıkan bileşiklerin başlıca olanları Geosmin (GSM) ve 2-metilzoborneoldür (2-MIB). GSM ve 2-MIB, her biri (+) ve (-) enantiyomerleri bulunan üçüncül alkollerdir.

Koku salgınlarına, (+) moleküllerinden yaklaşık 10 kat daha güçlü olan ve doğal olarak oluşan (-) enantiyomerlerin (Şekil 2. 1) biyolojik üretiminin neden olduğu belirlenmiştir (Watson, Charlton, Rao ve Howell, 2007).



Şekil 2.1. GSM ve 2-MIB Kimyasal Yapısı

GSM ve 2-MIB ile ilgili yapılan ilk izolasyon çalışmaları, bunların aktinomiset türlerinin kültürlerinden üretildiğini göstermiştir. Tat ve koku kaynakları ile ilgili çalışmalar 1970 yılına kadar aktinomisetlere yoğunlaşırken 1970'den sonra mavi-yeşil alglere (siyanobakteriler) doğru kaymıştır (Faust ve diğerleri, 1998).

Nitekim 2-MIB'nin bir monoterpen ve GSM'nin düzensiz bir seskiterpen olduğu sonucu, Bentley ve Meganathan (1981) tarafından *Streptomyces* ile yapılan erken etiketleme deneylerine dayanmaktadır.

Yüzeysel su kaynakları olan baraj ve göl gibi su depolama alanı olan rezervuarlarda toplanan sularda, sık sık, özellikle alg ve aktinomiset kaynaklı tat ve koku problemleri yaşanması görülmektedir. Bunların yanında protozoa, mantar gibi diğer sucul mikrobiyotanın da oluşturduğu metabolitlerinin tat ve kokuda problemlere yol açtığı bilinmektedir. Bu tür sucul mikrobiyotadan kaynaklı metabolitlerin sebep olduğu tat ve koku; balıksı, küfsü, toprak, odun, gübre veya sardunya kokusu şeklinde tanımlanmaktadır. Eskiden tat ve koku kaynaklarının belirlenmesi hakkında yapılan incelemelerde sadece mikrobiyal kaynaklar irdelenmişken, sonraları tat ve kokuya neden olabilen farklı maddeleri tespit etme konusunda da incelemeler yürütülmeye başlanmıştır (Faust ve diğerleri, 1998).

Rezervuarlarda rastlanan bu duruma son yıllarda deniz kıyıları ve nehirlerde de rastlanabilmektedir. Bunun en büyük nedeni su kaynakları üzerindeki kirlilik, özellikle azot ve fosfor baskısının artması ile birlikte sudaki canlı dengesinin bozulmasıyla sucul mikroorganizmaların miktarındaki ani yükselişlerdir.

Mavi-yeşil algler ve aktinomisetler tarafından üretilen bileşiklerin suda bulunmasından dolayı bir insanın fark edebileceği kokunun eşik konsantrasyon seviyesi genellikle 0,004-0,20 µg/L civarındadır (Suarez ve diğerleri, 2008). Ancak bu istenmeyen tat ve kokuya neden olan bileşiklerin yasal mevzuatta sınırlandırılması oldukça kısıtlı kalmıştır.

Japonya, GSM ve 2-MIB'yi kendi içme suyu standartlarında kalite parametreleri arasında listeleyen ilk ülke olmuştur. Japonya'yı daha sonra Çin, Amerika Birleşik Devletleri, Avustralya ve Yeni Zelanda da ulusal standartlarında 2-MIB ve GSM için 10 ng/L'yi sınır olarak benimsemiştir (Jefferson, Laine, Parsons, Stephenson ve Judd, 2000).

Amerika Birleşik Devletleri kanunları ve Çevre Koruma Ajansı (USEPA)'nın hazırlamış olduğu standartlarda, içme suyunda bulunan GSM ve 2-MIB için maksimum müsaade edilen sınır değer belirlenmemesine rağmen, bu maddelerin toplam koku sayısı sınırının 3 TON'u (threshold odor number: eşik koku numarası) aşmaması olarak alınmıştır.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) koku parametresi için bir limit önermezken, koku kriterini "kullanıcı için kabul edilebilir kokuda olması" şeklinde belirtmiştir. Buna sebep olarak şebekede GSM ve 2-MIB'in olası kaynağı olabilecek canlı türlerinin (siyanobakteriler ve bunların dışında kalan diğer algler, aktinomisetler ve küfler) su dağıtım sisteminde veya arıtma sisteminde çok az miktarda ve koku ve tat bozukluklarına sebep olamayacak kadar yetersiz olmaları belirtilmiştir. Ancak tüm bunların yanı sıra WHO, güvenli içme suyu kaynaklarında siyanotoksin seviyesini 1 µg/L ile sınırlandırmıştır.

Ayrıca, literatürde GSM ve 2-MIB'nin tüketilmesi durumunda insan sağlığı açısından sorun oluşturduğuna dair bulgu bulunmamaktadır ve bu yönde yasal herhangi bir sınır düzenlemesi yapılmamıştır. İçme suyunda düşük seviyelerde bulunduğundan tat ve kokuya sebep olan maddeler sağlık üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı halde, tüketiciler GSM ve 2-MIB'e maruz kalmaya karşı çok duyarlıdır.

Aynı zamanda tat ve koku problemlerine neden olan siyanobakterilerin genellikle metabolit olarak siyanotoksin de ürettiklerinden dolayı sudaki miktarlarının kontrol altında tutulması ve kaynakların bunlara karşı korunması gerekmektedir.

Türkiye’de de bu parametreler için bir kılavuz değer bulunmamakta ve TS 266 sayılı Sular - İnsanî Tüketim Amaçlı Sular Standardı ve İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik’te yalnızca “Tüketicilerce kabul edilebilir ve herhangi bir anormal değişim yok” ifadesi yer almaktadır.

GSM ve 2-MIB tüm dünyada tat ve koku problemlerine neden olmaktadır (Japonya'daki Kasumigaura Gölü, ABD'de Lake Mathews, Kanada'da Maritoba Gölü ve Çin'de East Lake gibi). Hatta Kasumigaura Gölü'nde 2-MIB konsantrasyonu 560 ng/L'ye ve GSM konsantrasyonu 90 ng/L'ye kadar ulaştığı belirtilmektedir (Izaguirre ve diğerleri, 1982).

2.2.1. 2-metil izoborneol (2-MIB) ve geosmin (GSM)

2-Metilizoborneol (2-MIB), evrensel monoterpen öncüsü geranil pirofosfattan türetilen düzensiz bir monoterpen, bir üçüncül alkoldür. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimyacılar Birliği (IUPAC) gösterimi (1R-ekzo)-1,2,7,7,-tetrametil-ekzo-bisiklo-[2.2.1]-heptan-2-ol; 2-ekzo-hidroksi-2-metilbornan şeklindedir. 2-MIB ilk olarak 1960'ların sonlarında aktinomisetlerden izole edilmiştir.

2-MIB dünya çapında içme suyunda biyolojik olarak neden olunan tat ve koku salgınlığının çoğunu oluşturmakta olup çoğu insanın kolayca koklayabileceği farklı bir topraksı küf kokusuna sahiptir. 2-MIB'nin koku algılama eşiği, suda litre başına 0,002 ile 0,02 mg/L arasında değişen çok düşük bir seviyeye sahiptir.

Üçüncül bir alkol olan geosminin IUPAC tarafından adlandırması (4S,8aR)-4,8a-dimetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octa hidronaphthlene-4a-ol, moleküler formülü $C_{12}H_{22}O$ olup kaynama noktası 270°C ve molekül ağırlığı 182,31 g/mol'dür.

İlk olarak 1965'te izole edilmiş olup, adını Yunan 'ge' "toprak" ve "osmin" "koku" anlamına gelen kelimelerin birleşiminden almıştır. GSM ve 2-MIB'e ait fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 2.1'de yer almaktadır (Pirbazari, Ravindran, Badriyha ve Craig, 1992; Young ve diğerleri, 1996).

2-MIB, *Actinomyces* sınıfındaki çeşitli mavi-yeşil algler (siyanobakteriler) ve filamentli bakteriler ve ayrıca bazı diğer prokaryotlar ve ökaryotlar tarafından üretilmektedir. 2-MIB

ürettiği gösterilen siyanobakterilerdeki ana cinsler arasında *Oscillatoria*, *Phormidium* ve *Planktothrix* bulunurken, *Actinomyces*'teki 2-MIB üreten ana cins *Streptomyces*'tir.

Çizelge 2.1. GSM ve 2-MIB kimyasal ve fiziksel özellikleri (Pirbazari ve diğerleri, 1992, Young ve diğerleri, 1996)

Özellik	2-metil izoborneol	Geosmin
Kimyasal Formül	C ₁₁ H ₁₂ O	C ₁₂ H ₂₂ O
Moleküler ağırlık (g/mol)	168,28	182,31
Kaynama Noktası (°C)	196,7	270
Çözünürlük (mg/L)	194,5	150
Yoğunluk (g/cm ³)	0,929	0,949
Koku Eşiği Konsantrasyonu (ng/L)	6,3	1,3
Fiziksel Form	Beyaz katı	Sarı yağlı
Henry Sabiti (Pa.m ³ /mol)	5,84	6,75
Buhar Basıncı (Pa)	6,76	5,56

Büyük çapta bir alg üretimi, yani alg patlaması söz konusu ise su kaynağında algler tarafından ortama oldukça güçlü küf veya toprak kokusu salınımı gerçekleşir. Daha sonra alg popülasyonunun çok fazla artmasından dolayı mikroorganizmaların ölümü ile birlikte hücre içinde biriken 2-MIB de serbest kalacaktır.

2-MIB ve GSM birlikte, ayrıca deniz ürünleri endüstrisinde ortaya çıkan kötü tatların da sorumlusudurlar. Bu kimyasal maddeler, yayın balığı ve kerevitteki "çamurlu" veya "kirli" aromaların başlıca nedenidir.

Siyanobakteriler, bazı durumlarda içme suyunda sorun olan kimyasal toksinleri de üretebilmektedir. 2-MIB ve GSM'nin insanlar için toksik olmadığı bildirilmesine rağmen yapılan bazı çalışmalarda bunların da farklı organizmalar için toksik etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir.

Yapılan bir çalışmada mutajenite için yaygın olarak kullanılan bir test olan "Ames testi", 2-MIB ve GSM'nin *Salmonella typhimurium* test suşlarında, mg/L seviyesindeki konsantrasyonlarda büyümeyi inhibe ettiği görülmüştür (Dionigi, Lawlor, McFarland ve Johnsen, 1993). Bu çalışmanın yazarları, 2-MIB ve GSM'in, diğer terpenler için bildirilene benzer bir antimikrobiyal aktivite gösterebildiğini ve erken dönemde gelişimlerini engellediklerini belirtmişlerdir.

Yapılan bir başka çalışmada *Salmonella*'ya karşı gösterilene benzer bir toksisite mekanizması ile deniz kestanelerine karşı da etkili oldukları belirtilmiştir (Nakajima ve diğerleri, 1996).

2.2.2. 2-MIB ve GSM kaynakları

Sularda topraksı küflü kokunun sebebi olan GSM molekülü ilk olarak Gerber ve Lechevalier'in aktinomiset kültürü çalışmalarında *Streptomyces* kültüründen ekstraksiyon, damıtma ve gaz-sıvı kromatografisi metodlarıyla izole edilerek keşfedilmiştir (Gerber 1969; Medsker ve diğerleri 1969).

İlerleyen yıllarda, 2-metilizoborneol olarak tanımlanmış olan ve küf kokusu veren başka bir bileşik üç aktinomisetten izole edilmiş olup bunlar *Streptomyces antibioticus*, *S. Praceox* ve *S. Griseus* kültürleridir.

Aktinomisetler filamentli bakteriler olup; hareket yetenekleri sayesinde göllerin hem su kotu hem sedimentlerinde ve ayrıca alg ve sucul bitkilerle uyum içinde akarsular ve nehirler gibi çeşitli yaşam alanlarında da bulunarak yaşamlarını sürdürmektedirler.

Birçok tat ve koku şikayetinin içme sularındaki ana kaynağı aktinomisetler olmaktadır. Çizelge 2.2 ve Şekil 2.2'de, GSM ve 2-MIB üreticisi türlere örnekler görülmektedir (Faust ve diğerleri, 1998).



Şekil 2.2. GSM ve 2-MIB üreten bazı aktinomisetler: soldan sağa doğru *Streptomyces albidoflavus*, *S. antibioticus*, *S. griseus* ve *S. lavendulae* (Faust ve diğerleri, 1998)

Çizelge 2. 2. GSM ve 2-MIB üreten aktinomisetler (Faust ve diğerleri, 1998)

GSM üreticileri	2-MIB üreticileri
<i>Actinomyces biwako</i>	<i>Actinomadura sp.</i>
<i>Microbispora rosea</i>	<i>Nocardiopsis (Actinomadura) dassonvillei</i>
<i>Nocardia sp.</i>	<i>Streptomyces antibioticus</i>
<i>Streptomyces antibioticus</i>	<i>S. griseus</i>
<i>S. fradiae</i>	<i>S. praecox</i>
<i>S. griseus</i>	<i>S. griseoluteus</i>
<i>S. odofier</i>	<i>S. lavendulae</i>
<i>S. alboniger</i>	<i>S. odofier</i>
<i>S. lavendulae</i>	<i>S. chibaensis</i>
<i>S. viridochromogenes</i>	<i>S. fragilis</i>
<i>S. griseoluteus</i>	<i>S. neyagawaensis</i>
<i>S. chibaensis</i>	<i>S. phaeofaciens</i>
<i>S. fragilis</i>	<i>S. prunicolor</i>
<i>S. griseoflavus</i>	<i>S. versipellis</i>
<i>S. neyagawaensis</i>	<i>S. werraensis</i>
<i>S. phaeofaciens</i>	
<i>S. prunicolor</i>	
<i>S. versipellis</i>	
<i>S. werraensis</i>	
<i>S. albidoflavus</i>	

Yıllar içerisinde izolasyon çalışmaları arttıkça sulardaki asıl tat ve kokunun sebebinin algler tarafından üretilen bileşikler olduğu sonucuna varılmıştır. Algler yüzeysel su kaynaklarında oldukça sık görülmekte olup, içme suyuna ait tat ve koku kalitesini önemli düzeyde belirlemektedir.

Bazı diatomlarla alglerin içme sularındaki tat ve koku sorunlarının başlıca sorun kaynağı olmasına rağmen, çalışmalara göre bir diğer sorun kaynağının desmidler gibi bazı algler de olduğu bilinmektedir. Palmer ve diğerleri (1980), yaptıkları çalışmalarla literatür araştırmaları neticesinde tat ve koku nedeni olduklarını belirlediği birçok alg ve özellikleri Çizelge 2. 3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Tat ve koku etmeni algler ve üretikleri tat ve kokunun özellikleri (Palmer ve diğerleri, 1980)

Koku Tanımı				
Alg Sınıfı	Orta Miktarlarda Alg	Büyük Miktarlarda Alg	Tat Tanımı	Dokunma Hissi
Cyanophyceae				
Anabaena	Çimensi, küflü, latin çiçeği	Çürük, septik, tıbbi	-	-
Anabaenopsis	-	Çimensi	-	-
Aphanizomenon	Çimensi, küflü, latin çiçeği	Çürük, septik, tıbbi	Tatlı	Kuru
Cylindrospermum	Çimensi	Septik	-	-
Gloetrichia	-	Çimensi	-	-
Gomphosphaeria	Çimensi	Çimensi	Tatlı	-
Microcystis veya Anacysts	Çimensi, küflü	Çürük, septik, tıbbi	Tatlı	-
Nostoc	Küflü	Çürük, septik, tıbbi	-	-
Oscillatoria	Çimensi	Küflü, baharat	-	-
Rivularia	Çimensi	Küflü	-	-
Chlorophyceae				
Actinastrum	-	Çimensi, küflü	-	-
Ankistrodesmus	-	Çimensi, küflü	-	-
Chara	Sarımsak, kokarca	Küflü, sarımsak	-	-
Chlamydomonas	Küflü, çimensi	Balık, septik, tıbbi	Tatlı	Aşırı tatlı, yağlı
Chlorella	-	Küflü	-	-
Cladophora	-	Septik	-	-
Closterium	-	Çimensi	-	-
Cosmarium	-	Çimensi	-	-
Dictyosphaerium	Çimensi, latin çiçeği	Balıksı	-	-
Eudorina	-	Balıksı	-	-
Gloeocystis	-	Çürük, tıbbi	-	-
Gonlum	-	Balıksı	-	-
Hydrodictyon	-	Çürük,septik	-	-
Nitella	Çimensi	Çimensi, çürük	Acı	-
Pandorina	-	Balıksı	-	-
Pediastrum	-	Çimensi	-	-
Scenedesmus	-	Çimensi	-	-
Spirogyra	-	Çimensi	-	-
Staurastrum	-	Çimensi	-	-
Tribonema	-	Balıksı	-	-
Ulothriz	-	Çimensi	-	-
Volvox	Balıksı	Balıksı	-	-
Diatoms				
Asterionella	Baharat, sardunya	Balıksı	-	-
Cyclotella	Çimensi, baharat, sardunya	Balıksı	-	-
Diatoma	-	Aromatik	-	-
Fragilaria	Çimensi, baharat, sardunya	Küflü	-	-
Melosira	Çimensi, baharat, sardunya	Küflü	-	Aşırı tatlı, yağlı

Çizelge 2.3. Tat ve koku etmeni algler ve üretikleri tat ve kokunun özellikleri (Palmer ve diğerleri, 1980) devamı

Alg Sınıfı	Koku Tanımı		Tat Tanımı	Dokunma Hissi
	Orta Miktarlarda Alg	Büyük Miktarlarda Alg		
<i>Meridion</i>	-	Baharat	-	-
<i>Pleurosigma</i>	-	Balıksı	-	-
<i>Stephanodiscus</i>	Çimensi, baharat, sardunya	Balıksı	-	Aşırı tatlı, yağlı
<i>Synedra</i>	Çimensi	Küflü, balıksı	-	Aşırı tatlı, yağlı
<i>Tabellaria</i>	Çimensi, baharat, sardunya	Balıksı	-	-
Chrysophyceae				
<i>Dinobryon</i>	Menekşe, balıksı	Balıksı	-	Aşırı tatlı, yağlı
<i>Mallomonas</i>	Menekşe	Balıksı	-	-
<i>Synura</i>	Salatalık, çürük, tıbbi, kavun	Balıksı	Acı	Kuru, metalik, aşırı tatlı, yağlı
<i>Uroglenopsis</i>	Salatalık	Balıksı	-	Aşırı tatlı, yağlı
Euglenophyceae				
<i>Euglena</i>	-	Balıksı	Tatlı	-

İç tesisatlarda belirli çevresel ortam şartları oluştuğunda aktinomisetler tarafından tipik topraksı ve küflü tatlar üretebilir ve su şebekelerde soruna yol açabilmektedir. Büyümeleri genellikle ortam sıcaklığına oldukça duyarlı olup, 7-8°C’de başlamaktadır. Ancak büyümenin hızlanması ortam sıcaklığı 20°C üzerine çıkmadan başlamamaktadır. 33-34°C civarında ise büyüme hızlı olarak devam etmekte olmasına rağmen, yavaş yavaş azalmaya başlamaktadır. 41°C ise kritik eşik olup, bu sıcaklıkta büyüme birdenbire durur.

Başka bir önemli etken olan besin kaynağı ise, boru çeperinde biriken organik maddeden çoğalan aktinomisetlerce sağlanabilmektedir. Şehiriçi şebeke hatlarındaki ölü noktalar, suyun değişmeden uzun süre kalması ve düzensiz deşarjlar nedeniyle, sorun oluşturan diğer bir faktördür (Faust ve diğerleri, 1998).

Siyanobakteriler, tatlı yüzey sularında yaygın olarak ortaya çıkan bir prokaryotik oksijenik fototroflar grubudur. Tuzlu ve acı sularda da ve aynı zamanda sıcak veya soğuk ortamlarda da gelişebilirler (Chorus ve diğerleri 1999).

Siyanobakteriler çok çeşitli silindrospermopsin ve mikrosistin gibi toksik bileşiklerle, ikincil metabolitler ve 2-MIB ve GSM gibi toksik olmayan çok çeşitli tat ve koku bileşiklerini üretmektedirler (Codd 1995; Jüttner 1995).

2.3. 2-MIB ve GSM Giderim Metotları

Su kaynaklarındaki tat ve kokunun en büyük etmeni, özellikle bunları üreten siyanobakterilerin yoğunluğunun ve ortaya çıkma sıklığının artmasıdır. İklim değişikliğine bağlı sıcaklık artışı ve tarımsal faaliyetlerle evsel atıkların sonucu olan ve büyümeyi destekleyen besi maddesi yükü gibi beşeri faaliyetler çoğalmalarını arttırmaktadır.

Birçok siyanobakteri türünün tat ve koku bileşikleriyle birlikte siyanotoksinlerin de üreticisi olduğu bilinmektedir. 2-MIB ve GSM, alg çoğalmaları sonrasında hücrelerden su ortamına salınabilmektedir (Zamyadi ve diğerleri 2015).

10 ng/L seviyesinin altında dahi suda çözünmüş halde bulunan 2-MIB ve GSM'in insanlarca algılanabildiği bilinmektedir (Hobson ve diğerleri 2010). Bundan dolayı dünya genelindeki koku kaynaklı şikayetlerinin başında bu bileşikler gelmektedir.

Minneapolis Su İşleri (MWW), yüzey suyu kaynakları olan Mississippi Nehri'nden temin edilen hamsudaki tat ve koku ile ilgili yıl boyunca sorunlarla karşılaşmaktadır (Sam 2012). Çok düşük konsantrasyonlarda (5 ng/L) bile suda hoş olmayan tat ve koku oluşturan organik bir bileşik olan GSM'nin mevsimsel varlığının bu sorunlara sebep olduğunu belirtmiştir.

Tat ve kokuya sebep olan bileşiklerin sudan uzaklaştırılması için farklı önlem ve yöntemler mevcuttur. Hedef bileşiğe bağlı olarak fiziksel, kimyasal veya biyolojik süreçler uygulanabilmektedir (Hargesheimer ve Watson, 1996; Wilkinson, 2012).

Konvansiyonel su arıtma tesislerinde, alg hücreleri giderilmektedir. Böylece, alg hücreleri içerisinde bulunan 2-MIB ve GSM bileşikleri de sudan uzaklaşmaktadır (Ashitani, Hishida ve Fujiwara 1988; Ando, Miwa, Kajino ve Tatsumi 1992). Bununla birlikte, hücre dışına sızmış olan 2-MIB ve GSM çözünmüş formdadır ve konvansiyonel arıtma üniteleri ile pek giderilemez (Bruce, Westerhoff ve Brawley-Chesworth 2002; Bruchet ve diğerleri 2004).

Toz aktif karbon veya granüler aktif karbon ile adsorpsiyon, ozonla oksidasyon ve biyofiltrasyon gibi prosesler bu kirleticilerin giderilmesinde etkilidir (Srinivasan ve Sorial, 2010).

2- MIB ve GSM moleküllerin kısmen yüksüz, suda çözünür, orta derecede hidrofobik ve oldukça uçucu organik moleküller olmaları arıtma proseslerinde giderimlerini etkilemektedir (Metz, Polhman, Vogt ve Summers 2006).

2.3.1. Konvansiyonel arıtma

Konvansiyonel arıtma genellikle koagülasyon, flokülasyon, filtrasyon ve dezenfeksiyon ünitelerinden oluşmaktadır. Bu ünitelerle özellikle partiküler forma dönüşmüş kirleticilerin sulardan uzaklaştırılması söz konusudur. Çözünmüş kirleticiler de ancak partiküler forma döştüröldükten sonra sudan uzaklaştırılabilmektedir.

Konvansiyonel arıtmada yavaş ve hızlı kum filtreleri olmak üzere iki ana kum filtre şekli mevcuttur. Yavaş kum filtrasyonu, ilk olarak 1804 yılında John Gibbs tarafından tasarlanmış ve İskoçya'nın Paisley kasabasının sularının arıtılması amacıyla kullanılmıştır (https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/ssf2.pdf). Yavaş kum filtrasyonu 2-MIB ve GSM gideriminde etkili olmasına rağmen geniş alanlara ihtiyaç duyulması ve en fazla 30 NTU gibi bulanıklık altında işletilme gereksinimi sebebiyle büyük ölçekli tesislerde pek tercih edilmemektedir.

2.3.2. Ozonlama

Ozon, içme suyu dezenfeksiyonunda ve 2-MIB ve GSM gibi siyanobakteriyel metabolitlerin ve organik bileşiklerin gideriminde kullanılabilen en yaygın yöntemlerden biridir (Koester 2011; Langlais, Recklow ve Brick 1991).

Yüksek voltajda uygulanan elektrik deşarjı vasıtasıyla oksijen moleküllerinin atomlarına ayrılması neticesinde meydana gelen reaksiyonlarla ($O_2 + e^- \rightarrow O^- + O_2 \rightarrow O_3$) oluşan gazı ozon (O_3) denilmekte olup, son derece kararsızdır. Kuvvetli bir oksitleyici özelliğı yanı sıra güçlü bir dezenfektandır (Koester 2011; Langlais ve diğlerleri 1991).

Arıtma prosesleri içinde 100 yıldan daha eski bir kullanım alanına sahip olan ozon, daha çok ön ozonlama şeklinde kullanılmakta olup dezenfeksiyon etkisinden çok oksidasyon etkisinden faydalanılmaktadır. Ozon oksidasyonunun içme suyu arıtımındaki başlıca

kullanım sebepleri tat ve koku giderimi, renk iyileştirmesi, H_2S ve uçucu organiklerin oksidasyonu ile dezenfeksiyon ve koagülasyon proseslerine yardımcı olmasıdır.

Ozon mavi alevle oda sıcaklığında yanma özelliğine sahip olup keskin bir kokusu vardır. 0,01-0,05 ppm ozon konsantrasyonları dahi kolayca hissedilebilir. Kapalı ortamlarda ozon gazı varlığı tehlikeli olup, havadaki konsantrasyon miktarı ağırlıkça % 20 civarına yani 240 g/m^3 civarına ulaştığında patlayıcı özellik göstermektedir. Ozonun yoğunluğu 0°C sıcaklık ve 1 atm basınç altında $2,154 \text{ g/mL}$ ve 20°C sıcaklık için sudaki doygunluk konsantrasyonu $12,07 \text{ mg/L}$ 'dir.

Ozon kimyasal açıdan oldukça kararsız olup, üretildiği andan itibaren oksijene ayrışmaya başlamasından dolayı kullanılacağı yerde üretilmektedir. Havadaki oksijen ya da saf oksijenin aralarında 0,3-3 mm mesafe bulunan iki dar seramik elektrot levhası arasında uygulanan yüksek voltaja maruz bırakılması ile ozon üretilmektedir.

Ozon tarafından 2-MIB ve GSM'in imha şekli olarak oldukça güçlü bir oksidan olan hidroksil ($\bullet\text{OH}$) radikali üzerinden ozon oksidasyon reaksiyon mekanizmasının ilerlediği belirlenmiştir (Bruce ve diğerleri, 2002 Bruchet ve diğerleri 2004).

Yapılan bir çalışmada, 2-MIB ve GSM'in yalnızca % 50'sinin, 33 mg/L ozon dozu ile giderilebildiğini tespit etmiştir (Lalezary-Craig, Pirbazari ve McGuire 1986). Bu çalışmada, hidroksil radikallerinin oluşumunu engelleyebilecek yüksek derecede saflaştırılmış su kullanılmıştır.

Bunun aksine, Jung, Baek ve Yu (2004) tarafından ham rezervuar suyunda 2-MIB'nin ozonlanmasını inceledikleri çalışmada, $3,8 \text{ mg/L}$ 'lik çok daha düşük bir ozon dozu ve 3,4 saniye temas süresi ile 2-MIB'nin % 84,8 oranında giderilmesini sağlamıştır (Jung ve diğerleri 2004).

2-MIB ve GSM için etkinliğinin öngörülemeyen doğasına ek olarak ozonlama işlemi, havzadan gelen sudaki diğer maddeler açısından ve dolayısıyla içme suyu kalitesi için de sorunlara neden olabilir. Doğal organik maddenin ozonlanması, hidroksil, karbonil ve karboksil gruplarının oluşumuyla sonuçlanır (Urfer, Huck, Booth ve Coffey, 1997).

Ozon sudaki hümik maddelerle reaksiyona girerek daha düşük moleküler ağırlıklı ve biyolojik olarak daha kolay parçalanabilen moleküler oluşturur (Langlais ve diğerleri, 1991). Düşük moleküler ağırlıklı fraksiyonlar genellikle biyolojik olarak parçalanabilir çözünmüş organik karbon veya asimile edilebilir organik karbonlardan oluşmaktadır. Daha düşük moleküler ağırlığa sahip doğal organik maddeler suda potansiyel olarak daha büyük biyolojik kararsızlığa neden olabilmektedir.

Bruce ve diğerleri (2002) 2,5 mg/L ozon dozajı ve 20 dakika temas süresinde % 97 oranında GSM giderimi elde etmişlerdir. Daha yüksek pH, düşük alkalinite ve daha yüksek hidrojen peroksit seviyeleri •OH radikallerinin oluşumu artırabilmekte ve bu da 2-MIB ve GSM uzaklaştırılmasını arttırmaktadır (Bruce ve diğerleri 2002; Bruchet ve diğerleri 2004).

Yuan ve diğerleri (2013) çalışmalarında alg süspansiyonunun ozonlanmasının sonuçlarını incelemişlerdir. Ozonlama işlemi alg hücrelerini parçalamakta ve çoğunluğu hücre içinde bulunan GSM'in de aralarında olduğu birçok hücre içi organik bileşiğin suya salınımına sebep olmaktadır. Ancak hücre dışına çıkan GSM de, 4,19 mg/L dozajda 30 dakikalık ozon temasıyla giderilebilmektedir.

Collivignarelli ve Sorlini, (2004), yaptıkları çalışmada bir ham su numunesine 0,2-0,4 µg/L seviyesinde 2-MIB ve 0,5 µg/L seviyesinde GSM ilave ederek, her ikisinin de ozon uygulamasıyla % 50 verimle giderildiğini, ozon ile birlikte ultraviyole de uygulandığında giderim veriminin % 90'a yaklaştığını belirlemişlerdir.

Birçok çalışmada, su ortamında 2-MIB ve GSM bileşiklerinin ikinci derece reaksiyon kinetiğiyle parçalandığı belirtilmiştir. Westerhoff, Nalinakumari ve Pei (2006), yaptıkları çalışmada reaksiyon kinetiği açısından GSM'in kimyasal yapısı nedeniyle daha iyi olduğunu ve 2-MIB'ye göre daha çabuk oksidasyona uğradığını belirlemişlerdir. GSM'in suda çözünürlüğünün düşük oluşu ve K_{ow} değerinin daha yüksek olmasından dolayı 2-MIB'den daha hidrofobik olmasının bu duruma neden olduğu belirtilmiştir. Daha uçucu özelliklere sahip bir madde olan GSM ozonla daha hızlı reaksiyona girmekte olup bunun nedeninin GSM'in sıvı fazdan gaza geçişinin daha basit olması olduğu belirtilmiştir.

Yine bu araştırmada hidrojen peroksit ilavesinin de yüksek pH, ozon dozu ve sıcaklık gibi 2-MIB ve GSM oksidasyonunu arttırdığı ve aynı zamanda başlangıç bileşik seviyesinin giderilen 2-MIB ve GSM miktarını etkilemediği belirlenmiştir.

Liang, Wang, Chen, Zhu ve Yang (2007) tarafından yapılan, farklı pH seviyelerinde başlangıç GSM seviyesi 400 ng/L olan deiyonize bir suyun 0,35 mg/L ozon ile 20 dakika temasından sonra kalan GSM seviyelerini inceledikleri çalışmada, giderim verimlerinin pH 5'te % 61,1, pH 7'de % 95 ve pH 9'da % 99,9 olduğu bulunmuştur. Buna göre yüksek pH seviyelerinde GSM giderim veriminin daha yüksek olduğu ve bunun sebebinin de pH'ın artmasıyla birlikte ortamda oluşan hidroksil radikalının artması olduğu söylenebilir.

Bir başka çalışmada alg süspansiyonu ozonlanmış ve işlem sonrası GSM giderimi incelendiğinde, GSM içeriğinin çoğunluğunun hücre içi GSM' den kaynaklanmakta olduğu görülmüştür. Alg hücreleri ozonlama ile patlamakta ve GSM'in de dahil olduğu hücre içi organik bileşikler suya salınmaktadır. Ancak 4,19 mg/L ozon dozajı 30 dakika temas süresi ile rtama salınan bu GSM bileşikleri de, giderilebilmektedir.

Yaşayan alg hücreleri klorofil-a seviyesi ölçümü ile belirlenmekte olup, aynı çalışmada alg süspansiyonu ozonlandığında klorofil-a değerleri de düşmüş ve klorofil-a'nın % 92'si giderilmiştir. Böylece, alg hücreleri ozon oksidasyonu ile bozulmuştur. Ozon oksidasyonu ile GSM seviyesinin, ozonlama sonucu parçalanmış alg hücreleri içindeki organik maddeler ortama salınsa dahi, oldukça azaltıldığı görülmektedir (Yuan ve diğerleri, 2013).

2.3.3. Toz aktif karbon

Toz aktif karbonun kullanımı sadece, mevsimsel koku atakları olan durumlarda daha çok tercih edilmektedir. Toz aktif karbonun arıtma prosesinde en yaygın ekleme noktası, koagülasyon aşamasının hızlı karıştırma aşaması olup, bu noktada dozaj yapılması TAK'ın arıtma çamuru ile birlikte çökelerek atılmasına izin vermektedir.

Gerekli TAK dozunu belirlemek için, seçilen karbon ve su kaynağına özel izoterm çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Ayrıca, kullanılan karbon türü performansı büyük ölçüde etkileyecektir (Gilligly, Snoeyink, Vogel, Wilson ve Royal, 1999; Suffet ve diğerleri,

1995; Tennant ve diğerleri, 2007). Birçok endüstri uzmanı maksimum toz aktif karbon dozaj miktarını 25 mg/L olarak kabul etmektedir.

Doğru TAK türü seçimi, temas süresi ve dozaj miktarı gibi parametrelerin belirlenebilmesi açısından, kullanımdan veya yatırım yapmadan önce, izoterm deneyleri, kinetik ve Jar Test gibi araştırmaların yapılması aktif karbonun hedef kirleticiyi adsorplama yeteneğinin tespiti açısından büyük öneme sahiptir (Huang, Van Benschoten ve Jensen, 1996; Cook, Newcombe ve Sztajn bok, 1998; Yu, Yang, Lin ve Guoa, 2007).

Yu ve diğerleri (2007), 2-MIB ve GSM giderimi üzerine yaptıkları çalışmada, değişik hammaddelerden üretilmiş 5 farklı toz aktif karbondan yararlanmış ve meyve kabuğu bazlı karbon, odun ve kömür bazlı karbonların adsorplama yeteneğinin daha iyi olması sonucunda mikropor hacmi yüksek TAK ürününün daha iyi adsorplama kapasitesi olduğu düşünülmüştür.

Mikropor hacminin 2-MIB ve GSM adsorpsiyon kapasitesini belirlemede büyük bir etkisi vardır ancak iyodin numarası, metilen mavisi numarası, yüzey alanı, mezopor hacmi, toplam gözenek hacmi gibi kalite özelliklerinin adsorpsiyon kapasitesi ile önemli bir bağının olmadığı belirlenmiştir.

TAK dozajı sonrası koagülasyon ve filtrasyon uygulanan bir pilot çalışma ile siyanobakterilerin filtre yüzeylerine vardıklarında yüksek basınçta patlamasıyla hücre içi GSM'nin suya salınmasının bunun en büyük nedeni olduğu kanıtlanmıştır (Matsushita, Matsui, Sawaoka ve Ohno, 2008).

2.3.4. Granüler aktif karbon

Granül aktif karbon kullanımı, koku sorununun sıklıkla tekrar ettiği ve ihtiyaç duyulan TAK dozaj miktarlarının daha fazla olduğu durumlarda uygundur. GAK, hem filtre malzemesi olarak hem de arıtma sonrasında bir reaktör içerisinde kullanılabilir. Tat ve koku giderimi içinse genellikle arıtma sonunda kullanılmaktadır (Suffet ve diğerleri, 1995).

GAK filtrasyonunda sınırlı bir süre sonunda, medyanın adsorblama kapasitesi tükenecek ve hedef bileşiğin geri atılımı başlayacaktır (Suffet ve diğerleri, 1995; Mackenzie, Tennant ve

Mazyck, 2005). Bu durumda mevcut GAK granülleri değiştirilmeli veya yeniden filtre oluşturulmalıdır.

2-MIB ve GSM, daha hızlı adsorbe olan hümik asitler, fulvik asitler, algal metabolitler gibi çözünmüş organik karbonlarla yarışmak zorunda kalacaktır (Suffet ve diğerleri, 1995; Mackenzie ve diğerleri, 2005).

Çalışmalar göstermiştir ki 2-MIB ve GSM giderimi için GAK'un adsorblama ömrü oldukça kısadır (Gillogly ve diğerleri, 1999; Ridal ve diğerleri, 2001). Bu sorunla mücadele etmek için GAK genellikle ozonlama ile birleştirilerek ve biyolojik bir filtrasyon sistemi olarak çalıştırılmaktadır (Kainulainen, Tuhkanen, Vartiainen ve Kalliokoski, 1995; Graham, 1999; Nerenberg, Rittmann ve Soucie, 2000).

TOK seviyesi 5-20 mg/L gibi yüksek seviyelerde olan yüzeysel sularda GAK ile filtrasyonun yeterli kapasiteye sahip olmadığı ve verimsiz olduğu AWWA'nın araştırma ve çalışmasıyla ortaya konmuştur (Glaze ve diğerleri, 1989).

Türkiye'de 100.000 m³/gün ve üzerinde olan tesislerde GAK ünitesi bulunmamaktadır. Gak kullanımı da yaygın değildir. Bu sebeple, GAK rejenarasyon tesisi de bulunmamaktadır. Su kalitesindeki değişimler ve standartlardaki sıkılaşımlar gelecek ülkemizde bu tesisleri yapılabileceğini göstermektedir.

GAK kullanımında tat ve koku giderimi için temas süresinin genellikle 3-10 dakika ve filtrasyon hızı 3-6 gpm/ft² aralığında olması gerektiği bildirilmektedir. Genel olarak düşük molekül ağırlıklı ve hidrofilik olan doğal organik maddelerin gideriminde aktif olarak kullanılmaktadır.

2.3.5. Hidrojen peroksit

2-MIB ve GSM, alkoller ve ketonlar gibi biyolojik olarak parçalanabilen bazı alisiklik yapılara benzer yapıya sahip oldukları için, biyolojik olarak bozunmaya duyarlı olabilecekleri düşünülmüştür (Rittmann ve diğerleri, 1995).

Biyofilm bağlanması ile biyolojik aktiviteden yararlanıldığı durumda düşük aktif bakteri konsantrasyonu içme suyunda (oligotrofik ortamlar) en etkili yol olduğu anlamına gelmektedir (Nerenberg ve diğerleri, 2000).

Ozon (O₃) prosesiyle hidrojen peroksitin (H₂O₂) beraber kullanılmasıyla oksitleyici radikallerin elde edilmesi bir diğer metot olan hidrojen peroksitin ozonla birlikte kullanıldığı perokson uygulamasının temelini oluşturmaktadır.

Zaviska, Drogui, Mercier ve Blais (2009), sadece ozon kullanımından ziyade, hidrojen peroksitin perokson prosesi ile birlikte kullanıldığında, yüksek seviyede reaktif hidroksil radikalının kaynağı olan ozonun parçalama etkisini arttırdığından daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Birçok çalışma, 2-MIB ve GSM'in doğal olarak suda bulunan organizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanabileceğini göstermiştir. Her ikisinin de bozulmasında rol oynayan bir dizi bakteri Çizelge 2.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.4. GSM ve 2-MIB'nin ayrışmasında rol oynayan bakteriler.

GSM ayrıştırıcıları		2-MIB ayrıştırıcıları	
Mikroorganizma	Referans	Mikroorganizma	Referans
<i>Bacillus subtilis</i>	Narayan ve Nunez (1974); Yagi ve diğerleri (1988)	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Egashira, Ito ve Yoshiy (1992)
<i>Bacillus cereus</i>	Narayan ve Nunez (1974)	<i>Flavobacterium multivorum</i>	Egashira ve diğerleri (1992)
<i>Arthrobacter atrocyaneus</i>	Saadoun ve Elmigdadi (1998)	<i>Flavobacterium sp.</i>	Egashira ve diğerleri (1992)
<i>Arthrobacter globiformis</i>	Saadoun ve Elmigdadi (1998)	<i>Pseudomonas spp.</i>	Egashira ve diğerleri (1992); Tanaka ve diğerleri (1996)
<i>Chlorophenolicus strain N-1053</i>	Saadoun ve Elmigdadi (1998)	<i>Bacillus fusiformis</i>	Lauderdale ve diğerleri (2004)
<i>Rhodococcus moris</i>	Saadoun ve Elmigdadi (1998)	<i>Enterobacter sp.</i>	Tanaka ve diğerleri (1996)
		<i>Pseudomonas putida</i>	Oikawa, Shimizu ve Ishibashi (1995)
		<i>Bacillus subtilis</i>	Yagi ve diğerleri (1988)

Ferguson, McGuire, Koch, Wolfe ve Aieta (1990) pilot çalışmalarında Colorado Nehri'nden numuneler alarak perokson prosesi ile alakalı önemli bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Hidrojen peroksit (H_2O_2) ile ozonun beraber kullanıldığı perokson ile ozon uygulamalarının farklı temas sürelerindeki etkilerini ve bunun yanı sıra perokson için gerekli optimum hidrojen peroksit ve ozon dozaj oranının tespiti çalışmanın ana başlıkları olmuştur.

2-MIB ve GSM oksidasyonu açısından sadece ozon kullanımından ziyade perokson kullanımının %50 daha avantajlı olduğunun tespit edildiği çalışmanın sonuçlarına göre dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşumu ozon veya perokson kullanılması durumunda, son dezenfeksiyonda da kloramin kullanılırsa daha düşük olmaktadır.

Yine aynı zamanda hidrojen peroksidin ozona oranı $\leq 0,3$ olan perokson dozlamaları mikroorganizma inaktivasyonunda daha etkin olmuş; %90 2-MIB giderimi için 4 mg/L ozon gerekirken, aynı verim için hidrojen peroksidin ozona oranı 0,2 olduğu perokson için 2 mg/L dozajın yeterli olduğu tespit edilmiştir (Ferguson ve diğerleri, 1990).

2.3.6. Diğer araştırmalar

Ultraviyole (UV) ve hidrojen peroksit ile oksidasyonu GSM ve 2-MIB giderimi için etkili bir metottur. UV kullanımı ile GSM gideriminde, en iyi sonuç daha çok 254 nm'nin altındaki dalga boylarında alınmakta olduğu bilinmektedir. GSM'e 250 nm dalga boyunda ve radyasyonla bağlanan elektromanyetik alanlar arasındaki fotokimyasal reaksiyonlar buna neden olmaktadır. Reaksiyona hidrojen peroksit de eklendiğinde hidroksil radikali oluşmakta ve GSM gideriminin yükselmesi sağlanmaktadır.

Peter ve Von Gunten (2007), GSM giderimi için UV/hidrojen peroksit uyguladıklarında reaksiyon kinetiğinin ikinci dereceden reaksiyon hızı sabitini 0,1 (mol/L)/sn bulmuştur. İsviçre'de Zürih Gölü ve Greifensee'den numuneler toplayarak GSM ve 2-MIB giderim verimini incelediklerinde % 50-70 arasında giderim elde etmişlerdir (Koester, 2011).

Bir başka çalışmada, Kato ve diğerleri (1983), Japonya'da organik maddeleri gidermek amacıyla UV ve ozonu kullanmışlardır. Çalışmada farklı koşullar uygulanmış (2 m³/sa akış hızında 10-20 dk ozon teması, 0-5 mg/L ozon ve 0,54 W/cm².s yoğunluğunda UV içeren UV/ozon bileşimi için 3-30 sn temas kullanılmış) ve sonuç olarak sadece 5 mg/L ozon, veya

UV ile birlikte 4 mg/L ozon dozajında %100 GSM (başlangıç konsantrasyonu=22 ng/L) ve %90 2-MIB (başlangıç konsantrasyonu=130 ng/L) sağlanmıştır. Bunun yanı sıra, UV/ozon birleşimi ile koku giderimi için gerekli ozon dozunun % 20-40 azaldığı belirlenmiştir.

Tat ve koku problemleri için kullanılan en etkili ve güçlü oksidanlardan biri de potasyum permanganattır. Kaliforniya Sağlık Hizmetleri Su Arıtma Tesisi İşletmeciliği Departmanına göre 0,1-0,5 mg/L'lik bir dozaj aralığı tat ve koku sorunlarını kontrol edebilmektedir.



3. ADSORPSİYON TEORİSİ VE ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Adsorpsiyon maddelerin, sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı veya gaz-katı olabilecek bir ara kesit yüzeyinde birikimi şeklinde tanımlanmaktadır. En basit tanımlamada bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimidir. Adsorpsiyon ya gaz ya da sıvı karışımlarından maddeleri uzaklaştırmak için katıların kullanıldığı bir proses olup, katı veya sıvı partiküller bir katı yüzeyine bağlanmaktadır.

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Fazlar arası yüzeyde ise moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık gösterir. Bu nedenle malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede, ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır.

Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom veya moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutulan gaz veya sıvı olabilir.

Adsorpsiyon prosesinde yüzeyde tutulan malzemeye adsorbat (adsorplanan madde); üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise adsorbent (adsorban) denilmektedir. Adsorplanan maddenin ortama geri verilmesi yani yüzeydeki derişimin azalmasına ise desorpsiyon denilmektedir.

Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için bazı koşulların oluşması gerekmektedir. Adsorbent yüzeyinde tutulacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle kütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinde geçmesi gerekmekte olup buna film difüzyonu denilmektedir. Adsorbent yüzeyine gelen maddeler por difüzyonu ile gözeneklerin iç kısımlarına doğru geçerler. Bu iki aşamayı geçen çözünmüş maddeler ise son aşamada adsorbent madde üzerine bağlanmaktadır.

Adsorpsiyona etki eden faktörler aşağıdaki şekilde sıralanabilmektedir:

- karıştırma hızı

- pH
- sıcaklık
- adsorbentin özellikleri
- adsorplanan madde ve çözücü özellikleri

3.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbe edilen malzeme zayıf Van der Waals kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. Adsorpsiyon işlemi tersinir olup işlem şartlarının değiştirilmesi ile birlikte adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilmektedir.

Adsorpsiyon olayı tek veya çok tabakalı olabilmekte ve rejenerasyonu kolaydır. Reaksiyon ekzotermik bir olaydır ve adsorbe edilen molekül başına 5-10 kcal gibi düşük bir adsorpsiyon ısı ile karakterize edilmektedir. Adsorbentle adsorbat arasındaki moleküller arası çekim kuvveti, adsorbatın kendi molekülleri arasında olandan daha büyük olduğunda reaksiyon gerçekleşmektedir.

3.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan taneciklerin, adsorplayan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılık göstermektedir.

Adsorpsiyon enerjisi, adsorbe edilenin molü başına 20-100 kcal arasında değişmektedir. Genellikle adsorbat yüzeyi üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Yani reaksiyon prosesi tek tabakalı ve tersinmez bir olaydır.

Fiziksel adsorpsiyon sıcaklıkla genellikle azalırken kimyasal adsorpsiyon ekzotermik veya endotermik olmasına ve aynı zamanda aktivasyon enerjisine bağlı olmak üzere sıcaklık artışı ile azalabilir veya artabilir.

3.3. Değişim Adsorpsiyon

Yüzeydeki yüklü bölgelere, elektrostatik kuvvetler ile çözeltideki iyonik karaktere adsorplananların çekilmesi sonucunda iyon değişim adsorpsiyon reaksiyonu gerçekleşmektedir.

Adsorpsiyon adsorbent ve adsorplananların iyonik güçleri ve molekül büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşmaktadır. Eş yüklü iyon durumunda küçük iyon yükleri tercih sebebi olmaktadır. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi halinde ise sürece iyon değişimi denilmektedir.

3.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

Katı yüzeye çarpan bir molekül, geri sekebilmektedir, kimyasal tepkimeye girebilmekte veya adsorplanabilmektedir. İki farklı molekül arasında aynı sebeplerden dolayı oluşan ve meydana gelen potansiyele benzeyen çekim potansiyeli katı yüzeye yaklaşmakta olan moleküller arasında da olmaktadır.

Öte yandan yüzeye yaklaşan bir gaz molekülü olursa, bu molekül yakında bulunan birçok yüzey atomu tarafından da bağlanmaktadır. Molekül ve atomlar yüzeylere iki farklı tepkime ile tutunmakta olup bunlar: fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon şeklinde ikiye ayrılmaktadır (Alberty ve Silbey, 1992).

Moleküller arasındaki çekim gücü veya Van der Waals kuvvetleri sayesinde Fiziksel Adsorpsiyon olayı meydana gelmektedir. Adsorplanan maddede veya molekül adsorban katı yüzeyinde belirli bir noktaya bağlanmamakta ve yüzeyde sabit bir şekilde yer almamaktadır.

Bunun yanı sıra, adsorbat maddeler zamanla adsorban katı yüzeyinde birikim yaparak sıkı olmayan bir tabaka oluşturmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tepkimeleri tersinir reaksiyonlardır (Sawyer and McCarty, 1978).

Adsorpsiyon reaksiyonunda, adsorplanan madde hem çözünmüş hem de çözünmemiş kısımlar içermekte ve çözelti ile adsorbant madde yüzeyi arasında oluşan elektrostatik yüzey alanı, adsorpsiyonun dengeye ulaşmasında büyük öneme sahiptir. Adsorpsiyon sürecinin

nasıl süreceği izoterm eşitlikleri sayesinde tanımlanabilmektedir ancak, iyon değişimi olan adsorpsiyonlarda fizikselden çok kimyasal reaksiyon meydana geldiğinden, iyon adsorpsiyonu kimyasal reaksiyonlar veya bileşik oluşturmaya dayanan modellerle değerlendirilmesinin daha doğru olabileceği düşünülmektedir (Tien, 1994).

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat molekülleri ile adsorbanın yüzeyi arasında kimyasal bir reaksiyonla sonuçlanan elektron alışverişini veya paylaşımını içermektedir. Dolayısıyla adsorbat ve adsorban arasında oluşan temelde kimyasal reaksiyonla oluşan bir bağ olduğundan fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü ve adsorpsiyon hızı sıcaklığa bağlı olarak artmakta olan bir mekanizma meydana gelmektedir.

Adsorpsiyon tepkimesinde adsorbat ve adsorplanan madde ile beraber sıcaklık da sabit tutulursa gazlarda adsorpsiyon sadece basınçtan, çözeltilerde adsorpsiyon ise sadece derişimden etkilenmektedir. Adsorpsiyon izotermi ise adsorplanan maddenin basınç veya çözelti derişimine bağlı olarak değişimini gösteren eğrilerdir (Tekir, 2006).

Bir reaksiyon mekanizmasını aydınlığa kavuşturmak veya bu reaksiyona bağlı süreçleri belirleyebilmek için öncelikle deneysel verilerin iyi bir şekilde yorumlanması büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple reaksiyonun hız kinetiğinin de belirlenmesi gerekmektedir. Adsorpsiyonun reaksiyon kinetiği belirlendiğinde ise adsorplanacak madde ile adsorbanın alıkoyma süresi ve aralarındaki ilişki tam anlamıyla bulunmaktadır.

Tüm bu nedenlerle reaksiyon kinetiği, adsorpsiyon hızını etkileyen ve belirleyen basamakların belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. Bir adsorbanın çözeltideki maddeyi adsorplanması reaksiyonunda 4 ana basamak bulunmaktadır:

1. Gaz veya sıvı fazda bulunan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olmaktadır. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilmektedir.

2. Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemektedir.

3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemektedir.

4. En son olarak da adsorplananın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelmektedir.

Adsorbanın bulunduğu faz hareketsizse, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artmaktadır.

Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve ilk basamakta da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar süreçte hız belirleyici olmaktadır.

2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğu söylenmektedir (Gündüzoğlu, 2008).

3.5. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon kinetiği bir adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için adsorbe olan madde miktarı ve adsorban ile adsorbentin temas süresinin belirlenebilmesi açısından oldukça önemlidir. Bu sayede adsorpsiyon reaksiyonunun hızının hangi basamak tarafından yönlendirildiği de anlaşılmaktadır.

Adsorpsiyon prosesi temel olarak dört basamaktan meydana gelmektedir:

1. Birinci basamak çoğunlukla hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve adsorplanan madde, adsorban yüzeyine doğru ilerlemektedir. Bu basamağa yığın akışkan difüzyonu denilmektedir. Faz hareketsizse, birinci basamak en yavaş olabilmektedir.

2. Bir sonraki aşamada adsorplanan madde film tabakasına ulaşmakta ve hareketsiz fazdan geçip adsorbent boşluklarına doğru ilerlemektedir. Bu aşamaya sınır tabaka difüzyonu denilmektedir.

3. Adsorpsiyon prosesi devam ederken, adsorbentin gözeneklerinde adsorpladığı maddeler hareketine devam etmekte olup bu işleme olup bu aşamaya gözenek difüzyonu denilmektedir. Adsorpsiyon hızı üzerinde diğer basamaklar olan sınır tabaka ve gözenek difüzyonu kademeleri ile birlikte etkili olmaktadır.

4. Adsorpsiyon prosesinin en hızlı kademesi olan ve en son gerçekleşen kısım olan adsorplanan maddenin adsorbent gözenek yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal olarak adsorplandığı basamaktır.

Sıvı faz adsorpsiyon proseslerinde kinetik modeller araştırıldığında genellikle aşağıdaki modellere uyduğu tespit edilmiştir:

1. Birinci Derece Denklem
2. Sözde Birinci Derece Denklem (Lagergen Denklemi)
3. İkinci Derece Denklem
4. Sözde İkinci Derece Denklem

4. AKTİF KARBON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

Aktif karbon, kısaca yüksek gözenek ve yüzey alanına sahip olan, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen malzemeler şeklinde tanımlanabilmektedir. Laboratuvar ölçeğinde çok farklı hammaddelerden aktif karbon hazırlanabiliyorken, ticari olarak en fazla kullanılan aktif karbon hammaddeleri kömür, linyit, turba, odun ve hindistan cevizi kabuğudur. Bu maddelerden hazırlanan aktif karbonlar genellikle 500-1500 m²/g mertebesinde bir iç yüzey alanına sahip olmaktadır.

Son zamanlarda hindistancevizi lifi özü (Namasivayam ve Kavitha, 2002), kayısı çekirdeği (Ekici, 2007), hevea brasiliensis ağacı tohumu (Hameed ve Daud, 2008) ve bambu ağacı (Hameed, Din ve Ahmad, 2007) gibi ürünlerden aktif karbon üretimi gerçekleştirilmektedir. Üretilmiş olan aktif karbonlar su arıtımı ve koku giderimi, atık sulardan ağır metal ve boyar madde giderimi ve benzeri birçok alanda sıkça kullanılmaktadır (Patrick, 1995).

Aktif karbon üretiminde fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki yöntem kullanılmakta olup, aktivasyon işleminin temel amacı gözeneksiz hammaddede gözenekler geliştirmektir. Fiziksel aktivasyon öncesi 400-500°C' de, havasız ortamda hammadde karbonizasyonu gerçekleşmektedir. Uçucu maddeler böylece uzaklaştırılmakta ve daha sonra 800-1000°C sıcaklıkta su buharı ve CO₂ gibi gazlarla aktifleştirme yapılmaktadır. Böylece yüzeydeki karbonların bazıları gaz halinde ortamdan uzaklaşırken, bazıları tepkimeye girmeden kalmaktadır. Bu sayede çok gözenekli bir yapı oluşumu elde edilmektedir (Crittenden ve Thomas, 1998).

Aktif karbon üretimi için, maliyetinin düşük olması amacıyla inorganik bileşen içeriği düşük ve karbon içeriği yüksek maddelerin hammadde olarak kullanımı daha uygun görülmektedir. Hammaddenin aktif karbon haline getirilirken fiziksel veya kimyasal olarak uygulanan, karbonizasyon ve aktivasyon gibi farklı prosesler sonucunda meydana gelen son üründe minerallerin miktarı artmaktadır. Yoğunluğu yüksek olan hammaddelerden üretilen karbonların yapısal dayanımı daha iyi olmaktadır. Bu nedenle hammaddenin yoğunluğu ve yapısında bulunan uçucu bileşenler aktif karbon üretiminde önemli olmaktadır.

Aktif karbonun giderim özellikleri açısından tanecik boyut dağılımı önemli olup karbonun adsorpsiyon kapasitesi ile tanecik boyutu ile ters orantılı olmaktadır. Yani tanecikler küçüldükçe adsorplama kapasitesi artmaktadır (Köseoğlu, 2005).

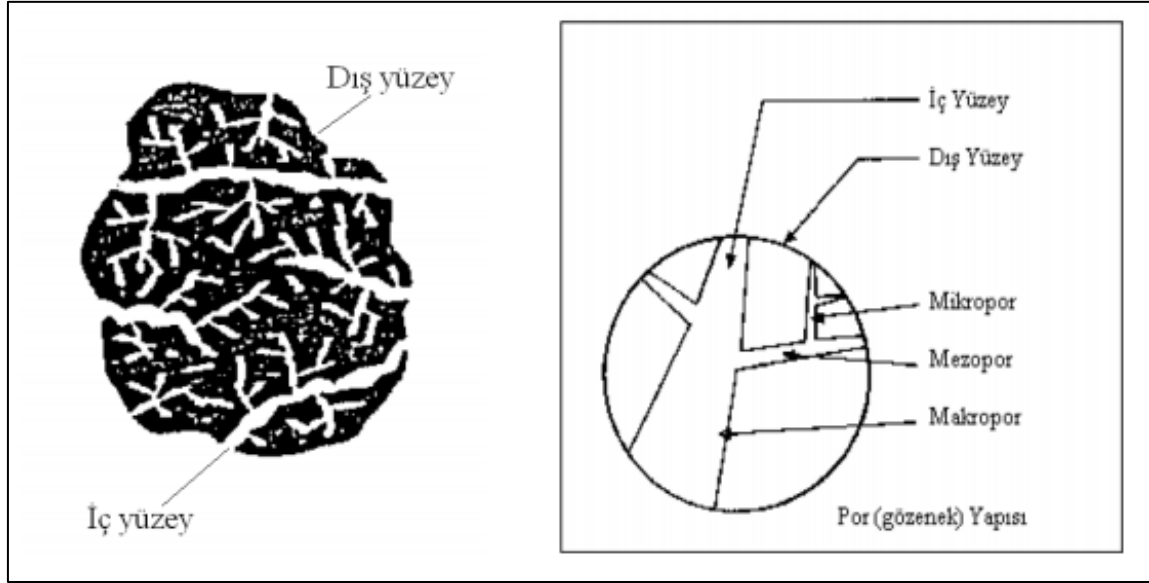
Aktif karbon dışında da kullanılmakta olan birçok adsorbent mevcut olup aktif karbonun bunlardan farkları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Yüzey alanları büyük ve gözenek içlerine girilebilir olduğu için polar olmayan maddeleri de kolaylıkla adsorplayabilirler.
- Aktif karbonlar endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme gereksinimi duymazlar.
- Fiziksel adsorpsiyonda tutunmanın temeli van der Waals bağlarına dayanır ve tersinir olabildiğinden rejenerasyon için gereken enerji ihtiyacı daha düşüktür.

Karbonizasyon ısısının üretim esnasında artışı neticesinde, hammadde yapısından en başta su buharı, karbondioksit, metan ve metanol gibi küçük boyutlu olan moleküller uzaklaşmaktadır. Bu esnada hammaddeden uzaklaşan maddelerin yerinde mikro gözenekler meydana gelmekte ve gaz haline gelerek yapıdan ayrılan maddeler katı fazda bulundukları noktanın basıncını arttırarak mikro kanallar açmaktadırlar.

Selüloz yapısı sıcaklık artışı ile birlikte hammadde içeriğindeki karbon yapısına dönüşmekte ve hammadde içeriğindeki karbon olmayan atomlar düzenli bir şekilde uzaklaştırıldığında selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı olan grafitik yapıya dönüşmektedir.

Yüzey alanı açısından değerlendirildiğinde, aktif karbonlardan mikrogözenek yapısına sahip olan (2 nm) karbonlar daha geniş yüzey alanına sahip olmakta ve bu sayede küçük boyutlu moleküller olan gazlar ve çözücüler için yüksek adsorpsiyon kapasitesi oluşturmaktadır. Bu sayede küçük moleküllü bir gaz fraksiyonunun, bir gaz karışımından seçimli olarak filtre edilmesi mümkün olmaktadır. Aktif karbonun gözenekliliği ve gözenek yapısına dair özellikleri en fazla gaz adsorpsiyonu ve civalı porozimetre yöntemleri ile belirlenmekte olup, aktif karbonun gözenek özellikleri hakkında bilgiler Şekil 4.1’de yer almaktadır.



Şekil 4.1. Aktif karbondaki bulunan gözeneklerin yapısı (Dertli, 2004).

Aktif karbon yapısında en çok bulunan gözenek yapısı, daha büyük moleküllerin adsorpsiyonu için önem arz etmekte olan mezo gözeneklerden (2-50 nm) oluşmaktadır.

Asıl amacı adsorplanacak moleküllerin geçişini sağlamak olan makro gözeneklerin (>50 nm) ise genel olarak adsorpsiyon prosesinde önemli olmadığı düşünülmektedir (Akikol, 2005).

Aktif karbonu, diğer adsorbentlerden ayıran en önemli özelliklerden birisi gözenek yapısı ve çeşitliliğidir. IUPAC adsorbanların gözenek yarıçaplarına göre gözenek büyüklüğünü üçe ayırmaktadır (Patrick, 1995). Bunlar;

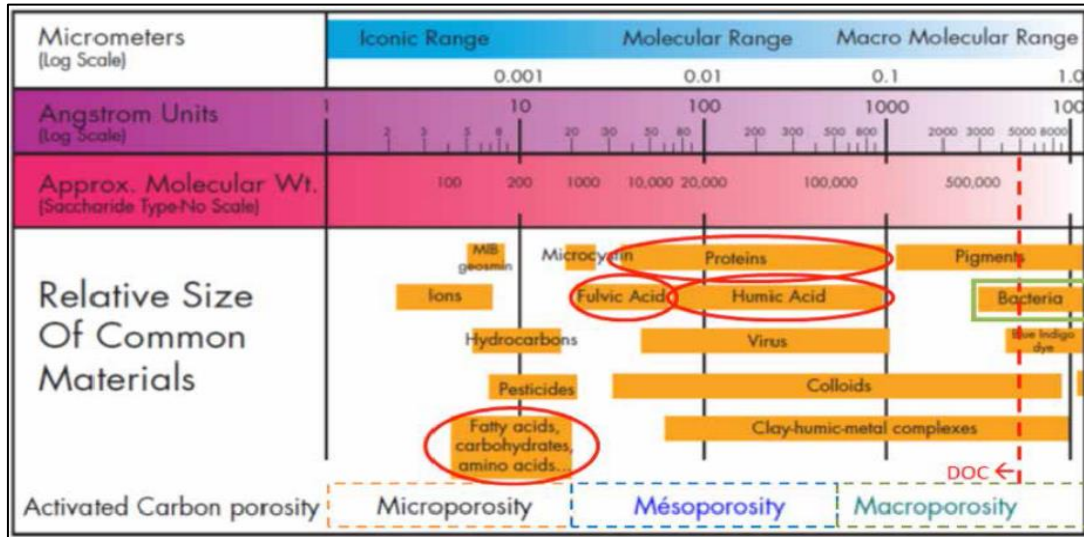
- 1) Makro gözenekler ($r > 500 \text{ Å}$)
- 2) Mezo gözenekler ($20 < r < 500 \text{ Å}$)
- 3) Mikro gözenekler ($r < 20 \text{ Å}$)

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmakla birlikte makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılırken; mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalı olarak yapılanmaktadır.

Dubinin, adsorbent maddeler arasında etkili yarıçapı 500-1000 Å'dan büyük olan gözenekleri makropor olarak adlandırmaktadır. Aktif karbonda genel olarak 5000-20000 Å arasında olan makro gözenekler etkili olmaktadır. Bunların yüzey alanı 0,5-2 m²/g ve özgül hacmi 0,2-0,8 cm³/g arasında değişmekte olup; büyük moleküllerin adsorpsiyonu haricinde yapıda önemli bir görevleri bulunmamaktadır. Temelde makro gözenekler adsorpsiyon prosesinde moleküllerin karbonun içlerine doğru ilerlemesini sağlayan kanallardır.

Yine Dubinin'e göre mezo gözenek yarıçapı 16-2000 Å arasında değişirken özgül hacimleri 0,02-0,1 cm³/g, özgül yüzey alanları 20-70 m²/g arasında değişim göstermektedir. Daha çok mezopor yapıdaki bir aktif karbonun, özgül hacmi 0,7 cm³/g civarında olup, özgül yüzey alanları 200-450 m²/g ve etkin yarıçapları 40-200 Å arasında değişebilmektedir. Mikro gözeneklerin etkin yarıçapları ise 20 Å'dan daha az olmaktadır. Yaklaşık olarak özgül hacimleri 0,15-0,5 cm³/g ve özgül yüzey alanları genellikle toplam yüzey alanının en az %95'ini oluşturmaktadır.

Toz aktif karbonların hangi gözenek yapısında, hangi maddeleri giderebileceğini gösteren bilgiler Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.2. TAK boyutlarına göre giderdikleri maddeler

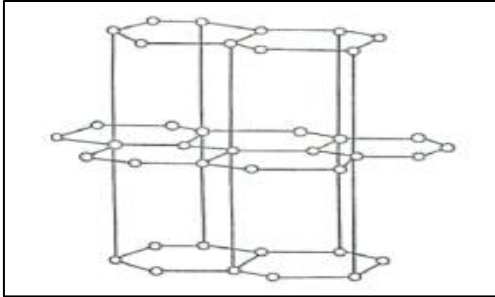
Mikroporlar en kuvvetli fiziksel bağın olduğu bölgelerdir. Mikropor gözenekli aktif karbonlarda, gözenek boyutu ile giderilen madde boyutları değerlendirildiğinde Şekil 4.2'de görüldüğü üzere pestisitler, iyonlar, hidrokarbonlar, karbohidratlar, yağ sitleri,

aminoasitlerin giderimi sağlanmaktadır. Mezopor gözenekli aktif karbonlarda proteinler, virüsler, humik asit ve kolloidlerin giderimi sağlanmakta iken makropor gözenekli aktif karbonlarda pigmentlerin ve bakterilerin giderimi sağlanmaktadır.

4.1. Molekül Özelliği ve Kristal Yapı

Temelde aktif karbonun molekül ve kristal yapısı, boyama amacıyla kullanılmakta olan bir çeşit renk pigmenti olan karbon siyahı gibi saf granitin yapısına benzemektedir. Ancak aktif karbonla karbon siyahı arasındaki en önemli fark aktif karbonun iç yüzey alanının karbon siyahından çok daha yüksek olmasıdır.

Şekil 4.3'te grafit kristallerine ait yapı görülmektedir. Kristaller birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmakta olup C=C bağları arasında 1.415 Å mesafe bulunmaktadır.



Şekil 4.3. Grafit kristallerinin yapısı

Grafitin baskın yapısında karbon molekülünün üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yaparken, kalan bir elektronu ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum da karbon atomları arasında çift bağ oluşumunun temelini sağlamaktadır. Aktif karbonlarda ise yapı farklı olup, karbonizasyon işlemi boyunca, grafittekinе benzer yapıda birçok aromatik çekirdek oluşmaktadır. X-ışınlarıyla yapılan incelemelerde, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin özelliğinde olduğunu göstermektedir.

Mikrokristalin yapısında karbonun aktivasyon yönteminden kaynaklanan farklardan dolayı bazı boşluklar oluşmaktadır. Garten ve Weiss (1957)'a göre, hazırlama prosesi veya

hammadenin kendi doğası nedeniyle, düzlem kenarındaki halka yapıları heterosiklik olmaktadır. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları ile komşu düzlemin uzaklığına etki etmektedir.

Aktif karbon ise grafitte göre daha düzensiz bir yapıya sahiptir. Temelde aktif karbon üretiminde kullanılan iki işlem olan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonucunda yüzeyde bulunan karbon bağlarının düzenli dizilimi bozulmakta olup yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonu olarak gelişmektedir.

Karbonizasyon işlemi sırasında, oksijen, hidrojen ve nitrojen gibi karbon olmayan elementlerin çoğu, başlangıç materyalinin bozunması sonucunda uçucu gazlı türler olarak elimine edilmektedir. Hammadde; karbonlaşmış, düzenli halde dağıtılmış grafit benzeri tabakalara, hidrojen ve hidrokarbon radikallerinden oluşan yumuşak aromatik sistemlere, piroliz edilir. Amorf yapıdaki karbonlar kristaller arasındaki boşlukları doldurmaktadır. Kalan temel karbon atomları, rastgele bir şekilde çapraz bağlanmış düz, aromatik tabaka yığınları halinde gruplanmaktadır. Bu aromatik tabakalar, serbest boşluklar bırakan düzensiz bir şekilde düzenlenmiştir. Bu boşluklar, aktif karbonları mükemmel adsorbanlar yapan gözeneklere yol açar.

Aktivasyon işlemi ise kimyasal ve buhar aktivasyonu olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Buhar aktivasyon işleminde kullanılan hammaddelerde bulunan, bazal yüzey adı verilen ve çok küçük grafitlere benzeyen ve istiflenmiş şekildeki yüzeyler 1000 °C sıcaklıktaki buhar reaksiyonu ile buharlaşan karbonların yerinde oluşan boşluklarla dolar ve reaksiyon sonucunda genelde yarık şeklinde mikro gözenekler oluşur.

Kimyasal aktivasyon ise karbonlaşma ve aktivasyonun aynı anda ve düşük sıcaklıkta meydana gelmesinden dolayı farklıdır. Karbonizasyon sıcaklığı yaklaşık olarak 500°C olmakta ve eklenen aktivasyon kimyasalının tahtayı kabartarak selüloz yapısını açması sonucunda aktifleştirici madde ile doldurulmuş gözenekli bir yapı elde edilmektedir. Düşük sıcaklık uygulamasından dolayı buhar aktivasyonundan farklı olarak bazal yüzeyler bulunmamaktadır.

Aktif karbon yapısında düzensiz bir şekilde dizilmiş olan karbon atomları çatlak ve yarıklarla parçalara ayrılmış olup, bunlar sayesinde genellikle silindirik şekilli gözenekler

oluşmaktadır. Aktif karbonun yapısındaki çok miktarda mikro gözenek sayesinde aktif karbon çok geniş bir yüzey alanına sahip olmaktadır.

X-ışını ile aktif karbon yapısı incelendiğinde kimyasal olarak, karbon yapısındaki gibi tipik üst üste olan tabakaları bulunmasa da grafit yapıya sahip küçük kristallerden oluştuğu gözlemlenmektedir. Yapıda bulunan kristaller 0,7 nm ile 1,1 nm kalınlığında ve 2 nm ile 2,25 nm genişliğinde olup, grafittekinden oldukça küçüktür.

Aktif karbonlarda aktivasyon işlemlerinde meydana gelen yüksek dereceden yapısal değişimler sebebiyle, düzlemsel katmanların uç kısımlarında yer alan karbon atomları için birçok yeni kimyasal reaksiyon yapma olasılığı bulunmaktadır. Bu durumun bir sonucu olarak, genelde yapısal bozulmaya uğramış olan grafitik halka sistemlerinin kenarlarında konuşlanmış olan oksijen içeren organik bileşiklerin oluşturduğu fonksiyonel gruplar karbonlara eklenerek yüzeyinde fonksiyonel gruplar oluşturmaktadır.

4.2. Kimyasal Yapı

Serbest elektronların varlığı; aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini; polar veya polarize olabilen maddelerin adsorpsiyonu söz konusu olduğunda önemli şekilde etkilemektedir. Genel olarak aktif karbonların yapısında oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementler bulunmakta olup, bunlar karbon hammaddesinden gelebildiği gibi karbonizasyon işlemi düzgün gerçekleşmediğinde oluşabilmekte ve aktivasyon işlemi boyunca yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır.

Aktif karbonunun özellikleri yapısında bulunan mineral maddeler, oksijen ve hidrojen gibi elementlerden etkilenmekte olup, aktif karbonun üretildiği hammaddenin cinsine göre yapıyı değiştirmektedir. Bu nedenle mineral maddenin küçük miktarları bile özellikle çözeltilerin adsorpsiyonunda önem taşımaktadır.

4.3. Fonksiyonel Gruplar

Çözeltilerde bulunan birçok farklı maddenin adsorpsiyonu aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar yardımıyla ve bu maddelerin fonksiyonel gruplarla kararlı etkileşimleri şartına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Yüzey fonksiyonel grupların özellikleri bu

maddelerin aktif karbonda tutulabilme derecesine etki etmektedir. Aktif karbonun seçiciliği ve adsorplama özelliği büyük öneme sahip olmaktadır. Aktif karbon kimyasal yapısının organik bölümünü oluşturan yüzey grupları, basit grafitik kristallerin köşe ve uçlarında bulunmaktadır. Aktif karbonun özelliklerini, bu yüzey gruplarına kimyasal bağlı olan hidrojen ve oksijen atomları etkilemektedir.

Kristal yapının düzeninde hammadde yapısındaki oksijen ve hidrojen rol oynamaktadır. Sıcaklık ve aktivasyon süresi mikro yapı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Tipik bir aktif karbonun elementel bileşiminin %88 C, %0,5 H, %0,5 N, %1 S ve %6 ila %7 O olduğu, denge inorganik kül bileşenlerini temsil ettiği bulunmuştur. Aktif karbonun oksijen içeriği kaynak hammaddenin tipine ve aktivasyon prosesinin koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir. Karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri boyunca, yüksek sıcaklıkta büyük bir karbon/hidrojen oranı sağlanmaktadır (Nevskaia, Sepulveda-Escribanob ve Guerrero-Ruiza, 2000; Hayashi, Kazehaya, Muroyama ve Watkinson, 2000).

Alkali çözeltilerle nötralizasyon işlemine tabi tutulan karbonlarda, yapıdaki asidik oksitlerin ayrılması sağlanmaktadır. Bu grupların karbondan uzaklaştırılması vakum altında veya inert gaz atmosferindeki ısıtma işlemiyle de sağlanabilmektedir (Dertli, 2004).

Aktif karbon yapısı incelendiğinde, mineral madde içeriğinde kullanılan hammaddeye bağlı olarak % 1 ile % 20 arasında alüminat, silikat, demir, sodyum, potasyum, çinko ve bakır gibi inorganik maddeler de eser miktarda bulunabilmektedir.

Elektrolit olan, olmayan tüm bileşenlerin gaz veya çözeltilerden adsorplanmasında, aktif karbonun mineral madde içeriği etkili olmaktadır. Fe, Ca ve benzeri farklı alkali bileşikler karbon yapısında bulunabilmekte ve karbonun su buharı aktivasyonun katalizör olmaktadır. Dar ve uzun şekilli mikrogözeneklerin oluşumu sodyum ve potasyum hidroksitleri ve karbonatları varlığı ile artmakta; mezogözenek oluşumu da bunların kanallaşması özellikleriyle zenginleşmektedir (Addoun, Dentzer ve Ehrburger, 2002).

Yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesinde, titrasyon, nötralizasyon, metilasyon ve birçok farklı spektrometrik yöntem kullanılabilmektedir. Aktif karbonun yüzey grupları genelde şu şekilde sınıflandırılmaktadır: Karboksilik gruplar, fenolik hidroksilik gruplar, “Quinone”

tipi karbonil gruplar, normal laktonlar, “Fluorescein” tip laktonlar, karboksilik asit anhidritler ve siklik peroksitler.

Karboksilik gruplar, laktonlar ve fenolik gruplar “asidik” yüzey oksitler olup Boehm (1970), bu asidik grupları farklı bazlarla nötralize etmek suretiyle tespit etmiştir. Karboksilik grupların nötralizasyonunda daha çok NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ve sodyum etoksit etkili olurken; fenolik gruplarda Na_2CO_3 , karboksilik, f-laktonlar etkili olmaktadır. Bu yöntem, asidik gruplarda etkili iken bazik yüzey oksitler için çok uygulanabilir bir yöntem değildir.

Aktif karbondaki karboksilik grupların varlığının karakterizasyonunda kalsiyum asetat, sodyum bikarbonat, diazometan gibi tuz çözeltileri ile iyon değişimi yapılarak veya infrared analiz kullanılmaktadır.

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, organik veya inorganik bileşiklerin kimyasal olarak karakterizasyonunda kullanılmaktadır. IR spektrumunda, atomlar arasında bulunan bağların titreşimi ile oluşan frekanslara karşılık olan absorpsiyon piklerinden oluşan bir eğri elde edilmektedir. Kızılötesi spektroskopisi temelde kızılötesi ışığın incelenmekte olan madde tarafından emilimine dayanmakta ve her bir titreşim hareketinin emildiği enerjinin zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmesi sonucu değerlendirilmektedir.

Optik izomerler dışındaki tüm maddelerin kendine özgü bir spektrumu bulunmaktadır. Organik maddelere ait spektrumlarda özellikle 2000 cm^{-1} 'den sonraki bu daha ayrıntılı bölüm parmak izi bölgesi olarak adlandırılmakta ve spektrumu iki kat genişleterek alınmaktadır.

4.4. Aktif Karbon Gözenek Yapısı Tespit Yöntemleri

Katı maddelerin gözenek yapısının belirlenmesinde çok farklı metotlar kullanılmakta olup, bunun nedeni birçok değişik çeşitte gözenek yapısı (mikro, mezo ve makro gözenekler) olması ve bunların belirli bir düzene sahip olmamalarından kaynaklanmaktadır. Gözenek hacmi, gözenek yoğunluğu, sertlik ve tane boyut dağılımı da aktif karbonun diğer önemli özellikleridir. Tane boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı artmasına rağmen küçük tanecik kullanımı filtrasyon kolonlarında basıncın düşmesine sebep olmaktadır (Ullmann, 1986).

Yüzey alanı ile ilgili özellikler aktif karbonun karakterizasyonu için gerekli olan en önemli fiziksel parametredir. Yüzey alanı, fiziksel özellikler arasında aktif karbonların karakterizasyonunda kullanılanların en önemlisi olup, Branauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi ile belirlenmektedir.

BET yüzey alanı ölçüm deneyi; genellikle azot veya helyum gazının katı madde yüzeyinde ince bir tabaka oluşturması ve yüksek ve düşük basınçlarda fiziksel olarak adsorplanması sonucunda yüzey karakteristiğinin çıkarılmasına dayanmakta olup özellikle sonuçların değerlendirilmesinde BET teoreminden yararlanıldığı için bu analizlerin yapıldığı enstrümanların genel ismi BET cihazı olarak anılmaya başlanmıştır (Kroschwitz, 1992).

BET yönteminde katı maddelerin yüzeyine gazların fiziksel adsorpsiyon karakteristiği kullanılmaktadır. Bu işlem gazın, katı madde yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış olduğu tek tabaka prensibine dayanmakta ve bu yöntem sayesinde incelenen maddenin gözenek alanı, aktif yüzey alanı, gözenek hacmi ve yoğunluğu gibi özellikleri hakkında detaylı bilgi vermektedir (Gündüzoğlu, 2008).

Genel olarak deneyde gözeneklerin boyut dağılımının belirlenmesi için 77 K sıcaklıkta azot gazının adsorplanması ile elde edilen izotermelerin değerlendirilmesinden yararlanılmaktadır. Sonuçlar değerlendirildiğinde adsorbent maddenin bir gramında bulunan toplam gözenek hacmini ifade eden özgül gözenek hacmi ile gözeneklerin toplam yüzey alanını ifade etmekte olan özgül yüzey alanı tespit edilmektedir.

BET yüzey alanı, aktif karbonun tüm hacim alanını vermektedir. Ancak asıl olan aktif karbonun yüzey çeperidir. Ayrıca aktif karbon seçiminde önemli olan gözenek boyutlarını (makro, mikro, mezo) da bu değer ile ifade etmek mümkün değildir. Gözenek yapısının belirlenmesinde kullanılan diğer başlıca yöntemler Dubinin Radushkevich metodu, t-plot metodu, density functional theory yöntemi, Dubinin Astakhov metodu gibi yöntemlerdir.

4.4.1. Dubinin Radushkevich (DR) metodu

Dubinin Radushkevich (DR) eşitliği düşük basınçta gerçekleşen adsorpsiyonların izoterm verilerinde mikro gözenek yapısının değerlendirilebilmesi için kullanılmaktadır. DR eşitliği

aşağıdaki şekilde (Eş. 1) ifade edilmekte olup; gözenek boyut dağılımı ve mikro gözenek hacmi hesaplamalarında yararlanılmaktadır:

$$(1) \log W = \log W_0 - \frac{R^2 \cdot T^2 \cdot k}{2,303 \cdot \beta^2} \cdot \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

Burada W_0 , toplam mikro gözenek hacmi; W , bağıl basınç P/P_0 'da gözenekte adsorplanan hacim; k , adsorbanın gözenek boyut dağılımı karakterizasyon parametresi ve β , adsorban etki katsayısını ifade etmektedir.

4.4.2. t-plot metodu

Bu yöntem hem mikro hem mezo gözenekleri yapısında bulunduran adsorbent maddelerin mikro gözenek hacimlerinin tespiti amacıyla kullanılabilecek olan metotlardandır.

Adsorpsiyon reaksiyonunda, başlangıçta yapıdaki mikro gözenekler dolmakta olup, relatif basınç yükselmeye başladığında mezo gözenekler de dolar ki bu sayede tip I ve IV izoterm eğrileri elde edilmektedir.

t-plot eğrisi, her bir bağıl basınç değerine karşılık gelen t istatistiksel kalınlık değerine karşılık, bu bağıl basınçtaki adsorplanan gaz miktarının (cm^3/g) grafik gösterimidir. Minimum ve maksimum t kalınlık değerleri analiz edilmekte ve buna göre eğrinin güvenilirliği irdelenmektedir.

Mikro gözenek hacminin belirlenmesi amacıyla t eğrisinin düz (plato) kısmındaki doğrunun Y eksenini kestiği nokta kullanılmaktadır.

4.4.3. Density Functional Theory (DFT) yöntemi

Son zamanlarda gözenek boyut dağılımının tespitinde en çok kullanılan metotlardan biri de Density Functional Theory (DFT) metodudur.

77 K sıcaklıkta, azot gazının karbon yüzeyindeki oluklu (silt) yapısı üzerine adsorpsiyon verileri hakkında geliştirilmiş olan Non-Local Density Functional Theory (NLDF) denge

modeli uygulanarak, elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan eğrilerden gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi bilgileri elde edilmektedir.

DFT (Density Functional Theory) metodu, adsorpsiyon mekanizmasını akışkanların akışkan veya katılarla olan reaksiyonları sonucu enerji özellikleri, gözenek boyutu, gözeneklerin yerleşimi veya reaksiyon sıcaklığı gibi sistem özellikleri arasındaki bağlantıyı sağlamak için moleküler esaslı istatistiksel termodinamik teorisini kullanmaktadır. Tüm hesaplamalar bilgisayar yazılımları ile yapılabilmektedir.

4.4.4. Dubinin Astakhov yöntemi

Dubinin Radushkevich (DR) metoduna ait olan eşitlikte üstel 2 teriminin yerine n değeri kullanıldığında daha genel bir yöntem olan Dubinin Astakhov metodu elde edilmektedir. n değeri, 1 ile 3 arasında değişmekte olup, izoterm eğrilerinden en uygunu arasından seçilmektedir. Mikro gözenek hacmi hesabında kullanılmaktadır.

4.4.5 Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi

Daha çok mezo ve makro gözenek yapısına sahip olan maddelerin gözenek dağılımının belirlenmesi amacıyla kullanılmakta olan Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) metodu desorpsiyon izotermine dayanmakta olup mezo gözenek boyutları hakkında bilgi edinilmesine yaramaktadır. Günümüzde sonuçlar bilgisayar çözümlemesi ile hesaplanmaktadır.

4.4.6. Horvath-Kawazoe (HK) ve Saito Foley (SF) denklemi yöntemleri

Özellikle oluklara yani silindir gibi boşluklara sahip gözenekleri yapısında bulunduran adsorbent maddelerin mikro gözenek yapısının tespitinde kullanılmakta olan yöntemlerdir.

5. MATERİYAL VE METOT

İçme suyu kaynağı olan, baraj, göl veya göletlerde özellikle hava sıcaklığının yükseldiği dönemlerde tat ve koku ile ilgili şikayetler olabilmektedir. Yüzeysel su kaynaklarında karşılaşılan topraksı ve küfsü kokunun en önemli nedeni GSM ve 2-MIB olarak belirtilmektedir.

Bu çalışmada Kurtboğazı hamsularında, tat ve koku problemlerine sebep olan GSM ve 2-MIB'nin toz aktif karbon ile giderimi araştırılmıştır.

5.1. Numune Alma ve Hamsu Özellikleri

1963-1967 yılları arasında yapılmış olan Kurtboğazı Barajı, Ankara iline içme ve kullanma suyu temin edilen önemli hamsu kaynaklarından biridir. Toprak dolgu tipi bir barajdır. Maksimum su depolama kapasitesi 92 000 000 m³ olan ve aynı zamanda rekreasyon amaçlı da kullanılan baraj Bahtılı, Mera, Kınık, Pazar, Uzunöz, Bostan, Kayıcık, Batak, İğmir, Kirazlı, Eneğim ve Karaboya derelerinden beslenmektedir. Barajdan temin edilen ham sular 47 km isale hattı ile Ankara merkez ilçelerine su sağlamakta olan 1 692 000 m³/gün kapasiteli İvedik İçme suyu Arıtma Tesisi'ne ulaşmaktadır.

Çalışmada kullanılan hamsu numuneleri barajın su alma yapısı üzerinden (40° 16' 16" Kuzey ve 32° 42' 04" Doğu) ve su yüzeyinin 1,5-3 m. derinliğinden alınmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Kurtboğazı Barajı numune alma noktası

Ham su örnekleri ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış olmak üzere dört dönem baraj gölünden kahverengi cam şişelere alınmıştır. Numune alımına ait görüntüler Şekil 5.2’de görülmektedir.



Şekil 5.2. Numune alma çalışmaları

Numune şişesi tam doldurulmuş ve kapakla numune arasında boşluk kalmamıştır. Numune alınırken yerinde seki derinliği, su sıcaklığı bilgileri ölçülerek kaydedilmiştir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. Seki derinliği, sıcaklık gibi parametrelerin anlık ölçümü

Kurtboğazı Barajı hamsu özellikleri Çizelge 5.1’de görülmektedir.

Çizelge 5.1. Kurtboğazı Barajı hamsu özellikleri

Numune Alma Tarihi	Analiz Metodu	27.02.2019	01.05.2019	29.07.2019	09.10.2019
Sıcaklık (°C)	SM 4550 B	5,40	13,90	22,90	20,40
Seki Derinliği (cm)		125	85	110	120
pH	TS EN ISO 10523	8,4	9,8	9,6	8,7
Renk (Pt-Co)	SM 2120 B	5	50	30	15
Bulanıklık (NTU)	SM 2130 B	3,10	5,90	10,80	4,60
Toplam Çözülmüş Madde (mg/L)	SM 2540 C	132	146	121	109
Elektriksel İletkenlik (mS/m)	TS 9748 EN 27888	21,20	20,60	21,60	19,50
Alüminyum (µg/L)	EPA 200.7	311,00	677,00	34,40	175,00
Demir (µg/L)	EPA 200.7	172,00	527,00	39,80	113,00
Mangan (µg/L)	EPA 200.8	26,80	9,79	6,47	9,69

Çizelge 5.1. devamı. Kurtboğazi Barajı hamsu özellikleri

Numune Alma Tarihi	Analiz Metodu	27.02.2019	01.05.2019	29.07.2019	09.10.2019
Arsenik (µg/L)	EPA 200.8	6,39	7,28	7,03	11,50
ÇOK (mg C/L)	SM 5310 B	2,87	5,48	5,27	5,96
UV ₂₅₄ (1/cm)	SM 5910	0,1073	0,1372	0,1150	0,1395
SUVA (mg/cm.L)		3,74	2,50	2,18	2,34
2-2-MIB (ng/L)	SM 6040 B	1,108	5,839	10,207	39,064
GSM (ng/L)	SM 6040 B	2,559	7,743	16,991	47,351
Baraj Doluluk Oranı (%)		30,44	38,01	33,93	26,57

5.2.Toz Aktif Karbon ve Özellikleri

Bu çalışmada ticari ismi WOS PL-1000, Aquasorb MP23 ve Aquasorb LP39 olan üç farklı TAK kullanılmıştır. WOS PL 1000, mikropor gözeneklere sahip, odun bazlı ve yüksek sıcaklıkta 800 °C'ta buhar aktivasyonu ile üretilen bir toz aktif karbon türüdür. Aquasorb LP 39 ise 600 °C sıcaklıkta kimyasal aktivasyon ile üretilmiş, yine odun bazlı bir aktif karbon türü olmakla beraber gözenek yapısı olarak makro, mezo ve mikroporları bir arada bulunduran bir yapıya sahip olup daha çok organik maddeler ve renk maddeleri için üretilmiştir. Aquasorb MP 23, 900 °C sıcaklıkta buhar aktivasyonu ile üretilmiş olup daha çok mezopor gözeneklere sahip olup, odun ve kömür bazlı toz aktif karbonların karışımından oluşmaktadır. WOS PL-1000 2-MIB ve GSM giderimine; Aquasorb MP 23 ise *Microcystin* türü toksinlerin giderimi için özel olarak üretilmiş TAK türleridir.

Toz aktif karbonun mikropor gözenekleri iyot numarası testi ve BET analizi ile, mezopor gözenekleri metilen mavisi testi ile ve makropor gözenekleri ise melas ve tannin tayinleri ile belirlenmiştir. İyot numarası, aktif karbon tarafından adsorplanmış olan iyot miktarını ifade etmekte olup, küçük moleküllü maddelerin aktif karbon tarafından adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçütüdür. Ayrıca, iyot numarası aktif karbonun mikro gözenek durumunun bir göstergesi niteliğindedir.

Metilen mavisi, aktif karbonun adsorplanmış olduğu metilen mavisi miktarını ifade etmekte olup, aktif karbon tarafından orta seviyede molekülleri adsorplama kapasitesinin ölçüsüdür. Metilen mavisi ile aktif karbonun mezopor gözenek durumunu belirlemektedir.

Melas numarası ve tannin aktif karbonun adsorplamış olduğu büyük moleküler yapıları adsorplama kapasitesinin bir ölçüsüdür. Aktif karbonun makropor gözenek durumunu belirlemektedir.

Çalışmalarda kullanılan TAK'ların özellikleri Çizelge 5.2'de görülmekte olup, melas numarası ticari bilgilerden alınmış, diğer analizleri ise Aksaray Üniversitesi laboratuvarlarında yapılmıştır.

Çizelge 5.2. Çalışmalarda kullanılan TAK'ların özellikleri

Parametre	Metod	WOS PL-1000	Aquasorb LP39	Aquasorb MP23
Nem İçeriği (%)	ASTM D 2867-99	4,319	4,227	4,346
İyot Numarası (mg/g)	ASTM D 4607-94	1.146,784	808,34	915,23
Metilen Mavi Sayısı (mg/g)	ASTM C 1777-14	305,53	338,79	422,61
Melas Numarası (EU)		172	402	219

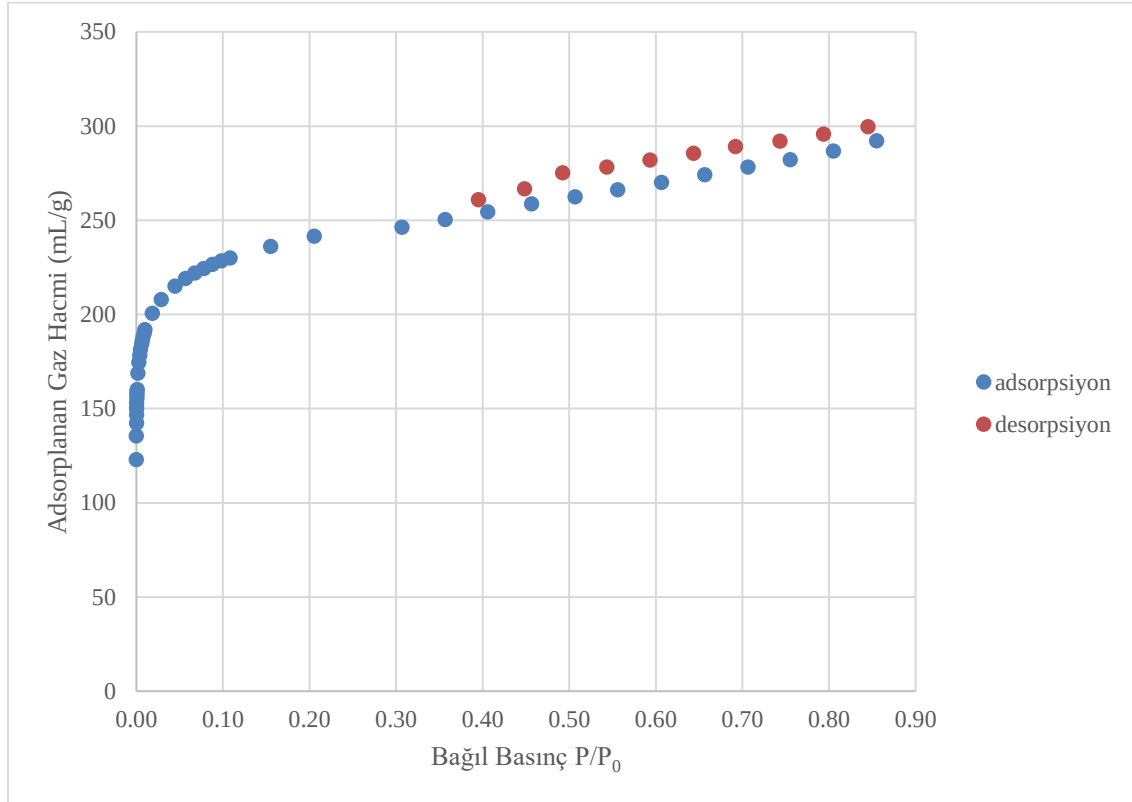
TAK'ların özelliklerinin belirlenmesi amacıyla BET, SEM, EDS ve FT-IR ATR analizleri yapılmıştır.

5.2.1. Adsorpsiyon esasına dayanan gözenek yapı analizi

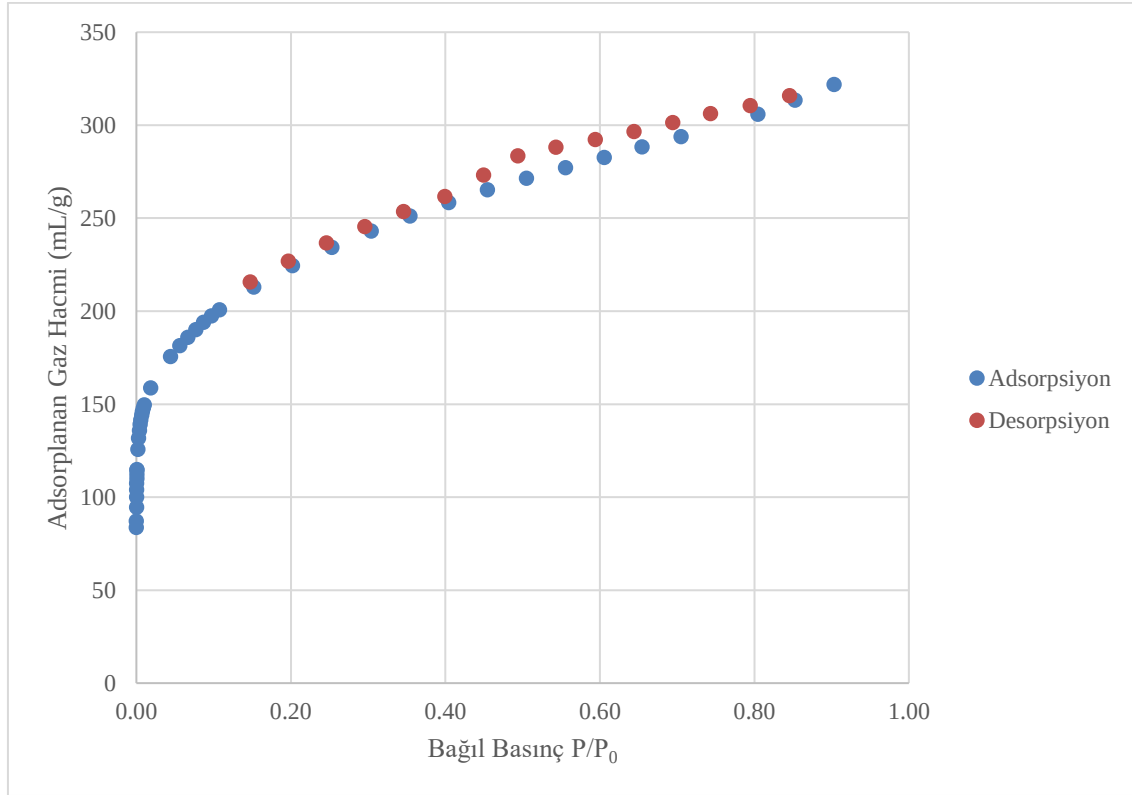
Aktif karbonun boşluk oranının (H_2O içeriği) ve yüzey alanının adsorpsiyon kapasitesine olan etkisini belirlemek için, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda çok noktalı BET yüzey alanı analizleri yapılmıştır. Numuneler ön hazırlık aşamasında etüvde $105^{\circ}C$ 'de 16 saat, cihazın (Quantachrome Autosorb 1C) degas bölümünde ise $300^{\circ}C$ 'de yaklaşık 7 saat azot gazı altında kurutma işlemi yapılmış olup, ölçüm sonucunda elde edilen yüzey alanı değerleri belirlenmiştir.

WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 toz aktif karbon numunelerinin gözenek yapılarına ilişkin özellikleri belirlemek amacıyla yapılan ölçümlere ait izoterm grafikleri Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da yer almaktadır.

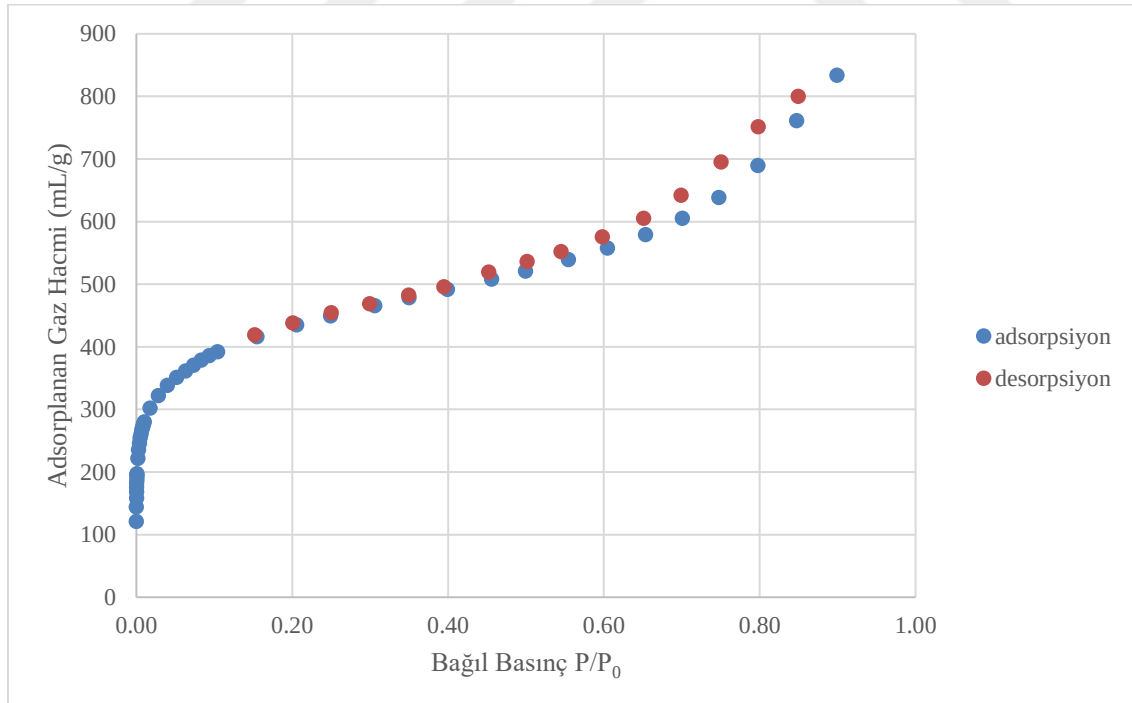
Brunauer, Emmet ve Teller (1940) tarafından belirtilen 6 adet izoterm tipine göre WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23 Tip I izoterme uygun yapı göstermiş olup, Aquasorb LP 39 ise Tip II izoterm eğrisine uygun davranmıştır. Tip I izotermeler daha çok mikro gözeneklere sahip adsorbentlerde görülürken, Tip II izotermeler ise daha çok makro gözeneklere sahip adsorbentlerin adsorpsiyonlarında görülmektedir. Bu farklılık Aquasorb LP 39'un 600 °C sıcaklıkta kimyasal aktivasyonla üretilmiş, WOS PL 1000'in 800 °C'ta ve Aquasorb MP 23'ün 900 °C sıcaklıkta buhar aktivasyonla üretilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.4. WOS PL 1000 aktif karbonuna ait gaz adsorpsiyon eğrisi



Şekil 5.5. Aquasorb MP 23 aktif karbonuna ait gaz adsorpsiyon eğrisi



Şekil 5.6. Aquasorb LP 39 aktif karbonuna ait gaz adsorpsiyon eğrisi

BET yüzey alanı, N_2 adsorpsiyon verilerinden $P/P_0 < 0,30$ değerleri kullanılarak; mikro olmayan gözeneklerin oluşturduğu yüzey alan ($S_{Diş}$), DH metodu desorpsiyon kümülatif

yüzey alanı temel alınarak; mikropor gözenek alanı t plot mikropor gözenek alanı metodu kullanılarak; mezopor gözenek alanı BJH yöntemi kümülatif desorpsiyon yüzey alanından; toplam gözenek hacmi (V_T), N_2 izotermelerindeki P/P_0 değerlerinin tüm numuneler için aynı noktada sonlanmaması ve karşılaştırılabilir veriler ortaya koymak amacıyla $P/P_0=0,95$ 'teki değer alınarak; mikropor gözenek hacmi, N_2 verilerinden $P/P_0<0,20$ değerleri kullanılarak t plot yöntemi uygulanarak; mezopor gözenek hacmi (V_{mezo}), BJH yöntemiyle N_2 verilerinden kümülatif desorpsiyon gözenek hacminden hesaplanmış ve Çizelge 5.3'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 5.3. Aktif karbonların yüzey ve gözenek özellikleri

	WOS PL 1000	Aquasorb MP 23	Aquasorb LP 39
Gözenek Çapı (nm)	11,78	12,73	12,20
BET Yüzey Alanı (m^2/g)	807,8	798,7	1579
Mikro Olmayan Gözeneklerin Yüzey Alanı (m^2/g)	189,4	353,2	691,7
Mikropor Gözenek Alanı (m^2/g)	717,20	546,70	960,50
Mezopor Gözenek Alanı (m^2/g)	184,10	342,40	676,80
Toplam Gözenek Hacmi	0,6477	0,7382	1,903
Mikropor Gözenek Hacmi (mL/g)	0,2896	0,2542	0,4083
Mezopor Gözenek Hacmi (mL/g)	0,1652	0,2821	0,8866
Mikropor Olmayan Gözenek Hacmi	0,1929	0,2019	0,6081

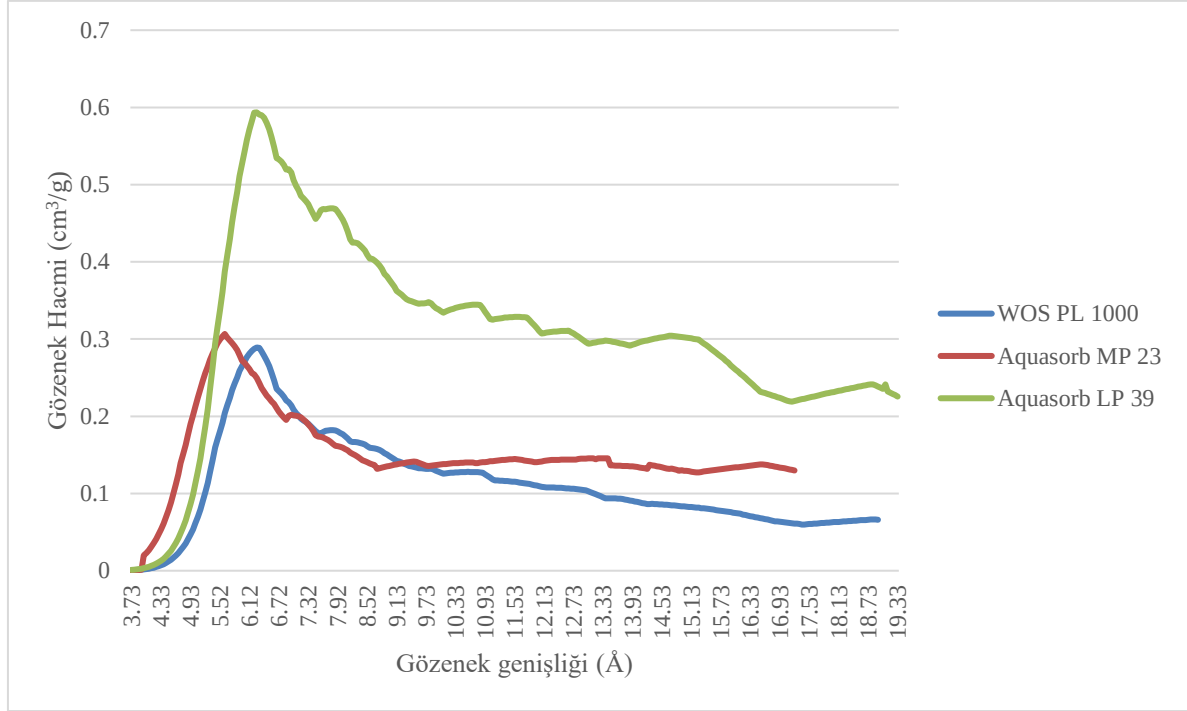
İdeal yapıdaki bir aktif karbondaki gözenekler $0.2-1.0 \text{ cm}^3/g$ civarındadır. Yüzey alanı ise $400-1000 \text{ m}^2/g$ aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir (Morgan ve Fink, 1997). Çizelge 5.3'te görüldüğü üzere, kimyasal aktivasyon ile üretilmiş olan Aquasorb LP 39, odun bazlı aktif karbonunun yüzey alanı ve gözenek hacminin, buhar aktivasyon metodu ile üretilmiş olan WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23'e göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bu fazlalığın, yüksek sıcaklık ve kimyasal madde kullanılarak yapılan aktivasyon işlemlerinde daha yüksek hacimde gözenek yapısı oluşumu elde edilmesi olduğu düşünülmektedir.

Benzer bir çalışmada, Cook ve diğerleri (1998) Picatif 1100 kodlu Hindistan cevizi bazlı ve buhar aktive bir TAK numunesi kullanılmış ve yüzey alanı $1241 \text{ m}^2/g$ olarak tespit

edilmiştir. Zoschke, Engel, Bornick ve Worch (2011) yaptıkları çalışmada odun bazlı ve buhar aktivasyon ile üretilmiş Norit SA Super kodlu TAK numunesi kullanmış ve mikropor gözenek hacmi $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve mezopor gözenek hacmi $0,48 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Bu değer çalışmamızda kullanmış olduğumuz odun bazlı Aquasorb LP 39 TAK numunesiyle yakın olmuştur. Ancak Aquasorb LP 39 kimyasal aktivasyon metodu ile üretildiğinden BET yüzey alanı Picatif 1100'den daha yüksek olmuştur.

Buhar aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbon numunelerinin, toplam gözenek hacminin yaklaşık %70'inin mikro ve mezo gözenek hacmine sahip iken kimyasal aktivasyon ile üretilen numunelerin mikro ve mezo gözenek hacmi ise %60 seviyelerindedir. Buna göre; fiziksel aktivasyon öncesinde düşük sıcaklıkta havasız ortamda yapılan karbonizasyon işlemi ile birlikte uçucu maddelerin uzaklaştırılmış ve daha gözenekli bir yapı elde edilmiştir (Orbak, 2009).

Özellikle aktif karbon gibi, yapısında oluklu (slit) yapıya sahip gözenekleri bulunan malzemelerin mikro gözenek yapısına ait özelliklerinin belirlenmesi için t-plot metodu ve Horvath-Kawazoe (HK) yöntemleri geliştirilmiş olup bu çalışmada mikro gözenek boyut dağılımının belirlenmesinde HK yönteminden faydalanılmıştır. Aktif karbon numunelerinin 20 Å 'dan küçük gözenek boyut dağılımları HK yöntemiyle hesaplanmış olup kümülatif gözenek boyut ile gözenek hacmi değerleri Şekil 5.7'de görülmektedir.



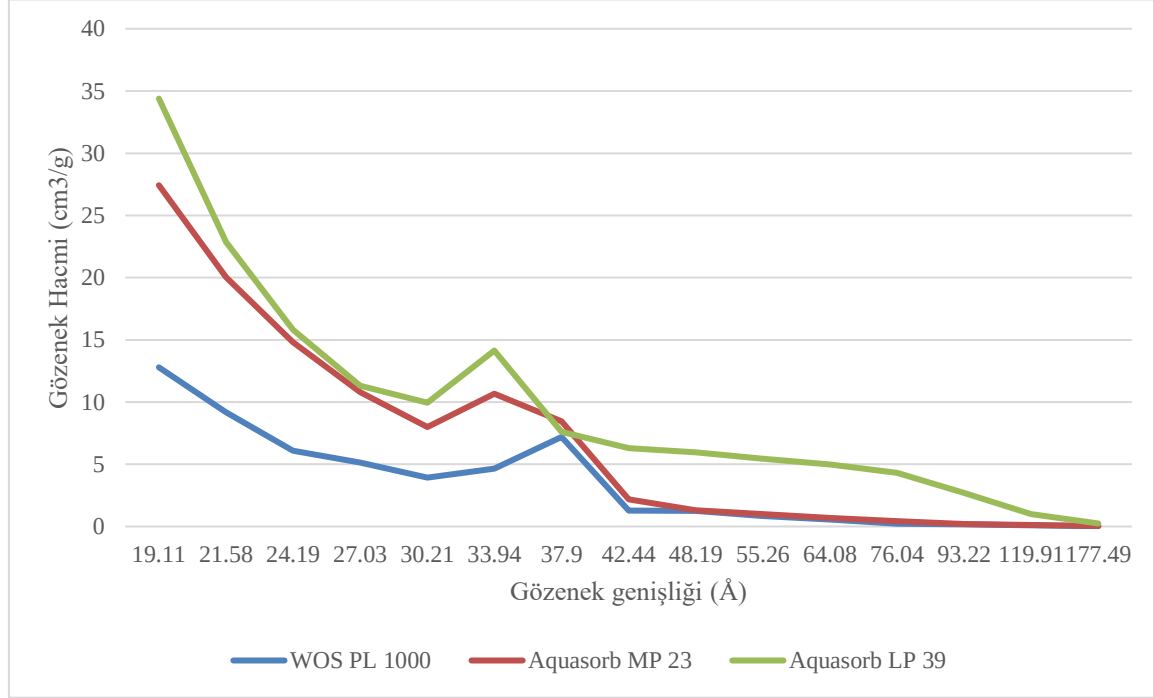
Şekil 5.7. HK gözenek boyut dağılımı

Şekil 5.7’de görüldüğü üzere, aktif karbon numunelerinin gözenek açıklığının özellikle 5-10 Å aralığında olduğu tespit edilmiştir. Kimyasal aktivasyonla üretilmiş olan Aquasorb LP 39 aktif karbonu 6,2 Å; fiziksel aktivasyonla üretilen WOS PL 1000 aktif karbonu yaklaşık 6,4 Å civarında; Aquasorb MP 23 aktif karbonu ise 5,9 Å civarında gözenek açıklığı göstermiştir. Bu açıdan değerlendirildiğinde, adsorpsiyon esasına dayanarak gerçekleştirilen birçok özel ayırma işleminde kullanılan adsorplayıcı malzemenin, seçicilik özelliği gösterebilmesi bakımından sadece belirgin bir gözenek açıklığına sahip olması istenmektedir (Orbak, 2009).

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilmiş olan Aquasorb LP 39’un daha geniş aralıkta, farklı gözenek açıklığına sahip bir yapıda olduğu; WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23’ün; ise daha standart ve çeşitli olmayan gözenek açıklığına sahip bir yapıdan oluştuğu görülmektedir.

Genelde mezo ve makro gözenekli malzemelerin gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla BJH yöntemi kullanılmakta olup, bu çalışmada da N₂ desorpsiyon verilerine bu yöntemin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği, Şekil 5.8’de görülmektedir.

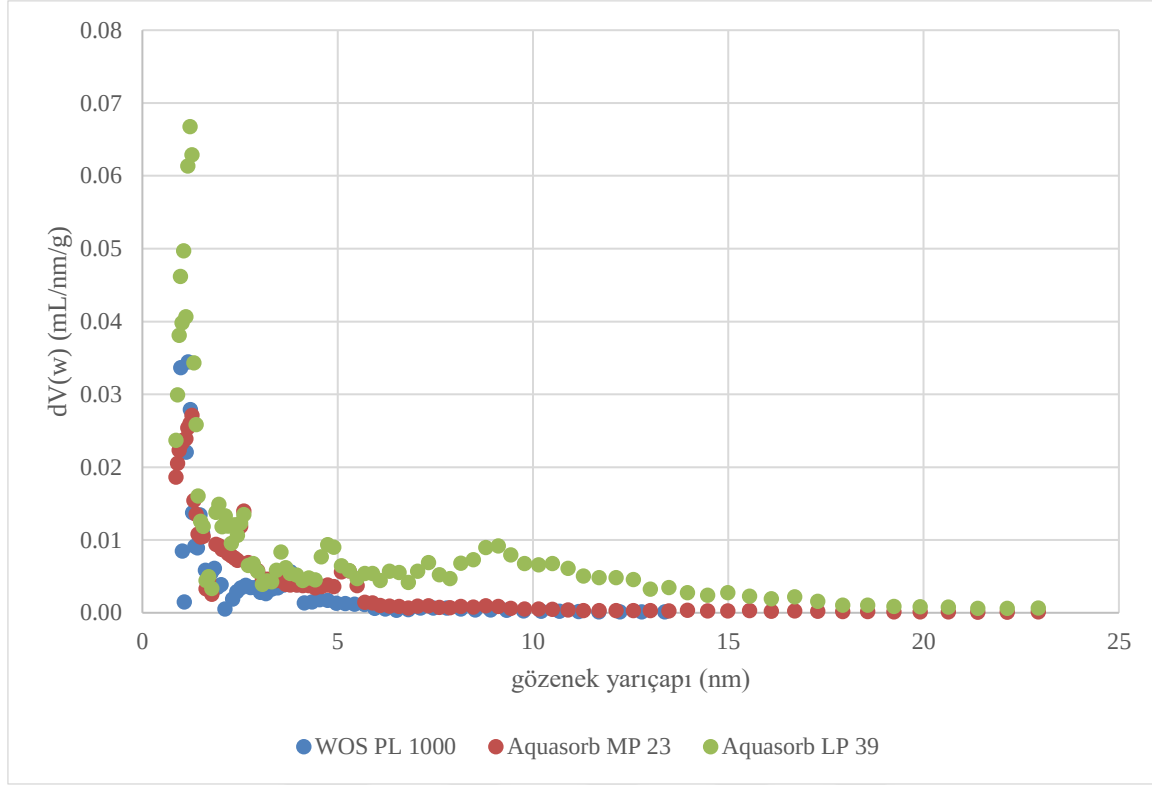
Şekil 5.8’de, 500 Å gözenek açıklığı değerine kadar mevcut gözeneklerin dağılımı ile ilgili veriler bulunmaktadır.



Şekil 5.8. BJH gözenek boyut dağılımı

Buhar aktivasyon işlemi ile elde edilen aktif karbon numunelerinden Aquasorb MP 23’ün mezopor gözenek hacmi, buhar aktivasyonu ile üretilen diğer bir karbon numunesi olan WOS PL 1000’den daha fazladır. Kimyasal aktivasyon işlemi ile üretilmiş olan Aquasorb LP 39’un gözenek boyutu 42,44 Å’dan 177,49 Å’a kadar dağılım göstermiştir. WOS PL 1000 numunesi, 19,11 ve 37,9 Å; Aquasorb MP 23 numunesi, 19,11, 33,94 ve 37,9 Å’da güçlü ve Aquasorb LP 39 numunesi ise 19,11 ve 33,94 Å’da güçlü gözenek pikleri vermiştir.

TAK’ların NLDFT mikro gözenek boyut dağılımları Şekil 5.9’da verilmiştir.



Şekil 5.9. NLDTFT gözenek boyut dağılımı

NLDTFT metoduna göre WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23 toz aktif karbonlarının gözenek boyut dağılımları Şekil 5.9’da da görüldüğü üzere birbirine çok benzemektedir ancak Aquasorb LP 39 gözenek boyutu dağılımı diğerlerinden farklıdır. WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23’ün mikro gözenek miktarı Aquasorb LP 39’dan daha az olup, mezo gözenek boyut dağılımları da birbirine çok benzemektedir.

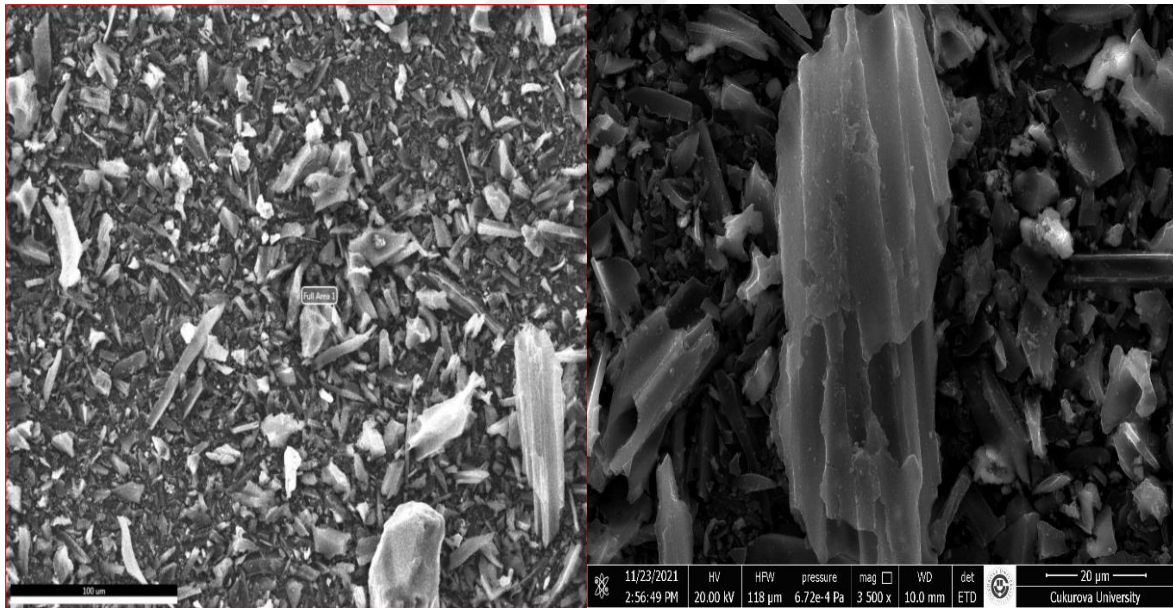
5.2.2. SEM ve EDS analizleri

Scanning electron microscope (SEM) analizi malzemelerin morfolojik yapısını incelemek için kullanılmaktadır. SEM görüntüsü, yüksek voltajda hızlandırılmış elektron demetlerinin numuneye odaklanarak, bunların numune yüzeyini tararken, elektronlarla numune atomlarının arasındaki farklı girişlerden oluşan etkilerin biriktirilmesi ve ekrana yansıtılmasıyla oluşmaktadır. Daha yeni sistemlerde bu sinyaller dijitalle dönüştürülüp bilgisayara yansıtılmaktadır. Ayrım gücü, odak derinliği ve görüntü ile analizi birleştirebilme gibi özelliklere sahip oluşu, SEM cihazının kullanım alanını arttırmaktadır.

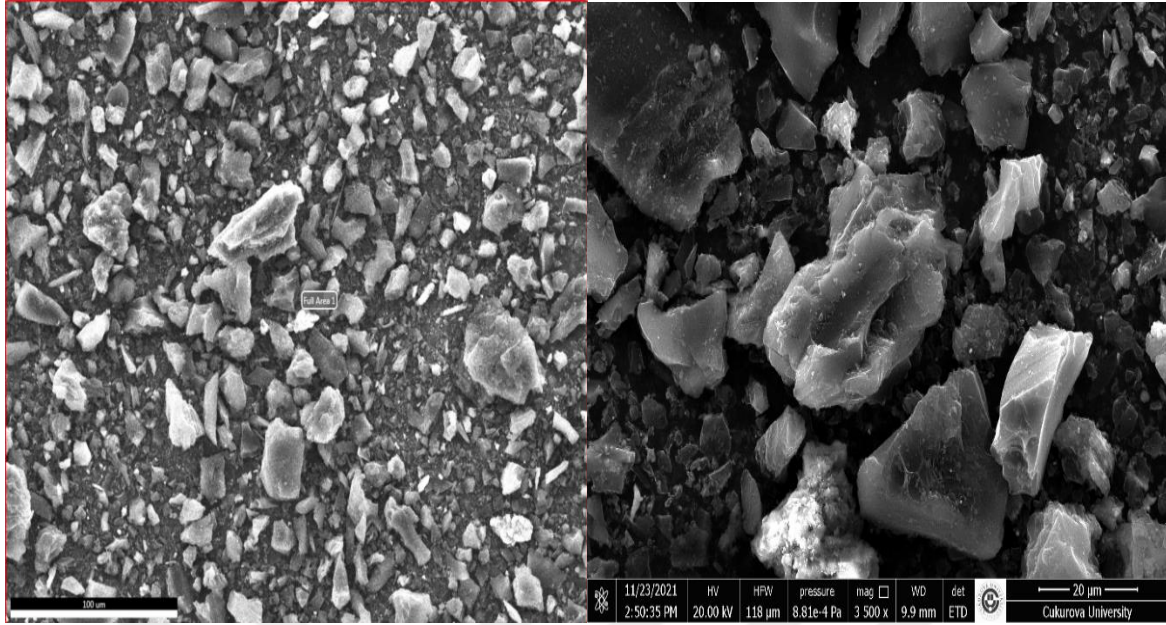
SEM ile yapılan görüntüleme çalışmalarında numune üzerindeki seçilen noktasal yerlerin 50 ile 100 nm'lik mekânsal çözünürlük varyasyonları sağlanarak 2 boyutlu görüntüsü oluşturulmaktadır. Tüm numunelerin analiz çalışmaları Çukurova Üniversitesi Merkez Laboratuvarında tamamlanmış olup, ölçümler FEİ marka, Quanta FEG 650 model SEM görüntüleme cihazında (Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) ölçümleri EDAX model dedektör ile) yapılmıştır.

WOS PL 1000 toz aktif karbonuna ait SEM analiz görüntüsü 20 kV çalışma potansiyelinde ve 20 μm 'de alınmıştır. Şekil 5.10'da, Aquasorb MP 23 toz aktif karbonuna ait görüntü Şekil 5.11'de ve Aquasorb LP 39 aktif karbonuna ait görüntü Şekil 5.12'de verilmiştir.

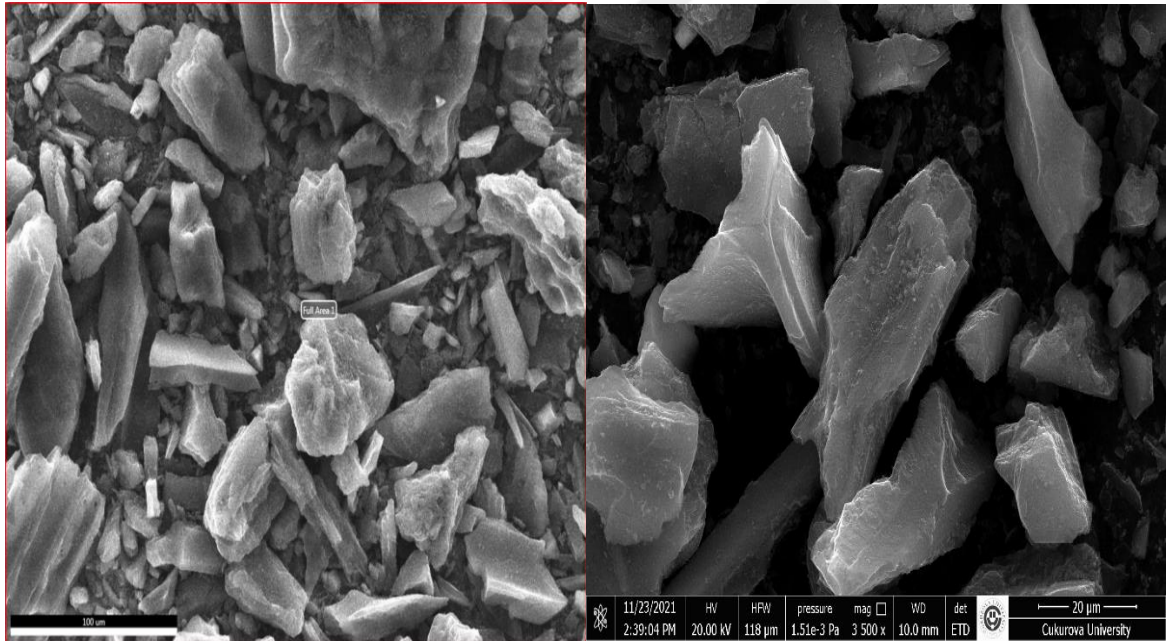
Şekil 5.10 ve Şekil 5.12'de görüldüğü üzere, WOS PL 1000 ve Aquasorb LP 39'un sivri uçlu görüntüsü odun bazlı olduğunu kanıtlamaktadır. Aquasorb MP 23'te ise hem sivri uçlu hem yuvarlak yapılar bulunmakta olup, hem kömür hem odun bazlı yapısını desteklemektedir.



Şekil 5.10. WOS PL 1000 aktif karbonuna ait SEM görüntüsü



Şekil 5.11. Aquasorb MP 23 aktif karbonuna ait SEM görüntüsü



Şekil 5.12. Aquasorb LP 39 aktif karbonuna ait SEM görüntüsü

TAK'lara ait EDS analiz sonuçları Çizelge 5.4'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre tüm aktif karbonlarda iz miktarda Si bulunmaktadır. Ayrıca nano boyuttaki parçacıkların EDS analizleri incelendiğinde % ağırlıkça C varlığı aktif karbondan kaynaklanmaktadır. P ise kimyasal aktifleştirme işlemi sırasında kullanılmış olan H_3PO_4 'ten, Si ise topraktan ileri gelmektedir (Altıntaş ve diğerleri, 2017).

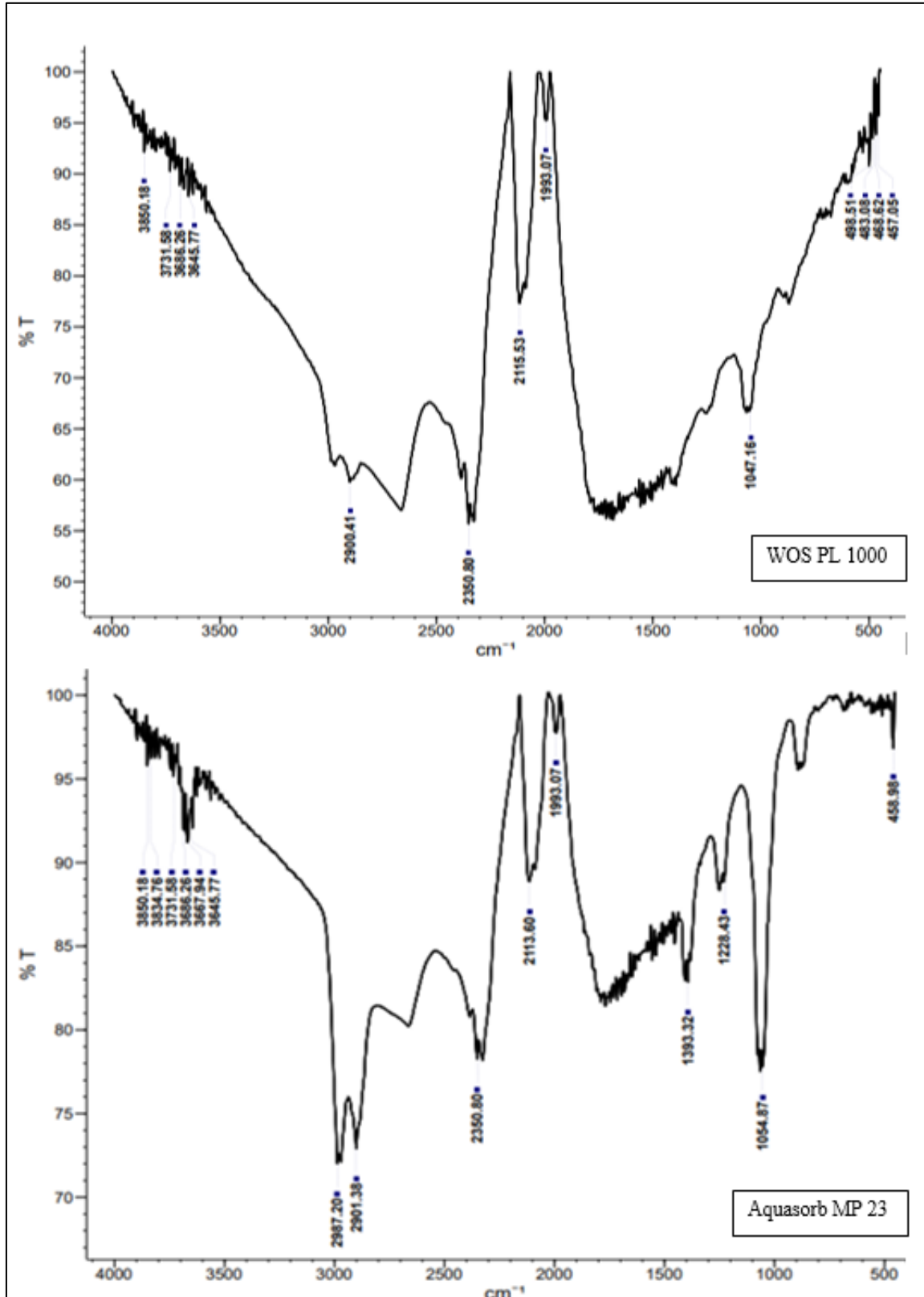
Çizelge 5.4. EDS analiz sonuçları

Numune Adı	WOS PL 1000	Aquasorb MP 23	Aquasorb LP 39
% C K	89,05	88,82	86
% O K	10,08	10,68	13,31
% Si K	0,12	0,25	0,18
% P K	-	-	0,51
% K K	0,24	-	-
% Ca K	0,52	-	-
% Al K	-	0,25	-

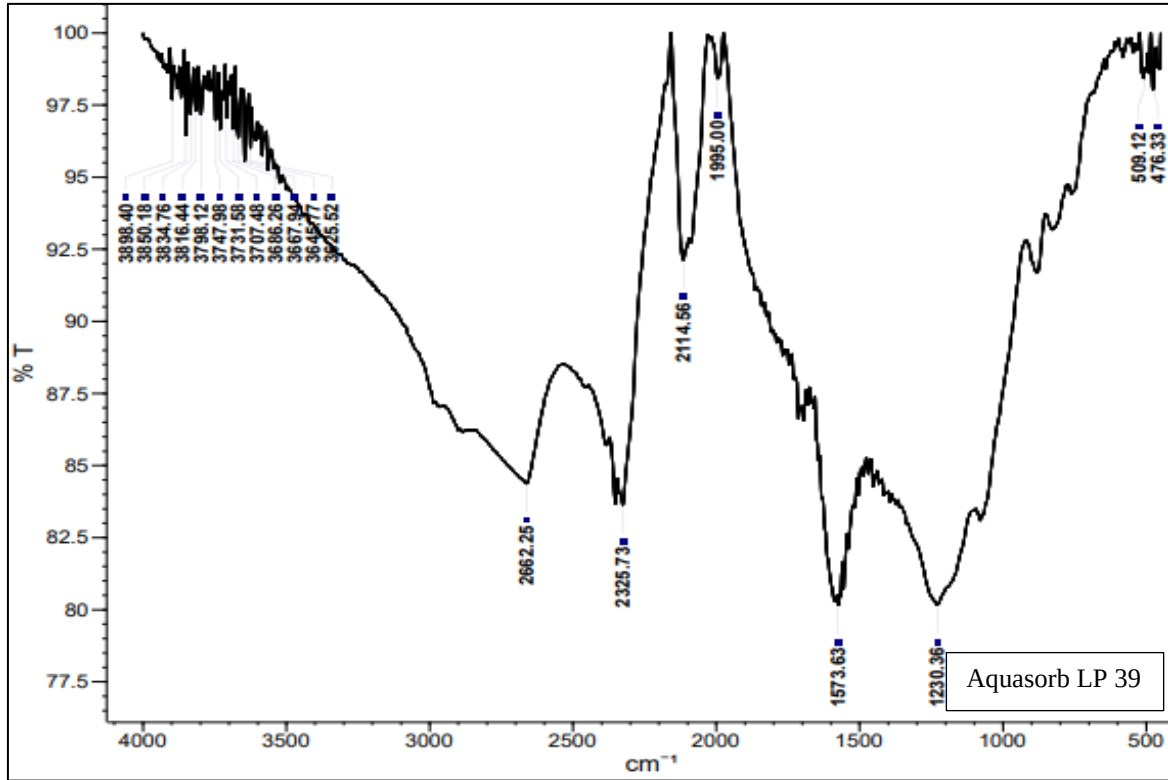
5.2.3. Yüzeysel fonksiyonel gruplarının Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile belirlenmesi

WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'ların kimyasal değişimlerinin incelenmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve fonksiyonel grupların kalitatif değişimleri incelenmiştir.

FTIR analizleri, Çukurova Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Jasco marka FT/IR 6700 model cihazda ATR elmas kristal ile; 500 to 4000 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükle 32 tarama olacak şekilde analiz yapılmıştır. Şekil 5.13'te WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 toz aktif karbonlarında üretim yöntemine bağlı olarak yapısal değişimleri göstermek amacıyla çekilen FTIR görüntüleme sonuçları yer almaktadır.



Şekil 5.13. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 toz aktif karbonlarına ait FTIR görüntüleme sonuçları



Şekil 5.13. devamı. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 toz aktif karbonlarına ait FTIR görüntüleme sonuçları

Şekil 5.13'e göre WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39'un FTIR sonuçlarında benzerlik görülmemektedir. FTIR ölçümlerine göre; WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 toz aktif karbonlarının üçünde de genellikle 3000 cm^{-1} üzerine merkezlenmiş; $3900\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında şiddetli ve yayvan bir gerilme görülmüş olup, karboksilik asit (O-H) grubuna ait bir absorpsiyon gözlenmiştir.

Bilindiği üzere odunsu yapıların başlıca FTIR bileşenleri; selülozik yapılarda bulunan fenolik ve polifenolik OH grupları, polisakkaritlerin OH grupları, karbonil ve aromatik yapıda bulunan $\text{C}=\text{C}$ grupları ve ayrıca ketonlardan ve alkil gruplarından (hemiselüloz, reçineler) oluşmaktadır (Tasmakıran 2010; Viera ve diğerleri 2007).

Aktif karbon numuneleri incelendiğinde, piklerin daha çok belirli bir aralıkta toplandığı görülmektedir. Bunlar $450\text{-}510\text{ cm}^{-1}$ ve $3500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralıklarıdır. $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler, eter ve fenolik yapılardan kaynaklanabilmektedir. Numunelerdeki $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler, aromatik C-H yapılarını; $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler, yapıda daha çok aromatik hidrojenli yapıları ve görülen $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler,

yapıdaki yüzey hidroksil ($-OH$) gruplarını göstermektedir (Tan, Ahmad ve Hameed, 2008; Shen, Li ve Liu 2008; Radovic, 2008; Alcaniz-Monge, Cazorla-Amoros ve Linares-Solano, 2001).

Aquasorb MP 23'ün 2987 cm^{-1} 'deki kuvvetli sinyalinin, C – H grubuna ait olup yapıdaki C – H grupları hakkında bilgi vermektedir (Gomez- Serrano, Piriz-Almeida, Duran-Valle ve Pastor-Villegas 1999). WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23'ün ikisinde de 2351 cm^{-1} bölgesi civarında görülen şiddetli sinyalin karbondioksit grubu ($O=C=O$) bağı gerilme absorpsiyonuna, 2115 cm^{-1} 'de gözlenen sinyalin de monosubstitue alkin grubu olan C-C grubu gerilme absorpsiyonuna ait olabileceği düşünülmektedir (Chunlan, Shaoping, Yixiong, Shuqin ve Changhou, 2005; Alcaniz-Monge ve diğerleri, 2001).

WOS PL 1000'de, $1993,07\text{ cm}^{-1}$ 'deki izotiyosiyanat bileşiğine ($N=C=S$) ait sinyale sahip olup Aquasorb MP 23 ile arasında fark oluşturmaktadır. Aynı şekilde Aquasorb MP 23'e ait olan 1228 cm^{-1} 'deki sinyalin ise vinil eter (C-O) sinyaline ait olduğu düşünülmektedir (Tasmakıran, 2010; Viera ve diğerleri, 2007).

$2800\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikleri, yapıda daha çok alifatik hidrojenli yapıların olduğunu göstermektedir. Bütün karbon numunelerinde görülen $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler, alifatik CH, CH_2 ve CH_3 piklerini göstermektedir (Radovic, 2008; Shen ve diğerleri, 2008).

Aquasorb MP 23'te yer alan 1054 cm^{-1} 'deki sinyal sülfoksit ($S=O$) bileşik gruplarına bağlanmaktadır.

Aquasorb LP 39'a ait ölçümler ise $3900\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında çok kuvvetli adsorpsiyon göstermiştir. 1995 cm^{-1} bandında görülen zayıf gerilmenin overton aromatik bileşiklerden (C-H) bağlarına bağlı 1573 cm^{-1} 'deki şiddetli sinyalin siklik alken bileşiğine ($C=C$) ait sinyaline ait olduğu düşünülmektedir. $1631\text{-}1499\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gözlenen sinyallerin de amidik karboksil grubu ($C=O$) yanında alifatik nitro grubu ($N - O$) gerilme absorpsiyonunu temsil ettiği düşünülmektedir (Radovic, 2008; Shen ve diğerleri, 2008).

Bir çalışmada, Zolfaghari ve diğerleri ticari bir aktif karbonu nitrik asit ile oksitlemiş ve $1100\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ civarında oluşan keskin bantların oksidasyon sonrası oluşan C-O ve COOH gruplarından kaynaklandığını belirtmiştir.

5.3. 2-MIB ve GSM Analizleri

2-MIB ve GSM standartları Dr.Ehrenstorfer Company, Almanya'dan temin edilmiştir. Her iki standart da 100 µg/mL metanol içinde hazırlanmış şekildedir (Şekil 5.14). GSM ve 2-MIB çözeltileri, Sigma-Aldrich'ten temin edilen n-hekzan içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler, ışıktan korumak amaçlı kahverengi şişelere konulmuştur. Her iki şişe de tıpa ile kapatılarak parafilm ile sarılarak -20°C'de saklanmışlardır.



Şekil 5.14. 2-MIB ve GSM Standartları

2-MIB ve GSM oldukça uçucu olan bileşikler olduğundan tüm çalışma boyunca kullanılan ekipmanlar ve çalışma ortamının +4-5 °C sıcaklıkta olmasına dikkat edilmiştir.

2-MIB ve GSM suda çözünmüş halde bulunmaktadır. İzoterm çalışmalarında temas süresi sonunda aktif karbona adsorplanmayan 2-MIB ve GSM suda çözünmüş formdadır. Bu sebeple, temas süresi sonunda numune filtreden süzölmektedir.

Ekstraksiyon işlemi için her bir filtre süzöntüsünden 6 mL alınmış ve üzerlerine 4 mL metanol ilave edilerek ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Ekstraksiyon için 20 mL headspace şişeleri kullanılmıştır. Şişelere ekstraksiyon etkinliğini arttırmak için cam boncuk konulmuş ve tüm malzemeler ultra saf su (Millipore, Bedford, MA, ABD) ile yıkanmıştır.

Ekstraksiyonda çalkalama için Biosan Multibio RS-24 Multi Rotator cihazı ile 800 rpm hızda 2 saat boyunca çalkalama işlemi yapılmıştır. 2-MIB ve GSM konsantrasyonları ölçümleri SM 6040 B Mikroekstraksiyon ölçüm metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.15).

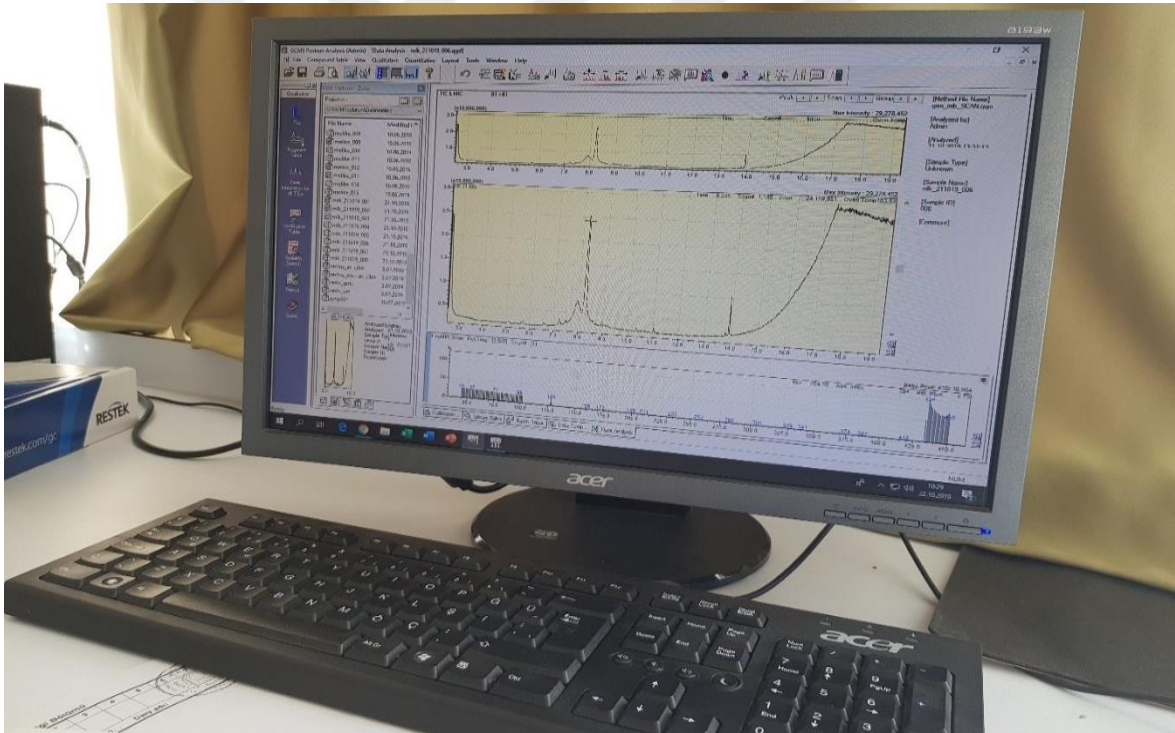


Şekil 5.15. Ekstraksiyon çalışmaları

Elde edilen ekstraktlardaki ölçümler Aksaray Üniversitesi ve Çankırı Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan SHIMADZU GC-MS QP2010 PLUS 3 model cihazlarda yapılmış ve Ankara Üniversitesi laboratuvarlarında doğrulanmıştır (Şekil 5.16 ve Şekil 5.17).



Şekil 5.16. GC-MS ölçüm cihazı



Şekil 5.17. GC-MS ölçüm cihazı ekranı

Baraj suyundaki 2-MIB ve GSM seviyeleri ise mevsimsel değişime bağlı olarak sıcaklık artışı ile orantılı bir şekilde artmakta olup, bu değişim Çizelge 5.1’de görülmektedir. En yüksek 2-MIB ve GSM seviyesinin sonbahar dönemi suyunda olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin, sıcaklığın düşmesi ile birlikte alg hücrelerinin parçalanması ile birlikte hücre için metabolitler olan 2-MIB ve GSM’in hücre dışında suya dağılması olduğu düşünülmektedir.

Eşik koku değeri alglerin azaldığı dönemde pik yapmaktadır. Algler parçalandığında ortama daha fazla koku maddesi salınımı olmaktadır (Faust ve diğerleri 1998).

5.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Kinetik Modeller

5.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir'e göre, yüzeyde tutulan moleküller arasında bir etkileşim söz konusu olmayıp, adsorpsiyon dengededir.

Langmuir izoterm modeli, adsorbat ve adsorban arasındaki güçlü bir spesifik etkileşimin yalnızca tek tabakalı kapsama alanında meydana geldiği homojen yüzeylere dayanan teorik adsorpsiyon formülüdür, yani adsorbent madde yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgeleri sabit miktarda ve eşit enerji seviyesinde olup, adsorbent yüzeyine tutunan moleküller tek tabaka oluşturmaktadır.

Bu nedenle adsorbentin yüzey pürüzlülüğünü hesaba katmamaktadır. Enerji de bu izoterme göre ayrıca düzenli olmaktadır. Adsorpsiyon hızı ise yüzeyde yer alan aktif noktalar ve madde konsantrasyonu ile doğru orantılı olmaktadır. Desorpsiyon ise yüzeyde adsorplanan madde konsantrasyonu ile orantılıdır (Tanyıldızı, 1999; Kayacan, 2007; Song, Zhang, Yan, Jiang ve Chang, 2013).

Langmuir izoterm modeline ait eşitlik lineerleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik (Eş. 2) elde edilmektedir.

$$(2) \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + C_e \cdot Q_0$$

Bu eşitlikte:

C_e : Denge anında çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),

Q_e : Birim adsorbent kütlesi başına denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), Bu aynı zamanda adsorbentin maksimum madde adsoplama kapasitesini de vermektedir. Özellikle

heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumu temeli tek tabakalı adsorpsiyona dayanan Langmuir izotermi net olarak açıklanamamaktadır.

Q_0 : Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg) olup adsorbent yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalıdır ve sıcaklık ve adsorpsiyon enerjisine ters orantılı olarak değişmektedir. Ayrıca gazların adsorpsiyonunda basınçla doğru orantılı olarak değişmektedir.

İzotermin belirlenebilmesi için C_e 'ye karşı C_e/Q_e değerleri grafiğe aktarıldığında elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta $1/(Q_0.b)$ 'yi, doğrunun eğimi ise $1/Q_0$ 'yi vermektedir.

5.4.2. Freundlich izotermi

Adsorbent yüzeyi heterojen bir yapıda ve adsorplanan madde molekülleri arasında etkileşim olduğu durumlarda, adsorpsiyon Langmuir izoterme uygun hareket etmemekte olup, bu tür durumlarda, farklı modeller kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın kullanılanı olan Freundlich izoterm modeli, deneysel bir denklem olup özellikle sudaki hidrofobik adsorbatlar için daha uygundur (Sotelo, Ovejero, Delgado ve Martinez, 2002).

İlk olarak 1926 yılında Freundlich tarafından geliştirilen Freundlich izoterminde ana kabul olarak Langmuir izoterminden yola çıkılmış ancak bazı varsayımlarda bulunularak kabuller yapılmıştır. Freundlich izotermi, bir adsorbentin yüzeyindeki adsorpsiyon noktaları heterojen yapıda olup, bir adsorbent farklı türde adsorpsiyon noktalarından oluşmuştur (Gündüzoğlu, 2008).

Bu modele ait eşitliğin lineer hali (Eş. 3) ise aşağıda verilmiştir:

$$(3) \log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$$

Bu denklemde:

C_e : Çözelti dengeye ulaştığında adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Çözelti dengeye ulaştığında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k : Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [(mg/g).(mg/L)^{-1/n}], Adsorpsiyonun kesin bir işareti olup, adsorplanan maddeyle adsorbent arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Adsorbentle adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığı ile doğru orantılıdır.

n : Freundlich adsorpsiyon sabiti (L/mg)'dir. Adsorpsiyon yoğunluğunu temsil etmekte olup 1/n değeri heterojenite faktörü olarak anılır. n değerleri genellikle 1-10 arasında, 1/n değeri ise 0-1 arasında bir değer almaktadır. Yüzeyin heterojenitesi arttıkça 1/n değeri o kadar 0'a yakındır. Ayrıca n değerinin yüksek olması adsorpsiyonun yüksek kapasitede olduğu göstermektedir.

5.4.3. Temkin izotermi

Temkin izotermi, Freundlich izoterminden farklı olarak adsorpsiyon enerjisinin üstel olarak değil de doğrusal olarak düştüğü varsayımını kabul etmektedir (Temkin ve Pyzhev, 1940). Eşitliğin (Eş. 4) ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$(4) \quad q_e = \frac{R.T}{b_T} \cdot \ln(A_T \cdot C_e)$$

Bu izoterme göre tabakalardaki tüm moleküllerin ısıları doğrusal bir şekilde azalmaktadır. Temkin izotermi adsorbent tabakalarının birbirleri ile olan etkileşimlerini ve bunun adsorpsiyon olayına dolaylı etkilerini açıklamaktadır. Temkin izoterm eşitliği lineerize edildiğinde aşağıdaki şeklini almaktadır (Eş. 5):

$$(5) \quad q_e = \frac{R.T}{b} \cdot \ln A_T + \frac{R.T}{b} \cdot \ln C_e$$

Bu denklemlerde;

q_e : Çözelti dengeye ulaştığında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

A_T : Temkin izoterm sabiti (L/mmol),

b_T : Temkin izoterm sabiti,

R : İdeal gaz sabiti (J/mol K),

T : Mutlak sıcaklık (K) göstergesidir.

5.4.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

Adsorpsiyon eğrisi, adsorbentin gözenekli yüzeyine bağlı olarak değişim gösterdiğinde ve reaksiyon izoterm eğrisi dikdörtgensel bir yapıda olduğunda Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi sıklıkla kullanılmaktadır.

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli sayesinde bağlanma reaksiyonunun fiziksel ya da kimyasal olduğu belirlenebilmektedir (Dubinin ve diğerleri, 1947).

Bu izoterm aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir (Eş. 6) :

$$(6) \ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2$$

Bu denklemde;

q_e : Çözelti dengeye ulaştığında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_m : Dubinin-Radushkevich tek tabaka kapasitesi (mg/g),,

β : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (mg^2/J^2),

ε : denge konsantrasyonu ile ilişkilendirilen poloni potansiyelini ifade etmekte olup, aşağıdaki eşitlik (Eş. 7) ile hesaplanmaktadır:

$$(7) \varepsilon = R \cdot T \cdot \ln(1 + 1/C_e)$$

Bu denklemde;

R: İdeal gaz sabiti (J/mol.K),

T: sıcaklık (K),

C_e : Denge anında adsorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonudur (mg/L). Eş.5'teki denklemden β değeri hesaplanmakta ve bu sabite göre adsorpsiyon enerjisi Eş. 8 ile hesaplanabilmektedir:

$$(8) E = 1/(-2\beta)^{1/2}$$

Eğer hesaplanan enerji değeri 8– 16 kJ/mol arasında bulunursa, bu adsorpsiyon reaksiyonunun kimyasal iyon değişimi olduğunu göstermektedir. Yine enerji değeri 8 kJ/mol'den küçük olması durumunda ise adsorpsiyonun fiziksel olduğu belirlenmektedir (Tunalı, Akar, Özcan, Kıran ve Özcan, 2006).

5.4.5. Redlich-Peterson izotermi

Redlich-Peterson izotermi aslında Freundlich ve Langmuir izotermilerinin birleştirilmesi ile ortaya çıkmış eşitliktir. Düşük konsantrasyon seviyelerinde Henry Kanunu'na indirgenen izoterm formülleri yüksek derişimlerde ise Freundlich izotermine benzeyen özelliklere sahiptir.

Redlich-Peterson izoterm formülleri aşağıdaki eşitlikte gösterilmektedir (Eş. 9):

$$(9) q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + A_{RP} \cdot C_e^{b_{RP}}}$$

Bu denklemde;

q_e : Denge anında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_{RP} : Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/g),

A_{RP} : Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/g),

b_R , Redlich-Peterson izoterm sabitidir.

5.4.6. Birinci derece kinetik modeli

Aşağıdaki eşitlikte birinci dereceden kinetik modele ait formülasyon verilmiştir (Eş. 10):

$$(10) -\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_1 \cdot t$$

C: t süresi anındaki derişim

C_0 : başlangıç anındaki derişim

t: süre

5.4.7. Sözde birinci derece kinetik modeli

Lagergren tarafından adsorpsiyon süresi, sözde birinci derece kinetik model ile aşağıdaki eşitlikle (Eş. 11) açıklanmıştır:

$$(11) \frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)$$

k_1 : birinci derece hız sabiti (dk^{-1}),

q_e : dengede adsorplanan madde miktarı,

q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarıdır.

5.4.8. İkinci derece kinetik modeli

İkinci dereceden kinetik model aşağıdaki eşitlikle (Eş. 12) açıklanmaktadır:

$$(12) \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K_2 \cdot t$$

C: t zamanındaki derişim,

C₀: başlangıç derişimi,

t, süredir.

5.4.9. Sözde ikinci derece kinetik modeli

Genel olarak, (Eş. 13)'de olduğu gibi ifade edilmektedir (Lagergren, 1898):

$$(13) \frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$$

k₂: İkinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg.dak).

Eşitliğin sınır değerleri arasında integrali alınıp lineer forma dönüştürülürse (Eş. 14) elde edilir;

$$(14) \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

5.5. Deneysel Çalışma Düzenegi

Kurtboğazı Barajı'ndan temin edilen hamsu numuneleri +4°C'de saklanmıştır. Hamsu numunelerine 50, 100, 200, 250 ve 500 ng/L ksantrasyonlarında Dr. Ehrenstorfer Company'dan (Almanya) temin edilen GSM ve 2-MIB ilave edilmiştir. GSM ve 2-MIB ilaveli hamsudan 250 mL'lik erlenlere 200 mL doldurulmuş ve erlenlere sonrasında da 5, 10, 20 ve 40 mg/L TAK ilave edilmiştir. Hamsu ile TAK doldurulan erlenler sabit sıcaklıkta ve 75 dakika boyunca karıştırılmıştır (Şekil 5.18 ve Şekil 5.19).

0., 15., 30., 45., 60. ve 75. dakikalarda, erlenlerden numuneler alınmış ve alınan numuneler içerisindeki safsızlıkların giderilebilmesi için 0,45 µm fiber glass filtrelerden süzölmüştür. Deneysel çalışma sistematigi Çizelge 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.18. İnkübatör Çalkalayıcı



Şekil 5.19. Çalkalama işlemi sonrası numuneler

Çizelge 5.5. Deneysel çalışma sistematığı

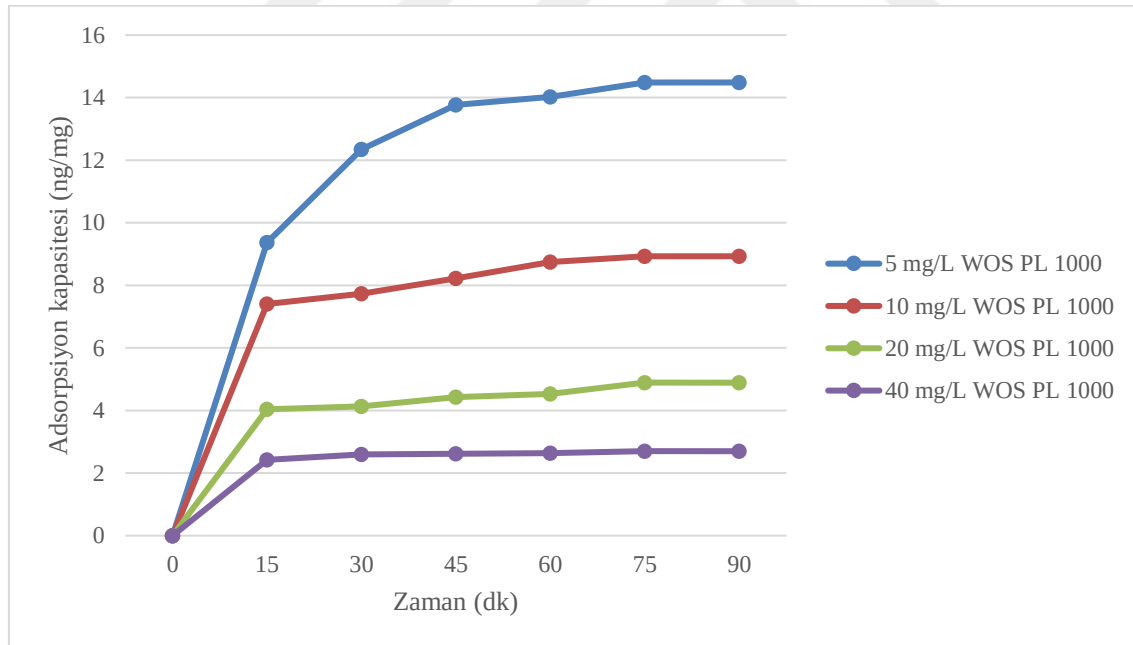
TAK Dozajı (mg/L)	Temas süresi (dk)	GSM Konsantrasyonu (ng/L)	TAK Dozajı (mg/L)	Temas süresi (dk)	2-MIB Konsantrasyonu (ng/L)
5	0	25-50-100-125-250	5	0	25-50-100-125-250
	15			15	
	30			30	
	45			45	
	60			60	
	75			75	
10	0	25-50-100-125-250	10	0	25-50-100-125-250
	15			15	
	30			30	
	45			45	
	60			60	
	75			75	
20	0	25-50-100-125-250	20	0	25-50-100-125-250
	15			15	
	30			30	
	45			45	
	60			60	
	75			75	
40	0	25-50-100-125-250	40	0	25-50-100-125-250
	15			15	
	30			30	
	45			45	
	60			60	
	75			75	

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. GSM ve 2-MIB İçin Adsorpsiyon Kapasitesi ve Giderme Verimi

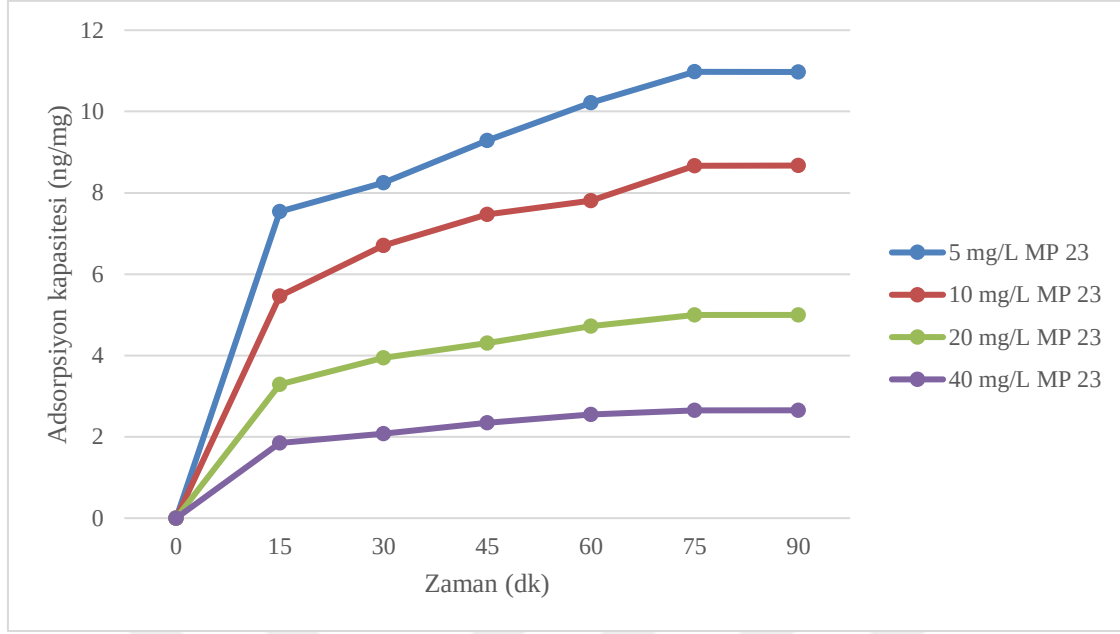
Kurtboğazı hamsularına ilave edilen 100 n/L 2-MIB'nin 5, 10, 20 ve 40 mg/L WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'ları ile adsorpsiyon kapasitelerindeki zamanla değişimler Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'de görülmektedir. Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'de görüldüğü üzere ilk 15 dakikada adsorpsiyon yüksek iken ve 15 dakika sonrasında ise adsorpsiyon hızının önemli oranda azaldığı görülmektedir.

10, 20 ve 40 mg/L WOS PL 1000 konsantrasyonlarında 15 dakika sonrasında eğim önemli ölçüde azalırken 5 mg/L konsantrasyonunda ise eğimde en fazla azalma 45 dakika sonrasında görülmüştür. Özellikle 40 mg/L WOS PL 1000 konsantrasyonunda ise 15 dakika temas süresi sonrasında eğimde pek bir değişim görülmemiştir.

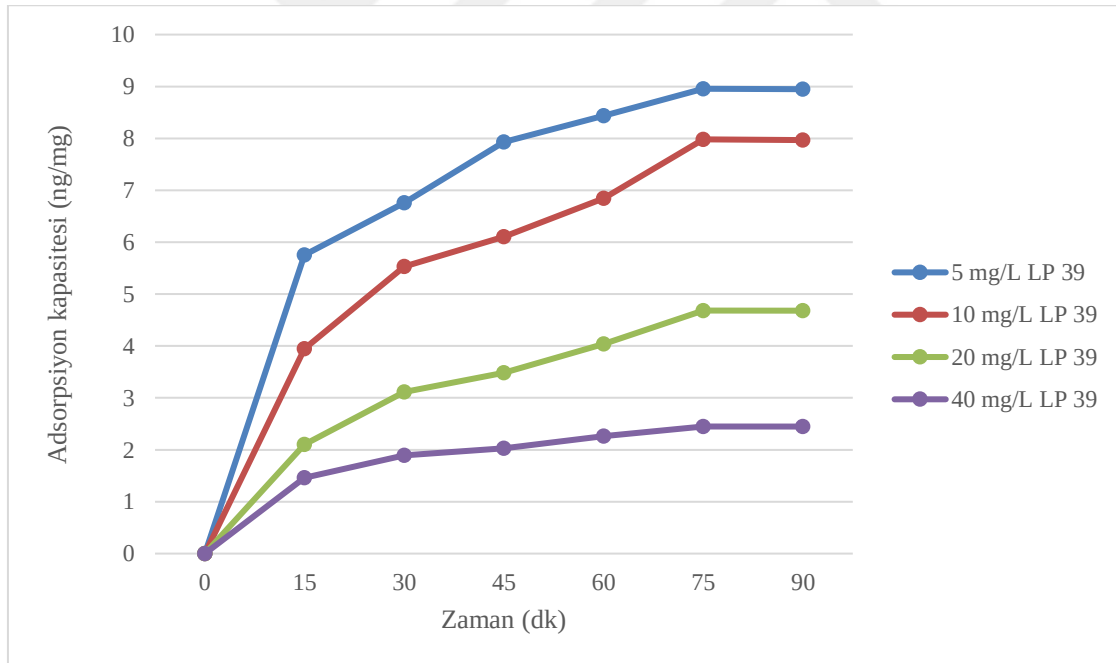


Şekil 6.1. 2-MIB gideriminde WOS PL 1000 aktif karbonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi

Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39'da 20 ve 40 mg/L hızlarında 15 dakika sonrasındaki adsorpsiyon hızları azalmasına rağmen 75 dakikaya kadar adsorpsiyonun devam ettiği görülmektedir.



Şekil 6.2. 2-MIB gideriminde Aquasorb MP 23 aktif karbonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi



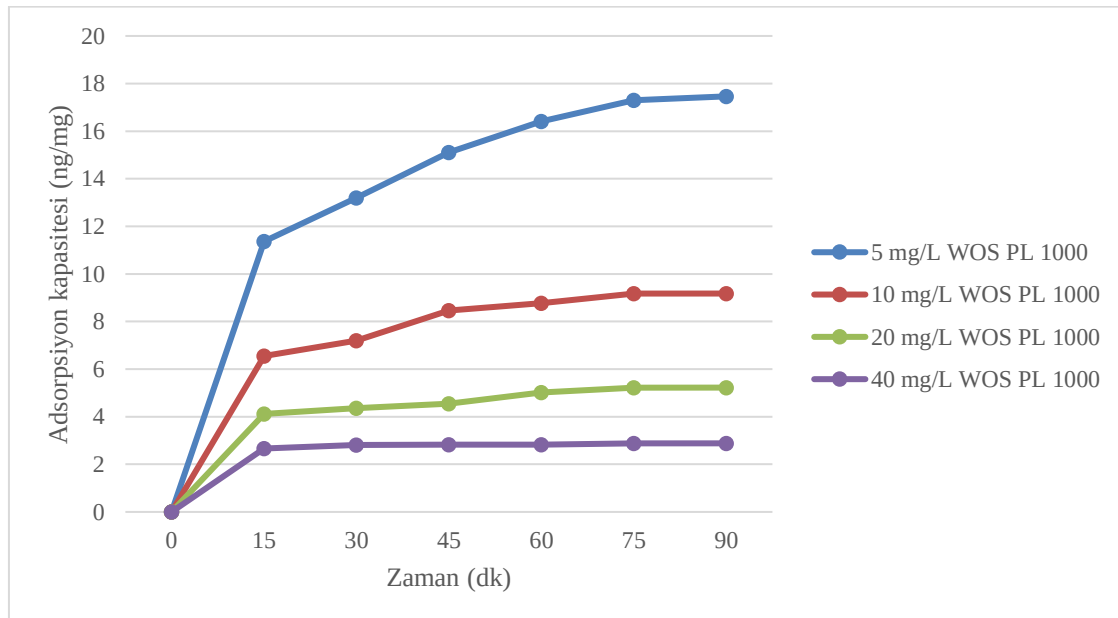
Şekil 6.3. 2-MIB gideriminde Aquasorb LP 39 aktif karbonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi

Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3’de adsorbanın yüzeyine tutunan 2-MIB miktarında TAK konsantrasyonu arttıkça azalma görülmektedir. Adsorban konsantrasyonu arttıkça temas yüzeyi artmakta ve daha fazla adsorbent adsorplanması mümkün olmaktadır. 5 mg/L WOS PL 1000’de 75 dakikada 14,48 mg 2-MIB/g adsorplandığı ve adsorpsiyonun halen devam ettiği görülmektedir. Benzer şekilde 5 mg/L Aquasorb MP 23 ve 5 mg/L Aquasorb LP 39’da

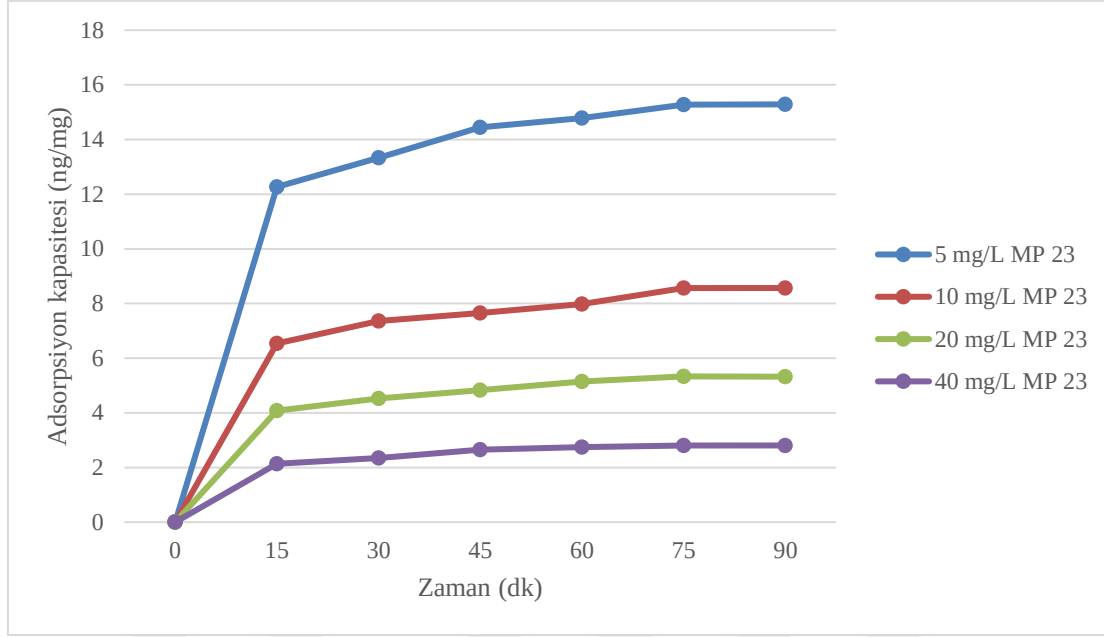
75 dakika temas süresi sonunda sırasıyla 10,98 mg 2-MIB/g ve 8,96 mg 2-MIB/g adsorbent adsorplamıştır. Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'ye göre WOS PL 1000'in 2-MIB adsorpsiyon hızının diğer iki adsorbandan daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Kurtboğazı hamsularına ilave edilen 100 ng/L GSM'in 5, 10, 20 ve 40 mg/L konsantrasyonlarında WOS PL 1000, Aquasorb 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'ları ile adsorpsiyon kapasitelerindeki zamanla değişimler Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da görülmektedir. Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da görüldüğü üzere ilk 15 dakikada adsorpsiyon yüksek iken ve 15 dakika sonrasında ise adsorpsiyon hızının önemli oranda azaldığı görülmektedir.

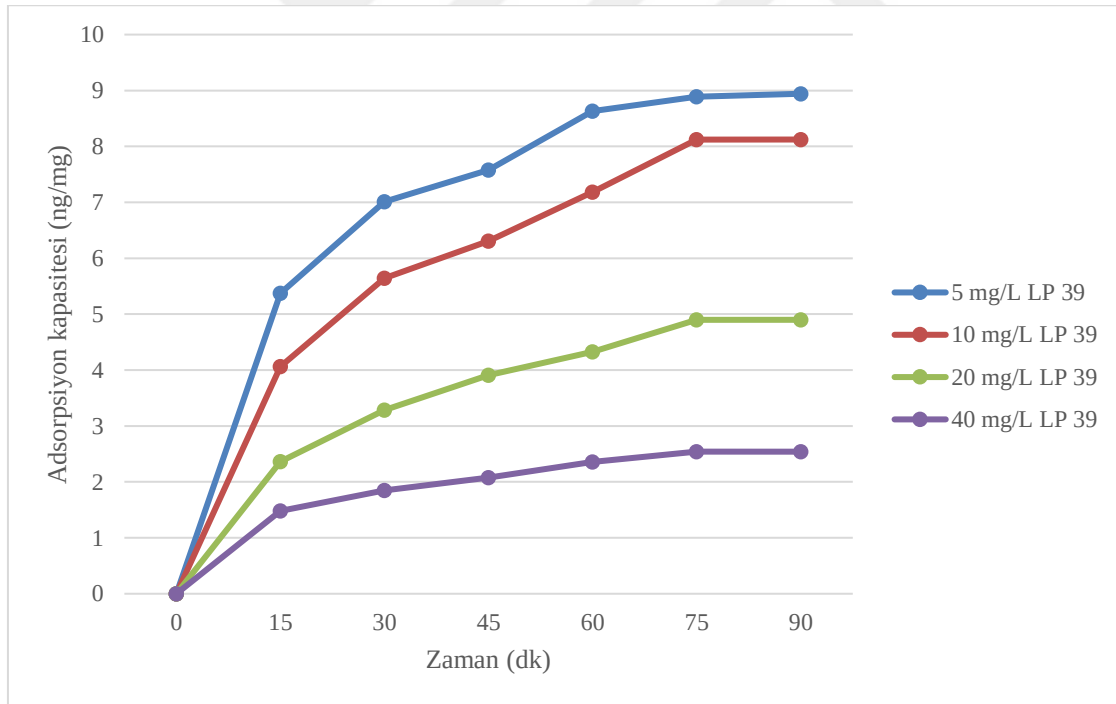
10, 20 ve 40 mg/L WOS PL 1000 konsantrasyonlarında 15 dakika sonrasında eğim önemli ölçüde azalırken, 5 mg/L konsantrasyonunda 75 dakikada da halen artışın devam ettiği görülmüştür. Özellikle 40 mg/L WOS PL 1000 konsantrasyonunda ise 15 dakika temas süresi sonrasında eğimde pek bir değişim belirlenmemiştir. Aquasorb MP 23'de de WOS PL 1000 ile hemen hemen benzer sonuçlar elde edilirken Aquasorb LP 39'da ise 75 dakikada da halen adsorpsiyon kapasitesinde artış devam etmektedir.



Şekil 6.4. GSM gideriminde WOS PL 1000 aktif karbonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 6.5. GSM gideriminde Aquasorb MP 23 aktif karbonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 6.6. GSM gideriminde Aquasorb LP 39 aktif karbonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi

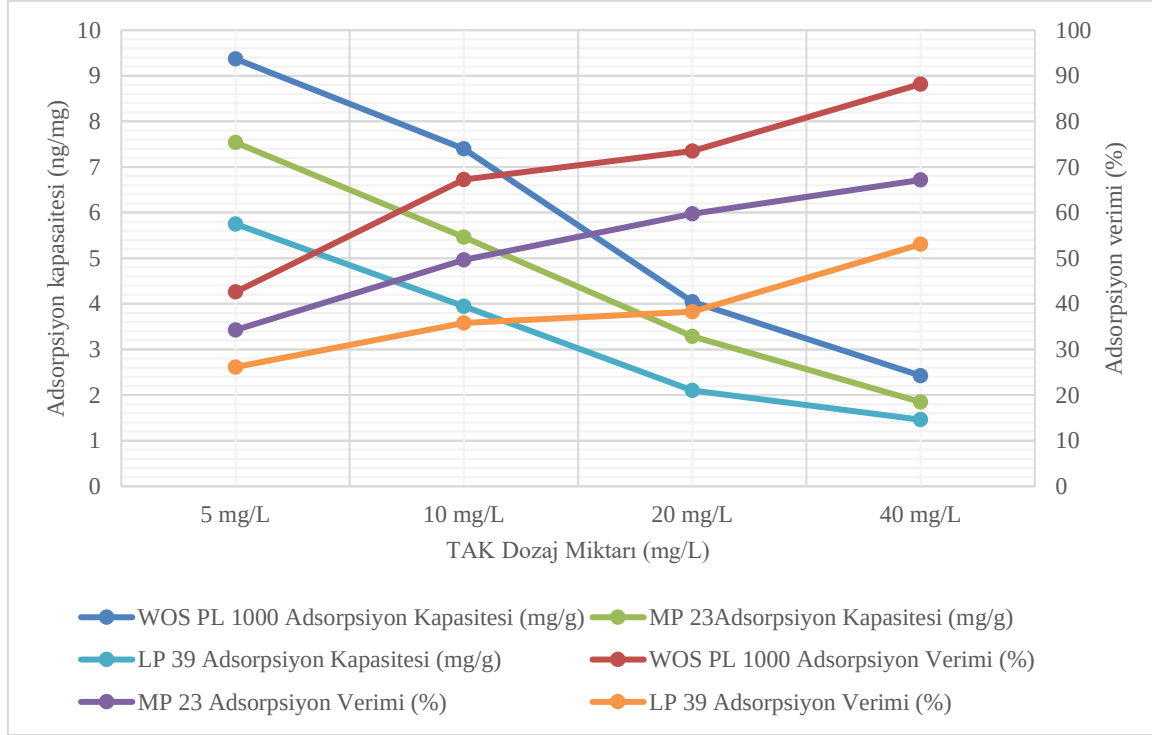
Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da adsorbanın yüzeyinde tutunan GSM miktarında TAK konsantrasyonu arttıkça azalma görülmektedir. 5 mg/L WOS PL 1000'de 75 dakikada 17,30 mg GSM/g adsorplandığı ve adsorpsiyonun halen devam ettiği görülmektedir. Benzer şekilde 5 mg/L Aquasorb MP 23 ve 5 mg/L Aquasorb LP 39'da 75 dakika temas süresi

sonunda sırasıyla 15,27 mg GSM/g ve 8,89 mg GSM/g adsorbent adsorplanmıştır. Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'ya göre WOS PL 1000'in GSM adsorpsiyonu diğer iki adsorbandan daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

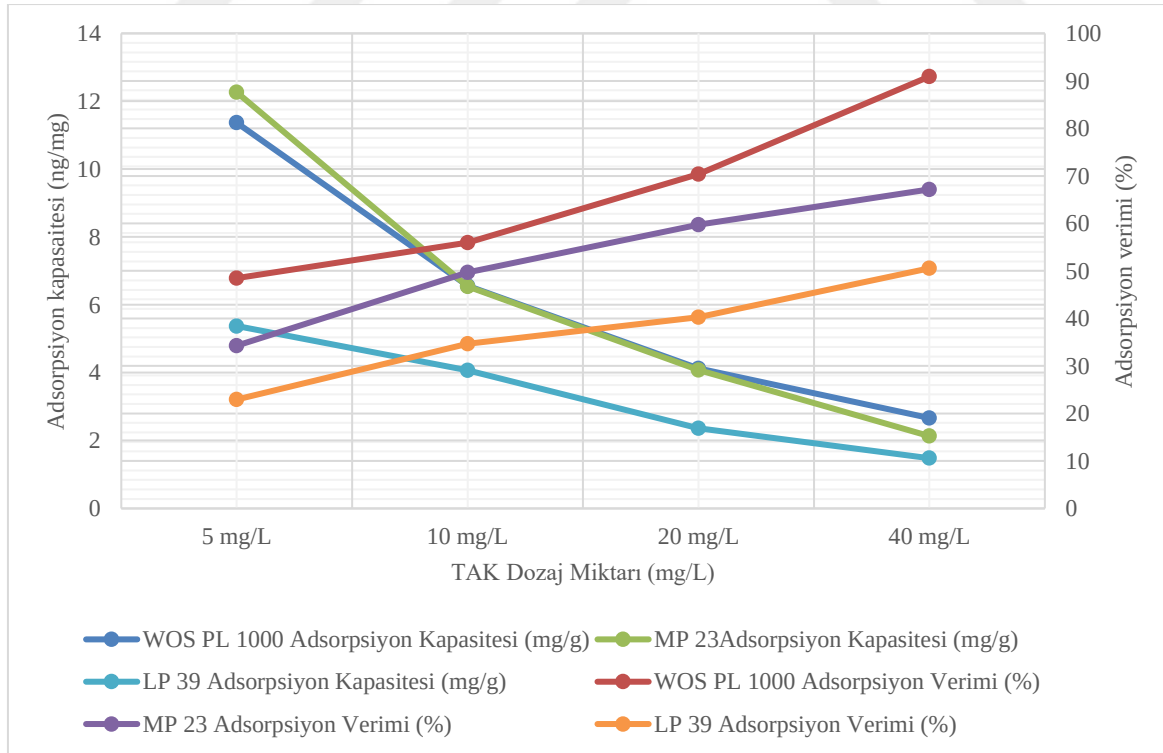
Zoschke ve diğerleri (2011) yaptıkları çalışmamıza benzer olarak 2-MIB ve GSM için TAK adsorbsiyonunu incelemiş ve çalışmamızdan farklı olarak 30 dakikalık bir temas süresinin yeterli olduğunu belirlemişlerdir. 30 dakikalık adsorpsiyon süresinden sonra GSM ve 2-MIB'nin izotermi oldukça benzer yapı göstermiş, ancak TAK üzerine adsorbe edilen GSM miktarı daha fazla olmuştur. Bunun nedeninin GSM'in daha düz yapısı ve daha düşük moleküler ağırlığı nedeniyle daha küçük gözeneklere girebilmesi ve bu difüzyon kontrollü taşıma işleminin olduğu belirtilmiştir.

Benzer biçimde Ma, Peng, Li, Wang ve Yang (2019) 2-MIB ve GSM adsorpsiyonu ile ilgili yaptıkları çalışmada da ilk 10 dakikada giderim çok hızlı olurken, 20nci dakikadan sonra 2 saate kadar adsorbsiyon dengede devam etmiştir.

TAK numunelerinin elde edildiği hammaddelerin ve üretim koşullarının, yüzey alanı ve gözenek boyutu gibi farklılıklarından kaynaklanan birçok özelliğinin farklı oluşu, gözlenen bu farklılıkların temelini oluşturduğu düşünülmektedir. 15 dakika temas süresi sonunda GSM ve 2-MIB adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimleri Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de görülmektedir.



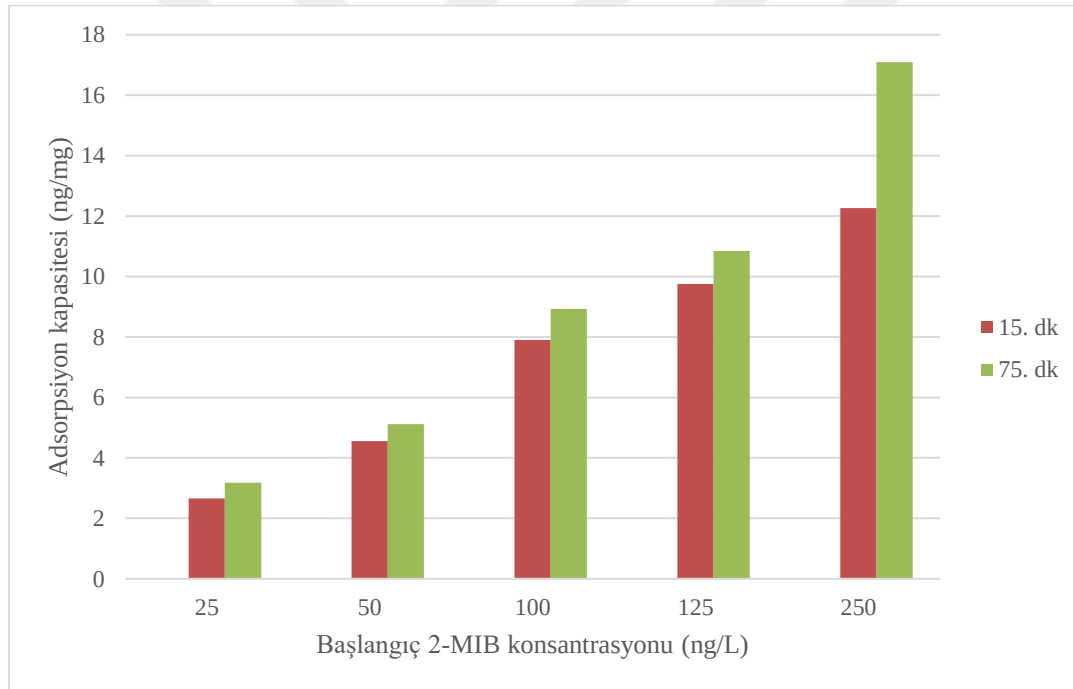
Şekil 6.7. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larının konsantrasyonlarına bağlı olarak 2-MIB'nin adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimindeki değişim



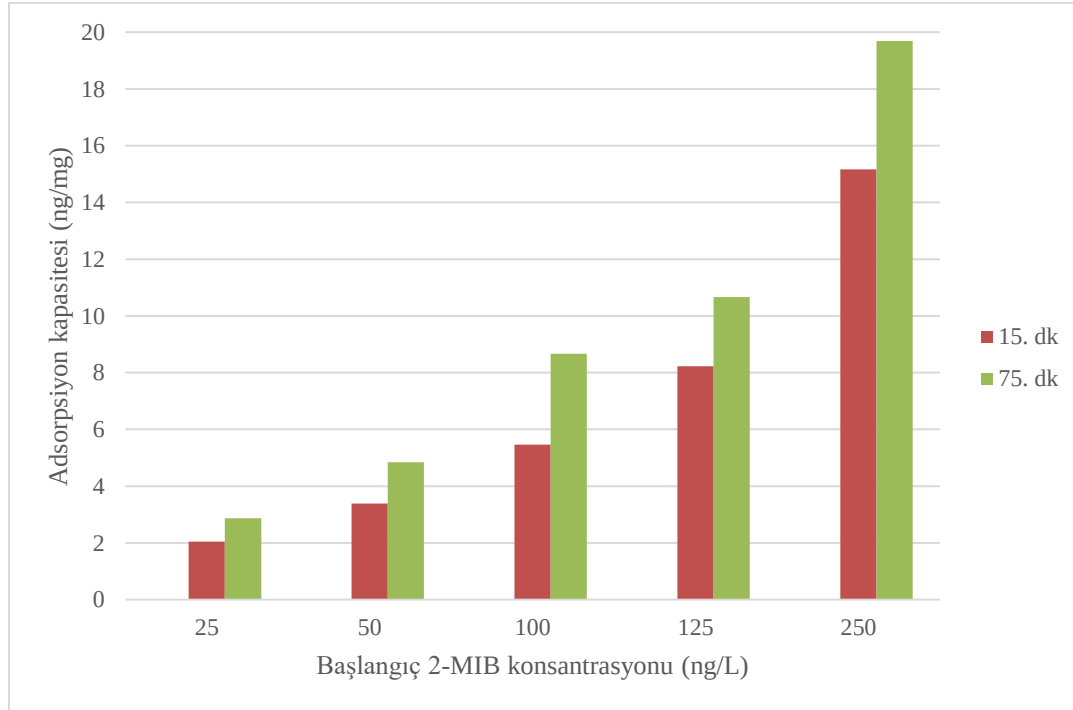
Şekil 6.8. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larının konsantrasyonlarına bağlı olarak GSM'nin adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimindeki değişim

Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’de görüldüğü üzere TAK’ların konsantrasyonlarındaki artış ile birim ağırlık başına adsorpsiyon kapasitesinin doğal olarak azaldığı görülürken 2-MIB ve GSM giderme verimlerinde ise artış görülmektedir. En yüksek giderme verimleri 40 mg/L adsorbent konsantrasyonlarındadır. 40 mg/L WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 ile 15 dakika temas süresi sonrasında sırasıyla %90,93, %72,76 ve %50,55 oranında GSM ve %88,20, %67,17 ve %53,07 oranında 2-MIB giderildiği görülmektedir.

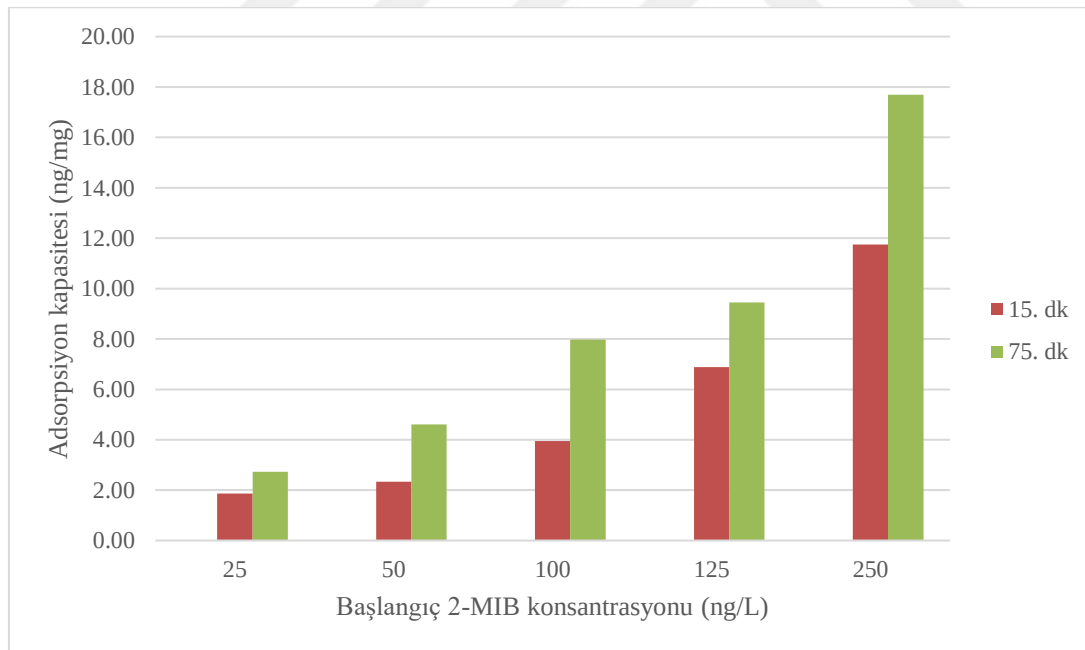
Farklı 2-MIB konsantrasyonları 10 mg/L adsorbent ilave edilmiş 15 dk ve 75 dk temas süresi sonunda 2-MIB konsantrasyonları analiz edilerek adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. 25, 50, 100, 125 ve 250 ng/L 2-MIB konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkileri Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11’de görülmektedir.



Şekil 6.9. 10 mg/L WOS PL 1000 konsantrasyonunda farklı 2-MIB konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi



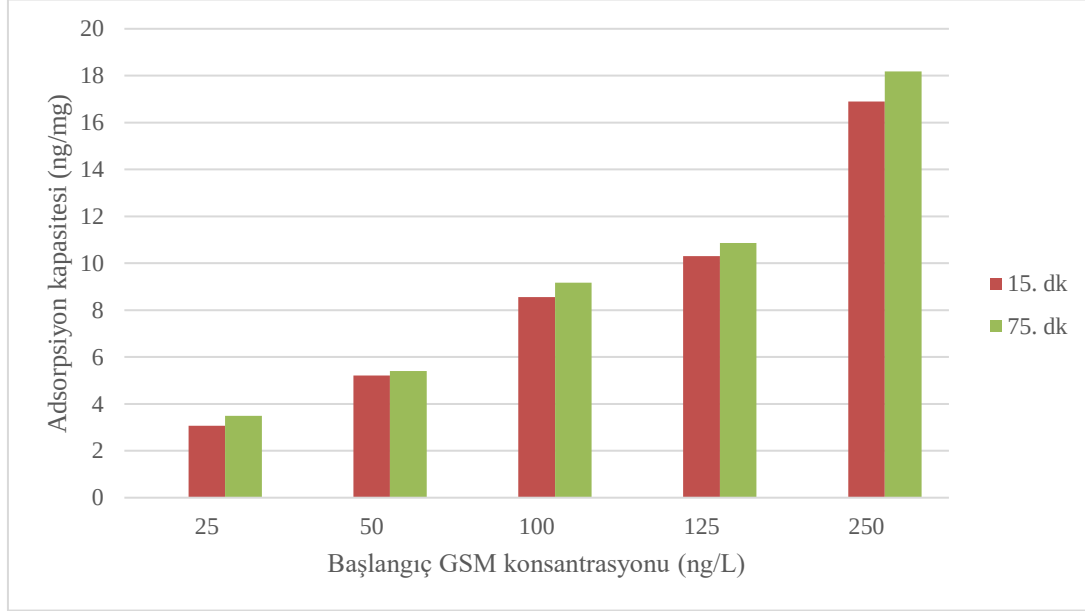
Şekil 6.10. 10 mg/L Aquasorb MP 23 konsantrasyonunda farklı 2-MIB konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi



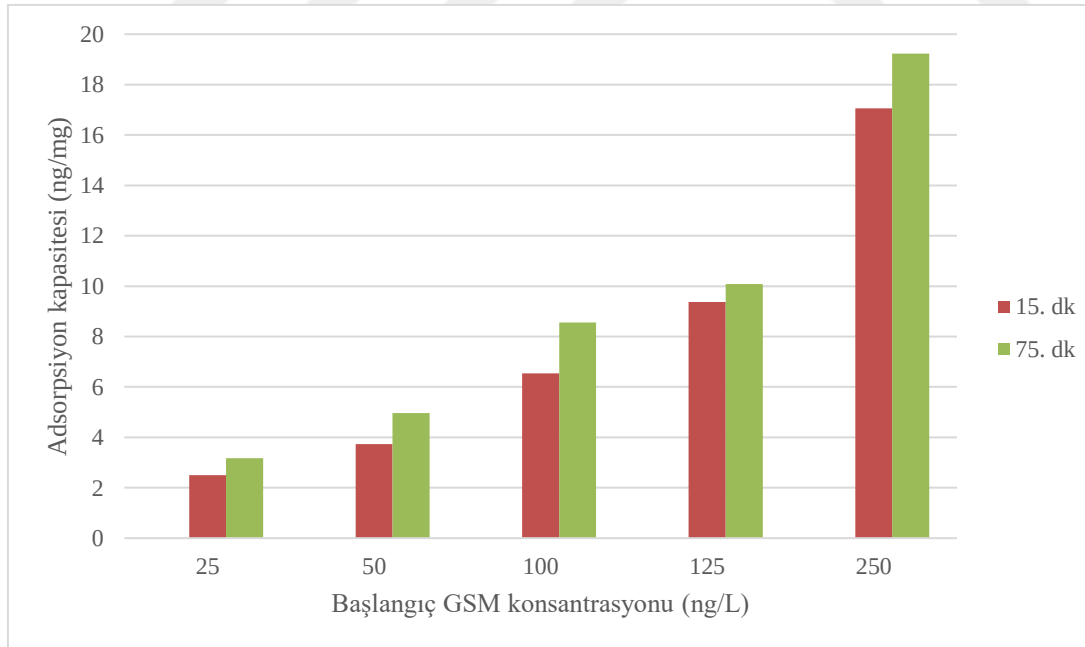
Şekil 6.11. 10 mg/L Aquasorb LP 39 konsantrasyonunda farklı 2-MIB konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Farklı GSM konsantrasyonlarına 10 mg/L adsorbent ilave edilmiş 15 dk ve 75 dk temas süresi sonunda GSM konsantrasyonları analiz edilerek adsorpsiyon kapasiteleri

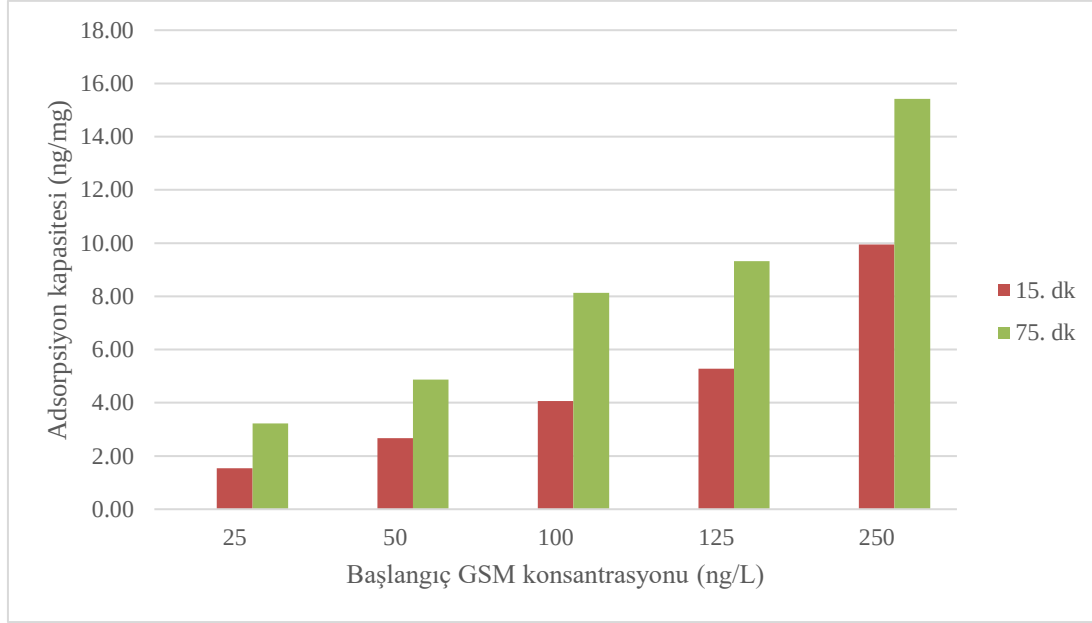
hesaplanmıştır. 25, 50, 100, 125 ve 250 ng/L GSM konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkileri Şekil 6.12, Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'te görülmektedir.



Şekil 6.12. 10 mg/L WOS PL 1000 konsantrasyonunda farklı GSM konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi

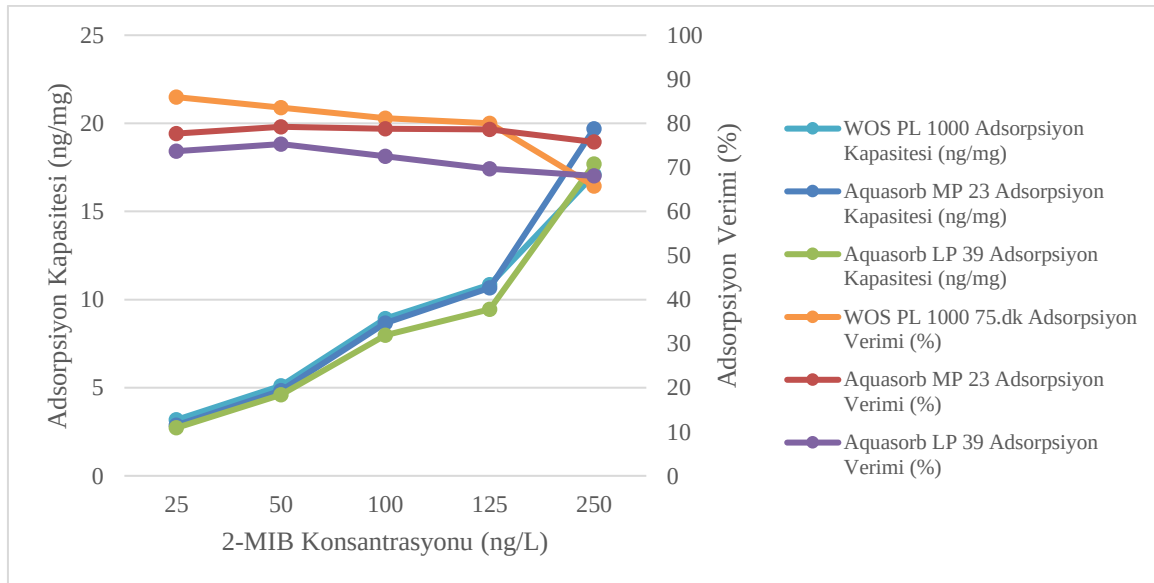


Şekil 6.13. 10 mg/L Aquasorb MP 23 konsantrasyonunda farklı GSM konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi

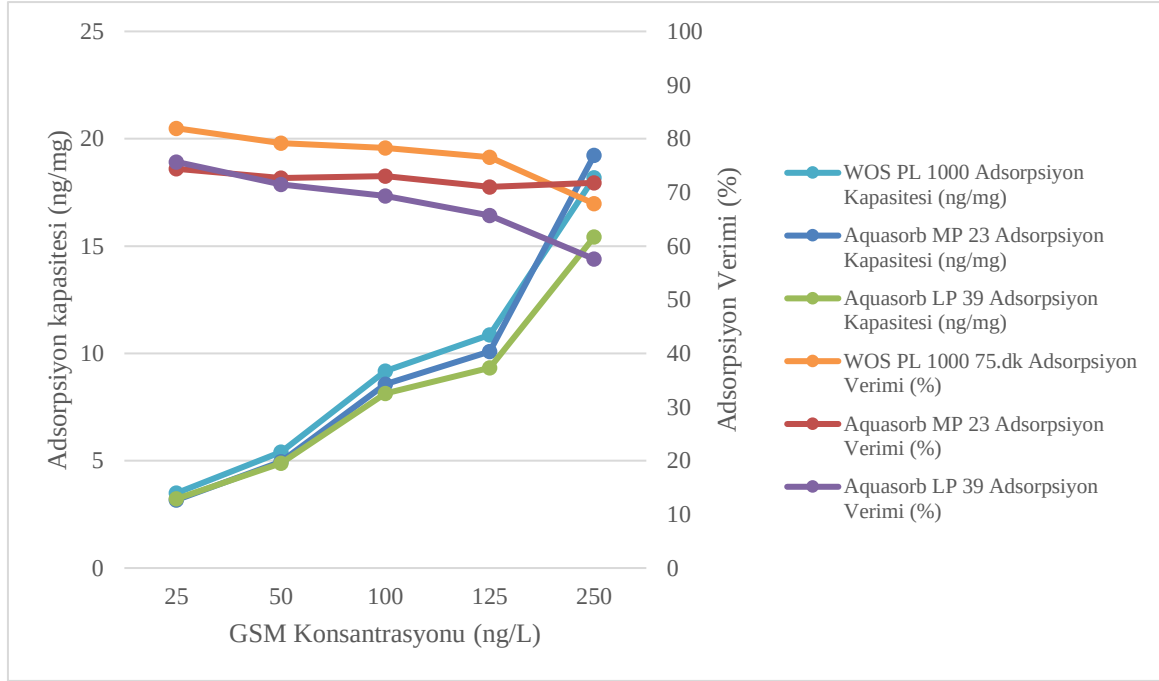


Şekil 6.14. 10 mg/L Aquasorb LP 39 konsantrasyonunda farklı GSM konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 6.9, Şekil 6.10, Şekil 6.11, Şekil 6.12, Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'te görüldüğü üzere GSM ve 2-MIB konsantrasyonlarında artış oldukça adsorbentlerde doğal olarak adsorpsiyon kapasitesinde artış olmaktadır. Farklı 2-MIB ve GSM konsantrasyonlarının 75 dakika temas süresi sonunda adsorbentlerde adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimine etkileri Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da görülmektedir.



Şekil 6.15. Farklı 2-MIB konsantrasyonlarının WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 adsorbentlerinde adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimindeki değişim



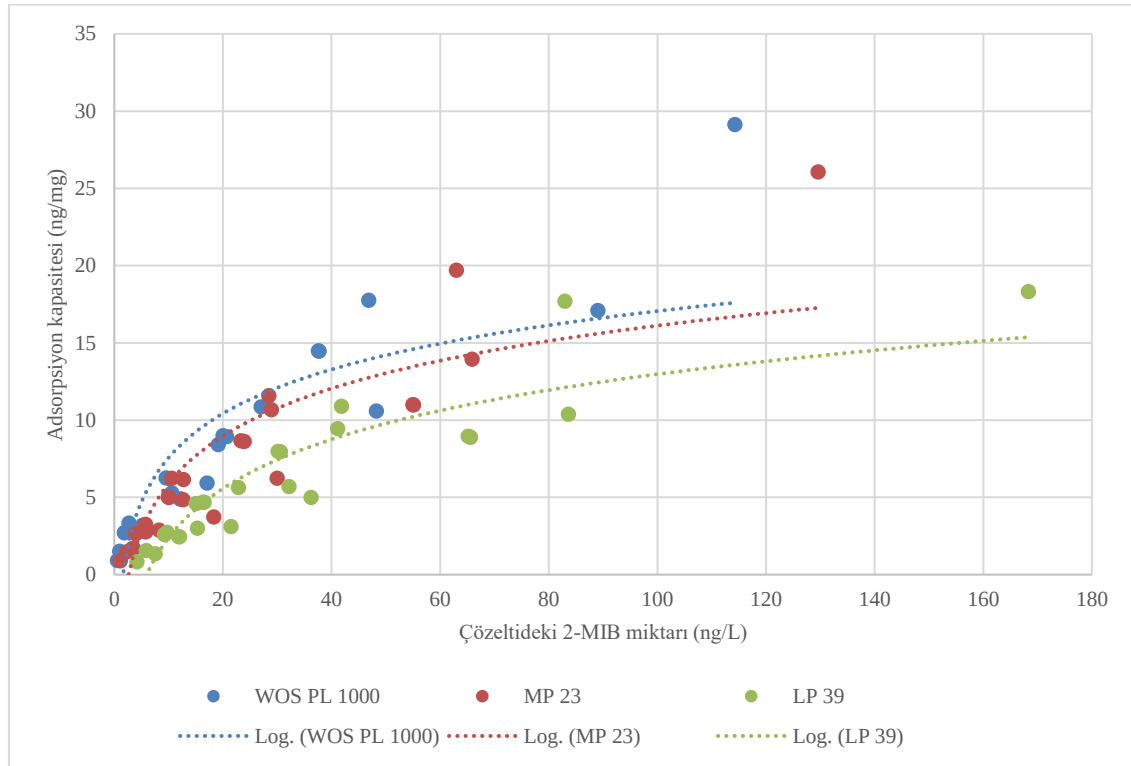
Şekil 6.16. Farklı GSM konsantrasyonlarının WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 adsorbentlerinde adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimindeki değişim

Şekil 6.15 ve Şekil 6.16’da görüldüğü üzere 2-MIB ve GSM konsantrasyonlarındaki artış ile mg cinsinden birim adsorbent başına adsorpsiyon kapasitesinde artış görülürken 2-MIB ve GSM giderme verimlerinde ise azalma görülmektedir. En düşük giderim verimleri 250 ng/L 2-MIB ve 250 ng/L GSM konsantrasyonlarındadır. 250 ng/L GSM ve 2-MIB konsantrasyonlarında WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 ile 75 dakika temas süresi sonrasında sırasıyla %67,90, %71,80 ve %57,59 oranında GSM ve %65,74, %75,76 ve %68,06 oranında 2-MIB giderilmiştir.

Ma ve diğerleri (2019) yaptıkları çalışma sonucunda çalışmamıza benzer olarak, 2 saat içerisinde başlangıç konsantrasyonunu hem GSM hem de 2-MIB konsantrasyonlarının 500 ng/L’den %98’in üzerinde giderimle 10 ng/L’nin altına düşürülebileceğini tespit etmiştir. Benzer bir çalışmada Tennant (2004) dört farklı TAK numunesi ile 2-MIB giderimini incelemiş ve %30-%75 oranında giderim elde etmişlerdir.

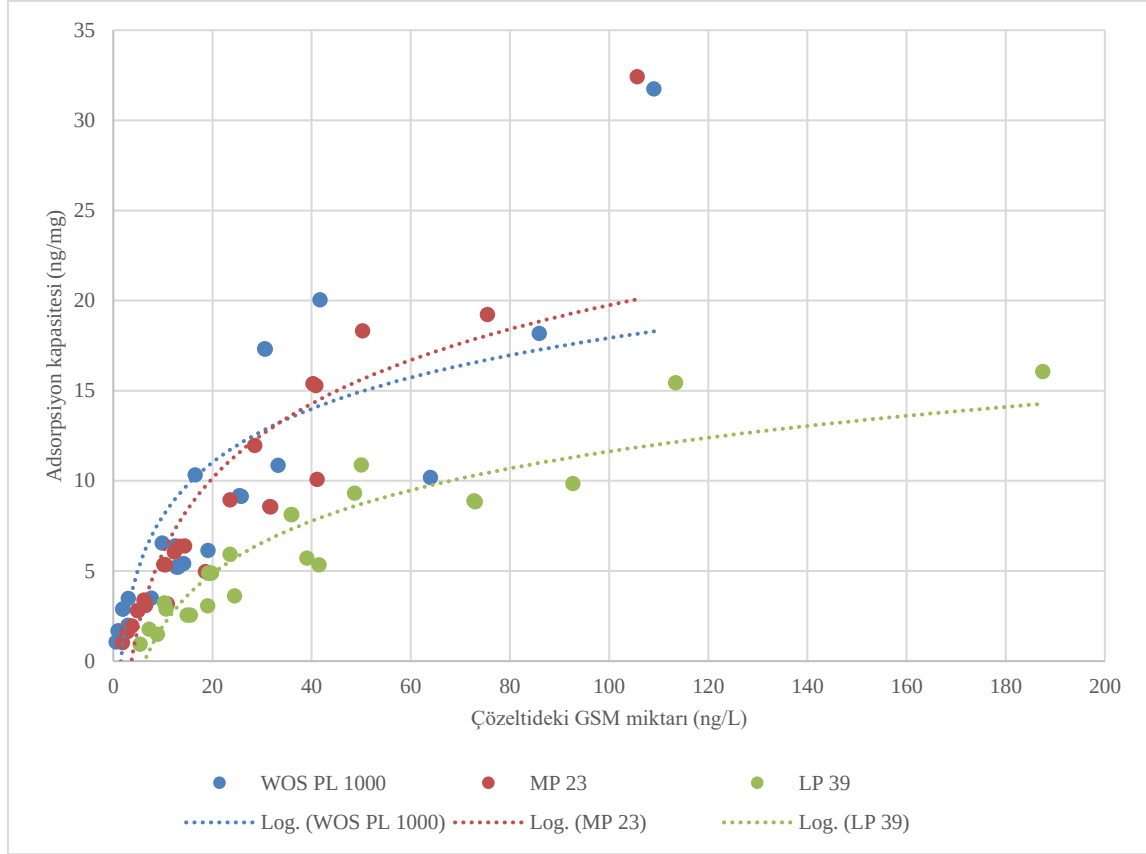
6.2. Adsorpsiyon İzotermeleri ve Kinetik Modeller

Adsorpsiyon izotermeleri genel olarak sabit sıcaklıkta birim adsorplayıcı kütesinde adsorplanmış 2-MIB ve GSM miktarları (q_e) ve çözeltide kalan 2-MIB ve GSM derişimleri (C_e) arasındaki ilişkiyi göstermektedir. mg cinsinden birim adsorban başına adsorplanan ng cinsinden 2-MIB miktarının, çözeltideki ng cinsinden 2-MIB miktarına bağlı değişimini gösteren adsorpsiyon eğrileri Şekil 6.17’de görölmektedir.



Şekil 6.17. Farklı TAK'ların birim başına adsorplanan ng cinsinden 2-MIB miktarının, çözeltideki ng cinsinden 2-MIB miktarına bağlı değişimini gösteren adsorpsiyon eğrileri

mg cinsinden birim adsorban başına adsorplanan ng cinsinden GSM miktarının, çözeltideki ng cinsinden GSM miktarına bağlı değişimini gösteren adsorpsiyon eğrileri Şekil 6.18'deki grafikte verilmiştir.



Şekil 6.18. Farklı TAK'ların birim başına adsorplanan ng cinsinden GSM miktarının, çözeltideki ng cinsinden GSM miktarına bağlı değişimini gösteren adsorpsiyon eğrileri

Şekil 6.18'deki veriler incelendiğinde çözeltideki GSM konsantrasyonu artışı ile Aquasorb LP 39'un adsorpsiyon kapasitesi yine en düşük seviyede olsa da; 30 ng/L konsantrasyonun üzerine çıkıldığında Aquasorb MP 23'ün adsorpsiyon kapasitesi WOS PL 1000'in üzerine çıkmaktadır. Adsorban seçimi yapılırken adsorplanacak maddeye özel farklı konsantrasyon seviyelerinde spesifik çalışma yapılması gerektiği görülmektedir.

6.2.1. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermelerinin hesaplanması için, Doğan (2011)'ın vanadyum ve florür adsorpsiyonu üzerine yaptığı çalışmadaki gibi adsorbent dozuna göre maksimum adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği 5 mg/L TAK dozajında hesaplamalar yapılarak Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich ve Redlich Peterson izotermelerine uygunluğu araştırılmıştır. Yapılan hesaplamalara göre WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve

Aquasorb LP 39 toz aktif karbonlarının Freundlich izoterm sonuçları Çizelge 6.1, Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.1. WOS PL 1000 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Freundlich izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\log C_e$	$\log q_e$
36,992	10,642	26,350	5	5,27	-1,97	0,72
61,147	19,146	42,001	5	8,40	-1,72	0,92
110,003	37,588	72,415	5	14,48	-1,42	1,16
110,003	37,741	72,262	5	14,45	-1,42	1,16
135,571	46,851	88,720	5	17,74	-1,33	1,25
259,938	100,428	159,510	5	31,90	-1,00	1,50

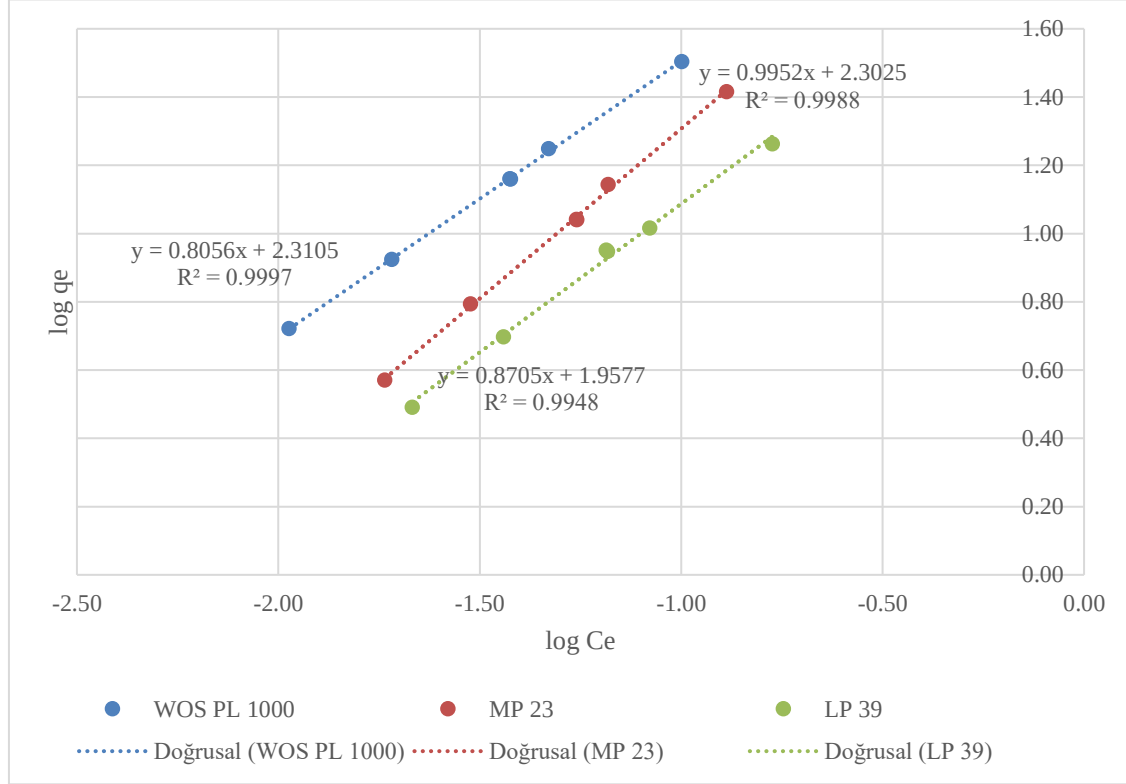
Çizelge 6.2. Aquasorb MP 23 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Freundlich izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\log C_e$	$\log q_e$
36,992	18,366	18,626	5	3,73	-1,74	0,57
61,147	30,019	31,128	5	6,23	-1,52	0,79
110,003	55,122	54,881	5	10,98	-1,26	1,04
110,003	54,973	55,030	5	11,01	-1,26	1,04
135,571	65,882	69,689	5	13,94	-1,18	1,14
259,938	129,640	130,298	5	26,06	-0,89	1,42

Çizelge 6.3. Aquasorb LP 39 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Freundlich izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\log C_e$	$\log q_e$
36,992	21,509	15,483	5	3,10	-1,67	0,49
61,147	36,248	24,899	5	4,98	-1,44	0,70
110,003	65,224	44,779	5	8,96	-1,19	0,95
110,003	65,621	44,382	5	8,88	-1,18	0,95
135,571	83,659	51,912	5	10,38	-1,08	1,02
259,938	168,341	91,597	5	18,32	-0,77	1,26

2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Freundlich izoterm eğrisi Şekil 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.19. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'ları ile 2-MIB adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi

GSM adsorpsiyonu WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larının Freundlich izoterm sonuçları Çizelge 6.4, Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.4. WOS PL 1000 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Freundlich izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\log C_e$	$\log q_e$
42,597	9,908	32,689	5	6,54	-2,00	0,82
68,236	16,569	51,667	5	10,33	-1,78	1,01
117,224	30,704	86,520	5	17,30	-1,51	1,24
117,224	30,568	86,656	5	17,33	-1,51	1,24
141,924	41,712	100,212	5	20,04	-1,38	1,30
267,793	90,750	177,043	5	35,41	-1,04	1,55

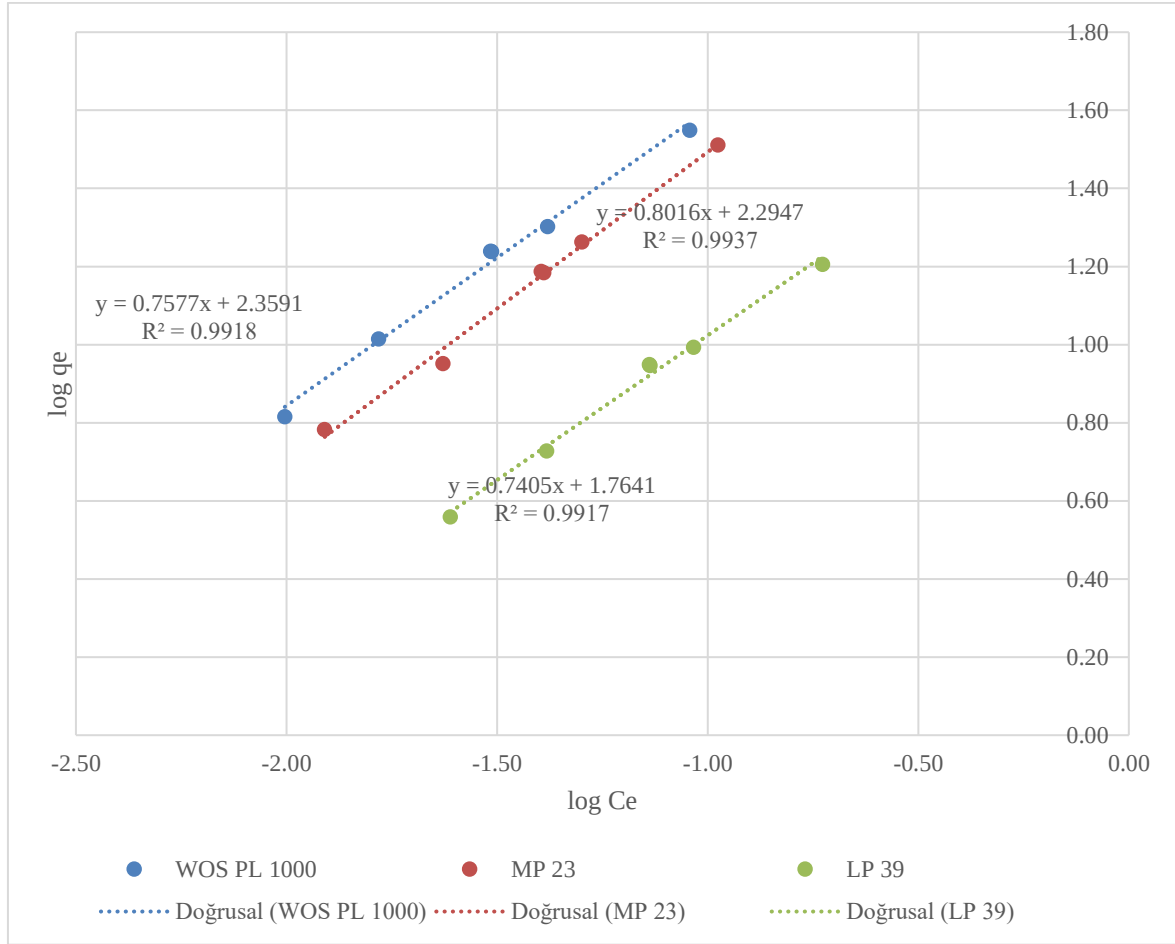
Çizelge 6.5. Aquasorb MP 23 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Freundlich izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\log C_e$	$\log q_e$
42,597	12,326	30,271	5	6,05	-1,91	0,78
68,236	23,553	44,683	5	8,94	-1,63	0,95
117,224	40,851	76,373	5	15,27	-1,39	1,18
117,224	40,267	76,957	5	15,39	-1,40	1,19
141,924	50,304	91,620	5	18,32	-1,30	1,26
267,793	105,727	162,066	5	32,41	-0,98	1,51

Çizelge 6.6. Aquasorb LP 39 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Freundlich izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\log C_e$	$\log q_e$
42,597	24,482	18,115	5	3,62	-1,61	0,56
68,236	41,522	26,714	5	5,34	-1,38	0,73
117,224	72,768	44,456	5	8,89	-1,14	0,95
117,224	73,034	44,190	5	8,84	-1,14	0,95
141,924	92,710	49,214	5	9,84	-1,03	0,99
267,793	187,509	80,284	5	16,06	-0,73	1,21

GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Freundlich izoterm eğrisi Şekil 6.20'de verilmiştir.



Şekil 6.20. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'ları ile GSM adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi

2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Freundlich izoterm katsayıları Çizelge 6.7'de; GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Freundlich izoterm katsayıları Çizelge 6.8'teki gibi tespit edilmiştir.

Çizelge 6.7. 2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Freundlich izoterm katsayıları

Aktif Karbon	K_f	$1/n$	n	R^2	%NSS
WOS PL 1000	204,41	0,8056	1,2413	0,9997	0,0104
Aquasorb MP 23	200,68	0,9952	1,0048	0,9988	0,0215
Aquasorb LP 39	90,72	0,8705	1,9577	0,9948	0,0408

Çizelge 6.8. GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Freundlich izoterm katsayıları

Aktif Karbon	K_f	$1/n$	n	R^2	% NSS
WOS PL 1000	228,61	0,7577	1,3198	0,9918	0,0482
Aquasorb MP 23	197,11	0,8016	1,2475	0,9937	0,0410
Aquasorb LP 39	58,09	0,7405	1,3504	0,9917	0,0435

Çizelge 6.7 incelendiğinde, 2-MIB adsorpsiyonu n değerlerinin aktif karbon numuneleri için, $1,0048 < n < 1,9577$ aralığında ve $1/n$ değerlerinin $0,8056 < 1/n < 0,9952$ aralığında değişmesi de adsorpsiyonun ideal olduğunu doğrulamıştır.

Çizelge 6.8 incelendiğinde, GSM adsorpsiyonu; n değerlerinin; $1,2475 < n < 1,3504$ aralığında değiştiği ve $1/n$ değerlerinin $0,7405 < 1/n < 0,8016$ arasında olmasının, adsorpsiyon için ideal değerler olduğunu göstermiştir. R^2 ve %NSS değerleri de göz önünde bulundurulduğunda 2-MIB ve GSM'in WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 adsorpsiyonunu Freundlich izotermine uygun olduğu tespit edilmiştir.

Benzer şekilde, Ma ve diğerleri (2019) yaptıkları çalışmada GSM ve 2-MIB'nin GAK ile adsorpsiyon testlerini yapmışlar ve 2-MIB için K_f değeri 11,40, $1/n$ değerini 0,574; GSM için K_f değeri 116, $1/n$ değerini 0,487 olarak tespit etmiş ve $1/n$ değerlerine göre Freundlich izotermine uygun olduğunu bildirmiştir.

Literatürde Kurtboğazı Baraj suyunda TAK ile 2-MIB ve GSM adsorpsiyonuna ilişkin herhangi bir başka çalışma bulunmamaktadır. Bununla birlikte çalışmamıza yakın olarak Çapar ve Yetiş (2001) İvedik İçmesuyu Arıtma Tesisi çıkış suyunda doğal organik maddelere (DOM) yönelik gerçekleştirdikleri çalışmada Filtrasorb 100'ün kapasitesini bulmak amacıyla yapılan izoterm testinde, bizim çalışmamızdaki gibi Freundlich izotermi korelasyon katsayısının 0,89 olan bir ilişki ile adsorpsiyon dengesini açıkladığını, Freundlich izoterm sabitleri olan K_f değeri 17,61 ve $1/n$ değeri ise 0,60 olarak bulmuştur.

Yine benzer bir çalışmada Bong ve diğerleri (2021), Nak Dong Nehir suyunda GSM ve 2-MIB'nin TAK ile adsorpsiyonunu çalışmış ve denge izoterm modellerini analiz etmişlerdir. GSM adsorpsiyonu için, MC_1 , MC_2 , S-PAC ve W-PAC denge verileri, çok katmanlı adsorpsiyonu gösteren Freundlich model ile, MC_3 ve C-PAC ise tek katmanlı adsorpsiyonu

tanımlayan Langmuir modeli denge verileri ile uyumlu olmuştur. GSM için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_m) Langmuir modeli kullanılarak hesaplanmış ve en yüksek değer C-PAC için 1485.06 $\mu\text{g/g}$, ardından S-PAC (1216.82 $\mu\text{g/g}$) ve W-PAC (1032.42 $\mu\text{g/g}$) saptanmıştır.

Benzer şekilde, 2-MIB için Q_m , Langmuir modeli kullanılarak C-PAC için 1372,76 $\mu\text{g/g}$ olarak hesaplandı. MC₃ hariç tutulduğunda, 2-MIB için denge verileri Freundlich modeli tarafından iyi bir şekilde uyarlanmıştır. Temkin modeli, tüm GSM ve 2-MIB denge verileri için en kötü uyumu sergilemiştir.

Diğer çalışmalarda 2-MIB'nin, GSM'ye kıyasla aktif karbonlar tarafından daha az etkili bir şekilde giderildiği bildirilmekte ve bunun hidrofobik aktif karbon türleri ile GSM arasındaki hidrofobik etkileşimlerden ve GSM'in 2-MIB'den daha hidrofobik olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Cook, Newcombe ve Sztajn bok, 1998; Bertone ve diğerleri, 2018; Yu, Yang, Lin ve Guoa, 2007; Zoschke ve diğerleri, 2011; Hafuka ve diğerleri, 2019).

Yaptığımız çalışmada da WOS PL 1000 TAK'unda benzer sonuçlar elde edilmiş olup, daha önceki çalışmalarla uyum sağlamıştır. Ancak Aquasorb LP 39'da bunun tam tersi bir sonuç saptanmış olup, bunun yapısındaki gözenekler ve hamsudaki organik madde içeriğinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür.

Çalışmamızdan farklı olarak Asghar ve diğerleri (2014) Rawal Gölü arıtma tesisinde, GAK, Pt ve Fe kaplanmış TiO₂'nin 2-MIB ve GSM sorpsiyonu izotermelerini incelemişler ve GAK adsorpsiyonu 2-MIB için K_f değerini 0,64, n değerini 3,2; GSM için K_f değerini 0,65 ve n değerini 3,1 tespit etmiştir. Cook ve diğerleri (1998) dört Adelaide su arıtma tesisinde minimum TAK dozunu tahmin etmeye yönelik bir prosedür belirlenmeye çalışmış ve 2-MIB için K_f değeri 0,144, $1/n$ 0,486 ve GSM için K_f değeri 0,405, $1/n$ 0,301 tespit edilmiştir.

Coelho ve diğerleri (2020) GSM'in 3 farklı GAK adsorpsiyonunu incelemiş; yaptıkları çalışma sonucunda farklı sonuçlar elde etmişlerdir. Maxsorb için K_f değeri 0,048, $1/n$ değerini 1,11, Norit RB4 için K_f değeri 0,07, $1/n$ değeri 0,99, WV1050 için K_f değeri 0,12, $1/n$ değerini 0,91 tespit etmiştir.

Koester yaptığı çalışmada (2011) Kuzey Colorado'da, Fort Collins Horsetooth Rezervuarından elde edilen ham sudan toz aktif karbon ile geosmin giderimini araştırmış ve benzer sonuçlar elde etmiştir. Sonuç olarak, GSM/TAK kombinasyonlarının daha düşük dozları için %50 ile %70 ve daha yüksek doz kombinasyonları için %80 ile %97 giderim sağlandığı ve GSM gideriminin çoğunun (%65) ilk otuz ile kırk beş dakika içinde gerçekleştiğini görmüştür.

Freundlich izoterminde K_f ve $1/n$ değerleri ne kadar büyükse, adsorpsiyon kapasitesi de o kadar büyük olmaktadır. K_f ve n değerlerinin, sorpsiyon bağının kuvveti ve bağ dağılımı ile de ilgili olduğu ifade edilmektedir (Snoeyink, 1990). Literatürde, n değerinin 1'in altında olması durumunda adsorpsiyonun kimyasal, üzerinde olması durumunda ise fiziksel olarak davranım gösterdiği yönünde ifadeler mevcuttur. $1/n$ değeri adsorpsiyonun şiddetini göstermekte olup, adsorpsiyon şiddetinin $0,1 < 1/n < 1$ arasında olmasının, adsorpsiyon için ideal değerler olduğu belirtilmiştir (Chiou ve Li, 2002; Gündüzoğlu, 2008).

Bu çalışmalara göre Kurtboğazi Baraj suyunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 aktif karbonlarının K_f değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyon kapasitelerinin $WOS\ PL\ 1000 > Aquasorb\ MP\ 23 > Aquasorb\ LP\ 39$ şeklinde olduğu görülmektedir. Tüm çalışmalarda n değerleri 1'den büyük olarak tespit edilmiş ve bu adsorpsiyonun fiziksel olduğunun bir göstergesi olmuştur.

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır. Dağılma sabiti, izotermi şekli ve tipi hakkında bilgi verir. $R_L > 1$ ise adsorpsiyon elverişsiz, $R_L = 1$ ise izoterm doğrusal, $R_L < 1$ ise elverişli ve $R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmez demektir (Ho ve Wang, 2004; Song ve diğerleri, 2013).

Çalışılan derişimlere ait R_L değerleri her ne kadar elverişli gözükse de Çizelge 5.12' den de görüleceği üzere R^2 değerleri hesaplamaları uygun bulunmamıştır. Yapılan hesaplamalara göre WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 toz aktif karbonlarının Langmuir izoterm sonuçları Çizelge 6.9, Çizelge 6.10 ve Çizelge 6.11'de verilmiştir.

Çizelge 6.9. WOS PL 1000 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Langmuir izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	C_e/q_e	R_L (dağılma sabiti)
36,992	10,642	26,350	5	5,27	0,00202	0,2387
61,147	19,146	42,001	5	8,40	0,00228	0,1595
110,003	37,588	72,415	5	14,48	0,00260	0,0954
110,003	37,741	72,262	5	14,45	0,00261	0,0954
135,571	46,851	88,720	5	17,74	0,00264	0,0788
259,938	100,428	159,510	5	31,90	0,00315	0,0427

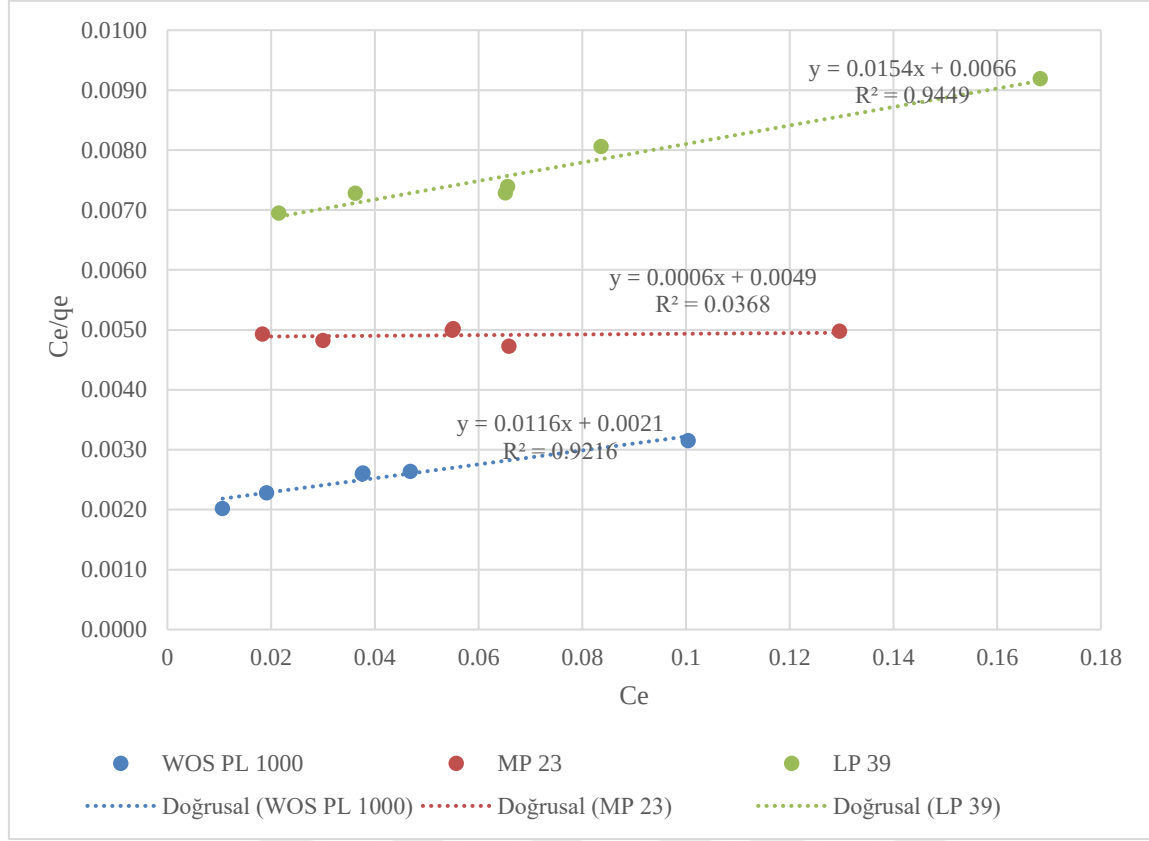
Çizelge 6.10. Aquasorb MP 23 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Langmuir izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	C_e/q_e	R_L (dağılma sabiti)
36,992	18,366	18,626	5	3,73	0,00493	0,0160
61,147	30,019	31,128	5	6,23	0,00482	0,0097
110,003	55,122	54,881	5	10,98	0,00502	0,0054
110,003	54,973	55,030	5	11,01	0,00499	0,0054
135,571	65,882	69,689	5	13,94	0,00473	0,0044
259,938	129,640	130,298	5	26,06	0,00497	0,0023

Çizelge 6.11. Aquasorb LP 39 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Langmuir izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	C_e/q_e	R_L (dağılma sabiti)
36,992	21,509	15,483	5	3,10	0,00695	0,2939
61,147	36,248	24,899	5	4,98	0,00728	0,2012
110,003	65,224	44,779	5	8,96	0,00728	0,1228
110,003	65,621	44,382	5	8,88	0,00739	0,1228
135,571	83,659	51,912	5	10,38	0,00806	0,1020
259,938	168,341	91,597	5	18,32	0,00919	0,0559

2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Langmuir izoterm eğrisi Şekil 6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.21. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK ile 2-MIB adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi

GSM adsorpsiyonu ile alakalı yapılan hesaplamalara göre WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larının Langmuir izoterm sonuçları Çizelge 6.12, Çizelge 6.13 ve Çizelge 6.14'te verilmiştir.

Çizelge 6.12. WOS PL 1000 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Langmuir izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	C_e/q_e	R_L (dağılma sabiti)
42,597	9,908	32,689	5	6,54	0,00152	0,3184
68,236	16,569	51,667	5	10,33	0,00160	0,2258
117,224	30,704	86,520	5	17,30	0,00177	0,1451
117,224	30,568	86,656	5	17,33	0,00176	0,1451
141,924	41,712	100,212	5	20,04	0,00208	0,1230
267,793	90,750	177,043	5	35,41	0,00256	0,0470

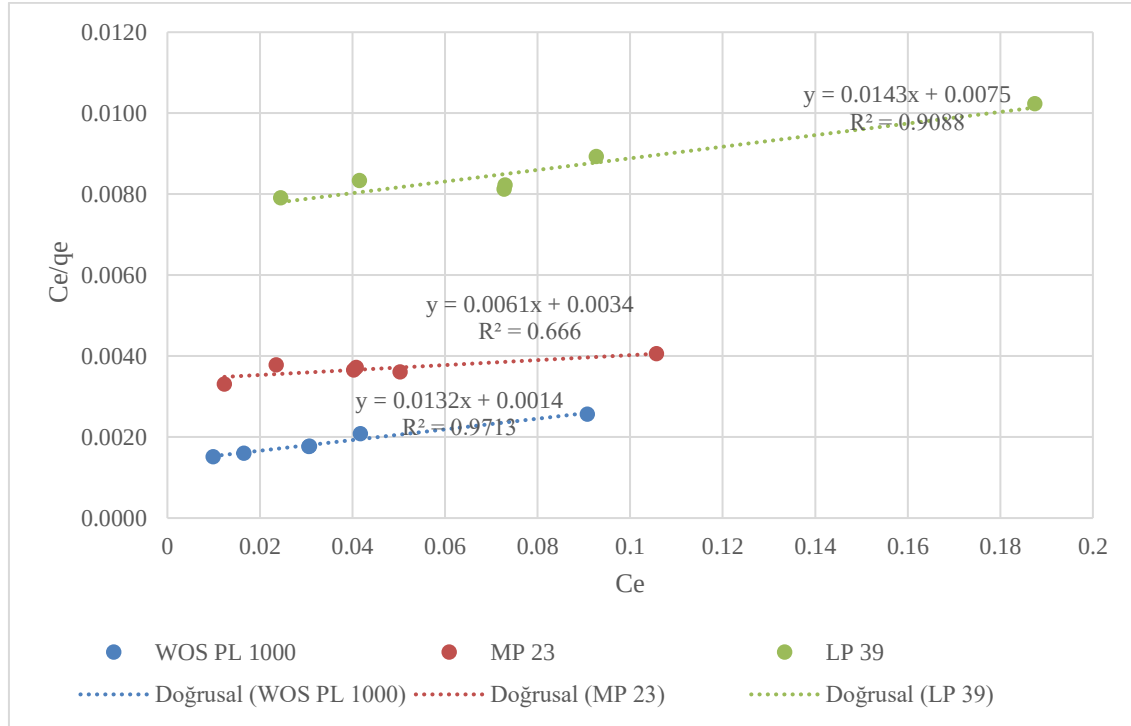
Çizelge 6.13. Aquasorb MP 23 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Langmuir izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	C_e/q_e	R_L (dağılma sabiti)
42,597	12,326	30,271	5	3,73	0,00331	0,1253
68,236	23,553	44,683	5	6,23	0,00378	0,0821
117,224	40,851	76,373	5	10,98	0,00372	0,0495
117,224	40,267	76,957	5	11,01	0,00366	0,0495
141,924	50,304	91,620	5	13,94	0,00361	0,0412
267,793	105,727	162,066	5	26,06	0,00406	0,0223

Çizelge 6.14. Aquasorb LP 39 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Langmuir izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	C_e/q_e	R_L (dağılma sabiti)
42,597	24,482	18,115	5	3,10	0,00791	0,2513
68,236	41,522	26,714	5	4,98	0,00834	0,1733
117,224	72,768	44,456	5	8,96	0,00813	0,1087
117,224	73,034	44,190	5	8,88	0,00823	0,1087
141,924	92,710	49,214	5	10,38	0,00893	0,0915
267,793	187,509	80,284	5	18,32	0,01024	0,0507

GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Langmuir izoterm eğrisi Şekil 6.22'de verilmiştir.



Şekil 6.22. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK ile GSM adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi

GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, MP 23 ve LP 39 TAK'larına ait Langmuir izoterm katsayıları ise Çizelge 6.15'te verilmiştir.

Çizelge 6.15. 2-MIB ve GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Langmuir izoterm katsayıları

Aktif Karbon	2-MIB				GSM			
	Q_m	K_L	R^2	%NSS	Q_m	K_L	R^2	%NSS
WOS PL 1000	86,21	5,52	0,9216	0,0470	75,76	9,43	0,9713	0,0292
Aquasorb MP 23	1666,67	0,12	0,0368	0,0220	163,93	1,79	0,6660	0,0358
Aquasorb LP 39	64,94	2,33	0,9449	0,0243	69,93	1,91	0,9088	0,0293

Adsorpsiyon sisteminin tavsiye edilebilirliği o sistemin tersinmez olmasıyla ilişkili olmaktadır. Dağılma sabitinin 0'a yaklaşması, tamamen ideal tersinmez durumu göstermektedir (Ho ve Wang, 2004; Song ve diğerleri, 2013). Çizelge 6.9, Çizelge 6.10, Çizelge 6.11, Çizelge 6.12, Çizelge 6.13 ve Çizelge 6.14'te hesaplanan R_L değerlerinin 0-1 aralığında oluşu, çalışılan derişimler için adsorpsiyonun elverişli olup olmaması hususunda bir olumsuzluk göstermemiştir. Ancak R^2 değerleri Langmuir izotermine uymadığını göstermiştir.

Yapılan hesaplamalara göre WOS PL 1000, MP 23 ve LP 39 toz aktif karbonlarının Temkin izoterm sonuçları Çizelge 6.16, Çizelge 6.17 ve Çizelge 6.18’de verilmiştir.

Çizelge 6.16. WOS PL 1000 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Temkin izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\ln C_e$
36,992	10,642	26,350	5	5,27	-4,54
61,147	19,146	42,001	5	8,40	-3,96
110,003	37,588	72,415	5	14,48	-3,28
110,003	37,741	72,262	5	14,45	-3,28
135,571	46,851	88,720	5	17,74	-3,06
259,938	100,428	159,510	5	31,90	-2,30

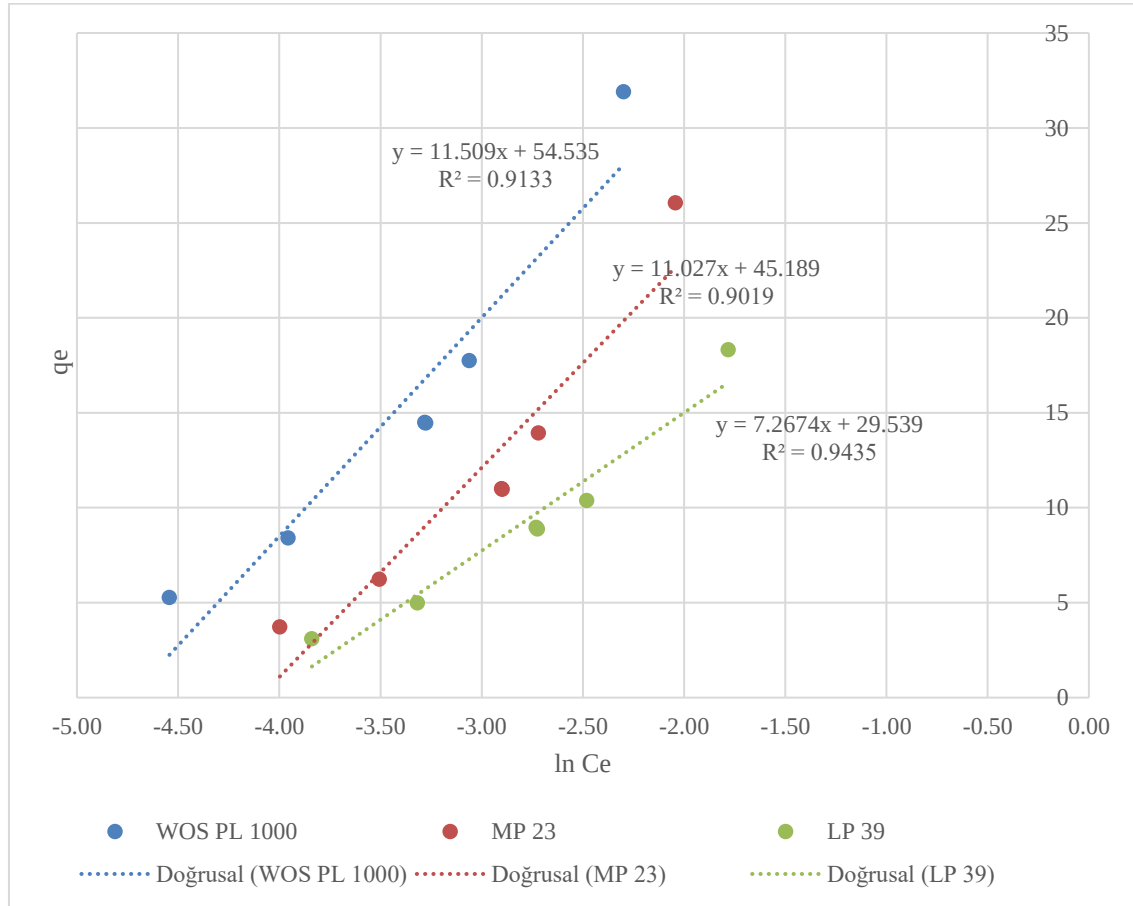
Çizelge 6.17. Aquasorb MP 23 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Temkin izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\ln C_e$
36,992	18,366	18,626	5	3,73	-4,00
61,147	30,019	31,128	5	6,23	-3,51
110,003	55,122	54,881	5	10,98	-2,90
110,003	54,973	55,030	5	11,01	-2,90
135,571	65,882	69,689	5	13,94	-2,72
259,938	129,640	130,298	5	26,06	-2,04

Çizelge 6.18. Aquasorb LP 39 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Temkin izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\ln C_e$
36,992	21,509	15,483	5	3,10	-3,84
61,147	36,248	24,899	5	4,98	-3,32
110,003	65,224	44,779	5	8,96	-2,73
110,003	65,621	44,382	5	8,88	-2,72
135,571	83,659	51,912	5	10,38	-2,48
259,938	168,341	91,597	5	18,32	-1,78

2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Temkin izoterm eğrisi Şekil 6.23'te, Temkin izoterm katsayıları ise Çizelge 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.23. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 toz aktif karbonu ile 2-MIB adsorpsiyonu için Temkin izoterm eğrisi

Çizelge 6.19. 2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Temkin izoterm katsayıları

Aktif Karbon	K_T	R^2	%NSS
WOS PL 1000	11,51	0,9133	0,7372
MP 23	11,03	0,9019	0,7553
LP 39	7,27	0,9435	0,7162

Yapılan hesaplamalara göre WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larının GSM adsorpsiyonu Temkin izoterm sonuçları Çizelge 6.20, Çizelge 6.21, ve Çizelge 6.22'de verilmiştir.

Çizelge 6.20. WOS PL 1000 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Temkin izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\ln C_e$
42,597	9,908	32,689	5	6,54	-4,61
68,236	16,569	51,667	5	10,33	-4,10
117,224	30,704	86,520	5	17,30	-3,48
117,224	30,568	86,656	5	17,33	-3,49
141,924	41,712	100,212	5	20,04	-3,18
267,793	90,750	177,043	5	35,41	-2,40

Çizelge 6.21. Aquasorb MP 23 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Temkin izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\ln C_e$
42,597	12,326	30,271	5	3,73	-4,40
68,236	23,553	44,683	5	6,23	-3,75
117,224	40,851	76,373	5	10,98	-3,20
117,224	40,267	76,957	5	11,01	-3,21
141,924	50,304	91,620	5	13,94	-2,99
267,793	105,727	162,066	5	26,06	-2,25

Çizelge 6.22. Aquasorb LP 39 aktif karbonu GSM adsorpsiyonu Temkin izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\ln C_e$
42,597	24,482	18,115	5	3,63	-3,71
68,236	41,522	26,714	5	5,34	-3,18
117,224	72,768	44,456	5	8,89	-2,62
117,224	73,034	44,190	5	8,84	-2,62
141,924	92,710	49,214	5	9,84	-2,38
267,793	187,509	80,284	5	16,06	-1,67

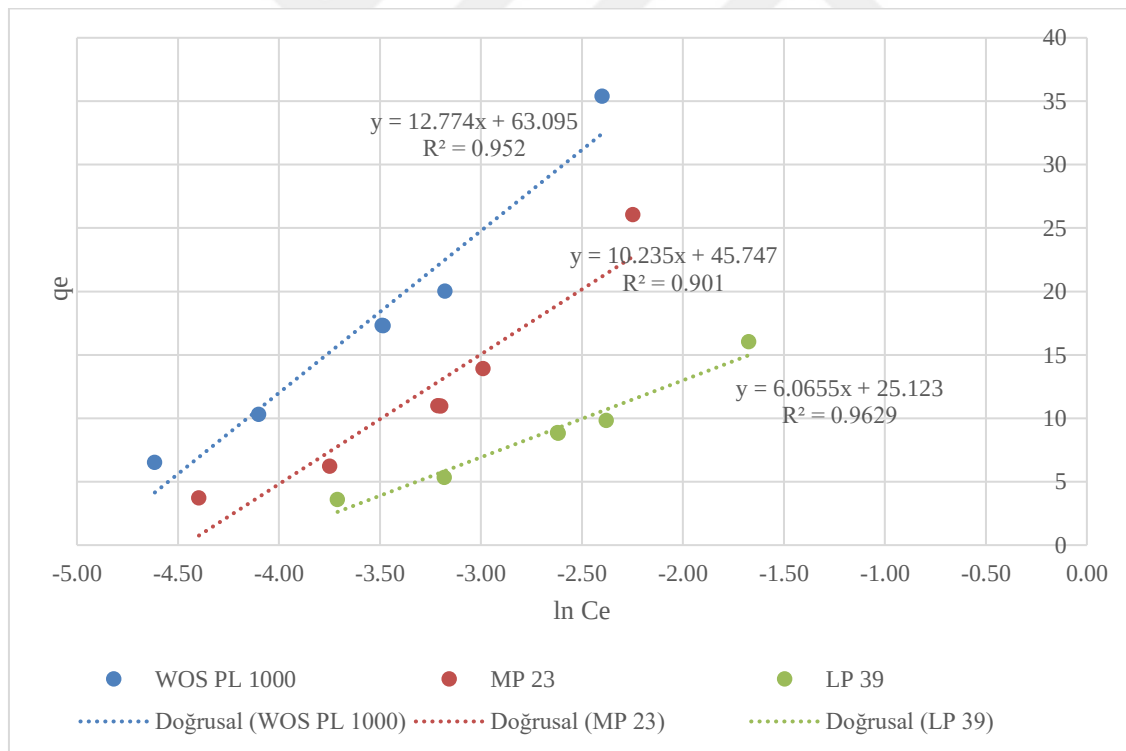
GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Temkin izoterm katsayıları ise Çizelge 6.23'de verilmiştir.

Çizelge 6.23. GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Temkin izoterm katsayıları

Aktif Karbon	K_T	R^2	%NSS
WOS PL 1000	12,77	0,9930	0,7340
MP 23	10,24	0,9010	0,7569
LP 39	6,07	0,9629	0,6760

GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, MP 23 ve LP 39 TAK'larına ait Temkin izoterm eğrisi Şekil 6.24'te verilmiştir.

Benzer şekilde Ma ve diğerleri (2019) de yaptıkları çalışmada Temkin izotermi incelemiş ve 2-MIB ve GSM adsorpsiyonunda TAK numunelerinin uymadığını saptamıştır. K_T izoterm katsayısı 2-MIB için 0,182; GSM için 0,005 bulunmuştur.



Şekil 6.24. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 toz aktif karbonu ile GSM adsorpsiyonu için Temkin izoterm eğrisi

Yapılan hesaplamalara göre WOS PL 1000, MP 23 ve LP 39 toz aktif karbonlarının 2-MIB adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm sonuçları Çizelge 6.24, Çizelge 6.25 ve Çizelge 6.26'da verilmiştir.

Çizelge 6.24. WOS PL 1000 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\ln q_e$	ξ^2
36,992	10,642	26,350	5	5,27	1,66	110,89
61,147	19,146	42,001	5	8,40	2,13	84,48
110,003	37,588	72,415	5	14,48	2,67	58,87
110,003	37,741	72,262	5	14,45	2,67	58,74
135,571	46,851	88,720	5	17,74	2,88	51,61
259,938	100,428	159,510	5	31,90	3,46	30,65

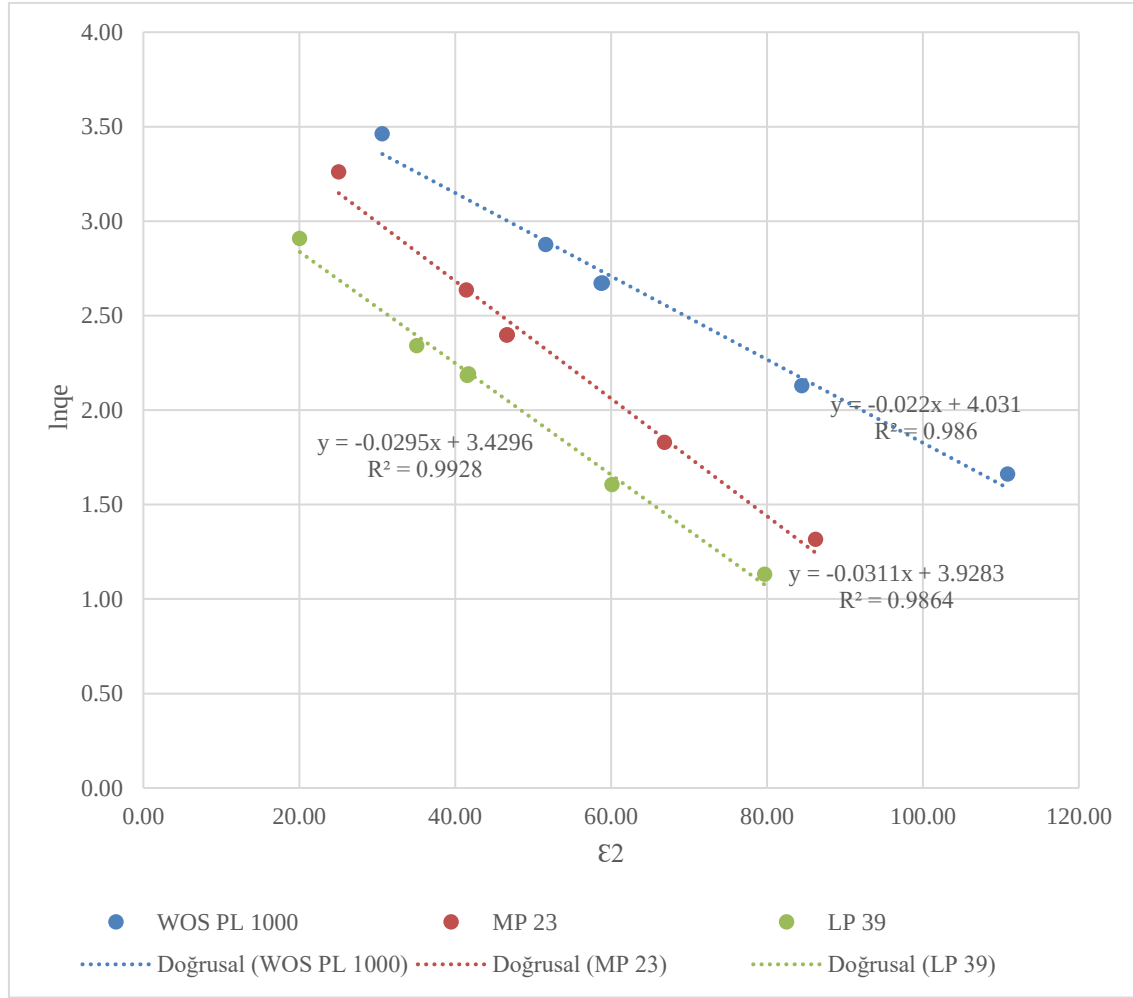
Çizelge 6.25. Aquasorb MP 23 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\ln q_e$	ξ^2
36,992	18,366	18,626	5	3,73	1,32	86,23
61,147	30,019	31,128	5	6,23	1,83	66,85
110,003	55,122	54,881	5	10,98	2,40	46,60
110,003	54,973	55,030	5	11,01	2,40	46,68
135,571	65,882	69,689	5	13,94	2,63	41,44
259,938	129,640	130,298	5	26,06	3,26	25,06

Çizelge 6.26. Aquasorb LP 39 aktif karbonu 2-MIB adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\ln q_e$	ξ^2
36,992	21,509	15,483	5	3,10	1,13	79,70
61,147	36,248	24,899	5	4,98	1,61	60,12
110,003	65,224	44,779	5	8,96	2,19	41,72
110,003	65,621	44,382	5	8,88	2,18	41,55
135,571	83,659	51,912	5	10,38	2,34	35,08
259,938	168,341	91,597	5	18,32	2,91	20,07

2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Dubinin Radushkevich izoterm eğrisi Şekil 6.25'te verilmiştir.



Şekil 6.25. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'ları ile 2-MIB adsorpsiyonu için Dubinin Radushkevich izoterm eğrisi

2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Dubinin Radushkevich izoterm katsayıları ise Çizelge 6.27'de verilmiştir.

Çizelge 6.27. 2-MIB adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Dubinin Raduskevih izoterm katsayıları

Aktif Karbon	K	q _m	E (kJ/mol)	R ²	%NSS
WOS PL 1000	0,02	56,32	4,77	0,9860	0,0684
Aquasorb MP 23	0,03	50,82	4,01	0,9864	0,0724
Aquasorb LP 39	0,03	30,86	4,12	0,9928	0,0481

Yapılan hesaplamalara göre WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 toz aktif karbonlarının GSM adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm sonuçları Çizelge 6.28, Çizelge 6.29 ve Çizelge 6.30'da verilmiştir.

Çizelge 6.28. WOS PL 1000'in GSM adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\ln q_e$	ξ^2
42,597	9,908	32,689	5	6,54	1,88	114,36
68,236	16,569	51,667	5	10,33	2,34	90,63
117,224	30,704	86,520	5	17,30	2,85	66,02
117,224	30,568	86,656	5	17,33	2,85	66,18
141,924	41,712	100,212	5	20,04	3,00	55,37
267,793	90,750	177,043	5	35,41	3,57	33,06

Çizelge 6.29. Aquasorb MP 23'ün GSM adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\ln q_e$	ξ^2
42,597	12,326	30,271	5	3,73	1,32	103,92
68,236	23,553	44,683	5	6,23	1,83	76,08
117,224	40,851	76,373	5	10,98	2,40	56,07
117,224	40,267	76,957	5	11,01	2,40	56,55
141,924	50,304	91,620	5	13,94	2,63	49,38
267,793	105,727	162,066	5	26,06	3,26	29,47

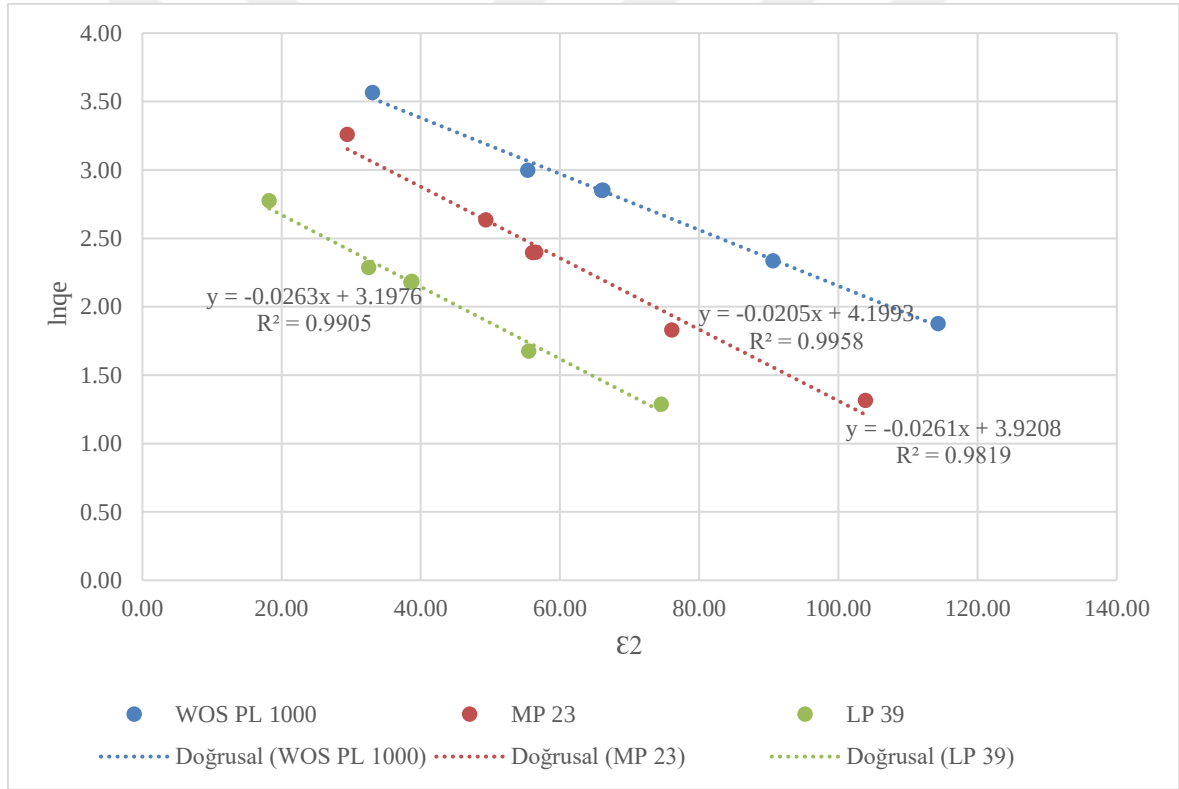
Çizelge 6.30. Aquasorb LP 39'un GSM adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich izoterm uygulaması

C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	C_x (ng/L)	m (mg/L)	q_e (ng/mg)	$\ln q_e$	ξ^2
42,597	24,482	18,115	5	3,62	1,29	74,56
68,236	41,522	26,714	5	5,34	1,68	55,52
117,224	72,768	44,456	5	8,89	2,19	38,72
117,224	73,034	44,190	5	8,84	2,18	38,62
141,924	92,710	49,214	5	9,84	2,29	32,55
267,793	187,509	80,284	5	16,06	2,78	18,22

GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Dubinin Raduskevich izoterm katsayıları Çizelge 6.31'de; Dubinin Radushkevich izoterm eğrisi ise Şekil 6.26'da verilmiştir.

Çizelge 6.31. GSM adsorpsiyonunda, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larına ait Dubinin Raduskevich izoterm katsayıları

Aktif Karbon	K	q _m	E (kJ/mol)	R ²	%NSS
WOS PL 1000	0,02	64,75	4,94	0,9958	0,0341
Aquasorb MP 23	0,03	56,78	4,38	0,9819	0,0834
Aquasorb LP 39	0,03	24,47	4,36	0,9905	0,0460



Şekil 6.26. WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'ları ile GSM adsorpsiyonu için Dubinin Radushkevich izoterm eğrisi

Dubinin Radushkevich adsorpsiyon izoterm denklemi kullanılarak aktif karbon numunelerinin ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri hesaplanmaktadır. Bu denklemden faydalanılarak, adsorpsiyon olayının kimyasal ve/veya fiziksel olarak gerçekleştiği hakkında fikir edinilebilmektedir. Dubinin-Raduskevich izotermine göre, 5 mg/L toz aktif karbon dozajında WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 aktif karbonlarının

adsorpsiyon enerjisi 4,36-4,94 kJ/mol arasında değişmektedir. Bu değerler 8 kJ/mol'den düşük olduğundan adsorpsiyonda adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimlerin fiziksel çekim kuvvetlerinden kaynaklandığını göstermektedir.

GSM ve 2-MIB'nin WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 toz aktif karbonları ile adsorpsiyonuna ait BET ve Redlich Peterson izoterm hesaplamaları da yapılmış ancak Temkin izoterm hesaplamaları gibi bunların da R^2 ve normalize standart sapmaları açısından uygun olmadıkları tespit edilmiştir.

6.2.2. Kinetik modeller

2-MIB ve GSM adsorpsiyonunun hızını belirlemek için pseudo-first ve pseudo-second-order kinetik modellerinin uygunluğu araştırılmıştır.

Adsorpsiyon hızını gösteren kinetik hesaplamalardan elde edilen 2-MIB ve GSM adsorpsiyonlarına ait kinetik model katsayıları Çizelge 6.32 ve Çizelge 6.33'te verilmiş olup, R^2 değerlerine göre pseudo-second-order kinetik modeli uygun bulunmuştur. Yapılan tüm çalışmalar adsorpsiyonun büyük bir kısmının ilk 15 dakikalık süreçte gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 6.32. 2-MIB adsorpsiyonuna ait kinetik model katsayıları

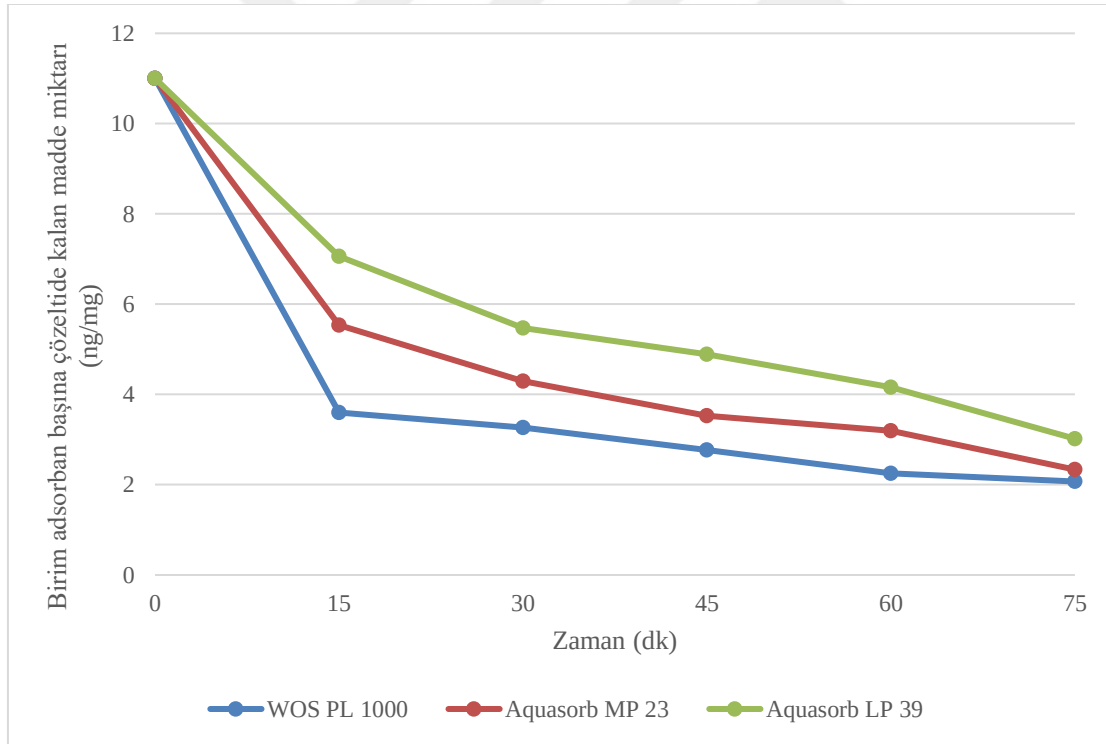
	WOS PL 1000	Aquasorb MP 23	Aquasorb LP 39
k_2	0,007	0,010	0,010
R^2	0,998	0,988	0,994
q_{e2}	16,921	11,669	10,163
$q_{e2,NSS}$	0,021	0,004	0,014

Çözelti derişim değeri arttıkça k hız sabiti azalmaktadır. Çözelti derişimi arttıkça hız sabitinin azalması, kinetiğin önemli boyutta, adsorpsiyona giren maddelerin meydana gelen kütle transferine bağlı olduğunu göstermektedir. 2-MIB giderimi için k katsayısı 0,007-0,010; GSM giderimi içinse 0,005-0,014 arasında değişmektedir.

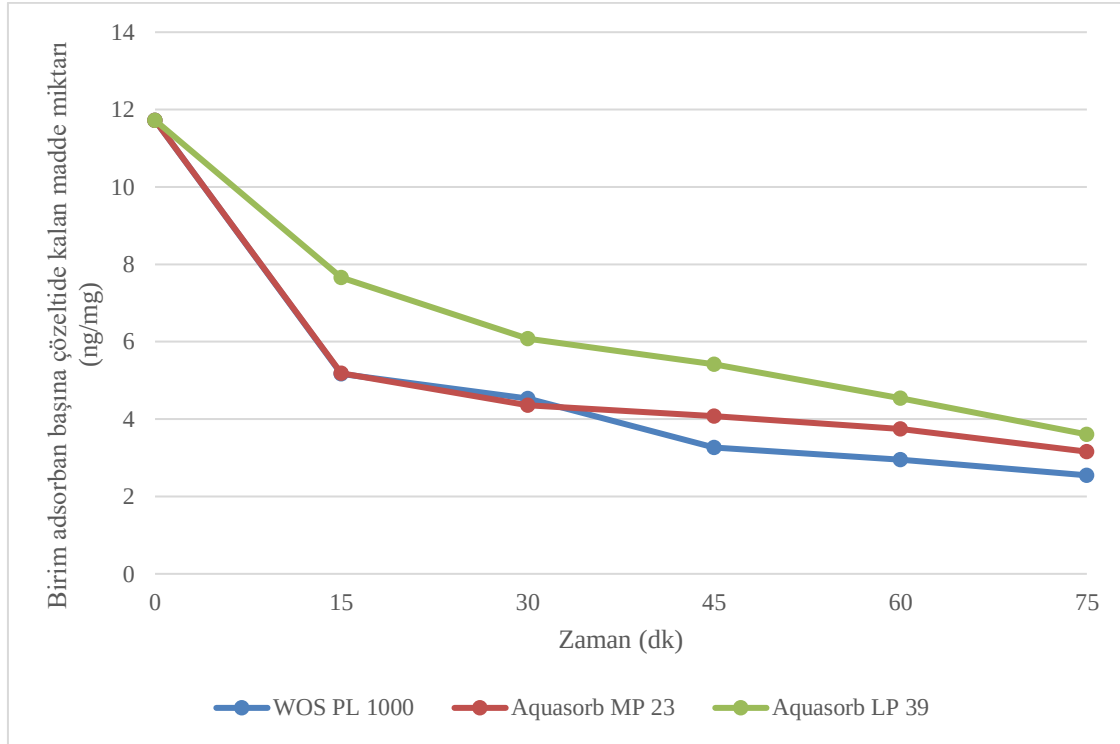
Çizelge 6.33. GSM adsorpsiyonuna ait kinetik model katsayıları

	WOS PL 1000	Aquasorb MP 23	Aquasorb LP 39
k_2	0,005	0,014	0,009
R^2	0,993	0,999	0,991
q_{e2}	19,455	16,000	10,605
$q_{e2,NSS}$	0,012	0,002	0,026

2-MIB'nin adsorbent dozuna bağlı olarak değişen kinetik model grafikleri Şekil 6.27'de verilmiştir. Kinetik grafiklerine bakıldığında 5 mg/L aktif karbon dozajında en iyi performans, 2-MIB adsorpsiyonunda sırasıyla Aquasorb LP 39, Aquasorb MP 23 ve WOS PL 1000; GSM adsorpsiyonunda ise sırasıyla Aquasorb MP 23, Aquasorb LP 39 ve WOS PL 1000 toz aktif karbonunda elde edildiği görülmektedir.



Şekil 6.27. 5 mg/L TAK dozajının 2-MIB adsorpsiyonu kinetik grafikleri



Şekil 6.28. 5 mg/L TAK dozajının GSM adsorpsiyonu kinetik grafikleri

GSM'nin adsorbent dozuna bağlı olarak değişen kinetik model grafikleri Şekil 6.28'de verilmiştir. Kinetik grafiklerine bakıldığında 5 mg/L aktif karbon dozajında en iyi performans, GSM adsorpsiyonunda sırasıyla Aquasorb MP 23, Aquasorb LP 39 ve WOS PL 1000 toz aktif karbonunda elde edildiği görülmektedir.

Kinetik veriler ile model eşitlikler, bütün ortam koşulları ve aktif karbon numuneleri için irdelendiğinde, tek bir modelin tüm adsorpsiyon olayını bütünüyle ifade etmediği gözlenmiştir. Numune cinsine ve ortam koşullarına göre değişiklikler göstermekle birlikte, ağırlıklı olarak sözde ikinci derece kinetik modelleri, 2-MIB ve GSM adsorpsiyonlarını iyi bir şekilde ifade etmiştir.

Çalışmamıza benzer Bong ve diğerlerinin (2021) yaptıkları çalışmada karbon malzemeleri GSM ve 2-MIB adsorpsiyonu için birinci derece, ikinci derece ve Elovich kinetik model parametreleri incelenmiştir. Elovich modeli, MC_1 ve MC_2 için 2-MIB verilerine iyi uyum sağlarken, pseudo ikinci dereceden model, MC_3 ve W-PAC için olanları etkin bir şekilde temsil etmektedir. Pseudo birinci dereceden model, S-PAC ve C-PAC kullanılarak elde edilen verileri doğru bir şekilde tanımlamıştır. TAK'lar, karbon malzemelere kıyasla daha hızlı 2-MIB adsorpsiyonu sergilemektedir. C-PAC üzerindeki 2-MIB adsorpsiyonu en hızlı

sonucu vermiştir (k_1 , 2-MIB = 0,596/dk). C-PAC kullanan 2-MIB adsorpsiyonunun çoğu, sırasıyla 15 ve 10 dakika içinde tamamlanmıştır. Karbon malzemelerin özellikleri arasında, GSM ve 2-MIB'nin adsorpsiyon afinitesi sadece üç faktörle ilişkili olmuştur: mikro gözenek hacmi için ($R^2=0,60$), mezo gözenek hacmi için ($R^2=0,56$ GSM) ve ortalama gözenek çapı için ($R^2=0,50$) olmuştur. Bu, yüksek mikro gözenek hacminin, düşük mezo gözenek hacminin ve karbon malzemelerinin küçük ortalama gözenek çapının GSM adsorpsiyonu için faydalı olduğunu göstermiştir.

Ma ve diğerlerinin (2019) yaptıkları benzer bir çalışmada ise 500 ng/L GSM ve 500 ng/L 2-MIB seviyeleri için adsorpsiyon kinetikleri incelendiğinde pseudo ikinci dereceden modelle elde edilen veriler doğru bir şekilde tanımlanmış olup, k_2 , 2-MIB için 0,012; GSM için 0,019 tespit edilmiştir. Sözde ikinci derece kinetik model, genel olarak kimyasal denge ve fiziksel dengenin olmadığı durumu belirtirken kullanılmıştır. Bu kinetik model, iki reaksiyonun gerçekleştiğini kabul eder; birincisi hızlıdır ve dengeye çabuk ulaşır, ikincisi yavaş reaksiyon olup uzun bir süre devam eder. Reaksiyonlar seri veya paralel olarak meydana gelebilmektedir. Bu modelde başlangıç adsorpsiyon hızı ($h=k_2 \cdot q_e$) çeşitli çalışmacılar tarafından kullanılmıştır.

Tüm bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Kurtboğazı Barajı suyundaki 2-MIB ve GSM'in WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 ile adsorpsiyonuna ait kinetik sonuçları değerlendirildiğinde Aquasorb MP 23 ve WOS PL 1000'in daha hızlı giderim sağladığı görülmektedir.

6.3. Kirlenici Unsurların Adsorpsiyonuna Aktif Karbon Yüzey ve Gözeneklilik Özelliklerinin Etkisi

2-MIB ve GSM adsorpsiyonuna etki eden başlıca değişkenler, aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi fiziksel ve yüzeyinde mevcut olan fonksiyonel gruplar gibi kimyasal özellikleridir. Çizelge 6.34'te, WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK numunelerinin gözenek özellikleri ve adsorpsiyon sonuçları görülmektedir.

Yüzeydeki fonksiyonel gruplar, özellikle oksijen içeren fonksiyonel gruplar, 2-MIB ve GSM adsorpsiyonunda önemli rol oynamaktadır. Aktif karbon numunelerinin sahip oldukları

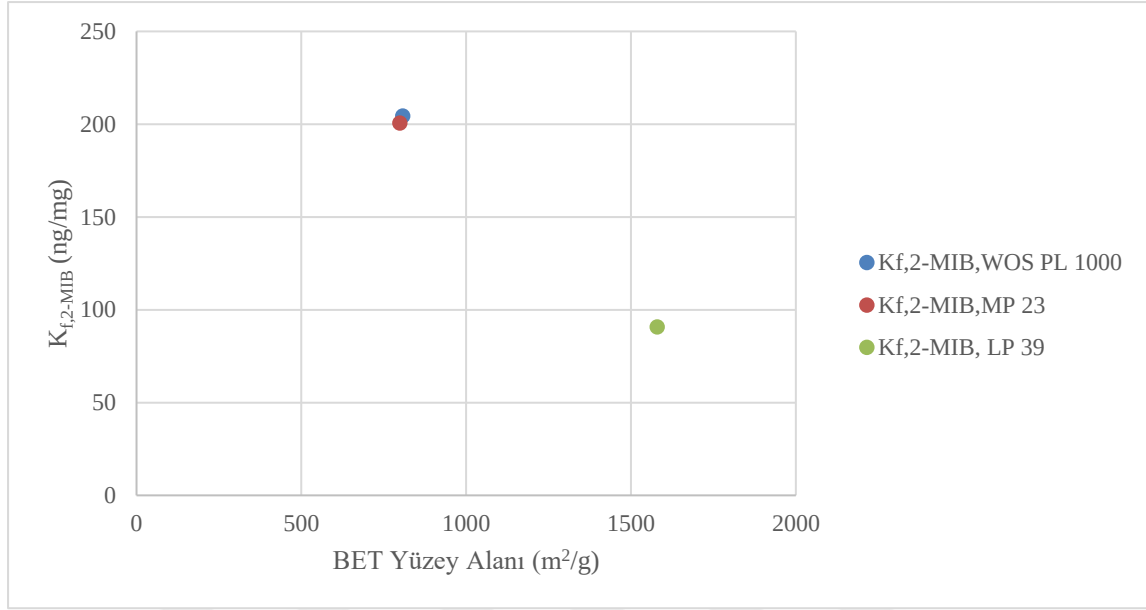
yüzey alan, gözeneklilik gibi özellikleri ile sahip oldukları fonksiyonel özelliklerin birleşik etkisi, ortam koşullarına da bağlı olarak 2-MIB ve GSM adsorpsiyonunu etkilemektedir.

Çizelge 6.34. Aktif karbon numunelerinin gözenek ve adsorpsiyon özellikleri

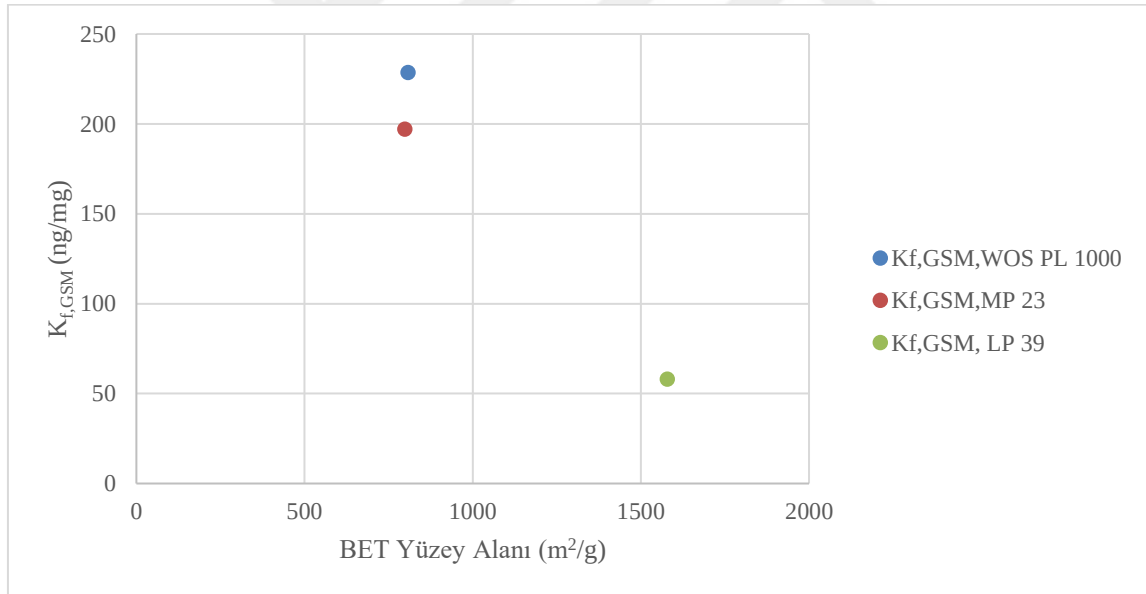
	WOS PL 1000	Aquasorb MP 23	Aquasorb LP 39
$K_{f,2-MIB}$	204,41	200,68	90,72
E_{2-MIB} (kJ/mol)	4,77	4,01	4,12
$K_{f,GSM}$	228,61	197,11	58,09
E_{GSM} (kJ/mol)	4,94	4,38	4,36
Gözenek Çapı	11,78	12,73	12,20
BET Yüzey Alanı	807,8	798,7	1579,0
Mikropor Gözenek Alanı	717,2	546,7	960,5
Mezopor Gözenek Alanı	184,1	342,4	676,8
Mikropor Olmayan Gözenek Alanı	189,4	353,2	691,7
Toplam Gözenek Hacmi	0,6477	0,7382	1,9030
Mikropor Gözenek Hacmi	0,2896	0,2542	0,4083
Mezopor Gözenek Hacmi	0,1652	0,2821	0,8866
Mikropor Olmayan Gözenek Hacmi	0,1929	0,2019	0,6081

Aktif karbon için önemli bir fiziksel özellik, sahip olduğu yüzey alanıdır. Adsorpsiyon kapasitesinin, genel olarak numunelerin yüzey alanı arttıkça arttığı yönünde bazı bulgular mevcuttur (Noll, Gounaris ve Hou 1991).

Şekil 6.29, bu çalışmada gözlenen 2-MIB adsorpsiyonu, Şekil 6.30 ise GSM adsorpsiyonu ile BET yüzey alanı değerleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 6.29. 2-MIB adsorpsiyonu ile BET yüzey alanları arasındaki ilişki



Şekil 6.30. GSM adsorpsiyonu ile BET yüzey alanları arasındaki ilişki

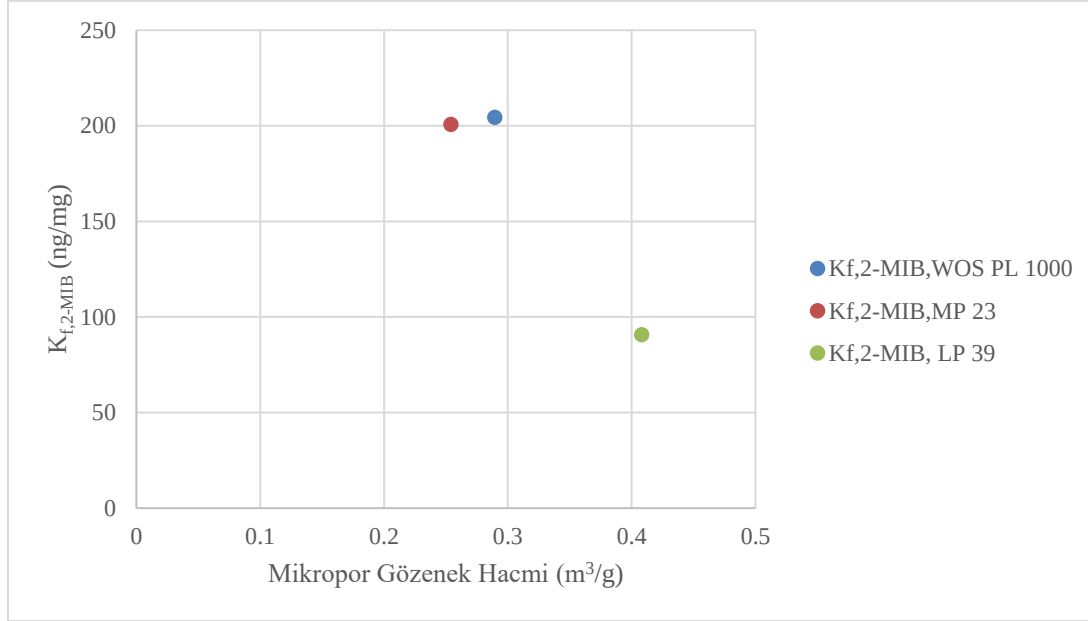
Literatürde yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon kapasitesinin arttığına yönelik yaklaşımlar (Buarque ve Capelo-Neto 2015) olmasına rağmen hem 2-MIB hem de GSM adsorpsiyonu açısından değerlendirme yapıldığında; BET yüzey alanı ile adsorpsiyon kapasitesi ters ilişkili olmuştur. Aquasorb LP 39 numuneler içerisinde, en yüksek BET yüzey alanı değerine sahip olmasına rağmen diğer numunelerden daha düşük adsorpsiyon göstermiştir. Bunun nedeni, Aquasorb LP 39 numunesinin kimyasal aktivasyon yöntemi ile düşük sıcaklıkta

üretimiş olmasından kaynaklanan, diğeri numunelere göre daha geniş bir gözenek boyut dağılımına sahip olmuştur olması olabilir.

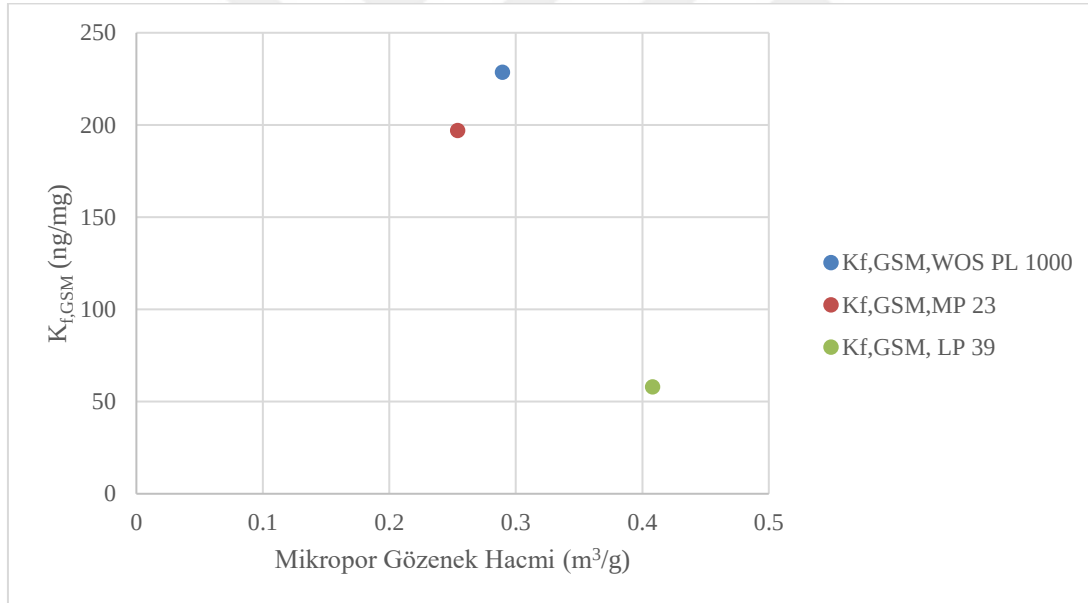
Nitekim mikro gözenek boyut dağılımına sahip WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23 TAK numunelerinde yüzey alanı ile 2-MIB ve GSM adsorpsiyonu arasında doğrusal bir ilişki olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23'ün yüzey aktif gruplarının miktar olarak fazlalığı ve şiddetinin Aquasorb LP 39'dan yüksek olmasının da etkili olduğu düşünülmüştür. Buna göre gözenek yapısı ve yüzey aktif grupları, adsorpsiyon kapasitesinde yüzey alanına göre daha etkili olmaktadır.

Adsorpsiyon olayında, özellikle mikro gözenek hacminin önemli etkisi vardır (Newcomb, Qafoku, Grate, Bailey ve De Yoreo 2017). Numunelerin mikro gözenek hacimleri ile 2-MIB adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişki Şekil 6.31'de, GSM adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişki ise Şekil 6.32'de verilmiştir. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilmiş olan Aquasorb LP 39 aktif karbon numunesinin mikro gözenek hacmi ile 2-MIB ve GSM adsorpsiyon miktarı arasında ters orantılı bir ilişki olduğu açıkça görülmektedir.

Fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilmiş aktif karbon numunelerinde farklı ve geniş gözenek boyut dağılımına sahip olmaları nedeniyle böyle bir davranım görülmemiştir. Özellikle Aquasorb LP 39 TAK numunesinin toplam hacim ve mikropor gözenek hacmi değerleri, diğeri numunelerden daha fazla olmasına rağmen önemli ölçüdeki mezopor ve makropor gözenek yapısı etkisiyle 2-MIB ve GSM adsorpsiyonunun daha düşük seviyelerde gerçekleşmiş olduğu düşünülmektedir.



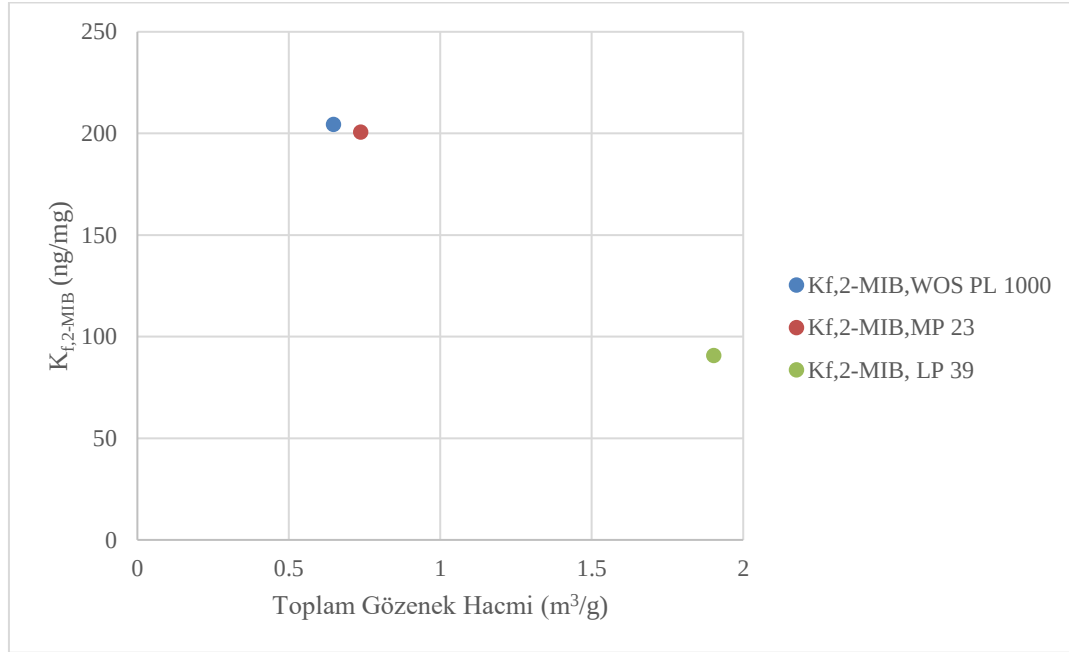
Şekil 6.31. 2-MIB adsorplama kapasitesi ile mikropor gözenek hacimleri ile arasındaki ilişki



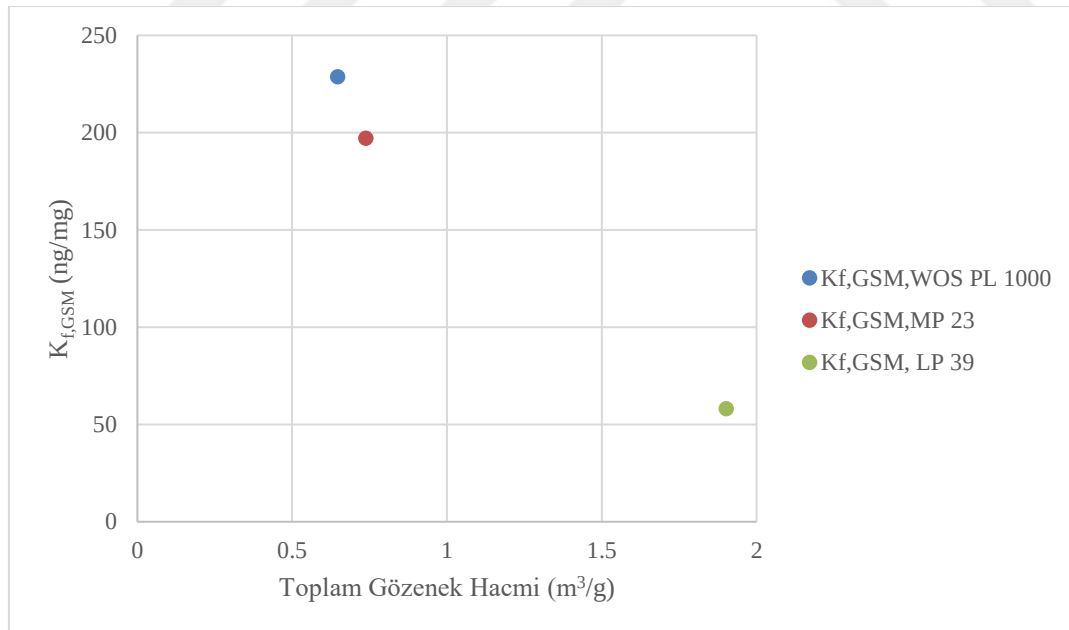
Şekil 6.32. GSM adsorplama kapasitesi ile mikropor gözenek hacimleri ile arasındaki ilişki

Aktif karbon numunelerinin toplam gözenek hacimlerinin 2-MIB ve GSM adsorpsiyon kapasitelerini ne şekilde etkilediği de incelenmiştir. Şekil 6.33 ve Şekil 6.34'te toplam gözenek hacmi ile 2-MIB ve GSM adsorplama kapasitesi arasındaki ilişki görülmektedir. Mikro gözenekli aktif karbon numunelerinde adsorpsiyon miktarı ile toplam gözenek hacmi arasında bir ilişki olduğu açıkça görülmektedir. Benzer davranım geniş gözenek boyut dağılımlı numunelerde görülmemiştir. Kimyasal aktivasyon ile üretilen numunelerin toplam gözenek hacmi değerleri, fiziksel aktivasyon ile üretilen numunelerden daha fazla

olmaktadır (Orbak, 2009). Ancak buna rağmen 2-MIB ve GSM adsorplama kapasiteleri daha azdır.



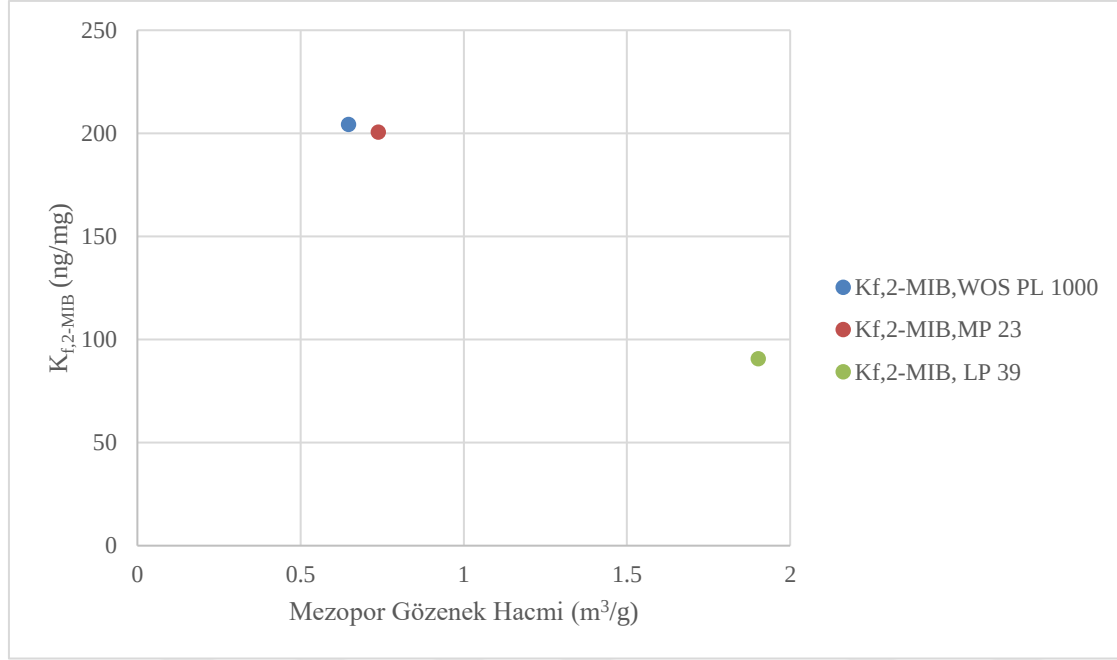
Şekil 6.33. 2-MIB adsorpsiyon kapasitesi ile toplam gözenek hacimleri arasındaki ilişki



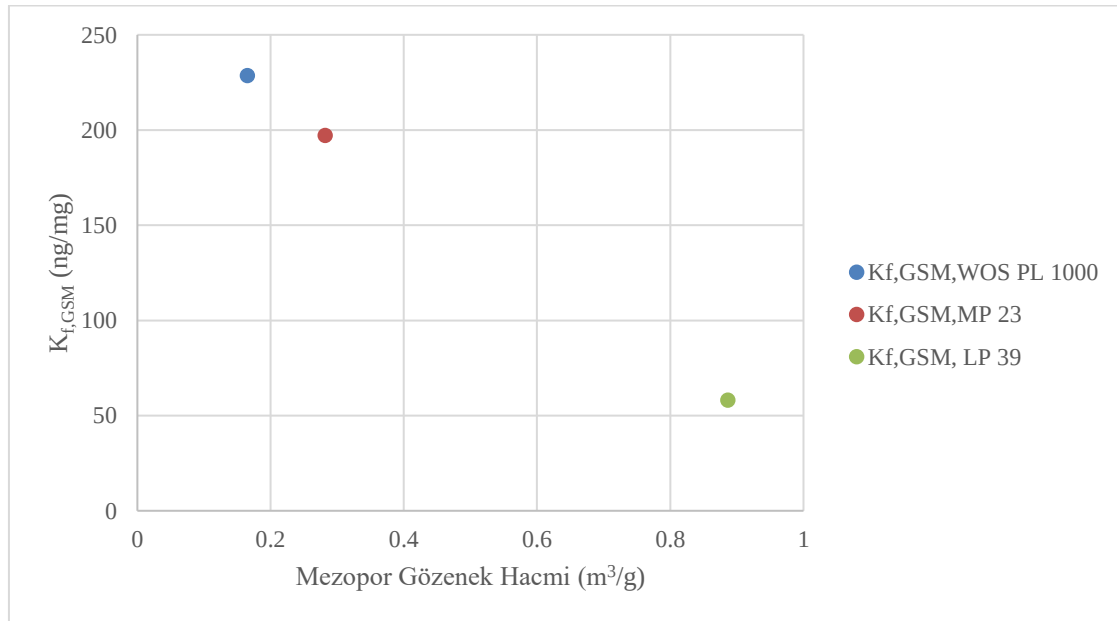
Şekil 6.34. GSM adsorpsiyon kapasitesi ile toplam gözenek hacimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.35'te 2-MIB adsorpsiyon miktarı ile mezopor gözenek hacmi ve Şekil 6.36'da GSM adsorpsiyon miktarı ile mezopor gözenek hacmi arasındaki ilişki verilmiştir. Mezopor gözenek hacmi ile 2-MIB ve GSM adsorpsiyonu arasında ters ilişki olduğu hemen

görülebilmektedir. Mezopor gözenek hacmi arttıkça adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Adsorplanan madde molekülüne benzer büyüklüğe sahip küçük gözeneklerin adsorpsiyon kuvvetlerini artırmak suretiyle adsorpsiyon potansiyelinin artışına sebep olduğu belirtilmektedir.



Şekil 6.35. 2-MIB adsorpsiyon miktarı ile mezopor gözenek hacmi



Şekil 6.36. GSM adsorpsiyon miktarı ile mezopor gözenek hacmi

Mikro gözenek hacmi ve BET yüzey alanı değerleri yüksek olan Aquasorb LP 39 TAK numunesinin 2-MIB ve GSM adsorpsiyon miktarı diğerlerinden daha düşük gerçekleşmiştir. Bunun nedeni, geniş gözenek boyut dağılımı ile açıklanabilmekle birlikte, yüzey fonksiyonel gruplarından da kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bir numunenin adsorpsiyon kapasitesi sadece adsorbanın yapısal gözenek dağılımı ile değil, aynı zamanda yüzeyin kimyasal yapısı ile de ilişkilidir.

Asghar ve diğerlerinin (2015) yaptıkları çalışmada kullandıkları adsorbanların kristal boyutları 24 ila 51 nm (aktif karbon (43.5 nm), Fe-TiO₂ (38.5 nm) ve Pt-TiO₂ (41.6 nm)) aralığındaydı. Test edilen üç adsorban için BET yüzey alanları sırasıyla Pt-TiO₂, Fe-TiO₂ ve aktif karbon için 567 m²/g, 423 m²/g ve 274 m²/g olmuştur. Daha küçük boyut ve daha geniş yüzey alanı (567 m²/g) ile daha fazla yüzey fonksiyonel grubuna sahip olan Pt-TiO₂'nin adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek olmuştur.

Yaptığımız çalışmada ise daha küçük boyut, daha az mikro veya mezopor yapıda olmayan gözenek hacmi ve daha fazla yüzey fonksiyonel grubuna sahip olan WOS PL 1000 TAK numunesi daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olmuştur. Bunun başlıca nedeninin yüzeydeki etkileşim gücünü ve adsorpsiyon kapasitesini etkileyen eşlenmemiş elektron, tamamen doymamış değerlilik ve/veya yüzey gruplarından kaynaklanmaktadır. 2-MIB ve GSM polar uçucu organik maddeler olduğundan, adsorpsiyon için gerekli adsorbandaki aktif kısımlar apolar karakterli olmalıdır.

Bong ve diğerlerinin (2021) çalışmamıza benzer yaptıkları çalışmada; BET yüzey alanı değerleri sırasıyla karbon malzeme için 1488 m²/g, W-PAC kodlu TAK için 1222 m²/g ve C-PAC kodlu TAK için ise 1216 m²/g tespit edilirken; karbon malzemelerin bir diğeri için BET yüzey alanı sadece 256 m²/g'dır. Toplam gözenek hacmi ise şu sırayla azalır: MC3 > W-PAC > MC2 > MC1 > C-PAC > S-PAC. Bununla birlikte, C-PAC kodlu TAK, seçilen karbon malzemeler arasında en yüksek mikro gözenek hacmine (0,45 cm³/g) ve en düşük ortalama gözenek çapına (2.84 nm) sahip olmuştur. Karbon malzemelerin mezo gözeneklilikleri %81'i aşarken, bunu W-PAC (%63,5) takip etmiş ve en düşük değere ise C-PAC (%16,9) sahip olmuştur. En yüksek maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, hem damıtılmış suda hem de nehir suyunda C-PAC (1485.06 µg/g) kullanıldığında elde edilmiştir. C-PAC, yüksek mikro gözenek hacmine (0,45 cm³/g), düşük mezo gözenek

hacmine ($0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve optimum adsorpsiyon koşulları sağlayan küçük, dar gözenek boyutu dağılımına sahiptir.

Bazik gruplar, yüzey oksijen grupları ve azot içeren gruplar ile ilişkilidir (Rubel ve Stencel, 1997; Kisamori ve diğerleri, 1994). TAK numunelerine ait FTIR analiz sonuçlarına göre, kimyasal aktivasyon işlemi sonucunda oluşan Aquasorb LP 39 TAK numunesinin bazik içeriği artmıştır. En düşük 2-MIB ve GSM adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, bazik içeriğinin yüksek olması ile de açıklanabilir. Numunelerin amin, karboksilik ve hidroksilik yüzey grupları içeriği ve şiddeti arttıkça 2-MIB ve GSM adsorpsiyon miktarları artmıştır.

Coelho ve diğerleri (2020), üç GAK numunesi ile GSM giderimi üzerine yaptıkları çalışmada mezopor hacmi en yüksek olan örneklerin en fazla GSM adsorplama kapasitesine sahip olduklarını tespit etmişlerdir. Yapmış olduğumuz çalışmada da mezopor gözenek hacmi yüksek olan TAK numuneleri kullanılmış ancak en yüksek hacme sahip olan Aquasorb LP 39'un GSM adsorplama kapasitesi en düşük olmuştur.

Çalışmamıza benzer şekilde Miyun (Pekin, Çin) rezervuarına ait hamsuda 5 farklı toz aktif karbon numunesiyle gerçekleştirilen 2-MIB ve GSM giderim çalışmasında, meyve kabuğu bazlı karbon numunesi, odun ve kömür bazlı karbonlardan daha yüksek adsorplama göstermiştir. Bu sonuç TAK ürününün en yüksek mikropor hacmine sahip olmasına bağlanmıştır (Yu, Yang, Lin ve Guoa, 2007). Bizim çalışmamızda da mikro ve mezo gözenek hacmi yüksek ve makro gözenek hacmi düşük olan TAK numuneleri daha iyi adsorbsiyon sağlamıştır.

Karanfil, Kitis, Kilduff ve Wigton (1999) 10 farklı GAK ile 4 ÇOK (PMA, HA, AHA, FA) izolatu ve 4 yüzey suyu doğal organik malzemesinin (DOM) adsorpsiyonunda karbon yüzey kimyasının ve gözenek yapısının rolünü araştırmışlardır. Sonuç olarak PMA ve FA'nın, kimyasal aktive karbonlarla adsorpsiyon izotermi benzer olurken AHA'nın adsorpsiyon kapasitesi daha düşük çıkmıştır. Bu durumun benzer moleküler boyutuna ve yapılarındaki karboksilik asitlerin varlığı ile AHA'nın kısmen daha büyük olan boyutundan kaynaklanmıştır.

Yine aynı çalışmada GAK yüzeyi HNO_3 ile oksitlendiğinde, Freundlich katsayısı düşmüş ve adsorpsiyon azalmıştır. Oksitlenmiş karbon numunelerinin 650°C 'de ısıtılarak gazı

giderildiğinde ise adsorpsiyon artmıştır. Karbonların gazdan arındırılmasıyla asidik yüzey grupları ortadan kaldırıldığında, yüzey hidrofobik ve daha az negatif yüklü hale geldiğinden bu bileşiklerin adsorpsiyonu artmıştır.

Benzer bir çalışmada Karanfil ve Kilduff (1999) yaptıkları çalışmada TCE ve TCB gideriminde kömür ve ahşap bazlı granül aktif karbon adsorpsiyonunu incelediklerinde kömür bazlı aktif karbonun mikropor gözenekleri ile daha fazla giderim sağladığını belirlemişlerdir. Karbon numunelerinin kimyasal aktivasyonu karbon yüzeyini hidrofilik ve negatif yüklü yapan C-O asidik yüzey gruplarının artmasını sağlamıştır. Karbon yüzeyinin hidrofilikliğindeki artış gözenek girişleri etrafında su kümelerinin oluşmasına neden olurken karbon yüzeyinin negatif yükü, karbon yüzeyi ile doğal organik madde molekülleri arasındaki çekici etkileşimlerini azaltmıştır. Bu faktörlerin her ikisi de bu bileşiklerin oksidasyon üzerine adsorpsiyonunu azaltma eğilimindedir.

Tüm çalışmaların sonucu olarak GAK adsorpsiyon kapasitesinin iki parametre tarafından belirlendiğini öne sürmüşlerdir: gözenek boyutu ve karbonun yüzey asiditesi. İlki, adsorpsiyon için bir gözenek varlığını belirlerken ikincisi, karbon yüzeyi ile doğal organik madde moleküllü arasındaki çekici etkileşimleri belirlemektedir. Bu tespit yaptığımız çalışmada WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23'ün mikro ve mezo gözenek hacmi daha düşük olmasına rağmen adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek oluşunu açıklamaktadır.

Karbonların gazdan arındırılmasıyla asidik yüzey grupları ortadan kaldırıldığında yüzey hidrofobik ve daha az negatif yüklü hale gelmektedir. Böylece bu bileşiklerin adsorpsiyonu artmaktadır. Bu nedenle Karanfil ve Kilduff doğal organik maddeler için granül aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin gözenek boyutu ve karbonun yüzey asiditesi tarafından belirlendiğini öne sürmüşlerdir. Gözenek boyutu adsorpsiyon için bir gözenek varlığını belirlerken yüzey asiditesi karbon yüzeyi ile doğal organik madde moleküllü arasındaki çekici etkileşimleri belirlemektedir (Karanfil ve Kilduff, 1999).

Oda, Yamashita, Minoura, Okamoto ve Morimoto (2006) ticari olan altı aktif karbon ve bunların değişen miktarda yüzey asidik grupları içeren ısıtma işlem görmüş ürünleri üzerinde fenolün adsorpsiyon izotermelerini belirlemişlerdir. Yüzey asiditesi yüksek olan karbonlar daha az miktarda fenol adsorplamışlardır ve karbon numuneleri 800°C'de ısıtma işlemi tabii tutulduğunda adsorpsiyon artmıştır. Isıtma işlemi karbonların fiziksel özelliklerinde kayda değer

bir değişiklik olmaksızın toplam yüzey asitliğini azaltmıştır. Bu da asidik yüzey gruplarının varlığının fenol adsorpsiyonunu azalttığını göstermiştir.

Lee, Snoeyink ve Crittenden (1981) hümik asidin kimyasal olarak modifiye edilmiş ticari bir aktif karbonla adsorpsiyonun belirlenmesinde önemli olduğunu tespit etmiş ve Freundlich izotermini uygulamışlardır. Çalışma sonucunda adsorpsiyon sabiti gözenek hacmi ile doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada adsorpsiyon kapasitesi ile gözenek hacmi arasında bir orantı saptanmamıştır.

Benzer bir çalışmada Nowack ve Cannon (1997) 2-MIB'nin doğal sulardan linyit bazlı aktif karbon kullanılarak giderimini incelemişlerdir. Aktif karbona ısıtma işlem uygulandığında 2-MIB adsorpsiyonu %60'tan %75'e çıkmıştır. Farklı karbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri, gözenek boyutu dağılımındaki değişikliklerin ve C-O yüzey gruplarının nispi miktarlarının, 2-MIB'nin artan adsorpsiyonundan sorumlu olan önemli faktörler olduğunu ileri sürmüşlerdir. Organik maddelerin aktif karbonla adsorpsiyonunda suda bulunan organik bileşikler polar olabileceği gibi apolar da olabilmektedir ve bu nedenle mekanizmada sadece elektrostatik etkileşimler değil aynı zamanda dağıtıcı etkileşimler de önemli bir rol oynamaktadır. Bazı durumlarda ise maddeler arasındaki hidrojen bağı önemli olmaktadır.

Büyük moleküler boyutlara sahip olan fakat aynı zamanda moleküllerinde polar gruplara sahip hümik asit ve lipidler gibi organik maddelerin adsorpsiyonu karbonlardaki gözenek boyutu dağılımına ve karbon yüzey yükünün doğasına bağlıdır. Gözenek boyutu adsorpsiyon için gözenek kullanılabilirliğini belirlerken; yüzey yükü karbon yüzeyi ile molekül arasındaki elektrostatik etkileşimleri belirlemektedir. Birçok doğal organik maddenin boyutu 3 nm olup, mezopor gözenekler tarafından tutulmaktadır(Newcombe ve Dixon, 2006).

WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39'un gözenek boyut dağılımına göre adsorpsiyon kapasitelerinin değerlendirmesi yapılacak olursa mikropor ve mezoporlardan oluşan WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23 toz aktif karbonlarının daha iyi sonuç verdiği yapılan çalışmada değerlendirilmiştir.

Karbonların giderim verimlerinin aynı zamanda yüzey gruplarındaki oksijenli bileşiklerin varlığından da etkilendiği düşünülmektedir. FTIR analizlerine göre WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23 toz aktif karbonlarının ikisinde de 2351 cm^{-1} 'de görülen şiddetli sinyalin karbondioksit grubu ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) bağı gerilme absorpsiyonuna, WOS PL 1000 toz aktif karbonunda bulunan 1555 cm^{-1} 'deki şiddetli sinyalin nitro bileşiği ($\text{N}-\text{O}$) ve Aquasorb MP 23 toz aktif karbonuna ait olan 1228 cm^{-1} 'deki vinil eter ($\text{C}-\text{O}$) sinyaline ait olduğu düşünülmektedir.

Literatür incelemesi yapıldığında yaptığımız çalışmaya benzer örneğin hidrofobik yapıda bir madde olan fenolün aktif karbonlar tarafından adsorpsiyonunun karbonlar üzerindeki karbon-oksijen yüzey gruplarının varlığından da etkilendiği bulunmuştur. Radeke ve arkadaşları (1989), karbonun gazdan arındırılmasıyla fenol adsorpsiyonunun arttığını, bunun da karbonun fiziksel özelliklerinde kayda değer bir değişiklik olmaksızın yüzey asitliğini azalttığını bildirmiştir.

Graham (1955) düşük fenol konsantrasyonlarında adsorpsiyon üzerinde çalıştıklarında yüzey oksit karbon gruplarının fenol adsorpsiyonu üzerindeki olumsuz etkisini bildirmiştir. Ancak bir başka çalışmada nispeten daha yüksek konsantrasyonlarda çalışırken, böyle bir etki gözlemlenmemiş ve yüzey oksitlerinin olumsuz etkisi, van der Waals çekim kuvvetlerinin azalmasının bir sonucu olarak grafit benzeri tabakaların π elektron bağının tükenmesine bağlanmıştır. Yine bir başka araştırmada laboratuvar ortamında moleküler oksijen varlığında sulu çözeltilerden aktif karbonlar tarafından fenolün adsorpsiyonunun, karbonun adsorpsiyon kapasitesinde üç kat artışla sonuçlandığını bulmuşlardır. Bu sonuç, karbon yüzeyinde oksijenin neden olduğu polimerizasyon reaksiyonlarına bağlanmıştır.

Çalışmamızdan farklı olarak Yu ve diğerleri (2007), TAK'ları kullanırken 2-MIB ve GSM adsorpsiyonunu etkileyen ana faktörün mikro gözenek hacmi olduğunu belirlemişlerdir. GSM ve 2-MIB için adsorpsiyon kapasiteleri, TAK'lar için karbon malzemelere göre daha yüksek olmuştur çünkü baskın bir mezopor yapısı küçük moleküllerin (1 nm 'den az) adsorpsiyonunu engelleyebilmiştir (Newcombe ve Dixon, 2006). Kurtboğazı Baraj suyunda 2-MIB ve GSM adsorpsiyonu çalışmasında mikro ve mezo gözenek hacminin yüksek olması adsorpsiyon kapasitesini arttırmamıştır.

Aynı çalışmada genel olarak, en iyi GSM ve 2-MIB adsorpsiyon kapasiteleri, karbon malzemeler arasında en yüksek mikro gözenek hacmine ($0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve en düşük mezo gözenek hacmine ($0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$) sahip olan C-PAC kullanılarak elde edilmiştir. C-PAC ayrıca GSM ve 2-MIB adsorpsiyonu için en uygun koşulları sağlayan küçük ve dar bir gözenek boyutu dağılımına sahip olmuştur. İkinci en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, C-PAC'ninkine (2,84 nm) benzer bir ortalama gözenek çapına (2,89 nm) sahip olan S-PAC için gözlenmiştir. Önceki çalışmalar, W-PAC'den daha hidrofobik bir yüzeye (daha düşük oksijen içeriği) sahip olduğundan, C-PAC'nin 2-MIB için daha yüksek bir adsorpsiyon afinitesine sahip olduğunu göstermiştir.

Ayrıca Greenwald ve diğerleri (2015), 2,3–3,2 nm aralığındaki gözenek hacimlerinin hindistancevizi bazlı GAK üzerindeki 2-MIB adsorpsiyonu ile yüksek oranda ilişkili olduğunu bildirmiştir. Bu nedenle, GSM ve 2-MIB adsorpsiyonu, büyük bir mikro gözenek hacmine sahip C-PAC kullanılarak önemli ölçüde arttırılabilmektedir.

Sonuç olarak; özellikle mezo gözenek hacmi yüksek olan toz aktif karbonların 2-MIB ve GSM'nin adsorpsiyon yöntemi ile arıtımında etkin ve verimli bir adsorbent olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Buna rağmen bizim yaptığımız çalışmada gözenek hacmi ile adsorpsiyon kapasitesi arasında direk bir orantı bulunamamış olup, spesifik kirleticilerin su kaynaklarından gideriminde özellikle adsorban maddenin gözenek boyut dağılımı ve yüzey aktif madde özelliklerinin de etkili olduğu saptanmıştır.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; Kurtboğazı Barajı hamsuyundan 2-MIB ve GSM'in giderimi amacıyla ticari olarak üretilen WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'ları kullanılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan TAK'ların özellikleri belirlenmiş ve temas süresi, kirletici başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu ve adsorban boyutu gibi parametrelerdeki değişimlerin kirletici giderme verimine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçların adsorbsiyon izotermi ve kinetik modellere uygunluğu değerlendirilmiştir.

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilmiş olan Aquasorb LP 39'un daha geniş aralıkta, farklı gözenek açıklığına sahip bir yapıda olduğu; buhar aktivasyonu ile üretilen WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23'ün ise daha tekdüze gözenek açıklığına sahip bir yapıdan oluştuğu anlaşılmaktadır. Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunesi Aquasorb LP 39'un geniş bir gözenek açıklığı verecek şekilde davranım göstermesine rağmen, etkin gözenek açıklığının merkezi daha büyük bir değere doğru kaymıştır. Bu durum, Aquasorb LP 39 numunesinde oluşan mikro gözenek yapının, özel uygulamalar için tercih edilmeyecek çoklu gözenek açıklığına sahip bir davranım gösterdiği şeklinde ifade edilebilir.

Buhar aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbon numunelerinin, toplam gözenek hacminin yaklaşık %70'i gibi önemli ölçüde, mikropor ve mezopor gözenek hacmine sahip olduğu görülmektedir. Kimyasal aktivasyon ile üretilen numunelerin mikropor ve mezopor gözenek hacminin ise %60 seviyelerinde yine azımsanmayacak miktarlarda olduğu tespit edilmiştir. Buna göre; toplam gözenek hacmi gelişimi daha düşük olmasına rağmen; yüksek sıcaklıkta buhar aktivasyon uygulanan TAK numunelerinin mikropor ve mezopor gözenek gelişimi kimyasal uygulanarak elde edilen aktif karbon numunelerinden daha fazla olmuştur. Bu durum, fiziksel aktivasyon öncesinde düşük sıcaklıkta havasız ortamda yapılan karbonizasyon işlemi ile birlikte uçucu maddelerin uzaklaştırılmış ve daha gözenekli bir yapı elde edilmiş olmasıdır.

TAK numunelerine ait BET analizlerine göre WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23 Tip I, Aquasorb LP 39 ise Tip II izoterm eğrisine uygun davranmıştır. Tip I izotermi daha çok mikro gözeneklere sahip adsorbentlerde görülürken, Tip II izotermi ise daha çok makro

gözeneklere sahip adsorbentlere uygundur. Bu farklılığın hem aktif karbonların üretildiği hammaddeden hem de Aquasorb LP 39'un 600 °C sıcaklıkta kimyasal aktivasyonla, WOS PL 1000'in 800 °C'ta ve Aquasorb MP 23'ün 900 °C sıcaklıkta buhar aktivasyonla üretilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

TAK numunelerine ait FTIR analizlerine göre, kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmış olan Aquasorb LP 39 TAK numunesinin karboksilik ve hidroksilik yüzey gruplarının çeşitliliği, fiziksel aktivasyon ile üretilen WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23 aktif karbon numunelerine göre daha fazla olmasına rağmen ışıma şiddetlerine göre miktarları daha azdır. Adsorpsiyon etkileşimini sağlayan grupların karboksilik ve hidroksilik gruplar olduğu ve bu grupların katı yüzeyinde bulunduğu belirtilmektedir.

TAK numunelerinin adsorpsiyon kapasitesi zamanın bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. 100 ng/L 2-MIB ve 100 ng/L GSM derişimine sahip çözeltilerden, sabit sıcaklıkta 2-MIB ve GSM'in zamana bağlı olarak adsorpsiyon davranımı, kullanılan TAK'lar 5, 10, 20 ve 40 mg/L dozajları için incelenmiştir. İlk 15 dakika içerisinde adsorbsiyon kapasitesinde önemli bir değişim olduğu, daha sonraki sürelerde ise adsorpsiyonun yavaşlayarak devam ettiği görölmüştür. Adsorpsiyonda toplam adsorplanan 2-MIB miktarının WOS PL 1000 için % 42,6'sı; Aquasorb MP 23 için % 34,3'ü ve Aquasorb LP 39 için % 26,1'i ilk 15 dakika içerisinde gerçekleşmiştir. 15 dakikadan sonraki zaman dilimlerinde 2-MIB adsorplama hızında yavaşlama olmuştur.

Adsorpsiyonda toplam adsorplanan GSM miktarının WOS PL 1000 için % 48,5'i; Aquasorb MP 23 için % 52,3'ü ve Aquasorb LP 39 için %23'ü ilk 15 dakika içerisinde gerçekleşmiş ve sonrasında adsorplanan GSM miktarında yavaşlama olmuştur. Hem 2-MIB hem de GSM adsorpsiyon hızında yaşanan bu yavaşlamanın, zamanla aktif karbon üzerinde adsorplanan diğer iyonlar ile çözelti içerisindeki 2-MIB ve GSM arasındaki elektrostatik engelden ve adsorban yığın fazında çözünen maddenin yavaş gözenek difüzyonundan kaynaklandığı düşünülmüştür.

2-MIB gideriminde WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK'larının konsantrasyonlarındaki artış beklenildiği üzere adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olmuştur. Bu durumun sebebi, TAK konsantrasyonunun artmasıyla kullanılabilir aktif bölge

sayısının artması ve bu bölgelerin doymadan kalması, 2-MIB ile adsorbent yüzeyindeki aktif bölge oranının artması, ortamda yeteri kadar 2-MIB bulunmaması olarak düşünülmüştür. Çalışma süresinin sonunda, TAK'lara adsorplanan 2-MIB miktarları farklıdır. Bu farklılık, numunelerin yüzey alanı, gözenek yapısı ve/veya yüzey gruplarındaki olası farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Benzer sonuçlar GSM gideriminde de görülmüştür.

Başlangıç 2-MIB ve GSM konsantrasyonundaki farklılık adsorpsiyon kapasitesinde değişime sebep olduğu görülmektedir. Düşük çözelti derişimlerinde adsorplanan madde, karbon yüzeyindeki aktif bölgelerde daha iyi tutunmaktadır. Bu durum adsorpsiyonun gerçekleştirildiği tüm aktif karbon numuneleri için açıkça görülmektedir. Düşük başlangıç konsantrasyon değerleri için adsorpsiyon yüzdesi %65-85 (yaklaşık 50 ng/L) arasında değişim göstermiştir. Yüzey oksijen komplekslerinin sayısının artması ve fazla oluşu, adsorpsiyon aktif bölgelerini arttırmakta ve bu durum da adsorpsiyon prosesini hızlandırmaktadır.

Hem 2-MIB hem de GSM adsorpsiyonu açısından değerlendirme yapıldığında; BET yüzey alanı ile adsorpsiyon kapasitesi ters ilişkili olmuştur. Aquasorb LP 39 numuneler içerisinde, en yüksek BET yüzey alanı değerine sahip olmasına rağmen diğer numunelerden daha düşük adsorpsiyon göstermiştir. Bunun sebebinin, Aquasorb LP 39 numunesinin diğer numunelere göre daha geniş bir gözenek boyut dağılımına sahip olması olarak görülmektedir. Mikro gözenek boyut dağılımına sahip WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23 TAK numunelerinde yüzey alanı ile 2-MIB ve GSM adsorpsiyonu arasında doğrusal bir ilişki olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca WOS PL 1000 ve Aquasorb MP 23'ün yüzey aktif gruplarının miktar olarak fazlalığı ve şiddetinin Aquasorb LP 39'dan yüksek olmasının da bu durum üzerinde etkili olduğu düşünülmüştür. Buna göre gözenek yapısı ve yüzey aktif grupları, adsorpsiyon kapasitesinde yüzey alanına göre daha etkili olmaktadır.

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilmiş olan Aquasorb LP 39 aktif karbon numunesinin mikro gözenek hacmi ile 2-MIB ve GSM adsorpsiyon kapasitesi arasında ters orantılı bir ilişki olduğu açıkça görülmektedir. Fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilmiş aktif karbon numunelerinde farklı ve geniş gözenek boyut dağılımına sahip olmaları nedeniyle böyle bir davranım görülmemiştir. Özellikle Aquasorb LP 39 TAK numunesinin toplam hacim ve mikropor gözenek hacmi değerleri, diğer numunelerden daha fazla olmasına rağmen önemli

ölçüdeki mezopor ve makropor gözenek yapısı etkisiyle 2-MIB ve GSM adsorpsiyonunun daha düşük seviyelerde gerçekleşmiş olduğu düşünülmektedir.

Toplam gözenek hacmi ile 2-MIB ve GSM adsorplama kapasitesi arasındaki ilişki incelendiğinde mikro gözenekli aktif karbon numunelerinde adsorpsiyon miktarı ile toplam gözenek hacmi arasında bir ilişki olduğu açıkça görülmektedir. Benzer davranım geniş gözenek boyut dağılımlı numunelerde görülmemiştir. Kimyasal aktivasyon ile üretilen numunelerin toplam gözenek hacmi değerleri, fiziksel aktivasyon ile üretilen numunelerden daha fazla olmasına rağmen 2-MIB ve GSM adsorplama kapasiteleri daha azdır.

2-MIB ve GSM adsorpsiyon miktarı ile mezopor gözenek hacmi arasındaki ilişki verilmiştir. Mezopor gözenek hacmi ile 2-MIB ve GSM adsorpsiyonu arasında ters ilişki olduğu hemen görülebilmektedir. Mezopor gözenek hacmi arttıkça adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Adsorplanan madde molekülüne benzer büyüklüğe sahip küçük gözeneklerin adsorpsiyon kuvvetlerini artırmak suretiyle adsorpsiyon potansiyelinin artışına sebep olduğu belirtilmiştir.

2-MIB adsorpsiyonunda WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 TAK numunesi için genel olarak Freundlich ve Dubinin Radushkevich izoterminin; adsorpsiyon davranımını çeşitli koşullarda en iyi ifade ettikleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri hesaplandığında maksimum adsorpsiyon kapasitesi 5 mg/L TAK dozajında elde edilmiştir. Bu dozaj seviyesinde K_f adsorpsiyon kapasiteleri WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 için sırasıyla 2-MIB için 204,41 ng/mg, 200,68 ng/mg ve 90,72 ng/mg; GSM için 228,61 ng/mg, 197,11 ng/mg ve 58,09 ng/mg elde edilmiştir.

Adsorpsiyon izotermi sonucunda elde edilen K_f adsorpsiyon kapasiteleri açısından değerlendirildiğinde WOS PL 1000 numunesinde GSM adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek iken Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39'un 2-MIB'yi adsorplama kapasitesi daha yüksek olmuştur. Bunun yüzey grupları arasındaki afiniteden kaynaklandığı düşünülmekle birlikte daha fazla araştırılması gerekmektedir.

2-MIB ve GSM adsorpsiyonun, Langmuir izotermilerindeki R_L değerleri incelendiğinde, R_L değerleri $0 < R_L < 1$ aralığında olup, çalışılan derişim aralığında adsorpsiyonun elverişsiz olduğu yönünde bir durum göstermemiştir.

Adsorpsiyon enerjileri Dubinin-Radushkevich izotermine göre 5 mg/L TAK dozajında WOS PL 1000, Aquasorb MP 23 ve Aquasorb LP 39 için sırasıyla 2-MIB için 4,7673 kJ/mol, 4,0096 kJ/mol ve 4,1169 kJ/mol; GSM için 4,9386 kJ/mol, 4,3769 kJ/mol ve 4,3602 kJ/mol tespit edilmiştir.

Bu çalışmada uygulanan başlangıç 2-MIB ve GSM konsantrasyonlarına göre adsorpsiyon olayında sadece sözde ikinci derece kinetik modelin adsorpsiyon olayını ifade ettiği, ortam ve numune özelliklerine de bağlı olarak aynı anda farklı adsorpsiyon mekanizmalarının farklı şiddetlerde adsorpsiyon olayını etkilediği sonucuna varılmıştır. TAK seçimi yapılırken tesiste ihtiyaç duyulacak temas süresinin sağlanabilmesi gerektiğinden kinetik deneylerinin önemi bir kez daha ortaya çıkmaktadır. Yeterli temas süresi olmayan tesisler için değerlendirme yapılırken kirleticinin yasal veya kabul edilebilir sınırlara indirilebileceği en hızlı giderim sağlayan aktif karbonun seçilmesi gerekmektedir.



KAYNAKLAR

- Addoun, A., Dentzer, J. and Ehrburger, P. (2002). Porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates. *Carbon*, 40, 1140-1143.
- Akikol, İ. (2005). *Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 53.
- Alberty, R. A. ve Silbey, R. J. (1992). *Physical chemistry*. (First Edition). Amerika: John Wiley & Sons Inc., 898.
- Alcaniz-Monge, J., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A. (2001). Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation, *Fuel*, 80, 41-48.
- Ando A. , Miwa M., Kajino M. ve Tatsumi S. (1992). Removal of Musty-Odorouss Compounds in Water and Retained in Algal Cells through Water Purification Processes. *Water Science&Technology*, 25 (2), 299–306.
- Ashitani K, Hishida Y. ve Fujiwara F. (1988). Behavior of musty odorous compounds during the process of water treatment. *Water Science and Technology*, 20(8-9), 261-267.
- Baskaya H. S. (1975). Untersuchungen Über Die Organischen Stoffe in Türkischen Teeböden Sowie Deutschen Basalt-und Lockerbraunerden. *Göttinger Bodenkundliche Breichte*, 37, 1-182.
- Bentley R. ve Meganathan R. (1981). Geosmin and methylisoborneol biosynthesis in streptomycetes. Evidence for an isoprenoid pathway and its absence in non-differentiating isolates. *FEBS Letter*, 125:220–222.
- Bitton G. (2014). *Microbiology of Drinking Water Production and Distribution*. (First Edition). Amerika: John Wiley & Sons, Inc. 312.
- Boehm, H. P. ve Voll, M. (1970). Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff I. Adsorption von säuren. *Carbon*, 8, 227-240.
- Bong T., Kang J.-K., Yargeau V., Nam H.-L., Lee S.-H., Choi J.-W., Kim S.-B., Park J.-A. (2021). Geosmin and 2-methylisoborneol adsorption using different carbon materials: Isotherm, kinetic, multiple linear regression, and deep neural network modeling using a real drinking water source. *Journal of Cleaner Production*, 314, 1-11.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. ve Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732.

- Bruce D., Westerhoff P. ve Brawley-Chesworth A. (2002). Removal of 2-methylisoborneol and geosmin in surface water treatment plants in Arizona. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 51(4), 183-198.
- Burlingame G.A. ve Anselme C. (1995). Distribution System Tastes and Odors. Advances in Taste and Odor Treatment and Control. AWWA Research Foundation and Lyonnaise des Eaux, Colorado, USA.
- Chiou M.S. ve Li H.Y. (2002). Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross Linked Chitosan Beads. *Chemosphere*, 50, 1095-1105.
- Chorus I. (1999). *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. (First Edition). Londra: E & FN Spon, on behalf of UNESCO, WHO and UNEP. 400.
- Chunlan, L., Shaoping, X., Yixiong, G., Shuqin, L. ve Changhou, L. (2005). Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. *Carbon*, 43, 2295-2301.
- Collivignarelli C. ve Sorlini S. (2004). AOPs with ozone and UV radiation in drinking water: Contaminants removal and effects on disinfection byproducts formation. *Water Science and Technology*, 49 (4), 51-56.
- Codd G. A. (1995). Cyanobacterial toxins: Occurrence, properties and biological significance. *Water Science and Technology*, 32 (4), 149-156.
- Cook D., Newcombe G. ve Sztajnbock, P. (1998). The application of powdered activated carbon for 2-MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters. *Water Research*, 32, 1325-1333.
- Crittenden B. ve Thomas W. J. (1998). *Adsorption Technology and Design*. (First Edition). İngiltere: Butterworth-Heinemann, 288.
- Cüce H. ve Bakan G. (2017). Sığ sularda nutrient seviyelerine sediman kalitesinin etkisinin konumsal olarak değerlendirilmesi: Cernek gölü örneği. *Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(5), 546-555.
- Çapar G. ve Yetiş Ü. (2001). Ankara içme suyunda aktif karbon ile doğal organik madde ve trihalometan giderimi, *Turkish Journal of Engineering Environmental Science*, 25, 527-535.
- Çiner F. (2017). Su kullanımında tüketici davranışları ve farkındalık - Niğde örneğinde bir alan araştırması. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(9), 1019-1026.
- Dertli, H. (2004). *Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 75.

- Dionigi C. P., Lawlor T. E., McFarland J. E., Johnsen P. B. (1993). Evaluation of geosmin and 2-methylisoborneol on the histidine dependence of TA98 and TA100 Salmonella typhimurium tester strains. *Water Research*, 27, 1615–1618.
- Dubin, M.M. ve Radushkevich, L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, 1, 875.
- Dubin M. M. ve Zaverina E. D. (1955). Surface and sorption properties of active-carbons. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 4, 531–538.
- Egashira K. , Ito K. ve Yoshiy Y. (1992). Removal of musty odor compound in drinking water by biological filter. *Water Science and Technology*, 25(2), 307-314.
- Ekici, H.S. (2007). *Kayıt Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır (II) Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 85.
- Faust S.D.A. ve Osman M. (1998). *Chemistry of Water Treatment*. (Second Edition). New York: Lewis Publishers. 600.
- Ferguson D. W. , McGuire M. J. , Koch B. , Wolfe R. L. and Aieta E. M. (1990). Comparing peroxone and ozone for controlling taste and odor compounds disinfection byproducts, and Microorganisms. *American Water Works Association*, 181-191.
- Garten, N. A. and Weiss, D. E. (1957). The Ion and Electron-Exchange Properties of Activated Carbon in Relation to Its Behavior as a Catalyst and Adsorbent, Rev. *Pure Applied Chemistry*, 7, 69-75
- Gillogly T.E.T., Snoeyink V.L., Vogel J.C., Wilson C.M. ve Royal R.P. (1999). Determining GAC bedlife. *Journal American Water Works Association*, 91(8), 98-110.
- Glaze W.H., Koga M., Cancilla D., Wang K., McGuire M.J., Liang S., Davis M.K., Tate C.H., Aieta E.M. (1989). Evaluation of Ozonation By-products From Two California Surface Waters. *Journal of AWWA*, 81(3), 66-73.
- Gomez-Serrano, V., Piriz-Almeida, F., Duran-Valle, C.J. and Pastor-Villegas, J. (1999). Formation of Oxygen Structures by Air Activation. A study by FT-IR Spectroscopy. *Carbon*, 37, 1517-1528.
- Graham, D. (1955). Characterization of physical adsorption systems. III. The separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons. *The Journal of Physical Chemistry*, 59, 896.
- Graham N. J. D. (1999). Removal of humic substances by oxidation/biofiltration processes- A review. *Water Science and Technology*, 40 (9), 141-148.
- Gündüzoğlu G. (2008). *Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 150.

- Hameed B. H. and Daud F. B. M. (2008). Adsorption Studies of Basic Dye on Activated Carbon Derived from Agricultural Waste: Hevea brasiliensis Seed Coat. *Chemical Engineering Journal*, 139 (1), 48-55.
- Hameed B.H., Din A.T.M. and Ahmad A.L., (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboobased activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 819-825.
- Hargesheimer E.E. and Watson S.B. (1996). Drinking water treatment options for taste and odor control. *Water Research*, 30, 1423-1430.
- Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K. and Watkinson A.P. (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, 38, 1873-1878.
- Ho Y. S. and Wang, C. C. (2004). Pseudo-Isotherms for the Sorption of Cadmium Ion onto Tree Fern. *Process Biochemical*, 39, 759-763.
- Hobson P., Fazekas C., House J., Daly R., Kildea T., Giglio S., Burch M., Lin T. F. and Chen Y.M. (2010). Tastes and Odours in Reservoirs. *Water Quality Research Australia Research Report 73*, Adelaide, Australia.
- Huang C., Van Benschoten J.E. and Jensen J.N. (1996). Adsorption kinetics of 2-MIB and geosmin. *American Water Works Association Journal*, 116-128.
- Jefferson B., Laine A., Parsons S., Stephenson T. and Judd S. (2000). Technologies for domestic wastewater recycling. *Urban Water*, 1(4), 285-292.
- Jensen S.E., Anders C.L., Goatcher L.J., Perley T., Kenefick S. and Hrudey S.E. (1994). Actinomycetes as a factor in odour problems affecting drinking water from the North Saskatchewan River. *Water Research*, 28 (6), 1393-1401.
- Jung W., Baek K.H. and Yu M.J. (2004). Treatment of taste and odor material by oxidation adsorption. *Water Science and Technology*, 49 (9), 289-95.
- Jüttner F. (1995). Physiology and biochemistry of odorous compounds from freshwater cyanobacteria and algae. *Water Science and Technology*, 31 (11), 69-78
- Kainulainen, T.K., Tuhkanen, T.A., Vartiainen, T.K. and Kalliokoski, P.J. (1995). Removal of residual organics from drinking-water by ozonation and activated carbon filtration – a pilot-plant study. *Ozone Science & Engineering*, 17 (4), 449–462.
- Karanfil T. and Kilduff J.E. (1999). Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. *Environmental science and technology*, 33 (18), 3217-3224.
- Karanfil, T., Kitis, M., Kilduff, J.E., and Wigton, A. (1999). Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 2. Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology*, 33, 3225.

- Kato M. (1983). The further development in ozone application technology in potable water: ultraviolet or ultra-sonic assisted ozonation. *Water Supply*, 6 (349).
- Kayacan, S. (2007). *Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 85.
- Khiari, D., Barrett, S., Chinn, R., Bruchet, A., Piriou, P., Matia, L., Ventura, F., Suffet, I.H., Gittelman, T. and Leutweiler, P. (2002). Distribution Generated Taste-and-Odor Phenomena [Project #365]. *AWWA Research Foundation Cooperative Research Report*, Denver.
- Koester K. (2011). *Measuring and modeling geosmin removal from horsetooth reservoir water by powdered activated carbon for selected contact times*, Yüksek Lisans Tezi, Colorado State University, Colorado, USA, 138.
- Köseoğlu, E. (2005). *Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon İle Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltiden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 93.
- Lalezary-Craig S., Pirbazari M., Dale M.S., Tanaka S.T. and McGuire M.J. (1988). Optimizing the removal of geosmin and 2-methylisoborneol by powdered activated carbon, *Journal AWWA*, 80 (3), 73-80.
- Lalezary-Craig S., Pirbazari M. and McGuire M. J. (1986). Oxidation of five earthy-musty taste and odor compounds. *Journal - American Water Works Association*, 78 (3), 62-69.
- Langlais B. , Recklow D. A. ve Brick D. R. (1991). *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. (First Edition). Washington, ABD: Chelsea: Lewis Publishers Inc., 592.
- Lauderdale T. , McDonald L. C. , Shiao Y. , Chen P. , Wang H. , Lai J. ve Ho M. (2004). The status of antimicrobial resistance in Taiwan among gram-negative pathogens: the Taiwan surveillance of antimicrobial resistance (TSAR) program, 2000. *Diagnostic Microbiology and Infectious Disease*, 48 (3), 211-219.
- Lee M. C., Snoeyink V. L. ve Crittenden J. C. (1981). Activated carbon adsorption of humic substances. *Journal of American Water Works Association*, 73 (8), 440-446.
- Liang C. , Wang D. , Chen J. , Zhu L. ve Yang M. (2007). Kinetics analysis on the ozonation of 2-MIB and geosmin. *Ozone: Science & Engineering*, 185-189.
- Ma L., Peng F. , Li H. , Wang C. Ve Yang Z. (2019). Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto granular activated carbon in water: isotherms, thermodynamics, kinetics, and influencing factors. *Water Science Technology*, 80(4), 644-653.

- Mackenzie J. A., Tennant M. F. and Mazyck D. W. (2005). Tailored GAC for the effective control of 2-methylisoborneol. *Journal of American Water Works Association*, 97, 76-87.
- Mallevialle J. and Suffet I.H. (1987). Identification and treatment of tastes and odors in drinking water. *AWWA Research foundation*, Denver, CO, USA.
- Matsushita T., Matsui Y., Sawaoka D. and Ohno K. (2008). Simultaneous removal of cyanobacteria and an earthy odor compound by a combination of activated carbon adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 481-487.
- McGuire M. J. (1995). Off-flavor as the consumer's measure of drinking water safety. *Water Science and Technology*, 31 (11), 1-8.
- Metz D.H., Polhman R.C., Vogt J. and Summers R.S. (2006). *Removal of 2-MIB and geosmin by full-scale biological sand filters. Recent Progress in Slow Sand and Alternative Biofiltration Processes*. (First Edition). London, UK: IWA Publishing, 512.
- Morgan I. and Fink C. E. (1989). Activated Carbon Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2, 219.
- Namasivayam, C. and Kavitha, D. (2002). Removal of Congo Red from Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Coir Pith, an Agricultural Solid Waste. *Dyes and Pigments*, 54, 47-58.
- Narayan L.V. and Nunez III W.J. (1974). Biological control: isolation and bacterial oxidation of the taste-and-odor compound geosmin. *Journal of AWWA*, 66 (9), 532-536.
- Nerenberg R., Rittmann B. E. and Soucie W. J. (2000). Ozone/biofiltration for removing 2-MIB and geosmin. *Journal of AWWA*, 85-95.
- Nevskaia D. M., Sepulveda-Escribano A. and Guerrero-Ruiza A. (2000). Surface properties of activated carbons in relation to their ability to adsorb nonylphenol aqueous contaminant. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 463-468.
- Newcomb C. J., Qafoku N. P., Grate J. W., Bailey V. L. and De Yoreo J. J. (2017). Developing a molecular picture of soil organic matter–mineral interactions by quantifying organo–mineral binding. *Nature Communications*, 8.
- Noll, K. E., Gounaris, V. and Hou, W. S. (1991). *Adsorption technology for air and water pollution control, adsorption as a treatment process*. (First Edition). New York, USA: CRC Press, 1–16.
- Nowack K. O. and Canon F. S. (1997). Control of Calcium Buildup in GAC: Effect of IRON Coagulation. *Carbon*, 35 (9), 1223-1237.

- Oda H., Yamashita A., Minoura S., Okamoto M. and Morimoto T. (2006). Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor. *Journal of Power Sources*, 158 (2), 1510-1516.
- Oikawa E. , Shimizu A. and Ishibashi Y. (1995). 2-methylisoborneol degradation by the cam operon from *Pseudomonas putida* PpG1. *Water Science and Technology*, 31 (11), 79-86.
- Olness A. (2004). Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials. *Soil Science*, 169 (8), 611-612.
- Orbak, İ. (2009). *Aktif Karbon İle Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 252.
- Öztürk İ. ve Fakıoğlu M. (2017). *İçme Sularından Tat ve Koku Giderimi*, İstanbul, Türkiye, İSKİ, 2017.
- Palmer, C. M. (1980). *Algae and Water Pollution*. USEPA El Kitabı, Ohio, ABD. , 133.
- Patrick, P.J. (1995). *Porosity in Carbons*. (First Edition). Great Britain: Edward Arnold, 253.
- Peter A. and Von Gunten U. (2007). Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water. *Environmental Science and Technology*, 41 (2), 626-631.
- Pirbazari M., Ravindran V., Badriyha B. and Craig S. (1993). GAC Adsorber Design Protocol for the Removal of Off-Flavors aradarajan. *Water Research*, 27 (7), 1153-1166.
- Pradhan, B.K. and Sandle, N.K. (1999). Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*, 37, 1323-1332.
- Radeke, K.H., Seidel, A., Spitzer, P., Jung, R., Jankowska, H., und Neffe, S. (2002). Zur Wechselwirkung von Aktivkohlen mit Wasser, *Chemie Technik* , 41, 32-35.
- Radovic, L.R. (2008). *Chemistry and Physics of Carbon*. (First Edition). Boca Raton Florida: CRC Press. 260.
- Ridal, J. F. (2001). Removal of Taste and Odour Compounds by Conventional Granular Activated Carbon Filtration. *Water Quality Research Journal of Canada*, 36 (1).
- Rittman, B.E., Gantzer, C.J. and Montiel, A. (1995). *Biological treatment to control taste and odor compounds in drinking water treatment, In Advances in the Control of Tastes and Odors in Drinking Water*. (First Edition). Denver, USA: AWWA Denver CO., 203.
- Saadoun, I. and Elmigdadi, F. (1998). Degradation of geosmin-like compounds by selected species of gram-positive bacteria. *Letters in Applied Microbiology*, 26 (2), 98–100.

- Sam, V. (2012). *The Occurrence And Removal of Cyanobacterial Metabolites Microcystin-Lr And Geosmin From Source Waters with Powdered Activated Carbon*, Yüksek Lisans Tezi, Colorado State University Department of Civil and Environmental Engineering, Colorado, USA, 216.
- Sawyer, C.N. and McCarty P.L. (1978). *Chemistry for environmental engineering*. (Third Edition). Singapore: McGraw Hill Inc. , 519.
- Schrader K. K. and Dennis M. E. (2005). Cyanobacteria and earthy/musty compounds found in commercial catfish (*Ictalurus punctatus*) ponds in the Mississippi Delta and Mississippi-Alabama Blackland Prairie. *Water Research*, 39 (13), 2807-2814.
- Shen W., Li Z. and Liu Y. (2008). Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1, 27-40.
- Song X. , Zhang Y. , Yan C. , Jiang W. and Chang C. (2013). The Langmuir monolayer adsorption model of organic matter into effective pores in activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 389 (1), 213-219.
- Sotelo J. L., Ovejero G., Delgado J.A. and Martinez I. (2002). Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC. *Water Research*, 36 (3), 599-608.
- Srinivasan R. and Sorial G.A. (2010). Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review. *Journal of Environmental Sciences*, 1-13.
- Suárez, L., Zarco-Tejada, P. J., Sepulcre-Cantó, G., Pérez-Priego, O., Miller, J. R., Jiménez-Muñoz, J. C. and Sobrino, J. (2008). Assessing canopy PRI for water stress detection with diurnal airborne imagery. *Remote Sensing of Environment*, 112 (2), 560-575.
- Suffet, I. H. M., Corado, A., Chou, D., McGuire, M. J. and Butterworth, S. (1996). AWWA taste and odor survey. *Journal American Water Works Association*, 88, 168-180.
- Suffet, I.H., Khiari, D. and Barrett, S.E. (1995). Extraction and identification of chemicals causing grassy odors in flavor profile analysis (FPA) reference standards. *Water Science and Technology*, 31(11), 93-98.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. and Hameed, B.H. (2008). Preparation of Activated Carbon from Coconut Husk: Optimization Study on Removal of 2,4,6-Trichlorophenol Using Response Surface Methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 709-717.
- Tanaka A., Oritani T., Uehara F., Saito A., Kishita H., Niizeki Y., Yokota H. and Fuchigami K. (1996). Biodegradation of a musty odour component, 2-methylisoborneol. *Water Research*, 30 (3), 759-761.
- Tanyıldızı M.Ş. (1999). *Şeker pancarı küspesinden aktif karbon elde edilmesi ve karakterizasyonu ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 91.

- Tekir O. (2006). *Fındık zurufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 79.
- Tennant, M.J. (2004). *Activation And Use Of Powdered Activated Carbon For Removing 2-Methylisoborneol In Water Utilities*, Doktora Tezi, Florida Üniversitesi, USA, 140.
- Temkin, M.J. and Pyzhev, V. (1940). Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Pysiochim. USSR Journal*, 12, 217.
- Tennant M.F. and Mazyck D.W. (2007). The role of surface acidity and pore size distribution in the adsorption of 2-methylisoborneol via powdered activated carbon. *Carbon*, 45 (4), 858-864.
- Tien C. (1994). *Adsorption Calculations and Modeling*. (First Edition). USA: Butterworth-Heinemann: Series in Chemical Engineering, 288.
- Tunalı, S., Akar, T., Özcan, A.S., Kıran, İ. and Özcan, A. (2006). Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. *Separation and Purification Technology*, 47, 105-112.
- Urfer D., Huck P.M., Booth S.D.J. and Coffey B.M. (1997). Biological filtration for BOM and particle removal: a critical review. *Journal of AWWA*, 89 (12), 83-98.
- Uwins H.K., Teasdale P. and Stratton H. (2007). A case study investigating the occurrence of geosmin and 2-methylisoborneol (2-MIB) in the surface waters of the Hinze Dam, Gold Coast, Australia. *Water Science Technology*. 55 (5), 231-238.
- Watson S.B., Charlton M., Rao Y. R. and Howell T. (2007). Off flavours in large waterbodies: Physics, chemistry and biology in synchrony. *Water Science & Technology*, 55 (5), 1-8.
- Watson S. B. , Ridal J. , Zaitlin B. and Lo A. (2003). Odours from pulp mill effluent treatment ponds: The origin of significant levels of geosmin and 2-methylisoborneol (2-MIB). *Chemosphere*, 51 (8), 765-773.
- Westerhoff P., Nalinakumari B. and Pei P. (2006). Kinetics of 2-MIB and geosmin oxidation during ozonation. *Ozone: Science & Engineering*, 28 (5), 277-286.
- Wilkinson R. H. (2012). *Investigation of biologically active granular activated carbon filters*, Yüksek Lisans Tezi, The University Of Minnesota, USA, 99.
- Yu J., Yang M., Lin T.F. and Guoa Z. (2007). Effects of surface characteristics of activated carbon on the adsorption of 2-methylisobornel (2-MIB) and geosmin from natural water. *Seperation Purification Technology*, 364-370.
- Yuan B., Xu D., Li F. and Fu M.L. (2013). Removal efficiency and possible pathway of odor compounds (2-methylisoborneol and geosmin) by ozonation. *Separation and Purification Technology*, 53-58.

- Zamyadi A., Henderson R., Stuetz R., Hofmann R., Ho L. and Newcombe G. (2015). Fate of geosmin and 2-methylisoborneol in full-scale water treatment plants. *Water Resources*, 83, 171-173.
- Zaviska F., Drogui P., Mercier G. and Blais J.F. (2009). “Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires”. *Revue des sciences de l'eau*, 22 (4), 535-564.
- Zoschke K., Engel C., Bornick H. and Worch E. (2011). Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto powdered activated carbon at non-equilibrium conditions: influence of nom and process modeling. *Water Resources*, 45, 4544-4550.





GAZİ GELECEKTİR..