



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**BAZI ORGANİK MADDELERİN ADSORPSİYON-FİLTASYON VE ADSORPSİYON-
MEMBRAN HİBRİD SİSTEMLERİ İLE SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI**

Muhammad ZAHOOR
Mühendislik Fakültesi Kimya Anabilim Dalı
Fiziksel Kimya Programı

Danışman
Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU

Ocak, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 04.02.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya Programı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Mehmet Mahramanlioğlu (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ayben Kilislioğlu
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mustafa L. Berkem
Marmara Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. İnci Sönmezoğlu
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



Doç. Dr. Sinem Göktürk
Marmara Üniversitesi
Eczacılık Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'nin 3822 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu çalışma boyunca her türlü yardımları için değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Mahramanlıoğlu'na, mali destekleri için Pakistan Milli Eğitim Bakanlığı ve T.C. Milli Eğitim Bakanlığı'na, fon ve araştırma olanakları sağlayan İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Yurt dışında bana koşulsuz sevgi ve destek sağlayan aileme, yurtdışında kaldığım süre içinde çok zorluk çeken oğlum Shabab'a, çalışmalarımnda Türkçe konusunda yardımcı olan Selman İlteriş Yılmaz'a, iyi arkadaşlıkları ve araştırmalarım sırasında işbirliklerinden dolayı Özge Özgen ve Elif Çalışkan'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	5
2.1 KİMYASALLAR	5
2.1.1 Humik Asit	5
2.1.2 Pestisidler	6
2.1.3 Fenolik Maddeler	8
2.1.4 Yüzey Aktif Maddeler	11
2.2 SU ARITIMI	14
2.2.1 Adsorpsiyon	17
2.2.1.1 Adsorpsiyon Kuvvetleri ve Enerjетиği	17
2.2.1.2 Adsorpsiyon Türleri	18
2.2.1.3 Adsorpsiyon Denge Kuramları	19
2.2.1.4 Langmuir İzotermi	22
2.2.1.5 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	26
2.2.1.6 Temkin Adsorpsiyon İzotermi	27
2.2.1.7 Düzgün Bir Yüzey İçin İzoterm türetilmesi	27
2.2.1.8 Brunauer, Emmett ve Teller (BET) İzoterm Denklemi	29
2.2.1.9 İzotermilerin Sınıflandırılması	30
2.2.1.10 Deneysel Adsorpsiyon İzotermi	31
2.2.1.11 Adsorpsiyon Kinetiği	34
2.2.1.12 Adsorpsiyon Mekanizması	35
2.2.2 Membran Proseslerine Bir Bakış	36
2.2.2.1 Temel İlkeler	37
2.2.2.2 Ultrafiltrasyon (UF)	38
2.2.2.3 Membran Malzemeleri ve Geometrileri	38
2.2.2.4 Alıkoyma Mekanizmaları	39
2.2.2.5 Membran Kirlenmesi	41
2.2.2.6 Kirlenme Mekanizması	41
2.2.2.7 Kirlenme Kontrolü	43
3. MALZEME VE YÖNTEM	45
3.1 KİMYASALLAR	45
3.2 CİHAZLAR	46
3.3 ADSORBENTLER	46
3.4 ULTRAFİLTASYON MEMBRAN	48
3.5 UF PİLOT TESİS	48
3.6 KONSANRASYON ÖLÇÜMLERİ	49
3.7 ÇALIŞMA PLANI	49
3.7.1 Kesikli Adsorpsiyon	50
3.7.2 GAK Filtrelerinde Adsorpsiyon	50

3.7.3 Yalnız Membranın Kullanıldığı Proseslerde Maddelerin Alıkonması ve Buna Akı Azalmasının Etkisi	50
3.7.4 Granüler Aktif Karbon / Ultrafiltrasyon Prosesleri	51
3.7.5 TAK / UF Prosesi	51
3.7.6 MAK / UF Prosesi	52
4. BULGULAR	53
4.1 ADSORBENTLERİN KARAKTERİZASYONU	53
4.2 KESİKLİ ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI	58
4.2.1 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	58
4.2.1.1 Fenolik Madde Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.....	58
4.2.1.2 Pestisit Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.....	61
4.2.1.3 Yüzeyaktif Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.....	63
4.2.1.4 Humik Asit Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.....	65
4.2.2 Tanecik İçi Difüzyonu	66
4.2.2.1 Fenolik Maddeler İçin Tanecik İçin Difüzyonu.....	66
4.2.2.2 Pestisidler İçin Tanecik İçin Difüzyonu.....	68
4.2.2.3 Yüzey Aktif Maddeler İçin Tanecik İçi Difüzyonu.....	70
4.2.2.4 Humik Asit İçin Tanecik İçi Difüzyonu.....	72
4.2.3 Adsorpsiyon Kinetiği	73
4.2.3.1 Fenolik Maddelerin Kinetiği.....	73
4.2.3.2 Pestisitlerin Kinetiği.....	78
4.2.3.3 Yüzyaktiflerin Kinetiği.....	81
4.2.3.4 Humik Asitin Kinetiği.....	84
4.2.4 Adsorpsiyon İzotermi	86
4.2.4.1 Fenolik Maddelerin Adsorpsiyonu İçin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	86
4.2.4.2 Fenolik Maddelerin Adsorpsiyonu İçin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	90
4.2.4.3 Fenolik Maddelerin Adsorpsiyonu İçin Giles Adsorpsiyon İzotermi.....	95
4.2.4.4 Pestisitlerin Adsorpsiyonu İçin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	99
4.2.4.5 Pestisitlerin Adsorpsiyonu İçin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	102
4.2.4.6 Pestisitlerin Adsorpsiyonu İçin Giles Adsorpsiyon İzotermi.....	105
4.2.4.7 Yüzey Aktiflerin Adsorpsiyonu İçin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	108
4.2.4.8 Yüzey Aktiflerin Adsorpsiyonu İçin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	112
4.2.4.9 Yüzey Aktiflerin Adsorpsiyonu İçin Giles Adsorpsiyon İzotermi.....	116
4.2.4.10 Humik Asitin Adsorpsiyonu İçin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	119
4.2.4.11 Humik Asitin Adsorpsiyonu İçin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	120
4.2.4.12 Humik Asitin Adsorpsiyonu İçin Giles Adsorpsiyon İzotermi.....	122
4.3 GAK FİLTRELERİNDE ADSORPSİYON	123
4.3.1 Fenolik Maddelerin GAK Filtrelerinde Adsorpsiyonu	123
4.3.2 Pestisitlerin GAK Filtrelerinde Adsorpsiyonu	126
4.3.3 Yüzey Aktiflerin GAK Filtrelerinde Adsorpsiyonu	127
4.3.4 Humik Asitin GAK Filtrelerinde Adsorpsiyonu	129

4.4 YALNIZ MEMBRAN İLE ORGANİK MADDELERİN ALIKONMA YÜZDESİ VE AKI AZALMASI ÜZERİNE ETKİLERİ	130
4.4.1 Yalnız Membran İle Fenolik Maddelerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	130
4.4.2. Yalnız Membran İle Pestisitlerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	132
4.4.3. Yalnız Membran İle Yüzey Aktiflerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	133
4.4.4. Yalnız Membran İle Humik Asitin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	135
4.5 GAK / ULTRAFİLTASYON PROSESİ	136
4.5.1 GAK / UF Prosesi İle Fenolik Maddelerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	136
4.5.2 GAK / UF Prosesi İle Pestisitlerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	138
4.5.3 GAK / UF Prosesi İle Yüzey Aktiflerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	139
4.5.4. GAK / UF Prosesi İle Humik Asitin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	141
4.6 TAK / UF PROSESİ	142
4.6.1 TAK / UF Prosesi İle Fenolik Maddelerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	142
4.6.2 TAK / UF Prosesi İle Pestisitlerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	144
4.6.3 TAK/UF Prosesi İle Yüzey Aktiflerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	145
4.6.4 TAK / UF Prosesi İle Humik Asitin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	147
4.7 MAK / UF PROSESİ	148
4.7.1 MAK / UF Prosesi İle Fenolik Maddelerin Alıkonma Yüzdesi Ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	148
4.7.2 MAK / UF Prosesi İle Pestisitlerin Alıkonma Yüzdesi Ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	150
4.7.3 MAK / UF Prosesi İle Yüzey Aktiflerin Alıkonma Yüzdesi Ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	151
4.7.4 MAK / UF Prosesi İle Humik Asitin Alıkonma Yüzdesi Ve Akı Azalması Üzerine Etkileri	153
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	155
5.1 ADSORBANLAR	155
5.1.1 Yüzey Fonksiyonel Grupları.....	155
5.1.2 Adsorbanların Yüzey Alanı ve XRD İle Karakterizasyonu.....	155
5.1.3 TAK Ve MAK İçin Sıfır Yük Noktasının Tahmini.....	156
5.2 KESİKLİ ADSORPSİYON	156
5.2.1 Adsorpsiyon Kinetiği.....	156
5.2.2 Adsorpsiyon İzotermleri	159
5.3 HİBRİT PROSESLER	161
5.3.1 GAK Filtrelerde Adsorpsiyon.....	161
5.3.2 Ultrafiltrasyon Membran Protokolü.....	161
5.3.3 Organik Maddelerin Alıkonma Yüzdesi.....	162
5.3.4 Süzüntü Akısı Üzerinde Organik Maddelerin Etkileri	164
5.3.5 Geri Yıkama Süresi	165
6. KAYNAKLAR	167
ÖZGEÇMİŞ	179

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Giles izotermi	30
Şekil 2.2: Gazların Katılar Tarafından Adsorpsiyonunda Beş Genel İzoterm	32
Şekil 3.1: UF pilot sisteminin şematik diyagramı	49
Şekil 4.1: Toz aktif karbonun kızılötesi spektrumu (ATR metodu)	53
Şekil 4.2: Magnetik aktif karbonun kızılötesi spektrumu (ATR metodu)	54
Şekil 4.3: TAK'nin XRD grafiği	55
Şekil 4.4: Demir oksit XRD grafiği	56
Şekil 4.5: TAK/Demir oksit kompozitinin XRD grafiği	57
Şekil 4.6: TAK kütle titrasyon grafiği	57
Şekil 4.7: MAK kütle titrasyon grafiği	58
Şekil 4.8: Fenol konsantrasyonunun zamanla değişimi	59
Şekil 4.9: Klorofenol konsantrasyonunun zamanla değişimi	59
Şekil 4.10: Nitrofenol konsantrasyonunun zamanla değişimi	60
Şekil 4.11: Hidrokinon konsantrasyonunun zamanla değişimi	60
Şekil 4.12: 2, 4-D konsantrasyonunun zamanla değişimi	61
Şekil 4.13: Linuron konsantrasyonunun zamanla değişimi	62
Şekil 4.14: Parakuat konsantrasyonunun zamanla değişimi	62
Şekil 4.15: Triton X-100 konsantrasyonunun zamanla değişimi	63
Şekil 4.16: SDBS konsantrasyonunun zamanla değişimi	64
Şekil 4.17: N-dodesilpiridinyum klorür konsantrasyonunun zamanla değişimi	64
Şekil 4.18: Humik asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	65
Şekil 4.19: TAK ve MAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu	66
Şekil 4.20: TAK ve MAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu	67
Şekil 4.21: TAK ve MAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu	67
Şekil 4.22: TAK ve MAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu	68
Şekil 4.23: TAK ve MAK üzerinde 2,4-D adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu	69
Şekil 4.24: TAK ve MAK üzerinde linuron adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu	69
Şekil 4.25: TAK ve MAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu	70
Şekil 4.26: TAK ve MAK üzerinde Triton X-100 adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu	71
Şekil 4.27: TAK ve MAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu	71
Şekil 4.28: TAK ve MAK üzerinde N-dodesilpiridinyum Klorür adsorpsiyonu için Tanecik içi difüzyonu	72
Şekil 4.29: TAK ve MAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu	73
Şekil 4.30: TAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	74
Şekil 4.31: MAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	74
Şekil 4.32: TAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	75
Şekil 4.33: MAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	75
Şekil 4.34: TAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	76
Şekil 4.35: MAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	76
Şekil 4.36: TAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	77
Şekil 4.37: MAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	77
Şekil 4.38: TAK üzerinde 2, 4-D adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	78
Şekil 4.39: MAK üzerinde 2, 4-D adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	79
Şekil 4.40: TAK üzerinde linuron adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	79
Şekil 4.41: TAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	80
Şekil 4.42: MAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	80
Şekil 4.43: TAK üzerinde triton-X adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği	81

Şekil 4.44: MAK üzerinde triton-X adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği.....	82
Şekil 4.45: TAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği.....	82
Şekil 4.46: MAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği.....	83
Şekil 4.47: TAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği.....	83
Şekil 4.48: MAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği.....	84
Şekil 4.49: TAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği.....	85
Şekil 4.50: MAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği.....	85
Şekil 4.51: TAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	86
Şekil 4.52: MAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	87
Şekil 4.53: TAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	87
Şekil 4.54: MAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	88
Şekil 4.55: TAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	88
Şekil 4.56: MAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	89
Şekil 4.57: TAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	89
Şekil 4.58: MAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	90
Şekil 4.59: TAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	91
Şekil 4.60: MAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	91
Şekil 4.61: TAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	92
Şekil 4.62: MAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	92
Şekil 4.63: TAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	93
Şekil 4.64: MAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	93
Şekil 4.65: TAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	94
Şekil 4.66: MAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	94
Şekil 4.67: TAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için Giles izotermi.....	95
Şekil 4.68: MAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için Giles izotermi.....	96
Şekil 4.69: TAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için Giles izotermi.....	96
Şekil 4.70: MAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için Giles izotermi.....	97
Şekil 4.71: TAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için Giles izotermi.....	97
Şekil 4.72: MAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için Giles izotermi.....	98
Şekil 4.73: TAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için Giles izotermi.....	98
Şekil 4.74: MAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için Giles izotermi.....	99
Şekil 4.75: TAK üzerinde 2, 4-D adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	100
Şekil 4.76: MAK üzerinde 2, 4-D adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	100
Şekil 4.77: TAK üzerinde linuron adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	101
Şekil 4.78: TAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	101
Şekil 4.79: MAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	102
Şekil 4.80: TAK üzerinde 2, 4-D adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	103
Şekil 4.81: MAK üzerinde 2, 4-D adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	103
Şekil 4.82: TAK üzerinde linuron adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	104
Şekil 4.83: TAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	104
Şekil 4.84: MAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	105
Şekil 4.85: TAK üzerinde 2, 4-D adsorpsiyonu için Giles grafiği.....	106
Şekil 4.86: MAK üzerinde 2,4-D adsorpsiyonu için Giles izotermi.....	106
Şekil 4.87: TAK üzerinde linuron adsorpsiyonu için Giles izotermi.....	107
Şekil 4.88: TAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için Giles izotermi.....	107
Şekil 4.89: MAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için Giles izotermi.....	108
Şekil 4.90: TAK üzerinde triton-X adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	109
Şekil 4.91: MAK üzerinde triton-X adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	109
Şekil 4.92: TAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	110
Şekil 4.93: MAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	110
Şekil 4.94: TAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	111

Şekil 4.95: MAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.	111
Şekil 4.96: TAK üzerinde triton-X adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.	112
Şekil 4.97: MAK üzerinde triton-X adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.	113
Şekil 4.98: TAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.	113
Şekil 4.99: MAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.	114
Şekil 4.100: TAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.	114
Şekil 4.101: MAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.	115
Şekil 4.102: TAK üzerinde Triton X-100 adsorpsiyonu için Giles izotermi.	116
Şekil 4.103: MAK üzerinde Triton X-100 adsorpsiyonu için Giles izotermi.	116
Şekil 4.104: TAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için Giles izotermi.	117
Şekil 4.105: MAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için Giles izotermi.	117
Şekil 4.106: TAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için Giles izotermi. ...	118
Şekil 4.107: MAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için Giles izotermi. ...	118
Şekil 4.108: TAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.	119
Şekil 4.109: MAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.	120
Şekil 4.110: TAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.	121
Şekil 4.111: MAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.	121
Şekil 4.112: TAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Giles izotermi.	122
Şekil 4.113: MAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Giles izotermi.	123
Şekil 4.114: GAK filtrede fenol adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi.	124
Şekil 4.115: GAK filtrede klorofenol adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi.	124
Şekil 4.116: GAK filtrede nitrofenol adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi.	125
Şekil 4.117: GAK filtrede hidrokinon adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi.	125
Şekil 4.118: GAK filtrede 2,4-D adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi.	126
Şekil 4.119: GAK filtrede parakuat adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi.	127
Şekil 4.120: GAK filtrede Triton X-100 adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi.	128
Şekil 4.121: GAK filtrede SDBS adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi.	128
Şekil 4.122: GAK filtrede N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi. ...	129
Şekil 4.123: GAK filtrede humik asit adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi.	130
Şekil 4.124: Fenolik bileşiklerin UF membran tarafından alıkonma yüzdesi.	131
Şekil 4.125: UF membranda fenolik maddelerin süzüntü akısının zamanla düşüşü.	131
Şekil 4.126: Pestisidlerin UF membran tarafından alıkonma yüzdesi.	132
Şekil 4.127: UF membranda Pestisidlerin süzüntü akısının zamanla düşüşü.	133
Şekil 4.128: Yüzey aktiflerin UF membran tarafından alıkonma yüzdesi.	134
Şekil 4.129: UF membranda yüzey aktiflerin süzüntü akısının zamanla düşüşü.	134
Şekil 4.130: Humik asitin UF membran tarafından alıkonma yüzdesi.	135
Şekil 4.131: UF membranda humik asitin süzüntü akısının zamanla düşüşü.	136
Şekil 4.132: Fenolik maddelerin alıkonmasında GAK etkisi.	137
Şekil 4.133: UF sisteminde fenolik maddelerin süzüntü akısına GAK etkisi.	137
Şekil 4.134: Pestisidlerin alıkonmasında GAK etkisi.	138
Şekil 4.135: UF sisteminde pestisidlerin süzüntü akısına GAK etkisi.	139
Şekil 4.136: Yüzey aktiflerin alıkonmasında GAK etkisi.	140
Şekil 4.137: UF sisteminde yüzey aktiflerin süzüntü akısına GAK etkisi.	140
Şekil 4.138: Humik asitin alıkonmasında GAK etkisi.	141
Şekil 4.139: UF sisteminde humik asitin süzüntü akısına GAK etkisi.	142
Şekil 4.140: Fenolik maddelerin alıkonmasında TAK etkisi.	143
Şekil 4.141: UF sisteminde fenolik maddelerin süzüntü akısına TAK etkisi.	143
Şekil 4.142: Pestisidlerin alıkonmasında TAK etkisi.	144
Şekil 4.143: UF sisteminde pestisidlerin süzüntü akısına TAK etkisi.	145
Şekil 4.144: Yüzey aktiflerin alıkonmasında TAK etkisi.	146
Şekil 4.145: UF sisteminde Yüzey aktiflerin süzüntü akısına TAK etkisi.	146

Şekil 4.146: Humik asitin alıkonmasında TAK etkisi.	147
Şekil 4.147: UF sisteminde humik asitin süzüntü akısına TAK etkisi.....	148
Şekil 4.148: Fenolik maddelerin alıkonmasında MAK etkisi.....	149
Şekil 4.149: UF sisteminde fenolik maddelerin süzüntü akısına MAK etkisi.	149
Şekil 4.150: Pestisidlerin alıkonmasında MAK etkisi.	150
Şekil 4.151: UF sisteminde pestisidlerin süzüntü akısına MAK etkisi.....	151
Şekil 4.152: Yüzey aktiflerin alıkonmasında MAK etkisi.....	152
Şekil 4.153: UF sisteminde yüzey aktiflerin süzüntü akısına MAK etkisi.	152
Şekil 4.154: Humik asitin alıkonmasında MAK etkisi.	153
Şekil 4.155: UF sisteminde humik asitin süzüntü akısına MAK etkisi.	154

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Su arıtım yöntemlerinin sınıflandırması.....	15
Tablo 3.1: GAK Özellikleri.....	47
Tablo 3.2: TAK karakteristik Özellikleri.....	47
Tablo 3.3: MAK ve demir oksit yüzey alanı.....	48
Tablo 3.4: UF membranın karakteristik özellikleri.....	48
Tablo 4.1: FTIR analizinden TAK ve MAK Fonksiyonel grupları.....	54
Tablo 4.2: Boehm titrasyon sonuçları.....	54
Tablo 4.3: TAK ve MAK için denge süresi.....	61
Tablo 4.4: TAK ve MAK için denge süresi.....	63
Tablo 4.5: TAK ve MAK için denge süresi.....	65
Tablo 4.6: TAK ve MAK için denge süresi.....	66
Tablo 4.7: Fenolik maddelerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Tanecik içi difüzyon hız sabitleri.....	68
Tablo 4.8: Pestisidlerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon hız sabitleri.....	70
Tablo 4.9: Yüzey aktiflerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon hız sabitleri.....	72
Tablo 4.10: Humik asitin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon hız sabitleri.....	73
Tablo 4.11: Fenolik maddeler için yalancı birinci ve ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	78
Tablo 4.12: Pestisidler için yalancı birinci ve ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	81
Tablo 4.13: Yüzey aktif maddeler için yalancı birinci ve ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	84
Tablo 4.14: Humik asit için yalancı birinci ve ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	86
Tablo 4.15: Fenolik maddelerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonunun izoterm parametreleri.....	95
Tablo 4.16: Pestisidlerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonunun izoterm parametreleri.....	105
Tablo 4.17: Yüzey aktif maddelerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonunun izoterm parametreleri.....	115
Tablo 4.18: Humik asitin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonunun izoterm parametreleri.....	122
Tablo 4.19: Fenolik maddeler için kıvrılma eğrilerinden hesaplanan parametreler.....	126
Tablo 4.20: Pestisit maddeler için kıvrılma eğrilerinden hesaplanan parametreler.....	127
Tablo 4.21: Yüzey aktif maddeler için kıvrılma eğrilerinden hesaplanan parametreler.....	129
Tablo 4.22: Humik asit için kıvrılma eğrilerinden hesaplanan parametreler.....	130

SEMBOL LİSTESİ

- A:** Membran yüzey alanı.
b: Langmuir izoterm sabiti (g.L-1)
C: Denge konsantrasyonu (mg.L-1)
C_b: Toplu konsantrasyon.
C_p: Nüfuz konsantrasyonu.
C_s: Elektrolit konsantrasyonu.
2, 4-D: 2, 4 Dichlorofenoksiasetik asit.
e: Temel elektron yükü.
CMC: Kritik Misel Konsantrasyonu
GAK: Granüler aktif karbon.
ΔG⁰: Standart Gibbs serbest enerji değişimi (Jmol⁻¹)
ΔH⁰: Standart entapi değişimi (Jmol⁻¹)
J: Anlık akış.
J₀: İlk akış.
K: Freundlich izoterm sabiti
k_B: Boltzmann sabiti
k_{id}: Tanecik içi difüzyon katsayısı (m²g⁻¹dk^{-0.5})
k₂: Adsorpsiyon hız sabiti (gmg⁻¹dk⁻¹)
K⁻¹: Membran üzerine kolloidlerin ambalaj mektarı.
L_v: Hidrodinamik geçirgenlik.
MAK: Magnetik aktif karbom.
N_A: Avogadro sabiti.
n: Freundlich izoterm sabiti
n_p: Gözeneklerin sayısı.
P: Basınç (atm)
p₀: Doymuş buhar basıncı.
p/p₀: Bağlı buhar basıncı.
Q₀: Langmuir izoterm sabiti (mmol.g-1)
q_e: Denge anında adsorplanan adsorbat miktarı (mg.g-1)
qt: Herhangi bir t anında adsorplanan adsorbat miktarı (mg.g-1)
R: Alıkonma.
SDBS: Sodyum dodesil benzen sülfonat.
ΔS⁰: Standart entropi değişimi (Jmol⁻¹K⁻¹)
T: Mutlak sıcaklık (K)
TAK: Toz aktif karbon
t: Zaman (dak)
UF: Ultrafiltrasyon.
V: Filtrasyon hacmi.
V_f: Eğrideki ikinci kırılmanın başladığı nokta.
V_i: Eğrideki ilk kırılmanın başladığı nokta.
V_m: Bir monomoleküler tabaka oluşturmak için gerekli adsorbat hacmi.

- X_f** : Eğrideki ikinci kırılmanın başladığı noktaya kadar birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı
- X_i** : Eğrideki ilk kırılmanın başladığı noktaya kadar birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı
- x / m** : Denge halinde birim kütle başına adsorplanan miktar.
- Δx** : Membran kalınlığı eğrilik faktörü.
- z** : İyon değeri.
- Θ** : Kaplı yüzeyinin fraksiyonu
- λ** : Çözünen makromoleküler çapının gözenek çapına oranı.
- ϵ** : Dielektrik sabiti.
- τ** : Yansıma katsayısı.
- σ** : Gözenek yarıçapı.
- Φ_s** : Beslemede katı hacim oranını

ÖZET

BAZI ORGANİK MADDELERİN ADSORPSİYON-FİLTRASYON VE ADSORPSİYON-MEMBRAN HİBRİD SİSTEMLERİ İLE SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI

Pestisidler, yüzey aktif maddeler ve diğer organik bileşikler düşük konsantrasyonda bile yüksek toksisiteleri nedeniyle çevresel zararlara neden olmaktadır. Bu organik bileşikleri sulardan uzaklaştırmak için birçok metod vardır. Bunların arasında filtrasyon ve membran prosesleri çok yaygın kullanılan tekniklerdir. Membran prosesleri son birkaç yılda kullanılmakta ve içme suyu üretiminde etkili olmaktadır.

Bir membran patojenik mikroorganizmaları ve kolloidal tanecikleri hemen hemen tamamen eleyebilecek şekilde çalışır. Bununla beraber konsantrasyon polarizasyonu ve organik maddelerin neden olduğu kirlilik bu proseslerin etkinliğine etki eder. Kirlenme nedeni ile akımda uzun dönemde kademeli olarak bir azalma gözlenmektedir. Sedimentasyon sonrası pıhtılaştırma, hava flotasyonu sonrası pıhtılaştırma gibi prosesler ve aktif karbon adsorpsiyonu bu kirlilikleri uzaklaştırmak için ileri sürülmektedir. Kirlilik kontrolü için toz aktif karbon ile ön muamele etkin metod olarak kabul edilmiştir. Membran prosesinde, oluşan toz aktif karbon (TAK) tabakasının akışı etkilemediği kabul edilmiştir. Son araştırmalara göre, TAK membran yüzeyinde kek oluşumuna neden olarak geri yıkama zamanını uzatmaktadır. Membran sisteminde akışmetre ve boruların da kararmasına neden olmaktadır. Magnetik adsorbentler akımlarda organik ve inorganik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılmakta olup arıtma işlemlerinde kullanıldıktan sonra basit magnetik prosesler ile ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Demiroksit membran proseslerinde kirlilik kontrolünde etkilidir fakat TAK ile karşılaştırılınca düşük yüzey alanına sahiptir. Magnetik özelliklere sahip ve yüzey alanı TAK ile karşılaştırılacak adsorbentlere ihtiyaç vardır. İmpregnasyon adsorbentleri geliştirmek için seçilen bir methodur. Granüler aktif karbon (GAK) filtreleri membran proseslerinde kirlilik kontrolünde kullanılacak diğer alternatiftir.

Bu çalışmada bir demiroksit/TAK kompoziti hazırlandı ve kirlilik kontrolünde kullanıldı. Çalışmada kullanılan TAK ve magnetik aktif karbon (MAK); FTIR, yüzey alanı analiz cihazı, sıfır yük noktası, Boehm titrasyonu ve XRD ile karakterize edildi. Bu adsorbentlerin adsorpsiyon parametreleri belirlendi. Kinetik parametreleri belirlemek için özel olarak tasarlanmış bir reaktör kullanıldı.

Polietersülfon UF membranlar kullanıldığı zaman akım düşüşü ve organik kirleticilerin membran tarafından çekilme yüzdesi belirlendi. Organik kirleticilere, UF membrandan önce TAK veya MAK ile reaktörde muamele edildiğinde veya GAK filtresi uygulandığında alıkonma yüzdesinin ve akımın arttığı görüldü. UF/MAK hibrit sisteminde bu alıkonma yüzdesi UF/TAK sistemindekine yakın bulundu. MAK'nin yüzey alanı TAK'den küçük olduğundan bazı küçük farklılıklar görüldü. MAK/UF sistemi ön arıtmada yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve ortama magnetik alan

uygulanarak ortamdan kolayca alınması nedeniyle kullanılabilir. Kek oluşumu ve boruların kararması gibi problemler de MAK için gözlenmedi.

SUMMARY

REMOVAL OF SOME ORGANIC SUBSTANCES FROM WATER THROUGH ADSORPTION-FILTRATION AND ADSORPTION-MEMBRANE HYBRID SYSTEMS.

Pesticides, surface active agents and other organic compounds cause environmental hazards due to their high degree of toxicity, even at low concentrations. There are many methods to remove these organic compounds from water. Amongst them filtration and membrane systems are widely used techniques to remove organic substances from water. Membrane processes are being in use for few decades and proved efficient in drinking water production.

A membrane serves as a nearly complete barrier to pathogenic microorganism and colloidal particles. However, concentration polarization and fouling by organic contaminants affects the efficiency of these processes. A gradual reduction in flux has been observed in long term applications due to fouling. Pretreatments like coagulation followed by sedimentation, coagulation followed by dissolved air flotation, and activated carbon adsorption to remove foulants (mainly organic matter) have been suggested. The pretreatment with powdered activated carbon (PAC) is considered the most effective method for foul control. It was assumed that the PAC formed porous layer on the membrane surface which did not affect the flux. However, a decline in flux due to cake formation on membrane surface has been observed recently. Cake formation over the membrane surface lengthens the back washing time. It also causes blackening of the flow meter and pipes of the membrane system. Magnetic adsorbents have been used to remove organic and inorganic pollutants from effluents and after their use in treatment; they can be separated from the medium by a simple magnetic process. Iron oxide is efficient against foul control in the membrane processes but it has low surface area as compared to PAC. There is need for such adsorbents having magnetic properties and comparative surface area as that of PAC. Impregnation is the method of choice for developing such adsorbents. Granular activated carbon (GAC) filters are the other alternative to be used for foul control in the membrane processes.

In this study an iron oxide/PAC composite was prepared, characterized and used as foul controlling agent. The adsorptive capacities of PAC and magnetic activated carbon (MAC) for different organic pollutants were determined. These adsorbents were then used as pretreatment for foul control in the ultrafiltration membrane processes. GAC filters were also tested for foul control. PAC and MAC used in this study were characterized by FTIR, surface area analyzer, point of zero charge, Boehm titration and XRD. The adsorption parameters for these adsorbents were determined. In order to determine the kinetic parameters, a specially designed container was used.

Polyethersulfone ultrafiltration (UF) membranes were used in this study and parameters like flux decline with time and percent retention of organic pollutants by membrane was

determined. Improved flux and percent retention were observed when ultrafiltration membrane was used in combination with GAC filter and with continuous stirred reactor where organic pollutants solutions were treated with PAC and MAC. The percent rejection in the hybrid UF/MAC process was almost equal to that of UF/PAC for each substance. The same trend was observed for the improvement of permeate flux in both the processes. The little differences were due lower surface area of MAC than the PAC. MAC can be used as pretreatment in UF systems because it has high adsorption capacity and it can be separated easily from medium by application of magnetic field. The problems like cake formation and blackening of the pipes were not observed for MAC.

1. GİRİŞ

Çözünebilen organik maddeleri atık sudan uzaklaştırmak için çeşitli kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılabilir. Bunlar arasında, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) gibi basınç tahrikli membran prosesleri daha az enerji ve çözücü harcama ihtiyacı nedeniyle giderek önemli hale gelmiştir. UF ve MF prosesleri geleneksel filtrasyon yöntemlerine alternatiflerdir. Basit bir fiziksel proses olarak membran filtrasyon, suyu parçacık içermeyen ve hijyenik olarak geri kazanmak için uygundur. Ancak, doğrudan filtrasyonun yan etkisi olarak ekonomik bir yöntem olmadığı gözlenmiştir.

Temel fikir, organik maddelerin toz adsorban üzerinde tamamen adsorplandıktan sonra membranlar tarafından tutulabilir olmasıdır. Böyle bir hibrit yöntemin avantajları organik maddenin adsorban tarafından hızlı ve etkin adsorbe edilmesidir. Su ve atıksu arıtma işlemlerinde adsorpsiyon-membran filtrasyon sistemi uygulaması nispeten yenidir.

Membran prosesleri son birkaç on yılda kullanılmaktadır ve içme suyu üretiminde etkinliği ispatlanmıştır. Bir membran patojenik mikroorganizmalara ve koloidal taneciklere karşı engel görevi görür (Peter-Varbanets ve diğ., 2009; Sikdar ve diğ., 1998 Zoltan ve diğ., 2002; Galambos ve diğ., 2004). Bununla beraber organik kirleticiler tarafından kirletilme ve konsantrasyon polarizasyonu bu prosesin etkinliğini etkiler (Lin ve diğ., 1999). Doğal organik maddeler (DOM) su arıtmada kullanılan membranlar için başlıca kirleticidir (Doulia ve diğ., 2009; Aoustin ve diğ., 2001). DOM membran yüzeyinde veya gözeneklerde koagülasyona uğrar ve jel oluşturur. Bu jeli geri yıkama ve kimyasal temizleme ile uzaklaştırmak zordur. Daha fazla yıkama gerektirir ve membranın ömrünü azaltır (Costa ve diğ., 2006; Schafer ve diğ., 2000; Chang ve Benjamin, 1996). Arıtma tesislerinde maliyeti düşürmek için jel oluşumunun önüne geçilmesi gerekmektedir ve bu en öncelikli konudur (Chang ve Benjamin, 2003).

Doğal organik madde suda bulunan başlıca kirletici madde olarak kabul edilir. Son

çalışmalar sentetik organik maddelerin de membran yüzeyinde oluşan kirlenmede etkili olduğunu göstermiştir (Tomaszewska ve diğ., 2002; Juang ve diğ., 2004; Suzuki ve diğ., 1998; Atiyeh ve diğ., 2004; Seo ve diğ., 1997).

Akıda konsantrasyon polarizasyonu nedeni ile oluşan azalma kısa bir zamanda oluşur ve bu hızlı düşmeden sonra akı sabit kalır. Kirlenme nedeni ile uzun dönem uygulamalarda akıda dereceli azalma görülür. Kirlenme tersinir veya tersinmezdir. Membran yüzeyinde katı birikimi nedeniyle oluşan tersinir kirlenme belirli zaman aralıklarında su kaybına neden olan geri yıkamalarla temizlenir. Tersinmez kirlenme membranın kimyasal temizlenmesini gerektirirken, su arıtma prosesi olarak ultrafiltrasyonun ömrünü kısaltır (Tomaszewska ve diğ., 2002, Juang ve diğ., 2004, Suzuki ve diğ., 1998, Atiyeh ve diğ., 2004; Seo ve diğ., 1997). Kirlenmenin başlıca 3 nedeni vardır: Membran yüzeyinde kek oluşumu, gözenek tıkanma ve adsorpsiyon. Gözenek tıkanması, tamamen, aralıklı veya standart şekilde olabilir. İlk ikisi moleküller membran porlarından daha büyük olduğunda veya membran gözenekleri ile karşılaştırılabilir boyutlarda olduğunda oluşur. Standart tıkanma ise gözenekler içinde daha küçük moleküllerin adsorpsiyonu ile olur (Jonsson ve diğ., 1997).

Sedimentasyonu takiben pıhtılaştırma gibi işlemler (Wiesner ve diğ., 1989; Lahoussine-Turcaud ve diğ., 1990; Carroll ve diğ., 2000), çözülmüş hava flotasyonunu takiben koagülasyon (Braghetta ve diğ., 1997) ve aktif karbonla adsorpsiyon (Adham ve diğ., 1991; Jacangelo ve diğ., 1995) kirlilikleri (başlıca organik madde) uzaklaştırmak için ileri sürülmüştür. Koagülasyon bazı doğal organik maddeleri uzaklaştırıp membran kirlenmesini azaltsa da bazı durumlarda kirlenmeyi şiddetlendirir çünkü metal-doğal organik madde kompleksleri veya kolloidal metal hidroksitler koagülasyon esnasında kirlenici olarak durur (Maartens ve diğ., 1999; Howe ve Clark, 2006).

Membran sistemlerinin doğal organik maddelerin verdiği zarardan korunması için kullanılan proselerden biri de adsorpsiyon arıtma sistemidir. Adsorpsiyon membran sistemlerinde adsorpsiyon performansı birçok faktöre bağlıdır. Bunlar reaktör boyutu ve karıştırma hızı, debi, başlangıç konsantrasyonu, geri yıkama gibi faktörlerdir (Konieczny ve diğ., 2002; Laine ve diğ., 2000). Aktif karbon yada başka bir adsorbent kullanılan ön arıtma sistemlerinde, kullanılan adsorbent membran sisteminde birikerek

negatif etkide bulunmaktadır. Bu nedenle ön arıtma sisteminde adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbentin membran sistemine geçmemesi gerekmektedir. Çeşitli yazarlar tarafından kirlilik kontrolü için efektif metotlardan birisi aktif karbon ile ön işlem kabul edilmektedir (Konieczny ve diğ., 2002; Lane ve diğ., 2000; Pianta ve diğ., 1998; Qilin ve diğ., 2003). CRISTAL prosesi bunun için iyi bilenen bir örnektir (Campos ve diğ., 1998). Bu birleştirilmiş proseslerin etkinliği reaktör boyut ve konfigurasyonu, geri yıkama sıcaklığı, filtrasyon maddesi ve doz parametrelerine bağlıdır (Campos ve diğ., 2000a; Campos ve diğ., 2000b. Matsui ve diğ., 2000; Matsui ve diğ., 2001a; Matsui ve diğ., 2001b; Lee ve diğ., 2000). Çalışmalar suda çözünmüş maddelerin uzaklaştırılması için toz aktif karbon ilavesinin basit ve ucuz olduğunu göstermiştir. Bununla beraber toz aktif karbon kimyasal atık oluşumu gibi ikincil problemlere neden olur. Toz aktif karbonun negatif etkileri bildirilmiştir (Lee ve diğ., 2000; Lin ve diğ., 1999; Lin ve diğ., 2001). Toz aktif karbon ile ilişkili diğer problemler boruların kararması ve membran yüzeyinde kek oluşumudur. Bu nedenle, geri yıkama su kaybının yanında elektrik kaybına da neden olarak ekonomik kullanımı olumsuz etkiler. Bu nedenlerden dolayı etkin bir adsorbente ihtiyaç vardır. Bununla beraber aktif karbon dışında adsorbentler düşük yüzey alanına sahiptir ve adsorpsiyon kapasiteleri aktif karbondan daha düşüktür. Magnetik iyon değiştirici reçinenin doğal organik maddeleri etkin bir şekilde uzaklaştırdığı, yapılan bir çalışma ile gösterilmiştir (Kabsch-Korbutowicz ve diğ., 2006). Bununla beraber Humbent ve diğerleri (2007) magnetik iyon değiştiricinin düşük ve orta molar kütle fraksiyonunda selektif olarak uzaklaştırırken yüksek molar kütleli için daha az etkin olduğunu göstermiştir.

Magnetik adsorbentler organik ve anorganik kirleticilerin akımlardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır ve kullanımdan sonra üretilen basit bir magnetik proses ile uzaklaştırılabilmektedir. Demiroksit membran prosesleri kullanılmaktadır (Lua ve Gao, 2001; Zhang ve diğ., 2003; Kim ve diğ., 2008). Fakat TAK ile kıyaslandığında düşük yüzey alanına sahiptir.

Membran proseslerinde ön arıtma tesisinde toz aktif karbonun dışında granüler aktif karbon kullanılabilir. Granüler aktif karbonun tanecikleri toz aktif karbondan büyük olduğundan membran sistemine girmeden kolaylıkla engellenebilir. Böylece hibrid prosesde kek oluşumu ve boru kararması engellenmiş olur. Granüler aktif karbon

filtreleri UF membranları ile beraber kullanılmaktadır.

Granüler aktif karbonun membran sistemine girişi engellenmesine rağmen toz aktif karbon ile kıyaslanınca yüzey alanı daha düşüktür

Son yıllarda adsorpsiyon ve membran sistemleri beraber kullanıldığı çalışmalar yapılmasına rağmen bu çalışmalar da genellikle bir veya iki kirlitici kullanılmıştır (Byhlin ve Jonsson, 2002; Mozia ve diğ., 2005). Pestisitler, yüzey aktif maddeler, fenolik maddeler ve humik asidin aynı adsorbentler filtrasyon sistemler ve membrandan tutulması ile ilgili kapsamlı bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmanın amacı, humik asit dahil olmak üzere, çeşitli organik maddelerin adsorpsiyon, membran, filtrasyon sistemleri ile ve adsorpsiyon-membran ve filtrasyon membran hibrit sistemleriyle uzaklaştırılmasının incelenmesidir. Ayrıca adsorpsiyon sistemlerinde magnetik aktif karbon, magnetik alan uygulanarak hızlı bir şekilde uzaklaştırılabildiğinden, magnetik aktif karbon elde edilerek adsorbent olarak kullanılmış ve organik maddeleri uzaklaştırma kapasitesi de incelenmiştir.

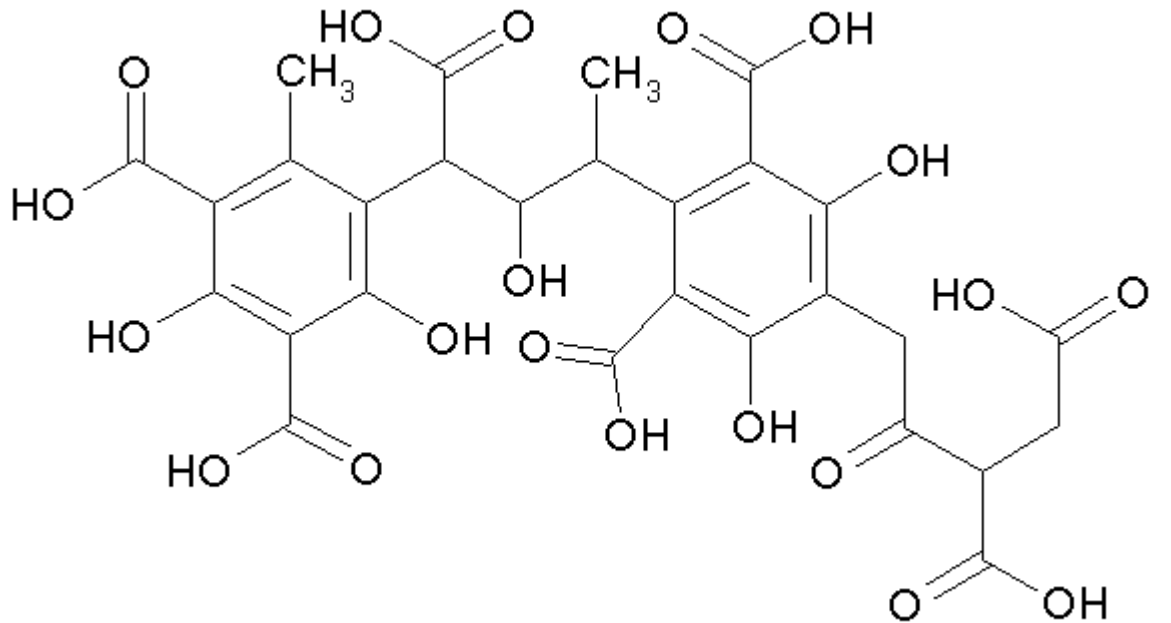
2. GENEL KISIMLAR

2.1 KİMYASALLAR

2.1.1 Humik Asit

Humik Asit (HA) humik maddelerin bir alt sınıfıdır ve suda çözülmüş organik maddenin önemli bir oranını (%40-90) oluşturur. Molekül ağırlığı 100'ler mertebesinde binlere kadar değişir (500-250000); alifatik ve aromatik karakter gösterir (Lorenz-Grabowska ve Gryglewicz, 2005; Han ve diğ., 2003) HA karboksilik, fenolik, karbonil, hidroksil, aldehit asit ve metoksil gibi fonksiyonel gruplar içerir. Karboksilik ve fenolik grupların varlığı sulu çözeltilerde negatif yüklü oluşumlara neden olur (Chang ve diğ., 2004; Zhang ve Bai, 2003; Daifullah ve diğ., 2004).

HA, lignin gibi ölmüş bitki kaynaklı maddenin mikrobazal degradasyonu ile oluşur. Özellikleri ve yapısı bulunduğu suya, toprağa ve spesifik ekstraksiyon şartlarına bağlıdır.



Toprak ve sedimentlerdeki humik maddeler başlıca 3 fraksiyona ayrılır: Humik asitler, fulvik asitler ve humin. Humik ve fulvik asitler toprakta koloidal sol olarak ekstrakte edilir ve humik asitler pH dengesi 1'e ayarlanarak çöktürülür. Humin hafif alkali ortamda çözünmez. Humik fraksiyonun alkalide çözünen kısmı ulmik asit olarak isimlendirilir. Gri humik asitler düşük iyonik kuvvette alkali ortamda çözünür, kahverengi humik asitler iyonik kuvvetten etkilenmeden alkali şartlarda çözünebilir ve fulvik asitler iyonik kuvvet ve pH'ya bağlı olarak çözünür (Baigorri ve diğ., 2009).

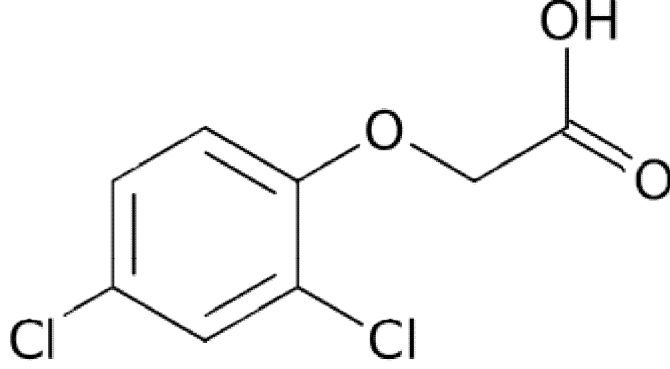
Tipik bir humik madde birçok molekülün bir karışımıdır. Bununla beraber humik maddelerde yüzey yükü reaktiviteyi sağlayan en önemli fonksiyonel gruplar fenolik ve karboksilik gruplardır. Karboksilat ve fenolat gruplarının varlığı, humik asiterin Mg^{2+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} gibi iyonlar ile kompleks vermesine neden olur. Birçok humik asit bu gruplardan 2 veya daha fazla içerir ve çelat kompleksleri oluşturur. Şelat komplekslerinin oluşumu metal iyonlarının biyoyararlılıklarının düzenlenmesinde humik asidin biyolojik rolünün önemli bir yönüdür (Tipping, 1994).

HA uzaklaştırılması uzun zamandan beri su endüstrisinde problem olmaktadır. Humik asitler su kalitesini olumsuz etkiler. İstenmeyen renklere (sarı ve kahverengi) ve tatlara neden olur. Su dağıtım sistemlerinde bakteriyel çoğalma için besleyici vazifesi görür. Ağır metaller ve pestisidler ile bağlanır ve bu maddelerin sularda taşınımını artırır. Sudaki klor ile reaksiyona girer ve klorlu organik bileşikler oluşturur, bunlardan bazıları kanserojendir (Lorenc-Grabowska ve Gryglewicz, 2005; Nystrim ve diğ., 1996; Peng ve diğ., 2005).

2.1.2 Pestisidler

Ürünlerin verimini artırmak için pestisitlerin kullanılması insan hayatı için birçok potansiyel tehlikeler ortaya çıkarmıştır. Bugün kullanılan çeşitli tarım ilaçlarından pestisit 2,4 Diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) bahçeler ve tarımda geniş yapraklı yabancı ot kontrolünde yaygın olarak kullanılmıştır. 2,4-D genellikle düşük maliyeti ve iyi seçiciliği nedeniyle tercih edilmektedir. Bu herbisit fenoksi ailesinin bir üyesidir. Dünyada en çok kullanılan herbisit olmuştur. 2,4-D bir bitki hormonunun sentetik bir

oksididir. 2,4-D, 2. Dünya Savaşı sırasında bir İngiliz ekibi tarafından geliştirilmiş olup ticari olarak 1946 yılında piyasaya sürülmüştür. Kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir:



2,4-D 'nin insanlarda kansere neden olduğuna dair bazı görüşler vardır (IARC Monographs, 1985). Farelerde LD50'si (ortalama öldürücü dozu) 639 mg/kg dır. Gönüllü insanlarda vücut ağırlığı başına 5 ve 30 mg/kg tek oral doz herhangi bir akut toksik etkiye neden olmamıştır. Bu kimyasal Amyotrofik lateral skleroz riski ile ilişkilidir. 2,4-D amin tuz formülasyonu geri dönüşümsüz göz hasarına (körlük) neden olabilir; ester olmayan formülasyonları gözlerde tahriş edici sayılır. Bir çalışmada 2,4-D 'ye maruz kalmanın ölü ve bozuk sperm dahil olmak üzere erkek üreme sorunlarına neden olduğunu bulunmuştur (Burns ve diğ., 2001; Lerda ve Rizzi, 1991). 2,4-D çevresel özellikleri açısından en kapsamlı çalışılan herbisitler arasında yer alır. Toprakta yarı ömrü 10 gün ve %65 nemli kireçli toprakta 15 - 25°C 'da 7 gündür. Toprak ve su ortamlarında kısa yarılanma ömrüne rağmen, yer altı su kaynaklarında tespit edilmiştir. 2,4-D 'nin biyolojik olarak parçalanabilirliği kötüdür.

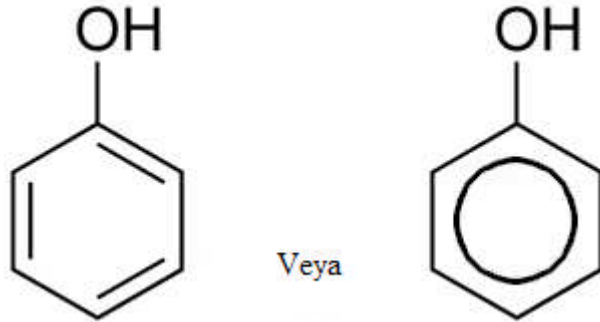
Parakuat, dünyada en çok kullanılan pestisidlerden biridir. Kimyasal olarak N,N-dimetil-4,4-bipiridinyum diklorür olarak gösterilmektedir. Parakuat yeşil bitki dokusuyla temas edince öldürür. İnsan ve hayvanlara zararlıdır. 1882'de ilk sentez edildiğinde pestisid özelliği bilinmiyordu. Bu özellik 1955'te anlaşıldı. Ticari madde olarak 1961'de kullanılmaya başlandı. Parakuat sindirilince memeliler için çok toksiktir; solunum güçlüğüne yol açar. Alımından 30 gün sonra ölüm gözlenir. Sprey şeklinde kullanılmak üzere hazırlanmış, suda seyreltik parakuat daha az toksiktir. Parakuat'a uzun süre maruz kalınca göz hasarına neden olur (Tsai ve Lai, 2006).

Arilureler dayanıklı pestisidlerdir. Yüksek kullanımlarında tüm bitkileri öldürmekte etkilidir, fakat düşük konsantrasyonda selektif olarak iş görür. Linuran bu tipin en önemli öğelerinden birisidir. İyi bir temas aktivitesi vardır. Arilurelerin herbisid olmasının nedeni fotosentezle elektron taşınması reaksiyonunu engellemesidir. Üre herbisidleri bitkilerdeki fotosentezi engeller ve açlığa neden olarak öldürürler. Hayvanlar fotosentez yapmadığından bu kimyasallardan doğrudan etkilenmezler. Fakat bunların memeliler için düşük toksisitesi vardır (Cremlyn, 1991; Fletcher ve Kirkwood, 1982).

Çok değişik yapılarla gelmiş pestisidlerin kullanılması bunların sulardan uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Pestisid içeren akımlar etrafa yayılmadan tutulursa pestisid kirlenmesi bir ölçüde kontrol edilir.

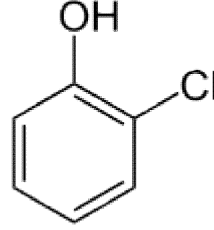
2.1.3 Fenolik Maddeler

Fenol 1864'te keşfedilmiştir. Fenol C_6H_5OH kimyasal formülüne sahiptir. Organik bileşiktir. Beyaz, kristal bir bileşiktir. Kimyasal yapısı Hidroksil ve Fenil grup ile gösterilmektedir. Hafif asidik bir bileşiktir. Bu özelliği taşınmasında güçlük çıkartır. 100ml'de 8,3g çözünür.



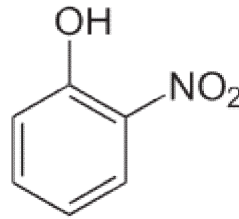
Fenol ve buharı gözlere, cilde ve solunum sistemine zarar verir. Cilt ile uzun süre teması olursa dermatitise neden olur. Fenol buharı uzun süre solunursa akciğer ödemeine neden olur. Sinir sistemine zararlı etkisi vardır. Böbrekleri de etkiler (Lin ve diğ., 2006; Warner ve diğ., 1985).

Klorofenol fenolün türevidir ve bir veya daha çok kovalent bağ ile klora bağlanmıştır. Fenolün ekeltrofilik halojenizasyonundan üretilir. Yapısı aşağıda verilmiştir:



Monoklorofenolün 3 izomeri vardır. Çünkü bir klor atomu 3 değişik yerde bulunabilir. Klorofenol disenfektan ajan olarak kullanılır. Klorofenollerin varlığı ve Hodkin hastalığı arasında bir bağlantı kurulmuştur (Maa ve Hsu, 1996; Buckley ve diğ., 2000).

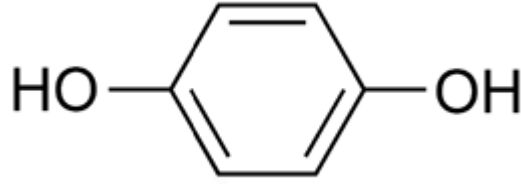
Nitrofenol, fenolün nitrasyonu ile elde edilmiştir. Nitrofenolün 3 izomeri vardır: Ortonitrofenol, metanitrofenol ve paranitrofenol. Yapısal formülü aşağıda verilmiştir:



Nitrofenol zehirli bir kimyasal maddedir. Askeri fabrikalar ve tekstil fabrikalarının çevresindeki toprakta önemli miktarda bulunur. Paranitrofenol önemli bir ara maddedir. Farmakimyasallar ve pestisidlerin başlangıç maddesidir.

Pirinç herbisidi flordifen ve pestisid parationun ham maddesidir (Boehncke ve diğ., 2000). Dizel yakıtı ve gazolin atığı nitrofenol içerir ve vücuda yağmur suyu ile girer (Trempe ve diğ., 1993). Paranitrofenol EPA tarafından dayanıklı biyobirikici ve toksik kimyasallardan biri olarak kabul edilmiştir (Kumar ve diğ., 2007).

Hidrokinon (benzen-1,4-diol) , fenolden elde edilen ve kimyasal formülü $C_6H_4(OH)_2$ olan bir tür aromatik bileşiktir. Bir benzen halkasına para pozisyonda bağlı iki hidroksil grubu vardır. Kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir:



Hidrokinon oda koşullarında beyaz katı bir granüldür. Suda çözünür. İyi bir indirgen ajandır. Metol (monometil-*p*-aminofenol hemisulfat) ile, gümüş halojenürleri elemental gümüşe indirgeyen, fotoğraf geliştiriciler için önemli bir bileşiktir. Hidrokinon ve disodyum difenolat tuzu bazı polimerlerin üretiminde alternatif ko-monomer birimi olarak kullanılır. Aynı zamanda bir polimerizasyon inhibitörü olarak kullanılan hidrokinon; akrilik asit, metil metakrilat ve benzerlerinin polimerizasyonunu önler.

Ayrıca herbisitlerin, asidik antioksidanlar ve boyar maddelerin hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Bazı cilt ilaçlarında depigmentasyon ajanı olarak kullanılır. Ancak pek çok ülkede neden olduğu bazı hastalıklar nedeniyle insanlar için kullanımı yasaklanmıştır. Birçok çalışmada hidrokinonun cilt üzerinde mavi-siyah pigmentler birikmesi olan dışsal okronozis cilt bozukluğuna neden olabildiği ortaya konulmuştur (Olumide ve diğ., 2008). Ekolojik açıdan bakıldığında, hidrokinon su ekosistemi için tehlikelidir çünkü biyodegradasyonu kötüdür ve bazı balıklar için zehirlidir.

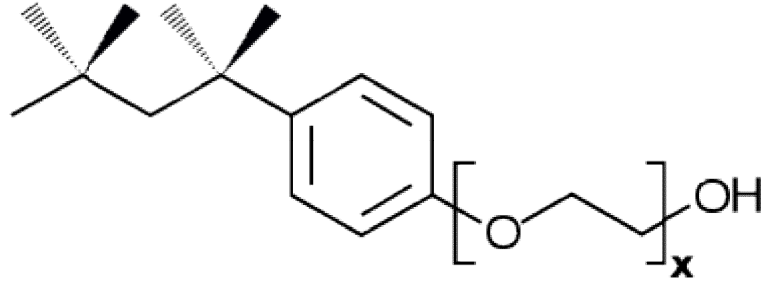
Fenol ve türevleri kimya sanayiinde hammaddedir ve atıklarda yaygın olarak bulunur. Bu nedenle varlığı sıklıkla su canlılarında görülür ve yüksek toksisitesi, yüksek oksijen isteği ve düşük biyolojik parçalanabilirliği nedeniyle fenolik bileşikler atık suların temizlenmesinde yüksek öncelikli kirletici ajanlar olarak kabul edilmiştir (Sun ve diğ., 2005; Stoeckli ve diğ., 2001; Liao ve diğ., 2008; Ahmaruzzaman ve diğ., 2005; Dabrowski ve diğ., 2005). Fenoller düşük konsantrasyonlarda organizmalar için zararlı olduğundan öncelikli kirleticiler olarak kabul edilmektedir ve çoğu insan sağlığına verdiği zararlar nedeniyle tehlikeli kirleticiler olarak sınıflandırılmıştır. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) yönetmelikleri atıksularda fenol miktarının 1 mg/L 'den aza düşürülmesi için çağrıda bulunmuştur (Banat ve diğ., 2000). İnsan vücudunda bu kirlenmiş suyun alımı protein dejenerasyonu, doku erozyonu ve merkezi sinir sistemi felcine neden olur; ayrıca böbrek, karaciğer ve pankreasta hasara neden olur (Knop ve

Pilato, 1985). Bu nedenle, sanayi atıklarının su akışı içine boşaltılmadan önce fenolün uzaklaştırılmasının gerekli olduğu kabul edilmiştir.

2.1.4 Yüzey Aktif Maddeler

Süpfaktan da denilen yüzey aktif maddeler, su moleküllerini iten hidrofobik bir kısım ve su moleküllerini çeken bir hidrofilik kısım içeren amfifilik bileşiklerdir. Sulu bir çözeltide, süpfaktan monomerler, iç kısmında hidrofobik gruplar bulunan misel adı verilen yapılar oluşturur. Miselleşmenin meydana geldiği minimum konsantrasyona kritik misel konsantrasyonu(CMC) denir. Kritik misel konsantrasyonunun üzerinde monomerler ve miseller bir arada bulunur. Tuzluluk, hidrokarbon zinciri uzunluğu, yüzey tipi ve çözelti sıcaklığı CMC değerini etkileyebilir (Mulligan ve diğ., 2001). Yüzey aktif maddeler tekstil, deri ve kağıtta (%13), kimyasal proseslerde(%10), kozmetik ve ilaçta(%10), gıda endüstrisinde(%3), tarımda(%2) ve diğ. alanlarda(%8) yardımcı madde olduğu gibi; deterjan ve temizleyici(% 54) olarak kullanımı yaygındır (Patel, 2004). Anyonik süpfaktanlar ticari olarak en önemli sınıftır ve toplam üretimde Pazar payının %50 – 60 'ını oluşturur (Patel, 2004; Przondo.1996). Yaygın kullanımın bir sonucu olarak yüzey aktif maddeler, çeşitli endüstriyel uygulamalarda gelen atık sularda nispeten yüksek konsantrasyonlarda bulunabilir (Dirilgen ve Ince, 1995; Pettersson ve diğ., 2000; Wagner ve Schink, 1987). Yüzey aktifler ve diğ. sentetik kimyasalların eser miktarları su yaşamı için toksik olan sinerjik bir etkiye yol açabilir (Lewis, 1991). Deterjan ürünleri aerobik koşullarda biyolojik olarak parçalanabilir fakat bunların çoğu göl veya nehir çökelleri ve kanalizasyon çamurları gibi anaerobik ortamda iyi parçalanamaz (Wolf ve Feijtel, 1998).

Triton X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$), hidrofilik polietilen oksit grup (ortalama 9,5 etilen oksit birimindeki kadar) ve genellikle protein çözmek için biyokimyasal uygulamalarda kullanılan lipofilik veya hidrofobik hidrokarbon içeren bir noniyonik yüzey aktif maddedir. Triton X-100 oda sıcaklığında çok viskozdur ve yavaşça ısıtıldıktan sonra kullanımını son derece kolaydır. Biyokimya laboratuvarlarında deterjan olarak, ayrıca spermidin olarak ve DNA ekstraksiyonu için kullanılır. Kimyasal formülü aşağıdaki gibidir:

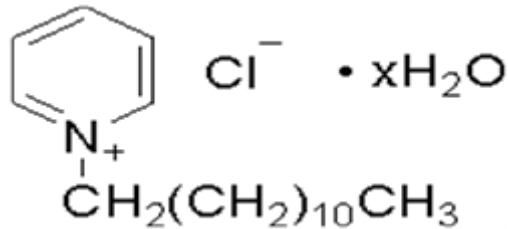


Çeşitli fiziksel özellikleri aşağıdaki gibi verilmiştir:

- Özgül ağırlık: 25 °C'ta 1,065 (Yaklaşık 1.07 g / mL)
- UV absorpsiyonu: lambda max = 275 nm ve metanol 283 nm
- Viskozite (Brookfield): 25 °C'ta 240 cps
- pH (%5 sulu çözelti): 6 – 8 arasında
- Kritik misel konsantrasyonu (CMC): 0,22-0,24 mM.

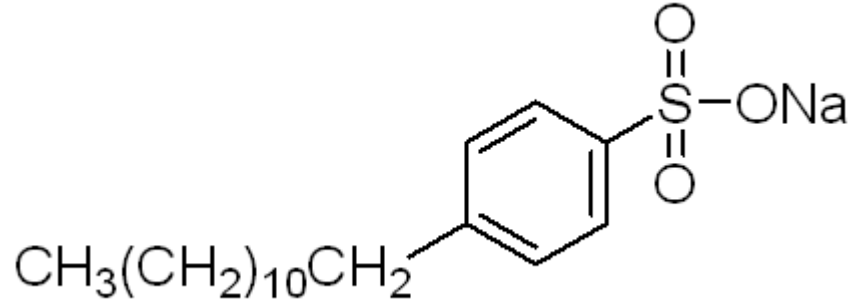
Triton X-100 sudaki organizmalar için zararlı ve su ortamında uzun süreli olumsuz etkilere neden olabilir. Gözle temas halinde gözde kalıcı hasara neden olabilir. Yutulması halinde zararlıdır. Göz ve cilt tahrişine neden olur. Solunum yollarında tahriş neden olabilir. Dermatit'e neden olabilir. Cilt ile temasında alerji yapabilir.

Bu çalışmada kullanılan diğer yüzey aktif, N-Dodesilperidinyum klorürdür. Moleküler formülü $C_{17}H_{30}ClN$ olup moleküler ağırlığı 283.8798g/mol'dür. Katyonik bir yüzey aktiftir.



1964 yılında tanıtilen SDBS çok dallı tetrapropilbenzen sülfonat yerine kolay ayrışabilir anyonik yüzey aktiftir. Bir aromatik halka para konumunda sülfonatlı ve terminal hariç

her pozisyonda takılı doğrusal bir alkil zincir içerir. Moleküler formülü $C_{18}H_{29}NaO_3S$ olup kimyasal yapısı aşağıda verildiği gibidir:



Ticari ürün ağırlıklı olarak; farklı alkil zincir uzunlukları temsil eden (karbon atomu 10 ile 14 arasında değişen) ve lineer alkil zinciri boyunca aromatik halka pozisyonlar oluşturan çeşitli homologlar ve izomerlerden oluşan bir karışımdır. SDBS genellikle biyolojik olarak parçalanabilen yüzey aktif olarak kabul edilmektedir ve atıksulardan uzaklaştırılması genellikle konvansiyonel biyolojik arıtmayla sınırlı olmuştur. Kanalizasyon işlerinde varlığı evsel faaliyetlerinin yanı sıra endüstriyel faaliyetlerde kullanımına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Ortalama 1-10 mg/l SDBS konsantrasyonu ancak evsel atıksu ile ilgili belediye atıksu arıtma ortamında bulunabilir (Field ve diğ., 1995) fakat bu aralık arıtma proseslerinden kaynaklanan endüstriyel atıklar ile belirgin şekilde artar.

Endüstriyel ekonominin gelişmesi ve nüfusun artmasıyla birlikte, yüzey aktifler büyük miktarda tüketilmiştir (Park ve Bielefeldt, 2003; Li ve diğ., 2005; Nabi ve Naushad, 2007; Sang ve diğ., 2008). Bu süreç nehirlerin yüzeyinde köpük oluşumu, yosun gelişimindeki anomalier (ötrofikasyon) ve sudaki bazı organizmaların zehirlenmesi gibi ciddi kirlilik sorunlarına neden olmuştur (Panizza ve diğ., 2005; Zhang ve diğ., 2003; Amat ve diğ., 2004). Son yıllarda, dünya çapında hazır yıllık 7.2 milyon ton sentetik yüzey aktif madde ticari kulanıma sunulmaktadır (Corcia, 1998). Bu nedenle, atık yüzey aktif maddelerin etkin şekilde degradesyonu için acil olarak yeni teknoloji geliştirilmelidir.

2.2 SU ARITIMI

Su, insan vücudunun önemli bileşenlerinden biridir. Vücudumuzun yaklaşık dörtte üçü sudur. Yediğimiz gıdalar su ile yetişir ve soluduğumuz oksijen su kullanan bitkiler tarafından üretilir. Ancak doğal süreçler ve insanların etkileri sonucu sulara sürekli olarak zararlı kimyasallar karışmaktadır. Su kirliliğinin pek çok sebebi olup; endüstriyel atık sular, kanalizasyon suları, yeraltı depo sızıntıları ve katı atık sahaları bunlar arasında sayılabilir. Fakat kirliliğin büyük bir kısmı yerinin tespit edilmesi ve dolayısıyla kontrolü zor olan kaynaklardan gelir. Bu kirlilik kaynakları tarım arazilerinden gelen gübreler, herbisitler, pestisitler ile lağım suları ve rögarlardan gelen suları içerir. Çok görünür olmamakla birlikte son derece önemli olan bir diğer kaynak ise havadır ve havadaki kirleticiler sulara asit yağmurları olarak karışır. Bu durum göllerin kurummasına ve civa gibi zararlı maddelerin, balık gibi suda yaşayan hayvanların vücudunda birikmesine sebep olur.

Dünyanın pek çok yerinde artık doğrudan kullanılabilen yüksek kaliteli içme suyu kaynağı kalmamıştır. Madencilik, hayvan otlatma ya da sanayiden zarar görmemiş daha ziyade yüksek dağlık bölgelerde bulunabilecek bu tip kaynaklar katı düzenlemeler ile korunmalıdır. Fakat endüstride kullanılan suyun geri kazanımı için temizlenmesi gerekir.

Su arıtımının gerekli olduğu anlaşıldığında aranan su kalitesi, maliyetler ve su kullanımında kısıtlamalarla ilgili yeni sorunlar ortaya çıkmaktadır. Yüzey suyu arıtımı tartışmalı bir durumdur. Mikroorganizma kontaminasyonu ve dezenfeksiyon yan ürünlerine bağlı uzun süreli karsinojenik etkilerin muhtemel riskleri ile arıtım maliyetleri arasında bir dengenin gözetilmesi gerekir. Başka bir sorun ise içme suyu standartları olup bazı ülkelerde çok katıdır, diğerlerinde ise pratikte mevcut değildir. İnsanların su için ödemeleri gereken fiyat suyun standardına göre değişir.

Su arıtımı için bir çok yöntem vardır. Kullanılacak yöntem, istenen su kalitesi ve arındırılacak kirleticiye bağlı olarak seçilir. Aşağıdaki tabloda su arıtım yöntemlerinin genel bir sınıflandırması yapılmıştır.

Tablo 2.1 Su arıtım yöntemlerinin sınıflandırması

Yöntem	Çeşitleri
Fizikokimyasal ayırma yöntemi	Santrifüj
	Ultrasantrifüj
	Çöktürme
	Flokülasyon-Dekantasyon
	Koagülasyon
Faz değişimi ile ayırma yöntemi	Destilasyon
	Jel konsantrasyonu
Kimyasal ayırma yöntemi	İyon değişimi
	Çözücü ekstraksiyonu
	Makro gözenekli Reçine
	Aktif karbon
Membran ayırma yöntemleri	Ters osmoz
	Nanofiltrasyon
	Ultrafiltrasyon
	Mikrofiltrasyon
	Diyaliz
	Elektro-diyaliz

Aktif karbon adsorpsiyonu (Dabrowski ve diğ., 2005), biyolojik arıtım (Aksu ve diğ., 2001), ters osmoz (Goncharuk ve diğ., 2002), iyon değişimi (Kojima ve diğ., 1995) ve çözücü ekstraksiyonu (Kujawski ve diğ., 2004) suların arıtılmasında kullanılan geleneksel yöntemlerdir.

Membran yöntemleri son yıllarda kullanılmakta olup, içme suyu üretimindeki etkinlikleri ispatlanmıştır. Bu yöntemlerden olan mikrofiltrasyon (MF), membran prosesleri arasında en büyük gözenek boyutuna sahip olandır ve bulanıklığı yüksek, renkli madde ya da organik madde içeriği düşük olan sular için kullanılır. MF bakterileri ve bulanıklığı uzaklaştırabilir. Aynı zamanda NF ve RO (ters osmoz) için yaygın bir ön arıtma yöntemidir. MF’de kullanılan gözenek boyutunun büyük olması, gözeneklerde ve yüzeyde oluşan birikintileri uzaklaştırmak için ters hava püskürtmesi ya da süzüntü geriye kama gibi temizleme yöntemlerinin kullanımına imkan sağlar.

Ultrafiltrasyonun (UF) su arıtımında kullanılması son 20 yılda kullanılmaktadır ve bulanıklık ile mikroorganizmaları (özellikle Giardia ve Cryptosporidium) giderme

kabiliyeti sayesinde yaygınlaşmaktadır (Jacangelo ve diğ., 1995a). Çözünmüş organik maddelerin UF ile uzaklaştırılması sınırlı olarak yapılabilir.

Bir membran patojenik mikroorganizmalar ve kolloidal parçacıklara karşı neredeyse tam bir engelleme sağlar (Peter ve diğ., 2009; Sikdar ve diğ., 1998). Fakat konsantrasyon polarizasyonu/derecelenmesi ve organik kirleticiler ile kirlenme bu yöntemlerin verimliliğini etkiler (Lin ve diğ., 1999). Konsantrasyon polarizasyonuna bağlı olarak akının düşüşü çok kısa bir sürede gerçekleşir ve bu hızlı düşüşten sonra akıntı zamanla sabit kalır. Akıda gerçekleşen bu kademeli düşüş uzun süreli uygulamalarda kirlenmeye bağlı olarak gözlenmiştir. Kirlenmenin üç ana sebebi vardır: Membran yüzeyinde tortu oluşumu, gözeneklerin tıkanması ve adsorpsiyon. Gözeneklerin tıkanması tam tıkanma, yarı tıkanma ya da standart tıkanma şeklinde olabilir. İlk ikisi membranın gözeneklerinden daha büyük ya da onlara yakın boyutlarda olan moleküllerden kaynaklanırken, standart tıkanma daha küçük moleküllerin gözeneklerde adsorpsiyonundan kaynaklanır (Jonsson ve diğ., 1997).

Aslen organik madde olan kirlenmeyi gidermek için koagülasyon ve ardından çöktürme (Wiesner ve diğ., 1989; Lahoussine-Turcaud ve diğ., 1990; Carroll ve diğ., 2000), koagülasyon ve ardından çözünmüş hava flotasyonu (Braghetta ve diğ., 1997) ve aktif karbon adsorpsiyonu (Adham ve diğ., 1991; Jacangelo ve diğ., 1995) gibi ön arıtma yöntemleri önerilmiştir. Toz aktif karbon (TAK) ile ön arıtma kirlenme kontrolü için en etkili yöntemdir (Konieczny ve diğ., 2002; Laine ve diğ., 2000; Pianta ve diğ., 1998; Qilin ve diğ., 2003). CRISTAL (Combination of Reactors, Including membrane Separation Treatment and Adsorption in Liquid / Sıvı fazda adsorpsiyon ve membran ayırma yöntemlerini içeren reaktörlerin birleşimi) yöntemi bunun iyi bilinen bir örneğidir (Campos ve diğ., 1998). Bu birleşik yöntemin verimi reaktör boyutu ile konfigürasyonu, geri yıkama sıklığı, filtrasyon şekli (çıkamaz, çapraz akış) ve dozaj yöntemi (tek seferde veya sürekli ekleyerek) gibi parametrelere bağlıdır (Campos ve diğ., 1998; Campos ve diğ., 2000a; Campos ve diğ., 2000b; Matsui ve diğ., 2000; Matsui ve diğ., 2001a; Matsui ve diğ., 2001b).

TAK'nin membran yüzeyinde akıntıyı etkilemeyen gözenekli bir tabaka oluşturduğu varsayılmaktaydı. Fakat son çalışmalarda akıntıda membran yüzeyindeki tortu

oluşumuna bağlı bir düşüş gözlenmiştir (Lee ve diğ., 2000; Lin ve diğ., 2001; Lin ve diğ., 1999). Membran yüzeyindeki tortu oluşumu geri yıkama zamanını uzatır. Aynı zamanda debiölçerde ve membran sisteminin borularında kararmaya sebep olur. Atık suların organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için magnetik adsorbanlar kullanılmıştır. Bunlar arıtmada kullanıldıktan sonra magnetik yöntemle ortamdan kolayca ayrılabilir. Demir oksit membran yönteminde kirlenmenin kontrolü için verimli olmasına rağmen (Lua ve diğ., 2001; Zhang ve diğ., 2003; Kim ve diğ., 2008), TAK'ye göre yüzey alanı küçüktür. Magnetik özelliğe ve TAK gibi büyük yüzey alanına sahip adsorbanlara ihtiyaç vardır. Bu tip adsorbanların geliştirilmesi için impregnasyon tercih edilen bir yöntemdir (Mahramanlioglu ve diğ., 2010).

Bu çalışmada, yüksek kalitede su elde etmek için TAK, GAK ve MAK ile ön işlem yapılmıştır. Bu yaklaşımın çeşitli parametreleri aşağıdaki gibi verilmiştir:

2.2.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon tüm katı yüzeyler üzerinde mevcut doymamış ve dengesiz moleküler kuvvetlerin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Böylece katı bir yüzey, bir sıvı veya gaz ile temas ettirildiğinde, katı ile sıvı veya gazın yüzey kuvvet alanları arasında bir etkileşim oluşur. Katı yüzey molekülleri; gaz ya da sıvının atomları ya da iyonlarını çekip yüzeyinde tutarak bu kalıntı kuvvetleri karşılama eğilimindedir. Dökme gaz veya buhar fazı içinde gaz veya sıvı, gaz veya buhar niteliğine rağmen, katı yüzeyin yakın çevresinde katı yüzeyden daha büyük bir konsantrasyon oluşturur. Yüzeyde aşırılığa neden olan bu prosese adsorpsiyon denir. Yüzeyin yapışık madde adsorban ve bağlı olduğu madde adsorbat olarak tanımlanır.

2.2.1.1 Adsorpsiyon Kuvvetleri ve Enerjisi

Adsorpsiyon kuvvetleri iki çeşittir: Fiziksel kuvvetler dipol momentleri, kutuplaşma kuvvetleri, dispersif kuvvetler ya da kısa mesafeli itici etkileşimler olabilir; kimyasal kuvvetler ise katı yüzey ve adsorbe atomlar arasında değerlik elektronlarının yeniden dağılmasından doğan kuvvetlerdir. Adsorpsiyon oluştuğunda, adsorbat ve adsorbent arasında kısa menzilli (itici) ve uzun menzilli (çekici) kuvvetler dengeye gelmiştir. Bir

molekül, bir doymamış yüzey yakınında üç hareket serberstliği derecesine sahiptir, adsorban yüzeyi üzerinde yüzey etkileşiminin sonucu olarak en az bir hareket serberstliği derecesini kaybeder. Belirli bir adsorbat-adsorban sisteminde adsorpsiyon ısısı için kalorimetrik deneyler yapılabilir veya adsorpsiyon izotermi ve izobarları ölçülebilir. Fiziksel adsorpsiyon egzotermik bir süreçtir ve ısı her zaman adsorpsiyon oluştuğunda açığa çıkar. Bu durumda termodinamik her zaman geçerlidir. Herhangi bir spontan işlem gerçekleştiğinde (gözenekli yüzeyde bir gazın fiziksel adsorpsiyonu bunun bir örneğidir) Gibbs serbest enerjinde bir azalma görülür ($\Delta G < 0$). Gaz molekülleri adsorbe olup ΔH düştüğünde gaz moleküllerinin en az bir serberstlik derecesi kaybetmesinden dolayı entropide de bir düşüş olması gerekir. Bunun termodinamik ifadesi:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.1)$$

2.2.1.2 Adsorpsiyon Türleri

Katılan kuvvetlerin doğasına bağlı olarak, adsorpsiyon iki türdür: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyon halinde adsorbat, moleküler uyum kuvvetlerine benzeyen, sıvıların içine buhar yoğunlaşmasının da dahil olduğu, van der Waals kuvvetlerinden görece zayıf kuvvetle yüzeye bağlıdır. Diğer taraftan kimyasal adsorpsiyon, adsorbat molekülleri ile kimyasal reaksiyona neden olan adsorbent yüzeyi arasında elektron değişimini ve paylaşımını içerir. Adsorbat ve adsorbent arasında oluşan bağ aslında bir kimyasal bağ olup bu nedenle fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlüdür.

Katılan kuvvetlerin doğasından dolayı iki tip adsorpsiyon olduğundan her iki çeşit de farklıdır. Adsorpsiyonun iki türü arasında en sık görülen fark adsorpsiyonun ısı büyüklüğüdür. Kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı 40 – 400 kJ/mol kadarken fiziksel adsorpsiyon halinde adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısı kadardır ve genellikle 10 – 20 kJ/mol ‘ü geçmez,. Ancak, bazı durumlarda kimyasal adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyon ısından önemli ölçüde farklı olmayabilir. Fiziksel adsorpsiyon herhangi bir aktivasyon enerjisi gerektirmez, böylece düşük sıcaklıklarda bile, adsorpsiyon oranı çok yüksektir. Diğer taraftan kimyasal adsorpsiyon, aktivasyon enerjisi gerektirir; adsorpsiyon oranı düşüktür ve adsorpsiyon sıcaklığa bağlıdır. Ancak, “ultraclean” karbon yüzeylerde olduğu gibi, adsorban yüzey çok reaktif olduğunda kimyasal

adsorpsiyon oranı düşük sıcaklıklarda bile çok yüksek olabilir (Bansal ve diğ., 1970a; Bansal ve diğ., 1970b; Bansal ve diğ., 1971).

Benzer şekilde, mikroporlu adsorbanda fiziksel adsorpsiyon, ince gözenekler içinde adsorbatın yavaş difüzyonu nedeniyle fazlaca engellenmiş olabilir ve aktivasyon enerjisi gerektirebilir. Kimyasal adsorpsiyon spesifik iken, fiziksel adsorpsiyon nonspesifiktir ve herhangi adsorbat-adsorbent sistemi arasında gerçekleşir. Örneğin, karbon monoksit 450°C de demir bir katalizör tarafından kimyasal sorpsiyona uğramaz, oysa azot yaklaşık %50 yüzey kapsama ile kimyasal sorpsiyona uğrayabilir. Fiziksel sorpsiyon ve kimyasal sorpsiyon arasındaki bir başka farklı nokta adsorbe fazın kalınlığıdır. Fiziksel sorpsiyonda kalınlık multimoleküler iken, kimyasal sorpsiyonda monomolekülerdir.

Bir adsorbat-adsorbent sisteminde yer alan adsorpsiyon türü yüzey reaktivitesi, adsorbat doğası, adsorban doğası ve adsorpsiyon sıcaklığına bağlıdır. Örneğin, aktif karbon üzerinde oksijen adsorpsiyonu, -100°C altındaki sıcaklıklarda büyük ölçüde fiziksel adsorpsiyon; oda sıcaklığında ve üstünde de kimyasal adsorpsiyon şeklinde olur. Adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon mu, kimyasal adsorpsiyon mu olduğu belli değil ise veya her ikisi de kayda değer oranlarda oluyor ise daha az belirgin bir terim kullanmak tercih edilir: “Sorpsiyon”.

2.2.1.3 Adsorpsiyon Denge Kuramları

Katı bir yüzey bir gaza maruz kaldığında, gaz molekülleri katı yüzeye çarpar. Çarpan bu moleküllerin bazıları katı yüzeye tutunarak adsorbe olurken, bazıları geri seker. Başlangıçta tüm yüzey açık olduğundan adsorpsiyon oranı büyüktür fakat adsorbat molekülleri katı yüzeyi kapladıkça adsorpsiyon hızı sürekli azalır. Ancak, adsorblanan moleküllerin yüzeyden geri gelme oranı olan desorpsiyon oranı artar çünkü desorpsiyon kapalı yüzeyde oluşur. Zamanla adsorpsiyon oranı ile desorpsiyon oranının eşit olduğu dengeye ulaşılan kadar desorpsiyon oranı artmaya devam ederken adsorpsiyon oranı azalmaya devam eder. Bu noktada adsorpsiyondaki katı gaz ile denge içindedir. Bu bir dinamik denge olduğundan yüzeye yapışan moleküllerinin sayısı yüzeyinden geri gelen molekül sayısına eşittir. Belirli bir adsorbat-adsorbent sistemi için dengedeki adsorplanan miktarının gaz basıncına ve adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olması gibi;

adsorpsiyon denge hali, sabit sıcaklıkta adsorpsiyon izotermi, sabit basınçta adsorpsiyon izobari ve sabit denge halinde adsorpsiyon izoteri olarak temsil edilebilir.

Belirli bir adsorbat-adsorbent sistemi için, x / m absorbe denge miktarı, basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonudur.

$$\frac{x}{m} = f(p, T) \quad (2.2)$$

Burada x / m denge halinde birim kütle başına adsorplanan miktar, p basınç ve T adsorpsiyon sıcaklığıdır.

Adsorpsiyon dengesine üç farklı şekilde yaklaşılabilir:

- Adsorpsiyon İzotermi
- Adsorpsiyon İzobari
- Adsorpsiyon İzosteri

Belirli bir adsorbent-adsorbat sistemi için, sıcaklık sabit tutulursa, x/m denge basıncına bağlı olarak,

$$\frac{x}{m} = f(P) \quad [T = \text{sabit}] \quad (2.3)$$

Şeklinde ifade edilen denkleme adsorpsiyon izotermi denir.

Basınç sabit tutulup T değişken olduğu zaman adsorpsiyon izobari elde edilir.

$$\frac{x}{m} = f(T) \quad [P = \text{sabit}] \quad (2.4)$$

Adsorplanan denge miktarı sabit, sıcaklık değişken ve basınç, x/m 'i sabit tutacak şekilde sıcaklığının bir fonksiyonu olduğunda bir izoster elde edilir:

$$P = f(T) \quad \left[\frac{x}{m} = \text{sabit}\right] \quad (2.5)$$

Gerçek uygulamada sabit sıcaklık, adsorpsiyonun belirlenmesinde en uygundur ve bu nedenle, adsorpsiyon izotermi bir adsorpsiyon sisteminin denge durumlarını temsil için en yaygın kullanılan yöntemdir. Adsorpsiyon izotermi adsorbat, adsorban ve

adsorpsiyon prosesi ile ilgili faydalı bilgiler verir. Adsorban yüzey alanı, gözeneklerin hacmi ve boyut dağılımının belirlenmesinde yardımcı olur. Seçilmiş standartlara göre adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğü ve bir gaz veya buharın göreceli adsorplanabilirliği hakkında önemli bilgiler sağlar. Adsorpsiyon basıncı daha az sıklıkla saptanır; doğrudan izoster ölçümü nadirdir. Adsorpsiyon izobarları bazen adsorpsiyonun birden fazla türde olup olmadığını belirlemek için belirli bir sistem içinde adsorpsiyon mekanizmasını belirlemede yararlıdır. Diğer taraftan, adsorpsiyon izosterleri sık sık Clasius-Clapeyron denklemi kullanarak, iki veya daha fazla sıcaklıkta adsorpsiyon ölçümünden adsorpsiyon ısı hesaplamak için kullanılır.

Adsorpsiyon verileri bazı izoterm denklemleri ile ifade edilir; bunlardan en önemlileri Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Dubinin denklemleridir. İlk iki izoterm denklemi fiziksel adsorpsiyon gibi kimyasal adsorpsiyon için de aynı biçimde uygulanmalıdır. BET ve Dubinin denklemleri en çok gazlar ve buharların gözenekli karbonlar üzerinde fiziksel adsorpsiyonunun analizi için önemlidir.

Adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesi için üç olası teorik yaklaşım vardır:

- Kinetik yaklaşım.
- İstatistiksel yaklaşım.
- Termodinamik yaklaşım.

Kinetik yaklaşımda denge koşulu, dengede adsorpsiyon oranının desorpsiyon oranına eşit olmasıdır. Bir izoterm denkleminde iki eşitlik oranı elde edilebilir. İstatistiksel yaklaşımda, sabit denge boş sitelerin partiyon fonksiyonları, adsorbe moleküller ve gaz fazındaki moleküllerin bir oranı tarafından temsil edilmektedir. İzoterm denklemi konsantrasyonların karşılıklı oranı ile elde edilebilir; bu yaklaşım, kinetik yaklaşımla değerlendirilemeyen sabitlerin sayısal değer vermesi avantajına sahiptir. Gaz fazından yüzeye son derece düşük miktarda gaz transferi yapılan çalışmadaki koşullar sağlanarak veya Gibbs adsorpsiyon denklemi kullanılarak termodinamik olarak dengeye yaklaşılabılır.

2.2.1.4 Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm denklemi teorik olarak geliştirilen ilk adsorpsiyon izotermidir. Daha sonra önerilen ve geniş bir yelpazede deney sonuçlarına uygun denklemlerin çoğu bu denklem kullanılarak geliştirilmiştir. Böylece, Langmuir denklemi halen fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon teorilerinde önemli bir yer tutar. Denklem aynı zamanda elde edilen termodinamik ve istatistiksel yaklaşımlar kullanılarak oluşturulmuştur fakat bu çalışmada onu türetmek için yaygın olarak kullanılan kinetik yaklaşım uygulanmıştır.

ABD’li bilim adamı I. Langmuir (Langmuir, 1918) belli varsayımlara dayanarak bu denklemi türetmiştir. Bu varsayımların en önemlileri:

- Adsorbe maddeler (atomlar, moleküller veya iyonlar) kesin lokalize bölgelerde yüzeye bağlıdır.
- Her site tek bir adsorbe madde barındırmaktadır.
- Her adsorbe maddenin enerji seviyesi, komşu kısımlarda adsorbe olanlardan bağımsız olarak, yüzeyin tüm kısımlarında aynıdır.

Böylece, Langmuir modeli (ayrıca lokalize model olarak da adlandırılır) yüzeyin pürüzsüz ve homojen olduğunu ve adsorbe taraf arasında yanıl etkileşimlerin önemsiz olduğunu varsayar.

Orijinal kinetik yaklaşımda, moleküllerin gaz fazından katı yüzeye çarpması ve açık kısımlarda birikmesi, molekül kaplanan sitelerinden buharlaşma oranına eşit olduğunda dengenin dinamik olduğu varsayılır. Başka bir deyişle, adsorpsiyon hızı ve desorpsiyon oranı eşittir (Brunauer, 1943; Dacey ve Thomas, 1954).

Gazın herhangi bir p basıncında, sitelerin kaplanan fraksiyonu q ve açık fonksiyonu Θ_0 (şu halde $\Theta + \Theta_0 = 1$) iken yoğunlaşma (adsorpsiyon) oranı,

$$r_{ads} = akp\Theta_0 \quad (2.6)$$

p basınç ve k gazların kinetik kuramı tarafından verilen bir sabit olup $k = N/(2pkmT)^{1/2}$ iken; a yoğunlaşma katsayısı çarpan moleküllerin yüzeyde yoğunlaşanlara bölümüdür.

Adsorbe molekülünün yüzeyden buharlaşmasını (desorpsiyonunu) başlatmak için bir E aktivasyon enerjisi gerekir. Buharlaşma r_{des} oranı;

$$r_{des} = Z_m \theta V e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada Z_m birim yüzey alanı başına adsorplanan (kaplanan alanda) moleküllerin sayısı olup; $Z_m \theta$ adsorbe moleküllerin karşılıklı sayısını gösterir ve V adsorban moleküllerinin titreşim frekansı ile yakından ilgili atom ve moleküllerin yüzeye dik osilasyon frekansını gösterir. Böylece dengede $r_{ads} = r_{des}$ olur.

$$akp\theta_0 = Z_m \theta V e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.8)$$

veya

$$akp(1 - \theta) = Z_m \theta V e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.9)$$

böylece;

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{akp}{Z_m V e^{-\frac{E}{RT}}} = bp \quad (2.10)$$

buradan,

$$b = \frac{ak}{Z_m V e^{-\frac{E}{RT}}} \quad (2.11)$$

veya,

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (2.12)$$

Kaplı yüzeyin fraksiyonu θ ; gaz veya buharın p basıncında adsorplanan hacmi V 'nin monomoleküler tabaka oluşturmak için gereken adsorbat hacmi V_m 'ye oranı olarak yazılabilir. Böylece, yukarıdaki denklem (2.13) olarak da ifade edilebilir:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (2.13)$$

veya,

$$V = \frac{V_m bp}{1 + bp} \quad (2.14)$$

Bu, Langmuir denklemi olarak bilinir. Θ , n/n_m olarak ta yazılabilir. Bu durumda yukarıdaki denklem şu şekilde de yazılabilir:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (2.15)$$

Burada n , gram adsorbent başına adsorplanan mol sayısı ve n_m tek tabaka mol kapasitesidir. Benzer şekilde, q da x/x_m gibi gram olarak adsorbe miktarı cinsinden ifade edilebilir:

$$\frac{x}{x_m} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (2.16)$$

Burada x gram olarak adsorban gramı başına adsorplanan miktar ve x_m gram olarak tek tabaka kapasitesidir. Denklem (2.16) basınç üzerine iki sınırlayıcı ifadeyi azaltır. Düşük basınçta bp değeri birlikten daha azdır; yani adsorpsiyon sürecinin başı civarında yaklaşık (2.17) formuna indirgenir:

$$V = V_m bp \quad (2.17)$$

Bu adsorbe miktarı ve denge basıncı arasındaki orantıyı gösterir.

Yüksek basınçta $K_p \gg 1$ iken (adsorpsiyonun ileri evresi için) denklem (2.17) indirgenirse;

$$V = V_m \quad (2.18)$$

Şekline gelir. Bu da yüksek basınçta adsorpsiyonun basınçtan bağımsız olduğunu gösterir çünkü tek tabaka yüzey örtüsü için gerekli hacim V_m 'ye ulaşmıştır.

Bu izoterm mikro gözenekli karbonlar üzerinde gazların fiziksel adsorpsiyon yanı sıra kimyasal adsorpsiyon için genellikle geçerlidir (Dacey ve Thomas, 1954; Culver ve Heath, 1955; Bansal ve diğ., 2002). Langmuir denklemi lineer biçimi (2.19) olarak verilir.

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{p}{V_m} \quad (2.19)$$

Burada V_m ve b (p/V)'nin p 'ye karşı elde edilen eğim ve kesişme sabitleridir. Sulu çözeltilerden adsorpsiyonu halinde yukarıdaki denklem şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b} \quad (2.20)$$

Burada q adsorbe miktarı (mgg^{-1}), C adsorbat denge konsantrasyonu (mgL^{-1}), Q_0 ve b sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitleridir.

Denklemin deneysel verilere uygulanabilirliği, çok sayıda uygulama tarafından gerçekleştirilmiştir, ancak genellikle sapmalar fark edilmiştir. Bu izoterm denklemine göre, p 'ye karşı p/v , $\Theta = 0$ 'dan $\Theta = \alpha$ ' ya kadar lineer olmalıdır ve sıcaklıktan bağımsız makul bir V_m (tek tabaka kapasitesi) değeri vermelidir. Ancak, çok az veri bu kritere uygundur. Benzer şekilde, birkaç kimyasal sorpsiyon sonucu Langmuir denkleminin sadece küçük bir kısıtlı alan içinde geçerli olduğu bilinmektedir. Böylece, Langmuir izoterm denklemi, denklemin idealize karakteri nedeniyle adsorpsiyon verilerin yorumlanması için sınırlı önemi olmasına rağmen, denklem dinamik adsorpsiyon denge ifade için temel öneme sahip olmaya devam etmektedir. Ayrıca, daha karmaşık diğer modellerin türetilmesi için iyi bir temel oluşturmuştur. Katı yüzeylerde adsorpsiyon siteleri enerjetik olarak homojen sayıldığından ve adsorplanan moleküller arasında yanal etkileşimler yok sayıldığından dolayı bu varsayımlar modelin zayıf noktalarıdır.

2.2.1.5 Freundlich adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi (Freundlich, 1906), Langmuir izoterminin bir sınırlı formudur ve sadece buhar basıncının orta aralıklarında uygulanabilir. Langmuir izoterminin genel biçimi aşağıdaki gibi yazılır:

$$V = \frac{V_m bp}{1 + bp} \quad (2.21)$$

Düşük basınçta, bp birden çok daha küçüktür, bu nedenle, eşitliğin paydasında ihmal edilebilir ve adsorbe miktarın basıncın ilk kuvveti ile orantılı olduğunu gösteren $V = V_m bp$ denklemine dönüşür. Yüksek basınçta, Yukarıdaki denklemde adsorplanan miktar basınçtan bağımsız hale gelir, böylece $V = V_m$ olur. Böylece orta basınç aralıklarında, ondalıklı olarak temsil edilen adsorbe miktarı $1/n$ ile gösterilir ve basıncın artması veya azalmasına bağlı olarak 0 ile 1 arasında değişmektedir.

Bu adsorpsiyon denklemi genel bir şekil ile ifade edilebilir.

$$\frac{V}{V_m} = bp^{\frac{1}{n}} \quad (2.22)$$

Bu, orta seviyede basınç için Freundlich denklemi olarak bilinir. Kimyasal sorpsiyon için büyük önem taşıyan bu denklem kullanılarak bazı fiziksel adsorpsiyonlar da açıklanmıştır. Çözelti fazından adsorpsiyon için denklem şu şekle gelir:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{x}{m} = KC^{\frac{1}{n}} \quad (2.23)$$

Burada C denge konsantrasyonu ve x/m birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktardır. n sabiti adsorpsiyon yüzeyinin enerjetik heterojenitesini temsil eden Freundlich denklem sabitidir. Denklemin lineer formda yazılışı aşağıdaki gibidir:

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad (2.24)$$

n ve K değerleri eğim ve $\ln C$ 'ye karşı $\ln(x/m)$ eğrisinin grafiği kesimi ile elde edilir.

Sulu çözeltilerden adsorpsiyon halinde yukarıdaki denklem şu şekilde ifade edilebilir:

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad (2.25)$$

2.2.1.6 Temkin adsorpsiyon İzotermi

Şimdiye kadar iki izoterm (Langmuir ve Freundlich) dikkate alındığında, Freundlich izoterminin Langmuir izoterminden daha uygulanabilir olması beklenebilir çünkü adsorpsiyon ısısı (q) normalde artan yüzey alanı ile düşer. Bu etkinin gösterilmesine sadece Freundlich izotermi izin verir çünkü katı yüzeyin heterojenliğini sağlayan n terimini içerir. Ancak, birkaç q- eğrisi logaritmik şekildedir ve bu yüzden, Freundlich izoterm gerçek bir yaklaşım olacaktır.

Adsorpsiyon ısıdaki düşüş sıklıkla lineere logaritmikten daha yakın olur ve Temkin adsorpsiyon izotermi (Temkin ve Pyzhev, 1940) bu davranış izlenerek türetilir. İzoterm aslında, adsorpsiyon ısının yüzey kapsama ile doğrusal olarak azaldığı koşulu eklenerek Langmuir adsorpsiyon izoterminden türetilmiştir. Böyle bir etki düzgün bir yüzey veya yüzey heterojenliğinden yüzeye gelen itici güçlerden ortaya çıkabilir.

2.2.1.7 Düzgün Bir Yüzey İçin İzoterm Türetilmesi

Düzgün bir yüzey üzerinde tüm kısımlar aynı olduğundan, Langmuir izotermine, denkleme göre lineer olarak değişen bir Θ eklemek yeterlidir.

$$q = q_0(1 - \alpha \theta) \quad (2.26)$$

Burada α bir sabit ve q_0 adsorpsiyon ısısıdır. Tek yerde adsorpsiyon için, Langmuir izotermi,

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = b p \exp.\left(\frac{q}{RT}\right) \quad (2.27)$$

şeklinde yazılabilir. q değerini yerine koyarsak,

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = b p \exp.\left\{q_0 \left(\frac{1 + \alpha \theta}{RT}\right)\right\} \quad (2.28)$$

Logaritma alınıp yeniden düzenlenince;

$$\ln p = \ln A_0 + \frac{q_0 \propto \theta}{RT} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (2.29)$$

Burada $A_0 = K \exp.(q_0/RT)$ ve Θ 'dan bağımsızdır.

Kimyasal adsorpsiyonda $Q_0 \gg RT$ olduğunda ve yüzey alanı ortalarında ($\Theta/(1-\Theta)$), Θ ile çok yavaş değişir. $\ln p$ 'nin ana değişimi ($q_0 \propto \Theta/RT$) nedeniyle olur. Ancak bu, Θ sıfır veya bire yaklaşırken geçerli değildir çünkü o zaman ($\Theta/(1-\Theta)$), Θ ile çok hızlı değişir. Fakat yüzey alanı ortalarında, ciddi hata olmaksızın ($\ln(\Theta/(1-\Theta))$) ihmal edilebilir ve sıfıra eşit alınır. Bunu göz önüne alarak denklem (2.30) olarak yazılabilir.

$$\ln p = \ln A_0 + \frac{q_0 \propto \theta}{RT} \quad (2.30)$$

veya,

$$\theta = \frac{RT}{q_0 \propto} \ln A_0 p \quad (2.31)$$

$\ln p$ 'nin Θ ile lineer değişimi ile karakterize edilen bu izoterm Temkin izotermi olarak bilinir. Birörnek olmayan yüzeyler için Temkin izotermi, yüzeyin, her birinin ısıları Langmuir izotermine uyan birörnek elemanlara bölünmesi ile elde edilebilir. Belli varsayımlar sonucu elde edilen izoterm denklemi, birörnek yüzey için türetilen Temkin izotermiyle aynıdır. Temkin izoterm denklemi sadece yüzey kapsamı ortalarında geçerlidir ve adsorpsiyon, yüzey kapsamında gerekli doğrusal düşüş gösteren adsorpsiyon ısısına sahip olsa bile yüksek veya düşük yüzey kapsamında sapma gözlemlenmiştir.

İzoterm Denklemi (2.31), Θ , artan p tarafından sınırsız olarak artırılabilceğinden doyma noktası olmadığını gösterir. Çünkü bu denklem yüksek basınç ve yüksek yüzey kapsamında geçerli değildir.

2.2.1.8 Brunauer, Emmett ve Teller (BET) İzoterm Denklemi

Yoğunlaşma noktalarından uzak olmayan sıcaklıklarda gazların adsorpsiyon izotermi adsorbanların çoğu için iki bölge gösterir: İzoterm basıncı eksenine göre düşük basınçta içbükey ve yüksek basınçta dışbükeydir. Yüksek basınç dışbükey bölümü bazı bilim insanları tarafından kılcal yoğunlaşma ve bazıları tarafından multimoleküler katmanların oluşumuna bağlanır. Multimoleküler tabakalarının oluşumunda adsorbanın en üst katmanı ilk tabaka içinde dipoller indükler ve böylece ikinci katmanda da dipol indüklenmesine sebep olarak sırayla birkaç kat tabaka oluşturur. Brunauer, Emmett ve Teller (Brunauer, 1943; Emmet ve diğ., 1938); en azından gaz moleküllerinin önemli kalıcı dipol momentlerine sahip olmadığı durumlarda, ilk katman gaz molekülleri tarafından adsorplanmış gaz molekülleri ile karşılaştırılınca ikinci tabakanın dipol momentlerinin, ikisi arasındaki bağlayıcı enerjinin önemli bir bölümünü teşkil edemeyecek kadar küçük olduğunu öne sürdüler. Bu bilim insanları multimoleküler adsorpsiyon ile buharın yoğunlaşmasında rol oynayan kuvvetlerin aynı olduğunu önerdi. Sadece adsorban yüzeyi ile doğrudan temas halinde olan ilk katmandaki adsorbe moleküller, adsorbat ve adsorbent arasındaki etkileşimden kaynaklanan adsorpsiyon kuvvetleri tarafından bağlanır. Böylece, ikinci ve sonraki katmanda moleküller sıvı haldekiyle aynı özelliklere sahiptir. Bu temelde unimoleküler adsorpsiyon için olan Langmuir yöntemini genelleştirerek multimoleküler adsorpsiyon için bir denklem elde edilmiştir. Bu denklem, Brunauer, Emmett, Teller denklemi veya daha yaygın olarak BET denklemi adıyla bilinmektedir. Gerçek izotermilerin şekillerini temsil ettiği için bu denklem adsorpsiyon çalışmalarında önemli bir rol oynamıştır. Ayrıca, birinci tabakadaki ortalama adsorpsiyon ısısı için makul ve gaz veya buhar adsorban yüzeyinde bir unimoleküler tabaka oluşturmak için gerekli hacim V_m için yeterli değerler verir.

BET denkleminin türetilmesi bu tezin kapsamı dışında kalmaktadır. Ancak geliştirilmiş lineer formu aşağıdaki gibi verilir:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (2.32)$$

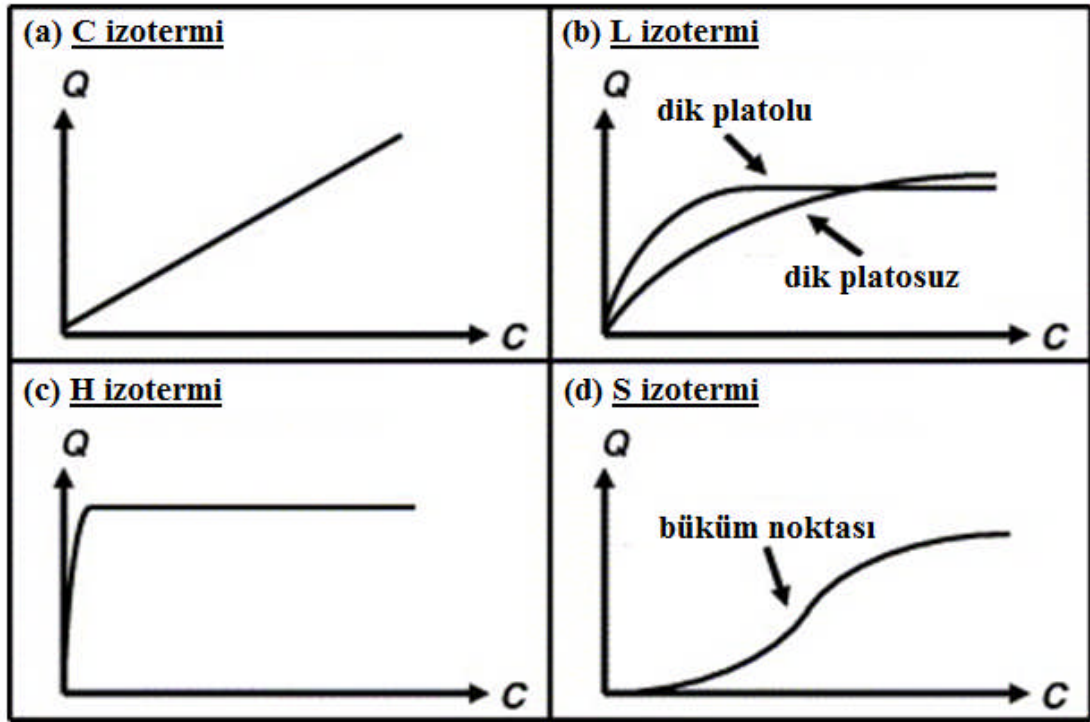
p basınç, V toplam hacim, V_m adsorban yüzeyinde tamamlanmış unimoleküler tabaka oluşturmak için gereken gazın hacmi, p_0 doymuş buhar basıncı, p/p_0 bağıl buhar basıncı ve C adsorbatın bir molekülünün tek tabaka kapladığı ortalama alandır. p 'ye karşı (p/p_0)

eğimi $((C-1)/V_m C)$ 'ye eğit ve kesme noktası $(1/(V_m C))$ olan dđz bir çizgi verir. Böylece, eğim ve kesme noktası kullanılarak V_m ve C hesaplanabilir.

BET Denklemi, makrogözenekli ve gözeneksiz yüzeylerde adsorpsiyon verilerini açıklamak için yararlıdır fakat denklem bazen mikro gözenekli adsorban üzerine adsorpsiyon halinde uygulanabilirliğini kaybeder.

2.2.1.9 İzotermelerin Sınıflandırılması

Giles ve diğerleri (1960) adsorpsiyon izotermelerini 4 grupta sınıflandırmıştır. Bu sınıflandırma izoterm şekline dayalıdır (Şekil2.1).



Şekil 2.1 Giles izotermeleri

C izoterminde eğri sıfır orijinli bir çizgidir (Şekil 2.1a). Bu; çözelti içinde kalan ve katı üzerine adsorplanan bileşik konsantrasyonu arasındaki oran her konsantrasyonda aynı olduğu anlamına gelir. Bu oran genellikle "dağıtım katsayısı" ya da "partiyon katsayısı" olarak adlandırılmıştır. C izoterm, doğru bir açıklamadan ziyade genellikle kolay kullanımlı yaklaşım olarak kullanılır (dar bir aralıkta konsantrasyon ya da eser miktarda gözlenen kirleticiler gibi çok düşük konsantrasyonlarda). Ama bu izoterm sadeliği doğrulama olmadığı takdirde hatalı sonuçlara yol açabilir. Örneğin, katı, sınırlı

bir miktarda adsorpsiyon sitesine sahipse, olası bir plato nedeniyle izoterm nonlineer olabilir (Limousin ve diğ., 2007).

L izotermde çözelti içinde kalan ve adsorbe bileşiğin konsantrasyonu arasındaki oran, çözeltinin konsantrasyonu arttıkça azalır ve sonuçta içbükey bir eğri sağlar (Şekil 2.1b). Bu, katının kademeli bir doygunluğa ulaştığını gösterir ve genellikle iki alt grupta değerlendirilir: (i) eğrisi, (katı sınırlı bir soğurma kapasitesine sahip) sıkı bir asimptotik platoya ulaşır (ii) eğrisinde (katı açıkça sınırlı bir soğurma kapasitesi göstermiyor) herhangi bir plato bulunmaz. Fakat bir izoterm birinci alt grubuna mı yoksa ikinciye mi ait olduğunu öğrenmek genellikle pratik olarak zordur (Limousin ve diğ., 2007).

H izotermi sadece başlangıç bükümü çok yüksek L izoterm (Şekil 2.1c) özel bir durumdur. Bu durumda, Bu bakış bir termodinamik açıdan mantıklı olmasa bile, bileşiğin bazen ilk eğimi sonsuzdan ayırt edilemeyen böyle yüksek bir afinite sergilemesiyle diğerlerinden ayırt edilir (Toth, 1995).

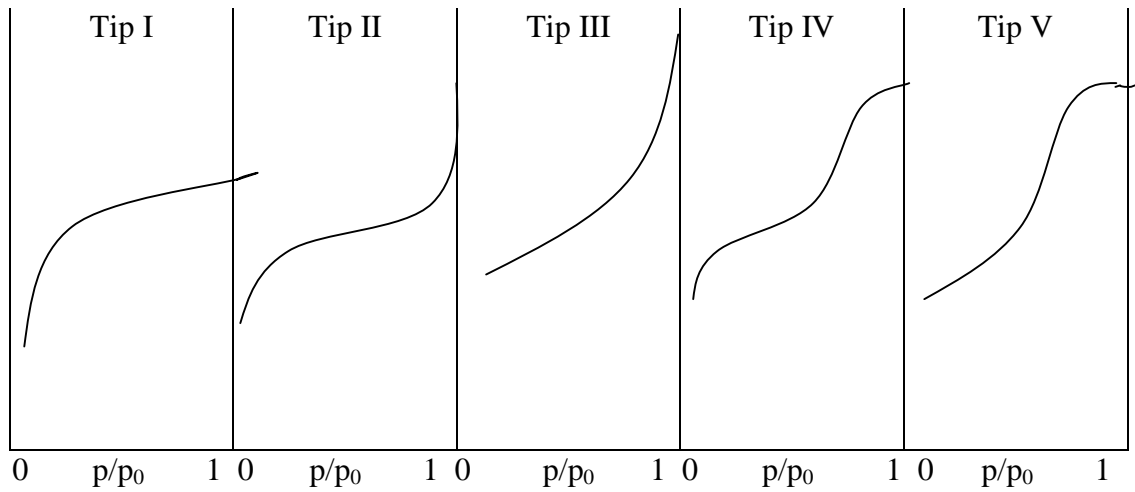
S izotermde eğri sigmoidal olup bundan dolayı dönüm noktası vardır (Şekil 2.1d). Bu tür izoterm her zaman en az iki zıt mekanizmanın bir sonucudur. Polar olmayan organik bileşikler buna tipik bir örnektir: Killer ile düşük bir yakınlığı vardır. Fakat en kısa sürede bir kil yüzeyi bu bileşikler tarafından kaplandığı gibi, diğer organik moleküller daha kolay absorbe edilir (Karimi-Lotfabad ve diğ., 1996; Pignatello, 2000). Bu olguya "kooperatif adsorpsiyon" denir (Hinz, 2001) ve aynı zamanda yüzey aktifler için de görülmektedir (Smith ve diğ., 1990; Smith ve Galan, 1995; Groisman ve diğ., 2004). Çözünebilir bir ligand varlığı da metalik türler için bir sigmoidal izoterm sağlayabilir. Düşük metal konsantrasyonlarında, adsorpsiyon ligand varlığı ile sınırlıdır. Ligand doyurulmalıdır, sonra adsorpsiyon normal olarak oluşur (Sposito, 1984). Dönüm noktası adsorpsiyonun kompleksleşmeye baskın geldiği konsantrasyonu göstermektedir.

2.2.1.10 Deneysel Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermiyle uyum sağlayacak matematiksel ifadeler türetmek için sayısız girişimde bulunulmuş fakat, tüm adsorpsiyon verilerini açıklamak için tek bir izoterm denklemini bulunamamıştır. Bu izotermi ortak özellikleri ise, tüm izotermi düşük basınçta doğrusal olma eğiliminde olup düşük adsorpsiyon

değerlerine karşılık gelmesi, yani x miktarının p basıncı ile doğru orantılı olmasıdır. Adsorpsiyon izoterminin bu düşük basınçlı bölgesi bazen Henrys yasası bölgesi olarak adlandırılır çünkü bir gazın bir sıvı içinde çözünürlüğü onun basıncı ile doğru orantılı olduğundan Henrys yasası ile uyumludur.

Bu izotermeler incelendiğinde çoğunun Brunauer ve diğerleri (Brunauer, 1943; Emmet ve diğ., 1938) tarafından önerilen beş tip izotermden birine uygun olduğu şekilde göstermiştir.



Şekil 2.2 Gazların Katılar Tarafından Adsorpsiyonunda Beş Genel İzoterm.

- Tip I İzotermi: Bir katı çok ince mikroporlar içeriyorsa, komşu gözenek duvarlarının kuvvet potansiyel alanı, katı yüzeyle gaz molekülleri arasındaki etkileşim enerjisinde artışa neden olur. Bu, özellikle de düşük bağıl basınçta adsorpsiyonda bir artışa neden olacaktır. Etkileşim enerjisinin, I tipi izotermi sebebiyet verecek şekilde, oldukça düşük bağıl buhar basıncında gözeneklerin komple dolması için yeteri kadar büyük olabileceğine dair bir imkan ve ciddi kanıtlar vardır. Yüksek mikro gözenekli aktif karbonlarda ve karbon moleküllü eleklerde olanlar gibi bazı fiziksel adsorpsiyonlar da bu tipe uygun olmasına rağmen Tip I izotermi, genellikle kimyasal sorpsiyon için ortaktır. Aslında Tip I izotermi adsorpsiyon Tip II izotermi gibi sürekli olarak artmaz. Fakat doldurduğu gözeneklerin tek bir moleküler katmandan daha fazla giremeyecek kadar dar olması nedeniyle platonun gösterdiği bir sınır değere ulaşır.

İzoterm şekli, bu modeli açık bir yüzey üzerinde veya gözeneksiz katı üzerinde adsorpsiyonu için elde edilmiş olsa bile Langmuir modeli ile açıklanabilir.

- Tip II İzotermi: Tip II izotermi bir doygunluk sınırı göstermez. İzotermi ilk dönüm noktasına yaklaşıncaya bir tek tabaka tamamlanmış olur, takip eden kademeli tabakalarda adsorpsiyon oluşur. Gözenek boyutları çok geniş bir dağılıma sahip adsorbanlar büyük gözenekler içinde oluşan adsorbat buharı yoğunlaşması ile tip II izotermi oluşturur. Adsorbent, adsorbatın doymuş buhar basıncına yaklaşması nedeniyle, adsorpsiyon için daha yüksek bir kapasite gösterir. Bu izotermi çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon karşılık gelir. Genellikle oldukça uzun bir lineer kısmı, BET denklemi gereksinimleri ile tam uyumlu olmayan bir özellik göstermektedir. Bu doğrusal kısmın başlangıç noktası Emmett ve Brunauer (1937) tarafından B noktası olarak adlandırılmıştır ve tek tabakanın tamamlandığı nokta olarak alınmıştır, o halde B noktasında adsorpsiyon tek tabakalı kapasite X_m 'ye eşit olmalıdır.

- Tip III ve Tip V izotermi: Bu izotermi basınç eksenine dışbükey olması ile karakterize edilir. Tip III izotermi dışbükeylik, izoterm boyunca devam etmesine rağmen Tip V'te izoterm çok bölgede genellikle oldukça yüksek bağıl basınçlarda bir platoya ulaşır. İzotermi dışbükey olması; burada zaten adsorbe edilmiş moleküllerin diğer moleküllerin adsorpsiyonu artırdığı kooperatif adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır. Başka bir deyişle bu, adsorbat-adsorban etkileşimlerinin adsorbat-adsorbat etkileşiminden daha az öneme sahip olduğunu gösterir. Zayıf adsorbat-adsorban etkileşimleri sonucu düşük bağıl basınçlarda düşük adsorpsiyona sebep olur. Fakat bir molekül adsorbe edildiğinde, adsorbat-adsorbat etkileşimleri daha fazla molekülün adsorpsiyonuna teşvik eğiliminde olacağından izoterm basınç eksenine dışbükey olur.

Tip III izotermi genellikle çok mikro gözenekli olmayan adsorbanlar için elde edilir; adsorban-adsorbat etkileşimleri zayıf olduğunda polar ve polar olmayan moleküller için mezo gözenekli veya mikro gözenekli adsorbanlar üzerinde Tip V elde edilir. Sıvılaşma (veya buharlaşma) ısısı adsorbat-adsorbat etkileşim enerjisinden kaynaklanır. Tip III izotermi, adsorpsiyon ısısı ve sıvılaşma ısısı çok yakın olduğundan, adsorpsiyon net ısısı çok küçük veya sıfır olur.

• Tip IV izotermi: Bu tip izoterm, mezopor aralığında gözenekler içeren katılar için elde edilir. Tip IV izoterm şekli; yüksek basınçlarda eğiminin azalması başlayana kadar düşük bağıl basınçta Tip II ile aynı yolu izler. Doymuş buhar basıncında, izoterm seviyeleri sabit bir adsorpsiyon değerine eşittir. İzotermin basınç eksenine paralel olan bu parçası daha büyük kılcal yoğunlaşma ile gözeneklerin doldurulmasına bağlanır. Bu izoterm türünün özelliklerinden en önemlisi adsorpsiyon-desorpsiyon histerisi göstermesidir. Bu, herhangi bir bağıl basınçta adsorpsiyon miktarının desorpsiyon miktarından fazla olduğunu gösterir. Bu tip izoterm genellikle oksit jelleri ve büyük ölçekli gözenekleri olan birçok gözenekli karbonlarda elde edilir.

2.2.1.11 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması ve adsorbanların performansını değerlendirmek için önemlidir. Bir çalkalayıcıda gözenekli bir adsorban ile adsorpsiyon prosesi genellikle çeşitli taşıma aşamaları içerir. Bunlar dış difüzyon, iç difüzyon ve gerçek adsorpsiyon sürecidir. Sistem izotermal ise kütle dengesi ve izoterm dengesi için ayırma işleminin modeli yeterince hesap edilmelidir. Çoğu durumda, iç difüzyon direnci önemli olabilir. Ancak, adsorpsiyon oranının görece hızlı olduğu varsayılır ve dış difüzyon direnci, tanecik içi difüzyonla karşılaştırıldığında, deneysel olarak ihmal edilebilecek kadar kontrol altındadır. Kütle dengesi, gözenek difüzyon hızı ve başlangıç/sınır şartlarına göre birçok teorik model denklemi adsorpsiyon kinetiği tanımlamak için ileri sürülmüştür. Bunlar arasında, Lagergren birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modelleri genellikle kirleticilerin sulu ortamdan adsorban tarafından uzaklaştırılmasını tanımlamak için kullanılır (Lagergren, 1898; Ho ve diğ., 1998).

Lagergren denklemi (2.33) denklemi ile ifade edilebilir:

$$\ln(q_s - q) = \ln q_s - k_a t \quad (2.33)$$

Yalancı ikinci dereceden denklem,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \left(\frac{1}{q}\right) t \quad (2.34)$$

ilişkisi ile ifade edilebilir. Burada k_2 ($\text{mgg}^{-1}\text{dk}^{-1}$) adsorpsiyon hız sabiti, q (mgg^{-1}) denge halindeki adsorbe miktarı ve q_t de t zamanda adsorbe miktarıdır. t ile t/q_t arasındaki grafik düz bir çizgi verir. k_2 ve q değerleri eğim ve kesim noktasından hesaplanabilir.

2.2.1.12 Adsorpsiyon Mekanizması:

Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için adsorpsiyon prosesinin kaldırma oranını etkileyen adımlarını belirlemek gereklidir. Adsorbatın adsorpsiyon ile kaldırılmasının kinetik mekanizması üç adımda değerlendirilebilir:

- Adsorban dış yüzeyine giren parçacıkların taşınması.
- Dış yüzeyde küçük bir miktar adsorpsiyon hariç adsorban gözeneklerinden adsorbat taşınması (tanecik içi difüzyon).
- Adsorbanın iç yüzeyine giren partiküllerin (adsorbat) adsorpsiyonu.

Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen kontrol adımlarını belirlemek için bunu belirlemek için, Weber'in tanecik içi difüzyon modeli (Weber ve Morris, 1963) kullanılır:

$$q_t = k_{id}t_{1/2} + C \quad (2.35)$$

Burada C kesim ve k_{id} ($\text{mgg}^{-1}\text{dk}^{-0.5}$), $t_{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiğinin eğimi ile belirlenebilen, tanecik içi difüzyon hız sabitidir. Eğrinin kesim noktası sınır tabaka etkisini yansıtır. Daha büyük bir kesim noktası, kontrol adımında daha fazla adsorpsiyon gösterir. $t_{1/2}$ 'ye karşı q_t 'nin regresyonu doğrusal ve orijinden geçiyorsa tanecik içi difüzyon kontrol adımıdır.

Tanecik içi difüzyon modeli genelde 3 şekilde kullanılır:

- q_t (herhangi bir zamanda adsorpsiyon miktarı) orijinden geçmeye zorlanan düz bir çizgi elde etmek için $t_{1/2}$ (zamanın karekökü)'ye karşı çizilir (Feng-Chin ve diğ., 2009).
- $t_{1/2}$ 'ye karşı q_t eğrisinde çok doğrusallık vardır (yani bütün sürece katılan iki veya üç adım vardır). Bu şekilde, dış yüzey adsorpsiyonu veya anlık adsorpsiyon ilk adımda gerçekleşir; ikinci adım tanecik içi difüzyon kontrollü kademeli adsorpsiyon adımıdır ve

üçüncü adım çözünenin yavaş adsorpsiyon oranına sebep olarak, büyük gözeneklerden mikro gözeneklere yavaşça hareket ettiği son denge adımıdır. Sistemin varyasyonlarına (çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorban partikül boyutu dahil) bağlı olan, ikinci aşama için gereken sürenin tahmin veya kontrol edilmesi genellikle zordur (Feng-Chin ve diğ., 2009).

- Düz bir çizgi elde etmek için çizilen $t_{1/2}$ 'ye karşı q_t orijin üzerinden geçmez, yani mutlaka bir kesim noktası vardır. Literatürde belirtilmiş olan hemen hemen tüm kesim noktaları pozitifdir; bu, adsorpsiyon reaksiyonunun kısa bir süre içinde meydana gelen, hızlı bir reaksiyon olduğunu gösterir (Feng-Chin ve diğ., 2009).

2.2.2 Membran Proseslerine Bir Bakış

Membran prosesleri aktif karbon, iyon değişimi, bir ölçüde koagülasyon ve filtrasyon gibi başka süreçler ile rekabet edebilir. Membran prosesleri mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve su arıtma için ters osmoz (RO) olarak kullanılmaktadır. Bu proseslerden mikrofiltrasyon prosesi büyük gözenekli bir membran prosesidir. Genellikle düşük renk veya organik içeriği yüksek bulanık sular için kullanılır. MF ile bakteri ve “bulanıklık” uzaklaşabilir. MF, NF ve RO için ortak bir ön işlemdir. MF gözenekleri havayla geri yıkama veya ters yıkama gibi yüzey temizleme yöntemleri sağlayacak kadar büyüktür.

Ultrafiltrasyon son zamanlarda su arıtma ve bulanıklık, mikroorganizma ve virüs giderme kabiliyeti nedeniyle giderek daha popüler hale gelmektedir, özellikle Giardia ve Cryptosporidium gibi konularda endişe olduğunda (Jacangelo ve diğ., 1995). Çözünmüş organik maddelerin UF ile sınırlı miktarda giderebilir.

Nanofiltrasyon uygulamalarının sayısı hızla artıyor olsa da, ulaşım mekanizmaları hala tam olarak anlaşılmamış olan, nispeten yeni bir süreçtir (Raman ve diğ., 1994). NF tek ve çok değerlikli iyonlar arasında yüksek bir seçicilik gösterir. Su arıtma sistemlerindeki popülaritesi yumuşatma ve yüksek organik (ve mikrokirletici) maddeleri alıkoymasından kaynaklanmaktadır.

Ters ozmoz (RO), öncelikle desalinasyonda veya mikrokirleticilerin diğer proseslerle uzaklaştırılması zor olduğunda arıtmada kullanılır. RO hem tek hem de çok değerlikli iyonları uzaklaştırır. Ancak, yüzey suları için genellikle tam bir demineralizasyon gerekmemektedir ve NF organik temizleme için daha ekonomiktir.

Ultrafiltrasyon (UF) membranlar 2-100 nm aralığında gözenek boyutlarına sahiptir ve bu nedenle virüs, bakteri, kolloidler ve süspansiyonlar gibi büyük partiküllü maddeleri uzaklaştırabilir. Arıtılmış sudan patojenleri uzaklaştırma yeteneği nedeniyle sular ve atıkların temizlenmesinde UF membran kullanımı artmaktadır.

2.2.2.1 Temel ilkeler:

- Alıkoyma: Alıkoyma denklem (2.36) ile tanımlanır. Bu tanım toplu konsantrasyon C_b ve süzüntü konsantrasyonu C_p 'den hesaplaarak bulunur. Membranın gerçek alıkoyması yüksek sınır tabakası konsantrasyon değişikliklerine bağlıdır. Ancak, sınır tabakası konsantrasyon değerlerine ulaşamaz.

$$R = 100\left(1 - \frac{C_p}{C_b}\right) \quad (2.36)$$

- Akı: Membran karakterizasyonunda en kritik parametre akıdır. Temiz membranların akı karakterizasyonu için distile suyla “saf su akışı” ölçülür. Anlık akı (2.37) denklemiyle verilmiştir; V filtrasyon hacmi, t filtrasyon süresi ve A membran yüzey alanıdır.

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (2.37)$$

- Hidrodinamik geçirgenlik: Hidrodinamik geçirgenlik (L_v) su çıkışını tanımlamak için kullanılır. Bu parametre farklı proseslerin veya transmembran basınçlarının karşılaştırılmasında çok faydalıdır. L_v aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$L_v = \frac{J}{\Delta P} \quad (2.38)$$

Akı ve alıkoyma zamanla değişir.

2.2.2.2 Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon (UF), yarıgeçirgen bir membrana karşı hidrostatik basıncı olan bir membran filtrasyon çeşididir. Su ve düşük molekül ağırlıklı çözünen membrandan geçerken süspanse katı madde ve yüksek molekül ağırlıklı çözünen korunur. Bu ayırma prosesi makromoleküler çözeltileri, özellikle protein çözeltilerini saflaştırmak ve konsantre etmek için endüstride kullanılır. Ultrafiltrasyon, tuttuğu moleküllerin büyüklüğü dışında, temelde mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon veya gaz seperasyonundan farklı değildir. Ultrafiltrasyon çapraz akışlı veya çıkmaz modunda uygulanmaktadır ve ultrafiltrasyonda ayırma, konsantrasyon polarizasyonu altında olur.

Ultrafiltrasyon sistemleri atık suların, kritik deşarj kriterlerini karşılamak için veya atık su geri kazanım sistemleri tarafından daha fazla işlenmesi için, berraklaştırıcılar ve multimedya filtrelere olan ihtiyacı ortadan kaldırır. UF kolloidler ve makromolekülleri uzaklaştırmak için kullanılabilir. UF bu proseslerin filtrasyon döngüsünü uzatan NF veya RO için bir ön hazırlık olarak da kullanılabilir.

2.2.2.3 Membran Malzemeleri ve Geometrileri

Kirlenme ve alıkoyma çalışmaları için membran seçimi çok önemlidir. Ko ve Pellegno (1992) bazı membranların alıkoymalarına bakılmaksızın düşük kirlenme sergilediğine dikkat çekti. Diğer membranların, alıkoyma göstergesi olan akısı osmotik basınç etkisi ile kontrol edilir. Laine ve diğerleri (1989) membranın muhtemelen en önemli özelliğinin hidrofilitikliğine dikkat çekmiştir. MF için ortak membran malzemeleri Belfort ve diğerleri (1994) ile Ho ve Sirkar (1992) tarafından özetlenmiştir. Yüzey morfolojileri ve gözenekleri büyük farklılıklar göstermektedir. Çoğu membran genellikle doğal sistemlerinde negatif yük taşıyan kolloidler püskürtmek için negatif yük taşır. Membran gözenek boyutu, aktif tabaka kalınlığı azaldıkça gerekli olan membran direncini azaltır. Bu, asimetric membran üreterek veya daha gözenekli destek üzerine ince bir tabaka montajı ile elde edilmiştir (Noble ve Stern, 1995). MF membranlar simetric olmasına karşın, UF membranlar küçük gözenek büyüklüğü nedeniyle çoğunlukla asimetrictir. UF membranlar aşağıdaki geometrik biçimlerde kullanılır.

- Spiral sargılı modül: Büyük ardışık tabakalar oluşturan membran ve destek malzemeleri bir tüp etrafında yerleştirilmiştir. Bu yerleşim yüzey alanını maksimize eder ve daha ucuzdur, ancak kirliliğe daha fazla duyarlıdır.
- Tübüler membran: Gönderilen çözelti membran çekirdeğinden akar ve süzüntü tübüler hücrede birikir. Genellikle viskoz veya kötü kaliteli sıvılar için kullanılır. Sistem fazla kompakt değildir ve m² başına yüksek bir kurulum maliyeti vardır.
- İçi boş elyaf membran: Modülleri birkaç küçük (0,6-2 mm çapında) tüpler veya lifler içerir. Gönderilen çözelti liflerin açık çekirdeklerinden akarken süzüntü lifleri çevreleyen kartuş bölgesinde toplanır. Filtrasyon “içten dışa” ya da “dıştan içe” yapılabilir.

2.2.2.4 Alıkoyma Mekanizmaları

Fiziksel elemelerde UF önemli bir alıkoyma mekanizmadır ve konveksiyon çözücü geçişini belirler. Birikme de kendini alıkoyan katman ve yük etkileşimleri olarak hareket ederek adsorpsiyon gibi önemli bir rol oynayabilir. Alıkoyma genellikle, dekstranlar ve proteinler gibi molekül ağırlık kesme (MWCO) belirlenmesini sağlayan, farklı molekül ağırlıklarına sahip makromoleküller ile ölçülür.

Mekanik Eleme Modeli (Ferry), çözünenin taşınmasının sterik etkilerle sınırlı konveksiyon nedeniyle engellendiği önermiştir (Braghetta, 1995). Alıkoyma, çözünen makromoleküler çapının gözenek çapına oranı λ ile belirlenir.

$$R = [\lambda(2 - \lambda)]^2 \quad \lambda < 1 \quad (2.39)$$

$$R = 1 \quad \lambda \geq 1$$

Burada $\lambda = d_{\text{çözünen}} / d_{\text{gözenek}}$

Model, membran yüzeyinde, çözünen hız gerilmesi, difüzyonel sınırlamalar veya konsantrasyon etkilerini hesaba katmaz.

Modifiye Edilmiş Eleme Alıkoyma Modeli (Munch ve diğ., 1979), modifiye λ' 'nın etkilediği çözüneni çevreleyen çift kat kalınlığı için hesaplar.

$$\lambda = \frac{d_{\text{çözünen}} + 2K^{-1}}{d_{\text{gözenek}} - 2K^{-1}} \quad (2.40)$$

$$\text{Burada, } K^{-1} = \left[\frac{\epsilon k_B T}{8\pi z^2 e^2 N_A C_S} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Bu çift tabaka kalınlığı veya Debye uzunluğu K^{-1} , bir membran üzerine kolloidlerin birikmesini etkileyecektir (McDonogh, 1984). Burada ϵ dielektrik sabiti, k_B Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, z iyon değeri, e temel elektron yükü, N_A Avogadro Sabiti ve C_S elektrolit konsantrasyonudur. Çift kat kalınlığı çözeltinin iyonik gücü tarafından şiddetle etkilenir.

Gözenek Akış Modeli, silindirik membran gözenekleri sayesinde çözücü akışını tanımlamak için Hagen-Poiseuille denklemini kullanır. Gözenek boyutu veya gözenek yoğunluğu dışında hiçbir membran karakteristiği ya da sürtünme ve difüzyon nedeniyle akı sınırlaması hesaplanamaz. Akı, uygulanan bir baskı altında konveksiyon nedeniyle oluşur. Denklem, itici güç basıncı ve akışkanın akmaya karşı direnci olan viskozite (Braghetta, 1995; Staude, 1992) arasındaki dengeden elde edilir.

Çözelti akısı (J), (2.41) denklemi tarafından ve gözenek yarıçapı r_p , gözeneklerin sayısı n_p , membran kalınlığı Δx , eğrilik faktörü τ ve yansıma katsayısı σ olan (2.42) denklemden sağlanan solüt akısı (J_s) ile açıklanır.

$$J = \frac{\pi \Delta P r_p^4 \tau n_p}{8\eta \Delta x} \quad (2.41)$$

$$J_s = (1 - \sigma) J_{cp} \quad (2.42)$$

Debinin, gözenek yarıçapının dördüncü kuvveti ve basınçla orantılı olduğu tahmin edilmektedir. Çözünenin taşınmasında, fiziksel eleme ve gözeneklerin içinde ve dışında denge bölüşümü olarak iki mekanizma önerilmiştir.

Bhattacharjee ve Datta (1996), akıdaki düşüşte ozmotik basınç ile kek ve jel oluşumu önemsiz iken çözünenin geri taşınmasıyla oluşan direncin sorumlu olduğunu matematiksel olarak öngörmüştür. Rosa ve De-Pinho (1994), gözenek dağılımının bir

fonksiyonu olarak kütle transfer direncinin bir modelini oluşturmak için farklı büyüklükte organik maddeler kullanmıştır. Görece yüksek konsantrasyonlar için taşıma, gözenek akışı (sterik ve hidrodinamik kuvvetler) ve model ile deneysel veriler arasında iyi bir uyumun tipik bir örneği olmuştur.

2.2.2.5 Membran kirlenmesi

Membran kirlenmesi, membran yüzeyi üzerinde veya gözeneklerinde çözünen veya parçacıkların birikmesi sonucu membran performansını düşüren bir süreç olup, bu teknolojinin yaygın kullanımı için önemli bir engeldir. Membran kirlenmesi ciddi akı düşüşüne neden olabilir ve üretilen suyun kalitesini etkiler. Birçok kirlenme yoğun kimyasal temizlik veya membranın değiştirilmesini gerektirebilir. Bu bir arıtma tesisinin işletme maliyetlerini artırır. Kirliliklerin çeşitli türleri vardır: Kolloidal (killer), biyolojik (bakteriler, mantarlar), organik (yağlar, polielektrolitler, hümik asitler) ve pıhtı (mineral çökeltileri) (Baker, 2004).

Kirlenme, membran yüzeyine parçacıkların tutunma gücüne bağlı olarak, tersinir ve tersinmez kirlenme olarak ikiye ayrılabilir. Tersinir kirlenme geri yıkamayla daha güçlü bir kesme kuvveti sağlanarak kaldırılabilir. Sürekli filtrasyon işlemi sırasında çözünenle beraber güçlü bir kirlilik tabakası matriksi oluşması tersinir kirlenmenin tersinmez kirlenmeye dönüşmesine neden olur. Parçacıkların güçlü tutunmasıyla olan tersinmez kirlenme fiziksel temizlikle bertaraf edilemez. (Choi ve diğ., 2005).

Membran kirlenmesini etkileyen faktörler;

- Gözenek boyutu, hidrofobiklik, gözenek boyut dağılımı ve membran malzemesi gibi membran özellikleri.
- Konsantrasyon, bileşenlerin doğası ve parçacıkların boyut dağılımı gibi çözelti özellikleri,
- pH, sıcaklık, debi ve basınç gibi çalışma koşullarıdır.

2.2.2.6 Kirlenme mekanizması

Hermia (1982) kirlenme mekanizmalarını tarif etmek aMAKı ile filtrasyon kanunlarını tanıttı. Modeller karıştırılmamış, çıkmaz filtrasyon (hiçbir kesme ve gravite olmamas

nedeniyle kek sorunu olmadan birikim) ve açıkça gözenek penetrasyonu sağlayan membran tarafından çözünenin tam alıkonması için geçerlidir. Nüfuz etme ve sürüklemenin hakim olduğu bu koşullar altında, karıştırma etkisi önemsiz olabilir. Sabit basınçlı filtrasyon kanunu denklemde gösterilmiştir.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k\left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad (2.43)$$

Hermia (1982) tarafından, temel denklemde dört filtrasyon modeli geliştirilmiştir. t filtrasyon zamanı, V hacim olmak üzere $t/V\exp(t)$ izlenerek hangi filtrasyon mekanizmasının baskın olduğunu belirlemek mümkündür. Bowen ve diğerlerine göre (1995), tam bir filtrasyon deneyinde oluşan bütün mekanizmalar ya arda veya üst üste gözenek ve tane boyut dağılımına bağlı olarak meydana gelir.

▪ Komple Engelleme Modeli (gözenek engelleme) gözenekleri benzer büyüklüğe sahip bir çok parçacık için geçerlidir. Parçacıklar gözenekleri kapatır ve birbirleri üzerine birikmez. Sabit basınçlı filtrasyon yasası olarak da ifade edilebilir:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k\left(\frac{dt}{dV}\right)^2 \quad (2.44)$$

İntegral alındıktan sonra,

$$V = J_0(1 - e^{-kt}) \quad (2.45)$$

Burada J_0 başlangıç akısıdır.

▪ Standart Engelleme Modeli (Gözenek Daraltma Modeli) gözeneklerden daha küçük partiküller için engellemeyi açıklar. Gözeneklerden ve gözeneklerin yüzeyindeki birikintiden parçacıklar geçmektedir. Gözenek hacmi süzüntü hacmi ile orantılı olarak azalacaktır.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k\left(\frac{dt}{dV}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.46)$$

İntegralinin sonucu şöyledir:

$$\frac{t}{V} = \frac{k}{2}t + \frac{1}{J_0} \quad (2.47)$$

- Orta Engelleme Modeli uzun vadeli adsorpsiyonu açıklar. Gözeneklere ulaşan tüm partiküller biribiri üzerine birikerek tıkanıklığa katkıda bulunur. Tekrar, modifiye sabit basınçlı filtrasyon yasası,

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k\left(\frac{dt}{dV}\right) \quad (2.48)$$

İntegralinin sonucu şöyledir:

$$kV = \ln(1 + ktJ_0) \quad (2.49)$$

- Kek Filtrasyon Modeli gözeneklerden daha büyük parçacıkların gözeneklere girmeden tutulmasını açıklamaktadır. Membran yüzeyinde biriken parçacıklar sınır tabaka direncine katkıda bulunur.
- Katı Akış Modeli olarak bilinen başka bir model, Belfort ve diğerleri (1994) tarafından geliştirilmiştir. Bu model, yığın çözeltiliye geri dönmeyip tersinmez kirlenmeye yol açan yapışkan parçacıklar için önerilmiştir. b sabiti alt katman özelliklerini ve Φ_s beslemede katı hacim oranını ifade eder.

$$J = J_0 e^{-b\Phi_s} \quad (2.50)$$

2.2.2.7 Kirlenme kontrolü

Membranlar kimyasal, fiziksel ya da biyolojik olarak temizlenebilir. Fiziksel temizlik süngerleri, su jetleri kullanarak ya da süzüntüyü tekrar kullanarak geri yıkamayla sağlanır. Biyolojik temizlikte mikroorganizmaları uzaklaştırmak için biyositler kullanırken, kimyasal temizlikte kirlilikleri temizlemek için asit ve baz kullanımı gerekir.

Membran kirlenmesini en aza indirmek için başka bir strateji de belirli bir operasyon için uygun membran kullanılmasıdır. İlk olarak besleme suyu doğasının bilinmesi

gerekir; çzelti için daha az kirlenme eğilimli bir membran seçilir. Sulu filtrasyon için hidrofilik membran tercih edilmektedir. Membran filtrasyon sırasında, filtrasyonda kirlenme koşullarını etkileyebilecek çalışma koşulları da önemlidir . Örneğin, apraz akış filtrasyon, her zaman çıkmaz filtrasyona tercih edilir çünkü filtrasyon sırasında oluşan türbülans, ince bir birikinti tabakası oluşturarak kirlenmeyi minimuma indiren ince bir birikinti tabakası oluşur.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KİMYASALLAR

Çalışmada kullanılan kimyasallar aşağıda gösterilmektedir:

- Humik Asit Aldrich firmasından temin edilmiştir (Katalog no: H1, 675-2)
- Fenol, %99.5 saflıkta olup Aldrich firmasından temin edilmiştir (Katalog no: 108-95-2).
- 2-Klorofenol %99 saflıkta ve yoğunluğu $1.262-1.265\text{g/cm}^3$ olup Merck firmasından temin edilmiştir (Katalog no: 8.02253-0500).
- 2-Nitrofenol %98 saflıkta olup Aldrich firmasından temin edilmiştir (Katalog no: N-19702).
- Hidroklorik asit %32 saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir (Katalog no: 1.00319).
- pH kağıtları Merck firmasından temin edilmiştir.
- Linuron, %99.7 saflıkta ve molekül tartısı $249,09\text{g/mol}$ olup Fluka firmasından temin edilmiştir. (Katalog no: 36141).
- Hidrokinon, yoğunluğu 1.332g/cm^3 olup Fluka firmasından temin edilmiştir. (Katalog no: 53960-1).
- Triton X-100 %99.5 saflıkta ve yoğunluğu $1.064-1.067\text{g/cm}^3$ olup Merck firmasından temin edilmiştir (Katalog no: 1.08643-100.).
- Sodyum dodesilbenzen sülfonat Aldrich firmasından temin edilmiştir (Katalog no: 28,995-7).
- N-Dodesilpiridinyum klorür %98 saflıkta olup Aldrich firmasından temin edilmiştir (Katalog no: 27,860-2).
- 1,1-dimetil-4,4-bipiridinyum diklorür ABCR firmasından temin edilmiştir (Katalog no: AB142191).
- 2,4-D Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2 CİHAZLAR

- Tartımlar için Radwag Was 220/X model hassas terazi kullanılmıştır.
- pH ölçümleri, Thermo Orion 720A+ pH cihazı ile yapılmıştır.
- Spektroskopik ölçümler, Thermo Electron Corporation Helios γ UV- Görünür Bölge Spektroskopi cihazı ile yapılmıştır.
- Saf su, Elektromag Water Distillation Apparatus M3 cihazı ile elde edilmiştir.
- Santrifüj için Elektromag marka M 4818 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.
- Chiltern HS31 model ve Termal marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.
- Nüve ST 402 model termostatlı çalkalayıcı kullanılmıştır.
- Magnetik karbonlar, aktif karbonlar ve demiroksitlerin X-Işını Toz Kırınımı (X-Ray Powder Diffractometer) ölçümleri için Rigaku D/Max-2200/PC marka XRD Cihazı kullanılmıştır.

3.3 ADSORBENTLER

Bu çalışmada fenolik maddeler, pestisidler, yüzey aktif maddeler ve humik asitin uzaklaştırılmasında, GAK, TAK ve MAK olmak üzere 3 adsorbent kullanılmıştır. Adsorbentlerin özellikleri tablo 3.1, 3.2 ve 3.3'te verilmiştir. MAK aşağıdaki metoda göre elde edilmiştir:

TAK, 200ml FeCl_3 (28mmol) ve Fe_2SO_4 (14mmol) çözeltileri karıştırılmış ve oluşan süspansiyona 70°C 'de 5M NaOH (100ml) çözeltisinden damla damla akıtılmıştır. Nihai ürün pH 6.5'e gelene kadar saf su ile yıkanmıştır. Ayrıca FeCl_3 ve Fe_2SO_4 kullanılarak yukarıdaki aynı prosesler ile saf demiroksit elde edilmiştir. MAK ve demiroksit XRD ile karakterize edilmiştir. MAK ve demiroksitin yüzey alanı ölçülmüş ve tablo 3.1'de verilmiştir.

TAK ve MAK için IR spektrumları alındı. Karanlık arka plan nedeniyle IR spektrumundan yüzey fonksiyonel grupları hakkında yeterli bilgi elde edilemedi. Yüzey fonksiyonel grupları hakkında net bir resim için Boehm titrasyon yöntemi kullanıldı. Bu yöntem, oksijen içeren fonksiyonel grupların belirlenmesi için kullanılır. 0.05'er molar NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ve HCl çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin her birinden

50'şer ml alındı ve adsorbanlardan 1'er g eklendi. Adsorbanların sıfır yük noktaları da belirlendi. TAK ve MAK bilinen miktarlardan bir tüp içine alındı ve kütlece adsorban/su oranı %20 olacak şekilde saf su eklendi. Bulamaç 24 saat çalkalandıktan sonra pH'ı ölçüldü. Tüpteki bulamaç içine kütlece katı/sıvı oranı %18, %16, %14, %12, %10, %8, %6, %4 ve %2 olacak şekilde sabit aralıklarla birkaç gün su ilavesine devam edildi. Hem TAK hem MAK için sıfır yük noktasında %kütle ve pH grafiğinin plato formu belirlendi.

Tablo 3.1 GAK Özellikleri

Parametre	Özellikler
Temel madde	Hindistan cevizi kabuğu kömürü
Görüntü	Siyah granüler ve düzensiz
Tanecik büyüklüğü	8 X30 Mesh
Maksimum büyüklük	5% Max
Minimum büyüklük	5% Max
İyot değeri	950 mg/g (min)
Görünür yoğunluk	0.55 g/L (min)
Sertlik	95% Min
Nem	5% Max
Kül	3% Max

Tablo 3.2 TAK karakteristik Özellikleri

Parametre	Özellikler
BET yüzey alanı	1150 m ² /g
Görünür yoğunluk	0.51 g/mL
Tanecik büyüklüğü	
d10	4 µm
d50	24 µm
d90	90 µm
Kül	12% Max
Klorür (asit ekstrakt)	0.1%
pH	Alkalin
Filtrasyon zamanı	20 dak.

Tablo 3.3 MAK ve demir oksit yüzey alanı

Madde	Yüzey alanı ($m^2 g^{-1}$)	V_m (mikropor hacmi) ($cm^3 g^{-1}$)
Magnetik Aktif Karbon	868	0.212
Demir oksit	64	0.07

3.4 ULTRAFİLTRASYON MEMBRAN

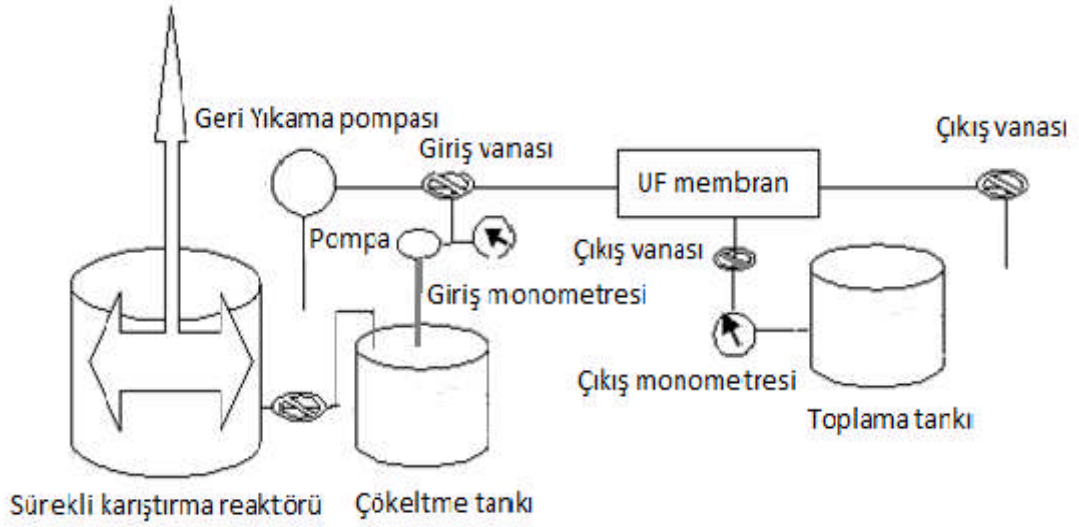
UF membranın alanı $50 m^2$ 'dir ve MWCO (moleküler kütle kesme)'su 100 kD dir. IMT firmasından alınmıştır. Membranlar kullanılmadan önce distile su ile yıkanmıştır. UF membranın karakteristik özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir:

Tablo 3.4 UF membranın karakteristik özellikleri

Parametre	Özellikler
Madde	Polietersülfon
Tip	Kapiler Multibor *7
İç çap	0.9 mm
Lif dış çapı	4.2 mm
MWCO	100 kD
Alan	$50 m^2$
Maksimum işleme sıcaklığı	$40 ^\circ C$
Maksimum sistem basıncı	7.5 bar
Membran ters işlem basıncı	0.5-1 bar
Maksimum	2.5 bar
İşlem sırasında pH aralığı	3-10
Temizleme sırasında pH aralığı	1-13
Dezenfeksiyon kimyasalları	
Hipoklorit (NaOCl)	50-200 mg L-1
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	100-200 mg L-1

3.5 UF PİLOT TESİS

Çalışmada kullanılan pilot tesis iki manometre, akış ölçer, UF membran, karıştırılmalı reaktör, elektrikli pompa, giriş ve çıkış valflerinden oluşmaktadır. Sistem aşağıdaki şekilde görülmektedir:



Şikil 3.1 UF pilot sisteminin şematik diyagramı.

3.6 KONSANTRASYON ÜLÇÜMLERİ

Çalışmada kullanılan organik maddelerin konsantrasyonları UV-Visible spektrofotometre kullanılarak bulunan absorbans değerlerinden hesaplanmıştır. Fenolik maddelerden fenol, klorofenol, nitrofenol ve hidrokinon için sırasıyla 270, 274, 350, 288nm; pestisitlerden 2,4-D, linuron, parakuat için sırasıyla 283, 210.5 ve 257 nm; yüzeyaktif maddelerden triton-X-100, SDBS, N-dodesilpiridinyum klorür için sırasıyla 275, 223.5 ve 213.5 nm; humik asit için ise 254 nm dalga boylarında çalışılmıştır.

3.7 ÇALIŞMA PLANI

Çalışma aşağıdaki 6 adımdan oluşmaktadır:

- TAK ve MAK kullanarak çalışmadaki bütün kirliliklerin adsorpsiyon davranışının incelenmesi kesikli adsorpsiyon çalışmaları
- GAK kullanılan filtre sisteminin adsorpsiyon kapasitesinin ölçülmesi deneyleri
- Yalnız membran kullanılan ve organik maddelerin ne kadarlık kısmını alıkoyduğunu gösteren membran deneyleri
- UF membran sisteminin filtrasyon sistemi ile kullanıldığı hibrit deneyler
- TAK kullanılan kesikli adsorpsiyon ünitesi ile membranın beraber kullanıldığı hibrit deneyler

- MAK kullanılan kesikli adsorpsiyon ünitesi ile membranın beraber kullanıldığı hibrit deneyler

3.7.1 Kesikli Adsorpsiyon

Fenol, Klorofenol, Nitrofenol, Hidrokinon, Triton X-100, Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat, Linuron, 1,1, Dimetil Piridinyum Diklorür, 2,4 Diklorofenoksi Asetik Asit, Humik Asit stok çözeltileri, distile su kullanılarak hazırlandı. Adsorpsiyon izotermelerini ölçmek için belirli konsantrasyonlardaki çözeltilerden belirli hacimlerde alındı ve TAK ile plastik şişelere konuldu. Karışım 3.5 saat çalkalandı. Sıcaklık oynamasına karşı termostat kullanıldı. Bu deneylerden elde edilen değerler Giles, Langmoir ve Freundlich izotermelerinde kullanıldı.

Adsorpsiyon kinetik deneyleri 12 litrelik silindir kapta yapıldı. Karıştırma, yüzeyi atmosfere açık olan bir karıştırıcı ile sağlandı. Deneyler değişik karıştırma hızlarında yapıldı. Belirli zaman aralıklarında numune alınıp konsantrasyon ölçüldü ve denge süresi bulundu.

3.7.2 GAK Filtrelerinde Adsorpsiyon

Fenol, Klorofenol, Nitrofenol, Hidrokinon, Triton X-100, Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat, 1,1, Dimetil Piridinyum Diklorür, 2,4 Diklorofenoksi Asetik Asit, Humik Asit stok çözeltileri, distile su kullanılarak hazırlandı. Bu maddelerin 6 litrelik çözeltileri (belirli konsantrasyonda) 140g adsorbent içeren filtrelerden geçirildi. Numuneler çıkışta belirli zaman aralıklarında toplandı ve UV visible spektrofotometre ile konsantrasyonları ölçüldü.

3.7.3 Yalnız Membranın Kullanıldığı Proseslerde Maddelerin Alınması ve Buna Akı Azalmasının Etkisi

Membranlar çalışmadan önce distile suyla yıkandı. Fenol, Klorofenol, Nitrofenol, Hidrokinon, Triton X-100, Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat, 1,1, Dimetil Piridinyum Diklorür, 2,4 Diklorofenoksi Asetik Asit, Humik Asit stok çözeltileri, distile su

kullanılarak hazırlandı. Bütün çözeltiler oda sıcaklığında ve 1 bar basınçta dengeye getirildi. Her bir maddenin alıkonması ve membrandan geçen akı azalması belirlendi. Çeşitli zaman aralıklarında membran sisteminde giriş ve çıkıştaki numunelerden konsantrasyon değerleri belirlendi, aradaki farktan alıkonma yüzdesi hesaplandı. Membran döngüsü 30 dakikaydı ve her 30 dakikadan sonra saf su ile geri yıkama uygulandı.

3.7.4 Granüler Aktif Karbon/Ultrafiltrasyon Prosesleri

Fenol, Klorofenol, Nitrofenol, Hidrokinon, Triton X-100, Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat, 1,1, Dimetil Piridinyum Diklorür, 2,4 Diklorofenoksi Asetik Asit, Humik Asit çözeltileri distile su kullanılarak hazırlandı. Bütün numuneler oda sıcaklığında dengeye getirildi. GAK filtresi seri olarak UF membran sistemiyle bağlandı ve arada bir pompa yardımıyla çözelti bir taraftan diğer tarafa aktarıldı. Hibrit sistemin giriş ve çıkışında değişik zaman aralıklarında alınan numunelerin konsantrasyonları belirlendi. Giriş ve çıkış konsantrasyonlarındaki farktan alıkonma yüzdesi hesaplandı. Akımdaki düşüş doğrudan akımölçer ile ölçüldü. Membran döngüsü 30 dakikaydı ve her 30 dakikadan sonra saf su ile geri yıkama yapıldı.

3.7.5 TAK/UF Prosesi

Fenol, Klorofenol, Nitrofenol, Hidrokinon, Triton X-100, Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat, Linuron, 1,1, Dimetil Piridinyum Diklorür, 2,4 Diklorofenoksi Asetik Asit, Humik Asit çözeltileri distile su kullanılarak hazırlandı. Bütün numuneler oda sıcaklığında dengeye getirildi. Bir karıştırmalı akışlı reaktör UF sistemiyle seri bağlandı. Yüzeyi atmosfere açık olan karıştırmalı akışlı reaktör yukarıdan motora bağlanmış bir karıştırıcı ile karıştırıldı. Her bir kirleticinin 8 litrelik çözeltisi belirli miktarda toz aktif karbon ile 1 saat boyunca karıştırıldı ve çözeltiler daha sonra UF sistemine yollandı. Numuneler hibrit sistemin giriş ve çıkış akımlarından belirli zaman aralıklarında toplandı ve UV visible spektrofotometre ile konsantrasyonları belirlendi. Giriş ve çıkış akımındaki konsantrasyon farkından alıkonma yüzdesi belirlendi. Akımdaki düşüş doğrudan akımölçer ile ölçüldü. Membran döngüsü 30 dakikaydı ve her 30 dakikadan sonra saf su ile geri yıkama yapıldı.

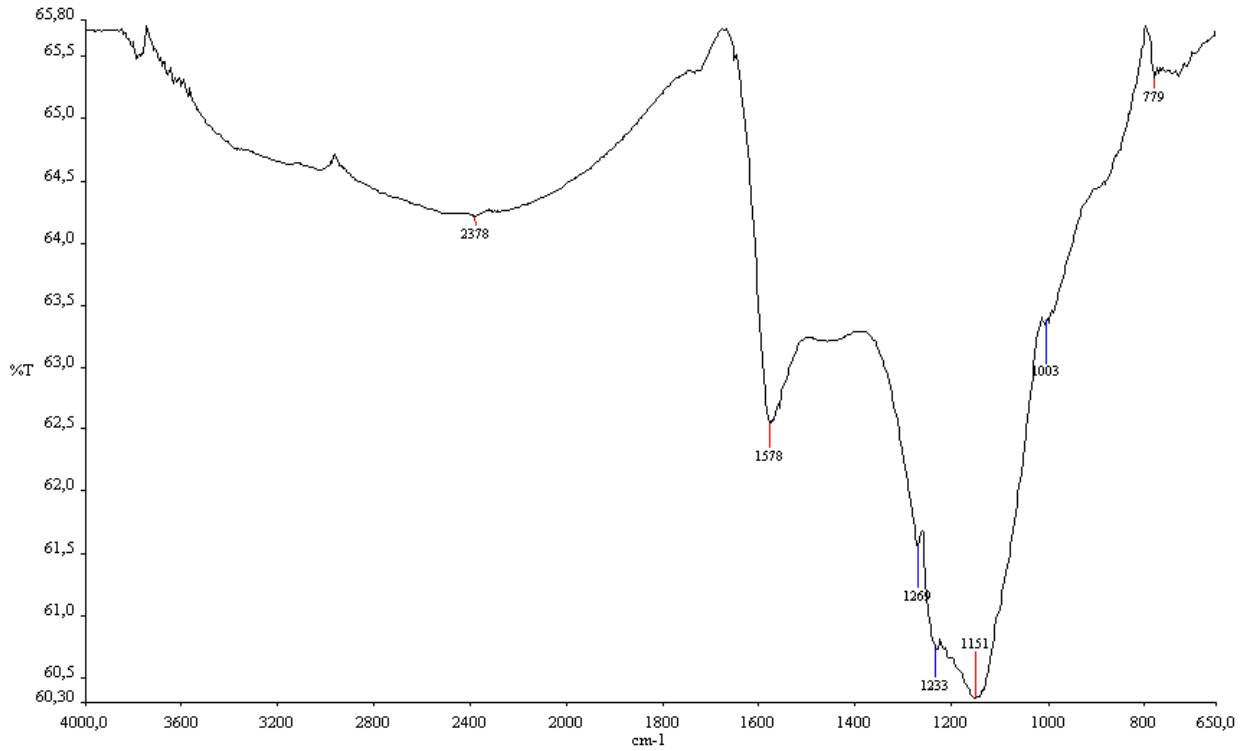
3.7.6 MAK/UF Prosesi

Fenol, Klorofenol, Nitrofenol, Hidrokinon, Triton X-100, Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat, 1,1, Dimetil Piridinyum Diklorür, 2,4 Diklorofenoksi Asetik Asit, Humik Asit çözeltileri distile su kullanılarak hazırlandı. Bütün numuneler oda sıcaklığında dengeye getirildi. Bir karıştırılmalı akışlı reaktör UF sistemiyle seri bağlandı. Yüzeyi atmosfere açık olan karıştırılmalı akışlı reaktör yukarıdan motora bağlanmış bir karıştırıcı ile karıştırıldı. Her bir kirleticinin 8 litrelik çözeltisi belirli miktarda magnetik aktif karbon ile 1 saat boyunca karıştırıldı ve çözeltiler daha sonra UF sistemine yollandı. Numuneler hibrit sistemin giriş ve çıkış akımlarından belirli zaman aralılarında toplandı ve UV visible spektrofotometre ile konsantrasyonları belirlendi. Giriş ve çıkış akımındaki konsantrasyon farkından alıkonma yüzdesi belirlendi; akımdaki düşüş doğrudan akımölçer ile okundu. Membran döngüsü 30 dakikaydı ve her 30 dakikadan sonra saf su ile geri yıkama yapıldı.

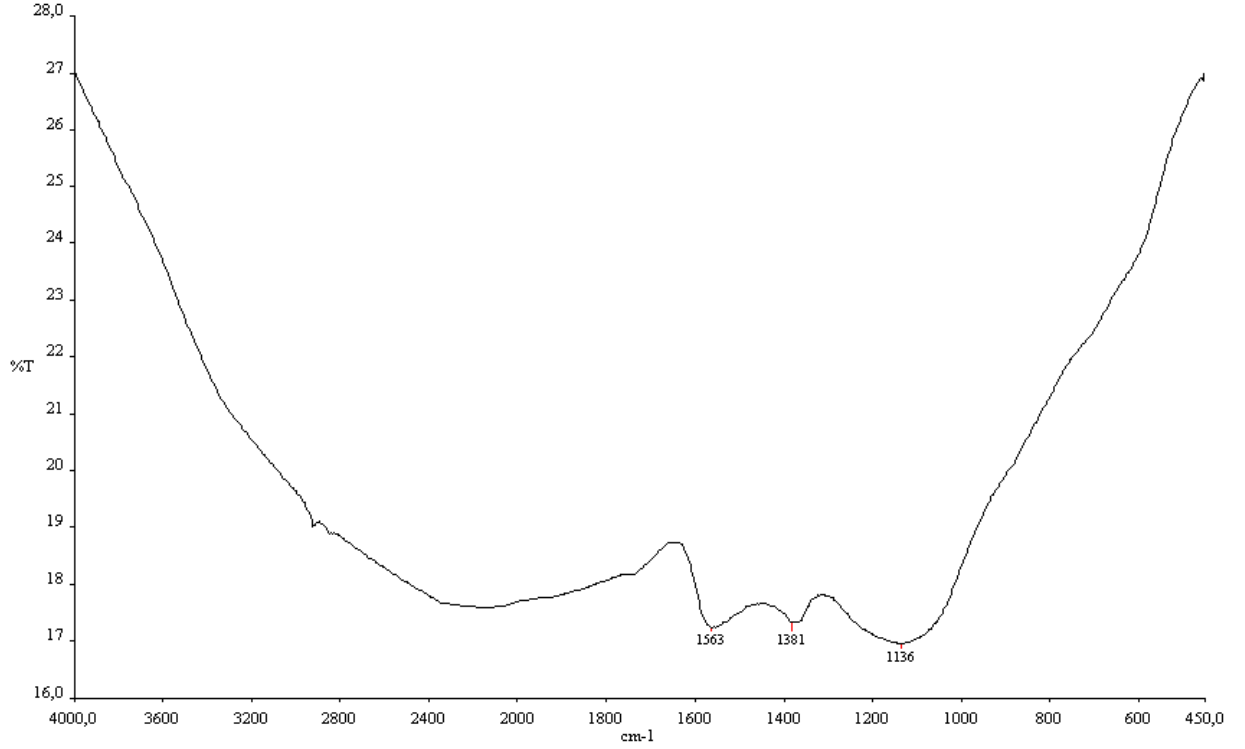
4. BULGULAR

4.1 ADSORBENTLERİN KARAKTERİZASYONU

TAK ve MAK için IR spektrumu alındı. Arka plan siyah olduğundan spektrumda çok net sonuç vermediği için Boehm titrasyonu yapıldı. TAK, MAK ve demir oksit için XRD yapıldı. TAK ve MAK için sıfır yük noktası bulundu. TAK ve MAK için IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Demir oksit, TAK/demir oksit kompoziti ve TAK için XRD sonuçları sırasıyla Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5’te verilmiştir. TAK ve MAK için sıfır yük noktalarını bulmak için kütle titrasyonu sonuçları Şekil 4.6 ve 4.7’de verilmiştir. IR spektrumundan bulunan fonksiyonel gruplar tablo 4.1’de ve Boehm titrasyonu sonuçları tablo 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Toz aktif karbonun IR spektrumu (ATR metodu)



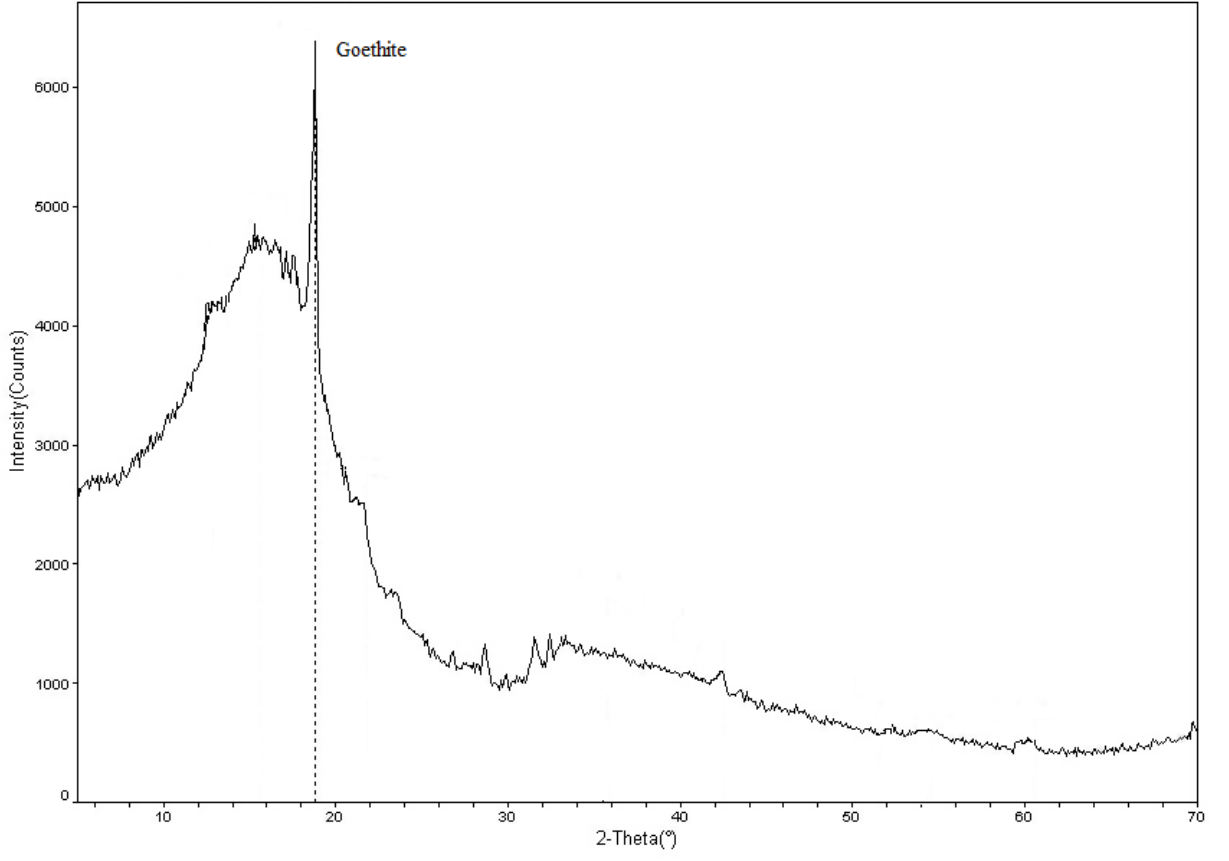
Şekil 4.2 Magnetik aktif karbonun IR spektrumu (ATR metodu).

Tablo 4.1 FTIR analizinden TAK ve MAK Fonksiyonel grupları

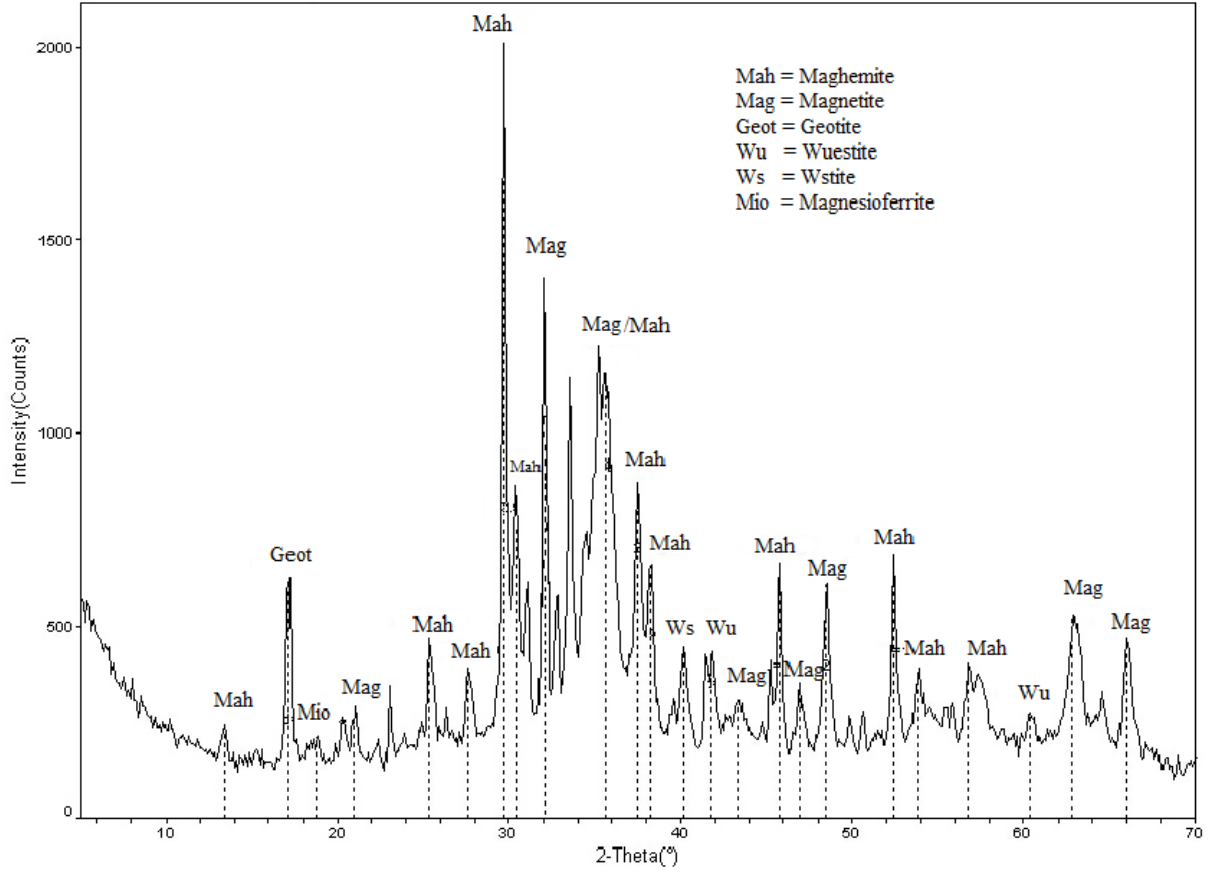
Fonksiyonel grupları		Geçirgenlik (%)	
		TAK	MAK
N-H (2400-3200 cm ⁻¹)	Amonyum iyonları	64.25
C=O (1550-1610 cm ⁻¹)	Karboksilik asit	62.40	17.2
C-O (1250-1300 cm ⁻¹)	Karboksilik asitler	61.7	17.4
C-O (1220-1260 cm ⁻¹)	Aromatik eterler	60.7
C-O (1050-1170 cm ⁻¹)	Akrilik anhidritler	60.36	17
C-X (1000-1100 cm ⁻¹)	Floroalkanlar	63.46	...
Ar-H (750-810 cm ⁻¹)	m- disubstitute	65.5	...

Tablo 4.2 Boehm titrasyonu sonuçları

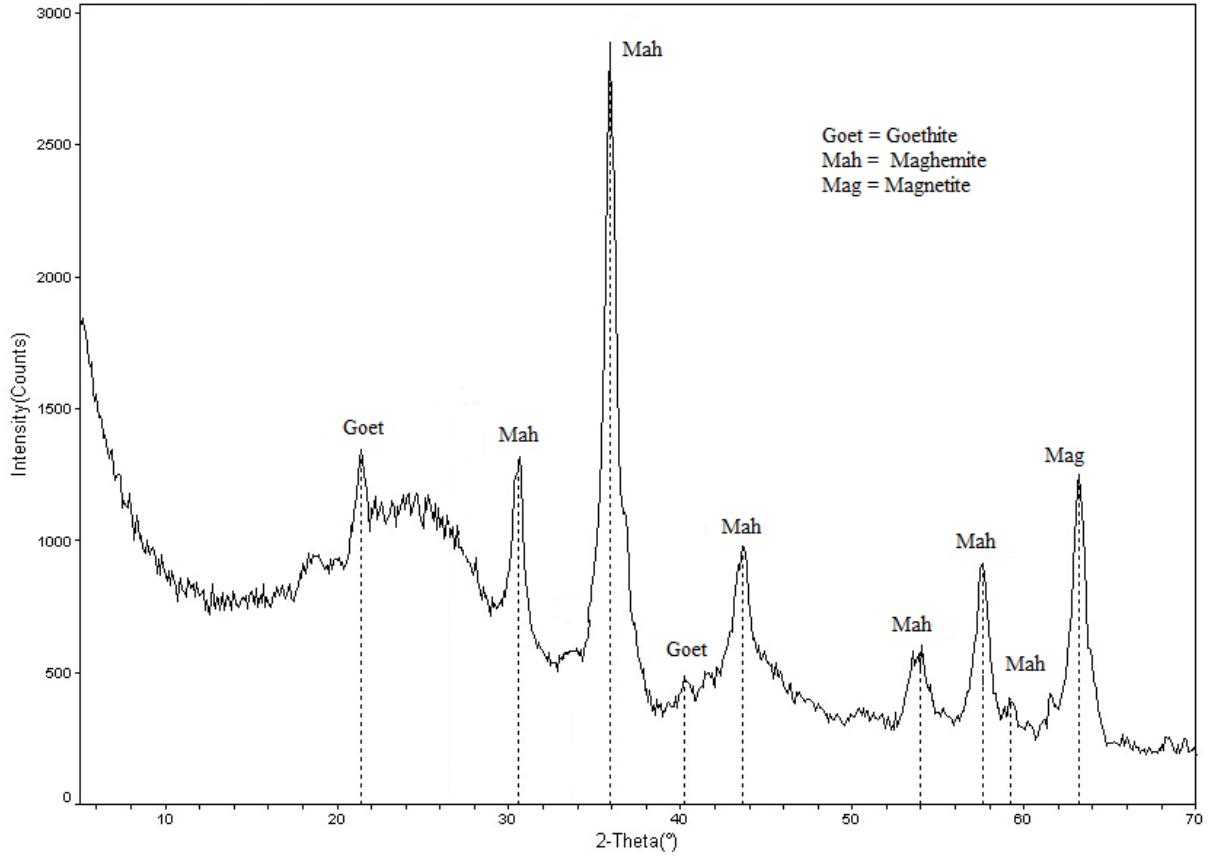
Adsorbent	Asidik gruplar (meqg)	Karboksilik gruplar (µg)	Karboksilik +Laktonik gruplar (meqg)	Fenolik gruplar (meqg)	Laktonik gruplar (meqg)	Bazik gruplar (meqg)
TAK	21.3525	4.5625	18.98	2.3725	14.4175	1.0
MAK	21.7175	3.1025	18.25	3.4675	15.1475	0.6



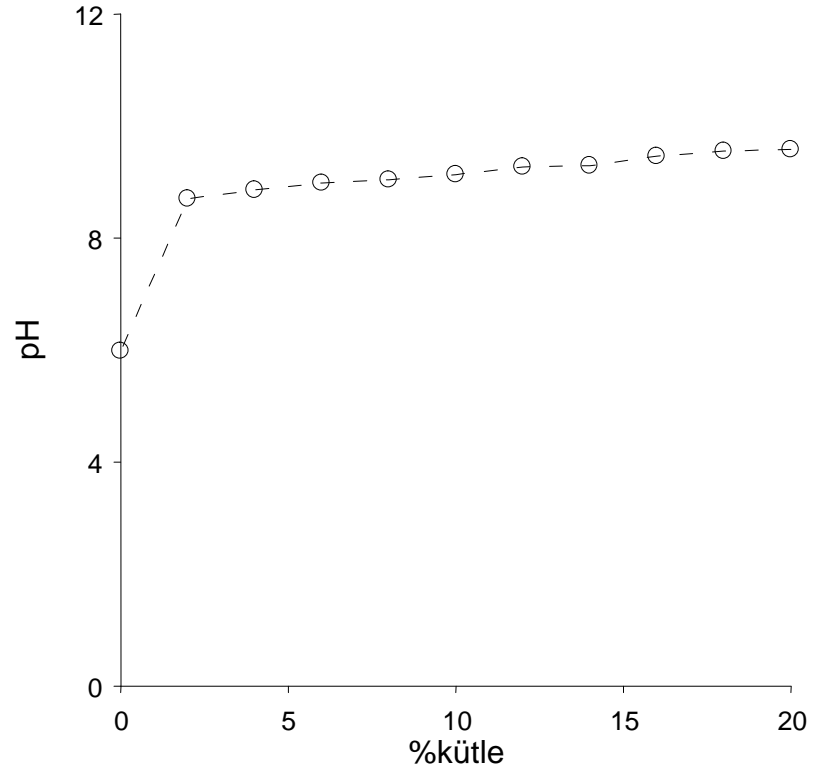
Şekil 4.3 TAK'nin XRD grafiği.



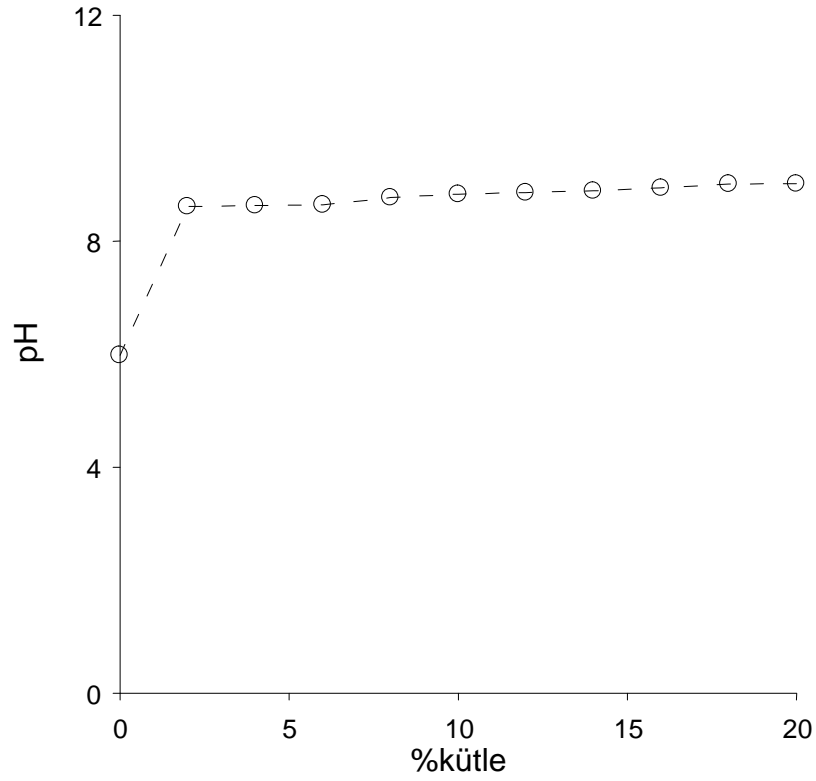
Şekil 4.4 Demir oksitin XRD grafiği



Şekil 4.5 TAK/Demir oksit kompozitinin XRD grafiği



Şekil 4.6 TAK kütle titrasyon grafiği



Şikil 4.7 MAK kütleye titrasyon grafiği

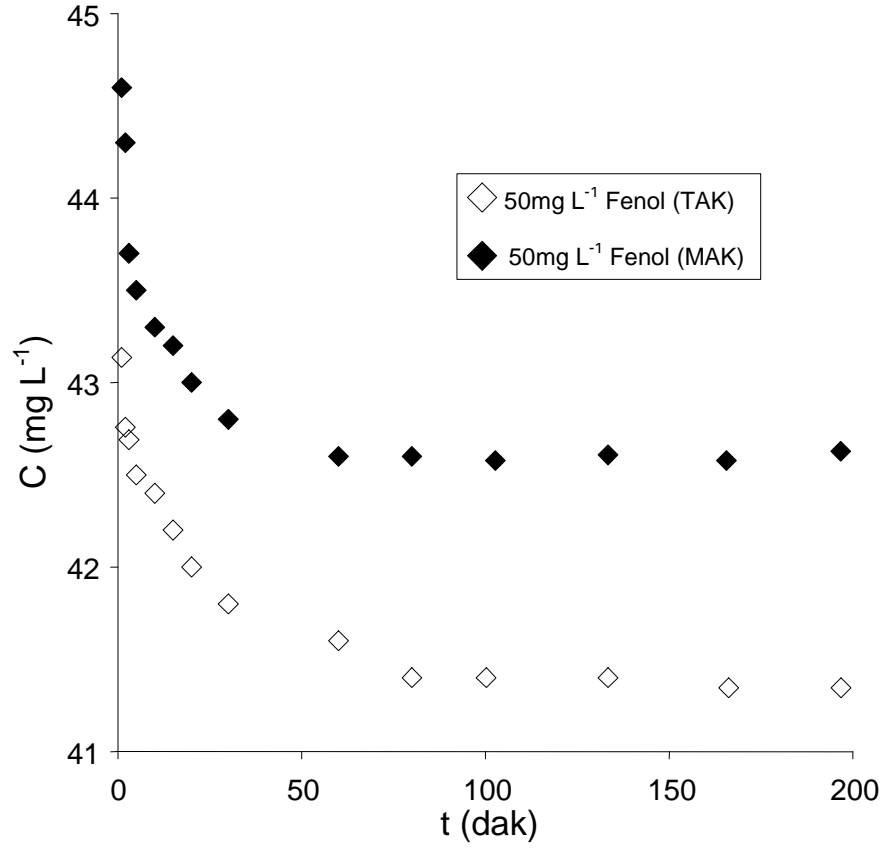
4.2 KESİKLİ ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek amacıyla TAK ve MAK kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan test maddeleri dört kategoridedir. Fenol, klorofenol, nitrofenol ve hidrokinon fenolik sınıfa; Triton X-100, sodyum dodesilbenzensülfonat ve N-dodesilpiridinyum klorür yüzey aktiflerine; 2,4-D, linuron ve parakuat pestisitlere ve humik asit doğal organik maddelere örneklerdir.

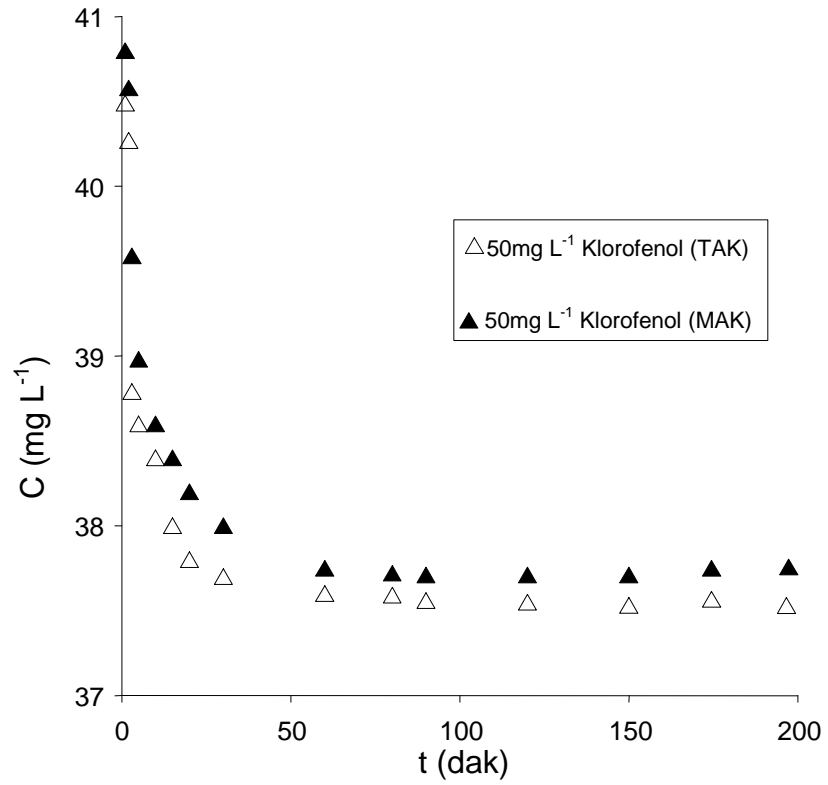
4.2.1 Konsantrasyonun Zamanla Değişimi

4.2.1.1 Fenolik Madde Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

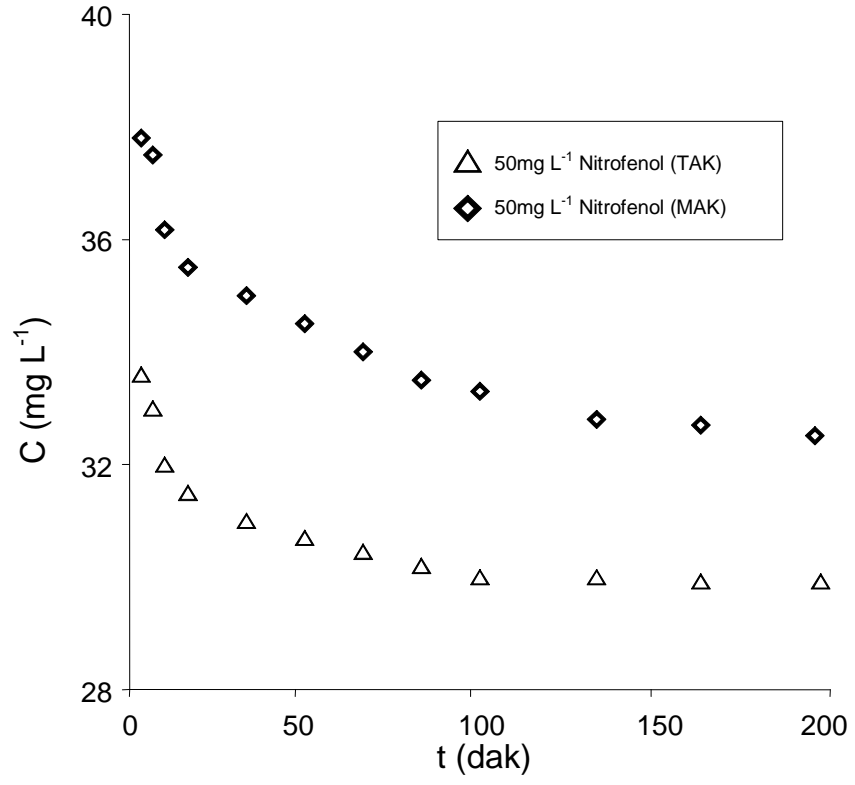
Fenol (50mgL^{-1}), Klorofenol (50mgL^{-1}), Nitrofenol (50mgL^{-1}) ve Hidrokinon (50mgL^{-1}) konsantrasyonunun TAK ve MAK üzerinde zamanla değişimi şekil 4.8-4.11 arasında verilmiştir. Adsorbanlar için denge süresi tablo 4.3'de verilmiştir.



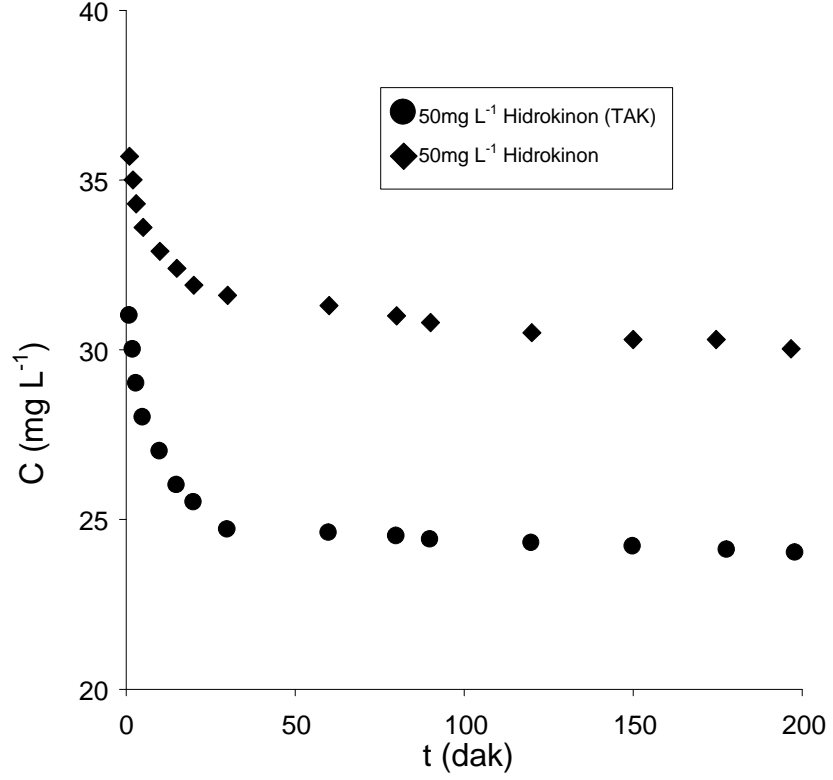
Şekil 4.8 Fenol konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 4.9 Klorofenol konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 4.10 Nitrofenol konsantrasyonunun zamanla değişimi



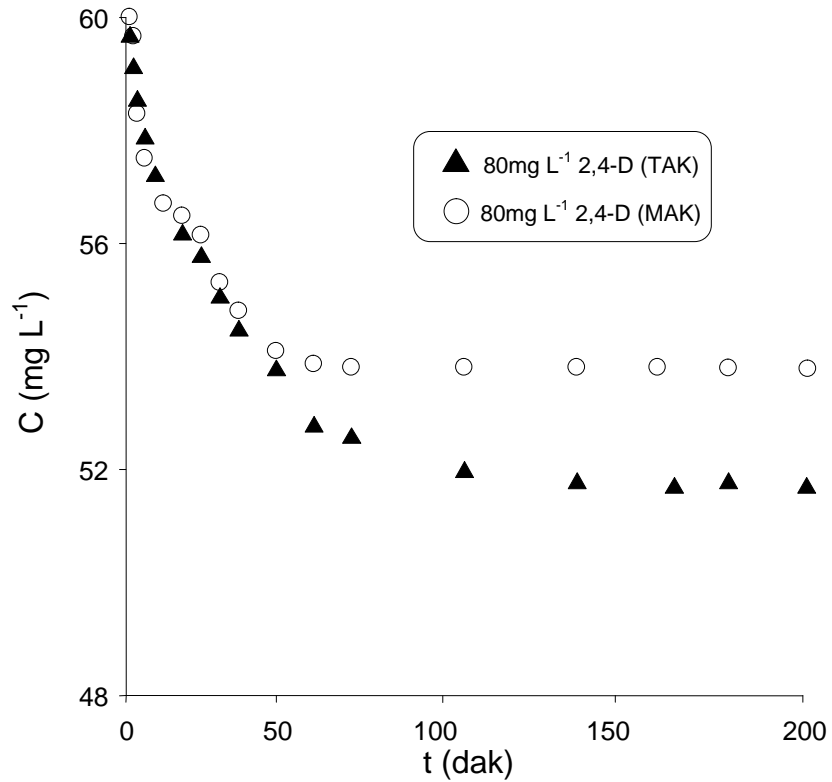
Şekil 4.11 Hidrokinon konsantrasyonunun zamanla değişimi

Tablo 4.3 Fenolik maddelerin TAK ve MAK için denge süresi

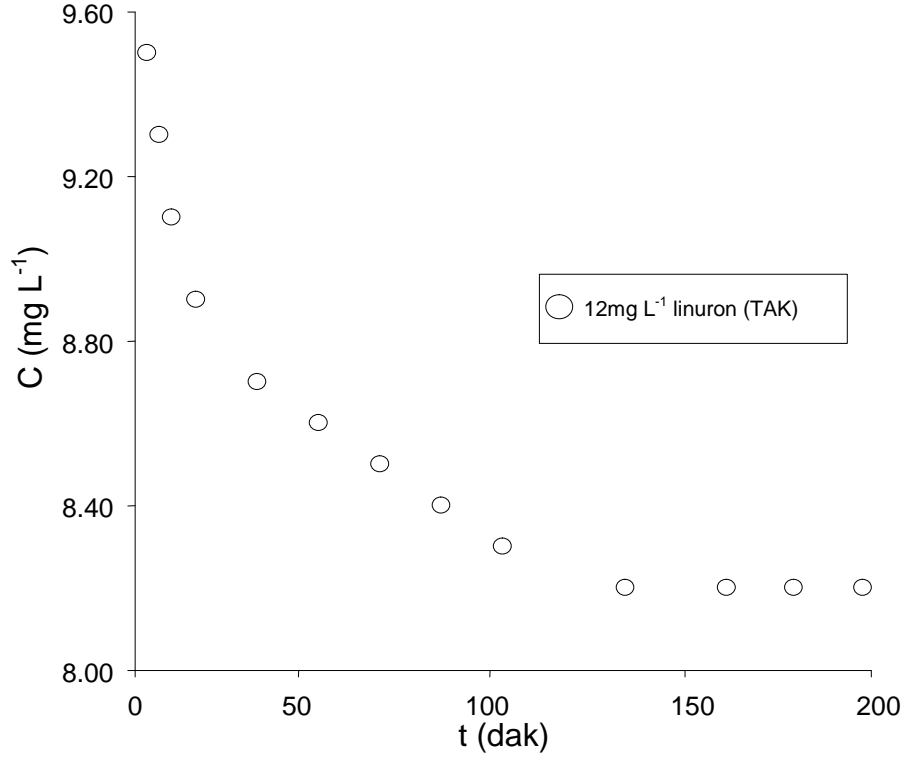
ADSORBENT	DENGE SÜRESİ (dak.)			
	Fenol (50mg L ⁻¹)	Nitrofenol (50mg L ⁻¹)	Klorofenol (50mg L ⁻¹)	Hidrokinon (50mg L ⁻¹)
TOZ AKTİF KARBON	33	31	30	35
MAGNETİK AKTİF KARBON	30	27	27	30

4.2.1.2 Pestisid Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

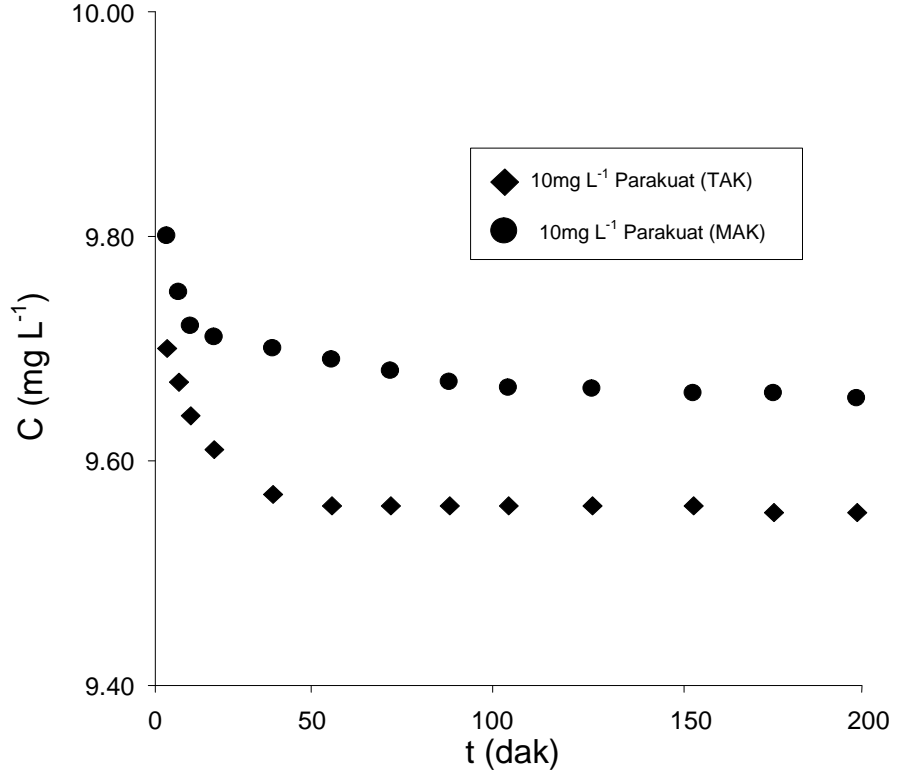
2,4-D (80mgL⁻¹), linuron (12mgL⁻¹) ve parakuat (10mgL⁻¹) konsantrasyonunun TAK ve MAK üzerinde zamanla değişimi şekil 4.12-4.14 arasında verilmiştir. Adsorbanlar için denge süresi tablo 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.12 2,4-D konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 4.13 Linuron konsantrasyonunun zamanla değişimi



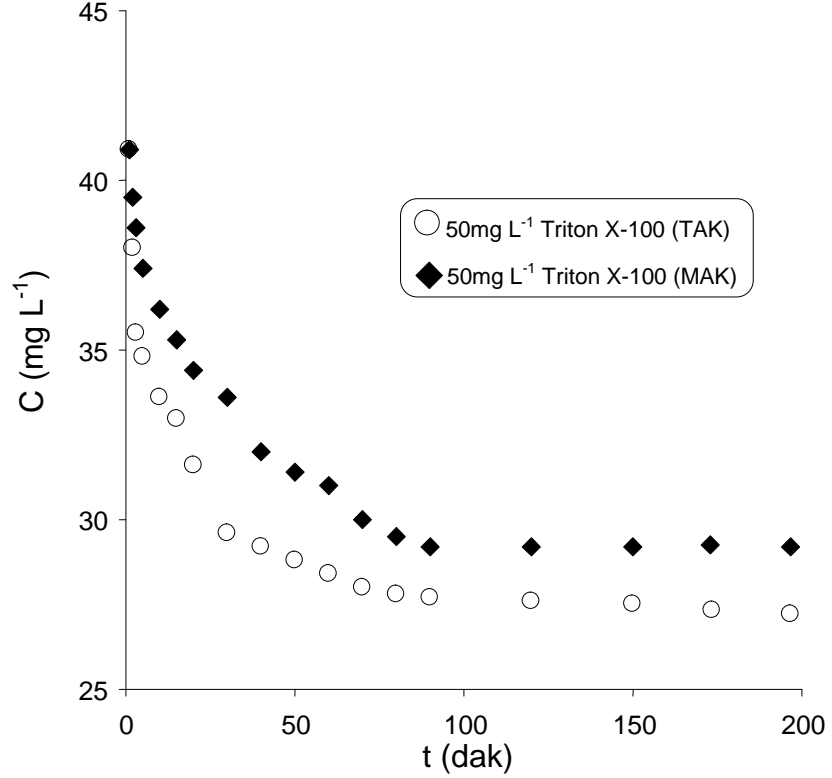
Şekil 4.14 Parakuat konsantrasyonunun zamanla değişimi.

Tablo 4.4 Pestisidlerin TAK ve MAK için denge süresi

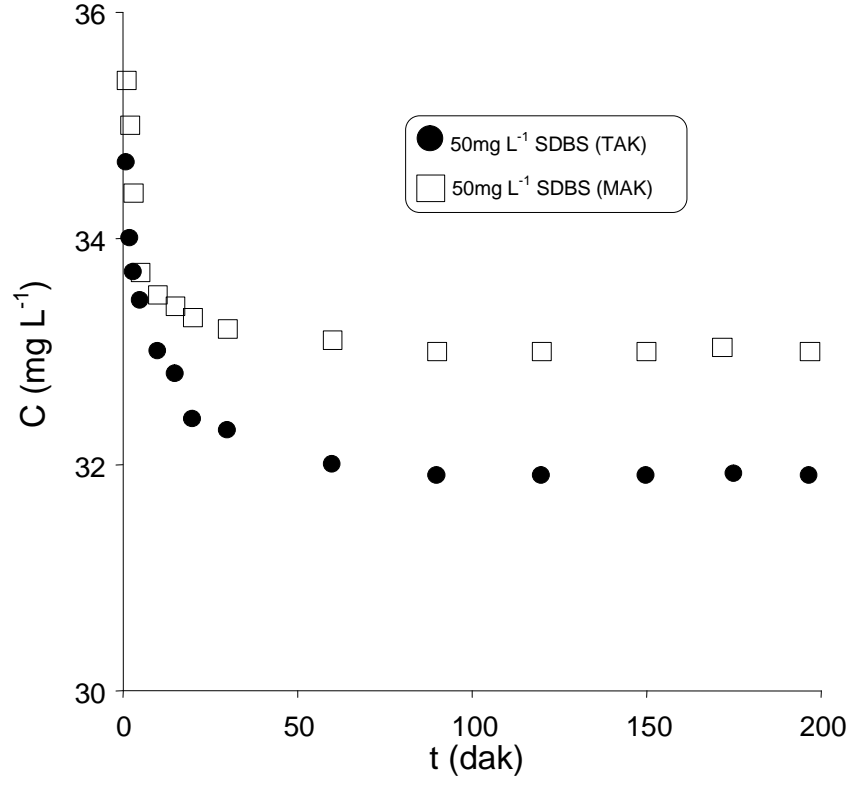
ADSORBENT	DENGE SÜRESİ(dak)		
	2,4-D(80mg L ⁻¹)	Linuron(12mg L ⁻¹)	Parakat(10mg L ⁻¹)
TOZ AKTİF KARBON	47	35	10
MAGNETİK AKTİF KARBON	37	----	5

4.2.1.3 Yüzeaktif Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

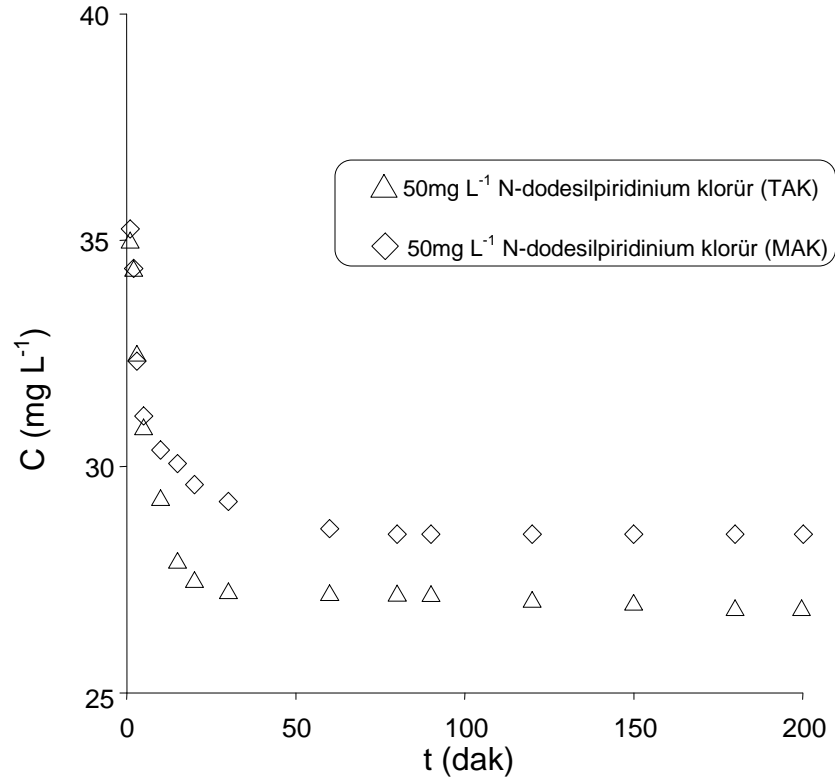
Triton X-100 (50mgL⁻¹), Sodyum Dodesilbenzen sülfonat (50mgL⁻¹) ve N-dodesilpiridinyum klorür (50mgL⁻¹) konsantrasyonunun TAK ve MAK üzerinde zamanla değişimi şekil 4.15-4.17 arasında verilmiştir. Adsorbanlar için denge süresi tablo 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.15 Triton X-100 konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 4.16 SDBS konsantrasyonunun zamanla değişimi



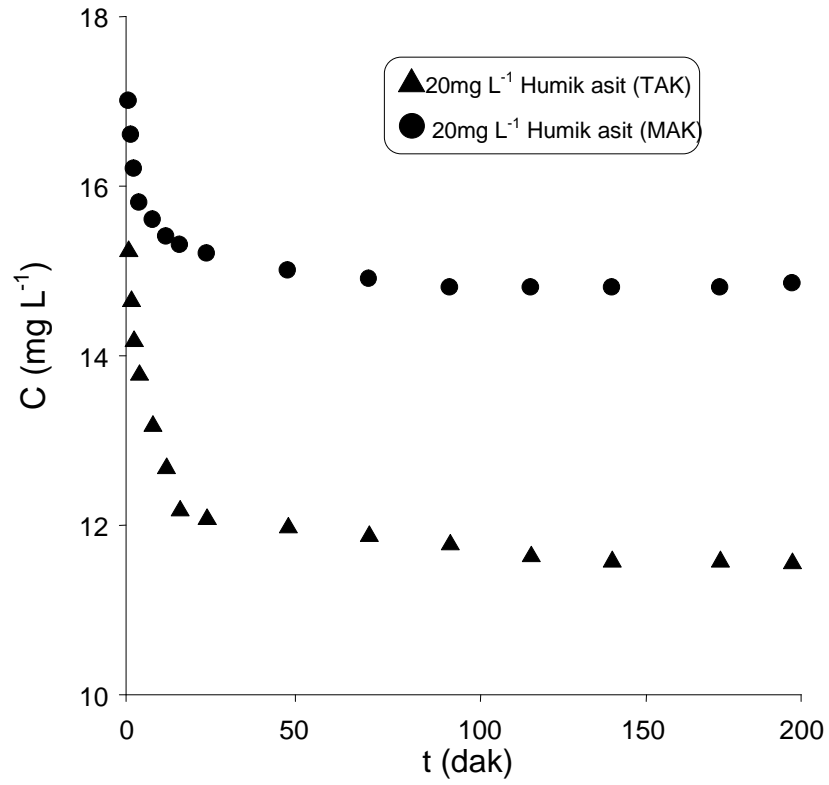
Şekil 4.17 N-dodesilpiridinyum klorür konsantrasyonunun zamanla değişimi

Tablo 4.5 Yüzey aktif maddelerin TAK ve MAK için denge süresi

ADSORBENT	DENGE SÜRESİ(dak)		
	Triton X-100 (50mg L ⁻¹)	SDBS (50mg L ⁻¹)	N-dodesilpiridinyum klorür (50mg L ⁻¹)
TOZ AKTİF KARBON	47	20	20
MAGNETİK AKTİF KARBON	33	15	10

4.2.1.4 Humik Asit Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Humik Asit (20mgL⁻¹) konsantrasyonunun TAK ve MAK üzerinde zamanla değişimi şekil 4.18’de verilmiştir. Adsorbanlar için denge süresi tablo 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.18 Humik asit konsantrasyonunun zamanla değişimi

Tablo 4.6 Humik asitin TAK ve MAK için denge süresi

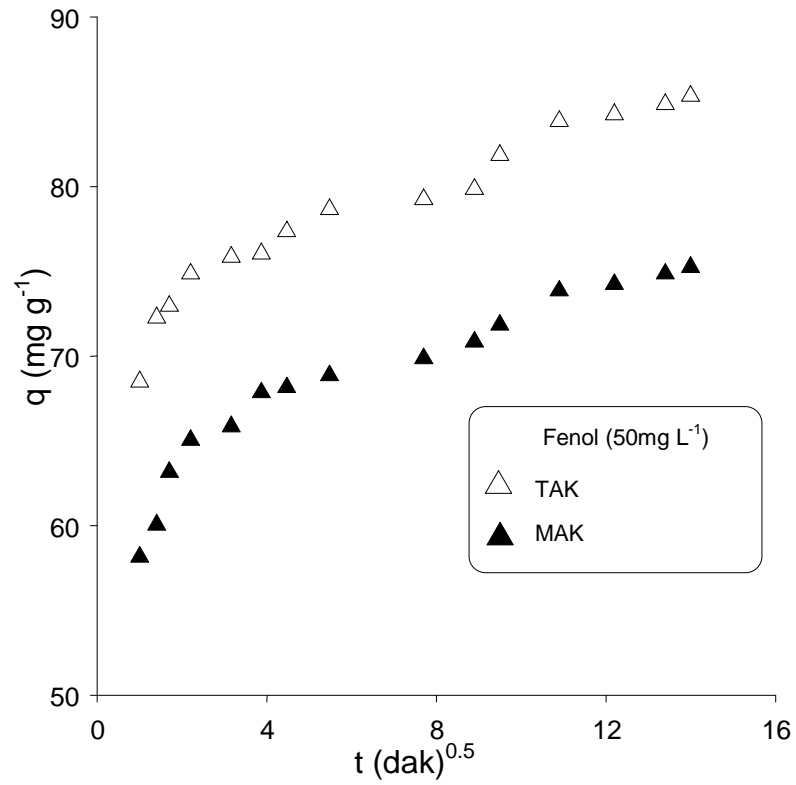
ADSORBENT	DENGE SÜRESİ(dak)
	Humik Asit (20mg L ⁻¹)
TOZ AKTİF KARBON	30
MAGNETİK AKTİF KARBON	25

4.2.2 Tanecik İçi Difüzyonu

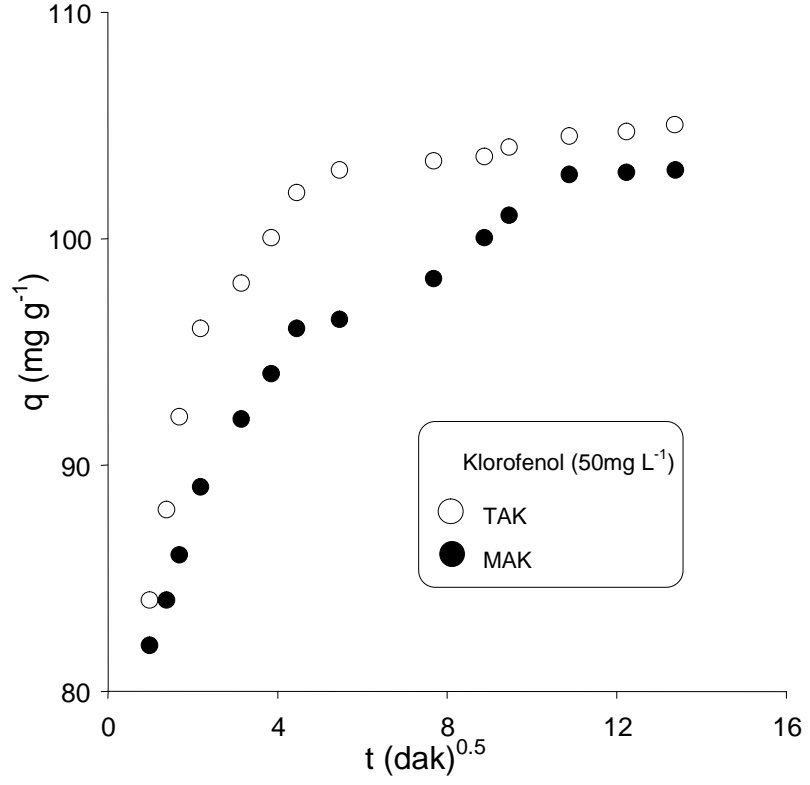
Tanecik içi difüzyonun etkisini göstermek için, herhangi bir t anında adsorplanan fenolik maddeler, pestisidler, yüzey aktifler ve humik asit miktarı ile zamanın karekökü arasında grafikler çizilmiştir.

4.2.2.1 Fenolik Maddeler İçin Tanecik İçi Difüzyonu

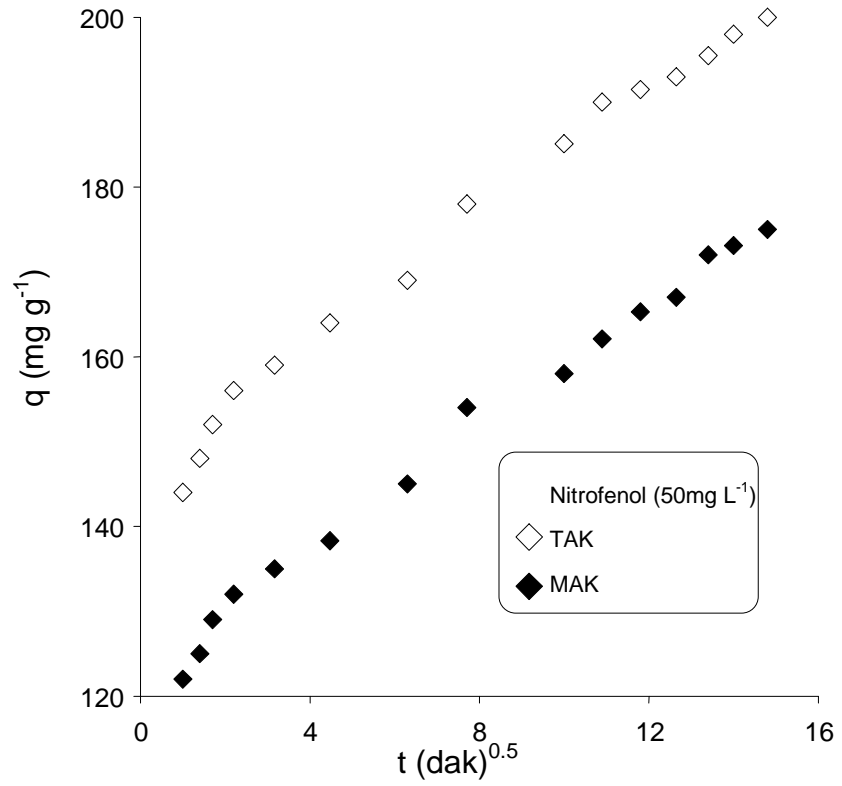
Fenol, klorofenol, nitrofenol ve hidrokinon için tanecik içi difüzyon grafikleri şekil 4.19-4.22 arasında verilmiştir. Tanecik içi difüzyon hız sabitleri tablo 4.7’de verilmiştir.



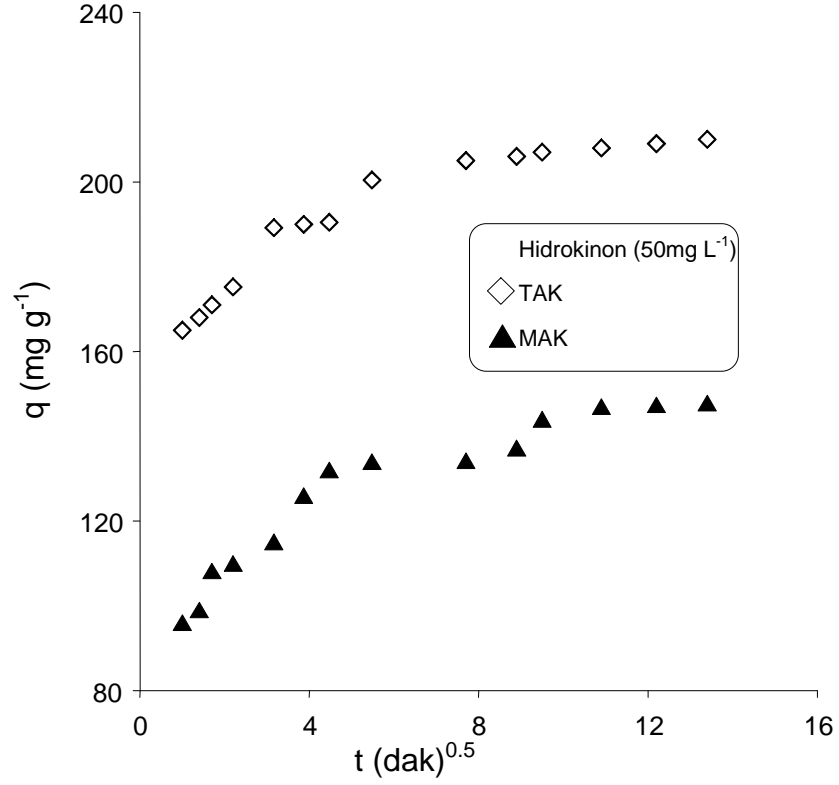
Şekil 4.19 TAK ve MAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu



Şekil 4.20 TAK ve MAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu.



Şekil 4.21 TAK ve MAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu



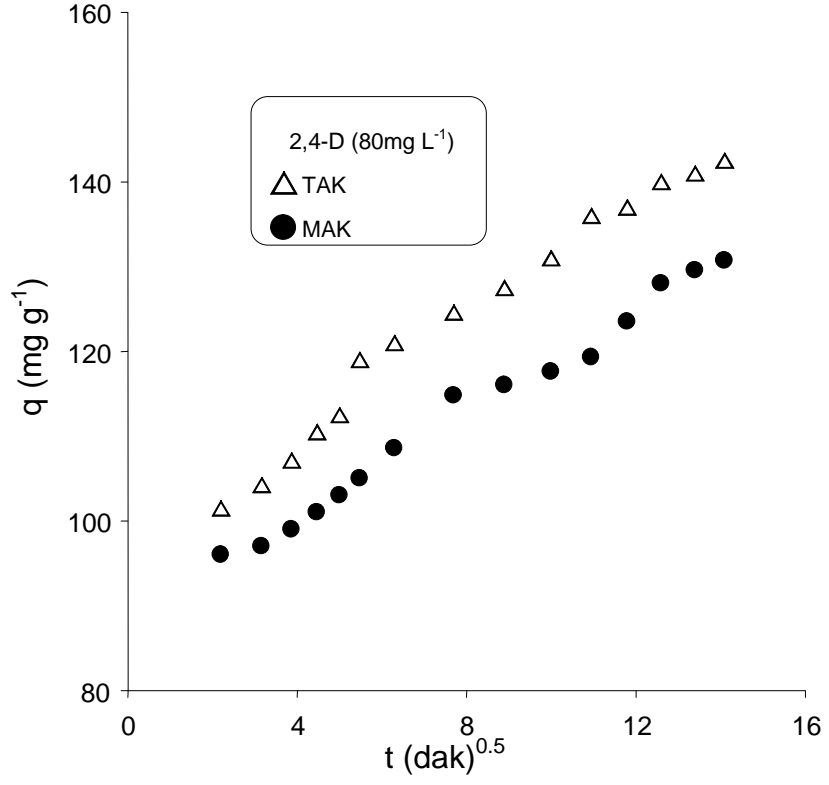
Şekil 4.22 TAK ve MAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu

Tablo4.7: Fenolik maddelerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon hız sabitleri.

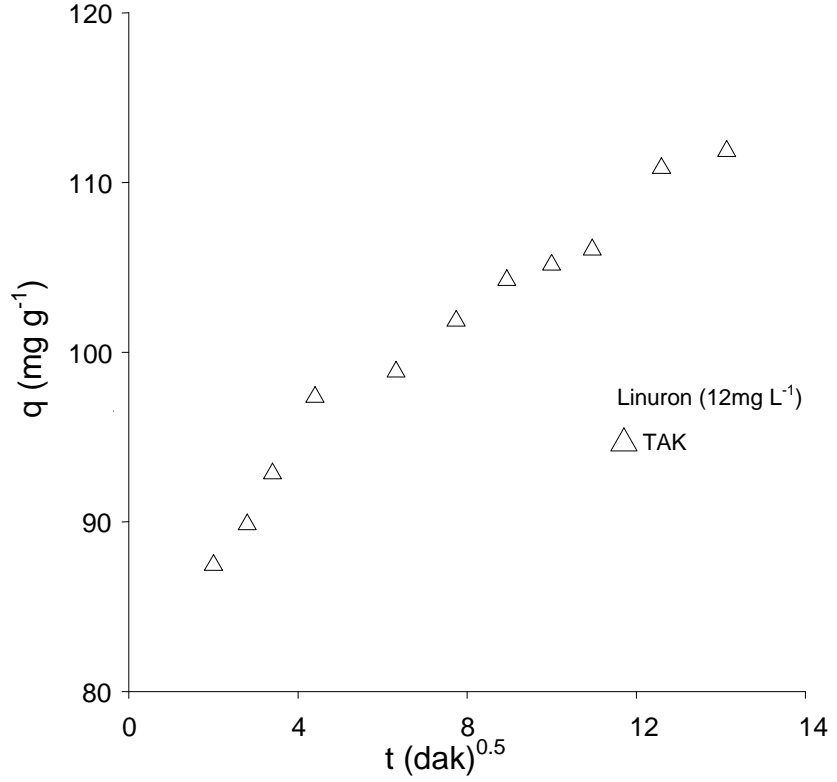
Adsorbent	Fenol(50mgL ⁻¹) k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-0.5})	Klorofenol (50 mgL ⁻¹) k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-0.5})	Nitrofenol (50 mgL ⁻¹) k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-0.5})	Hidrokinon (50 mgL ⁻¹) k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-0.5})
TAK	1.23	1.61	3.86	3.97
MAK	1.09	1.32	3.67	3.57

4.2.2.2 Pestisidler İçin Tanecik İçi Difüzyonu

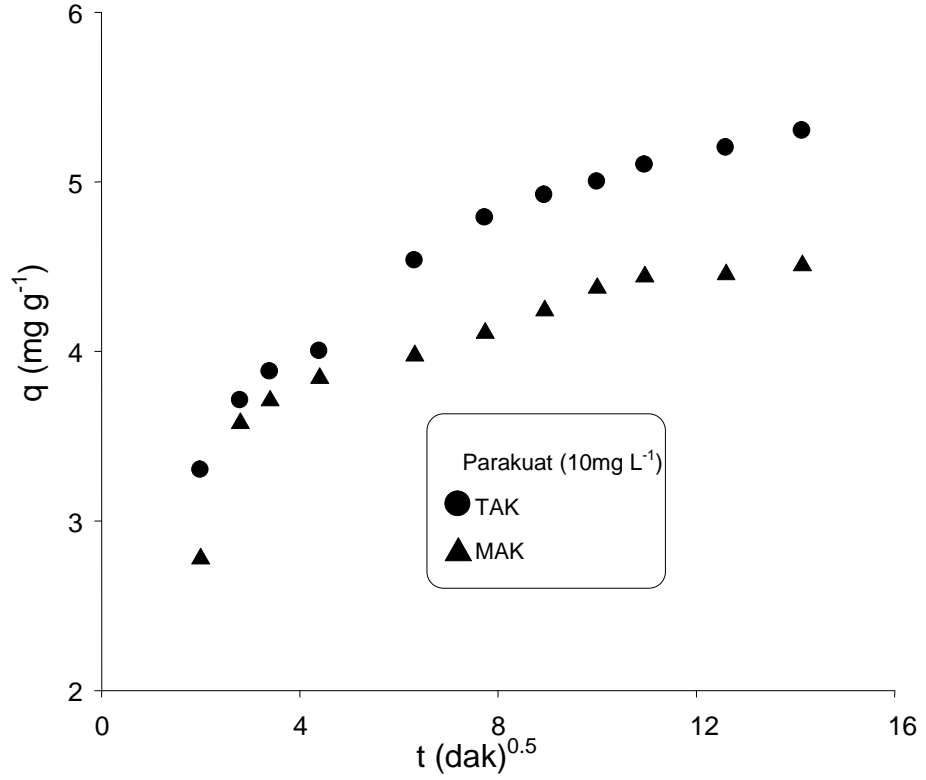
2,4-D, linuron ve parakuat için tanecik içi difüzyon grafikleri şekil 4.23-4.25 arasında verilmiştir. Tanecik içi difüzyon hız sabitleri tablo 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.23 TAK ve MAK üzerinde 2,4-D adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu



Şekil 4.24 TAK ve MAK üzerinde linuron adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu



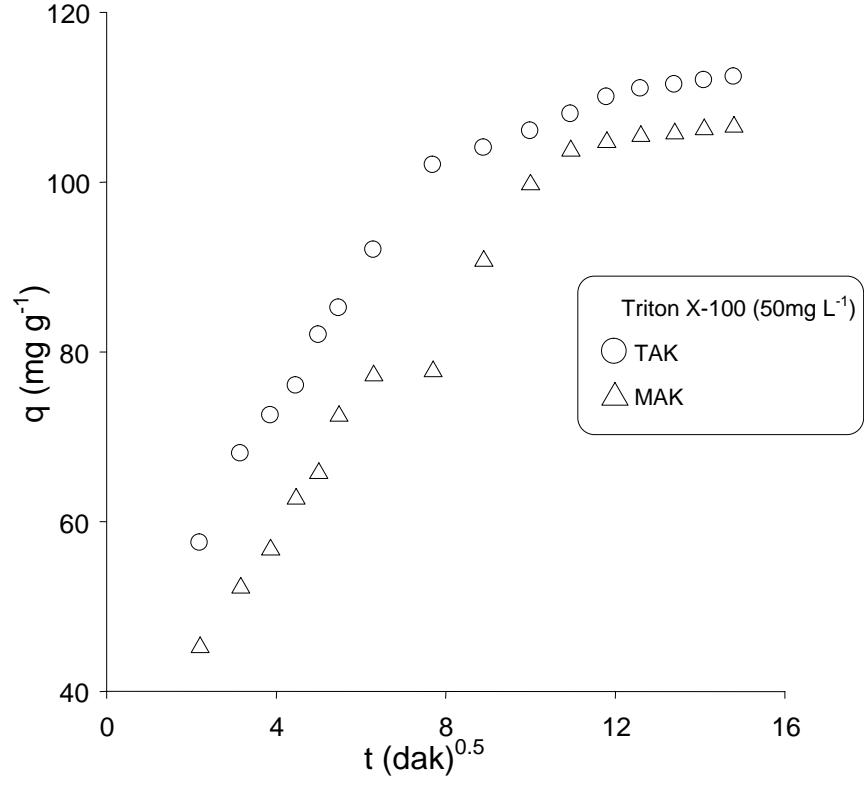
Şekil 4.25 TAK ve MAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu

Tablo 4.8: Pestisidlerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon hız sabitleri.

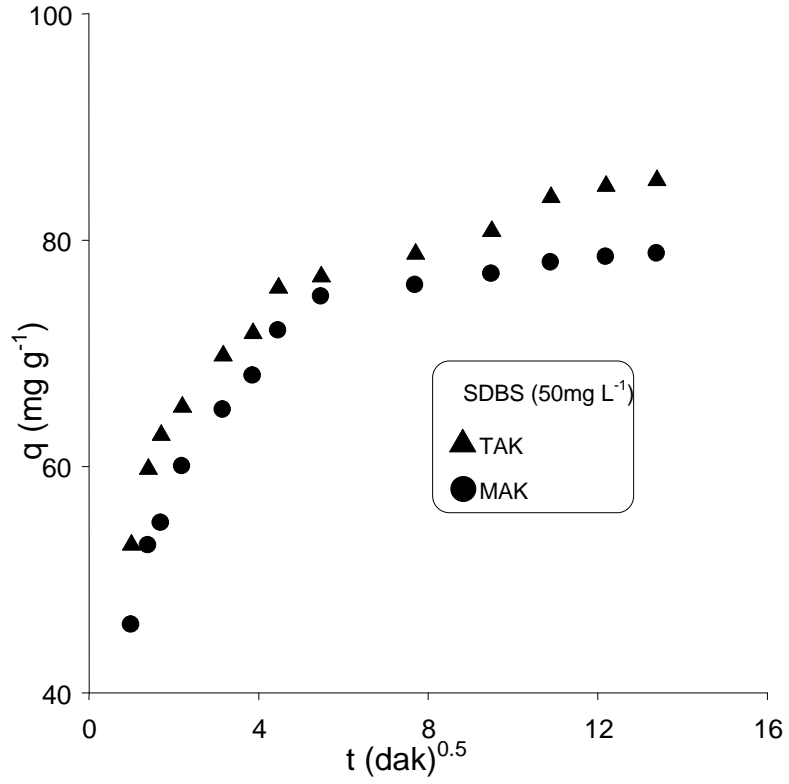
Adsorbent	2,4-D(50 mgL ⁻¹) k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-0.5})	Linuron(12 mgL ⁻¹) k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-0.5})	Parakuat(10 mgL ⁻¹) k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-0.5})
TAK	3.4	3.68	0.29
MAK	2.98	0.2

4.2.2.3 Yüzey Aktif Maddeler İçin Tanecik İçi Difüzyonu

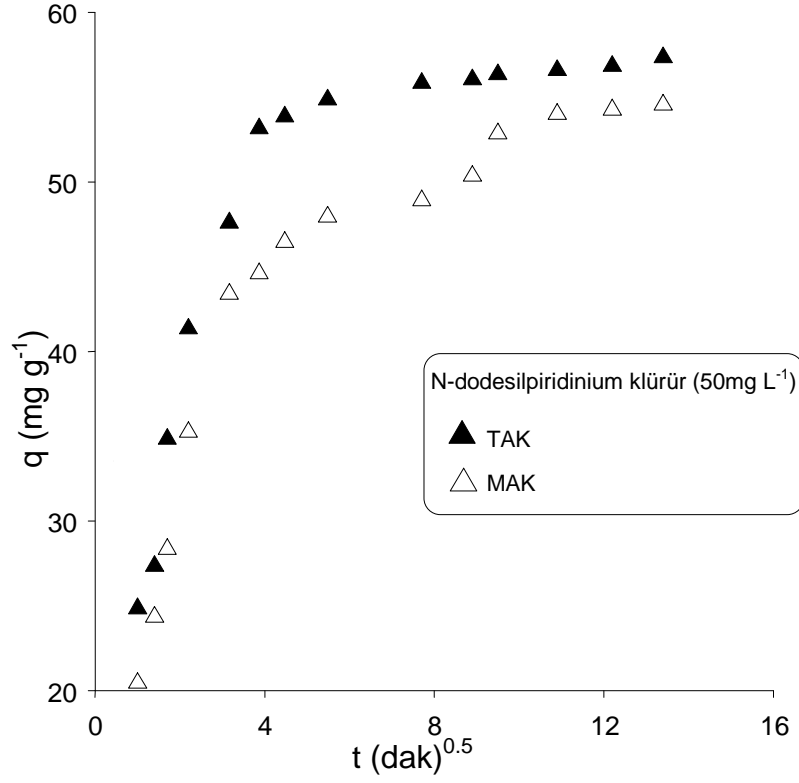
Triton X-100, SDBS ve N-dodesilpiridinyum klorür için tanecik içi difüzyon grafikleri şekil 4.26-4.28 arasında verilmiştir. Tanecik içi difüzyon hız sabitleri tablo 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.26 TAK ve MAK üzerinde Triton X-100 adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu



Şekil 4.27 TAK ve MAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu



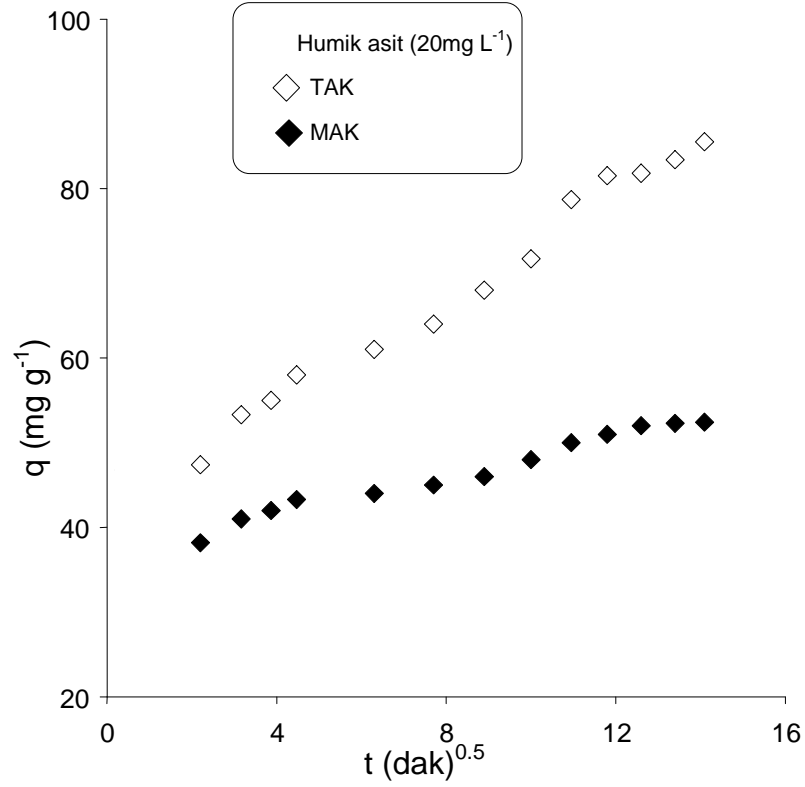
Şekil 4.28 TAK ve MAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu

Tablo 4.9 Yüzey aktiflerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon hız sabitleri

Adsorbent	Triton X-100(50 mgL ⁻¹) k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-0.5})	SDBS(50 mgL ⁻¹) k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-0.5})	N-dodesilpiridinyum klorür(50 mgL ⁻¹) k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-0.5})
TAK	5.107	2.25	2.36
MAK	4.129	2.08	2.13

4.2.2.4 Humik Asit İçin Tanecik İçi Difüzyonu

Humik asit için tanecik içi difüzyon grafiği şekil 4.29'da verilmiştir. Tanecik içi difüzyon hız sabitleri tablo 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.29 TAK ve MAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyonu

Tablo 4.10 Humik asitin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon hız sabitleri

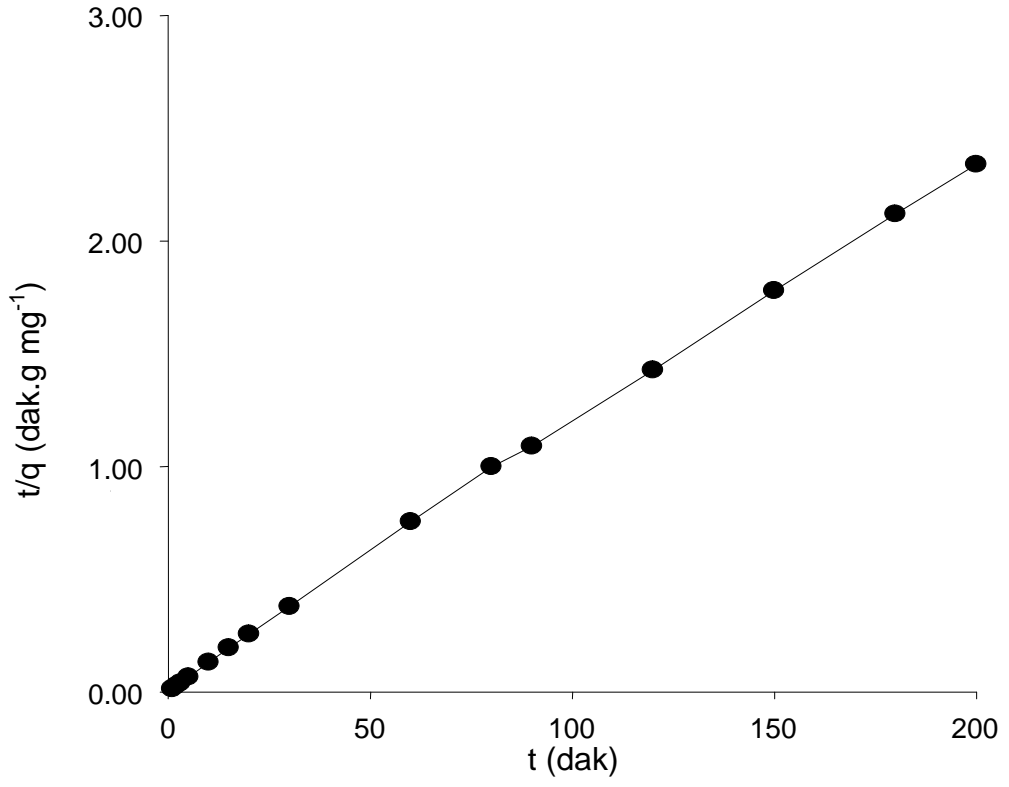
Adsorbent	Humik asit(20 mgL ⁻¹) k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-0.5})
TAK	3.07
MAK	1.11

4.2.3 Adsorpsiyon Kinetiği

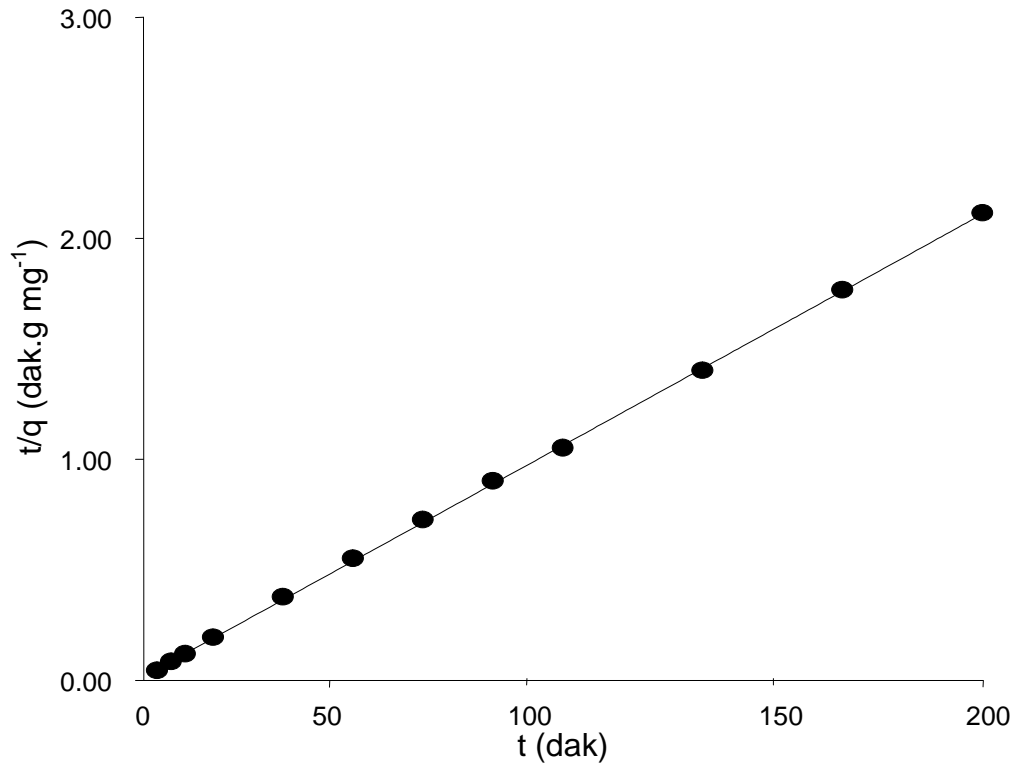
Adsorpsiyon kinetiği belirlemek aMAK₁yla çalışma kapsamındaki maddelerin yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci derece kinetik modeli kullanılmıştır. Ancak en uygun sonuçlar yalancı ikinci derece kinetik modeller için elde edilmiştir.

4.2.3.1 Fenolik Maddelerin Kinetiği

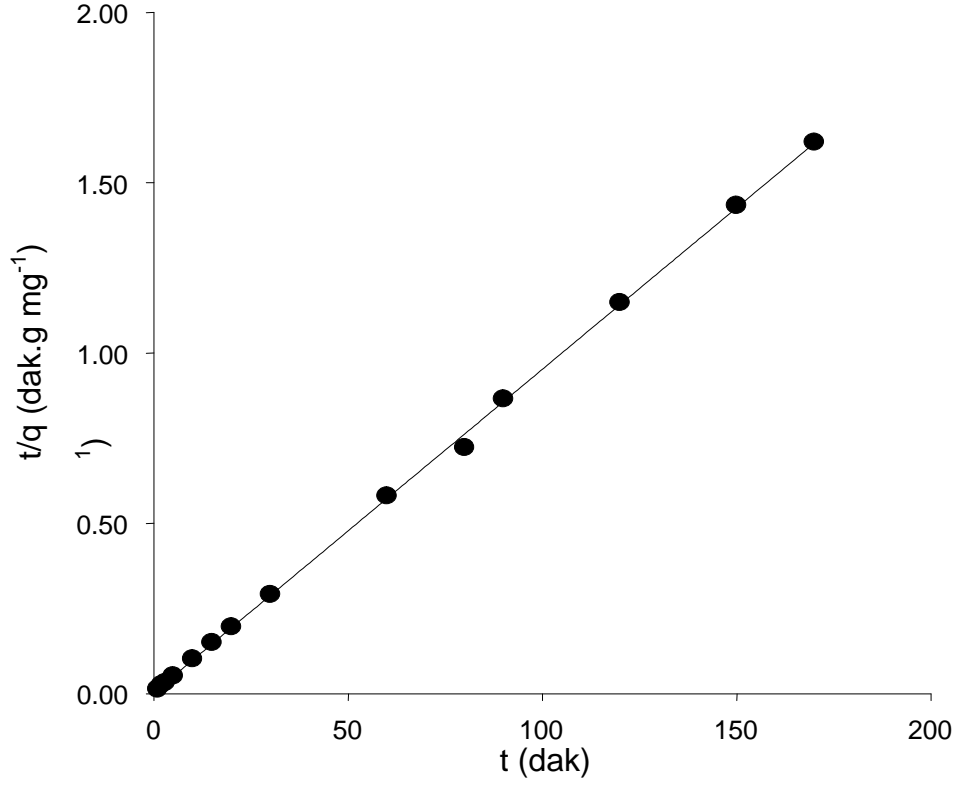
Fenol (50mgL⁻¹), Klorofenol (50mgL⁻¹), Nitrofenol (50mgL⁻¹) ve Hidrokinon (50mgL⁻¹) 'un TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiksel olarak şekil 4.30-4.37 arasında ve hız sabitleri K₂ ve regresyon sabiti R² 'ler tablo 4.11'de verilmiştir.



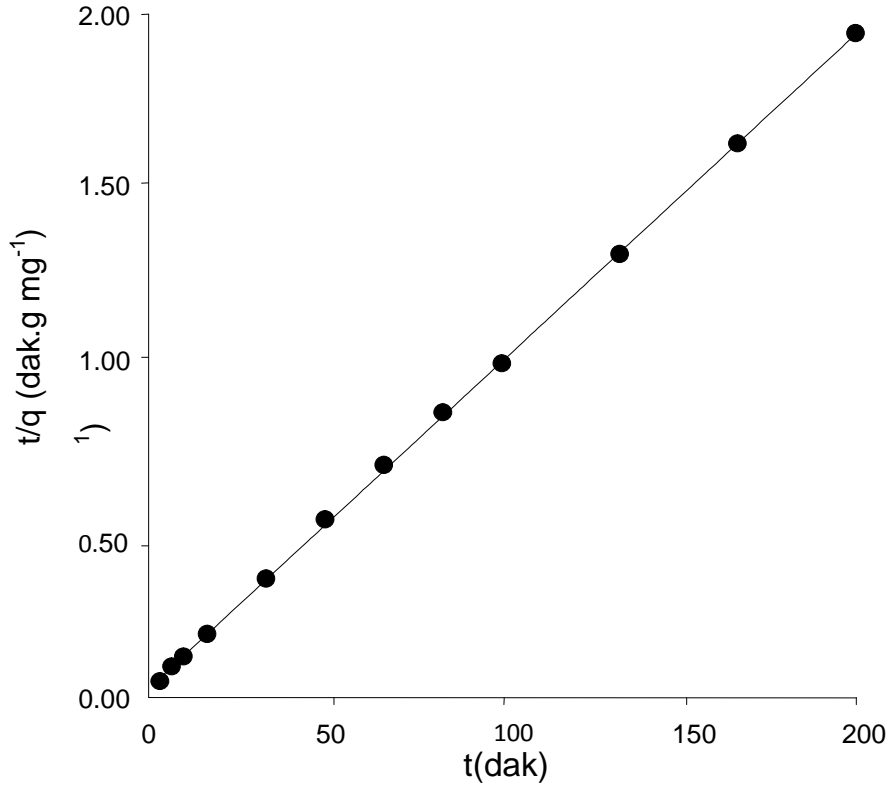
Şekil4.30 TAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



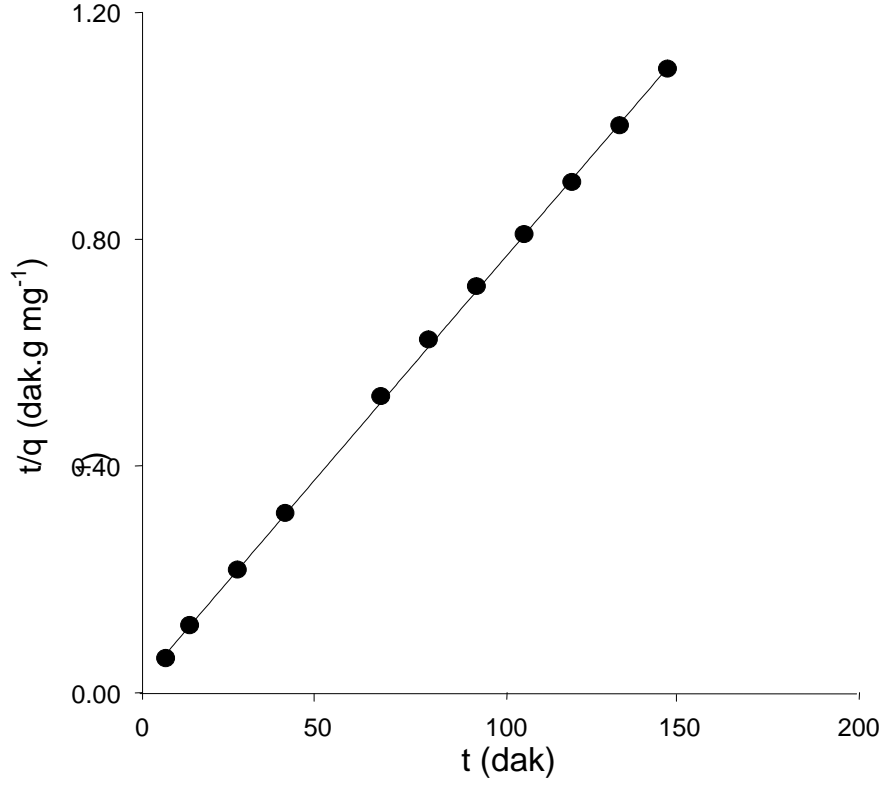
Şekil 4.31 MAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



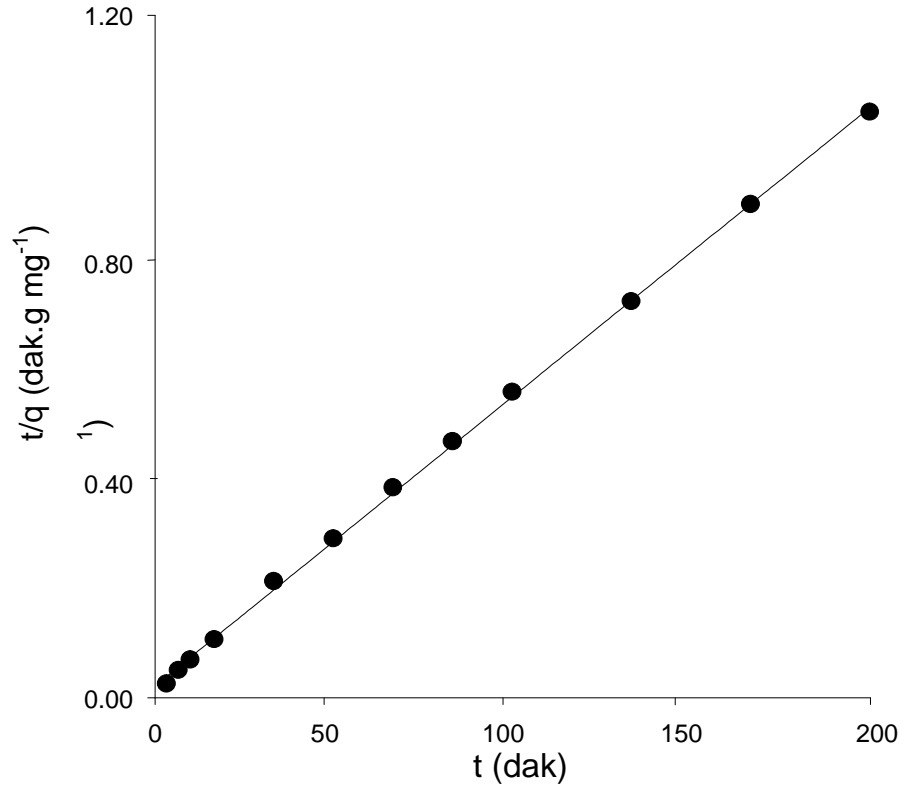
Şekil 4.32 TAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



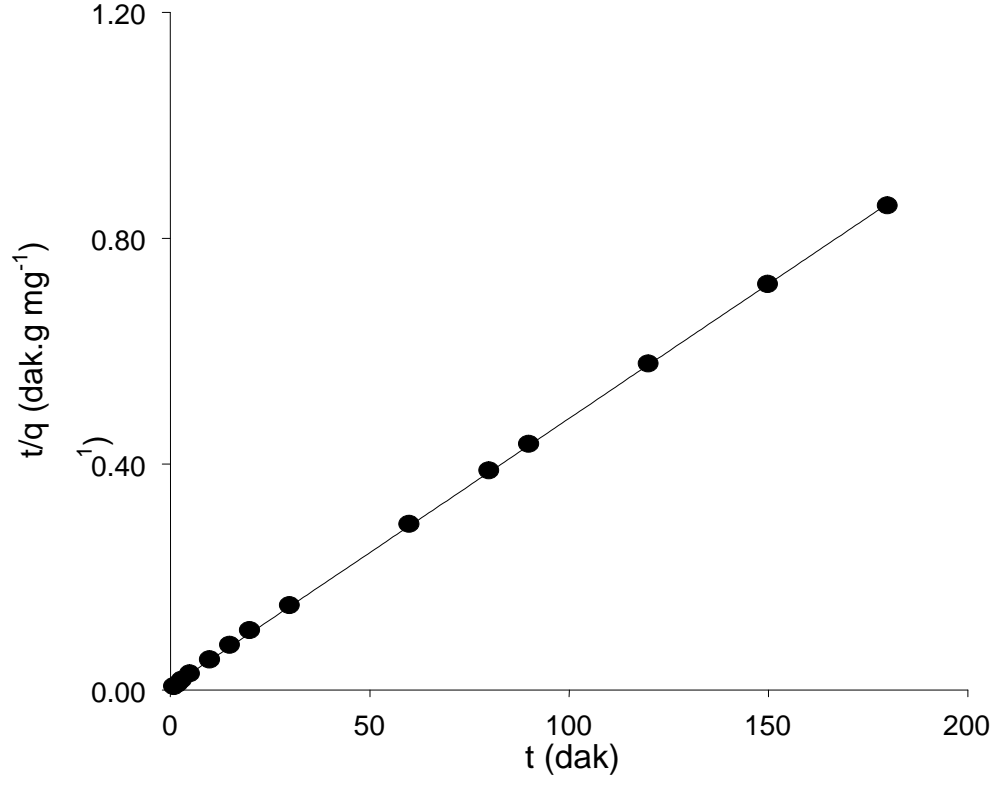
Şekil 4.33 MAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



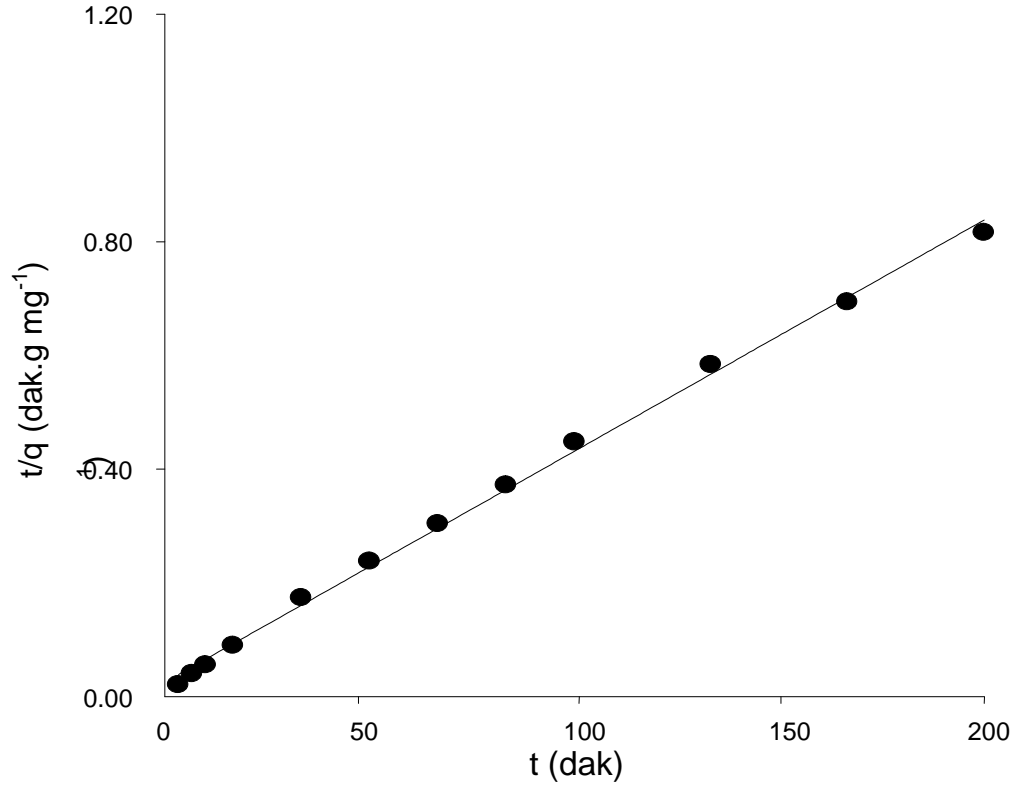
Şekil 4.34 TAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



Şekil 4.35 MAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



Şekil 4.36: TAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği.



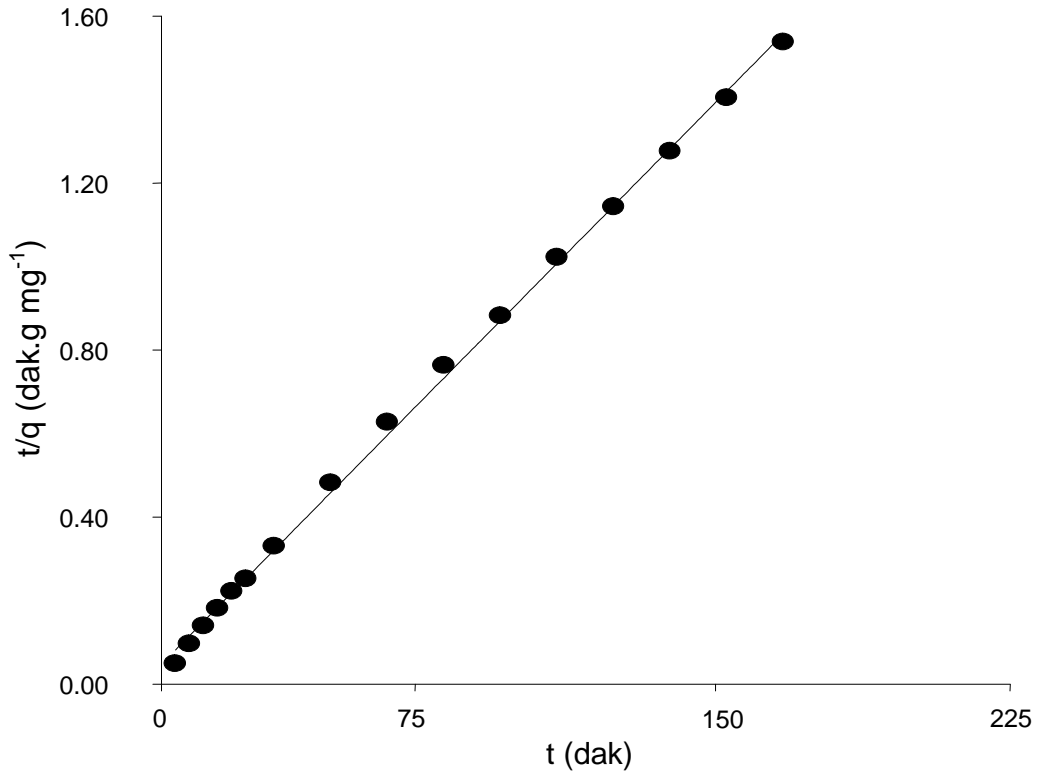
Şekil 4.37 MAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği

Tablo 4.11 Fenolik maddeler için yalancı birinci ve ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

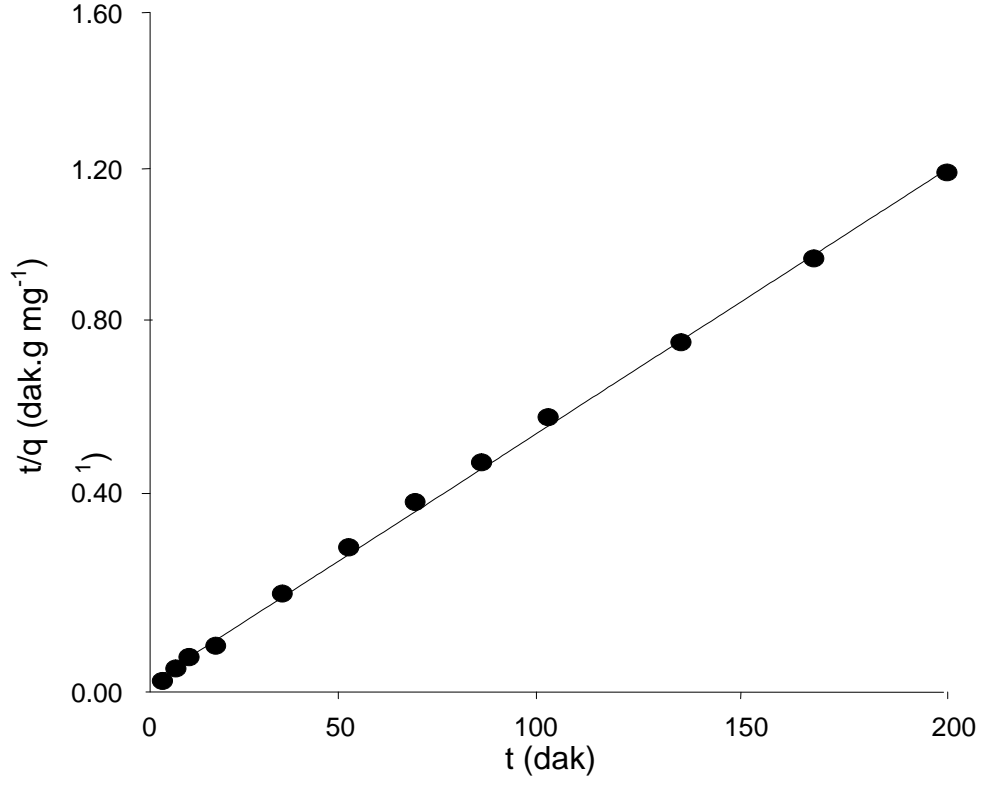
ADSORBENT	BİLEŞİK	Yalancı birinci derece kinetik model.		Yalancı ikinci derece kinetik model.	
		K_a (1/dak)	R^2	K_2 (dak.g mg ⁻¹)	R^2
TOZ AKTİF KARBON	Fenol	0.0178	0.958	6.8×10^{-3}	0.999
	Nitrofenol	0.0161	0.930	1.2×10^{-3}	0.999
	Klorofenol	0.056	0.926	2.0×10^{-2}	0.999
	Hidrokinon	0.024	0.956	4.4×10^{-3}	0.999
MAGNETİK AKTİF KARBON	Fenol	0.071	0.931	2.8×10^{-2}	0.999
	Nitrofenol	0.066	0.964	4.7×10^{-3}	0.999
	Klorofenol	0.034	0.935	1.1×10^{-2}	0.999
	Hidrokinon	0.050	0.952	3.6×10^{-3}	0.997

4.2.3.2 Pestisidlerin Kinetiği

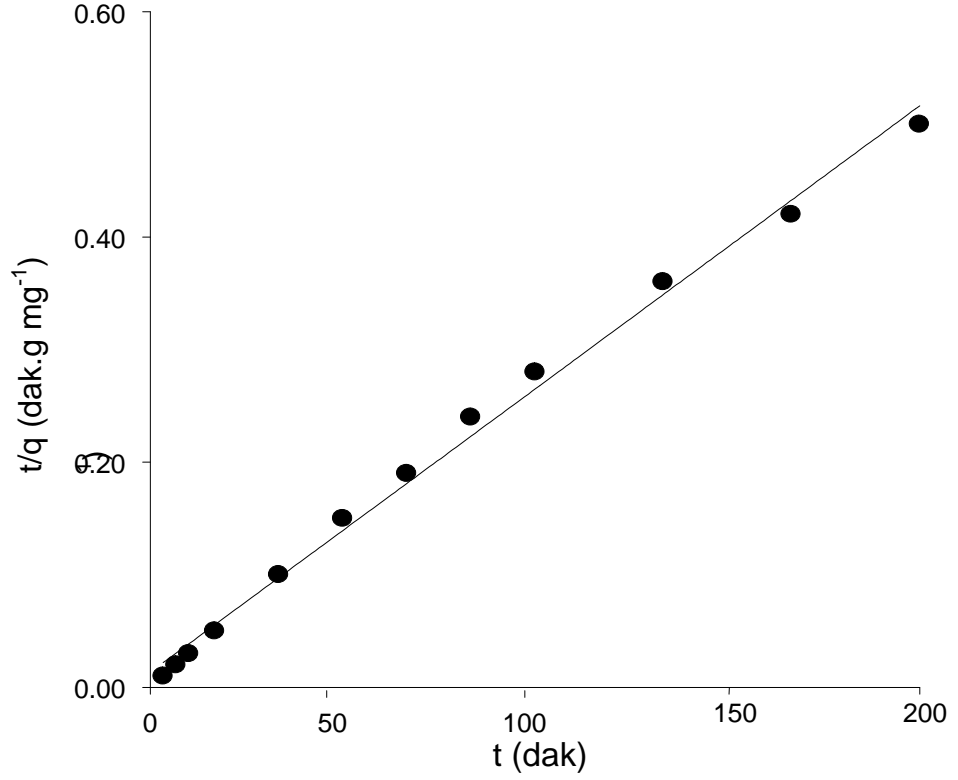
2,4-D (80mgL⁻¹), linuron (12mgL⁻¹) ve parakuat (10mgL⁻¹)'ın TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiksel olarak şekil 4.38-4.42 arasında ve hız sabitleri K_2 ve regresyon sabiti R^2 'ler tablo 4.12'de verilmiştir.



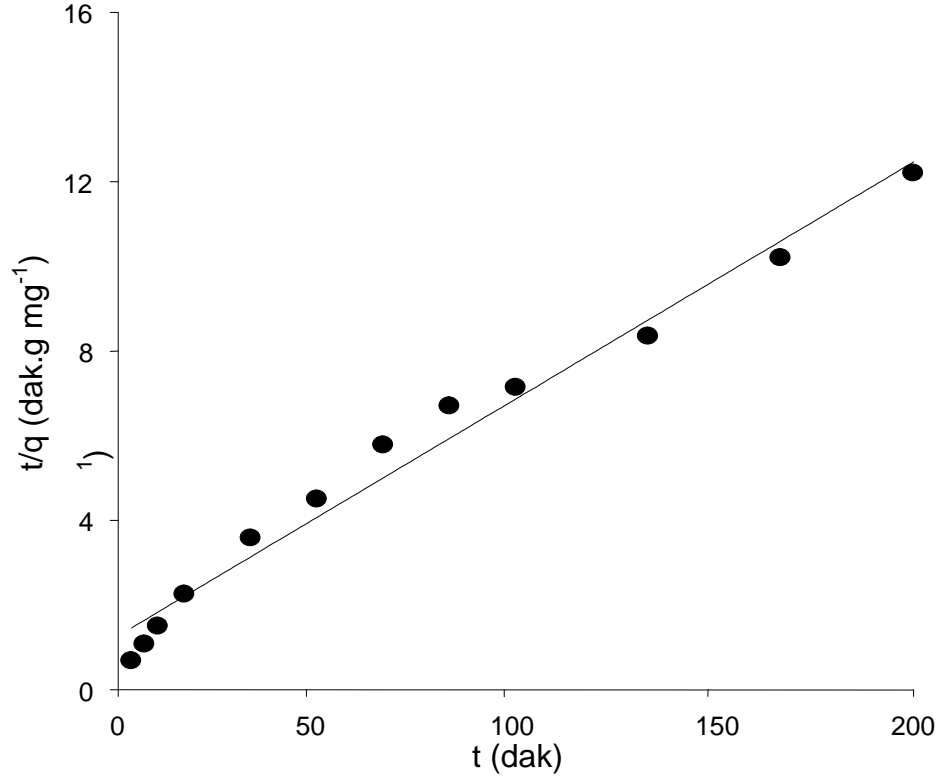
Şekil 4.38 TAK üzerinde 2,4-D adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



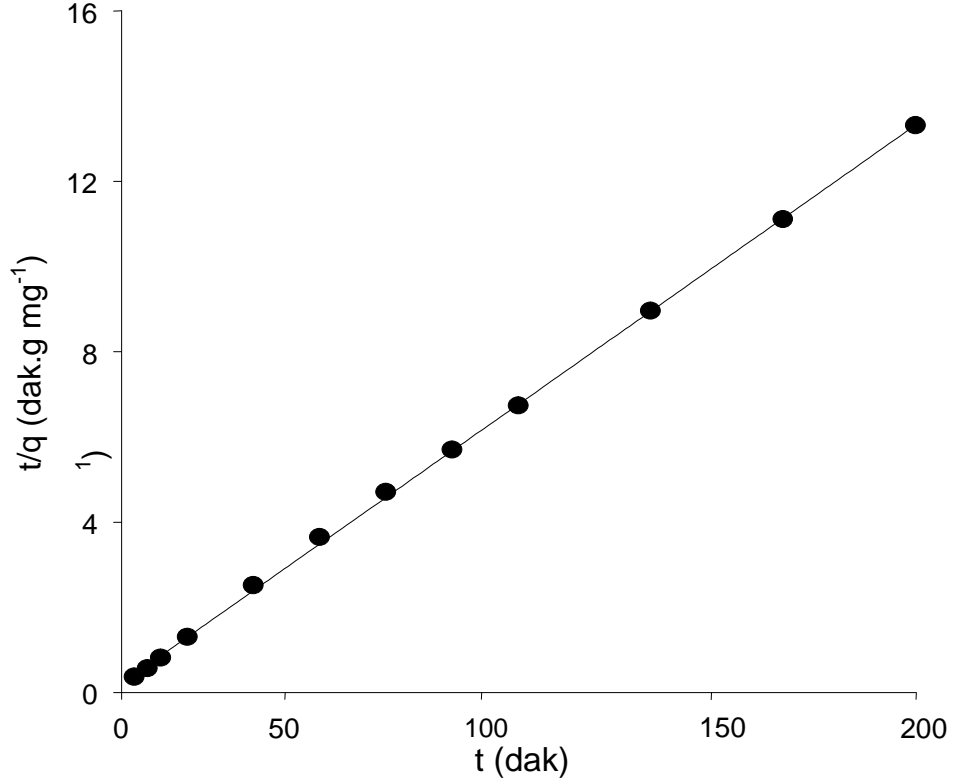
Şekil 4.39 MAK üzerinde 2,4-D adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



Şekil 4.40 TAK üzerinde linuron adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



Şekil 4.41 TAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



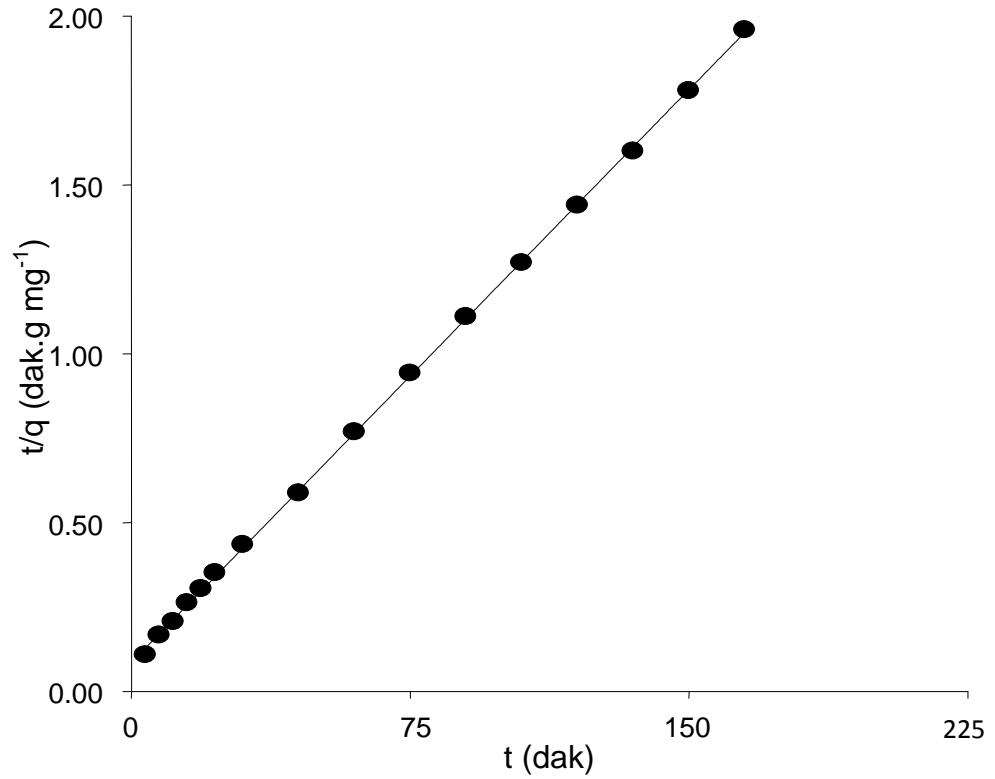
Şekil 4.42 MAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği

Tablo 4.12 Pestisidler için yalancı birinci ve ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

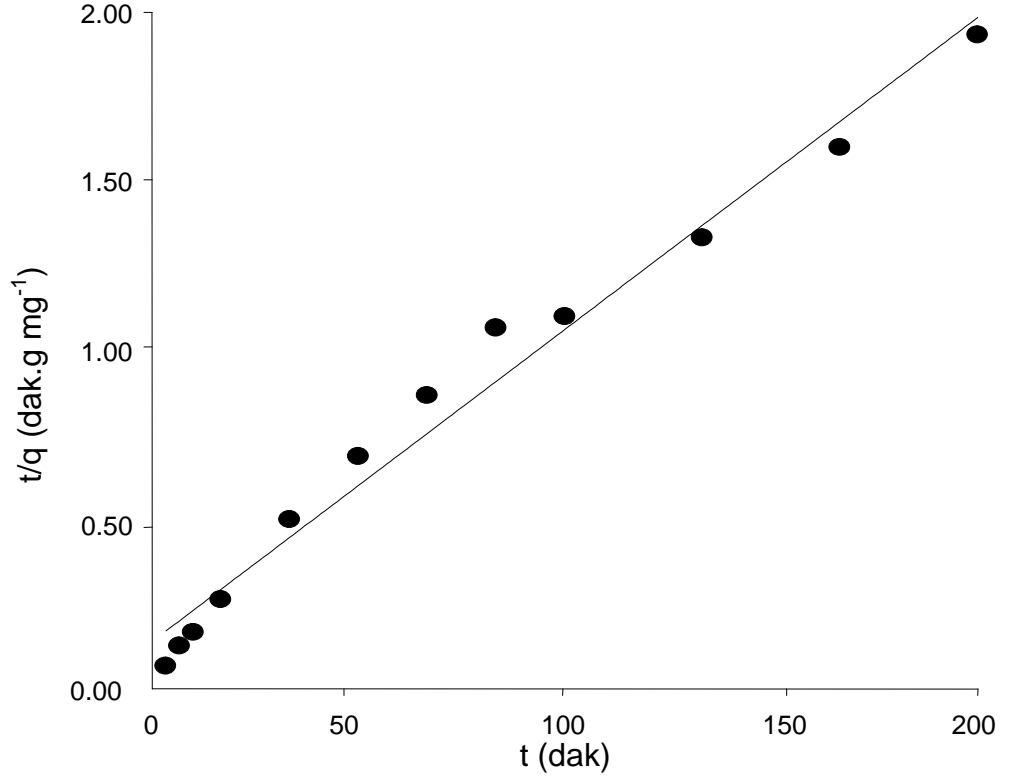
ADSORBENT	BİLEŞİK	Yalancı birinci derece kinetik model.		Yalancı ikinci derece kinetik model.	
		K_a (1/dak)	R^2	K_2 (dak .g mg ⁻¹)	R^2
TOZ AKTİF KARBON	2,4-D	0.018	0.936	9.9×10^{-4}	0.998
	Linuron	0.032	0.960	5.2×10^{-3}	0.99
	Parakuat	0.072	0.874	2.7×10^{-2}	0.98
MAGNETİK AKTİF KARBON	2,4-D	0.080	0.903	7.0×10^{-3}	0.9988
	Parakuat	0.097	0.952	2.2×10^{-1}	0.999

4.2.3.3 Yüzey Aktiflerin Kinetiği

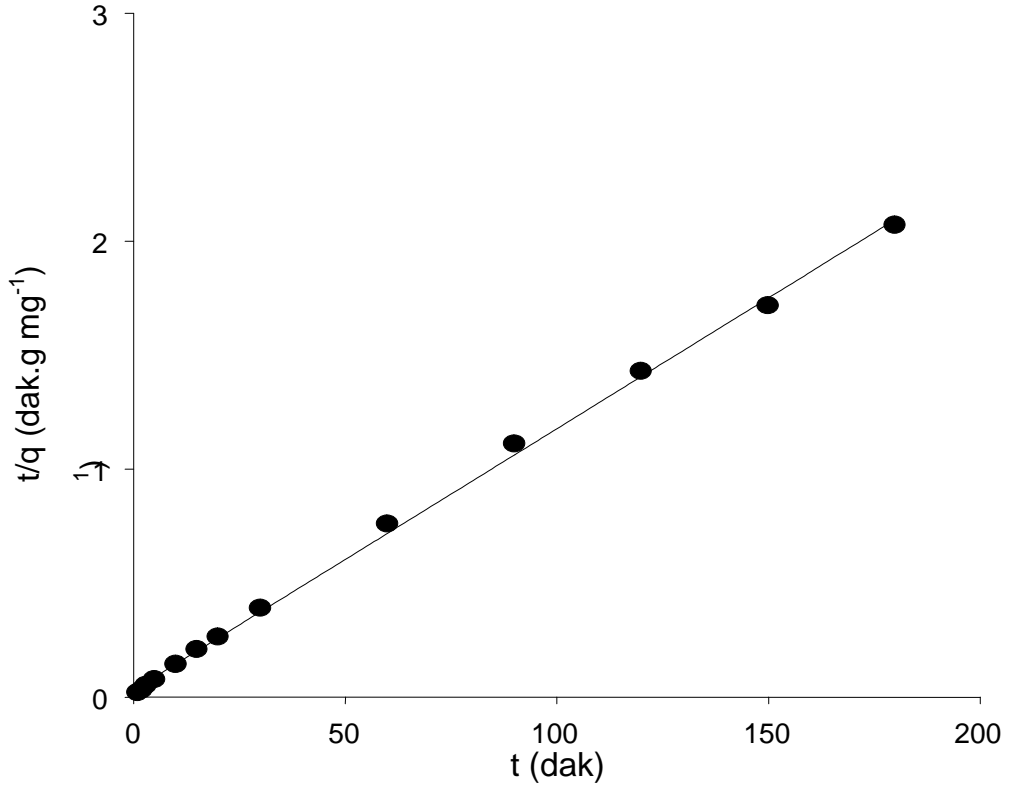
Triton X-100 (50mgL⁻¹), Sodyum Dodesilbenzenesülfonat (50mgL⁻¹) ve N-dodesilpiridinyum klorür (50mgL⁻¹) 'ün TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiksel olarak şekil 4.43-4.48 arasında ve hız sabitleri K_2 ve regresyon sabiti R^2 'ler tablo 4.13'da verilmiştir.



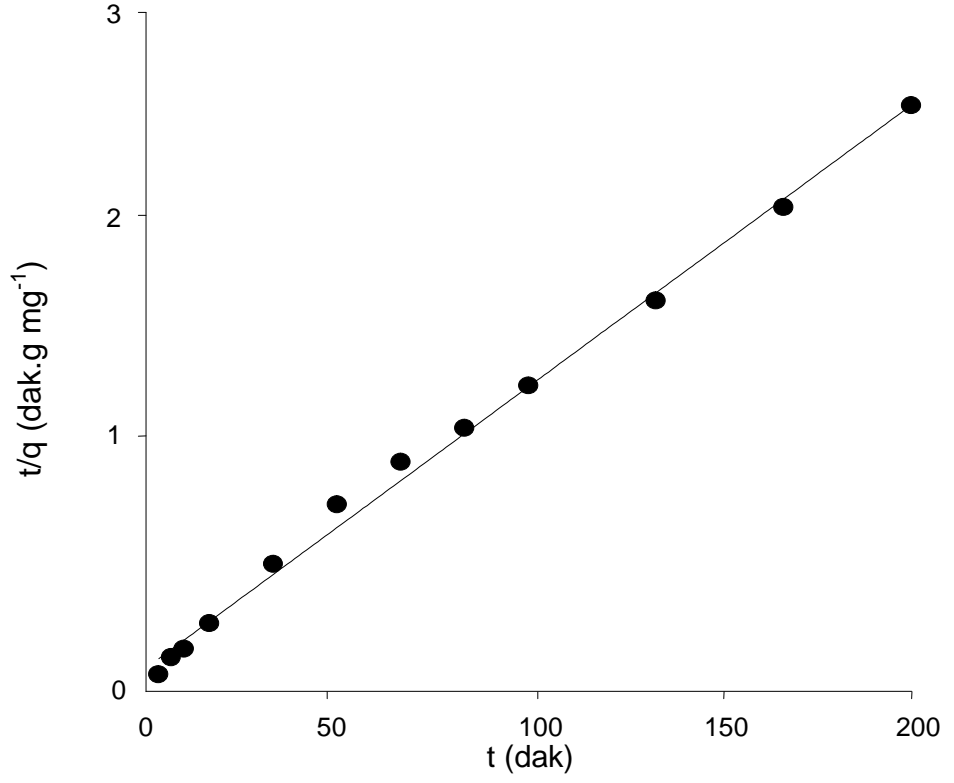
Şekil 4.43 TAK üzerinde triton-X adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



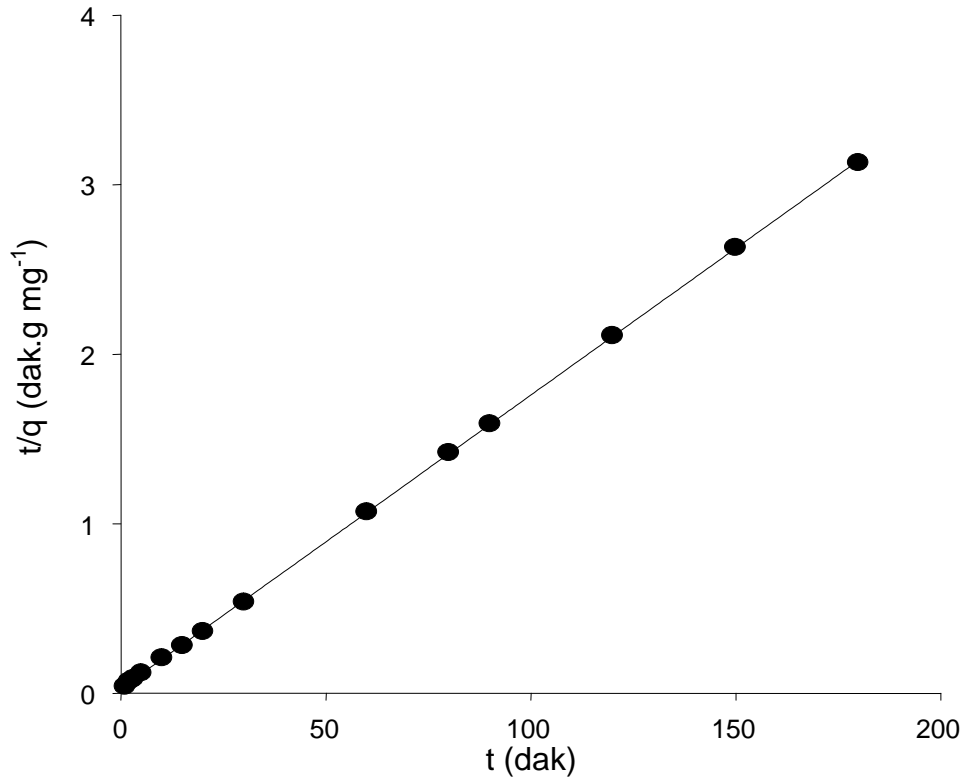
Şekil 4.44 MAK üzerinde triton-X adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



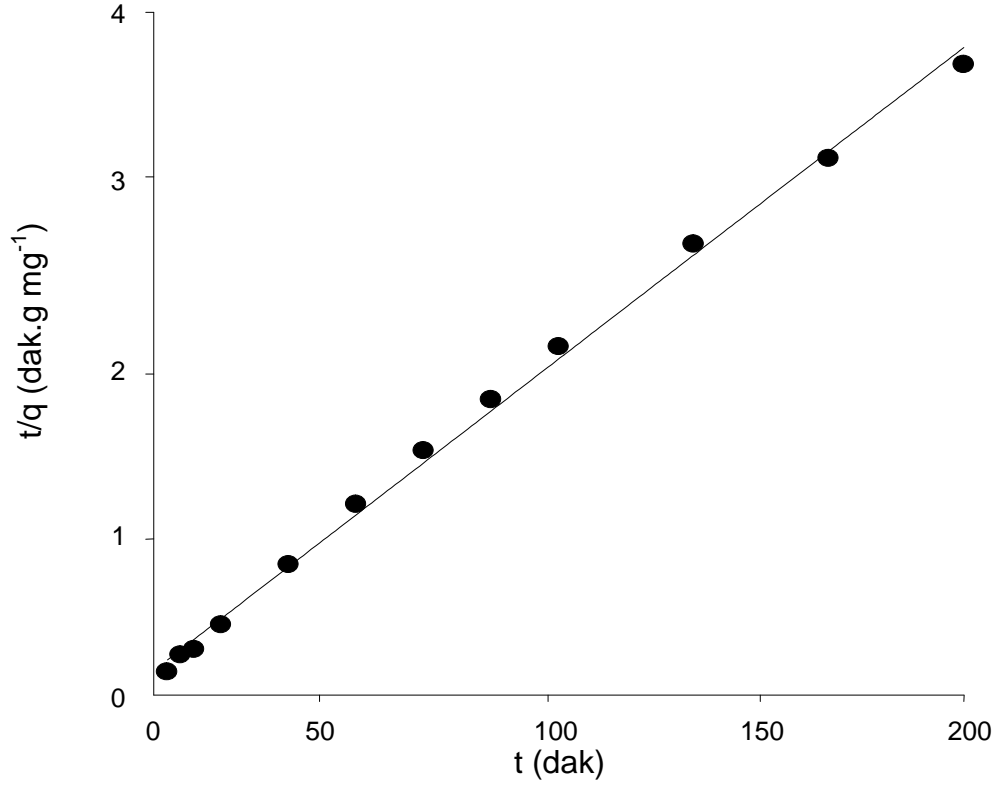
Şekil 4.45 TAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



Şekil 4.46 MAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



Şekil 4.47 TAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



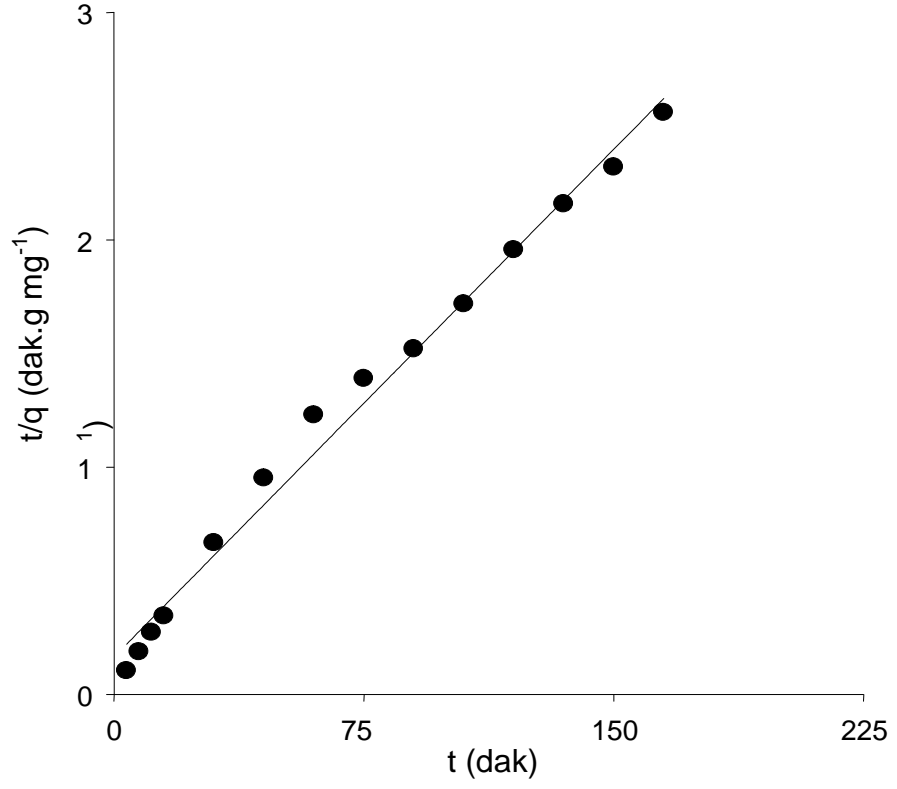
Şekil 4.48 MAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği

Tablo 4.13 Yüzey aktif maddeler için yalancı birinci ve ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

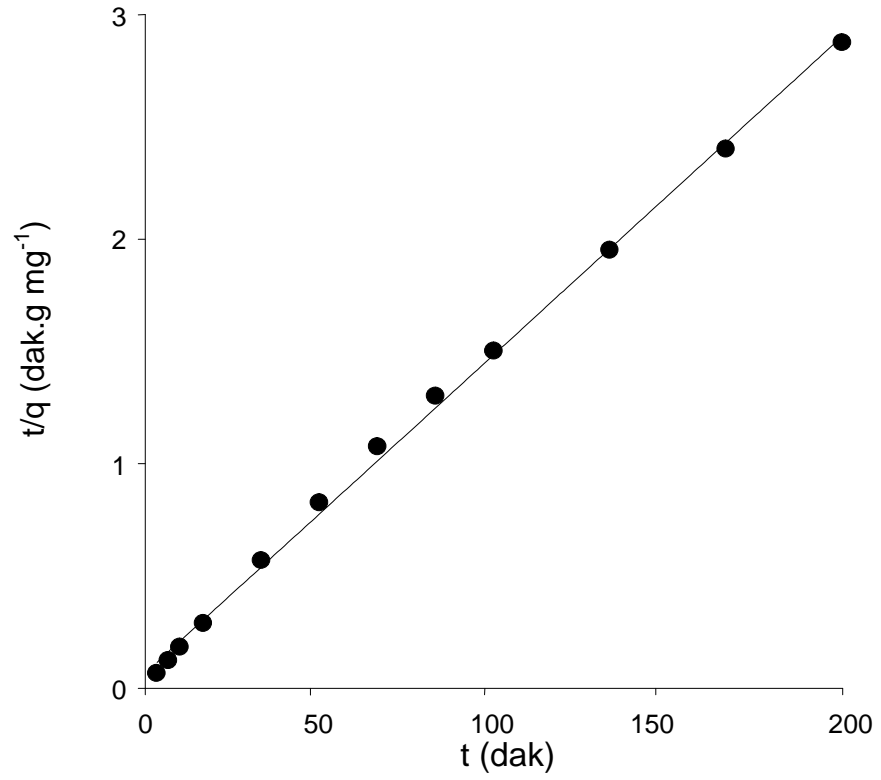
ADSORBENT	BİLEŞİK	Yalancı birinci derece kinetik model.		Yalancı ikinci derece kinetik model.	
		K_a (dak ⁻¹)	R^2	K_2 (dak.g mg ⁻¹)	R^2
TOZ AKTİF KARBON	Triton X-100	0.025	0.987	8.3×10^{-4}	0.999
	SDBS	0.022	0.884	4.3×10^{-3}	0.998
	N-Dodesilpiridinyum klorür	0.025	0.758	1.0×10^{-2}	0.999
MAGNETİK AKTİF KARBON	Triton X-100	0.055	0.881	2.0×10^{-3}	0.98
	SDBS	0.080	0.924	4.37×10^{-3}	0.996
	N-Dodesilpiridinyum klorür	0.055	0.944	7.8×10^{-3}	0.997

4.2.3.4 Humik Asitin Kinetiği

Humik asit (20mgL^{-1})'in TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiksel olarak şekil 4.49 ve 4,50'de, hız sabitleri K_2 ve regresyon sabiti R^2 tablo 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.49 TAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği



Şekil 4.50 MAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik grafiği

Tablo 4.14 Humik asit için yalancı birinci ve ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

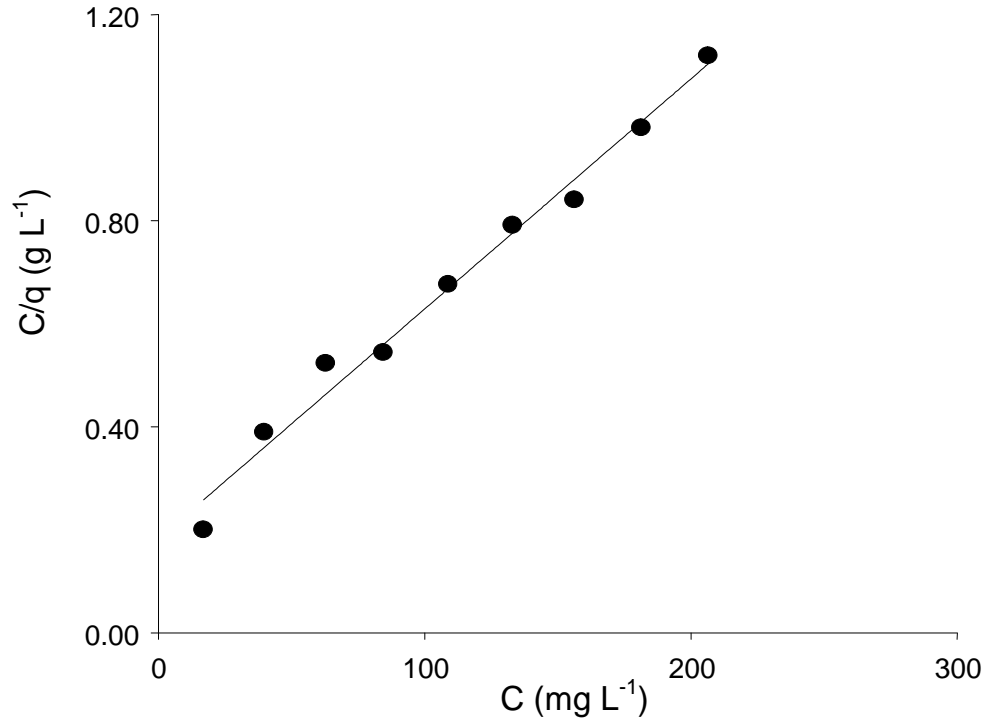
ADSORBENT	BİLEŞİK	Yalancı birinci derece kinetik model.		Yalancı ikinci derece kinetik model.	
		K_a (1/dak)	R^2	K_2 (gmg ⁻¹ dak ⁻¹)	R^2
TOZ AKTİF KARBON	Humik asit	0.014	0.947	7.5×10^{-4}	0.989
MAGNETİK AKTİF KARBON	Humik asit	0.060	0.944	1.3×10^{-2}	0.998

4.2.4 Adsorpsiyon İzotermi

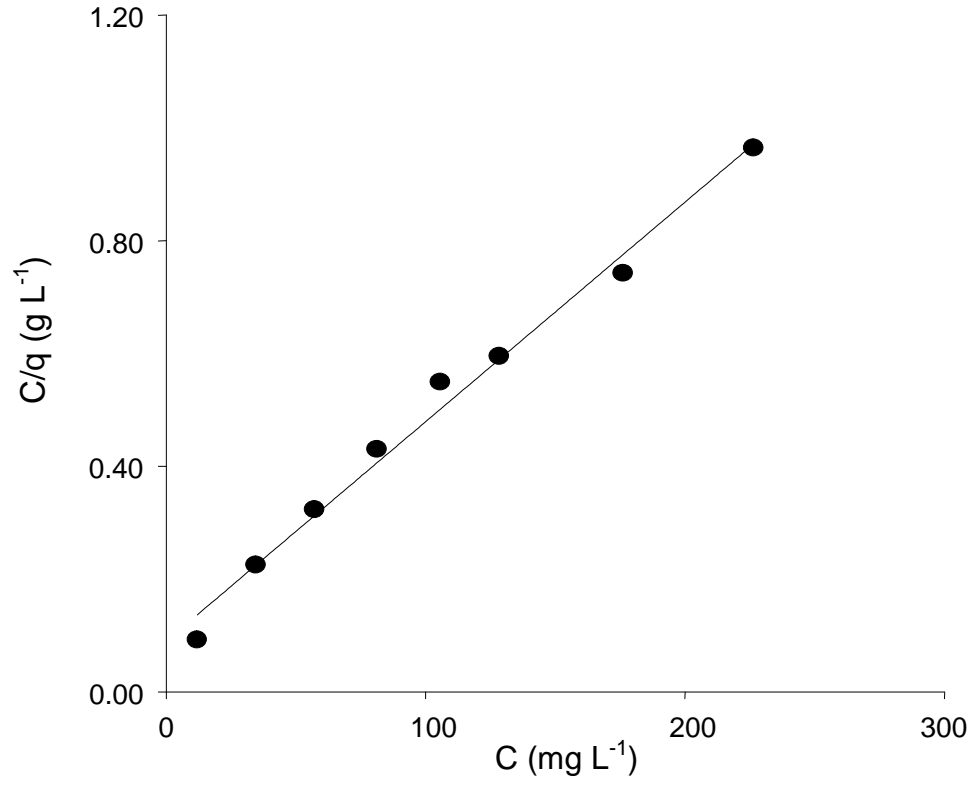
TAK ve MAK'nin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için, Langmuir, Freundlich ve Giles izotermi kullanılmıştır.

4.2.4.1 Fenolik Maddelerin Adsorpsiyonu İçin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

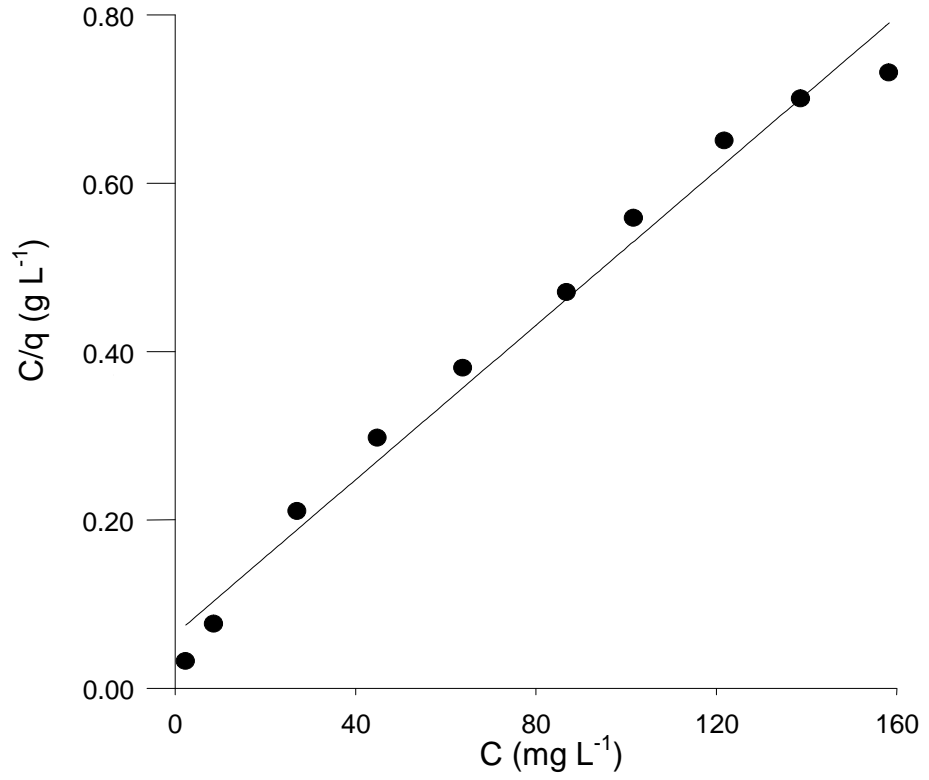
Fenol, klorofenol, nitrofenol ve hidrokinon'un TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi şekil 4.51-4.58 arasında verilmiştir. Langmuir sabitleri tablo 4.15'te verilmiştir.



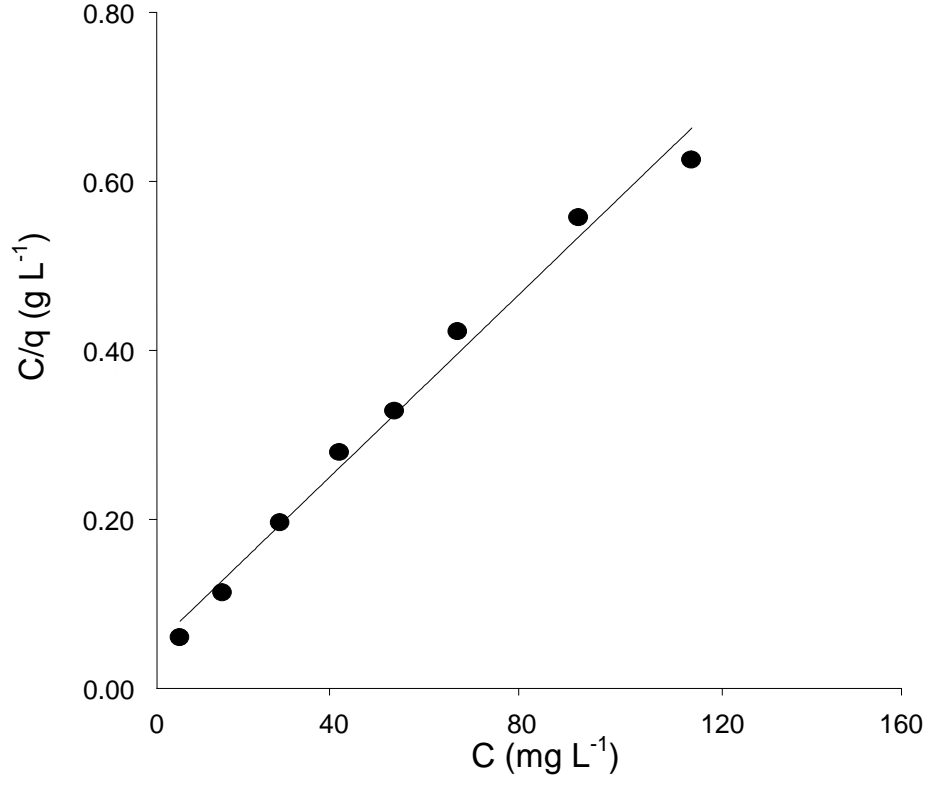
Şekil 4.51 TAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



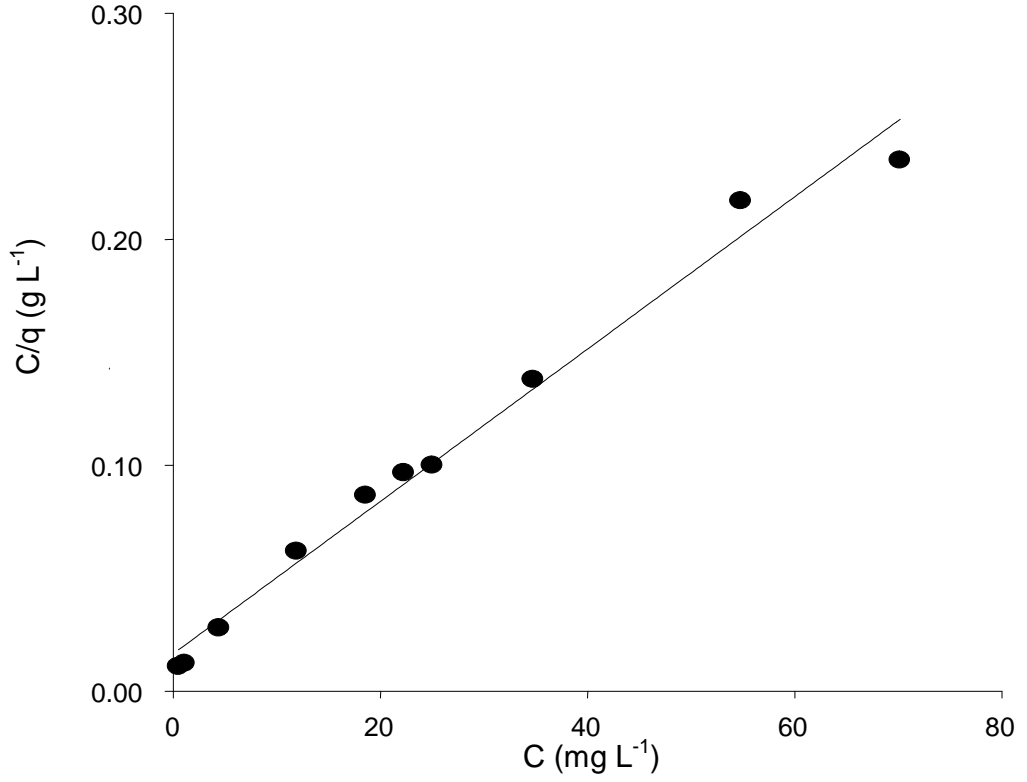
Şekil 4.52 MAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



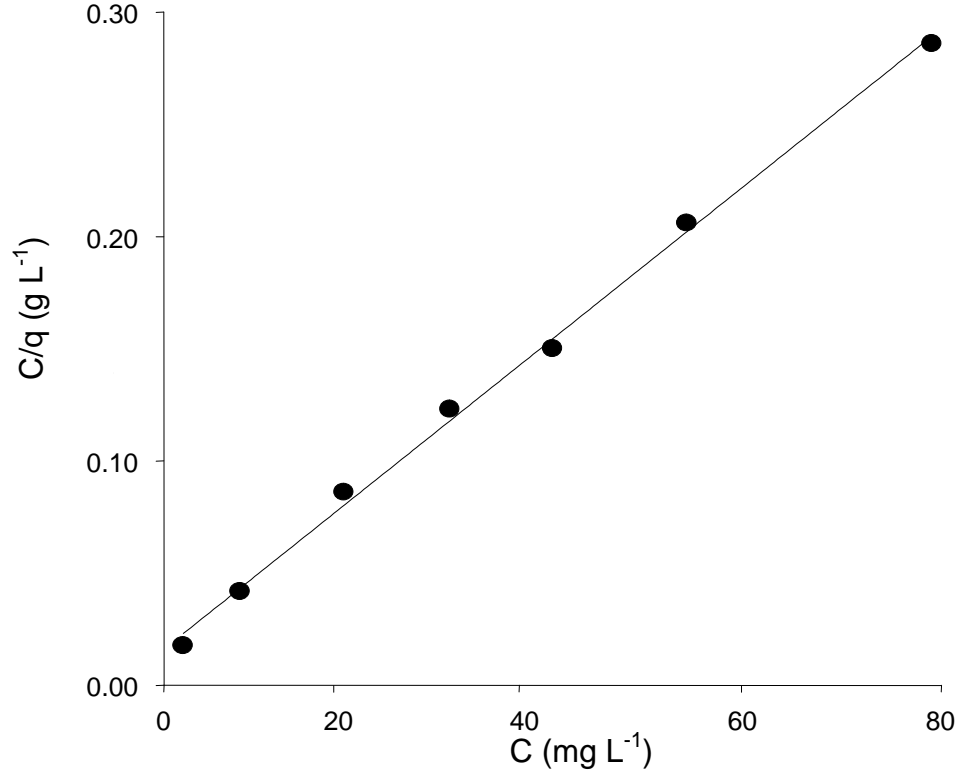
Şekil 4.53 TAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



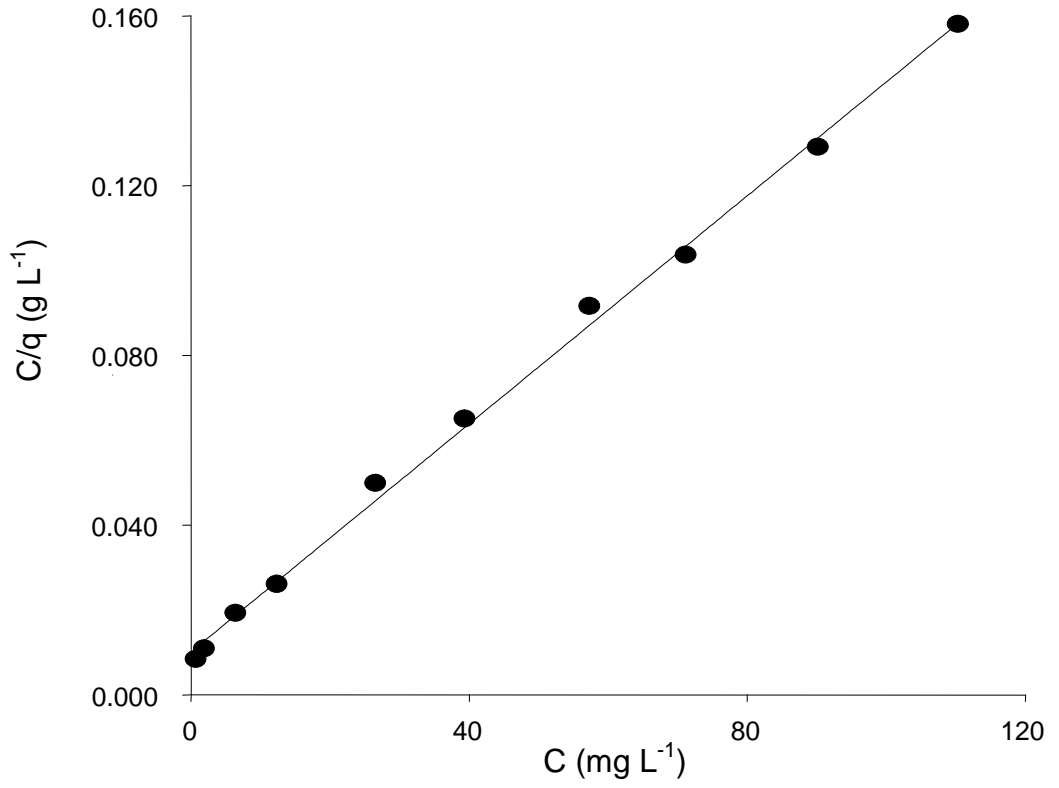
Şekil 4.54 MAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



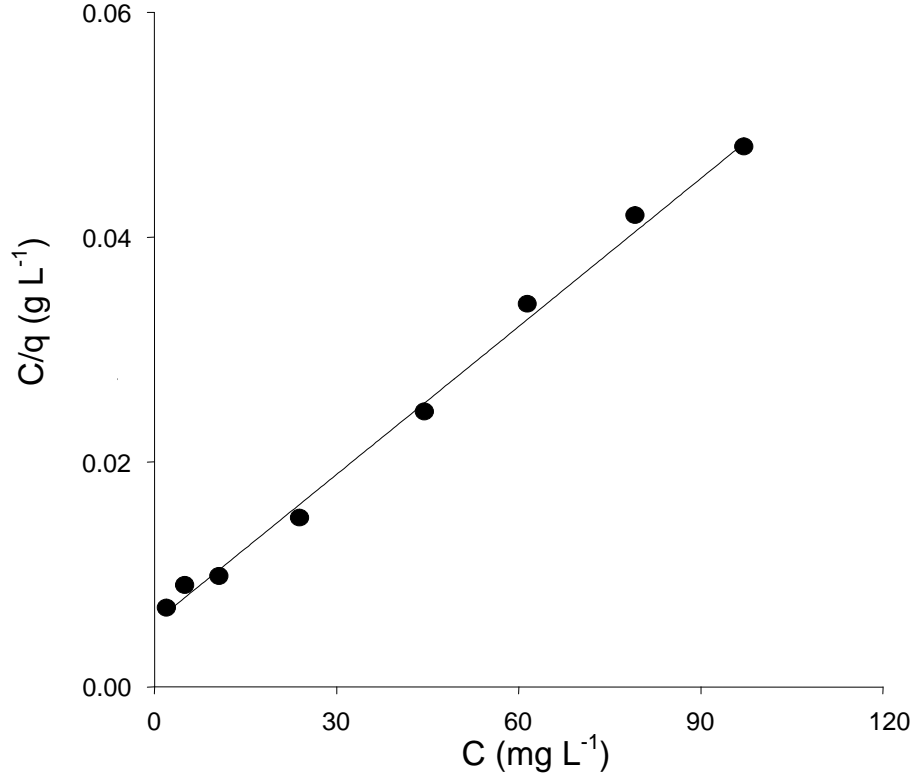
Şekil 4.55 TAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



Şekil 4.56 MAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



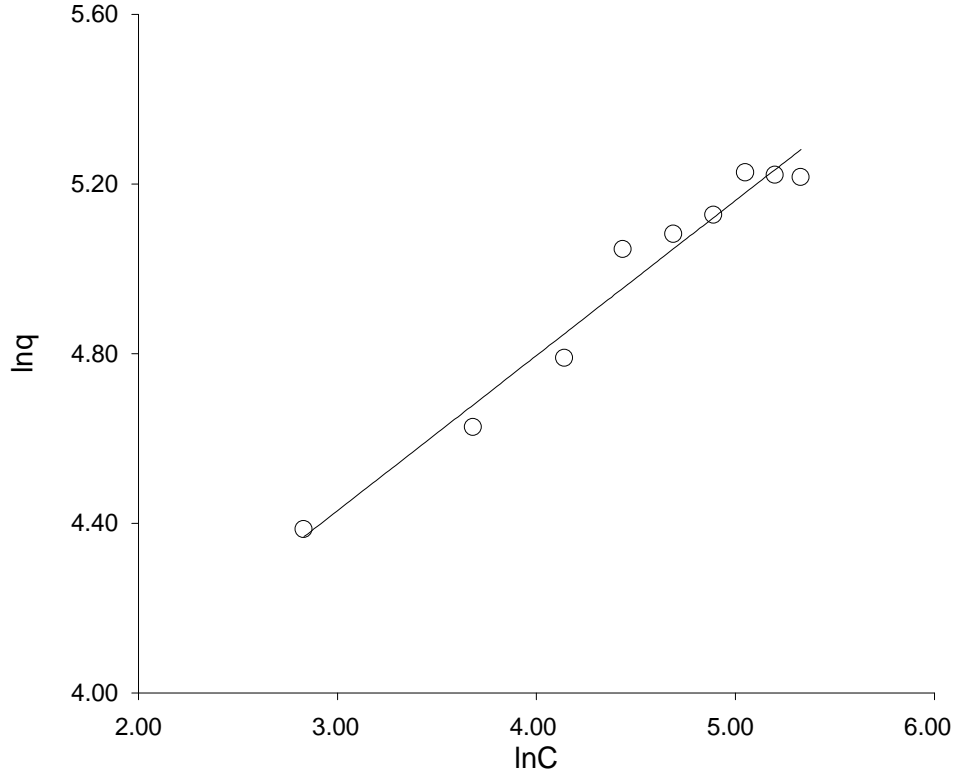
Şekil 4.57 TAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



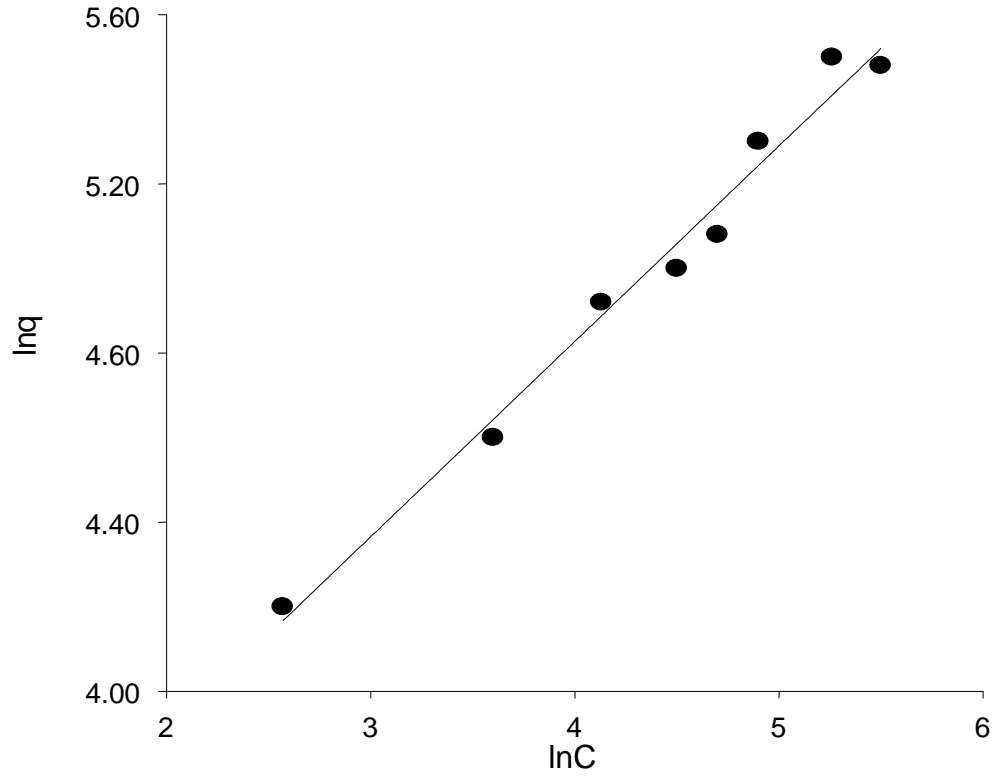
Şekil 4.58 MAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için Langmuir grafiği

4.2.4.2 Fenolik Maddelerin Adsorpsiyonu İçin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

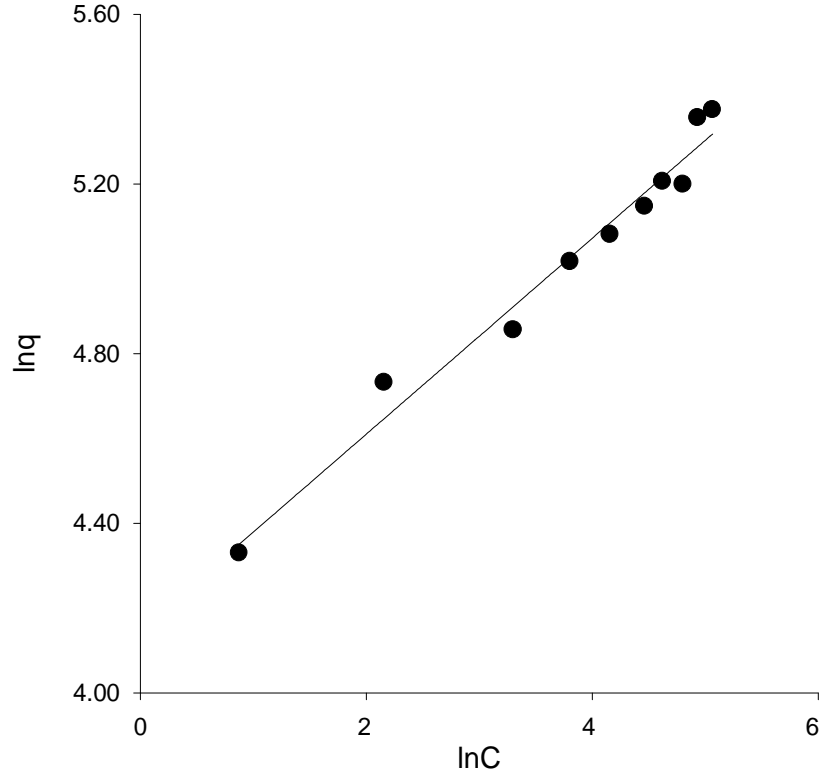
Fenol, klorofenol, nitrofenol ve hidrokinon'un TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi şekil 4.59-4.66 arasında verilmiştir. Freundlich sabitleri tablo 4.15'te verilmiştir.



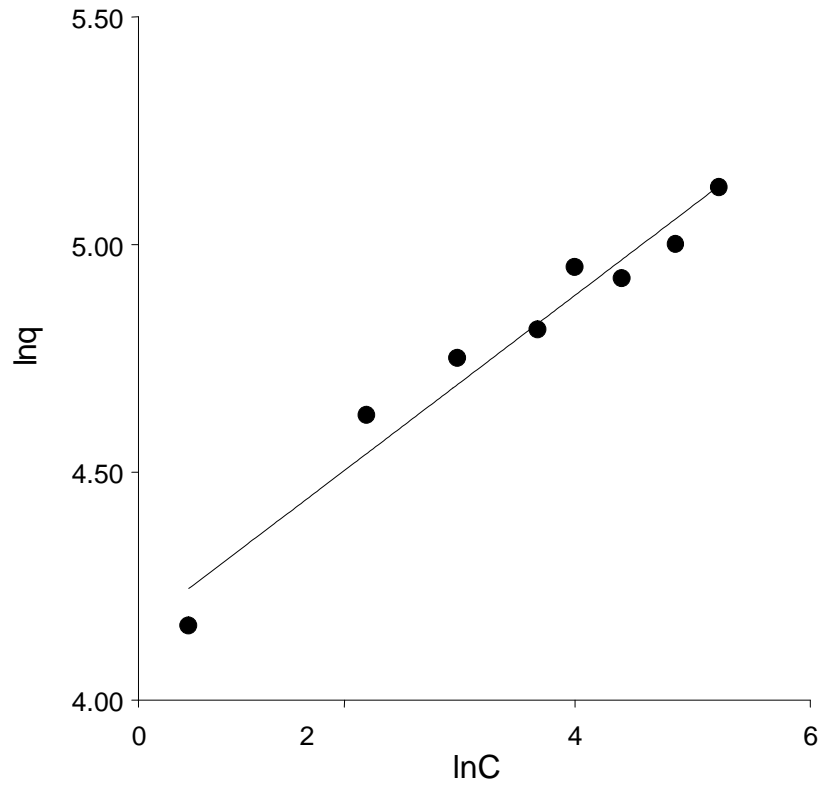
Şekil 4.59 TAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



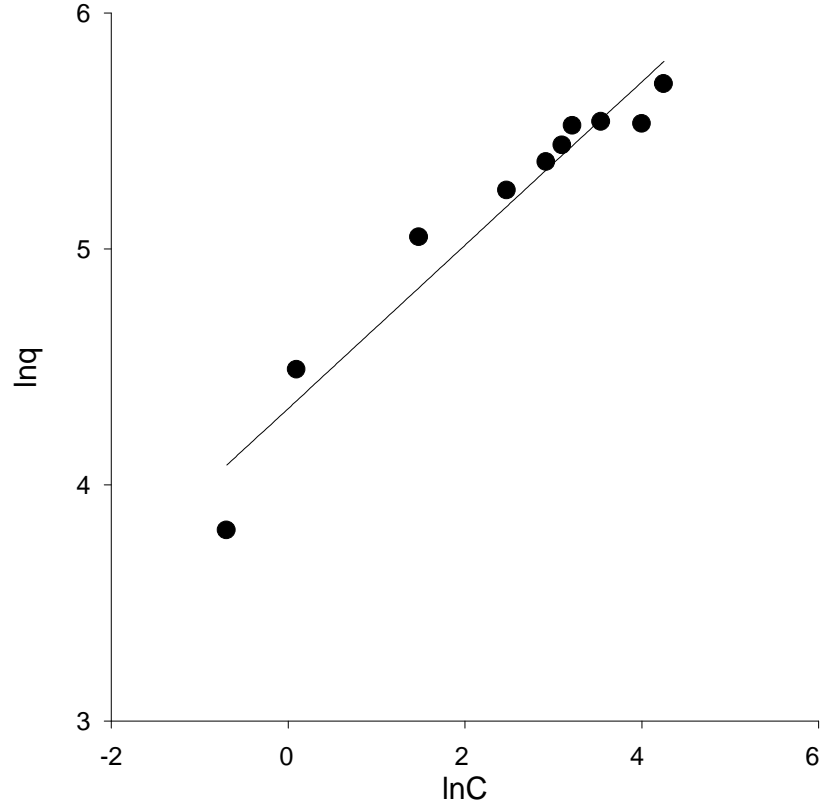
Şekil 4.60 MAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



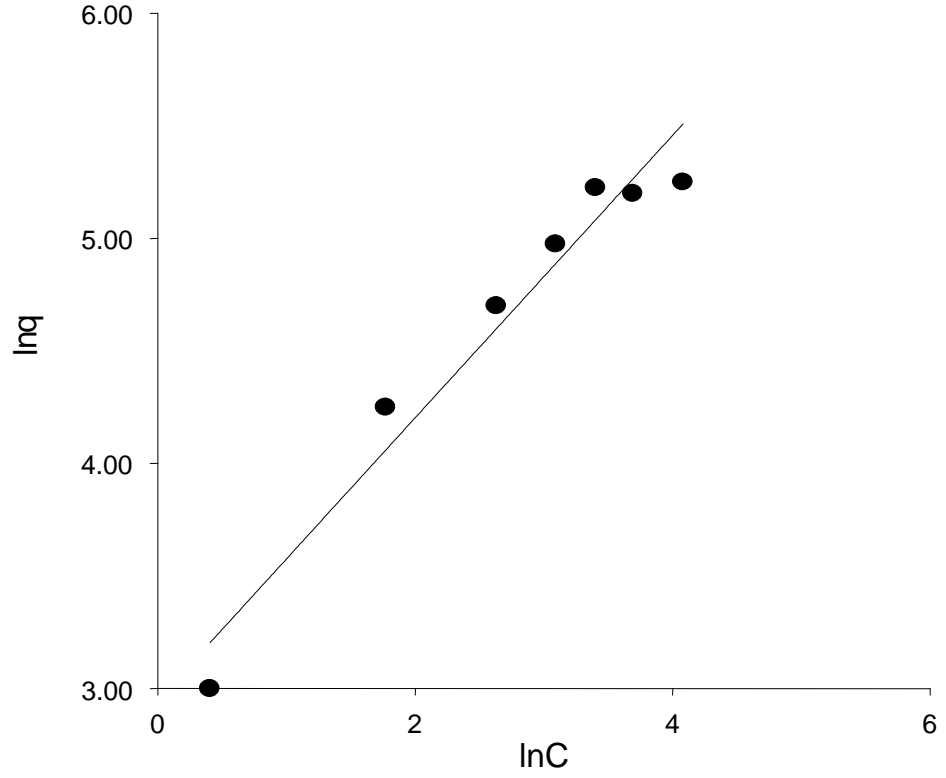
Şekil 4.61 TAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



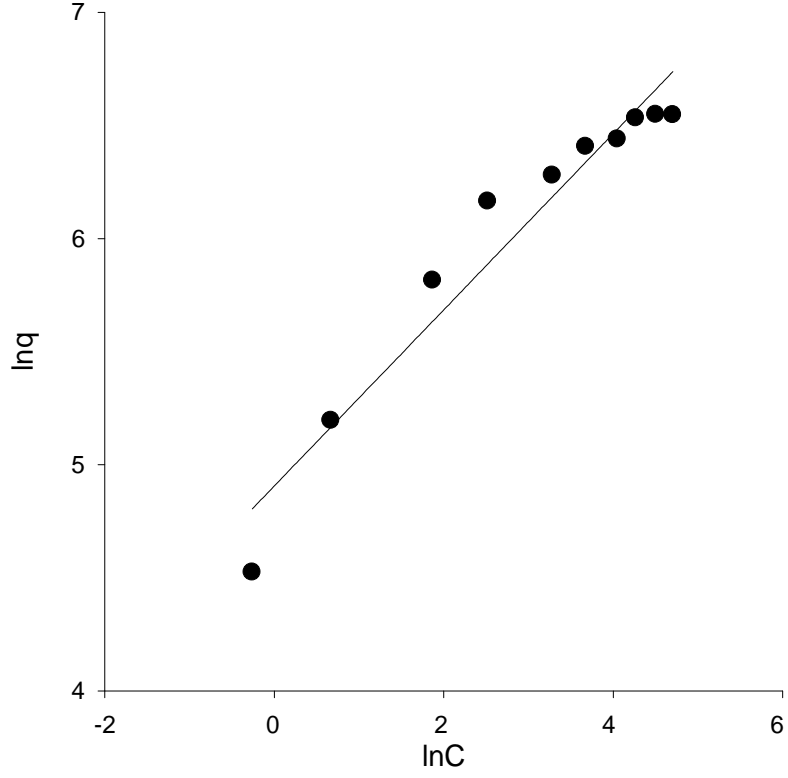
Şekil 4.62 MAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



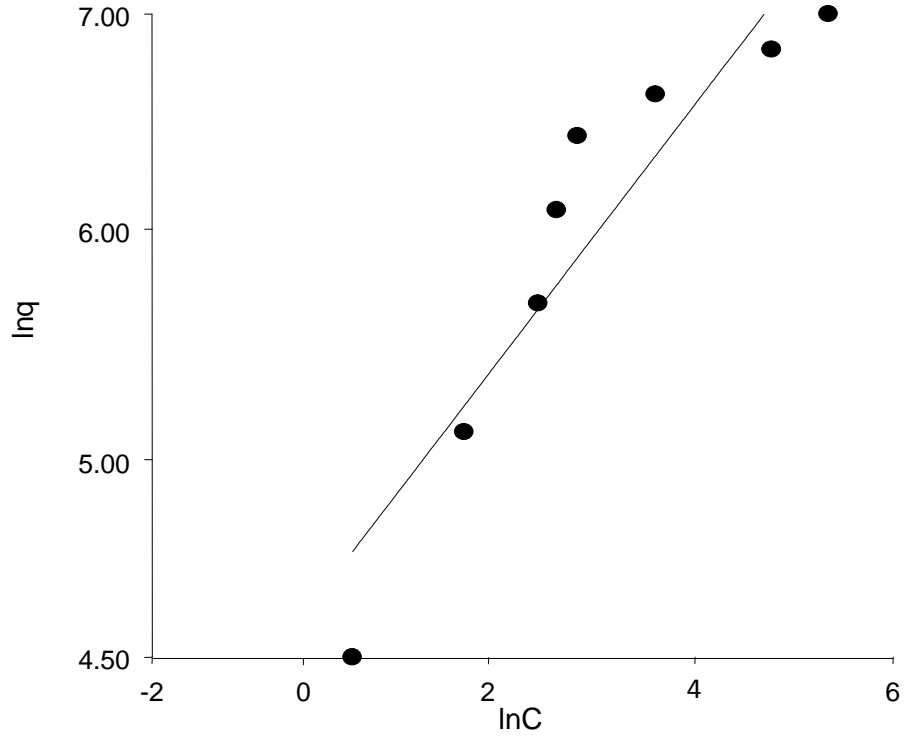
Şekil 4.63 TAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



Şekil 4.64 MAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



Şekil 4.65 TAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



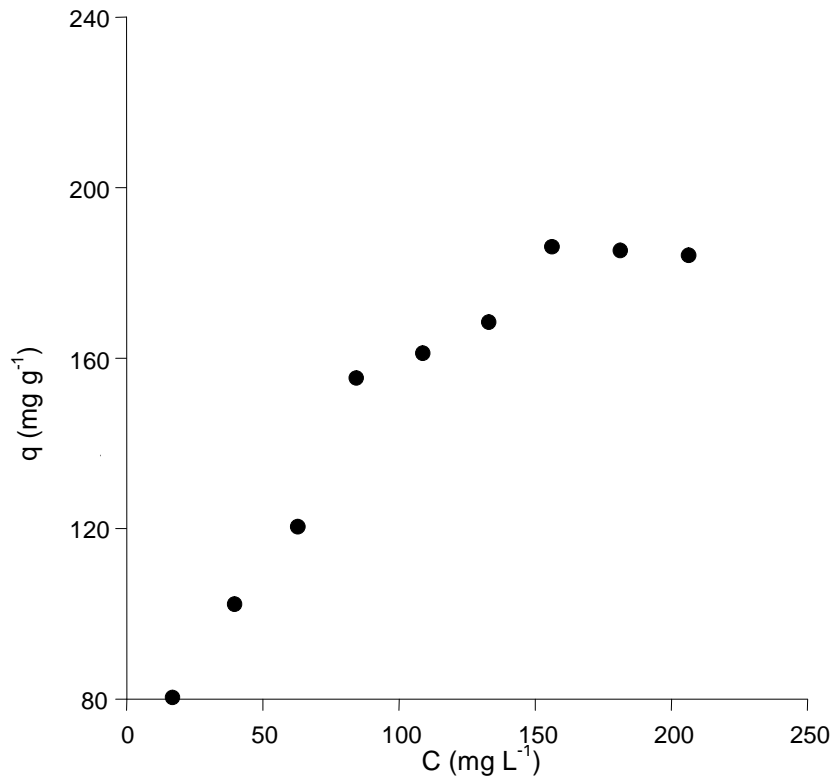
Şekil 4.66 MAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için Freundlich grafiği

Tablo 4.15 Fenolik maddelerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

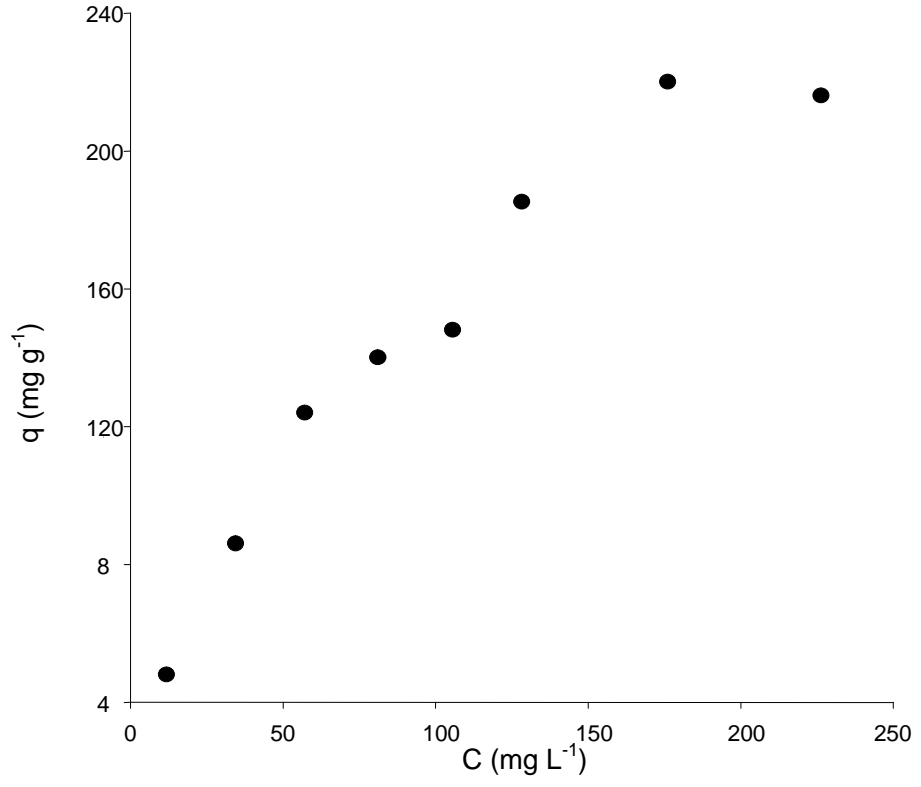
İZOTERM	Toz Aktif Karbon				Magnetik Aktif Karbon.			
	Fenol	Nitrofenol	Klorofenol	Hidrokinon	Fenol	Nitrofenol	Klorofenol	Hidrokinon
Langmuir:								
Q_0 (mg g ⁻¹)	224	296.7	218	744	202.8	217	141	729.8
b (L mg ⁻¹)	0.025	0.2	0.07	0.13	0.108	0.285	0.134	0.229
R^2	0.98	0.985	0.98	0.997	0.989	0.997	0.988	0.99
Freundlich:								
K	28	75.5	63	135	33.8	79.8	49.6	130.9
1/n	0.365	0.346	0.23	0.389	0.23	0.25	0.22	0.5
R^2	0.968	0.938	0.97	0.939	0.98	0.95	0.958	0.86

4.2.4.3 Fenolik Maddelerin Adsorpsiyonu İçin Giles Adsorpsiyon İzotermi

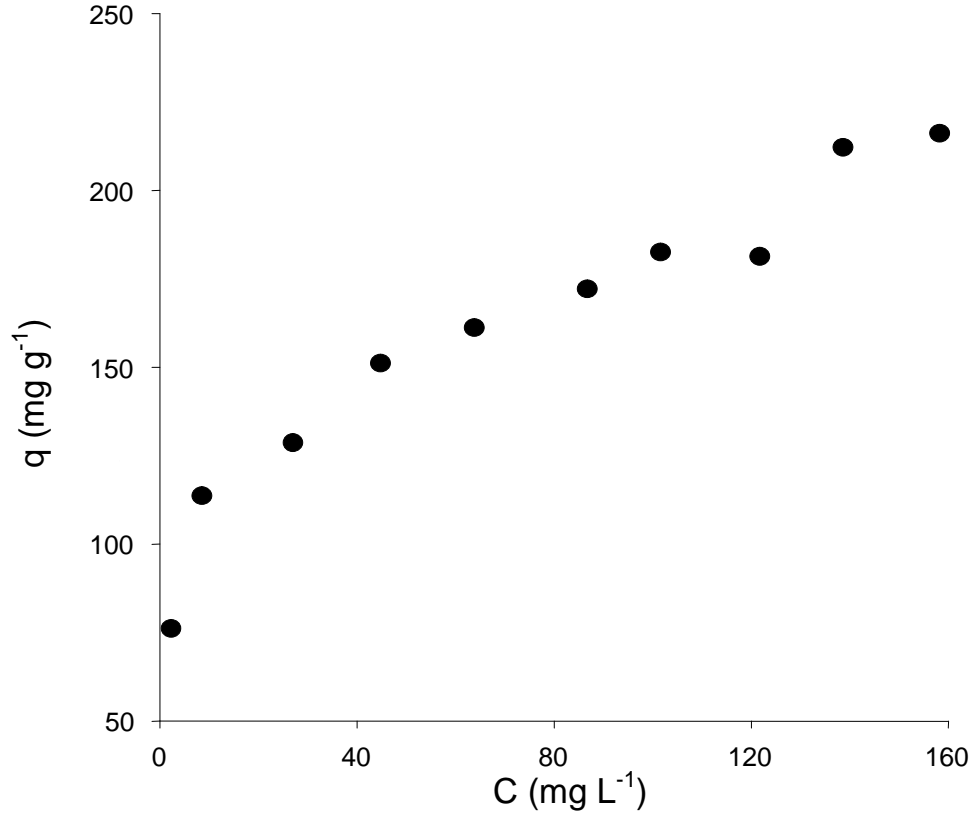
Fenol, klorofenol, nitrofenol ve hidrokinon'un TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Giles adsorpsiyon izotermi şekil 4.67-4.74 arasında verilmiştir.



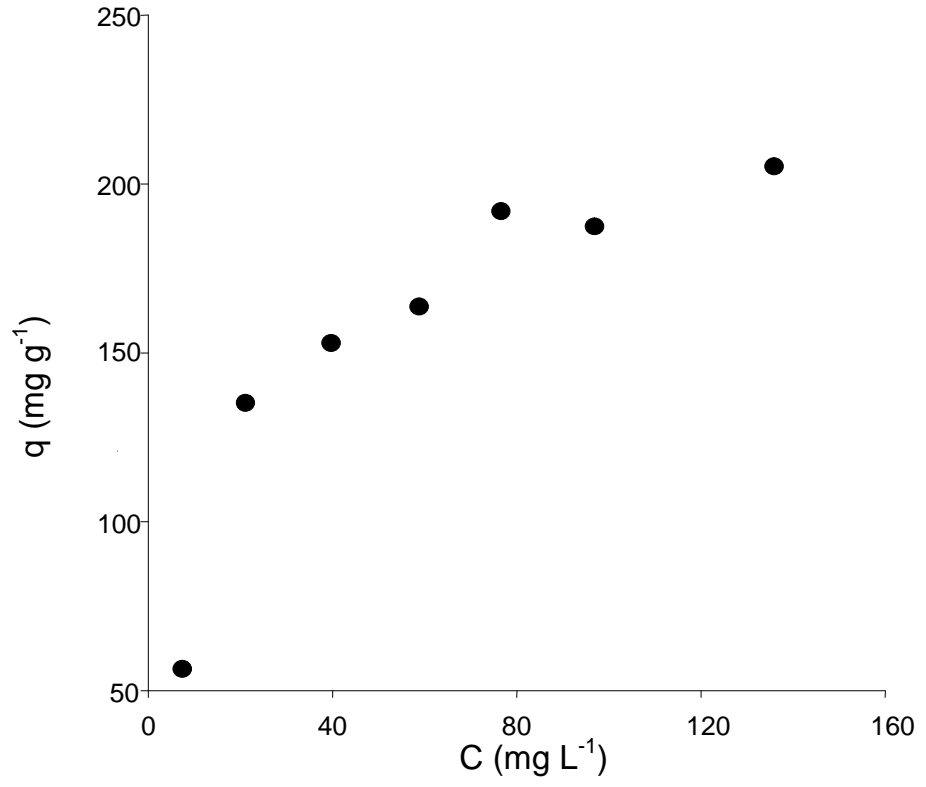
Şekil 4.67 TAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için Giles izotermi



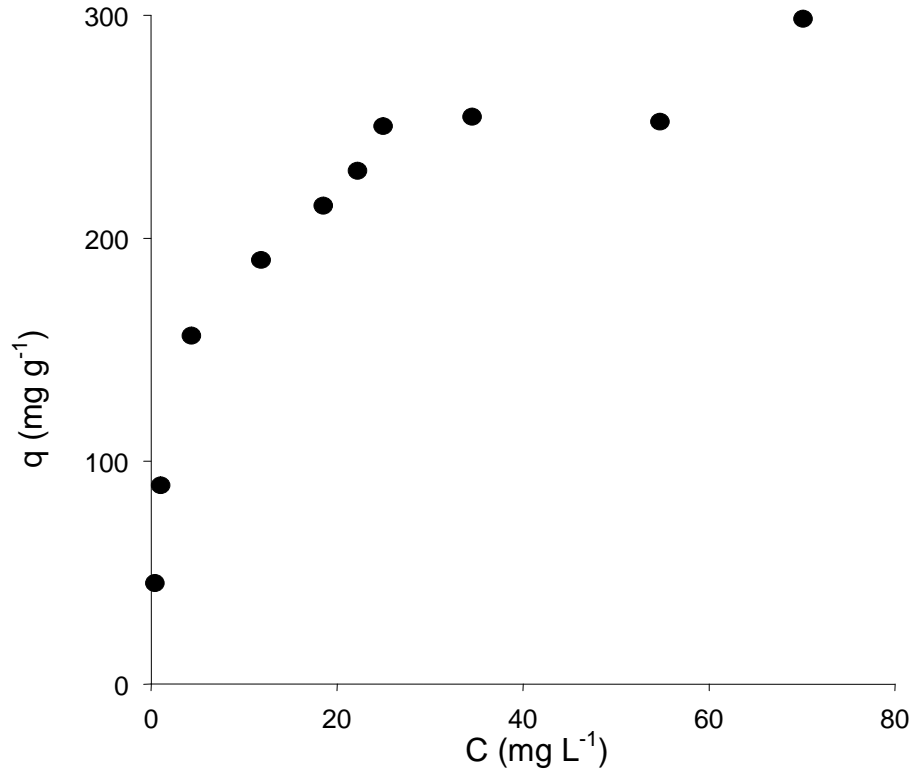
Şekil 4.68 MAK üzerinde fenol adsorpsiyonu için Giles izotermi



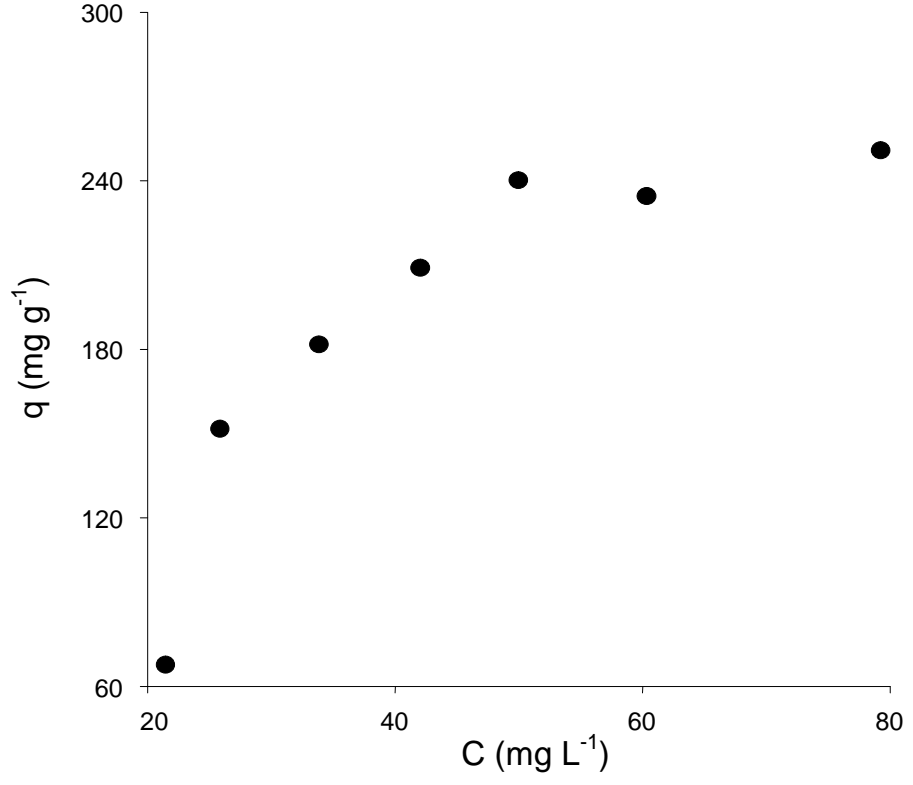
Şekil 4.69 TAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için Giles izotermi



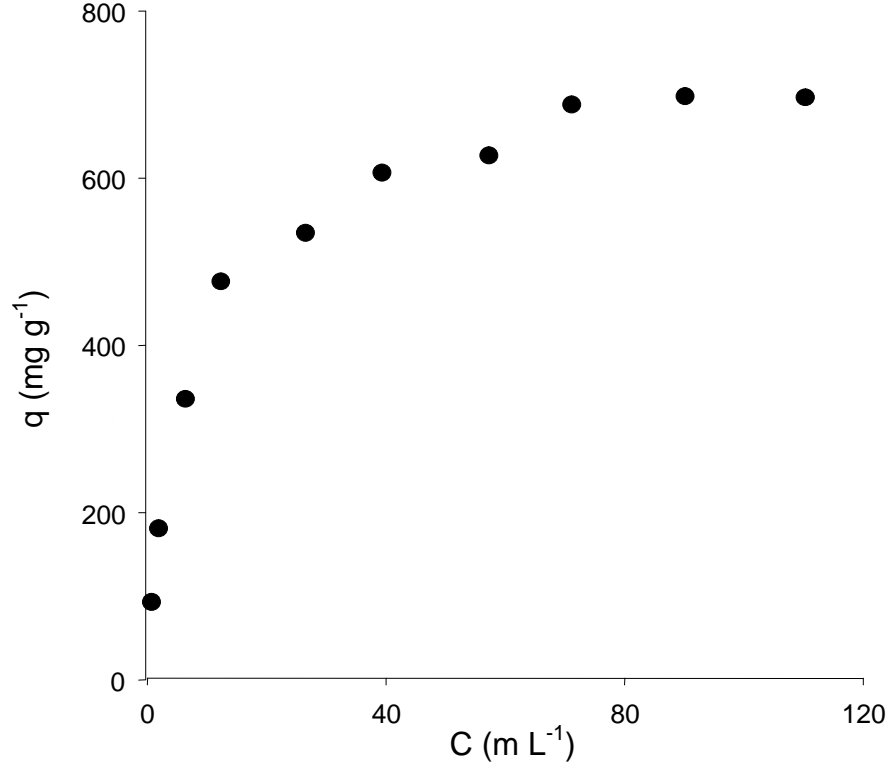
Şekil 4.70 MAK üzerinde klorofenol adsorpsiyonu için Giles izotermi



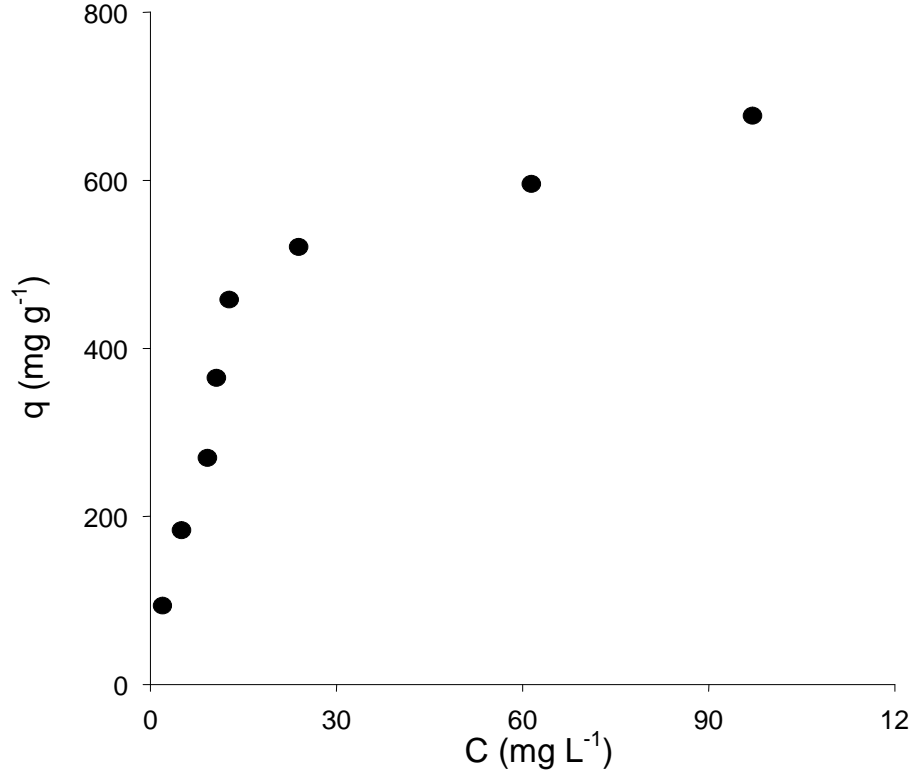
Şekil 4.71 TAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için Giles izotermi



Şekil 4.72 MAK üzerinde nitrofenol adsorpsiyonu için Giles izotermi



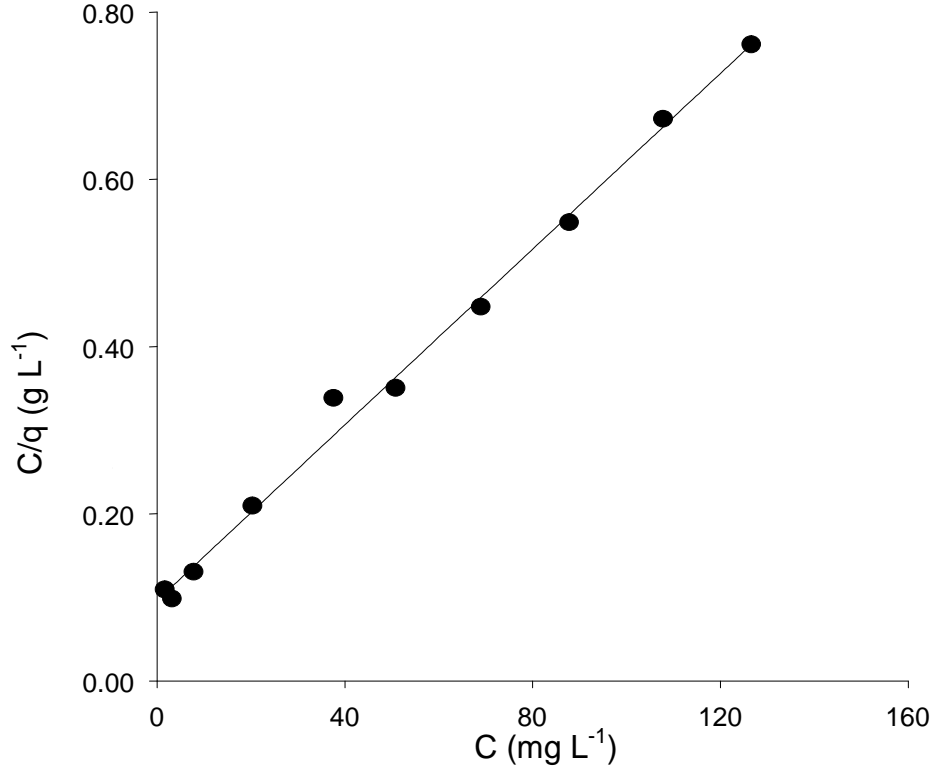
Şekil 4.73 TAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için Giles izotermi



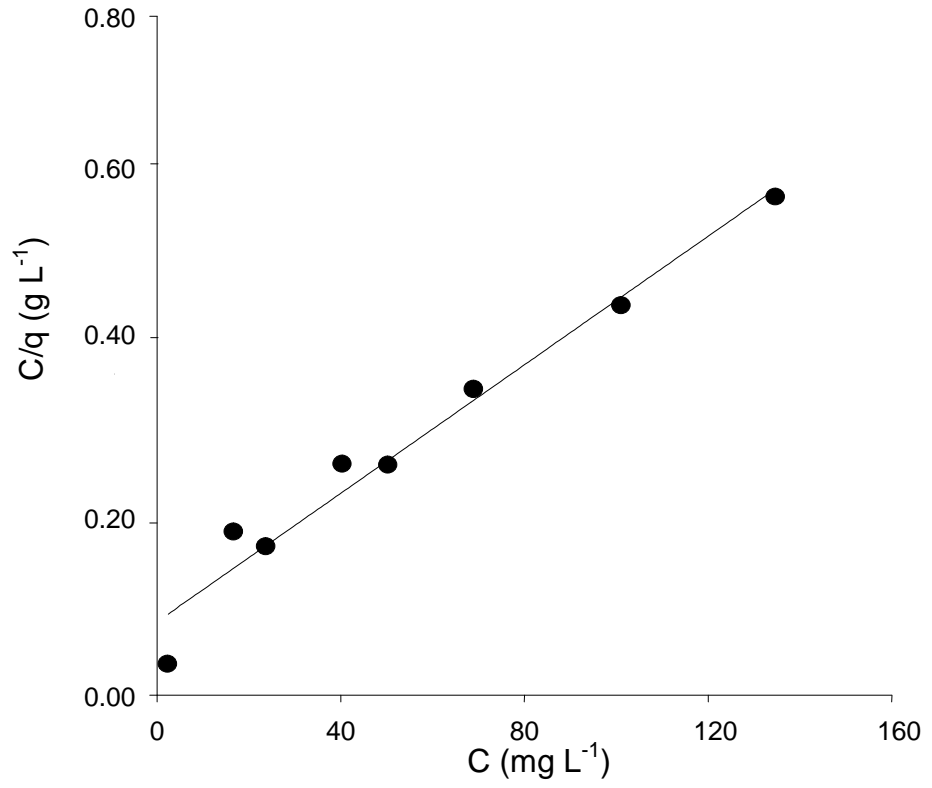
Şekil 4.74 MAK üzerinde hidrokinon adsorpsiyonu için Giles izotermi

4.2.4.4 Pesticitlerin Adsorpsiyonu İçin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

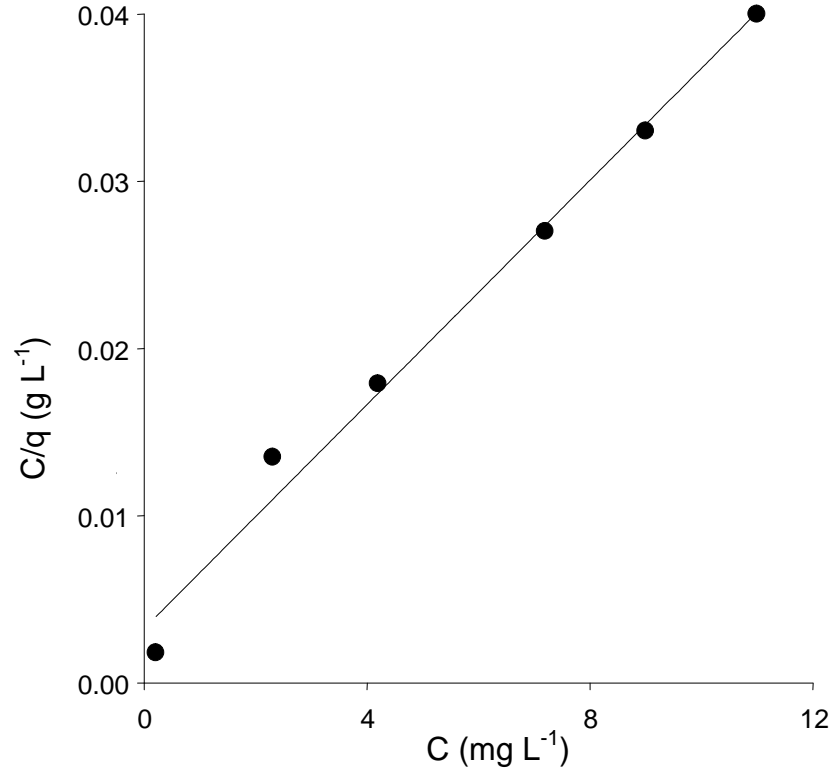
2,4-D, linuron ve parakuat'ın TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi şekil 4.75-4.79 arasında verilmiştir. Langmuir sabitleri tablo 4.16'da verilmiştir.



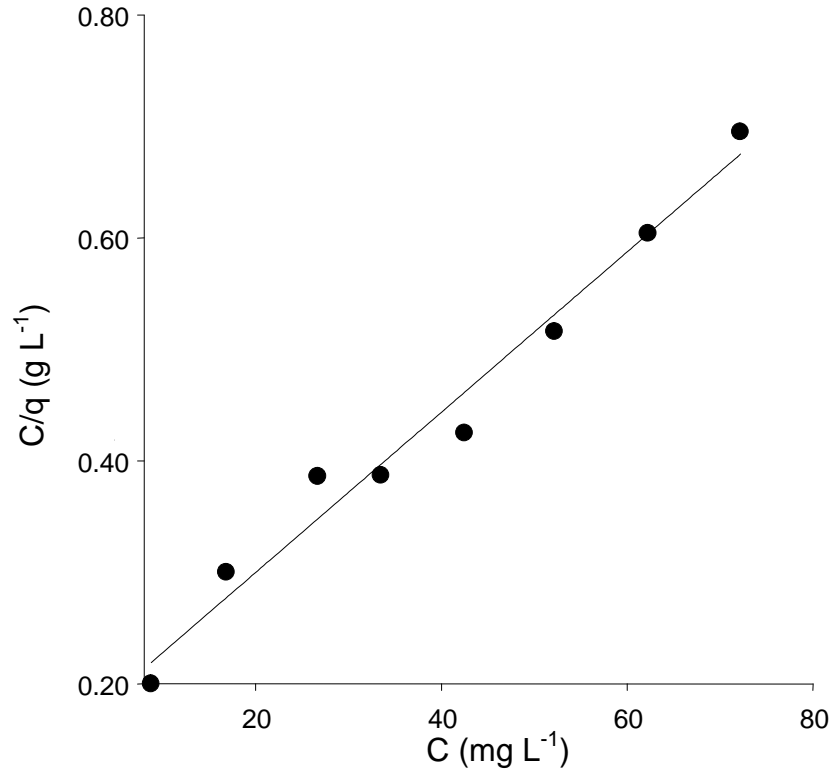
Şekil 4.75 TAK üzerinde 2,4-D adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



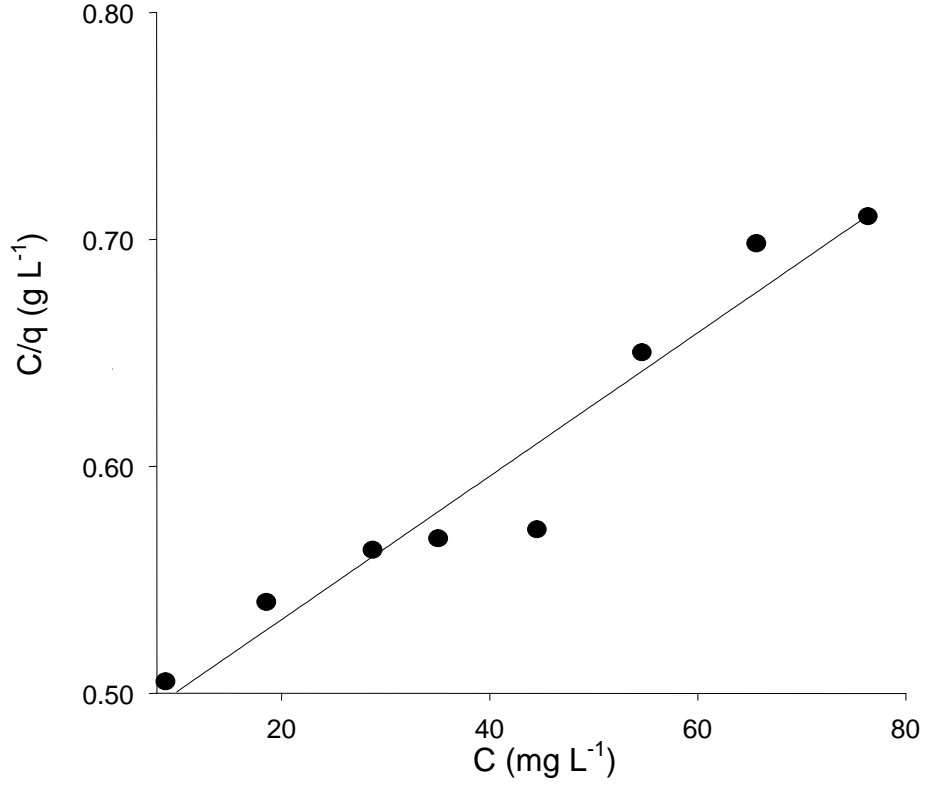
Şekil 4.76 MAK üzerinde 2,4-D adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



Şekil 4.77 TAK üzerinde linuron adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



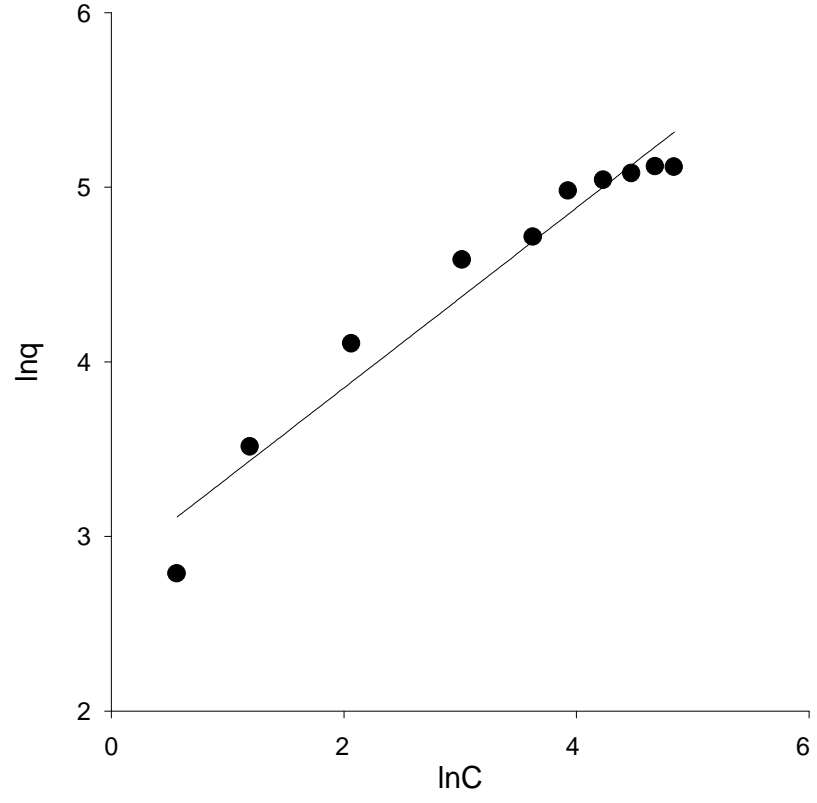
Şekil 4.78 TAK üzerinde paraquat adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



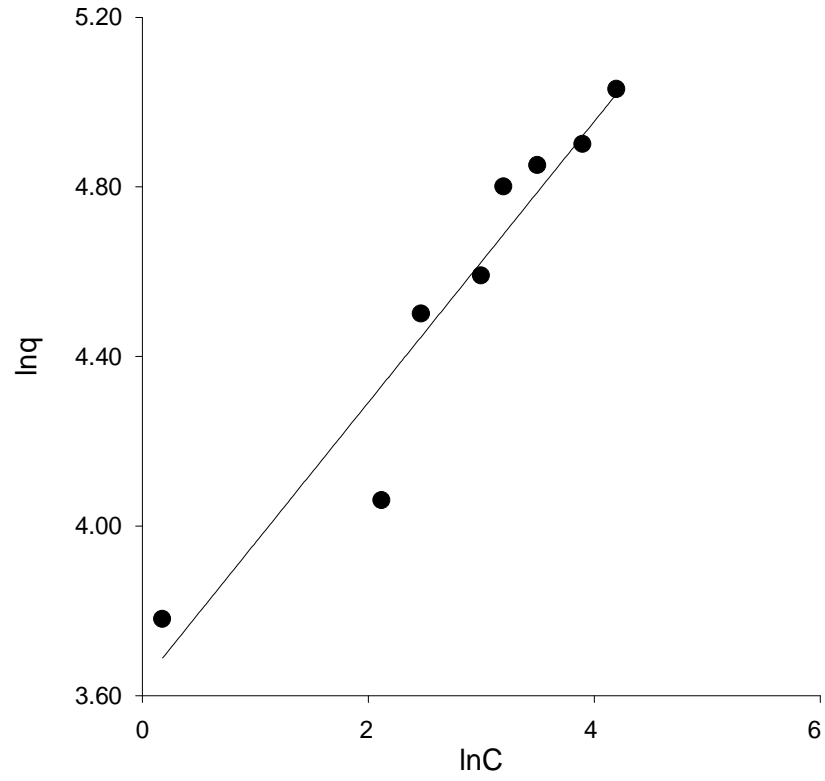
Şekil 4.79 MAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için Langmuir grafiği

4.2.4.5 Pestisitlerin Adsorpsiyonu için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

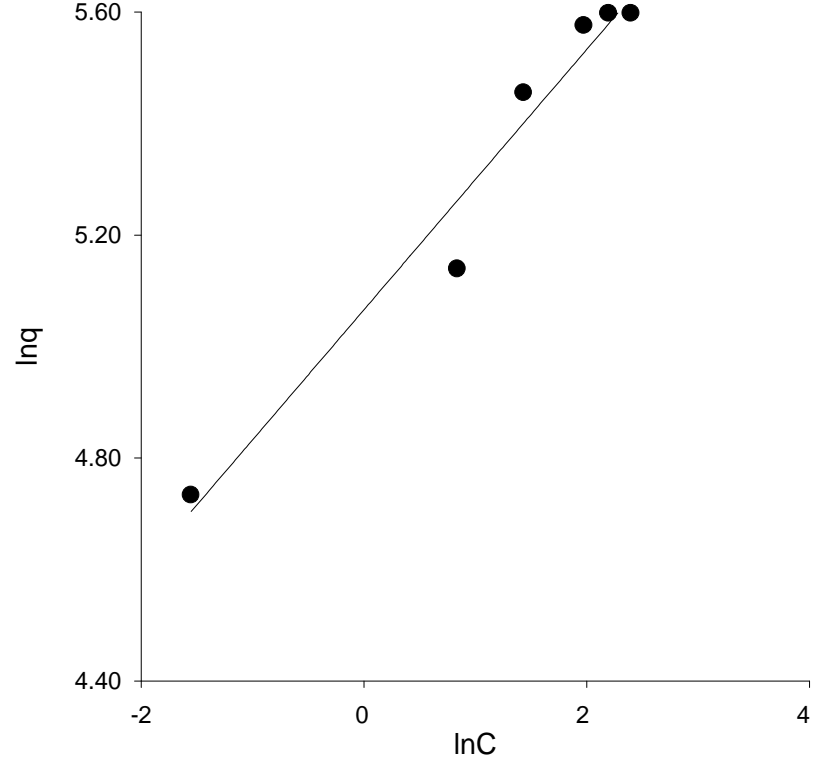
2,4-D, linuron ve parakuat'ın TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi şekil 4.80-4.84 arasında verilmiştir. Freundlich sabitleri tablo 4.16'da verilmiştir.



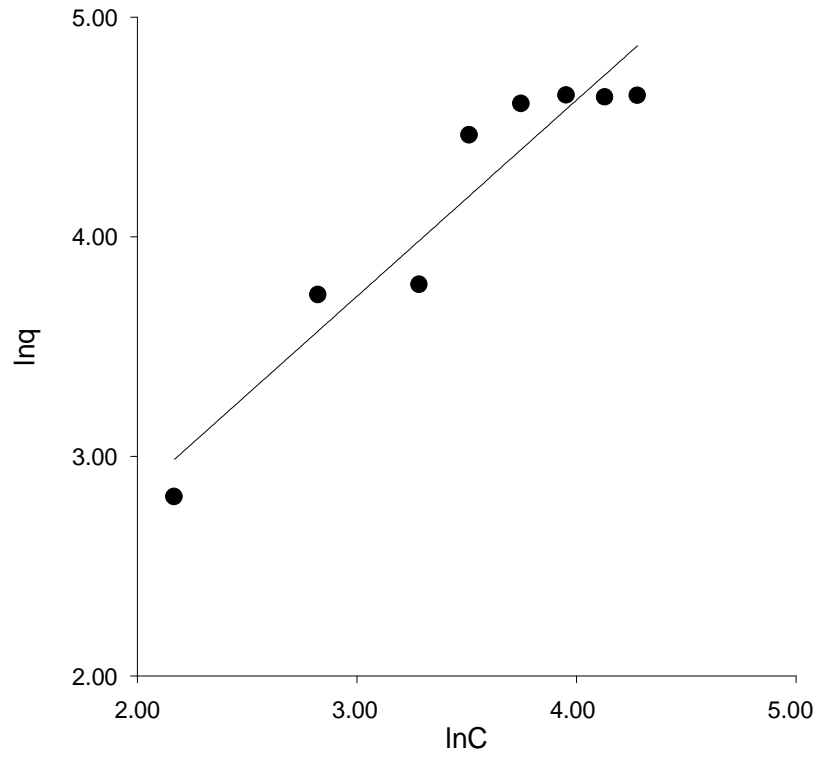
Şekil 4.80 TAK üzerinde 2,4-D adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



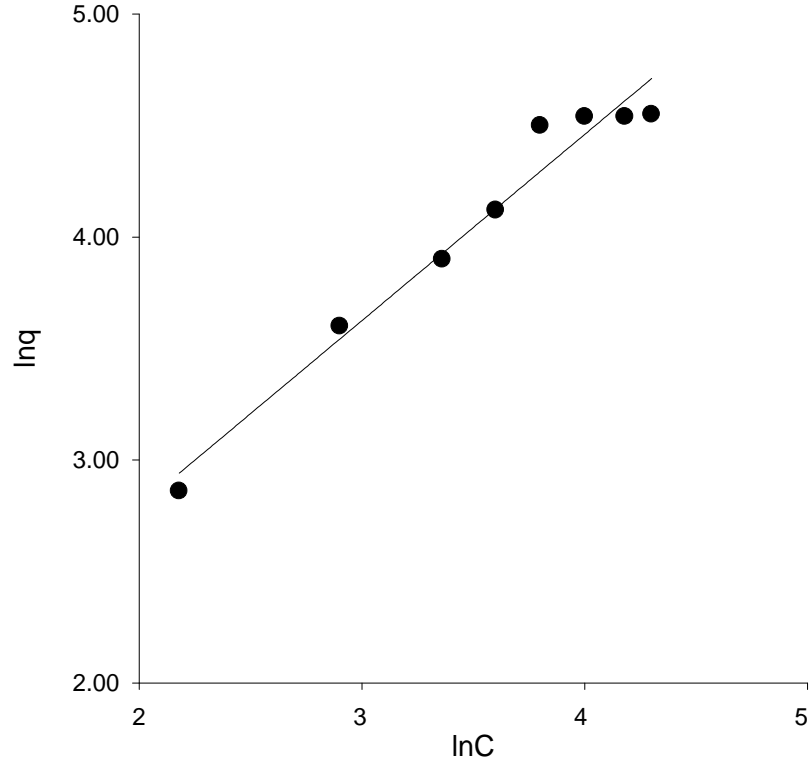
Şekil 4.81 MAK üzerinde 2,4-D adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



Şekil 4.82 TAK üzerinde linuron adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



Şekil 4.83 TAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



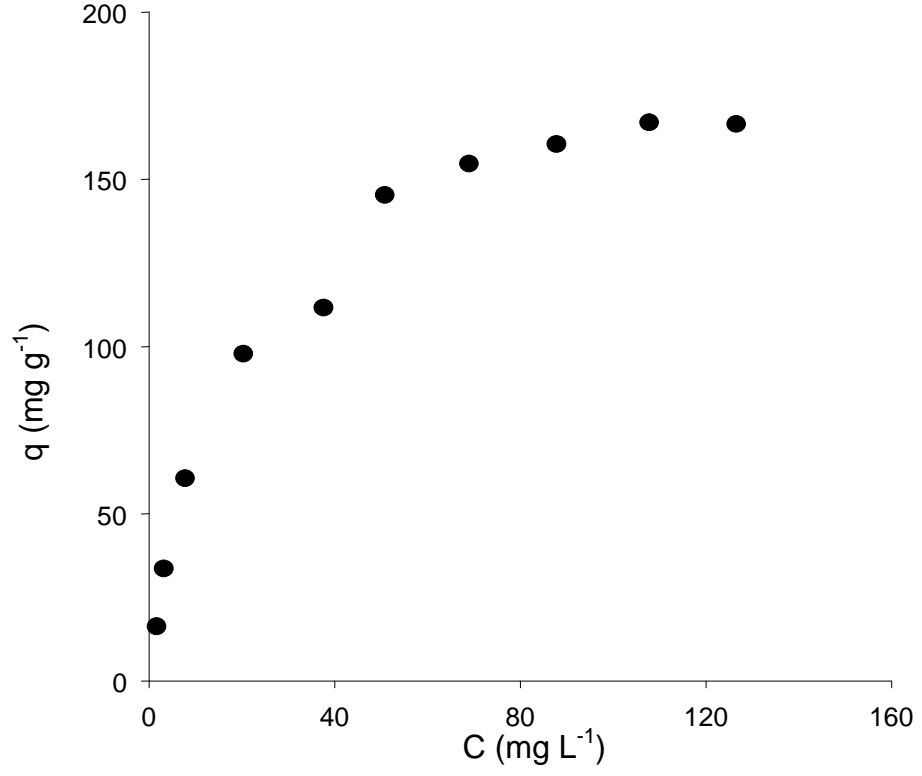
Şekil 4.84 MAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için Freundlich grafiği

Tablo 4.16 Pestisidlerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

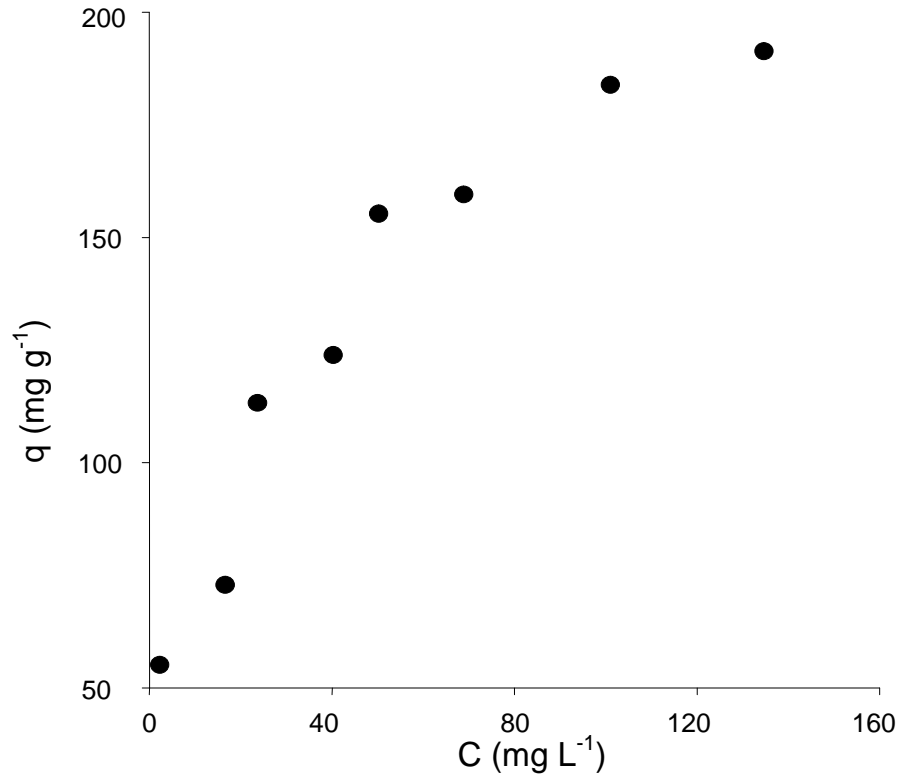
İZOTERM	Toz Aktif Karbon.			Magnetik Aktif Karbon		
	2,4-D	parakuat	Linuron	2,4-D	parakuat	Linuron
Langmuir:						
Q_0 (mg g ⁻¹)	190.4	139.14	298	176.13	116.7
b (L mg ⁻¹)	0.05	0.046	1.03	0.08	0.0067
R^2	0.99	0.976	0.988	0.97	0.94
Freundlich:						
K	16.8	2.85	158.5	37.69	3.07
1/n	0.516	0.89	0.23	0.33	0.83
R^2	0.95	0.909	0.96	0.92	0.96

4.2.4.6 Pestisitlerin Adsorpsiyonu için Giles Adsorpsiyon İzotermi

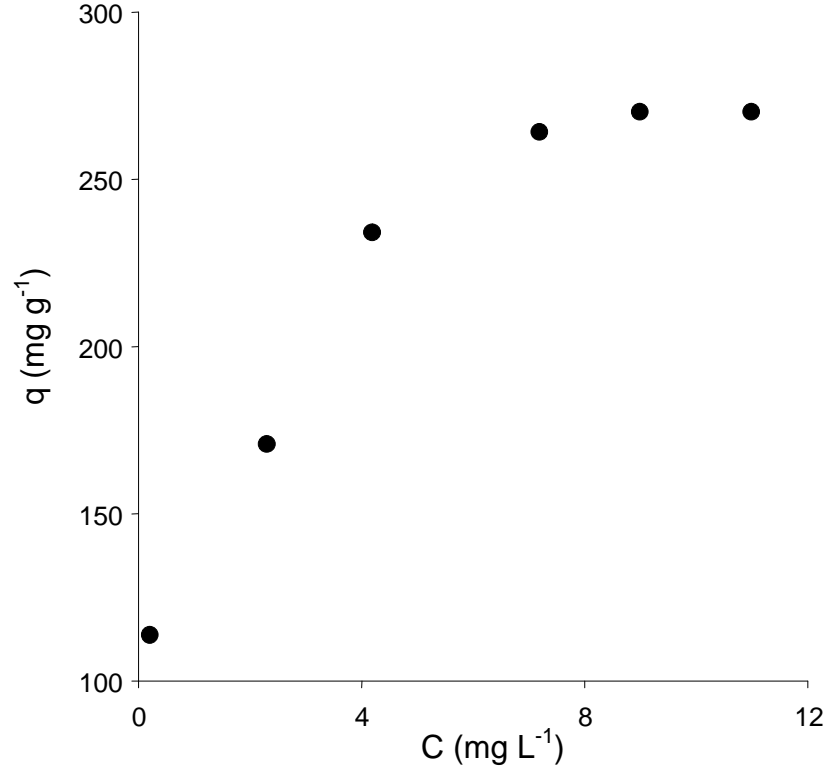
2,4-D, linuron ve parakuat'ın TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Giles adsorpsiyon izotermi şekil 4.85-4.89 arasında verilmiştir.



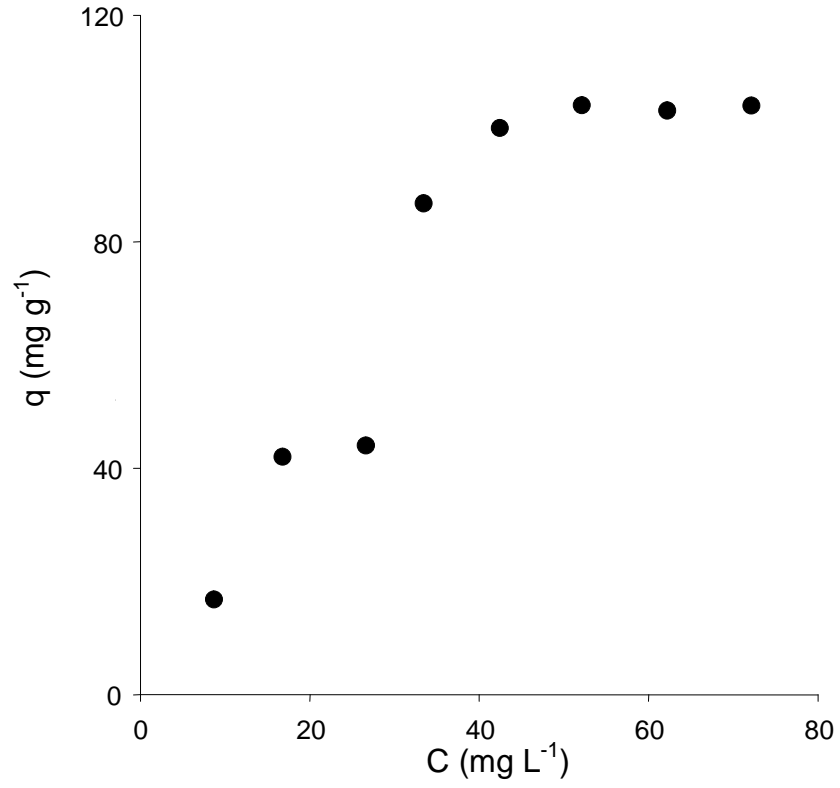
Şekil 4.85 TAK üzerinde 2,4-D adsorpsiyonu için Giles grafiği



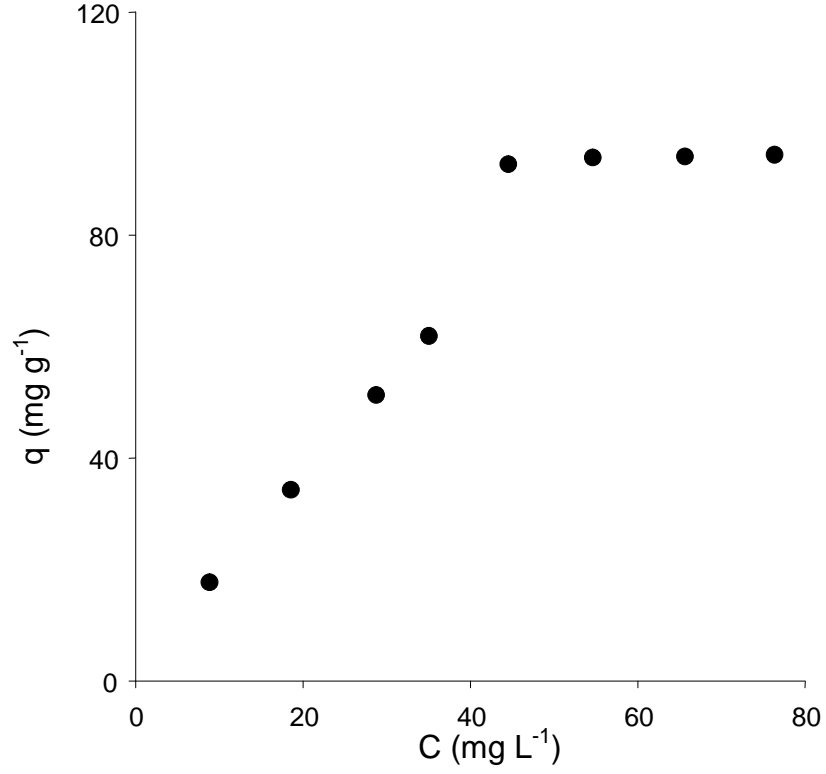
Şekil 4.86 MAK üzerinde 2,4-D adsorpsiyonu için Giles izotermi



Şekil 4.87 TAK üzerinde linuron adsorpsiyonu için Giles izotermi



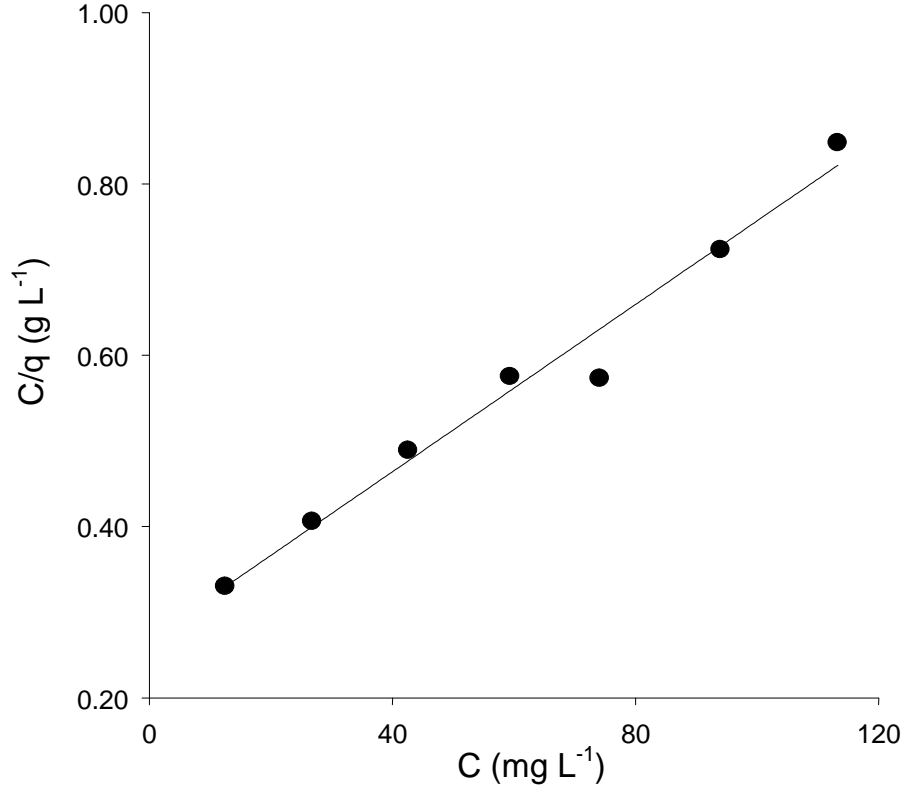
Şekil 4.88 TAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için Giles izotermi



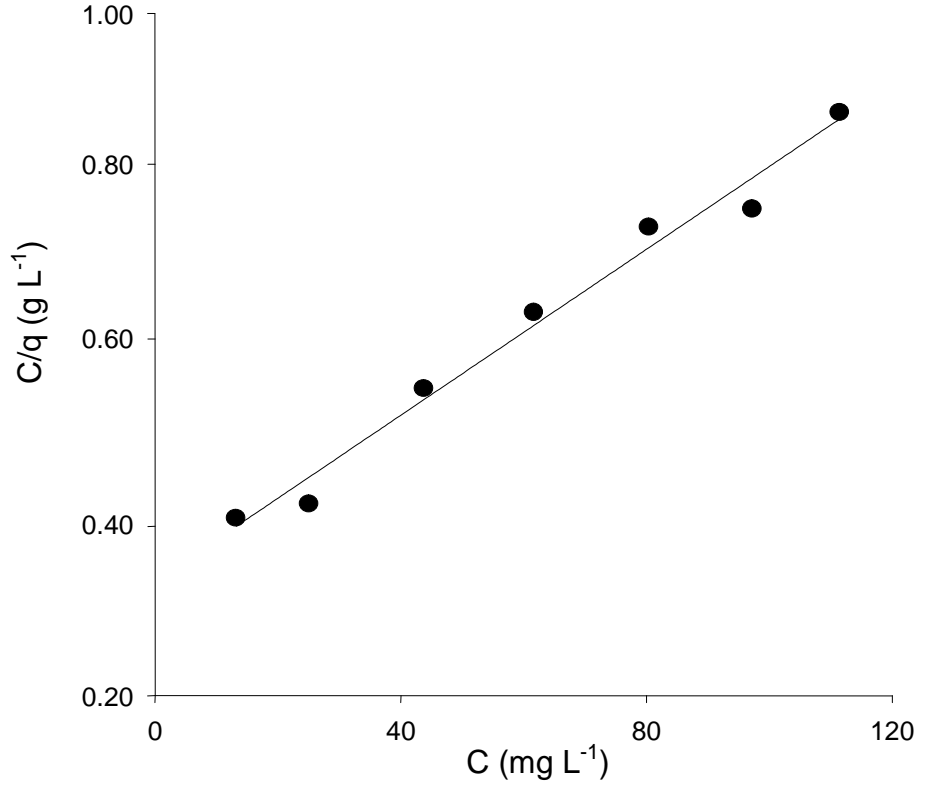
Şekil 4.89 MAK üzerinde parakuat adsorpsiyonu için Giles izotermi

4.2.4.7 Yüzey Aktiflerin Adsorpsiyonu için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

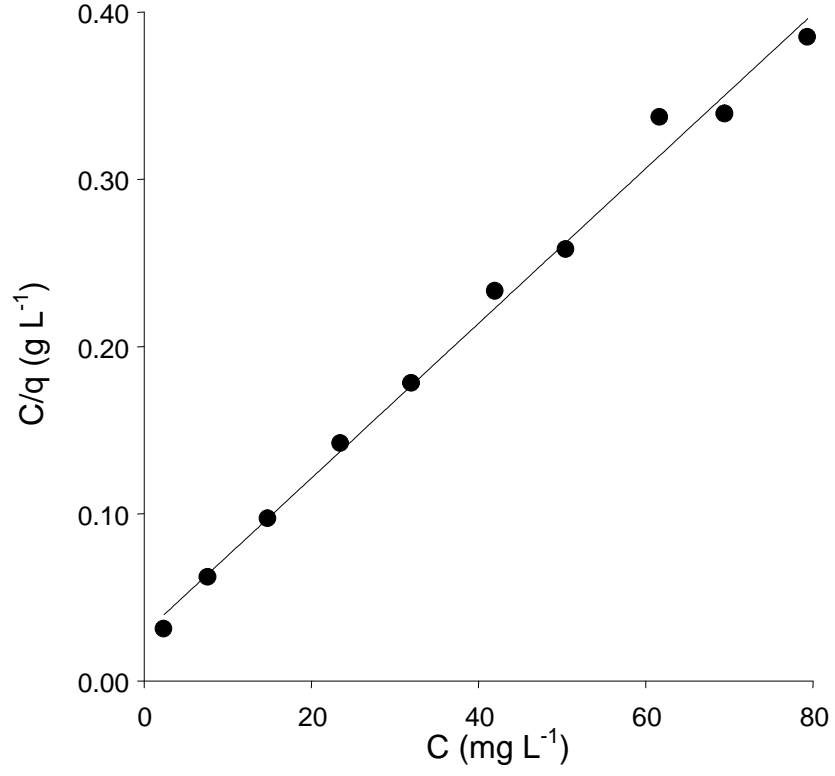
Triton X-100, Sodyum Dodesilbenzenesülfonat ve N-dodesilpiridinyum klorür'ün TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi şekil 4.90-4.95 arasında verilmiştir. Langmuir sabitleri tablo 4.17'de verilmiştir.



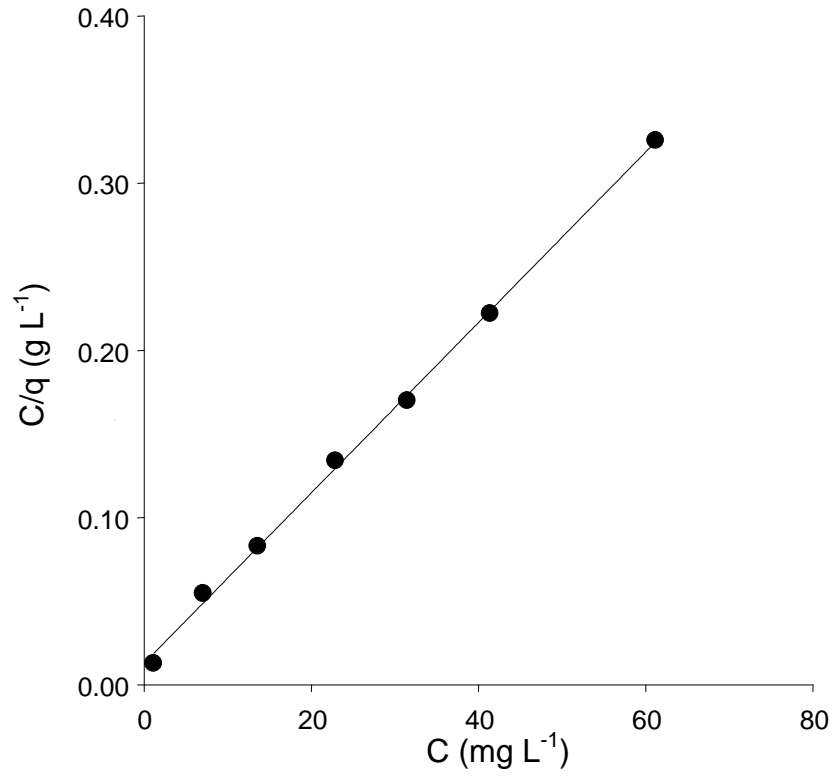
Şekil 4.90 TAK üzerinde triton-X adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



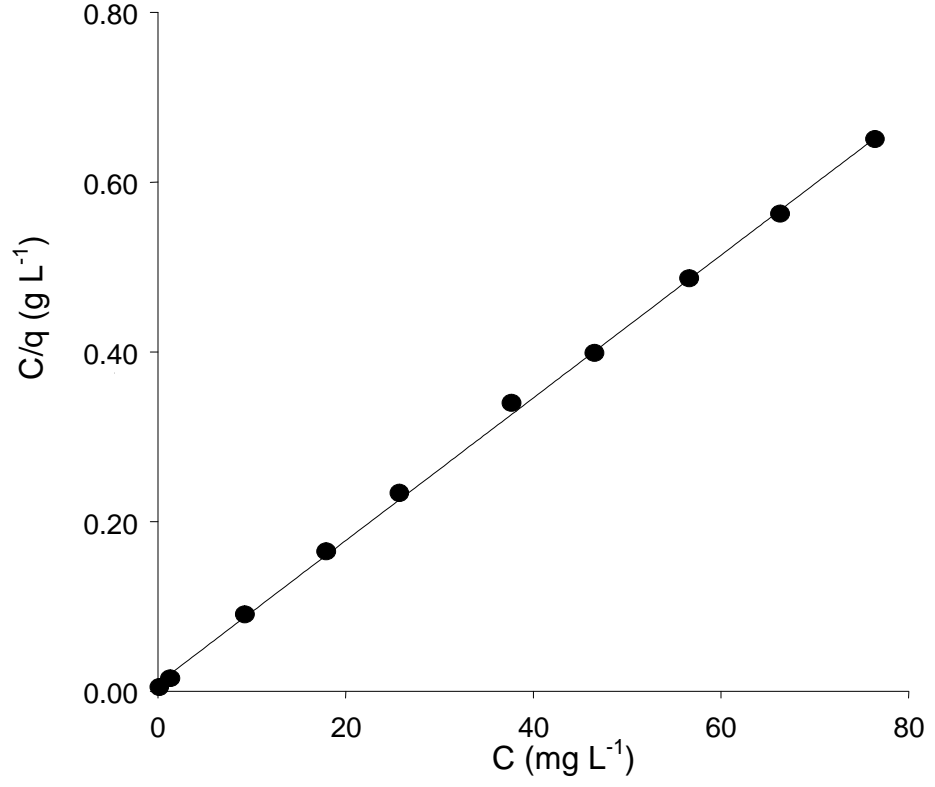
Şekil 4.91 MAK üzerinde triton-X adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



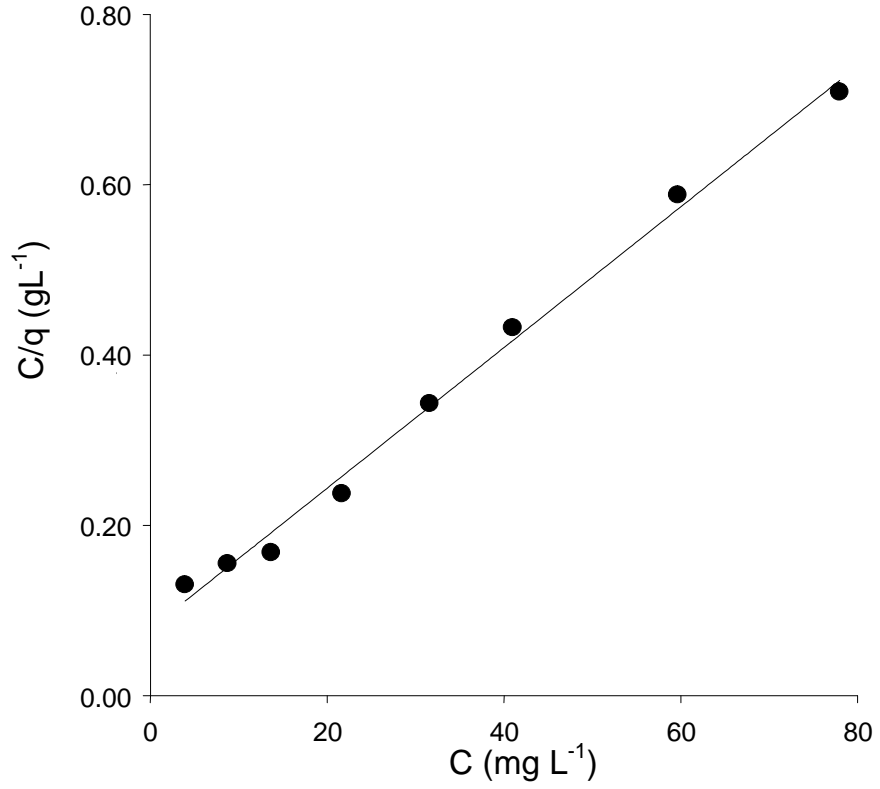
Şekil 4.92 TAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



Şekil 4.93 MAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



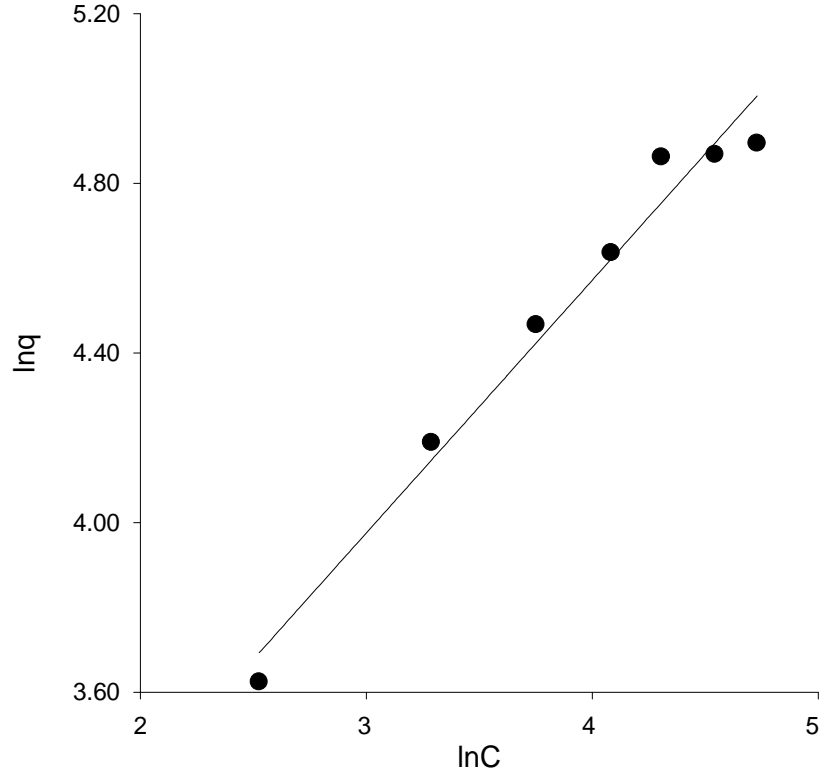
Şekil 4.94 TAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



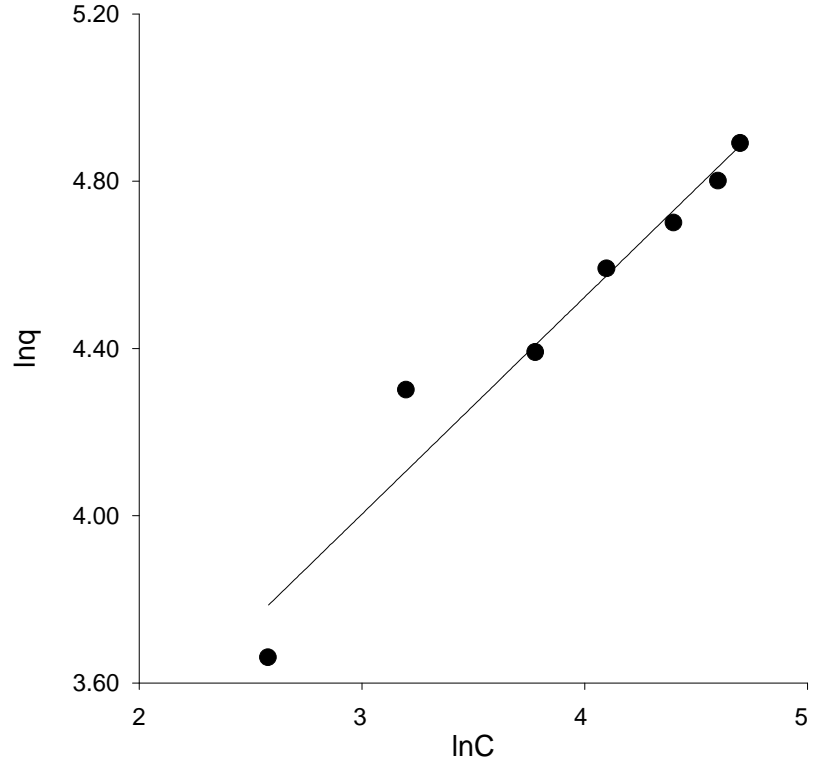
Şekil 4.95 MAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için Langmuir grafiği

4.2.4.8 Yüzey Aktiflerin Adsorpsiyonu İçin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

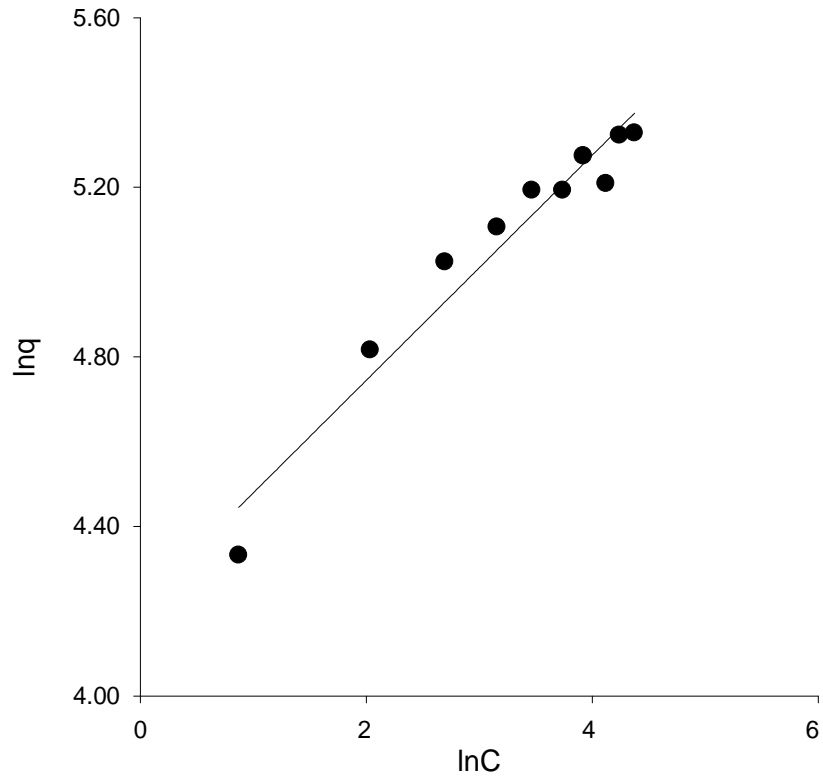
Triton X-100, Sodyum Dodesilbenzenesülfonat ve N-dodesilpiridinyum klorür'ün TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi şekil 4.96-4.101 arasında verilmiştir. Freundlich sabitleri tablo 4.17'de verilmiştir.



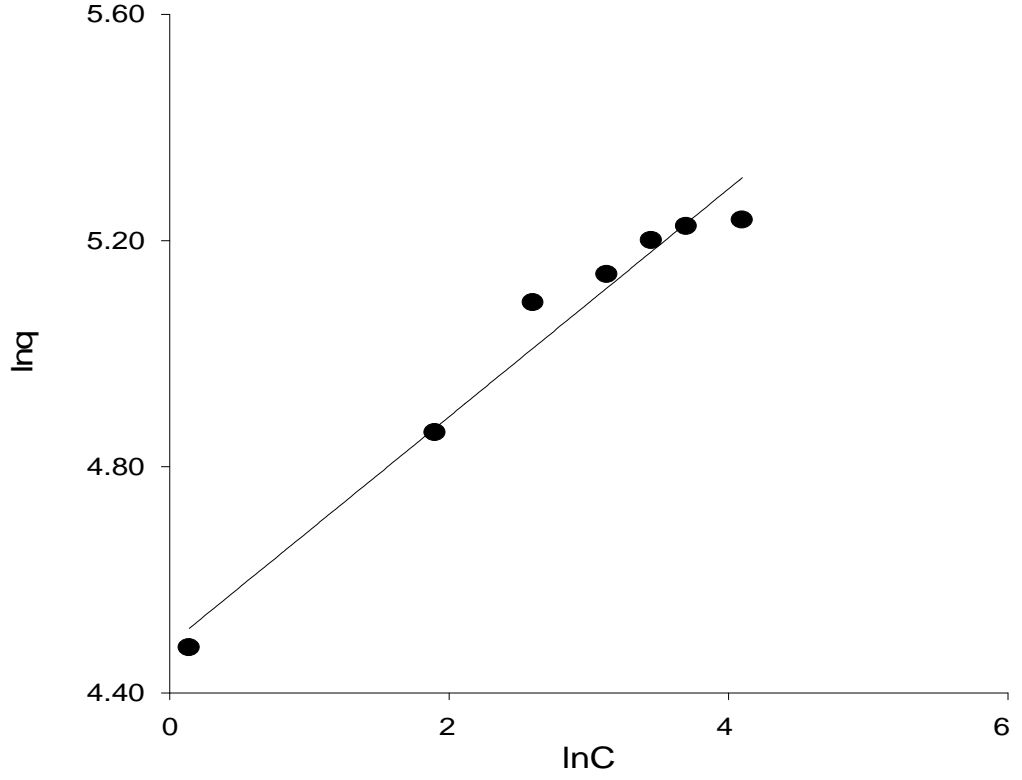
Şekil 4.96 TAK üzerinde triton-X adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



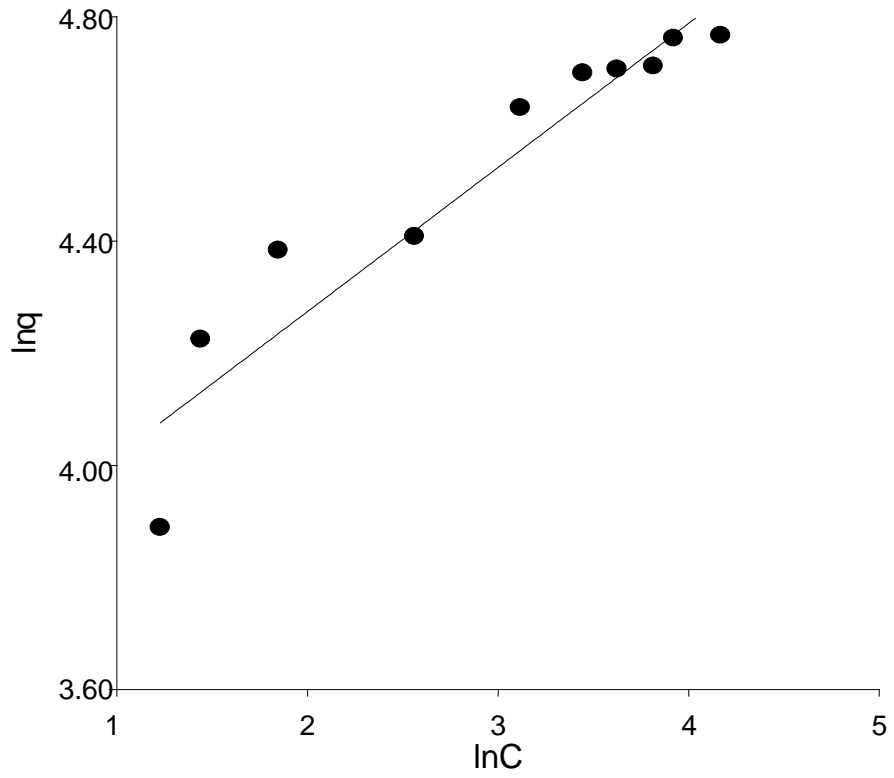
Şekil 4.97 MAK üzerinde triton-X adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



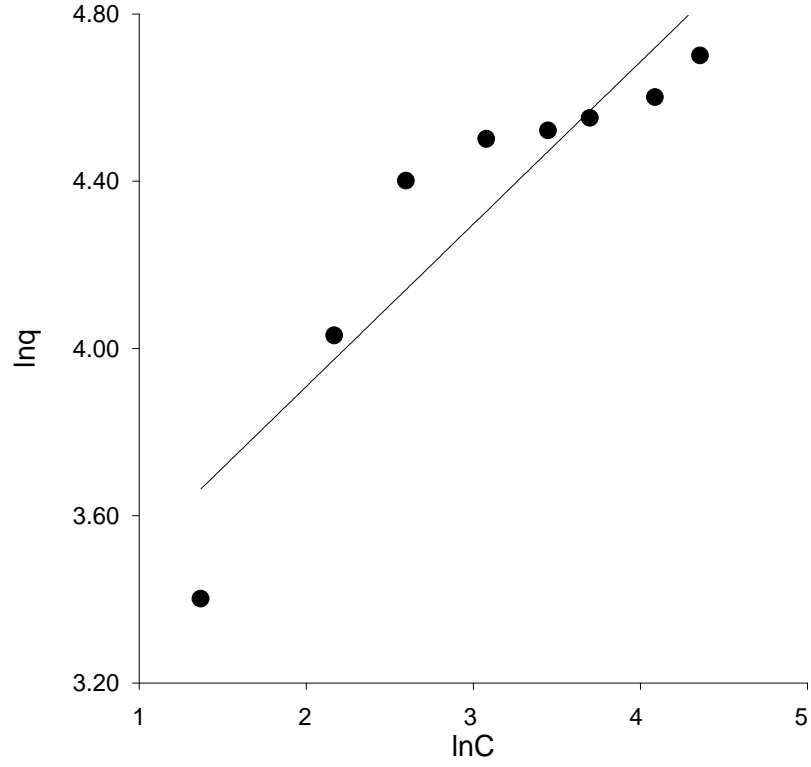
Şekil 4.98 TAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



Şekil 4.99 MAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



Şekil 4.100 TAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



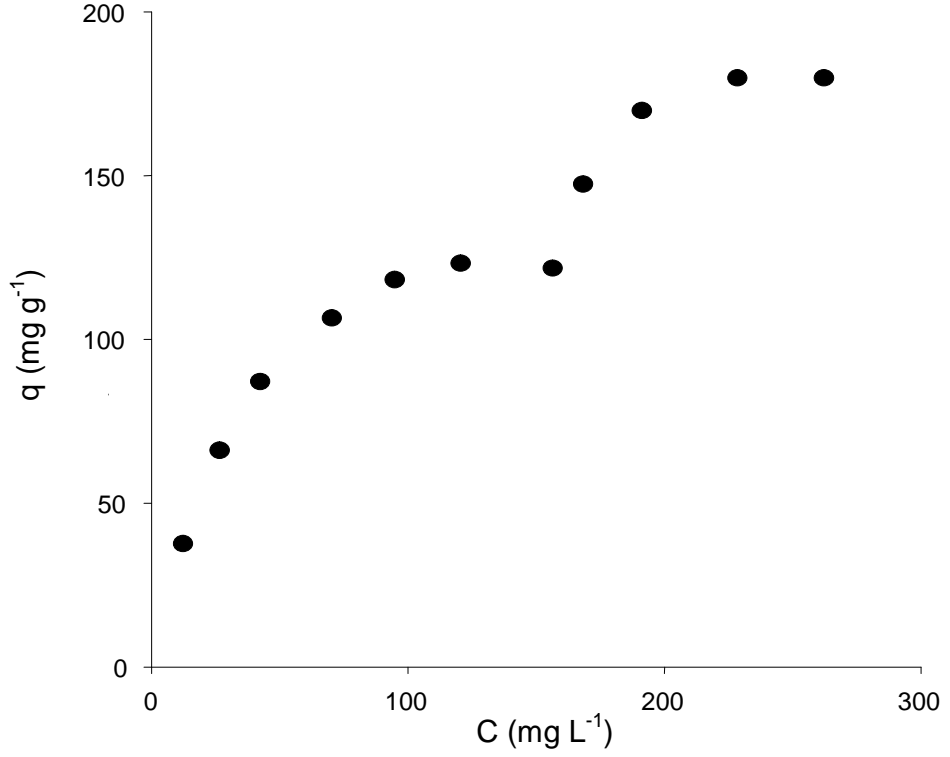
Şekil 4.101 MAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için Freundlich grafiği

Tablo 4.17 Yüzey aktif maddelerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonunun izoterm parametreleri.

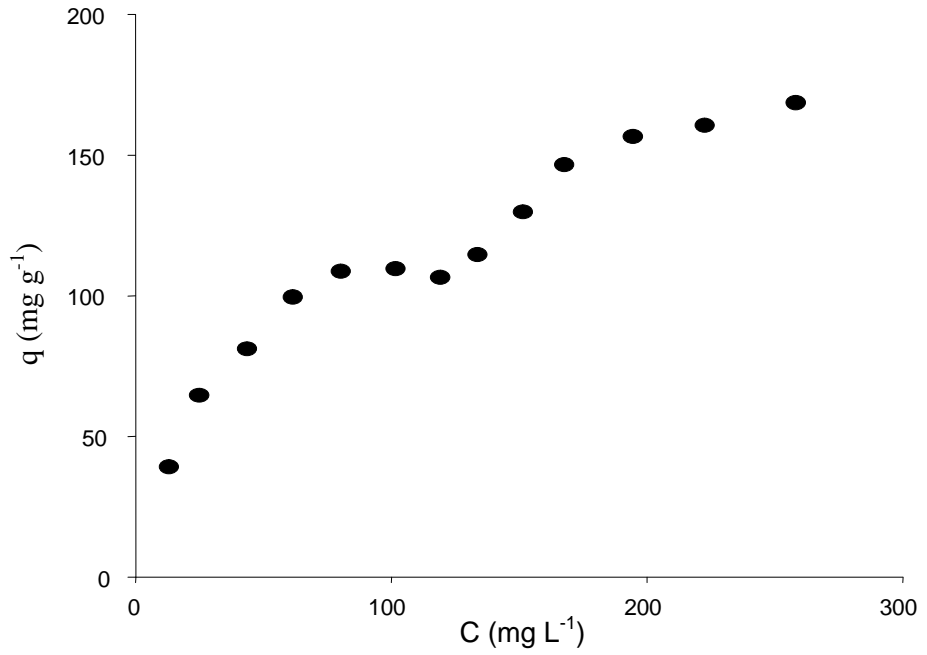
İZOTERM	Toz Aktif Karbon.			Magnetik Aktif Karbon		
	Triton X-100	SDBS	N-dodesilpiridinyum klorür	Triton X-100	SDBS	N-dodesilpiridinyum klorür
Langmuir:						
Q_0 (mg g ⁻¹)	204.9	215.9	238.89	137.15	196.3	121.16
b (L mg ⁻¹)	0.018	0.16	0.89	0.036	0.39	0.105
R^2	0.976	0.99	0.999	0.98	0.998	0.99
Freundlich:						
K	8.9	67.6	71.8	11.5	88.78	22.9
1/n	0.596	0.265	0.128	0.519	0.2	0.388
R^2	0.97	0.946	0.845	0.947	0.968	0.84

4.2.4.9 Yüzey Aktiflerin Adsorpsiyonu İçin Giles Adsorpsiyon İzotermleri

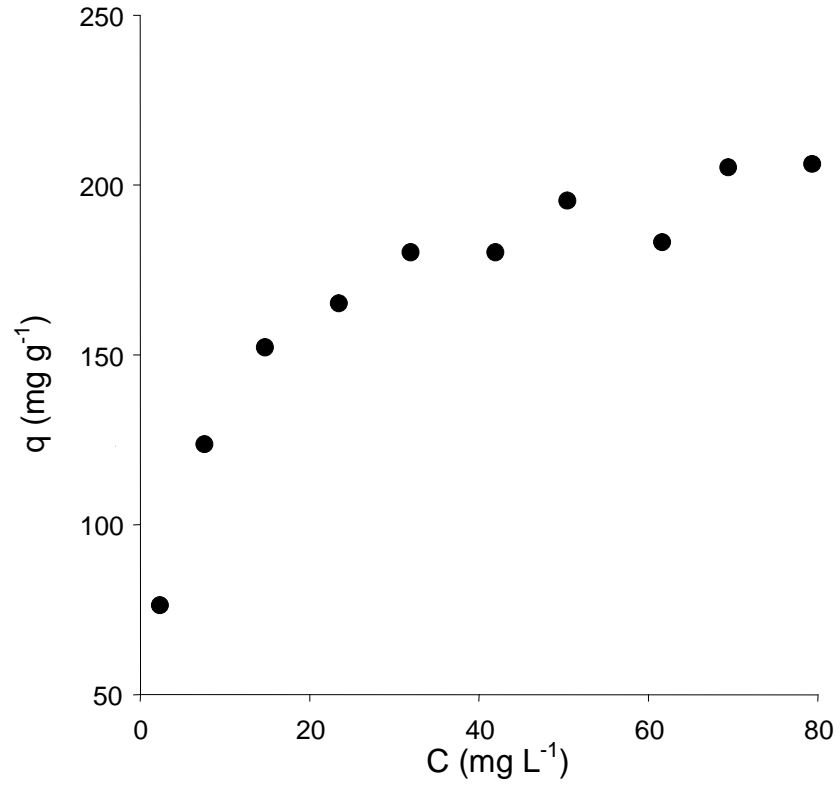
Triton X-100, Sodyum Dodesilbenzenesülfonat ve N-dodesilpiridinyum klorür'ün TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Giles adsorpsiyon izotermleri şekil 4.102-4.107 arasında verilmiştir.



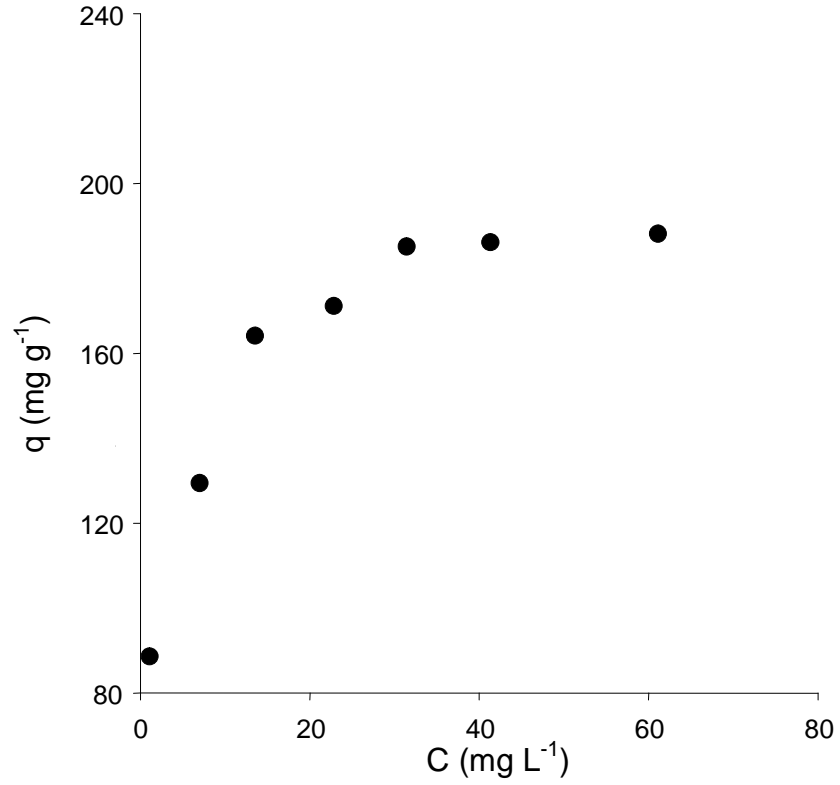
Şekil 4.102 TAK üzerinde Triton X-100 adsorpsiyonu için Giles izotermi



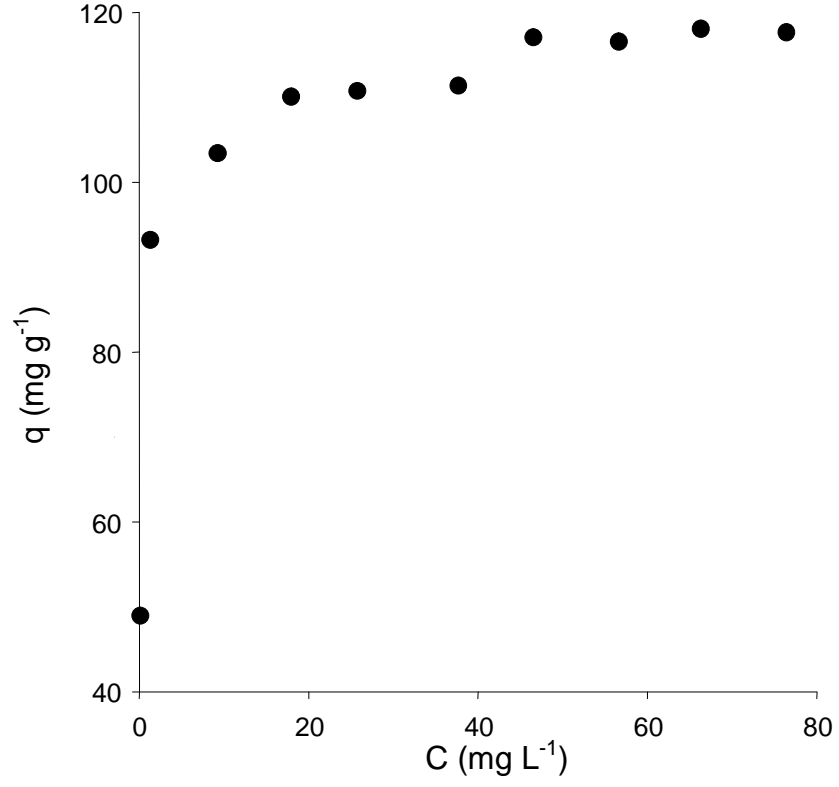
Şekil 4.103 MAK üzerinde Triton X-100 adsorpsiyonu için Giles izotermi



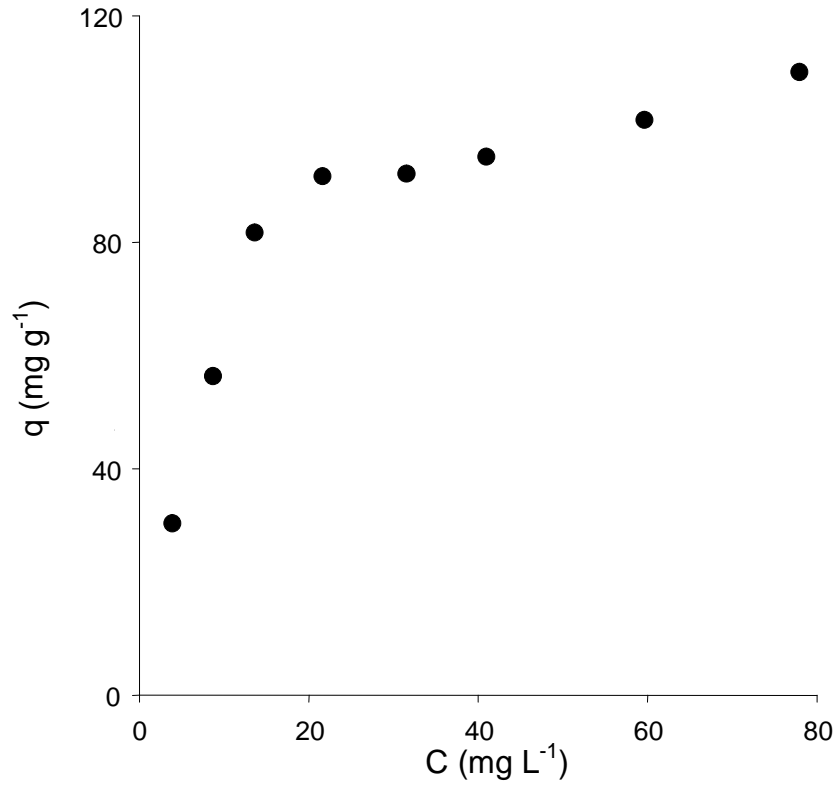
Şekil 4.104 TAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için Giles izotermi



Şekil 4.105 MAK üzerinde SDBS adsorpsiyonu için Giles izotermi



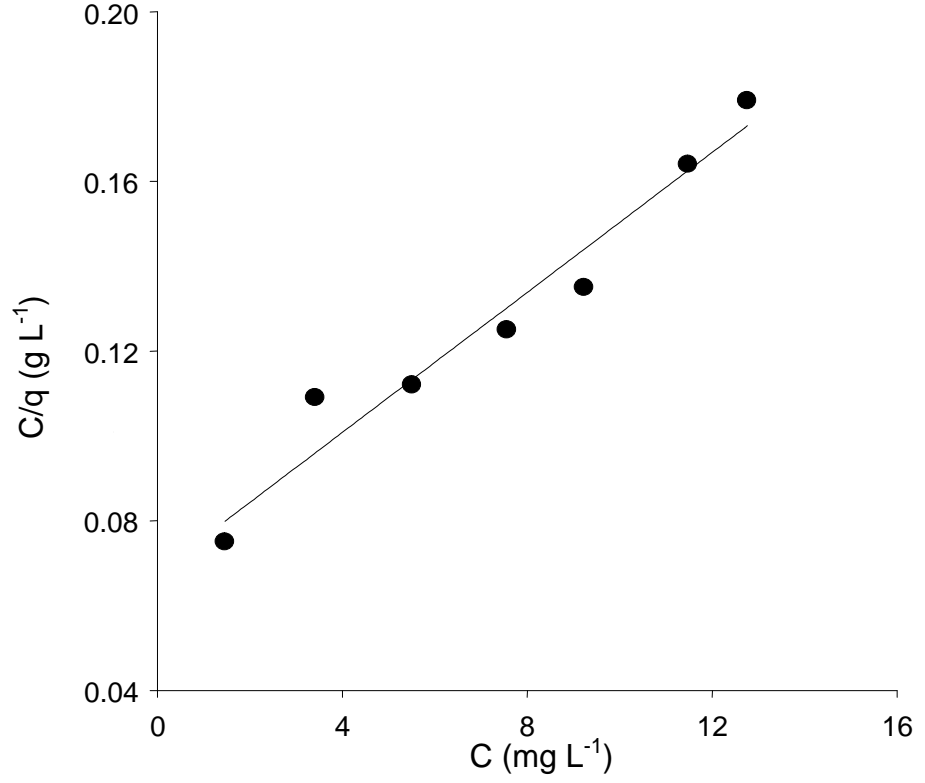
Şekil 4.106 TAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için Giles izotermi



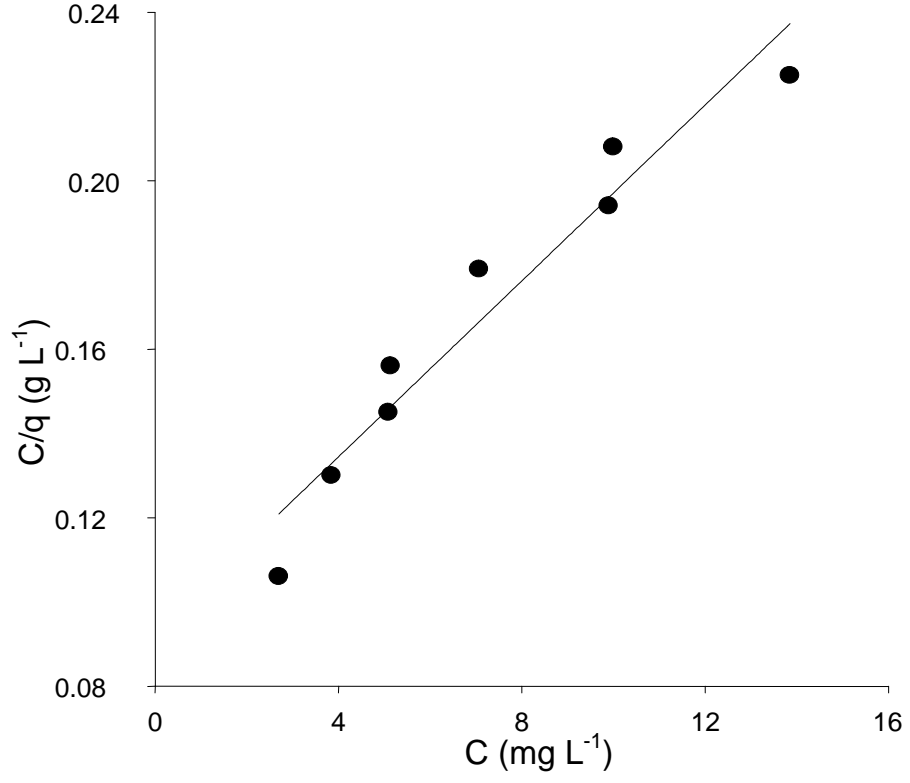
Şekil 4.107 MAK üzerinde N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için Giles izotermi

4.2.4.10 Humik Asitin Adsorpsiyonu İçin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Humik asitin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi şekil 4.108 ve 4.109’da verilmiştir. Langmuir sabitleri tablo 4.18’de verilmiştir.



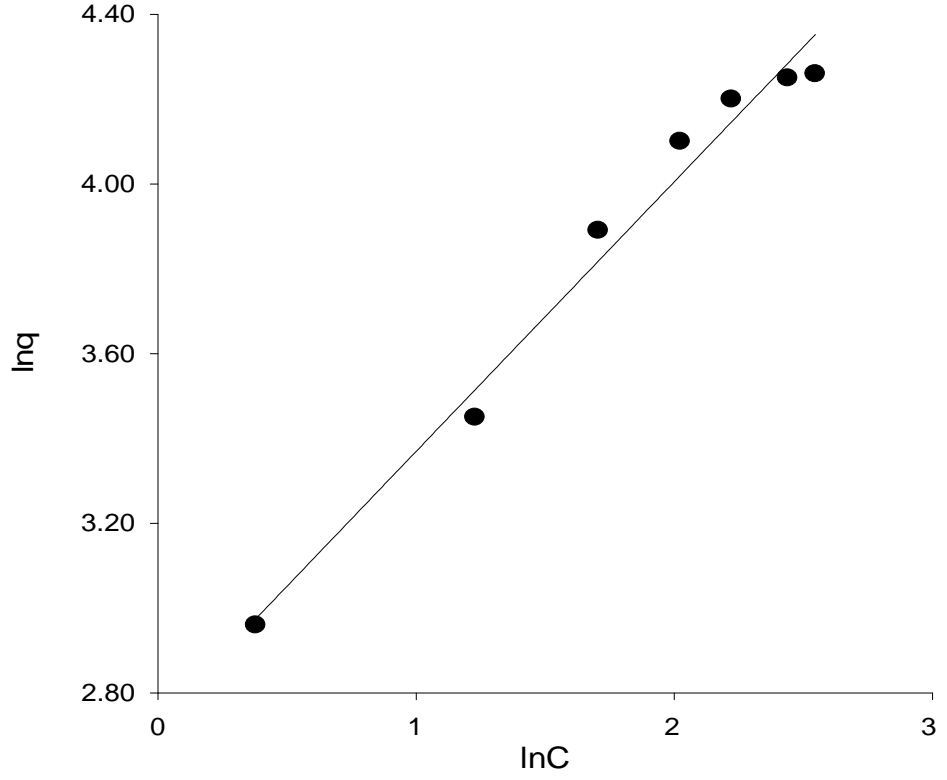
Şekil 4.108 TAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



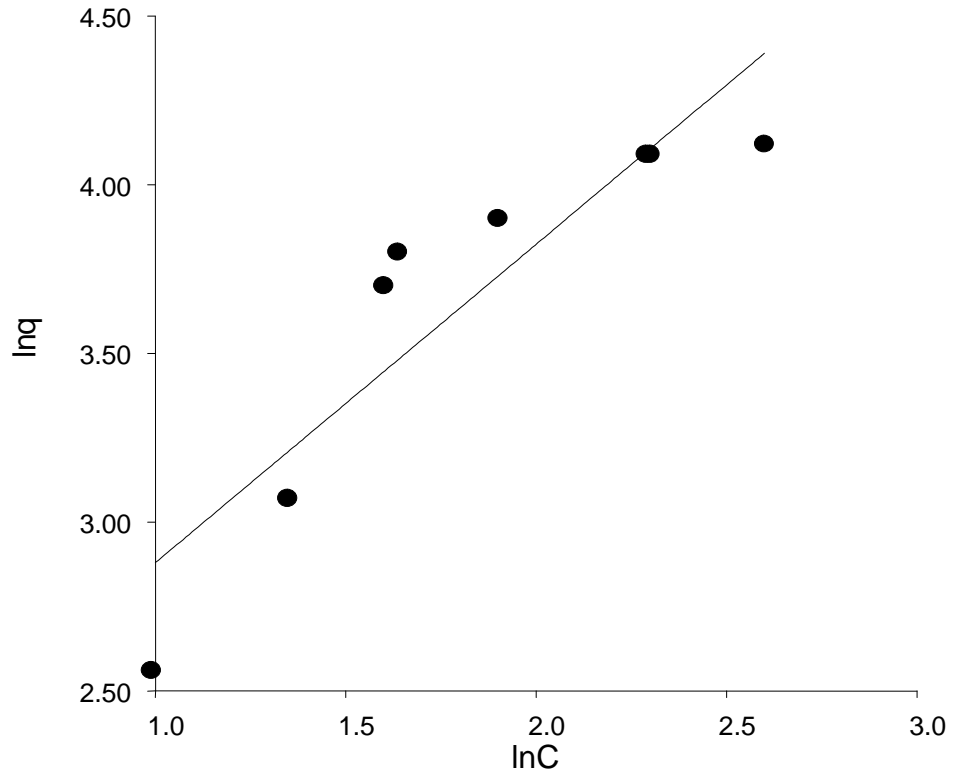
Şekil 4.109 MAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Langmuir grafiği

4.2.4.11 Humik Asitin Adsorpsiyonu İçin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Humik asitin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi şekil 4.110 ve 4.111'de verilmiştir. Freundlich sabitleri tablo 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.110 TAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Freundlich grafiği



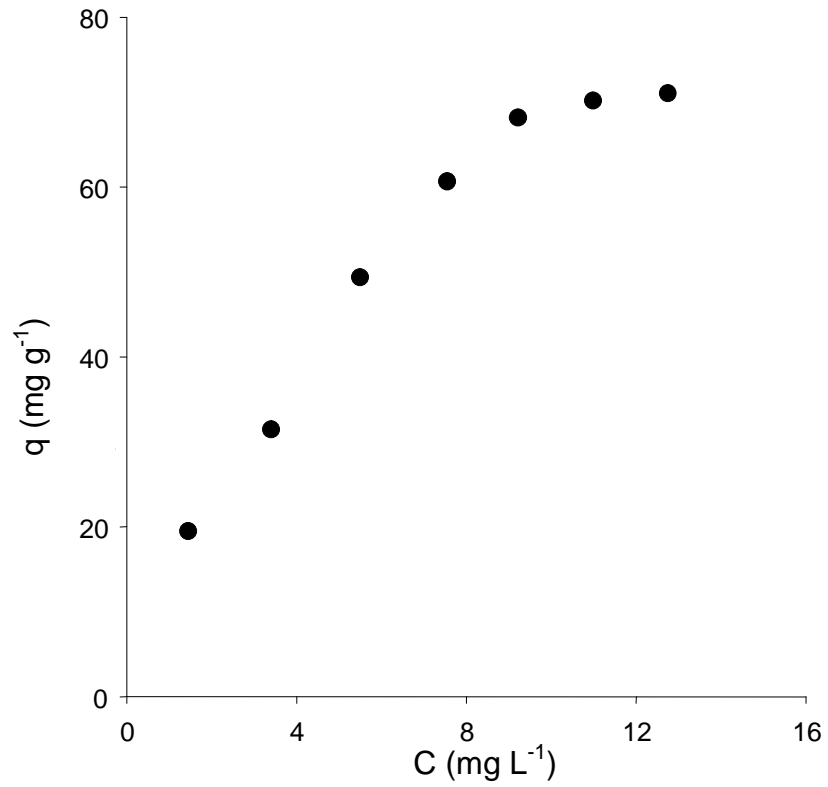
Şekil 4.111 MAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Freundlich grafiği

Tablo 4.18 Humik asitin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

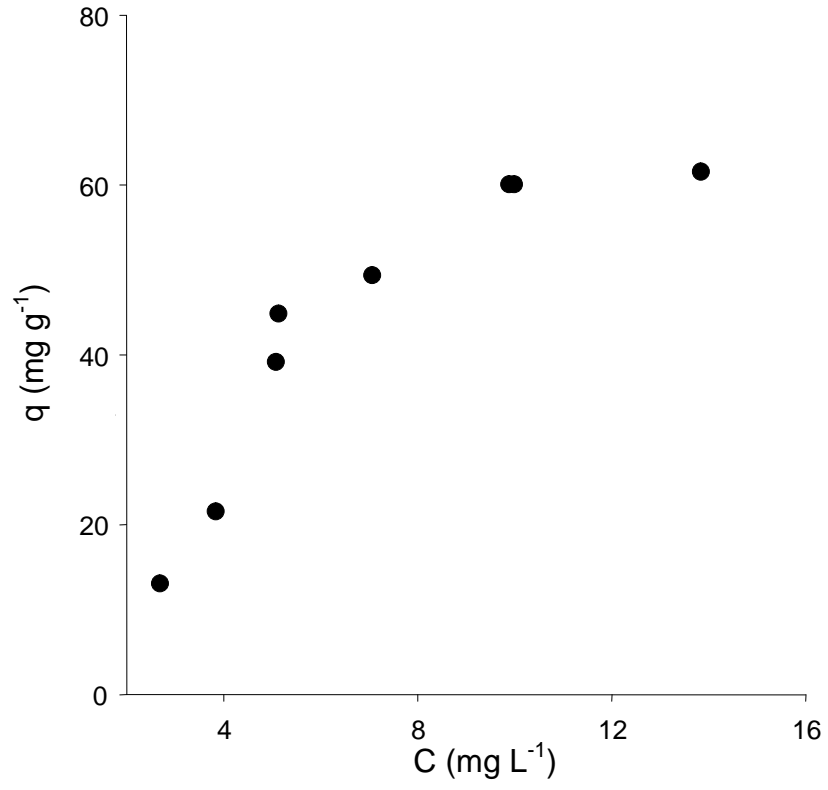
İZOTERM	TAK	MAK
Langmuir:		
Q_0 (mg g ⁻¹)	121.2	95.7
b (L mg ⁻¹)	0.122	0.113
R^2	0.95	0.935
Freundlich:		
K	15.39	6.9
1/n	0.636	0.94
R^2	0.98	0.827

4.2.4.12 Humik Asitin Adsorpsiyonu İçin Giles Adsorpsiyon İzotermi

Humik asitin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu için Giles adsorpsiyon izotermi şekil 4.112 ve 4.113'te verilmiştir.



Şekil 4.112 TAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Giles izotermi

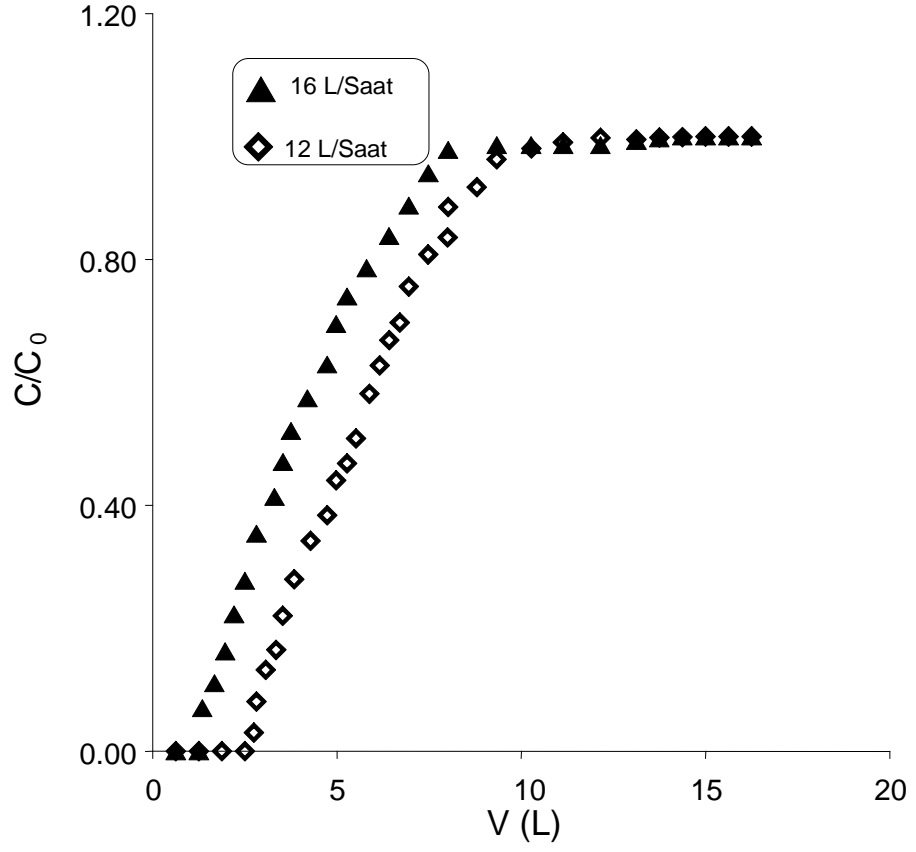


Şekil 4.113 MAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Giles izotermi

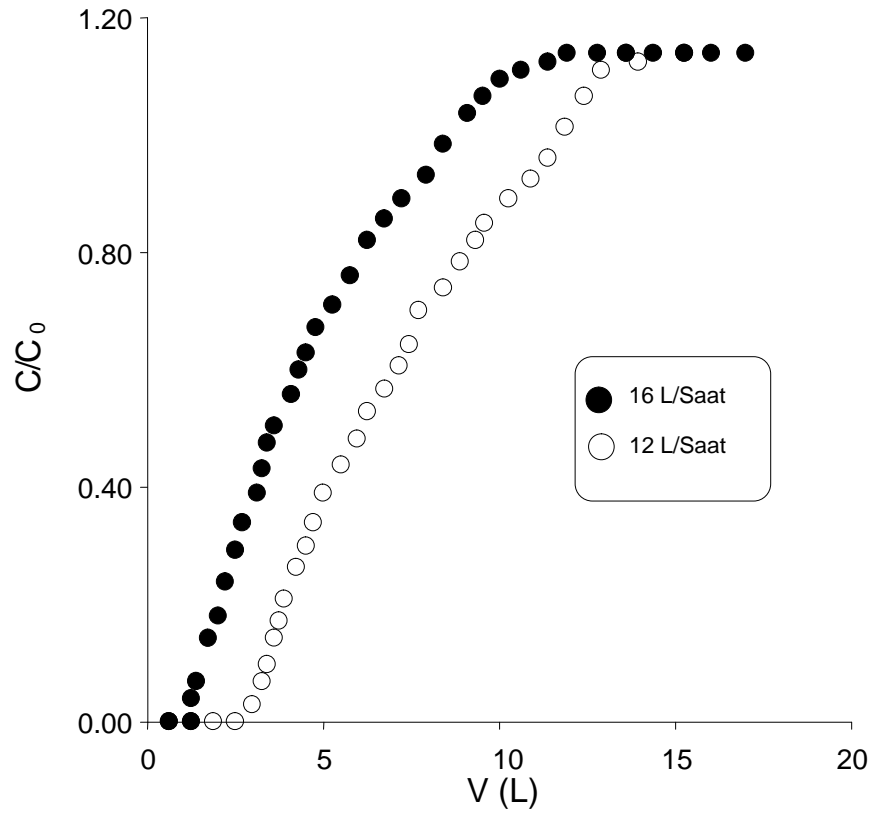
4.3 GAK FİLTRELERİNDE ADSORPSİYON

4.3.1 Fenolik maddelerin GAK Filtrelerinde Adsorpsiyonu

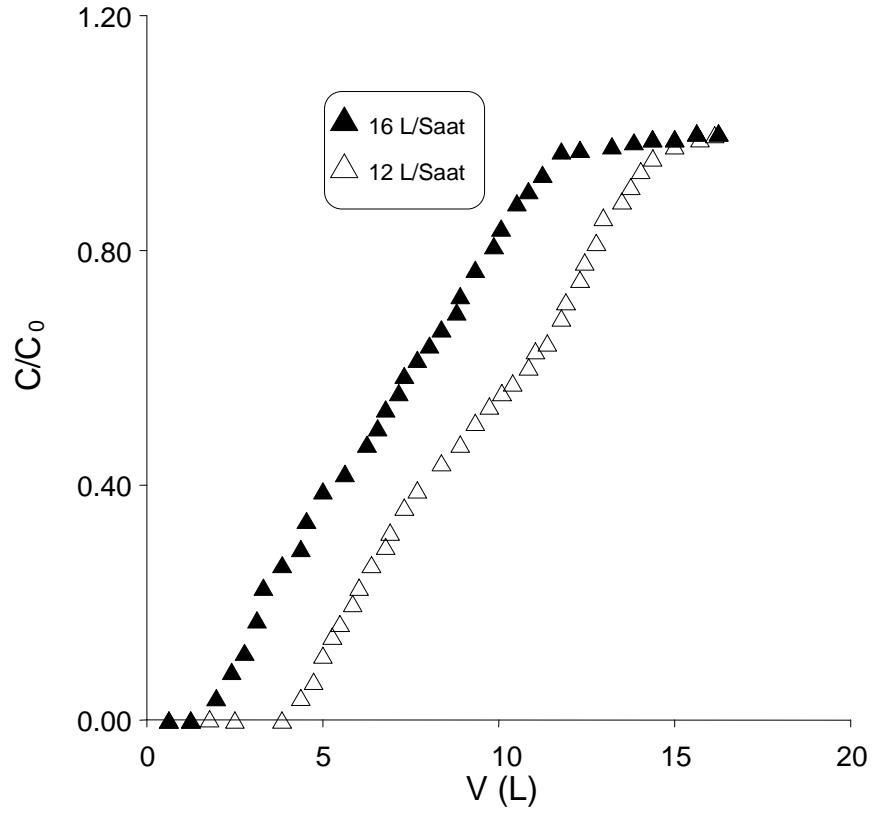
Fenol (50mgL⁻¹), Klorofenol (50mgL⁻¹), Nitrofenol (50mgL⁻¹) ve Hidrokinon (50mgL⁻¹) için GAK firtresinde adsorpsiyon kapasiteleri şekil 4.114-4.117 arasında ve kolon parametreleri tablo 4.19'da verilmiştir.



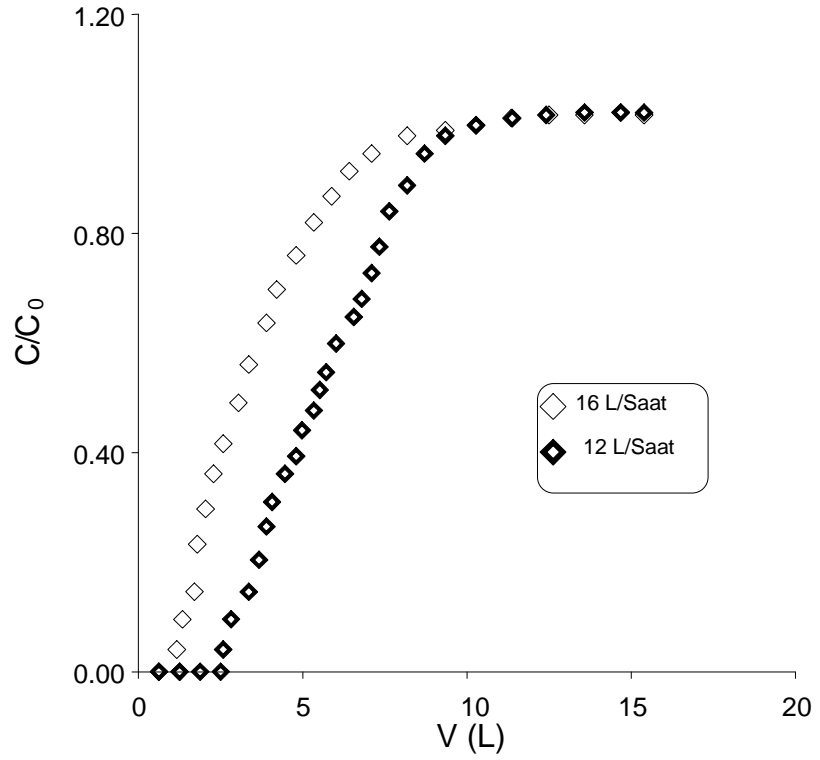
Şekil 4.114 GAK filtrede fenol adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi



Şekil 4.115 GAK filtrede klorofenol adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi



Şekil 4.116 GAK filtrede nitrofenol adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi



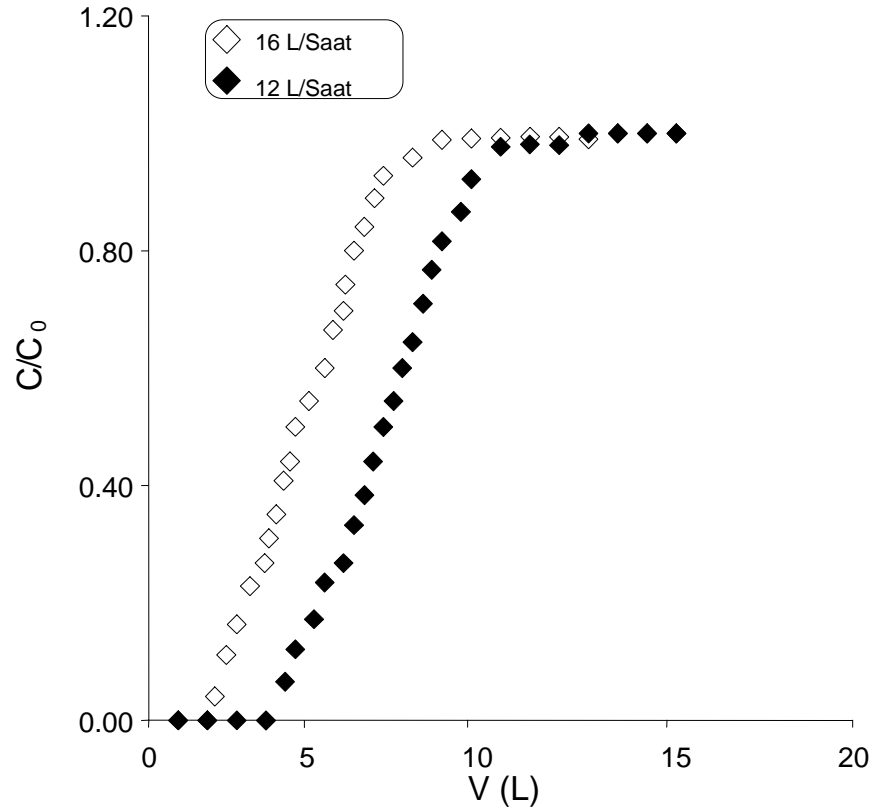
Şekil 4.117 GAK filtrede hidrokinon adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi

Tablo 4.19 Fenolik maddeler için kıvrılma eğrilerinden hesaplanan parametreler

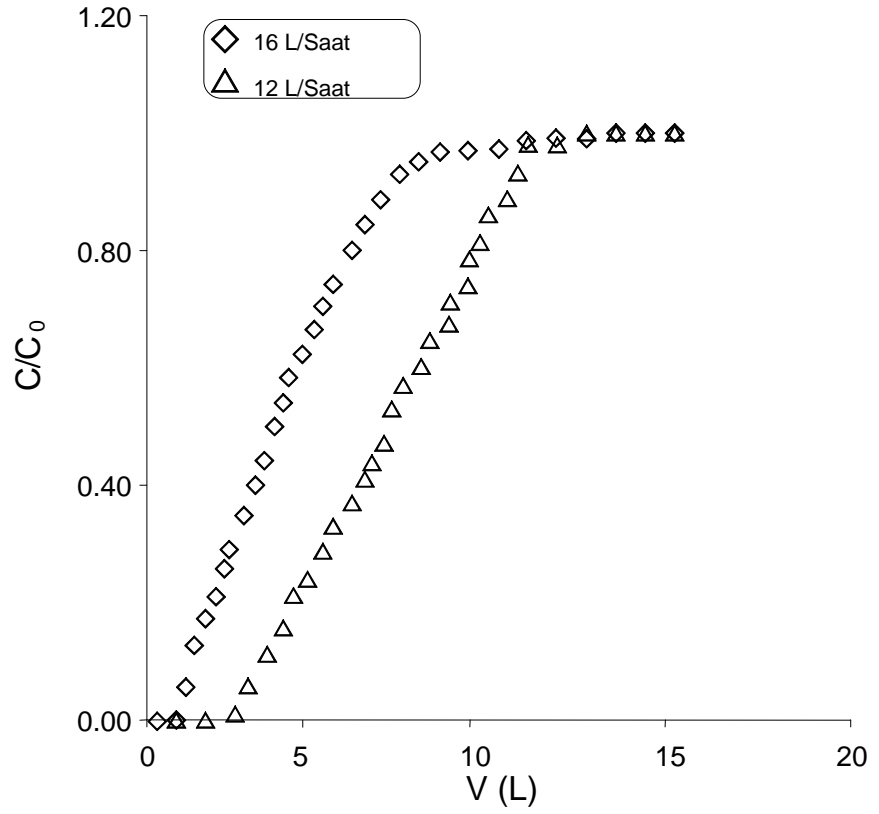
Parametre	Akış hızı (L/h)	Fenol	Nitrofenol	Klorofenol	Hidrokinon
V_i (L)	12	2.40	4.00	3.25	2.50
	16	1.20	1.80	1.00	1.50
X_i (mg/g)	12	10.80	18.00	14.60	11.25
	16	05.40	08.10	04.50	06.75
V_f (L)	12	9.90	15.00	13.00	9.80
	16	8.00	11.00	10.00	7.00
X_f (mg/g)	12	57.00	71.25	46.55	61.75
	16	44.00	50.60	33.25	47.50

4.3.2 Pestisidlerin GAK Filtrelerinde Adsorpsiyonu

2,4-D (80mgL^{-1}) ve parakuat (10mgL^{-1}) için GAK filtresinde adsorpsiyon kapasiteleri şekil 4.118 ve 4.119'da ve kolon parametreleri tablo 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.118 GAK filtrede 2,4-D adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi



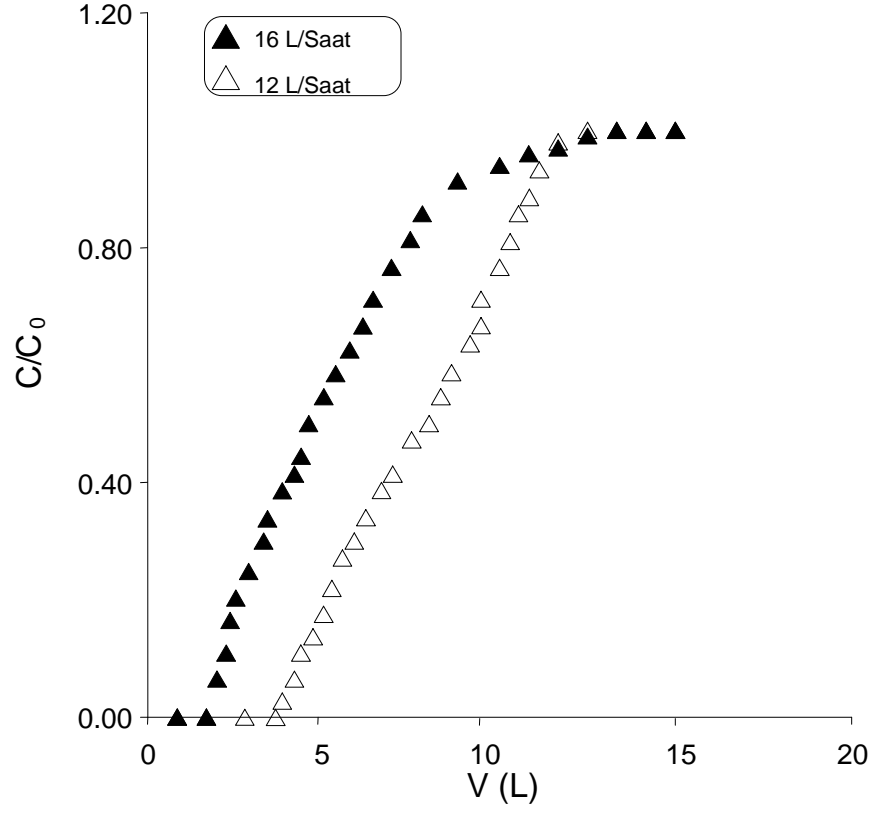
Şekil 4.119 GAK filtrede parakuat adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi

Tablo4.20 Pestisit maddeler için kıvrılma eğrilerinden hesaplanan parametreler

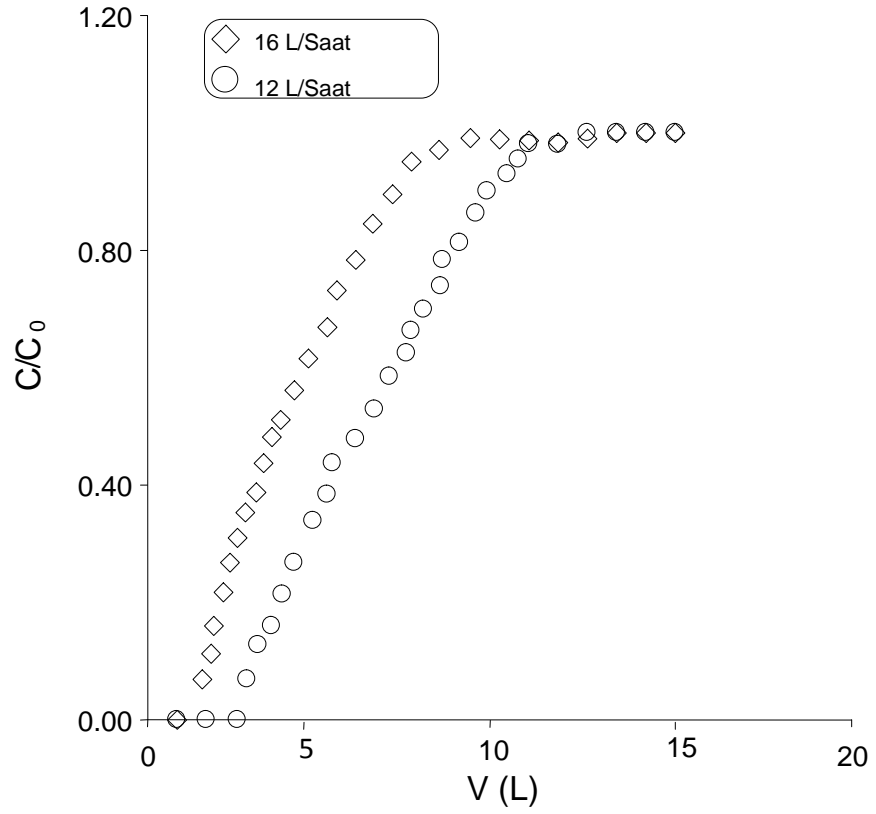
Parametre	Akış hızı(L/h)	2,4-D	Parakuat
V_i (L)	12	4.5	3.0
	16	2.5	1.0
X_i (mg/g)	12	32.4	2.7
	16	18.0	0.9
V_f (L)	12	10.2	12.0
	16	06.0	7.5
X_f (mg/g)	12	77.52	11.40
	16	45.6	7.13

4.3.3 Yüzey Aktiflerin GAK Filtrelerinde Adsorpsiyonu

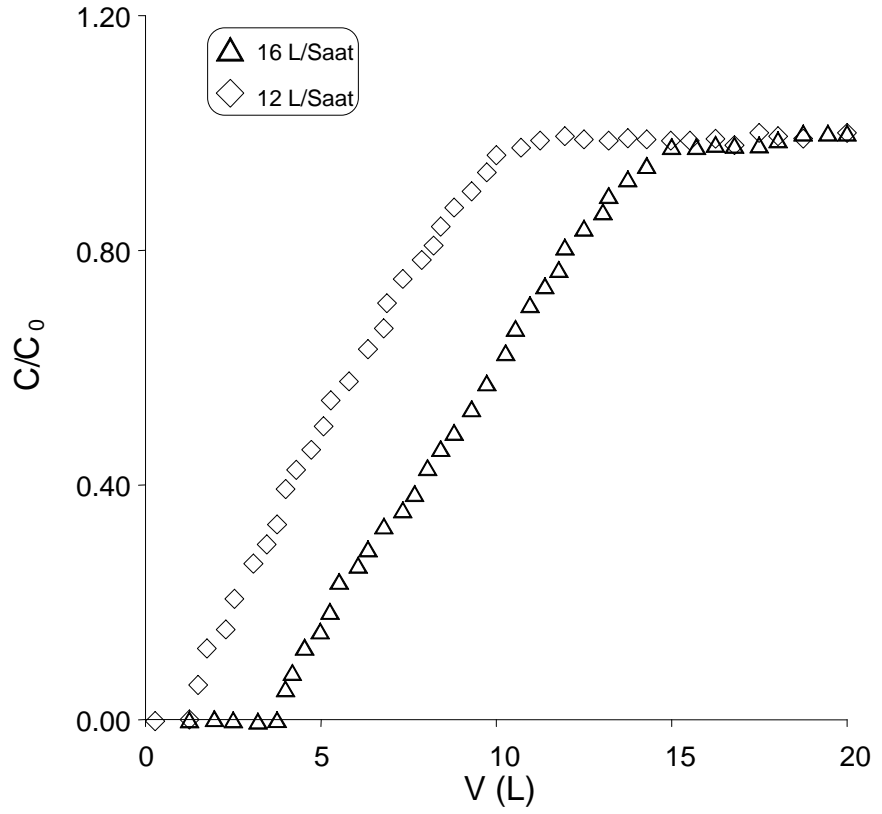
Triton X-100 (50mgL^{-1}), sodyum dodesilbenzenesülfonat (50mgL^{-1}) ve N-dodesilpiridinyum klorür (50mgL^{-1}) için GAK filtresinde adsorpsiyon kapasiteleri şekil 4.120-4.122 arasında ve kolon parametreleri tablo 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.120 GAK filtrede Triton X-100 adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi



Şekil 4.121 GAK filtrede SDBS adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi



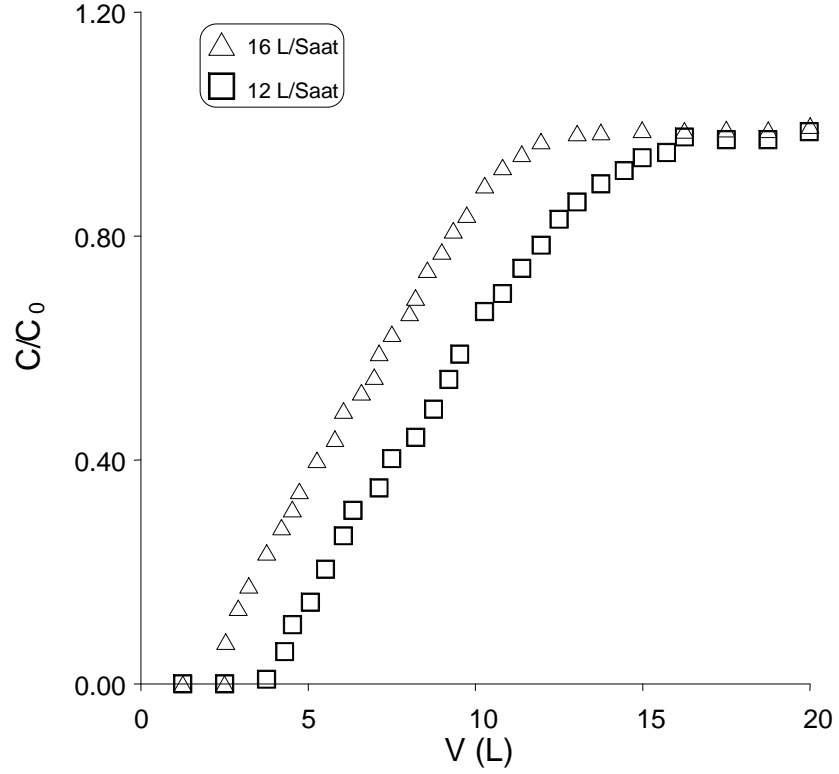
Şekil 4.122 GAK filtrede N-dodesilpiridinyum klorür adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi

Tablo 4.21 Yüzey aktif maddeler için kıvrılma eğrilerinden hesaplanan parametreler.

Parametre	Akış hızı (L/h)	Triton x-100	SDBS	N-dodesilpiridinyum klorür.
V_i (L)	12	4.1	3.0	4.0
	16	2.3	2.0	1.9
X_i (mg/g)	12	18.45	13.5	18.0
	16	10.35	9.0	8.55
V_f (L)	12	12.0	11.0	15.0
	16	9.0	8.0	8.5
X_f (mg/g)	12	57.0	78.25	71.25
	16	42.75	48.0	44.38

4.3.4 Humik Asitin GAK Filtrelerinde Adsorpsiyonu

Humik asit (20mgL^{-1}) için GAK filtresinde adsorpsiyon kapasiteleri şekil 4.123'te ve kolon parametreleri tablo 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.123 GAK filtrede humik asit adsorpsiyonu için kıvrılma eğrisi

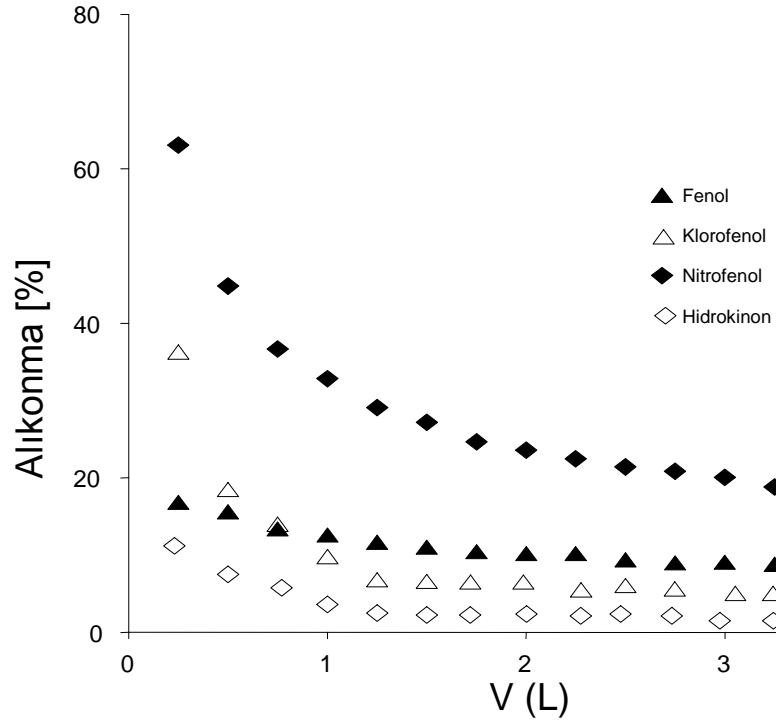
Tablo 4.22 Humik asit için kıvrılma eğrinden hesaplanan parametreler

Parametre	Akış hızı (L/h)	Humik asit
V_i (L)	12	4.00
	16	2.50
X_i (mg/g)	12	7.20
	16	4.50
V_f (L)	12	16.00
	16	12.20
X_f (mg/g)	12	30.40
	16	23.18

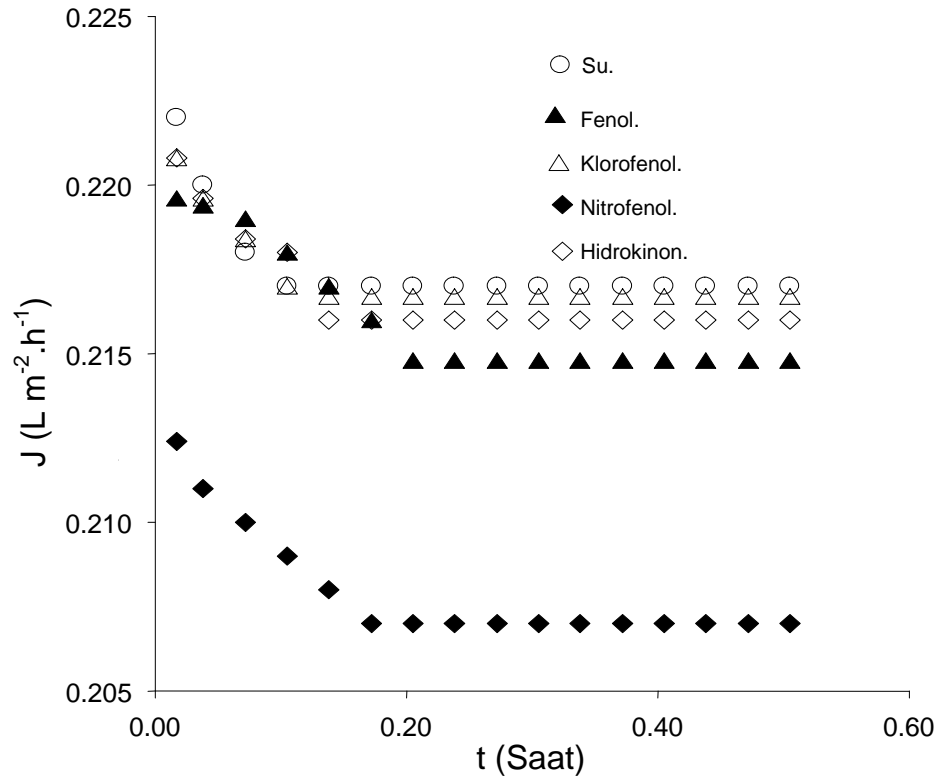
4.4 YALNIZ MEMBRAN İLE ORGANİK MADDELERİN ALIKONMA YÜZDESİ VE AKI AZALMASI ÜZERİNE ETKİLERİ

4.4.1 Yalnız Membran İle Fenolik Maddelerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Yalnız membran ile fenol (50mgL^{-1}), klorofenol (50mgL^{-1}), nitrofenol (50mgL^{-1}) ve hidrokinon (50mgL^{-1})'un alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.124 ve 4.125'te verilmiştir.



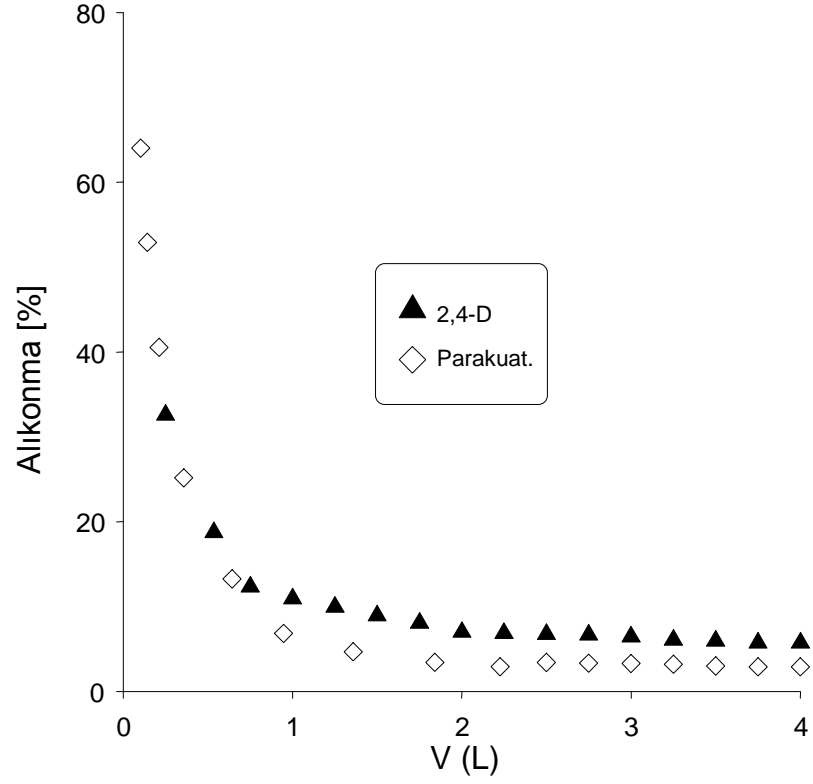
Şekil 4.124 Fenolik bileşiklerin UF membran tarafından alıkonma yüzdesi



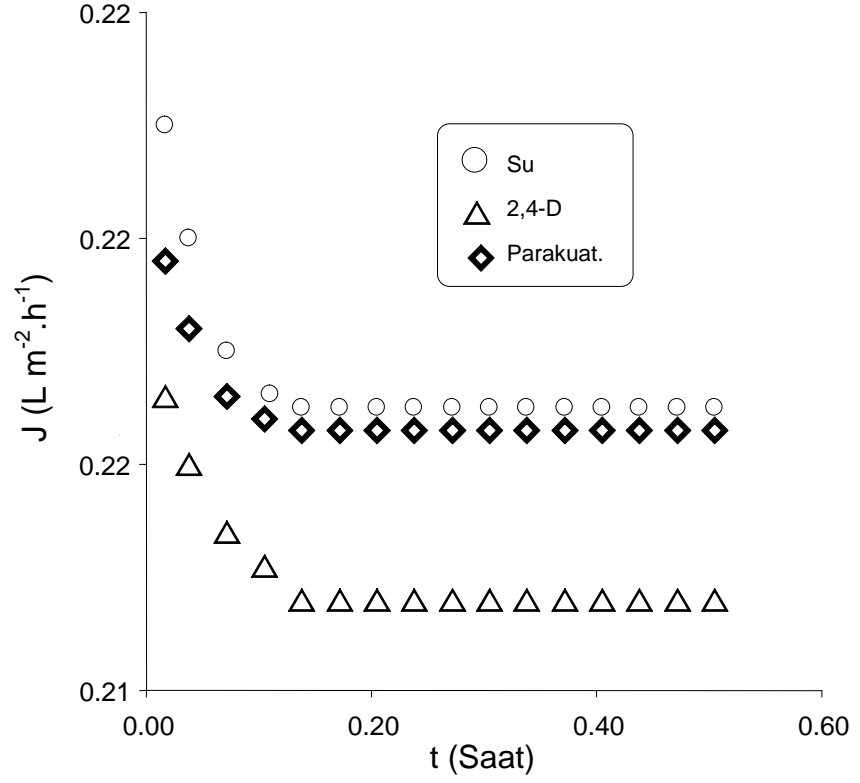
Şekil 4.125 UF membranda fenolik maddelerin süzüntü akısının zamanla düşüşü

4.4.2. Yalnız Membran İle Pestisidlerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Yalnız membran ile 2,4-D (80mgL^{-1}), linuron (12mgL^{-1}) ve parakuat (10mgL^{-1}) 'ın alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.126 ve 4.127'de verilmiştir.



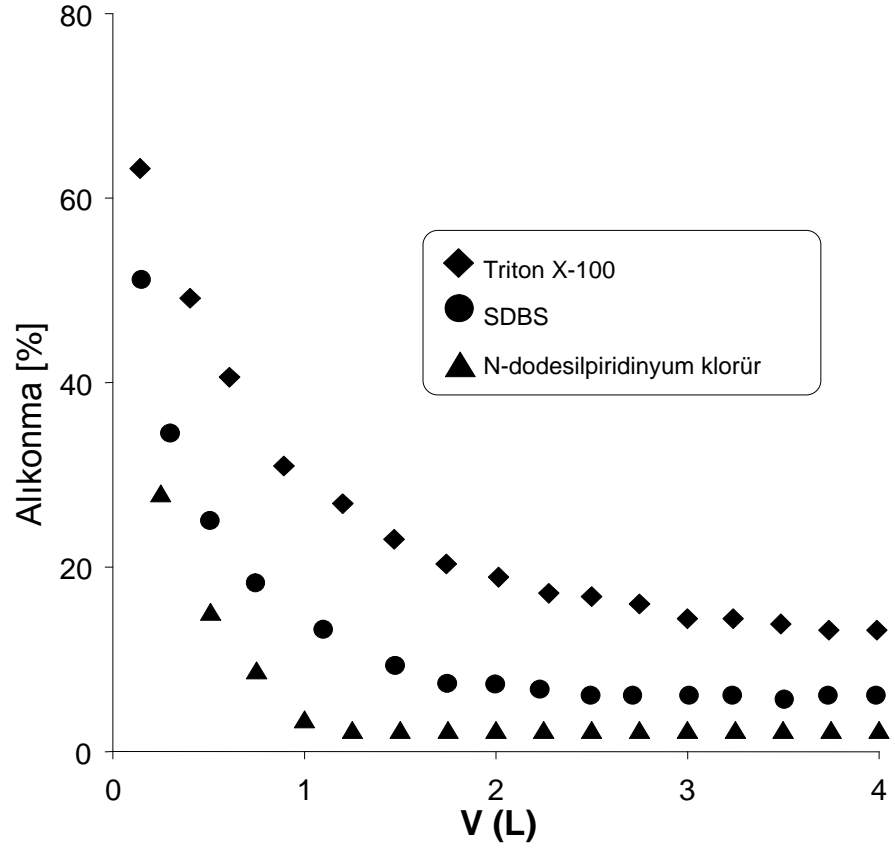
Şekil 4.126 Pestisidlerin UF membran tarafından alıkonma yüzdesi



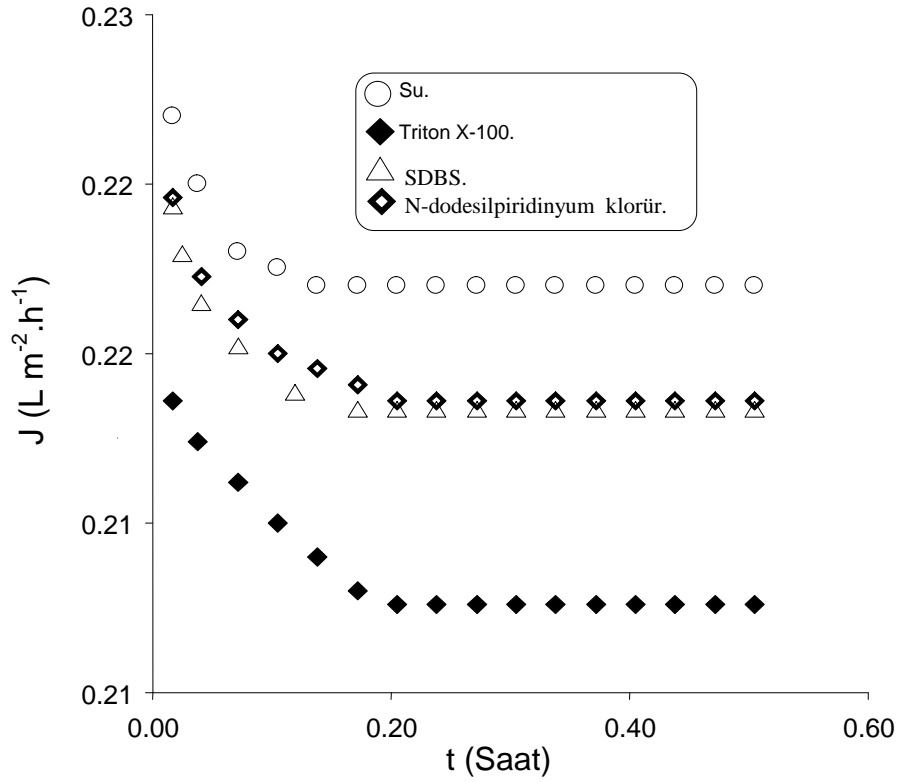
Şekil 4.127 UF membranda Pestisidlerin süzüntü akısının zamanla düşüşü

4.4.3. Yalnız Membran İle Yüzey Aktiflerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Yalnız membran ile Triton X-100 (50mgL^{-1}), sodyum dodesilbenzenesülfonat(50mgL^{-1}) ve N-dodesilpiridinyum klorür (50mgL^{-1}) 'ün alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.128 ve 4.129'da verilmiştir.



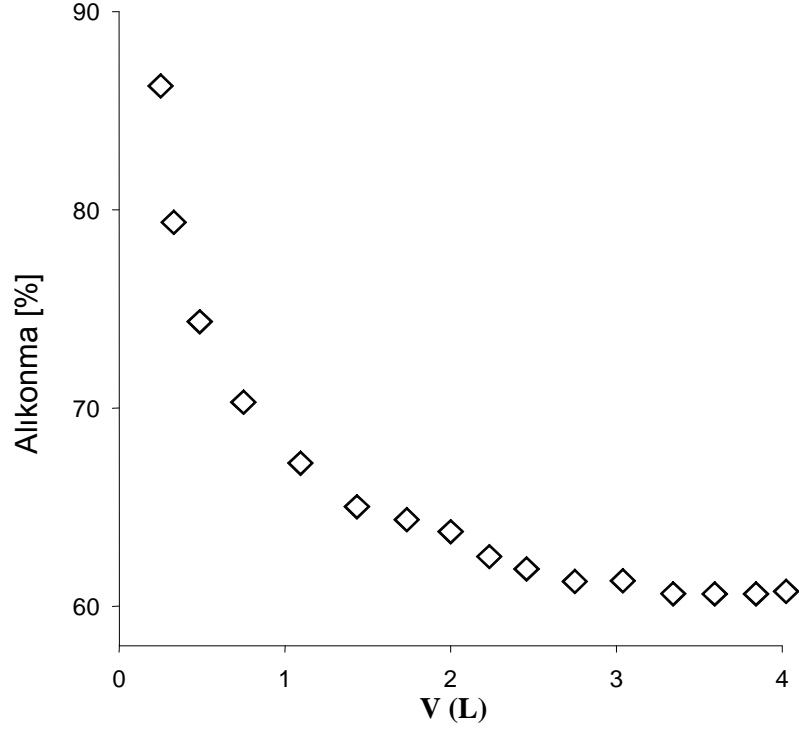
Şekil4.128 Yüzey aktiflerin UF membran tarafından alıkonma yüzdesi



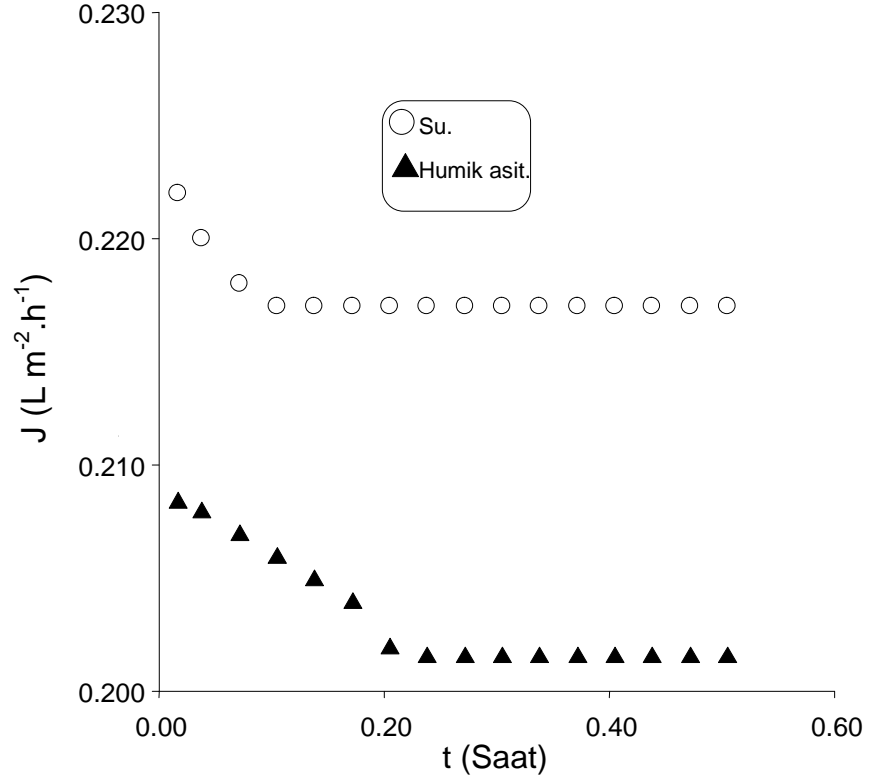
Şekil 4.129 UF membranda yüzey aktiflerin süzüntü akısının zamanla düşüşü

4.4.4. Yalnız Membran İle Humik Asitin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Yalnız membran ile humik asitin (20mgL^{-1}) alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.130 ve 4.131’de verilmiştir.



Şekil 4.130 Humik asitin UF membran tarafından alıkonma yüzdesi

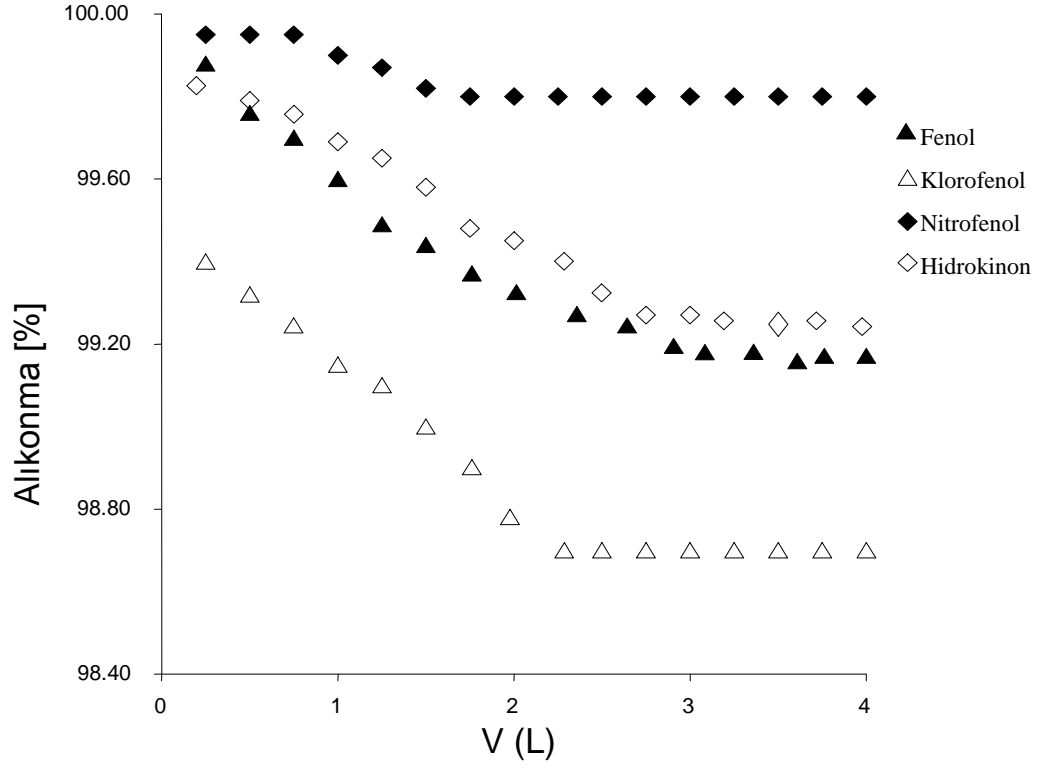


Şekil 4.131 UF membranda humik asitin süzüntü akısının zamanla düşüşü

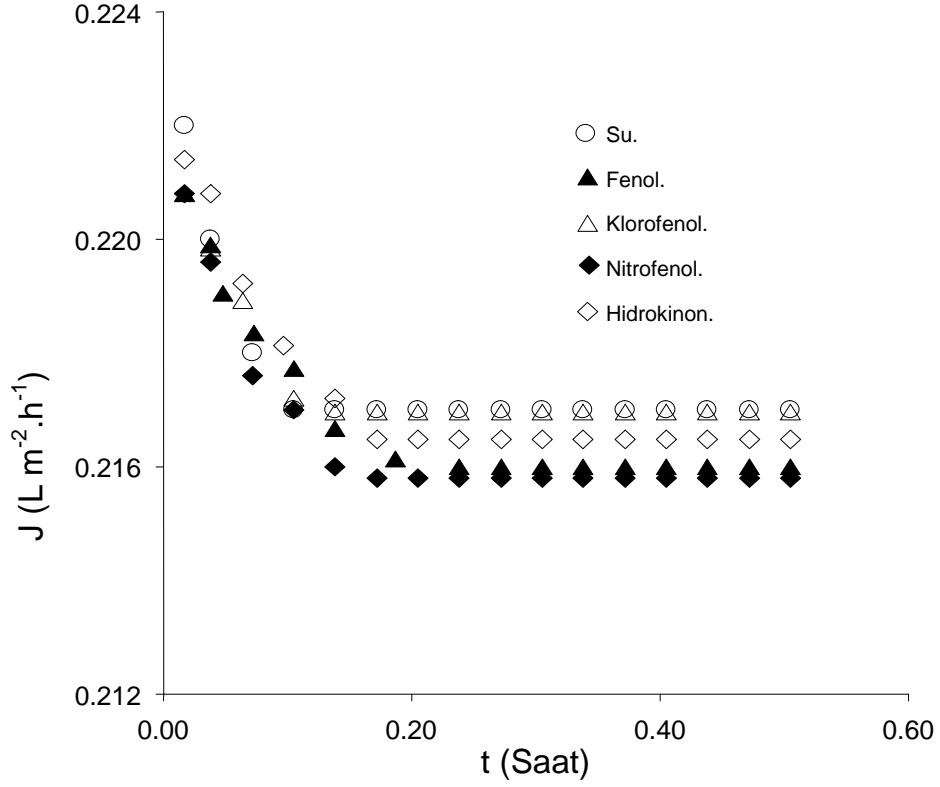
4.5 GAK/ULTRAFİLTRASYON PROSESİ

4.5.1 GAK/UF Prosesi İle Fenolik Maddelerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Fenol(50mgL^{-1}), klorofenol(50mgL^{-1}), nitrofenol (50mgL^{-1}) ve hidrokinon(50mgL^{-1})'un GAK/UF ile alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.132 ve 4.133'te verilmiştir.



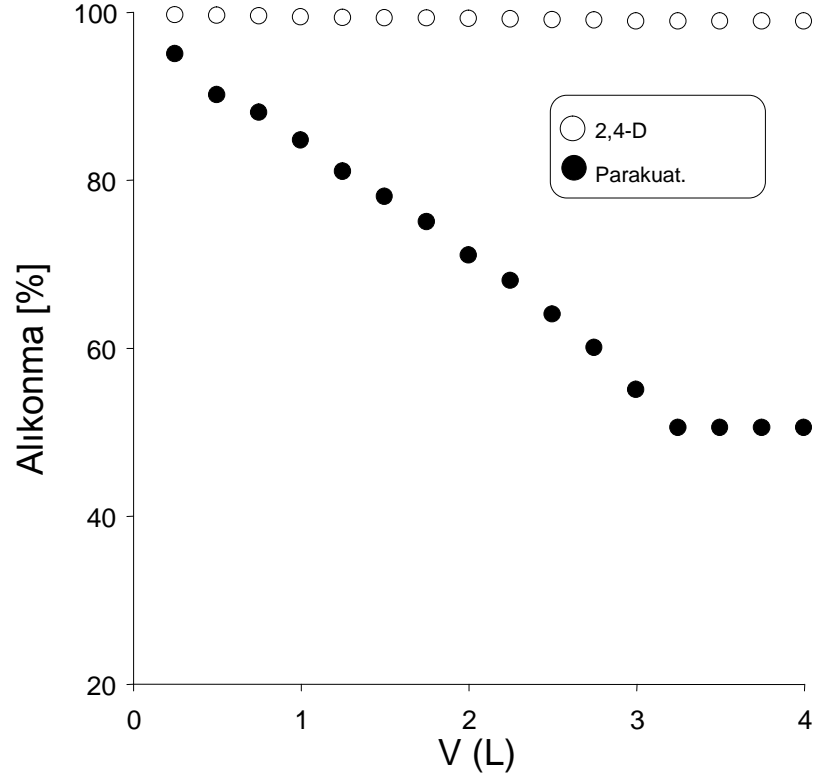
Şekil 4.132 Fenolik maddelerin alıkonmasında GAK etkisi



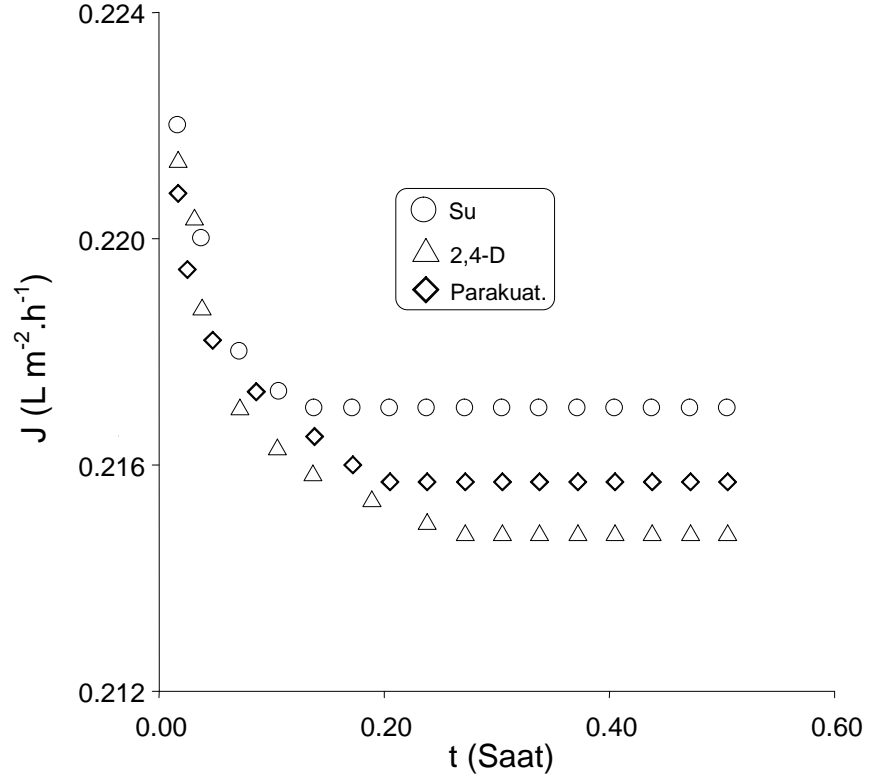
Şekil 4.133 UF sisteminde fenolik maddelerin süzüntü akısına GAK etkisi

4.5.2 GAK/UF Prosesi İle Pestisidlerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

2,4-D (80mgL^{-1}) ve parakuat (10mgL^{-1}) 'ın GAK/UF ile alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.134 ve 4.135'te verilmiştir.



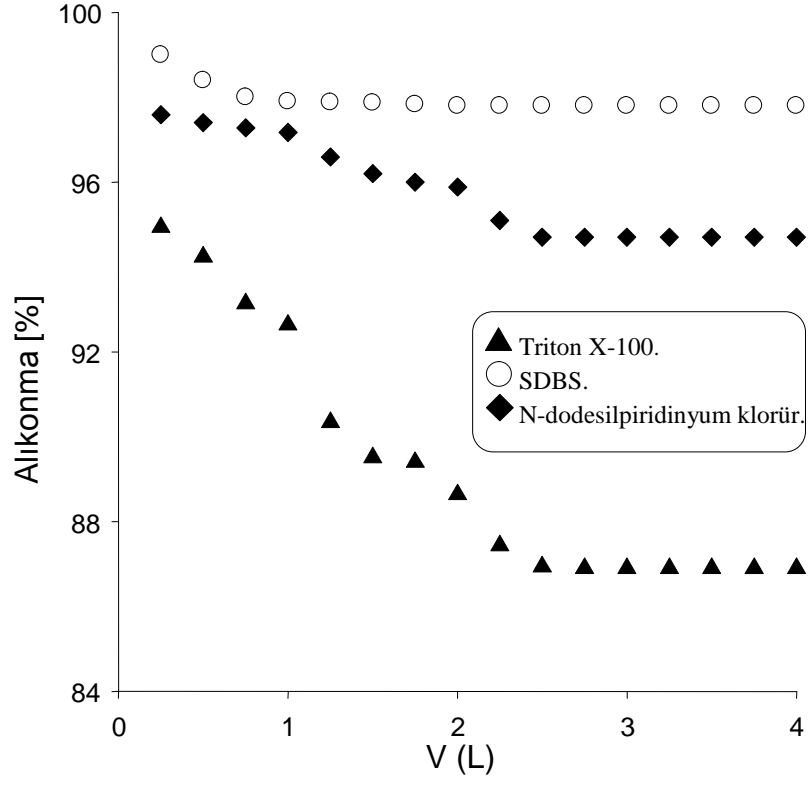
Şekil 4.134 Pestisidlerin alıkonmasında GAK etkisi



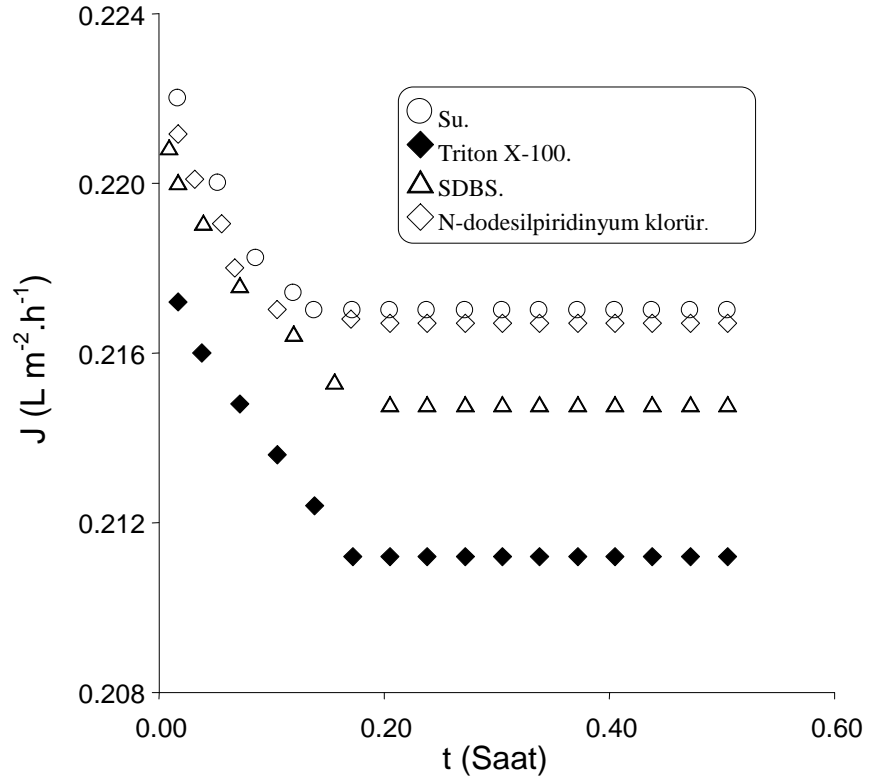
Şekil 4.135 UF sisteminde pestisidlerin süzüntü akısına GAK etkisi

4.5.3 GAK/UF Prosesi İle Yüzey Aktiflerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Triton X-100 (50mgL^{-1}), sodyum dodesilbenzenesülfonat (50mgL^{-1}) ve N-dodesilpiridinyum klorür (50mgL^{-1}) 'ün GAK/UF ile alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.136 ve 4.137'de verilmiştir.



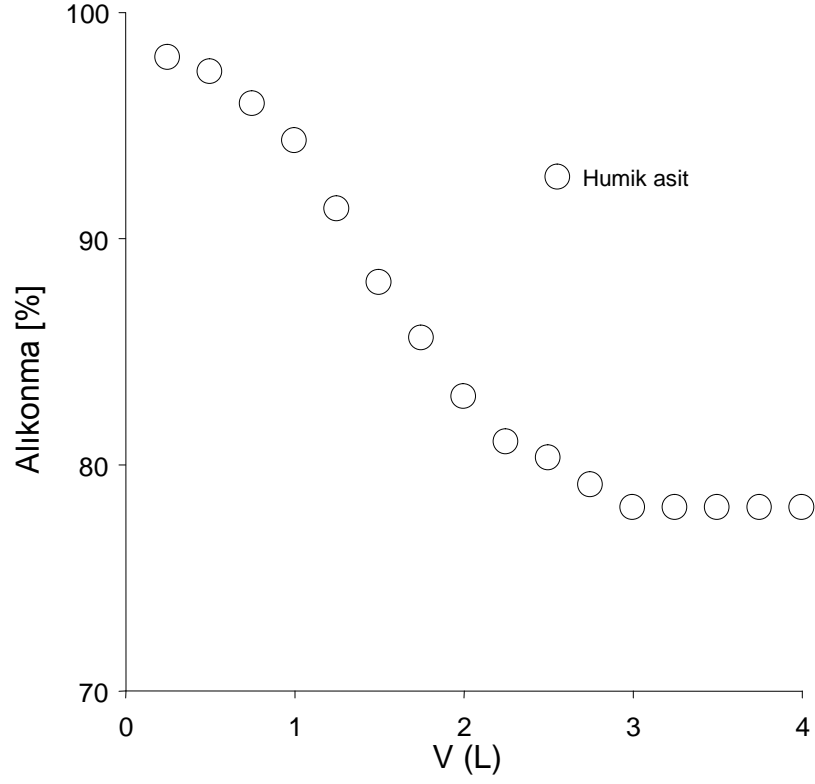
Şekil 4.136 Yüzey aktiflerin alıkonmasında GAK etkisi



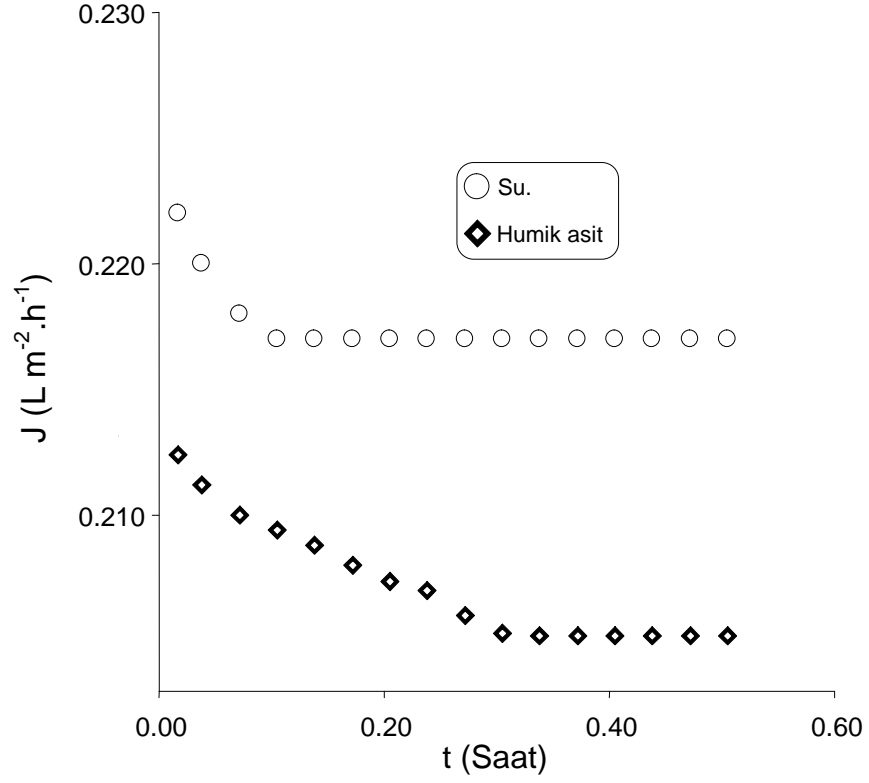
Şekil 4.137 UF sisteminde yüzey aktiflerin süzüntü akısına GAK etkisi

4.5.4. GAK/UF Prosesi İle Humik Asitin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Humik asitin GAK/UF ile alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.138 ve 4.139’da verilmiştir.



Şekil 4.138 Humik asitin alıkonmasında GAK etkisi

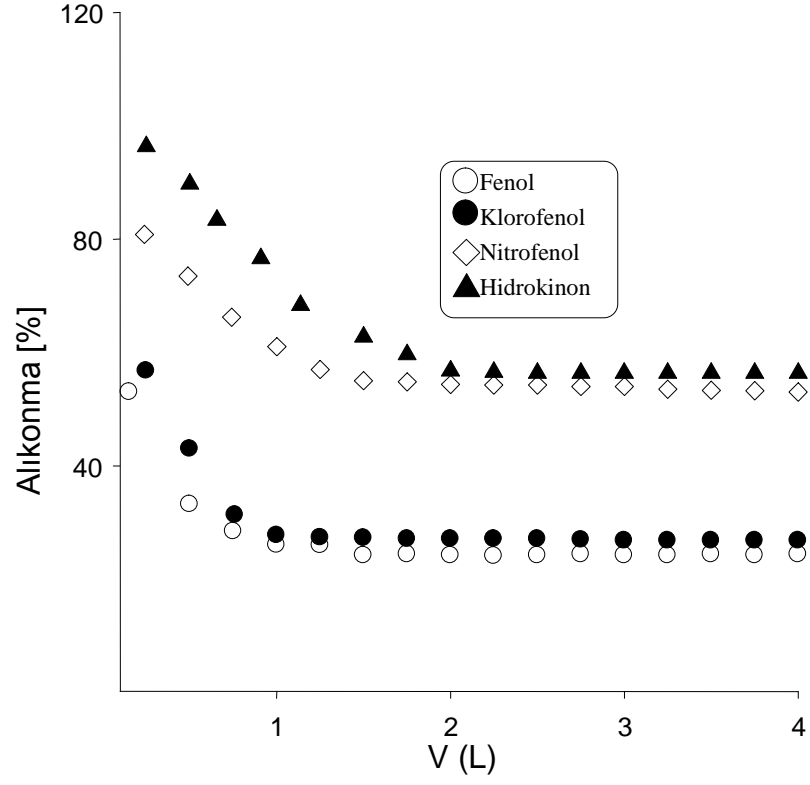


Şekil 4.139 UF sisteminde humik asitin süzüntü akısına GAK etkisi

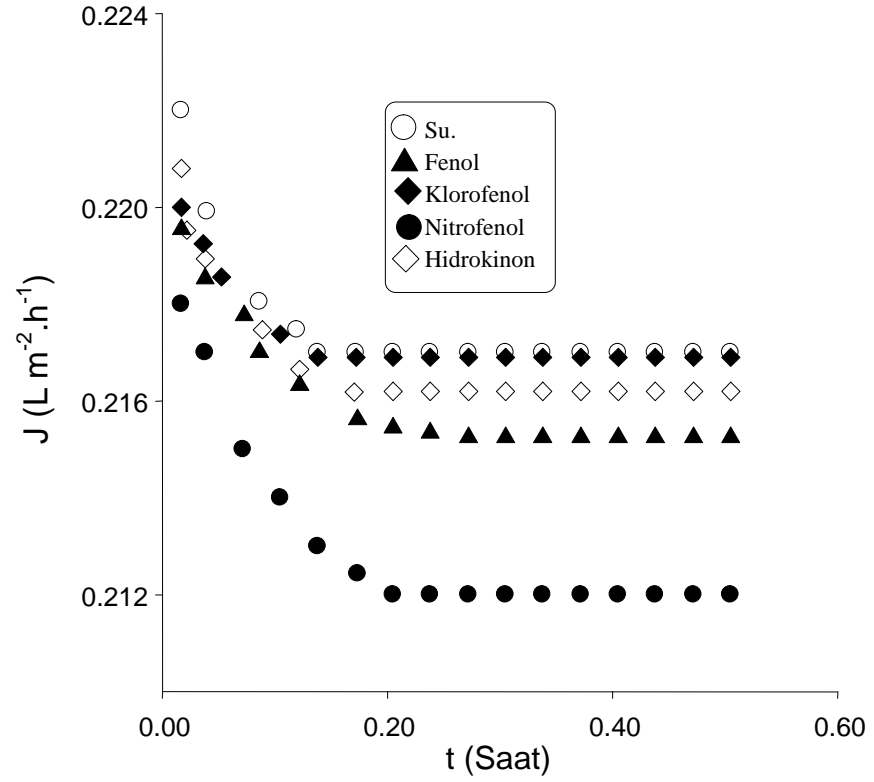
4.6 TAK/UF PROSESİ

4.6.1 TAK/UF Prosesi İle Fenolik Maddelerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Fenol(50mgL^{-1}), klorofenol(50mgL^{-1}), nitrofenol (50mgL^{-1}) ve hidrokinon(50mgL^{-1})'un TAK/UF ile alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.140 ve 4.141'de verilmiştir.



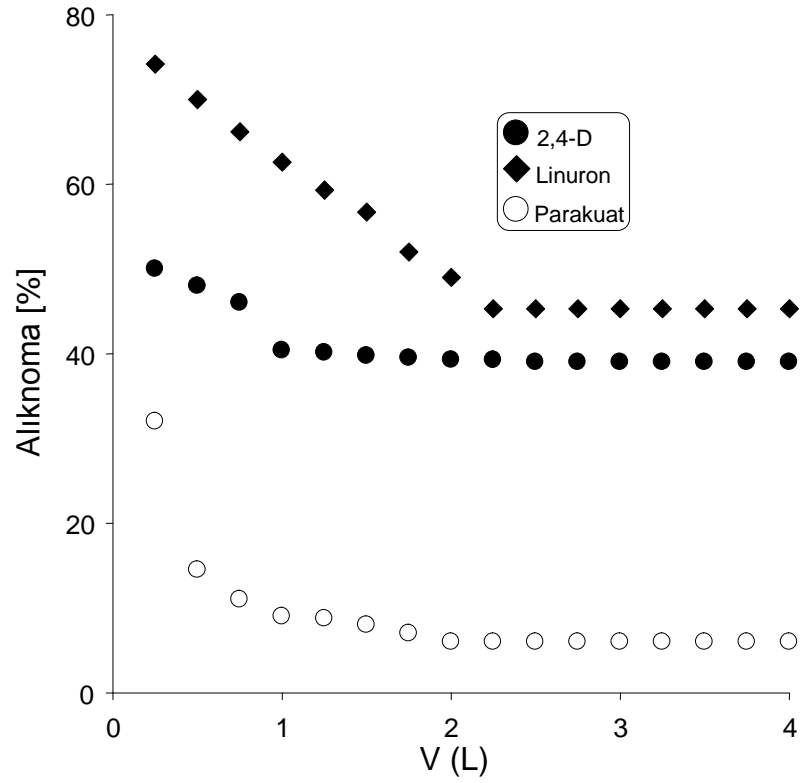
Şekil 4.140 Fenolik maddelerin alıkonmasında TAK etkisi



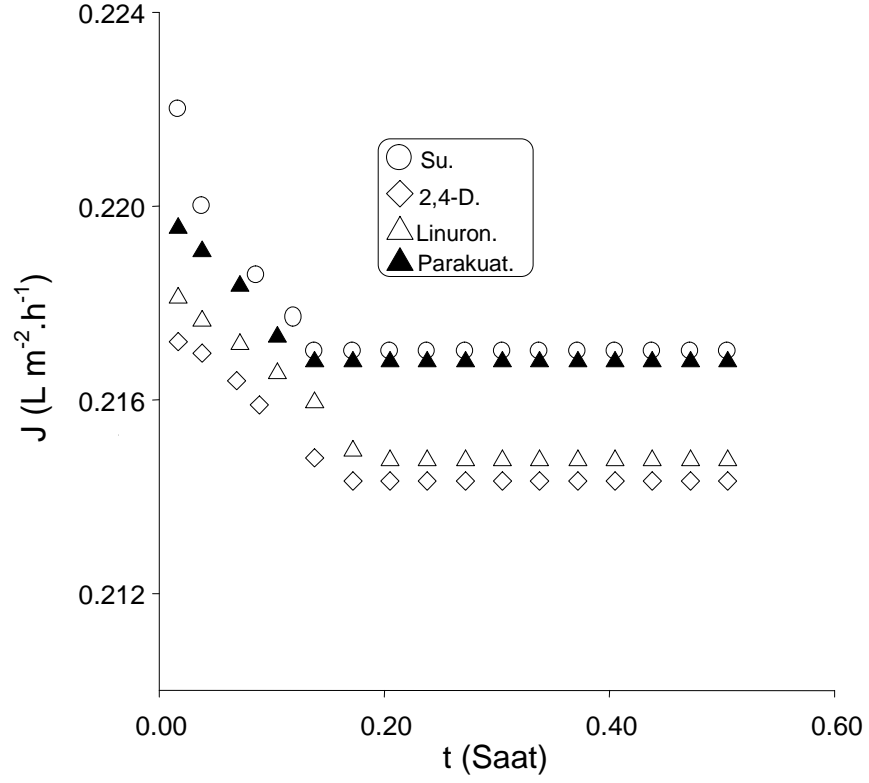
Şekil 4.141 UF sisteminde fenolik maddelerin süzüntü akısına TAK etkisi

4.6.2 TAK/UF Prosesi İle Pestisidlerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

2,4-D (80mgL^{-1}), linuron (12mgL^{-1}) ve parakuat (10mgL^{-1}) 'ın TAK/UF ile alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.142 ve 4.143'te verilmiştir.



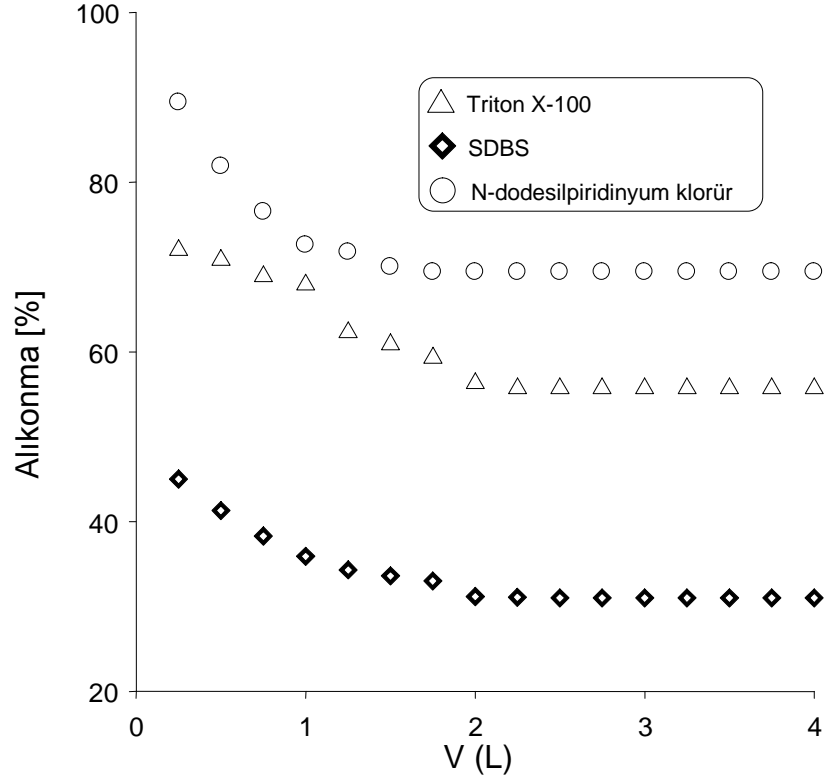
Şekil 4.142 Pestisidlerin alıkonmasında TAK etkisi



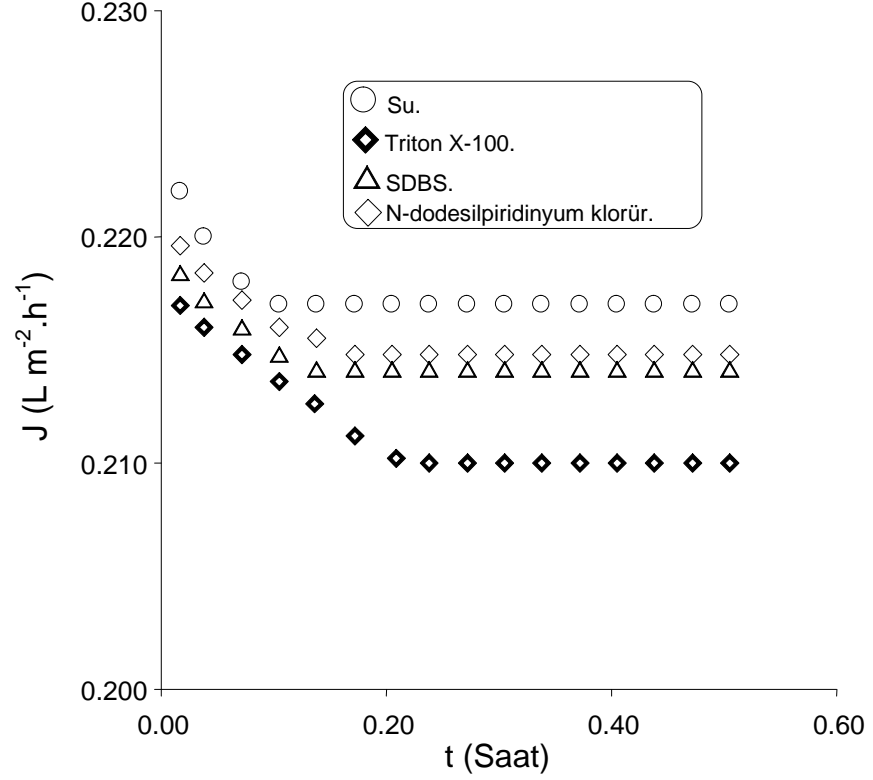
Şekil 4.143 UF sisteminde pestisidlerin süzüntü akısına TAK etkisi

4.6.3 TAK/UF Prosesi İle Yüzey Aktiflerin Alınma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Triton-X (50mgL^{-1}), sodyum dodesilbenzenesülfonat (50mgL^{-1}) ve N-dodesilpiridinyum klorür (50mgL^{-1}) 'ün TAK/UF ile alınma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.144 ve 4.145'te verilmiştir.



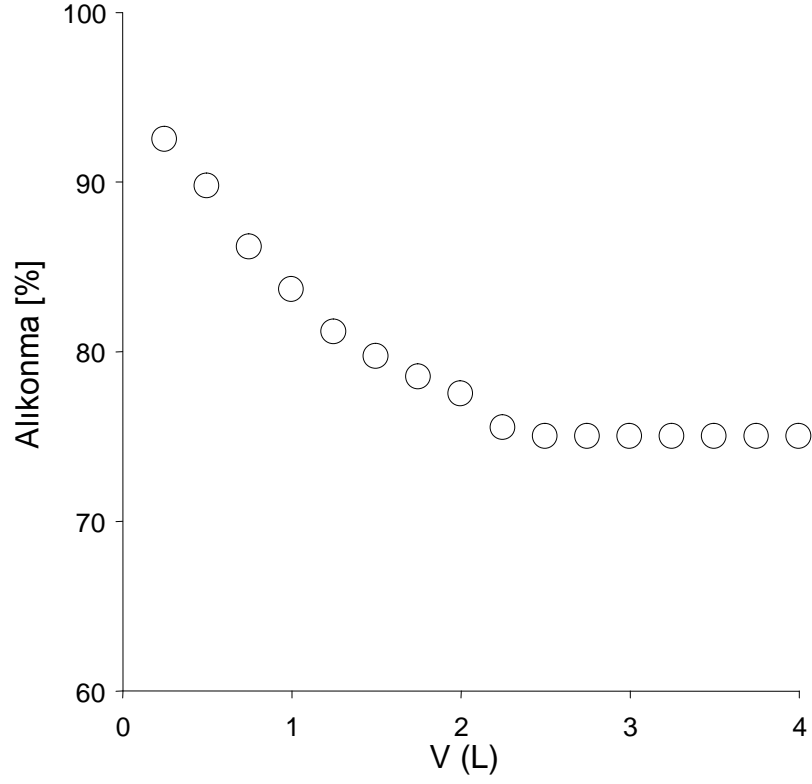
Şekil 4.144 Yüzey aktiflerin alıkonmasında TAK etkisi



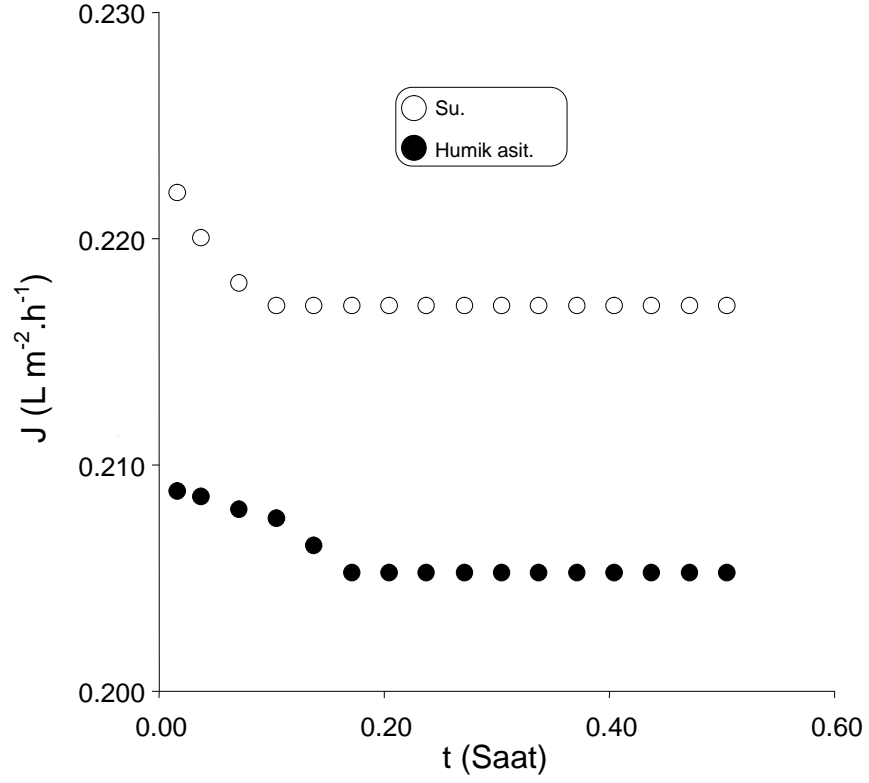
Şekil 4.145 UF sisteminde Yüzey aktiflerin süzüntü akısına TAK etkisi

4.6.4 TAK/UF Prosesi İle Humik Asitin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Humik asitin (20mgL^{-1}) TAK/UF ile alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.146 ve 4.147’de verilmiştir.



Şekil 4.146 Humik asitin alıkonmasında TAK etkisi

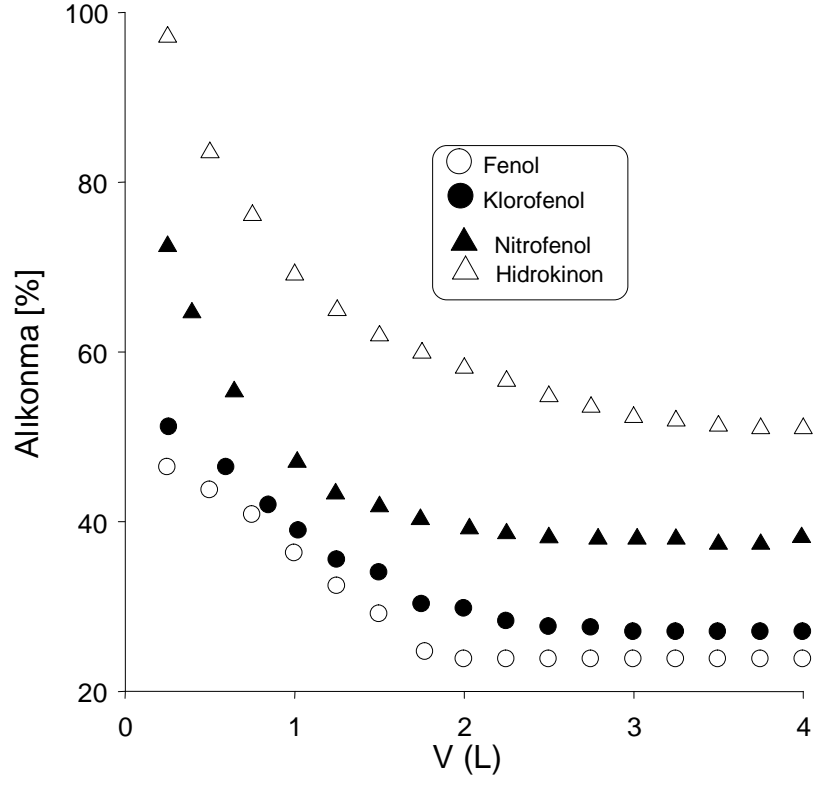


Şekil 4.147 UF sisteminde humik asitin süzüntü akısına TAK etkisi

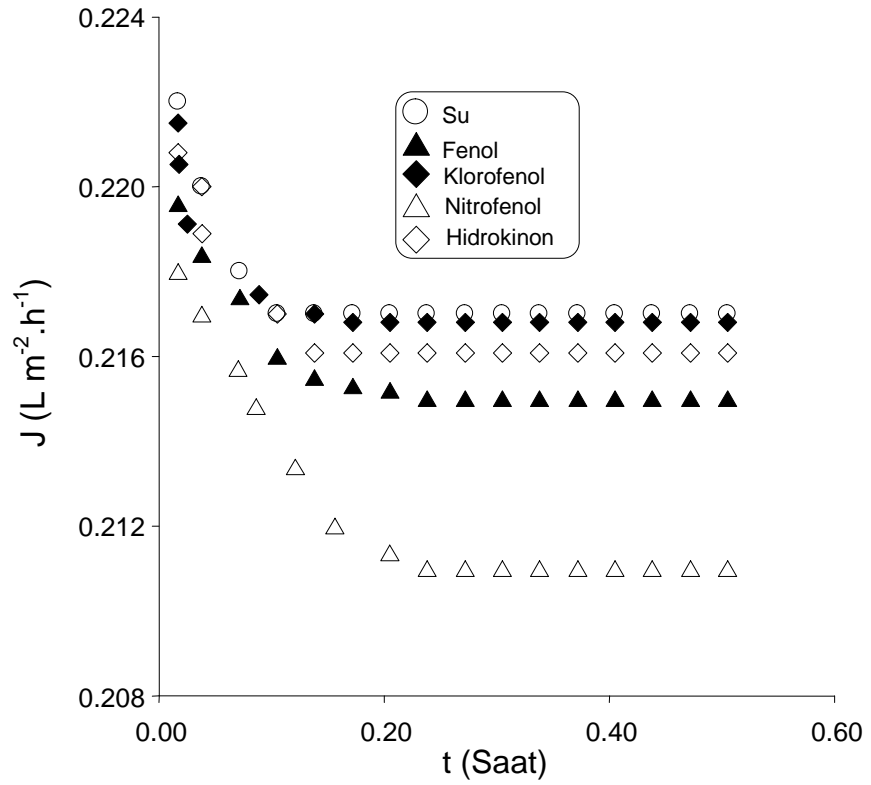
4.7 MAK/UF PROSESİ

4.7.1 MAK/UF Prosesi İle Fenolik Maddelerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Fenol (50mgL^{-1}), klorofenol (50mgL^{-1}), nitrofenol (50mgL^{-1}) ve hidrokinon (50mgL^{-1})'un MAK/UF ile alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.148 ve 4.149'da verilmiştir.



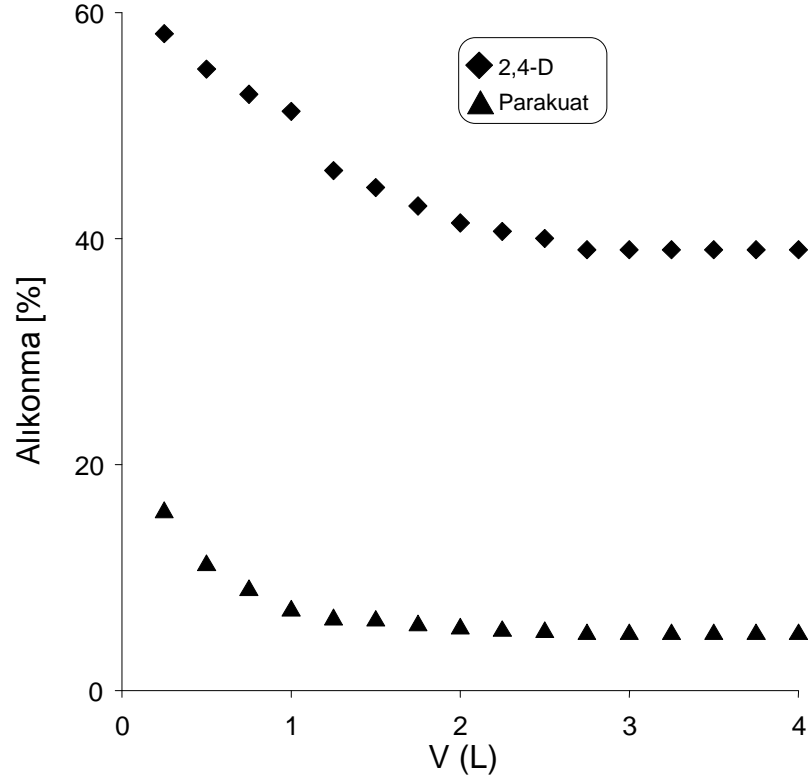
Şekil 4.148 Fenolik maddelerin alıkonmasında MAK etkisi



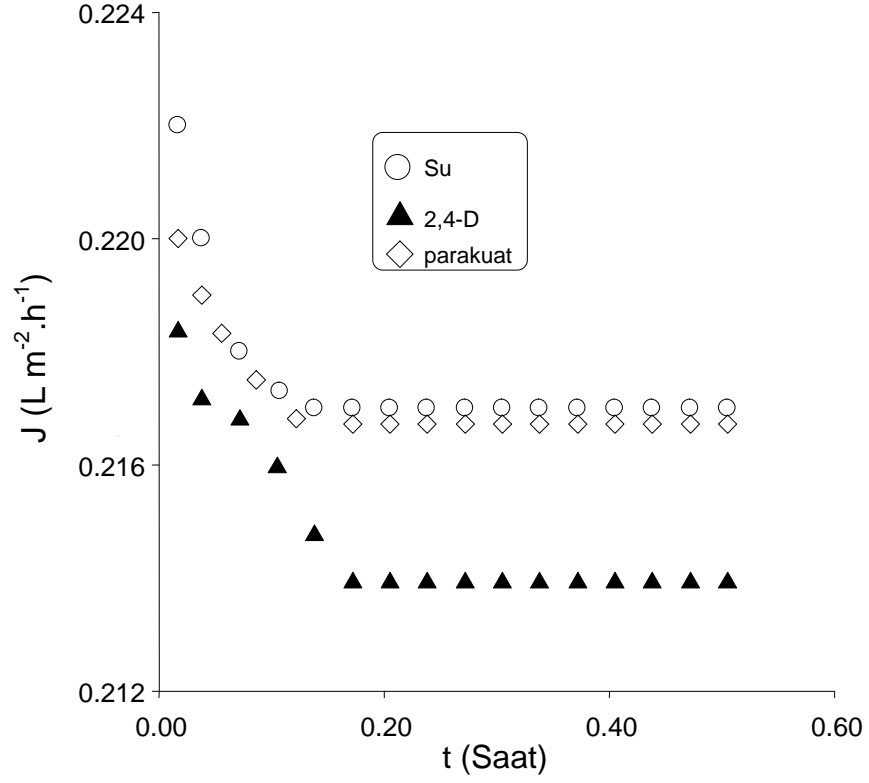
Şekil 4.149 UF sisteminde fenolik maddelerin süzüntü akısına MAK etkisi

4.7.2 MAK/UF Prosesi İle Pestisidlerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

2,4-D (80mgL^{-1}) ve parakuat (10mgL^{-1}) 'ın MAK/UF ile alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.150 ve 4.151'de verilmiştir.



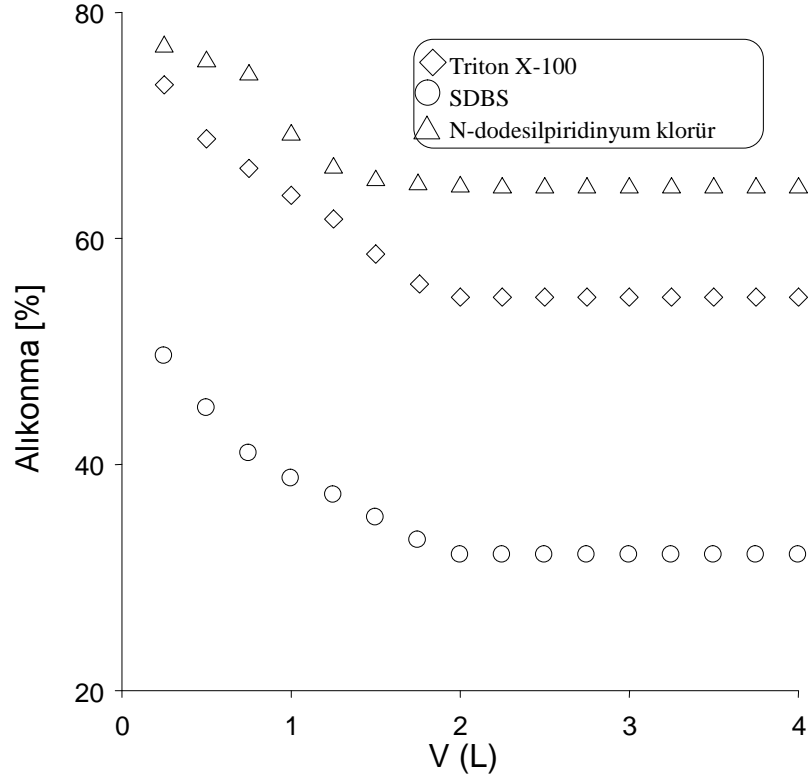
Şekil 4.150 Pestisidlerin alıkonmasında MAK etkisi



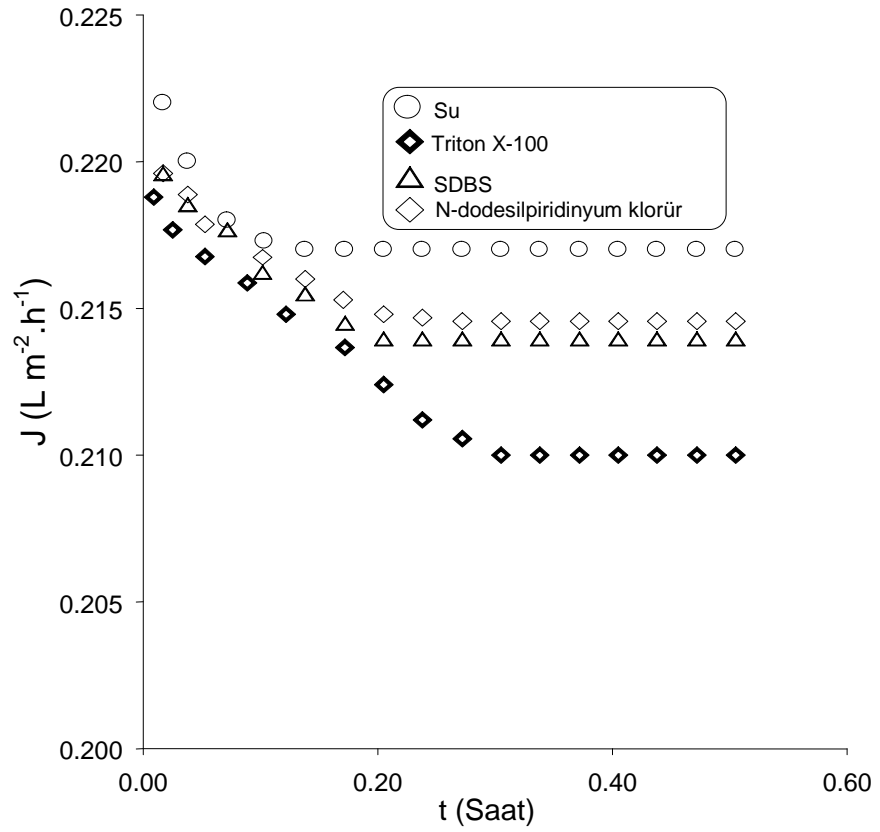
Şekil 4.151 UF sisteminde pestisidlerin süzüntü akısına MAK etkisi

4.7.3 MAK/UF Prosesi İle Yüzey Aktiflerin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Triton X-100 (50mgL^{-1}), sodyum dodesilbenzenesülfonat (50mgL^{-1}) ve N-dodesilpiridinyum klorür (50mgL^{-1}) 'ün MAK/UF ile alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.152 ve 4.153'te verilmiştir.



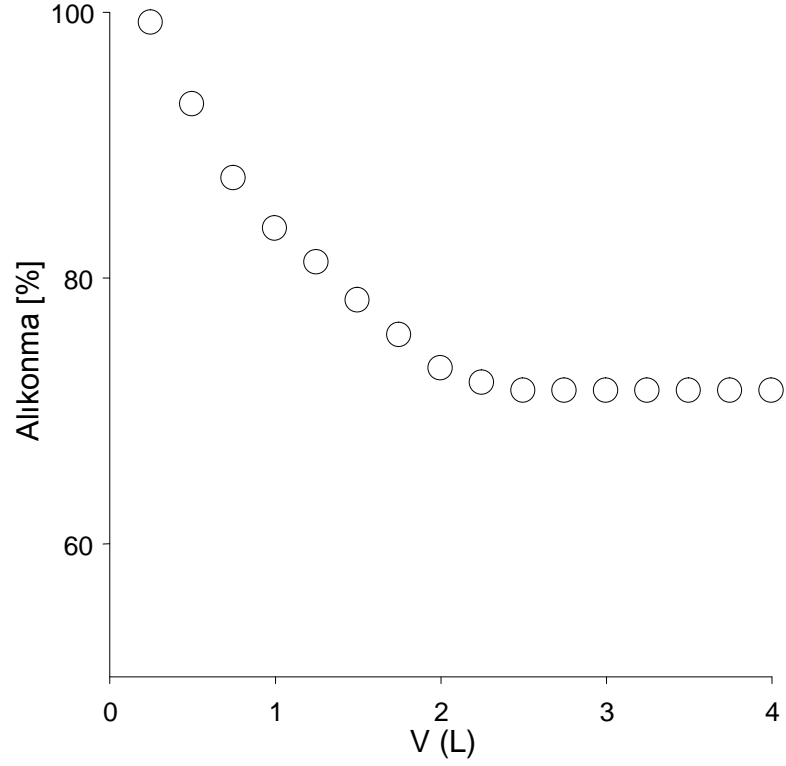
Şekil 4.152 Yüzey aktiflerin alıkonmasında MAK etkisi



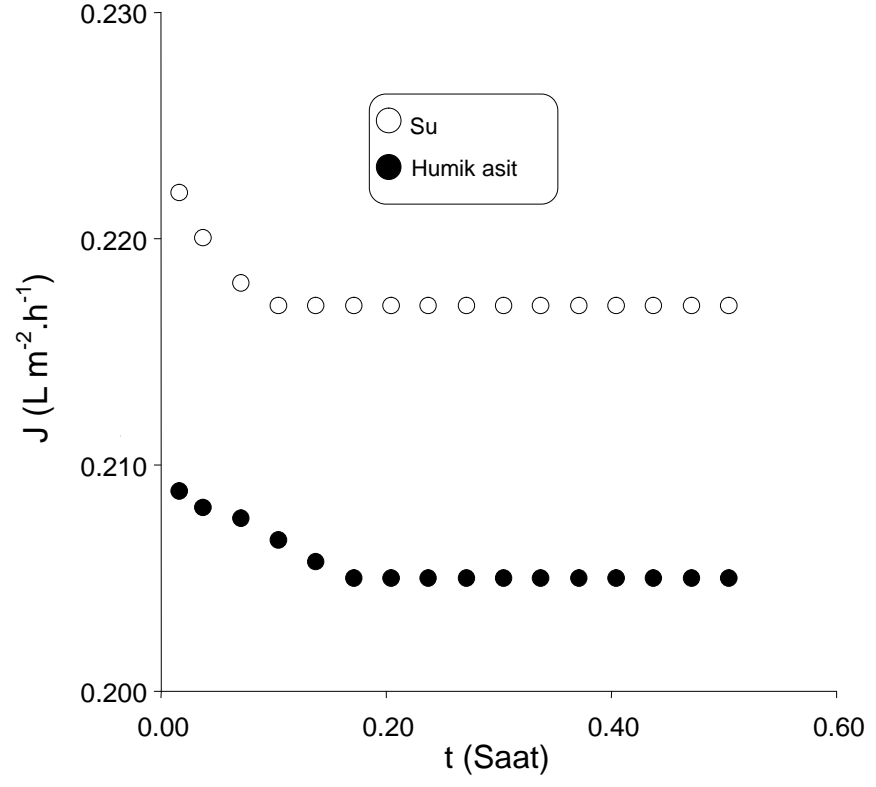
Şekil 4.153 UF sisteminde yüzey aktiflerin süzüntü akısına MAK etkisi

4.7.4 MAK/UF Prosesi İle Humik Asitin Alıkonma Yüzdesi ve Akı Azalması Üzerine Etkileri

Humik asitin (20mgL^{-1}) MAK/UF ile alıkonma yüzdesi ve akı azalması üzerine etkileri şekil 4.154 ve 4.155'te verilmiştir.



Şekil 4.154 Humik asitin alıkonmasında MAK etkisi



Şekil 4.155 UF sisteminde humik asitin süzüntü akısına MAK etkisi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 ADSORBANLAR

5.1.1 Yüzey Fonksiyonel Grupları

Bu çalışmada kullanılan toz aktif karbon piyasadan elde edilmiştir. Ticari aktif karbonlar, iki gruba ayrılır: düşük sıcaklıklarda, 200-400°C 'de aktifleştirilenler 'L karbon' , daha yüksek sıcaklıklarda, 800-1000°C 'de, aktifleştirilenler 'H karbon' olarak adlandırılır. L tipi genellikle OH⁻ iyonları adsorbe edebilen asidik yüzey siteleri geliştirirken H tipi, H⁺ adsorbe eden fenolik, alkolik, karboksilik ve kinon gruplarına uygun basit yüzey siteleri geliştirir (Sotelo ve diğ., 2002). Bu çalışmada kullanılmış olan ticari karbon H tipidir. Aktif karbonların yüzey grupları genellikle "ıslak" ve "kuru" analiz yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. "Islak" teknikler Boehm ve potansiyometrik titrasyonlar gibi titrasyonları içerir. "Kuru" yöntemler ise FTIR ve benzeri yaygın yansımaları içerir. FTIR karbon yüzeyi hakkında kalitatif bilgi vermesine rağmen, kantitatif bilgiler basit değildir ve kullanılan pek çok yaklaşımları ile özel matematiksel çözüm gerektirir. Öte yandan, Boehm ve potansiyometrik titrasyonları karbon yüzeyinde kalitatif ve kantitatif bilgi sağlar. TAK ve MAK'ın FTIR spektrumu şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. TAK ve MAK için FTIR analizinden bulunan fonksiyonel gruplar ve yüzde geçirgenlikleri tablo 4.1'de verilmiştir.

Siyah arka plan nedeniyle bu FTIR spektrumundan adsorban için net bir resim elde etmek zordur. Fonksiyonel grupların net bir resimini elde etmek için Boehm titrasyonu yapılmış olup titrasyon sonuçları tablo 4.2'de verilmiştir.

5.1.2 Adsorbanların Yüzey Alanı ve XRD İle Karakterizasyonu

TAK, MAK ve demir oksit yüzey alanları 77K'de (tablo 3.2 ve 3.3) standart N₂ adsorpsiyonu ile belirlendi. Bu magnetizasyon sürecinin yüzey alanına ve TAK'ın mikro gözenek yapı değerlerine etkisi Tablo 3.3' te görülebilir. Bu, demir oksitin TAK

parçacıkları üzerine yerleştirilmesi nedeniyle ortaya çıkan kompozit MAK, TAK ile karşılaştırıldığında düşük yüzey alana sahiptir. MAK ve demir oksit de X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Reaksiyon koşulları altında genel olarak dört demir oksit; magnetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve Götite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) oluşur. MAK için maghemit ve götite varlığını Şekil 4.4 'de; demir oksit için maghemit ve magnetit varlığı şekil 4.3'te görülmektedir. Maghemit ve magnetit mıknaıtı tarafından çekilir; bu nedenle kompozit yapıda maghemit varlığı, magnetik prosesle bulamaç içinden adsorban imkanı olduğunu gösterir.

5.1.3 TAK ve MAK İçin Sıfır Yük Noktasının Tahmini

Izoelektrik noktası (IEP), yani adsorban yüzeyininin zeta potansiyelinin sıfır olduğu yüzey, belirli bir pH'da adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşimi belirleyen önemli bir parametredir. Belirli bir adsorban, net sıfır yüke eriştiği pH ortalamasına bağlı olarak, kation veya anyon değiştirici olarak hareket edebilir. Bu noktaya sıfır yük noktası (PZC) denir. H^+ ve OH^- iyonlarından başka hiçbir iyon adsorpsiyonu olmadığında $\text{IEP} = \text{pzc}$ olur. Asit/Baz titrasyonu ve pH kaydırma tekniği adsorbanını pzc'sini belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Hem TAK ve MAK için kütle titrasyon sonuçları şekil 4.6 ve 4.7,de gösterilmektedir. TAK ve MAK için sıfır yük noktaları, platodan sırasıyla 8.98 ve 8.67 olarak belirlenmiştir.

5.2 KESİKLİ ADSORPSİYON

5.2.1 Adsorpsiyon Kinetiği

Atık su arıtmasında dengeye ulaşması için gerekli temas süresi önemli bir faktördür. Fenol, klorofenol, nitrofenol ve hidrokinonun TAK ve MAK üzerine adsorpsiyon zamanının fonksiyonu (Şekil 4.8-4.11) olarak incelendi. Adsorbatların bilinen konsantrasyonlarında TAK ve MAK bilinen miktarı ile temasa geçirildi. Örnekleri farklı zaman aralığında alındı ve adsorbat konsantrasyonları için analiz edildi.

Bu adsorbatların adsorpsiyon sürecinin ilk birkaç dakikası içinde hızlı bir şekilde alınması, başlangıçta adsorpsiyon sitelerinin ve daha fazla kullanılabilir ve adsorbatların

kolayca bu kesimlerde adsorbe oluşunun ortaya çıkması nedeniyledir. Bu olayı adsorbatların adsorbe miktarının denge değerini yani adsorpsiyon başlangıçta doğrusal olarak artar, sonra doğrusal olmayan daha küçük bir oranda devam eder ve denge anı olarak adlandırılan zamanda doyuma ulaşır. Çalışma kapsamında maddeler için denge süreleri tabloda verilmiştir. MAK için denge süresinin TAK için olandan daha düşük olduğu tablo 4.3'ten görülebilir. Bu emprenye işleminin adsorban mikroporlarını bloke etmesi ve böylece nispeten kısa bir süre içinde doymuş olması ile açıklanabilir.

Çalışmada kullanılan üç pestisid için konsantrasyonun zamanla değişimi şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'te; TAK ve MAK için denge süreleri tablo 4.4'te verilmiştir. Triton X-100, SDBS ve N-dodesilpiridinyum klorür için konsantrasyonun zamanla değişimi şekil 4.15, 4.16 ve 4.17'de; TAK ve MAK için denge süreleri tablo 4.5'te verilmiştir. Adsorpsiyonda humik asitin konsantrasyona zamanla etkisi şekil 4.18'de, denge süresi tablo 4.6'da verilmiştir.

Adsorpsiyon sürecinde adsorban tarafından adsorbatın uzaklaştırılmasının ana adımları şunlardır: Adsorban dış yüzeyine giren parçacıkların taşınması, dış yüzeyde küçük bir miktar adsorpsiyon hariç adsorban gözeneklerinden adsorbat taşınması (intrapartiküler difüzyon) ve adsorbanın iç yüzeyine giren partiküllerin (adsorbat) adsorpsiyonu. Bu kontrol adımı, genel uzaklaştırma oranını etkileyen, önemli bir adımdır. Kinetik mekanizmayı anlamak için, t anında zamanın kareköküne karşı sorplanan adsorbat miktarı grafiğe geçirildi (şekil 4.19-4.29 arası). Her adsorbat için elde edilen grafik iki ya da üç aşamada şunları içerebilir: (a) İlk bölümü sınır tabakası difüzyonu ya da dış yüzey nedeniyle adsorpsiyon, (b) ikinci aşamada tanecik içi difüzyona atfedilen kademeli bir adsorpsiyon ve (c) adsorpsiyon hızının azaldığı son denge aşaması. Şekiller doğrusal ilişkinin ardından eğri göstermektedir. Eğrisel kısım sınır tabaka etkisiyle, doğrusal kısım tanecik içi difüzyon etkisiyle açıklanabilir. Eğrilerin lineer kısmı orijin üzerinden geçerse, intrapartiküler difüzyonun ana kontrol adımı olduğu düşünülebilir. Eğrilerin lineer kısımlarının orijini geçmemesi, belirten adsorpsiyon için intrapartiküler difüzyonun ana kontrol adımı olmadığını gösterir. Fenolik maddelerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu halinde fenol, klorofenol ve hidrokinon için eğrilerin lineer kısmı orijin üzerinden geçmez; bu da, intrapartiküler difüzyonun ana kontrol adımı olmadığını gösterir. Nitrofenol için ise, lineer kısmın orijin üzerinden

geçtiğinden intrapartiküler difüzyonun ana kontrol adımı olduğu görülür. TAK ve MAK üzerinde pestisit adsorpsiyonu durumunda; 2,4-D ve linuron için orijinden geçen doğrusal kısım intrapartiküler difüzyonun ana kontrol adımı olduğunu, parakuat için ise lineer kısmının orijin üzerinden geçmemesi intrapartiküler difüzyonun ana kontrol adımı olmadığını gösterir. Yüzey aktiflerin TAK ve MAK üzerinde adsorpsiyonu halinde; SDBS ve N-dodesilpiridinyum klorür için lineer kısmının orijin üzerinden geçmemesi intrapartiküler difüzyonun ana kontrol adımı olmadığını gösterirken, Triton X-100 için lineer kısım orijin üzerinden geçtiğinden intrapartiküler difüzyonun ana kontrol adımı olduğu anlaşılır. TAK ve MAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için de orijin üzerinden geçtiğinden intrapartiküler difüzyonun ana kontrol adımı olduğu görülür. Çalışmada kullanılan bu bileşikler için intrapartiküler difüzyon sabitleri tablo 4.7-4.10 arasında verilmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması ve adsorbanların performansını değerlendirmek için çok önemlidir. Kinetik deneylerindeki değerleri değerlendirmek için birkaç kinetik model kullanılır. Bunlar arasında birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden Lagergren modelleri kirleticilerin adsorban tarafından sulu ortamdan uzaklaştırılmasını tanımlamak için sık sık başarıyla kullanılmıştır. Bütün maddeler için yalancı birinci ve ikinci dereceden denklemler uygulandı. Yalancı ikinci derece denklemler için R^2 değerleri daha yüksek bulundu. Benzer sonuçlar gübre ve çelik sanayi atıkları üzerinde 2,4-D ve karbofuran adsorpsiyonu (Gupta ve diğ., 2006), biyokütleden hazırlanan aktif karbon ile fenol adsorpsiyonu (Hameed ve diğ., 2006), boya biyokütle üzerinde Remazol Black B, RB2 ve PY2 biyosorpsiyonu (Aksu ve Tezer, 2000; Aksu, 2001), çapraz bağlı kitosan boncuklar üzerinde anyonik boya adsorpsiyonu (Chiou ve diğ., 2002; Chiou ve diğ., 2004), zeolit üzerinde ve polietilen glikol adsorpsiyonu (Chang ve diğ., 2003) için gözlenmiştir.

K_2 ve q değerleri eğimden ve t' 'ye karşı q/t eğrisinin kesiminden hesaplandı (Şekil 4.30-4.50). Adsorbanlar için K_2 ve R^2 değerleri tablo 4.11-4.14 arasında verilmiştir. Deneylerin geri kalanı için, denge süresi, denge kurmak için gereken zamandan daha fazla olup 1 saattir.

5.2.2 Adsorpsiyon İzotermi

TAK ve MAK ile fenolik maddeler, pestisitler, ve yüzey aktifler ve humik asit adsorpsiyonunu kantitatif tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denklemleri kullanılmıştır. Langmuir izotermi fenolik maddeler için şekil 4.51 – 4.58 arasında, pestisidler için şekil 4.75 – 4.79 arasında, yüzey aktifler için şekil 4.90 – 4.95 arasında ve humik asit için şekil 4.108 ile 4.109’da verilmiştir. Denge konsantrasyonuna (C) karşı spesifik adsorpsiyon (C/q) eğrisi adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğunu göstermektedir. Langmuir sabitleri Q_0 ve b, eğimden ve eğrilerin kesişmesinden hesaplanıp tablo 4.15-4.18 arasında verilmiştir.

Fenol<Klorofenol<nitrofenol<hidrokinon sırasına göre fenolik maddeler için MAK üzerinde adsorpsiyon kapasitesi artar. Aynı eğilim TAK gözlemlendi. Ancak TAK için bu maddelerin adsorpsiyon kapasitesi MAK için olandan daha yüksek bulundu. Pestisitler için TAK adsorpsiyon kapasitesinde linuron için 2,4-D ve parakuattan yüksektir. MAK durumunda aynı eğilim gözlemlendi. Triton X-100 <sodyum dodesilbenzenesülfonat <N-dodecylpiridinium klorür sırasına göre MAK için yüzey aktif adsorpsiyon kapasitesi artar. TAK adsorpsiyon kapasitesi MAK'ten daha yüksek bulunmuştur.

MAK adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması demir oksit imprenyesi tarafından mikropor blokajı ile ilgilidir. Demir oksit toplam yüzey alanını azaltarak TAK'e kıyasla MAK'nin daha düşük yüzey alana sahip olmasına neden olur.

Fenolik maddeler (şekil 4.59-4.66 arasında), pestisidler (şekil 4.80-4.84 arasında), yüzey aktifler (şekil 4.96-4.101 arasında) ve humik asit (şekil 4.110 ve 4.111) için eğimden ve kesim noktasından hesaplanan Freundlich sabitleri K ve n tablo 4.15-4.18 arasında verilmiştir. Tablo 4.15-4.18 arasında verilen korelasyon katsayıları çok düşüktür ve bu nedenle K değerleri n değerleri karşılaştırılmaz. En iyi uyum Langmuir modeli ile gözlemlenmiştir. Bu model için kararlılık katsayısı değerleri Freundlich modeline göre daha yüksektir. Freundlich izotermi yaygın olarak kullanılır fakat Langmuir modelinin aksine, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi için bilgi vermez (Bekbölet ve diğ; 1999, Susarla ve diğ; 1993, Belmouden ve diğ; 2001, Aksu ve diğ., 1999; Aksu, 2002; Juang ve diğ., 1997).

TAK ve MAK üzerinde sulu çözeltilerden fenolik maddeler, pestisitler, yüzey aktifler ve hümik asit adsorpsiyonu çalışılmış olup, adsorpsiyon izotermi şekliyle verilmiştir. Giles ve diğerleri (1960) sorpsiyon izotermi başlangıç eğimleri ve eğriliklerine dayalı olarak sınıflandırdı. İzotermi; Yüksek benzeşme (H), Langmuir (L), sabit ayırma (C) ve sigmoid şekilli (S) sınıflarına ayırdılar. H eğrileri, genellikle çözünenin iyonik miseller olarak adsorbesi ve yüksek afiniteli iyonların düşük afiniteli iyonlarla değişiminden kaynaklanır. L eğrileri, genellikle bir yüzeye yatay bağlanarak adsorplanan moleküllerin, bazen de özellikle güçlü moleküller arası çekim ile dikey bağlanarak adsorplanan iyonların göstergesidir. C eğrileri, katıya çözücünden daha fazla nüfuz etme eğilimindeki solütlerden kaynaklanan lineer eğrilerdir. S eğrileri, yüzeye dik adsorbe moleküllerin göstergesidir. L eğrileri en sık görülen ve en iyi bilinenlerdir. L eğrisi çoğunlukla sulu çözeltilerden adsorpsiyonda gerçekleşir. Başlangıçtaki büküm, adsorbentte daha fazla sitenin kaplandığını ve dik bağlantı için yer kalmadığını gösterir. Bu, çözünen moleküllerin dikey bağlanmadığını ya da çözücüde güçlü bir rekabet olmadığını gösterir. H tipi izoterm, L tipinin başlangıç eğimi çok yüksek olan özel bir durumdur. H ve L izotermi her ikisi de bir dışbükey şekildedir; L izotermi eğimi sabit kalırken H izotermi eğimi çok yüksek değerlere ulaşır. Bu, H izotermi sorpsiyon afinitesinin konsantrasyon azalması ile arttığını gösterir ve solüt, adsorbent için yüksek afinite gösterir. Bu nedenle izotermi başlangıç kısmı dikeydir.

Fenol, klorofenol, nitrofenol ve hidrokinon için Giles izotermi Şekil 4.67-4.74 arasında gösterilmiştir. Fenol sözkonusu olduğunda TAK ve MAK'in her ikisi için izotermi L tipi olurken, nitrofenol, klorofenol ve hidrokinonda ise TAK için H tipi, MAK için L tipidir. 2,4-D, linuron ve parakuat için Giles izotermi şekil 4.85-4.89 arasında gösterilmiştir. TAK ve MAK üzerinde 2,4-D için C'ye karşı q eğrisi L tipi izoterm göstermektedir. TAK sözkonusu olunca tam bir plato varken MAK için tam bir plato yoktur. Linuron için, TAK için izoterm L tipi iken parakuat'ta hem TAK, hem de MAK için tam bir plato yapan L tipi izoterm vardır.

Triton X-100, sodyum dodesilbensülfonat ve N-dodesilpiridinyum klorür için Giles izotermi Şekil 4.102-4.107 arasında gösterilmiştir. Triton X-100 için izoterm hem TAK hem de MAK için L tipidir. Triton X-100 adsorpsiyon çoklu tabaka oluşumu göstermektedir. Sodyum dodesilbensülfonat için MAK üzerinde dik plato olup,

TAK üzerinde ise dik plato olmayan L tipidir. N-dodesilpiridinyum klorür için ise TAK üzerinde H tipi ve MAK üzerinde L tipidir.

TAK ve MAK üzerinde humik asit adsorpsiyonu için Giles izotermi Şekil 4.112 ve 4.113'te gösterilmiştir. Adsorpsiyon izotermi hem TAK ve MAK ile L tipidir.

5.3 HİBRİT PROSESLER

5.3.1 GAK Filtrelerde Adsorpsiyon

Fenolik maddeler, pestisitler, yüzey aktifler ve humik asit için GAK deneylerinden elde edilen, V' 'ye karşı C/C_0 eğrileri Şekil 4.114-4.123 arasında gösterilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan maddeler için GAK'nin yüksek adsorpsiyon kapasitesi, filtrelerdeki GAK miktarının kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılan TAK ve MAK ile karşılaştırılabilecek kadar fazla olmasından kaynaklanır. Bu bileşikler için kolon parametreleri tablo 4.19-4.22 arasında verilmiştir. Bu maddelerin adsorpsiyon kapasitesi tablolardan karşılaştırılabilir. Fenolik maddeler için, kolon adsorpsiyon kapasitesi nitrofenol > hidorkinon > fenol > klorofenol sırasına göre sıralanmaktadır. Pestisidlerin kolon adsorpsiyon kapasitesi; 2,4-D için parakuattan daha yüksektir. Yüzey aktifler için kolon adsorpsiyon kapasitelerinde Triton X-100 > SDBS > N-dodesilpiridinyum klorür düzeni vardır. Humik asit yapısı adsorbent ve adsorbat arasında güçlü bir etkileşim sağlayabilecek çok sayıda fonksiyonel grup içerdiğinden, çalışmada kullanılan maddelerden humik asit için yüksek kolon adsorpsiyon kapasitesi gözlemlendi. Ayrıca besleme hızı arttığı zaman kapasitenin düştüğü görülmektedir. Bu durum hızın artmasıyla beraber çözelti ile adsorbentin temas süresinin azalması ile açıklanabilir.

5.3.2 Ultrafiltrasyon Membran Protokolü

Ultrafiltrasyon membran ile organik maddelerin tutulması organik maddelerin moleküler hacmi ve fiziko-kimyasal özelliklerine bağlıdır (Staub ve diğ., 1984). Doğal organik madde (DOM) molekülleri sentetik organik bileşikler ile karşılaştırıldığında yüksek bir hacme sahiptir. Crozes ve diğerlerine (1995) göre membran gözenek

boyutundan daha küçük olan düşük molekül ağırlıklı moleküllerin adsorpsiyonu, önemli ölçüde irreversibl kirlenmeye yol açabilir.

İlk aşamada gözenekler içinde sentetik organik moleküllerin adsorbe olup, daha sonra yavaş yavaş membran gözenekleri doymuş hale gelirken, DOM molekülleri gözenek boyutunu aşması nedeniyle membran tarafından alıkonur. Bu noktadan sonra daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmez ve süzüntüde istikrarlı bir konsantrasyon görülür. Sentetik organik moleküllerin membran MWCO'sundan daha küçük olup iç kirlenmesine yol açabilir. Bu iç kirlenme gözeneklerin tam veya kısmi blokajına neden olabilir. Kirlenme çözünen molekül hacminin yanı sıra, membran gözenek boyutu ve membran malzemenin kimyasal yapısına da bağlıdır. Membranının hidrofobik veya hidrofilik yapıda olması kirliliklerin alıkonmasında önemli bir rol oynar.

TAK yüksek yüzey alanına sahip ve MAK ile karşılaştırıldığında iyi bir adsorbandır. TAK karıştırma tankında adsorbat çözeltilerine eklendi ve bir saat karıştırıldı. Sonra bulamaç TAK çökmesi için başka bir tanka aktarıldı. TAK tamamen çökmez; boru ve debimetre kararmasına neden olur. Aynı zamanda membran yüzeyinde kek oluşturur. Çökme tankında tamamen çökmediği gibi, membran yüzeyinde bu kek oluşumu süzüntü akısında düşüş ve TAK için geri yıkama zamanının yüksek olmasına neden olur (Jonsson ve diğ., 1997). boru ve debimetre kararması ile uzun geri yıkama süresi TAK'in ekonomik olumsuz etkileridir. MAK parçacıkları ama TAK'e kıyasla düşük yüzey alanına sahip olduğu gibi, üzerine bu parçacıkların demir oksit emprenye edilmiş olduğundan daha ağırdır. TAK ile karşılaştırıldığında çökme süresi daha kısadır. Magnetik alan uygulayarak, adsorban kolayca çözeltiden ayrıldı.

5.3.3. Organik Maddelerin Alıkonma Yüzdesi

Çözünenin tutunması membran gözenek boyutuna ve yapısına bağlıdır. Çözelti ve membranın kimyasal etkileşimleri adsorpsiyon gibidir; konsantrasyon polarizasyonu ve kirlilik de önemlidir (Aiken, 1984; Buffle ve diğ., 1978).

Şekiller fenolik maddeler (4.124), pestisitler (4.126), yüzey aktifler (4.128) ve hümik asitin (4.130) yalnız membran ile alıkonma yüzdesini göstermektedir. Şekil 4.140, 4.142, 4.144 ve 4.146 hibrid sistem öncesi TAK ile muameleyi gösterirken şekil 4.148,

4.150, 4.152 ve 4.154 MAK ile muameleyi gösterir. Şekil 4.132, 4.134, 4.136 ve 4.138 kirlilik kontrolü için arıtma öncesi GAK filtreler ile hibrid sistem çalışma kapsamında maddelerin alıkonma yüzdesini göstermektedir.

Şekillere bakıldığında, çalışma kapsamında maddelerin alıkonma yüzdesinin sadece membranda GAK için daha yüksek olduğu açıktır. Fenolik maddeler için adsorban yardımı olmaksızın membran tarafından alıkonma yüzdesi fenol ve nitrofenol için daha yüksek iken klorofenol ve hidrokinon için daha düşüktür. Bunun sebebi bu maddelerin yüksek çözünürlüğüdür. Çözücüyle hidrofobik etkileşimleri hidrofilik etkileşimlerinden daha fazla olan fenol ve nitrofenol suda daha az çözünür. Böylece membranın hidrofobik yüzey ile temas etmesi pozitif bir etkileşim sonucu kuvvetli şekilde adsorbe olur. Alıkonma yüzdesi 2,4-D için, parakuat ile karşılaştırıldığında yüksektir. Yüzey aktif çözeltilerin ultrafiltrasyon sırasında membranın taşıma ve ayırma özellikleri konsantrasyon polarizasyonu, membran kirlenmesi ve yüzeyaktif ile membran arasındaki etkileşim gibi çeşitli olaylara bağlanabilir.

Izabela Kowalska'ya (2008) göre polietersülfon membran ile yüzey aktifler için iyi ayırma izlenebilir. Katyonik yüzey aktif N-dodesilpiridinyum klorür için anyonik yüzey aktif SDBS'ye göre daha yüksek alıkonma yüzdesi ve süzüntü akışında daha fazla düşüş gözlemlendi. Noniyonik yüzey aktif Triton X-100 için ise daha düşük alıkonma yüzdesi ve süzüntü akışında daha az düşüş gözlemlendi. Yüzey aktif maddelerin alıkonma yüzdesinin düşük olması, deneyde kullanılan yüzey aktiflerin yüksek miktarda olmasından kaynaklanıyordu.

Izabela Kowalska ve diğerlerine (2006) göre yüzey aktif konsantrasyonundaki artış, tutma değerlerinde azalma demektir. Hümik asit karboksil ve fenolik fonksiyonel grupları olan bir anyonik polielektrolittir. Moleküler ağırlığınının membranın MWCO'sundan daha yüksek olması yüksek bir alıkonma yüzdesi ve süzüntü akışında düşüş gözlenmesinin nedenidir. Bu, kısmen, Hümik asitin (hidrofobik) çözünürlüğünün daha düşük olması ve hümik asit moleküllerinin daha fazla bağlantı yerlerinin olabildiği gerçeğinden kaynaklanır.

Çalışmada kullanılan membran da hidrofobiktir. Membran ile humik asit etkileşimi, çalışmada kullanılan diğer maddeler ile karşılaştırıldığında, daha fazla kirlenmeye neden oldu. GAK varlığında alıkonma yüzdesi artışı adsorbanın yüksek adsorptif güçlerine bağlı olarak artar. TAK, membran prosesinde kirlilik kontrolü için birçok yazar tarafından kullanılmıştır (Lee ve diğ., 2000; Lin ve diğ., 1999). Ancak membran yüzeyinde kek oluşumu nedeniyle yazarlar tarafından akıda bir düşüş gözlenmiştir. Ayrıca debimetre ve membran sisteminde boru kararmasına ve membran yüzeyi üzerinde geri yıkama süresini uzatan kek oluşumuna neden olur. GAK filtreler deney esnasında kirleticileri başarıyla uzaklaştırmasına rağmen ekonomik açıdan incelenirse, GAK filtrelerinin kullanılması mümkün değildir. Deneysel döngü başına yaklaşık 140g GAK kullanılmıştır. Hem TAK hem MAK içim gelişmiş tutunma gözlenmiştir. Fakat TAK'ye kıyasla düşük yüzey alanına bağlı olarak tutunma yüzdesi düşük olan MAK için debimetre ve boruların kararması gibi ikincil sorunlar görülmedi.

5.3.4 Süzüntü Akısı Üzerinde Organik Maddelerin Etkileri

Adsorbent olduğu ve olmadığı durumlarda süzüntü akısındaki düşüş fenolik maddeler için, şekil 4.125, 4.133, 4.141 ve 4.149; pestisidler için şekil 4.127, 4.135, 4.143, ve 4.151; yüzey aktifler için şekil 4.129, 4.137, 4.145 ve 4.153; humik asit içinse şekil 4.131, 4.139, 4.147 ve 4.155'te verilmiştir.

Distile su için ilk aşamalarda süzüntü akısında, membranın esas direnci nedeniyle ve distile suda mevcut olan iyonların etkileşimine de bağlı olabilen bir düşüş vardır. Sonra süzüntü akısı kararlı bir duruma ulaşır ve artık deney süresince etkilenmez. Çalışma kapsamında maddelerin molekül ağırlıkları membran MWCO'dan daha küçüktür. Bu maddelerin membrandan serbestçe geçmesi beklenir ve yığın konsantrasyonu süzüntü konsantrasyonunua eşit olmalıdır. Ancak, düşük tutmaya rağmen bu maddelerde akı azalmaları gözlemlendi. Akı azalması fenol ve nitrofenol için yüksek oldu. Klorofenol için membran gözenekleri içinde küçük klorofenol adsorpsiyonuna bağlı olarak distile su ile çözelti akışı arasında çok az fark görüldü. Hidrokinon için membran ile adsorpsiyon, nitrofenol ve fenol için olandan daha düşüktür. Bu, membran ile bu maddelerin kimyasal etkileşimleri temelinde açıklanabilir. Çalışmada kullanılan polietersülfon membran hidrofobiktir.

Klorofenol ve hidrokinon önemli ölçüde suda çözünebilirken; nitrofenol sıcak suda çözünür fakat soğuk suda daha az çözünür; fenol ise suda daha az çözünür. Şu halde, fenol ve nitrofenole kıyasla, klorofenol ve hidrokinon için çözünen ve çözücü arasında güçlü hidrofobik etkileşim vardır. Böylece nitrofenol ve fenol hidrofobik etkileşimler nedeniyle membran tarafından kuvvetle adsorbe edildi ve süzüntü akısında keskin bir düşüş gözlemlendi. 2,4-D için süzüntü akısındaki düşüş parakuat için olandan daha yüksek bulundu. Bu 2,4-D için yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve membran konsantrasyon polarizasyonu temelinde izah edilebilir. Süzüntü akısı düşüşü katyonik yüzey aktif N-dodesilpiridinyumklorür için anyonik yüzey aktif SDBS için olandan daha yüksek olup; non iyonik yüzey aktif Triton X-100 için en düşüktür. Bu N-dodesilpiridinyumklorür ve SDBS'nin membran tarafından kuvvetle adsorbe edilmesiyle membran gözeneklerinin küçülmesi sonucu, membranın yüksek miktarda alıkoymasından kaynaklanmaktadır. Süzüntü akıda en yüksek gerileme, çok sayıda fonksiyonel grup içeren yüksek molekül ağırlıklı maddelere atfedilen hümik asit için gözlenmiştir. GAK, UF membran ile birlikte kullanıldığında, çalışmada kullanılan dört maddede iyileşmiş akılar gözlenmiştir. İyileşmiş akılar ayrıca çalışma kapsamında maddeler için bu yüksek adsorptif kapasiteleri olan adsorbanlar olan TAK ve MAK'nin her ikisinde de gözlenmiştir.

MAK düşük yüzey alanından dolayı TAK ve MAK için süzüntü akısı içinde küçük farklılıklar olmuştur. Dolayısıyla bu maddeler için MAK adsorpsiyon kapasitesi TAK için olandan daha düşük olup çöküş tankında süzüntü akıları, fraksiyon farklılıklarına yol açan fenolik maddelerin yüksek konsantrasyonu vardır.

5.3.5 Geri Yıkama Süresi

Her 30 dakikada distile su ile geri yıkama döngüsü uygulandı. GAK ve MAK için geri yıkama süresi TAK ile karşılaştırıldığında daha az oldu. Bu, membran sisteminin içine taşınan TAK'in geri yıkama süresi çok fazlayken, mıknatıs uygulaması ile çözüldüğüden uzaklaştırılan MAK'yi tamamen uzaklaştırmak içindi. GAK parçacıkları TAK ile karşılaştırılınca daha büyük olduğundan membran sistemi içine alınmadı. TAK için membran sisteminin boruları ve akışmetresinde de kararma gözlemlendi. Ekonomik açıdan

bakıldığında, geri yıkama süresini azaltan ve boruların kararmasına neden olmayan MAK ile karşılaştırıldığında, membran sistemlerinde TAK kullanımı pahalıdır. Daha önce 30 dakikalık deneysel döngü başına, kirlilik kontrolü için hibrid sistem kullanımını ekonomik kıldığı belirtilen 140g GAK kullanıldı.

6. KAYNAKLAR

ADHAM, S.S., SNOEYINK, V.L., CLARK, M.M., BERSILLON, J., 1991, Predicting and verifying organics removal by PAC in an ultrafiltration system. *Am. Water Works Assoc. J.* 83, 81–91.

AHMARUZZAMAN, M., SHARMA, D.K., 2005, Adsorption of phenols from wastewater, *J. Colloid Interface Sci.* 287, 14–24.

AIKEN, G.R., 1984, Evaluation of ultrafiltration for determining molecular weight of fulvic acid. *Environ. Sci.Technol.* 18, 978-981.

AKSU, Z., 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. *Biochem. Eng. J.* 7, 79–84.

AKSU, Z., 2002, Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters Of The Batch Biosorption Of Nickel(II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*. *Process Biochemistry*, 38, 89-99.

AKSU, Z., YENER, J., 1999, The usage of dried activated sludge and fly ash wastes in phenol biosorption/adsorption: Comparison with granular activated carbon. *J. Environ. Sci. Health-A* 34, 1777 – 1796.

AKSU, Z., TEZER, S., 2000, Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochem.* 36, 431–439.

AKSU, Z., YENER, J., 2001, A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Manage.* 21, 695–702.

AMAT, A.M., ARQUES, A., MIRANDA, M.A., SEGUI, S., 2004, Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant, *Sol. Energy* 77, 559–566.

AOUSTIN, E., SCHAFER, A.I., FANE, A.G., WAITE, T.D., 2001, Ultrafiltration of natural organic matter. *Separation and Purification Technology* 22, 63-78

ATIYEH, H., DUVNJAK, Z., 2004, Purification of fructose syrups produced from cane molasses media using ultrafiltration membranes and activated carbon, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2), 341–362.

BAIGORRI R, FUENTES M, GONZALEZ-GAITANO G, GARCIA-MINA JM, ALMENDROS G, GONZALEZ-VILA FJ, 2009, "Complementary Multianalytical Approach To Study the Distinctive Structural Features of the Main Humic Fractions in

Solution: Gray Humic Acid, Brown Humic Acid, and Fulvic Acid." *J Agric Food Chem.* 57 (8), 3266–72.

BAKER, R.W., 2004, Membrane Technology and Applications, England: *John Wiley & Sons Ltd 2nd edition*, ISBN: 0-470-85445-6

BANAT, F.A., AL-BASHIR, B., AL-ASHEH, S., HAYAJNEH, O., 2000, Adsorption of phenol by bentonite, *Environ. Pollut.* 107, 391–398.

BANSAL, R.C., VASTOLA, F.J., WALKER, P.L., 1970, Studies on ultraclean carbon surfaces : II. Kinetics of chemisorption of oxygen on graphon, *Colloid and Interface Sci.*, 32, 187-194 .

BANSAL, R.C., VASTOLA, F.J., WALKER, P.L., 1972, Kinetics of chemisorption of oxygen on diamond. *Carbon*, 6, 443-448.

BANSAL, R.C., VASTOLA, F.J., WALKER, P.L., 1971, Studies on ultra-clean carbon surfaces—III. Kinetics of chemisorption of hydrogen on graphon. *Carbon*, 9, 185-192.

BANSAL, R.C., GOYAL, M., AGGARWAL, D., KAISTHA, B.C., 2002, Adsorptive Removal of Organics from Water. *Indian J. Chem. Technol.*, 9, 290-297.

BEKBOLET, M., YENIGUN, O., YUCEL, I., 1999, Sorption studies of 2,4-D on selected soils, *Water Air Soil Pollut.* 111, 75-88.

BELFORT, G., DAVIS, R.H., ZYDNEY, AL., 1994, The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*, 96, 1-58.

BELMOUDEN, M., ASSABBANE, A., ICHOU, Y.A., 2001, Removal of 2,4-dichloro phenoxyacetic acid from aqueous solution by adsorption on activated carbon. A kinetic study, *Ann. Chim. Sci. Materiaux* 26, 79-85.

BHATTACHARJEE, C., DATTA, S, 1996, Analysis of mass transfer during ultrafiltration of PEG-6000 in a continuous stirred cell: effect of back transport, *Journal of Membrane Science*, 119, 39-46.

BOEHNCKE, A., KOENNECKER, G., MANGELSDORF, I., WIBBERTMANN, A., 2000, *Mononitrophenols, concise international chemical assessment document* 20. WHO, Geneva, 92-4-153020-0

BOWEN. L.V.R., JENNER F., 1995, Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 56, 141-200.

BRAGHETTA, A., JACANGELO, J.G., CHELLEM, S., HOTALING, M.L., UTNE, B.A., 1997, DAF pretreatment: its effects on MF performance. *Am. Water Works Assoc. J.* 89, 90–101.

BRAGHETTA, A.H., 1995, *The influence of solution chemistry and operating conditions on nanofiltration of charged and uncharged organic macromolecules*, Dissertation (PhD), University of North Carolina, Chapel Hill.

BRUNAUER, S., 1943, *The Adsorption of Gases and Vapors*, Princeton Univ. Press, Princeton, 0-444-82828-1.

BUCKLEY, J.D., MEADOWS, A.T., KADIN, M.E., LEBEAU, M.M., SIEGEL, S. ROBISON, L.L., 2000, Pesticide exposures in children with non-Hodgkin lymphoma *Cancer*, 89, 2315–2321.

BUFFLE, J., DELADOEY, P., HAEDI, W., 1978, The use of ultrafiltration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters. *Anal. Chem. Acta.* 101, 339-357.

BURNS, C.J., BEARD, K.K., CARTMILL, J.B., 2001, Mortality in chemical workers potentially exposed to 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) 1945-94: an update, *Occup Environ Med* 58 (1), 24–30

BYHLIN, H., A. J6NSSON, A.S., 2002, Influence of adsorption and concentration polarisation on membrane performance during ultrafiltration of a non-ionic surfactant, *Desalination*, 151, 21-31

CAMPOS, C., MARINAS, B.J., SNOEYINK, V.L., BAUDIN, I., LAINE, J.M., 1998, Adsorption of trace organic compounds in CRISTAL processes. *Desalination* 117, 265–271.

CAMPOS, C., MARINAS, B.J., SNOEYINK, V.L., BAUDIN, I., LAINE, J.M., 2000, PAC-membrane filtration process I: model development. *J. Environ. Eng.* 32, 97–102.

CAMPOS, C., MARINAS, B.J., SNOEYINK, V.L., BAUDIN, I., LAINE, J.M., 2000, PAC-membrane filtration process II: model application. *J. Environ. Eng.* 34, 104–111.

CARROLL, T., KING, S., GRAY, S.R., BOLTO, B.A., BOOKER, N.A., 2000, The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. *Water Research* 34, 2861–2868.

CHANG, C.Y., TSAI, W.T., ING, C.H., CHANG, C.F., 2003, Adsorption of polyethylene glycol (PEG) from aqueous solution onto hydrophobic zeolite. *J. Colloid Interface Sci.* 260, 273–279.

CHANG, Y.J., BENJAMIN, M.M., 1996, Iron oxide adsorption and UF to remove NOM and control fouling. *J. Am. Water Works Assoc.* 88, 74–88.

CHANG, Y.J., BENJAMIN, M.M., 2003, Formation of natural organic matter fouling layer on ultrafiltration membranes. *ASCE J. Environ. Eng.* 129, 25–32.

CHANG, M.Y., JUANG, R.S., 2005, Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers *J. Colloid Interf. Sci.* 269, 35-46.

CHIOU, M.S., LI, H.Y., 2002, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *J. Hazard. Mater.* 93, 233–248.

CHIOU, M.S., HO, P.Y., LI, H.Y., 2004, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes Pigments* 60, 69–84

CHOI, H., ZHANG, K., DIONYSIOU, D.D., OERTHER, D.B., SORIAL, G.A., 2005, Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment. *J. Separation and Purification Technology* 45: 68-78.

CORCIA, A.D., 1998, Characterisation of surfactants and their biointermediates by liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr., A* 794, 165–185.

COSTA, A.R., DE FINO, M.N., ELIMELECH, M., 2006, Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* 281, 716–725.

CREMLYN, R.J., 1991, *Chapter 8 Preparation and Mode of Action, Agrochemicals.* John Willey, Chinchester, 219-227.

CROZES, G., WHITE, P., MARSHALL, M., 1995, Enhanced coagulation: Its effect on NOM removal and chemical costs. *J. AWWA*, 87(1), 78–89.

CULVER, R.E., HEATH, N.S., 1955, Saran Charcoals. Part 1 - Activation and Adsorption Studies. *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1569-1575.

DABROWSKI, A., PODKOSCIELNY, P., HUBICKI, Z., BARCZAK, M., 2005, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, *Chemosphere* 58, 1049–1070.

DACEY, J.R., THOMAS, D.G., 1954, The rate of adsorption of some low boiling gases on a modified saran charcoal. *Trans. Faraday Soc.*, 50, 344-351.

DAIFULLAH, A.A.M., GIRGIS, B.S., GAD, H.M.H., 2004, A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. *Colloid Surface A: Physicochem.* 235, 1-10.

DIRILGEN, N., INCE, N., 1995, Inhibition effect of the anionic surfactant SDS on duckweed, *Lemna minor* with considerations of growth and accumulation, *Chemosphere*, 31(9), 4185–4196.

DOULIA, D., LEODOPOULOS, C., GIMOHOPOULOS, K., RIGAS, F., 2009, Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 340, 131-141.

EMMETT, P.H., BRUNAUER, S., TELLER, E., 1938, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.

FENG-CHIN,W., RU-LING, TSENG., RUEY-SHIN, J., 2009, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics *Chemical Engineering Journal* 153, 1–8.

FIELD, J.A., FIELD, T.M., POIGER, T., SIEGRIST, H., GIGER, W., 1995, Fate of secondary alkane sulfonate surfactants during municipal wastewater treatment. *Water Res.* 29 (5), 1301–1307.

FLETCHER, W.W., KIRKWOOD, R.C., 1982, *Herbicides and Plant Growth Regulators*, Granada Publishing, London, 92-4-157147-0

FREUNDLICH, H., 1906, Über die adsorption in lösungen (Adsorption in solution), *Z. Phys. Chem.* 57, 384–470.

GALAMBOS, I., VATAI, G., BEKASSY-MOLNFIR, E., 2004, Membrane screening for humic substances removal, *Desalination* 162, 111-116.

GILES C H, MACEWAN T H, NAKHWA S N, SMITH D, 1960, Studies in adsorption. Part IX. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of Chemical Society*, 30, 3973-3993.

GONCHARUK, V. V., KUCHERUK, D .D., KOCHKODAN, V. M., BADEKHA, V. P., 2002, Removal of organic substances from aqueous solutions by reagent enhanced reverse osmosis, *Desalination*, 143, 45–51.

GROISMAN, L., RAV-ACHA, C., GERSTL, Z., MINGELGRIN, U., 2004, Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and shortchain organoclays. *Appl. Clay Sci.* 24, 159–166.

GUPTA, V.K., ALI, I., SAINI, V.K., 2006, Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. *Journal of Colloid and Interface Science* 299, 556–563.

HAMEED, B.H., RAHMAN, A.A., 2008, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials* 160, 576–581 .

HAN, S., KIM, S., LIM, H., CHOI, W., PARK, H., YOON, J., HYEON, T., 2003, New nanoporous carbon materials with high adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 58, 131-135.

HERMIA, J., 1982, Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-newtonian fluids, *Trans IChemE*, 60, 183-187.

HINZ, C., 2001, Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* 99, 225–243.

HO, Y. S., MCKAY, G., 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70, 115–124.

HO, W.S.W., SIRKAR, K.K., 1992, *Membrane Handbook*, van Nostrand Reinhold, New York, 0442237472

HOWE, K.J., CLARK, M.M., 2006, Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance, *J. Am. Water Works Assoc.* 98, 133–146.

HUMBERT, H., GALLARDA, H., JACQUEMETB, V., CROURE, J.P., 2007, Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water, *Water Res.* 41, 3803–3811.

JACANGELO, J.G., LAINE, J., CUMMINGS, E.W., ADHAM, S.S., 1995, UF with pretreatment for removing DBP precursors. *Am. Water Works Assoc. J.* 87, 100–112.

JONSSON, A.S., LINDAU, J., BRINK, J., JONSSON, B., 1997, Influence of the concentration of a low-molecular organic solute on the flux reduction of a polyethersulphone ultrafiltration membrane. *J. Membrane Science* 135, 117–128

JUANG, R.S., TSENG, R.L., WU, F.C., LEE, S.-H., 1997, Adsorption behaviour of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70, 391–399.

JUANG, R.S., LEE, W.C., CHEN, C. L., 2004, Removal of sodium dodecylbenzenesulfonate and phenol from water by a combined PAC adsorption and cross-flow microfiltration process, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (7), 240–246.

KABSCH-KORBUTOWICZ, M., BILYK, A., MOLCZAN, M., 2006, The effect of feed water pretreatment on ultrafiltration membrane performance. *Polish J. Environ. Studies* 15, 719–725.

KARIMI-LOTFABAD, S., PICKARD, M.A., GRAY, M.R., 1996. Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil, *Environ. Sci. Technol.* 30, 1145–1151.

KIM, J.S., CAI, Z.X., BENJAMIN, M.M., 2008, Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter, *J. Membrane Science* 310, 356–364.

KO, M.K., PELLEGRINO J.J., 1992, Determination of osmotic pressure and fouling resistances and their effects on performance of ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 74, 141–157.

KOJIMA, T., NISHIJIMA, K., MATSUKATA, M., 1995, Removal and recovery of phenol from FCC effluent, *J. Membrane Sci.* 102, 43–47.

KONIECZNY, K., KLOMFAS, G., 2002, Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes. *Desalination* 147, 109–116.

KNOP, A., PILATO, L.A., 1985, *Phenolic Resins Chemistry, Applications and Performance*, Springer-Verlag, Tokyo, 3-540-15039-0.

KOWALSKA, I., MAJEWSKA-NOWAK, K., KABSCH-KORBUTOWICZ, M., 2006, Influence of temperature on anionic surface active agent removal from a water solution by ultrafiltration. *Desalination* 198, 124–131

KOWALSKA, I., 2008, Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange. *Desalination* 221, 351–357.

KUJAWSKI, W., WARSZAWSKI, A., RATAJCZAK, W., POREBSKI, CAPALA, T. W., OSTROWSKA, I., 2004, Removal of phenol from wastewater by different separation techniques, *Desalination* 163, 287–296.

KUMAR, A., KUMAR, S., GUPTA, D.V., 2007, Adsorption of phenol and 4 nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 147, 155–166.

LAGERGREN, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakad, *Handlingar* 24, 1–39

LAHOSSINE-TURCAUD, V., WIESNER, M.R., BOTTERO, J., MALLEVIALLE, J., 1990, Coagulation in pretreatment for Ultrafiltration of a surface water. *Am. Water Works Assoc. J.* 82, 76–81.

LAINÉ J.M., HAGSTROM J.P., CHARK M.M., MALLEVIALLE J., 1989, Effects of ultrafiltration membrane composition, *J. AWWA*, 89, 61-67.

LAINÉ, J.M., VIAL, D., MOULART, P., 2000, Status after 10 years of operation-overview of UF technology today. *Desalination* 131, 17–25.

LANGMUIR, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.

LEE, S.J. ; CHOO, K.H.; LEE, C.H, 2000, Conjunctive use of ultrafiltration with powdered activated carbon adsorption for removal of synthetic and natural organic matter *J.Ind. Eng. Chem.* 6, 357-364.

LERDA, D., RIZZI, R., 1991, Study of reproductive function in persons occupationally exposed to 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), *Mutation Research* 262(1), 47-50.

LEWIS, M.A., 1991, Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment, *Water Res.*, 25(1), 101–113.

LI, Y., ZHANG, P., DONG, F.L., CAO, X.L., SONG, X.W., CUI, X.H., 2005, The array and interfacial activity of sodium dodecyl benzene sulfonate and sodium oleate at the oil/water interface, *J. Colloid Interface. Sci.* 290, 275–280.

- LIAO, Q., SUN, J., GAO, L., 2008, The adsorption of resorcinol from water using multiwalled carbon nanotubes, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 312, 160–165.
- LIMOUSIN, G., GAUDET, J.P., CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTHE`S, V., KRİMİSSA, M., 2007, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22, 249–275.
- LIN, C.F.; HUANG, Y.J.; HAO, O.J., 1999, Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment, *Wat. Res.* 33, 1252-1264.
- LIN, S.H.; HSIAO, R.C.; JUANG, R.S, 2006, Removal of soluble organics from water by a hybrid process of clay adsorption and membrane filtration, *Journal of Hazardous Materials* B135, 134–140
- LIN, T.M, LEE, S.S, LAI, C.S, LIN, S.D., 2006, "Phenol burn". *Burns: Journal of the International Society for Burn Injuries* 32 (4), 517–521.
- LIN, C.F., LIU, S.H., HAO, O.J., 2001, Effect of functional groups of humic substances on UF performance, *Water Research* 35, 2395-2402.
- LORENC-GRABOWSKA, E., GRYGLEWICZ, G., 2005, Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons. *J. Colloid Interf. Sci.* 284(2), 416-423.
- LUA, A.C., GUO, J., 2001, Adsorption of sulfur dioxide on activated carbon from oil-palm waste. *J Environ Eng ASCE* 127(10), 889–94.
- MAA, Y.F., HSU, C.C., 1996, Aggregation of recombinant human growth hormone induced by phenolic compounds. *Int. J. Pharm.*, 140, 155–168.
- MAARTENS, A., SWART, P., JACOBS, E.P., 1999, Feed-water pretreatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter. *J. Membrane. Sci.* 163, 51–62.
- MAHRAMANLIOGLU, M., AL, M., ZAHOOR, M., CINARLI, A., KIZILCIKLI, I., 2010, Removal of phenol red by activated and magnetic activated carbons. *Fresen. Environ. Bull.* 5a, 911-918.
- MATSUI, Y., YUASA, A., COLAS, F., 2000, Effects of operational modes on the removal of a synthetic organic chemical by powdered activated carbon during ultrafiltration, *Proceedings of the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production vol. 1. Desalination Publications*, Italy: L'Aquila, 215–224.
- MATSUI, Y., COLAS, F., YUASA, A., 2001, Removal of a synthetic organic chemical by PAC-UF systems. II: Model application. *Water Research* 35(a), 464–470.

MATSUI, Y., YUASA, A., ARIGA, K., 2001, Removal of a synthetic organic chemical by PAC-UF systems. I: Theory and modeling. *Water Research* 35(b), 455–463.

MC DONOGH, R.M., FELL, C.J.D., FANE, X.G., 1984, Surface charge and permeability in the ultrafiltration of non-flocculating colloids, *Journal of Membrane Science*, 21, 285-294.

MOZIA, S., TOMASZEWSKA, M., MORAWSKI, A.W., 2005, Studies on the effect of humic acids and phenol on adsorption-ultrafiltration process performance, *Water Research*, 39, 501–509.

MULLIGAN, C.N., YONG, R.N., GIBBS, B.F., 2001, Surfactant- enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Eng. Geol.*, 60, 371–380.

MUNCH, W.D., ZESTAR, L.P., XNDERSON, J.L., 1979, Rejection of polyelectrolytes from microporous membranes, *J Membrane Science*, 5,77-102.

NABI, S.A., NAUSHAD, M., 2007, Studies of cation-exchange thermodynamics for alkaline earths and transition metal ions on a new crystalline cation-exchanger aluminium tungstate: effect of the surfactant's concentration on distribution coefficients of metal ions, *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 293, 175–184.

NOBLE, R.D., STERN, S.A.,1995, *Membrane separations technology-principles and applications*, Elsevier, USA, 0-444-81633-X

NYSTROM, M., RUOHOM KI, K., KAIPIA, L., 1996, Humic acid as a fouling agent in filtration. *Desalination* 106, 79-87.

OLUMIDE, Y.M., AKINKUGBE, A.O., ALTRAIDE, D., MOHAMMED, T., AHAMEFULE, N., AYANLOWO, S., ONYEKONWU, C., ESSEN, N., 2008, "Complications of chronic use of skin lightening cosmetics". *International Journal of Dermatology* 47 (4) 344–353.

PANIZZA, M., DELUCCHI, M., CERISOLA, G., 2005, Electrochemical degradation of anionic surfactants, *J. Appl. Electrochem.* 35, 357–361.

PARK, S.K., BIELEFELDT, A.R., 2003, Equilibrium partitioning of a non-ionic surfactant and pentachlorophenol between water and a non-aqueous phase liquid, *Water Res.* 37, 3412–3420.

PATEL, M., 2004, Surfactant based on renewable raw materials. Carbon dioxide reduction potential and policies and measures for the European Union, *J.Indus. Ecol.*, 7, 46–62.

PENG, X., LUAN, Z., CHEN, F., TIAN, B., JIA, Z., 2005, Adsorption of humic acid onto pillared bentonite., *Desalination* 174, 135-143.

PETER-VARBANETS, M., ZURBRUGG, C., SWARTZ, C., PRONK, W., 2009, Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology, *Water Research* 43, 245–265.

PETTERSSON, A., ADAMSSON, M., DAVE, G., 2000, Toxicity and detoxification of Swedish detergents and softener products, *Chemosphere*, 41, 1611–1620.

PIANTA, R., BOLLER, M., JANEX, M.L., CHAPPAZ, A., BIROU, B., PONCE, R., WALTHER, J.L., 1998, Micro-and ultrafiltration of karstic spring water. *Desalination* 117, 61–71.

PIGNATELLO, J.J., 2000. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Adv. Agron.* 69, 1–73.

PRZONDO, J., 1996, Srodki powierzchniowo czynne dzis I jutro, *Pollena-TSPK*, 10, 421–430.

QILIN, L., SNOEYINK, V.L., MARINAS, B.J., CAMPOS, C., 2003, Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. *Water Research* 37, 4863–4872.

RAMAN, L.P., CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N., 1994, Consider nanofiltration for membrane separations, *Chemical Engineering Progress*, Mar 94, 68-74.

ROSA, M.J., DE PÍNHO, M.N., 1994, Separation of organic solutes by membrane pressure-driven processes, *Journal of Membrane Science*, 89,235-243.

SANG, Y.M., LI, F.S., GU, Q.B., LIANG, C.Z., CHEN, J.Q., 2008, Heavy metal-contaminated groundwater treatment by a novel nanofiber membrane, *Desalination* 223, 349–360.

SCHAFFER, A.I., FANE, A.G., WAITE, T.D., 2000, Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters, *Desalination* 131, 215–224.

SEO, G.T., OHGAKI, S., SUZUKI, Y., 1997, Sorption characteristics of biological powered activated carbon in biological powered activated carbon microfiltration system for refractory organic removal, *Wat. Sci. Technol.* 35 (7), 163–170.

SIKDAR, S.K., GROSSE, D., ROGUT, I., 1998, Membrane technologies for remediating contaminated soils: a critical review, *Journal of Membrane Science* 151, 75–85.

SMITH, J.A., GALAN, A., 1995. Sorption of non-ionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonite from water. *Environ. Sci. Technol.* 29, 685–692.

SMITH, J.A., JAFFE, P.R., CHIOU, C.T., 1990. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1167–1172.

SOTELO, J.L., OVEJERO, G., DELGADO, A., MARTINEZ, I., 2002, Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC. *Water Res.* 36, 599-609.

SPOSITO, G., 1984, *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, USA, 116-118.

STAUDE, E., 1992, *Membranen und Membranprozesse*, Grundlagen und Anwendungen, VCH. 10-3527280413.

STOECKLI, F., LÓPEZ-RAMÓN, M.V., MORENO-CASTILLA, C., 2001, Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions, by activated carbons, described by the Dubinin-Astakhov equation, *Langmuir* 17, 3301–3306.

SUN, Y., CHEN, J., LI, A., LIU, F., ZHANG, Q., 2005, Adsorption of resorcinol and catechol from aqueous solution by aminated hypercrosslinked polymers, *React. Funct. Polym.* 64, 63–73.

SUSARLA, S., BHASKAR, G.V., BHAMIDIMARRI, S.M., 1993, Adsorption-desorption characteristics of some phenoxyacetic acids and chlorophenols in a volcanic soil I. Equilibrium and kinetics, *Environ. Technol.* 14, 159-166.

SUZUKI, T., WATANABE, Y., OZAWA, G., IKEDA, S., 1998, Removal of soluble organics and manganese by a hybrid MF hollow membrane system, *Desalination* 117 (1-3), 119–130.

TEMKIN, M.J., PYZHEV, V., 1940, Recent modifications to Langmuir Isotherms, *Acta Physiochim. USSR* 12, 217–222.

TIPPING, E (1994). "WHAM - a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments and soils incorporating a discrete site / electrostatic model of ion-binding by humic substances". *Computers and Geosciences* 20, 973–1023.

TOMASZEWSKA, M., MOZIA, S., 2002, Removal of organic matter from water by PAC/UF system, *Water Research* 36 (16), 4137–4143.

TOTH, J., 1995. Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations. *J. Colloid Interf. Sci.* 163, 299–302.

TREMP, J., MATTREL, P., FINGLER, S., GIGER, W., 1993, Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants: emissions from automobile exhausts and phase transfer in the atmosphere, *Water Air Soil Pollut.* 68, 113–12

TSAI, W.T., LAI, C.W., 2006, Adsorption of herbicide paraquat by clay mineral regenerated from spent bleaching earth, *Journal of Hazardous Materials* 134,144–148.

WAGNER, S., SCHINK, B., 1987, Anaerobic of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixedbed reactors, *Water Res.*, 21(5), 615–622.

WARNER, M.A., HARPER, J.V., 1985, "Cardiac dysrhythmias associated with chemical peeling with phenol". *Anesthesiology* 62 (3), 366–367.

WEBER JR, W.J., MORRIS, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng.* 89 (1963) 31–59.

WIESNER, M.R., CLARK, M.M., MALLEVIALLE, J., 1989, Membrane filtration of coagulated suspensions. *J. Environ. Eng.* 115, 20–40.

WOLF, W., FEIJTEL, T., 1998, Terrestrial risk assessment for linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in sludgeamended soils, *Chemosphere*, 36(6), 1319–1343.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1987, *Supplement 7*, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, An updating of IARC Monographs volumes 1 to 42. WHO, Lyon, France. P 389-394.

ZHANG, M.M., LI, C., BENJAMIN, M.M., CHANG, Y.J., 2003, Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.* 37, 1663-1669.

ZHANG, X., BAI, R., 2003, Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption to chitosan-coated granules. *J. Colloid Interf. Sci.* 264, 30-38.

ZHANG, T.Y., OYAMA, T., HORIKOSHI, S., ZHAO, J.C., SERPONE, N., HIMIN, H., 2003, Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives, *Appl. Catal., B Environ.* 42, 13–24.

ZOLTAN, D., GALAMBOS, I., VATAIB G., BEKASSY-MOLNARB E., 2002, Humic substances removal from drinking water by membrane filtration, *Desalination* 145, 333-337.

ÖZGEÇMİŞ

Profesyonel Tecrübe:

Öğretim Görevlisi:	Kasım 2001- Kasım 2004 Edworld College Dargai Malakand.
Biyokimyager:	Nisan 2002-Nisan 2004 Moon Clinical Laboratory, Dargai, Malakand, Pakistan
Öğretim Görevlisi:	Kasım 2004 - Ocak 2007 Govt. Degree College, Mir Ali, D.I. Khan University

Eğitim:

Doktora:	İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Anabilim Dalı (Devam ediyor), Türkiye
Yüksek Lisans:	Department of Chemistry, University of Peshawar, Pakistan
Lisans (Kimya):	University of Peshawar, Pakistan
Lisans (Öğretmenlik):	Gomal University, D. I. Khan, Pakistan
Lise:	Board of Intermediate and Secondary Education, Islamabad, Pakistan
İlköğrenim:	Board of Intermediate and Secondary Education, Swat, Pakistan

Dil Bilgisi:

İngilizce, Türkçe, Afganca, Urduca

Yayınlar:

- 1) Zahoor, M (2010). Removal of phenol red by activated and magnetic activated carbon. *Fresenius Environmental Bulletin Volume 19- 5a pages 911-918.*
- 2) Removal of thiram from aqueous solutions. *Journal of Chinese chemical society Volume 57 No 6, 2010 (accepted)*
- 3) Effect of agitation speed on adsorption of imidacloprid on activated carbon. *Journal of chemical society of Pakistan volume 33 No 3, 2011 (accepted).*

Kongreler:

- 1) European conference on chemical education (EuChem), Istanbul Turkey.
- 2) Workshop on antioxidant measurement assay. Istanbul Turkey.