

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ali Erdem ÖZTAŞ**

**SABİT YATAKLI GRANÜLER AKTİF KARBON KOLONUNDA  
ÇÖZÜNMÜŞ DOĞAL ORGANİK MADDE GİDERİMİ-ÇATALAN İÇME  
SUYU ARITMA TESİSİ UYGULAMASI**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ADANA 2015**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SABİT YATAKLI GRANÜLER AKTİF KARBON KOLONUNDA  
ÇÖZÜNMÜŞ DOĞAL ORGANİK MADDE GİDERİMİ – ÇATALAN İÇME  
SUYU ARITMA TESİSİ UYGULAMASI**

**Ali Erdem ÖZTAŞ**

**YÜKSEK LİSANS**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez ....../....../2015 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....  
Yard. Doç. Dr. Bülent SARI  
DANIŞMAN

.....  
Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ  
ÜYE

.....  
Prof. Dr. Olcayto KESKİNKAN  
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.  
**Kod No:**

**Prof. Dr. Mustafa GÖK  
Enstitü Müdürü**

**Bu çalışma Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.  
Proje No: FYL-2014-3310**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZ

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### SABİT YATAKLI GRANÜLER AKTİF KARBON KOLONUNDA ÇÖZÜNMÜŞ DOĞAL ORGANİK MADDE GİDERİMİ - ÇATALAN İÇME SUYU ARITMA TESİSİ UYGULAMASI

Ali Erdem ÖZTAŞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Bülent SARI

Yıl: 2015, Sayfa: 95

Jüri : Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ

: Prof. Dr. Olcayto KESKİNKAN

: Yrd. Doç. Dr. Bülent SARI

Granüler aktif karbon (GAK) adsorpsiyonu ile çözünmüş doğal organik madde (ÇDOM) giderimi üzerine yapılan bu çalışma iki aşamalı olarak yürütülmüştür. İlk aşamada, kesikli reaktör kullanılarak GAK ile ÇDOM adsorpsiyonu üzerinde sıcaklık, pH, adsorbant miktarı ve başlangıç organik madde konsantrasyonu değişkenlerinin arıtma verimine etkisi ile adsorpsiyon izotermeleri belirlenmeye çalışılmıştır. Kesikli çalışmalar neticesinde adsorpsiyon veriminin sıcaklık ve adsorbant miktarı ile doğru orantılı, pH ile ters orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. En iyi adsorpsiyon giderim verimleri 35 °C sıcaklıkta % 91, pH 4' te % 91 ve 0,8 gr/L adsorbant miktarı kullanıldığında % 91 olarak elde edilmiştir. Dengeye ulaşma süresi ise 60 dk tespit edilmiştir. Langmuir ve Freundlich için korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) sırasıyla 0,8905 ve 0,9739 olarak tespit edilirken, adsorpsiyon sürecinin çok tabakalı olduğu ve film difüzyonunun adsorpsiyonda etkili olduğu bulunmuştur. İkinci aşamada sabit yataklı-sürekli akışlı GAK kolonlarında adsorbant miktarı, yatak yüksekliği, boş yatak temas süresi (BYTS) ve başlangıç organik madde miktarı değişkenlerinin ÇDOM adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenerek, sonuçlar doğrultusunda tam ölçekli GAK adsorpsiyon kolonu dizayn verileri belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan hesaplamalara göre, 250000 m<sup>3</sup> debi ve 2,13 mg/L ÇDOM' ye sahip ham suyun verimli bir şekilde arıtılabilmesi için 4,33 m çaplı ve 7 m yatak derinliğine sahip, tam işletme süresi 22 gün olan kolonlardan 15 adet inşa edilmelidir. Kolon çıkış sularında hedef ÇDOM miktarı önceki çalışmalara da dayanarak 1,5 mg/L ÇDOM olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çözünmüş doğal organik madde, Granüler Aktif Karbon, Adsorpsiyon, Dezenfeksiyon Yan Ürünleri, HKÖKT

## ABSTRACT

### MSc THESIS

# REMOVAL OF DISSOLVED NATURAL ORGANIC MATTER IN GRANULAR ACTIVATED CARBON COLUMN – APPLICATION ON ÇATALAN DRINKING WATER TREATMENT PLANT

Ali Erdem ÖZTAŞ

ÇUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Bülent SARI

Year: 2015, Pages: 95

Jury : Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ

: Prof. Dr. Olcayto KESKİNKAN

: Asst. Prof. Dr. Bülent SARI

In this study, granular activated carbon (GAC) adsorption on dissolved natural organic matter (DNOM) was studied. Experiments were divided into two stage. At first stage experiments, the effects of temperature, pH, adsorbent amount, influent organic matter concentrations on treatment efficiency, and adsorption isotherms in GAC adsorption on DNOM process, were tried to be defined. On the conclusions, it was observed that adsorption efficiency increased within increasing temperature and adsorbent amount, and decreasing pH. Best efficiency was reached at 35 °C as 91 %, at pH 4.0 as 91 % and at 0,8 gr/L adsorbent amount as 91 %. Equilibrium time was detected as 60 minutes. Langmuir  $R^2$  value was found as 0,8905 and Freundlich  $R^2$  value was found as 0,9739. Also it was detected that multi-layer adsorption and film diffusion were found to be effective in adsorption process. At second stage experiments, the effects of adsorbent amount, bed depth, empty bed contact time (EBCT), and influent organic matter concentrations on treatment efficiency of DNOM, were studied in fixed bed-continious flow GAC columns and datas were exhibited. Data were used in model equations, and full-scale adsorption column design parameters were calculated. According to calculations, for 250000 m<sup>3</sup> flow rate and 2,13 mg/L DNOM raw water; 15 numbers columns which have 4,33 m radius - 7 m bed depth, full operation time 22 days specifications, should be built for efficiency treatment of inlet water. Column outflow target DNOM level was selected as 1,5 mg/L according to previous regulations.

**Key Words:** Dissolved Natural Organic Matter, Granular Activated Carbon, Adsorption, Disinfection By – Products, RSSCT

## **TEŞEKKÜR**

Çalıőmamın her aşamasında beni bilgilendiren, destekleyen Çevre Mühendisliği Bölüm Baőkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet YÜCEER' e ve danışman hocam sayın Yard. Doç. Dr. Bülent SARI' ya teőekkürü bir borç bilirim.

Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü uzmanları Uzman Dr. Behzat BALCI ve Uzman Y. Müh. Fatma Elçin Erkurt ÇITIRIK' a ilgi ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Giriş suyu numunesini almada yardımı dokunan, tüm ASKİ çalışanlarına teőekkürlerimi bir borç bilirim.

Bana maddi ve manevi olarak sürekli destekleyen sevgili anneme, babama, kardeőime sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Doğal Organik Maddelerin Genel Özellikleri.....	2
1.1.1. Doğal Organik Maddelerin Sınıflandırılması.....	4
1.1.2. Doğal Sulardaki Doğal Organik Maddelerinin İçerikleri ve Miktarları .	8
1.1.3. İçme Sularında Doğal Organik Madde ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Arasındaki İlişki .....	9
1.2. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Türleri ve Özellikleri.....	10
1.3. Sulardan Doğal Organik Madde Giderme Yöntemleri .....	14
1.4. Adsorpsiyon Teorisi ve Aktif Karbon.....	16
1.4.1. Adsorpsiyon Teorisi .....	16
1.4.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	18
1.4.2.1. Langmuir izotermi.....	18
1.4.2.2. Freundlich izotermi .....	19
1.4.2.3. Dubinin-Radushkevich İzotermi .....	21
1.4.2.4. Jovanovic İzotermi .....	22
1.4.2.5. Vieth-Sladek İzotermi .....	22
1.4.2.6. Fritz-Schlunder İzotermi .....	23
1.4.3. Adsorpsiyon Kinetiği .....	24
1.4.4. Kinetik Modeller .....	25
1.4.5. Aktif Karbon .....	28
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	33
3. MATERYAL VE METOD .....	43
3.1. Materyal .....	43

3.1.1. Aktif Karbon .....	43
3.1.2. Su Numunesi .....	44
3.1.3. Adsorpsiyon Kolonu .....	46
3.2. Metot .....	46
3.2.1. Analizler .....	46
3.2.2. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları .....	47
3.2.3. Sabit Yataklı Sürekli Akışlı Kolonda Adsorpsiyon Çalışmaları.....	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	53
4.1. BULGULAR .....	53
4.1.1. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları .....	53
4.1.1.1. Denge Süresi .....	53
4.1.1.2. Sıcaklığın Etkisi .....	54
4.1.1.3. pH' ın Etkisi .....	57
4.1.1.4. GAK Miktarının Etkisi.....	60
4.1.1.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	62
4.1.1.6. Adsorpsiyon Kinetiği ve Hızını Etkileyen Basamaklar .....	65
4.1.2. Sabit Yataklı -Sürekli Akışlı Adsorpsiyon Kolonu Çalışmaları .....	66
4.1.3. Kırılma ve Doyma Noktası .....	67
4.1.4. Kolon Boyutlandırması .....	70
4.1.4.1. Ham Su İçin Kolon Boyutlandırması.....	72
4.1.4.2. Zenginleştirilmiş Ham Su İçin Kolon Boyutlandırması .....	77
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	83
KAYNAKLAR .....	85
ÖZGEÇMİŞ .....	95

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

Çizelge 1.1.	Çözünmüş Doğal Organik Maddelerin Boyutlarının Diğer Safsızlıklar ile Karşılaştırılması .....	6
Çizelge 1.2.	Trihalometanların (THM) Yayılımı ve Sağlık Etkileri .....	11
Çizelge 1.3.	Haloasetik asitlerin (HAA) Yayılımı Ve Sağlık Etkileri.....	12
Çizelge 1.4.	Dezenfeksiyon Yan Ürünlerine Çeşitli Yönetmelikler İle Getirilen Standartlar .....	13
Çizelge 1.5.	Yasal Düzenlemelere Göre Gerekli ÇDOM Giderim Yüzdeleri.....	14
Çizelge 1.6.	İçme Suyunda Muhtemel Problemler, Sebepleri ve Çözüm Yöntemleri.....	15
Çizelge 1.7.	Granüler ve Toz Aktif Karbonların Genel Özellikleri ve Bu Özelliklerinin Karşılaştırılması .....	31
Çizelge 3.1.	Granüler Aktif Karbonun Boyut ve Ağırlık Analiz Sonuçları .....	43
Çizelge 3.2.	Deneysel Çalışmada Kullanılan GAK' ın Özellikleri .....	44
Çizelge 3.3.	Su Numunesi Analiz Sonuçları .....	45
Çizelge 3.4.	Kesikli Adsorpsiyon Deneyle Çalışma Programı .....	48
Çizelge 3.5.	Sabit Yataklı-Sürekli Akışlı Adsorpsiyon Kolonu İşletme Parametreleri.....	50
Çizelge 3.6.	Boyutlandırma Parametreleri.....	51
Çizelge 4.1.	Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi .....	55
Çizelge 4.2.	Adsorpsiyon Üzerine pH' ın Etkisi .....	58
Çizelge 4.3.	Adsorpsiyon Üzerine GAK Miktarının Etkisi.....	61
Çizelge 4.4.	2,13 mg/L ÇDOM İçin Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri.....	63
Çizelge 4.5.	Film Difüzyon Adsorpsiyonu R <sup>2</sup> Değerleri.....	66
Çizelge 4.6.	Zenginleştirilmiş Ham Su için Kırılıma ve Doyma Noktalarına Ulaşma Süreleri (Giriş Konsantrasyonu 4,60 mg/L).....	69
Çizelge 4.7.	Ham Su için Kırılıma ve Doyma Noktalarına Ulaşma Süreleri (Giriş Konsantrasyonu 2,13 mg/L).....	69
Çizelge 4.8.	Kolonlarda Yatak Hacmi ve Boş Yatak Temas Süreleri.....	70



Çizelge 4.9. Ham Su İle İşletilen Sürekli Akışlı Sabit Kolon İçin Tam Ölçekli Kolon Verileri (GAK - Giriş Kons. 2,13 mg/L) .....	73
Çizelge 4.10. Ham Su için Kolon Boyutlandırma Kriterleri .....	75
Çizelge 4.11. 2,13 mg/L Giriş Suyu İçin Tam Ölçekli Kolon Dizayn Parametreleri.....	75
Çizelge 4.12. Zenginleştirilmiş Ham Su İle İşletilen Sürekli Akışlı Sabit Kolon İçin Tam Ölçekli Kolon Verileri (GAK – Giriş Kons. 4,60 mg/L) .....	78
Çizelge 4.13. Zenginleştirilmiş Ham Su için Kolon Boyutlandırma Kriterleri.....	79
Çizelge 4.14. 4,60 mg/L Giriş Suyu İçin Tam Ölçekli Kolon Dizayn Parametreleri.....	79

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

Şekil 1.1. Humik Asidin Moleküler Yapısı.....	6
Şekil 1.2. Humik Asidin Elektron Mikroskobunda Görünümü.....	7
Şekil 1.3. Fulvik Asidin Moleküler Yapısı.....	7
Şekil 1.4. Çözünmüş Doğal Organik Maddelerin Suyu Verdiği Renkler.....	8
Şekil 1.7. Bir Aktif Karbon Granülünün Elektron Mikroskobunda Görünümü.....	29
Şekil 1.8. Granüler Aktif Karbon Yüzeyinin Elektron Mikroskobunda Görünümü.....	29
Şekil 1.9. Granüler Aktif Karbon Yüzeyinin Elektron Mikroskobunda Görünümü.....	30
Şekil 1.10. 2011 Yılı Ürün Bazında Küresel Aktif Karbon Üretiminin Dağılımı.....	31
Şekil 1.11. 2012 Yılı Kullanılan Sektör Bazında Küresel Aktif Karbon Pazarının Dağılımı.....	32
Şekil 3.1. SCALAR TOC / TN Analyzer.....	46
Şekil 3.2. Sartorius – Stedim Marka Şırıngalı Membran Filtre.....	47
Şekil 3.3. IVYMEN Marka İnkübatörlü Çalkalayıcı (a) Genel Görünüm (b) İç Görünüm.....	48
Şekil 3.4. Sabit Yataklı-Sürekli Akışlı Adsorpsiyon Kolonu Şematik Gösterimi.....	50
Şekil 3.5. Laboratuvar Ölçeğinde Sabit Yataklı Sürekli Akışlı GAK Adsorpsiyon Kolonu.....	52
Şekil 4.1. ÇDOM' nin Farklı GAK Konsantrasyonları İçin Elde Edilmiş Adsorpsiyon Değerlerinin Zamana Karşı Değişimi ve Denge Süresi.....	53
Şekil 4.2. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmalarında ÇDOM Giderim Veriminin Sıcaklık İle Değişimi a) Farklı Sıcaklık Aralıklarında Giderim Veriminin Değişimi, b) Genel ÇDOM Giderim Verimi Tablosu.....	56
Şekil 4.3. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmalarında ÇDOM Giderim Veriminin pH İle Değişimi a) Farklı pH Aralıklarında Giderim Veriminin Değişimi, b) Genel ÇDOM Giderim Verimi Tablosu.....	59

Şekil 4.4. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmalarında ÇDOM Giderim Veriminin GAK Miktarı İle Değişimi a) Farklı GAK Miktarı Aralıklarında Giderim Veriminin Değişimi, b) Genel ÇDOM Giderim Verimi Tablosu.....	62
Şekil 4.5. 0,2 mm partikül çaplı 0,25 – 5 g GAK ile ÇDOM Giderimi İçin Langmuir İzoterm Grafiği.....	63
Şekil 4.6. 0,2 mm partikül çaplı 0,25 – 5 g GAK ile ÇDOM Giderimi İçin Freundlich İzoterm Grafiği.....	63
Şekil 4.7. ÇDOM Adsorpsiyonu İçin Film Difüzyonu Eğrisi.....	65
Şekil 4.15. Farklı GAK Miktarları ve Yatak Yüksekliklerinde Ham Su İçin Kırılma Eğrileri.....	68
Şekil 4.16. Farklı GAK Miktarları ve Yatak Yüksekliklerinde Organik Açıdan Zenginleştirilmiş Su İçin Kırılma Eğrileri.....	68

## 1. GİRİŞ

İnsanlığın gelişimi yüzyıllar boyunca devam etmiştir, etmektedir ve gelecekte de bu gelişim devam edecektir. Bu gelişim sürecinde insanlar içinde buldukları hava, su, toprak ve canlı ortamları ile sürekli bir ilişki halinde olmuşlardır. Doğa ve insan arasındaki ilişki, insanlığa her gelişim sürecinde yeni sorumluluklar yüklemektedir. Çünkü insanlığın gelişmesiyle beraber nüfus artmış, buna paralel olarak da üretim ve tüketim artarak, başta su olmak üzere doğal kaynaklar hızla tüketilmeye başlamıştır. Bu nedendir ki, insanlar her zaman temiz su arayışı içinde olmuşlardır. Yer küre üzerindeki tüm doğal sular dikkate alındığında, içme ve kullanma amaçlı kullanılacak tatlı su kaynaklarının %1-2 oranında olduğu bilinmektedir (Perlman, 2015). Oldukça sınırlı miktarda olan bu doğal tatlı su kaynaklarını korumak, sürdürülebilir kullanımı sağlamanın ilk şartıdır. Diğer bir önemli adım ise suyun kaynaktan tüketiciye ulaşana kadar olan tüm aşamalarda kalitesini muhafaza etmektir.

İçme ve kullanma amaçlı suların kalitesi uluslararası ve ulusal kurumlar tarafından belirlenmiştir (Dünya Sağlık Örgütü-WHO, Amerika-EPA, Türkiye Cumhuriyeti-Sağlık Bakanlığı-insani tüketim amaçlı suların kullanım yönetmeliği). Doğal tatlı su kaynakları bu kalite kriterlerini sağlamak ve olması muhtemel kirlenmeleri önlemek amacıyla mutlaka bir arıtma işleminden geçirildikten sonra tüketiciye iletilmelidir.

Doğal su kaynaklarından içme suyu temininde uygulanan arıtma işlemlerinde kullanılan proseslerde genel olarak bulanıklığın ve patojen organizmaların giderilmesi hedeflenmiştir. Doğal su kaynaklarında bulunan ÇDOM, hem suda bulanıklık ve renge sebep olması hem de patojen organizma gideriminde uygulanan dezenfeksiyon prosesinde dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşturma potansiyeli nedeniyle, içme suyu arıtımında önemli bir yere sahiptir. ÇDOM, tüm doğal sularda biyolojik, kimyasal, jeolojik ve jeokimyasal olaylar neticesinde oluşan, karbonlu organik bileşiklerin genel adıdır. Yukarıda bahsedilen sebeplerden ötürü insani tüketim amaçlı su temininde, ÇDOM' nin koagülasyon, kimyasal oksidasyon, adsorpsiyon, filtrasyon vb. yöntemlerle sudan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Bu çalışmada, Adana' ya içme suyu sağlayan Çatalan İçme Suyu Arıtma Tesisi' nin ham suyunu temin ettiği Çatalan baraj göleti suyunda ÇDOM' nin belirlenmesi ve bu maddelerin granüler aktif karbon adsorpsiyonu ile giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikle kesikli reaktör çalışmaları ile pH, sıcaklık, GAK miktarı ve başlangıç ÇDOM miktarı gibi değişkenlerin GAK ile ÇDOM adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. İkinci olarak sabit yataklı-sürekli akışlı GAK kolonlarında ÇDOM adsorpsiyonu, hızlı küçük ölçekli kolon testi (HKÖKT) yöntemi kullanılarak incelenmiş ve adsorbant miktarı, yatak yüksekliği, BYTS ve başlangıç ÇDOM miktarı gibi değişkenlerin etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır.

Elde edilen datalar neticesinde, Çatalan içme suyu arıtma tesisine kurulabilecek bir GAK adsorpsiyon kolonunun dizayn ve işletme parametreleri belirlenmeye çalışılarak, Adana için kaliteli su temininin sürdürülebilir olması bu çalışmanın ana hedefi olmuştur.

### 1.1.1. Doğal Organik Maddelerin Genel Özellikleri

Doğal Organik Madde (DOM), doğal sularda bulunan organik materyallerin kompleks bir bileşimidir. Biyosfer ve jeosfer ile hidrolojik döngü arasındaki ilişkilerin bir sonucu olarak, içme suyu elde etmek için kullanılan su kaynakları genellikle DOM içerir. Tüm yüzeysel ve yeraltı sularında, hatta yağmur suyunda bile bulunabilen DOM' lar, kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu oluşur. DOM, makro moleküler hümik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır (Chaulk ve ark, 2011; Filella, 2013). Buna bağlı olarak DOM' nin miktarı, karakteri ve özelliği farklı orijinlerde değişkenlik gösterebilir ve çevrelerin biyojeokimyasal döngülerine bağlıdır. Örneğin, karbonun alg ve sudaki bitkiler tarafından bağlanması, organik maddelerin biyolojik olarak bozunması ve dönüşümü, sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılım, ışığı kullanarak bozunma (fotodegradasyon) ve oksidasyon gibi olaylar bu süreçte etkilidir (Aiken ve Cotsaris, 1995; Chaulk ve ark, 2011). DOM' nin kompozisyonu ve fizikokimyasal karakteri hem zamansal hem de yersel açıdan çok

çeşitlilik gösterebilir. DOM' nin doğal sularda en çok bulunan bileşeni 0.45 µm filtreden geçen çözünmüş ve kolloidal kısımdır ve ÇDOM olarak adlandırılır (Gaffney ve ark, 1996; Chaulk ve ark, 2011; Filella ve ark, 2013). Bunlara ilaveten, toprak ve bitki kalıntılarındaki organik maddelerin yağmur ve yüzeysel akım ile taşınımı, sedimentten difüzyon ve canlı veya çürümüş bitkiler de doğal sulardaki organik madde içeriğine polisakkaritler, amino şekerleri ve proteinler gibi biyopolimer bileşikler olarak katkıda bulunurlar. Doğal sularda bulunan ÇDOM' nin genelde % 33 - % 50' si bu hümitik maddelerden oluşur (Van Leeuwen ve ark, 2005; Yu ve ark, 2008; Jaouadi ve ark, 2012). DOM' nin biyolojik olarak parçalanabilen kısmı organizmaların büyüme ihtiyaçları için hızla tüketildiğinden, su ortamında bulunan DOM' lerin çoğu daha ziyade farklı kaynaklı kararlı bileşenlerden oluşmaktadır (Wershaw ve ark, 2005; Filella, 2013). Ancak, mikrobiyal prosesler ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi bazı mekanizmalarda yavaşta olsa DOM' nin kimyasal reaktivitesi ve yapısı değişebilir. DOM' lerin varlığı, doğada ve mühendislik sistemlerindeki su kalitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Özellikle su sistemlerindeki jeokimyasal reaksiyonlarda, proton alma-verme ve pH tamponlama yetenekleri, kirleticilerin bozunma ve taşınımları üzerindeki etkileri, çökeltme reaksiyonları ve minerallerin çözünmesinde yer almaları nedeniyle DOM' ler oldukça önemlidir. Ayrıca DOM' ler, yüzeysel sularda ışık bölgesinin derinliğini kontrol ederek besin maddelerinin biyolojik kullanılabilirliğini etkiler ve mikrobiyal büyüme için karbon kaynağı sağlar (Swietlik ve Sikorska, 2005; Jaffe ve Chen, 2014). Bunun yanında DOM' ler, karbonhidratlar ve proteinler gibi önemli mikrobiyal substratları da yapılarına bağlayabildikleri gibi, organik ve inorganik ksenobiyotiklerin, hidrofobik organiklerin (pestisitler), metallerin (kurşun, kadmiyum, bakır ve civa), radyonükleoitlerin (plutonyum ve uranyum) hareketini ve taşınımını da artırırlar. Böylece, su ortamında hemen hemen hareketsiz kabul edilen bu kimyasallar, yapı ve aktivite ilişkileri kullanılarak tahmin edilen mesafelerden daha uzaklara taşınabilir (Aiken ve Cotsaris, 1995; Jaffe ve Chen, 2014). Ayrıca, DOM ile kompleks oluşturarak taşınabilen bu kimyasalların biyolojik kullanılabilirlikleri ve jeokimyasal dönüşümleri de değişebilir (Sillanpaa, 2010). Doğal sularda DOM' lerin bulunması, içme suyu arıtımında ve dağıtım sistemlerinde

önemli problemlere neden olur. DOM' nin sebep olduğu problemler arasında; dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşturabilmesi, dağıtım sistemlerinde substrat olarak mikrobiyolojik büyümeye sebep olabilmesi, metalleri ve hidrofobik sentetik organikleri yapısına bağlayarak onları arıtılması zor hale getirmesi, içme suyunda tat ve koku oluşturmaları, arıtma proseslerinin etkinliğine zarar vermesi (membranların ve aktif karbonların tıkanması) ve daha fazla koagülant/dezenfektan/oksidant gereksinimine sebep olması sayılabilir (Krasner ve ark, 1996; Kitis, 2001; Al-Naseri ve ark, 2009; Zhan ve ark, 2010). Bu nedenle, DOM miktarı ve özellikleri su arıtım proseslerinin seçimi, tasarımı ve işletilmesi üzerinde önem arz eder. DOM' nin hidrofobik fraksiyonu karboksilik asit, karbonhidrat ve proteinler gibi alifatik karbon ve azotlu bileşiklerden oluşur. Hidrofobik DOM ise, başta humik ve fulvik asitler gibi humik maddeler olmak üzere, aromatik karbon, fenolik yapılar ve çifte bağlı yapılar bakımından zengindir (Sillanpaa ve ark, 2010).

### 1.1.2. Doğal Organik Maddelerin Sınıflandırılması

Kompleks organik maddelerin heterojen bir karışımı olan DOM' lerin sınıflandırılmasında çeşitli yaklaşımlar önerilmiş ve kullanılmıştır. Yaklaşımların birinde, DOM hümik fraksiyon ve hümik olmayan fraksiyon olarak ikiye ayrılmıştır. Hümik fraksiyon daha hidrofobiktir, fenolik ve karboksilik bileşeler içeren fulvik asit ve hümik asitten oluşmaktadır. Diğer taraftan hümik olmayan fraksiyon daha hidrofildir ve polisakkaritler, proteinler, peptitler, amino asitler, daha düşük molekül ağırlıklı asitler, yağlar ve karbonhidratlar gibi biyokimyasal olarak iyi belirlenmiş bileşikler içerir (Wershaw ve ark, 2005; Filella, 2013). Hümik maddeler belirli veya genel bir yapıya sahip olmadıkları için, pH fonksiyonlarına bağlı sudaki çözünürlükleri temel alınarak şu şekilde sınıflandırılırlar: (Gaffney ve ark, 1996; Wershaw ve ark, 2005; Filella, 2013)

- Fulvik asit fraksiyonu tüm pH aralıklarında çözünürdür.
- Hümik asit fraksiyonu alkali-çözünürdür ve çok düşük pH değerlerinde (pH=1-2) pıhtılaşır ve çöker.

- Hümin fraksiyonu tüm pH değerleri için çözünmezdir ve asit veya baz ile ekstraksiyonu yapılamaz.

Ayrıca hümik fraksiyonları kaynaklarına bağlı olarak iki gruba ayırmak da mümkündür (Filella, 2013):

- Pedojenik (toprak) kararlı organik madde (PKOM), toprak ve karasal bitki kaynaklıdır ve yüksek derecede aromatik bileşiklerin (lignin gibi) bir karışımıdır. Su ortamına vejetasyonca zengin karasal su havzasından girer (Aiken ve Cotsaris, 1995). Doğal sulardaki DOM' nin çoğu su havzalarındaki topraktan kaynaklanır, akıntı ve sığ yeraltı suyu ile yüzey sularına taşınır.
- Akuajenik (sucul kaynaklı) kararlı organik madde (AKOM), su kaynaklıdır ve çoğunlukla alifatik organik maddeleri içerir. Fenolik ve aromatik içerikleri az olan alg ve mavi-yeşil alg türleri ve bunların bozunması sonucu açığa çıkan hücre içi bileşenler AKOM' nin temel kaynaklarıdır (Aiken ve Cotsaris, 1995). AKOM' ler enzimler (fenolaz gibi) ile koordine edilen oksidasyon tepkimeleriyle oluşur. Akuajenik hümik maddelerin oluşmasını sağlayabilecek diğer bir mekanizma ise şekerlerle amino asitler arasındaki Brownian reaksiyonlarıdır (Zularisam ve ark, 2006).

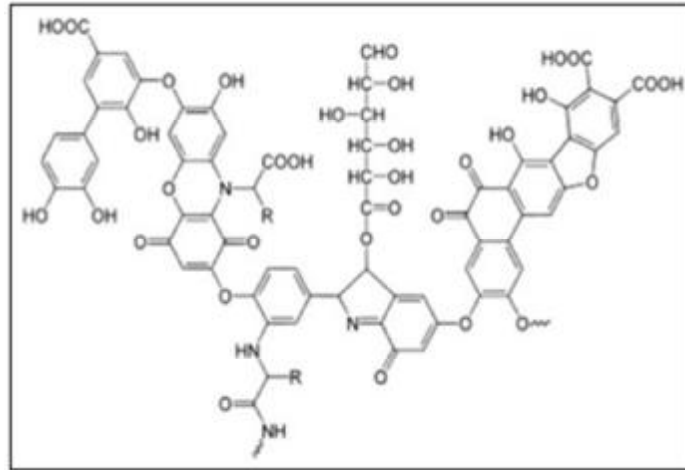
Su ortamındaki DOM' ler boyutlarına göre de sınıflandırılabilir. DOM' lerin % 10-20' si partiküler yapıdan oluşurken % 80-90' lık kısmı çözünmüş yapıdadır (Gaffney ve ark, 1996). ÇDOM, DOM bileşenlerinin 0.45 µm' lik filtreden geçen kısmı olarak tanımlanır. Doğal sulara ise, bu iki fraksiyon arasında bir ayırım yapılamaz. Çözünmüş ve partiküler fraksiyonların kesişimi kolloidal fraksiyondur. Kolloidal fraksiyon, canlı ya da bozunmuş organizmalardan kaynaklı askıda katı maddeler ve hücre salgılarından oluşur ve minerallerle bağlı olarak bulunabilir (Chaulk ve ark, 2011). Şekil 1.1.' de ÇDOM diğer safsızlıklar ile boyut olarak karşılaştırılmıştır.



Çizelge 1.1. Çözünmüş Doğal Organik Maddelerin Boyutlarının Diğer Safsızlıklar ile Karşılaştırılması (Chaulk, 2011)

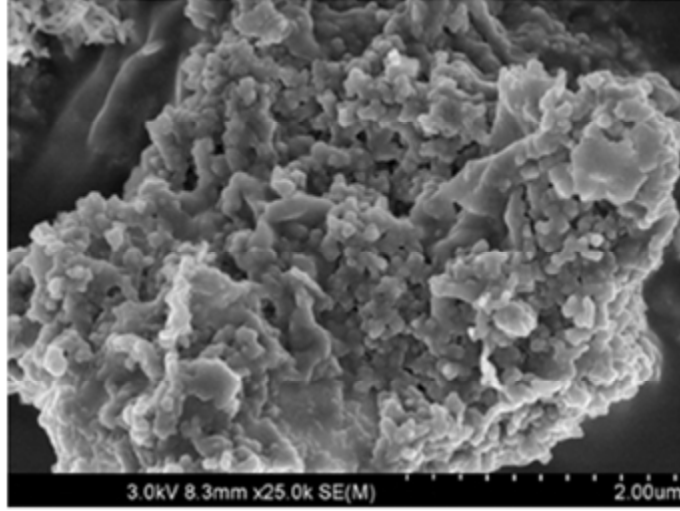
Sudaki Safsızlık Türü	Sudaki Safsızlık Boyutu ( $\mu\text{m}$ )
Çözünmüş Doğal Organik Madde	0,001-0,1
Virüsler	0,01-0,3
Kolloidal Partiküller	0,01-1
Bakteriler	(0,1-1) – (10-100)
Kum Tanesi	>100

Humik asit, çift bağlarından dolayı koyu kahve ve siyah rengi ile karakterize edilir. Humik kısım dünyadaki toplam organik karbonun % 25' ine denk gelir ve ÇDOM' nin % 50-75' ini temsil eder (Hertkorn ve ark, 2002). Doğal sularda ÇDOM konsantrasyonu genellikle 2-15 mg/L aralığındadır (Hepplewhite ve ark, 2004; Garcia, 2011). Şekil 1.1.' de humik asidin moleküler yapısı verilmiştir.



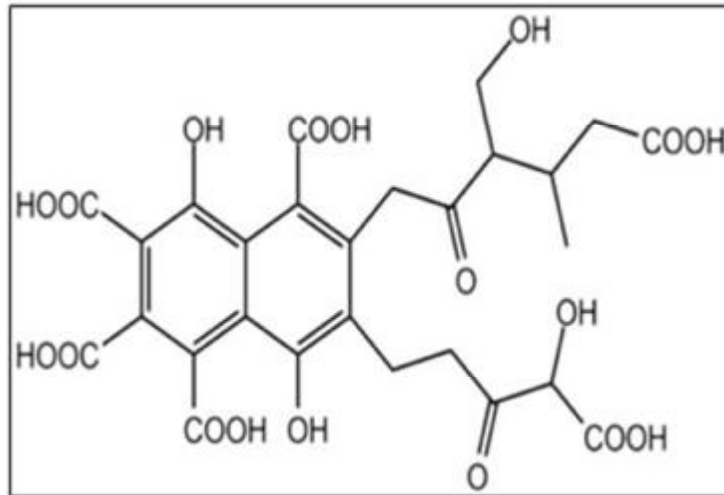
Şekil 1.1. Humik Asidin Moleküler Yapısı (Mendez, 2005)

Şekil 1.2.' de ise humik asidin elektron mikroskobu altında karmaşık moleküler yapısı görülebilmektedir.



Şekil 1.2. Humik Asidin Elektron Mikroskopunda Görünümü (Davies, 2013)

Fulvik asit daha az reaktiftir, düşük molekül ağırlığı, küçük molekül boyutu ve sudaki yüksek çözünürlüğünden dolayı, sudan uzaklaştırılması için yüksek dozda koagülant gerektirmektedir. Rengi ise sarıdan koyu kahveye kadar değişebilir. Yine de Krasner ve ark (1996), Trihalometan (THM) oluşturma potansiyeli bakımından fulvik asidin humik aside benzer olduğunu göstermişlerdir. Şekil 1.3.' te fulvik asitin yapısı görülmektedir.



Şekil 1.3. Fulvik Asidin Moleküler Yapısı (Mendez, 2005)

DOM molekülleri, suya açık sarıdan siyaha kadar değişkenlik gösteren renkler verebilmektedir. Molekül büyüklüğünün artması (polimerizasyon) ile renk yoğunluğu, molekül ağırlığı ve karbon içeriği artarken, oksijen içeriği, asit değiştirme kapasitesi, çözümlene özelliği, karboksil ve hidroksil grupları ise azalmaktadır. Şekil 1.4.' te suda bulunan çözünmüş doğal organik maddenin suda kaldığı süreç içinde zamanla uğradığı renk değişikliği gözlenmektedir.



Şekil 1.4. Çözünmüş Doğal Organik Maddelerin Suyu Verdiği Renkler (Tiina, 2014)

### 1.1.3. Doğal Sulardaki Doğal Organik Maddelerinin İçerikleri ve Miktarları

Sucul ekosistemlerin büyük çoğunluğu 0,5 ile 50 mg/L arasında ÇDOM konsantrasyonuna sahiptir (Mulholland, 1990). Kuzeybatı İngiltere' de Estwhaite Water isimli gölde ÇDOM miktarı Kasım – Mart ayları arasında (görece kış ayları) 2 mg/L, Mayıs – Eylül ayları arasında ise (görece yaz ayları) 3,7 mg/L olduğu tespit edilmiştir (Tipping ve ark., 2007). ABD' deki yaklaşık 100 doğal su kaynağından alınan numunelerde ÇDOM' nin ortalama değerinin 5 mg/L, konsantrasyon aralığının da 1,5-20 mg/L olduğu görülmüştür (Wershaw ve ark., 2005). ABD' de Kuzeydoğu Ohio' daki bir içme suyu arıtma tesisinin giriş suyunda 4,5–7,8 mg/L aralığında (ortalama 5,64 mg/L) ÇDOM tespit edilmiştir (Sanchez ve ark., 2013). Çin'in SanJiang ovasındaki yüzeysel sularda 2009-2010 yılında yapılan çalışmalarda, 10,06 ile 48,73 mg/L ÇDOM tespit edilmiştir (Wang ve ark., 2013).

Genelde ÇDOM içeriği 3-6 mg/L olan renksiz tatlı su kaynaklarında, ÇDOM' nin %40-50 fulvik asitlerden ve % 4-10 hümik asitlerden oluştuğu bulunmuştur. Organik maddelerce zengin ve renkli doğal sularda ÇDOM konsantrasyonunun artmasıyla hümik maddelerin yüzdesi de artar ve hümikler ÇDOM' nin % 60-80' ini oluşturur (Malcolm 1991). Güney Kore' de yapılan bir araştırmada; hümik fraksiyonların ÇDOM' nin % 33-% 50' sini oluşturduğu tespit edilmiştir (Yu ve ark., 2008). ABD' de yapılan bir çalışmada, birçok doğal su test edilmiş, hümik ve hümik olmayan fraksiyonların ÇDOM' nin sırasıyla % 16-56 ve % 44-84' ünü oluşturduğu tespit edilmiştir (Sinha ve ark., 1997, Wershaw ve ark., 2005).

Yüzeysel ve yeraltı sularındaki ÇDOM kompozisyonları oldukça farklıdır. Yüzeysel sularda hümik yapılar (özellikle fulvik asit) ÇDOM' nin yaklaşık yarısını oluştururken, yeraltı sularında daha düşük molekül ağırlıklı asitler daha baskındır. Topraktaki organik maddeler tarafından tutulmasından dolayı yeraltı sularında hümik asitlerin yüzdeleri daha azdır. Sadece daha hidrofilik ve daha küçük boyuttaki organikler topraktan sızarak akiferlere ulaşabilirler.

Hidrofilik nötrallerin doğal sulardaki ÇDOM' ye önemli miktarlarda katkısı vardır. Karbonhidratlar, hidrokarbonlar, karbonil gruplar ve polialkollerin hidrofilik nötrallerin çoğunu oluşturduğu düşünülmektedir. Bu nötraller; hidrofobik nötrallere oranla daha zor arıtıldıkları için, arıtmadan sonra kalıntı ÇDOM seviyelerini göstermede kullanılmaktadırlar (Leenheer, 1996, Sillanpaa, 2010). Sonuç olarak, hümik maddeler, hidrofilik nötraller ve düşük molekül ağırlıklı asitler DOM' nin önemli bileşenleridir, ve dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşturmaları açısından dikkate alınmaları gerekir.

#### **1.1.4. İçme Sularında Doğal Organik Madde ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Arasındaki İlişki**

İçme suyu arıtımında uygulanan dezenfeksiyon işlemi sırasında doğal ve insan kaynaklı organik madde ile klorun reaksiyonu sonucu, DYÜ olarak bilinen, potansiyel mutajenik ve kanserojenik, halojenlenmiş yan ürünler oluşur (Watt ve

ark., 1996; Kitis ve ark., 2001; Yu ve ark., 2008). DYÜ' lerin oluşumu kompleks kimyasal reaksiyonlar gerektirir ve ÇDOM' nin karakteristikleri ve konsantrasyonu, su kalite parametreleri (pH, ortamdaki inorganik matriks, özellikle brom konsantrasyonu) ve klorlama şartları (sıcaklık, klor dozu ve klorun temas süresi) gibi birçok faktöre bağlıdır. Klor, ÇDOM ile reaksiyonlarında hem oksidant hem de halojenlendiren madde olarak rol oynar. Moleküler klorun suda ayrışması sonucu oluşan hipokloröz asit (HOCl) ve hipoklorit iyonu (OCl<sup>-</sup>) DYÜ oluşumuna sebep olan reaktif halojenlendirici maddelerdir (Küçükçongar ve ark., 2009; Cho ve ark., 2003). Bromür iyonunun yokluğunda, HOCl güçlü bir oksidanttır, ama zayıf bir halojenlendiricidir. Halojenlendirme reaksiyonları sırasında klor tüketimi genellikle toplam klor tüketiminin %10' undan azdır. Oksidasyon sırasındaki klor tüketimi ise % 60' dan fazladır (Symons ve ark., 1993, 1996). Moleküler klor ve ayrışma türleri (HOCl, OCl<sup>-</sup>) elektrofiliktir ve böylece ÇDOM' nin elektronca zengin bölgeleriyle reaksiyona girer. Ayrıca ÇDOM' nin klorlanmasından sonra bazı halkalı klorlanmış aromatik bileşenler oluşabilir. Klor ile ÇDOM' nin oksidasyonundan sonra klorlanmamış yan ürünler de oluşabilir. Fulvik asitlerin klorlanmasından sonra oluşan DYÜ' lerin çoğunun aromatik olduğu bulunmuştur. Bu yapılar, hümik maddelerdeki birleşmiş çoklu halkaların oksidasyonu sonucu oluşur. Benzer şekilde klorlanmamış aromatik yan ürünlerin hümik asitlerin klorlanmasından sonra oluştuğu tespit edilmiştir (Yu ve ark., 2008). Klorlanmamış alifatik asitlerin ise, hümik madde halkalarının kırılması ile oluştuğu düşünülmektedir (Cho ve ark., 2003). Amerika Çevre Koruma Ajansı (USEPA) halk sağlığı için potansiyel risk oluşturduğundan dolayı ÇDOM' lerin sebep oldukları DYÜ' lere daha katı standartlar düzenlemeyi planlamaktadır (Karanfil ve ark., 1999, Chaulk ve ark., 2011).

## 1.2. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Türleri ve Özellikleri

Doğal organik maddeler içme suyunda insanlara bir risk etmeni oluşturmaz ancak serbest klor ve kloraminler ile reaksiyona girdiklerinde çeşitli kanser ve doğum kusurlarına neden olan DYÜ' ler oluştururlar. Başka pek çok sınıfları da

olmasına karşın DYÜ' ler başlıca (THM), (HAA) ve (HAN) olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar.

DYÜ' lerin oluşumu pek çok faktörden etkilenmektedir. Bu faktörler genel olarak:

- Doğal organik madde konsantrasyonu,
- Klorür konsantrasyonu,
- Bromit konsantrasyonu,
- pH,
- Sıcaklık ve
- Reaksiyon zamanı,

olarak sıralanabilir.

Klorlanmış içme sularında tespit edilen ilk halojenli yan ürünler THM' lerdir. İçme sularındaki THM' ler birçok ülkede potansiyel sağlık etkileri nedeniyle denetim altına alınmıştır. Sularda tespit edilen ve mevzuatları olan dört temel THM: kloroform, diklorobromometan (DCBM), dibromoklorometan (DBCM) ve bromoform' dur. Çizelge 1.2.' de THM' lerin yayılımı ve sağlık etkileri gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Trihalometanların (THM) Yayılımı ve Sağlık Etkileri (Chaulk ve ark., 2011)

<b>Trihalometan türü</b>	<b>Yaygınlık</b>	<b>Sağlık etkisi</b>
Kloroform	Yüksek	Kanserojen
Bromoform	Orta	Kanserojen, Genotoksik
Bromodiklorometan	Orta	Kanserojen, Genotoksik
Klorodibromometan	Orta	Kanserojen, Genotoksik

Klorlanmış sularda bulunan diğer halojenlenmiş yan ürünler arasında; haloasetik asitler (HAAs), haloasetonitriller (HANs), haloketonlar (HKs), kloral

hidrat (CHY), kloropikrin (veya trikloronitrometan, CP), siyonejen klorür (CNCl), siyanojen bromür (CNBr) ve klorofenoller sayılabilir (Kitis, 2001).

Sularda tespit edilen 9 adet HAA ise kloro-asetik asit, bromo-asetik asit, dikloro-asetik asit, bromokloro-asetik asit, trikloro-asetik asit, dibromo-asetik asit, bromodikloro-asetik asit, dibromokloro-asetik asit, ve tribromo-asetik asit olarak sıralanabilir. Çizelge 1.3.' te HAA' ların yayılımı ve sağlık etkileri gösterilmiştir.

Çizelge 1.3. Haloasetik asitlerin (HAA) Yayılımı Ve Sağlık Etkileri (Chaulk ve ark., 2011)

Haloasetik asit	Yaygınlık	Sağlık etkisi	Bulunma sınırı (µg/L)
Monokloroasetik a.	Orta	Genotoksik	2-5
Dikloroasetik a.	Yüksek	Kanserojen, Genotoksik	1
Trikloroasetik a.	Yüksek	Kanserojen	1
Bromoasetik a.	Orta	Genotoksik	-
Dibromoasetik a.	Yüksek	Kanserojen, Genotoksik	-

Sularda tespit edilen 4 tane HAN' ler trikloroasetonitril, dikloroasetonitril, bromokloroasetonitril ve dibromoasetonitril'dir. Sularda tespit edilen 2 tane HK: 1,1-dikloropropanon ve 1,1,1-trikloropropanon' dur. Klorlu ve klorsuz alifatik mono- ve di-bazik asitler, nötral ve asidik karbonil bileşikler, klorlu okso-asitler, ve klorsuz aromatik asitler de klorlanmış sularda bulunmuştur (Cho ve ark., 2003). THM ve HAA hakkında pek çok yasal düzenleme hazırlanmış olmasına karşın HAN hakkında düzenlemeler yapılması için çalışmalar devam etmektedir. Brom içeren DYÜ türleri brom içermeyenlere oranla daha tehlikeli olmalarına karşın Brom varlığında olabildiğinden daha az konsantrasyonda bulunmaktadır. Çizelge 1.4.' te dezenfeksiyon yan ürünlerine çeşitli yönetmelikler ile getirilen standartlar özetlenmiştir.

Çizelge 1.4. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerine Çeşitli Yönetmelikler İle Getirilen Standartlar (Chaulk ve ark., 2011)

DYÜ türü (µg/L)	Kanada		EPA	çme	WHO	çme
	çme	suyu	suyu		suyu	Avrupa
	kalite		standartları		direktifi	Birliği
						Standartları
	(2010)		(2012)		(2011)	
<b>Toplam</b>						
<b>Trihalometanlar</b>	100		80		Yok	100
Kloroform	-		-		300	-
Bromodiklorometan	-		-		60	-
Klorodibromometan	-		-		100	-
Bromoform	-		-		100	-
<b>Haloasetik asitler</b>	80		60		Yok	Yok
Monokloroasetik asit	-		-		20	-
Dikloroasetik asit	-		-		50	-
Trikloroasetik asit	-		-		200	-
Monobromoasetik asit	-		-		Yok	-
Dibromoasetik asit	-		-		Yok	-
Bromokloroasetik asit	-		-		Yok	-
Bromat	10		10		10	10
Klorit	1000		1000		700	Yok
Nitrosodimetilamin	0.04		Yok		0.01	Yok



### 1.3. Sulardan Doğal Organik Madde Giderme Yöntemleri

İçme suyu arıtma tesislerinde ÇDOM gidermek için kullanılan başlıca prosesler; klor kullanarak kimyasal oksidasyon (Cheremisinoff ve ark., 1993), ozonlama (Cho ve ark., 2003), aktif karbon adsorbsiyonu (Al-Naseri ve ark., 2009) ve koagülasyondur (Uyak ve Toröz, 2006). Yüzeysel sulardan ve yer altı sularından ÇDOM gideriminde membran filtrasyon proseslerinin (ultra filtrasyon, ters ozmoz, nano filtrasyon) kullanımı da son yıllarda yaygınlaşmaktadır (Schafer ve ark., 1998; Al-Naseri ve ark., 2009).

Amerikan Çevre Koruma Örgütü (US EPA) tarafından, özellikle içme sularında dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturma potansiyelini azaltmak için en uygun ve verimli teknolojilerin granüler aktif karbon adsorbsiyonu ve zenginleştirilmiş koagülasyon olduğu bildirilmiştir (Clark ve Boutin, 2001, Sillanpaa, M., 2010).

ÇDOM' yi gidermek için hazırlanan mevcut düzenlemeler, patojenleri etkisiz hale getirmek ile DYÜ oluşumunu en aza indirmek arasında bir denge kurmayı amaçlamaktadır. Dolayısıyla doğal suda DYÜ oluşumunu en aza indirmek için gerekli ÇDOM giderim verimleri, alkaliniteye ve ÇDOM miktarına bağlı olarak % 15 - % 50 arasında değişmektedir (Au ve ark., 2011). Çizelge 1.5.' te yüzey sularından giderilmesi gerekli ÇDOM giderim yüzdeleri alkalinite ve ÇDOM miktarına bağlı olarak belirtilmiştir.

Çizelge 1.5. Yasal Düzenlemelere Göre Gerekli ÇDOM Giderim Yüzdeleri (Au ve ark., 2011)

ÇDOM (mg/L)	Alkalinite (mg CaCO <sub>3</sub> /L)'ye Bağlı Giderim Yüzdesi		
	0 - 60	> 60 - 120	>120
>2 - 4	% 35	% 25	% 15
>4-8	% 45	% 35	% 25
>8	% 50	% 40	% 30

İçme suyu temini sırasında arıtım yönteminin seçimi çok önemlidir. Kullanılan yöntemler arasında aktif karbonun önemli bir yeri vardır. Aktif Karbon (AK) filtreleri; uçucu organik bileşikleri, bazı pestisitleri, radon gazı, hidrojen sülfür, cıva ve kalıntı kloru giderebilmektedir. AK filtreleri genellikle ters ozmos, klorlama

ve ozonasyon gibi sistemler ile kombine edilerek kullanılmaktadır (Daniels ve Mesner, 2005). İçme sularında ortaya çıkan problemler, sebepleri ve çözüm önerileri Çizelge 1.6.' da (Daniels ve Mesner, 2005) verilmiştir.

Çizelge 1.6. İçme Suyunda Muhtemel Problemler, Sebepleri ve Çözüm Yöntemleri (Daniels ve Mesner, 2005)

Kontaminant veya problem	Problemin muhtemel sebebi	Çözüm
<b>Bu kirleticilerin olumsuz sağlık etkileri olup etkili şekilde giderilememeleri halinde başka su kaynağı aranmalıdır.</b>		
Arsenik	Bazı yerlerde suda doğal yollarla oluşur	Ters osmoz, iyon değiştirici
Bakteri	İyi mühürlenmemiş, lağım, gübre ve yüzey deşarjı	Bakterinin kaynağını yok etmek, klorlama, ozon, UV dezenfeksiyonu
Kurşun	Korozif su, kurşun boru ve lehim	Tesisatı yenilemek, ters osmoz, distilasyon
Nitrat	İyi mühürlenmemiş, yanlış kanalizasyon sistemi, hayvan atıkları, gübre	Nitratın kaynağını yok etmek, distilasyon, ters osmoz, anyon değiştirici (su yumuşatma)
Pestisitler ve organik kimyasallar	Su kaynağı yanında pestisit ve kimyasal kullanımı	<b>Aktif karbon filtresi</b> , ters osmoz, distilasyon
<b>Bu kirleticilerin olumsuz sağlık etkileri yoktur ancak estetik sebeplerden dolayı arıtılmaları gerekebilir.</b>		
Kötü koku, renk ve tat	Çeşitli kaynaklar	İyon değiştirici, <b>aktif karbon filtresi</b> , klorlama
Bulanık veya kirli su	İnce kum, kil veya diğer partiküller	Mekanik filtre sistemleri
Sertlik	Suda doğal olarak oluşan mineraller	İyon değiştirici (su yumuşatıcı)
Çürük yumurta kokusu	Hidrojen sülfür gazı	Klorlama ve <b>aktif karbon</b>
Lavabo veya temizlik suyunda demir ve mangan lekeleri	Özellikle derin kuyular olmak üzere suda doğal yolla oluşum	0-10 ppm arası boyutlar için iyon değiştirici veya yeşil kum filtresi, 10 ppm üzeri için klorlama ve filtrasyon

## 1.4. Adsorpsiyon Teorisi ve Aktif Karbon

### 1.4.1. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon ve absorpsiyon prosesleri, birlikte sorpsiyon prosesleri olarak anılmaktadır (Sawyer ve ark., 2013). Sorpsiyon prosesleri, kirleticilerin doğadaki akıbeti ve taşınımları açısından ve tasarlanmış reaktörlerdeki kirleticilerin giderilmesi için oldukça önemlidir. Sorpsiyon, çoğunlukla bir fazdan diğer bir faza kirletici konsantrasyonunu ya da hareketini tanımlamak için kullanılır. Absorpsiyon ise kirleticinin bir fazdan diğer bir faz içine doğru olan hareketi ile ilgilidir. Oksijen gazının su içinde çözünmesi absorpsiyona örnek verilebilir. Adsorpsiyon, bir fazdaki iyonların veya moleküllerin diğer bir faz yüzeyinde yoğunlaştığı ve konsantre olduğu bir süreçtir.

Konsantre olan madde adsorbat (adsorbate) ve adsorbe eden katı ise adsorban (adsorbent) olarak adlandırılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki adsorpsiyon türü vardır (Sawyer ve ark., 2013):

- 1- Fiziksel adsorpsiyon nispeten spesifik değildir moleküller arası van der Waals kuvvetleri nedeni ile oluşmaktadır. Adsorplanan molekül katı yüzey üzerinde serbest hareket edebilir, adsorplanan madde üst üste birkaç katman oluşturabilir. Genellikle tersinirdir, yani desorpsiyonu mümkündür (madde yüzeye tutunduğu gibi yüzeyden de ayrılabilir).
- 2- Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon), kimyasal bileşiği oluşturan kuvvetler gibi güçlü kuvvetler sonucu oluşur. Adsorplanan madde adsorban yüzeyinde bir molekül kalınlığında tek tabaka oluşturur ve adsorbat yüzey üzerinde tek bir noktaya adsorplanır, serbest hareket etmez. Kimyasal adsorpsiyon nadiren tersinirdir, adsorplanan tabakanın giderimi için genellikle adsorban yüksek sıcaklıkta yakılmaktadır.

Su içerisindeki kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda, hem adsorpsiyon hızı hem de adsorpsiyon derecesi adsorplanan molekülün ve adsorbanın

karakteristiklerine bağlıdır. Adsorpsiyon derecesi, bileşenin su içindeki çözünürlüğü tarafından bir dereceye kadar kontrol edilir. Az çözünen maddelerin adsorpsiyonu daha muhtemeldir. Hem hidrofilik ve hem hidrofobik grupları içeren moleküller ile uç kısmı hidrofobik olan moleküller yüzeye tutunma eğilimindedir. Bunun dışında maddelerin yüzeye karşı nispi seçiciliği de önemli bir faktördür. Son olarak molekül büyüklüğü, molekülün adsorban gözeneklerinin içine girebilme kabiliyetini ve yüzeye difüzyon hızını etkilemesinden dolayı önem taşımaktadır.

Değişim adsorpsiyonu hariç olmak üzere, iyonlar nötr bileşenlere göre daha az adsorplanma eğilimindedir. Pek çok organik, yüksek pH' da negatif iyon, düşük pH' da pozitif iyon ve orta pH aralığında nötr bileşenler oluşturur. Adsorpsiyon genellikle bileşiklerin nötr yüke sahip olduğu pH aralığında artar. Bununla birlikte pH yüzey yükünü etkileyerek, adsorbanın maddeleri adsorplama kabiliyetini değiştirir. Su veya atık su numunelerinde, bir diğ erinin adsorpsiyonu ile bir şekilde rekabet eden farklı adsorpsiyon özelliklerine sahip birçok farklı madde bulunmaktadır. Bundan dolayı, bir madde çözelti içinde diğ er maddeler ile karışım halinde iken, çözelti içinde tek başına olduğ undan daha az adsorplanabilir.

Çevre Mühendisliği uygulamalarında, adsorpsiyonun en önemli kullanımlarından biri organik kirleticilerin su, atık su ve havadan giderimidir. İçme suyu arıtımında, havada tat ve kokuya sebep olan organik maddelerin ve trihalometanlar, pestisitler ve klorlu organik bileşikler gibi diğ er eser miktardaki organik kirleticilerin giderilmesinde, atık su arıtımında çıkış sularında kalan organik kirleticilerin giderilmesinde, sızıntı suyu arıtımında, endüstriyel atık su ve tehlikeli atıkların arıtımında adsorpsiyon prosesi kullanılabilir. Yöntemde granül veya toz aktif karbon su ile karıştırılarak, aktif karbon adsorplanan maddeler ile birlikte çöktürme veya filtrasyon ile sudan uzaklaştırılır. Yüksek miktarda organik madde giderilmesi gerektiğinde, arıtılacak su derin karbon filtre yatağ ından geçirilerek karbonun daha etkili kullanımı ile yüksek kalitede su sağ lanabilir. Bu sistemlerin günümüzde kullanımı yaygın olup rejenere edilebilen (temizlenen) özel aktif karbonların geliştirilmesi, proses maliyetini önemli ölçüde iyileştirmektedir (Sawyer ve ark, 2013, Reynolds ve ark, 2011)

### 1.4.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanabilen madde miktarı, maddenin su içindeki konsantrasyonunun ve su sıcaklığının bir fonksiyonudur. Genel olarak, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tayin edilir. Ortaya çıkan fonksiyona adsorpsiyon izotermi adı verilir (Muslu, 2000, Sawyer ve ark, 2013).

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözültide kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Denge halinde, çözünenin katı ve sıvı fazlar arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesi, sabit sıcaklıkta ve dengede çözültide kalan çözünen derişimine karşı adsorbent birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilerek belirlenir (Sawyer ve ark, 2013, Aksu, 1993: Balcı, 2014' den).

#### 1.4.2.1. Langmuir izotermi

Yaygın olarak kullanılan bu izoterm 1919 yılında Langmuir tarafından geliştirilmiştir (Balcı, 2014). Bu izoterm, adsorbent yüzeyinde adsorplayıcı noktaların olduğunu farz eder. Her adsorplayıcı noktanın bir molekül adsorplayacağını kabul ederek, oluşan tabakanın bir molekül kalınlığında olacağını ifade eder. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat konsantrasyonunun artışı ile doğrusal olarak artış gösterir. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur. Bu durumdan itibaren adsorbe edilen adsorbat miktarı sabitlenir. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tek düze dağılım gösterir (Sawyer ve ark, 2013, Langmuir, 1916: Balcı, 2014' den). Langmuir modelinin 4 farklı eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{maks}} + \frac{1}{q_{maks}} C_e \quad (1.1.)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{maks} C_e} + \frac{1}{q_{maks}} \quad (1.2.)$$

$$q_e = q_{maks} - \frac{1}{K_L C_e} q_e \quad (1.3.)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{maks} - K_L q_e \quad (1.4.)$$

Eşitlik (1.1.), (1.2.), (1.3.) ve (1.4.)' te görüldüğü üzere tanımlar,

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

$q_e$  : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı(mg/gr)

$K_L$  : Adsorbantın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/mg)

$q_{maks}$  : Adsorbentın maximum adsorplama kapasitesi (mg/g)

Eşitlik 1.1.' de  $C_e/q_e$ ' nin  $C_e$ ' ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından sırasıyla  $q_{maks}$  ve  $K_L$  değerleri hesaplanır. Eşitlik 1.2.' de  $1/q_e$  nin  $1/C_e$  ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun kesim noktasından ve eğiminden sırasıyla  $1/q_{maks}$  ve  $K_L$  değeri bulunur. Eşitlik 1.3.' te  $q_e$  nin  $q_e/C_e$  ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun kesim noktasından ve eğiminden  $q_{maks}$  ve  $K_L$  değerleri hesaplanır. Eşitlik 1.4.' te ise  $q_e/C_e$  nin  $q_e$  ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından sırası ile  $K_L$  ve  $q_{maks}$  değerleri hesaplanır (Itodo, 2009; Balcı, 2014' den).

#### 1.4.2.2. Freundlich izotermi

Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich' e göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan

adsorpsiyon alanları heterojen olup farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izotermi, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit olarak dağılmadığı çok tabakalı adsorpsiyon proseslerinde kullanılabilir. kullanılabilmektedir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.5.)$$

Eşitlik (1.5.)' te görüldüğü üzere tanımlar,

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrasında çözültide kalan maddenin konsantrasyonu  
(mg/L)

$q_e$  : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

$K_F$  : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/mg)

$n$  : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının da logaritması veya ln değerleri alınarak doğrusal hale getirilir. Hesaplamalarda ln değerleri kullanılmıştır.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.6.)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.7.)$$

$\log q_e$ ' nin  $\log C_e$ ' ye karşı değişiminin grafiklendirilmesiyle oluşan doğrunun y eksenini kesim noktası  $\log K_F$ ' yi, eğimi ise  $1/n$ ' i vermektedir. “n” değerinin 1’ den büyük olarak bulunması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir.  $1/n$  değerinin büyüklüğü heterojenitenin fazlalığını gösterir (Chiou ve Li, 2002). Freundlich izotermi sıvı fazdaki adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla adsorbent yüzeyine bağlanma gücünün de arttığını varsayar (Balcı, 2014, Sawyer ve ark, 2013).

Freundlich izotermi organik ve inorganik bileşiklerin çok sayıda adsorbent türü ile adsorpsiyonunu tanımlayabilmektedir. Freundlich eşitliği güçlü bir eşitlik olması nedeniyle birçok adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesine uyum sağlar. Özellikle heterojen adsorbent sistemlerin tanımlanmasında mükemmel uyum göstermektedir (Febrianto ve ark., 2009).

### 1.4.2.3. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, gaz fazından adsorpsiyon için ortaya konan mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiştir. Bu izoterm adsorbe edilen bir tabakanın çoklu tabaka karakteri sergilediğini varsayar. D-R adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamada kullanılır. Bu enerji değerleri, adsorpsiyonun işleyişi hakkında bilgi verir. Enerji değerinin 8 kJ/mol'dan küçük olması durumunda Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu anlaşılır. D-R adsorpsiyon izotermi eşitlikleri Eşitlik 1.7., 1.8. ve 1.9.' da verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - B_D e^2 \quad (1.8.)$$

Eşitlik (1.7.)' de görüldüğü üzere tanımlar,

- $q_e$  : Birim adsorbant başına toplanan madde (mg/g)  
 $q_{\max}$  : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)  
 $B_D$  : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ( $\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$ )  
 $\varepsilon$  : Polanyi sabiti (kJ/mol)

$$E = \frac{1}{2B_D^{0.5}} \quad (1.9.)$$

- $E$  : Birim mol adsorbat başına harcanan adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)



$$e = RT \ln \frac{C_0}{C_e} + \frac{1}{C_e} \quad (1.10.)$$

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde miktarı (mg/L)

$\ln q_e$ ' nin  $\varepsilon^2$ ' ye karşı grafiği geçirilmesi ile  $B_D$  ve  $q_{maks}$  bulunur (Onyango ve ark., 2004; Dabrowski, 2001).

#### 1.4.2.4. Jovanovic İzotermi

Jovanovic modeli, homojen katı yüzeylerde adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için çıkartılan matematiksel bir ifadedir. Bu model, adsorpsiyon olayının spesifik olmayan, yan etkileşimler içermeyen bir süreci ve adsorplanma işleminin gerçekleştiği katı yüzeyin tek tabakalı bir mekanizmayla kaplandığını varsayar. Jovanovic modelinin lineer olmayan matematiksel eşitliği aşağıdaki gibidir (Rafael ve ark., 2013)

$$q_e = q_m \left( 1 - e^{-K_j C_e} \right) \quad (1.11.)$$

Eşitlik (1.10.)' da görüldüğü üzere tanımlar,

$q_e$  : Birim adsorbant başına toplanan madde (mg/g)

$q_m$  : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

$K_j$  : Jovanovic izoterm sabiti, l/g (Hadi ve ark., 2010)

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde miktarı (mg/L)

#### 1.4.2.5. Vieth-Sladek İzotermi

Vieth-Sladek 1965 yılında lineer olan bir bileşen ve Langmuir eşitliklerinin lineer olmayan bir bileşenin kombinasyonundan oluşan bir model ortaya

koymuşlardır. Yaptıkları çalışmaya göre modelin lineer kısmı camsı bir polimerin amorf bölgelerinde çözünen gaz moleküllerine karşılık gelirken, lineer olmayan kısım ise polimerin küçük deliklerinde ya da mikro boşluklarında tutunan gaz moleküllerine karşılık gelir. Mikro boşluklarda tutunan gaz moleküllerinin hareketsiz olduğunu kabul eder (Crank, 1975; Balcı, 2014' den). Üç parametrelili Vieth-Sladek modelinin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir (Vargas ve ark., 2011).

$$q_e = K_{VS} C_e + \frac{q_m b_{VS} C_e}{1 + b_{VS} C_e} \quad (1.12.)$$

Eşitlik (1.11.)' de görüldüğü üzere tanımlar,

- $C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde miktarı (mg/L)  
 $q_m$  : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g  
 $K_{VS}$  ve  $b_{VS}$  : Vieth-Sladek izoterm sabitleri  
 $q_e$  : Birim adsorbant başına toplanan madde (mg/g)

#### 1.4.2.6. Fritz-Schlunder İzotermi

Fritz ve Schlunder geniş alanlı denge adsorpsiyonunu ifade edebilen beş parametrelili ampirik bir adsorpsiyon izotermi geliştirmişlerdir. Lineer olmayan eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$q_e = \frac{q_{maks} K_1 C_e^{m_1}}{1 + K_2 C_e^{m_2}} \quad (1.13.)$$

$K_1$ ,  $K_2$ ,  $m_1$  ve  $m_2$  izoterm sabitleri olup  $m_1$  ve  $m_2 \leq 1$  koşulu vardır (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007; Balcı, 2014' den).

### 1.4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile adsorbat ile adsorbentın temas süresi tespit edilir. Adsorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılabilmesi için adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması önem teşkil eder. Bir çözültide bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması 4 temel aşamada gerçekleşir: (Keskinan ve ark., 2003, Sawyer ve ark., 2013).

1. Adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Adsorpsiyon işlemi sırasında belirli bir hızla karıştırma işlemi yapıldığından bu aşama göz önünde bulundurulmaz.
2. Sınır tabakası difüzyonu, film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan ilerleyerek adsorbentın por yapısına doğru nüfuz eder.
3. Parçacık içi difüzyon, bu aşama da adsorbat adsorbentın gözenek boşluklarında hareket ederek tutunacağı yüzeye doğru ilerler.
4. Sorpsiyon, bu aşamada adsorbat adsorbentın gözenek yüzeyine tutunur.

Eğer adsorbentın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyicidir (Basibuyuk ve Forster, 2003, Keskinan ve ark., 2003, Reynolds ve ark., 2011, Sawyer ve ark., 2013). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir (Basibuyuk ve Forster, 2003, Sawyer ve ark., 2013).

Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin araştırmak için  $-\log C_t/C_0$  değerinin zamana (ilk 5-10 dk'lık kısım için) karşı grafiği çıkartılır. Oluşan eğrinin korelasyon katsayısının ( $R^2$ ) 1'e yakınlık

derecesi film difüzyonunun eksininin bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması ise,  $q_t$  değerinin zamanın kareköküne karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Bu grafikte eğim hız sabitini verecektir (Balcı, 2014).

$$-k_t = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0} \quad (1.14.)$$

Eşitlik (1.13.)' te görüldüğü üzere tanımlar,

- $C_t$  : Her temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L)  
 $C_0$  : Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)  
 $K$  : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman<sup>-1</sup>)

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (1.15.)$$

Eşitlik (1.14.)' de görüldüğü üzere tanımlar,

- $q_t$  : t zamanında birim adsorbent üzerine adsorplanan miktar (mg/g)  
 $t$  : zaman (dk)  
 $k_p$  : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk )

#### 1.4.4. Kinetik Modeller

Lagergren Modeli: Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen birinci dereceden reaksiyon denklemdir (Ho ve Wang, 2004). Lagergren eşitliği, adsorpsiyon oranını adsorpsiyon kapasitesine göre değerlendiren birinci derece bir eşitliktir (Ho, 2006). Reaksiyon denklemi Eşitlik 1.15.' de ifade edilmiştir.

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e} = - \frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad (1.16.)$$

Eşitlik (1.15.)’ de görüldüğü üzere tanımlar,

- $q_e$  : Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)  
 $q_t$  : Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)  
 $k_{1,ad}$  : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti ( $dk^{-1}$ )

Kinetik eşitliklere deneysel sonuçları uygulayabilmek için denge zamanındaki “ $q_e$ ” değerini tespit etmek gerekmektedir. Aslında “ $q_e$ ” değerinin tam olarak elde edilmesi oldukça zordur. Bunun nedeni, adsorblanan ve adsorban arasındaki etkileşimin ilk hızlı tepkiden sonra oldukça yavaş cereyan etmesidir. Bu durum denge zamanına kesin olarak ulaşıp ulaşılmadığını anlamayı zorlaştırır. Bu gibi durumlarda en yaklaşık bir “ $q_e$ ” değeri seçilir. Seçilen en yaklaşık “ $q_e$ ” değerine ait denge zamanından sonraki zamanlardaki “ $q_t$ ” değerleri  $q_e$  değerine oldukça yakındır. Pek çok adsorpsiyon prosesinde Lagergren eşitliği bütün temas zamanına değil, ilk 20-30 dakikalık sürece uygunluk gösterir. Lagergren eşitliğinin “ $k_1$ ” değeri başlangıç adsorbat konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Genellikle “ $k_1$ ” değeri adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla azalır. Sıcaklık ve pH değişimlerinin “ $k_1$ ” değerine olan etkisi sadece denge anındaki veri ile ortaya koyulamamaktadır (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

Yalancı İkinci Derece Modeli: Ho (2006) tarafından geliştirilen yalancı ikinci dereceden hız denklemi hızın adsorbat konsantrasyonundan bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğunu göstermiştir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{t} \quad (1.17.)$$

Eşitlik (1.16.)’ da görüldüğü üzere tanımlar,

- $q_e$  : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)  
 $q_t$  : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)  
 $k_2$  : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)  
 $t$  : Süre (dk) (Ho, 2006).

$k_2$  değeri sıklıkla pH, sıcaklık ve çalkalama şiddeti gibi işletme parametrelerine bağlı olarak değişir. Genellikle  $k_2$  değerinin zaman ölçeklendirme faktörü olarak yorumlandığı yerlerde, sıvı fazdaki adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla  $k_2$  değeri azalır. Problemin karmaşıklığından ve numerik farklılık gibi faktörlerden dolayı pH ve sıcaklığın  $k_2$  üzerindeki etkisi teorik olarak çalışılmamıştır. Hem pH hemde sıcaklığın etkisi sistemin denge zamanı özellikleri ile sınırlı değildir ancak bu parametrelerin kinetik işlemler sırasında etkisi vardır. Adsorblananın yüzey altı bölgeye transfer olmasının önemi, deneysel işlem sırasında farklı çalkalama şiddetlerinin uygulanmasıyla tanımlanabilir. Yüksek çalkalama şiddetlerinde, çözünenin yüzeyaltı tabaka içine transfer olma hızı maksimum bir sabite ulaşırken, yüzeyaltı tabaka hacmi minimum bir sabite ulaşır ve ihmal edilebilir.

Yalancı ikinci derece eşitliği aynı zamanda Langmuir kinetiklerinin özel bir türü olarak yorumlanır. Bu yorumlama adsorbat konsantrasyonunun zaman içinde sabit kaldığını ve toplam bağlanma bölgelerinin denge zamanında adsorplanan adsorbat konsantrasyonuna bağlı olduğunu varsayar (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

Elovich Modeli: Elovich kinetik modeli katı yüzeyler üzerine çeşitli inorganik maddelerin adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerini belirlemek için ortaya koyulmuştur. Elovich eşitliği katı yüzeyin enerjik olarak heterojen olduğunu ve düşük yüzey kaplanmasında ne desorpsiyonun ne de adsorplananların birbirleri arasındaki etkileşimlerinin adsorpsiyon kinetiğini etkilemeyeceğini varsayar (Gupta ve Bhattacharyya, 2011). Elovich eşitliğinin lineer hali aşağıdaki gibidir:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad (1.18.)$$

Elovich eşitliğinde  $\alpha$ , adsorpsiyon hızını (mg/g.dk),  $t$ , süreyi (dk),  $q_t$ , herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarını (mg/g),  $\beta$  (g/mg) kimyasal sorpsiyon için aktivasyon enerjisini ve yüzey kapsamayı genişletmek ile ilgili sabittir. Bu sabitler  $q_t$ 'nin  $\ln t$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilir (Ektepe ve ark, 2012).

Elovich eşitliği uzun süreli adsorpsiyon proseslerinde desorpsiyonun ihmal edilmesinden dolayı denge zamanından uzak olan adsorbat adsorbet etkileşimlerinin ilk kısmı ile sınırlanmaktadır (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (1.19.)$$

Eşitlik (1.18.)' de görüldüğü üzere tanımlar,

$K$  : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

$q_e$  : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$q_t$  : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$t$  : Adsorpsiyon süresini (dk)

$\log(q_e - q_t)$ ,  $t/q_t$  ve  $1/(q_e - q_t)$  değerlerinin  $t$  karşı ayrı ayrı grafiğe dökülmesiyle  $k_{1,ad}$ ,  $k_{2,ad}$  ve  $k$  değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler, grafikler üzerinden değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun olan izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

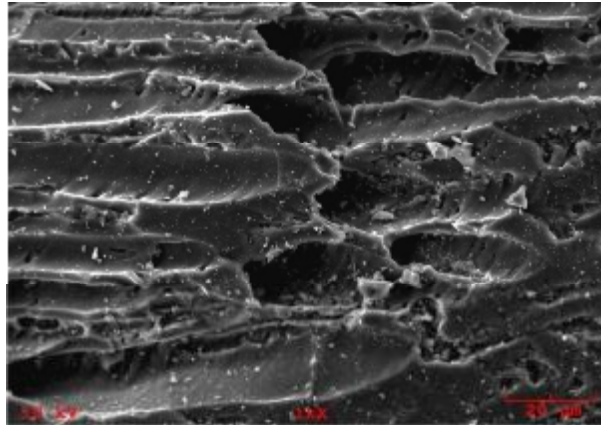
#### 1.4.5. Aktif Karbon

Birincil adsorban türleri aktif karbon, sentetik polimerik ve silika bazlı adsorbanlardır. Sentetik polimerik ve silika bazlı adsorbanlar, pahalı olduklarından dolayı atık su arıtımında nadir kullanılırlar. Aktif Karbon ise sıklıkla su ve atıksu

artımında kullanılır. Aktif karbon; badem, Hindistan cevizi ve ceviz kabuklarının yanında odun, ağaç, kemik, ve kömür gibi organik maddelerin yakılarak kömürleştirilmesinden elde edilir. Kömürleştirmede madde az oksijenli ortamda 700 °C' den az bir sıcaklığa, kıvılcık rengine kadar ısıtılır ve hidrokarbonlar giderilir ancak tam yanma olmaz. Bu sürece “piroliz” de denmektedir. Kömürleşen parçalar daha sonra 800 – 900 °C arasında buhar ve CO<sub>2</sub> gibi oksitleyici gazlardan geçirilir, bu sürece de “aktivasyon” denilmektedir. Bu gazlar parçalara gözenekli bir yapı kazandırır, bu da yüksek bir iç yüzey alanı demektir (Tchobanoglous, 2003). Aktivasyon süreci ile oldukça küçük ve tekdüze gözeneklerden oluşan bir yapı ortaya çıkmaktadır. Şekil 1.7, Şekil 1.8. ve Şekil 1.9.’ da Granüler Aktif Karbonun yüzeyinin kademeli olarak elektron mikroskobunda görüntüleri verilmiştir.

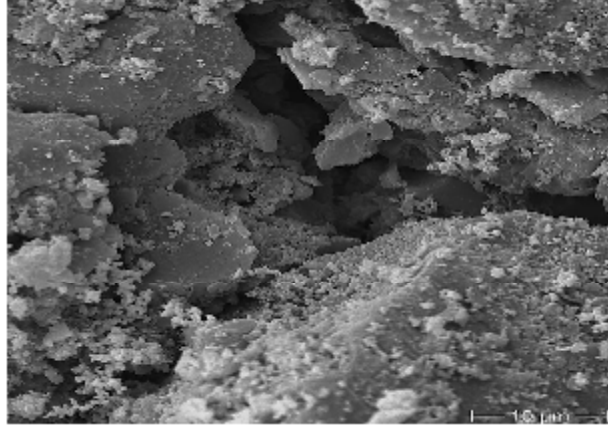


Şekil 1.5. Bir Aktif Karbon Granülünün Elektron Mikroskobunda Görünümü (500 μm) (Marshall ve Wartelle, 1999)



Şekil 1.6. Granüler Aktif Karbon Yüzeyinin Elektron Mikroskobunda Görünümü (20 μm) (Lochner, 2013)





Şekil 1.7. Granüler Aktif Karbon Yüzeyinin Elektron Mikroskopunda Görünümü (10  $\mu\text{m}$ ) (Soysal, 2014)

Çapı 10 ile 1000 angström ( $\text{Å}$ ) arasında değişen gözenek büyüklüğüne sahip 1 gram aktif karbonun yüzey alanı 1000  $\text{m}^2$  civarındadır (Sawyer, ve ark., 2013).

Gözenekler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler:

- Makro gözenekler : > 25 nm,
- Mezo gözenekler : > 1 nm ve < 25 nm,
- Mikro gözenekler : < 1 nm.

Yüzey özellikleri, kullanılan madde içeriği ve kullanılan sürece göre değişkenlik gösterir. Aktif Karbon üretimde kullanılan hammaddenin cinsi gözenek boyutu dağılımını ve rejenerasyon özelliklerini etkiler. Aktivasyondan sonra karbon, belli boyutlara ve adsorpsiyon kapasitelerine göre ayrılır.

Boyutlandırmada iki sınıf vardır:

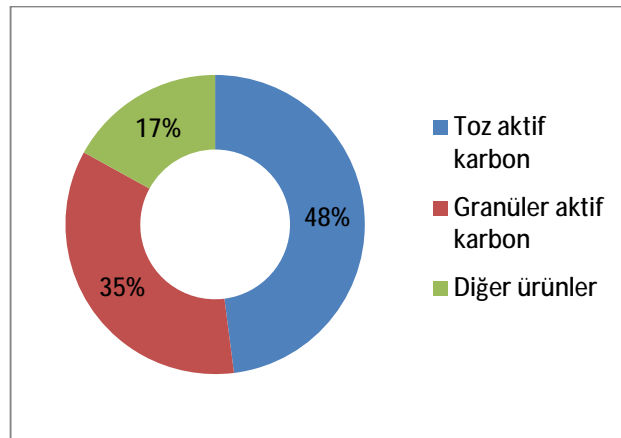
1. Genellikle 0,074 mm (200 sieve)' den küçük çapa sahip Toz Aktif Karbon (TAK) (Powdered Activated Carbon, PAC),
2. 0,1 mm (~140 sieve)'den büyük çapa sahip Granüler Aktif Karbon (GAK) (Granular Activated Carbon, GAC) (Tchobanoglous, 2003).

Çizelge 1.7.' de Granüler ve Toz aktif karbonların genel özellikleri karşılaştırılmıştır. Şekil 1.10' da 2011 yılına ait küresel aktif karbon üretiminin

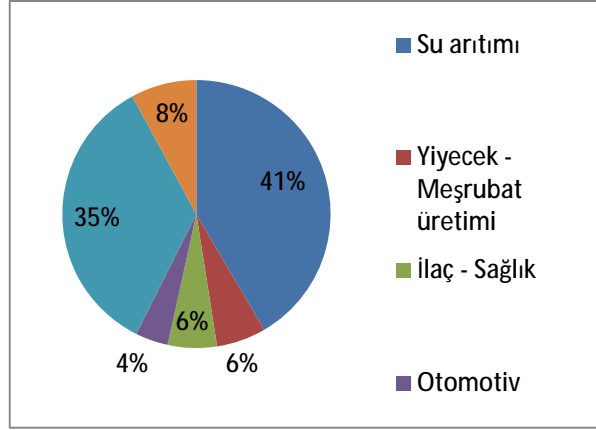
dağılımı, Şekil 1.11.' de 2012 yılına ait küresel aktif karbon kullanım alanlarının dağılımı verilmiştir.

Çizelge 1.7. Granüler ve Toz Aktif Karbonların Genel Özellikleri ve Bu Özelliklerinin Karşılaştırılması (Tchobanoglous, 2003)

Parametre	Birim	GAK	TAK
Toplam yüzey alanı	m <sup>2</sup> /g	700 - 1300	800 - 1800
Özgül ağırlığı	kg / m <sup>3</sup>	400 - 500	360 - 740
Sudaki partikül yoğunluğu	kg / L	1.0 – 1.5	1.3 – 1.4
Partikül boyut aralığı	mm ( µm )	0,1 – 2,36	(5 – 50)
Efektif boyutu	mm	0,6 – 0,9	n.a.
Uniform katsayısı	UC	≤ 1,9	n.a.
Gözenek yarıçapı	Å	16 - 30	20 - 40
Iodine numarası	mg / g	600 - 1100	800 - 1200
Abrazyon numarası	En az	75 - 85	70 - 80
Kül içeriği	%	≤ 8	≤ 6
Nem içeriği (pakette)	%	2 - 8	3 - 10



Şekil 1.8. 2011 Yılı Ürün Bazında Küresel Aktif Karbon Üretiminin Dağılımı (Marketsandmarkets, 2012 )



Şekil 1.9. 2012 Yılı Kullanılan Sektör Bazında Küresel Aktif Karbon Pazarının Dağılımı (Transparencymarketresearch, 2013)

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Çözünmüş Doğal Organik Maddelerin Granüler Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile gideriminden, ağırlıklı olarak içme suyu arıtımı projelerinde yararlanıldığı görülmektedir. GAK adsorpsiyonunun DOM ve ÇDOM gideriminde başarılı sonuçlar vermekle birlikte ozonlama sistemi ile veya koagülasyon sistemleri ile kombine edilerek kullanımlarında daha da başarılı arıtım verimleri tespit edilmiştir. Ayrıca Aktif Karbon medyası üzerindeki mevcut bakteriler, sudaki DOM ve ÇDOM' yi parçalayarak arıtım derecesini artırabilmektedir. Buna ek olarak pH, sıcaklık, molekül boyutu gibi daha pek çok çevresel etken de adsorpsiyon verimi üzerinde büyük etkiye sahiptir. Aşağıda bu çalışmalardan bazıları özet olarak sunulmuştur.

*Matilainen ve ark. (2005)*, giriş suyu 5 mg/L TOK değerine sahip içme suyu arıtma tesisinde (Rusko, Finlandiya) mevcut DOM'u; > 4000 g/mol molar kütleyle sahip Yüksek Moleküler Ağırlıklı DOM (YMA), 1000 - 4000 g/mol molar kütleyle sahip Orta Moleküler Ağırlıklı DOM (OMA) ve < 500 g/mol molar kütleyle sahip Düşük Moleküler Ağırlıklı DOM (DMA), olarak sınıflandırmışlar, bu DOM türlerinin içme suyu arıtım tesisinde akıbetini incelemişler ve Granüler Aktif Karbon (GAK) sürecinin DOM giderimine etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak; tesiste YMA'nın neredeyse tamamının giderildiğini, OMA'nın gideriminin belirgin şekilde gözlemlendiğini, ancak DMA'nın gideriminin oldukça zor olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca DMA yüksek polariteden dolayı iyi adsorplama olmamıştır. GAK filtrasyonunun en çok OMA gideriminde etkili olduğunu, 500 – 4000 g/mol aralığında ise çalışılan dört GAK kolonunda giderim verimlerinin % 27, % 30, % 36 ve % 36 olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca YMA ve OMA'nın, ClO<sub>2</sub> oksidasyonundan sonra GAK'ta giderim verimleri daha iyi olmuştur. Buna sebep olarak oksidasyonun, DOM boyutlarını büyüttüğünü dolayısıyla adsorpsiyonunu kolaylaştırdığını vurgulamışlardır. DMA'nın ise GAK çıkışında az olması gerekirken fazla olduğunu tespit etmişler ve GAK üzerindeki bakterilerin büyük molekülleri parçalayarak DMA boyutuna getirdiklerini düşünmüşlerdir. GAK'ın DOM giderme kapasitesinde; karbon yaşı ile rejenerasyonun etkili olduğunu iddia

etmişler, rejenerasyonun ise OMA gideriminde % 45, YMA gideriminde % 40 ve DMA gideriminde ise % 30 artış sağladığını tespit etmişlerdir.

*Heijman ve ark. (1998)*, içme suyu arıtma tesislerinde pestisitlerin GAK ile gideriminde DOM varlığının etkisini HKÖKT ile araştırmışlar ve konsept çözümler geliştirmişlerdir. DOM' nin suda pestisitlerden bin kat daha fazla olduğunu iddia etmişler ve DOM varlığında pestisitlerin GAK yüzeyine adsorpsiyonunun tanımlanamayacağını belirtmişlerdir. Buna sebep olarak maddelerin adsorpsiyon rekabeti, yani DOM' nin GAK kolonunda pestisitlerden daha hızlı hareket ederek aktif karbon yüzeyine tutunarak pestisitlere tutunma yeri bırakmadığını ifade etmişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda DOM' nin giderimi için, GAK filtrasyonundan önce; membran filtrasyon uygulaması, DOM' nin aktif karbon lifleri ile temas edilerek azaltılması ve ozonlanma yöntemi ile arıtımını incelemişlerdir. Özellikle ozonlama yapıldıktan sonra GAK ile Atrazine giderimi araştırılmış ve ozonlamanın Atrazine giderimi kırılma eğrisi süresini yaklaşık % 60 uzattığı bulunmuştur. Ozonlamanın DOM yapısını GAK lehine değiştirerek GAK ömrünü uzatacağını iddia etmişlerdir. Ayrıca GAK ve ultrafiltrasyon süreçlerinin birlikte kullanımı, aktif karbon liflerinin potansiyel verimliliği ve kullanımı ile GAK' tan önce ozonlama süreci gibi konseptlerden bahsetmişlerdir.

*Worch ve ark. (2005)*, GAK' ın DOM gideriminde farklı sıcaklıkların ( 5, 20, 35 °C ) etkilerini araştırdıkları çalışmalarında, Almanya' nın Dresden kentinin yakınındaki yüzeysel su kaynağından aldıkları numunede çalışmışlardır. Yüzeysel suyun ÇDOM değeri 26,7 mg/L çıkmış bunun sebebi ise numunenin; sucul yaşamın oldukça aktif olduğu kuru yaz gününde alınması neden olarak gösterilmiştir. GAK filtrelerinde DOM kırılma eğrilerine yüksek sıcaklıklarda daha geç ulaşılmıştır. DOM giderimi en çok 35 °C' de gerçekleşmiştir. Sıcaklığın artması özellikle küçük DOM moleküllerinin adsorpsiyonunu olumlu etkilemiştir. 5, 20 ve 35 °C kesikli ve kolon deneyleri yapılmıştır. Araştırılan DOM' lerin küçük moleküllere sahip olması ve genellikle aromatik ve olefinik yapılara sahip olması, bu yapıların da yapı olarak GAK' a benzemesi ve mikroporlara daha iyi girmesi sebebiyle daha iyi adsorplandığını, ayrıca artan sıcaklığın da adsorpsiyonu daha da etkili kıldığını ileri sürmüşlerdir. Adsorpsiyonun egzotermik bir süreç olmasına karşın sıcaklığın artması

ile artması ise entropik nedenler ile açıklanabilir. Düşük sıcaklıklarda moleküller bir araya gelerek büyümekte ve bu da adsorpsiyonu azaltmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıkta moleküller küçülür ve bu da adsorpsiyonu artırmaktadır. Ayrıca su moleküllerinin GAK yüzeyine tutunmasını yüksek sıcaklık, inhibe etmektedir. Ayrıca DOM adsorpsiyonunun en çok su sıcaklığındaki değişimden etkilendiğini ileri sürmüşlerdir.

*Çapar ve ark. (2001)*, Ankara' nın Çamlıdere – Kurtboğazı rezervuarından beslenen İvedik içme suyu arıtma tesisinden alınan numuneler ile yaptıkları çalışmada 2.48 mg/L NPOC (uçurulamayan organik karbon değerine) sahip suda GAK' ın ÇDOM ve THM giderimini araştırmışlardır. Sonuç olarak GAK sürecinin İvedik içme suyu arıtma tesisinde ÇDOM gideriminde çok etkili olduğunu vurgulamışlardır. BYTS' nin de süreçte önemli olduğunu belirtmişler, en kısa BYTS' de kullanılan aktif karbon oranının % 80, en uzun BYTS' de ise % 60 olduğunu belirtmişlerdir. % 50 kullanıma anında BYTS' nin üç katına çıkarılması (0,40 dakikadan 1,24 dakikaya), arıtılan su yatak hacmini % 90 arttırdığını tespit etmişlerdir. Kırılma eğrisi anında kolon kapasiteleri, izoterm kapasitelerinin % 43 – 62' i, yarı kırılma eğrisi anında ise % 8 – 17' si olduğunu hesaplamışlardır.

*Velten (2011)*, farklı fiziksel özelliklere sahip iki GAK ile membran filtrelerin porlarında tıkanmaya yol açan yüksek moleküler ağırlıklı biyopolimerler ve humik asitleri de içeren DOM' ların adsorpsiyonunu çalışmışlardır. İki GAK' ta giderim yönden belirgin fark olmadığını söylemişlerdir. Deneyler sonucunda adsorplanma özelliğinin azalan DOM boyutu ile arttığını, küçük boyutlu DOM' ların GAK' ta porlara daha kolay ulaştığını bulmuşlardır. Yüksek DOM giderimi için yüzey alanı büyük ve 1-50 nm genişliğinde porlara sahip GAK seçilmesi gerektiğini ileri sürerek, biyopolimerlerin GAK' ta giderimi olmadığını, humiklerin ise giderildiğini, ancak kısa sürede adsorplanma kapasitelerinin azaldığını tespit etmiştir. Dolayısıyla GAK arıtımı membran filtreleri tıkayan bu maddelerin giderimi için uygun değildir. Diğer yandan DOM türlerinin adsorplanabilme kapasitelerinin humik maddelerde en az, yapı taşlarında orta derecede ve düşük moleküler ağırlıklı maddeler (DMA)' de ise en yüksek olduğunu tespit etmişler, GAK teknolojisinin, yüksek derecede DMA

içeren DYÜ yapıcı organiklerin gideriminde daha etkili olduğunu ortaya koymuşlardır.

*Al-Naseri ve ark. (2008)*, Irak' ın Bağdat kentinde bulunan Dicle nehrinde TOK seviyesini 2,2 mg/L bulmuşlar, bu miktarın yedi ay boyunca (Mart – Eylül), DYÜ oluşturma potansiyelinin EPA' nın izin verdiği 80 µg/L seviyesinden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Dolayısıyla bu maddelerin GAK, zenginleştirilmiş koagülasyon (ZK) ve bunların kombinasyonu ile HKÖKT kullanarak giderimini araştırmışlardır. GAK' ta DOM giderim oranı UV<sub>254</sub>' te incelendiğinde % 99 giderim elde etmişlerdir. ZK' da ise alüm ve demir üç klorür kullanılarak deneyler yapılmış, 4 mg/L alüm dozunda giderim verimini % 18, 8 mg/L demir üç klorür dozunda ise % 23 giderim sağlamışlardır. ZK giriş suyunun pH' ını 7.9' dan 6.5' e düşürdüklerinde giderim verimlerinin sırasıyla % 22 ve % 24' e çıktığını tespit etmişlerdir. HKÖKT deneylerinde ise GAK partikül boyutu, BYTS, yüzey yükü ve ham su pH' ının adsorpsiyona etkilerini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak küçük partikül boyutu, yüksek BYTS ve düşük yüzey yükünde GAK adsorpsiyonu ile DOM' nin daha etkin bir şekilde giderildiğini belirlemişlerdir. En uygun büyük yatak boyutlandırma parametreleri olarak 1,1 mm partikül boyutu, 20 dakika BYTS ve 7,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h yüzey yükü bulmuşlardır. Sadece pH 6.5' a düşürüldüğünde GAK arıtım kapasitesi % 12 artarken, pH 7.9' dan 6.5' a düşürülüp ZK' ya tabi tutulduktan sonra GAK arıtım kapasitesi % 59 artmıştır. 1,75 – 2,2 mg/L TOK içeren ham suya ZK uygulandığında DOM değerinin kabul edilebilir düzeye inebileceğini iddia etmişlerdir. DOM gideriminde GAK teknolojisinin gelecekte uygun maliyetli bir seçenek olacağını belirtmişlerdir.

*Qi ve ark. (2008)*, GAK ile DOM giderimi hesaplamalarında kullanılan Summers and Roberts (SR) eşitliğini geliştirmişlerdir. Bu eşitlikte adsorbent dozunu ihmal ederek giriş konsantrasyonunun DOM adsorpsiyonuna etkisini ön plana çıkarıp açıklamışlardır. İstenen düzeyde arıtım için gerekli adsorbent hesabını basit eşitlikler türeterek yapmışlardır. Geliştirdikleri izoterm modelinin, karmaşık bileşenlere sahip DOM' lara uyarlanabileceğini, orijinal SR izoterm eşitliği ile kıyaslandığında yeni eşitliğin aktif karbon adsorpsiyon izotermi hesaplanmasında daha kullanışlı olacağını iddia etmişlerdir. Sınırlayıcı adsorpsiyon kapasitesini adsorbent por hacmi ve boyutu

ile tanımlamışlardır. Adsorbe edilen fazın özkütlesi ile sınırlayıcı adsorpsiyon por hacmi arasındaki bağlantının DOM molekül çapını tahmin etmede kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

*Karanfil ve ark. (2005)*, ABD’ de Güney Karolina’ da bulunan Charleston ve Spartanburg içme suyu arıtma tesislerinden aldıkları ayrı numunelerde 20 mg/L ÇDOM tayin ederek, ham suyu tesis girişinden almışlar, çıkış suyunu da Koagülasyon / Flokülasyon / Sedimentasyon (K/F/S) sürecinden sonra almışlardır. Charleston tesisi ham suyunda, Spartanburg’ a göre daha büyük ÇDOM bileşenleri, daha yüksek aromatik bileşik değeri ve daha çok hidrofobik özellik tespit etmişlerdir. K/F/S çıkışında Charleston’ da ÇDOM giderim değerini % 68, Spartanburg’ da ise % 37 bulmuşlardır. K/F/S sürecinde, YMA organikler öncelikli giderilmiş ve aynı ÇDOM konsantrasyonunda çıkış suyunda DMA organikler ham suya göre daha fazla tespit edilmiştir. Daha çok OMA organiklerinin giderildiği tespit edilmiştir. Ayrıca, ÇDOM giderimini ham ve yüksek sıcaklıkta amonyak veya bu sürece ek olarak demir teması sonucu oluşturulan modifiyeli GAK ile adsorpsiyonunu karşılaştırmışlar, modifiyeli GAK’ ın, ham GAK’ a göre daha iyi arıtım gerçekleştirdiğini bildirmişlerdir. Nedeni olarak GAK yüzeyindeki demir türleri ve amonyak işlemi esnasında büyüyen karbon gözeneklerini göstermişlerdir. Aktif karbon lifleri (AKL) ile karbon gözenek yapısının ÇDOM giderimine etkisini araştırmışlar, % 96’ sı 1 nm’ den küçük pora sahip ilk AKL’ de giderim neredeyse hiç gerçekleşmemişken, % 33 oranında 1 – 3 nm arası gözeneğe sahip ikinci AKL’ de ise ÇDOM’ lerin öncelikle giderildiğini vurgulamışlardır. Ayrıca her molekül ağırlığındaki ÇDOM bileşenlerinin gideriminde, ham ve modifiyeli GAK’ larda giderimin AKL’ ye göre daha başarılı olduğunu ifade etmişlerdir.

*Summers ve ark. (2013)*, kolon deneyleri ile laboratuarda yaptıkları çalışmalarda, 2-metilizoborneol (MIB) bileşiğinin ortamda ÇDOM de varken, GAK adsorpsiyonunun kırılma eğrisi davranışlarını ve pilot tesis boyutlarının verilerini tahmin eden modeller geliştirmişlerdir. MIB kütle konsantrasyonunu 50 – 200 ng/L, ÇDOM değeri 1,9 mg/L olarak hesaplanmıştır. Yaptıkları HKÖKT deneylerinin sonucunda, GAK giriş suyunda DOM miktarı arttıkça, GAK’ ın MIB adsorplama kapasitesinin azaldığını vurgulamışlardır.



*Vigneswaran ve ark. (2014)*, GAK filtrelerinin, 1,64 mg/L ÇDOM' ye sahip % 70' i hidrofilik madde ve humik asit içeren deniz suyundaki organikleri giderme kapasitesini araştırmışlardır. Bu çalışmada GAK sürecini, flokülasyon öncesi deniz suyundaki organikleri ve askıda katıları gideren bir süreç olarak tanımlamışlardır. GAK filtrasyonu, membran arıtımı esnasında biyo tıkanmaya yol açan Düşük moleküler ağırlıklı organiklerin % 70' ini, ÇDOM' nin ise % 63' ünü gidermiştir. Denz suyundaki hidrofobik organik maddeyi %83 gidermiştir. Ayrıca dozajlanması gerekli flokülant dozunu da azalttığını ifade etmişlerdir. Dalgıç membran koagülasyon hibrit sistemi (DMKHS) öncelikle GAK uygulandığında, flokülant dozu 1 mg/L azaltılarak aynı giderim seviyesine ulaşılmıştır. Teknik ve maliyet analizlerinin sonucunda GAK ve düşük dozda flokülant dozunun deniz suyu ön arıtımında teknik ve ekonomik olarak üstün bir çözüm olduğunu iddia etmişlerdir. Başka bir membran tıkaçıcı olan biyopolimerlerin giderimiye %20 olup çok başarılı olmamıştır. Kalıntı biyopolimerler ve humiklerin GAK' tan uzaklaştırılması için flokülasyon yöntemini kullanmışlardır. Sonuç olarak GAK filtresi ve DMKHS kombinasyonunun, deniz suyu ön arıtımı için etkili ve ekonomik bir çözüm olduğunu belirtmişlerdir.

*Li ve ark. (2002)*, ÇDOM değeri ortalama 2,16 mg/L olan nehir suyu ile yaptıkları çalışmada,  $Ca^{2+}$  iyonunun ve pH değerinin yanında ÇDOM kaynağı ve türünün adsorpsiyon üzerine etkisini araştırmışlardır. Artan  $Ca^{2+}$  miktarının, suya sonradan eklenmiş ticari humik asitin adsorpsiyonunu arttırdığını tespit ederken, doğal rengi veren ÇDOM giderimini ise çok daha az etkilediğini, ön koagülasyondan gelen kalıntı ÇDOM giderimini ise etkilemediğini belirlemişlerdir. DOM-GAK ilişkisi, DOM- $Ca^{2+}$  ilişkisine baskın çıkmıştır. Ön koagülasyondan sonra su pH' ının kalıntı ÇDOM adsorpsiyonunu oldukça etkilediğini gözlemlemişlerdir. Su pH' ı azaldıkça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Sebep olarak pH' ın, GAK' nin yüzey özelliklerini değiştirdiğini düşünmüşlerdir. 30 – 100 Å arası GAK gözenek hacimlerinin de en etkili adsorpsiyonu verdiğini iddia etmişlerdir.

*Lu ve Su (2007)*, önceden termal olarak arıtılmış, çok tabakalı karbon nanotüpleri ile (KNT) suluçözeltide DOM giderimini araştırmışlardır. Termal arıtım sonucu KNT' lerin daha çok DOM adsorpladığını bulmuşlardır. Ayrıca giriş DOM

konsantrasyonunun artması ile iyonik şiddetin de arttığını ancak pH' ın yükselmesinin adsorpsiyonu azalttığını bulmuşlardır. GAK ile KNT arasında da karşılaştırma yapmışlar ve termal olarak arıtılan KNT' nin daha iyi arıtım yaptığını vurgulamışlardır. Buna karşılık KNT' den kaynaklı zehirli maddelerin giderilmesi gerektiğini de ifade etmişlerdir.

*Karanfil ve ark. (2010)*, Karbon Nano Tüpleri (KNT) türleri, Aktif Karbon Lifleri (AKL) ve GAK adsorbantlarını karşılaştırarak, DOM varlığında Sentetik Organik Kontaminantlar (SOK)' ın bu adsorbantlara adsorpsiyonuna etkisini araştırmışlardır. DOM etkisi, büyük gözeneklere sahip adsorbantlarda etkili değilken küçük gözenekli adsorbantlara etki göstermiştir. Doğal sulara uygulandığında ise KNT' lerin aktif karbon gibi kullanılabileceğini bulmuşlardır. Bunun yanında mühendislik sistemlerinde ise GAK ve AKL sistemlerinin ön planda olduğunu ifade etmişlerdir. DOM etkisi, SOK' nin moleküler yapısına bağlı olup DOM rekabeti hidrofilik SOK' de, hidrofobik SOK' ye göre daha çok olmuştur. DOM' nin artan etkisinin KNT' nin hidrofobik yapısına bağlı olduğunu tespit etmişlerdir.

*Dosoretz ve ark. (2007)*, ÇDOM değeri 11,1 mg/L civarında olan evsel atıksuların membran biyoreaktör (MBR), GAK adsorpsiyonu ve ters ozmoz (TO) sıralı sistemindeki arıtımını incelemişlerdir. ÇDOM adsorpsiyonunun hidrofobik, transfilik ve hidrofilik fraksiyonlara etkisi ve (TO) tıkaçıcı organik kirleticiler üzerine etkisi araştırılmıştır. Kesikli çalışmalarda görece çok önemli giderim elde edilememiş, sürekli çalışmalarda ise 0,9 – 1,2 m/h hacimlerde çalışılarak, adsorplanamayan türlerin yaklaşık % 24 ( $\pm$  6), biyolojik olarak parçalanabilen türlerin ise yaklaşık % 49 ( $\pm$  12) oranında iken kırılma eğrilerine ulaşılmıştır. Ancak adsorplanabilen türler neredeyse aynı kalmıştır (yaklaşık % 30). Hidrofobik kısım % 63-66 oranında giderilmiş, MBR çıkış suyunu arıtmak için yapılan pilot boyutta GAK ön arıtımı sonucunda, MBR çıkış kalitesini iyileştiren % 80-90' lık bir ÇDOM giderimi olmuştur. Adsorplanmayan, kalıntı ÇDOM moleküllerinin ise daha çok polisakarit ve proteinlere bağlı DMA humiklerden oluşan hidrofilik moleküller oldukları tespit edilmiştir. Sonuç olarak GAK ile giderilen ÇDOM' nin organik tıkanmaya yol açabilen tür olduğu ve GAK ile ön arıtımı yapılabildiğini belirtmişlerdir.

*Garcia (2011)*, çoğunluğu fulvik asitten oluşan ve 2 mg/L'den fazla ÇDOM içeren doğal sularda yaptığı çalışmada, koagülant olarak alüm kullanan zenginleştirilmiş koagülasyon ile kitin ve GAK adsorpsiyon yöntemlerini kullanarak ÇDOM giderim verimlerini araştırmıştır. Konvansiyonel koagülasyonun ÇDOM moleküllerini gidermede yetersiz kaldığını, zenginleştirilmiş koagülasyon ve GAK adsorpsiyonunun ise ÇDOM gideriminde başarılı olduğunu (yaklaşık % 80 ÇDOM giderimi) ve kitinin de deneyler sonucunda ÇDOM gideriminde koagülant ve/veya flokülant olarak alüm yerine kullanılabilme potansiyeli olduğunu ortaya koymuştur.

*Gibert ve ark. (2013)*, Barselona' daki bir içme suyu arıtma tesisinde mevcut 3-3,5 mg/L arası ÇDOM içeren suya iki farklı GAK ile DMA ve OMA ÇDOM giderimini araştırmışlardır. GAK' lardan birinde giderim verimi zamanla % 65' ten % 40' a düşmüş, diğerinde ise % 20' ye düşmüştür. OMA humik maddeler ile DMA giderimi aynı olmasına karşın en çok giderim humik maddelerde olmuştur. Buna sebep olarak maddelerin en çok süpermikrogözeneklere (0,7 – 2 nm) adsorbe olmuş olmasını göstermişlerdir. Bunun yanında zamanla ÇDOM gideriminde birincil etkenin biyoparçalanma olduğunu bulgulamışlardır. Sonuç olarak ÇDOM analizinin, içme suyu arıtma tesislerinde hangi ÇDOM moleküllerinin GAK ile öncelikli olarak giderildiğini anlama açısından önemini belirtmişlerdir. İçme suyundan ÇDOM gideriminde GAK adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde kullanıldığını ifade etmişlerdir.

*Foo ve ark. (2013)*, Malezya' da demirhindi ağacının tohumundan elde edilen GAK ile çöp sızıntı sularında KOİ ve renk giderimini araştırdıkları çalışmalarında, adsorbant miktarı ve temas süresinin artması ile adsorpsiyonun da arttığını; 30 mg/L adsorbant miktarı pH: 6' da renk gideriminin % 91,23 ve KOİ gideriminin % 79,93 olduğunu tespit etmişlerdir. Bu adsorpsiyona uygun modelin ise tek tabakalı adsorpsiyon mekanizmasını tanımlayan Langmuir modeli olduğunu ve GAK' ın KOİ seviyesini World Health Organization (WHO) tarafından belirlenen 500 mg/L' ye indirmek için yeterli olduğunu vurgulamışlardır.

*Babi ve ark. (2006)*, Atina şehri içme suyunda (1-5 mg/L aralığında ve ortalama 2.0 mg/L ÇDOM' a sahip) THM, HAA ve ÇDOM' nin GAK adsorpsiyonuyla giderimini araştırmışlardır. 638 günlük işletme periyodundan sonra,

ÇDOM' nin toplam THM ve HAA' dan daha yüksek doygunluk kapasitesi olduğunu, ayrıca GAK adsorpsiyonuyla giderildiklerini bulmuşlar, küçük moleküllerin ise biyoparçalanma yoluyla giderildiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca GAK' nin direk gelen su yerine filtreden çıkan suya uygulandığında çok daha etkili olduğunu ifade etmişlerdir. Sebep olarak filtreden çıkan suda daha küçük boyutta karbon molekülleri ve yükleme yükü olduğunu söylemişlerdir. Filtre çıkış suyu adsorpsiyonu sırasında THM ve HAA' nın desorpsiyon olduklarını da ifade etmişlerdir. Oluşan desorpsiyonun sebebi olarak da meydana gelen kütle dengesini göstermişlerdir.

*Kristina ve ark. (2011)*, 5000 hanelik bir yerleşim bölgesine (Avustralya) içme suyu temin eden bir su arıtma tesisinin giriş ve çıkış sularını inceledikleri çalışmalarında, DYÜ oluşumunu en aza indirmek için bu oluşuma sebep olan ÇDOM gideriminde kullanılan zenginleştirilmiş koagülasyona Toz Aktif Karbon (TAK) uygulamasının etkinliğini araştırmışlardır. TAK sürece eklendiğinde ÇDOM gideriminin % 70 oranında arttığını ve DYÜ' lerin % 80-95 oranında giderilebildiğini, bu durumun içme suyu dağıtım şebekelerine de olumlu etkisi olduğunu bulmuşlardır. TAK adsorpsiyonunun DOM türü, yüzey suyu kalitesi ve TAK dozuna bağlı olduğunu söylemişlerdir. Buna karşın TAK işleminin tehlikeli DYÜ oluşturma potansiyeline sahip bromür iyonunu gidermediğini, bundan dolayı yüksek bromür seviyesi olan yüzey sularına uygulanacak TAK eklemesinin araştırılması gerektiğini de vurgulamışlardır.

*Luukkonen ve ark. (2014)*, 9-20 mg/L arası TOK içeren Oulu nehrinden (Finlandiya) aldıkları numunelerde, bu nehrinden alınan suyun buhar kazanı proses suyu olarak kullanımı sırasında organik maddelerin neden olduğu çeşitli sorunların gideriminde aktif karbon adsorpsiyonunu değerlendirmişlerdir. Bunun için, desalinasyon tesisindeki buhar kazanına kuru hacmi 3,75 L olan çeşitli boyutlarda dört adet aktif karbon ilave ederek debisi 25 L/h sıcaklığı 20 °C olan akım verilmek suretiyle aktif karbon uygulamışlardır. 30 günlük sürenin sonucunda her kolonun TOK' un % 42-45' ini, ÇDOM' nin ise yaklaşık % 58-68' ini giderdiğini ifade etmişlerdir. En iyi giderilen maddeler DMA nötral bileşikler, humik maddelerin parçalanma ürünleri ve hidrofobik bileşikler olmuş, biyopolimerlerin gideriminin etkili olmadığını ifade etmişlerdir. Hindistan cevizi kabuğundan yapılan AK,

kömürden yapılan AK' a göre  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  ve  $Na^{+}$  yı daha iyi gidermiştir. AK sürecinden sonra karışık yatak iyon değiştirici süreci ile safsızlıkların da giderilebileceğini ifade etmişlerdir.

*Kim ve Kang (2007)*, Güney Kore' de bulunan Buyeo içme suyu arıtma tesisinde DYÜ ve ÇDOM giderim veriminde hızlı kum filtreleri ve GAK sistemlerini karşılaştırmışlardır. Tesis kaynak suyunun TOK değerini ortalama 2,7 mg/L, ÇDOM değerinin ortalama 2,5 mg/L olduğunu belirlemişlerdir. Bu tesiste, ön klorlama, yüksek amonyak ve ÇDOM değerleri sebebiyle yüksek derecede DYÜ oluşumu tespit etmişlerdir. Neticede, tespit edilen bu maddelerin gideriminde tahmin edileceği üzere GAK sistemi hızlı kum filtrelerinden daha iyi sonuç vermiştir. THM kırılma eğrisi 3 ay sonra ortaya çıkmıştır, sonra da giderim verimi minimum olmuştur (< %10). HAA<sub>5</sub>' in adsorpsiyonu THM' den daha yüksek iken 3,5 aydan sonra hızla düşmüştür. HAA<sub>5</sub>' teki giderim verimi Nisan – Ekim arası 6 aylık ılık dönemde % 99 iken, Ocak – Mart arası soğuk dönemde % 34' e düşmüştür. Buna sebep olarak mikrobiyolojik aktivitenin fiziksel adsorpsiyon ve sıcaklık ile artması gösterilmektedir. HAA<sub>5</sub> adsorpsiyonu ağırlıklı olarak fiziksel bir adsorpsiyondur, ancak biyolojik parçalanma da gözlenmiştir. Biyolojik parçalanmada su sıcaklığı etkili olmuştur. Ayrıca mangan gideriminde hızlı kum filtrelerinin, GAK sistemlerine göre daha iyi sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Aktif Karbon

Bu çalışmada Filtrasorb 300 (Chemviron Calgon Carbon Co., İngiltere) marka, bitümlü kömür kökenli GAK kullanılmıştır. Laboratuvara getirilen karbon, 8 kez soğuk distile su ile, 10 kez kaynar distile su ile yıkanıp süzülerek safsızlıkların giderilmesi sağlanmıştır. Yıkama işlemi sonrası GAK 105 °C' de etüvde kurutulmuş, sonra da elek analizine kadar desikatörde saklanmıştır. Elek analizi ile GAK boyutunun ve ağırlığının dağılımı tespit edilmiştir. Çizelge 3.1.'de dağılım gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Granüler Aktif Karbonun Boyut ve Ağırlık Analiz Sonuçları

Boyut (mm)	Ağırlık (g)	Ağırlıkça (%)
> 2 mm	77,1	16
1,5 – 2 mm	110,9	23
0,8 – 1,5 mm	267,3	56
0,5 – 0,8 mm	22	5
0,3 – 0,5 mm	0,1	İhmal edildi
Tavadaki miktar	0,2	İhmal edildi
TOPLAM	476, 4	100

Deneyisel çalışmada kullanılan GAK' ın ürün formunda belirtilen özellikleri ise Çizelge 3.2.' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan GAK' ın Özellikleri

Parametre	Birim	Filtrisorb 300
Toplam yüzey alanı	m <sup>2</sup> /g	900 - 1000
Özgül ağırlığı	kg / m <sup>3</sup>	560
Efektif boyut	mm	0.8 – 1.0
Uniform katsayısı	UC	2.1 (en fazla)
Por hacmi	cc / g	0.75 – 0.85
İyodine numarası	mg / g	900 (en az)
Abrazyon numarası	-	78 (en az)
Nem içeriği	%	%2 (en fazla)

### 3.1.2. Su Numunesi

Çalışmada kullanılan su numunesi, Adana iline içme suyu temin edilen Çatalan İçme Suyu Arıtma Tesisi' nin giriş ve çıkış yapılarından, Eylül 2014 - Mayıs 2015 ayları arasında alınmıştır. Çıkış yapısından alınan numuneler sadece içme suyu kalitesinin belirlenmesinde kullanılmış olup, giriş yapısından alınan ham su numunesinde ÇDOM miktarı ortalama 2 mg/L olarak tespit edilmiş ve GAK adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. İlerleyen yıllarda ÇDOM değerinin artma ihtimali dikkate alınarak, ham su Potasyum Hidrojen Ftalat (PHF) kullanılarak organik madde açısından zenginleştirilerek, deneysel çalışmada ikinci bir numune olarak kullanılmıştır. PHF ile zenginleşen su numunesinde ÇDOM değeri ortalama 4,5 mg/L olarak belirlenmiştir. Organik açıdan zenginleştirilen ham su numunesi de kesikli ve sürekli GAK adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Sular; 17 L'lik iki adet plastik bidon ile alınmış olup, numune alındıktan sonra mikroorganizma faaliyetini minimize etmek için inkübatörde +3 °C' de muhafaza edilmiştir. Deneysel çalışma boyunca incelenen ve kullanılan su numunesine ait ortalama özellikler Çizelge 3.3.' te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Su Numunesi Analiz Sonuçları (Ham Su)

Parametre	Birim	Arıtma		Standartlar	
		Giriş Suyu	Çıkış Suyu	(T.C. Sağlık Bakanlığı)	Zenginleştirilmiş Ham Su
pH	-	8,02	7,76	6,5-9,5	7,76
Toplam Sertlik	FS	20,6	20,5	-	20,5
İletkenlik	µS/cm	419	420	2500	420
Çözünmüş Oksijen	mg/L	6,57	-	-	-
Renk	Pt-Co	<5	<5		<5
Kalsiyum	mg/L	-	50	-	50
Magnezyum	mg/L	-	19,5	-	19,5
Klorür	mg/L	21,3	24,8	250	24,8
Nitrat	mg/L	3,07	3,52	50	3,52
Sülfat	mg/L	< 10	< 10	250	< 40
ÇDOM	mg/L	2,13	2,02	-	4,60
Alkalinite	mg CaCO <sub>3</sub> /L	173	-	-	173
Demir	mg/L	0,054	< 0,02	0,2	0,054
Alüminyum	mg/L	< 0,02	< 0,02	0,2	< 0,02
Siyanür	mg/L	< 0,01	< 0,01	0,05	< 0,01
Nikel	mg/L	0,002	0,002	0,020	0,002
Arsenik	mg/L	< 0,001	< 0,001	0,010	< 0,001
Kurşun	mg/L	< 0,001	< 0,001	0,025	< 0,001
Kadmiyum	mg/L	< 0,001	< 0,001	0,005	< 0,001



### 3.1.3. Adsorpsiyon Kolonu

Çalışmalarda GAK adsorpsiyon kolonu olarak 1 cm çapında, 50 mL hacminde cam büretler kullanılmıştır. Dolgu malzemesi olarak 0,2 mm partikül çapına sahip GAK kullanılmıştır. Kolon yaklaşık 50 cm uzunluğunda üstten beslemeli olarak debisi peristaltik pompa ile 5 mL/dakika olacak şekilde işletilmiştir.

### 3.2. Metot

#### 3.2.1. Analizler

DeneySEL çalışma boyunca kullanılan su numunelerinde; pH – Eİ – ÇO ve sıcaklık parametreleri WTW Ph/Cond 340i model cihaz ile tespit edilmiştir. ÇDOM ölçümleri SCALAR TOC/TN analyzer Cihazı (Şekil 3.1.) kullanılarak yapılmıştır. Su kalitesini belirleyen anyon ve katyonların ( $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{-2}$ , ağır metaller) bir kısmı standart metotlar kullanılarak (Standard Methods, 2005), bir kısmı da Perkin Elmer ICP-OES cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Çalışma sırasında tüm filtrasyon işlemlerinde, 0,45 µm Sartorius – Stedim şırıngalı membran filtre (Şekil 3.2.) kullanılmıştır. Tüm analizler 3 kez tekrar edilerek ortalama değerler kullanılmıştır.



Şekil 3.1. SCALAR TOC / TN Analyzer



Şekil 3.2. Sartorius – Stedim Marka Şırıngalı Membran Filtre

### 3.2.2. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları

GAK ile yapılan kesikli adsorpsiyon çalışmalarında temas süresinin, sıcaklığın, pH'ın ve aktif karbon miktarının adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. GAK partikül boyutu 0,2 mm olarak seçilmiştir. 250 mL'lik erlenlerde 200 mL su numunesi eklenerek 300 rpm çalkalama hızında, farklı GAK miktarlarında (sırasıyla 0,025 g/L, 0,05 g/L, 0,1 g/L, 0,2 g/L, 0,4 g/L, 0,6 g/L, 0,8 g/L) ve belirli temas sürelerinde kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalkalama işlemi IVYMEN marka inkübatörlü çalkalayıcıda yapılmıştır (Şekil 3.3.). Kesikli adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen datalar kullanılarak, GAK adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu incelenmiş ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, her sette şahit numune de çalışılmış olup, şahit numunelerin tamamında ÇDOM değerleri ölçme limitinin (0,1 mg/L) altında kalmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri çalışma programı Çizelge 3.4.' te verilmiştir.



(a)



(b)

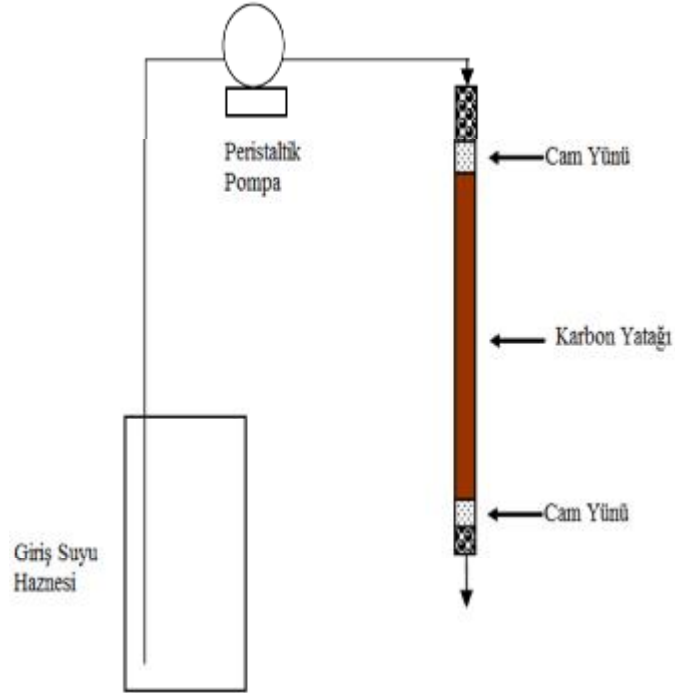
Şekil 3.3. IVYMEN Marka İnkübatörlü Çalkalayıcı (a) Genel Görünüm  
(b) İç Görünüm

Çizelge 3.4. Kesikli Adsorpsiyon DeneYleri Çalışma Programı

Set No.	GAK Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	pH	Süre (Dakika)	Çalkalama Hızı (rpm)	Numune Hacmi (mL)
1. Set	0,025-0,05-0,1-0,2-0,4-0,6-0,8	5	7	180	300	100
2. Set	0,025-0,05-0,1-0,2-0,4-0,6-0,8	15	7	180	300	100
3. Set	0,025-0,05-0,1-0,2-0,4-0,6-0,8	20	7	180	300	100
4. Set	0,025-0,05-0,1-0,2-0,4-0,6-0,8	25	7	180	300	100
5. Set	0,025-0,05-0,1-0,2-0,4-0,6-0,8	35	7	180	300	100
6. Set	1	20	7,5-8	0-5-10-20-30-40-50-60-80-100-120-140-160-180-200-220-240-260-280-300	300	100
7. Set	1	20	4-5-6-7-8-9		300	100

### 3.2.3. Sabit Yataklı Sürekli Akışlı Kolonda Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon kolonu olarak yaklaşık 50 cm uzunluğunda, iç çapı 1 cm olan cam büretler kullanılmış olup (Şekil. 3.4.), dolgu malzemesi olarak içleri 0,2 mm partikül çapına sahip GAK ile doldurulmuştur. Dolgu malzemesinin üst ve alt kısımları, adsorbent kaçaklarını önlemek için cam yünü ile desteklenmiştir. Yapılan ön çalışmalarda cam yününün ÇDOM miktarını azaltmadığı tespit edilmiştir. Kolon sürekli ve üstten beslemeli olup, debisi peristaltik pompa ile 5 mL/dak olarak ayarlanmıştır. Adsorpsiyon kolonlarında giriş suyu olarak ham su (ÇDOM: 2,13 mg/L) ve PHF ile zenginleştirilmiş su (ÇDOM: 4,60 mg/L) kullanılmıştır. Her iki giriş suyu numunesi için farklı adsorbent miktarları ve buna bağlı yatak derinlikleri çalışılmış olup, uygulanan değerler Çizelge 3.5.' te verilmiştir. Kolon çıkışındaki ÇDOM konsantrasyonları düzenli aralıklar ile analiz edilmiş olup, çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonunun % 10' una ulaştığı an kırılma noktası, % 90' ına ulaştığı an doyma noktası olarak belirlenip, bu konsantrasyonlara ulaşılması için geçen süre (dk) ve kolona basılan su hacmi (L) tespit edilmiştir. Sabit yataklı ve sürekli akışlı adsorpsiyon kolonu çalışmalarında her bir farklı konsantrasyon için, Çizelge 3.5.' de görüldüğü gibi 3 ayrı yatak derinliği ve adsorbant miktarı üzerinden çalışılmıştır.



Şekil 3.4. Sabit Yataklı-Sürekli Akışlı Adsorpsiyon Kolonu Şematik Gösterimi

Çizelge 3.5. Sabit Yataklı-Sürekli Akışlı Adsorpsiyon Kolonu İşletme Parametreleri

Giriş Debisi (mL/dak)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Yatak Derinliği (cm)	GAK Miktarı (g)
5	2,13	1,14	0,5
		2,27	1
		3,41	1,5
	4,60	1,14	0,5
		2,27	1
		3,41	1,5

Farklı miktar ve yüksekliklerde GAK dolgusu içeren kolonların tasarım boyutlandırması ile ilgili bulgular aşağıdaki eşitliklerde yerine konulup alan, hacim, hidrolik yük gibi parametreler hesaplanmış olup, elde edilen değerler Çizelge 3.6.' da verilmiştir. Şekil 3.5.' te laboratuvar ölçeğinde sürekli akışlı sabit yataklı GAK adsorpsiyon kolonunun fotoğrafı verilmiştir.

$$V = D\pi r^2 \quad (3.1.)$$

Eşitlik (1.1.)' de görüldüğü üzere tanımlar,

- V : Yatak Hacmi (cm<sup>3</sup>)  
D : Yatak Yüksekliği (cm)  
r : Kolon İç Yarıçapı (0,5 cm)

$$\text{BYTS} = \frac{V}{Q} \quad (3.2.)$$

Eşitlik (1.2.)' de görüldüğü üzere tanımlar,

- BYTS : Boş Yatak Temas Süresi (dak)  
V : Yatak Hacmi (cm<sup>3</sup>)  
Q : Kolon Giriş Debisi (mL/dak)

Çizelge 3.6. Boyutlandırma Parametreleri

Q (mL/dak)	V (cm/dak)	D (cm)	BYTS (dak)	V (cm <sup>3</sup> )
		1,14	0,179	0,895
5	42	2,27	0,356	1,782
		3,41	0,535	2,677



Şekil 3.5. Laboratuvar Ölçeğinde Sabit Yataklı Sürekli Akışlı GAK Adsorpsiyon Kolonu

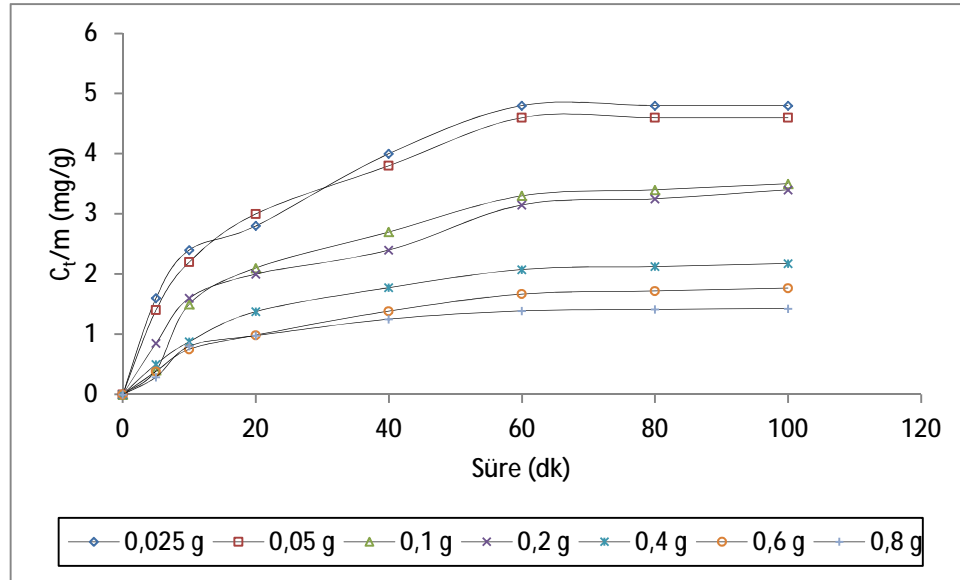
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Bulgular

#### 4.1.1. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları

##### 4.1.1.1. Denge Süresi

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları sırasında yapılan deneylerde, GAK ile ÇDOM adsorpsiyonunda dengeye ulaşma süresi 60 dk olarak tespit edilmiştir. Hem farklı GAK konsantrasyonları için elde edilen adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişimi, hem de GAK ile ÇDOM adsorpsiyonunda denge süreleri Şekil 4.1.' de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere GAK miktarının artması ile birim (GAK) miktarı başına düşen ortamda kalan adsorbat (ÇDOM) miktarı ( $C_t/m$ ) azalmaktadır.



Şekil 4.1. ÇDOM' nin Farklı GAK Konsantrasyonları İçin Elde Edilmiş Adsorpsiyon Değerlerinin Zamana Karşı Değişimi ve Denge Süresi



Şekil 4.1.' de görüldüğü gibi denge süresi boyunca GAK miktarındaki artmaya bağlı olarak ortamda kalan adsorbat miktarı azalmıştır.

Yapılan çalışmalar göstermektedir ki adsorpsiyonda denge süresi kullanılan GAK' ın miktar ve özelliğine, ÇDOM miktarı ve özelliklerine ve ayrıca işletme şartlarına (pH, sıcaklık gibi) bağlı olarak değişmektedir. Konuyla ilgili yapılan araştırmalardan, ÇDOM giderimi için adsorpsiyon denge süresinin 14 gün (Karanfil ve ark., 2005), 80 dk (Lu ve ark., 2007) ve 160 dk (Foo ve ark., 2013) gibi birbirinden çok farklı olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada ÇDOM için adsorpsiyon denge süresi 60 dk olarak belirlenmekle birlikte, bu durumun çalışmada özellikle ham GAK kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü daha önce yapılan çalışmalarda, adsorpsiyon prosesinin işletme verim ve süresini uzatmak amacıyla GAK çeşitli ön işlemlerden geçirilerek modifiye edilmiş ve bu sayede daha uzun denge süreleri elde edilmiştir. Bu çalışmanın devamında yapılması düşünülen araştırmalarda GAK modifikasyonu ile adsorpsiyon denge süresindeki değişim ayrıca incelenmelidir.

Diğer yandan giderilmeye çalışılan ÇDOM' nin özellikleri, bilhassa küçük molekülü yapıya sahip olması ve GAK gözeneklerini tek ve çoklu tabaka teorilerine dayanarak hızlı bir şekilde doldurması sebebiyle, adsorpsiyonda kısa sürede dengeye ulaşıldığı düşünülmektedir. Zira, Foo ve ark. (2013)' da adsorpsiyonda kısa sürede dengeye ulaşılmasını, film difüzyonunun çok ani şekilde gerçekleşmesine dayandırmışlardır.

#### **4.1.1.2. Sıcaklığın Etkisi**

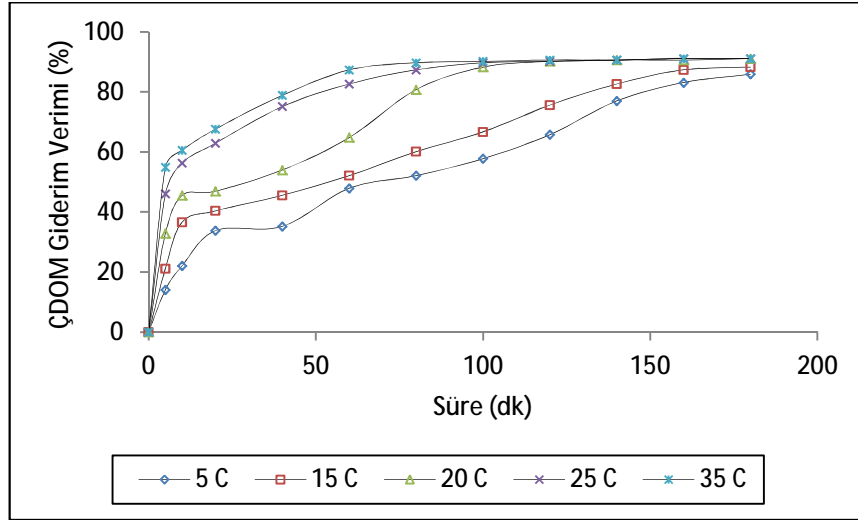
GAK adsorpsiyonu ile ÇDOM giderim veriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi, sırasıyla Çizelge 4.1. ve şekil 4.2.' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

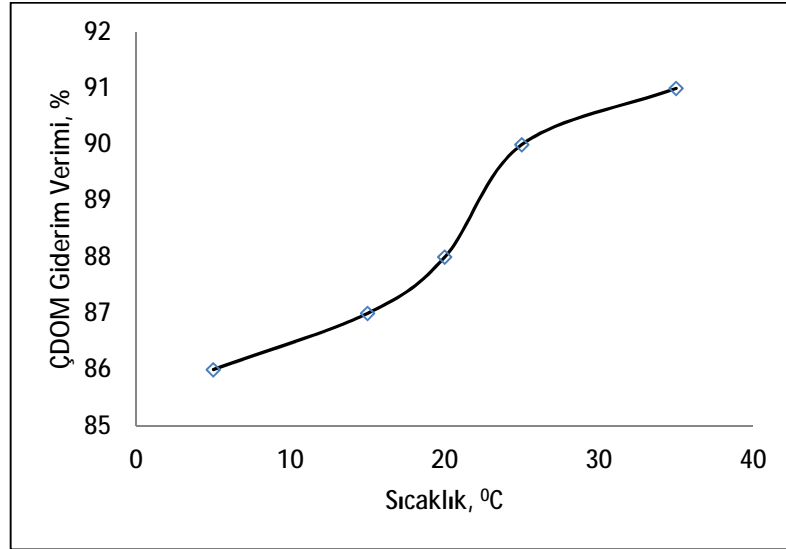
Süre (dk)	ÇDOM (mg/L)				
	T=5 °C	T=15 °C	T=20 °C	T=25 °C	T=35 °C
0	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
5	1,83	1,68	1,43	1,15	0,96
10	1,66	1,35	1,16	0,93	0,84
20	1,41	1,27	1,13	0,79	0,69
40	1,38	1,16	0,98	0,53	0,45
60	1,11	1,02	0,75	0,37	0,27
80	1,02	0,85	0,41	0,27	0,22
100	0,90	0,71	0,25	0,22	0,21
120	0,73	0,52	0,21	0,21	0,20
140	0,49	0,37	0,20	0,20	0,20
160	0,36	0,27	0,20	0,19	0,19
180	0,30	0,25	0,19	0,19	0,19

Çizelge 4.1.' de ve Şekil 4.2.' de sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça ÇDOM giderilme veriminin de arttığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmada GAK miktarı sabit tutularak (0,1 gr) en düşük çalışma sıcaklığında (5 °C) % 86 ÇDOM giderim verimi, sonra da sırasıyla 15 °C' de % 87, 20 °C' de % 88, 25 °C' de % 90 ve en yüksek çalışma sıcaklığında (35 °C') ÇDOM giderim veriminin % 91' e ulaştığı tespit edilmiştir. Worch ve ark. (2005)' nin yaptıkları çalışmalarda da benzer bulgular gözlenmiştir. Çalışmalarında 5, 20 ve 35 derecelerde deneyler yapılmış ve 5 °C' de % 86, 20 °C' de % 89 ve 35 °C' de % 95' e varan giderim verimleri tespit etmişlerdir. Adsorpsiyonun egzotermik bir reaksiyon olmasına rağmen sıcaklığın artması ile adsorpsiyon gideriminin artmasının entropik nedenlere bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Düşük sıcaklıkta moleküller biraraya gelerek büyümekte, yüksek sıcaklıkta ise moleküller küçülmekte ve mikroporlara daha kolay girebilmekte dolayısıyla daha iyi adsorplanabilmektedir. Ayrıca ÇDOM' nin yapıcı GAK' a benzeyen aromatik ve olefinik yapılara sahip olmasının da adsorpsiyonda olumlu

etkisi olduğunu söylemişlerdir. Son olarak, su moleküllerinin GAK yüzeyine tutunmasını yüksek sıcaklığın inhibe ettiğini ileri sürmüşlerdir.



a)



b)

Şekil 4.2. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmalarında ÇDOM Giderim Veriminin Sıcaklık İle Değişimi a) Farklı Sıcaklık Aralıklarında Giderim Veriminin Değişimi, b) Genel ÇDOM Giderim Verimi Tablosu

Benzer şekilde Dosoretz ve ark. (2007)' da düşük ağırlıklı ve yüksek aromatik bileşenlere sahip ÇDOM fraksiyonlarının yukarıda belirtilen sebeplerden ötürü yüksek sıcaklıkta mikroporlara daha iyi adsorbe olduğunu bildirmişlerdir. Velten (2008), artan sıcaklığın GAK partikülleri arasındaki mikrobiyal yaşamın

aktivitesini artıracığını, bu mikroorganizmaların ortamdaki ÇDOM' yi azaltacağını ifade etmiştir. Ancak buradaki tehlike, mikroorganizmaların kolondan geçerken içme suyuna karışabilmesidir. Dolayısıyla hem adsorpsiyon verimini artıran hem de fazla mikroorganizma üremesini engelleyecek optimum sıcaklık olarak 20 °C seçilmiştir.

Karanfil ve ark. (2010), GAK ile ÇDOM adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmalarında, oda sıcaklığında (20 ± 3 °C) çalışmışlardır. Garcia (2011), DYÜ oluşumunun yaz aylarında yüksek olduğunu, kış aylarında düşük sıcaklıktan kaynaklı olarak daha az reaksiyon olduğunu ifade etmiştir. Foo ve ark. (2013)' nın GAK ile sızıntı suyu giderimini araştırdıkları çalışmada, çoklu tabaka modeline sahip adsorpsiyon sürecinde organik moleküllerin dış sınır tabakasına ve porlara difüzyon oranının sıcaklık arttıkça yükseldiğini bildirmişlerdir. Luukkonen ve ark. (2014)' da çalışmalarını oda sıcaklığında (20 °C) gerçekleştirmiştir.

Yukarıda bahsedilen önceki çalışmalardan da anlaşılacağı üzere, bu çalışmada elde edilen bulgular önceki çalışmaları destekler nitelikte olup; GAK adsorpsiyonu ile ÇDOM giderimi sırasında sıcaklık artışının pozitif etkiye neden olduğu söylenebilir.

#### 4.1.1.3. pH' ın Etkisi

GAK adsorpsiyonu ile ÇDOM giderimi üzerine pH' ın etkisinin araştırılması sırasında elde edilen bulgular sırasıyla Çizelge 4.2. ve Şekil 4.3.' te verilmiştir.

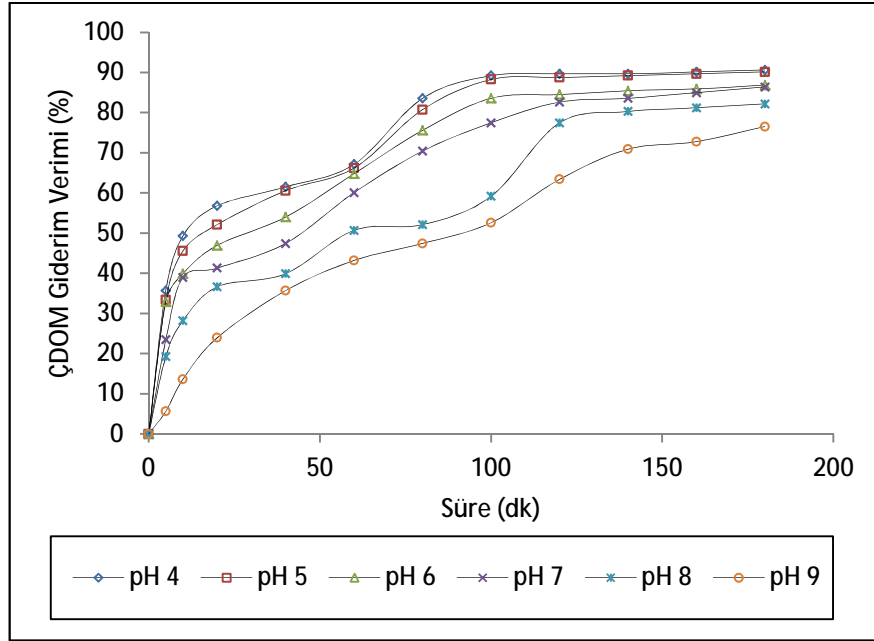
Çizelge 4.2.' de tablo halinde ve Şekil 4.3.' te grafik halinde görüleceği üzere, pH arttıkça adsorpsiyon verimi düşmektedir. Buna sebep olarak pH arttıkça ortamda artan OH<sup>-</sup> iyonu konsantrasyonunun adsorplamayı zorlaştırdığı, pH azaldıkça ortamda artan H<sup>+</sup> iyonu konsantrasyonunun bazik karakterdeki (pH: 7,80) ham sudaki ÇDOM nötrleşmesini sağlayarak nötrleşen ÇDOM' nin daha kolay adsorplandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.2. Adsorpsiyon Üzerine pH' ın Etkisi

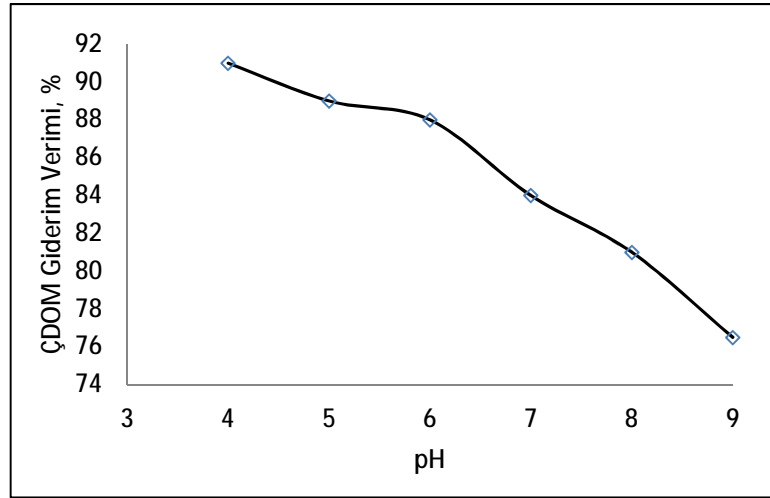
Süre (dk)	ÇDOM (mg/L)					
	pH-4	pH-5	pH-6	pH-7	pH-8	pH-9
0	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
5	1,37	1,42	1,43	1,63	1,72	2,01
10	1,08	1,16	1,28	1,30	1,53	1,84
20	0,92	1,02	1,13	1,25	1,35	1,62
40	0,82	0,84	0,98	1,12	1,28	1,37
60	0,70	0,72	0,75	0,85	1,05	1,21
80	0,35	0,41	0,52	0,63	1,02	1,12
100	0,23	0,25	0,35	0,48	0,87	1,01
120	0,22	0,24	0,33	0,37	0,48	0,78
140	0,22	0,23	0,31	0,35	0,42	0,62
160	0,21	0,22	0,30	0,32	0,40	0,58
180	0,20	0,21	0,28	0,29	0,38	0,50

Şekil 4.3. a)' da görüleceği üzere, pH arttıkça ÇDOM giderim veriminin azaldığı tespit edilmiştir. pH 4' te % 91, pH 5' te % 89, pH 6' da % 88, pH 7' de % 84, pH 8' de % 81 ve pH 9' da % 77 ÇDOM giderim verimleri elde edilmiştir. Yani düşük pH'da giderim verimi daha yüksek olmaktadır.

Li ve ark. (2002), GAK ile ÇDOM adsorpsiyonunu etkileyen faktörleri incelemişler ve pH değerini 5,5–10 aralığında çalışarak, adsorpsiyon kapasitesinin pH azaldıkça arttığını ifade etmişlerdir. Summers ve ark. (2013), suda ÇDOM varlığında 2-metilizoborneol (MIB) maddesinin GAK ile adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmalarında, artan pH' ın ÇDOM adsorpsiyonunu azaltmakla birlikte MIB' nin adsorpsiyonunu artırdığını, çünkü adsorpsiyon rekabetinin artan pH' ta MIB lehine olduğunu belirtmişlerdir. Lu ve Su (2007)' nun ÇDOM' nin KNT ile adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmada pH 9' da % 22, pH 8' de % 26, pH 7' de % 37, pH 6' da % 61, pH 5' te % 84 ve pH 4' te % 95' e varan giderimler elde etmiştir.



a)



b)

Şekil 4.3. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmalarında ÇDOM Giderim Veriminin pH İle Değişimi a) Farklı pH Aralıklarında Giderim Veriminin Değişimi, b) Genel ÇDOM Giderim Verimi Tablosu

Vigneswaran ve ark. (2014), deniz suyu ile yapılan GAK adsorpsiyonu çalışmalarında 7,80 pH' a sahip deniz suyunda % 63 ÇDOM giderimi elde etmişlerdir. Al-Naseri ve ark. (2008), Dicle nehriindeki ÇDOM'un GAK ile giderimini araştırdıkları çalışmalarında 7.9, 7.5, 7.0 ve 6.5 pH ile çalışmışlar ve pH 7.9'dan 6.5'e düşürüldüğünde arıtılan su hacminin %12 arttığını hesaplamışlardır.

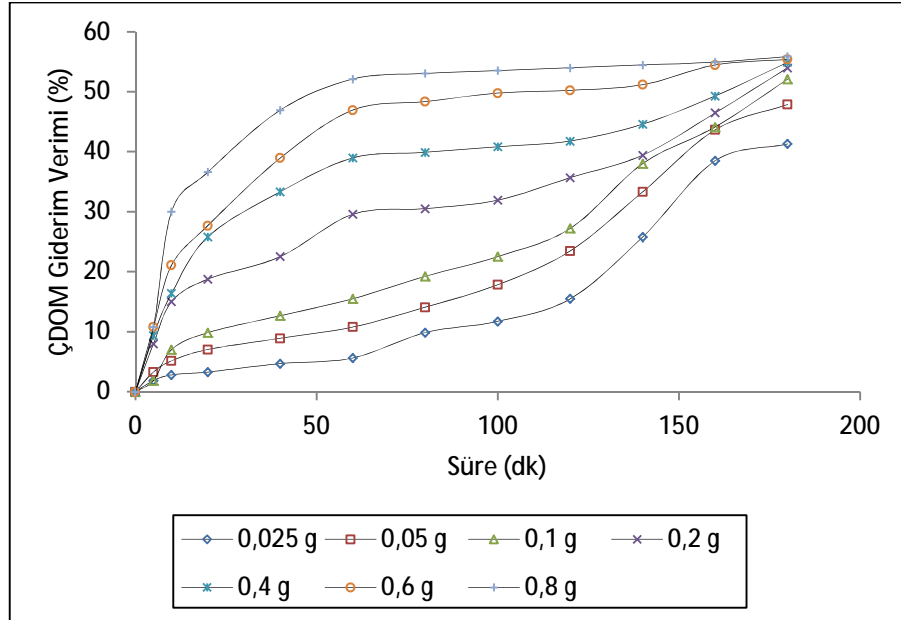
Görüldüğü üzere bu çalışmada ve önceki çalışmalarda elde edilen bulgular aynı görüş etrafında toplanmaktadır. pH' ın azalmasıyla ÇDOM adsorpsiyonu artmaktadır. Çünkü ÇDOM baskın oranda negatif yüklü partiküllerden oluşmakta, dolayısıyla azalan pH (artan H iyonu konsantrasyonu) bu partikülleri nötr hale getirmekte ve nötr durumdaki partikül, yüklü partiküle göre daha iyi adsorplanmaktadır.

#### 4.1.1.4. GAK Miktarının Etkisi

Çizelge 4.3.' te ve Şekil 4.4.' te görüleceği üzere, artan GAK miktarının; ÇDOM giderim verimini artırdığı gözlenmiştir. Sırasıyla 0,025 g GAK için % 59, 0,05 g GAK için % 60, 0,1 g GAK için % 65, 0,2 g GAK için % 74, 0,4 g GAK için % 79, 0,6 g GAK için % 86 ve 0,8 g GAK için % 91 ÇDOM giderim verimi elde edilmiştir. Al-Naseri ve ark. (2008); 1,54, 3,08, 6,16 ve 9,24 g GAK ile yaptıkları çalışmalarda % 12 - % 59 arasında değişen giderim verimleri elde etmişlerdir. Buldukları sonuçlar bu deneyde bulunan sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Karbon miktarının artmasının, adsorplama kapasitesi üzerinde önemli etkisi olduğunu belirtmiş ve artan GAK miktarının, adsorbant yüzey alanı ve gözenek sayısının artması, dolayısıyla adsorplama kapasitesinin artması anlamına geldiğini bildirmişlerdir.

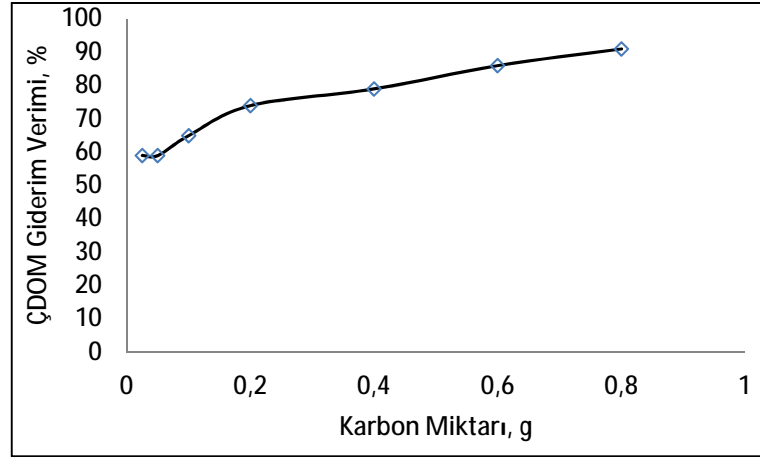
Çizelge 4.3. Adsorpsiyon Üzerine GAK Miktarının Etkisi

Süre (dk)	ÇDOM (mg/L)						
	0,025 g	0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,4 g	0,6 g	0,8 g
0	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
5	2,09	2,06	2,09	1,96	1,93	1,9	1,9
10	2,07	2,02	1,98	1,81	1,78	1,68	1,49
20	2,06	1,98	1,92	1,73	1,58	1,54	1,35
40	2,03	1,94	1,86	1,65	1,42	1,3	1,13
60	2,01	1,90	1,80	1,50	1,30	1,13	1,02
80	2,01	1,9	1,79	1,48	1,28	1,1	1
100	2,01	1,9	1,78	1,45	1,26	1,07	0,99
120	2	1,89	1,76	1,37	1,24	1,06	0,98
140	2	1,88	1,79	1,29	1,18	1,04	0,97
160	2,01	1,89	1,78	1,14	1,08	0,97	0,96
180	2	1,9	1,8	0,98	0,96	0,95	0,94



a)





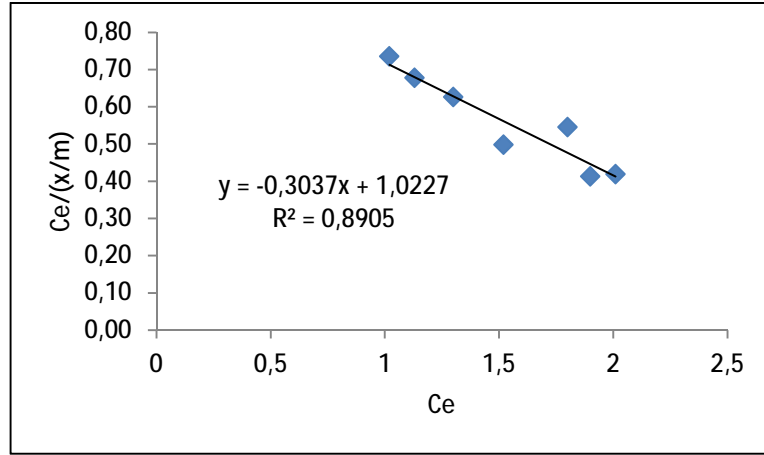
b)

Şekil 4.4. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmalarında ÇDOM Giderim Veriminin GAK Miktarı İle Değişimi a) Farklı GAK Miktarı Aralıklarında Giderim Veriminin Değişimi, b) Genel ÇDOM Giderim Verimi Tablosu

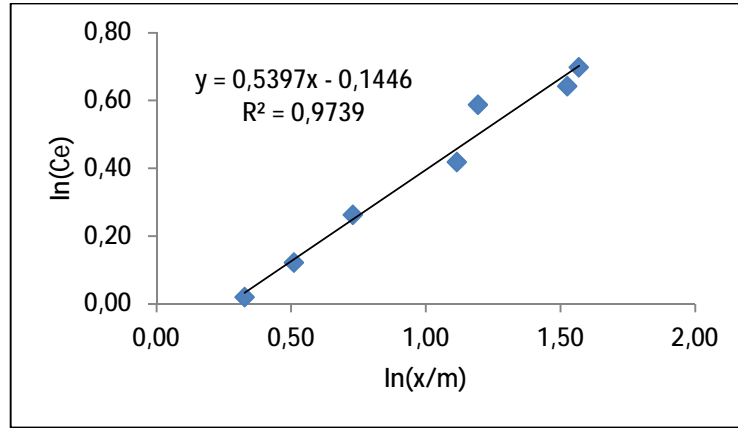
#### 4.1.1.5. Adsorpsiyon İzotermeleri

ÇDOM' nin GAK adsorpsiyonu ile gideriminin Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk durumu korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Bilindiği üzere korelasyon katsayısı 1' e ne kadar yakınsa uygunluk da o kadar artmaktadır (Başbüyük ve Forster, 2003).

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen datalardan Langmuir ve Freundlich izoterm korelasyon katsayıları çıkartılmış olup, Langmuir için  $R^2$  değeri 0,8905, Freundlich izotermi için ise  $R^2$  değeri 0,9739 olarak hesaplanmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.' da verilmiştir. Bu sonuçlara bakılarak, ÇDOM' nin GAK adsorpsiyonu ile giderimi için yapılan kesikli adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen verilerin Freundlich izotermine daha uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 4.5. 0,2 mm partikül çaplı 0,25 – 5 g GAK ile ÇDOM Giderimi İçin Langmuir İzoterm Grafiği



Şekil 4.6. 0,2 mm partikül çaplı 0,25 – 5 g GAK ile ÇDOM Giderimi İçin Freundlich İzoterm Grafiği

Ayrıca adsorpsiyon denge anı için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri hesaplanarak, sırasıyla Çizelge 4.4.' te verilmiştir. İzoterm sabitlerinin hesaplanmasında Eşitlik 1.1. ve Eşitlik 1.6. kullanılmıştır.

Çizelge 4.4. 2,13 mg/L ÇDOM İçin Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri

Langmuir	$K_L$ (l/g)	0,2963
	$q_{maks}$ (mg/g)	3,30
	$R^2$	0,8905
Freundlich	n (birimsiz)	1,17
	$K_F$ (l/g)	1,0086
	$R^2$	0,9739
	1/n (birimsiz)	0,85

En iyi film difüzyonunun tespit edildiği 0,6 g GAK miktarı için denge anında  $q_{maks}$  değeri 3,30 mg/g,  $K_L$  değeri ise 0,2963 l/g bulunmuştur.  $K_F$  değeri 1,0086 l/g olarak,  $n$  ise 1,17 olarak bulunmuştur. Freundlich sabitindeki “ $n$ ” değerinin 1’ den büyük olması adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu ifade etmektedir.  $1/n$  değeri heterojenite faktörü olup yüzey ne kadar heterojen ise  $1/n$  değeri sıfıra o kadar yakın olur (Chiou ve Li, 2002). Burada bulunan  $1/n$  değeri 0,85 olup adsorbant yüzeyinin daha homojen olduğunu ifade etmektedir. Lu ve ark. (2007)’ nin GAK ile ÇDOM giderimini araştırdıkları çalışmalarda Langmuir izoterminde; maksimum adsorpsiyon kapasitesini 14,71 mg/g, Langmuir sabitini 0,372 l/g,  $R^2$  değerini ise 0,979 olarak bulmuşlardır. Langmuir sabiti konusunda aradaki farkın sebebi olarak Lu ve arkadaşlarının farklı bir adsorbant (F-400) kullanmaları gösterilebilir. Freundlich izoterminde ise  $K_f$  sabitini 3,865 l/mg,  $1/n'$  i 0,631 ve  $R^2$  değerini 0,919 bulmuşlardır.  $1/n'$  nin 0,631 olması yüzeyin görece daha heterojen olduğunu ifade eder.  $K_f$  sabitlerindeki farkın, farklı adsorbant kullanımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

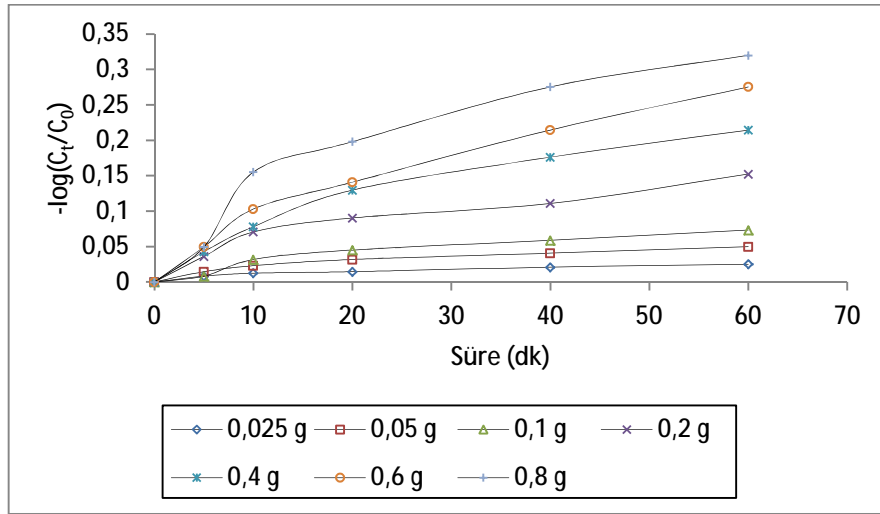
Karanfil ve ark. (2010), aktif karbon ve karbon nanotüpleri ile ÇDOM varlığında sentetik organik kimyasalların giderimini araştırdıkları çalışmalarda Langmuir ve Freundlich modellerini karşılaştırmışlar; Freundlich izoterminin araştırma sonuçlarını daha başarılı temsil ettiğini ve ÇDOM türlerinin farklı olduklarını ifade ederek çok tabakalı adsorpsiyonun bu tür farklılığından dolayı oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu benzerliğin sebebi çalışılan suyun özelliklerin benzer özelliklere sahip olmaları ile açıklanabilir (DMA moleküllerin fazlalığı ve diğer yapısal benzerlikler). Ancak sabitleri ve diğer bulguları rakamsal olarak belirtmemişlerdir.

Balcı (2014), Freundlich izoterminde, bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanlarının heterojen olduğunu ve farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edildiğini, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit olarak dağılmadığını, çok tabakalı adsorpsiyon süreçlerinde bu izotermin kullanılabildiğini ifade etmiştir. Yani daha yüksek bağlanma gücüne sahip alanlar öncelikle adsorbant ile kaplanır, bağlanma gücü yüzey doldukça düşer. Bu izoterm; üstel bir eşitlik olduğu için adsorbat konsantrasyonu arttıkça adsorbant

yüzeyindeki adsorbat konsantrasyonunun da arttığı varsayımı üzerine kuruludur. Dolayısıyla bu çalışmada, ÇDOM yapısında bulunan farklı ağırlıkta, özellikle ve boyutta pek çok karmaşık molekülün adsorpsiyon sürecindeki davranışı Freundlich izotermi ile daha başarılı açıklanmaktadır.

#### 4.1.1.6. Adsorpsiyon Kinetiği ve Hızını Etkileyen Basamaklar

ÇDOM adsorpsiyon sürecinin ilk dakikalarında sınır tabakası difüzyonunun etkisi olup olmadığını anlamak için  $-\log C_t/C_0$  değerinin zamana (ilk 5-10 dk'lık kısım için) karşı grafiği çıkartılır ve meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire yakınsa sınır tabakası difüzyonunun önemli olduğu söylenebilir (Balcı, 2014). Şekil 4.7.' de ÇDOM adsorpsiyonu için film difüzyon eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 4.7. ÇDOM Adsorpsiyonu İçin Film Difüzyonu Eğrisi

Şekil 4.7.' de görüldüğü üzere GAK miktarı arttıkça film difüzyon etkisinin de çok değişmemekle birlikte arttığı görülmektedir. Ayrıca en yüksek  $R^2$  değeri 0,9494 olarak 0,6 gr GAK konsantrasyonunda elde edilmiştir. Buna sebep olarak inkübatörlü çalkalayıcıda kullanılan hızın (300 rpm), GAK miktarlarına farklı etkilerde bulunduğu ve en olumlu etkiyi 0,6 gr GAK için yaptığı söylenebilir. Bu durum ÇDOM' nin GAK ile adsorpsiyonunda film difüzyonunun etkili olduğunu göstermektedir.

ÇDOM' nin farklı GAK konsantrasyonları ile film difüzyonu adsorpsiyonunda hesaplanan korelasyon katsayıları Çizelge 4.5.' te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Film Difüzyon Adsorpsiyonu R<sup>2</sup> Değerleri

GAK Miktarı (gr)	R <sup>2</sup> Değeri
0,025	0,8761
0,05	0,8744
0,1	0,8896
0,2	0,8880
0,4	0,9218
0,6	0,9494
0,8	0,8720

Çizelge 4.5.' te görüldüğü gibi, R<sup>2</sup> değeri GAK miktarı arttıkça artmıştır. Adsorbant yüzey alanı arttıkça daha çok film difüzyonu oluşturma kapasitesi olmakta, bu da R<sup>2</sup> değerini artırmaktadır. Sadece 0,8 gr' da istisna bulunmakta olup çalkalama sırasında farklı bir durum oluştuğu düşünülmektedir. Dabrowski (2001) de adsorpsiyon kinetik ve dinamiklerini araştırdığı çalışmasında, difüzyonun pek çok türü olduğu ve adsorpsiyon süreçlerinde önemli roller oynadıklarını belirtmiştir. Dolayısıyla tüm bu bilgiler, bulunan “sabit film difüzyonunun etkili olduğu” verisini destekler niteliktedir. Crittenden ve ark. (1991), partiküller arası difüzyonun partikül boyutu ile değişmediğini kabul ederek, sürekli akışlı- sabit kolon çalışmaları ile tam ölçekli kolon çıkış değerleri arasında maksimum benzerlik sağlanabileceğini ileri sürmüşlerdir. Dolayısıyla yapılan kolon hesaplamalarında “difüzyonun partikül boyutu ile değişmediği” kabülü kullanılmıştır.

#### 4.1.2.Sabit Yataklı -Sürekli Akışlı Adsorpsiyon Kolonu Çalışmaları

GAK adsorpsiyon kolonu olarak yaklaşık 50 cm uzunluğunda, iç çapı 1 cm olan cam bütretler kullanılmıştır. Kolon dolgu malzemesi olarak 0,2 mm partikül çapına sahip GAK ile doldurulmuş olup, debisi sürekli ve üstten beslemeli olarak

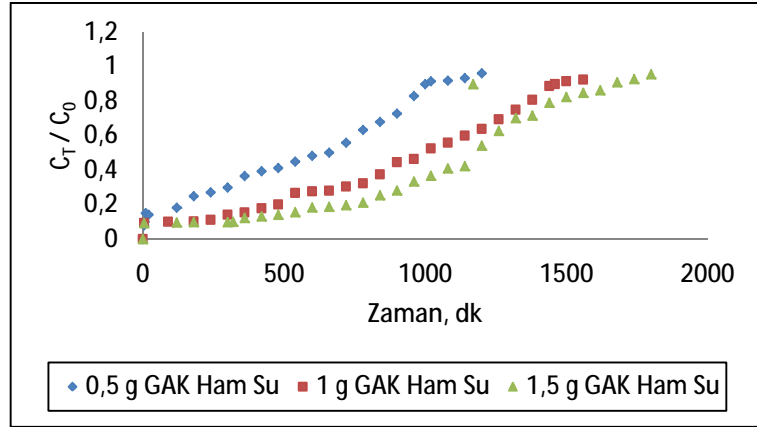
peristaltik pompa ile 5 mL/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Crittenden ve ark. (1991), sabit yataklı–sürekli akışlı GAK kolonları ile Hızlı Küçük Ölçekli Kolon (HKÖKT) metodu kullanılarak yaptıkları çalışmalarında, kanal oluşumunu önlemek için kolon iç çapının GAK partikül boyutuna oranının 50 olması gerektiğini önermişlerdir. Dolayısıyla bu çalışmada 1 cm (10 mm) iç çapında kolon ve 0,2 mm boyutunda GAK kullanılarak kanal oluşumu önlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan GAK boyutu ile ilgili yapılan araştırmalarda; Crittenden ve ark. (1991), 0,21 mm, Summers ve ark. (2013), 0,31 mm, Vigneswaran ve ark. (2014), 0,42–0,6 mm, Karanfil ve ar. (2010), 0,15–0,18 mm, Al-Naseri ve ark. (2008), 0,105 mm gibi değerler tespit edilmiştir. Bu konuda önemli bir farklılık mevcuttur. Daha düşük partikül çapının daha iyi adsorpsiyonu sağlamakla birlikte debiye (akıma) karşı daha fazla direnç göstermesi, pompalama sisteminin üzerine yük bindirecek, bundan dolayı pompalama maliyetleri artacaktır. Dolayısıyla pompalama maliyeti ve adsorpsiyon verimleri arasında kabul edilebilir bir denge kurulması gerekmektedir. Bundan dolayı da 0,2 mm GAK partikül çapının daha makul bir seçim olduğu düşünülmektedir.

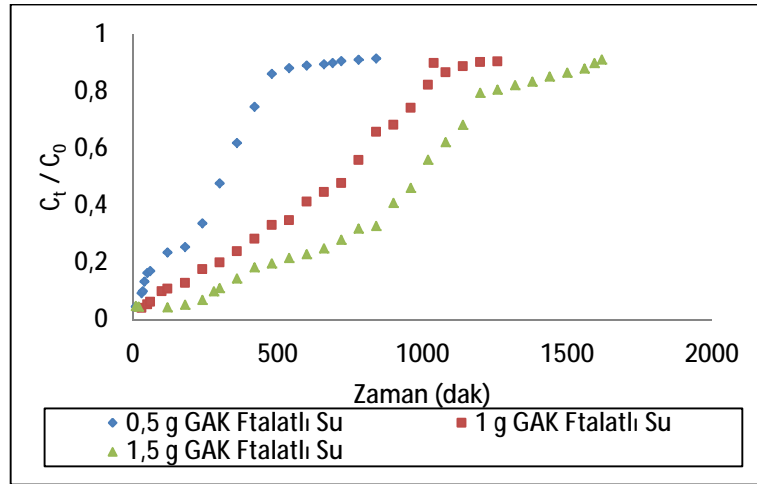
#### 4.1.3. Kırılma ve Doyma Noktası

Deneylede kırılma noktası çıkış konsantrasyonunun, giriş konsantrasyonunun % 10' una, doyma noktası ise giriş konsantrasyonunun % 90' ına ulaşılması için gereken süre olarak hesaplanmıştır.

Çalışmada kolonlarda kullanılan GAK miktarı ve buna bağlı olan yatak yükseklikleri için kırılma eğrileri oluşturulmuştur. Çalışmada kolon giriş suyu olarak kullanılan ham su ve PHF ile organik açıdan zenginleştirilmiş su numuneleri için kırılma eğrileri sırasıyla Şekil 4.15.' te ve Şekil 4.16.' da verilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı GAK Miktarları ve Yatak Yüksekliklerinde Ham Su İçin Kırılma Eğrileri



Şekil 4.9. Farklı GAK Miktarları ve Yatak Yüksekliklerinde Organik Açından Zenginleştirilmiş Su İçin Kırılma Eğrileri

Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.' da görülen kırılma eğrileri incelendiğinde GAK miktarı ve buna bağlı yatak yüksekliğinin artması ile kırılma noktasına daha geç ulaşıldığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kolonunda 0,5 gr GAK kullanıldığında, ham su için kırılma noktası süresi 7 dk, doyma noktası süresi 1000 dk iken, organik açıdan zenginleştirilmiş giriş suyu için bu süreler sırasıyla 35 dk ve 1000 dk olarak tespit edilmiştir. Ham su ve zenginleştirilmiş giriş suyu numuneleri için farklı GAK miktarları ve yatak yüksekliklerinde elde edilen kırılma ve doyma noktaları süreleri sırasıyla Çizelge 4.6. ve Çizelge 4.7.' de topluca verilmiştir.

Çizelge 4.6. Zenginleştirilmiş Ham Su için Kırılıma ve Doyma Noktalarına Ulaşma Süreleri (Giriş Konsantrasyonu 4,60 mg/L)

<b>GAK Miktarı</b> (g)	<b>Yatak Yüksekliği</b> (cm)	<b>Kırılıma Noktası</b> (%10) (dk)	<b>Doyma Noktası</b> (%90) (dk)
0,5	1,14	7	690
1	2,27	90	1040
1,5	3,41	280	1170

Çizelge 4.7. Ham Su için Kırılıma ve Doyma Noktalarına Ulaşma Süreleri (Giriş Konsantrasyonu 2,13 mg/L)

<b>Adsorbent Miktarı (g)</b>	<b>Adsorbent Yüksekliği (cm)</b>	<b>Kırılma Noktası</b> (%10) (dk)	<b>Doyma Noktası</b> (%90) (dk)
0,5	1,14	35	1000
1	2,27	100	1460
1,5	3,41	320	1595

Çizelge 4.6. ve 4.7.' de görüldüğü gibi GAK miktarı arttıkça kırılma ve doyma noktalarına daha geç ulaşılmıştır. Çünkü, GAK artışı ile gözenek sayısı artmış ve birim zamanda daha fazla ÇDOM adsorplanmasına neden olmuştur. Worch ve ark. (2005), 1 g GAK kullanarak yaptıkları çalışmada, 20 dakikada kırılma eğrisine ulaşmışlardır. Aynı miktar GAK' ta daha kısa sürede kırılma noktasına ulaşmalarının sebebi giriş konsantrasyonunun görece daha fazla olmasıdır (26,7 mg/L ÇDOM). Ayrıca Worch ve ark. (2005)' nin kırılma noktasının tespitinde giriş konsantrasyonunun % 5' i olarak kabul etmeleri, kırılma süresinin daha erken sürede kırılma noktasına ulaşmalarına neden olmuştur. Al-Naseri ve ark. (2008), kırılma süresinin; BYTS' nin artması, GAK adsorbant boyutunun küçülmesi, yüzey yükünün azalması ve pH' ın azalmasına paralel olarak arttığını ifade etmişlerdir. Bu çalışmada da BYTS süresi uzadıkça kırılma eğrisine ulaşılması için geçen sürenin uzadığı tespit edilmiştir.

Farklı işletme koşullarında kolonlarda oluşacak yatak hacmi ve BYTS değerleri Eşitlik 3.1. ve 3.2. kullanılarak hesaplanmış, elde edilen sonuçlar aşağıda Çizelge 4.8.' de sunulmuştur.



Çizelge 4.8. Kolonlarda Yatak Hacmi ve Boş Yatak Temas Süreleri

Adsorbent Miktarı (g)	Adsorbent Yüksekliği (h)(cm)	Adsorbant Hacmi (V) (cm <sup>3</sup> )	Boş Yatak Temas Süresi (BYTS) (dk)
0,5	1,14	0,895	0,179
1	2,27	1,782	0,356
1,5	3,41	2,677	0,535

Çizelge 4.8.' de görüldüğü üzere adsorbant miktarı dolayısıyla adsorbant hacmi arttıkça BYTS artmaktadır. Bu durumun sebebi boş yatak hacminin artması ile suyun içinden geçeceği boş yatağı tamamlaması için gereken süreyi uzatmasıdır. Sırasıyla Al-Naseri ve ark. (2009)' da 1,54-3,08-6,16-9,24 g GAK için sırasıyla 0,51-1,02-2,04-3,05 dk BYTS bulmuşlardır. Elde edilen sonuçlar arasında benzerlik açık bir şekilde görülmektedir.

#### 4.1.4. Kolon Boyutlandırması

Kolon boyutlandırmasında Çatalan İçme Suyu Arıtma Tesisinin giriş debisi olan 250000 m<sup>3</sup>/gün' lük debi dikkate alınarak farklı ÇDOM' ye sahip giriş suları (2,13 mg/L ve 4,60 mg/L) için iki ayrı kolon boyutlandırması yapılmıştır. ÇDOM arıtım hedefinin belirlenmesinde Au ve ark. (2011)' nin çalışması ve işletme riskleri de dikkate alınarak, DYÜ oluşumunu en aza indirmek için çıkış suyunda 1,5 mg/L ÇDOM hedefi belirlenmiştir.

Sürekli akışlı-sabit yataklı kolon için debi belirlenmesinde önceki çalışmalar dikkate alınmıştır. Worch ve ark. (2005), 5,2-5,5 mL/dk, Al-Naseri ve ark. (2008), 6 mL/dk, Gibert ve ark. (2013) ise içme suyunda ÇDOM giderimini araştırdıkları çalışmada ideal kolon debisini 3,33 mL/dk olarak belirlemişlerdir. Debi seçiminde yüzey yükü (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/s) oldukça önemlidir. Al-Naseri ve ark. (2008)' nin bildirdiğine göre, kırılma eğrisine ulaşma süresi yüzey yükü azaldıkça artmaktadır. Kırılma süresi kolon ömrü ile alakalı olup, sürenin artması kolon işletme ömrünü artırmaktadır.

Önceki çalışmalar ve mevcut bilgiler doğrultusunda kolon debisi 5 mL/dk olarak seçilmiş ve bu debideki yüzey yükü  $3,82 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}$  olarak belirlenmiştir.

Çalışmada Crittenden ve ark. (1991)' nın belirttiği tam ölçekli tesiste kullanılacak GAK partikül çapının, deneyde kullanılan GAK partikül çapına oranının en az 50 olması gerektiği bilgisi dikkate alınarak, HKÖKT kolonlarındaki 0,2 mm GAK partikül çapı, tam ölçekli tesiste kullanılacak GAK partikül çapı olan 1 mm ile oranlanmış ve HKÖKT BYTS' lerinden tam ölçekli kolon BYTS' leri hesaplanmıştır. Daha sonra sırası ile tam ölçekli kolon işletme süreleri ve spesifik hızları belirlenmiştir. Ayrıca önceden belirlenen arıtım hedefine göre yıllık granüler aktif karbon tüketimi hesaplanmıştır. Boyutlandırmada kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir (Crittenden ve ark., 1991).

$$\text{EBCT}_{\text{SC}} = \text{EBCT}_{\text{LC}} \frac{d_{\text{SC}}^2}{d_{\text{LC}}^2} \quad (4.1.)$$

Eşitlik (4.1.)' te görüldüğü üzere tanımlar,

$\text{EBCT}_{\text{SC}}$  : Hızlı küçük ölçekli kolon boş yatak temas süresi (dak)

$\text{EBCT}_{\text{LC}}$  : Tam ölçekli kolon boş yatak temas süresi (dak)

$D_{\text{SC}}$  : Hızlı küçük ölçekli kolonda kullanılan aktif karbon partikül çapı (mm)

$D_{\text{LC}}$  : Tam ölçekli kolonda kullanılan aktif karbon partikül çapı (mm)

$$t_{\text{LC}} = t_{\text{SC}} \times \frac{\text{EBCT}_{\text{SC}}}{\text{EBCT}_{\text{LC}}}$$

(4.2.)

Eşitlik (4.2.)' te görüldüğü üzere tanımlar,

$\text{EBCT}_{\text{SC}}$  : Hızlı küçük ölçekli kolon boş yatak temas süresi (dak)

$\text{EBCT}_{\text{LC}}$  : Tam ölçekli kolon boş yatak temas süresi (dak)

$t_{\text{SC}}$  : Hızlı küçük ölçekli kolon işletme süresi (dk)

$T_{LC}$  : Tam ölçekli kolon işletme süresi (gün)

$$\text{Spesifik Hız} = \frac{t_{LC}}{EBCT_{LC} \rho_{f_{LC}}} \quad (4.3.)$$

Eşitlik (4.3.)' te görüldüğü üzere tanımlar,

Spesifik Hız : Birim kütle karbon başına arıtılan su hacmi (L/g)

$T_{LC}$  : Tam ölçekli kolon işletme süresi (gün)

$EBCT_{LC}$  : Tam ölçekli kolon boş yatak temas süresi (dak)

$\rho_{f_{LC}}$  : Adsorplayıcı yoğunluğu (g/L veya  $kg/m^3$ )

$$\text{Yıllık GAK Tüketimi} = \frac{(Q_{giriş})(365 \text{ gün/yıl})}{(\text{Spesifik hız})(1000 \text{ gr/kg})} \quad (4.4.)$$

Eşitlik (4.4.)' da görüldüğü üzere tanımlar,

Yıllık GAK Tüketimi : Belirlenen arıtma hedefine ulaşmak için yıllık gereken GAK miktarı (kg/yıl)

$Q_{giriş}$  : Tesise giriş suyu debisi (L/gün).

Spesifik Hız : Birim kütle karbon başına arıtılan su hacmi (L/g)

#### 4.1.4.1. Ham Su İçin Kolon Boyutlandırması

Ham su (ÇDOM:2,13 mg/L) için yapılan HKÖKT çalışmalarında arıtım hedefinin belirlenmesinde Au ve ark. (2011)' nin çalışması ve işletme riskleri de dikkate alınarak, DYÜ oluşumunu en aza indirmek için çıkış suyunda 1,5 mg/L ÇDOM hedefi belirlenmiştir. 2,13 mg/L ÇDOM giriş değeri baz alınarak, çıkış konsantrasyonunu 1,48 mg/L ÇDOM' ye düşürmek için hesaplanan tam ölçekli kolon işletme süreleri, spesifik hız katsayıları ve tahmini spesifik hızlar, Çizelge 4.9.' da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Ham Su İle İşletilen Sürekli Akışlı Sabit Kolon İçin Tam Ölçekli Kolon Verileri (GAK – Giriş Kons. 2,13 mg/L)

$T_{SC}$ (dak)	$T_{LC}$ (gün)	Tahmini Spesifik Hız (Lsu/g GAK)	Çıkış (mg/L)
0	0	0	0
5	0,087	0,0252	0,20
<b>90</b>	1,566	0,4541	0,21
180	3,132	0,9083	0,22
240	4,176	1,2110	0,24
300	5,220	1,5138	0,30
360	6,264	1,8166	0,33
420	7,308	2,1193	0,38
480	8,352	2,4221	0,43
540	9,396	2,7248	0,57
600	10,440	3,0276	0,59
660	11,484	3,3304	0,60
720	12,528	3,6331	0,65
780	13,572	3,9359	0,69
840	14,616	4,2386	0,80
900	15,660	4,5414	0,95
960	16,704	4,8442	0,99
1020	17,748	5,1469	1,12
1080	18,792	5,4497	1,19
1140	19,836	5,7524	1,28
1200	20,880	6,0552	1,36
1260	21,924	6,3580	1,48
1320	22,968	6,6607	1,60
1380	24,012	6,9635	1,72
1440	25,056	7,2662	1,89
<b>1460</b>	25,404	7,3672	1,92

Çizelge 4.9.' dan görüldüğü gibi başta çok düşük olan ÇDOM çıkış konsantrasyonu, tam ölçekli kolon işletme süresi arttıkça adsorplama özelliğini kaybetmekte ve çıkış konsantrasyonu buna paralel olarak artmaktadır. Birim kütle GAK başına arıtılan su hacmini ifade eden tahmini spesifik hız ise beklenildiği gibi tam ölçekli kolon işletme süresi artarken artmaktadır.

2,13 mg/L giriş ve hedeflenen 1,48 mg/L çıkış için elde edilen bu kolon verileri, tam ölçekli kolona uyarlanarak tam ölçekli adsorpsiyon kolonu dizayn parametreleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda aşağıdaki sıra izlenmiştir.

Filtrasyon hızı ve akım hızının hesabında, aşağıda tanımlanan Eşitlik 4.5. ve Eşitlik 4.6. kullanılmıştır.

$$V_{SC} = V_{LC} \frac{d_{LC}}{d_{SC}} \quad (4.5.)$$

Eşitlik (4.5.)' te görüldüğü üzere tanımlar,

$V_{LC}$  : Tam Ölçekli Kolon Filtrasyon Hızı (m/saat)

$V_{SC}$  : Küçük Ölçekli Hızlı Kolon Filtrasyon Hızı (m/saat)

$D_{LC}$  : Tam Ölçekli Kolon Adsorbant boyutu

$D_{SC}$  : Küçük Ölçekli Hızlı Kolon Adsorbant Boyutu

$$Q_{SC} = V_{SC} \left( \frac{\pi D_{SC}^2}{4} \right) \quad (4.6.)$$

Eşitlik (4.6.)' da görüldüğü üzere tanımlar,

$Q_{SC}$  : Küçük Ölçekli Hızlı Kolon Akım Hızı (L/dak)

$V_{SC}$  : Küçük Ölçekli Hızlı Kolon Filtrasyon Hızı (m/saat)

$D_{SC}$  : Küçük Ölçekli Hızlı Kolon Adsorbant Boyutu

2,13 mg/L giriş konsantrasyonu için gerekli karbon miktarı Çizelge 4.10.' da verilmiştir. Çizelge 4.11.' de ise tam ölçekli kolon dizayn parametreleri özet olarak verilmiştir.

Çizelge 4.10. Ham Su için Kolon Boyutlandırma Kriterleri (Giriş: 2,13 mg/L – Çıkış: 1,48 mg/L)

<b>Kolon EBCT (dak)</b>	<b>Spesifik Hız (L/g.gün)</b>	<b>Tahmini Spesifik Hız</b>	<b>Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)</b>	<b>GAK Tüketimi (kg/yıl)</b>
0,356	0,29	6,36	1,48	14347484

Çizelge 4.11. 2,13 mg/L Giriş Suyu İçin Tam Ölçekli Kolon Dizayn Parametreleri

<b>Dizayn Parametreleri</b>	<b>Birim</b>	<b>(HKÖKT)</b>	<b>Tam Ölçekli Kolon</b>
Partikül Çapı	Mm	0,2	<b>1</b>
Adsorbant kuvveti	l/g adsorbant	1,0086	<b>1,0086</b>
Hacim Yoğunluğu	g/mL	0,56	<b>0,56</b>
BYTS	Dak	0,356	<b>8,9</b>
Hid. Yükleme Hızı	m/saat	30	<b>6</b>
Akım Hızı	L/dak	0,039	<b>1472</b>
Kolon Çapı	Cm	1	<b>433</b>
Kolon Uzunluğu	Cm	2,27	<b>700</b>
Arıtılan Su Hacmi	m <sup>3</sup> /gün	0,01	<b>16667</b>
GAK Kütlesi	Kg/gün	0,001	<b>2621</b>
GAK Hacmi	cm <sup>3</sup>	1,782	<b>103 x 10<sup>6</sup></b>
Tam işletme Süresi	Gün	2,4	<b>22</b>
Yüzey Yüğü	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /s	3,82	<b>24,45</b>

Yapılan çalışmalarda arıtılan su hacmi kolon başına 16667 m<sup>3</sup>/gün olarak bulunmuştur. GAK kütlesi kolon başına 2621 kg/gün olarak bulunmuştur. Tam işletme süresi ise 22 gün olarak tespit edilmiştir. Hesaplanan değerler Çatalan içme

suyu arıtma tesisine özgü değerler olduğu için daha önceki çalışmalarla kıyaslanmamıştır.

Al-Naseri ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada ideal yüzey yükünü tam ölçekli kolon için  $7,5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}$  olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada ise  $2,13 \text{ mg/L}$  ÇDOM için  $24,45 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}$  tam ölçekli kolon yüzey yükü elde edilecek şekilde tasarlanmıştır. Bu değer Armenante (2009)' nin ticari adsorpsiyon kolonlarında belirttiği olması gereken maksimum yüzey yükü değeridir. Buradaki farkın sebebi, Al-Naseri ve ark. (2008)' nin kırılma eğrisine ulaşılması gereken denge konsantrasyonunun giriş konsantrasyonunun % 99' u, bu çalışmadaki değer ise % 90' ı olması olarak gösterilebilir. Çünkü % 90 giderim değerine ulaşılması için daha uzun süre gerekmekte, süre kısa olacaksa yüzey yükünün fazla olması gerekmektedir. Dengeye ulaşma süresi sudaki ÇDOM yapılarından kaynaklı olarak kısa olduğu için (60 dk), bu duruma bağlı olarak yüzey yükü artmıştır.

HKÖKT BYTS' si  $0,356 \text{ dk}$  olarak tespit edilmiştir. Tam ölçekli kolon (TÖK) BYTS' si ise  $8,9 \text{ dk}$  olarak tespit edilmiştir. Velten (2011), Düşük molekül ağırlıklı organik madde ve humik maddelerin çoğunlukta olduğu ÇDOM içeren suyun arıtım verimini incelediği çalışmasında, BYTS süresini  $12,5 \text{ dk}$  olarak hesaplamıştır. ÇDOM gideriminde adsorpsiyon kapasitesini tespit ederken BYTS'yi  $15,8 \text{ dk}$  bulmuştur. Adsorpsiyon oranını azaltmak için BYTS'yi artırmak gerektiğini, ancak düşük adsorpsiyon hızının olumsuz etkisi olacağını öne sürmüştür. Tam ölçekli çalışmada ise %50 TOK giderimi için BYTS'nin  $10-20 \text{ dk}$  arasında olması gerektiğini hesap etmiştir. 4 ay süren ve ÇDOM giderimini araştırdığı deneyinde ise %50 ÇDOM giderimini BYTS  $8,1-12,2-15,8 \text{ dk}$  sürelerde incelemiş ve en iyi giderimin BYTS  $12,2 \text{ dk}$ 'da gerçekleştiğini iddia etmiştir. Dolayısıyla  $2,13 \text{ mg/L}$  giriş suyu için elde edilen  $8,9 \text{ dk}$  süreye sahip tam ölçekli çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir.

Tam ölçekli kolonda filtrasyon hızı  $6 \text{ m/s}$  olarak belirlenmiş ve sabit yataklı sürekli akışlı kolon hesaplamaları bu değere göre yapılmıştır. Babi ve ark. (2006), tam ölçekli kolon filtrasyon akış hızını  $4-6 \text{ m/h}$  aralığında almışlardır. Dosoretz ve ark. (2007), laboratuvar kolonlarında  $1-12 \text{ m/h}$  yükleme hızında çalışmışlardır, Velten

(2008) ise filtrasyon hızı olarak 6,5 m/h kullanmıştır. Bu değerler seçilen kolon filtrasyon hızının ortalama bir aralıkta olduğunu göstermektedir.

Reynolds ve ark. (2011), soğurucunun kullanım yüzdesinin artması için sabit yataklı kolon tasarımında karbon yatak derinliği / kolon çapı oranının 1,5:1 ile 4:1 arasında olması gerektiğini ifade etmişlerdir. Buna dayanarak, yatak derinliği / kolon çapı oranı 2,13 mg/L ÇDOM için tasarlanan kolonlarda 1,62 olarak bulunmuştur ve tasarım değerlerine uygundur.

Armenante (2009), ticari kolon yüksekliklerinin optimum 3-9 m arasında olması gerektiğini ifade etmişlerdir. Dolayısıyla kolon yüksekliği hesaplamalarında bu değerler arasında bir değer alınmış ve 2,13 mg/L ÇDOM için tasarlanan kolon yüksekliği 7 m olarak seçilmiştir. Kolon çapı olarak da 4,33 m seçilmiştir. Bulunan değerler tasarım kriterlerine uygundur.

Yine, Armenante (2009), sabit yataklı sistemler için aşağı akışlı, genişleyen yataklı sistemler için ise yukarı akışlı sistemlerin kullanıldığını ifade etmiştir. Dolayısıyla tasarımda aşağı akışlı sistem kullanılmıştır. Ayrıca tam ölçekli sabit yataklı kolon uygulamaları için GAK partikül boyutlarının genel olarak 0,4 ile 2,5 mm arasında seçildiğini belirtmiştir. Bu ifade tam ölçekli kolon için seçilen 1 mm GAK partikül boyutunun uygun aralıkta olduğunu göstermektedir.

#### 4.1.4.2. Zenginleştirilmiş Ham Su İçin Kolon Boyutlandırması

Çalışmanın bu aşamasında, Adana iline su temin edilen Çatalan baraj göleti kaynağında ilerleyen dönemlerde ÇDOM miktarının artabileceği dikkate alınarak, hamsu PHF ile ÇDOM açısından zenginleştirilmiş ve kolon 4,60 mg/L ÇDOM içeren suyla beslenmiştir. 4,60 mg/L ÇDOM giriş değeri baz alınarak, çıkış konsantrasyonunu 1,50 mg/L ÇDOM' ye düşürmek için hesaplanan tam ölçekli kolon işletme süreleri, spesifik hız katsayıları ve tahmini spesifik hızlar, Çizelge 4.12.' de verilmiştir.



Çizelge 4.12. Zenginleştirilmiş Ham Su İle İşletilen Sürekli Akışlı Sabit Kolon İçin Tam Ölçekli Kolon Verileri (GAK – Giriş Kons. 4,60 mg/L)

$T_{SC}$ (dak)	$T_{LC}$ (gün)	Tahmini Spesifik Hız (Lsu/g GAK)	Çıkış (mg/L)
0	0	0	0
10	0,174	0,0331	0,22
20	0,348	0,0661	0,21
120	2,088	0,3967	0,20
180	3,132	0,5951	0,24
240	4,176	0,7934	0,32
<b>280</b>	4,872	0,9257	0,46
300	5,220	0,9918	0,51
360	6,264	1,1902	0,66
420	7,308	1,3885	0,84
480	8,352	1,5869	0,90
540	9,396	1,7852	0,99
600	10,440	1,9836	1,05
660	11,484	2,1820	1,14
720	12,528	2,3803	1,28
780	13,572	2,5787	1,46
840	14,616	2,7770	1,50
900	15,660	2,9754	1,87
960	16,704	3,1738	2,11
1020	17,748	3,3721	2,56
1080	18,792	3,5705	2,84
1140	19,836	3,7688	3,12
1200	20,880	3,9672	3,63
1260	21,924	4,1656	3,68
1320	22,968	4,3639	3,75
1380	24,012	4,5623	3,81
1440	25,056	4,7606	3,89
1500	26,100	4,9590	3,95
1560	27,144	5,1574	4,02
<b>1595</b>	27,753	5,2731	4,10

Arıtım hedefinin belirlenmesinde, yine Au ve ark. (2011)' nin çalışması ve işletme riskleri de dikkate alınarak, DYÜ oluşumunu en aza indirmek için çıkış suyunda 1,5 mg/L ÇDOM hedefi belirlenmiştir.

Eşitlik (4.4.) kullanılarak; 250000 m<sup>3</sup>/gün debiye sahip 4,60 mg/L ÇDOM içeren giriş suyunda, hedeflenen 1,50 mg/L seviyesine düşürmek için, tam ölçekli kolonlarda kullanılmak üzere gerekli aktif karbon miktarı kg/yıl olarak hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları sırasıyla Çizelge 4.13. ve 4.14.' te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Zenginleştirilmiş Ham Su için Kolon Boyutlandırma Kriterleri (Giriş: 4,60 mg/L – Çıkış: 1,50 mg/L)

<b>Kolon EBCT</b> (dak)	<b>Spesifik Hız</b> (L/g.gün)	<b>Tahmini</b> <b>Spesifik Hız</b>	<b>Çıkış</b> <b>Konsantrasyonu</b> (mg/L)	<b>GAK</b> <b>Tüketimi</b> (kg/yıl)
0,535	0,19	2,78	1,50	32589286

Çizelge 4.14. 4,60 mg/L Giriş Suyu İçin Tam Ölçekli Kolon Dizayn Parametreleri

<b>Dizayn</b> <b>Parametreleri</b>	<b>Birim</b>	<b>(HKÖKT)</b>	<b>Tam Ölçekli</b> <b>Kolon</b>
Partikül Çapı	Mm	0,2	<b>1</b>
Adsorbant Kuvveti	l/g adsorbant	1,0086	<b>1,0086</b>
Hacim Yoğunluğu	g/mL	0,56	<b>0,56</b>
BYTS	Dak	0,535	<b>13,4</b>
Filtrasyon Hızı	m/saat	30	<b>6</b>
Akım Hızı	L/dak	0,039	<b>1963</b>
Kolon Çapı	Cm	1	<b>500</b>
Kolon Uzunluğu	Cm	3,41	<b>800</b>
Arıtılan Su Hacmi	m <sup>3</sup> /gün	0,01	<b>16667</b>
GAK Kütlesi	Kg/gün	0,015	<b>5953</b>
GAK Hacmi	cm <sup>3</sup>	1,782	<b>160 x 10<sup>6</sup></b>
Tam işletme Süresi	Gün	2,4	<b>15</b>
Yüzey Yüğü	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /s	3,82	<b>24,45</b>

Yapılan çalışmalarda kolon başına arıtılan su hacmi yine 16667 m<sup>3</sup>/gün, GAK kütlesi 5953 kg/gün, işletme süresi ise 15 gün olarak tespit edilmiştir. Çizelge 4.13. ve 4.14.' taki sonuçlardan anlaşılacağı üzere, ÇDOM miktarının artmasıyla, doygunluğa ulaşma süresi kısaltılmakta, gerekli GAK kütlesi ve kolon hacmi artmaktadır. Buna karşın arıtılan su hacmi azalmıştır. Hesaplanan değerler Çatalan içme suyu arıtma tesisine özgü değerler olduğu için daha önceki çalışmalarla kıyaslanmamıştır.

Çalışmada HKÖKT BYTS' si 0,535 dk, tam ölçekli kolon BYTS' si 13,4 dk olarak tespit edilmiştir. Al-Naseri ve ark. (2008), HKÖKT BYTS sürelerini 0,51–1,02–2,04–3,05 dk ve TÖK BYTS sürelerini 5–10–20–30 dk olarak bulmuştur. Daha uzun BYTS sürelerinin yatak hacmini ve kolon performansını artırdığını öne sürmüşlerdir. Ayrıca sudaki ÇDOM varlığında, tat ve koku kontrolü için BYTS' nin 15–20 dk aralığında seçilebileceğini söylemişlerdir. TÖK BYTS süresi için 20 dk' nın ideal olduğunu bildirmişlerdir. Summers ve ark. (2013), ÇDOM varlığında 2-metilzobomeol giderimini araştırdıkları çalışmalarında, HKÖKT BYTS sürelerini 0,53–1,06–2,12 dk, tam ölçekli kolon BYTS' lerini ise 5-10-20 dk olarak hesaplamışlardır. BYTS artışının, başlangıçtan kırılma noktasına kadar geçen süreyi artırdığını söylemişlerdir. Babi ve ark. (2006) ise içme suyunda THM, HAA ve ÇDOM giderimini GAK adsorpsiyonu ile araştırmışlar ve çalışmalarda 9,5-14 dk BYTS süresi kullanmışlardır. Çalışma sonunda daha uzun BYTS sürelerinin daha yüksek adsorpsiyon verimi sağladığını ifade etmişlerdir. Bütün bu bulgular TÖK için tespit edilen 13,4 dk BYTS süresinin uygun aralıkta olduğunu göstermektedir.

Tam ölçekli kolonlarda filtrasyon hızı 6 m/s olarak belirlenmiş ve sabit yataklı sürekli akışlı kolon hesaplamaları bu değere göre yapılmıştır. Babi ve ark. (2006), tam ölçekli kolon filtrasyon akış hızını 4–6 m/h aralığında almışlardır. Dosoretz ve ark. (2007), laboratuvar kolonlarında 1–12 m/h yükleme hızında çalışmışlardır, Velten (2008) ise filtrasyon hızı olarak 6,5 m/h kullanmıştır. Bu değerler seçilen kolon filtrasyon hızının uygun aralıkta olduğunu göstermektedir.

Reynolds ve ark. (2011), soğurucunun kullanım yüzdesinin artması için sabit yataklı kolon tasarımında karbon yatak derinliği / kolon çapı oranının 1,5:1 ile 4:1 arasında olması gerektiğini ifade etmişlerdir. Buna dayanarak, yatak derinliği / kolon

çapı oranı 4,60 mg/L ÇDOM için tasarlanan kolonlarda 1,60 değerlerini verecek şekilde dizayn edilmiş olup tasarım verilerine uygundur.

Armenante (2009), ticari kolon yüksekliklerinin optimum 3-9 m arasında olması gerektiğini ifade etmişlerdir. Dolayısıyla kolon yüksekliği hesaplamalarında bu değerler arasında bir değer alınmış ve 4,60 mg/L ÇDOM giriş suyu için tasarlanan kolon yüksekliği ise 8 m olarak seçilmiştir. Kolon çapı olarak da 5 m seçilmiştir.

Yine Armenante (2009), sabit yataklı sistemler için aşağı akışlı, genişleyen yataklı sistemler için ise yukarı akışlı sistemlerin kullanıldığını ifade etmiştir. Dolayısıyla tasarımda aşağı akışlı sistem kullanılmıştır. Ayrıca tam ölçekli sabit yataklı kolon uygulamaları için GAK partikül boyutlarının genel olarak 0,4 ile 2,5 mm arasında seçildiğini belirtmiştir. Bu ifade tam ölçekli kolon için seçilen 1 mm GAK partikül boyutunun uygun aralıkta olduğunu göstermektedir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

GAK adsorpsiyonu ile su kaynaklarında bulunan ÇDOM' lerin giderimi üzerine yapılan bu çalışmada hem kesikli hem de sürekli akışlı – sabit yataklı adsorpsiyon reaktörleri kullanılarak, adsorpsiyon verimi üzerine etkisi olan değişkenler (pH, sıcaklık, GAK miktarı) incelenmiş, adsorpsiyon izotermi çıkarılmış ve tam ölçekli GAK adsorpsiyon kolonu dizayn parametreleri tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklık ve karbon miktarı arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı, bunun aksine pH arttıkça adsorpsiyon derecesinin azaldığı gözlenmiştir. Deneysel çalışmada elde edilen adsorpsiyon verilerine Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmış ve  $R^2$  değeri daha yüksek çıkan Freundlich izotermi GAK adsorpsiyonu ile ÇDOM gideriminde daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada; adsorbent yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanlarının heterojen olduğu ve farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluştuğu, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit olarak dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon sürecinin gerçekleştiği, adsorbat konsantrasyonu arttıkça adsorbent yüzeyindeki adsorbat konsantrasyonunun da arttığı, deneysel sonuçlara dayanılarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, ÇDOM yapısında bulunan farklı ağırlıkta, özellikte ve boyutta pek çok karmaşık molekülün adsorpsiyon sürecindeki davranışı Freundlich izotermi ile daha başarılı açıklanmaktadır.

Sabit film difüzyonunun adsorpsiyon sürecinde oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir.

Sürekli akışlı – sabit yataklı GAK adsorpsiyon kolonları ile yapılan çalışmalarda, GAK miktarı artırıldığında kırılma ve doyma noktalarına daha geç ulaşıldığı tespit edilmiştir. GAK adsorpsiyon kolonlarında (HKÖKT) elde edilen veriler ile 250000 m<sup>3</sup>/gün debiye sahip ADANA Çatalan içme suyu arıtma tesisi için tam ölçekli GAK adsorpsiyon kolonu dizayn verileri tespit edilmiştir. Buna göre ham giriş suyundaki ÇDOM' lerin giderilmesi için kullanılması gereken GAK miktarı 2,13 mg/L ÇDOM ve 22 gün işletme süresi için toplamda 864780 kg' dır. 15 adet

GAK kolonu tasarlanmış olup kolon başına 57652 kg GAK miktarı hesaplanmıştır. İşletme süresi 22 gün, işletme süresince arıtılacak su miktarı ise kolon başına 366667 m<sup>3</sup>, toplamda ise 5500000 m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Kaynaktaki ÇDOM' nin artma ihtimaline karşı organik açıdan zenginleştirilmiş su ile yapılan kolon çalışması sonuçlarına göre ise, tam ölçekli kolonda kullanılması gereken GAK miktarı 15 gün işletme süresi için toplamda 1339290 kg olup kolon başına 89286 kg, kolon sayısı 15, işletme süresi 15 gün, işletme sürecinde arıtılacak su miktarı ise kolon başına 250000 m<sup>3</sup> ve toplamda 3750000 m<sup>3</sup> tür.

Yapılan bu çalışma sonucunda Çatalan İçme Suyu Arıtma Tesisi'ne ileride yapılması düşünülen GAK adsorpsiyon ünitelerinde kullanılacak GAK için karbon rejenerasyon ünitelerinin kurulması gerekliliği doğmuştur. Çünkü hizmet verilen Adana nüfusunun artması ve gelişmesi ile modern bir kent olması, günlük su tüketimini artırmaktadır. Bu da arıtım için daha fazla GAK demektir ve her yeni GAK alımı daha fazla maliyete sebep olmaktadır. Dolayısıyla GAK' ın ısıl rejenerasyon yöntemi ile yeniden kullanımı, makul bir seçenek olarak ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışma ve sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde, ileri düzeyde yapılması gereken çalışmalar aşağıda özetlenmiştir;

- Çatalan Barajı İçme Suyundan temin edilen numunede tannik asit, humik asit mevcut diğer fraksiyonlarının dağılımları, dağılım yüzdeleri ve bu fraksiyonların, aktif karbon adsorpsiyonundaki rolleri,
- Giriş suyunda, rekabetli adsorpsiyona sebep olan veya olabilecek maddelerin analizi ve bu maddelerin giriş suyundaki dağılımları,
- Farklı giriş suyu ÇOK konsantrasyonları ile tekrar çalışmalar yapılması ve adsorpsiyon dengesindeki değişimin gözlenmesi,
- Adsorpsiyona etki eden diğer faktörlerin (ÇDOM molekül büyüklüğü, molekül ağırlığı, rekabetli adsorpsiyon, GAK özellikleri gibi) tespit edilmesi ve bu faktörlerin detaylı olarak incelenmesi.
- Yapılabiliyorsa baraj gölünün farklı noktalarından numune alınarak bunların ortalamasının alınması.

## KAYNAKLAR

- AIKEN, G., COTSARIS, E., 1995. Soil and Hydrology: their effect on NOM, J. Of AWWA, 87(1), 36-45.
- AL-NASERI, S. K., ALI ABDUL-FATTAH, M., SULAYMON, A. H., 2008. Natural Organic Matter Removal From Tigris River Water in Baghdad, Iraq. Desalination, 245: 155-168.
- ARMENANTE, P. M., 2009. Adsorption With Granular Activated Carbon (GAC), Lecture Notes, New Jersey Institute of Technology, NJ.
- AU, K. K., ALPERT, S. M., PERNITSKY, D. J., 2011. Particle and Natural Organic Matter Removal in Drinking Water, M37 Operational Control of Coagulation and Filtration Processes, Third Edition, AWWA Manual.
- BABI, K. G., KOUMENIDES, K. M., NIKOLAOU, A.D., MAKRI, C.A., TZOUMERKAS, F. K., LEKKAS, T. D., 2006. Pilot Study of The Removal of THMs, HAAs AND doc From Drinking Water By GAC Adsorption. Desalination 210: 215-224.
- BALCI, B., 2007. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi. Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi: 40-48.
- BALCI, B., 2014. Atıksulardan Bisfenol-A Gideriminde Biyotik ve Abiyotik Süreçlerin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı. Doktora Tezi.
- BASIBUYUK, M. And FORSTER, C.F, 2003. An Examination Of Adsorption Characteristics Of Basic Dye On To Live Activated Sludge System. Process Biochem., 38:1311-1316.
- CHAULK, M.P., SHEPPARD, G., GORA, S., 2011. Study on Charasteristics and Removal of Natural Organic Matter in Drinking Water Systems in Newfoundland and Labrador. CBCL Limited: 7-19-22,29-69-87.



- CHERMISINOFF, N. P., CHERMISINOFF, P.N., 1993. Water Treatment and Waste Recovery. Advanced Technology and Applications. Prentice-Hall, New York.
- CHIOU, M.-S., LI, H.-Y., 2002. Equilibrium And Kinetic Modeling Of Adsorption Of Reactive Dye On Cross-Linked Chitosan Beads. Journal Of Hazardous Materials, 93(2): 233-248.
- CHO, M., CHUNG, H. Ve YOON, J., 2003. Disinfection of Water Containing Natural Organic Matter by Using Ozone-Initiated Radical Reactions. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 69, No. 4: 2284–2291.
- CLARK, R. M., BOUTIN, B. K., 2001. Controlling DBP and Microbial Contaminants in Drinking Water, EPA 600/R-01/110.
- CRITTENDEN, J. C., REDDY, P. S., ARORA, H., TRYNOSKI, J., HAND, D. W., PERRAM, D. L., SUMMERS, R. S., 1991. Predicting GAC Performance With Rapid Small-Scale Column Tests. Journal of AWWA, 1: 77-87.
- ÇAPAR, Y., YETİŞ, Ü., 2001. Removal of THM Precursors by GAC: Ankara Case Study. Water Research 36(5): 1379-1384.
- DABROWSKI, A., 2001. Adsorption from Theory to Practice Advances in Colloid and Interface Science 93: 135-224.
- DANIELS, B., MESNER, N., 2005. Drinking Water Treatment Systems. Utah State University.
- DAVIES, G., 2013. Sixteenth Humic Science & Technology Conference Northeastern University. Boston, USA.
- DOSORETZ, C. G., KATZ, I., GUR-REZNIK, S., 2007. Removal of Dissolved Organic Matter by Granular Activated Carbon Adsorption as a Pretreatment to Reverse Osmosis Membrane Bioreactor Effluents. Water Research 42: 1595-1605.
- EKPETE O.A., M.HORSFALL JNR, A.I. SPIFF. 2012. Kinetics Of Chlorophenol Adsorption Onto Commercial And Fluted Pumpkin Activated Carbon In Aqueous Systems. Asian Journal Of Natural & Applied Sciences. 1:106-117.

- EPA, 2012. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, pp. 9-15, Washington, DC.
- FEBRIANTO, J., KOSASIH, AN., SUNARSO, J., JU YH. , INDRASWATI, N., ISMADJĪ, S., 2009. Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Heavy Metals Using Biosorbent: A Summary of Recent Studies, *Journal of Hazardous Materials* 162: 616–645.
- FILELLA, M., 2013. Understanding What We Are Measuring: Standards and Quantification of Natural Organic Matter. *Water Research* (50): 287-293.
- FOO, K. Y., LEE, L. K., HAMEED, B. H., 2013. Batch Adsorption of Semi-Aerobic Landfill Leachate by Granular Activated Carbon Prepared by Microwave Heating. *Chem. Eng. Journal* (222): 259-264.
- GAFFNEY, J. S., MARLEY, N. A., CLARK, S. B., 1996. Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment, In: *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role*, eds., J. S. Gaffney, N. A. Marley, and S. B. Clark, ACS Symposium Series 651, American Chemical Society, pp. 2-16, Washington, DC.
- GARCIA, I., 2011. Removal of Natural Organic Matter to Reduce the Presence of Trihalomethanes in Drinking Water. Royal Institute of Technology Stockholm. Doctoral Thesis.
- GIBERT, O., LEFEVRE, B., FERNANDEZ, M., BERNAT, X., PARAIRA, M., PONS, M., 2013. Fractionation and Removal of Dissolved Organic Carbon in a Full-Scale Granular Activated Carbon Filter Used for Drinking Water Production. *Water Research* (47): 2821-2829.
- GUPTA, SUSMITA SEN, KRISHNA, G. BHATTACHARYYA. 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*.162(1–2):39–58.
- HADI, M., MOHAMMAD, R. S., GORDON, M., 2010. Equilibrium Two-Parameter Isotherms Of Acid Dyes Sorption by Activated carbons: Study of residual errors. *Chem. Eng. Journ.* 160: 408–416.

- HEIJMAN, S. G. J., HOPMAN, R., 1998. Activated Carbon Filtration in Drinking Water Production: Model Prediction and New Concepts. *Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects*. (151): 303-310.
- HEPPLEWHITE, C., NEWCOMBE, G., KNAPPE, D. R. U., 2004. NOM and MIB, Who Wins in the Competition for Activated Carbon Adsorption Sites ? *Journal of Water Science and Technology*. 49(9): 257-265.
- HERTKORN, N., CLAUS, H., SCHMITT-KOPPLIN, P.H., PERDUE, E. M., FILIP, Z., 2002. Utilization and Transformation of Aquatic Humic Substances by Autochthonous Microorganism. *Journal of Envi. Sci. And Technology* 36(20): 4334-4345.
- HO, Y. S., WANG, C. C., 2004. Pseudo-Isotherms For The Sorption Of Cadmium Ions Onto Tree Fern. *Process Biochem.*, 39:759-763.
- HO, YUH-SHAN. 2006. Review of Second-Order Models for Adsorption Systems. *Journal of Hazardous Materials B*. 136: 681–689.
- JAFFE, R., CHEN, M., 2014. Photo and Bio-Reactivity Patterns of Dissolved Organic Matter From Biomass and Soil Leachates and Surface Waters in a Subtropical Wetland. *Water Research*, 61: 181-190.
- JAOUADI, M., AMDOUNI, N., DUCLAUX, L., 2012. Charasteristic of Natural Organic Matter Extracted From the Waters of Medjerda Dam (Tunusia). *Desalination, Introduction*, p.p. 1.
- KARANFIL, T., DASTGHEIB, S. A., CHENG, W., 2005. Adsorption of Dissolved Natural Organic Matter by Modified Activated Carbons. *Water Research*. 39: 2281-2290.
- KARANFIL, T., KITIS, M., KILFUUFF, J.E., 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(18), 3225.
- KARANFIL, T., SHAO, T., ZHANG, S., 2010. The Effects of Dissolved Natural Organic Matter on the Adsorption of Synthetic Organic Chemicals By Activated Carbons and Carbon Nanotubes. *Water Research*. 45: 1378-1386.

- KESKINKAN, O., M.Z.L. GÖKSU, A. YUCEER, M. BAŞIBUYUK, C.F. FORSTER, 2003. "Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*)". *Process Biochemistry* 39: 179-183.
- KIM, J., KANG, B., 2007. DBPs Removal in GAC Filter-Adsorber. *Water Research*. 42: 145-152.
- KITIS, M., 2001. Probing Chlorine Reactivity of DOM for DBP Formation: Relations With SUVA and Development of the DBP Reactivity Profile, Ph.D. Dissertation, Clemson University, Clemson, USA.
- KRASNER, S. W., CROUE, J. P., BUFFLE, J., PERDUE, E. M., 1996. Three Approaches for Characterizing NOM, *Jour. of AWWA*, 88(6), 66-79.
- KRISTINA, I., JOLL, C., HEITZ, A., 2011. Powdered Activated Carbon Coupled With Enhanced Coagulation for Natural Organic Matter Removal and Disinfection by-Product Control: Application in a Western Australian Water Treatment Plant. *Chemosphere*. 83: 661-667.
- KÜÇUKÇONGAR, S., SEVİMLİ, M. F., YEL, E., 2009. Organik Madde Konsantrasyonunun Trihalometan (THM) Bileşiklerinin Oluşumuna Etkisi. *J. Fac.Eng.Arch. Selcuk Univ.*, v.24, n.2.
- LEENHEER, J. A., 1996. Fractionation, Isolation, and Characterization of Hydrophilic Constituents of Dissolved Organic Matter in Water, *Proc. of IHSS Natural Organic Matter Workshop: Influence of NOM Characteristics on Drinking Water Treatment and Quality*, Poitiers, France.
- LI, F., YUASA, A., EBIE, K., AZUMA, Y., HAGISHITA, T., MATSUI, Y., 2002. Factors Affecting the Adsorption Capacity of Dissolved Organic Matter onto Activated Carbon: Modified Isotherm Analysis. *Water Research*. 36: 4592-4604.
- LOCHNER, E., 2013. Which Beam Energy Should I Use ? CMMP Scanning Electron Microscopy Blog.
- LU, C., SU, F., 2007. Adsorption of Natural Organic Matter by Carbon Nanotubes. *Separation and Purification Technology*. 58: 113-121.

- LUUKKONEN, T., TOLONEN, E. T., RUNTTI, H., PELLINEN, J., HU, T., RAMO, J., LASSI, U., 2014. Removal of Total Organic Carbon (toc) Residues From Power Plant Make-Up Water by Activated Carbon. *Journal of Water Process Engineering*. 3: 46-52.
- MALCOLM, R. L., 1991. Factors to be Considered in the Isolation and Characterization of Aquatic Humic Substances, In: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*, eds., B. Allard, H. Boren, and A. Grimvall, pp. 9-36, Springer-Verlag, Berlin.
- MARKETSANDMARKETS, 2012. *Global Activated Carbon Market : Products & Applications Report, (2011 – 2016)*.
- MARSHALL, W. E., WARTELLE, L. H., 1999. *Activated Carbon in a Nutshell. Agricultural Research*.
- MATILAINEN, A., VIENO, N., TUHKANEN, T., 2005. Efficiency of the Activated Carbon Filtration in the Natural Organic Matter Removal. *Environmental International*, 32: 324-331.
- MENDEZ, E. M. P., HAVEL, J., PATOCKA, J., 2005. Humic Substances-Compounds of Still Unknown Structure: Applications in Agriculture, Industry, Environment, and Biomedicine. *Journal of Applied Biomedicine*. 3: 13-24.
- MULHOLLAND, P. J., 1990. Group Report "What are the Temporal and Spatial Variations of Organic Acids at the Ecosystem Level?", In: *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*, eds., E. M. Perdue and E. T. Gjessing, pp. 315-329, John Wiley & Sons, New York, NY.
- MUSLU, YILMAZ, 2000. *Çözümlü Problemlerle Temel Prosesler*, Aktif Yayın.
- ONYANGO, MS, KOJIMA, Y, AOYI, O, BERNARDO, EC, MATSUDA, H., 2004 Adsorption Equilibrium Modeling and Solution Chemistry Dependence of Fluoride Removal from Water by Trivalent-Cationexchanged Zeolite F-9. *J Colloid Interface Sci* .279:341–350.
- PERLMAN, H., 2015. *Where is Earth's Water ?* United States Geological Survey, U.S. Department of The Interior.

- QI, S., SCHIDEMAN, L. C., 2008. An Overall Isotherm for Activated Carbon Adsorption of Dissolved Natural Organic Matter in Water. *Water Research*, 42: 3353-3360.
- RAFAEL, C.I. FONTAN, LUIS A. MINIM, RENATA C.F. BONOMO, LUIS HENRIQUE, M. DA SILVA, VALERIA, P.R. 2013. Minim. Adsorption Isotherms and Thermodynamics of  $\alpha$ -lactalbumin on an Anionic Exchanger. *Fluid Phase Equilibria*. 348: 39– 44.
- REYNOLDS, T. D., RICHARDS, P. A., 2011. Çevre Mühendisliğinde Temel İşlem ve Süreçler. Efil Yayınevi.
- SANCHEZ, N. P., SKERIOTIS, A. T., MILLER, C. M., 2013. Assessment of Dissolved Organic Matter Fluorescence PARAFAC Components Before and After Coagulation-Filtration in a Full Scale Water Treatment Plant. *Water Research*, 47: 1679-1690.
- SAWYER, C. N., McCARTY, P. L., PARKIN, G. F., 2013. Çevre Mühendisliği ve Bilimi için Kimya. Beşinci Basımdan Çeviri, Nobel Yayıncılık.
- SILLANPAA, M., MATILAINEN, A., VEPSALAINEN, M., 2010. Natural Organic Matter Removal by Coagulation During Drinking Water Treatment: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159: 189-197.
- SINHA, S., AMY, G. L., SOHN, J., 1997. Reactivity of NOM Fractions in Forming Chlorinated DBPs, Proc. of AWWA Annual Conference, Atlanta, GA.
- SOYSAL, L., 2014. İTO. T.C. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı, İstanbul Bölge Laboratuvar Müdürlüğü, Temel Kimya – Polimer Birimi: 13.
- SUMMERS, R. S., KIM, S. M., SHIMABUKU, K., CHAE, S. H., CORWIN, C. J., 2013. Granular Activated Carbon Adsorption of MIB in the Presence of Dissolved Organic Matter. *Water Research*, 47: 3507-3513.
- SWIETLIK, J., SIKORSKA, E., 2005. Characterization of Natural Organic Matter Fractions by High Pressure Size-Exclusion Chromatography, Specific UV Absorbance and Total Luminescence Spectroscopy. *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 15, No. 1, 145-153.

- SYMONS, J. M., KRASNER, S.W., SIMMS, L. A., SCLIMENTI, M. J., 1993. Measurement of THM and Precursor Concentrations Revisited: The Effect of Bromide Ion, *J. Of AWWA*, 85(1), 51-62.
- SYMONS, J. M., KRASNER, S.W., SIMMS, L. A., SCLIMENTI, M. J., SORENSEN, H. W. Jr., SPIETEL, G. E. Jr., DIEHL, A. C., 1996. Influence of Bromide Ion on Trihalomethane and Haloacetic Acid Formation, In: *Disinfection By-Products in Water Treatment: The Chemistry of Their Formation and Control*, eds., R. A. Minear and G. L. Amy, pp. 91-130, Lewis Publishers, FL.
- T.C. SAĞLIK BAKANLIĞI, 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. EK-1, syf. 2-3.
- TCHOBANOGLIOUS, G., 1991. *Wastewater Engineering*, third edition. McGrawHill, New York.
- TCHOBANOGLIOUS, G., 2003. *Wastewater Engineering*, fourth edition. McGrawHill, New York.
- TIPPING, E., 2007. Modelling the Interactions of Hg(II) and Methylmercury With Humic Substances Using WHAM/Model VI. *Applied Geochemistry* 22(8), 1624-1635.
- TIIINA, M., 2014. Natural Organic Matter (NOM). Department of Chemistry and Bioengineering, Tampere University of Technology.
- TRANSPARENCYMARKETRESEARCH, 2013. Activated Carbon Market (Powdered, Granular) for Liquid Phase and Gas Phase Applications in Water Treatment, Food & Beverage Processing, Pharmaceutical & Medical, Automotive and Air purification - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast Report, 2013 – 2019.
- UYAK, V., TOROZ, I., 2006. İçme Suyu Kaynaklarındaki Doğal Organik Maddelerin Zenginleştirilmiş Koagülasyon ile Giderilmesi. *Itüdergisi/e* 16: 115-122.
- VAN, LEEUWEN J., DALY, R., HOLMES, M., 2005. Modeling the Treatment of Drinking Water to Maximize Dissolved Organic Matter Removal and Minimize Disinfection by-product Formation. *Desalination* 176, 81-89.

- VARGAS, A. M. M., CAZETTA, A. L., KUNITA, M. H., SILVA, T. L., ALMEIDA, V. C., 2011. Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon Produced from Flamboyant Ponds (*Delonix Regia*): Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models. *Chemical Engineering Journal* 168, 722-730.
- VELTEN, S., 2008. Adsorption Capacity and Biological Activity of Biological Activated Carbon Filters in Drinking Water Treatment. Doctorate Thesis. Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- VIGNESWARAN, S., KANDASAMY, J., PHAM, T. T. N., JEONG, S., NGUYEN, T. V., 2014. Effect of Granular Activated Carbon Filter on the Subsequent Flocculation in Seawater Treatment. *Desalination*, 354: 9-16.
- WANG, L. L., SONG, C. C., YANG, G. S., 2013. Dissolved Organic Carbon Characteristics in Surface Ponds from Contrasting Wetland Ecosystems: A Case Study in the Sanjiang Plain, Northeast China. *Hydrology and Earth System Sciences*, 1.
- WATT, B. E., MALCOLM, R. L., HAYES, M. H. B., CLARK, N. W. E., CHIPMAN, J. K., 1996. Chemistry and Potential Mutagenicity of Humic Substances in Waters from Different Watersheds in Britain and Ireland, *Water Research*, 30(6), 1502-1516.
- WERSHAW, R. L., LEENHEER, J. A., COX, L., 2005. Characterization of Dissolved and Particulate Natural Organic Matter (NOM) in Neversink Reservoir, New York. Scientific Investigations Report 2005-5108 In cooperation with the U.S. Environmental Protection Agency and the U.S. Department of the Army.
- WHO, 2011. Guidelines For Drinking Water Quality, Fourth Edition: pp. 427-429.
- WORCH, E., BRINKMANN, T., SCHMALZ, V., SCHREIBER, B., 2005. Adsorption of Dissolved Organic Matter onto Activated Carbon – the Influence of Temperature, Absorption Wavelength, and Molecular Size. *Water Research*, 39: 3449-3456.
- YU, L., YA-JUAN, L., 2008. Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. *Sep. and Purif. Tech.* 61: 229–242.



- ZHAN, X., GAO, B., YUE, Q., LIU, B., XU, X., LI, Q., 2010. Removal Natural Organic Matter by Coagulation–Adsorption and Evaluating the Serial Effect Through a Chlorine Decay Model. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 279–286.
- ZULARISAM, A. W., ISMAIL, A. F., SALIM, R., 2006. Behaviours of Natural Organic Matter in Membrane Filtration for Surface Water Treatment - A Review. *Desalination*, 194, 211–231.

## **ÖZGEÇMİŞ**

26.09.1988 yılında Adana’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana’da tamamladı. 2006 yılında başladığı Mersin Üniversitesi, Mühendislik - Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2012 yılında mezun oldu ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Teknolojileri Anabilim dalı’nda yüksek lisansa başladı. Ayrıca Mersin Üniversitesi’nde öğrenim görürken Erasmus öğrenci değişim programı ile 2010–2011 yılları arasında Borås Üniversitesi’nde öğrenim gördü. İyi derecede İngilizce bilmektedir.