

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULARDAN SELENYUM VE DOĞAL ORGANİK MADDENİN  
ÇEŞİTLİ DOĞAL VE ENDÜSTRİYEL ATIK MALZEMELER  
KULLANILARAK GİDERİLMESİ**

**Seda TÖZÜM AKGÜL**

**Danışman  
Doç. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT**

**DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ISPARTA - 2015**

© 2015 [Seda TÖZÜM AKGÜL]

## TEZ ONAYI

Seda TÖZÜM AKGÜL tarafından hazırlanan “Sulardan Selenyum ve Doğal Organik Maddenin Çeşitli Doğal ve Endüstriyel Atık Malzemeler Kullanılarak Giderilmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman Doç. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT  
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ  
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi Prof. Dr. Esengül KIR  
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi Doç. Dr. Nuray ATEŞ  
Erciyes Üniversitesi

Jüri Üyesi Yrd. Doç. Dr. Niğmet UZAL  
Abdullah Gül Üniversitesi

Enstitü Müdür V. Doç.Dr.Yasin TUNCER

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Seda TÖZÜM AKGÜL**

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Motivasyon ve Amaç .....	1
1.2. Kapsam.....	9
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	12
2.1. Selenyum Hakkında Bilgi.....	12
2.2. Selenyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	16
2.3. Selenyum Giderim Teknolojileri .....	19
2.3.1. Membran filtrasyonu.....	19
2.3.2. Evaporasyon.....	20
2.3.3. Çökeltim.....	21
2.3.4. İyon Değiştirme .....	21
2.3.5. Adsorpsiyon .....	22
2.4. Doğal Organik Madde Hakkında Genel Bilgi .....	24
2.4.1. Doğal Organik Maddenin Tanımı ve Etkileri .....	24
2.4.2. Doğal Organik Maddenin Genel Kompozisyonu .....	26
2.4.3. DOM'un Karakterizasyonu için Kullanılan Farklı Metotlar .....	29
2.4.3.1. UV-Vis .....	30
2.4.3.2. Toplam Organik Karbon/Çözünmüş Organik Karbon.....	30
2.4.3.3. Spesifik UV-absorbansı (SUVA).....	30
2.4.4. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri .....	31
2.4.5. Doğal Organik Maddenin Giderimi .....	33
2.4.6. Adsorpsiyonla DOM Giderimi .....	37
2.4.7. İleri Oksidasyon Prosesleri ile DOM Giderimi .....	40
2.4.7.1. Fenton Benzeri Prosesler.....	47
2.4.7.2. Katalitik Ozonlama .....	49
2.5. Kırmızı Çamur Hakkında Bilgi.....	57
2.6. Çelikhane Cürufu Hakkında Genel Bilgi.....	60
2.7. Pomza Hakkında Bilgi .....	63
2.8. Geotit ve Hematit Hakkında Bilgi .....	65
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	69
3.1. Kullanılan Su Numuneleri .....	69
3.2. Kullanılan Malzemeler.....	70
3.2.1. Pomza ve Volkanik Cüruf.....	70
3.2.2. Çelikhane Cürufu .....	72
3.2.3. Kırmızı Çamur .....	72
3.2.4. Geotit ve Hematit.....	73
3.3. Deneysel Prosedürler.....	73
3.3.1. Adsorpsiyon Deneyleri .....	74
3.3.2. Katalitik yüzey oksidasyonu deneyleri .....	77
3.3.3. Ozon Üretimi .....	79
3.3.4. Ozonlama ve Katalitik Ozonlama Deneyleri .....	80

3.4. Analitik Ölçümler .....	81
3.5. Materyal Karakterizasyonu .....	83
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	86
4.1. Orijinal ve yüzeyi modifiye edilmiş doğal ve atık partiküller kullanarak sentetik sulu çözeltilerden ve doğal sulardan selenyum türlerinin adsorptif gideriminin araştırılması .....	86
4.1.1. Materyal karakterizasyonu.....	86
4.1.2. Sentetik Çözelti Deneyleri .....	94
4.1.3. Doğal Su Deneyleri.....	104
4.2. Orijinal ve yüzeyi modifiye edilmiş doğal ve atık partiküller kullanarak sentetik hümik asit çözeltisinden ve düşük SUVA değerlerine sahip sulardan salt adsorpsiyonla DOM giderimi .....	111
4.2.1. Salt Adsorpsiyon Kinetik Deneyleri .....	111
4.2.2. Doğal Su Deneyleri.....	119
4.3. Orijinal ve yüzeyi modifiye edilmiş doğal ve atık partiküller kullanarak sentetik hümik asit çözeltisinden ve düşük SUVA değerlerine sahip sulardan DOM'un katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile giderimi .....	121
4.3.1. Katalitik Hidrojen Peroksit Oksidasyonu .....	122
4.3.2. Katalitik Hidrojen Peroksit Oksidasyonuna Radikal Yakalayıcının Etkisi .....	134
4.3.3. Doğal Su Deneyleri.....	137
4.4. Orijinal ve yüzeyi modifiye edilmiş doğal ve atık partiküller kullanarak sentetik hümik asit çözeltisinden ve düşük SUVA değerlerine sahip sulardan DOM'un katalitik ozonlama ile giderimi.....	140
4.4.1. Salt Ozonlama ve Katalitik Ozonlama Deneyleri.....	141
4.4.2. Doğal Su Deneyleri.....	156
5. SONUÇLAR .....	158
6. KAYNAKLAR .....	165
EKLER A. FOTOĞRAFLAR.....	201
EKLER B. GRAFİKLER.....	209
ÖZ GEÇMİŞ .....	212

## ÖZET

Doktora Tezi

### SULARDAN SELENYUM VE DOĞAL ORGANİK MADDENİN ÇEŞİTLİ DOĞAL VE ENDÜSTRİYEL ATIK MALZEMELER KULLANILARAK GİDERİLMESİ

Seda TÖZÜM AKGÜL

Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT

Tez çalışmasının ana amacı orijinal ve yüzeyleri modifiye olmuş doğal ve atık malzemeler kullanarak sulardan selenyum türlerinin ve doğal organik maddenin giderimidir. Bu amaçla kırmızı çamur partikülleri asit ve ısı ile muamele edilerek pomza/cüruf partikülleri de demir ile kaplanarak hazırlanmıştır. Hazırlanan farklı partikül boyut fraksiyonundaki bu partiküller hem adsorbent hem de katalizör olarak kullanılmıştır. Orijinal kırmızı çamur (OKÇ) partiküllerinin asit aktivasyonu/ısı muamelesi orijinal kırmızı çamurun mikropor ve dış yüzey alanını ve kümülatif por hacmini önemli şekilde artırmıştır. Pomza/cürufaların demir oksit ile kaplanması ve OKÇ'nin asit ile aktivasyonu pH<sub>pzc</sub> değerlerini azaltmış ve yüzey asiditesini artırmıştır.

Demir oksit yüzeyler ve asit aktiviteli kırmızı çamurdaki (AAKÇ) selenit/selenat adsorpsiyonu, birinci derece adsorpsiyon kinetikleri ile çok hızlıdır. Pomza/cüruf partiküllerinin demir oksit ile kaplanması ve OKÇ partiküllerinin asit ile aktivasyonu selenit ve selenat giderim verimlerini artırmıştır. AAKÇ ile elde edilen maksimum Se adsorpsiyon kapasitesi 6,3 mg Se/g adsorbenttir. Yüzey modifiyeli partiküller ile selenat giderimi genellikle selenit gideriminden daha düşüktür. Demir oksit adsorpsiyon yüzeyleri için Se türleri ve diğer su matrisinde bulunan anyonlar arasındaki rekabet yüzünden, sentetik çözelti testlerine kıyasla doğal suda selenit/selenat giderim verimlerinin azaldığı bulunmuştur. Daha yüksek pH'larda demir oksitler ve Se türleri arasındaki elektrostatik itmenin artması yüzünden pH 8,9'a kıyasla pH 7,5'te daha yüksek Se giderim verimleri bulunmuştur. Se giderimi için test edilen 17 farklı partikül arasında en etkili adsorbentler, AAKÇ ve demir kaplı pomzadır. Bu partiküller ile içme suyu standartlarından daha düşük konsantrasyonlarda Se konsantrasyonları (5-10 µg/L) elde edilmiştir.

Orijinal pomza/cürufaların demir oksitle kaplanması adsorptif doğal organik madde (DOM) giderim verimlerini önemli miktarda artırmıştır. Demir kaplı Isparta pomzası (Isp 1 DK) ve çelikhane cürufu (ÇC) partikülleri, hümik asit çözeltisinden DOM'un adsorptif gideriminde etkili partiküllerdir. Hümik asit çözeltisinde Isp 1 DK ve ÇC partikülleri ile elde edilen maksimum çözünmüş organik karbon (ÇOK) giderim verimleri sırasıyla % 40 ve % 75'tir. Salt adsorpsiyon prosesiyle elde edilen UV absorbans giderim verimleri ÇOK giderim verimlerinden büyüktür. UV absorbans

değerlerinde elde edilen daha yüksek giderim verimleri, DOM'un çoğunlukla aromatik bileşenleri içerdiğini göstermektedir. Demir oksit yüzeyler DOM'un yüksek miktarlarda hidrofobik kısımlarını tercihen giderdiği için, özellikle DYÜ kontrolü açısından avantajlıdır.

Katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunda hidrojen peroksit dozu, katalizör dozu, DOM kaynağı, radikal yakalayıcının varlığı gibi farklı deneysel şartlarının etkisi çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunun DOM giderimi için genelde adsorpsiyon prosesinden daha yüksek bir performans sergilediğini göstermiştir. Demir kaplı pomza ile elde edilen en yüksek UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi % 71'dir. Katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunda tert bütanol ilavesi ile birlikte elde edilen DOM giderim verimlerinin azaldığı bulunmuştur (% 20). Bu sonuçlar demir kaplı pomza yüzeylerinde oluşan OH• radikallerinin katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile DOM gideriminde önemli rol oynadığını göstermiştir.

Katalitik ozonlama prosesinde katalizör dozu, katalizör partikül boyutu, çözelti pH değeri, sıcaklık, radikal yakalayıcının varlığı, DOM kaynağı gibi farklı parametrelerin etkisi çalışılmıştır. Deneysel sonuçlara göre katalitik ozonlama prosesinde ozon ile birlikte demir kaplı pomzanın kullanılması, salt adsorpsiyon ve salt ozonlama prosesine kıyasla DOM giderim verimini önemli derecede artırmıştır. Salt adsorpsiyon, salt ozonlama ve demir kaplı pomza katalizli ozonlama prosesi ile elde edilen UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimleri sırasıyla % 41, % 48 ve % 80'dir. Elde edilen ÇOK giderim verimleri ise salt ozonlama için % 10, salt adsorpsiyon için % 30 ve demir kaplı pomza katalizli ozonlama ile % 46'dır (3 g/L pomza). Katalitik ozonlama prosesinde demir oksit yüzeylerde, nötr pH (pH 6,86) değerlerinde diğer pH değerlerine göre (pH 5 ve pH 9) daha yüksek DOM giderimi bulunmuştur. Demir kaplı pomza katalizli ozonlamada tert bütanol ilavesi ile birlikte elde edilen DOM giderim verimleri önemli şekilde azalmıştır ki bu durum da DOM gideriminin hidroksil radikal mekanizması ile gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Demir oksitler ile katalizli ozonlama proseslerinde katalizörlerin aktivitesi OH• radikallerinin üretimine bağlıdır. Demir kaplı pomzadaki demir oksit yüzeyler ozon bozunmasını geliştirmiş ve sonuç olarak hidroksil radikallerin üretimini sağlamıştır. Katalitik ozonlama prosesi ile hümik asit çözeltisinde elde edilen DOM giderim verimleri düşük SUVA'lı doğal suda elde edilen DOM giderim verimlerinden büyüktür. Fakat yine de doğal sularda demir kaplı pomza katalizli ozonlama prosesi ile % 60 UV absorbans giderim verimleri elde edilmiştir. Katalitik ozonlama prosesi düşük dozlarda katalizör kullanımında katalitik hidrojen peroksit oksidasyonundan daha etkilidir. Fakat partikül ve hidrojen peroksit dozunun etkisi yüzünden daha yüksek dozlarda katalizör kullanıldığında katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile elde edilen DOM giderim verimleri katalitik ozonlama ile elde edilen giderim verimleriyle hemen hemen aynıdır.

**Anahtar Kelimeler:** Kaplama, demir oksit, pomza, kırmızı çamur, selenyum, doğal organik madde, adsorpsiyon, katalitik ozonlama, katalitik oksidasyon

**2015, 212 sayfa**



## **ABSTRACT**

**Ph.D. Thesis**

### **REMOVAL OF SELENIUM AND NATURAL ORGANIC MATTER FROM WATERS USING VARIOUS NATURAL PARTICLES AND INDUSTRIAL WASTE MATERIALS**

**Seda TÖZÜM AKGÜL**

**Süleyman Demirel University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT**

The purpose of this thesis is to investigate the removal of selenium species and natural organic matter from waters using various original and surface-modified natural or waste materials. The pumice/slag particles were coated with iron oxide and red mud particles was acid activated by acidification and heat treatment. These particles with different particle size fractions is used both as the adsorbent also the catalyst. Acid activation/heat treatment of original red mud (ORM) particles significantly increased their micropore and external surface area and cumulative volume of pores. Iron oxide coating of pumice/ slags and acid activation of ORM decreased their pH<sub>pzc</sub> values and increased surface acidity.

Selenite/selenate adsorption on iron oxide surfaces and acid activated red mud (AARM) was very fast with approximately first-order adsorption kinetics. Iron oxide coating of pumice/slag and acid activation of ORM particles significantly enhanced their selenite and selenate uptakes. Maximum Se adsorption capacities as high as 6.3 (mg Se/g adsorbent) were obtained by AARM. The extent of selenate uptakes by the surface modified particles was generally lower than those of selenite. Due to competition among Se species and other background water matrix for iron oxide adsorption sites, reduced selenite/selenate uptakes were found in natural water compared to single solute tests. Higher Se uptakes by iron oxide surfaces were found at pH 7.5 compared to pH 8.9, due to increased electrostatic repulsion among iron oxides and Se species at higher pH. The most effective adsorbents among the tested 17 different particles for Se uptake were AARM and iron oxide coated pumice. Se concentrations less than drinking water standards (5–10 mg/L) can be achieved by these particles. These low-cost, natural, or recyclable waste particles appear to be promising adsorbents for Se removal after their surface modification.

Iron oxide coating of original pumice/ slag particles significantly increased their NOM removal during adsorption. Isp 1 IC and SS were effective in NOM adsorptive uptakes in the humic acid solution. Maximum DOC removal obtained by Isp 1 IC and SS particles in humic solution was 40 % and 75 %, respectively. UV absorbance removal have been founded to decrease more than DOC removal in adsorption processes. The higher removals UV absorbance values suggest that NOM consists

mostly aromatic components. Iron oxide surfaces preferentially removes the hydrophobic NOM fractions, it is advantageous in terms of DBP control.

In the catalytic hydrogen peroxide oxidation, the influence of different experimental conditions such as hydrogen peroxide dose, catalyst dosage, NOM source, radical scavenger (tert-butanol) was studied. Results show that catalytic hydrogen peroxide oxidation significantly improves NOM removal efficiency compared to adsorption only. Maximum UV<sub>280</sub> absorbance removal obtained by iron coated pumice particles was 71 %. The reduced NOM removal were found in the catalytic hydrogen peroxide oxidation with tert butanol compared to the catalytic hydrogen peroxide oxidation without tert butanol. This results showed that the formed OH• radicals in the iron coated pumice surfaces play an important role in the DOM removal in the catalytic hydrogen peroxide oxidation.

In the catalytic ozonation process, the influence of important parameters such as catalyst dosage, catalyst particle size, pH of solution, temperature, radical scavenger (tert-butanol), NOM source was examined. According to experimental results the application of iron coated pumice to the ozonation system was enhanced the efficiency of NOM removal when compared to sole ozonation and adsorption only. In adsorption only, sole ozonation process and iron coated pumice catalyzed ozonation, the removal levels of UV<sub>280</sub> absorbance were, 41, 48 and 80 %, respectively. Dissolved organic carbon (DOC) removal was 10 % for sole ozonation, 30 % for adsorption only and 46 % for catalytic ozonation with iron coated pumice (3 g/L pumice dose). In catalytic ozonation process, higher NOM removal by iron oxide surfaces were found at pH 7 compared to the other (pH 5 and pH 9). The addition of tert butanol remarkably decreases the removal efficiency of NOM in iron coated pumice catalyzed ozonation, which suggests that NOM degradation follows the mechanism of hydroxyl radical oxidation. In iron oxide catalyzed ozonation process, activity of the catalyst depends on the production of OH• radicals. The iron oxide surfaces on iron coated pumice enhance ozone decomposition and enable hydroxyl radical generation. NOM removal obtained was greater in the humic acid solution than in the low SUVA natural water by catalytic ozonation. But still about 60 % UV absorbance removals were achieved by iron coated catalyzed ozonation in natural waters. In low catalyst dose, the catalytic ozonation showed better performance for removal efficiency of natural organic matter than the catalytic hydrogen peroxide oxidation. But the obtained NOM removal by catalytic hydrogen peroxide are the same with the removal efficiencies obtained by catalytic ozonation when used at higher doses catalyst.

**Keywords:** Coating, iron oxide, pumice, red mud, selenium, natural organic matter made, adsorption, catalytic ozonation, catalytic oxidation

**2015, 212 pages**

## TEŞEKKÜR

Beni bu araştırma için yönlendiren, karşılaştığım her zorlukta bilgi ve tecrübesi ile yol gösterici olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezin her aşamasında değerli zamanından ayıran ve ufuk açıcı yönlendirmelerde bulunan hocam Yrd. Doç. Dr. Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU'na; tezin literatür araştırmaları, deneyleri ve yazımı aşamalarında kontrol ve önerileriyle yardımcı olan değerli Tez İzleme Komitesi üyeleri Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ ve Prof. Dr. Esengül KIR'a; selenyum ölçümlerinde değerli yardımlarını esirgemeyen Dr. Hale SEÇİLMİŞ CANBAY'a, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını gördüğüm yüksek lisans öğrencileri Arş. Gör. Benan YAZICI, Arş. Gör. Özgür ÇAKMAKÇI, Hülya GÖÇER, İlkay İŞGÜDER, Hacer BAYIR, Cihan YEŞİL, Cihan ÖZGÜR, Zehra ÖZTÜRK ve Şebnem GENİŞOĞLU'na; tez savunma jürisi üyeleri Doç. Dr. Nuray ATEŞ ve Yrd. Doç. Dr. Niğmet UZAL'a teşekkür ederim.

Malzeme temini aşamalarında yardımlarını esirgemeyen Isparta Belediyesi Bims Yapı Elemanları San. ve Tic. A.Ş. (ISBAŞ), Uşak Güven Madencilik A.Ş., Etibank Seydişehir Alüminyum İşletmeleri A.Ş. ve Isparta Belediyesi İçme Suyu Arıtma Tesislerine şükranlarımı arz ederim.

3277-D2-12 proje numarasıyla tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığına (BAP) teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca bana destek olup yol gösteren anneme, babama, kardeşime ve benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Ahmet AKGÜL'e sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

**Seda TÖZÜM AKGÜL**  
Isparta, 2015

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Selenyumun için önemli kaynakları ve küresel döngü yolları.....	14
Şekil 2.2. Doğal organik maddenin kaynakları.....	27
Şekil 2.3. İleri oksidasyon prosesleri .....	42
Şekil 2.4. Heterojen katalizin üç olası durumu .....	51
Şekil 2.5. Kataliz yüzeyine adsorpsiyon ve adsorplanan organiklerin OH <sup>*</sup> radikali ya da ozon ile oksidasyon mekanizması .....	52
Şekil 2.6. İndirgenmiş metal katalizi ve ozonun reaksiyonu ile OH <sup>*</sup> ya da diğer radikal türlerinin üretimi için olası mekanizma .....	53
Şekil 2.7. Alüminyum oksitin üretim prosesi .....	57
Şekil 2.8. Kırmızı çamurun potansiyel uygulamaları.....	59
Şekil 2.9. Yüksek fırın işletimi ve cüruf üretiminin genel şematik görünümü .....	61
Şekil 3.1. Demir oksitle kaplanmamış orijinal pomza ve demir oksitle kaplanmış pomza örnekleri (A: Isp 1 (<63µm) pomzası, B: Isp 4 (250-1000 µm) pomzası) .....	71
Şekil 3.2. Yıkılmış çelikhane cürufu numuneleri (250-500 µm).....	72
Şekil 3.3. Orijinal kırmızı çamur ve asit ile aktive edilmiş kırmızı çamur örnekleri (<250µm).....	73
Şekil 3.4. Numunelerin ÇOK konsantrasyonunu belirlemek için kullanılan TOK analizörü.....	76
Şekil 3.5. Reaksiyon süresi sonunda alınan numunelerin laboratuvar ortamında UV <sub>280</sub> absorbanslarının ölçümü .....	76
Şekil 3.6. Katalizör ve hidrojen peroksit dozlaması yapılan numunelerin orbital inkübatörde karıştırılması .....	78
Şekil 3.7. Ozon jeneratörü ile ozon stok çözeltisinin hazırlanması için kurulan düzenek .....	79
Şekil 4.1. Orijinal (A) ve demir oksit kaplı (B) volkanik cüruf partiküllerinin SEM fotoğrafları (partikül boyut fraksiyonu 250-1000 µm).....	93
Şekil 4.2. Selenit (A) ve selenat (B) adsorpsiyon kinetik testleri .....	95
Şekil. 4.3. Test edilen partiküller ile DDS'de selenit (A) ve selenat (B) adsorpsiyonu .....	98
Şekil 4.4. Doğal suda test edilen partiküllerle normalize edilmiş selenit giderimi (A) ve selenit adsorpsiyon izotermi (B) .....	105
Şekil 4.5. Normalize edilmiş selenit giderimleri üzerinde doğal su pH'nın etkisi .	108
Şekil 4.6. Farklı pH değerlerinde orijinal/demir kaplı cüruf partikülleri üzerine Freundlich modelinin modifiye formuna uyan selenit adsorpsiyon izotermi.. ..	109
Şekil 4.7. Sentetik hümik asit çözeltisinde salt adsorpsiyon kinetik testleri.....	112
Şekil 4.8. Hümik asit çözeltisinde test edilen partikül dozlarının UV <sub>280</sub> absorbans giderimi üzerine etkisi .....	114
Şekil. 4.9. Hümik asit çözeltisinde test edilen partikül dozlarının ÇOK giderimi üzerine etkisi .....	116
Şekil 4.11. Demir kaplı Isparta pomzası ile sentetik hümik asit çözeltisinden ve düşük SUVA değerine sahip Isparta içme suyu kaynağından adsorpsiyon prosesi ile DOM giderme verimlerinin karşılaştırılması.....	120
Şekil 4.12. Çeşitli katalizörlerin ve hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı katalitik H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oksidasyon kinetiği .....	122

Şekil 4.13. Demir kaplı Isparta pomzası ile salt adsorpsiyon, salt hidrojen peroksit ve hidrojen peroksit ve demir kaplı pomzanın birlikte kullanıldığı katalitik $H_2O_2$ oksidasyonu ile hümik asit çözeltisi için $UV_{280}$ absorbands giderimi .....	124
Şekil 4.14. Hümik asit çözeltisinde demir kaplanmış Isparta pomzası ve hidrojen peroksit dozlarının $UV_{280}$ absorbands giderimine etkisi .....	125
Şekil 4.15. Hümik asit çözeltisinde $H_2O_2$ /pomza (demir kaplı) doz oranlarının $UV_{280}$ absorbands giderimine etkisi .....	126
Şekil 4.16. Hümik asit çözeltisinde demir kaplanmış Isparta pomzası ve hidrojen peroksit dozlarının, hidrojen peroksit talebine etkisi .....	126
Şekil 4.17. Çelikhane cürufu ile salt adsorpsiyon, salt hidrojen peroksit ve hidrojen peroksit ve çelikhane cürufunun birlikte kullanıldığı katalitik oksidasyon prosesleri ile hümik asit çözeltisi için $UV_{280}$ absorbands giderimi .....	127
Şekil 4.18. Hümik asit çözeltisinde çelikhane cürufu ve hidrojen peroksit dozlarının $UV_{280}$ absorbands giderimine etkisi .....	128
Şekil 4.19. Geotit ve Hematit ile salt adsorpsiyon, salt hidrojen peroksit ve hidrojen peroksit ve geotit/hematitin birlikte kullanıldığı katalitik oksidasyon prosesleri ile hümik asit çözeltisi için $UV_{280}$ absorbands giderimi .....	129
Şekil 4.20. Hümik asit çözeltisinde geotit ve hidrojen peroksit dozlarının $UV_{280}$ absorbands giderimine etkisi .....	130
Şekil 4.21. Hümik asit çözeltisinde $H_2O_2$ /geotit doz oranlarının $UV_{280}$ absorbands giderimine etkisi .....	131
Şekil 4.22. Geotit (A) / hematit (B) ve hidrojen peroksit dozlarının, hidrojen peroksit talebine etkisi .....	132
Şekil 4.23. Salt hidrojen peroksit oksidasyonu ve test edilen partiküller ile katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunun $UV$ absorbands giderme etkinliği ....	134
Şekil 4.24. Tert bütanol ilavesinin demir oksit kaplı pomza partikülü ve hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu üzerine etkisi .....	135
Şekil 4.25. Tert bütanolün farklı pomza dozlarında katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu üzerine etkisi .....	136
Şekil 4.26. Tert bütanol ilavesi ile hidrojen peroksit oksidasyonunda pomza katalizörünün $H_2O_2$ talebi .....	137
Şekil 4.27. Salt hidrojen peroksit oksidasyonu, salt adsorpsiyon ve katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu prosesiyle Isparta içme suyundan ve hümik asit çözeltisinden DOM giderimi .....	139
Şekil 4.28. Salt ozonlama ve çeşitli katalizörlerin kullanıldığı katalitik ozonlama prosesi kinetiği .....	142
Şekil 4.29. Salt ozonlama ve demir kaplı Isparta pomzası kullanılarak salt adsorpsiyon ve katalitik ozonlama proseslerinin hümik asit çözeltisi için $UV_{280}$ absorbands giderme verimleri üzerinde katalizör dozunun etkisi	143
Şekil 4.30. Demir kaplı Isparta pomzası kullanılarak salt adsorpsiyon ve katalitik ozonlama proseslerinin hümik asit çözeltisi için ÇOK giderme verimleri üzerinde adsorbent/katalizör dozunun etkisi .....	145
Şekil 4.31. Katalitik ozonlama prosesi ile hümik asit çözeltisinde $UV_{280}$ absorbands giderimine kaplanmış partikül boyut fraksiyonunun etkisi .....	146
Şekil 4.32. Katalitik ozonlama prosesi ile hümik asit çözeltisinde $UV_{280}$ absorbands giderimine pH'ın etkisi .....	147
Şekil 4.33. Katalitik ozonlama prosesi ile hümik asit çözeltisinde $UV_{280}$ absorbands giderimine sıcaklığın etkisi .....	149

Şekil 4.34. Salt ozonlama ve katalitik ozonlama prosesi ile DOM gideriminde tert bütanolün etkisi .....	150
Şekil 4.35. Katalitik ozonlama prosesi ile hümik asit çözeltisinde farklı katalizörlerin UV <sub>280</sub> absorbans giderim verimlerinin kıyaslanması .....	152
Şekil 4.36. Hümik asit çözeltisi için demir kaplı Isparta pomzasının katalizör olarak kullanıldığı çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin DOM giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	154
Şekil 4.37. Hümik asit çözeltisinde test edilen partiküller için salt adsorpsiyon, hidrojen peroksit oksidasyonu ve katalitik ozonlama prosesinin mukayese edilmesi .....	155
Şekil 4.38. Hematit ve Isp 1 DK partikülü kullanarak katalitik ozonlama prosesiyle Isparta içme suyundan ve hümik asit çözeltisinden DOM giderimi .....	157
Şekil A.1. Orijinal ve demir oksitle kaplanmış Isparta pomzasının fotoğrafları (partikül boyutu: <63 µm).....	201
Şekil A.2. Orijinal ve demir oksitle kaplanmış Isparta pomzasının fotoğrafları (partikül boyutu: 63-125 µm).....	201
Şekil A.3. Orijinal ve demir oksitle kaplanmış Isparta pomzasının fotoğrafları (partikül boyutu: 125-250 µm).....	202
Şekil A.4. Orijinal ve demir oksitle kaplanmış Isparta pomzasının fotoğrafları (partikül boyutu: 250-1000 µm).....	202
Şekil A.5. Orijinal ve asit ve ısı aktiviteli kırmızı çamurun fotoğrafları (partikül boyutu: <250 µm).....	203
Şekil A.6. Orijinal Isparta 1 (<63 µm) pomzasının SEM fotoğrafı.....	203
Şekil A.7. Demir kaplı Isparta 1 (<63 µm) pomzasının SEM fotoğrafları (A, B) ...	204
Şekil A.8. Orijinal kırmızı çamurun (<250 µm) SEM fotoğrafı .....	205
Şekil A.9. Asit aktiviteli kırmızı çamurun (<250 µm) SEM fotoğrafları (A, B, C). ..	206
Şekil A.10. Orijinal volkanik cürufun (<63 µm) SEM fotoğrafı .....	207
Şekil A.11. Demir kaplı volkanik cürufun (<63 µm) SEM fotoğrafları (A, B, C) ..	208
Şekil B.2. Orijinal kırmızı çamur ile salt adsorpsiyon, salt hidrojen peroksit ve hidrojen peroksit ve orijinal kırmızı çamurun birlikte kullanıldığı katalitik oksidasyon prosesleri ile hümik asit çözeltisi için UV <sub>280</sub> absorbans giderimi .....	210
Şekil B.3. Hümik asit çözeltisi için hematitin katalizör olarak kullanıldığı çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin DOM giderim verimlerinin karşılaştırılması ..	210
Şekil B. 4. Hümik asit çözeltisi için geotitin katalizör olarak kullanıldığı çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin DOM giderim verimlerinin karşılaştırılması ..	211
Şekil B. 5. Hümik asit çözeltisi için orijinal kırmızı çamurun katalizör olarak kullanıldığı çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin DOM giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	211

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Tez kapsamı .....	10
Çizelge 2.1. Selenyum ve selenyum bileşenlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri .	17
Çizelge 2.2. Hümik asit (HA) ve fülvik asitin (FA) genel özellikleri.....	28
Çizelge 2.3. DOM giderimi için kullanılan arıtma metotlarının avantajları ve dezavantajları.....	35
Çizelge 2.4. Demir oksit türleri.....	38
Çizelge 2.5. Farklı oksidantların oksidasyon potansiyeli .....	43
Çizelge 2.6. İleri oksidasyon proseslerinin avantaj ve dezavantajları .....	45
Çizelge 3.1. Test edilen Isparta içme suyu numunesinin fizikokimyasal karakteristiği .....	70
Çizelge 4.1. Test edilen adsorbent partiküllerinin bazı fizikokimyasal özellikleri....	89
Çizelge 4.2. Test edilen adsorbentlerin XRF analizi ile belirlenen önemli bileşenleri .....	91
Çizelge 4.3. Test edilen partiküllerin maksimum selenit ve selenat giderim verimlerinin kıyaslanması .....	100
Çizelge 4.4. DDS'de selenit ve selenat için modifiye Freundlich izoterm parametreleri.....	103
Çizelge 4.5. Doğal suda selenit için Freundlich izoterm parametrelerinin modifiye formu. ....	107
Çizelge 4.6. Doğal suda iki farklı pH değerinde selenit için Freundlich izoterm parametrelerinin modifiye formu .....	110
Çizelge 4.7. Test edilen partiküllerle DOM adsorpsiyonu için hesaplanan modifiye Freundlich izoterm parametreleri .....	119
Çizelge 4.8. Test edilen partiküllerle DOM'un adsorptif ve oksidatif % giderim verimlerinin kıyaslanması .....	156

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAKÇ	Asit aktiviteli kırmızı çamur
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ATSDR	Toksik Maddeler ve Hastalıklar Kayıt Ajansı
BET	Brunauer, Emmet ve Teller
BOF	Ana oksijen fırını
ÇC	Çelikhane cürufu
ÇOK	Çözünmüş organik karbon
ÇOM	Çözünmüş organik madde
DBCM	Dibromoklorometan
DCBM	Diklorobromometan
DDS	Distile deiyonize su
DK	Demir kaplı
DOM	Doğal organik madde
DYÜ	Dezenfeksiyon yan ürünleri
EAF	Elektrik ark fırını
EDTA	Etilen diamin tetraasetikasit
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FA	Fülvik asitler
FDA	Gıda ve İlaç Dairesi
FTIR	Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi
GAK	Granül aktif karbon
HA	Hümik asitler
HAA	Haloasetik asitler
HAN	Haloasetonitril
HDTMA	Hexadecyl trimethyl ammonium bromide
HM	Hümik madde
HMM	Yüksek molar kütleli bileşenler
IARC	Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
ICP/MS	Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
IR	Kızılötesi
ISBAŞ	Isparta Belediyesi BİMS Yapı Elemanları San. Tic. AŞ
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KÇ	Kırmızı çamur
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
LMM	Düşük molar kütleli bileşenler
MA	Molekül ağırlığı
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
NIOSH	Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü
NTU	Nefelometrik bulanıklık birimi
OKÇ	Orijinal kırmızı çamur
OSHA	İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi
pCBA	Para-klorobenzoik asit
PCP	Pentaklorofenol
pHpzc	Toplam net yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri
POK	Partiküler organik karbon
RO	Ters osmoz



SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SEM-EDX	Enerji dispersif X-ışınlı elektron mikroskobu
SUVA	Spesifik UV absorbanı
TBA	Tert bütanol
THM	Trihalometanlar
THMOP	THM oluşum potansiyeli
TOK	Toplam organik karbon
UF	Ultrafiltrasyon
UV	Ultraviyole
VUV	Vakum ultraviyole
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRF	X-Işını Floresans Spektrometresi
YFC	Yüksek fırın cürufu

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Motivasyon ve Amaç

Selenyum iz miktarlarda hayat için önemli olan bir besin elementidir fakat daha yüksek konsantrasyonlarda oldukça toksiktir (Schomburg vd., 2004; Fu vd., 2014). Bu toksik seviyeleri ( $>400\mu\text{g gün}^{-1}$ ) ve besin eksikliği ( $<40\mu\text{g gün}^{-1}$ ) arasında dar bir aralık vardır (WHO, 2011). Selenyum toksisitesi, sinir sistemi hastalıkları, saç dökülmesi, tırnak kaybına neden olmaktadır (Yang vd., 1983, Zheng vd., 1999, Dörr vd., 2008, Hoang ve Klaine, 2008; Lenz ve Lens, 2009; Qin vd., 2012).

Selenyum hem organik hem de inorganik formlarda bulunur. Selenyum çevrede tipik olarak -2, 0, 4 ve 6'yı içeren çoklu oksidasyon durumlarında oluşmaktadır. Sularda selenyumun türleşmesi pH, oksijen varlığı ya da yokluğu ve organik madde ve özellikle demir, mangan ve alüminyum oksit gibi diğer bileşenlerin konsantrasyonuna büyük oranda bağlıdır. Sucul sistemlerde inorganik selenyum, genellikle selenat Se(VI) ve selenit Se(IV) olarak adlandırılan iki oksidasyon durumundan birinde bulunmaktadır. Selenat termodinamik olarak öncelikli olmasına rağmen birçok yüzeysel suda her ikisi de birlikte bulunabilir (Levander, 1985; Jacobs, 1989; Zhang vd., 2008a). Selenyumun toksisitesi kimyasal oksidasyon durumuna bağlıdır ve selenit selenattan, selenat ise selenidenden daha toksiktir (Zhang vd., 2008a).

Selenyum, cam, seramik, pigment ve lastik üretimi gibi endüstriyel proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. İçme suyundaki selenyumun önemli kaynakları, petrol ve metal rafinelerinden gelen deşarjlar, doğal tortuların erozyonu ve madencilik faaliyetlerinden gelen deşarjlardır (EPA, 2015). Bunun yanında tarımsal sulama, evsel depolama, altın, gümüş ve nikel madenciliği, kömür madenciliği ve yakılması gibi faaliyetlerin atıkları da selenyum salınımına sebep olmaktadır (Lemly, 2004).

Selenyum, su arıtma sektöründe milyarda bir (ppb) seviyedeki deşarj standartları nedeniyle önemli bir sorun oluşturmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyundaki maksimum kabul edilebilir konsantrasyonu 40 ppb (40µg/L) olarak kararlaştırırken Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) selenyum için 50 ppb (50µg/L) maksimum kirletici seviyesine müsaade etmektedir (EPA, 2009). Türkiye içme suyu standartlarında ise selenyum için maksimum kirletici seviyesi 10 µg Se/L'dir (TSE, 2005). Sulardan selenyum türlerini gidermek için membran ayırma prosesleri, iyon değiştirme, koagülasyon, adsorpsiyon, biyolojik arıtma gibi çeşitli arıtma prosesleri test edilmiş ya da uygulanmıştır (Chung vd., 2006, Zhang vd., 2008a). Bu teknolojiler arasında adsorpsiyon, kolaylıkla küçük ölçekli sistemlerde kullanılabilmesi ve daha ucuz ve etkili adsorbentler geliştirilebilmesi açısından kullanılan en pratik yöntemlerden biridir. Ayrıca demirhidrit yüzeyler üzerine selenyumun adsorpsiyonu, EPA'ya göre en iyi teknolojidir (Twidwell vd., 2000).

Doğal organik madde (DOM) bütün yüzey, yer altı ve toprak sularında bulunmaktadır. Doğal organik madde, geniş bir aralıkta kimyasal kompozisyona ve moleküler boyuta sahip yüklüden yüksüze aynı zamanda da alifatikten yüksek derecede renkli ve aromatiğe kadar bir dizi bileşen içermektedir (Sharp vd., 2006a,b; Fabris vd.,2008; Matilainen ve Sillanpää, 2010). DOM, hümik maddeler (hümik ve fülvik asitler) ve hümik olmayan maddeleri (proteinler, aminoasitler, karbonhidratlar gibi) içeren heterojen bir karışımdır (Nikolaou ve Lekkas, 2001; Wetzel, 2001; Hong vd., 2008).

DOM'un kendisi toksik olarak kabul edilmemesine rağmen içme sularının arıtılmasında ve dağıtımında problemlere sebep olmaktadır. Doğrudan neden oldukları sorunlar, tat ve koku problemlerine yol açan yüksek renk seviyeleri ile ilişkilidir. Dolaylı neden oldukları sorunlar ise, dağıtım sistemlerinde biyolojik yeniden büyümeye sebep olması ve potansiyel olarak kanserojen dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) oluşumudur (Genz vd., 2008). Doğal organik madde içme suyu arıtımında kullanılan klor gibi dezenfektan maddeler ile reaksiyona girerek DYÜ'lerin oluşmasına sebep olduğu için içme suyu arıtma tesisindeki varlığı halk

sağlığı açısından endişe verici bir durumdur (Treguer vd., 2010). DYÜ'ler, mesane kanseri, doğal düşük ve doğum kusurları gibi sağlık etkilerine sahip olduğu için su arıtımında önemli bir dikkat noktası olmuştur (Singer, 2006). Bu yüzden içme suyundaki konsantrasyonları bir çok ülkede yasa ve yönetmeliklerle düzenlenmiştir (Matilainen ve Silanpaa, 2010) 600'den fazla DYÜ türü tespit edilmiştir ve bunların arasında trihalometanlar (THM) ile haloasetik asitler (HAA) en yaygın olanlarıdır (Krasner vd., 2006). Klorlanmış içme sularında tespit edilen ilk halojenli yan ürünler THM'lerdir (Rook, 1974). Sularda tespit edilen ve mevzuatlarda yer alan dört temel THM: kloroform, diklorobromometan (DCBM), dibromoklorometan (DBCM), bromoform'dur. Amerika EPA tarafından, "Dezenfektanlar ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri İlkesi" yürürlüğe konularak, içilebilir su kaynaklarındaki DYÜ'ler hakkında, THM için 80 µg/L ve 5 haloasetik asit için 60 µg/L maksimum kirletici seviyesi belirlenmiştir (EPA, 2006). Ülkemizde ise toplam THM limiti "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik"te belirtildiği gibi 31 Aralık 2012 tarihine kadar 150 µg/L olarak uygulanmış, bu tarihten sonra ise 100 µg/L olarak düzenlenmiştir (Sağlık Bakanlığı, 2005).

DYÜ mevzuatlarına uyum sağlamak için genellikle iki yaklaşım kullanılmaktadır: (1) klor ilavesinden önce DYÜ öncü bileşenlerinin giderimi (DOM gibi), (2) alternatif dezenfektan/oksidantların (ozon, kloramin, klor dioksit ve UV ışını gibi) kullanılmasıdır (Glaze, 1987; Scheible vd., 1992; Wolfe vd., 1984; Cheng, 2006). DOM giderimi için, zenginleştirilmiş koagülasyon yaygın olarak kullanılmaktadır ancak çıkış suyunda DYÜ mevzuatlarına uyum sağlamak için bazı su arıtma tesisleri, zenginleştirilmiş koagülasyondan sonra ilave DOM giderimine ihtiyaç duymaktadır (Dastgheib vd., 2004). Zenginleştirilmiş koagülasyonun yanında granüler aktif karbon adsorpsiyonu ve membran filtrasyonu da DOM giderimi için kullanılan prosesler arasındadır (Jacangelo vd., 1995). Membran prosesleri DOM ve DYÜ probleminde bir çözüm sağlamaktadır. Ancak yüksek maliyetinden dolayı özellikle küçük ölçekli su arıtma tesislerinde uygulanması çok tercih edilmemektedir. (Dastgheib vd., 2004). Adsorpsiyon DOM giderimi için kullanılan düşük maliyetli cazip bir seçenektir (Ding vd., 2010). Sulu çözeltilerden doğal organik maddenin adsorptif giderimi için çok sayıda çalışma mevcuttur (Tipping, 1981; Gu vd., 1995;

Kitiş vd., 2007; Genz vd., 2008; Ding vd., 2010; Rahman vd., 2013). Bu çalışmalarda kullanılan çeşitli adsorbentlerin demirle kaplama (demir oksitler: geotit, hematit, demir hidrat veya bunların karışımı) gibi yüzey modifikasyonları ile adsorpsiyon kapasiteleri arttırılmıştır (Stenkamp ve Benjamin, 1994; Gu vd., 1995; Ahammed ve Chaudhuri, 1996; Chang vd., 1997; Korshin vd., 1997; McMeen ve Benjamin, 1997; Lai ve Chen, 2001; Lai vd., 2002; Vaishya ve Gupta, 2003; Kaplan Bekaroğlu, 2010).

İçme suyundan DOM giderimi için tavsiye edilen bir diğer arıtma teknolojisi ileri oksidasyon prosesleridir (Matilainen ve Sillanpää, 2010). İleri oksidasyon prosesleri son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.  $O_3/H_2O_2$ ,  $UV/H_2O_2$ ,  $UV/O_3$ ,  $UV/TiO_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  gibi oksidant, radyasyon ve katalizin çeşitli kombinasyonları organik kirleticiler ve DOM giderimi için geliştirilmiştir (Glaze vd., 1987; Kleiser ve Frimmel, 2000; Amirsardari vd., 2001; Fukushima vd., 2001; Chin ve Be'rube', 2005; Wang vd., 2006; Toor ve Mohseni, 2007; Liu vd., 2008; Bond vd., 2009; Lamsal vd., 2011; Kalajdžić, vd., 2013).

Bu tez çalışması iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada sulardan selenyum giderimi araştırılırken ikinci aşamada ise sulardan DOM giderimi araştırılmıştır. Tez çalışmasının birinci aşamasının amacı, orijinal ve yüzeyleri çeşitli şekillerde modifiye edilmiş doğal ve atık materyaller kullanarak sulardan selenyum oksaniyonlarının (selenit ve selenat) adsorptif giderimini sağlamaktır. Tez çalışmasının ikinci aşamasının amacı ise orijinal ve modifiye edilmiş doğal ve atık malzemeler kullanarak salt adsorpsiyon ve farklı oksidasyon prosesleri (hidrojen peroksit, ozon gibi oksidantlar kullanarak) ile sulardan DOM gideriminin araştırılmasıdır. Asit ile aktivasyon, demir oksitler ile kaplama gibi çeşitli yüzey modifikasyon yöntemleri kullanılarak üretilen adsorbent/katalizörlerin selenyum ve DOM giderme etkinlikleri belirlenmiştir.

Bu çalışmada doğal, ticari ve endüstriyel atık materyaller test edilmiştir. Doğal materyal olarak, doğal volkanik cürufu, demir kaplı volkanik cürufu, doğal pomza partikülleri ve demir kaplı pomza partikülleri; endüstriyel atık materyaller olarak,

çelikhane cürufu, orijinal kırmızı çamuru ve asit aktiviteli kırmızı çamuru kullanılmıştır. Bunların yanında geotit ve hematit partikülleri ticari olarak elde edilmiştir. Pomza volkanik patlamalar sırasında oluşmuş hafif, yüksek derecede poroz volkanik bir taştır. Pomza partikülleri adsorbent, filtre ortamı, biyofilm ya da katalizör desteği olarak çeşitli çevresel uygulamalarda test edilmiş ve kullanılmıştır. Pomza partiküllerinin oldukça poroz olmaları ve nispeten yüksek yüzey alanlarına (yaklaşık 5-30 m<sup>2</sup>/g) sahip olmaları, su arıtımında kullanımlarında avantaj sağlamaktadır. Birkaç araştırmacı adsorbent ve/veya filtrasyon ortamı üretmek için düşük maliyetli materyaller ile demir oksitleri kombine etmiştir (Chang vd., 1997; Lai vd., 2002, Kitiş vd., 2007). Lo ve Chen (1997) selenyum giderimi için kumu demir ile kaplamış ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri elde etmişlerdir.

Test edilen atık malzemeler ise kırmızı çamur ve çelikhane cürufudur. Kırmızı çamur alüminyum üretim endüstrisinin Bayer prosesinde boksitin alkalın liçi sırasında üretilen bir yan üründür. Kırmızı çamur Bayer prosesi sırasında oluşan ve orijinal olarak ana mineralde mevcut bileşenlerin karışımını içermektedir. Demir oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tuğla kırmızısı rengini veren kırmızı çamurun ana bileşenlerindedir. Her yıl dünyada yaklaşık olarak 90 milyon ton kırmızı çamur üretilmektedir. Proses artığı olan kırmızı çamur, değersiz bir atık olarak görülmekte ve gelişigüzel bir şekilde depolandıkları için alüminyum tesislerinin kurulduğu yerlerde bertarafı büyük problemlere sebep olmaktadır. Kırmızı çamur depolarından rüzgar ve diğer doğa olaylarının etkisi ile alkali ve mikron boyutlu partiküller çevreye yayılmaktadır. Bu yüzden kırmızı çamurun tekrar kullanılması, maliyetli olmayan bir alternatiftir. Kırmızı çamurun değerlendirilmesi üzerine çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Kırmızı çamurun seramik, çimento üretiminde ve inşaat, kimya sektöründe pek çok uygulamaları mevcuttur. Ayrıca geotit, hematit gibi demir -oksi hidroksit minerallerce zengin olmasından dolayı kırmızı çamurun selenyum ve DOM giderimi için yüksek sorpsiyon kabiliyetine sahip olması beklenir. Bu özelliği sebebiyle su arıtımında farklı kirleticiler için adsorbent olarak kullanılmaktadır. Kırmızı çamur fenol, ağır metal, nitrat, fosfat, boya ve renk giderimi gibi çeşitli su arıtım uygulamalarında test edilmiştir. (Apak vd.,1998a; Pradhan vd., 1998; 1999; Genç-Fuhrman vd., 2003; Gupta vd., 2004; Tor ve Çengelöglü, 2006). Kostik yapısından

dolayı kırmızı çamur zararlı atık olarak sınıflandırılmaktadır ve adsorbent olarak kullanılmadan önce nötralize edilmesi gerekmektedir (Zhou ve Haynes, 2010). Bu sebeple birçok araştırmacı sulardan çeşitli kirleticilerin gideriminde kullandıkları kırmızı çamuru nötralize ederek kullanmışlardır.

Çelikhane cürufu, çelik üretimi sırasında büyük miktarlarda üretilen bir yan üründür. Çelik cürufunun küresel miktarı devamlı olarak artmaktadır. 2002 yılında dünya çapında yaklaşık 50 milyon ton çelikhane cürufu üretilmiştir (Altun ve Yılmaz, 2002) fakat bu miktar yıldan yıla artış göstermiş; örneğin 2011 yılında sadece Çin’de 80 milyon ton çelikhane cürufu deşarj edilmiştir (Li vd., 2011). Cüruf çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Özelliklerine bağlı olarak kaldırım, beton, mineral yün izolasyonu, döşeme dolgusu, otoyol tabanı ve su arıtımı için kullanılmaktadır (NSA, 2009). Düşük maliyetli bir adsorbent olarak çelikhane cürufu, su ve atıksu arıtımında boya, nikel, fosfor ve kurşun gideriminde test edilmiştir (Ramakrishina ve. Viraraghavan, 1997; Dimitrova ve Mehanjiev, 2000; Ortiz vd., 2001; Dimitrova, 2002). Kırmızı çamura benzer olarak, demir oksit mineralleri çelikhane cürufunda da mevcuttur (Das vd., 2007). Bu doğal ve endüstriyel atık materyallerin, farklı kirleticilerin gideriminde yüksek adsorpsiyon kabiliyetine sahip olmasının yanında sürdürülebilir çevreye de katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Deneysel matriksine eklenen diğer partiküller de ticari olarak elde edilen geotit ve hematit partikülleridir. Hematit, en bol bulunan doğal demir oksit minerallerden biridir. Geotitte hematite benzer şekilde doğada bol bulunan ve suda düşük çözünürlüğe sahip bir metal oksittir. Bu demir oksit hidroksitler aerobik şartlar altında demir oksitlerin en stabil olanlarıdır. Hematit ve geotit gibi demir oksitlerin metal tutma kabiliyetleri, selenyum giderim çalışmalarında büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu tez çalışması kapsamında ticari olarak elde edilen hematit ve geotit demir oksitleri, laboratuvar ortamında demir ile kaplanarak hazırlanan pomza ve cüruf partikülleri ile kıyaslanarak bu malzemelerin etkinlikleri araştırılmıştır.

Orijinal ve demir kaplı (DK) pomza ya da volkanik cüruf partikülleri, çelikhane cürufu (ÇÇ) partikülleri ya da orijinal kırmızı çamur (OKÇ) ve asit aktiviteli kırmızı

çamur (AAKÇ) partiküllerinin selenyum gideriminde kullanımına literatürde rastlanmamıştır. Aynı şekilde içme suyu arıtımında DOM gideriminde adsorban ve/veya katalizör olarak OKÇ ve AAKÇ partikülleri kullanımı ilk kez bu tez kapsamında test edilmiştir.

Tez çalışmasında doğal ve yüzeyleri çeşitli şekillerde modifiye edilmiş çeşitli adsorbentlerle selenyum ve DOM giderimi amaçlanmaktadır. Çeşitli yüzey modifikasyon yöntemleri ile (demir kaplama, asit aktivasyonu gibi) yeni adsorbentler üretilmiş, üretilen adsorbent ya da katalizörlerin selenyum ve DOM giderim etkinlikleri tayin edilmiştir. Yukarıda verilen genel hatlar çerçevesinde tezin ana hedefleri şunlardır:

1) Orijinal ve yüzeyleri modifiye olmuş çeşitli adsorbentler ile salt adsorpsiyon prosesi kullanarak doğal sulardan ve sentetik çözeltilerden selenyum giderim veriminin ve optimum şartlarının tayini,

***Hipotez:*** *Su ile temasta olan her doğal ortamda bulunan demir oksihidroksitler selenyum oksaniyonlarının adsorpsiyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Demir oksitlerin büyük yüzey alanlarına sahip olmaları ve birçok element için güçlü afiniteye sahip olmaları, demir oksitlerin selenyum oksaniyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmalarını cazip hale getirmektedir. Bu bağlamda demir oksit ile kaplanan pomza partikülleri ve yüksek demir içeriğine sahip olduğu bilinen kırmızı çamur partikülleri ile sulardan selenyum oksaniyonlarının giderimi sağlanabilir. Selenat ve selenit adsorpsiyonunda genellikle selenitin daha güçlü kompleksler oluşturduğu selenatın ise daha zayıf bağlı kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Selenit ve selenat adsorpsiyon mekanizması yaygın olarak çalışılmıştır ve selenit adsorpsiyonu iç-siper yüzey kompleksi oluşumu ile ligand değişim reaksiyon mekanizmasına dayandırılırken, selenat adsorpsiyonu ise dış siper kompleksleşmesi oluşturarak elektrostatik etkileşimler ile adsorplanmaktadır. Sulardan selenyum adsorpsiyonu için orjinal/yüzeyi modifiye edilmiş pomza taşı ve kırmızı çamur bu tez çalışmasına kadar araştırma veya gerçek tesis boyutlarında test edilip kullanılmamış ve literatürde yer almamıştır.*



2) Orijinal ve yüzeyleri modifiye olmuş çeşitli adsorbentler ile salt adsorpsiyon prosesi kullanarak sentetik çözeltilerden ve düşük SUVA değerine sahip doğal sulardan DOM gideriminin araştırılması

**Hipotez:** *Demir oksitlerin salt adsorpsiyonla etkili bir şekilde DOM giderdiği bilinmektedir. Bu bağlamda kum, pomza gibi yüzeylerin demir oksitlerle kaplanmasıyla elde edilen adsorbentlerinde etkili bir DOM giderimi sağladığı bilinmektedir. Benzer şekilde yüksek demir içeriğine sahip kırmızı çamur partikülleri de sulardan yüksek miktarlarda DOM giderebilirler. Demir oksit yüzeyler üzerine DOM'un adsorpsiyonu genellikle ligand değişimine dayandırılmaktadır. Bu bağlamda demir içeriğine sahip doğal ve atık materyaller ile DOM giderilebileceği hipotezlenmiştir.*

3) Orijinal ve yüzeyleri modifiye olmuş çeşitli katalizörlerin hidrojen peroksit ile birlikte kullanıldığı katalitik oksidasyon prosesi kullanılarak sentetik çözeltilerden ve düşük SUVA değerine sahip doğal sulardan DOM gideriminin araştırılması

**Hipotez:** *Demir oksitlerin, Fenton benzeri reaksiyonlarda hidroksil radikalleri oluşturmak için hidrojen peroksit dekompozisyonunu katalizlediği bilinmektedir. Fenton benzeri reaksiyonda  $H_2O_2$ 'nin dekompozisyonu 3 adımdan oluşmaktadır. (i) demir (III) perokso komplekslerinin oluşumu, (ii) demir (III) perokso komplekslerinin Fe(II) oluşturmak için dekompozisyonu (iii) klasik fenton reaksiyonlarındaki gibi hidroksil radikalleri üretmek için oluşan Fe(II) iyonları tarafından katalizlenen  $H_2O_2$ 'nin dekompozisyonudur. Çok sayıda araştırmacı çözülmüş doğal organik madde ve demir oksitlerdeki yüzey koordineli OH ve  $H_2O$  arasındaki ligand değişim mekanizmasını onaylamaktadır. Sulardan DOM'un katalitik oksidasyonu için orijinal veya asit ile aktive edilmiş kırmızı çamur bu tez çalışmasına kadar test edilmemiş ve literatürde yer almamıştır.*

4) Orijinal ve yüzeyleri modifiye olmuş çeşitli katalizörlerin ozon ile birlikte kullanıldığı katalitik ozonlama prosesi kullanarak sentetik çözeltilerden ve düşük SUVA değerine sahip doğal sulardan DOM gideriminin araştırılması

***Hipotez:*** *Metal oksitler, sudaki organik bileşenlerin ozonlanması için kullanılan en yaygın katalizlerdir. Bireysel ozonlamaya kıyasla demir oksitler gibi katalizlerin varlığında ozonlamanın kirleticilerin giderim verimini dikkate değer bir şekilde geliştirdiği bilinmektedir. Çünkü sudaki metal oksitler gibi katalizler, ozon ile reaksiyonları sırasında hidroksil radikallerinin oluşumunu arttırmaktadırlar. Bu bağlamda demir ile kaplanmış olan pomza partiküllerinin ve yüksek demir içeriğine sahip olan kırmızı çamur partiküllerinin ozonun varlığında önemli bir katalitik etki göstereceği düşünülmektedir. Heterojen katalitik ozonlama reaksiyonları için üç ana mekanizma önerilmektedir: (i) hidroksil radikallerinin OH üretimini başlatan katalizin yüzeyindeki yüzey fonksiyonel grupları ile direkt ozon reaksiyonları (ii) organik moleküllerin kataliz yüzeyine adsorpsiyonu ve sonra ozon/OH ile reaksiyonu ve (iii) hem ozon hem de organik moleküllerin kataliz yüzeyine adsorpsiyonu ve bunu takiben kimyasal olarak adsorplanan türler arasında etkileşim.*

## **1.2. Kapsam**

Bu kısmın gayesi metodolojik yönden ayrıntıya girmeden (bu tür detaylar Materyal ve Yöntem kısmında verilmiştir) yapılan çalışmanın ve deneysel matrisin şematik olarak öz bir şekilde ortaya konup, okuyucunun daha iyi yönlendirilmesini sağlamaktır. Doktora tez çalışması kapsamında 4 farklı fazda çalışmalar yapılmıştır ve çalışmaların kapsamı özet halinde Çizelge 1.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 1.1. Tez kapsamı

Faz No	Bulgular ve Tartışma Kısmında İlgili Başlık No	Amaç	Kapsam
1	4.1.	Sentetik selenit/selenat çözeltisinde ve doğal sularda orijinal/demir kaplı pomza ve orijinal/asit aktiviteli kırmızı çamur partikülleri kullanılarak sulardan selenyum oksaniyonlarının adsorptif gideriminin araştırılması	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kinetik Testler (6 g/L sabit adsorbent dozunda 0,25- 168 saat arasında değişen adsorpsiyon periyotları)</li> <li>İzoterm adsorpsiyon testleri (0,05- 10 g/L arasında değişen adsorbent dozları)</li> <li>Salt adsorpsiyon prosesi ile selenit/selenat giderimi için optimum şartların tespiti</li> <li>Kullanılan adsorbentlerin türünün, adsorbent partikül büyüklüğünün, adsorbent dozlarının ve pH değerinin salt adsorpsiyon prosesi ile selenyum oksaniyonları giderimine etkilerinin belirlenmesi</li> <li>Selenyum türünün (selenit/selenat) salt adsorpsiyon prosesi ile selenyum oksaniyonları giderimine etkilerinin belirlenmesi</li> </ul>
2	4.2.	Orijinal/demir kaplı pomza ve orijinal kırmızı çamur/asit aktiviteli çamur kullanarak sentetik hümkik asit çözeltisinden ve düşük SUVA değerlikli sulardan (Isparta) ve DOM'un adsorptif gideriminin araştırılması	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kinetik adsorpsiyon testleri (3 g/L sabit adsorbent dozunda 1- 144 saat arasında değişen adsorpsiyon periyotları)</li> <li>Farklı adsorbent dozları (0,05-10 g/L arasında değişen adsorbent dozları)</li> <li>Adsorbent türünün, adsorbentin yüzey kimyasının DOM giderimine olan etkilerinin belirlenmesi,</li> </ul>

Çizelge 1.1.1. Tez kapsamı (devamı)

Faz No	Bulgular ve Tartışma Kısımında İlgili Başlık No	Amaç	Kapsam
3	4.3.	Orijinal/demir kaplı pomza/cüruf, orijinal kırmızı çamur/asit aktiviteli çamur ve çelikhane cürufu partikülleri ile birlikte hidrojen peroksit kullanarak sentetik hümik asit çözeltisinden ve düşük SUVA değerlikli sulardan (Isparta) DOM'un oksidatif gideriminin araştırılması	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kinetik oksidasyon testleri (300 mg/L sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kons., 3 g/L sabit adsorbent dozunda 1- 144 saat arasında değişen adsorpsiyon periyotları)</li> <li>Katalizör dozu (0,05 – 10 g/L arasında değişen dozlar)</li> <li>Hidrojen peroksit dozu (50-150-300-1000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozları)</li> <li>Katalizör türü (doğal, atık ve ticari malzemeler)</li> <li>TBA'nın ( 10<sup>-3</sup>M konsantrasyonunda) DOM giderimi üzerine etkisinin araştırılması</li> </ul>
4	4.4	Orijinal/demir kaplı pomza/cüruf, orijinal kırmızı çamur/asit aktiviteli çamur ve çelikhane cürufu partikülleri ile birlikte ozon kullanarak sentetik hümik asit çözeltisinden ve düşük SUVA değerlikli sulardan (Isparta) DOM'un katalitik ozonlama ile gideriminin araştırılması	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kinetik oksidasyon testleri (3,5 mg/L sabit ozon kons., 3 g/L sabit adsorbent dozunda 1- 144 saat arasında değişen adsorpsiyon periyotları)</li> <li>Katalizör dozu (0,05 – 10 g/L arasında değişen dozlar)</li> <li>Katalizör türü (doğal, atık ve ticari malzemeler)</li> <li>pH (5-5,86 ve 9)</li> <li>Sıcaklık (25 ve 35 °C)</li> <li>TBA'nın ( 10<sup>-3</sup>M konsantrasyonunda) DOM giderimi üzerine etkisinin araştırılması</li> </ul>

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Selenyum Hakkında Bilgi

Selenyum, canlıların yaşam süreçlerinde özellikle balıklar, kuşlar, hayvanlar ve insanlar için temel bir besin olarak kabul edilen bir elementtir (Foster ve Sumar, 1997; Wilber, 1980; Fordyce, 2005). Ancak insanlarda selenyum eksikliği ve toksisite arasında dar bir aralığın bulunması büyük bir problemdir (Pinochet, 1999; Gonzalez vd., 2012). Toksikite günlük tüketim 1 mg Se/kg vücut ağırlığından fazla olduğunda meydana gelirken; eksiklik, günlük tüketim 0,1 mg Se/kg vücut ağırlığından daha az olduğunda oluşmaktadır (Pinochet, 1999; Gonzalez vd., 2012). Selenyumun bir yetişkin için tavsiye edilen günlük alım miktarı 40-55µg'dır (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007; Gabos vd., 2014). Genel olarak selenyuma maruz kalmanın birincil yolu beslenmedir. Su ve hava da bunu takip eder (ATSDR,1997). Selenit, selenat, selenosistein ve selenometiyonin yüksek derecede toksiktir ve 1,5–6 mg/kg'lık (vücut ağırlığı) tek dozda laboratuvar hayvanlarını öldürebilir (Högberg ve Alexander, 1986; IPCS, 1987; WHO, 2011).

İnsanlara benzer olarak hayvanlarda da selenyum konsantrasyonunun eksikliği ve toksisitesi arasında dar bir aralık mevcuttur. Sulama drenajlarının sebep olduğu Se kirlenmesi Kaliforniya'da Kesterson Reservuarında 1983 yılında keşfedilmiştir ve su kuşlarındaki şekil bozuklukları ile bağlantılı olduğu saptanmıştır (Engberg vd., 1998). Su kuşlarında yüksek selenyum seviyelerinin embriyotoksik ve teratojenik olduğu belirtilmiştir (Hoffman, 2002; Gonzalez vd., 2012).

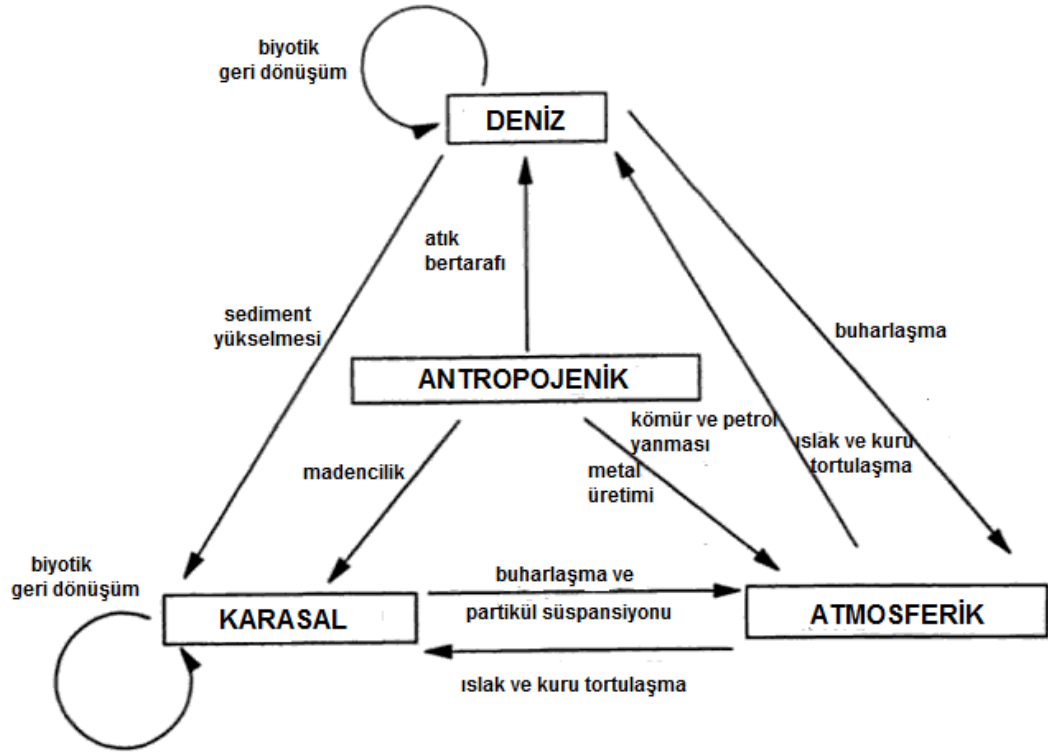
1987 yılına kadar yapılan araştırmalara dayanarak Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) selenyum ve selenyum bileşenlerinin insanlarda kansere sebep olan bileşenler olarak sınıflandırılmayacağını belirtmiştir. Ancak o zamandan bu yana Çevre Koruma Ajansı (EPA) selenyumun selenyum sülfid olarak adlandırılan spesifik bir formunu muhtemel insan kanserojeni olarak tespit etmiştir. Selenyum sülfid, hayvanlarda kansere sebep olduğu tespit edilmiş tek selenyum bileşenidir. Çok yüksek seviyelerde selenyum sülfid ile beslenen sıçan ve farelerde kanser oluşumu saptanmıştır (Risher, 2003).

Kısa zaman periyotlarında maksimum kirletici seviyesinin üstündeki seviyelerde selenyuma maruz kalan insanlarda, saç ve tırnak değişiklikleri, periferik sinir sisteminin zarar görmesi, yorgunluk ve sinirlilik (Brigano vd., 2005; Gezer vd., 2011), el ve ayak parmaklarında uyuşma gibi durumların ortaya çıktığı (EPA, 2012; Snyder ve Um, 2014) belirtilmiştir. Uzun vadede yüksek selenyum dozlarına maruz kalındığında ise saç ve tırnak kaybı, böbrek ve doku hasarı, sinir ve dolaşım sistemi ile ilgili problemler oluşmaktadır (Brigano vd., 2005; Gezer vd., 2011).

Selenyum, cam üretimi, pigment, güneş pilleri ve yarı iletken endüstrilerine ek olarak termik santraller, petrol rafineleri ve döküm tesislerinin atıksularında bulunmaktadır (Lawson ve Macy, 1995; Kashiwa vd., 2000; El-Shafey, 2007a; Zelmanov ve Semiat, 2013). Ayrıca selenyum, fotoseller, redresörler, kserografi ekipmanları, kepek şampuanları ve elektronik cihazların üretiminde ve paslanmaz çelik ve bakırın kaplanmasında kullanıldığı gibi (Brigasno vd., 2005; Gezer vd., 2011); çelik ve seramiklerin imalatında, fotoğrafçılıkta, farmasötik üretimde (kataliz) ve lastik sertleştirmede de kullanılmaktadır (Barceloux, 1999).

Selenyum çoklu doğal ve antropojenik süreçler vasıtasıyla çevreye yayılmaktadır (Chapman vd., 2010; Sandy ve DiSante, 2010). Selenyumun önemli jeolojik kaynaklarını, siyah şist, fosfat kayalar ve kömür gibi kabuksal kayalar oluşturmaktadır. Volkanik kaya ve kireçtaşı gibi diğer formasyonlar ise selenyumun minör kaynaklarıdır. Selenyumu dağıtan doğal proseslere, volkanik aktiviteler, karasal kaya ve toprakların aşınması, orman yangınları ve su kütlelerinin buharlaşması da dâhildir (Sandy ve DiSante, 2010). Volkanik gaz da havadaki selenyumun önemli bir doğal kaynağıdır ve selenyumun biyometilasyonu havaya küçük miktarlarda selenyum sular (ATSDR, 1997). Selenyum; sucul, tortul, atmosferik ve karasal bölgelerdeki zenginleştirilmiş jeolojik kaynaklardan dağılmaktadır (Chapman vd., 2010). Selenyumun taşınmasının yanı sıra, yukarıda bahsedilen doğal süreçler, elementi farklı türlere (ya da selenit ve selenat gibi kimyasal formlara) dönüştürür ve bu formlar, fazlar arasında (sıvıdan katıya gibi) taşınırlar (Sandy ve DiSante, 2010).

Bölgesel olarak, insan aktiviteleri de selenyumun taşınmasında önemli bir faktördür (Chapman vd., 2010). Madencilik, fosil yakıt yakma, petrol ürünlerinin rafine edilmesi ve sulu tarımdan selenyumlu drenaj sularının deşarjı, su sistemlerindeki selenyumun antropojenik kökenli kaynaklarıdır. Gübre, kimyasal gübreler, hayvancılık için selenyum takviyeleri ve biyolojik katıların araziye uygulanmasını (atıksu arıtma tesislerinden) kapsayan diğer tarımsal aktiviteler, nispeten minör kaynaklardır (Sandy ve DiSante, 2010). Şekil 2.1., selenyumun için önemli kaynakları ve küresel döngü yollarını göstermektedir.



Şekil 2.1. Selenyumun için önemli kaynakları ve küresel döngü yolları (Haygarth, 1994)

Selenyum, yüzey ve yer altı drenajları ile atmosferden ıslak ve kuru çökmenin bir sonucu olarak suda ortaya çıkmaktadır. Yer altı suyunda ve yüzey suyunda konsantrasyon geniş ölçüde (0,06-400 µg Se/L) değişirken (Högberg ve Alexander, 1986), deniz suyundaki konsantrasyonlar genellikle düşüktür (0,04-0,12 mg Se/L) (Chau ve Riley, 1965; Schutz ve Turekian, 1965). Şehir sularında konsantrasyonlar nadiren 10 µg/L'i aşmaktadır (NAS, 1977; Shamberger, 1980). Yüzey ve yer altı sularında selenyumun yüksek konsantrasyonları genellikle yüksek selenyum içerikli

topraklardan sulama suyunun tahliye edildiği çiftlik alanlarından kaynaklanmaktadır (Barceloux, 1999).

ABD'deki çeşitli sivil toplum kuruluşları, kamu sağlığını korumak için öneriler geliştirmekte, düzenlemeler istemektedir. Toksik maddeler için düzenlemeler getiren kurumlar, Çevre Koruma Ajansı (EPA), İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi (OSHA) ve Gıda ve İlaç Dairesini (FDA) kapsamaktadır. Öneriler halk sağlığını korumak için değerli bir kılavuz sağlayabilir ancak yasalar ile zorunlu hale getirilemez. Toksik maddeler için öneriler getiren ABD'deki federal kuruluşlar, Toksik Maddeler ve Hastalıklar Kayıt Ajansı (ATSDR) ve Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsünü (NIOSH) kapsamaktadır. Düzenlemeler ve öneriler genellikle hayvanları etkileyen seviyelere dayanarak çoğunlukla hava, su, toprak ya da gıdadaki aşılacak seviyeleri ifade edebilir. Daha sonra insanları korumak için ayarlanır (Risher, 2003).

Bilgiler daha kullanılabilir olduğunda düzenlemeler ve öneriler periyodik olarak güncellenir. Selenyum için bazı düzenlemeler ve öneriler şunlardır: İçme suyunun EPA ofisi, içme suyunda izin verilen selenyum miktarını düzenler (Risher, 2003). Selenyumun insan vücuduna girebildiği birincil kaynak içme suyu olduğu için EPA içme suyundaki maksimum kirletici seviyesini 50 ppb olarak belirlemiştir (EPA, 2006; Mandal vd., 2009; Gonzalez vd., 2012).

FDA düzenlemeleri, şişelenmiş su içinde 50 ppb selenyum seviyelerine izin verir. OSHA iş yerinde izin verilen selenyum seviyeleri üzerine düzenlemelerden sorumludur. 8 saatlik periyot için havadaki selenyum bileşenlerine maruz kalma limiti 0,2 mg selenyum /m<sup>3</sup>tür (Risher, 2003). Avrupa Birliği ve WHO standartlarına göre ise, içme suyu içinde maksimum selenyum içeriği 40 ppb'dir (EU ve WHO Standards, 2011).

Ülkemizde ise "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" kapsamında içme suyundaki selenyum 0,01 mg/L'yi geçemez (Resmi Gazete 28580, 2013).



## 2.2. Selenyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Selenyum özellikle sülfür ile aynı kimyasal özellikleri paylaşan, periyodik tablonun VI A grubuna (oksijen, sülfür, polonyum, tellür) ait metal olmayan bir elementtir (Barceloux, 1999). Selenyumun atom ağırlığı 78,96 ve atomik numarası 34'tür. Selenyumun altı stabil izotopu  $^{74}\text{Se}$ ,  $^{76}\text{Se}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{80}\text{Se}$ ,  $^{82}\text{Se}$ 'dir (Hoffmann ve King, 1997). Normal oda sıcaklığındaki stabil formu, 220,5 °C erime noktası ile gri ya da altıgen (hegzagonal) formdadır (Lide, 2000; Risher, 2003). Diğer iki önemli formu, 221 °C erime noktasına sahip kırmızı (monoklinik) amorf selenyum ve siyah ve kırmızı formda bulunan amorf selenyumdur. Siyah amorf selenyum cam gibidir ve sıvı selenyumun hızlı bir şekilde soğumasından oluşur. Kırmızı amorf selenyum ise kolloidaldır ve indirgenme reaksiyonları ile oluşur (Hoffmann ve King, 1997; Risher, 2003). Çizelge 2. 1 selenyum ve bileşenlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini vermektedir.

Çizelge 2.1. Selenyum ve selenyum bileşenlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Budavari vd., 1996)

Özellikler	Selenyum	Sodyum Selenit	Sodyum Selenat	Hidrojen selenid	Selenik Asit	Selen Asidi
Moleküler Ağırlığı	78,96	172,94	188,94	80,98	144,97	128,97
Renk/form	kırmızı, gri ya da siyah	Beyaz tetragonal kristaller	Beyaz kristaller	Renksiz <sup>b</sup>	Beyaz altgen prizma, hidroskopik	Beyaz higroskopik prizmalar
Fiziksel hali	Katı	Katı	Katı	Gaz	Katı	Katı
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	4,39 (kırmızı); 4,81 (gri); 4,28 (siyah) <sup>b</sup>	Data yok	1,61 <sup>b</sup>	2,12 (-42 °C)	2,9508 (15 °C)	3,004 (15°C)
Erime Noktası	221 °C (kırmızı); 220,5 °C (gri); 180 °C (siyah) <sup>b</sup>	Data yok	Data yok	eksi 65,73 °C	58 °C	70 °C
Kaynama Noktası	685°C	Data yok	Data yok	eksi 41,3 °C	260 °C	Yok, ısınana kadar su kaybeder
Koku	Yanana kadar Bilinmiyor	Data yok	Data yok	Nahoş koku	Data yok	Data yok
Suda Çözünürlüğü	Çözünmez	Su içinde serbestçe çözünebilir	Suda çok çözünür	4° C'de 377 mL/100 mL 22,5 °C'de 270 mL/100 mL 20 ° C'de 0,73 mL/100 mL	Sıcak suda çok çözünür	90 °C'de 100 parçada 400'ü; 0 °C'de 100 parçada 90'ı çözünür.
Organik solventlerdeki çözünürlüğü	Alkolde çözünmez, Karbon disülfitte az çözünür	Data yok	Data yok	Karbonil klorür, karbon disülfitte çözünebilir	Alkolde ayrıştır <sup>b</sup>	Alkolde çok çözünür.

<sup>b</sup> Lide, 2000

Selenyum katı, sıvı ve gaz fazlarda, inorganik ve organik formların her ikisinde de mevcuttur. Selenyum altı oksidasyon durumunda bulunmasına rağmen, II+ durumunun doğada var olduğu bilinmemektedir (Lenz, 2008). Doğal olarak meydana gelen dört oksidasyon durumu aşağıdaki gibidir:

- (II-)  $H_2Se$ ,  $HSe^-$ , metal selenidler, alkil selenidler, seleno-amino asitler, seleno-proteinler
- (0)  $Se^0$  elemental selenyum, trigonal (gri) ve monoklinik (kırmızı) kristal formlar
- (IV+)  $SeO_3^{2-}$ ,  $HSeO_3^-$  ve  $H_2SeO_3$
- (VI+)  $SeO_4^{2-}$  ve  $HSeO_4$

İnorganik formlar  $SeO_3^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $Se^0$ ,  $H_2Se$  ve metal selenidi (MeSe) kapsamaktadır. Organik formlar, dimetildiselenid (DMDS) ve dimetilselenid (DMSe) gibi alkil selenidler, selenosistein ve selenometiyonini kapsayan selenoamino asitler ve selenoproteinleri kapsamaktadır. Organik selenidler de doğal yüzey sularında mevcuttur (Fisher and Reinfelder 1991).

Selenyumun okside inorganik formları sulu sistemlerde yüksek derecede çözünür oksaniyonlar olarak bulunmaktadır. Se VI (selenat) ve Se IV (selenit) anyonları, kalsiyum ya da magnezyum gibi genel katyonlar ile reaksiyona girmez. Bu yüzden bu anyonlar çözeltide kalmaya eğilimlidir. Se(IV) türleri, Se(VI) türlerinden daha reaktiftir ve elemental selenyuma indirgenmesi (azalması) daha kolaydır (Chapman, 2000). Hem selenit hem de selenat biyolojik olarak kullanılabilir, toksisite ve biyolojik birikim için yüksek potansiyele sahiptir.

Metal selenidler ve elemental selenyum çok düşük çözünürlüğe sahip ve oldukça hareketsizken selenit ve selenat çözünür ve hareketlidir (Jordan vd., 2009a; Kim vd., 2012). Elemental selenyum ve birçok selenid, sülfür analoglarına benzer olarak sarımsak kokusuna sahiptir, suda bulunan baskın selenyum formları, selenitler ve selenatlar kokulu değildir. Bu nedenle içme suyunda normal olarak karşılaşılan selenyum konsantrasyonlarını koku ile tespit etmek muhtemel değildir (IPCS, 1987). Selenit, düşük pH şartları ve indirgeyiciler altında hızlı bir şekilde elemental selenyuma indirgenir. Selenatın selenite ya da elemental selenyuma indirgenmesi

daha yavaş bir reaksiyondur. Oluştuğunda topraklarda ve sedimentlerde elemental selenyum stabildir ve geniş bir pH aralığında çözünmezdir (Selenium Technical Memorandum, 2010). Suda selenyum, selenit (burada Se,  $Se^{4+}$  iyonu olarak mevcuttur) ve selenat (burada Se,  $Se^{6+}$  iyonu olarak mevcuttur) inorganik formlarında baskın olarak mevcuttur (Strawn vd., 2002; Gonzalez vd., 2012).

### **2.3. Selenyum Giderim Teknolojileri**

Sulardan selenyumu gidermek için kullanılan prosesler; fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemlerini kapsamaktadır. Fiziksel arıtma prosesleri, membran teknolojileri ve evaporasyondur (buharlaştırma).

#### **2.3.1. Membran filtrasyonu**

Selenyum tipik olarak suda selenit ve selenatın çözünür formlarında mevcuttur. Selenit ve selenat sırasıyla 127 ve 143 g/mol bir moleküler ağırlığına (MA) ve yaklaşık 2,4 angstrom bir boyuta sahiptir. Bundan dolayı, sadece RO ve çok küçük por boyutuna sahip nanofiltrasyon (NF) membranlar, sulardan selenyumu gidermede etkili olan membranlardır.

Filtre ortamlarının gözenek boyutları göz ününe alındığında mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF), tipik olarak arıtma prosesinde ön arıtma adımı olarak birincil arıtmada ya da son arıtma filtrasyonu olarak üçüncül arıtmada sulardan selenyum gideriminde kullanılır. MF ve UF membranlar, por boyutlarından dolayı, selenit ve selenat formlarındaki çözünür selenyumun gideriminde etkili değildir. Ancak MF ve UF membranlar, membran por boyutunun üzerindeki partikül boyutuna sahip partiküler selenyumu giderebilir. Birincil arıtım olarak MF ve UF, selenyum arıtma prosesinin performansını etkileyen kolloidal ve partiküler katıların gideriminde uygulanabilir.

Ters osmoz (RO), çözünmüş selenyumu (selenit ve selenat gibi) ve diğer çözünmüş tuzları tutan bir membrandan çözeltiliyi geçirmek için yüksek basınç kullanan bir membran ayırma prosesidir. RO'nun tarımsal drenaj ve madencilikten etkilenmiş sularda yapılan pilot ölçekli ve tam ölçekli çalışmalarda, selenyumu 5  $\mu\text{g/L}$ 'den daha

az konsantrasyonlara giderdiği ispat edilmiştir. Kaliforniya’da eski bir tarihi altın madeni mevkinde, 60 µg/L’den 5 µg/L’e selenyum azaltmak için RO kullanılmıştır (Golder, 2009a). Kharaka vd., 1996, tarımsal drenaj suyundan selenyum gidermek için laboratuvar ölçekli bir NF sistemi kullandığını belirtmiştir. Bu çalışmada, 1000 µg/L’ye kadar selenyum içeren giriş suyundan % 95’ten fazla selenyum giderilmiştir. Membran filtrasyon sistemleri yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir ancak oldukça pahalıya mal olmaktadır (Moore ve Mahmoudkhani, 2011).

### **2.3.2. Evaporasyon**

Evaporasyon gölcükleri performansın tamamen ortam iklim parametrelerine bağlı olduğu sıfır deşarj sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu nedenle evaporasyon gölcükleri sadece mevcut arazinin bol olduğu kurak bölgeler için uygun bir seçenektir. Yıllık buharlaşmanın yıllık yağışı aştığı iklimler genellikle evaporasyon gölcükleri için uygundur. Bu uygulamada selenyum içeren su, buharlaştırma için gölcüklere verilir (NSMP, 2007). Selenyum, drenaj suyunu alan gölcüklerin sedimentlerinde birikmektedir (Gao vd., 2007). Genellikle bertaraf için birikmiş çamur ve tuzları periyodik olarak gidermek gereklidir fakat gölcükler, katı bertarafını barındıracak şekilde tasarlanmaktadır.

Selenyumun selenattan selenite evaporasyon gölcüklerinde indirgenmesi ve selenitin mineral ve sedimentler üzerine adsorbe olduğu belirtilmiştir (NSMP, 2007). San Joaquin Vadisi’ndeki evaporasyon gölcüklerinde yapılan çalışmada giriş selenyum konsantrasyonunun 20 µg/L’den 15 µg/L’ye düşmesiyle yaklaşık % 25 selenyum giderimi elde edildiği belirtilmiştir (NSMP, 2007).

Evaporasyon prosesinin bazı dezavantajları şu şekildedir:

- Toplam çözünmüş katılar arttıkça verimliliğin düşmesi nedeniyle büyük arazi gereksinimleri duyulur.
- Genellikle bertaraf alternatiflerini sınırlayan tamamen kuru kalıntılarla sonuçlanamaz.

- Soğuk ıslak iklime sahip bölgelerde etkisizdir. Buharlaşmanın büyük ölçüde çökmeyi aştığı kuru bir iklim gereklidir. Soğuk havalarda alternatif arıtmaya ihtiyaç duyulmaktadır.
- Yer altı suyuna sızıntı tehlikesi oluşabilir. (Kaplama tipine bağlı olarak)
- Evaporasyon, kıt su kaynakları için problem olabilen net su kaybına neden olabilmektedir.
- Yaban hayatı için risk teşkil edebilir. Uygulama öncesinde ekolojik bir risk değerlendirmesi gerçekleştirilmelidir (Sandy ve DiSante, 2010).

### **2.3.3. Çökeltim**

Genellikle, selenit ve selenatın çözünür formlarındaki selenyum kimyasal olarak bir madde ile reaksiyona girmez. Rafine atıksuyunda bulunan selenyumun çözünür bir formu olan selenosiyanatın gümüş, kadmiyum, cıva, talyum, kurşun ve bakır ile reaksiyona girerek sulu çözeltilerde çöktürülebildiği belirtilmiştir (Manceau and Gallup, 1997).

### **2.3.4. İyon Değiştirme**

İyon değiştirme reçinesi, ortam yüzeyi ve çözünür iyonlar arasında elektriksel çekimi destekleyen doğal olarak meydana gelen ya da sentetik (organik polimer gibi) katı bir faz ortamdır (Sandy ve DiSante, 2010).

İyon değiştirme prosesi selenyum (selenat) giderimini hedeflediğinde zorluk meydana getirmektedir. Selenat ve sülfata benzer kimyasal özelliklere sahip olduğu için, reçine sülfat iyonları ile doymuş hale gelir ve selenat giderimi durur (SJVDIP, 1999). Reçineler, oluşan atığın büyük miktarlarının ayrılarak bertaraf edilmesi için yıkanabilir ve tekrar kullanılabilir. Oluşan büyük atık miktarları, böyle bir arıtma yöntemi düşünüldüğünde önemli bir sorundur (Moore ve Mahmoudkhani, 2011).

Batılı Devletler Petrol Derneği (Western States Petroleum Association) 4870 µg/L'ye kadar selenyum içeren rafine atıksularını arıtmak için İyon Değiştirici IX'in kullanımını araştırmıştır. Bu reçine ile çıkış suyundaki toplam selenyum

konsantrasyonunu 50 µg/L'nin altına indirmekte başarılı olamamışlardır (Twidwell vd., 1999).

### 2.3.5. Adsorpsiyon

Suda bulunan selenyumun çözümlü formları başka bir fazın (koagüle olmuş askıda ya da koloidal katılar, iyon değiştirici reçine ya aktif alümina gibi) yüzeyinde yoğunlaşmaya ve konsantre olmaya eğilimli olduklarında bu durum adsorpsiyon olarak adlandırılır (Sandy ve DiSante, 2010).

Çözeltilerden kirleticilerin giderimi için adsorpsiyon prosesi çok kullanışlıdır ve literatürde de içme sularından selenyum giderimi üzerine pek çok araştırma mevcuttur.

Sülfürik asit ile muamele edilen fıstık kabuğu (El-Shafey, 2007b),  $AlPO_4$  (Roussel vd., 2005), demir kaplı kum (Lo ve Chen, 1997), sıfır değerlikli demir (Mamindy-Pajany vd., 2011; Tang vd., 2014), demir kaplı granüler aktif karbon (Zhang vd., 2008a), demir oksihidroksitler (Parida vd.,1997), nano- $TiO_2$  (Zhang vd., 2009), geotit (Balistreri ve Chao, 1987; Zhang ve Sparks, 1990; Mamindy-Pajany vd., 2011) magnetit (Martinez vd., 2006; Mamindy-Pajany vd., 2011; Kim vd., 2012); kitosan kil kompozitler (Bleiman ve Mishael , 2010); demir/mangan oksit nanomateryal (Gonzalez vd., 2010), hematit (Duc vd., 2006; Rovira vd., 2008; Mamindy-Pajany vd., 2011), tropikal topraklar (Gabos vd., 2014),  $AlPO_4$  (Roussel vd., 2005), alüminyum temelli su arıtım artıkları (Ippolito vd., 2009), alüminyum oksitler (Peak, 2006), manganoksit mineraller (Ergül vd., 2014) gibi adsorbentler selenyum giderimi için test edilmiştir.

Balistreri ve Chao (1987), geotit ile selenyum adsorpsiyonunu; zaman, pH, sıcaklık, partikül konsantrasyonu, toplam selenyum konsantrasyonu, oksidasyon hali [Se(VI) veSe(VI)] ve rekabetçi anyonların etkisinin bir fonksiyonu olarak çalışmışlardır. Sonuçlar selenit adsorpsiyonunun 2 saatte dengeye ulaştığını göstermiştir. pH değerinin azalması ile çözeltiden selenit gideriminin arttığını ve selenitin selenattan daha güçlü bir şekilde adsorbe olduğunu belirtmişlerdir. Ancak selenit adsorpsiyonu,

toplam Se konsantrasyonunun artmasıyla ve geotit yüzeyine güçlü bir şekilde bağlı olan fosfat, silikat ve sitrat gibi rekabetçi anyonların varlığında azalmıştır.

Doğal olarak meydana gelen magnetit kullanılarak yapılan bir çalışmada alkali pH değerinde selenit ve selenat gideriminin her ikisinin de azaldığını bulmuşlardır (Martinez vd., 2006).

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Fe/Fe<sub>3</sub>C nanopartikülleri üzerine selenit sorpsiyonunu çalışan Lopez de Arroyabe Loyo ve arkadaşları (2008), çok hızlı bir selenit sorpsiyonu gerçekleştiğini belirtmişler ve dengeye Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Fe/Fe<sub>3</sub>C nanopartikülleri için sırasıyla yaklaşık 10 ve 30 dakikada ulaştıklarını belirtmişlerdir.

Zhang ve Sparks (1990), geotit/su ara yüzeyinde SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ve SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 'nin mekanizmasını ve kinetiklerini belirlemek için çalışmalar yürütmüştür. Selenitin daha güçlü bir iç-küre kompleksi oluştururken selenatın daha zayıf bağlı bir dış-küre kompleksi oluşturduğunu belirtmişlerdir.

Gonzalez ve arkadaşları (2010), sulu çözeltilerden selenyum oksaniyonlarının potansiyel adsorpsiyonunu, manyetik demir/mangan oksit nanomateryal kullanarak araştırmışlardır. Sonuç olarak selenit ya da selenat sorpsiyonunun her ikisinin de pH'tan bağımsız olduğunu bulmuşlardır. Çözeltiye Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anyonlarının eklenmesinin ise hem selenit hem de selenat sorpsiyonu için önemli bir etki göstermediğini ancak SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ilavesinin selenat ve selenit sorpsiyonunda rekabetçi etki gösterdiğini bulmuşlardır.



## 2.4. Doğal Organik Madde Hakkında Genel Bilgi

### 2.4.1. Doğal Organik Maddenin Tanımı ve Etkileri

Doğal organik madde (DOM) bütün doğal sularda bulunan organik maddelerin kompleks bir matriksi olarak tanımlanmaktadır. Biosfer, jeosfer ve hidrolojik döngü arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak içme suyu amaçlı kullanılan su kaynakları genellikle DOM içermektedirler (Sillanpää, 2014)

DOM, mikroorganizmalar ve bitkilerin parçalanmasından elde edilen yapısal olarak kompleks bileşenlerin geniş bir alanını temsil etmektedir (Qiu vd., 1999; Rositono vd., 2001; Langlais vd., 1991). Tüm yüzeysel ve yeraltı sularında hatta yağmur suyunda bile bulunabilen DOM'lar, kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu oluşur. DOM, makro moleküler hümik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, aminoasitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır (Aiken vd., 1985; Malcolm, 1985; Thurman, 1985; Hayes vd., 1989; McKnight ve Aiken, 1998). Doğal organik madde, geniş bir aralıkta kimyasal kompozisyona ve moleküler boyuta sahip yüklüden yüksüze aynı zamanda da alifatikten yüksek derecede renkli ve aromatiğe kadar bir dizi bileşen içermektedir (Sharp vd., 2006a,b; Fabris vd., 2008; Matilainen ve Sillanpää, 2010).

Sudaki DOM'un varlığı sırasıyla toplam organik karbon (TOK) ve çözünmüş organik karbon (ÇOK) ölçümleri ile belirlenebilir (Matilainen vd., 2011). Genellikle ÇOK, TOK'un %90'undan fazlasını temsil eder ve ÇOK konsantrasyonu yer altı sularında 0,1 mg/L'den sulak alanlar ve bataklıkların boşaldığı nehirler ve bazı tropikal ya da kirlenmiş nehirlerde ise >20 mg/L'ye değişmektedir (Thurman, 1985; Degens vd., 1991; Metsämuuronen vd., 2014). DOM fraksiyonlarının ve karakteristiğinin değişimi su kaynağının kökenine bağlıdır. DOM kompozisyonunu etkileyen diğer faktörler ise, mevsim, iklim, mikroorganizmalar, insan aktivitelerinin tipi ve suyun ötrofikasyon durumudur (Leenheer ve Croue, 2003; Lin ve Wang., 2011).

Renk, koku, tat gibi DOM'un neden olduğu estetik problemler yıllardır bilinmektedir; fakat daha ciddi problemler son zamanlarda ortaya çıkmıştır (Kornegay vd., 2000). DOM'a bağlı problemler:

- Koku, tat ve renk gibi estetik problemler
- Artan koagülant ve dezenfektan ihtiyacı
- Dağıtım sistemlerinde biyolojik büyüme
- GAK sistemlerinde ve membranlarda tıkanma
- Korozyon etkisi
- Geri kazanılmış su kullanımına etkisi
- DYÜ oluşması

DOM, estetik problemlere sebep olmaktadır:

Organik maddeler, içme suyunda tat, renk ve koku gibi uygunsuz estetik problemlere sebep olmaktadır. Sarı-kahverengi renk içeren numuneler, bitki çürümesinden üretilmektedir. Topraksı-küf kokularına ise mavi-yeşil algler tarafından üretilen organik metabolitler sebep olmaktadır (Kornegay vd., 2000; Mallevalle ve Suffet, 1987).

DOM su arıtım maliyetlerini arttırmaktadır:

DOM, koagülasyon prosesi sırasında TOK olarak ölçülen organik maddeleri gidermek için kullanılan koagülant dozunu artırarak su arıtımını etkilemektedir. DOM, su arıtımı için gerekli dezenfektan ve aktif karbon kullanımını, kalan katıların koagülasyonunu ve tıkanmalarını arttırmaktadır (Mallevalle, 1996; Kornegay vd., 2000). Havalandırma gibi kaynak suyu iyileştirme teknikleri ya da algesid ilavesi gibi önleyici tedbirler, ek maliyetler getirmektedir (Kornegay vd., 2000).

DOM, dağıtım sistemlerinde su kalitesinin bozulmasına sebep olmaktadır:

DOM'un bir kısmı, düşük moleküler ağırlıklı materyallerdir ve çözünebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir. Bu yakalanması zor organik maddeler, dağıtım sistemlerinde mikrobiyal büyümenin potansiyel kaynaklarıdır. DOM, dağıtım sistemlerinde kalan dezenfektanların seviyelerini azaltmaya ve korozyona sebep olmaktadır (Edwards vd., 1996).

#### DOM, suyun tekrar kullanımını etkilemektedir:

Suyun tekrar kullanımında DOM'un olası negatif etkileri, tamamen kanıtlanamamıştır; fakat içme suyunda uygunsuz olan aynı estetik problemler, tekrar kullanım için suyu etkilemektedir (Pyne vd., 1996; Kornegay vd., 2000). İleri atıksu arıtımından sonra kalan dayanıklı organik bileşenler, özel bir problemdir.

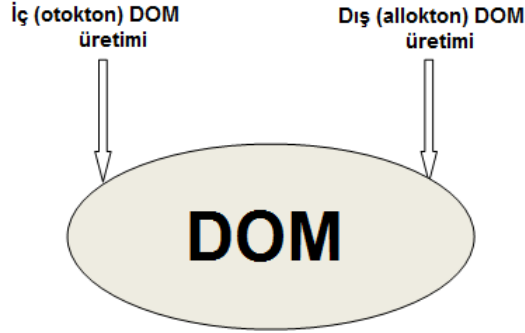
#### DOM, dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumuna sebep olmaktadır:

Dezenfeksiyon sürecinde DOM ve inorganik maddeler ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  gibi ) ile klor gibi dezenfektan maddeler reaksiyona girerek mutajenik ve karsinojenik DYÜ'leri oluşturmaktadır (Rook, 1974; Rook, 1976; Singer ve Harrington 1994; Krasner vd., 1993; Stevens vd., 1989). Klor dezenfeksiyonu ile oluşan yan ürünler arasında, trihalometanlar (THM), haloasetik asit (HAA) ve haloasetonitril (HAN) bulunmaktadır. Dezenfektan olarak kloraminin kullanılması, klor kullanımına benzer DYÜ'ler oluşturmaktadır. Ozon, diğer yan ürünler arasında karboksilik asit, aldehit ve keton oluşturmak için DOM ile reaksiyona girmektedir (Kornegay vd., 2000).

#### **2.4.2. Doğal Organik Maddenin Genel Kompozisyonu**

DOM, Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi hümik ve hümik olmayan maddelerin her ikisini de içermekte, iç ve dış (harici) kaynaklardan elde edilmektedir (Kornegay vd., 2000). Harici DOM, toprak liçi yoluyla ya da doğrudan karasal biyokütlenin bozunmasından kaynaklanmaktadır ve son derecede renkli suların tipik sebebidir (Ruttner, 1963, Kornegay vd., 2000). İçsel DOM ise, alg, diğer planktonlar ve makrofitlerin bozunma ürünleri yüzünden ve sucul sitemdeki fotosentetik aktiviteden kaynaklanmaktadır. Dış kaynaklardan meydana gelen DOM'un oluşumu, vejetatif örnekler ve havzanın hidrolojik ve jeolojik özellikleri ile ilişkili olurken, içsel DOM üretimi yüksek fotosentetik aktivite periyotları ile ilgilidir (Cotsaris vd., 1994; Kornegay vd., 2000).

Doğal sularda bulunan doğal organik madde hidrofobik ve hidrofilik bileşenlerin her ikisini de içermektedir. En büyük bileşen sudaki TOK'un yaklaşık %50'sini oluşturan hidrofobik asitlerdir (Thurman, 1985). Bu hidrofobik asitler; hümik asitler (HA), fülvik asitler (FA) ve hüminlerden oluşan hümik maddeler olarak tanımlanır (Chow vd., 2004; Leenher, 2004; Sharp vd., 2006a,b).



Şekil 2.2. Doğal organik maddenin kaynakları (Kornegay vd., 2000)

Hümik maddeler, iyi tanımlanmış organik bileşikler ile ilişkili olan belirli fiziksel ve kimyasal özellikleri sergilemezler (Schnitzer, 1978). Hümik maddeler sarı-siyah renkte olup kimyasal ve biyolojik degradasyona yüksek derecede dirençlidirler ve uçucu değildirler. Hümik maddeler bitki ve hayvan materyal kalıntılarının aerobik ve anaerobik ayrışması yoluyla oluşur (Zouboulis vd., 2003). Hümik maddeler baskın olarak karbon, oksijen, hidrojen ve azottan oluşmakta ve az miktarlarda kükürt içermektedir (Boggs vd., 1985). Hümik maddeler, karboksilik asit, fenolik-OH, karbonil ve hidroksil gruplar tarafından baskın olan fonksiyonellik ve önemli aromatik içeriğe sahiptir (Thurman, 1985).

Hümik maddeler genellikle asit ve alkalın çözeltilerde, çözünürlüklerine göre üç bölüme ayrılır:

- i) hümik asit: Alkalın çözeltilerde çözünürdür fakat asitleştirilerek çökeltilir;
- ii) fülvik asit: Asitleştirilmiş sulu çözeltilerde kalır ve hem asit hem bazda çözünen hümik kısımdır,
- iii) hümin: Ne asit ne de baz ile ekstrakte edilebilen toprağın çözünmeyen hümik kısmıdır (Boggs vd., 1985).

Hümik maddelerin kimyasal yapıları iyi bilinmemesine rağmen bu üç hümik fraksiyonunun yapısal olarak benzer olduğu düşünülmektedir. Fülvik asitlerin genelde hümik asitlerden daha düşük bir moleküler ağırlığa sahip olduğu görülür; ancak hümik asit ya da hümininden daha fazla hidrofilik gruplara sahiptir (Schnitzer ve Khan 1972).

Hümik maddelerin bazı özellikleri aşağıdaki Çizelge 2.2.'de özetlenmiştir. Fülvik asitler hümik asitlerden biraz daha fazla karboksilik gruplar ve biraz daha az fenolik gruplar içermektedirler. Büyük boyutta ve daha düşük oksijenli fonksiyonel grup içeriğinin kombinasyonu, hümik asitleri daha hidrofobik hale getirir. Bu yüzden fülvik asitlerden daha az çözünürdüler. Bu durum muhtemelen doğal sularda hümik asitlerden çok fülvik asitlerin var olması sebebiyledir (Reckhow, 1989). Schnitzer ve Kahn (1972) hümik maddelerin büyük polimerik sistemler ile aynı fiziksel özelliklere ve fenolik ve karboksilik gruplar tarafından baskın kimyasal özelliklere sahip olduklarını önermektedir.

Çizelge 2.2. Hümik asit (HA) ve fülvik asitin (FA) genel özellikleri (Snoeyink ve Jenkins, 1980; Xing, 2010; Chamoli, 2013; Sillanpää, 2014)

Özellik	HA	FA
<b>Elemental bileşim (% ağırlık)</b>		
Karbon	50-60	40-50
Hidrojen	4-6	4-6
Oksijen	30-35	44-50
Azot	2-4	<1-3
Kükürt	1-2	0-2
Güçlü asitte çözünülebilirlik	Çözünmez	Çözünür
Belirgin moleküler ağırlık aralığı	Birkaç milyon ile 100 milyon	180-10.000
<b>Fonksiyonel grup dağılımı (Fonksiyonel gruplarda belirtilen oksijenin yüzdesi)</b>		
Karboksil (-COOH)	14-45	58-65
Fenol (-Ph)	10-38	9-19
Alkol (-R-OH)	13-15	11-16
Karbonil (-C=O)	4-23	4-11
Metoksil (-O-CH <sub>3</sub> )	1-5	1-2

Hümik asitler biyomoleküllerin mikrobiyal ayrışması ile ortaya çıkan hümik maddenin önemli bileşenlerinden biridir. (Wang ve Zhu., 2007; Maghsoodloo vd., 2011). Sudaki hümik asitlerin varlığı doğrudan toksik değildir ancak dezenfeksiyondan sonra su arıtımında dezenfeksiyon yan ürünleri olarak bilinen zararlı ve istenmeyen ürünlerine neden olabilir. Ayrıca suyun tat ve görünüşü

üzerinde istenmeyen etkilere sahiptir (Koparal vd., 2008, Wang vd., 2008b; Maghsoodloo vd., 2011).

Doğal sularda bulunan hümik maddelerin konsantrasyonu oldukça değişkendir ve su kaynağına ve mevsime bağlıdır. Bunların ÇOK'a olan katkısı ÇOK'un büyüklüğüne göre farklılık göstermektedir. Renksiz oligotrofik göllerde hümik maddeler ÇOK'un yaklaşık % 25'ini oluşturmaktadır; fakat yüksek derecede renkli sular ÇOK'un % 90'ı kadar hümikleri içermektedir (Reckhow, 1989; Thurman, 1985). Hümik madde (HM) konsantrasyonu, tatlı sularda 0,1-2 mg/L arasında, kirlenmemiş ve düşük üretimli sularda 1-60 mg/L, (Boggs vd., 1985; Nagao vd., 2003) nehir ve göllerde 1-10 mg/L arasında değişmektedir (Robards vd., 1994; McDonald vd., 2004).

Hümik asitler, kabul edilebilir konsantrasyonlarının limitleri aşması yüzünden yeraltı suyu ve yüzeysel suların kirlenmesine sebep olan ağır metaller, bakteriyel büyüme, pestisitler ve herbisitler (Alpatova vd., 2004., Gong vd., 2005., Wiszniowski vd., 2004), koku ve tat (Koparal vd., 2008, Hung ve Yeh,1999), istenmeyen renk (5 mg/L üzeri konsantrasyonlarda) ile su kalitesini ters bir şekilde etkileyebilir (Kim vd., 2005).

#### **2.4.3. DOM'un Karakterizasyonu için Kullanılan Farklı Metotlar**

Pratikte DOM genellikle, TOK, çözülmüş organik karbon (ÇOK), UV ışık absorpsiyonu ( $UV_{254}$ ) ya da kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) ölçümü ile temsil edilir. DOM, sudaki kahverengimsi sarı rengin en önemli katkısıdır. Rengin ölçülmesi bu yüzden sudaki DOM'un miktarında bazı belirtiler gösterebilir (Uyguner vd., 2007; Matilainen vd., 2011 ). Bu testlerin hepsi hızlıdır ve karmaşık örnek ön muamelesi ya da analitik ekipman gerektirmezler. Ancak bu analizler, DOM'un karakteri hakkında sınırlı bilgi sunarken miktarı hakkında çoğunlukla bilgi sağlayabilmektedir (Matilainen vd., 2011).

#### **2.4.3.1. UV-Vis**

Ultraviyole ve visible (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi, bir örnek yüzeyinden yansdıktan sonra ya da bir örneğin içinden geçtikten sonra ışık demetinin azalmasının ölçümüdür (Hur vd., 2006; Matilainen vd., 2011).

DOM yapısındaki kromoforların aralığı yüzünden molar absorptivitenin değişmesine rağmen 220'den 280 nm'e herhangi bir dalga boyu DOM için en uygun olarak düşünülmüştür. Farklı dalga boylarının DOM'un farklı kromoforlarını belirlediğine inanılır. Örneğin, 220 nm'de karboksilik ve aromatik kromoforların her ikisi ile de ilişkili iken 254 nm'de absorpsiyon derecesinin değişmesi ile aromatik gruplar için tipiktir (Korshin vd., 2009).  $UV_{254}$  absorpsiyon değeri de aromatik karakteri temsil etmek için kullanılmasına rağmen ÇOK potansiyel bir gösterge parametre olarak tanımlanmıştır (Matilainen vd., 2011).

#### **2.4.3.2. Toplam Organik Karbon/Çözünmüş Organik Karbon**

Analitik olarak organik madde TOK olarak ifade edilir (Becker ve O'Melia, 1996). TOK, asidifikasyonla mevcut inorganik karbonun giderilmesi ile partiküler ve ÇOK'un toplamıdır. ÇOK'un yaygın olarak kabul edilen tanımı, 0,45µm filtreden geçen su örneğindeki organik karbondur. (Danielsson, 1982). Partiküler organik karbon (POK) ise tutulan fraksiyondur (Becker ve O'Melia, 1996). TOK ve ÇOK, DOM gideriminde arıtma proseslerinin ve etkilerinin genel çalışmasında kullanılan en uygun parametredir. Temel olarak sudaki organik karbon miktarının belirlenmesi için bütün metotlar oksidasyonu kapsamaktadır. Modern teknikler ve enstrümantasyonda, oksidasyon adımlarının çeşitli türleri kullanılır (yakma, radyasyon ve oksidasyon maddeleri); elde edilen CO<sub>2</sub> çoğunlukla kızılötesi (IR) spektroskopisi ölçülür (Matilainen vd., 2011).

#### **2.4.3.3. Spesifik UV-absorbansı (SUVA)**

SUVA (UV-adsorpsiyon  $A_{254 \text{ nm}(1\text{cm})} / \text{mg C L}^{-1}$ ) verilen örneğin 254 nm'deki UV absorpsiyonunun örneğin ÇOK konsantrasyonuna bölünmesi ile belirlenir.

$$SUVA_{\lambda} = \frac{UV_{\lambda}}{\dot{C}OK} \times 100 \quad (2.1)$$

$UV_{\lambda}$ :  $\lambda$  dalga boyundaki absorbans ( $cm^{-1}$ )

$\dot{C}OK$ : çözünmüş organik karbon konsantrasyonu (mg/L)

dönüşüm faktörü 100 kullanılarak SUVA'nın birimi (L/mg  $\dot{C}OK.m$ ) olur.

Bu oran hidrofobiklik ve hidrofilitiklik açısından sudaki DOM'un doğasını tanımlar.  $SUVA < 3$ , çoğunlukla hidrofilik materyali gösterirken  $SUVA > 4$  çoğunlukla hidrofobik ve özellikle aromatik materyalleri gösterir (Edzwald ve Tobiason, 1999; Matilainen vd., 2011). Suyla ilgili standartları düzeleyen kurumlar, ham veya arıtılmış sudaki  $SUVA_{254}$  değeri  $2.0 Lmg^{-1} m^{-1}$ 'den az olduğunda, zenginleştirilmiş koagülasyon ve yumuşatma prosesleri kullanma yükümlülüğünü kaldırmaktadır. Çünkü deneyler koagülasyon ve yumuşatmanın düşük  $SUVA_{254}$  değerine sahip sulardaki  $\dot{C}OK$ 'u gidermekte genellikle etkili metotlar olmadığını göstermiştir (Weishaar vd., 2003).

#### 2.4.4. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri

Dezenfeksiyon yan ürünleri, suda bulunan DOM ve klor gibi dezenfektanlar arasındaki reaksiyonla oluşan potansiyel kanserojen maddelerdir (Rook, 1974;Guilherme ve Rodriguez, 2015). DYÜ'ler, mesane kanseri, doğal düşük ve doğum kusurları gibi sağlık etkilerine sahip olduğu için su arıtımında önemli bir dikkat noktası olmuştur (Singer, 2006). Bu yüzden birçok ülkede DYÜ'ler için sınır değerler yönetmeliklerde yer almaktadır (Matilainen ve Silanpaa, 2010). Trihalometanlar (THM) ve haloasetik asitler (HAA) içme suyunda bulunan en yaygın DYÜ'lerdir (Guilherme ve Rodriguez, 2015).

THM'ler uçucu organik bileşikler olup en sık karşılaşılan türleri kloroform, bromo-diklorometan, dibromo-klorometan ve bromoformdur (Guilherme ve Rodriguez, 2015). Bunlar bromürün varlığında ya da yokluğunda DOM ile hipokloröz asitin reaksiyonu sırasında oluşurlar (Gallard ve von Gunten, 2002). THM'ler, test hayvanlarının sinir sistemleri üzerine sağlığa zararlı etkisi ve tümöre neden olan



özellikleri yüzünden Amerika Birleşik Devletlerinde EPA tarafından öncelikli kirleticiler olarak listelenmektedir (Walter ve Tassos, 1997). Tanımlayıcı epidemiyolojik çalışmalar, klorlu yüzeysel suları kullanan bölgelerde bağırsak, mide, kalın bağırsak, rektum kanseri riskinin arttığını göstermektedir (Golfinopoulos vd., 1996). İçme suyunda en yaygın organik bileşikler olan HAA'ler ise monokloroasetik asit, monobromoasetik asit, dikloroasetik asit, trikloroasetik asit ve dibromoasetik asittir (Guilherme ve Rodriguez, 2015).

Amerika EPA tarafından, "Dezenfektanlar ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri İlkesi" yürürlüğe konularak, içilebilir su kaynaklarındaki DYÜ'ler hakkında, THM için 80 µg/L ve 5 haloasetik asit için 60 µg/L maksimum kirletici seviyesi belirlenmiştir (EPA, 2006). Ülkemizde ise toplam THM limiti "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik"te belirtildiği gibi 31 Aralık 2012 tarihine kadar 150 µg/L olarak uygulanmış bu tarihten sonra ise 100 µg/L olarak düzenlenmiştir (Sağlık Bakanlığı, 2005).

DYÜ oluşumu, klor dozu, temas süresi, reaksiyon çözeltisinin pH değeri, sıcaklığı gibi klorlama şartlarına aynı zamanda da bromür seviyeleri ve DOM'un konsantrasyonu ve özellikleri gibi su kaynağının kalitesi ile büyük oranda değişmektedir (Heller-Grossman vd., 1993; Sohn vd., 2004; Nikolaou vd., 2004; Kitis vd., 2010; Uyak ve Demirbas, 2014).

İçme suyu arıtımı sırasında DYÜ'lerin oluşumunu azaltmak için genellikle iki yaklaşım kullanılmaktadır. Birinci yaklaşım, alternatif dezenfektanların kullanımı ve/veya ikincil dezenfektan olarak klor ilavesinden önce birincil dezenfektan olarak klor bazlı olmayan bir dezenfeksiyon prosesinin kullanılmasıdır. Genel dezenfeksiyon verimi aynı kalır fakat ihtiyaç duyulan klor miktarı almış olur. Bu yüzden de oluşan DYÜ miktarı nispeten düşük olmaktadır. İkinci yaklaşım ise fiziksel ve kimyasal proseslerin kombinasyonları kullanılarak (koagülasyon/flokülasyon ve filtrasyon gibi) klorlamadan önce ham sudaki DOM miktarının azaltılmasıdır (Chin ve Bèrubè, 2005).

#### 2.4.5. Doğal Organik Maddenin Giderimi

Ham sudaki birkaç mg/L ya da altındaki ÇOK konsantrasyonları içme suyu temini için kabul edilebilirdir. Daha yüksek konsantrasyonlar için, su arıtma prosesleri uygulanmalıdır.

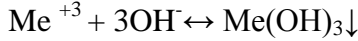
Yaygın su arıtma işlemleri,

- Ayırma ve fraksiyonasyon
- Kimyasal reaksiyonlara dayanan proseslerdir.

Geleneksel olarak DOM arıtımı koagülasyonla yapılmaktadır (Fearing vd., 2004).

DOM'un hidrofilik ve düşük moleküler ağırlıklı fraksiyonlarının hidrofobik ve yüksek moleküler ağırlıklı bileşenlerden daha az etkili bir şekilde giderilmesine rağmen DOM'un çoğunluğu koagülasyonla giderilebilir (Jacangelo vd., 1995; Sharp vd., 2006 a, c; Matilainen vd., 2010; Sillanpää, 2014).

Fe(III) ya da Al(III) tuzları kullanılarak DOM'un flokülasyonu, yüzeysel suyun ÇOK konsantrasyonunu yüksek oranda azaltabilir.



Alüminyum ya da demir hidroksit üzerine DOM'un adsorpsiyon eğilimi, farklı DOM fraksiyonları için farklı olabilmektedir. Bose ve Reckhow (2007), DOM fraksiyonlarının artan yüküyle birlikte adsorpsiyonun arttığını göstermiştir (Frimmel ve Abbt- Braun, 2009). DOM ve partikülleri gidermek için koagülasyonun etkinliği, koagülant dozu ve tipi, pH, sıcaklık, büyüklük ve hidrofobisite gibi partikül ve DOM özelliklerini içeren birkaç faktöre bağlıdır (Vrijenhoek vd., 1998; Jarvid vd., 2004).

Membran prosesleri, içme suyu arıtımı amacıyla kullanılan konvensiyonel arıtma proseslerini geliştirmek için tek başına bir proses ya da bir teknik olarak uygulanmaktadır (Metsämuuronen vd., 2014). Membranlar on yıllardır mevcut teknolojiler olmasına rağmen DOM giderimi için yakın zamanda daha çok kullanılmaya başlanmıştır (Jacangelo vd., 1995). MF, kolloidlerle ilişkili olmayan çözülmüş bileşenlerin dışındaki bulanıklığı giderebilir. UF, moleküler ağırlık kesme

noktasına bağlı olarak DOM'u kısmen giderebilir. Hümik maddelerin geniş moleküler büyüklüklerinden dolayı (1000-100.000) DOM, NF membranlar vasıtasıyla tamamen giderilebilir (Schäfer vd., 2001; Ødegaard vd., 2010).

İyon değiştirme (makropor anyon değiştiricilere dayanan) küçük tesislerde kullanılmaktadır; ancak yalnızca düşük ham su renk seviyeleri için (tipik olarak 30 mg Pt/L'nin altında) tavsiye edilmektedir (Ødegaard vd., 2010).

DOM giderimi için bazı arıtma proseslerinin avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.3'de sunulmuştur.

Çizelge 2.3. DOM giderimi için kullanılan arıtma metotlarının avantajları ve dezavantajları (Jarvis vd., 2008; Bond vd., 2011; Shestakova ve Sillanpää, 2013; Sillanpää, 2014)

Arıtma Metodu	Avantajları	Dezavantajları	
Adsorpsiyon	Yüksek DOM giderim verimi elde edilebilir.	Adsorbentin birden fazla rejenerasyonunu ve değiştirilmesini gerektirir.	
	Sistemler, kirleticiler için çeşitli akış debilerinde ve konsantrasyonlarda kullanılabilir.	Bazı durumlarda adsorbent rejenerasyonu ve çevrede ikincil bir kirlenmeye sebep olarak bertaraf edilmeye ihtiyaç duyulur.	
	Uygulanması kolaydır.	Askıda katı maddelerden dolayı giriş suyunun ön arıtımı gereklidir.	
	Hidrofobik DOM fraksiyonunu giderir.	Etkinliği sıcaklık ve pH'ya bağlıdır.	
	Bazı İOP'lerde daha düşük kimyasal tüketimi olmaktadır.	Artılmış sudan güçlü fotokataliz ayırma gerektirir.	
	Kirleticilerin tam mineralizasyonunda kabiliyetlidir.	DOM giderimi için demir tuzu koagülasyonundan daha düşük performans sergilemektedir.	
	Reaksiyonlar genellikle hızlıdır.	Kalan hidrojen peroksit toksiktir.	
	Seçici olmayan oksidantlar kullanılmaktadır.	Etkinliği pH değerine bağlıdır.	
	Su içinde mevcut olabilecek herhangi bir mikroorganizmaya karşı zararlıdır.	İlave kimyasallar gerektirir.	
	Genellikle var olan arıtma tesislerine kurulabilir.	Radikal yakalama etkisi oluşturmaktadır.	
İleri Oksidasyon Prosesleri	Dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) oksidasyonu sağlanabilmektedir.	UV radyasyon yüksek enerji yoğunluklu bir prosesdir.	
		Dirençli DOM az miktarda giderilebilir.	
		Ozon toksik bir gazdır. Bu yüzden dikkatli güvenlik izleme gerektirir.	
		Ozona maruz kalma süresi kısadır.	
		Nispeten büyük alan gerektirir.	
		Aerobik arıtmadan gelen aktif çamur bertaraf gerektiren bir atıktır.	
		İlave nütrientler gerektirir.	
		Proses şartları ve konsantrasyon değişimlerine karşı hassastır.	
	Biyolojik		

Çizelge 2.3. DOM giderimi için kullanılan arıtma metotlarının avantajları ve dezavantajları (Jarvis vd., 2008; Bond vd., 2011; Shestakova ve Sillanpää, 2013; Sillanpää, 2014) (devamı)

Arıtma Metodu	Avantajları	Dezavantajları
Koagülasyon	Maliyet açısından uygundur.	Çamur üretimi gerçekleşir.
	Yüksek seviyelerdeki DOM gideriminde konvansiyonel metottur.	
	Büyük moleküller için uygundur.	
	Elektrokoagülasyon kompakt floklar üretir.	Enerji kullanımı pratik kullanımlarda sınırlıdır.
Elektrokimyasal metotlar	Yenilikçi, ucuz ve etkilidir.	Elektrot materyaller, elektrokimyasal oksidasyonu için pahalı olabilir.
	DOM giderimini sağlamak için ya hiç kimyasala gerek duymaz ya da az kimyasal kullanılır.	DYÜ'ler oluşmaktadır.
	Elektrokoagülasyonda daha az koagülanta ihtiyaç duyulur ve sonuç olarak daha az çamur oluşur.	
	Kanıtlanmış bir teknolojidir.	İlave artım evresi gereklidir.
İyon Değişimi	Potansiyel olarak yüksek derecede verim elde edilmektedir.	
	DYÜ oluşumu çok düşüktür.	
	DOM'un transflilik fraksiyonunun artılmasında etkilidir.	
	Büyük güçlü floklar oluşur.	Enerji ağırlıklı bir prosestir.
Membran Teknoloji	Nanofiltrasyon düşük yüklü aminoasitler ve karbonhidratların gideriminde etkilidir.	İlave artım evresi gereklidir.
	Düşük DOM fraksiyonlarını gidermek için potansiyelle sahiptir.	
	Diğer prosesler ile entegre edilebilir.	

#### **2.4.6. Adsorpsiyonla DOM Giderimi**

Su arıtımı sırasında DOM'u gidermek için zenginleştirilmiş koagülasyon, membran filtrasyon, ozonlama/biyofiltrasyon ve adsorpsiyon gibi çok çeşitli prosesler tasarlanmış ya da modifiye edilmiştir. Bu prosesler arasında düşük maliyetli ortamda adsorpsiyon, birçok durumda çekici bir seçenektir (Ding vd., 2010).

Adsorpsiyon bir gaz, sıvı ya da çözünmüş katıdan bir yüzeye atomlar, iyonlar ya da moleküllerin adhezyonu olarak tanımlanmaktadır. Diğer bir ifadeyle, adsorpsiyon sıvı-sıvı, gaz- sıvı, gaz-katı ya da sıvı-katı ara yüzeyi gibi iki faz arasındaki bir kütle transfer prosesidir (Dabrowski, 2001). Adsorpsiyon prosesinin performansı, yüzey alanı, adsorbatın yapısı ve başlangıç konsantrasyonu, çözeltinin pH değeri, sıcaklık, adsorbentin yapısı ve dozu gibi birçok faktöre bağlıdır. Adsorbentin fizikokimyasal yapısı hem adsorpsiyon kapasitesini hem de adsorpsiyon hızını önemli bir şekilde etkilemektedir (Sillanpää, 2014).

Sulu çözeltilerden doğal organik maddenin giderimi için çok sayıda çalışma mevcuttur (Tipping, 1981; Gu vd., 1995; Kitiş vd., 2007; Genz vd., 2008; Ding vd., 2010; Rahman vd., 2013). Katı destek ortamlarının demir oksitle kaplanması yapılan çok sayıda çalışmada önerilmekte ve kullanılmaktadır (Stenkamp ve Benjamin, 1994; Gu vd., 1995; Ahammed ve Chaudhuri, 1996; Chang vd., 1997; Korshin vd., 1997; McMeen ve Benjamin, 1997; Lai ve Chen, 2001; Lai vd., 2002; Vaishya ve Gupta, 2003; Kaplan Bekaroğlu, 2010; Phuengprasop, 2011). Demir oksit kaplı kum, etkili bir DOM adsorbenti olduğunu göstermiştir (Chang vd., 1997; McMeen ve Benjamin, 1997; Lai ve Chen, 2001). Modifiye aktif karbonlar da DOM giderimi için kullanılmaktadır. Çözünmüş DOM'un adsorpsiyonu orijinal ve modifiye granüler aktif karbon ile çalışılmıştır. GAK yüksek sıcaklıkta helyum ya da amonyak muamelesi ya da yüksek sıcaklıkta amonyak muamelesini takiben demir ile kaplanarak modifiye edilmiştir. Demir kaplı ve amonyak muameleli aktif karbonların, orijinal GAK'tan daha yüksek DOM adsorpsiyonu gösterdiği belirtilmiş ve demir kaplı aktif karbon ile DOM adsorpsiyonunun artması, karbon yüzeyindeki demir türlerine bağlanmıştır (Cheng vd., 2005).

Doğada meydana gelen çeşitli demir oksit ve hidroksitlerin (hematit, geotit, magnetit, maghemit gibi) çözünmüş organik maddeyi adsorpladığı bilinmektedir. Çizelge 2.4., Cornell ve Schwertmann (1996) tarafından sınıflandırılan 16 tane demir oksitin (hidroksitler ve oksitler) özelliklerini göstermektedir. Demir oksit pigmentleri doğal ya da sentetik olabilir. Sentetik oksitler geniş bir renk aralığındadır ve daha uniform kalitededir (Kaplan Bekaroğlu, 2010).

Çizelge 2.4. Demir oksit türleri (Cornell ve Schwertmann, 1996)

İsim	Kimyasal formül	Renk
Geotit	$\alpha$ -FeOOH	sarı-kahverengi
Lepidokrosit	$\gamma$ -FeOOH	turuncu
Akaganeyit	$\beta$ -FeOOH	kahverengi-parlak sarı
	$\delta$ -FeOOH	kırmızı-kahverengi
Feroxyhyte	$\delta'$ -FeOOH	kırmızı-kahverengi
	Yüksek basınç FeOOH	
Ferrihydrite	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$	kırmızımsı kahverengi
Bernalite	$Fe(OH)_3$	yeşilimsi
	$Fe(OH)_2$	beyaz
Schwertmannite	$Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$	sarı
Hematit	$\alpha$ - $Fe_2O_3$	kırmızı
Manyetit	$Fe_3O_4$	siyah
Maghemite	$\gamma$ - $Fe_2O_3$	kırmızı-kahverengi
	$\beta$ - $Fe_2O_3$	
	$\epsilon$ - $Fe_2O_3$	
Wüstite	FeO	siyah

Partiküller sulu ortamda dağıldıklarında demir oksitler gibi metal oksitler ve hidroksitlerin yüzeyi yüklü hale gelir ve bu yük gelişimi pH ve iyonik şiddet ile kontrol edilir (Illes ve Tombacz, 2004; Fokkink vd., 1987; Sun vd., 1998; Shwertmann ve Cornell, 2000; Rietra vd., 2000; Lyklema vd., 1991; Rahman vd., 2013). Örneğin  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları ile Fe-OH yüzeylerinin reaksiyonları, pozitif (Fe-

$\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{FeOH}_2^+$ ) ve negatif ( $\text{Fe-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe-O}^- + \text{H}_2\text{O}$ ) yüzey yüklerinin oluşumuna neden olmaktadır. Negatif yüklü çözülmüş organik madde molekülleri, özellikle büyük yüzey alanına sahip bu pozitif yüklü metal oksit, hidroksit partiküllerine bağlanabilirler (Rahman vd., 2013).

Demir oksit yüzeyler üzerine DOM'un adsorpsiyonu genellikle ligand değişimine dayandırılmaktadır (Gu vd., 1994; 1995; Kim ve Walker, 2001; Ding vd., 2010). Gu vd., 1994; 1995 özellikle asidik şartlar altında yüzey koordineli OH ve H<sub>2</sub>O grupları ve DOM moleküllerinin karboksil/hidroksil fonksiyonel grupları arasında ligand değişiminin baskın mekanizma olduğunu belirtmiştir. Gu vd., 1995 mikrokaloremetre, FTIR, ve <sup>13</sup>C NMR kullanarak düşük pH şartlarında yüzey kompleksleme-ligand değişim mekanizması ile demir oksit yüzeyler üzerine adsorpsiyondan sorumlu olan karboksil ve hidroksil fonksiyonel gruplar gibi DOM üzerindeki spesifik fonksiyonel gruplarını belirlemiştir.

Benzer şekilde Chi ve Amy, (2004) de DOM ve demir oksit yüzeyler arasında baskın reaksiyonun ligand değişimi olduğunu ancak mineral yüzeyler organik madde ile doluyorsa DOM'un adsorpsiyonunun hidrofobik etkiye daha çok dayandırılabilir olduğunu belirtmişlerdir. Ochs vd. (1994), yüzey ligand değişimi ana mekanizma olurken tüm DOM adsorpsiyon proseslerinde adsorbe olan moleküllerin kendi kendine birleşmesinin de önemli olduğu sonucuna varmıştır.

Birkaç araştırmacı, çözülmüş organik madde (ÇOM) adsorplayan alüminyum oksit ve demir oksit minerallerin yüzey kompleksleme prosesleri ile (ligand değişimi gibi) ilişkili bir fraksiyon örneği olan karboksilik gruplarca zenginleşmiş olduğunu gözlemlemiştir (Davis ve Gloor, 1981; McKnight vd., 1992; Gu vd., 1994; Rahman vd., 2013).

Ligand değişim- yüzey kompleksleşmesi pH ve iyonik şiddetten yüksek derecede etkilenmektedir (Jones ve Tiller, 1999; Kummert ve Stumm, 1980). Demir oksitler üzerine DOM adsorpsiyonu, ligand değişim mekanizması ile uyumlu olarak pH'ın artmasıyla önemli bir şekilde azalmakta ve asidik şartlar altında (genelde yaklaşık 4-5) maksimum verime ulaşmaktadır (Chang vd., 1997; Teermann ve Jekel, 1999; Lai



ve Chen, 2001; Ding ve Sang, 2010). Zhang vd. (2012) yaptıkları çalışmada kil mineralleri üzerine FA/HA adsorpsiyonunun, kil minerallerinin yüzey hidroksil grupları ve negatif yüklü FA/HA grupları arasında ligand değişimini baskılayan sulu çözeltideki hidroksil gruplarını belirten pH değerinin artmasıyla azaldığını belirtmiştir.

Ding vd. (2010) yüksek iyonik şiddette DOM adsorpsiyonunun artmasını DOM molekülleri arasındaki elektrostatik itmeye bağlamışlardır. Bunun sonucunda da DOM'un yüzeyle daha iyi temas etmesini sağlayan daha yoğun DOM makromoleküler yapılar oluştuğunu ve molekül boyutunun azaldığını ve ligand değişimi gibi mekanizmalar ile kolay bir şekilde adsorbe olduğunu belirtmişlerdir (Ding vd., 2010).

#### **2.4.7. İleri Oksidasyon Prosesleri ile DOM Giderimi**

Nüfus artışının yanı sıra endüstriyel aktivitelerin artmasından dolayı, içme suyunun bozulmamış kaynakları daha az bulunur hâle gelmektedir. Bu sebeple tüketimde kullanılan su kaynakları, yüzeysel sular veya yer altı sularının geri dönüştürülmesi ya da iyileştirilmesi yoluyla temin edilmektedir.

Maalesef bu kaynakların çoğu, halk sağlığı için tehlike oluşturabilecek çok çeşitli organik ve bazen de inorganik kirleticiler ile az veya çok miktarda kirletilmiştir. Örneğin su döngüsünde bulunan birçok kimyasalın, kanserojen olduğundan şüphelenildiği ve endokrin bozuklukları gibi diğer medikal problemlere neden olduğu bilinmektedir. Bu yüzden bu iz kirleticileri gidermek ya da yok etmek zorunludur (Chapman, 2009).

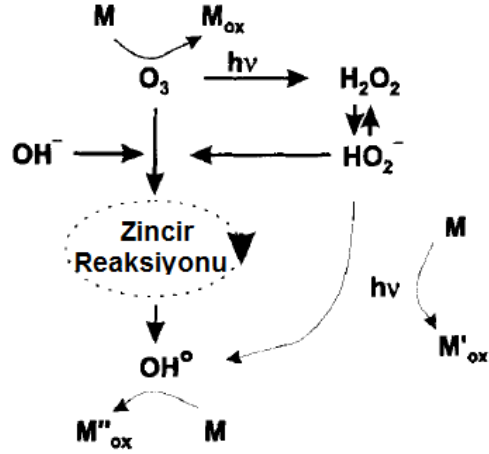
Adsorpsiyon ve çökeltim gibi konvansiyonel fiziksel prosesler, sulardan kirleticilerin önemli kısmını gidermesine ve biyolojik arıtımında bazen etkili olmasına rağmen düşük seviyelerdeki birçok kimyasal madde, direnç göstermektedir. Bu yüzden içme suyu kaynaklarının ve atıksu deşarjlarının daha kapsamlı kimyasal arıtıma alınması gerekmektedir. Sudaki iz kirleticilerin kimyasal yıkımı için en genel strateji, biyolojik kirleticileri yok etmekte etkili olan kimyasal oksidasyonu uygulamaktır.

Özellikle havalandırma ve klor veya klor temelli oksidantlar sık sık kullanılsa da ne yazık ki bu prosesler düşük konsantrasyonlardaki mevcut dirençli organik kimyasalları yok etmek için etkili değildir. Bu sebeple araştırmacılar ve mühendisler suların tehlikeli kimyasalları giderebilen daha etkili su arıtım proseslerini aramaktadırlar ve bu prosesler ileri oksidasyon prosesleri (İOP) olarak sınıflandırılmaktadır (Chapman, 2009).

İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP), su ve atıksulardaki organik kirleticileri nispeten zararsız ve inorganik moleküllere dönüştürerek mineralize etmeyi amaçlamaktadır. Önemli dönüşümler karbonun karbondioksit, hidrojenin suya, fosforun fosfat ya da fosforik asitlere, sülfürün sülfata, azotun nitrata ve halojenlerin halojen asitlere dönüşümleridir. “İleri oksidasyon prosesleri” kavramı 1987’de Glaze tarafından oluşturulmuştur (Bekbölet, 2010).

İOP’ler; pestisit, yüzey aktif madde, renk veren maddeler, ilaçlar ve endokrin bozucu kimyasallar gibi dirençli organik bileşenleri içeren atıksuların arıtılması amacıyla kullanılmaktadır. İOP’lerin uygulanması, yüksek kimyasal stabiliteye sahip ve düşük biyolojik parçalanabilir bileşenler içeren atıksuların arıtımında tavsiye edilmektedir. Bununla birlikte İOP’leri, biyolojik atıksu arıtma proseslerini engelleyen toksik organik bileşenlerin konsantrasyonlarını azaltmak için başarılı bir şekilde ön arıtma metotları olarak da kullanılmaktadır (Landi ve Naddeo, 2010).

İleri oksidasyon proseslerinin ana amacı, suda hidroksil radikallerini (OH<sup>\*</sup>) üretmektir (Bekbölet, 2010). Hidroksil radikalleri, elektronca zengin organik bileşenlerle hızlı ve seçici olmayan bir şekilde reaksiyona giren reaktif elektrofiller olduğu için organik kimyasalları yok etmekte etkilidirler. Sudaki birçok organik kirleticiler için ikinci derece hidroksil radikal hız sabitleri  $10^8 - 10^9$  L/mol.s’dir (Buxton ve Greenstock, 1988; Howe vd., 2012). Doğada her yerde olması nedeniyle doğal su şartları altında hidroksil radikalini üretmek kolaydır (Bekbölet, 2010). Şekil 2.3., ileri oksidasyon proseslerine katılan reaksiyonlar hakkında genel bir bakışı göstermektedir.



Şekil 2.3. İleri oksidasyon prosesleri

İleri oksidasyon proseslerine bağlı olarak hidroksil radikalleri, aşağıdaki metotların herhangi biri ya da kombinasyonu ile üretilir (Ray vd., 2006):

- Hidrojen peroksit, ozon, hidrojen peroksit/ozon, Fenton agent kullanılan kimyasal oksidasyon,
- Ultraviyole (UV) radyasyonu,  $\gamma$ -radyasyonu, elektron demeti ve ultrasonik dalgaları kapsayan radyasyon metotları,
- Özellikle ultrasonikasyon ya da UV radyasyonu ile (b)'nin her hangi biri ile (a)'nın herhangi birinin kombinasyonu,
- UV ve titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) kullanılarak fotokataliz.

Çizelge 2.5'de bazı önemli oksitleyici maddelerin (agent) oksidasyon potansiyelleri listelenmiştir. Klor kullanımı ile ilgili önemli problem, tam mineralizasyon gerçekleşmesinden daha çok klorlu hidrokarbonların oluşmasıdır. Ayrıca bu reaksiyon ürünleri orijinal kirleticiden daha toksik ve tehlikeli olabilmektedir. Daha yaygın ve popüler bir alternatif, nispeten ucuz, uygun ve kullanımı kolay olan hidrojen peroksiti kullanmaktır (Chapman, 2009). Aynı zamanda hidrojen peroksitin etkinliği bir katalizör ile birlikte gerçekleştirilebilir. Permanganat ile ilgili dezavantajlar ise oldukça pahalı ve uygulanmasının akışkan reaktantlardan daha zor oluşudur (Lee vd., 2009b).

Çizelge 2.5. Farklı oksidantların oksidasyon potansiyeli (Ray vd., 2006):

<b>Oksidantın İsmi</b>	<b>Oksidasyon Potansiyeli (eV)</b>
Flor	3
Hidroksil Radikali	2,8
Ozon	2,1
Hidrojen Peroksit	1,8
Potasyum Permanganat	1,7
Klor dioksit	1,5
Klor	1,4

Çizelge 2.5'ten de görüldüğü gibi serbest hidroksit radikali ikinci en yüksek oksitleme potansiyeline sahiptir ve oksidasyon proseslerinde kullanılmak için en iyi seçimlerden biridir. Hidroksil radikalleri yerinde üretilebilir ve flor ile karşılaştırıldığında hidroksil radikallerinin oksidasyon ürünleri, organiklerin tam mineralizasyonu olasılığı ile daha az toksiktir (Ray vd., 2006).

Halokarbon/hidrokarbon organikler ve onların türevleri, aromatikler, organo N/P/S bileşikleri, TNT, hümik maddeler, ağır metaller ve siyanür gibi çok çeşitli organik ve inorganik kirleticiler, İOP tarafından yıkıma uğramaya elverişlidir (Ray vd., 2006).

İleri oksidasyon prosesleri, organiklerin tam mineralizasyonunu sağlaması, zor ayrışabilen bileşenleri bile gidermesi, biyolojik prosesler ile kolay kombine edilmesi, yüksek oranlarda kirletici oksidasyonu sağlaması, su kalite değişimlerine karşı esnek olması, küçük boyutlu ekipmana ihtiyaç duyması, çok yüksek reaksiyon hızlarına sahip olması, kesikli ya da sürekli işletilebilmesi ve otomasyona uygun olması gibi pek çok avantaja sahiptir (Kochany and Bolton, 1992; Ray vd., 2006; Grote, 2012).

İOP'nin yukarıda sıralanan avantajlarının yanında; enerji gereksinimlerinden dolayı maliyetinin rakip teknolojilerden daha yüksek olması, zararlı ara ürünler oluşturabilmesi, ozon ve hidrojen peroksitin kullanılması durumunda bu oksidantların dağıtım ve depolanmasının özel güvenlik tedbirleri gerektirmesi gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır (USACE, 1996).

Çeşitli ileri oksidasyon proseslerinde organik bileşenlerin oksidasyonunu kolaylaştırmak, hidroksil radikallerinin üretimine bağlıdır. Bu yüzden su ve atıksu arıtımında bu proseslerin uygulanması çok benzer olabilmektedir. İleri oksidasyon proseslerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.6'da özetlenmiştir (Landi ve Naddeo, 2010).

Çizelge 2.6. İleri oksidasyon proseslerinin avantaj ve dezavantajları

İOP	AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
O <sub>3</sub>	Ozon kısa reaksiyon zamanı ile çok güçlü oksitleme gücüne sahiptir.	Daha yüksek ekipman ve işletme maliyeti bulunmaktadır.
	Aritma prosesinde suya kimyasal eklenmez. Ozon geniş bir yelpazede organik ve inorganik kirleticileri ortadan kaldıracaktır.	Sistem ön arıtma gerektirebilir. Enerji gerektiren ve yüksek maliyetli proseslerdir. Ozon üretimi ile ilişkili toksisite sorunları ve potansiyel yangın tehlikeleri vardır.
O <sub>3</sub> /UV	Su arıtımında yüksek verim elde edilir.	Enerji gerektiren ve yüksek maliyetli proseslerdir.
	O <sub>3</sub> ya da UV 'den daha etkilidir. OH <sup>•</sup> üretmekte eşit oksidant konsantrasyonları için H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV prosesinden daha etkilidir. Dezenfeksiyon etkisi vardır.	Bulanıklık, UV ışık geçişini engelleyebilir. Ozon difüzyonu kütle transfer sınırlamalarına neden olabilir. Ön ve/veya son klorlama ile kombine edildiğinde THM ve HAA oluşumunda potansiyel artış gözlenir.
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	UV radyasyon dezenfektan olarak görev yapabilir.	Bulanıklık, UV ışık geçişini engelleyebilir.
	Tam ölçekli içme suyu arıtımında mevcuttur.	OH <sup>•</sup> radikali üretiminde O <sub>3</sub> /UV prosesinden stokiometrik olarak daha az verim elde edilir.
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Su arıtımında yüksek verim elde edilir.	Potansiyel bromat oluşumu
	O <sub>3</sub> ya da UV 'den daha etkilidir. Remediasyon uygulamaları için kurulmuş teknolojilerdir. Dezenfeksiyon etkisi vardır.	Potansiyel mikrobiyal büyüme yüzünden aşırı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> arıtımı gerektirebilir. Enerji ve maliyeti yoğun proseslerdir.
TiO <sub>2</sub> /UV	Diğer UV oksidasyon proseslerinden daha yüksek dalga boylarında işletebilir.	TiO <sub>2</sub> katalizin tıkanmasından kaçınmak için ön arıtım gereklidir. Eğer TiO <sub>2</sub> bir çamur olarak eklenirse, daha sonra potansiyel bir ayırma adımı gereklidir. TiO <sub>2</sub> aktivitesinin hız kaybı için potansiyel, katalizi yerinde depolama ya da rejenerasyon yöntemi gerektirmektedir.
	Düşük yatırım maliyetleri ile basit, esnek tasarım	Hâlâ gelişmekte olan tasarım kriteri
US	Konvansiyonel arıtma birimlerinin basit güncelleştirilmesi	Suyun bulanıklığında artma
	Kimyasal kirleticilerin degradasyonu Küçük hacimlerin ekonomik arıtımı	Enerji tüketimi Ultrasound prob tüketimi Uzun sonifikasyon zamanı
Fe <sup>2+</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> ya da UV kullanan İOP'lere göre yoğun bir enerji prosesi değildir	Tam ölçekli uygulaması yoktur.
		Demir ekstraksiyon sistemi gerektirir. Çözeltilerde demiri tutmak için çok düşük pH (<2,5) gerektirir. pH ayarlaması işletme ve bakım masraflarını artırır.

İleri oksidasyon prosesleri yıllardır yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Foto-fenton, vakum ultraviyole (VUV) radyasyon gibi radyasyon, kataliz ve oksidantların çeşitli kombinasyonları, DOM ve organik kirleticilerin giderimi için geliştirilmiştir (Glaze vd., 1987; Kleiser ve Frimmel, 2000; Amirsardari vd., 2001; Fukushima vd., 2001; Chin ve Be'rube', 2005; Wang vd., 2006; Toor ve Mohseni, 2007; Liu vd., 2008; Bond vd., 2009; Lamsal vd., 2011; Kalajdžić, vd., 2013)

DOM ile OH<sup>•</sup> radikallerinin reaksiyonları üç farklı yolla sürmektedir:

- 1) Çift bağlara OH<sup>•</sup> radikallerinin ilavesi ile,
- 2) Karbon merkezli radikaller veren H-çıkarılması ile,
- 3) Organik bir vekilden bir elektron alan OH<sup>•</sup> radikallerinin olduğu reaksiyon mekanizması ile (Matilainen ve Sillanpää, 2010).

Karbon merkezli radikaller daha sonra organik peroksil radikalleri oluşturmak için oksijenle çok hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Kendi aralarında peroksil radikallerinin reaksiyonları ketonlar ya da aldehitler ve/veya karbondioksit üretimine yol açabilir (Kleiser ve Frimmel, 2000). Oksidasyon hızı; radikal, oksijen ve kirletici konsantrasyonuna bağlıdır. Radikal oluşumunu etkileyen diğer faktörler, pH, sıcaklık, iyonların varlığı ve kirletici tipidir (Parsons, 2004).

DOM'dan kaynaklanan renk etkili bir şekilde ozonlama (ya da diğer güçlü oksidatif bir metod) ile giderilebilir. Tipik ozon dozları 1-1,5 mgO<sub>3</sub>/ mgO<sub>3</sub> TOK'tur (Ødegaard vd., 2010). DOM'un ozonla oksidasyonu iki ana yol izlemektedir:

- 1) Seçici olarak aktif aromatikleri ve çift bağları hedefleyen ozonla direkt oksidasyon,
- 2) Ozondan daha az seçici ve daha güçlü olan hidroksil radikallerinin oluşması için ozonun ayrıştığı dolaylı reaksiyon.

Direkt reaksiyon yolu, yüksek renk giderimi ancak düşük TOK giderimi ile sonuçlanmaktadır. Ancak dolaylı reaksiyon yolu, daha az renk, daha fazla TOK giderir. Suyun matriksi, iki yolun önemini belirler. pH özellikle önemlidir, yüksek pH'ta dolaylı reaksiyon yolu baskındır ve ozonlama İOP (oksidasyon için hidroksil

radikalleri kullanan) olarak düşünülebilir. Ozonlama, ozon kolonunda bir katalitik paketlenme ortamı kullanılarak ya da UV ya da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile kombine edildiğinde İOP olabilmektedir (Ødegaard vd., 2010).

#### 2.4.7.1. Fenton Benzeri Prosesler

Fenton reaksiyonu, demir iyonları (Fe<sup>2+</sup>) ve hidrojen peroksitin karışımından yüksek derecede reaktif OH<sup>•</sup> oluşturan bir ileri oksidasyon prosesidir. Bu reaksiyonlar toksik ve dirençli organik kirleticiler ile kirlenmiş suların iyileştirilmesinde büyük ilgi görmektedir (Pérez vd., 2002; Neyensve Baeyens, 2003; Zazo vd., 2005; Jiang vd., 2010). Bu proseslerin ana dezavantajı Fe<sup>2+</sup> iyonları ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaktantının maliyetidir. Bu sebeple Fe<sup>2+</sup> tuzlarından daha ucuz olan Fe<sup>3+</sup> tuzlarını kullanmak için çeşitli metotlar geliştirilmiştir (Nieto vd., 2009). Fe<sup>3+</sup> iyonları yada diğer geçiş metal iyonlarının kullanıldığı Fenton benzeri reaksiyonlar, geliştirilmiş Fenton reaksiyonlarının bir modeli olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda proses Fenton reaksiyonuna göre geniş bir pH aralığında etkili olup asidik koşullar ile sınırlı olmaması ve demir çamuru oluşturmaması gibi önemli avantajlar sunmaktadır (Valentine ve Wang, 1998; Huang vd., 2001; Caudo vd., 2007; Cheng vd., 2008; Pham vd., 2009).

Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton benzeri reaksiyonlara ilişkin çalışma mekanizması, Fe<sup>+2</sup> iyonları ve hidroperoksit/süperoksit (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) radikalleri oluşturmak üzere Fe(III)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> komplekslerinin oluşumuna dayanmaktadır. Daha sonra oluşan Fe<sup>+2</sup> iyonları, hidroksil radikalleri oluşturmak için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin dekompozisyonunu katalizlemektedir (Laat ve Gallard, 1999). Ancak klasik Fenton reaksiyonları ile mukayese edildiğinde Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton benzeri reaksiyonlarının, pH'a karşı daha hassas ve hidrojen peroksit dekompozisyon hızı ve hedef organik kirletici degradasyon hızının daha yavaş olduğu bilinmektedir (Sedlak ve Andren, 1991; Pignatello, 1992; Arnold vd., 1995).

Fenton benzeri reaksiyonların OH<sup>•</sup> radikal mekanizmasına dayandığı düşünülmektedir. OH<sup>•</sup> radikal mekanizmasına göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin dekompozisyonu 3 adımdan oluşmaktadır. 1) demir (III) perokso komplekslerinin oluşumu (reaksiyon



2.2), 2) demir (III) perokso komplekslerinin Fe(II) oluşturmak için dekompozisyonu (reaksiyon 2.3), 3) klasik fenton reaksiyonlarındaki gibi hidroksil radikalleri üretmek için oluşan Fe(II) iyonları tarafından katalizlenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin dekompozisyonudur (reaksiyon 2.4) (Laat ve Gallard, 1999; Jiang vd., 2013).



Fenton reaksiyonları ile Fenton benzeri reaksiyonları arasında, doğaları gereği bir ilişki mevcuttur. Fenton benzeri reaksiyonları, Fenton reaksiyonlarının bir ürünü olan Fe(III) katalizlerken Fenton reaksiyonlarını Fe(II) katalizlemektedir (Pignatello vd., 2006). Bu yüzden Fe(III)/Fe(II) dönüşümü Fenton benzeri reaksiyonlarda önemli bir rol oynamaktadır ve bu dönüşüm üzerine araştırmalar bu reaksiyonların mekanizmasını anlamak için önemlidir (Jiang vd., 2013).

Demir mineralleri ve (hematit, geotit, demir içeren kil ve kum gibi) hidrojen peroksitin aktivasyonu ve bunların kirletici oksidasyonu için uygulanması son yıllarda çok yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Valentine ve Wang., 1998; Ravikumar ve Gurol, 1994; Millerve Valentine, 1999; Kwan ve Voelker, 2003; Huling ve Pivetz, 2006; Pignatello vd., 2006; Kitiş ve Kaplan, 2007; Flores vd, 2008; Pham vd., 2009). Fenton benzeri reaksiyonlarda organik kirleticinin ayrışmasını katalizlemede demir oksit minerallerin verimi, hidrojen peroksit konsantrasyonu, demir mineralinin tipi ve yüzey alanı ve kirletici özellikleri gibi pek çok parametreden etkilenmektedir (Matta vd., 2007; Yeh vd., 2008; Garrido-Ramirez vd., 2010). Örneğin Wu vd. (2006) kataliz olarak geotiti kullandıkları çalışmalarında hidrojen peroksit konsantrasyonunun 2,5 g/L'den 10 g/L'e artmasıyla daha fazla hidroksil radikalleri üretildiğinden dimetilsülfoksit degradasyonunun da arttığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde Kitiş ve Kaplan, (2007) demir kaplı pomza- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak yaptıkları doğal organik madde gideriminde hidrojen peroksit dozunun artmasıyla birlikte ÇOK gideriminin arttığını belirtmişlerdir. Hanna vd. (2008) metil kırmızısının degradasyonunda dört farklı demir oksit kataliz kullanmışlar ve bunların arasında en

yüksek yüzey alanına sahip olan geotitin en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır. Fenton benzeri prosesin zeytin yağı endüstrisi atıksularından organik madde gideriminde etkili olduğu da kanıtlanmıştır (Nieto vd., 2011). Kataliz olarak FeCl<sub>3</sub> kullanan bu proseste organik maddenin giderilmesi için optimum pH değeri 3 olup FeCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =0,04 oranında %92,6 KOİ ve %99,8 toplam fenol giderimi sağlanmıştır. Araujo vd. (2011) sulu çözeltilerdeki reaktif boyanın giderilmesi için süspansiyondaki hematit tozunu kullanmışlardır. Prosesin verimi başlangıç pH değeri, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu ve hematit dozu gibi deneysel şartların bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır. pH değerinin 2,5, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun 800 mg/L ve hematit dozunun 20 g/L olduğu deneysel şartlarda % 99 oranında renk giderimi sağlanmıştır. Artan hematit ve hidrojen peroksit dozunun boya giderim verimi ve hızının artmasına katkı sağladığı ve proses için güçlü asidik ortamın daha elverişli olduğu bulunmuştur.

Fenton prosesine ilave edilen mineral partiküllerin etkisi üzerine yapılan bir çalışmada, bentonitin DOM giderimini geliştirmesine rağmen THM oluşum potansiyelini (THMOP) arttırması ile sonuçlanmıştır (Park ve Yoon, 2007).

#### **2.4.7.2. Katalitik Ozonlama**

Son zamanlarda geçiş metalleri ile katalizlenen alternatif ozonlama prosesleri, organiklerin parçalanması için araştırılmaktadır (Wu vd., 2008). Katalitik ozonlama, konvansiyonel su arıtımı için dirençli olan kirleticilerin etkili giderimi için ümit veren bir teknolojidir (Legube ve Karpel Vel Leitner, 1999). Reaksiyon mekanizmalarını etkileyerek ayrı ayrı ozonlama ve katalitik arıtlara nazaran reaksiyon zamanını azaltabilmekte ve verimi arttırabilmektedir (Augugliaro vd., 2006).

Katalitik ozonlamanın,

- a) Özellikle daha düşük pH değerlerinde hidroksil radikalleri üretmesi (ya da diğer reaktif oksijen türleri),
- b) Ozonlama verimini arttırmak için radikal üretimini kontrol etmesi,

- c) Tipik ozonlama yan ürünleri olan karboksilik asitin mineralizasyonunun artması yüzünden daha yüksek verimde su kirleticilerini (DOM) mineralize etmesi,
- d) Ozon tüketiminin daha yüksek verim sağlaması,
- e) Bromat oluşumunu önlemesi beklenir (Nawrocki, 2013).

Katalitik ozonlama araştırmaları yıllardır yapılmasına rağmen su endüstrisinde yaygın olarak uygulanmamaktadır. Fransa ve Çin'de sadece tek bir endüstriyel uygulaması bulunmaktadır (Fonatnier vd., 2005; Ma ve Liu, 2011). Ancak uygulamanın sonuçları şimdiye kadar yayımlanmamıştır (Nawrocki, 2013).

Katalitik ozonlama çalışmaları genellikle homojen ve heterojen prosesleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Wu vd., 2008).

Homojen katalitik ozonlamada, Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Ag(II), Cr(II) ve Zn(II) gibi geçiş metalleri ozon ( $O_3$ ) ile birlikte kullanılmaktadır (Hordern vd., 2003). Bu proseste, hidroksil radikalleri genellikle, çözeltide mevcut olan geçiş metal iyonlarının varlığında ozon moleküllerinin dekompozisyonu ile üretilmektedir (Sauleda ve Brillas, 2001). Homojen reaksiyonlarda, reaksiyon çözeltisinde bulunan geçiş metal iyonları, süperoksit radikallerinin ( $O_2^{\bullet-}$ ) üretimi ile  $O_3$  dekompozisyonunu başlatır.  $O_2^{\bullet-}$  molekülünden  $O_3$ 'a bir elektronun transferi, ozonid ve ardından  $OH^{\bullet}$  oluşumu ile sonuçlanır (Gracia vd., 1995; Tünay vd., 2010).

Heterojen katalitik ozonlama, metal oksitler üzerine desteklenmiş soy metallerin ya da metal oksitlerin kullanımını kapsamaktadır. Katalitik ozonlamada, birkaç yolla  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MnO_2$  ve  $Fe_2O_3$  ya da Cu, Ru, Pt, Pb, Pd, Co katalizleri üzerine monte edilmiş metallere kullanılmaktadır. Bu katalizlerin aktivitesi ozonun katalitik dekompozisyonuna ve gelişmiş  $OH^{\bullet}$ 'nin üretimine dayanmaktadır (Hordern vd., 2003).

Nawrocki (2013), bir kataliz varlığında ozonlamanın etkisinin, aynı pH şartlarındaki katalizsiz ozonlama ve kataliz yüzeyine adsorpsiyonun kombine etkisinden daha yüksek olduğunda katalitik ozonlamadan söz edilebileceğini belirtmiştir. Birçok

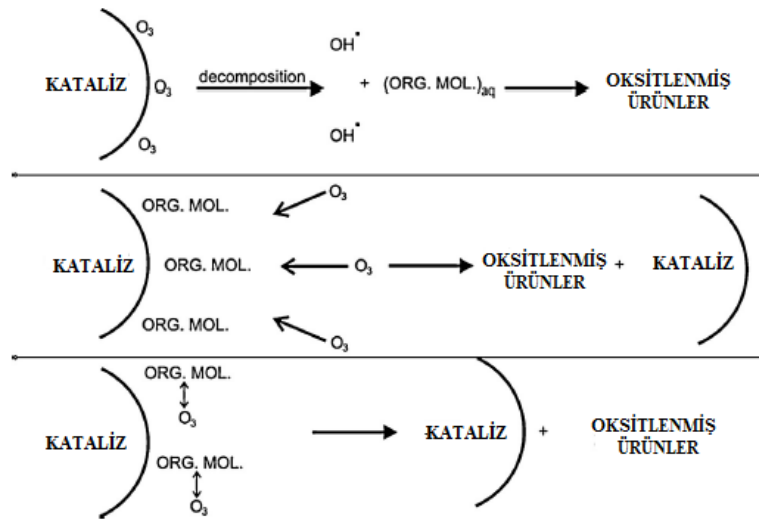
durumda hidroksil radikallerinin oluşumunun katalitik etkiden sorumlu olması beklenmektedir (Nawrocki, 2013).

Üç koşuldan en az biri yerine getirildiği zaman katalitik etki mümkündür (Şekil 2.4.).

Bu üç etki:

- i) Ozon katalizlerin yüzeyi üzerine adsorbe olur,
- ii) Organik molekül katalizin yüzeyine adsorbe olur,
- iii) Ozon ve organik molekülün her ikisi de kataliz yüzeyine adsorbe olur.

Katalizin yüzeyine reaktantların hiçbiri adsorbe olmazsa katalitik etki beklenemez.



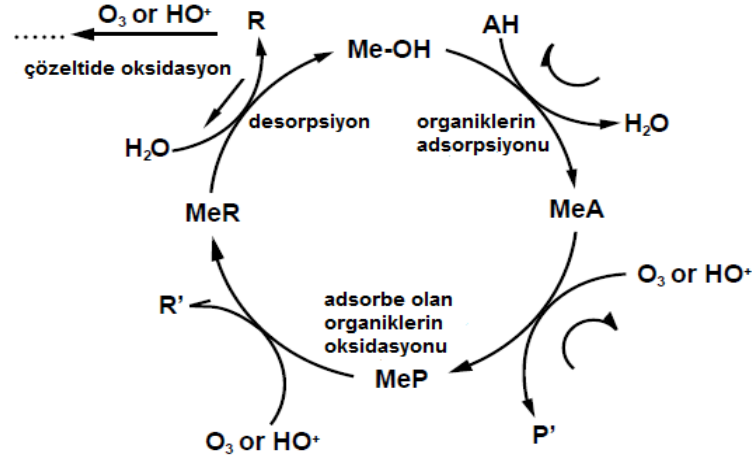
Şekil 2.4. Heterojen katalizin üç olası durumu

Bu tür ozonlamanın verimi genellikle çözeltinin pH değerine ve metal oksit yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine (yüzey alanı, porozite, por hacmi, saflık, stabilite, aktif yüzeylerin varlığı gibi) bağlıdır. pH değeri, sulu çözeltideki ozon dekompozisyonunun mekanizmasını ve adsorpsiyon kapasitesini, kataliz yüzeyinin aktif yerlerini ve yükünü etkileyen reaksiyon ortamındaki önemli değişikliklerden biridir (Hordern vd., 2003).

Heterojen katalitik ozonlama için iki temsili mekanizma şöyledir:

## 1. Ara yüzey reaksiyon mekanizması:

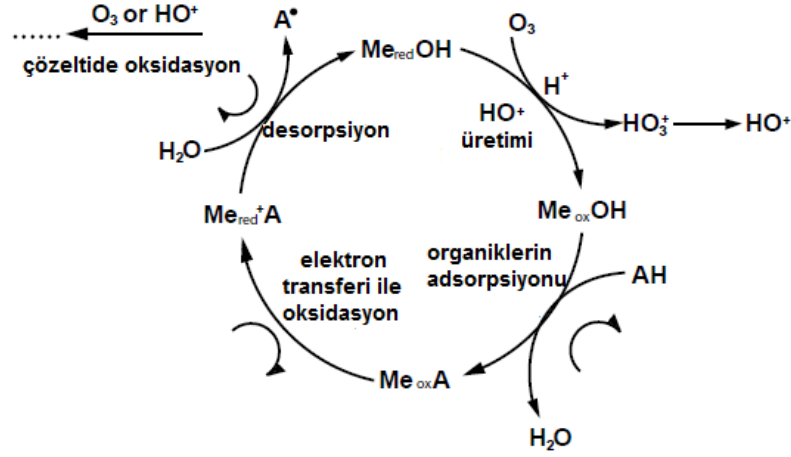
Bu mekanizmada katalizlerin temel işlevi adsorptif materyal olarak davranmaktır. İlk olarak adsorpsiyon için katalizin büyük yüzey alanı kullanılır ve daha sonra organik kirleticiler giderilir. İkinci olarak aktif adsorptif yerler sağlanır ve daha düşük aktivasyon enerjisiyle aktif kompleksler oluşturmak için hedef moleküller birleşir. Bunların hepsi kirleticileri, çözeltideki  $\text{OH}^\bullet$  ya da ozonla basit bir şekilde oksitlenebilir yapar. Daha sonra ara ürünler katalizin yüzeyinde oksitlenebilir veya  $\text{OH}^\bullet$  ya da ozonla oksitlenebilmek için sulu çözeltiliye desorbe olur. Şekil 2.5 prosedürü göstermektedir (Hordern vd., 2003; Guo vd., 2012).



Şekil 2.5. Kataliz yüzeyine adsorpsiyon ve adsorplanan organiklerin  $\text{OH}^\bullet$  radikali ya da ozon ile oksidasyon mekanizması (Hordern vd., 2003; Guo vd., 2012).

## 2. $\text{OH}^\bullet$ mekanizması

Bu mekanizma metal oksit katalizlerin ozonun bozulmasını arttırdığını ve ozon dekompozisyonunu başlattığını önermektedir. Bu mekanizma metal oksitlerin yüzey hidroksil gruplarının  $\text{OH}^\bullet$  oluşumunda önemli bir rol oynadığını öne sürmektedir. Sulu çözeltideki çözünür ozon, kataliz yüzeyine adsorbe olur. Böylece yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olan ve atıksudaki organik kirleticileri okside edebilen  $\text{OH}^\bullet$  üretmek için bir dizi radikal zincir transferi meydana gelir. Prosedür Şekil 2.6'da gösterilmiştir (Guo vd., 2012).



Şekil 2.6. İndirgenmiş metal katalizi ve ozonun reaksiyonu ile OH• ya da diğer radikal türlerinin üretimi için olası mekanizma (Guo vd., 2012)

Heterojen katalitik ozonlama; ilaçlar, pestisitler, boyalar, aromatik hidrokarbonlar ve organik asitler gibi organik bileşenlerin parçalanması için uygulanmaktadır (İkhlâq vd., 2014).

Irabelli ve diğerleri (2008), trihalometan oluşumu açısından hidrojen peroksit ile birlikte ozona karşı (perokson) bireysel ozonun etkinliğini araştırmıştır. Ozonlamadan önce ya da sonra peroksit ilavesi ile trihalometan konsantrasyonları artmıştır ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:O<sub>3</sub> oranının artmasıyla trihalometan konsantrasyonları da artmıştır. Perokson sistemi ile ham sudan ÇOK giderimi, bireysel ozonlamadan daha etkilidir ve en yüksek giderim son ozonlama perokson sisteminde elde edilmiştir. Bireysel ozon sisteminde giderim verimi % 53 iken son ozonlama perokson sistemi ile % 61'dir.

Legube ve Vel Leitner (1999); Kasprzyk-Hordern vd. (2006); Zhang vd. (2006) tarafından yapılan birkaç çalışma ise bireysel ozonlama ile mukayese edildiğinde katalitik ozonlamanın DOM giderim verimini ikiye katladığını göstermiştir. Alsheyab ve Muñoz'un (2007), MnO<sub>2</sub>'yi kataliz olarak kullandıkları bir çalışmada ise katalitik ozonlamanın TOK ve KOİ olarak ölçülen DOM'un giderimini artırdığı gözlemlenmiştir.

Asgari ve diğerleri (2012a), sulu çözeltilerde hümik asidin giderilmesi için ozonlama prosesinde pomzanın bir kataliz olarak uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Hümik

asit gideriminde katalitik ozonlama prosesinin performansını değerlendirmek için; pH, temas süresi, pomza dozu ve tert bütanol (TBA) gibi farklı parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Katalitik ozonlama sonuçları, bir kataliz olarak pomzanın kullanımının hümik asit dekompozisyonunu sekiz kat arttırdığını göstermiştir. pH değerinin 4'ten 12'ye değişmesiyle ve kataliz dozunun 0,25 g/L'den 10 g/L'ye yükselmesiyle giderim veriminin arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca yüksek bir verimle (% 90) katalitik ozonlama prosesinin bireysel ozonlama prosesinden daha az bir zamanda (10 dakika) hümik asidi giderdiğini belirtmişlerdir. Bunun da ötesinde katalitik ozonlama prosesinin bireysel ozonlama prosesine göre radikal yakalayıcıdan daha az etkilendiğini bulmuşlardır.

Başka bir çalışmada ise Asgari ve diğerleri (2012b), bakır kaplı pomza ve zeolit kullanarak katalitik ozonlanma prosesi ile sulu çözeltilerden fenolün giderilmesini araştırmışlardır. Katalitik ozonlamanın verimini; pH değeri, temas süresi, başlangıç fenol konsantrasyonu, kataliz dozu ve radikal yakalayıcı gibi değişkenleri araştırarak belirlemişlerdir. Hümik asit ile yaptıkları çalışmalarına benzer olarak fenol giderim veriminin pH değerinin arttıkça arttığını belirtmişlerdir. Bireysel ozonlama prosesinde elde ettikleri fenol giderimi %32 iken, modifiye pomza ve zeolit kullandıkları katalitik ozonlama prosesinde sırasıyla %63 ve %51 fenol giderim verimleri elde etmişlerdir. Bunun da ötesinde hem zeolit hem de pomzanın kullanıldığı her iki katalitik ozonlama prosesinde radikal yakalayıcı kullanarak fenol gideriminin ana yolunun indirekt oksidasyon ile olduğunu belirlemişlerdir.

Lee ve diğerleri (2005), farklı katalizler kullanarak hümik asitlerin ozonlama ile parçalanmasını araştırmışlardır. Çalışmalarında kullandıkları katalizler Fe/MgO, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/SiO<sub>2</sub>, Fe/ZrO<sub>2</sub>'dür. Ayrıca Fe temelli katalizleri katalitik ozonlama prosesinde mukayese etmek için MnO<sub>2</sub> numunesini kullanmışlardır. Katalitik ozonlama deneylerinin yanında bireysel ozonlama deneyleri de yapılmıştır. Bireysel ozonlama deneyleriyle, ozon dozunun 3,9 mg O<sub>3</sub>/L'den 17,8 mg O<sub>3</sub>/L'e artmasıyla UV absorbansın başlangıç değerinin sırasıyla %91,7 ve % 60,7 oranında azaldığını belirtmişlerdir. Hümik asitlerin katalitik ozonlanması sırasında test edilen katalizler arasında Fe/MgO, en düşük UV absorbans giderimi göstermiştir.

Kasprzyk-Hordern ve diğeri (2006), içme sularından doğal organik madde giderimi için alüminanın varlığında katalitik ozonlamanın potansiyelini araştırmışlardır. Bireysel ozonlamaya göre, ozonlama sistemine alümina uygulanmasının sulardan doğal organik madde giderim verimini ikiye katladığını belirtmişlerdir. Bunun da ötesinde katalitik ozonlamanın daha düşük yan ürünler ve biyolojik olarak parçalanabilir yan ürün oluşumu ile sonuçlandığını bulmuşlardır.

Zhang ve diğeri (2008c), ozon tüketimi, çözünmüş organik karbon (ÇOK), UV absorbans azalması ve düşük molekül ağırlıklı oksidasyon yan ürünlerinin oluşumu açısından doğal organik maddelerin ozonlanmasını ve sentetik geotit-katalizli ozonlanmasını araştırmışlardır. Bireysel ozonlama ile mukayese edildiğinde katalitik ozonlamanın UV<sub>254</sub> ve ÇOK azalmasını geliştirdiğini ve ayrıca kolay biyolojik parçalanabilir organik karbon yüzdesini ve aldehit oluşumunu arttırdığını belirtmişlerdir.

Zhang ve diğeri (2006), filtrelenmiş yüzeysel suyun trihalometan oluşum potansiyeli üzerinde katalitik ozonlamanın etkisini araştırmışlardır. Çalışmalarında FeOOH,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CeO<sub>2</sub> ve MgO gibi birkaç metal oksitleri kullanmışlardır. Metal oksitlerin kullanıldığı katalitik ozonlama prosesi, bireysel ozonlama prosesine göre suyun trihalometan oluşum potansiyelini azaltmıştır. FeOOH katalizli ozonlama için; bromid konsantrasyonu, pH, alkalinite, ozon dozu ve reaksiyon zamanını içeren birkaç faktörü, suyun trihalometan oluşum potansiyeli üzerindeki etkisini araştırmak için çalışmışlardır. FeOOH/O<sub>3</sub>'ün bromid (0-3,36 mg/L), pH (6,33-9,43), O<sub>3</sub>/ÇOK (0,65-2,05mg/mg) ve reaksiyon zamanı (2-20 dakika) gibi şartlar altında trihalometan oluşum potansiyelinin kontrolü için önemli bir avantaj gösterdiğini belirtmişlerdir.

Oğuz ve diğeri (2008) ise, ozon akış hızı, ozon üretim potansiyeli, pH, sıcaklık, toz aktif karbon dozu, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyon konsantrasyonu gibi farklı ampirik şartlar altında ozonlama ile hümik maddelerin degradasyon hız sabitlerini belirlemişlerdir. Hümik maddeler degradasyon hız sabiti değerlerinin, başlangıç ozon-hava akış hızları, ozon üretim potansiyeli, pH, sıcaklık ve toz aktif karbon dozunun artması ile arttığını ancak çözeltinin HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> konsantrasyonunun artması ile azaldığını belirtmişlerdir.



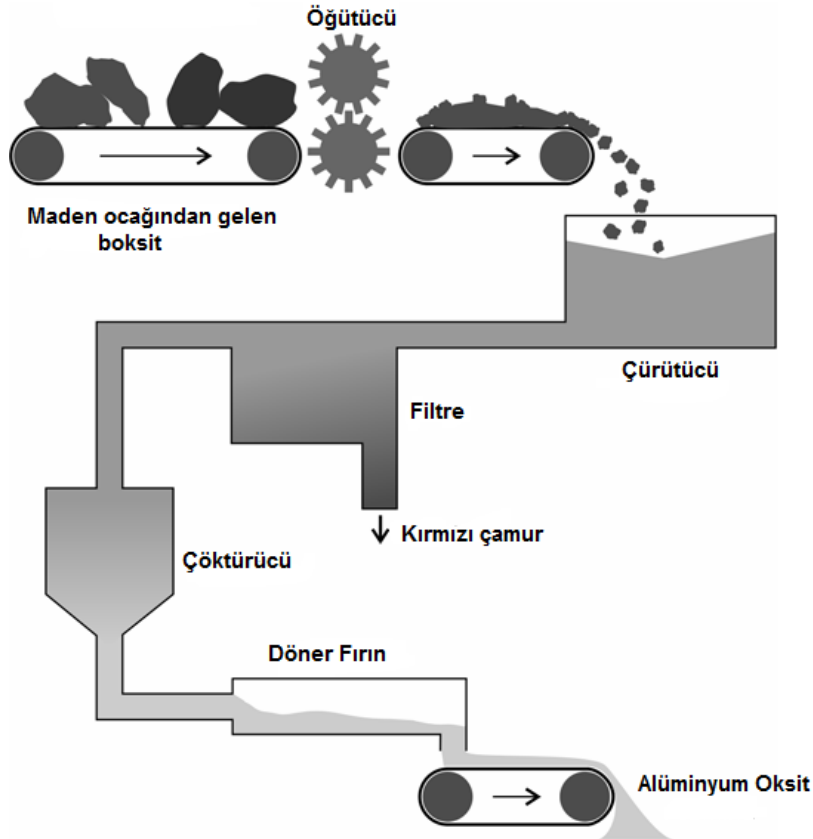
Xin ve diğeri (2006),  $Al_2O_3$  üzerine desteklenmiş katalizörün altı farklı tipinin katalitik verimini araştırmışlardır. Çalışmalarında kullandıkları katalizler,  $Cu/Al_2O_3$ ,  $Ni/Al_2O_3$ ,  $Co/Al_2O_3$ ,  $Mn/Al_2O_3$ ,  $Al/Al_2O_3$  ve  $Fe/Al_2O_3$ 'dür. Bu çalışmanın sonunda yazarlar oksitleme maddesi olarak ozonun kullanıldığı oksidasyon prosesinde bu katalizörlerin katalitik verimlerini mukayese etmişlerdir. Sonuçlar göstermiştir ki  $Cu/Al_2O_3$ ,  $Ni/Al_2O_3$ ,  $Co/Al_2O_3$  ve  $Mn/Al_2O_3$  katalitik ozonlaması ile elde edilen TOK giderim verimleri, bireysel ozonlama uygulanması ile elde edilenden daha yüksektir. Test edilen katalizörler arasında  $Cu/Al_2O_3$  ve  $Al/Al_2O_3$  aynı giderim verimini göstermiştir ve  $Fe/Al_2O_3$ , katalitik ozonlama üzerinde negatif etki göstermiştir.

Zhang ve Jian (2006), koagülasyon ve kum filtrasyonu ile ön arıtılmış doğal suda bulunan makromoleküler doğal organik maddenin ozonla geliştirilmiş fotokatalitik degradasyonunu araştırmışlardır. Çalışmalarında; ozon dozu, tutma zamanı ve bikarbonat konsantrasyonunun DOM degradasyon hızına etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda, DOM gideriminde kombine prosesin ozonlama ya da fotokataliz prosesinden daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca yüksek molar kütleli bileşenler (HMM), düşük molar kütleli bileşenlerden (LMM) daha hızlı azalmıştır.

Tert butanol gibi radikal yakalayıcılar, katalizli ozon oksidasyonunun radikal tip mekanizmayı takip edip etmediğini doğrulamak için kullanılmaktadır. Tert bütanol hidroksil radikalleri ile reaksiyona girdiğinde yüksek reaksiyon hız sabitleri gösteren bir radikal yakalayıcıdır (Ma ve Graham, 1999). Vittenet vd. (2014),  $Al_2O_3$  ile katalitik ozonlamada hidroksil radikallerinin oluşumunu kanıtlamak için 25 mg/L konsantrasyonunda tert bütanol kullanmışlar ve TOK giderimde % 46'dan % 30'a bir düşüş elde etmişlerdir ve katalik ozonlamada hidroksil radikallerinin dahil olduğunu öne sürmüşlerdir. Başka bir çalışma yazarlar tert bütanolün ilavesinin önemli bir şekilde oksalik asitin katalitik degradasyonunu inhibe ettiğini ancak p-nitrofenolün katalitik degradasyonu üzerinde bir etkisi olmadığını belirtmişler ve oksalik asit degradasyonunda tert bütanolün inhibe edici etkisini tert bütanolün radikal yakalayıcı etkisine bağlamışlardır (Ma vd., 2014).

## 2.5. Kırmızı Çamur Hakkında Bilgi

Kırmızı çamur (KÇ) alüminyum oksit üretimi sırasında boksit cevherlerinin kostik çürütmesinden sonra oluşan bir katı atık kalıntısıdır (Kumar, vd., 2006). Kırmızı çamur alüminyum oksit üretimindeki Bayer prosesi sırasında üretilmektedir. Şekil 2.7 Bayer prosenin genel bir şemasını göstermektedir.



Şekil 2.7. Alüminyum oksit üretim prosesi (<http://www.world-aluminum.org/default.asp>).

Boksit cevherleri genellikle hidratlı alüminyum oksitlerce zengin minerallerin bir karışımıdır. Ancak boksit cevherleri aynı zamanda demir, silikon ve titanyum minerallerini de içermektedir (Wang vd., 2008a). Kırmızı çamurun kırmızı rengine toplam kütleinin % 60'ını oluşturan okside olmuş mevcut demir sebep olmaktadır (Bhatnagar, 2011).

Yüksek sıcaklık ve basınçta sodyum hidroksit ile boksit cevherlerinin parçalanmasından sonra çözeltide alüminyum oksit çözünür ve kırmızı çamur, katı

bir şekilde kalıntı olarak kalır. Bayer prosesinde üretilen alüminyum oksitin her tonu için 1 ve 2 ton arasında kırmızı çamur ortaya çıkmaktadır (McConchie vd., 1999). Her yıl dünyada yaklaşık olarak 90 milyon ton ve Avustralya'da 30 milyon ton kırmızı çamur üretilmektedir (Kumar vd., 2006).

10-12,5 arasında değişen bir pH ile yüksek derecede alkalın bir atık olan kırmızı çamur, genellikle hematit ( $Fe_2O_3$ ), geotit ( $\alpha-FeOOH$ ), böhmit ( $\gamma-AlOOH$ ), titanyum oksit ( $TiO_2$ ), kuvars ( $SiO_2$ ), sodalit ( $Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$ ) ya da kankrinit tipi sodyum alüminyum silikat (CAN) ve jips ( $Ca-SO_4-2H_2O$ ), az bir miktarda kalsit ( $CaCO_3$ ), hidratlı kalsiyum oksalat ve jipsit [ $Al(OH_3)$ ] gibi boksitten gelen birçok kalıntı mineraller içermektedir (Wang vd., 2008a).

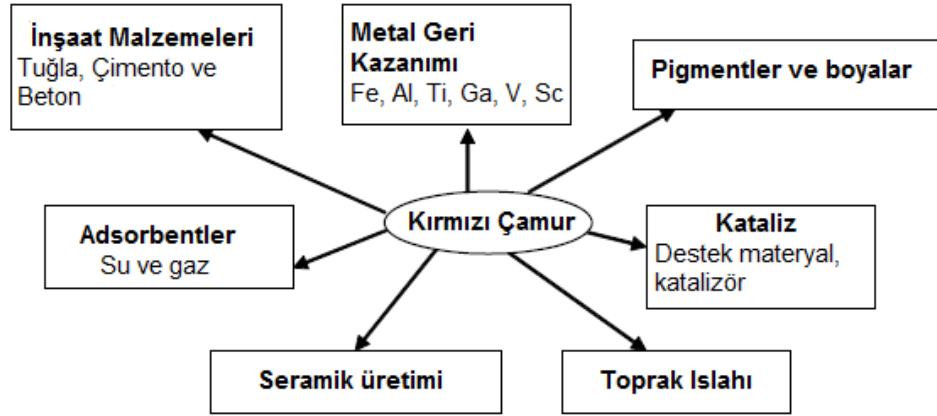
Kimyasal analiz kırmızı çamurun silis, alüminyum, demir, kalsiyum, titanyum ve Na, K, Cr, V, Ni, Ba, Cu, Mn, Pb ve Zn gibi bir dizi minör bileşenleri içerdiğini göstermektedir. Dünyanın her yerinde farklı kırmızı çamurlar arasındaki kimyasal kompozisyon değişimleri yüksektir. Kırmızı çamur; alkalın yapısı, kimyasal ve mineralojik türleri yüzünden çevrede önemli etkilere sebep olmaktadır ve alüminyum tesislerinin kurulduğu yerlerde atık kırmızı çamurun uygun bertarafı büyük problemlere sebep olmaktadır (Wang vd., 2008a). Mevcut durumda alüminyum oksit tesislerinde üretilen birçok kırmızı çamur düzenli depolama alanlarına ya da denizlere dökülmektedir (Kumar vd., 2006).

Kırmızı çamur bertarafının çevresel etkileri Li (1998) tarafından şu şekilde özetlenmektedir:

- Yeraltına alkalın süzüntünün sızması hem toprak hem de su kaynaklarının kirlenmesine neden olur.
- Barajların başarısızlığı ya da taşma (şiddetli yağmurlar sonucu) yüzünden kırmızı çamurun dökülmesi çevre alanlardaki habitasyon ve su kaynakları için tehdit teşkil etmektedir.
- Muhafaza rezervuarının herhangi bir kurutulmuş yüzeyinden oluşan kırmızı çamur tozu havayı kirletebilir.
- Boş arazi alanları, kırmızı çamur bertarafı ve muhafazası için kullanılır ve kullanılabilir arazinin mevcudiyeti azalır.

- Kırmızı çamurun ıslah edilmeden önce kurutulması yıllar aldığından dolayı peyzaja estetik olarak zarar vermektedir.

Kırmızı çamurun bertaraf maliyeti yüksek olup alüminyum oksit üretiminin yaklaşık %5'i olarak hesaplanmıştır (Kumar vd., 2006). Şimdiye kadar kırmızı çamurun yol yapımında, arazi ıslahında ve çimento üretiminde sınırlı uygulamaları bulunmaktadır. Şekil 2.8, atık kırmızı çamurun potansiyel uygulamalarını göstermektedir. Demir, alüminyum, titanyum ve diğer iz metalleri içeren kırmızı çamurdan metal geri kazanımı (Çengeloğlu vd., 2003; Paramguru vd., 2005; Kumar vd., 2006) ve seramik üretimi (Sglavo vd., 2000; Yalçın ve Sevinç, 2000) gibi bazı yeni uygulamalar geliştirilmiştir.



Şekil 2.8. Kırmızı çamurun potansiyel uygulamaları (Wang vd., 2008a)

Kırmızı çamur, yüksek yüzdelerde kalsiyum, alüminyum ve demir içeriğinden dolayı ekonomik bir adsorbent olarak kullanım için iyi bir adaydır (Mobasherpour vd., 2014). Sulu çözeltilerden bakır, kadmiyum, kurşun (Apak vd., 1998a), krom (Gupta vd., 2001), nikel (Smiljanić vd., 2010), boya (Wang vd., 2005), fosfat (Liu vd., 2007) ve arsenik (Altundoğan vd., 2002) gideriminde su ve atıksu arıtımında kırmızı çamurun çok sayıda uygulaması mevcuttur. Kırmızı çamur atıksulardan Congo kırmızısının gideriminde adsorbent olarak etkili bir şekilde kullanılmıştır (Wang vd., 2008a; Samal vd., 2013). Namasivayam ve Arasi, 1997, sulu çözeltilerden boya adsorpsiyonu için kırmızı çamurun kullanımını araştırmışlar ve boya giderimi için kırmızı çamurun 4,05 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

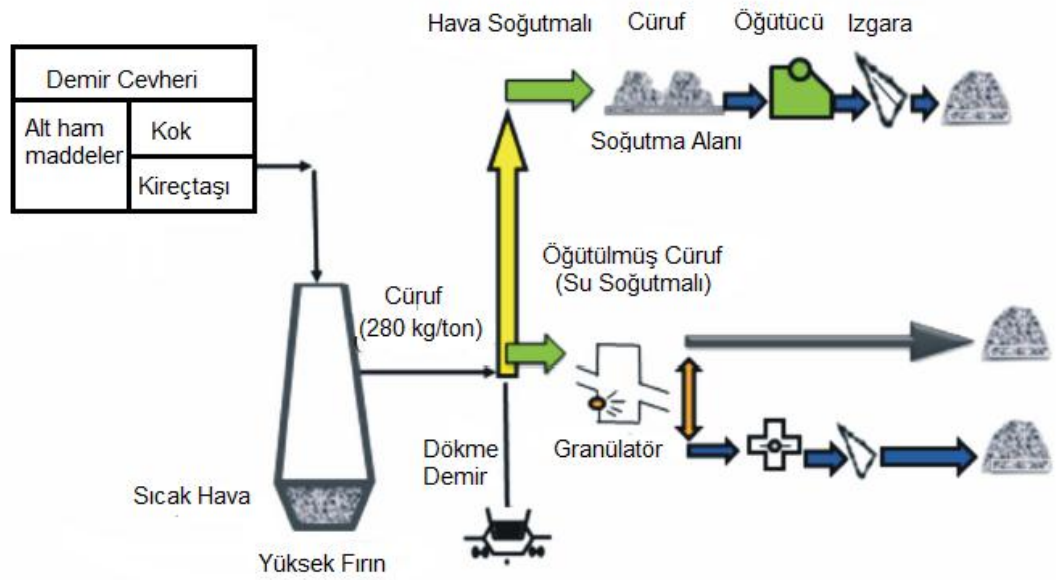
Kostik yapısından dolayı kırmızı çamur zararlı atık olarak sınıflandırılmaktadır ve adsorbent olarak kullanılmadan önce nötrale edilmesi gerekmektedir (Zhou ve Haynes, 2010). Bu sebeple birçok araştırmacı sulardan çeşitli kirleticilerin gideriminde kullandıkları kırmızı çamuru nötrale ederek kullanmışlardır. Genç vd., 2003, pH değeri 8,4-8,8' e ulaşana kadar deniz suyu ile nötrale ettikleri kırmızı çamurun arsenat gideriminde etkinliğini araştırmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda da nötrale edilmiş kırmızı çamurun nötrale edilmemiş orijinal kırmızı çamurdan daha etkili olduğu görülmüştür. Tor vd., 2006 ise distile su ile yıkayarak elde ettikleri nötrale kırmızı çamur ile sulardan fenol giderimini araştırmışlardır. Bu çalışmanın sonucuna göre nötrale edilmiş kırmızı çamur pH 1-9 arasındaki geniş bir pH aralığında fenol giderimi için uygun bir adsorbent olarak kullanılabilir. Kırmızı çamur fosfat, florür gibi bazı anyonların giderimi için başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Florür giderimi üzerine yapılan çalışmalarda hazırlanan granül kırmızı çamurun hem kesikli hem de kolon adsorpsiyon çalışmalarında memnun edici bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Tor vd., 2009). Kırmızı çamura yapılan ısı ve asit-ısı aktivasyonunun kırmızı çamurun fosfat sorpsiyon kapasitesini geliştirdiği de kanıtlanmıştır (Liu vd., 2007). Kırmızı çamur, atıksulardan toksik maddelerin gideriminde çevre biliminde önemli yeri olan aktif karbona düşük maliyetli bir alternatif olarak görülmektedir.

Son yıllarda kırmızı çamurun kataliz olarak kullanıldığı bazı araştırmalar da mevcuttur. Kobalt ile doplanmış kırmızı çamurun (Co/KÇ) katalitik ozonlama prosesinde atıksulardan bezafibrat degradasyonunda etkili olduğu görülmüştür. Bununla birlikte Co/KÇ'nin sadece bezafibrat degradasyonunda değil aynı zamanda atıksu çıkışında oluşan ara ürünlerin mineralizasyonunda da etkili olduğu kanıtlanmıştır (Li vd., 2014). Başka bir çalışmada asit ile aktive edilen kırmızı çamurun katalitik ozonlama sisteminin katalitik aktivitesini geliştirdiği ve sulardan nitrobenzenin gideriminde etkili olduğu belirtilmiştir (Kang vd., 2013).

## **2.6. Çelikhane Cürufu Hakkında Genel Bilgi**

Çelik cürufu, bir ana oksijen fırını (BOF) içinde, demirin çeliğe dönüştürme prosesinden ya da bir elektrik ark fırını (EAF) içinde, çelik üretmek için hurdanın

eritilmesinden oluşan bir yan üründür (Shi, 2004). Demir ve çelik üretimi sırasında, tozlar (kireç ve/veya dolomit) yakıt için kok ile birlikte yüksek fırına sokulur. Kok, demir cevherini eriyik demir ürününe ergiten karbon monoksiti üretmek için yakılır. Eritken maddeler safsızlıklara ayrılır ve cüruf, eriyik çeliğin ayrılması sırasında üretilir. Cüruf özellikle silikatlar, alüminosilikatlar ve kalsiyum-alümina silikatlar içeren metalik olmayan inert bir yan üründür. Cürufun şematik üretim detayları Şekil 2.12’de gösterilmektedir (Nadeem ve Pofale, 2012).



Şekil 2.9. Yüksek fırın işletimi ve cüruf üretiminin genel şematik görünümü

Çelik cürufunun küresel miktarı devamlı olarak artmaktadır. 2002 yılında dünya çapında yaklaşık 50 milyon ton çelikhane cürufu üretilmiştir (Altun ve Yılmaz, 2002) fakat 2011 yılında sadece Çin’de her yıl 80 milyon ton çelikhane cürufu deşarj edilmektedir (Li vd., 2011). 2012 yılında çelikhane cürufunun global üretiminin  $150-230 \times 10^6$  Mg (megagram) olduğu tahmin edilmektedir (U.S. Geological Survey, 2013). Avrupa ülkelerinde üretilen çelikhane cürufunun miktarı 2010 yılında yaklaşık  $21,8 \times 10^6$  Mg olup bunun %48’i yollar ve toprak hafriyatı için inşaat materyali olarak kullanılmaktadır (Euroslag, 2012). Bir ton çelik üretiminden ortalama 250 kilo, yani %25 oranında cüruf meydana gelmektedir. Ereğli Demir Çelik fabrikasında yılda yaklaşık 600.000 ton yüksek fırın cürufu (YFC) ortaya çıkmaktadır (Erdemir, 2008).

Çelik cürufunun kimyasal kompozisyonu, kullanılan proses ve ham materyale bağlı olarak büyük oranda değişmektedir; fakat genellikle kütlece % 45-60 CaO, % 10-15 SiO<sub>2</sub>, % 1-5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %3-9 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %7-20 FeO ve %3-13 MgO oranında bulunmaktadır (Wu vd., 1999).

Dönüştürücü cüruf, yüksek fırın cürufu ve elektrik ark fırını cürufunu kapsayan çelikhane cürufu materyalleri, büyük ölçekteki çelik endüstrilerinden oluşan yan ürünlerdir ve bu cüruftan kaynaklanan çevresel etki daha fazla ve daha belirgin olmaktadır. Bu yüzden düşük maliyetli cüruf materyallerinin tekrar kullanımı önemli bir konudur (Kim vd., 2008; Xue vd., 2013; Duan ve Su, 2014). Çelikhane cürufunun büyük miktarları dünya çapında inşaat malzemesi olarak kullanılmaktadır (U.S. Geological Survey, 2013).

Granül çelikhane cürufunun boya ve metal iyonunun giderimi için kullanıldığı ve etkili bir adsorbente dönüştürülebildiği rapor edilmiştir. Çelikhane cürufu, sorptif özellikleri için cüruf granüler aktif karbonun yerine düşük maliyetli adsorbent olarak su ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır (Mann ve Bavor, 1993; Ramakrishina ve Viraraghavan, 1997; Ortiz vd., 2001; Dimitrova, 2002). Boya, nikel, fosfor ve kurşun bunun örneklerindedir (Liu vd, 2010).

Çelikhane cürufunun fosfat, amonyum (Jha vd., 2008; Yang vd., 2009) organik kirletici (Yang vd., 2009; Xue vd, 2009) ve Cu, As, Pb, Mn, Cr, Ni ve Zn gibi ağır metallerin (Curkovic vd., 2001; Kim vd., 2008; Nehenheim vd., 2008; Beh vd.,2010; Oh vd., 2012; Beh vd., 2012; Xue vd., 2013) gideriminde adsorbent olarak kullanıldığı rapor edilmiştir.

Xiong vd., 2008, sulu çözeltilerden fosfat giderimi için çelikhane cürufu kullanmışlardır. Fosfat giderimi üzerinde adsorbent dozu, pH ve sıcaklığın etkisi kesikli deneyler yapılarak araştırmışlardır. Fosfat gideriminin sıcaklık ve adsorbent dozunun artmasıyla arttığını ve başlangıç fosfat konsantrasyonunun artmasıyla da azaldığını belirtmişlerdir. Elde ettikleri veriler ışığında sonuç olarak düşük maliyet ve yüksek kapasiteleri sayesinde çelikhane cüruflarının atıksu ve çözeltilerden fosfat giderimi için etkili bir adsorbent olduğunu vurgulamışlardır.

Chakraborty vd., 2014 arsenik giderimi için çelik üretim cürufunun potansiyel kullanımını araştırmışlardır. Deneysel şartlar altında denge zamanının 2 saat olduğunu ve adsorbent yükleme kapasitesinin 1,25 g/L olduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon kinetikleri pseudo-ikinci derece hız denklemine adsorpsiyon izotermi ise Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uymaktadır. Çözeltinin pH seviyelerinin değişimi, başlangıç çözelti pH değerinin azalmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermiştir.

Duan ve Su, 2014, orijinal ve modifiye edilmiş çelikhane cürufunun asidik çözeltilerden Cd(II) iyonlarını gidermek için test etmişlerdir. Adsorbent prosesinin üzerinde temas süresi, pH, adsorbent dozu ve sıcaklığın etkisini kesikli deneyler yaparak araştırmışlardır. Yaptıkları modifikasyon sonucunda modifiye çelikhane cürufunun adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış gözlemlenmiştir. 100 mg/L Cd(II)'in arıtılmasında 10 g/L adsorbent kullanarak % 99,1 Cd(II) giderimi elde etmişlerdir.

## **2.7. Pomza Hakkında Bilgi**

Pomza taşları son yıllarda ülkemizde çeşitli sanayi dallarının kurulup gelişmesine paralel olarak aranılan bir endüstriyel hammadde olarak güncellik kazanmaya başlamıştır (Kuşçu ve Gedikoğlu, 1990). Pomza, açık renkli, boşluklu, süngerimsi, volkanik olaylar neticesinde oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, gözenekli, silisli volkanik bir kayadır (Özkan ve Tuncer, 2001). Pomza veya Pomza adı İtalyancadan gelir. Değişik dillerde farklı adlandırılır. Fransızca da ponce, İngilizcede orta taneli olanlarına pumice, doğal olarak ince taneli olanlarına pumicite denir. Almanca da ise, iri taneli olanlarına Bimstein, küçük taneli olanlarına bims adı verilir. Türkçe de ise süngertaşı, köpüktaşı, topuktaşı gibi adlarla bilinmektedir (Çevikbaş ve İlgün, 1997).

Pomza, sıvı lavlar gaz kabarcıkları içeren bir köpük gibi havaya salındığında volkanik patlamalar sırasında oluşmaktadır (Akbal, 2005). Oluşumu sırasında, bünyesindeki gazların, ani olarak bünyeyi terk etmesi ve ani soğuma nedeniyle, makro ölçekten mikro ölçeğe kadar sayısız gözenek içerir. Pomzadaki gözenekler,



çoğunlukla birbirleriyle bağlantılı değildir. İçerdiği gözeneklerin, her biri diğerinden camsı bir zarla yalıtılmıştır (Bardakçı ve Çiçek, 2005). Pomzanın fazlaca gözenekliliğinden dolayı, ısı ve ses geçirgenliği oldukça düşüktür. Sertliği Mohs skalasına göre 5-6'dır. Kimyasal bileşimi; %60-70 SiO<sub>2</sub>, % 13-15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 1-4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %1-2 CaO, %1-2 MgO, %2-5 Na<sub>2</sub>O, %3-4 K<sub>2</sub>O olup eser miktarda TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> ve Cl içerir (İlhan vd., 1997).

Hafif olması, sertlik ve aşındırıcılık gibi özelliklerinin kombinasyonları pomzayı, sulardan hedef kirleticilerinin gideriminde adsorbent olarak, heterojen katalitik reaksiyonlarda ise granül destek maddesi olarak kullanan birçok uygulamada kullanışlı yapmaktadır (Farizoglu, 2005; Njau, vd., 2003; Rao vd., 2003; Turan, 2009). Geleneksel olarak pomza inşaat sektöründe kullanılmaktadır. Son yıllarda pomza, flor (Noori Sepehr, vd., 2013a), azo boyaları (Samarghandi vd., 2012), fenol ve 4-klorofenol (Akbal, 2005), ağır metaller (Panuccio vd., 2009), SO<sub>2</sub> ve su sertliği (Noori Sepehr vd., 2013b) giderimi için doğal ve modifiye formlarda su ve atıksu arıtımı alanında kullanılmaktadır. Doğal olarak meydana gelen adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek için, lantan tuzu (Zhang vd., 2010), hidroksi-alüminyum, hidroksi-demir tuzları (Yan vd., 2010), magnezyum klorür ve hidrojen peroksit (Noori Sepehr, vd., 2013a) ve alkali muamele (Noori Sepehr vd., 2013b) gibi çeşitli organik ve inorganik kimyasallar kullanılmaktadır.

Katyonik yüzey aktif madde olan hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HDTMA) ile muamele edilmiş pomza sulu çözeltilerden hümik asitin adsorpsiyonunda kullanılmıştır (Asgari vd., 2013). Benzer olarak yapılan diğer bir çalışmada HDTMA muameleli pomzanın içme sularından florürün gideriminde de etkili olduğu kanıtlanmıştır (Asgari vd., 2012c). Asidik modifikasyonların sorpsiyon kapasitesini geliştirmesi beklenildiğinden dolayı pomza taşı asit ile muamele edilerek boya gideriminde kullanılabilecek düşük maliyetli bir adsorbent olarak önerilmiştir (Samarghandi vd., 2013). Doğal pomza ve MgCl<sub>2</sub> ile yüzeyi modifiye edilmiş pomzanın Cr (VI) giderimi için sorpsiyon potansiyeline sahip bol ve ucuz maliyetli bir jeomateryal olduğu da vurgulanmıştır (Sepehr vd., 2014). Pomzanın atıksulardan ağır metal gideriminde nano ölçekli sıfır değerlikli demir ile birlikte destek maddesi olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Pomza sıfır değerlikli demir ile

desteklendiğinde yüksek giderim ve kapasite sağlayan rejenere edilebilen bir materyal elde edilmiştir. Desteklenmiş pomzanın Hg (II) ve Cr(VI) giderim kapasitesi sırasıyla 332,4 mg Hg/g Fe ve 306.6 mg Cr/g Fe'dir (Liu vd., 2014).

Nasseri vd. (2012), alüminyum kaplı pomzanın sulardan As (V) giderim potansiyelini araştırmışlardır. Adsorbent dozu, pH, temas süresi ve başlangıç As(V) konsantrasyonu gibi birkaç parametrenin etkisi çalışılmıştır. Alüminyum kaplı pomza ile pH 7'de % 71 As(V) giderim verimi elde etmekte başarı sağlamıştır. Pomza taşı ile fosfor giderimi üzerine yapılan çalışmalar sonucu, doğal ve modifiye pomza ile 15 mg/L fosfor konsantrasyonuna sahip çözeltilerden sırasıyla % 69 ve % 97 fosfor giderim verimi elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise doğal ve modifiye pomza için sırasıyla 11,88 ve 17,71 mg/g'dır. Rekabetçi iyonların varlığında fosfor giderim verimi azalmış ancak % 67 fosfor giderimi ile modifiye pomza rekabetçi anyonların varlığında bile etkili kalabilmiştir (Karimaian vd., 2013).

## **2.8. Geotit ve Hematit Hakkında Bilgi**

Demir oksitler doğada birçok formda mevcuttur. Magnetit ( $Fe_3O_4$ ), maghemit ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), hematite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) ve geotit ( $\alpha-FeOOH$ ) en genel formları arasındadır (Cornel and Schwertmann, 1996; Chan and Ellis, 2004). Demir oksitlerin atıksu, kirletilmiş toprak ve yeraltı suyunun iyileştirilmesi için cazip alternatifler oldukları ve yaygın olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Aredes vd., 2012; Pouran vd., 2014)

Hematit en yaygın dağılmış ve en yaygın çıkarılan demir madenidir. Saf hematit, % 70 demir içermektedir. Fiziksel olarak saf hematit orta sertlikte bir mineraldir. Sertliği Mohs skalasına göre 5,5- 6,5 aralığındadır (Chatterjee, 2007). En bol doğal demir oksit minerallerinden biri olan hematit iyi bir sorpsiyon kabiliyeti göstermektedir (Gimenez vd., 2007; Wang vd., 2015).

Geotit ( $\alpha-FeOOH$ ), birçok cevher, sediment ve toprağın önemli bir bileşeni olan yaygın bir toprak mineralidir ve en termodinamik olarak stabil demiroksittir (Cornell ve Schwertmann 2003). Geotit nemli ve yarı kurak bölgelerin her ikisinde de bulunabilir ve demir içeren çeşitli kayaların aşınma ürünü olarak ortaya çıkmaktadır

(Kemp, 1985). Geotit düşük bir çözünürlüğe sahiptir. Geotitin doğada yaygın olması ve özel fizikokimyasal özellikleri, geotitin adsorpsiyon kapasitesi, yüzey fizikokimyasal özellikleri ve yapısı üzerine yapılan çalışmalarda çok dikkat çekmektedir. Ayrıca geotitin, toprak ya da atıksulardaki organik bileşenlerin katalitik oksidasyonu için doğal bir kataliz olduğu da yapılan çeşitli çalışmalar ile ortaya konulmuştur (Lin ve Gurol, 1996; Lu, 2000).

Day vd. (1994), yaptıkları çalışmada geotit ile iki farklı doğal organik madde kaynağının (Avustralya ve ABD) ilişkisini etkileyen faktörleri incelemişlerdir. Sorpsiyon çok hızlı bir şekilde meydana gelmiştir. DOM örneklerinin her ikisinin de sorpsiyon davranışı Langmuir adsorpsiyon eşitliğine uymuştur. Geotitin Avustralya'ya ait DOM örnekleri için belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1,1  $\mu\text{molC/mg}$ 'dır. Sorpsiyon pH ve kalsiyum iyon konsantrasyonundan etkilenmiştir. Maksimum sorpsiyon, pH 3-4 aralığında meydana gelmiş ve sorpsiyon daha yüksek pH değerlerinde azalmıştır. Kalsiyum iyon konsantrasyonunun yaklaşık 1 mM'a artması DOM sorpsiyonunu arttırmıştır fakat daha yüksek kalsiyum konsantrasyonlarında sorpsiyon azalmıştır.

Mamindy-Pajany vd. (2011), farklı fizikokimyasal şartlar altında geotit, hematit, maghemit ve sıfır değerlikli demir (ZVI) kullanarak arsenik (V) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon prosesinin tersinirliği, rekabetçi anyonlar olarak klorür ve fosfat kullanılarak çalışılmıştır. Elde ettikleri sonuçlara göre arsenat adsorpsiyonu adsorbentlerin demir içeriği ile ilişkilidir ve adsorpsiyon hızı şu sırayı izleyerek artmaktadır geotit<hematit<magnetit<ZVI. Test edilen bütün adsorbentler için arsenat adsorpsiyonunun Langmuir modeline uyum sağladığı belirlenmiştir. Adsorbentler arasında hematit arsenatın gideriminde en uygun olduğunu göstermiştir.

Rahman vd. (2013), pH=2,5'ten 10'a değişen farklı pH değerlerinde geotit ve magnetit gibi sentetik demir boru korozyon birikintileri kullanarak çözünmüş organik madde adsorpsiyon dengesini araştırmışlardır. Elde ettikleri DOM adsorpsiyon dataları tek tabaka kaplamayı gösteren Lagmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 2,5 değerinde sırasıyla geotit ve magnetit için 4,75 mg-C/g ve 3,79 mg-C/g olduğunu belirtmişlerdir.

He vd. (2005) nötral pH değerlerinde  $\alpha$ -FeOOH (geotit)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin sulu çözeltilerde aromatik bileşiklerin fotoreaksiyonunu araştırmışlardır. Reaksiyon mekanizmasını ortaya çıkarmak için UV/ $\alpha$ -FeOOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemindeki salisik asitin dekompozisyonu,UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/ $\alpha$ -FeOOH reaksiyon sistemi ile mukayese edilerek incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre aromatik bileşiklerin UV ışınlaması altında  $\alpha$ -FeOOH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin her ikisinin de varlığında hızlı dekompozisyon ve mineralizasyona uğradığı ve organiklerin degradasyon hızlarının  $\alpha$ -FeOOH 'in yüzeyinin sorpsiyon kabiliyeti ile ilişkili olduğunu belirtilmiştir.

Hanna vd. (2008), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin varlığında metil kırmızının degradasyonu için kuvars ile karışmış geotit, maghemit, magnetit ve amorf demir (III) oksitin katalitik aktivitesini kıyaslamak için araştırma yapmışlardır. Yazarlar yaptıkları bu çalışmada oksitlerdeki demirin oksidasyon durumunun anahtar parametre olduğunu ve Fenton proseslerindeki FeII'nin FeIII'e göre üstün olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca katalizlerin Fenton benzeri oksidasyondaki ve adsorpsiyondaki performanslarının pH değerine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Lan vd. (2010) UVA ışınlaması altında oksalat ile geotit ( $\alpha$ -FeOOH) ve hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) üzerine pentaklorofenolün (PCP) heterojen fotodegradasyonunu çalışmışlardır. PCP degradasyonda hematit süspansiyonu ile geotit süspansiyondan daha yüksek verim elde etmişlerdir.

Wang ve Chen, (2014) dezenfeksiyon yan ürünlerinin degradasyonu için katalitik ozonlama prosesinde kataliz olarak sentetik geotitin kullanılmasının etkilerini araştırmışlardır. Biyolojik arıtım yoluyla DYÜ öncüllerini giderme verimini değerlendirmek amacıyla katalitik ozonlama prosesinin ardından biyofiltrasyon kolonu kullanmışlardır. Katalitik ozonlama, katalizsiz ozonlaaya kıyasla çözünmüş organik karbon ve 254 nm'de ultraviyole absorbansı için daha yüksek giderim verimine sahiptir. Katalitik ozonlama ve ardından biyofiltrasyon kullanımı, katalitik ozonlama ve bireysel ozonlamaya göre klorlama sırasında daha düşük DYÜ potansiyelini sağlamıştır.

Yang vd. (2013) mezopor  $Al_2O_3$  ya da  $SiO_2$  ile desteklenmiş hematit hazırlamışlardır. Sulu çözeltilerde ozonla katalizlerin özellikleri ve aktivitesini değerlendirmek için herbicide 2,2 dikloro phenox asetik asit (2,4 D) ve para-klorobenzoik asit (pCBA) seçilmiştir. Yapılan deneyler  $Fe_3O_4/Al_2O_3$ 'ün seçilen kirleticilerin mineralizasyonu ve degradasyonu için en yüksek verime sahip kataliz olduğunu göstermiştir.

Filius vd. (2000) geotit ile fülvik asitin adsorpsiyonunu, konsantrasyon, pH ve iyonik şiddetin bir fonksiyonu olarak belirlemişlerdir. pH değerinin, geotitin  $pH_{pzc}$ 'si üzerinde bir değere ulaştığında fülvik asitin bağlandığını belirtmişlerdir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Su Numuneleri

Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasal çözeltiler distile ve deiyonize su (DDS) (iletkenliği 8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , çözünmüş organik karbon (ÇOK) konsantrasyonu  $<50 \mu\text{g}/\text{L}$ ) ve analitik saflıktaki kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır. Tez çalışmasının birinci fazında kullanılan selenit ve selenat çözeltileri için sodyum selenit ve sodyum selenat tuzları kullanılmıştır. Sodyum selenit ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ , Sigma-Aldrich 214485) ve sodyum selenat ( $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ , Sigma-Aldrich S8295) toz formda Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Bahsedilen selenyum tuzları kullanılarak DDS ile 100 mg Se/L konsantrasyonlu selenyum stok çözeltisi hazırlanmış ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ara çözeltiler (1000  $\mu\text{g}/\text{L}$  Se) bu stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Sentetik su deneylerine ek olarak, selenyum adsorpsiyonu üzerinde doğal organik madde (DOM) ve diğer su bileşenlerinin etkisini belirlemek için doğal ham su deneyleri de yapılmıştır. Bu amaçla Isparta İçme suyu Arıtma Tesisi girişinden su örneği toplanmıştır. Tezin ileri kısımlarında bu ham su numunesinden Isparta içme suyu kaynağı olarak bahsedilecektir. Su kalitesi analizlerinden ve adsorpsiyon analizlerinden önce ham su filtrelenmiştir (0,45  $\mu\text{m}$  Sartorius marka). Filtrelenmiş ham suyun bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi doğal su ortamındaki Se konsantrasyonu minimum tespit seviyesinde (1  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) olduğu için hazırlanan selenit ya da selenat stok çözeltilerinden doğal suya basılarak doğal suda 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  Se konsantrasyonunu elde edilmiştir.

Tez çalışmasının diğer fazlarında DOM kaynağı olarak tez çalışmasının birinci fazında da kullanılan doğal su (Isparta içme suyu) ve sentetik olarak hazırlanan bir adet hümik asit çözeltisi kullanılmıştır. Test edilen suların fizikokimyasal karakteristikleri Çizelge 3.1'de özetlenmiştir. Hümik asit çözeltisi de % 50-60 oranında hümik asit içeren (sodyum tuzu formunda) izolat kullanılarak (120861000, AcrosOrganics), doğal su ile aynı konsantrasyonlarda ÇOK konsantrasyonu elde edebilmek için 3-3,5 mg/l olacak şekilde DDS içinde hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1. Test edilen su numunelerinin fizikokimyasal karakteristiği

Parametreler	Isparta İçme Suyu	Hümik Asit Çözeltilisi
ÇOK (mg/L)	3,7	3,5
UV <sub>280</sub> Abs	0,026	0,287
UV <sub>254</sub> Abs	0,038	0,365
SUVA <sub>280</sub> (L/mg ÇOK.m)	0,7	8,2
İletkenlik (µS/cm)	412	10
Toplam Sertlik (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	214	17
Alkalinite (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	235	20
pH	8,9	6,86
Selenyum (µg/L)	1	-

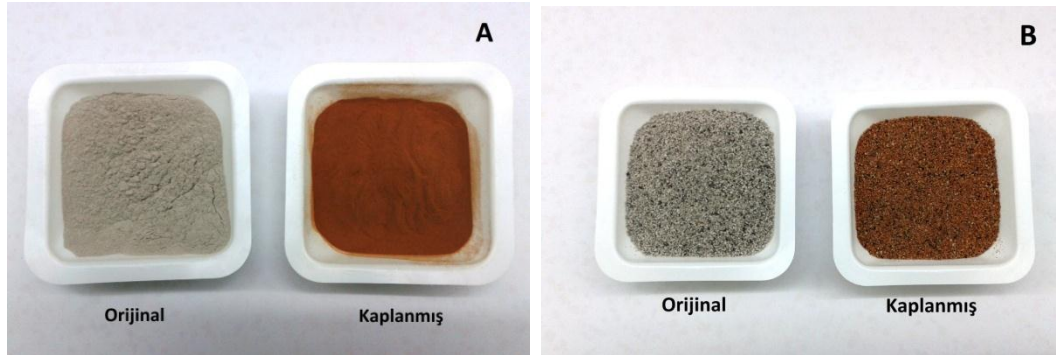
### 3.2. Kullanılan Malzemeler

#### 3.2.1. Pomza ve Volkanik Cüruf

Pomza numuneleri Isparta Belediyesi BİMS Yapı Elemanları Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketinden (ISBAŞ), volkanik cüruf partikülleri ise Güven Madencilik AŞ.'den (Manisa- Kula Bölgesinden) temin edilmiştir. Pomza ve volkanik cüruf örnekleri öğütüldükten sonra, pomza partikülleri <63, 63–125, 125–250 ve 250–1000 µm olmak üzere dört farklı boyuta, volkanik cüruf partikülleri ise <63 ve 250–1000 µm olmak üzere iki farklı partikül boyut fraksiyonuna elenmiştir. Partikül fraksiyonları küçükten büyüğe 1, 2, 3, 4 olarak kodlanmıştır.

Bu doğal partikül fraksiyonları (toplam altı fraksiyon) Lai ve arkadaşları (2000), Lai ve Chen, (2001) ve Kitiş ve diğerleri, (2007) tarafından belirtilen metotların bazı modifikasyonları ile analitik saflıkta FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O kullanılarak demir oksitler ile kaplanmıştır. Pomzalar ilk olarak 1 M HCl çözeltisinde 24 saat bekletilerek pomzadaki safsızlıkların giderilmesi amacıyla ön işleme tabi tutulmuştur. Sonra DDS ile birkaç kez yıkanarak 103°C'deki etüvde 36 saat kurutulmuştur. 0,5 M Fe (III) stok çözeltisi, DDS'de demir III klorür (FeCl<sub>3</sub>, 8039451000) çözündürülerek

hazırlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözelti kurutulmuş pomza/cüruf numunelerinin tamamı sıvı içerisinde gömülecek şekilde ilave edilmiştir. Çözelti ve pomza karışımı sürekli karıştırılarak, pH değeri 9,5 olana kadar damla damla 3 N NaOH eklenmiştir. pH ayarlaması yapıldıktan sonra 30 dakika daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Karışım 100 saat boyunca  $50\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'deki etüve yerleştirilerek ilk 50 saatinde sürekli olarak karıştırma suretiyle kurutulmuştur. Kurutulmuş karışım, partikül yüzeyindeki gevşek bağlı demir oksit çökeltilerini gidermek için yıkama suyundaki bulanıklık  $<0,1$  NTU olana kadar DDS ile yıkanmıştır. Bunun yanında herhangi bir potansiyel çözünür demir bileşiklerinin olmadığını kanıtlamak için kaplama çalışmalarındaki son DDS yıkama suyunda demir analizi yapılmıştır. Bu değer yaklaşık  $0,6$  mg/L olarak bulunmuştur. Bu değer 200 gram pomzadan 1 litre suya salınan demir miktarı olarak düşünüldüğünde düşük bir değerdir. Son olarak pomza/cüruf numuneleri  $80^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta 24 saat ve  $50^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta ise 72 saat süreyle tekrar kurutulmuştur. Üretilen demir kaplı pomza/cüruf numuneleri daha sonraki kullanımlar için saklanmıştır. Kaplamadan sonra, toplam altı adet daha yüzeyi modifiye edilmiş pomza ve cüruf partikülleri elde edilmiştir. Başarılı bir kaplamanın göstergesi olarak kaplama sonrasında pomzalarda belirgin bir renk değişimi gözlemlenmiştir (Şekil 3.1)

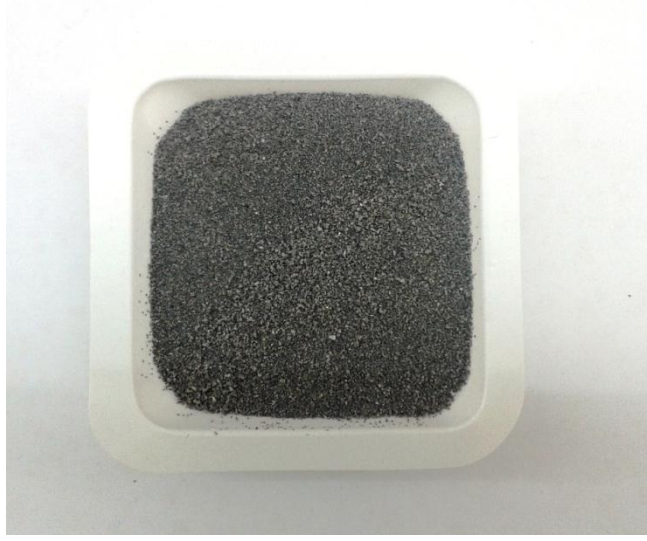


Şekil 3.1. Demir oksitle kaplanmamış orijinal pomza ve demir oksitle kaplanmış pomza örnekleri (A: Isp 1 ( $<63\mu\text{m}$ ) pomzası, B: Isp 4 ( $250-1000\mu\text{m}$ ) pomzası)



### 3.2.2. Çelikhane Cürufu

Çelikhane cürufu (ÇC) örnekleri, Türkiye Ereğli Demir ve Çelik Üretim Tesisinden elde edilmiştir. Öğütüldükten sonra 250-500 µm boyut fraksiyonuna elenen ÇC, adsorpsiyon deneyleri sırasında çeşitli iyon/bileşenlerin salınımını minimize etmek için DDS ile birkaç kez yıkanmıştır. DDS ile yıkamaya, yıkama çözeltisindeki iletkenlik seviyesi 10 µS/cm olana kadar devam edilmiştir. Yıkanan numuneler daha sonra 80 °C'deki etüvde kurutulup saklanmıştır (Şekil 3.2).



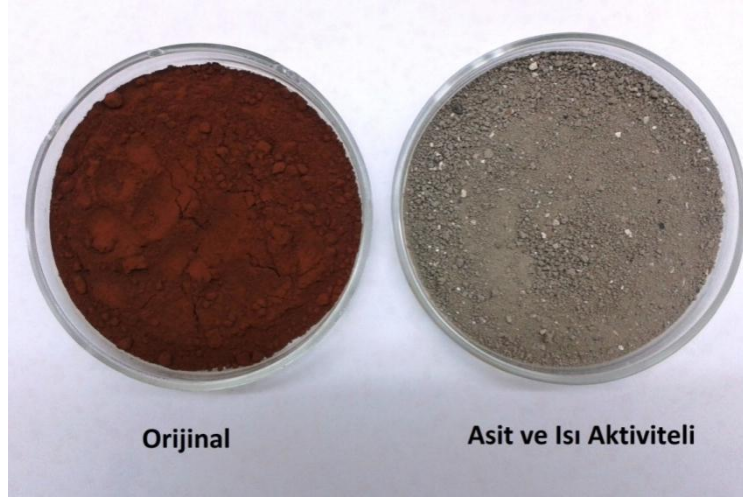
Şekil 3.2. Yıkanmış çelikhane cürufu numuneleri (250-500 µm)

### 3.2.3. Kırmızı Çamur

Orijinal kırmızı çamur (OKÇ) örneği, Türkiye Etibank-Seydişehir Alüminyum Üretim Tesisinden elde edilmiştir. OKÇ örneği adsorpsiyon deneylerinden önce safsızlıkları gidermek amacıyla birkaç kez DDS ile yıkanmış ve 80° C'deki etüvde kurutulmuştur.

OKÇ örneği aynı zamanda, asit ve ısı ile muamele edilmiştir. Aktivasyon işlemi Kır, (2002) tarafından belirtilen metot üzerinde bazı modifikasyonlar yapılarak kullanılmıştır. Bunun için 10 g DDS ile yıkanmış ve kurutulmuş OKÇ örneği 100 ml 7,14 M HCl çözeltisi ile karıştırılmıştır. 30 dakika boyunca geri soğutucuya bağlanarak kaynatıldıktan sonra, asit çamuru süzülmüş ve tortu, kalan asit ve çözünür

Fe ve Al bileşenlerini gidermek için DDS ile iyi bir şekilde yıkanmıştır. Son olarak, kalan partikül sabit ağırlık elde edilene kadar 80°C’de kurutulmuş ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Orijinal (OKÇ, sadece ön yıkama yapılmış) ve asit aktiviteli kırmızı çamurun (AAKÇ) her ikisi de <250 µm partikül boyut fraksiyonuna sahiptir. Şekil 3.3 kırmızı çamurun orijinal ve asit ile aktive edilmiş halini göstermektedir.



Şekil 3.3. Orijinal kırmızı çamur ve asit ile aktive edilmiş kırmızı çamur örnekleri (<250µm)

#### 3.2.4. Geotit ve Hematit

Doğal ve atık materyal partiküller içeren demiroksitlere ek olarak, ticari olarak mevcut olan geotit ve hematit partikülleri de deneysel matriksine eklenmiştir. Geotit ( $\text{FeOOH}$ , 71063) ve hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 31005) partikülleri Sigma-Aldrich’ten satın alınmıştır ve herhangi bir muamele yapılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan geotit ve hematitin partikül boyut fraksiyonları sırasıyla 45-100 µm ve <5 µm’dir.

#### 3.3. Deneysel Prosedürler

Her bir faz için numuneler ve/veya kullanılan malzemeler farklılık göstermekle birlikte aynı deneysel prosedürler uygulanmıştır (Çizelge 1.1). Deneysel

prosedürlerde kullanılan Demir (III) klorür, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, tert bütanol, potasyum fitalat gibi kimyasallar analitik saflıkta olup, stok çözelti hazırlanmasında ve seyreltmeler için DDS kullanılmıştır.

### 3.3.1. Adsorpsiyon Deneyleri

Tez çalışmasının birinci fazı kapsamında sulu çözeltilerden ve doğal su numunesinden selenyum türlerinin (selenat ve selenit) adsorpsiyon prosesi ile giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetik ve izoterm deneylerinin her ikisi de tam karışimli kesikli reaktörlerde (alüminyum folyo kaplı vida kapalı 40 ya da 100 mL amber cam şişe ile) yürütülmüştür. Selenit ya da selenat için kinetik deneyler 6 g/L sabit adsorbent dozunda 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8; 12; 18; 24; 36; 48; 72; 96; 120; 144; 168 saatlik adsorpsiyon periyotlarında yürütülmüştür. Yapılan kinetik deneyler 24 saatlik adsorpsiyon zamanının test edilen tüm adsorbentler için dengeye ulaşmakta yeterli olduğunu göstermiştir. Bu yüzden bütün kesikli izoterm deneyler için 24 saatlik karışım seçilmiştir.

Kesikli izoterm deneyleri için, sabit adsorbent dozu uygulanarak şişe nokta metodu çalışılmıştır. İzoterm testleri, sentetik selenit/selenat çözeltileri ve ham su için de yürütülmüştür. Tek çözünenli selenyum adsorpsiyonu izotermelerinde, DDS'deki selenit ve selenat başlangıç konsantrasyonu her ikisinde de Se olarak 1000 µg/L olarak hedeflenmiştir. Doğal su izotermeleri için ise selenat ya da selenit stok çözeltileri, 100 µgSe/L başlangıç konsantrasyonu hedefine ulaşmak için ham su örneğine basılmıştır. Basılan sudaki gerçek Se konsantrasyonu ICP/MS analizi ile belirlenmiştir. İzotermelerde hedef adsorbent dozları, 0,05; 0,2; 0,5; 1; 2; 3; 4; 6; 8 ve 10 g/L'dir. Elektronik terazi ( $\pm 0,1$  mg) ile adsorbent ağırlık ölçümlerine dayanan gerçek adsorbent dozları kaydedilmiş ve izoterm hesaplamalarında kullanılmıştır. Tek çözünenli deneyler için adsorbent dozu ve Se eklendikten sonra çözelti pH'ı seyreltilmiş HCl ve/veya NaOH çözeltileri kullanılarak  $7,5 \pm 0,1$ 'e ayarlanmıştır. Sentetik deneylerde fosfat anyonlarının, Se türleri ya da DOM fraksiyonları gibi diğer anyonlar ile demir oksit adsorpsiyon yerleri için çok etkili bir şekilde rekabete girdiği bilindiğinden dolayı karbonat ya da fosfat tamponu eklenmemiştir. Ham su

izotermi için ise,  $7,5 \pm 0,1$  ve  $8,9 \pm 0,1$  (ham su pH değeri) olmak üzere iki farklı pH değeri test edilmiştir:

Farklı miktarlarda adsorbentler içeren izoterm şişeleri, ham su ya da selenit/selenat çözeltileri ile doldurulmuş, sıkıca kapatılmış ve sonra sıcaklık kontrollü ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ) bir inkübatörde 150 rpm'de oksik şartlar altında karıştırılmıştır. Amber cam şişeler karanlık şartları sağlamak için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. 24 saatlik denge zamanından sonra şişeler açılmış, ICP-MS ile Se analizi yapılmadan önce partikülleri gidermek için çözeltiler  $0,22 \mu\text{m}$  cam elyaf filtreden geçirilmiştir. Herhangi bir adsorbent eklenmeyen kontrol izoterm şişeleri izoterm sırasında potansiyel Se kaybını izlemek için kontrol numunesi olarak yerleştirilmiştir. Kontrol şişelerinde Se kaybını gösteren sonuçlar minimum tespit seviyesinin altında olup (yaklaşık  $1 \mu\text{g/L}$ ) önemsizdir.

Tez çalışmasının ikinci fazında model çözeltilerden ve doğal su numunesinden DOM'un adsorpsiyon prosesi ile giderimi araştırılmıştır. Tüm adsorpsiyon kinetik ve izoterm deneyleri şişe-nokta metodu ile amber renkli 40 mL (çözelti hacmi 30 mL) ve 100 mL'lik (çözelti hacmi 80 mL) tam karışimli kesikli reaktörlerde yapılmıştır. Kinetik deneyler için 3000 mg/L sabit adsorbent dozunda 1, 4, 8, 12, 24, 48, 96, 120, 144 saatlik adsorpsiyon süreleri denenmiştir. Tüm izoterm deneyleri ise orijinal pH'ında (6,86) ve  $25 \pm 0^\circ\text{C}$  sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Her bir deney setinde adsorbent dozlamasından sonra (0,05; 0,2; 0,5; 1; 3; 6; 10 g/L) amber şişelere konulan hümik asit ya da doğal su örnekleri oksik şartlarda orbital inkübatörde (Shel Lab marka) 150 devir/dakika karıştırma hızında karıştırılmıştır. Önceden belirlenen adsorpsiyon süresi sonunda, numuneler  $0,45 \mu\text{m}$  selüloz asetat filtre kağıdı kullanılarak adsorbent partiküllerini su fazından ayırmak için süzümüştür. Filtre işleminden önce filtre kağıdı içindeki safsızlıkları gidermek amacıyla (250 mL) saf su ile yıkanmıştır. DOM giderim miktarını belirlemek amacıyla numunelerin  $\text{UV}_{280}$ ,  $\text{UV}_{254}$  absorbanları UV-visible spektrofotometre kullanılarak ve ÇOK konsantrasyonları ise ÇOK analizörü kullanılarak ölçümüştür (Şekil 3.4, Şekil 3.5).



Şekil 3.4. Numunelerin ÇOK konsantrasyonunu belirlemek için kullanılan TOK analizörü



Şekil 3.5. Reaksiyon süresi sonunda alınan numunelerin laboratuvar ortamında UV<sub>280</sub> absorbanlarının ölçümü

### 3.3.2. Katalitik yüzey oksidasyonu deneyleri

Oksidant olarak hidrojen peroksitin kullanıldığı katalitik oksidasyon deneyleri, adsorpsiyon deneylerinde olduğu gibi kesikli reaktörde yapılmıştır. Kullanılan heterojen katalizörler orijinal/demir kaplı pomza, çelikhane cürufu, orijinal/asit aktiviteli kırmızı çamur, hematit ve geotittir. Kesikli reaktörler olarak 120 mL amber renkli cam şişeler (çözelti hacmi 80 mL) kullanılmıştır. Katalitik oksidasyon kinetik deneyleri için 3 g/L dozunda sabit katalizör ve 300 mg/L sabit hidrojen peroksit dozlarında 1, 4, 8, 12, 24, 48, 96, 120, 144 saatlik süreler denenmiştir.

Katalitik oksidasyon izoterm deneyleri ise hem doğal su hem hümik asit çözeltisi için yürütülmüştür. Hümik asit çözeltisi ya da doğal su içeren şişelere farklı dozlarda katalizörler (0,05; 0,2; 0,5; 1; 3 g/L) ve farklı konsantrasyonlarda hidrojen peroksit (50, 150, 300 ve 1000 mg/L) dozlandıktan sonra sıcaklık kontrollü inkübatörde (Shel Lab marka) 150 devir/dakika karıştırma hızında karıştırılmıştır (Şekil 3.6). Katalizör dozlanan numune şişelerinin yanında, karıştırma süresince olabilecek ÇOK kayıplarını (fotodegradasyon, şişe yüzeylerine adsorpsiyon gibi) kontrol etmek için peroksit ve katalizör dozlanmadan kontrol numuneleri de deney setine eklenmiştir. Kontrol şişelerindeki ÇOK konsantrasyon değişiklikleri ÇOK ölçümlerinin standart hata ( $\pm 0,1$  mg/L) değerleri arasında kalmaktadır ve bu da karıştırma sırasında DOM'un stabil kaldığını göstermektedir. Salt hidrojen peroksit deneyleri ise katalitik oksidasyon deneyleri ile aynı hidrojen peroksit dozları (50, 150, 300, 1000 mg/L) kullanılarak ancak katalizör dozlaması yapılmadan gerçekleştirilmiştir. Belirlenen reaksiyon süreleri sonunda şişeler açılmış, kalıntı peroksiti gidermek ve oksidasyon reaksiyonunu durdurmak numuneler alınmıştır. Alınan numunelerde kalıntı hidrojen peroksit konsantrasyonu ölçülerek bu peroksiti sönmölemek için eklenmesi gereken sülfid miktarı hesaplanmıştır. Sülfid tam reaksiyon için stokiyometrik ihtiyaçtan biraz daha fazla (4 katı kadar) eklenmiştir. Şişeler daha sonra kapatılarak sodyum sülfidin tam karışmasını sağlamak için orbital inkübatörde 100 devir/dakikada 3 dakika karıştırılmıştır. Katalizörlerin çözülden ayrılması için, çözelti filtrelenmiştir. DOM giderim miktarını belirlemek için numunelerin pH, ÇOK ve UV absorbansları ölçülmüştür. 254 nm UV ölçümlerinde sodyum sülfidin girişim yaptığı belirlendiğinden dolayı UV ölçümleri 280 nm'de yapılmıştır. Filtreleme işleminden

önce filtre kâğıdı içindeki materyallerin süzülmesini önlemek için yaklaşık 250 mL saf su ile yıkanmıştır.

DOM'un hidrojen peroksit kullanılarak oksidatif gideriminde hidroksil radikal mekanizmasının etkin olduğunu doğrulamak için radikal bir yakalayıcı olan tert bütanol kullanılmıştır. Tert bütanol, hidroksil radikalleri ile  $6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ve ozonla  $3 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  reaksiyon hız sabitine sahip güçlü bir radikal yakalayıcıdır. Tert bütanol, inert ara ürünler oluşturarak radikal zincir reaksiyonlarını kesebilmektedir. Bu nedenle tert bütanol, radikal tip reaksiyonlar için bir indikatör olarak kabul edilmektedir (Ma vd., 2014). Bu bağlamda hümik asit çözeltisi ve katalizör içeren 120 mL'lik amber cam şişelere tert bütanol konsantrasyonu  $10^{-3} \text{ M}$  olacak şekilde stok çözülden eklenmiştir. Daha sonra belirlenen konsantrasyonlarda hidrojen peroksit dozlanarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda şişeler açılarak kalıntı hidrojen peroksiti sönmölemek için sodyum sülfite ilave edilmiştir. Daha sonra şişeler, sodyum sülfitin tam karışmasını sağlamak için orbital inkübatörde 100 devir/dakikada 3 dakika karıştırılmıştır. Çözeltiler katalizörleri gidermek için filtrelendikten sonra numunelerin pH, ÇOK ve  $\text{UV}_{280}$  absorbansları ölçülmüştür.



Şekil 3.6. Katalizör ve hidrojen peroksit dozlaması yapılan numunelerin orbital inkübatörde karıştırılması

### 3.3.3. Ozon Üretimi

Su numunelerinin ozonlanması, numunelere ozon stok çözeltisinden ekleyerek gerçekleştirilmiştir. Ozon stok çözeltisini hazırlamak için kesikli bir yöntem kullanılmıştır. DDS içeren 250 mL'lik cam şişe buz banyosu içine yerleştirilmiş ve DDS oksijen gazı ile beslenen Triogen marka ozon jeneratörü kullanılarak ozonlanmıştır. Oluşan ozonun DDS içine homojen dağılımını sağlamak amacıyla ozonu taşıyan boru ucuna bir difüzör yerleştirilmiştir. Laboratuarda kurulan ozon jeneratörü ve düzeneğine ait resimler Şekil 3.7'de verildiği gibidir. Daha önce yapılan ön denemeler sonucunda 10 mg O<sub>3</sub>/L konsantrasyonunda tipik bir ozon stok çözeltisi hazırlamak için yaklaşık 20 dakikalık bir sürenin yeterli olduğu ve 20 dakikadan daha fazla sürenin ozon konsantrasyonunu arttırmadığı görülmüştür. Önceden belirlenen miktarda ozon stok çözeltisinden hümik asit ya da doğal su içeren örneklere eklenmiş ve sıcaklık kontrollü bir inkübatörde numuneler karıştırılmıştır.



Şekil 3.7. Ozon jeneratörü ile ozon stok çözeltisinin hazırlanması için kurulan düzenek



### 3.3.4. Ozonlama ve Katalitik Ozonlama Deneyleri

Katalitik ozonlama ve salt ozonlama deneyleri 100 mL şişeler kullanılarak tam karışımli kesikli reaktörlerde yürütülmüştür. Katalitik ozonlama kinetik deneyleri için 3000 mg/L sabit katalizör dozunda ve 3,5 mg/L sabit ozon konsantrasyonunda 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık süreler denenmiştir. Katalitik ozonlama kinetik deneyleri için katalizör eklenen her şişe hümik asit çözeltisi ya da doğal su örnekleri ile doldurulmuştur. Daha sonra toplam numune hacmindeki ÇOK/O<sub>3</sub> oranı 1/1 olacak şekilde önceden hesaplanan hacimde ozon stok çözeltisi eklenen numuneler 25 °C sıcaklıktaki inkübatörde 150 devir/dakika karıştırma hızında karıştırılmıştır. Ozonlama prosedürü de katalitik ozonlama ile aynı prosedürde fakat katalizör ilave edilmeden gerçekleştirilmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında şişeler açılmış, kalan ozonu gidermek ve olabilecek ozon reaksiyonunu durdurmak için gerekli miktarda numune alınarak kalan ozon konsantrasyonu ölçülmüştür. Sülfid tam reaksiyon için stokiyometrik ihtiyaçtan biraz daha fazla (3 katı kadar) eklenmiştir. Şişeler daha sonra kapatılarak sodyum sülfidın tam karışmasını sağlamak için orbital inkübatörde 100 devir/dakikada 3 dakika karıştırılmıştır. Katalizörlerin giderimi için, çözelti filtrelenmiştir. DOM giderim miktarını belirlemek için numunelerin pH, ÇOK ve UV<sub>280</sub> absorbansları ölçülmüştür. Filtreleme işleminden önce filtre kâğıdı içindeki materyallerin süzülmesini önlemek için yaklaşık 250 mL saf su ile yıkanmıştır. Tüm ozonlama ve katalitik ozonlama deney setlerinde kullanılan DOC/O<sub>3</sub> oranı tipik bir içme suyu arıtma tesisinde kullanılan oran olan 1:1'dir. ÇOK konsantrasyonundaki aynı seyrelme oranını sağlamak ve başlangıç ÇOK değerini belirlemek amacıyla kontrol numuneleri konulmuş ve katalizörsüz ve ozonsuz hazırlanan bu numunelere ozon stok çözeltisi ile aynı hacimde DDS konulmuştur.

Katalitik ozonlama prosedürüne katalizör dozu, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Katalizör dozunun etkisini belirlemek amacıyla 0,05; 0,2; 0,5; 1; 3, 6 ve 10 g/L arasında değişen katalizör dozları kullanılmıştır. pH ve sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla uygulanan pH ve sıcaklık değerleri de sırasıyla 5-6,86-9 ve 25 ve 35 °C'dir.

Hidrojen peroksit ile katalitik oksidasyon prosedüründe olduğu gibi DOM'un ozonlama ile gideriminde de hidroksil radikal mekanizmasının etkin olduğunu doğrulamak için radikal bir yakalayıcı olan tert bütanol kullanılmıştır. Tert bütanolün varlığında yapılan ozonlama/katalitik ozonlama deneyleri, hümik asit çözeltisi ve katalizör içeren kesikli reaktörlere  $10^{-3}M$  tert bütanol ilave edildikten sonra belirlenen miktarda ozon basılarak yürütülmüştür. Reaksiyon süresi sonunda numunelerin pH, ÇOK ve  $UV_{280}$  absorbansları ölçülerek tert bütanol yokluğunda elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

### 3.4. Analitik Ölçümler

Tez çalışması boyunca ölçümleri yapılmış parametreler ve kullanılan metotlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

**Selenyum ölçümü:** Selenit ve selenat deneylerinin her ikisi için de selenyum analizleri Perkin-Elmer Sciex model NEXION 300 Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılarak yürütülmüştür. Yüksek saflıktaki Se kalibrasyon standardı Perkin-Elmer'den elde edilmiştir ve 10 ppb ile 150 ppb arasında değişen toplam sekiz kalibrasyon standart çözeltisi bu stok standart kullanılarak hazırlanmıştır. Selenyumun minimum tespit seviyesi yaklaşık  $1 \mu g/L$  olarak bulunmuştur.

**Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK):** Yüksek sıcaklıkta yakma (Standart Metot 5310B) metoduna göre TOC analizörü kullanarak (TOC-L, Shimadzu) tayin edilmiştir (APHA, 1998). Potasyum hidrojen fitalat (Nacalai Tesque, 44935-52) ile toplam 5 tane (0,2- 4mg/L) kalibrasyon standardı hazırlanmıştır.

**Bulanıklık:** WTW marka Turb 550 model Türbidite-metre kullanılarak NTU biriminde ölçülmüştür.

**pH:** Elektrometrik metoda (Standard Metot 4500-H<sup>+</sup>) göre WTW-340i pH metre kullanılarak ölçülmüştür (APHA, 1995).

**UV absorbansı:** UV-visible spektrofotometre (UV-1700, Shimadzu) kullanılarak 280 nm ve 254 nm de ölçülmüştür ve üçlü ölçüm yapıp ortalaması alınmıştır. Analizden önce DDS ile cihaz sıfırlanmıştır.

**Toplam Demir:** Çözeltideki demir konsantrasyonu Standart Metoda (APHA, 1995) dayanarak fenantrolin metoduna (TNT858, Hach) göre Hach DR 5000 spektrofotometre ile ölçülmüştür.

**Hidrojen peroksit ölçümü:** Sulu çözeltideki kalıntı hidrojen peroksit konsantrasyonu, titrimetrik test kiti (22917-00, Hach) ile ölçülmüştür. Bunun için ilk olarak, belirlenen miktarda numuneye 1 ml amonyum molibdat ve 1 adet sülfid 1 reaktifinden eklenerek örnek hazırlama prosedürü gerçekleştirilmiştir. Numunede  $H_2O_2$  var ise çözeltide mavi renk oluşmaktadır. 5 dakika reaksiyon süresi beklenildikten sonra numunenin belli bir miktarı sodyum tiyosülfat ile soluk bir sarıya dönene ya da mavi rengini kaybedene kadar titre edilmiştir. Her damla 1 mg/L  $H_2O_2$ 'e tekabül etmektedir.

**Ozon ölçümü:** Çözünmüş ozon konsantrasyonu, test kitleri (25180-25, Hach) ile indigo metoduna göre analiz edilmiştir (Standart metod 4500-O<sub>3</sub>). Metoda göre indigo reaktifi ozonla hemen ve kantitatif olarak reaksiyona girmektedir. İndigonun mavi rengi numunede mevcut olan ozon miktarı ile orantılı olarak beyazlaşmaktadır. 50 ml beher içine numuneden 40 ml alınarak ozon ampülü numune ile doldurulmuştur. Şahit numune için de ozonsuz saf su kullanılarak aynı prosedür uygulanmıştır. Her iki ampülde hemen ters düz edilerek hafifçe karıştırılmıştır. Daha sonra test sonuçları numunelerin 600 nm'de spektrofotometre ile ölçülmesi ile elde edilmiştir.

**Alkalinite:** Standart Metot 2320'ye göre, volümetrik olarak 0,02 N  $H_2SO_4$  çözeltisi ile suyun titrasyonunda harcanan hacim ile ölçülmüştür (APHA, 1995). 20 ml numune kullanılmıştır ve numuneye 5 damla metiloranj indikatörü ilave edildikten sonra 0,02 N sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ile titrasyon yapılmıştır. Turuncu renkte olan numunenin rengi kırmızıya döndüğü anda titrasyona son verilmiştir.  $H_2SO_4$  sarfiyatı okunmuş ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Analiz sonucunda harcanan  $H_2SO_4$

hacimleri konsantrasyona çevrilerek kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>) cinsinde ifade edilmiştir.

**Sertlik:** Standart Metot SM 2340 B'ye göre analiz edilmiştir (APHA, 1998). Sertlik analizinde 15 ml numuneye 35 ml saf su konularak seyreltme yapılmıştır. Seyreltilmiş numuneye 1 ml amonyak tampon çözeltisi ilave edildikten sonra indikatör olarak Eriochrome Black T eklenmiştir. Etilen diamin tetraasetikasit (EDTA) çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır. Numunenin kırmızı renginin maviye döndüğü anda titrasyon tamamlanmış ve sarfiyata göre gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

### 3.5. Materyal Karakterizasyonu

Adsorbent/Katalizörlerin (pomza, volkanik cüruf, çelikhane cürufu, kırmızı çamur, geotit ve hematit) spesifik yüzey alanları, gözenek hacimleri, nötral yük noktası (pHpzc), demir içeriği ve toplam yüzey asidik ve bazik grupları ölçülerek karakterize edilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), SEM-energy dispersive (SEM-EDX), Brunauer, Emmet ve Teller (BET) ve X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) analizleri İzmir İleri teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. SEM (Philips XL 30S FEG) ve SEM-EDX (Philips CM 10) analizörleri, adsorbentlerin morfolojilerini gözlemlemek ve atomik elementleri belirlemek için kullanılmıştır. Adsorbent/katalizörlerin gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı ölçümleri, Mikromeritics Gemini V cihazı ile çok noktalı Brunauer, Emmet ve Teller metoduyla 77 K'deki sıvı azot ortamında, azot (N<sub>2</sub>) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yapılmıştır. XRF analizi Spectro IQ-II analizörü kullanılarak yürütülmüştür. XRF analizinde örnek ilk olarak 1050°C'de fırınlanarak yanma kaybı belirlenmiştir ve sonra fırınlanan örnek ticari lityum tetraborat akı ile ergiştir. Ergiyen plaklar XRF analizi ile belirlenmiştir.

Adsorbentlerin pHpzc değerleri pH dengeleme yöntemi vasıtasıyla belirlenmiştir (Dastgheib vd., 2004). Bunun için öncelikle 11 adet kapaklı numune şişesine 20'şer

mL hazırlanan 0,1 M NaCl çözeltisinden eklenmiştir. Bu çözeltilerin pH değerleri, 0,5 M HCl ya da 0,5 M NaOH çözeltisi kullanılarak sırasıyla 2'den 12'ye değişen bir değere ayarlanmıştır. Sonra her bir şişedeki çözeltilere 0,1 g adsorbent örnekleri (pomza/cüruf ve kırmızı çamur) ilave edilmiştir. Hazırlanan numunelerin 48 saat süreyle 100 devir/ dakikada oda sıcaklığında karıştırılmasından sonra son pH değerleri ölçülmüştür. pH<sub>pzc</sub> değeri, 48 saat süre sonunda sabit kalan değerdir (pH<sub>ilk</sub>=pH<sub>son</sub>).

Toplam yüzey asidik gruplar (NaOH tutulması) ve toplam yüzey bazik gruplar (HCl tutulması), bazı modifikasyonlarla Boehm metodu (alkalimetrik titrasyon) kullanılarak ölçülmüştür (Karanfil, 1995). Yüzey grupları belirlenecek olan numunelerden belirli miktar tartılarak (200 mg) hazırlanmış olan 25 mL 0,05 N NaOH ya da 0,05 N HCl çözeltisi içerisine eklenmiştir. Numuneler ile birlikte adsorbent içermeyen kontrol numuneleri de hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanmış olan bu numuneler 150 devir/dakikada 48 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 48 saat sürenin sonunda numuneler 0,45 µm filtreden süzölmüştür. Elde edilen 0,05 N HCl içeren süzöntü 0,05 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Kontrol numunesi ile adsorbent içeren numunenin NaOH sarfiyatları arasındaki fark toplam yüzey bazik grupların hesaplanmasında kullanılmıştır. Toplam yüzey asidik gruplarının belirlenmesinde ise, elde edilen 0,05 N NaOH içeren süzöntü 0,05 N HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Kontrol numunesi ile adsorbent içeren numunenin HCl sarfiyatları arasındaki farktan yararlanarak toplam yüzey asidik gruplar belirlenmeye çalışılmıştır.

Adsorbent örneklerinin demir içeriği asit ile bozundurma analizi kullanılarak belirlenmiştir (Lo ve Chen, 1997). 50 mL 6 N HCl çözeltisi içerisine 5 g adsorbent numunesi eklenerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Demir tamamen çözüldükten sonra çözelti 0,45 µm filtre kağıdı kullanılarak süzölmüştür. Kalan demiri de gidermek için süzme işlemi sırasında 70 mL 1/20 HCl çözeltisi filtre kağıdı üzerine dökölüp filtre edilmiştir. Süzölen bu numunelerdeki toplam demir konsantrasyonu Fenantrolin metodu kullanılarak HACH DR 5000 spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür (APHA, 1998).

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Dört fazdan oluşan tez kapsamında, gerçekleştirilen çalışmaların bulguları dört bölüm altında toplanmıştır. Her bölümde çalışmanın amacı tanımlanarak elde edilen bulgular detaylı bir şekilde tartışılmaya çalışılmıştır.

### 4.1. Orijinal ve yüzeyi modifiye edilmiş doğal ve atık partiküller kullanarak sentetik sulu çözeltilerden ve doğal sulardan selenyum türlerinin adsorptif gideriminin araştırılması

Doktora tez çalışmasının birinci fazının amacı, kırmızı çamur ve doğal pomza/volkanik cüruf partikülleri kullanılarak sulardan selenyum adsorpsiyonunun araştırılmasıdır. Birinci fazın spesifik amaçları ise aşağıda belirtilmiştir.

- Orijinal/asit aktiviteli kırmızı çamur, çelikhane cürufu gibi atık partiküller, orijinal/demir kaplı pomza-cüruf partikülleri gibi doğal partiküller ve geotit/hematit gibi ticari partiküller kullanılarak sulu çözeltilerden selenit/selenat gideriminin araştırılması,
- Orijinal/demir kaplı cüruf ve pomza partikülleri kullanılarak doğal sularda mevcut olan doğal organik madde (DOM) ve diğer su bileşenlerinin selenyum adsorpsiyonu üzerine etkisinin araştırılması,
- Orijinal/demir kaplı cüruf partikülleri kullanılarak doğal sularda selenit adsorpsiyonu üzerine pH değerinin etkisinin belirlenmesi

#### 4.1.1. Materyal karakterizasyonu

Test edilen adsorbentlerin BET yüzey alanı, adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği, demir içeriği, pH<sub>pzc</sub>, toplam yüzey asidik ve bazik grup dataları Çizelge 4.1'de özetlenmiştir. Doğal pomza partiküllerinin yüzey alanları 2 ve 14 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. Benzer şekilde volkanik cürufun yüzey alanları <2 ve 9 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. Orijinal kırmızı çamur (OKÇ) 10 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahiptir. Çelikhane cürufu (ÇC), 2 m<sup>2</sup>/g'dan daha az bir yüzey alanına sahiptir. Bu doğal adsorbentlerin BET yüzey alanları birçok ticari aktif karbon ile mukayese edildiğinde

düşük olarak nitelendirilebilir. Demir oksit ile kaplama bütün volkanik curuf partikül boyut fraksiyonlarının yüzey alanlarını arttırmıştır. Benzer şekilde, demir oksit kaplamanın kum partikülleri yüzey alanını 0,85 m<sup>2</sup>/g'dan 2,76 m<sup>2</sup>/g'a arttırdığı rapor edilmiştir (Lai vd., 2000).

Demir oksit ile kaplama sonunda 250-1000 µm pomza fraksiyonu hariç diğer pomza partiküllerinde yüzey alanını azaltmıştır. Demir oksit ile kaplamanın BET yüzey alanına etkisi, kaplama tabakasının dağılımına ve partikül yüzey karakteristiklerine bağlı olarak değişmektedir. Kaplı pomza ve cüruf numunelerin yüzey alanı 6 ve 13 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. Benzer şekilde demir kaplı aktif karbon ile selenit giderimi üzerine yapılan bir çalışmada da demir kaplama işleminden sonra yüzey alanının 592,6'dan 518,6 m<sup>2</sup>/g'a azaldığını belirtmişlerdir. Bu azalmanın sebebi olarak ise kaplama işleminden sonra demir presipitasyonunun yüzey alanını ve gözenekleri tıkanmasını göstermişlerdir (Zhang vd., 2008a). Kaplan Bekaroğlu, (2010) ise demir oksit ile kaplama işleminin Isparta pomzasının 250-1000 µm pomza fraksiyonu haricindeki diğer boyut fraksiyonlarının yüzey alanlarının azaldığını belirtmişlerdir.

Diğer yandan OKÇ partiküllerinin asit aktivasyonu sonucu BET yüzey alanları önemli bir oranda (10 m<sup>2</sup>/g'dan 266 m<sup>2</sup>/g'a) artmıştır. Asit aktivasyonu, orijinal kırmızı çamurun ortalama por genişliğini yaklaşık olarak 18 nm'den 4 nm'ye azaltmış ve mikropor ve dış yüzey alanının her ikisini de önemli oranda arttırmıştır (data gösterilmemiştir). Bununla birlikte asit aktivasyonu önemli bir şekilde mikropor hacmini 0,0016'dan 0,0029 cm<sup>3</sup>/g'a ve kümülatif por hacmini ise (17 ve 3000 Angstrom arasında) 0,015'ten 0,28 cm<sup>3</sup>/g'a arttırmıştır. Bu sonuçlar asit ile muamelelenin makroporları çatlatıp makroporları mikroporlara dönüştürerek ve yeni mikroporlar açarak orijinal kırmızı çamurun por yapısı ve porozitesini değiştirdiğini göstermiştir. Bu yüzden asit muamelesi ile daha büyük iç ve dış yüzey alanına sahip daha mikroporoz bir kırmızı çamur elde edilmiştir. Benzer şekilde Genç-Fuhrman, (2004) asit aktivasyonunun arsenik giderimi için test edilen kırmızı çamurun yüzey alanını yaklaşık % 300 arttırdığını rapor etmiştir.

Literatürde asit aktiviteli kırmızı çamur (AAKÇ) partikülleri için rapor edilen yüzey alanı 20 ve 130 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir (Apak vd., 1998b; Genç-Fuhrman vd., 2004). Bu çalışmada da asit aktivasyonundan sonra selenyum adsorpsiyonu için bir avantaj sağlayan daha yüksek yüzey alanına sahip (266 m<sup>2</sup>/g) ve daha çok mikropor olan kırmızı çamur elde edilmiştir. Geotit ve hematit partikülleri sırasıyla 13 ve 3 m<sup>2</sup>/g BET yüzey alanına sahiptir. Bu değerler hematit için 6 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı bulan Jordan ve arkadaşları (2009b) ve geotit partikülleri için 17,9 m<sup>2</sup>/g bulan Prélot ve arkadaşlarının sonuçları (2003) ile tutarlılık göstermektedir.



Çizelge 4.1. Test edilen adsorbent partiküllerinin bazı fizikokimyasal özellikleri

BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Adsorpsiyon ortalama por genişliği (nm)	Demir İçeriği (mg Fe/g)	pH <sub>PZC</sub>	Toplam Yüzey Asidik Grupları <sup>a</sup>		Toplam Yüzey Bazik Grupları <sup>b</sup>	
				(meq/g)	(meq/m <sup>2</sup> )	(meq/g)	(meq/m <sup>2</sup> )
Orijinal (muamelesiz) partiküller							
Isp (<63)	14,2	2,1	9,0	1,33	0,09	0,80	0,06
Isp (63-125)	9,6	0,7	9,2	0,40	0,04	0,60	0,06
Isp (125-250)	8,3	0,9	8,8	0,35	0,04	0,73	0,09
Isp (250-1000)	2,1	7,9	9,2	0,80	0,38	0,95	0,45
Kula (<63)	<2	10,2	9,4	1,00		2,00	
Kula (250-1000)	9,1	6,2	9,3	0,70	0,08	1,38	0,15
ÇÇ	<2	23,2	11,4	0,10		5,15	
OKÇ	10,1	20,7	9,9	0,35	0,03	3,10	0,31
Geotit	13,7	27,1	6,3	1,35	0,10	0,38	0,03
Hematit	3,1	589,2	6,2	0,80	0,26	0,02	0,006
Modifiye (muameleli) partiküller							
Isp (<63) DK <sup>a</sup>	9,2	16,2	6,2	1,58	0,17	0,75	0,08
Isp (63-125) DK	6,8	5,4	6,1	1,35	0,20	1,13	0,17
Isp (125-250) DK	6,9	6,6	7,7	0,70	0,10	0,70	0,10
Isp (250-1000) DK	7,9	23,1	8,4	1,20	0,15	0,65	0,08
Kul (<63) DK	13,4	20,0	6,0	1,33	0,10	1,00	0,07
Kul (250-1000) DK	12,3	10,7	5,9	1,24	0,10	1,31	0,11
AAKÇ	266,4	41,5	3,9	1,75	0,01	0,10	0,0004

Adsorbentler için kodlar: Isp: Isparta pomzası; Kula: Kula-Salihli volkanik cüruf; OKÇ: orijinal kırmızı çamur; ÇÇ: çelikhane cürufu; AAKÇ: asit aktiviteli kırmızı çamur; DK: demir oksit kaplı. 1-4 arasındaki kodlar sırasıyla <63, 63-125, 125-250 ve 250-1000 µm partikül boyut fraksiyonunu temsil etmektedir. <sup>a</sup> NaOH tutulması. <sup>b</sup> HCl tutulması. <sup>c</sup> Data mevcut değildir.

Asit ile bozundurma analizi orijinal pomza ve volkanik cürufun sırasıyla 2,1-7,9 mg Fe/g ve 6,2-10,2 mg Fe/g demir içeriğine sahip olduğunu göstermiştir. Kaplı pomza ve cüruf partiküllerinin demirle kaplanması sonucunda elde edilen demir içerikleri 5,4 ve 23,1 mg Fe/g arasında değişmektedir. Bu durum orijinal partiküllerin demir oksit ile başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir (Çizelge 4.2.). XRF dataları da bu bulguyu desteklemektedir (Çizelge 4.2.). Bütün pomza ve volkanik cüruf partikülleri arasında en yüksek demir içeriği (23,1 mg Fe/g), Isparta pomzasının en büyük fraksiyonunda (250-1000 µm) elde edilmiştir. Demir oksit ile kaplama işleminden sonra bütün pomza ve volkanik cüruf partiküllerde CaO ve MgO içerikleri azalmıştır. Kaplı pomza ve volkanik cüruf partiküllerinin önemli mineral bileşenleri, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O'dur. TiO<sub>2</sub> içeriği volkanik cüruf partiküllerinin yaklaşık % 2'sini oluşturmaktadır. Asit ile bozundurma analizine dayanarak, ÇC ve OKÇ sırasıyla 23,2 ve 20,7 mg Fe/g demir içeriğine sahiptir. Bu durum kaplanmamış atık materyallerin kaplı pomza/volkanik cüruf partiküllerinin bazılarında biraz daha yüksek demir içeriğine sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuç ÇC ve OKÇ, doğal pomza/cüruf partiküllerinden daha yüksek demir içeriğine sahip olduğu için beklenen bir durumdur (Çizelge 4.2.). Bunun da ötesinde OKÇ'nin asit ile aktivasyonu demir içeriğini hemen hemen ikiye katlamıştır (Çizelge 4.1.). ÇC partiküllerinin önemli mineral kompozisyonları CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'dir. OKÇ partiküllerinin önemli mineral bileşenleri ise, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO ve MgO'dır. İlginç bir şekilde OKÇ'nin yaklaşık % 4,5 TiO<sub>2</sub> içermesi, bu partiküllerin ileri oksidasyon prosesleri gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlarda kataliz ya da kataliz desteği olarak kullanılması durumunda bir avantaj olabilmektedir. ÇC ve OKÇ partikülleri sırasıyla yaklaşık % 27 ve % 35 gibi önemli miktarlarda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir. XRF analizi sonucuna göre geotit ve hematit partiküllerinin sırasıyla yaklaşık %33 ve % 70 Fe içermesi de beklenen bir durumdur. (Çizelge 4.2)

Çizelge 4.2. Test edilen adsorbentlerin XRF analizi ile belirlenen önemli bileşenleri

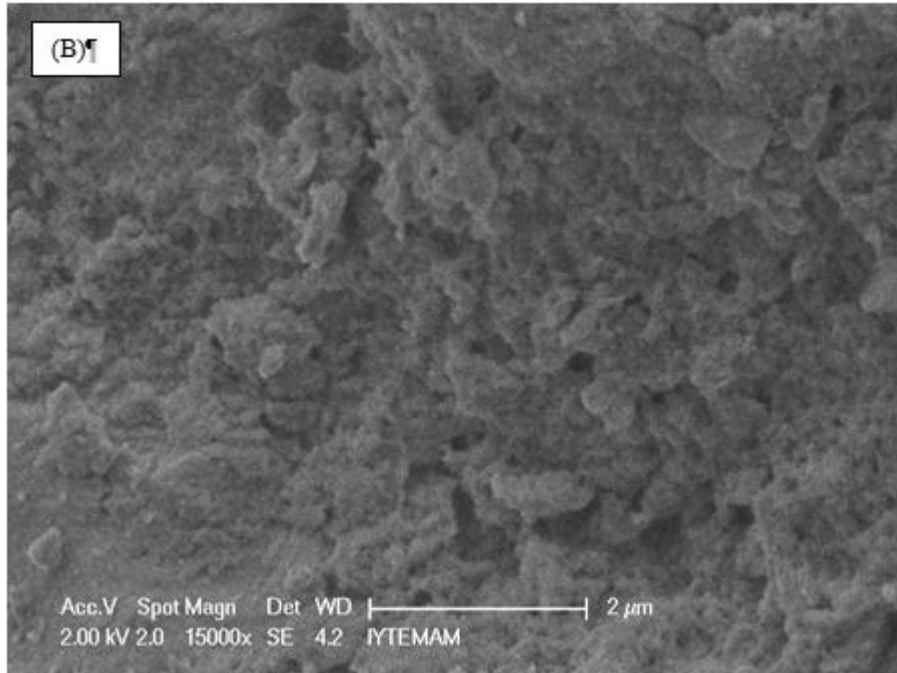
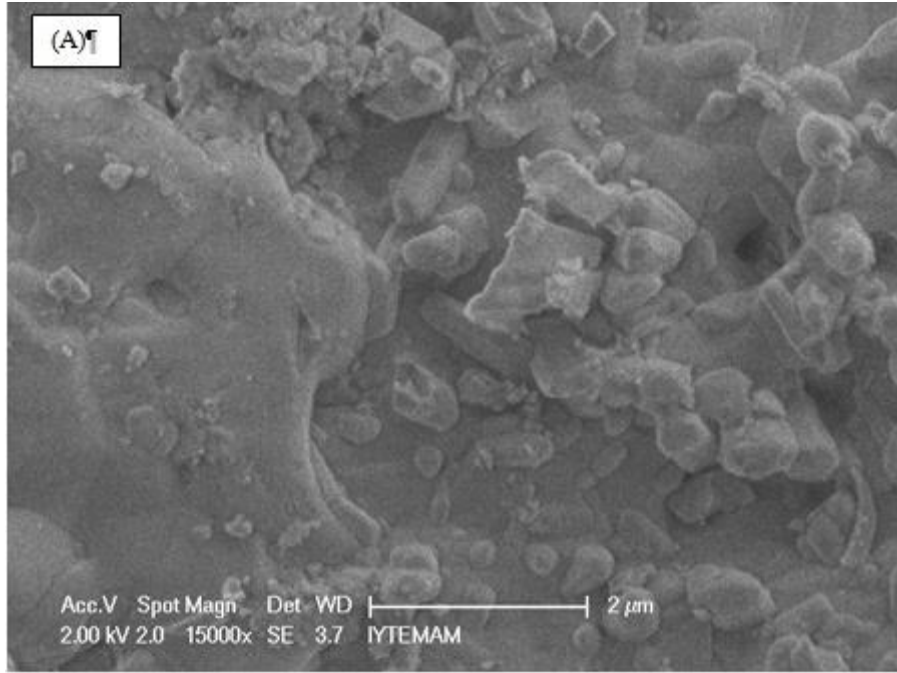
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	SiO <sub>2</sub>	Si	CaO	Ca	TiO <sub>2</sub>	Ti	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na	K
% Değerler															
<b>Orijinal partiküller</b>															
Isp 1	3,28	2,30	17,30	9,16	56,68	26,50	3,91	2,8	0,37	0,22	2,51	4,05	5,62	3,00	4,67
Isp 2	1,49	1,04	12,79	6,77	66,61	31,14	0,61	0,44	0,05	0,03	2,00	1,83	5,1	1,36	4,23
Isp 3	1,43	1,00	12,79	6,77	69,19	32,34	0,59	0,42	0,06	0,03	2,05	1,9	5,26	1,41	4,37
Isp 4	4,32	3,02	17,06	5,67	56,70	26,50	5,14	3,67	0,45	0,27	3,7	3,79	5,03	2,81	4,17
Kula 1	7,37	5,16	19,55	4,61	46,12	21,56	7,51	5,37	1,67	1,00	5,55	4,95	3,17	3,67	2,63
Kula 4	7,55	5,28	18,36	4,65	46,58	21,77	8,04	5,75	2,05	1,23	7,01	4,64	3,11	3,44	2,59
OKÇ	34,81	24,35	22,42	12,68	12,68	5,93	4,07	2,91	4,50	2,69	1,45	4,4	0,33	3,26	0,27
ÇÇ	26,68	18,66	2,58	10,98	10,98	5,16	40,96	29,28	0,45	0,27	3,45	0,52	<0,006	0,38	<0,005
Geotit	46,84	32,76	6,33	29,90	29,90	13,98	0,11	0,08	0,29	0,18	1,76	<0,02	1,53	<0,015	1,27
Hematit	99,48	69,58	0,00	<0,002	<0,002	<0,001	0,10	0,07	<0,002	<0,001	<0,008	<0,02	0,01	<0,015	0,01
<b>Modifiye partiküller</b>															
Isp 1 DK	3,44	2,41	12,95	6,85	64,58	30,19	0,56	0,40	0,05	0,03	2,04	2,47	5,05	1,83	4,19
Isp 2 DK	2,31	1,62	13,69	7,25	72,66	33,96	0,48	0,34	0,05	0,03	2,02	1,94	5,73	1,44	4,75
Isp 3 DK	1,93	1,35	12,89	6,82	69,57	32,52	0,45	0,32	0,05	0,03	1,96	1,9	5,43	1,41	4,51
Isp 4 DK	5,63	3,94	16,92	8,95	55,44	25,92	4,34	3,1	0,44	0,27	3,42	3,72	4,91	2,76	4,07
Kula 1 DK	8,23	5,76	16,85	8,92	50,56	23,63	5,74	4,1	1,63	0,98	4,85	3,29	2,57	2,44	2,13
Kula 4 DK	7,91	5,54	16,85	8,92	48,12	22,50	7,43	5,31	1,96	1,18	6,72	3,79	2,63	2,81	2,18

Adsorbentler için kodlar: Isp: Isparta pomzası; Kula: Kula-Salihli volkanik çürüf; OKÇ: orijinal kırmızı çamur; ÇÇ: çelikhane çürüfu; AAKÇ: asit aktiviteli kırmızı çamur; DK: demir oksit kaplı. 1-4 arasındaki kodlar sırasıyla <63, 63-125, 125-250 ve 250-1000 µm partikül boyut fraksiyonunu temsil etmektedir.

Doğal pomza ve volkanik cüruf örneklerinin pH<sub>pzc</sub> değerleri, bazik yüzey karakteri göstererek 8,8 ve 9,4 arasında değişmektedir. Bu durum aynı zamanda adsorbent yüzey alanı ve kütle temelli durumların her ikisi içinde toplam yüzey bazik gruplarının yüksek konsantrasyonlarda olması ile de tutarlıdır (Çizelge 4.1.). Benzer şekilde ÇC ve OKÇ de bazik yüzey karakteri sergilemektedir. ÇC test edilen bütün partiküller arasında en yüksek pH<sub>pzc</sub> değerine (11,4) ve toplam yüzey bazik grup konsantrasyonuna (5,15 meq/g) sahiptir. Nispeten asidik yüzey karakteri gösteren geotit ve hematitin pH<sub>pzc</sub> değerleri sırasıyla 6,3 ve 6,2'dir. Bu bulgu literatürde belirtilen demir oksitlerin sahip olduğu genellikle 6'dan 10'a değişen pH<sub>pzc</sub> değerleri ile de uyumluluk göstermektedir (Cornell ve Schwertmann, 1996). Demir oksit ile kaplama, bütün pomza ve volkanik cüruf partiküllerde toplam yüzey asidik grupların konsantrasyonunu arttırmıştır. Buna ilaveten bu trend, demir oksit ile kaplamanın bu partiküllerin pH<sub>pzc</sub> değerlerini 5,9'a kadar düşürmesi ile de uyumludur. Bu bulgu demir oksit kaplamanın genellikle pomza/cüruf yüzeylerinin bazik karakterini kısmen asidik ya da nötr karaktere değiştirdiğinin göstergesidir. Bunun da ötesinde, geotit ve hematit gibi birçok demir oksit türleri yaklaşık 6 civarında pH<sub>pzc</sub> değerine sahip oldukları için demir oksit kaplı pomza için elde edilen pH<sub>pzc</sub>'deki bu değerler etkili bir demir oksit kaplamanın olduğunu da kanıtlamaktadır. Bu yüzden demir oksit kaplı partikül yüzeylerin, saf demir oksit partiküllerinin elektrostatik özelliklerini kazandıkları açıktır. Benzer şekilde Ding ve arkadaşları (2010), demir oksit kaplı kum için pH<sub>pzc</sub> değerini 6,8 olarak bulmuştur. Diğer yandan başka bir çalışmada demir oksit kaplı kum için pH<sub>pzc</sub> değeri 9,8 olarak bulunmuştur (Benjamin vd., 1996). OKÇ'nin asit ile aktivasyonu önemli bir şekilde pH<sub>pzc</sub> değerini azaltmış (9,9'dan 3,9'a) ve beklenildiği üzere yüzey asiditesini arttırmıştır. Bu yüzden OKÇ'nin bazik karakteri asit ile muameleden sonra asidik karaktere dönmüştür. Literatürde kırmızı çamur için belirtilen pH<sub>pzc</sub> değerleri 8,5 ile 9,5 arasında değişmektedir (Apak vd., 1998a; Atun ve Hisarlı, 2000; Gupta vd., 2001; Smiljanić vd., 2011). Test edilen partiküllerin belirlenen pH<sub>pzc</sub> değerleri, selenyum adsorpsiyonu partikül yüzeyler ve negatif yüklü selenat/selenit türleri arasındaki elektrostatik etkileşimden etkilendiği için önemlidir.

Şekil 4.1 orijinal ve demir oksit kaplı volkanik cüruf partiküllerinin SEM fotoğraflarını göstermektedir. SEM-EDX ölçümlerinin kanıtladığı demir oksit ile kaplama, yüzeylerde gözlenmektedir. Orijinal volkanik cüruf partiküllerinde görülen

daha düz yüzeyler, kaplamadan sonra BET yüzey alanı değerlerinin artmasından da anlaşılacağı üzere daha gözenekli ve düzensiz (irregular) bir yapıya bürünmüştür.

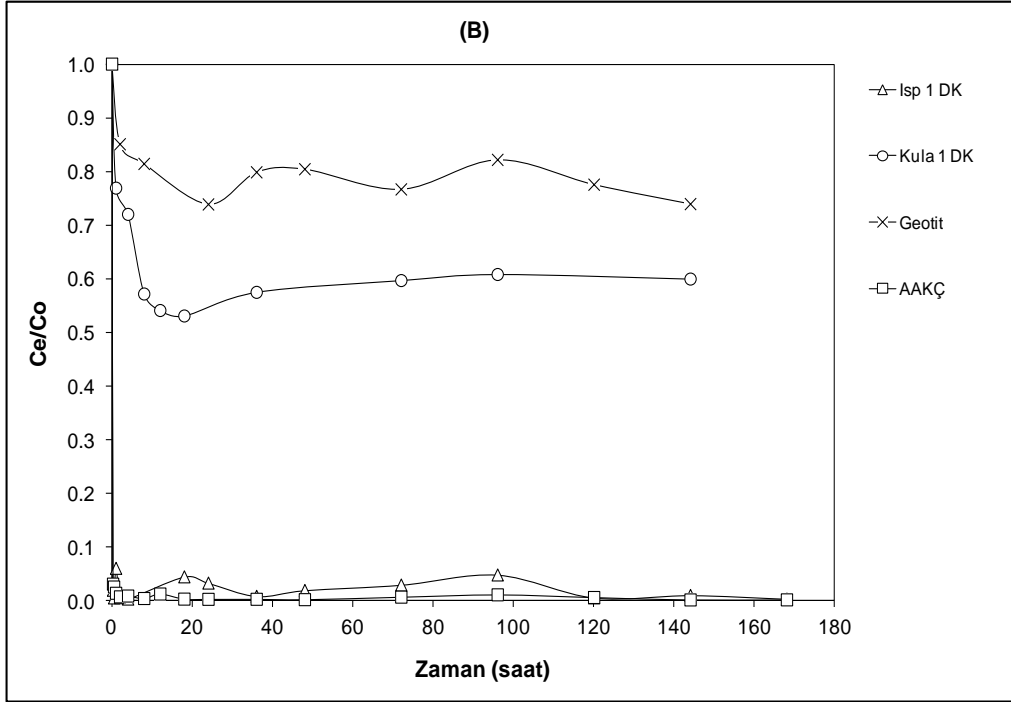
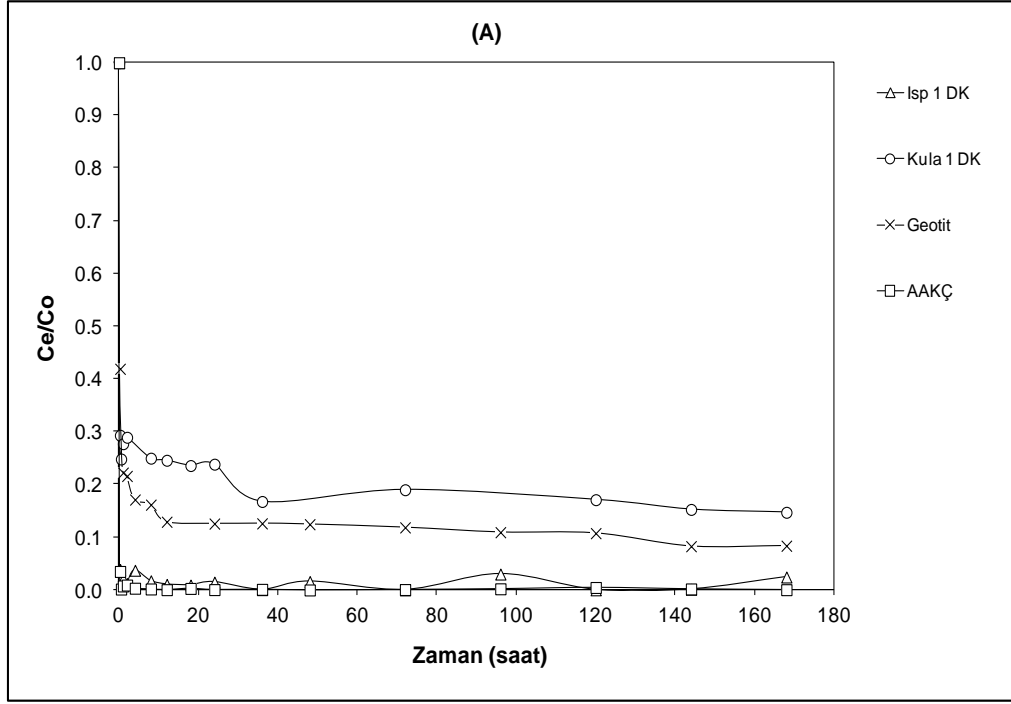


Şekil 4.1. Orijinal (A) ve demir oksit kaplı (B) volkanik cüruf partiküllerinin SEM fotoğrafları (partikül boyut fraksiyonu 250-1000 µm)

#### 4.1.2. Sentetik Çözelti Deneyleri

DDS'de selenit ve selenat adsorpsiyonunda denge zamanlarını belirlemek için, Isp 1 DK, Kula 1 DK, AAKÇ partikülleri ve geotit kullanılarak, zamana bağlı adsorpsiyon testleri yürütülmüştür (Şekil 4.2). Demir oksit yüzeylerde ve AAKÇ'de selenit adsorpsiyonunun birinci derece adsorpsiyon kinetiklerine uyumlu olarak çok hızlı olduğu tespit edilmiştir. Demir oksit ile kaplı pomza (Isp 1 DK) ve AAKÇ partikülleri için 15 dakika gibi kısa sürelerde % 98'den fazla selenit giderim verimleri elde edilmiştir (başlangıç Se konsantrasyonu: 1000 µg/L). 1 saatlik adsorpsiyon zamanından sonra, Isp 1 DK, Kula 1 DK, AAKÇ ve geotit partikülleri için sırasıyla % 99; 72; 99; ve 78 selenit giderim verimleri elde edilmiştir. Kula 1 DK için 20 saat sonra yaklaşık % 80 selenit giderim verimi sağlamıştır. Benzer şekilde 20 saat sonra geotit partikülleri için selenit giderim verimi yaklaşık % 90'dır. Demir oksit kaplı granül aktif karbonun 6 saat içinde yüksek derecede selenit giderimi sağladığı ve daha sonraki izoterm testlerinde denge zamanının 48 saat seçildiği rapor edilmiştir (Zhang., 2008). Duc vd. (2003), daha da hızlı adsorpsiyon kinetikleri bulmuşlardır ve demir oksit partiküller ile selenit ve selenat giderimi için 5 dakikalık bir denge zamanı belirtmişlerdir. Ancak daha sonraki izoterm testleri için 24 saatlik bir süre seçmişlerdir.

Selenit giderimine benzer şekilde selenat giderimi de birinci derece adsorpsiyon kinetiklerine uyumludur. Isp 1 DK ve AAKÇ partikülleri kullanılarak gerçekleştirilen selenat adsorpsiyonunun da çok hızlı olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.2.). Bu partiküller ile 15 dakika içinde % 98'den fazla selenat giderimi gözlenmiştir. Ancak Kula 1 DK ve geotit partikülleri için zamana bağlı selenat giderimi, selenite göre daha düşüktür. Daha büyük boyuttaki selenat anyonlarının giderimi, yapısal boyut ayırma etkisi yüzünden sınırlıdır. Lo ve Chen (1997) demir oksit kaplı kum ile selenit ve selenat giderimi için dengeye yaklaşık 10 dakikada ulaşmıştır. Ancak izoterm testleri için adsorpsiyon 3 saatte sürdürülmüştür. Bu çalışmada, selenit ve selenat kinetik dataları için yukarıdaki tartışmalara ve literatür bilgilerine dayanarak daha sonraki selenit ve selenat izoterm testleri için 24 saatlik bir adsorpsiyon denge zamanı seçilmiştir. Bu yol, yeterli denge zamanını sağlamak açısından güven aralığında kalmak amacıyla izlenmiştir.



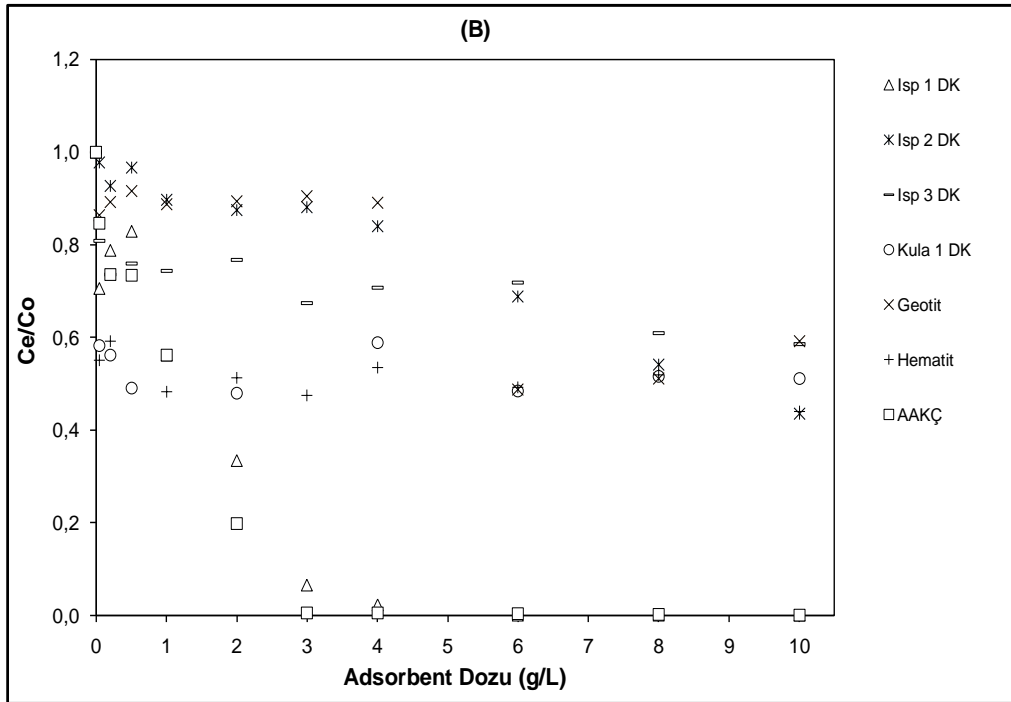
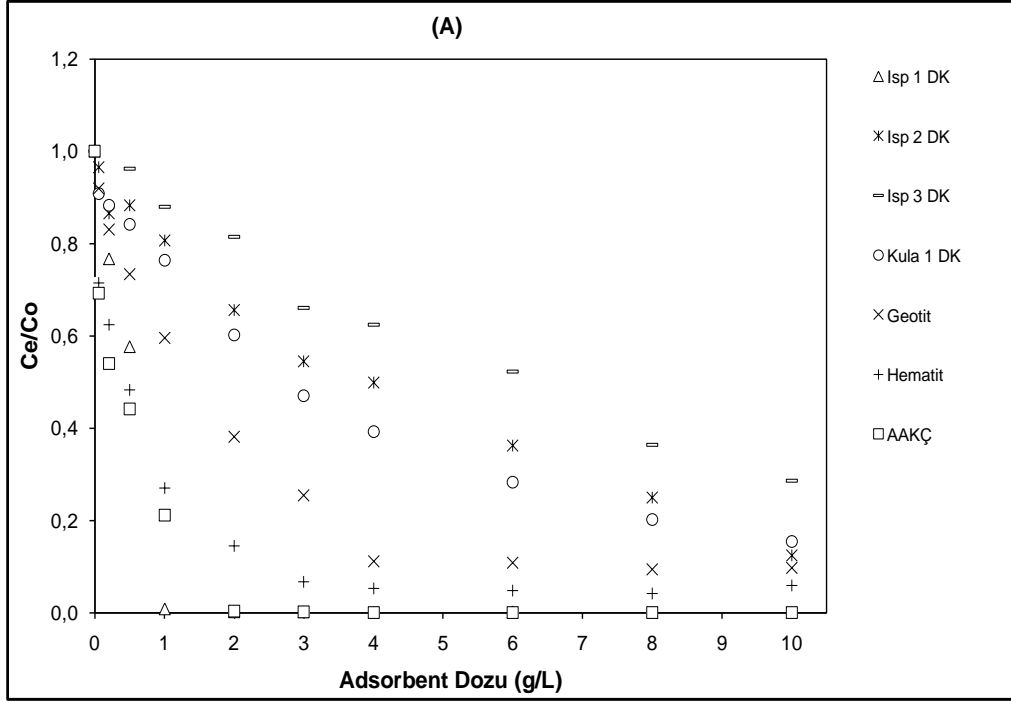
Şekil 4.2. Selenit (A) ve selenat (B) adsorpsiyon kinetik testleri (Başlangıç hedef Se konsantrasyonu: 1000 µg/L, adsorbent dozu: 6 g/L, pH: 7,5±0,1)

Kinetik testlerin ardından adsorpsiyon izoterm testleri yapılmıştır. Şekil 4.3, test edilen partiküller ile selenit ve selenat giderimlerini göstermektedir. Orijinal (kaplanmamış) pomza ve volkanik cüruf partikülleri, düşük selenit ve selenat giderimleri sağlamıştır. En yüksek pomza/cüruf dozunda (10 g/L) yaklaşık % 10-20 Se giderimleri gözlenmiştir. ÇÇ'de selenit ve selenat giderim verimleri düşüktür. Bu durum, ÇÇ'nin düşük BET yüzey alanına sahip olması ile açıklanabilir. Doğal pomza/cüruf partiküllerinin demir oksit ile kaplanması önemli bir şekilde selenit ve selenat giderimini artırmıştır. Örneğin, 1 g/L dozunda kaplı Isp pomzasının (Isp 1 DK) en küçük tane boyut fraksiyonu (<63 µm) ile çıkış suyunda 5 µg/L'den daha az selenyum konsantrasyonunu sağlanarak yaklaşık % 99 selenit giderimi elde edilmiştir. Kaplı volkanik cüruf partikülleri çok daha yüksek dozlar gerektirerek bu partikül ile 10 g/L dozunda % 82 selenit giderim verimi elde edilmiştir. Saf demir oksit partikülleri (geotit ve hematit) benzer selenit ve selenat giderim trendleri sergilemiştir. 4 g/L adsorbent dozunda, geotit ve hematit sırasıyla % 90 ve % 95 selenit giderimleri sağlamıştır. Demir oksit yüzeylerde sülfat, fosfat ve DOM fraksiyonlarının adsorpsiyonuna benzer olarak, demir oksit yüzeylerde selenit/selenat anyonlarının ana adsorpsiyon mekanizması, demir oksit yüzeyler üzerindeki -OH gruplarının Se anyonları ile yer değiştirdiği güçlü yüzey kompleksleşme ligand değişim reaksiyonları ile tanımlanabilmektedir (Lai vd., 2002; Kitiş vd., 2007; Masschelyn ve Patrick, 1993; Gu vd., 1994). Anyonik Se türleri ile demir oksit yüzeylerdeki FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup> ya da FeOH'den yüzeye-koordineli H<sub>2</sub>O ya da OH<sup>-</sup> gruplarının yer değiştirmesi, site spesifik adsorpsiyonu ile sonuçlanabilmektedir. Yüzey kompleksleşme ligand değişim reaksiyonları, kaplanmamış pomza/cüruf partikülleri ile Se giderimden kısmen sorumlu olabilmektedir.

Isp 1 DK'ye benzer şekilde, AAKÇ de selenit giderimi için çok etkilidir. 2 g/L dozda AAKÇ ile 10 µg/L'den daha az çıkış Se konsantrasyonu ile sonuçlanarak % 99'dan fazla selenit giderim verimi elde edilmiştir. Diğer taraftan OKÇ en yüksek dozlarda bile yaklaşık % 20 selenit giderim verimleri sağlamıştır. Bu sonuç, OKÇ ve Isp 1 DK'nin yüzey alanları ve demir içerikleri benzer olduğu için ilginçtir. OKÇ partiküllerinin asit ile aktivasyonundan sonra artan iyon adsorpsiyonu literatürde belirtilmiştir (Pradhan vd., 1999; Çengeloğlu vd., 2002). Genç-Fuhrman vd. (2003), OKÇ partiküllerinin kombine asit ve ısı muamelesinden sonra arsenat gideriminin arttığını bulmuşlardır. Altundoğan vd. (2002), OKÇ'nin asit ile muamelesinden sonra



As(III) gideriminin % 65'ten % 88'e arttığını rapor etmişlerdir. Önceki kısımda da tartışıldığı gibi, asit/ısı muamelesi ile daha büyük iç ve dış yüzey alanı ile daha mikroporoz bir kırmızı çamur elde edilmiştir (BET yüzey alanı 10 m<sup>2</sup>/g'den 266 m<sup>2</sup>/g'e artmıştır). Bu yüzden AAKÇ ile artan selenit giderimleri bu bulgularla açıklanabilir. Genel bir trend olarak, test edilen partiküller ile selenat giderimleri, kinetik testlerle de tutarlı olarak selenit gideriminden düşüktür (Şekil 4.3). Örneğin Isp 1 DK ile 1 g/L dozda yaklaşık % 99 selenit giderimi elde edilirken, bu seviyelerde selenat giderimi daha yüksek dozlarda sağlanabilmiştir (4 g/L). Benzer şekilde 2 g/L dozunda AAKÇ ile % 99'dan fazla selenit giderimi elde edilirken, aynı dozda % 80 selenat giderim verimi bulunmuştur. DDS'de selenit ve selenat adsorpsiyon testleri, aynı deneysel şartlarda yürütülmüştür (sabit konsantrasyonlar, dozlar, pH gibi). Bu yüzden, selenit ve selenatın sonuçları doğrudan diğer faktörlerin etkisi olmadan karşılaştırılabilir. Önceden de tartışıldığı gibi, boyut ayırma etkisi, selenit ile karşılaştırıldığında selenat giderimin daha düşük olmasını açıklayan ana sebeptir. Daha küçük boyuttaki selenit anyonları sorbentteki iç mikroporlara girebilirken, selenat bu iç porların bir kısmının dışında kalabilir. Bu yüzden, mevcut demir oksit kaplı sorpsiyon alanı selenat için daha düşük olabilir. Selenat ile kıyaslandığında daha yüksek selenit giderimleri ve daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri literatürde de rapor edilmiştir (Duc vd., 2003; Han vd., 2011).



Şekil. 4.3. Test edilen partiküller ile DDS’de selenit (A) ve selenat (B) adsorpsiyonu (Başlangıç hedef Se konsantrasyonu: 1000 µg/L, pH: 7,5±0,1).

En yüksek adsorpsiyon kapasitesi genellikle Isp 1 DK ve AAKÇ partikülleri ile elde edilmiştir. Isp 1 DK ve AAKÇ partikülleri ile elde edilen maksimum selenit adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1,3 ve 6,3 mg Se/g adsorbent'tir. Isp 1 DK ve AAKÇ partikülleri ile elde edilen maksimum selenat adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 1,1 ve 3,1 mg Se/g adsorbent'tir. Demir oksit kaplı granül aktif karbon için maksimum selenit adsorpsiyon kapasitesi 2,5 mg Se/g olarak belirtilmiştir (2000 µg/L başlangıç Se konsantrasyonu) (Zhang vd., 2008a). Demir oksit kaplı kum için Lo ve Chen (1997) selenit ve selenat için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1,34 ve 1,10 mg Se/g olarak belirtilmiştir. Bu belirtilen değerler de Isp 1 DK ve AAKÇ partikülleri ile elde edilen değerler ile uyum içindedir. Isp 1 DK ve AAKÇ partiküller ile başarılan selenit ve selenat giderim verimleri, geotit ve hematit partiküller ile elde edilenlere benzer ve hatta daha yüksektir (Rovira vd., 2008; Duc vd., 2006). Granül aktif karbon ile elde edilenden (2,5 mg Se/g) daha yüksek olduğu belirlenen selenit ve selenat adsorpsiyon kapasitelerinden dolayı AAKÇ'nin çok iyi Se giderim performansı dikkate değerdir. Selenit ve selenat giderim kinetikleri ve kapasitelerine dayanarak, test edilen adsorbentler şu şekilde sıralanabilir: AAKÇ> Isp 1 DK> Hematite> Goethite> Isp 2 DK> Kula 1 DK> Isp 3 DK> Isp 4 DK> Kula 4 DK. Test edilen bütün partiküller ile elde edilen maksimum selenit ve selenat giderim verimleri de Çizelge 4.3'te verilmiştir. Genel olarak, sentetik çözeltilerde selenit ve selenat giderimi için test edilen partiküller arasında en etkili adsorbentler AAKÇ ve Isp 1 DK'dir. Bu bulgu, adsorbentlerin yüzeylerindeki daha fazla demir içeriği (daha fazla demir oksit kaplama) ve Se adsorpsiyonu için mevcut yüksek yüzey alanları ile açıklanabilir. Sentetik çözelti deneylerinin sonuçlarına dayanarak demir oksit kaplı doğal pomza ya da AAKÇ partiküllerinin kullanımı, içme suyu standartlarından (5-10 µg/L) daha az Se konsantrasyonlarının başarılabileceğini göstermektedir. Böyle düşük seviyelere doğal sularda tipik olarak bulunan değerlerden daha yüksek olan 1000 µg/L başlangıç Se konsantrasyonunda başarıldığını da belirtmek gerekir.

Çizelge 4.3. Test edilen partiküllerin maksimum selenit ve selenat giderim verimlerinin kıyaslanması

Adsorbentler	Selenit	Selenat
	% Giderim Verimi	% Giderim Verimi
Isp 1 DK	99	99
Isp 2 DK	88	45
Isp 3 DK	71	41
Isp 4 DK	58	23
Kula 1 DK	85	49
Kula 4 DK	49	36
Hematit	94	56
Geotit	90	51
AAKÇ	99	99
ÇÇ	21	17

Selenit ve selenat izoterm dalarını modelleme açısından lineer Freundlich, Freundlich'in modifiye formu ve Langmuiri içeren çeşitli izoterm modelleri değerlendirilmiştir. Freundlich izotermine modifiye formunun (adsorbent dozu normalizeli) (Eşitlik 4.2) genellikle izoterm dalarına en iyi uyumu sağladığı bulunmuştur (regresyon katsayıları,  $R^2$  0,88'den 0,98'e değişen).

Freundlich izotermi:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (\text{Klasik}) \quad (4.1)$$

$$q_e = K_F (C_e/D_o)^n \quad (\text{Modifiye edilmiş}) \quad (4.2)$$

$q_e$ : dengedeki adsorplanan Se miktarı (adsorbent kütlesine normalize edilmiş),

$C_e$ : çözelti fazındaki denge Se konsantrasyonu),

$K_F$ : Freundlich parametresi,

$n$ : adsorbentteki enerji bölgelerinin dağılımı ve adsorpsiyon itici kuvvetinin büyüklüğü ile ilgili logaritmik bir terim,

$D_o$ : adsorbent dozu.

Test edilen adsorbentlerin farklı yüzey alanlarını hesaplamak için, yüzey alanı normalize edilmiş Freundlich  $K_F$  ve  $n$  parametreleri belirlenmiştir. Selenit ve selenat anyonlarının iyonik (termokimyasal) çapı, sırasıyla 2,39 ve 2,49 Angstrom olarak belirtilmiştir (Vlaev vd., 2006; Cramer ve Buscher, 1998). Tam olarak hidratlı selenit anyonunun çapı 6,7 Angstrom olarak tahmin edilmektedir (Papelis vd., 1995). Test edilen partiküllerin yüzey alanı ve por analizleri, adsorpsiyon ortalama por genişliğinin selenit/selenatın moleküler büyüklüğünden daha büyük değerlerde olan 44 ve 184 Angstrom arasında değiştiğini göstermiştir. Por büyüklük dağılımına dayanarak mikroporoz yüzey alanının çoğunluğu (>% 95) yaklaşık 15 Angstrom por büyüklüğünden daha büyük porlardır. Bu yüzden partiküllerdeki tüm BET yüzey alanının selenat ve selenit adsorpsiyonunda erişilebilir olduğunu varsaymak için Freundlich izoterm model hesaplamalarının yüzey alanına normalize edilmesi makuldür.

Sentetik çözeltide selenit ve selenat için Freundlich izoterm parametrelerinin modifiye formu Çizelge 4.4'te verilmiştir. Test edilen bütün partiküller için tutarlı bir trend olarak, pomza/volkanik cüruf partiküllerin demir oksit ile kaplanması ve OKÇ partiküllerinin asit ile aktivasyonu, selenit ve selenat adsorpsiyonunun her ikisi için de doz normalizeli  $K_F$  değerlerini arttırmıştır. Artan  $K_F$  değerleri daha iyi adsorpsiyon kapasitesinin ve böylece daha fazla adsorbat tutulumunun bir göstergesidir. Kaplama ve asit ile aktivasyondan sonra artan  $K_F$  değerleri, kaplama ya da asit aktivasyonundan sonra yüzde Se giderimlerinin artması ile de uyumludur. Test edilen kaplı pomza/cüruf partikülleri arasında en yüksek  $K_F$  değeri (selenit ve selenatın her ikisi için de) kaplı Isp pomzasının en küçük boyut fraksiyonu (Isp 1 DK) için bulunmuştur. Yüksek  $K_F$  değerleri, aynı zamanda AAKÇ için de bulunmuştur (selenit: 1,30; selenat: 1,12). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi datalarına benzer olarak, Isp 1 DK ve AAKÇ en yüksek doz normalizeli  $K_F$  değerine sahiptir. Kaplı ya da asit aktiviteli partiküller için bulunan  $n$  değerleri selenit ve selenat için sırasıyla 0,13-0,55 ve 0,15-0,96'dır. El-Shafey (2007)  $n$  değerlerini modifiye pirinç kabuğu ile selenat adsorpsiyonu için 0,42-0,48 bulmuştur. Zhang ve diğerleri (2008 b), modifiye kırmızı çamur ile arsenat adsorpsiyonu için 0,28-0,36 bulmuştur. Demir oksit ile kaplama ya da asit muamelesinden sonra, selenit ve selenat izoterm uyumunun her ikisi için de daha düşük  $n$  değerleri bulunmuştur. Bu

trend, gelişmiş adsorpsiyon kapasitesi sayesinde azalan  $n$  değerleri ile ilişkili olarak  $K_F$  değerleri artacağı için beklenen bir durumdur. Yüzeyi modifiye edilmiş partiküller için yüzey alanı normalizeli izoterm hesaplarından elde edilen  $K_F$  değerleri genellikle, orijinal partiküller için elde edilenlerden daha düşüktür. Bu durum, adsorbent kütlesi başına Se adsorpsiyonunun artmasına rağmen yüzey alanı başına daha az miktarlardaki Se adsorpsiyonu ile sonuçlanan yüzey modifikasyonunun (kaplama ya da asit aktivasyonu) genellikle partikül yüzey alanını artırması yüzündendir. Örneğin, AAKÇ adsorbent kütlesi bazında en yüksek  $K_F$  değerine (selenit için) sahipken, yüzey alanı bazında  $K_F$  değeri bütün partiküller arasında en düşük olmaktadır. Çünkü AAKÇ nispeten yüksek bir yüzey alanına sahiptir ( $266 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Çizelge 4.4. DDS'de selenit ve selenat için modifiye Freundlich izoterm parametreleri

Adsorbent	Selenite			Selenat		
	K <sub>F</sub> <sup>a)</sup>	K <sub>F</sub> <sup>b)</sup>	n <sup>c)</sup>	K <sub>F</sub> <sup>a)</sup>	K <sub>F</sub> <sup>b)</sup>	n <sup>c)</sup>
Orijinal (muamelesiz) partiküller						
Isp 1	— <sup>d)</sup>	—	—	0,10	0,13	1,11
Isp 2	—	—	—	—	—	—
Isp 3	0,07	0,05	0,90	—	—	—
Isp 4	—	—	—	—	—	—
Kula 1	0,10	—	1,11	0,09	—	1,17
Kula 4	0,06	0,09	1,19	0,14	0,12	0,92
ÇÇ	0,04	—	0,30	0,21	ND	0,76
OKÇ	0,18	0,16	0,97	0,17	0,11	0,80
Geotit	0,51	0,09	0,33	0,14	0,09	0,83
Hematit	1,30	0,70	0,45	0,79	0,78	0,90
Modifiye (muameleli) partiküller						
Isp 1 DK <sup>a)</sup>	1,05	0,17	0,18	2,04	0,07	0,15
Isp 2 DK	0,23	0,05	0,21	0,13	0,04	0,43
Isp 3 DK	0,13	0,02	0,13	0,35	0,26	0,85
Isp 4 DK	0,29	0,11	0,55	0,18	0,10	0,78
Kula 1 DK	0,28	0,04	0,28	0,79	0,71	0,96
Kula 4 DK	0,20	0,06	0,53	0,33	0,16	0,70
AAKÇ	1,30	0,02	0,23	1,12	0,02	0,25

a Doz-normalizeli Freundlich kapasite parametresi (mg Se/g adsorbent)<sup>1-n</sup>.

b Yüzey alanı-normalizeli Freundlich kapasite parametresi (mg Se/m<sup>2</sup> adsorbent)<sup>1-n</sup>.

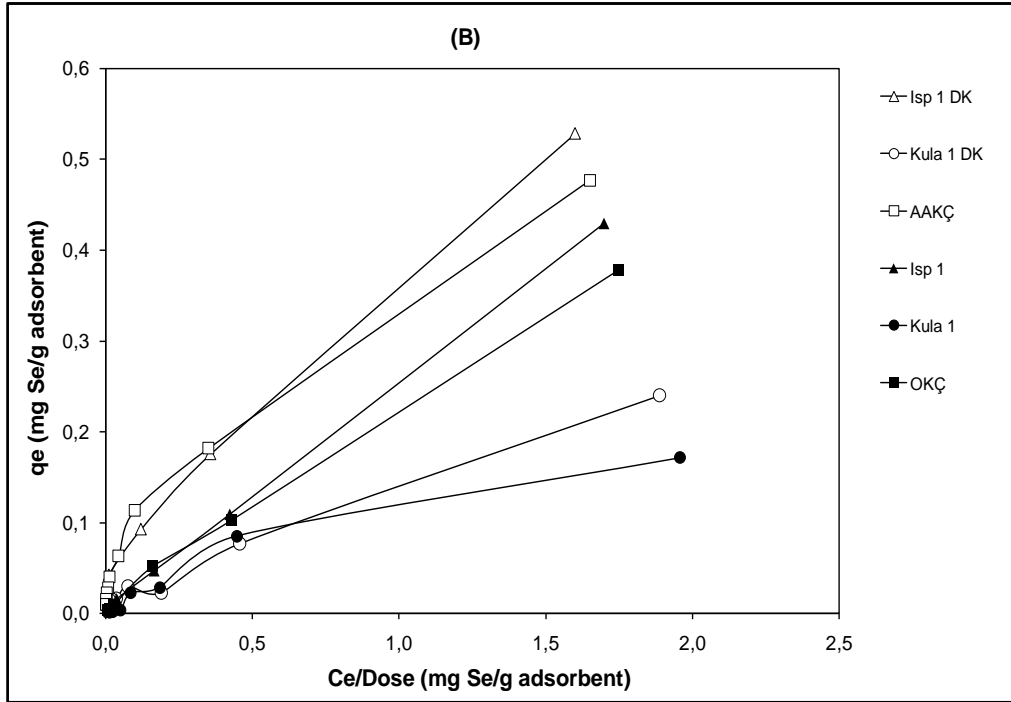
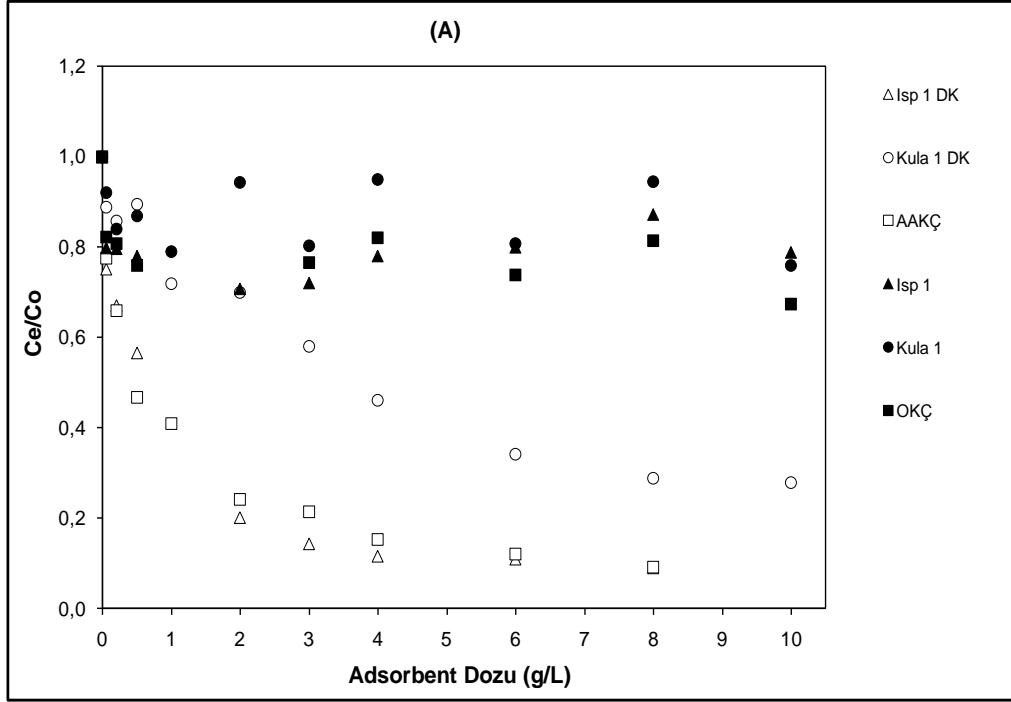
c Birimsiz.

d Belirlenemedi.

#### 4.1.3. Doğal Su Deneyleri

Yüzeyi modifiyeli partiküllerde selenit ve selenatın adsorpsiyonu üzerine suda bulunan diğer bileşenlerin etkisini değerlendirmek için (DOM, rekabetçi anyonlar gibi) doğal su izoterm testleri yapılmıştır. Yer altı suları ve yüzeysel sularda selenyum seviyeleri 0,06- 400 µg/L aralığında değişmektedir (Smith ve Westfall, 1937; Scott ve Voegeli, 1961; Lindberg, 1968). Test edilen doğal sudaki selenyum konsantrasyonu deteksiyon limitlerine yakındır. Adsorpsiyon izoterm testlerinde 100 µg/L selenyum konsantrasyonunda çalışılmış ve doğal sudaki selenat ve selenit konsantrasyonunu 100 µg/L'e ayarlamak için izoterm testlerinden önce hazırlanan ana stok çözeltilerden selenat ve selenit eklenmiştir. Sentetik çözeltilerde yüksek Se giderimlerinden dolayı, doğal su izoterm testlerinde demir oksit kaplı Isp ve Kula pomza partikülleri ve OKÇ/AAKÇ partikülleri test edilmiştir. Doğal su testlerinden elde edilen selenit adsorpsiyon verileri Şekil 4.4.'te gösterilmiştir. Sentetik su sonuçlarına benzer olarak, orijinal (kaplanmamış) pomza/volkanik cüruf ve OKÇ partiküllerinin doğal sulardan selenit ve selenat giderim verimleri oldukça düşüktür. Bu partiküller için 10 g/L'lik en yüksek dozlarda bile, sadece % 20-30 oranlarında selenit ya da selenat giderimleri bulunmuştur. pH 8,9'da elde edilen sonuçlara benzer şekilde, pH 7,5'te düşük giderim verimleri gözlenmiştir. Sentetik su testlerinde gözlemlendiği gibi, Isp 1 DK ve AAKÇ doğal sulardan selenit gideriminde etkili adsorbentlerdir. 2 g/L adsorbent dozunda, doğal sularda Isp 1 DK ve AAKÇ sırasıyla yaklaşık %80 ve %78 selenit gidermiştir. Ancak bu giderimler sentetik çözeltilerde bulunan giderimlerden daha düşüktür. Örneğin, sentetik çözeltilerde 2 g/L dozunda Isp 1 DK ve AAKÇ partiküllerinin her ikisi de %99'dan fazla selenit gidermişlerdir. Kaplı volkanik cüruf partikülleri ile selenit giderimi ise, sentetik çözeltilerdeki ile mukayese edildiğinde doğal sularda yaklaşık % 10-15 azalmıştır. Fakat bu azalmalara rağmen hâlâ bu partikül ile % 70 selenit giderimleri başarılabilmektedir.





Şekil 4.4. Doğal suda test edilen partiküllerle normalize edilmiş selenit giderimi (A) ve selenit adsorpsiyon izotermi (B). (Başlangıç hedef Se konsantrasyonu: 100 µg/L, pH: 8,9±0,1.)

Beklenildiği gibi, doğal sudaki azalan selenit ya da selenat giderimleri, esas olarak demir oksit adsorpsiyon yerleri için selenit ve diğer anyonlar (sülfat, fosfat, nitrat) ve DOM fraksiyonları (özellikle –OH içeren karboksilik ve aromatik gruplar gibi DOM türleri) arasındaki rekabet yüzündendir. Demir oksit bölgelerine bu bileşenlerinin adsorpsiyonu esas olarak selenit ve selenat giderimini azaltır. Bu bulgu, azalan selenit/selenat adsorpsiyonunun sülfat, nitrat ve fosfatın rekabetçi etkileri yüzünden olduğunu rapor eden literatürle de tutarlıdır (Lo ve Chen, 1997; Goh ve Lim, 2004; Gonzalez, 2010). Doğal sularda selenit/selenat giderimleri azalmasına rağmen, Isp 1 DK ve AAKÇ partikülleri ile suyun orijinal pH değerinde 10 µg/L'den daha az çıkış Se konsantrasyonu elde edilebilmiştir. Genel bir eğilim olarak, su matrisinde bulunan diğer bileşenlerin olumsuz rekabetçi etkisi, selenat için selenitten daha belirgindir. Doğal sularda Isp 1 DK ve AAKÇ ile %90'dan fazla selenit giderimleri gözlenirken maksimum selenat giderimleri yaklaşık % 50 seviyelerindedir. Benzer şekilde sentetik su testlerinde, sülfat (Lo ve Chen, 1997; Gonzalez, 2010), fosfat (Goh ve Lim, 2004) ve nitratın (Gonzalez, 2010) rekabetçi etkiler yüzünden selenitten daha çok selenat adsorpsiyonunu azalttığı belirtilmiştir. Lo ve Chen (1997), sülfatın varlığında selenit ve selenat giderimlerindeki azalmanın sırasıyla % 20 ve % 90 olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 4.5., doğal sudaki selenit giderimi için izoterm parametrelerini göstermektedir. Sentetik çözelti deneylerinde bulunduğu gibi, pomza/cüruf partiküllerinin demir oksit ile kaplanması ve OKÇ partiküllerinin asit ile aktivasyonu doğal su testlerindeki doz normalizeli  $K_F$  değerlerini arttırmış ve n değerlerini azaltmıştır. Diğer yandan, sentetik çözelti izotermelerde elde edilenler ile karşılaştırıldığında yüzeyi modifiyeli partiküller için en düşük  $K_F$  değerleri doğal su adsorpsiyon izotermelerinde bulunmuştur. Bu sonuç, doğal su testlerinde azalan Selenit giderimlerinin bulunması ile de uyumludur.

Çizelge 4.5. Doğal suda selenit için Freundlich izoterm parametrelerinin modifiye formu ( $8,9 \pm 0,1$  doğal su pH değerinde).

Adsorbent	$K_F^a$	$K_F^b$	$n^c$	R
Orijinal (muamelesiz) partiküller				
Isp 1	0,28	0,29	1,01	0,99
OKÇ	0,23	0,19	0,93	0,99
Kula 1	0,12	— <sup>(d)</sup>	0,95	0,94
Modifiye (muameleli) partiküller				
Isp 1 DK	0,34	0,34	0,49	0,97
AAKÇ	0,34	0,02	0,51	0,99
Kula 1 DK	0,1	0,03	0,46	0,92

a Doz-normalizeli Freundlich kapasite parametresi ( $\text{mg Se/g adsorbent}$ )<sup>1-n</sup>.

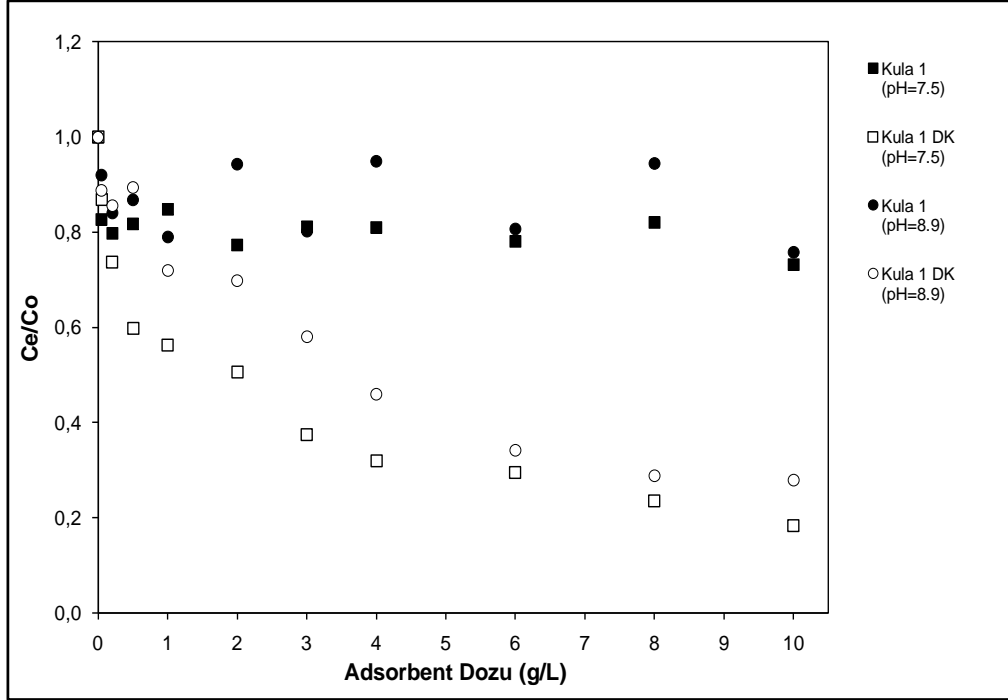
b Yüzey alanı-normalizeli Freundlich kapasite parametresi ( $\text{mg Se/m}^2 \text{ adsorbent}$ )<sup>1-n</sup>.

c Birimsiz.

d Belirlenemedi.

Selenit giderimi üzerine doğal su pH değerinin ( $7,5 \pm 0,1$  ve  $8,9 \pm 0,1$ ) etkisi Şekil 4.5.'te gösterilmiştir. Kaplanmamış ve demir oksit kaplı cüruf partiküllerinin her ikisi için de, pH 8,9 ile mukayese edildiğinde, pH 7,5'te daha yüksek Se giderimleri bulunmuştur. pH 7,5'te yaklaşık % 5-20 daha yüksek Se giderimleri gözlenmiştir. Örneğin pH 8,9'da 3 g/L dozda yaklaşık % 42 selenit giderimi elde edilirken, aynı dozda pH 7,5 değerinde % 62,5 selenit giderim verimi elde edilmiştir. Aynı zamanda Zhang ve diğerleri (2008a) ve Martinez ve diğerleri (2006) pH 8'in üzerinde selenit ve selenat gideriminin azaldığını bulmuşlardır. Se adsorpsiyonunun pH'a bağlılığı diğer çalışmalarda da belirtilmektedir (Masschelyn ve Patrick, 1993). Se adsorpsiyonu üzerinde su pH'ının etkisi demir oksit yüzeyler ve Se türleri arasındaki elektrostatik etkileşimler ile açıklanabilir. Kula 1 DK partiküllerinin pH<sub>pzc</sub> değeri 6'dır (Çizelge 4.1.). Yaklaşık 6 civarındaki su pH'ında bu partiküllerin yüzeyinin nötr olması beklenir. Diğer yandan 6'nın üstüne su pH'ının artmasıyla demir oksit yüzeylerdeki -OH grupları, yüzeyi baskın olarak negatif yüklü yaparak ayrışmaya başlar. Bu yüzden pH 8,9'da demir oksit yüzeylerin pH 7,5'ten daha çok negatif

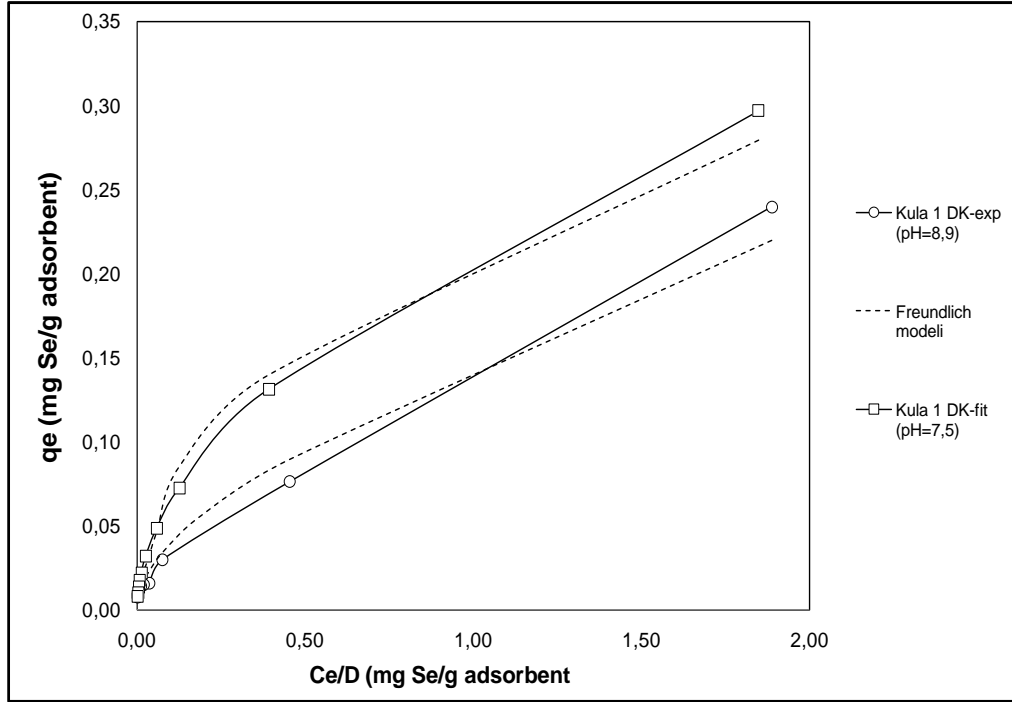
yüklü olması beklenir. Selenit/selenat anyonları da negatif yüklü oldukları için, elektrostatik itme etkisi, Se giderimini azaltan özellikle daha yüksek pH değerlerinde baskın olmaktadır.



Şekil 4.5. Normalize edilmiş selenit giderimleri üzerinde doğal su pH'ının etkisi. (Başlangıç hedef Se konsantrasyonu: 100 µg/L, test edilen pH değerleri: 7,5±0,1 ve 8,9±0,1.)

Şekil 4.6. orijinal/demir kaplı volkanik cüruf ile selenit adsorpsiyonunu farklı pH değerlerinde farklı adsorbent dozlarının bir fonksiyonu olarak deneysel ve modellenmiş dataları özetlemektedir. Langmuir, Freundlich ve Freundlich modelinin modifiye formu deneysel izoterm datalarını değerlendirmek için uygulanmıştır. Freundlich izotermine modifiye formunun (adsorbent dozu normalizeli) (Eşitlik 4.1) deneysel datalara en iyi uyumu sağladığı bulunmuştur. Bunun yanında deneysel datalar ve hesaplanan değerler arasındaki uyumluluk, 0,92'den 0,99'a değişen yüksek korelasyon katsayıları ile de kanıtlamaktadır (Çizelge 4.5.). En yüksek selenit adsorpsiyon kapasitesi Kula 1 DK partikülü ile pH 7,5 değerinde elde edilmiştir ve elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 7,5 ve pH 8,9 için sırasıyla 0,279 ve 0,240 mg Se/g adsorbenttir. Deneysel olarak belirlenen değerler ile ( $q_{\text{deneysel}}$ ) hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{\text{fit}}$ ) iki farklı pH değeri için de uyumluluk

göstermektedir. Benzer şekilde selenit giderimi için Fe-Mn oksit kullanan bir çalışmada pH değerinin 6'dan pH 8'e değişmesiyle maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 28,96 mg/g'dan 18,14 mg/g'a azaldığı belirtilmiştir (Szlachta vd., 2012). Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ile uyumlu olarak Çizelge 4.6.'da da görüldüğü gibi çözelti pH değerinin 8,9'dan 7,5'e azalması ile  $K_F$  değerleri de 0,1 den 0,215'e artmaktadır (Çizelge 4.6.).  $K_F$  değerleri de, düşük pH değerinde selenit adsorpsiyon kapasitesinin artması gerçeğini yansıtarak, çözelti pH değerinin 8,9'dan 7,5'e azalması ile 0,1 den 0,215'e artmaktadır. Benzer şekilde Szlachta vd. (2012), selenit gideriminde pH değerinin 8'den 6'ya azalmasıyla  $K_F$  izoterm sabitlerinin 8,7'den 15,49'a arttığını bulmuşlardır.



Şekil 4.6. Farklı pH değerlerinde orijinal/demir kaplı cüruf partikülleri üzerine Freundlich modelinin modifiye formuna uyan selenit adsorpsiyon izotermi. (Başlangıç hedef Se konsantrasyonu: 100 µg/L, test edilen pH değerleri: 7,5±0,1 ve 8,9±0,1).

Çizelge 4.6. Doğal suda iki farklı pH değerinde selenit için Freundlich izoterm parametrelerinin modifiye formu (pH:8,9±0,1 doğal su pH değerinde ve pH:7,5).

pH	$K_F^a$	$n^b$	R
<b>pH Değeri= 8,9</b>			
Kula 1	0,12	0,95	0,94
Kula 1 DK	0,1	0,46	0,92
<b>pH Değeri= 7,5</b>			
Kula 1	0,208	0,944	0,99
Kula 1 DK	0,215	0,52	0,99

a Doz-normalizeli Freundlich kapasite parametresi (mg Se/g adsorbent)<sup>1-n</sup>.  
b Birimsiz.

## **4.2. Orijinal ve yüzeyi modifiye edilmiş doğal ve atık partiküller kullanarak sentetik hümik asit çözeltisinden ve düşük SUVA değerlerine sahip sulardan salt adsorpsiyonla DOM giderimi**

Doktora tez çalışması ikinci fazının ana amacı, sentetik hümik asit çözeltisinde ve düşük SUVA değerlerine sahip doğal sularda orijinal/demir kaplı pomza, orijinal kırmızı çamur/asit aktiviteli çamur ve çelikhane cürufu kullanarak salt adsorpsiyonla DOM gideriminin araştırılmasıdır.

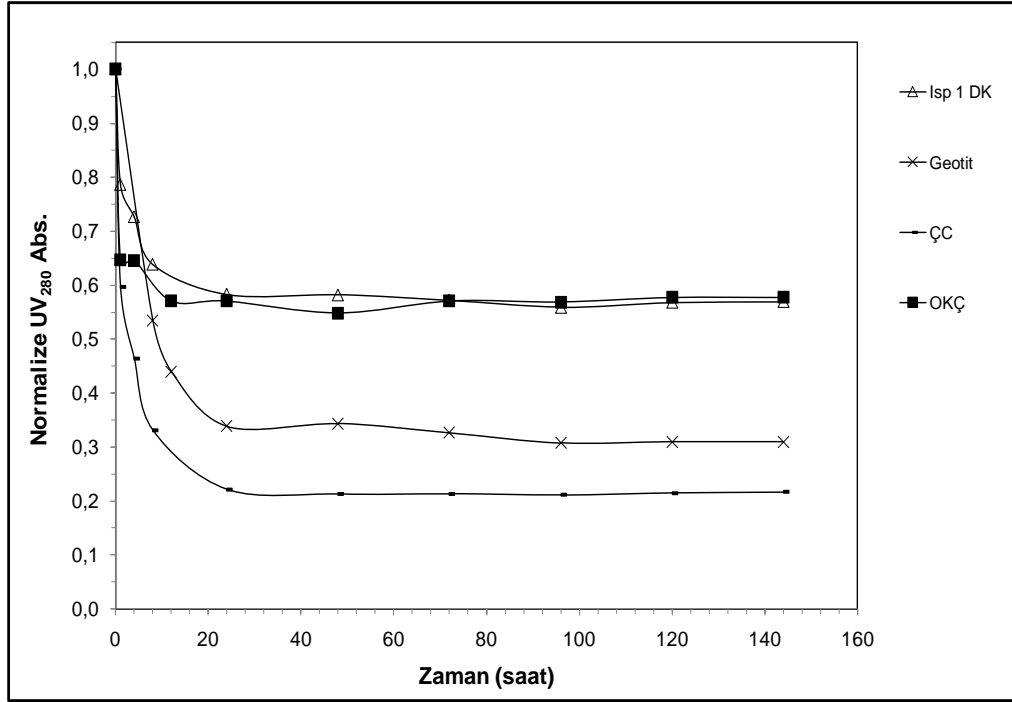
İkinci fazın spesifik amaçları ise aşağıda belirtilmiştir:

- Yüzeyleri modifiye edilmiş partiküllerin kullanıldığı salt adsorpsiyon prosesinde denge zamanının tespit edilmesi
- Yüzeyleri modifiye edilmiş partiküller kullanılarak salt adsorpsiyon prosesine adsorbent dozunun etkisinin belirlenmesi
- Farklı yüzey karakteristiklerine sahip orijinal/demir kaplı pomza ve cüruf partiküllerinin DOM giderme etkinliklerinin kıyaslanması
- DOM kaynağının DOM giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi
- Demir ile kaplı pomza, kırmızı çamur ve çelikhane cürufu partiküllerinin DOM giderme etkinliklerinin ticari ürünler olan geotit ve hematit gibi demir oksitler ile kıyaslanması

### **4.2.1. Salt Adsorpsiyon Kinetik Deneyleri**

Şekil 4.7., yüzeyleri modifiye edilmiş partiküller ve geotit kullanılarak sentetik hümik asit çözeltisinden  $UV_{280}$  absorbans giderimini zamanın bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Kinetik deneyler için sabit adsorbent dozlarında 1, 4, 8, 12, 24, 48, 96, 120, 144 saatlik adsorpsiyon süreleri denenmiştir. Test edilen tüm partiküller ile temas süresinin artmasıyla DOM giderimi de artmakta ve 24 saat süre sonunda dengeye ulaşmaktadır. OKÇ, Isp 1 DK, ÇÇ ve geotit partikülleri ile 24 saat süre sonunda elde edilen  $UV_{280}$  absorbans giderim verimleri sırasıyla % 45, 41, 80 ve 66'dır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında test edilen tüm partiküllerde 24 saatlik bir sürenin adsorpsiyon denge zamanına ulaşmak için yeterli olduğu görülmüştür. Bu yüzden bütün kesikli izoterm deneylerinde 24 saatlik bir karıştırma süresi seçilmiştir.

Kaplan Bekaroğlu, (2010) çelikhane cürufu ve demir kaplı Isparta pomzası kullanarak yaptıkları DOM giderme çalışmalarında benzer şekilde bu iki partikül için de 24 saatlik denge süresinin yeterli olduğunu belirtmişlerdir. Tomba'cz vd. (2004) hematit ve magnetit ile hümik asit adsorpsiyonunun 24 saatlik bir süre içinde dengeye ulaştığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.7. Sentetik hümik asit çözeltisinde salt adsorpsiyon kinetik testleri (Hümik asit çözeltisinin başlangıç UV<sub>280</sub> absorpsiyonu ve ÇOK konsantrasyonu sırasıyla 0,291 cm<sup>-1</sup> ve 3 mg/L, adsorbent dozu: 3 g/L, pH: 6,86 ±0,1, Isp 1 DK: <63 µm tane boyut fraksiyonlu demir kaplı Isparta pomzası, ÇÇ: Çelikhane cürufu, OKÇ: Orijinal kırmızı çamur; Isp 1 DK: <63 µm tane boyut fraksiyonlu demir kaplı Isparta pomzası, ÇÇ: Çelikhane cürufu, OKÇ: Orijinal kırmızı çamur)

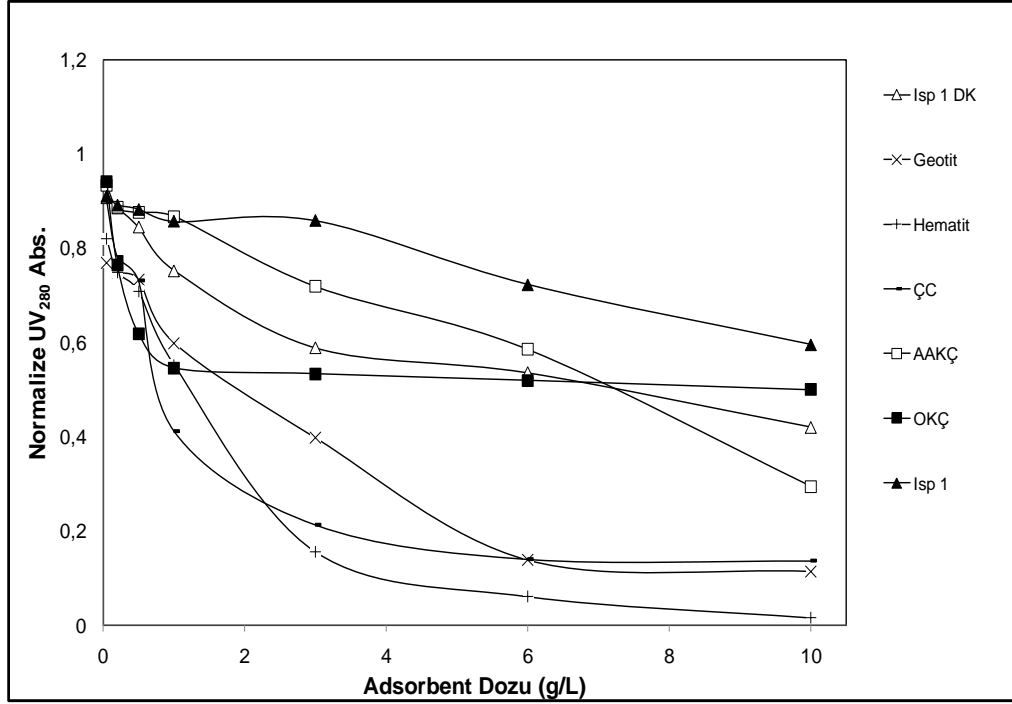
Kinetik testlerin ardından hümik asit çözeltisinde adsorpsiyon izoterm testleri yürütülmüştür. Şekil 4.8., test edilen partiküller ile UV<sub>280</sub> absorpsiyon giderimlerini göstermektedir. OKÇ partikülleri ile 1 g/L dozunda % 45 UV<sub>280</sub> absorpsiyon giderim verimleri elde edilmiş bu dozdan sonra adsorbent miktarının artmasıyla giderim verimlerinde önemli bir artış gözlenmemiştir. OKÇ partiküllerinin asit ile aktivasyonu sonucu elde edilen AAKÇ partikülü düşük dozlarda düşük UV<sub>280</sub> absorpsiyon giderim verimleri elde edilmiştir. Bu partikül ile daha yüksek UV<sub>280</sub> absorpsiyon giderimleri elde etmek için yüksek dozlar (10 g/L) gerekmektedir. Örneğin



1 g/L dozunda % 13 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimleri elde edilirken 10 g /L adsorbent dozunda UV<sub>280</sub> absorbansında % 70'e yükselmiştir. Orijinal (kaplanmamış) pomza partikülü ile en yüksek doz olan 10 g/L'de yaklaşık % 40 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi elde edilmiştir. Doğal pomza partikülünün (Isp 1) demir oksitle kaplanmasının UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimlerini arttırdığı görülmektedir. Isp 1 DK partikülü ile hümik asit çözeltisinde maksimum % 58 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi elde edilmiştir. Benzer şekilde Kitiş vd. (2007) Isparta pomzasının aynı fraksiyonu ile hümik asit çözeltisinde % 80 UV absorbans giderim verimleri elde ettiklerini belirtmişlerdir. Bu datalara bakıldığında deneysel çalışmamızda elde edilen % 58 UV absorbans giderimi düşüktür. Ancak farklı tarihlerde ve farklı bölgelerden alınan bu numunenin yüksek miktarda gang minerali içerdiği ve bu gang minerallerinin de giderim verimini düşürdüğü açıktır. Zengileştirilmiş bir Isparta pomzası kullanılarak Kitiş vd. (2007) elde ettikleri sonuca ulaşılabileceği göz ardı edilmemelidir.

ÇÇ partikülleri ile salt adsorpsiyon sonrasında yüksek UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimleri elde edilmiştir. ÇÇ partikülleri ile elde edilen maksimum UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi % 86'dır (10 g/L dozunda). Ancak adsorpsiyon sonrası ölçülen pH değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür (pH değerleri 9-11 arasında). Bunun sebebi cüruf içeriğindeki serbest CaO'nin su ile reaksiyonu sonucu bazik metal hidroksitlerin oluşmasıdır. Bu yüzden de adsorpsiyon sonrası iletkenlik ve alkalinite değerleri artmıştır. Benzer şekilde Kaplan Bekaroğlu, (2010) <180µm fraksiyonuna sahip 10 g/L çelikhane cürufu kullanımında adsorpsiyon sonrası iletkenlik ve alkalinite değerlerinin sırasıyla 940 µS/cm ve 240 mg CaCO<sub>3</sub>/L olduğunu belirtmiştir.

Hematit ve geotit demiroksitleri beklenildiği gibi DOM gideriminde etkili adsorbentlerdir. 6 g/L adsorbent dozunda, geotit ve hematit sırasıyla % 86 ve % 93 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimleri sağlamıştır.

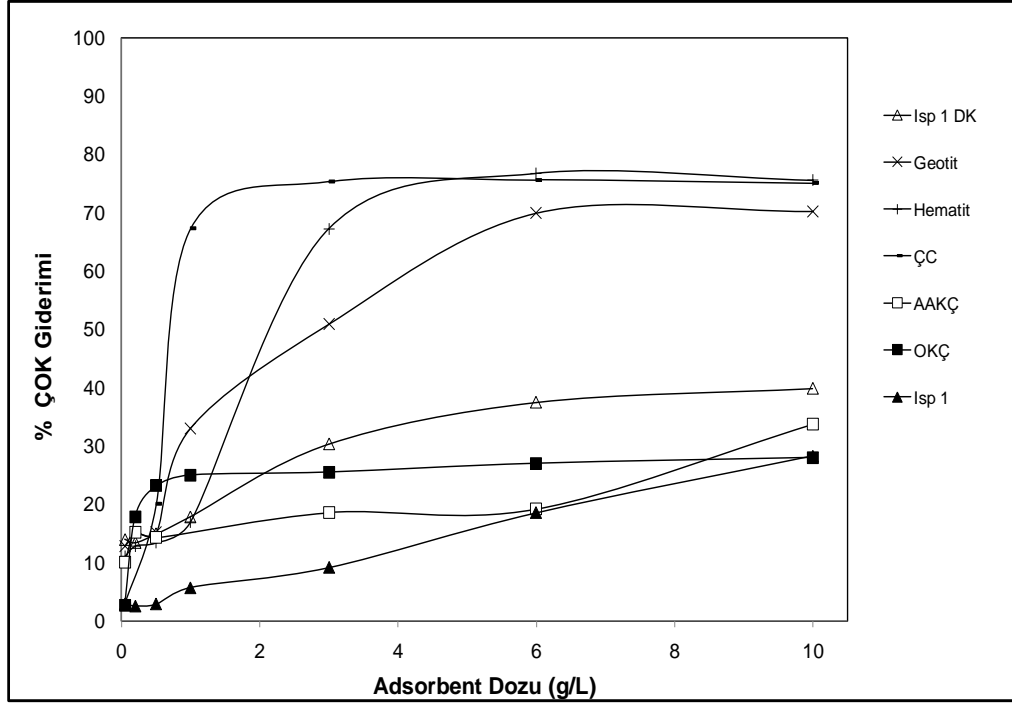


Şekil 4.8. Hümik asit çözeltisinde test edilen partikül dozlarının  $UV_{280}$  absorbans giderimi üzerine etkisi (pH:  $6,86 \pm 0,1$ ).

Test edilen tüm partiküller için ÇOK giderim verimleri de UV absorbans giderim verimleri ile uyumlu olarak benzer bir trend sergilemiştir (Şekil 4.9). Orijinal pomza partikülü en yüksek dozda bile (10 gr/L) ÇOK'un % 28'ini gidermiştir. Orijinal pomza partikülü % 17,30  $Al_2O_3$ , % 3,28  $Fe_2O_3$  ve % 0,4  $TiO_2$  içermektedir ve bu metal oksitler orijinal pomzanın DOM gideriminde etkili olmasını sağlamaktadır. Orijinal pomzanın demir oksitle kaplanması UV absorbans giderim sonuçları ile de uyumlu olarak ÇOK giderim verimlerini de artırmıştır. Örneğin 6 g/L dozunda orijinal pomza ile % 18 ÇOK giderim verimi sağlanırken demir kaplı pomza ile (Isp 1 DK) % 38 ÇOK giderim verimi elde edilmiştir. Isp 1 DK ile elde edilen maksimum ÇOK giderim verimi % 40'tır. OKÇ partikülleri ÇOK giderim veriminde etkisiz olup 1 g/L adsorbent dozundan sonra doz miktarının artması ÇOK giderim verimini önemli bir şekilde etkilememiştir. OKÇ partiküllerinin asit ile aktivasyonu elde edilen AAKÇ partikülleri ise düşük dozlarda OKÇ partiküllerine benzer şekilde ÇOK gideriminde etkisizdir. Ancak 10 g/L gibi yüksek bir dozda pik yaparak ÇOK giderim verimini %34'e yükseltmiştir. ÇÇ partikülleri UV absorbans gideriminde olduğu kadar ÇOK gideriminde de etkilidir. Bu partiküller ile 3 g/L dozunda % 75 ÇOK giderimi elde edilmiştir. ÇOK gideriminde etkili olan diğer partiküller hematit ve geotit

partikülleridir. Bu partiküller ile de 6 g/L adsorbent dozunda sırasıyla % 75 ve % 70 ÇOK giderim verimleri elde edilmiştir. UV<sub>280</sub> absorbansı ve DOM giderme verimlerine dayanarak test edilen partiküllerin salt adsorpsiyon prosesindeki etkinlikleri şu şekilde sıralanabilir: ÇÇ > Hematit > Geotit > Isp 1 DK > AAKÇ > OKÇ > Isp 1.

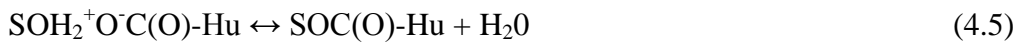
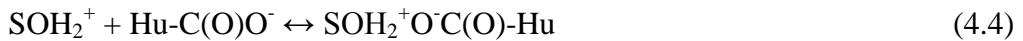
Test edilen tüm partiküllerde genel bir trend olarak UV absorbans giderim verimleri ÇOK giderim verimleri ile tutarlıdır. Ancak DOM, UV absorbans olarak ölçüldüğünde ÇOK olarak ölçüldüğünden daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Matilainen ve Sillanpää, (2010) literatürdeki pek çok çalışmada da benzer sonuçların elde edildiğini belirtmiştir. UV absorbans değeri 254 ve 280 nm’de DOM’un aromatik yapısı hakkında bilgi verdiği için dolayı demir oksitlerin tercihen DOM’un hidrofobik kısmını giderdiğini söylemek mümkündür. Bu durum da DYÜ oluşumundan sorumlu olan hidrofobik kısımların giderilmesi açısından bir avantajdır.



Şekil. 4.9. Hümik asit çözeltisinde test edilen partikül dozlarının ÇOK giderimi üzerine etkisi pH: 6,8±0,1.

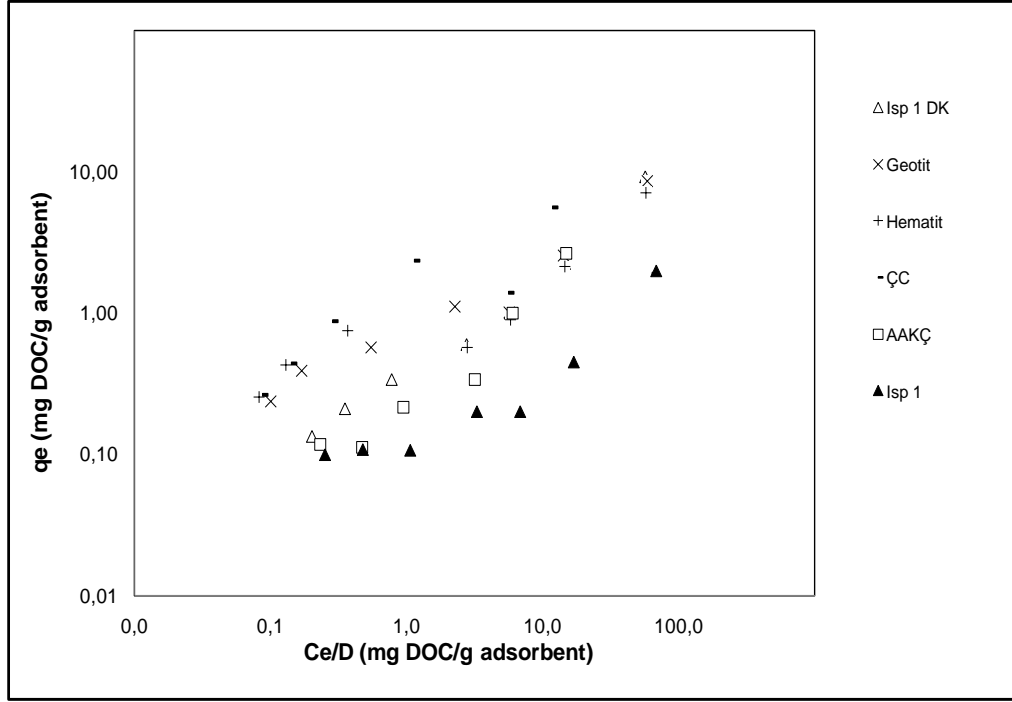
Alüminyum oksit ya da demir oksitlerin yüzeylerinde DOM adsorpsiyon mekanizması çoğunlukla ligand değişim mekanizması ile karakterize edilmektedir (Gu vd., 1994; Yoon vd., 2004; Janot vd., 2012; Saidy vd., 2013; Rahman vd., 2013; Zhou vd., 2014; 2015). Ligand değişim reaksiyonlarının genellikle, organik ligandların (DOM) karboksil veya hidroksil fonksiyonel gruplarının demir oksit yüzeylere koordine edilmiş (Fe-OH<sub>2</sub><sup>-</sup> ya da Fe-OH gruplarındaki) H<sub>2</sub>O ve OH<sup>-</sup>'nin yer değiştirmesi ile meydana geldiği kabul edilmektedir (Gu vd., 1994; Park vd., 2015).

Ligand değişimi ile hümik maddelerin sorpsiyonunun aşağıdaki sırayla meydana geldiği varsayılmaktadır (Ferris ve Jepsen, 1975; Rand ve Melton, 1975; Yates, 1975; Parfitt vd., 1977; Sposito, 1984; Klute, 1986., Zachara vd., 1989; Zhang vd., 1989; Liang ve Morgan, 1990; Murphy vd., 1990).



Burada SOH adsorbent yüzeyindeki yüzey hidroksil grupları ve Hu-COO- ise hümik karboksil grupları temsil etmektedir. Bu prosesin ilk adımı yüzey hidroksil gruplarının daha değiştirebilir hale geldiği protonasyon adımıdır (Eşitlik 4.3). Protonasyon adımı sorpsiyonun pH'a bağlılığından kısmen sorumludur. Hümik karboksil grupları daha sonra protonlanmış hidroksil grupları ile dış-siper yüzey kompleksi oluşturmaktadır (Eşitlik 4.4). Son adımda ise ligand değişiminin (Hu-COO- için OH<sub>2</sub>) iç-siper kompleksi oluşturarak meydana geldiği kabul edilmiştir (Eşitlik 4.5).

Illés ve Tombácz, (2004) ve Rahman vd. (2013)'nin yaptıkları çalışmalar da bu bulguları kanıtlar niteliktedir. Rahman vd. (2013) FTIR spektra sonuçlarındaki değişimlere göre adsorpsiyon prosesinde karboksilat iyonu ( $-COO^-$ ), fenolik grup ( $-OH$ ) ve karboksil gruplarının ( $-COOH$ ) ligand değişim mekanizması ile iç-siper kompleksleşmesi oluşturarak demir oksit/hidroksitle ile reaksiyona girdiğini belirtmişlerdir. Illés ve Tombácz (2004) magnetit üzerine hümit asitin adsorpsiyonunda baskın etkileşimin ligand değişim reaksiyonları ile olduğunu savunmuşlardır. Zhou vd. (2015) orijinal hematit, magnetit, kuvars partiküllerinin FTIR spektra analizi ile karakterize etmiştir. Analiz sonuçları, fenolik hidroksil grupları, karboksil grupları ve karboksilat iyonlarının ligand değişimi ile dış-siper ya da iç-siper kompleksleşmesi oluşturarak magnetit ve hematit partikülleri ile reaksiyona girdiğini göstermiştir.



Şekil 4.10. Hümik asit çözeltisinde test edilen partiküllerle DOM adsorpsiyon izoterminin log-log grafiği. (Hümik asit çözeltisinin başlangıç UV280 absorbası ve ÇOK konsantrasyonu sırasıyla 0,291 cm<sup>-1</sup> ve 3 mg/L, reaksiyon süresi: 24 saat, pH: 6,86 ±0,1)

Şekil 4.10., hümik asit çözeltisinde test edilen partiküllerle DOM adsorpsiyon izoterminin log-log grafiğini göstermektedir. DOM verilerini modelleme açısından lineer Freundlich, Freundlich'in modifiye formu ve Langmuiri içeren çeşitli izoterm modelleri değerlendirilmiştir. Freundlich izoterminin modifiye formunun (adsorbent dozu normalizeli) (Eşitlik 4.6) genellikle izoterm verilerine en iyi uyumu sağladığı bulunmuştur (regresyon katsayıları, R<sup>2</sup> 0,79'dan 0,97'ye değişen).

$$q_e = K_F(C_e/D_o)^n \quad (\text{Modifiye edilmiş}) \quad (4.6)$$

log (Ce/Doz)' karşı çizilen log qe grafiğinin eğim ve kesim noktasından sırasıyla n ve K<sub>F</sub> sabitleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.7., hümik asit çözeltisinde test edilen partiküllerin DOM adsorpsiyonu için belirlenen doza göre normalize edilmiş modifiye Freundlich izoterm parametrelerini vermektedir. Orijinal pomza ve AAKÇ partikülleri DOM giderimi için etkisizdir. Bu durum K<sub>F</sub> parametresi değerlerine yansımış en düşük K<sub>F</sub> değerleri bu partiküller için belirlenmiştir. Ancak orijinal pomza partiküllerinin demir oksit ile kaplanması K<sub>F</sub> değerlerini arttırmış n

değerlerini azaltmıştır. Artan  $K_F$  değerleri daha iyi adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesidir. Kaplamadan sonra artan  $K_F$  değerleri, kaplamadan sonra ÇOK giderim verimlerinin artması ile de uyumludur (Şekil 4.9). Benzer şekilde hümik asit adsorpsiyonunda orijinal pomza ve demir kaplı partikülleri için hesaplanan  $K_F$  değerleri, sırasıyla 0,43 ve 1,11'dir (Kitiş vd., 2007). Test edilen tüm partiküller için belirlenen  $K_F$  değerleri incelendiğinde en yüksek  $K_F$  değeri ÇÇ için hesaplanmıştır ( $K_F= 1,099$ ). Bu sonuç en yüksek ÇOK giderim verimin (% 75) ÇÇ ile elde edilmesi ile de uyumluluk göstermektedir. Literatürde çelikhane cürufu ile DOM giderimi için bulunan  $K_F$  değerleri 0,731-1,134'tür (Kaplan Bekaroğlu, 2010). Beklenildiği gibi hematit ve geotit demir oksitleri DOM gideriminde etkili partiküller olup, bu partiküller de yüksek  $K_F$  değerlerine sahiptir.

Çizelge 4.7. Test edilen partiküllerle DOM adsorpsiyonu için hesaplanan modifiye Freundlich izoterm parametreleri

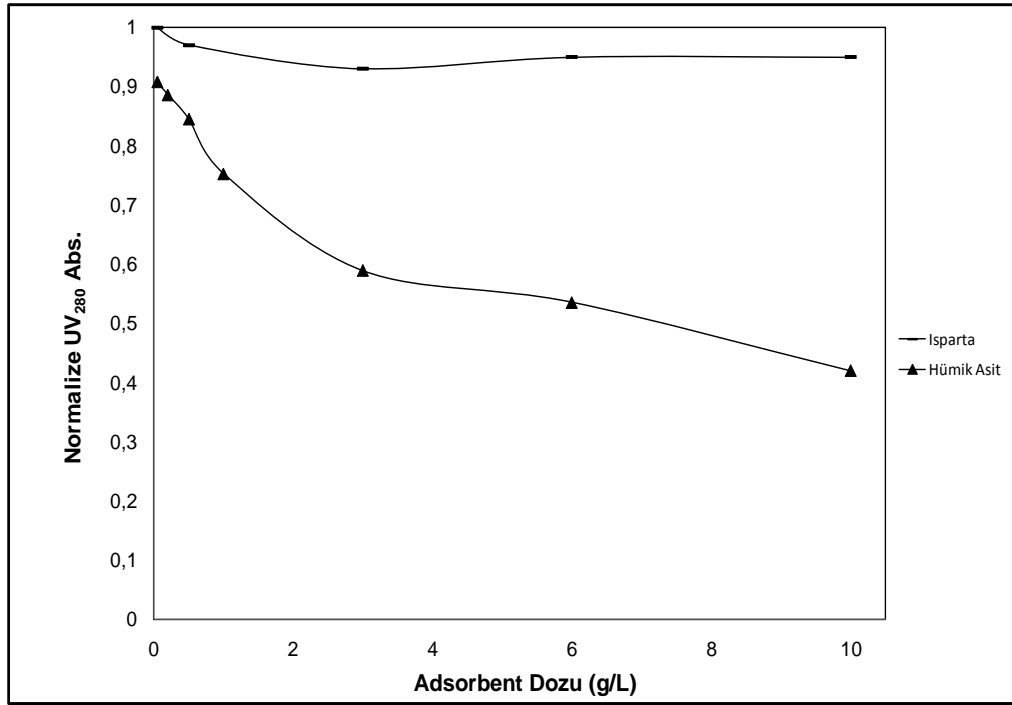
Adsorbent Tipi	$K_F^a$	$n^b$	R
Orijinal (muamelesiz) partiküller			
Isp 1	0,112	0,596	0,977
ÇÇ	1,099	0,49	0,794
OKÇ			
Geotit	0,638	0,563	0,961
Hematit	0,764	0,394	0,864
Modifiye (muameleli) partiküller			
Isp 1 DK	0,362	0,572	0,993
AAKÇ	0,242	0,760	0,961

a Doz-normalizeli Freundlich kapasite parametresi ( $\text{mg ÇOK /g adsorbent}$ )<sup>1-n</sup>.  
b Birimsiz.

#### 4.2.2. Doğal Su Deneyleri

Şekil 4.11., demir kaplı Isparta pomzası ile sentetik hümik asit çözeltisinden ve düşük SUVA değerine sahip olan Isparta içme suyu kaynağından DOM giderim verimlerinin kıyaslanmasını göstermektedir. Görüldüğü gibi demir kaplı Isparta

pomzası kullanarak gerçekleştirilen salt adsorpsiyon prosesi Isparta içme suyu kaynağından DOM gideriminde etkisizdir. Isparta içme suyu kaynağının SUVA değeri 0,7 L/mg ÇOK.m olup düşük SUVA değerine sahiptir. SUVA değeri suyun hidrofilik ve hidrofobik açıdan kompozisyonunu tanımlamaktadır ve SUVA değerleri 3 L/mg ÇOK.m'den düşük olduğunda DOM'un çoğunlukla hidrofilik kısımdan oluştuğunu göstermektedir. Dolayısıyla düşük SUVA değerine sahip olan Isparta içme suyu kaynağındaki DOM'un hidrofilik karakterde olduğunu söylemek mümkündür. Demir oksit yüzeylerin de tercihen hidrofobik kısımları gidererek etkili olduğu düşünüldüğünde düşük SUVA değerine sahip sularda etkili olmaması beklenen bir durumdur.



Şekil 4.11. Demir kaplı Isparta pomzası ile sentetik hümik asit çözeltisinden ve düşük SUVA değerine sahip Isparta içme suyu kaynağından adsorpsiyon prosesi ile DOM giderme verimlerinin karşılaştırılması (Demir kaplı Isparta pomzası < 63 µm; Isparta: Isparta içme suyu kaynağı)



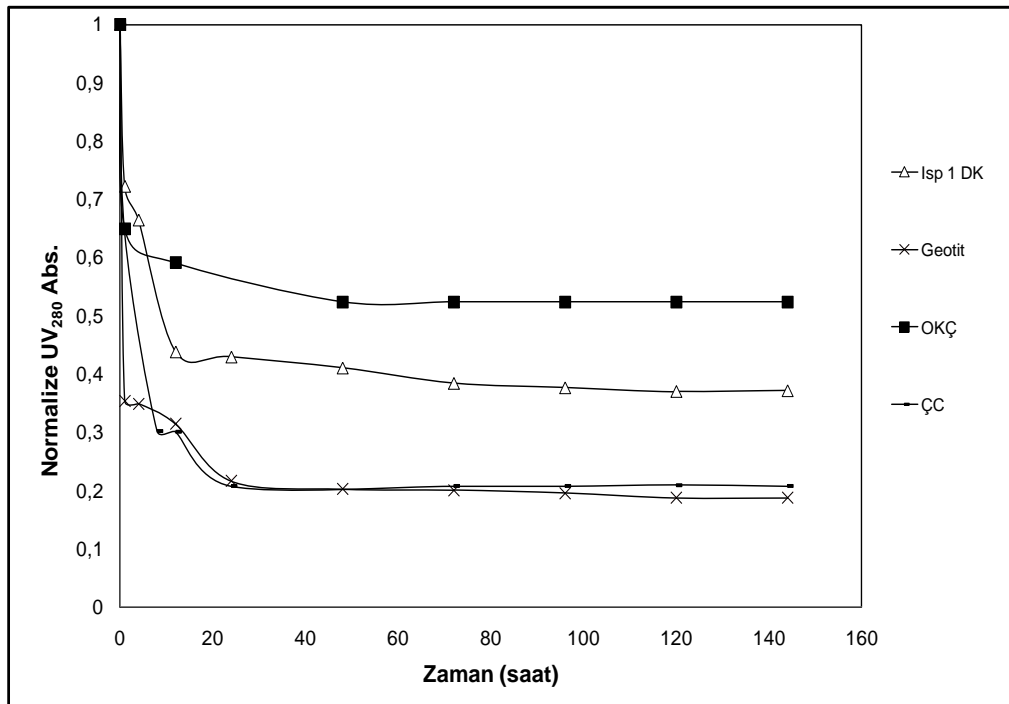
### **4.3. Orijinal ve yüzeyi modifiye edilmiş doğal ve atık partiküller kullanarak sentetik hümik asit çözeltisinden ve düşük SUVA değerlerine sahip sulardan DOM'un katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile giderimi**

Doktora tez çalışması üçüncü fazının ana amacı, hidrojen peroksit ve heterojen katalizör olarak orijinal/demir kaplı pomza/cüruf partikülleri, orijinal/asit aktiviteli kırmızı çamur, çelikhane cürufu, ticari geotit ve hematit kullanılarak sulardan DOM'un oksidatif gideriminin araştırılmasıdır. Üçüncü fazın spesifik amaçları ise aşağıda belirtilmiştir:

- Hidrojen peroksit ve heterojen katalizör (demir kaplı pomza partikülleri ve orijinal/asit aktiviteli kırmızı çamur, çelikhane cürufu, ticari geotit ve hematit) kullanılarak doğal sulardan ve model hümik asit çözeltisinden DOM'un katalitik oksidatif gideriminin araştırılması,
- Doğal pomza türünün/kaynağının, pomza partikül büyüklüğünün, hidrojen peroksit ve pomza dozlarının, pomza yüzey kimyasının ve radikal yakalayıcı varlığının katalitik oksidasyonla DOM giderimine olan etkilerinin tayin edilmesi,
- Katalizör eklenmeden salt hidrojen peroksit oksidasyonu ve katalizör (demir kaplı pomza partikülleri ve orijinal/asit aktiviteli kırmızı çamur, çelikhane cürufu, ticari geotit ve hematit) ve hidrojen peroksit ilavesiyle (katalitik oksidasyon+adsorpsiyon) DOM giderimlerinin belirlenip bu iki prosesin birbirleriyle ve salt adsorpsiyon prosesiyle (üç proses) karşılaştırılması,

### 4.3.1. Katalitik Hidrojen Peroksit Oksidasyonu

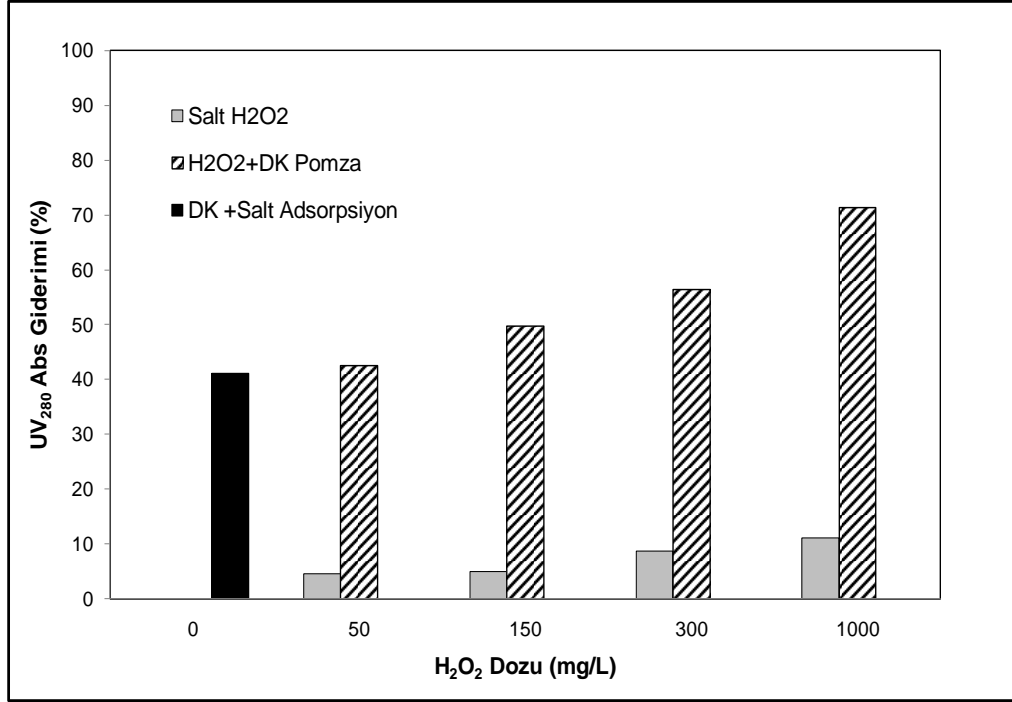
Adsorpsiyon izoterm deneylerinde olduğu gibi katalitik oksidasyon deneyleri tam karışımlı kesikli reaktörlerde değişik katalizör ve hidrojen peroksit dozları uygulanarak yapılmıştır. Kinetik deneyler için sabit katalizör ve hidrojen peroksit dozlarında 4, 8, 12, 24, 36, 48, 72, 96, 120 ve 144 saatlik katalitik oksidasyon süreleri test edilmiştir. Şekil 4.12., DOM'un katalitik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu için test edilen katalizörlerin zamana bağlı katalitik performansını göstermektedir. Test edilen tüm partiküller için 24 saatlik oksidasyon süresinden sonra DOM oksidasyonunda (UV<sub>280</sub> ve ÇOK olarak ölçülen) değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Örneğin Isp 1 DK partikülü için 24 saat süre sonunda % 57 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi elde edilirken 48 saat süre sonunda elde edilen UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi % 59'dur. Bu yüzden kesikli deneylerde reaksiyon süresi olarak tüm test edilen partiküller için 24 saat seçilmiştir.



Şekil 4.12. Çeşitli katalizörlerin ve hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı katalitik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyon kinetiği (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu:300 mg/L, katalizör dozu: 3 g/L, HA çözeltisinin başlangıç UV<sub>280</sub> absorbansı ve ÇOK konsantrasyonları sırası ile 0,287 cm<sup>-1</sup> ve 3 mg/L, Isp 1 DK: <63 µm tane boyut fraksiyonlu demir kaplı Isparta pomzası, ÇC: Çelikhane cürufu, OKÇ: Orijinal kırmızı çamur)

Şekil 4.13'te görüldüğü gibi salt hidrojen peroksit oksidasyonu ile elde edilen DOM giderim verimleri çok düşüktür. Salt hidrojen peroksitin birçok organik maddenin oksidasyonu için etkili bir oksidant olmadığı bilinmektedir (Huang ve Huang, 2008). Hümik asit çözeltisi için salt hidrojen peroksit prosesi ile en yüksek hidrojen peroksit dozunda bile (1000 mg/L) sadece % 11 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.13). Benzer şekilde Kitiş ve Kaplan (2007) tek başına hidrojen peroksit kullanımının hem doğal su hem de sentetik hümik asit çözeltisinden sadece % 7 UV absorbans ve ÇOK giderimi sağladığını ve Li vd. (2015) ise p-kloronitrobenzenin (pCNB) gideriminde tek başına hidrojen peroksit kullanımı ile %10 pCNB giderim verimi elde ettiklerini belirtmişlerdir.

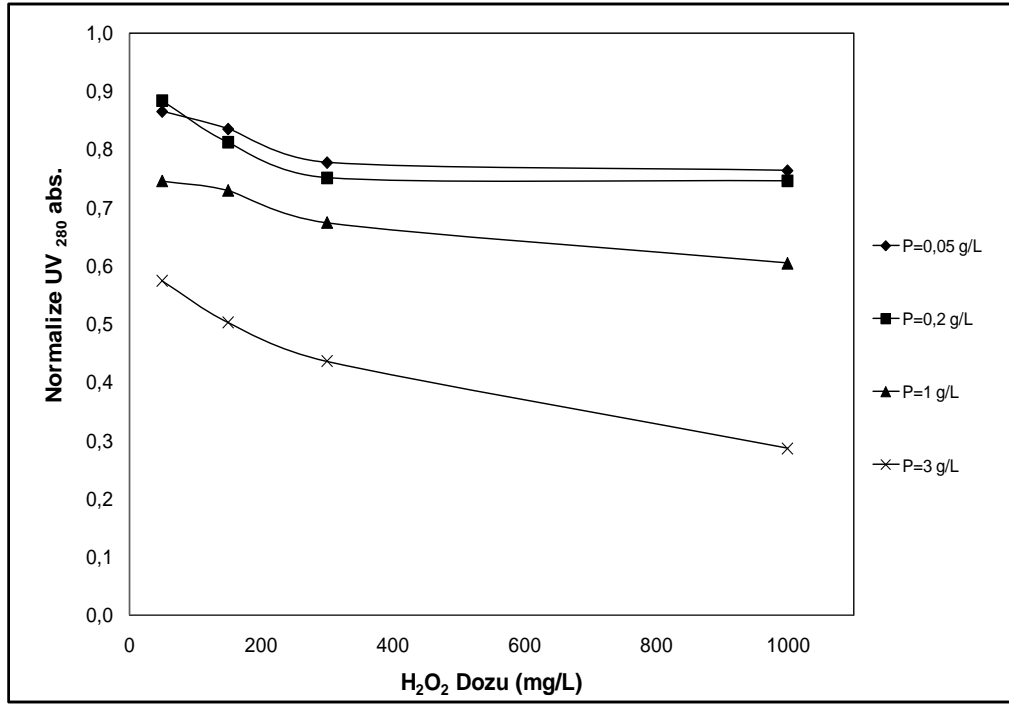
Demir kaplı pomzanın hidrojen peroksit ile birlikte kullanılması DOM giderimini önemli derecede arttırmıştır (Şekil 4.13). Katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile hem salt adsorpsiyon hem de salt hidrojen peroksit oksidasyonundan daha yüksek DOM giderim verimleri elde edilmiştir. Salt adsorpsiyon prosesi ile 3 g/L sabit kaplanmış pomza dozunda elde edilen UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi % 41 iken 300 mg/L dozunda hidrojen peroksit ve 3 g/L dozunda kaplanmış pomzanın birlikte kullanımı sonucunda % 56 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi sağlanmıştır. Demir kaplı pomza ve hidrojen peroksitin birlikte kullanılmasıyla elde edilen maksimum UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi ise %71'dir (3 g/L demir kaplı pomza ve 1000 mg/L hidrojen peroksit dozlamasında). Elde edilen bu sonuçlar DOM'un oksidatif gideriminde doğal pomzanın demir oksitle kaplanmasıyla güçlü oksidantların oluşumunun teşvik edildiğini göstermektedir. Demir kaplı pomza yüzeyindeki demir oksitler hidrojen peroksit bozunmasını artırarak OH<sup>•</sup> radikalleri oluşumunu sağlamakta ve böylece DOM giderim verimi de artmaktadır. Bir katalitik aktiviteden söz edilebilmesi için, katalizör varlığında hidrojen peroksit oksidasyonunun, salt hidrojen peroksit oksidasyonu ve katalizör yüzeyine salt adsorpsiyon proseslerinin toplamından daha yüksek olması gerekmektedir. Bu bağlamda Isp 1 DK pomza ile hidrojen peroksitin birlikte dozlanması ile elde edilen UV absorbans giderimleri, salt adsorpsiyon ve hidrojen peroksit oksidasyonunun bireysel performansından yüksek olduğu için bir katalitik aktiviteden söz edebilmek mümkündür.



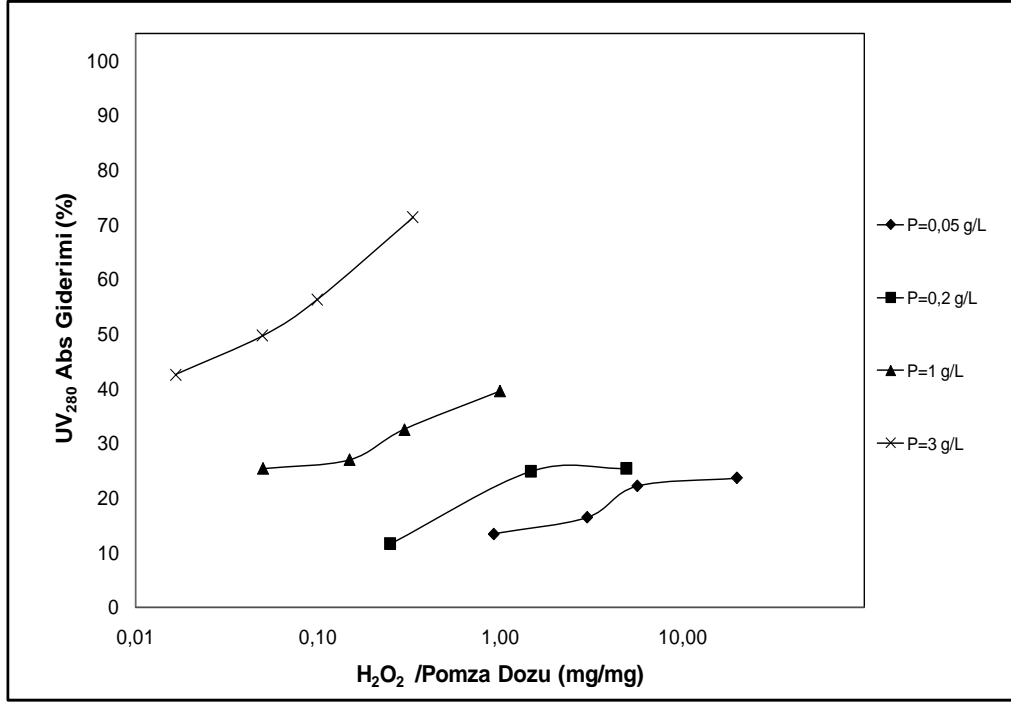
Şekil 4.13. Demir kaplı Isparta pomzası ile salt adsorpsiyon, salt hidrojen peroksit ve hidrojen peroksit ve demir kaplı pomzanın birlikte kullanıldığı katalitik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu ile hümik asit çözeltisi için UV<sub>280</sub> absorbans giderimi (<63 µm pomza fraksiyonu, pomza dozu: 3 g/L, sıcaklık:25°C, reaksiyon süresi: 24 saat, pH:6,86, DK: Demir kaplı)

Katalitik oksidasyon prosesinde hem kaplanmış pomza hem de hidrojen peroksit dozlarının artmasıyla DOM gideriminin de arttığı görülmektedir (Şekil 4.14). Sabit pomza dozunda, hidrojen peroksit dozu 50 mg/L'den 1000 mg/L'e arttırıldığında UV<sub>280</sub> giderim verimi de artmaktadır. Daha yüksek hidrojen peroksit dozlarında daha fazla OH<sup>•</sup> radikalleri üretildiğinden hidrojen peroksit dozunun artmasıyla giderim veriminin artması beklenen bir durumdur. Benzer gözlemler, Gurol ve Lin (2002), Kanel vd. (2004) ve Barreiro vd. (2007)'nin demiroksitler kullanarak yaptıkları organik bileşiklerin hidrojen peroksitli oksidasyonunda da tespit edilmiştir. Ayrıca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pomza (mg/mg) doz oranı arttığında, UV<sub>280</sub> absorbans giderimi de artmaktadır (Şekil 4.15). Çalışılan doz oranı 0,02 ila 20 aralığındadır. 0,33 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ kaplanmış pomza (mg/mg) doz oranında (1000 mg/L hidrojen peroksit ve 3 g/L pomza) % 71 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi sağlanmıştır. Daha düşük hidrojen peroksit (300 mg/L) ve pomza dozlarında (0,05 g/L) ( doz oranı 5,66) % 22 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimleri elde edilmiştir. Ayrıca sabit hidrojen peroksit dozunda, demir kaplı pomza dozu arttıkça hidrojen peroksit tüketimi artmıştır (Şekil 4.16). Bu durum

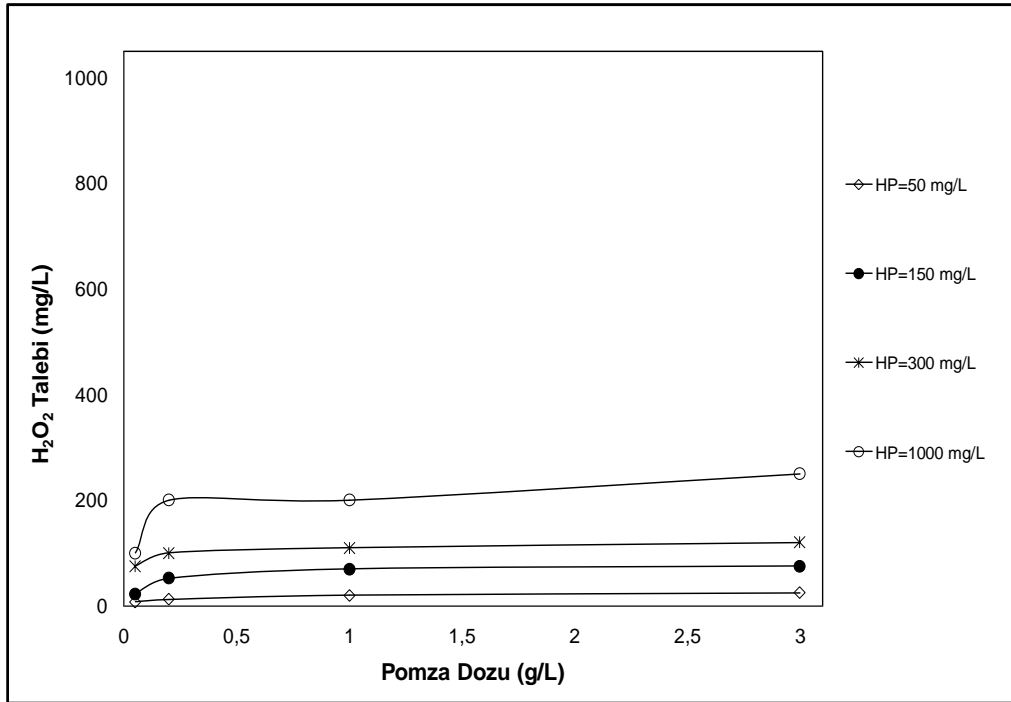
pomza dozunun artmasıyla pomza yüzeyindeki hidrojen peroksit ayrışmasının artarak hidroksil radikalleri oluşturması ile ilişkilidir.



Şekil 4.14. Hümik asit çözeltisinde demir kaplanmış Isparta pomzası ve hidrojen peroksit dozlarının UV<sub>280</sub> absorbans giderimine etkisi (Isparta pomzası, <63 µm tane boyut fraksiyonu, pomza dozları g/L' dir.)

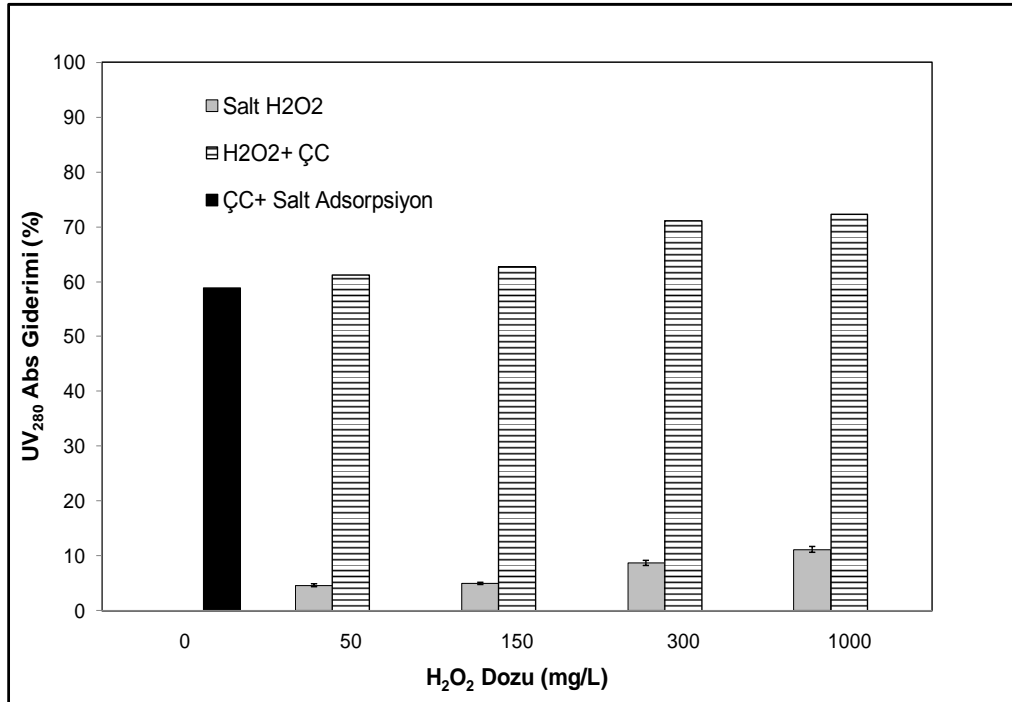


Şekil 4.15. Hümik asit çözeltisinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pomza (demir kaplı) doz oranlarının UV<sub>280</sub> absorbans giderimine etkisi (Isparta pomzası, <63 µm tane boyut fraksiyonu, pomza dozları g/L'dir.)



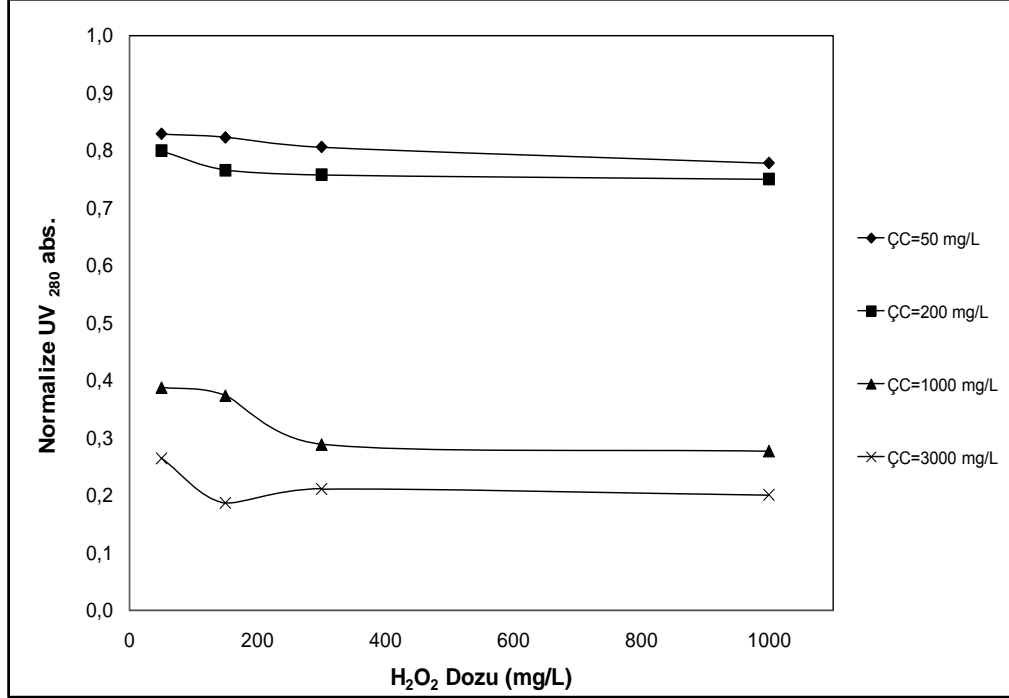
Şekil 4.16. Hümik asit çözeltisinde demir kaplanmış Isparta pomzası ve hidrojen peroksit dozlarının, hidrojen peroksit talebine etkisi (Isparta pomzası, <63 µm tane boyut fraksiyonu)

Şekil 4.17, katalizör olarak çelikhane cürufunun kullanılmasının katalitik hidrojen peroksit oksidasyonundaki etkisini göstermektedir. Daha önce de belirtildiği gibi salt hidrojen peroksit oksidasyonunda elde edilen  $UV_{280}$  absorbans giderim verimleri % 10 civarındadır. Çelikhane cürufu kullanılarak salt adsorpsiyon prosesi ile elde edilen  $UV_{280}$  absorbans giderim verimi ise % 58'dir. Çelikhane cürufu ve hidrojen peroksit birlikte kullanıldıklarında DOM giderim verimini arttırmıştır. En yüksek hidrojen peroksit dozunda (1000 mg/L) 1 g/L çelikhane cürufu kullanılarak yürütülen katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunda elde edilen maksimum  $UV_{280}$  absorbans verimi ise % 72'dir. Test edilen çelikhane cürufu % 26,68  $Fe_2O_3$  içeriğine sahiptir. Elde edilen bu sonuçlar ışığında, çelikhane cürufunda mevcut demir oksitlerin, tıpkı demir kaplı pomza partiküllerinde olduğu gibi hidrojen peroksit dekompozisyonunu katalizleyerek güçlü radikaller oluşturduğunu ve bu oluşan radikaller sayesinde DOM gideriminin arttığını söylemek mümkündür.



Şekil 4.17. Çelikhane cürufu ile salt adsorpsiyon, salt hidrojen peroksit ve hidrojen peroksit ve çelikhane cürufunun birlikte kullanıldığı katalitik oksidasyon prosesleri ile hümik asit çözeltisi için  $UV_{280}$  absorbans giderimi (250-500  $\mu$ m partikül fraksiyonu, katalizör dozu: 1 g/L, reaksiyon süresi: 24 saat, pH:6,86)

Şekil 4.18. ise DOM gideriminde hidrojen peroksit ve çelikhane cürufu dozlarının etkisini göstermektedir. Hem çelikhane cürufu hem de hidrojen peroksit dozlarının artmasıyla birlikte UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi de artmaktadır.



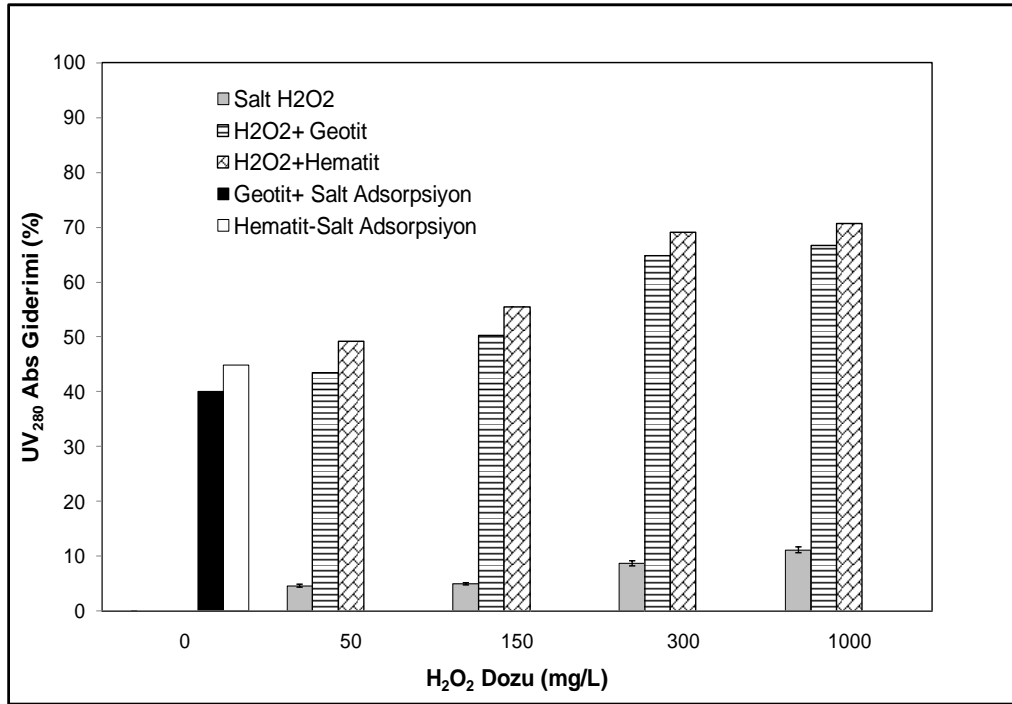
Şekil 4.18. Hüyük asit çözeltilisinde çelikhane cürufu ve hidrojen peroksit dozlarının UV<sub>280</sub> absorbans giderimine etkisi (Çelikhane cürufu, 250-500 µm tane boyut fraksiyonu)

Diğer bir atık malzeme olan orijinal kırmızı çamurun hidrojen peroksit ile birlikte kullanılması DOM giderimini etkilememiştir. En yüksek hidrojen peroksit dozunda bile (1000 mg/L) elde edilen giderim verimleri salt adsorpsiyonla elde edilen giderim verimleri ile hemen hemen aynıdır. Elde edilen sonuçlar orijinal kırmızı çamurun DOM oksidasyonunu katalizlemediğini göstermiştir. Bu durumun DOM'un kompleks yapısı ve kırmızı çamurun yüzey kimyasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.19, geotit/hematit üzerine salt adsorpsiyon, salt hidrojen peroksit oksidasyonu ve geotit/hematit ve hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunun hüyük asit çözeltilisi için UV<sub>280</sub> absorbans giderim etkinliğini göstermektedir. Hidrojen peroksit ilave etmeksizin 1 g/L dozunda geotit ve hematit kullanılarak salt adsorpsiyon prosesi ile elde edilen UV<sub>280</sub> absorbans

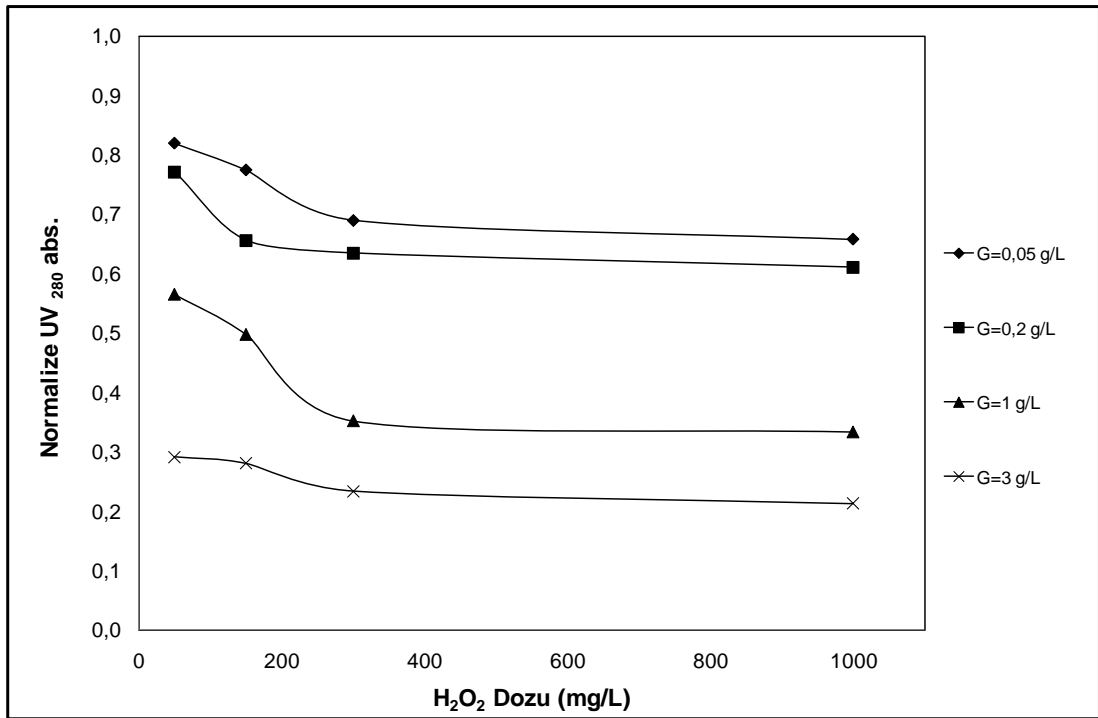


giderim verimi sırasıyla % 40 ve 45'tir. Önceden de belirtildiği gibi salt hidrojen peroksit oksidasyonu DOM gideriminde etkili bir proses değildir. Ancak demir oksitlerin (geotit ya da hematit) ve hidrojen peroksitin birlikte kullanılmasıyla DOM giderimi önemli derecede artış göstermiştir. Örneğin 1 g/L sabit geotit ve 300 mg/L hidrojen peroksitin birlikte kullanılmasıyla % 65 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi sağlanmıştır. Hatta geotit ve hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı katalitik oksidasyon prosesi ile elde edilen giderim verimleri, ayrı ayrı iki prosesin kullanılmasıyla (salt adsorpsiyon ve salt hidrojen peroksit oksidasyonu) elde edilen giderim verimlerinin toplamından yüksektir. Daha önce de belirtildiği gibi bu durumlarda katalitik aktiviteden söz etmek mümkündür. Benzer şekilde Li vd. (2015) tek başına geotit üzerine adsorpsiyon ile % 42 ve tek başına hidrojen peroksit oksidasyonu ile % 10 pCNB giderim verimi elde ederken heterojen Fenton benzeri proses ile (geotit+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) % 80 pCNB giderimi sağladıklarını belirtmişlerdir. Benzer trendler hematitin katalizör olarak kullanıldığı hidrojen peroksit oksidasyonunda da görülmektedir.



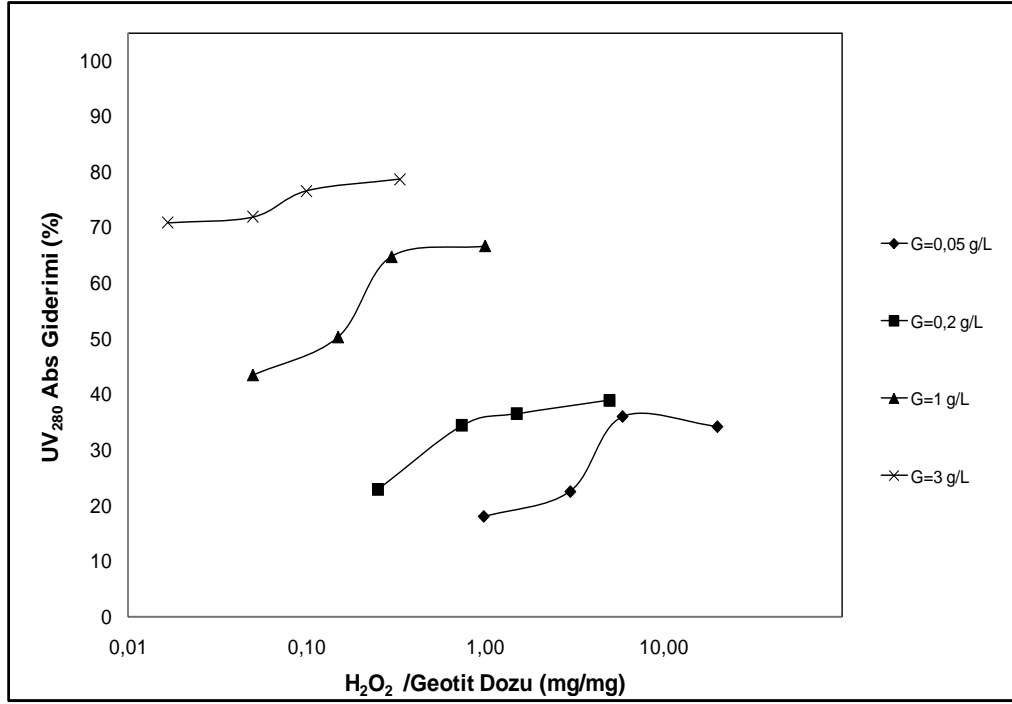
Şekil 4.19. Geotit ve Hematit ile salt adsorpsiyon, salt hidrojen peroksit ve hidrojen peroksit ve geotit/hematitin birlikte kullanıldığı katalitik oksidasyon prosesleri ile hümik asit çözeltisi için UV<sub>280</sub> absorbans giderimi (Geotit partikül fraksiyonu 45-100 µm, hematit partikül fraksiyonu <5 µm, katalizör dozu: 1 g/L, reaksiyon süresi: 24 saat, pH:6,86)

Diğer kullanılan partiküllere benzer şekilde hidrojen peroksit ve geotit dozlarının da artmasıyla DOM giderim verimi önemli derece gelişmiştir (Şekil 4.20.). Daha yüksek hidrojen peroksit dozlarında doğal organik maddeleri parçalamak için daha fazla OH<sup>•</sup> radikalleri oluşacağından, daha yüksek UV<sub>280</sub> giderim verimi sağlanmıştır (sabit geotit dozunda). Hidrojen peroksit 300 mg/L'den fazla olduğunda UV absorbans gideriminde önemli bir fark (artış) gözlenmemiştir. Benzer trendler hematit partikülü için de görülmektedir. Benzer şekilde Namkung vd. (2005) hidrojen peroksit dozunun artmasıyla toplam organik karbon gideriminin % 58'e arttığını belirtmişlerdir.



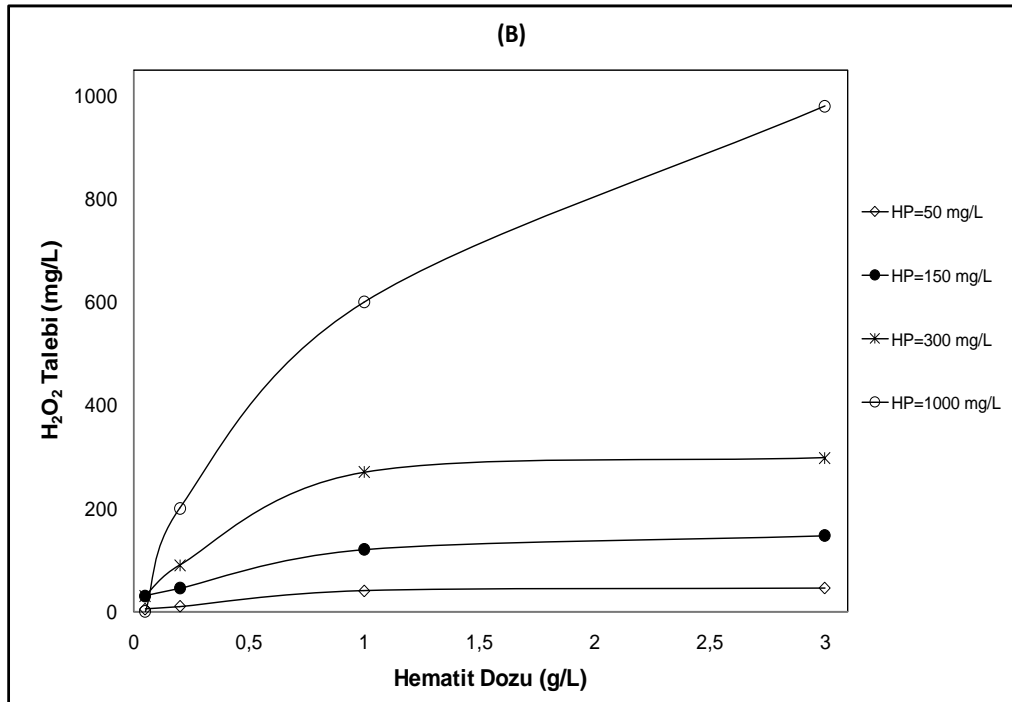
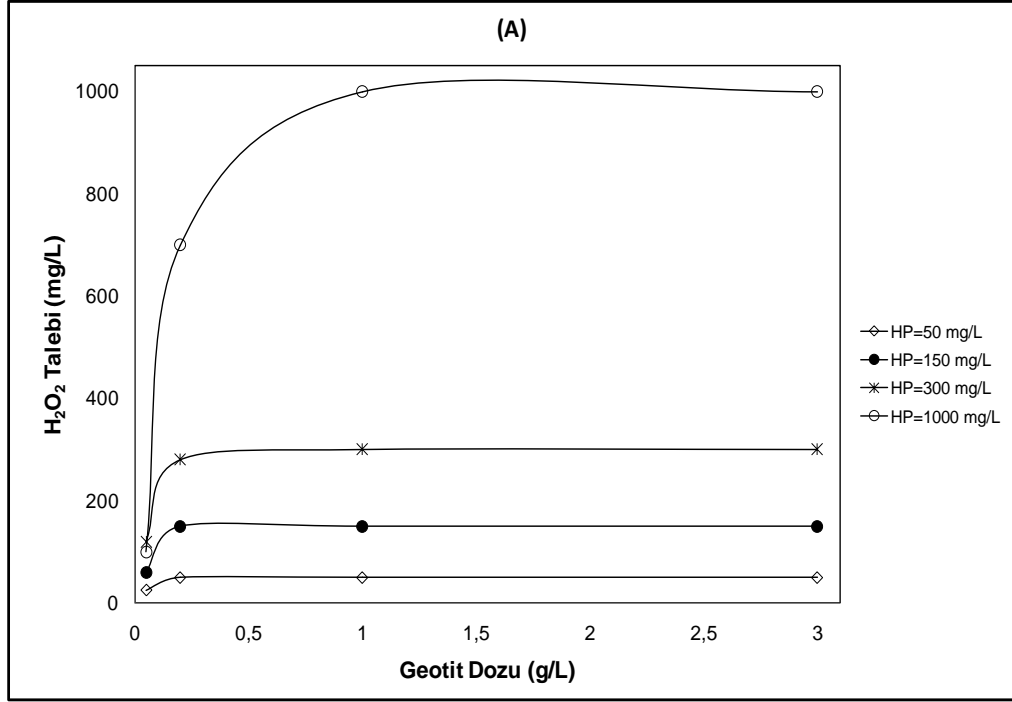
Şekil 4.20. Hüyük asit çözeltisinde geotit ve hidrojen peroksit dozlarının UV<sub>280</sub> absorbans giderimine etkisi (Geotit, 45-100 µm tane boyut fraksiyonu)

Test edilen tüm geotit dozlarında aynı trend gözlenerek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pomza (mg/mg) doz oranı arttığında, UV<sub>280</sub> absorbans giderimi de artmaktadır (Şekil 4.21.). Çalışılan doz oranı 0,02 ila 20 aralığındadır. 0,33 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ kaplanmış pomza (mg/mg) doz oranında (1000 mg/L hidrojen peroksit ve 3 g/L pomza) % 78 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimleri sağlanmıştır. Daha düşük hidrojen peroksit (300 mg/L) ve geotit dozlarında (0,05 g/L) (doz oranı 5,88) % 36 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimleri elde edilmiştir. Benzer trendler hematit partikülü için de görülmektedir.



Şekil 4.21. Hümik asit çözeltisinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/geotit doz oranlarının UV<sub>280</sub> absorbans giderimine etkisi (Geotit 45-100 µm tane boyut fraksiyonu)

Sabit hidrojen peroksit dozunda, geotit/hematit dozunun artmasıyla hidrojen peroksit tüketiminin de arttığı görülmektedir. (Şekil 4.22.) Geotit ve hematitin hidrojen peroksit talepleri karşılaştırıldığında, geotit katalizli oksidasyonun daha fazla hidrojen peroksit tüketimi sergilediği görülmüştür. Hatta test edilen tüm hidrojen peroksit dozları için 0,2 g/L'nin üzerinde geotit dozlamasından sonra (1 g/L ve 3 g/L) dozlanan tüm hidrojen peroksitin tamamen tüketildiği görülmektedir. Benzer gözlemler, Huang vd. (2001) tarafından yapılan araştırmalarda da bulunmuştur. Hematitin katalitik 2-klorofenolün katalizlenmesinde daha yüksek aktivite sergilemesine karşın hidrojen peroksit dekompozisyonunun katalitik aktivitesinin geotitte daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.



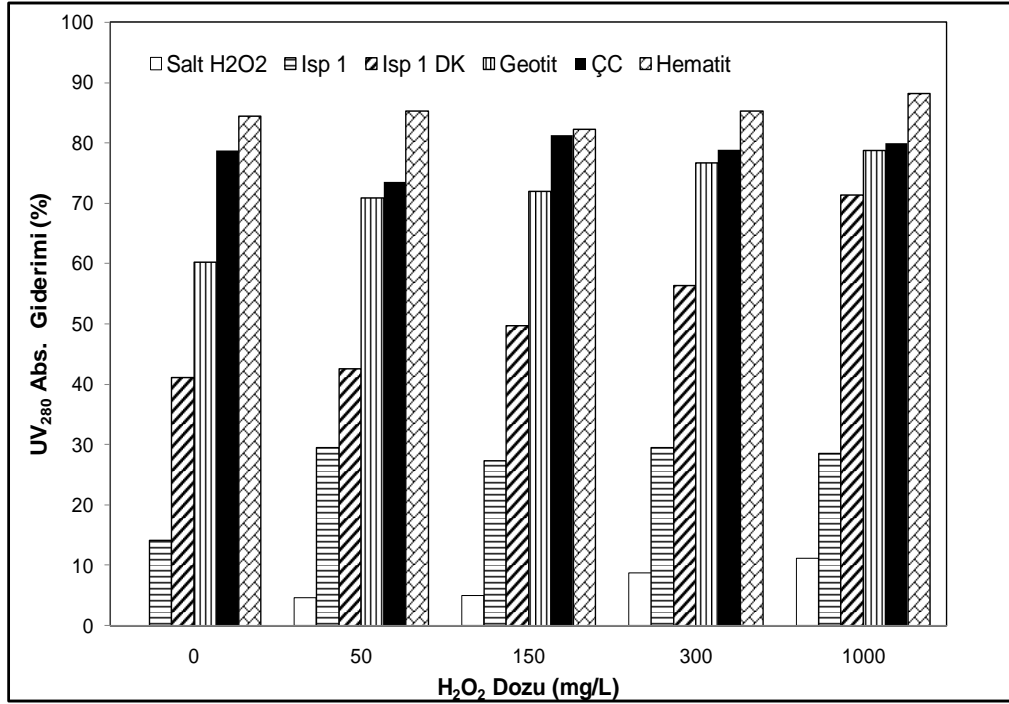
Şekil 4.22. Geotit (A) / hematit (B) ve hidrojen peroksit dozlarının, hidrojen peroksit talebine etkisi

Test edilen tüm partiküller için, DOM giderimi açısından katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunun (katalizör+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), salt adsorpsiyon prosesi ve salt hidrojen peroksit oksidasyonundan daha etkili olduğu açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.23.).

3 g/L dozunda orijinal pomza kullanılarak salt adsorpsiyon prosesinde elde edilen UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi % 14'tür. Orijinal pomza (3 g/L) ve hidrojen peroksit (1000 mg/L) birlikte kullanıldığında ise % 28 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi elde edilmiştir. Orijinal Isparta pomzası % 17,23 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 3,28 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 0,37 TiO<sub>2</sub> içeriğine sahiptir ve tüm bu metal oksitlerin hidrojen peroksit bozunmasını katalizlediği ve sonuçta güçlü radikallerin oluştuğu bilinmektedir. Bu yüzden doğal pomzanın kendisi de güçlü bir katalizör olabilir. Orijinal pomzanın demir ile kaplanmasıyla ise elde edilen UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimleri neredeyse 3'e katlamıştır (%71). Demir kaplı pomza ile elde edilen maksimum UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi % 71'dir (1000 mg/L hidrojen peroksit ve 3 g/L demir kaplı pomza dozunda).

Hematit ve çelikhane cürufu partikülleri için salt adsorpsiyon prosesi ve katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu verimleri kıyaslandığında bu partiküllerin DOM giderimini (UV<sub>280</sub> absorbansı olarak ölçülen) kayda değer miktarda arttırmadığı gözlenmektedir. Bu durum hematit ve çelikhane cüruf partiküllerinin 3g/L dozunda salt adsorpsiyon prosesiyle zaten yüksek giderim verimleri elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. Hematit ve çelikhane cürufu partikülleri kullanılarak salt adsorpsiyon ile elde edilen UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimleri sırasıyla % 84 ve 78'dir. Ancak daha düşük dozlarda bu partiküllerin hidrojen peroksit oksidasyonunu katalizleme etkisi daha açık bir şekilde görülebilmektedir. Örneğin hematit partikülü ile 1 g/L dozda salt adsorpsiyon prosesi ile % 44 UV<sub>280</sub> absorbans giderimi elde edilirken, 1 g/L dozunda hematit ile birlikte 300 mg/L hidrojen peroksit kullanıldığında % 60 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi sağlanmıştır. Benzer trendler çelikhane cürufu partikülü için de elde edilmiştir. Test edilen partiküllerin DOM giderimindeki katalitik aktivite sırası hematit > ÇC>geotit>Isp 1 DK>Isp 1'dir. Bütün bu elde edilen sonuçlar ışığında demir kaplı pomzanın ticari demir oksitler kadar etkili olduğunu söylemek mümkündür. Benzer şekilde Matta vd. (2007) fenton benzeri reaksiyonlar ile 2,4,6-trinitrotolueni (TNT) okside etmek için pH 3'te farklı demir mineralleri ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak kinetik deneyler yapmışlardır. Elde ettikleri oksidasyon kinetik datalarına göre demir minerallerinin katalitik aktivitelerinin pirit > magnetit > demir hidrit >lepidokrosit > hematit > geotit sırasını takip ettiğini belirtmişlerdir.

Lee vd. (2006) hidrojen peroksit ile birlikte ticari geotit, hematit ve magnetit kullanarak fenolün oksidasyonunu çalışmışlardır. Katalizörlerin verimi magnetit>hematit>geotit sırasını izlemiştir.

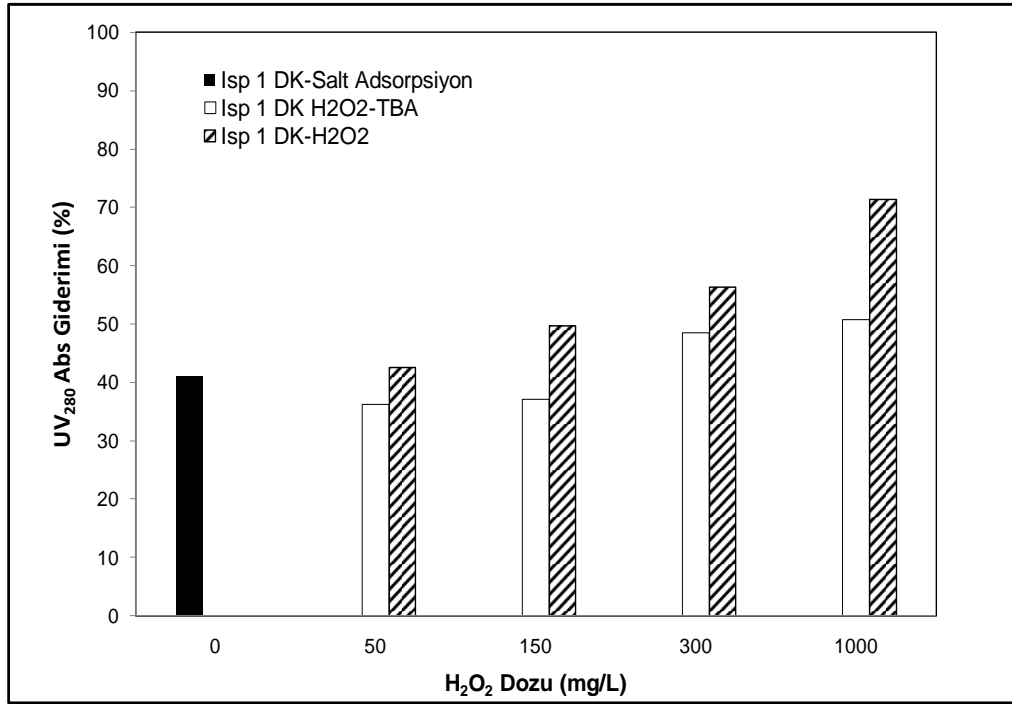


Şekil 4.23. Salt hidrojen peroksit oksidasyonu ve test edilen partiküller ile katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunun UV absorban giderme etkinliği (Katalizör dozu: 3 g/L, reaksiyon süresi: 24 saat, pH:6,86)

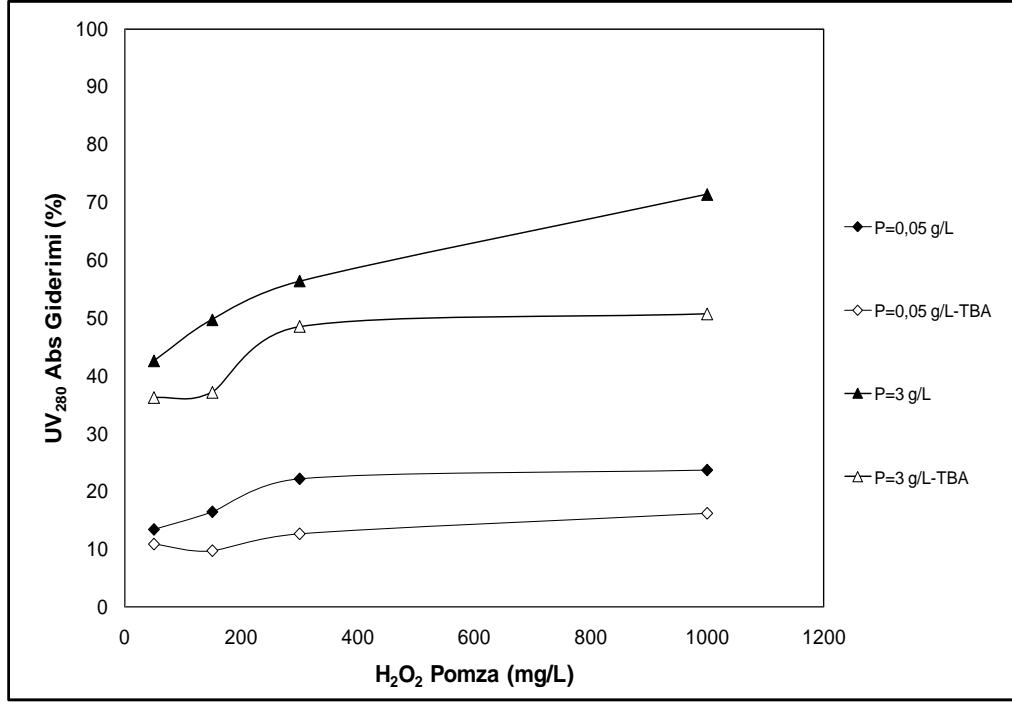
#### 4.3.2. Katalitik Hidrojen Peroksit Oksidasyonuna Radikal Yakalayıcının Etkisi

Demir kaplı pomza katalizli katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunda OH<sup>\*</sup> radikallerinin oluşumunu kanıtlamak için, deneyler güçlü bir radikal yakalayıcı olan tert bütanol ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. 3 g/L sabit demir kaplı pomza dozunda katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunda tert bütanol ilavesi ile DOM giderimi önemli şekilde azalmaktadır (Şekil 4.24.). 1000 mg/L hidrojen peroksit dozunda tert bütanol ilave edilmeksizin elde edilen UV<sub>280</sub> absorban giderim verimleri % 71 iken tert bütanol ilavesi ile giderim verimi % 48'e düşmüştür. Tüm hidrojen peroksit dozlarında tert bütanol ilavesi ile birlikte, giderim verimlerinin salt adsorpsiyonla elde edilen giderim verimlerine kadar düştüğü görülmektedir. Bu durum tert

bütanolün, oluşan OH<sup>\*</sup> radikalleri ile reaksiyona girerek katalitik aktiviteyi inhibe ettiğini ve DOM gideriminde sadece adsorpsiyon mekanizmasının etkili olduğunu göstermektedir. Bu nedenle DOM'un katalitik oksidasyonu sırasında OH<sup>\*</sup> radikallerinin üretildiği ve DOM gideriminde OH<sup>\*</sup> radikal mekanizmasının etkili olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca tert bütanolün katalitik aktiviteyi inhibe edici etkisi düşük pomza dozlarında da görülmektedir (Şekil 4.25.). Önceki çalışmalar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-demir oksit sistemlerinde organik maddeleri okside etmek için OH<sup>\*</sup> radikallerinin üretildiğini göstermiştir (Kwan ve Voelker, 2003; Luo vd., 2010; Rossi vd., 2012; Wang vd., 2013). Lin vd. (2014), geotit katalizli Fenton benzeri oksidasyonda tert bütanol ilavesinin PCB degradasyonunu önemli şekilde azalttığını ve geotit katalizli Fenton benzeri oksidasyonunun hidroksil radikallerinin üretimi ile katalizlendiğini belirtmişlerdir.



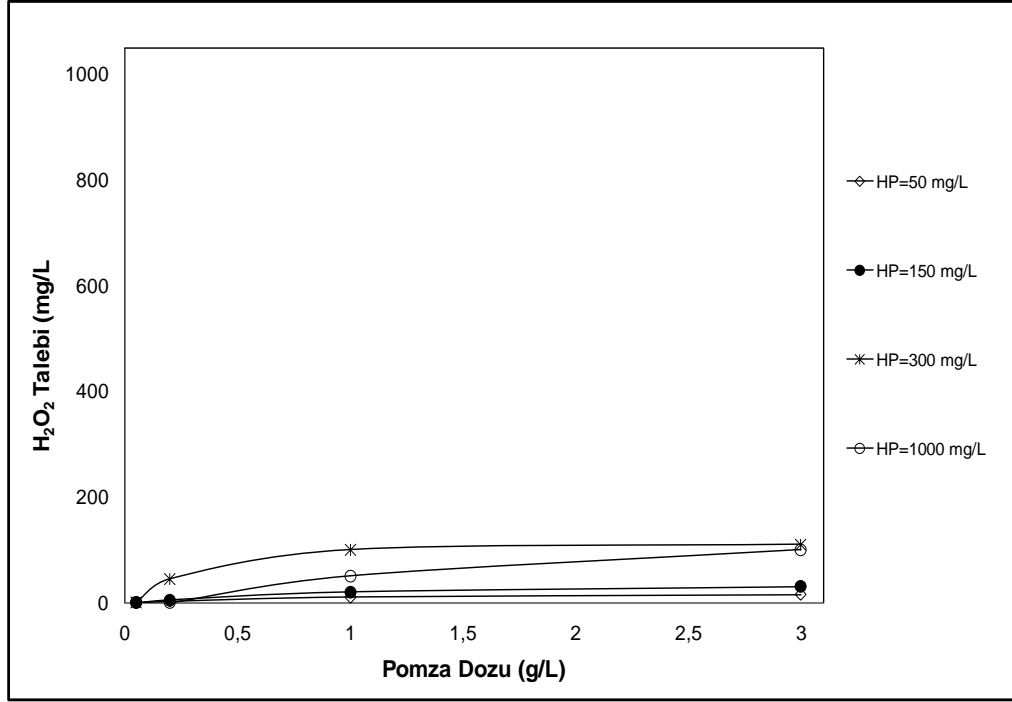
Şekil 4.24. Tert bütanol ilavesinin demir oksit kaplı pomza partikülü ve hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu üzerine etkisi (Isparta pomzası, <63 µm tane boyut fraksiyonu, pomza dozu: 3 g/L)



Şekil 4.25. Tert bütanolün farklı pomza dozlarında katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu üzerine etkisi (Isparta pomzası, <63 µm tane boyut fraksiyonu, tert bütanol konsantrasyonu= 10<sup>-3</sup> M)

Şekil 4.26., tert bütanol ilavesi edildikten sonra hidrojen peroksit oksidasyonunda pomza katalizörünün hidrojen peroksit talebini göstermektedir. Görüldüğü üzere tert bütanolün ilave edilmesi ile katalitik oksidasyon prosesindeki hidrojen peroksit tüketimi azalmıştır. Bu bulgular tert bütanol ilave edildikten sonra DOM gideriminin azalması ile de uyumludur.



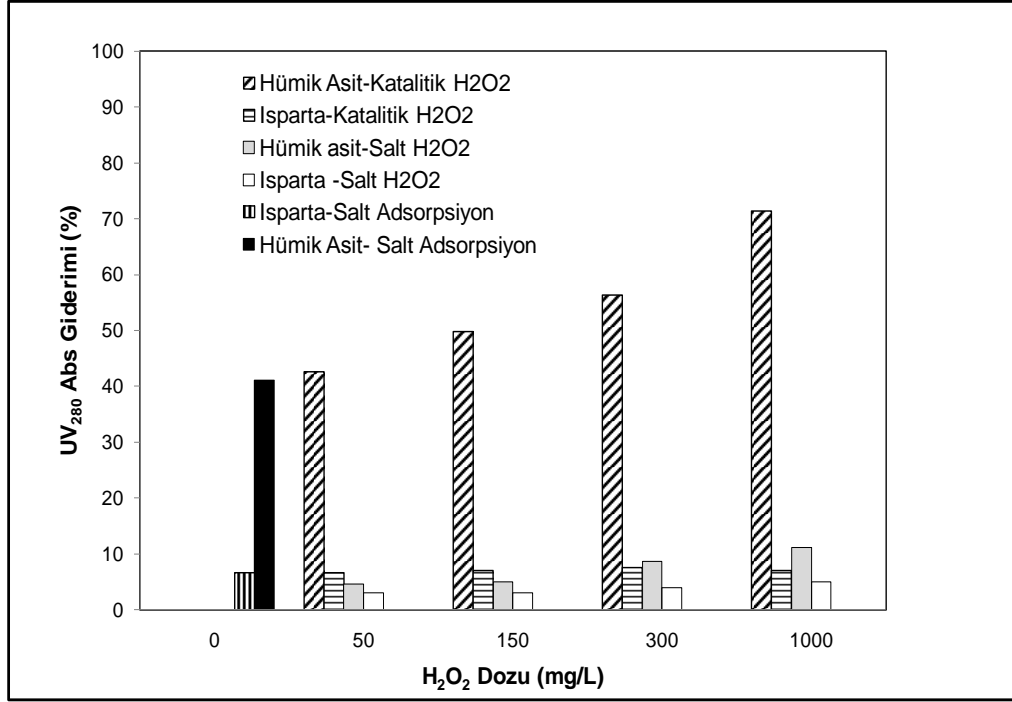


Şekil 4.26. Tert bütanol ilavesi ile hidrojen peroksit oksidasyonunda pomza katalizörünün  $H_2O_2$  talebi (Isparta pomzası,  $<63 \mu m$  tane boyut fraksiyonu, tert bütanol konsantrasyonu:  $10^{-3} M$ )

#### 4.3.3. Doğal Su Deneyleri

Çeşitli atık ve doğal malzemeler kullanarak düşük SUVA değerine sahip sulardan DOM'un katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile giderimini test etmek için doğal su testleri yapılmıştır. Sentetik hümik asit çözeltisinde test edilen tüm partiküller doğal sulardan katalitik DOM gideriminde de test edilmiştir. Ancak sentetik hümik asit çözeltisinden yüksek DOM giderimi sağlayan bu partiküller ile Isparta içme suyu kaynağında düşük DOM giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.27). Örneğin 3 g/L dozunda Isp 1 DK partikülü ve 300 mg/L hidrojen peroksitin kullanılmasıyla, sentetik hümik asit çözeltisinden % 56  $UV_{280}$  absorbans giderim verimi elde edilirken doğal sudan sadece % 7 absorbans giderim verimi elde edilmiştir. Isp 1 DK partikülü ve hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı proste maksimum elde edilen ÇOK ve  $UV_{280}$  absorbans giderim verimleri % 10'un altında olup elde edilen bu giderim verimleri salt adsorpsiyon ve salt hidrojen peroksit ile elde edilen giderim verimleri ile aynıdır (Şekil 4.27).

Isparta içme suyu kaynağının SUVA değeri 0,7 L/mg ÇOK.m olup düşük SUVA değerine sahiptir. SUVA değeri suyun hidrofilik ve hidrofobik açıdan kompozisyonunu tanımlamaktadır ve SUVA değerleri 3 L/mg ÇOK.m'den düşük olduğunda DOM'un çoğunlukla hidrofilik olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla düşük SUVA değerine sahip olan Isparta içme suyu kaynağındaki DOM'un hidrofilik karakterde olduğunu söylemek mümkündür. Sentetik su testlerinde de belirtildiği gibi demir oksit yüzeyler tercihen DOM'un hidrofobik kısımlarını gidermekte etkilidir. Bu sebeple de katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu, hidrofilik karakterde olan Isparta içme suyu kaynağından DOM gideriminde etkili olamamıştır. Benzer sonuçlar Kaplan Bekaroğlu, (2010) tarafından yapılan çalışmada da gözlenmiştir. Kaplan Bekaroğlu, (2010), iki farklı SUVA değerine sahip doğal suların katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile DOM giderimi araştırmış ve yüksek SUVA değerine sahip M. Beach suyunda (3,64 L/mg-m), düşük SUVA değerine sahip Alibeyköy suyuna kıyasla (1,41 L/mg-m) daha yüksek DOM giderim verimleri elde etmişlerdir. Ancak düşük SUVA değerine sahip olmasına rağmen Alibeyköy suyu için elde ettikleri maksimum  $UV_{280}$  absorbans giderim verimi % 67'dir. Mevcut çalışmadaki Isparta içme suyu kaynağının ÇOK değeri ile Kaplan Bekaroğlu (2010)'nun çalışmasındaki Alibeyköy içme suyu kaynağının ÇOK değeri birbirine yakındır. Ancak Isparta içme suyunun SUVA değeri Alibeyköy içme suyu kaynağından da daha düşüktür. Bu durum Isparta içme suyu kaynağının Alibeyköy içme suyu kaynağına göre daha hidrofilik olduğu anlamına gelmektedir. Dolayısıyla tercihen hidrofobik kısımları gidermede etkili olan demir oksit yüzeylerde katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunun çok düşük SUVA değerine sahip sulara etkili bir proses olmağını söylemek mümkündür.



Şekil 4.27. Salt hidrojen peroksit oksidasyonu, salt adsorpsiyon ve katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu prosesiyle Isparta içme suyundan ve hümk asit çözeltilisinden DOM giderimi (Isp 1 DK : <6 3 µm tane boyut fraksiyonlu demir kaplı Isparta pomzası, Pomza dozu: 3 g/L; sıcaklık: 25°C, pH: 7)

#### **4.4. Orijinal ve yüzeyi modifiye edilmiş doğal ve atık partiküller kullanarak sentetik hümik asit çözeltisinden ve düşük SUVA değerlerine sahip sulardan DOM'un katalitik ozonlama ile giderimi**

Doktora tez çalışması dördüncü fazının ana amacı, güçlü bir oksidant olan ozon ve heterojen katalizör olarak orijinal/demir kaplı pomza/cüruf partikülleri orijinal/asit aktiviteli kırmızı çamur, çelikhane cürufu, ticari geotit ve hematit kullanılarak sulardan DOM'un katalitik ozonlama prosesi ile gideriminin araştırılmasıdır. Dördüncü fazın spesifik amaçları ise aşağıda belirtilmiştir:

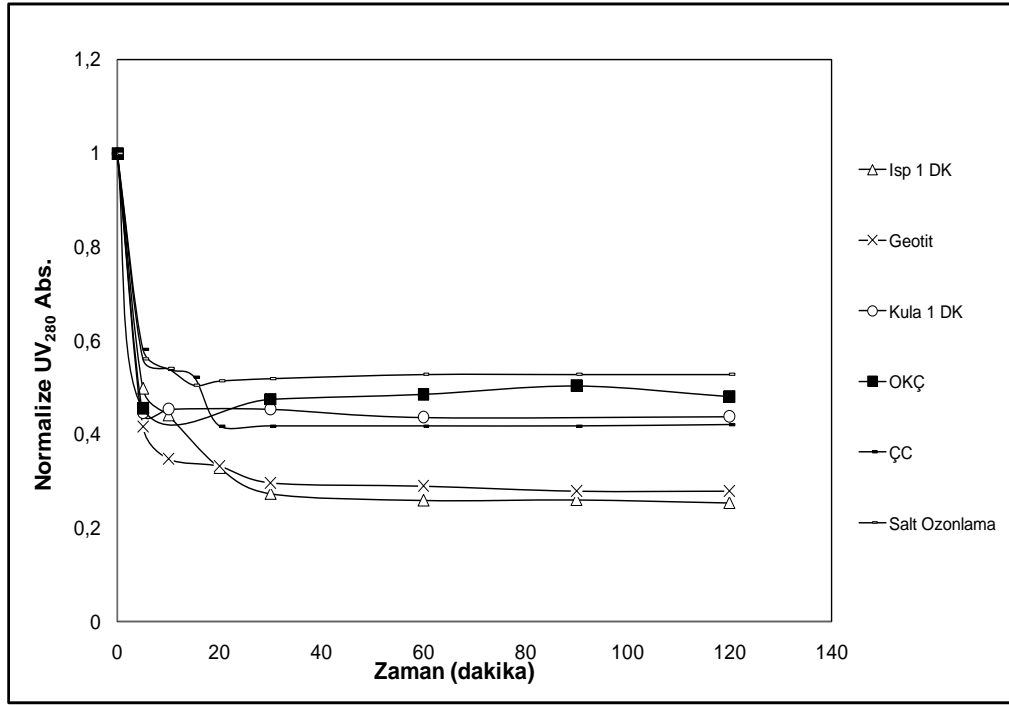
- Ozon ve heterojen katalizör olarak demir kaplı pomza/cüruf partikülleri ve orijinal/asit aktiviteli kırmızı çamur kullanılarak doğal sulardan ve model hümik asit çözeltisinden DOM'un katalitik ozonlama ile gideriminin araştırılması,
- Katalitik ozonlama prosesi için optimum şartların tespiti,
- Doğal pomza türünün/kaynağının, pomza/cüruf partikül büyüklüğünün, pomza dozlarının, pomza/cüruf yüzey kimyasının, radikal yakalayıcı varlığının, pH ve sıcaklığın, katalitik ozonlama ile DOM giderimine olan etkilerinin tayin edilmesi,
- Katalizör eklenmeden salt ozonlama ve katalizör (demir kaplı pomza partikülleri ve orijinal/asit aktiviteli kırmızı çamur, çelikhane cürufu, ticari geotit ve hematit) ve ozon ilavesiyle (katalitik ozonlama) DOM giderimlerinin belirlenip bu iki prosesin birbirleriyle ve salt adsorpsiyon prosesiyle (üç proses) karşılaştırılması,

#### 4.4.1. Salt Ozonlama ve Katalitik Ozonlama Deneyleri

Salt ozonlama prosesinin ve katalitik ozonlama prosesinde kullanılan farklı katalizörlerin DOM giderimi üzerindeki etkileri zamana bağlı olarak değerlendirilmiştir (Şekil 4.28). Şekil 4.30'da görüldüğü gibi salt ozonlama prosesi ile 60 dakikalık bir reaksiyon süresinden sonra DOM giderimi dengeye ulaşmakta ve bu süreden sonra giderim verimleri hemen hemen sabit kalmaktadır. OKÇ ve AAKÇ partikülünün ozonlama ile birlikte kullanılmasının doğal organik madde degradasyonu üzerinde kayda değer bir etki oluşturmadığı, hatta reaksiyonu katalizlemediği görülmektedir. Örneğin 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda salt ozonlama prosesi ile % 47 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi elde edilirken OKÇ partikülünün kullanıldığı katalitik ozonlama prosesi ile % 51 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi elde edilmiştir. Tez çalışmasının birinci aşamasında sulardan selenyum gideriminde son derece etkili olan kırmızı çamur partikülünün ozonlama reaksiyonunu katalizlemediği açıktır. Bu durumun sebebinin OH<sup>•</sup> radikallerin oluşumunu engelleyen OKÇ partikülünün yüzey kimyası ve doğal organik maddenin kompleks yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Test edilen katalizörler arasında Isp 1 DK partikülünün daha yüksek bir katalitik aktivite sergilediği açık bir şekilde görülmektedir. 60 dakikalık reaksiyon sonunda Isp 1 DK partikülünün kullanıldığı katalitik ozonlama prosesi ile sırasıyla % 74 ve % 47 UV<sub>280</sub> absorbans ve ÇOK giderim verimi sağlanmıştır. Kula 1 DK, ÇÇ ve geotit partikülünün kullanıldığı katalitik ozonlama prosesinde de Isp 1 DK partikülüne benzer trendler gözlemlenmiştir. 60 dakikalık reaksiyon süresinden sonra, Kula 1 DK, geotit ve ÇÇ partikülleri için sırasıyla % 56; 71 ve 59 UV absorbans giderim verimleri elde edilmiştir. Test edilen tüm partiküller için DOM giderim veriminin 60 dakikalık bir reaksiyon süresinden sonra kayda değer bir şekilde değişmediği ve dengeye ulaştığı görülmektedir. Park vd. (2004) ticari geotit kullanarak yürüttükleri katalitik ozonlama prosesinde 40 dakikalık reaksiyon zamanından sonra % 54 ÇOK giderim verimi elde ettiklerini, Amin vd. (2010) ise katalizör olarak zeolit kullandıkları katalitik ozonlama prosesi ile fenol gideriminin ilk 20 dakika içinde doygunluğa ulaştığını belirtmişlerdir. Bu bağlamda literatürdeki çalışmalara ve elde

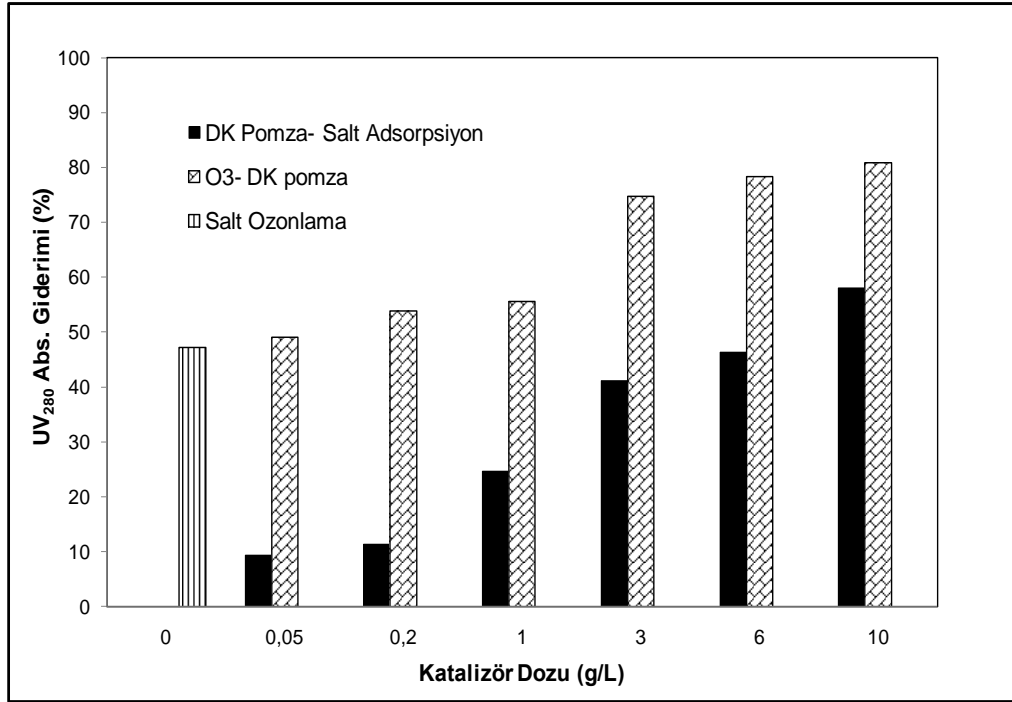
edilen sonuçlara dayanarak daha sonra yapılacak deneylerde 60 dakikalık bir denge zamanı seçilmiştir.



Şekil 4.28. Salt ozonlama ve çeşitli katalizörlerin kullanıldığı katalitik ozonlama prosesi kinetiği (ozon dozu= 3mg/L, katalitik ozonlamada kullanılan katalizör dozu=3000 mg/L, sıcaklık=25°C, HA çözeltisinin başlangıç UV<sub>280</sub> absorbanı ve ÇOK konsantrasyonları sırası ile 0,287 cm<sup>-1</sup> ve 3 mg/L; Isp 1 DK: <63 µm tane boyut fraksiyonlu demir kaplı Isparta pomzası, Kula 1 DK: <63 µm tane boyut fraksiyonlu demir kaplı Kula volkanik cürufu, ÇÇ: Çelikhane cürufu, OKÇ: Orijinal kırmızı çamur)

Şekil 4.29., salt ozonlama, demir kaplı Isparta pomzasının kullanıldığı salt adsorpsiyon ve katalitik ozonlama proseslerinin DOM giderme etkinliklerini kıyaslamaktadır. Salt ozonlama prosesi ile % 47 UV<sub>280</sub> absorbanı giderimi ve % 10 ÇOK giderimi elde edilmiştir. Ozonun çözülmüş organik maddeyi tamamen okside edemediği bilindiğinden bu beklenen bir durumdur (Amy vd., 1992; Miltner vd., 1992; Chen ve Wang., 2011). Can ve Gurol, (2003) bir içme suyu arıtma tesisinde 2-5 mg/L arasında ozon dozlarıyla ozonlama prosesi ile yaklaşık sadece % 10-20 ÇOK giderimi elde edildiğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde Lee vd. (2009a) salt ozonlama ile % 5 ÇOK giderirken Wang ve Pai, (2001) % 15 ÇOK giderim verimi elde ettiklerini belirtmişlerdir. Molnar vd. (2012) salt ozonlama ile % 6 ÇOK giderimi elde etmiştir.

Şekil 4.29.'da görüldüğü gibi en düşük UV absorbands giderim verimi salt adsorpsiyon prosesi ile elde edilmektedir. Diğer yandan demir kaplı Isparta pomzası ve ozonun birlikte kullanılması (katalitik ozonlama), doğal organik madde giderimini (UV<sub>280</sub> ve ÇOK olarak) önemli derecede arttırmıştır. Katalitik ozonlama ile elde edilen giderim verimleri hem salt ozonlama hem de salt adsorpsiyon ile elde edilen giderim verimlerinden de büyüktür. Örneğin salt adsorpsiyon prosesi ile 3 gr/L dozla demir kaplı pomza kullanarak % 41 UV<sub>280</sub> absorbands giderim verimi elde edilirken katalitik ozonlama prosesi ile % 75 UV<sub>280</sub> absorbands giderim verimi sağlanmıştır (Şekil 4.29). Benzer şekilde Yuan vd. (2012) pomza üzerine adsorpsiyon prosesinin pCNB giderimine önemli bir katkı sağlamadığını ancak pomza katalizli ozonlama prosesi ile pCNB degradasyonunun önemli derecede arttığını belirtmişlerdir. Demir kaplı pomza kullanılarak katalitik ozonlama prosesi ile elde edilen maksimum UV<sub>280</sub> absorbands ve ÇOK giderim verimleri (10 g/L pomza dozunda) sırasıyla % 81 ve 46'dır.

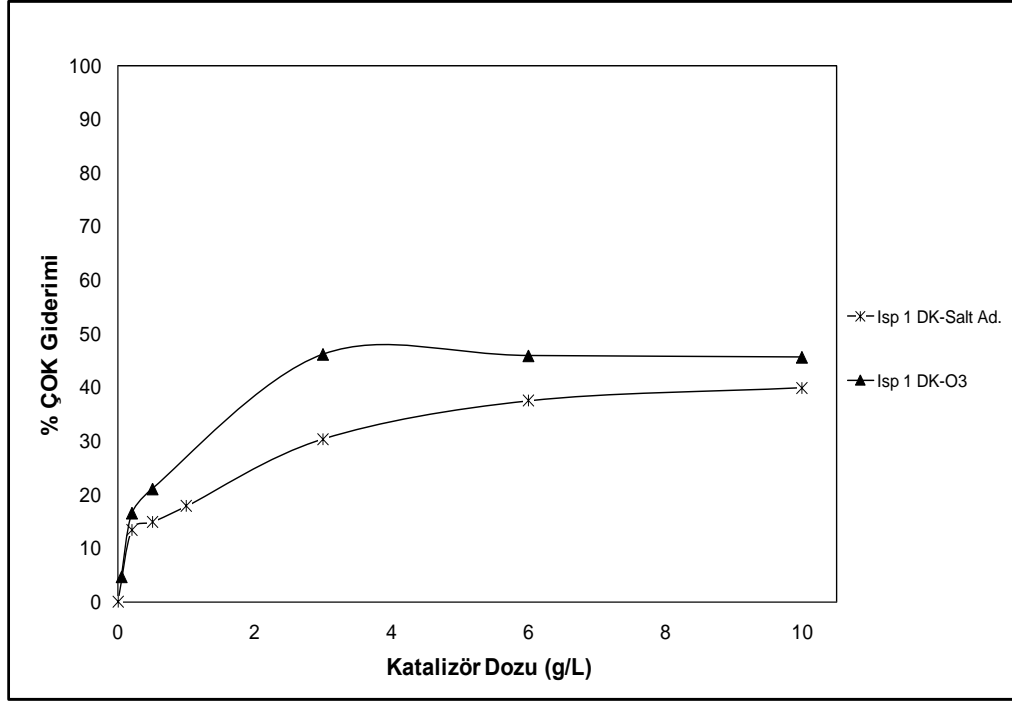


Şekil 4.29. Salt ozonlama ve demir kaplı Isparta pomzası kullanılarak salt adsorpsiyon ve katalitik ozonlama proseslerinin hümik asit çözeltisi için UV<sub>280</sub> absorbands giderme verimleri üzerinde katalizör dozunun etkisi (<63 µm pomza fraksiyonu, sıcaklık 25°C, reaksiyon süresi 24 saat, pH:6,86, ozon dozu 3 mg/L, DK: Demir kaplı)

Şekil 4.30., demir kaplı Isparta pomzasının kullanıldığı salt adsorpsiyon ve katalitik ozonlama proseslerinin ÇOK giderme verimlerini göstermektedir. Hem salt adsorpsiyon hem de katalitik ozonlama prosesinde pomza dozunun artması ile birlikte elde edilen giderim verimleri de artmaktadır. Bu durum pomza dozunun artmasıyla birlikte demir oksit yüzeylerin artması ile ilişkilidir. Katalitik ozonlama prosesinde de pomza dozunun artmasıyla artan demir oksit yüzeyler daha fazla OH<sup>-</sup> radikallerinin oluşmasına olanak sağlayacağından giderim verimlerinin artması beklenen bir durumdur. Benzer şekilde Asgari vd. (2012a) pomza dozunun 0,25 g/L'den 10 g/L'ye artmasıyla hümik asit gideriminin de %50'den % 99'a arttığını belirtmişlerdir.

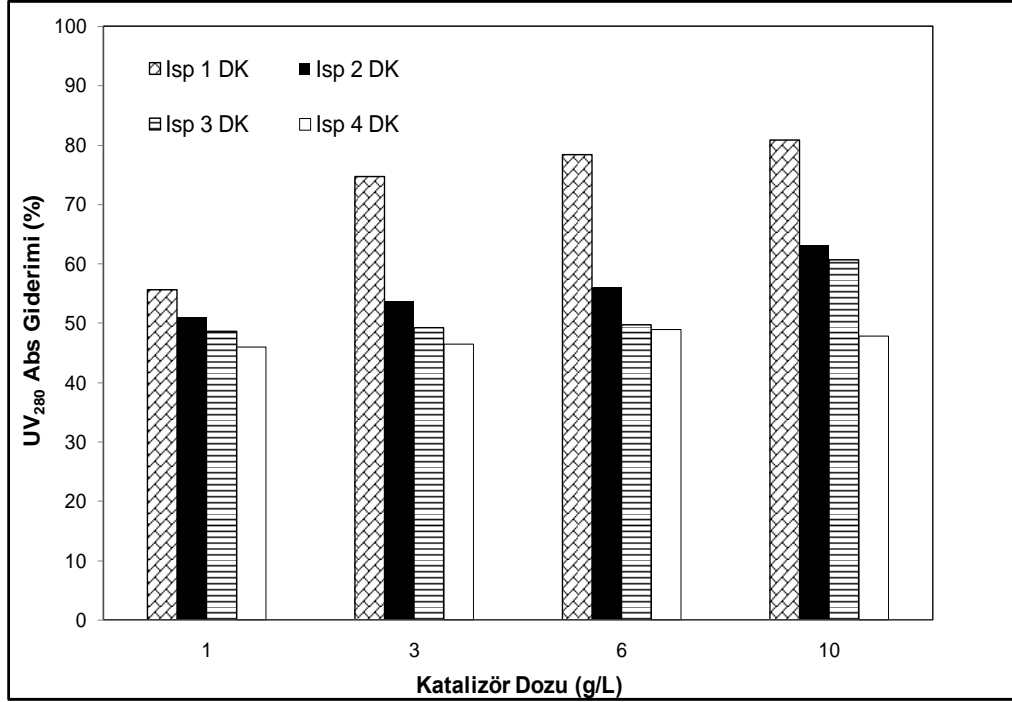
Her iki prosesle de elde edilen ÇOK giderim verimleri, UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimleri ile tutarlılık göstermektedir. Demir kaplı pomza ve ozonun birlikte kullanılması ile ÇOK giderim verimleri artmıştır. Salt adsorpsiyon prosesi ile 3 gr/L dozla demir kaplı pomza kullanarak % 30 ÇOK giderim verimi elde edilirken katalitik ozonlama prosesi ile % 46 ÇOK giderim verimi sağlanmıştır (Şekil 4.30.). Benzer şekilde Zhang vd. (2008c) doğal organik maddenin geotit katalizli ozonlanması bireysel ozonlama ile mukayese edildiğinde, katalitik ozonlamanın UV<sub>254</sub> ve ÇOK giderim verimini arttırdığını belirtmişlerdir. Demir kaplı pomza kullanılarak katalitik ozonlama prosesi ile maksimum % 46 ÇOK giderim verimi elde edilmiştir (3 g/L pomza dozunda).





Şekil 4.30. Demir kaplı Isparta pomzası kullanılarak salt adsorpsiyon ve katalitik ozonlama proseslerinin hümik asit çözeltisi için ÇOK giderme verimleri üzerinde adsorbent/katalizör dozunun etkisi (<63 µm pomza fraksiyonu, sıcaklık 25°C, reaksiyon süresi 24 saat, pH:6,86, ozon dozu 3 mg/L, DK: Demir kaplı)

Katalitik ozonlama prosesinde DOM giderimine partikül boyut fraksiyonunun etkisi Şekil 4.31.'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi en yüksek DOM giderimi en küçük boyut fraksiyonuna sahip demir kaplı Isparta pomzası kullanılarak (Isp 1 DK) sağlanırken, en düşük DOM giderim verimi de demir kaplı Isparta pomzasının en büyük boyut fraksiyonu (Isp 4 DK) kullanılarak elde edilmiştir. 10 g/L pomza dozunda Isp 1 DK partikülü ile % 81  $UV_{280}$  absorbans giderim verimi elde edilirken Isp 4 DK partikülü ile % 48  $UV_{280}$  absorbans giderim verimi elde edilmiştir. En küçük tane boyut fraksiyonuna sahip olan pomza numunesinin (Isp 1 DK) yüzey alanı  $9,2 \text{ m}^2/\text{g}$  olup demir kaplı pomza partikülleri içerisinde en yüksek yüzey alanına sahiptir. Dolayısıyla en yüksek DOM giderim veriminin en küçük tane boyut fraksiyonuna sahip demir kaplı pomza partikülünde elde edilmesi bununla ilişkilendirilebilir. Test edilen tüm fraksiyonlarda pomza (katalizör) dozunun artmasıyla birlikte  $UV_{280}$  absorbans giderim verimi de artmıştır. Benzer gözlemler demir kaplı Isparta pomzası kullanılarak katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile DOM gideriminde de bulunmuştur (Kaplan Bekaroğlu, 2010).

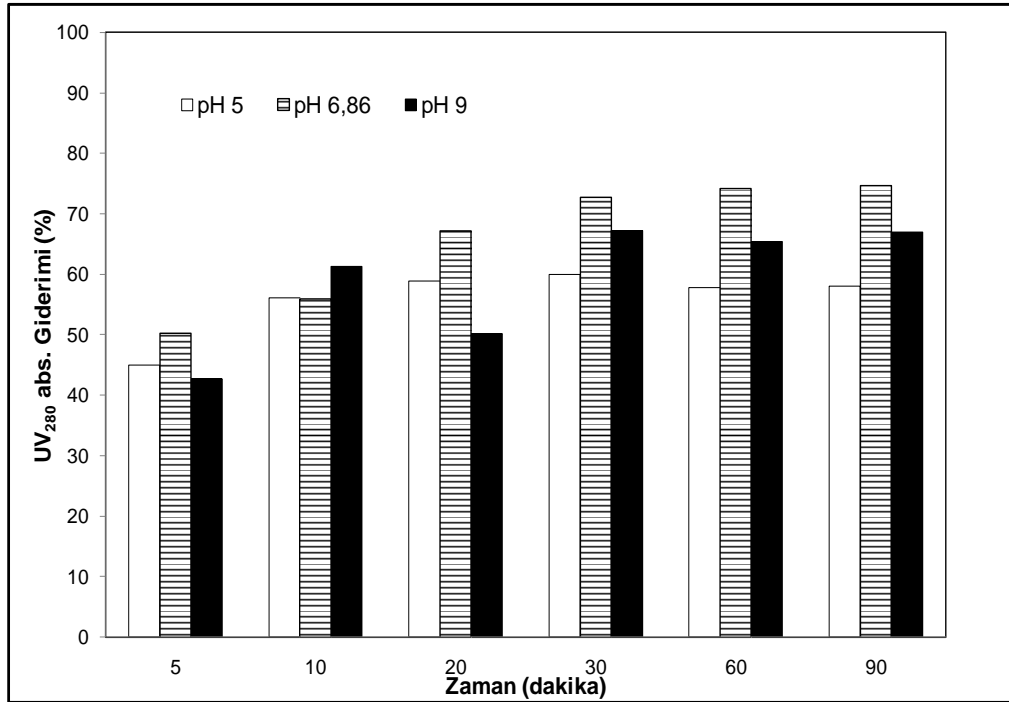


Şekil 4.31. Katalitik ozonlama prosesi ile hümik asit çözeltisinde  $UV_{280}$  absorbans giderimine kaplanmış partikül boyut fraksiyonunun etkisi (DK: Demir kaplı, Isp 1, 2, 3 ve 4 sırasıyla <63, 63-125, 125-250 ve 250- 1000  $\mu m$  Isparta pomzasının tane boyut fraksiyonunu gösterir, ozon dozu: 3 mg/L; T: 25°C; pH: 6,86).

Katalizör olarak demir kaplı Isparta pomzası kullanarak katalitik ozonlama prosesi üzerinde pH değerinin etkisini belirlemek amacıyla üç farklı pH değerinde (5; 6,86; 9) deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.32., DOM giderimi üzerinde çözelti pH değerinin etkisini göstermektedir. Test edilen tüm pH değerleri karşılaştırıldığında en yüksek DOM giderim veriminin hümik asit çözeltisinin orijinal pH değeri olan 6,86 değerinde elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.32.). 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda pH 5, 6,86, 9 değerleri için sırasıyla  $UV_{280}$  absorbans giderim verimleri, %58, %74, % 65 olarak bulunmuştur.

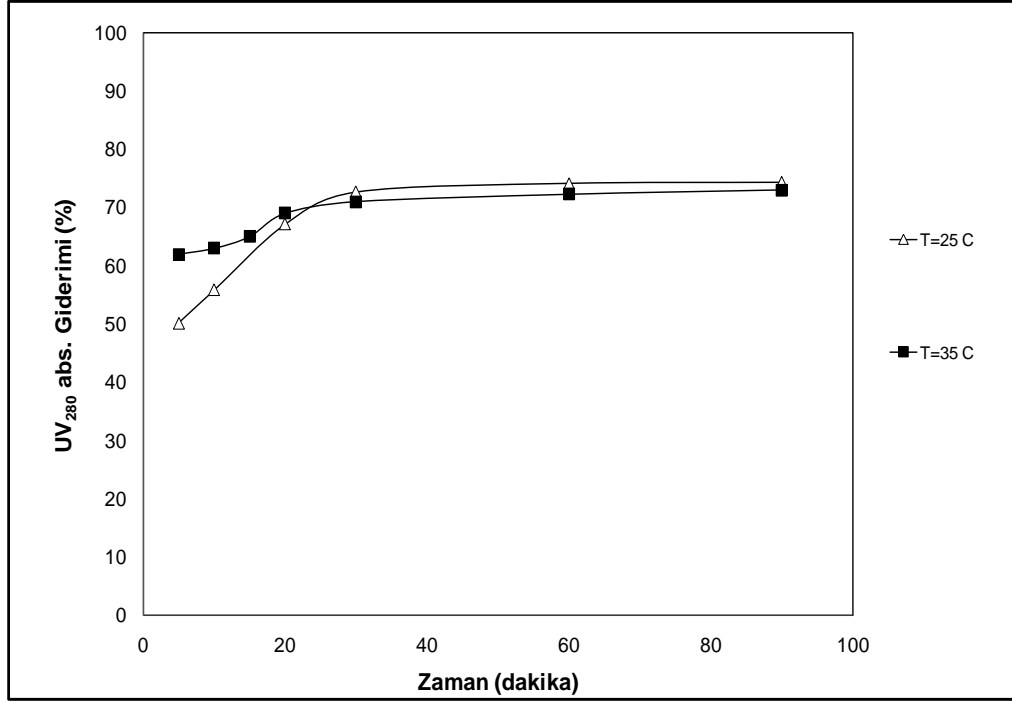
Katalitik ozonlama prosesinde çözeltinin pH değeri, hidroksil radikallerinin üretimini, katalizin yüzey özelliklerini ve ozon dekompozisyonunu etkileyen önemli bir faktördür (Kasprzyk-Hordern vd., 2003; Huang vd., 2015). Dolayısıyla çözelti pH'ı katalitik ozonlama prosesinde kompleks bir etkiye sahip olduğu için pH etkisini iki farklı açıdan incelemek daha doğru olacaktır. Bunlardan birincisi çözelti pH değerinin ozon dekompozisyonunu etkilemesidir. Asidik şartlar altında hidroksil radikallerinin üretimi sınırlıdır. Dolayısıyla asidik pH değerlerinde (pH 5) giderim

veriminin düşük olması beklenen bir durumdur (Kasprzyk-Hordern vd., 2003). İkincisi katalizör yüzeyi ile hümik asitler arasındaki elektrostatik etkileşimler ile ilişkilidir. Suyun pH değeri pomzanın pH<sub>pzc</sub> değerinin altında ya da üstünde olduğunda demir kaplı pomzanın yüzeyi pozitif ya da negatif yüklü hâle gelir. Çözelti pH'ı nötr olduğunda ise pomza yüzeyi de nötr hale gelir. Kaplanmış Isparta pomzasının (Isp 1 DK partikülünün) pH<sub>pzc</sub> değeri 6,2 olduğu için çalışılan deneysel şartlar altında (pH değeri 6,86) iken pomza yüzeyinin nötr olması beklenir. Benzer şekilde Zhang ve Ma (2008) nötr yüklü geotit yüzeyinin (çözelti pH=7), pozitif ya da negatif yüklü yüzeylerden daha aktif olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bu bulgular literatürdeki diğer çalışmalarla da uyumluluk göstermektedir. Ren vd. (2012) ise pH değerinin 5'ten 7,7'ye artmasıyla birlikte DYÜ giderim veriminin de % 64'ten % 99,5'e arttığını ancak katalizörün pH<sub>pzc</sub> değeri olan 7,7'nin üstündeki pH değerinde (pH=9) % 58'e azaldığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.32. Katalitik ozonlama prosesi ile hümik asit çözeltisinde UV<sub>280</sub> absorbans giderimine pH'ın etkisi (demir kaplı Isparta pomzası, <63 µm tane boyut fraksiyonu; ozon dozu: 3 mg/L; pomza dozu: 3000 mg/L; HA çözeltisi UV<sub>280</sub> abs.: 0,287; T: 25 °C)

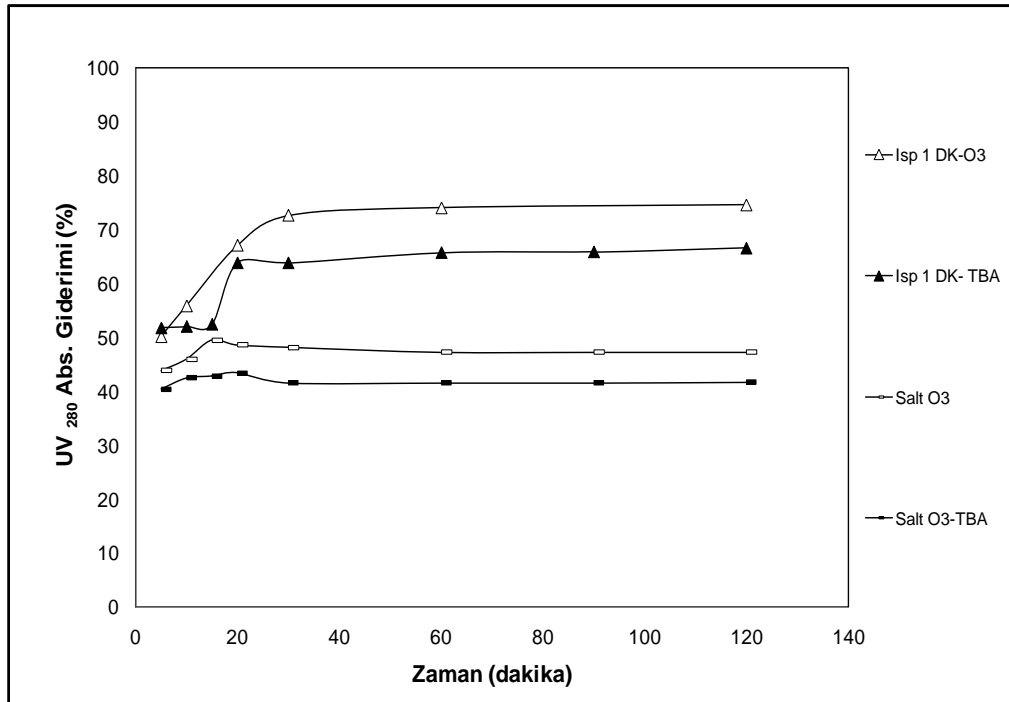
Şekil 4.33., katalitik ozonlama prosesi üzerinde sıcaklık değişiminin etkisini göstermektedir. İlk 20 dakikalık reaksiyon süresi boyunca çözelti sıcaklığının 25°C'den 35°C'ye artmasıyla DOM giderim verimi de önemli derecede artmıştır. 10 dakikalık reaksiyon süresi sonunda UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi sıcaklığın 25°C'den 35°C'ye artmasıyla % 56'dan % 63'e artmıştır. Ancak 30 dakikalık süreden sonra DOM giderim verimi ulaşacağı en yüksek değere ulaşmış ve bu süreden sonra sıcaklığın artması kayda değer bir değişiklik oluşturmamıştır. Dong vd. (2010) fenol degradasyonundaki sıcaklık artışının katalitik ozonlama prosesini üç yolla etkilediğini belirtmişlerdir. (i) çözültideki ozon konsantrasyonu sıcaklık artışı ile azalır. (ii) sıcaklığın artması ile ozon moleküllerinin OH<sup>•</sup> radikallerine dönüşmesi hızlanır ve böylece oluşan OH<sup>•</sup> radikalleri daha hızlı fenol degradasyonu sağlar. (iii) sıcaklık artışı ile birlikte reaksiyona giren maddelerin difüzyon hızı artar. Bu bağlamda fenol degradasyonundaki sıcaklık etkisinin DOM giderimi için de benzer olduğunu söylemek mümkündür. Sıcaklığın artışıyla birlikte reaksiyonun ilk dakikalarında OH<sup>•</sup> radikallerinin hızlı üretimiyle oranlı olarak giderim artmakta daha sonra ise giderim hızı yavaşlamaktadır. Bu bulgular literatürdeki diğer gözlemlerle de uyumludur. Huang vd. (2012) katalizör olarak demir yüklü mezopor materyal kullandıkları katalitik ozonlama prosesinde reaksiyon sıcaklığının 5°C'den 25°C'ye yükselmesiyle birlikte TOK giderim veriminin % 46'dan 94'e arttığını belirtmişler ancak 35°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise TOK giderim veriminin % 84 civarında kalarak baskılandığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.33. Katalitik ozonlama prosesi ile hümik asit çözeltisinde UV<sub>280</sub> absorbans giderimine sıcaklığın etkisi (demir kaplı Isparta pomzası, <63 µm tane boyut fraksiyonu; pomza dozu: 3000 mg/L; T: 25°C; pH: 6,86; HA çözeltisi UV<sub>280</sub> abs.: 0,287)

Salt ozonlama ve katalitik ozonlama prosesleri ile DOM gideriminin reaksiyon mekanizmasını belirlemek için tert bütanol varlığında ve yokluğunda deneyler yapılmıştır. Tert bütanol ozona kıyasla ( $k_{O_3}=0,18 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) hidroksil radikalleri ile ( $k_{OH\cdot} = 4,56 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) daha hızlı reaksiyona giren güçlü bir radikal yakalayıcıdır (Hoigné ve Bader, 1983a). Şekil 4.34., salt ozonlama ve demir kaplı Isparta pomzası kullanılarak yürütülen katalitik ozonlama prosesi ile DOM giderimi üzerine tert bütanol ilavesinin etkisini göstermektedir. Tert bütanol varlığının salt ozonlama ve katalitik ozonlama prosesi ile DOM giderimini etkilediği görülmektedir. Örneğin 30 dakikalık reaksiyon süresinde salt ozonlama prosesi ile elde edilen UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi tert bütanol ilavesi ile %47'den % 42'ye azalmıştır. Benzer şekilde Vittenet vd. (2014) salt ozonlama prosesinde elde edilen ÇOK giderim verimlerinin tert bütanol ilavesi ile birlikte az bir düşüş göstererek % 14'ten % 11'e azaldığını belirtmişler ve bu durumun da organiklerin parçalanmasında esas olarak doğrudan ozon reaksiyonunun baskın olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir.

Katalitik ozonlama prosesine tert bütanolün ilavesi edilmesi de salt ozonlama prosesine benzer trendler sergilemiştir. 30 dakikalık reaksiyon süresinde katalitik ozonlama prosesinin UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi tert bütanol ilavesi ile %73'ten % 63'e azalmıştır. Bu veriler ışığında her ikisi prosesle de (katalitik ozonlama ve salt ozonlama prosesi) elde edilen DOM giderim veriminin tert bütanol ilavesi ile azaldığını söylemek mümkündür. Ancak tert bütanol ilavesinin salt ozonlama prosesine göre katalitik ozonlama prosesini daha çok etkilediği açıktır. Bu durum demir kaplı pomza katalizli ozonlamanın radikal mekanizması yoluyla pomza yüzeyinde OH<sup>•</sup> radikalleri oluşturarak DOM giderimini geliştirdiğini ortaya koymaktadır. Elde edilen bu bulgular alümina ile dirençli organiklerin katalitik ozonlanmasında, geotit katalizli nitrobenzen degradasyonunda, metal oksitler ile p-nitrofenolün katalitik ozonlanmasında, pomza katalizli p-kloronitrobenzen ve hümik asit gideriminde bulunan sonuçlar ile tutarlılık göstermektedir (Zhang ve Ma, 2008; Yuan vd., 2012; Asgari vd., 2012a; Vittenet vd, 2014; Ma vd., 2014).

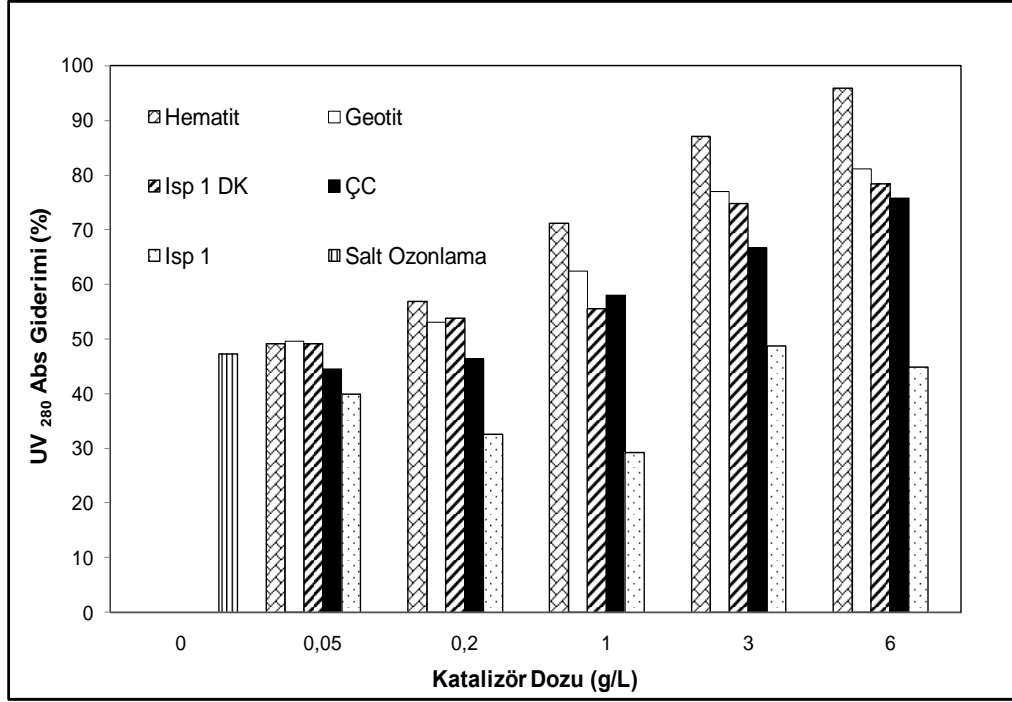


Şekil 4.34. Salt ozonlama ve katalitik ozonlama prosesi ile DOM gideriminde tert bütanolün etkisi (pH=6,86, pomza dozu= 3000 mg/L, ozon konsantrasyonu= 3 mg/L, tert bütanol konsantrasyonu= 10<sup>-3</sup> M, DK=Demir kaplı, TBA=tert bütanol)

Şekil 4.35., Hematit, geotit, orijinal ve demir kaplı Isparta pomzası ve çelikhane cürufu partikülleri kullanılarak yürütülen katalitik ozonlama prosesi ile elde edilen  $UV_{280}$  absorbans giderim verimlerini göstermektedir. Şekilde verilen partiküllerin  $UV_{280}$  absorbans giderim verimleri incelendiğinde, orijinal Isparta pomzası kullanılan katalitik ozonlama prosesi haricindeki diğer tüm katalizörlerin kullanıldığı katalitik ozonlama prosesleri salt ozonlama prosesine göre DOM giderim verimini arttırmıştır. Orijinal Isparta pomzası hidrojen peroksit oksidasyonunda katalitik etkiye sahipken katalitik ozonlama prosesinde en yüksek dozda bile katalitik aktivite göstermemiştir. Hatta orijinal pomza katalizli ozonlama ile elde edilen giderim verimleri, salt ozonlama ile elde edilen giderim verimlerinden bile düşüktür. Ancak pomzanın demir ile kaplandıktan sonra ozon dekompozisyonunu geliştirerek DOM giderimini arttırdığı açıktır. Literatürde de demiroksitlerin katalitik ozonlama prosesinde çeşitli kirleticilerin gideriminde katalitik aktiviteyi geliştirdiği vurgulanmıştır (Huang vd., 2015; Sui vd., 2010; Zhang vd., 2008c). Bu durum da pomza partikülerinin demir ile kaplanarak katalitik ozonlama ile DOM gideriminde ticari demiroksitler kadar etkili katalizörler olduğunu söylemek mümkündür.

Katalitik ozonlama prosesinde katalizör olarak çelikhane cürufu partikülünün de kullanılması salt ozonlama prosesine kıyasla DOM giderim verimini arttırmıştır. Çelikhane cürufu % 26,68  $Fe_2O_3$  içeriğine sahiptir. Yüksek demir içeriğine sahip çelikhane cürufları, tıpkı demir kaplı pomzalar gibi ozon dekompozisyonunu katalizleyerek hidroksil radikalleri oluşturmaktadır. Literatürde hematit gibi demir oksitler üzerine yapılan çalışmalar ve bu çalışmada kullanılan hematitin ozonlamayı geliştirici etkisi de bu bulguları doğrulamaktadır.

Ticari hematit ve geotit katalizli ozonlama demir kaplı pomza ile benzer bir trendler sergilemektedir. Test edilen katalizörler arasında hematit katalizörü en yüksek  $UV_{280}$  absorbans giderim verimi sergileyerek DOM'un katalitik ozonlanmasında en etkili katalizör olmuştur. Salt ozonlama ile mukayese edildiğinde DOM giderim verimini % 49 arttırmıştır (6 g/L dozunda).



Şekil 4.35. Katalitik ozonlama prosesi ile hümkik asit çözeltisinde farklı katalizörlerin  $UV_{280}$  absorbans giderim verimlerinin kıyaslanması (ozon dozu: 3 mg/L; T: 25 °C; pH: 6,86, DK: Demir kaplı, Isp 1: <63 µm tane boyut fraksiyonlu demir kaplı Isparta pomzası, ÇÇ: Çelikhane cürufu)

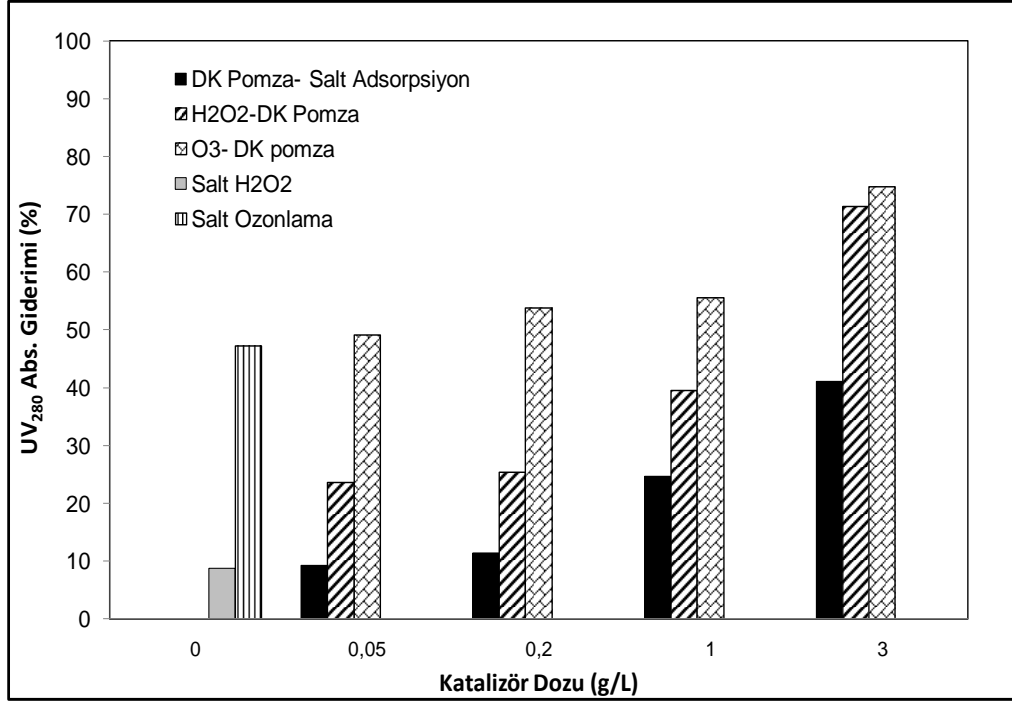
Tüm bu sonuçlar göstermektedir ki DOM'un demir oksitler ile katalizli ozonlama prosesiyle gideriminde, katalizörlerin aktivitesi oluşan  $OH^\bullet$  radikallerinin üretimine bağlıdır. Katalitik ozonlama prosesinde kullanılan demir oksitler, ozonun bozunmasını arttırarak  $OH^\bullet$  radikallerinin oluşumunu sağlamaktadırlar.  $OH^\bullet$  radikal mekanizmasında çözülmüş ozon öncelikle katalizör yüzeyine adsorbe olur ve ardından da DOM'u okside eden  $OH^\bullet$  radikalleri oluşur. Literatürde de doğal organik maddelerin demir oksit katalizli ozonlama ile giderimini  $OH^\bullet$  radikal mekanizmasına dayandıran pek çok çalışma mevcuttur (Lim vd., 2001; Park vd., 2003; 2004; Zhang vd., 2008c).



Şekil 4.36., salt hidrojen peroksit, salt ozonlama ve demir kaplı pomza kullanan salt adsorpsiyon, hidrojen peroksit oksidasyonu ve katalitik ozonlama proseslerinin DOM giderme etkinliklerini  $UV_{280}$  absorbans giderim verimi bakımından kıyaslamaktadır. Demir kaplı pomza ilave edilmeksizin yürütülen salt hidrojen peroksit oksidasyonu ile elde edilen giderim verimlerinin düşük olduğunu ve DOM gideriminde etkili proses olmadığını söylemek mümkündür. Demir kaplı pomza ilave edilmeksizin yürütülen salt ozonlama prosesinde ise % 47  $UV_{280}$  absorbans giderim verimleri elde edilmiştir. Salt hidrojen peroksit göre salt ozonlamada daha yüksek DOM giderim verimleri elde edilmesi, ozonun (2,1 V) hidrojen peroksit (1,8 V) göre daha güçlü bir oksidasyon potansiyeline sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Demir kaplı pomza ile birlikte güçlü oksidantlar olan ozon ya da hidrojen peroksitin kullanımı ise, salt hidrojen peroksit, salt ozonlama ve salt adsorpsiyon proseslerine göre DOM giderim verimini önemli derecede artırmıştır. Örneğin 1 g/L dozunda demir kaplı pomza kullanımında salt adsorpsiyon prosesine göre kıyasla katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu  $UV_{280}$  absorbans giderim verimini % 15 arttırırken katalitik ozonlama prosesi ise % 31 arttırmıştır.

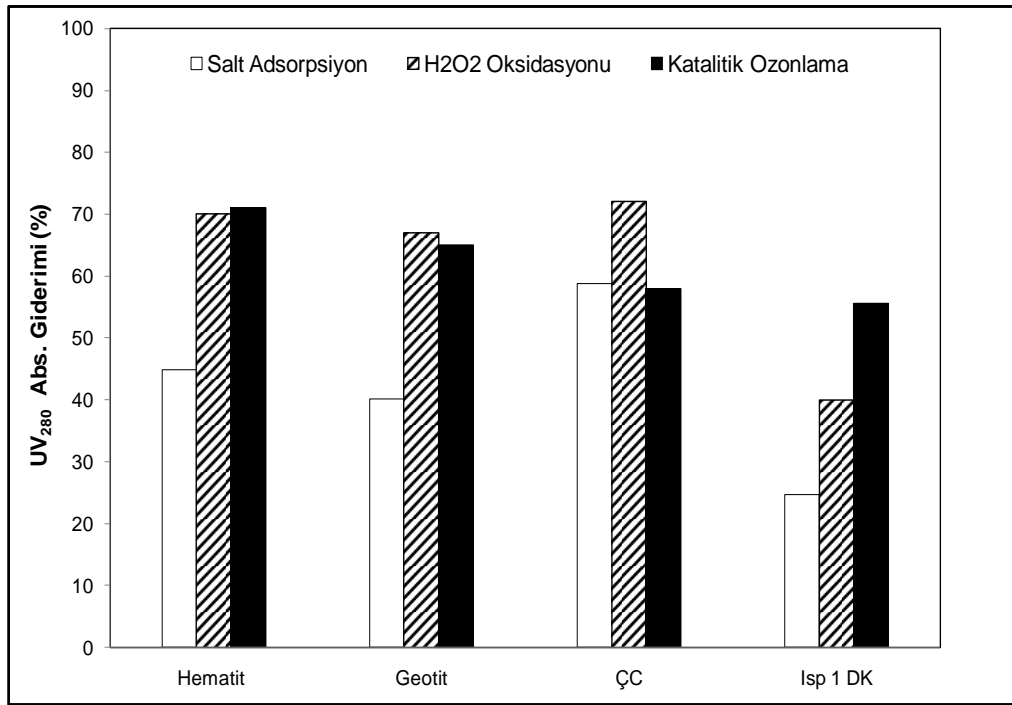
Ayrıca 3 g/L pomza dozuna kadar katalitik ozonlama prosesi, DOM gideriminde katalitik hidrojen peroksit oksidasyonundan daha etkilidir (Şekil 4.36.). Ancak 3 g/L partikül dozunda partikül dozunun etkisinden dolayı katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ve katalitik ozonlama prosesi ile elde edilen DOM giderim verimleri hemen hemen aynıdır. 3 gr/L demir kaplı pomza kullanılarak katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ve katalitik ozonlama ile elde edilen  $UV_{280}$  absorbans giderim verimleri sırasıyla % 71 ve % 75'tir.



Şekil 4.36. Hümik asit çözeltisi için demir kaplı Isparta pomzasının katalizör olarak kullanıldığı çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin DOM giderim verimlerinin karşılaştırılması ( $H_2O_2$  Dozu=1000 mg/L, ozon dozu= 3 mg/L, Isparta pomzası tane boyut fraksiyonu <math><63\mu m</math>)

Şekil 4.37., hematit, geotit, çelikhane cürufu, demir kaplı pomza için DOM giderim verimini göstermektedir (salt adsorpsiyon, katalitik ozonlama, katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu prosesleri için). Düşük katalizör dozlarında hemen hemen her katalizör için katalitik ozonlama prosesi, diğer proseslerle kıyaslandığında DOM gideriminde en etkili prosestir. Ancak partikül dozunun etkisi yüzünden katalizör dozunun artmasıyla birlikte katalitik ozonlama ve katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunun DOM giderme etkinlikleri aynı derecede olmaktadır. Test edilen tüm partiküller arasında hematit, tüm prosesler içinde (salt adsorpsiyon, katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu, katalitik ozonlama) en yüksek DOM giderim verimine sahiptir. Çizelge 4.8., hümik asit çözeltisinde test edilen partiküllerin DOM'un salt adsorpsiyon, katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ve katalitik ozonlama prosesleri ile giderim verimlerini göstermektedir. Geotit ve hematit partikülleri kullanılarak gerçekleştirilen katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ve katalitik ozonlama prosesi, partikül dozunun etkisinden dolayı DOM gideriminde hemen hemen aynı etkiye sahiptirler. Daha düşük dozlarda katalizör kullanımında ozonlama prosesinin daha etkili olduğu söylenebilir. Isp 1 DK partikülünün

kullanıldığı katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ve katalitik ozonlama prosesleri kıyaslandığında ise katalitik ozonlama prosesinin DOM gideriminde daha etkili olduğunu söylemek mümkündür. Ancak daha yüksek pomza dozlarında hematit ve geotite benzer şekilde katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ve katalitik ozonlama prosesinde elde edilen DOM giderim verimleri hemen hemen aynı olmaktadır. ÇÇ partikülü ile katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu daha önce de belirtildiği gibi salt adsorpsiyon prosesine kıyasla son derecede etkilidir. Ancak ÇÇ cürufu ile birlikte ozonun kullanımı, DOM giderimini katalizlememiştir ve elde edilen giderim verimleri salt adsorpsiyonla elde edilen giderim verimleri ile aynıdır.



Şekil 4.37. Hüyük asit çözeltisinde test edilen partiküller için salt adsorpsiyon, hidrojen peroksit oksidasyonu ve katalitik ozonlama prosesinin mukayese edilmesi (ozon dozu: 3 mg/L; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu: 1000 mg/L; katalizör dozu: 1000 mg/L; T: 25 °C; pH: 6,86)

Çizelge 4.8. Test edilen partiküllerle DOM'un adsorptif ve oksidatif % giderim verimlerinin kıyaslanması (Katalizör dozu:1000 mg/L; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1000 mg/L ve Ozon: 3 mg/L )

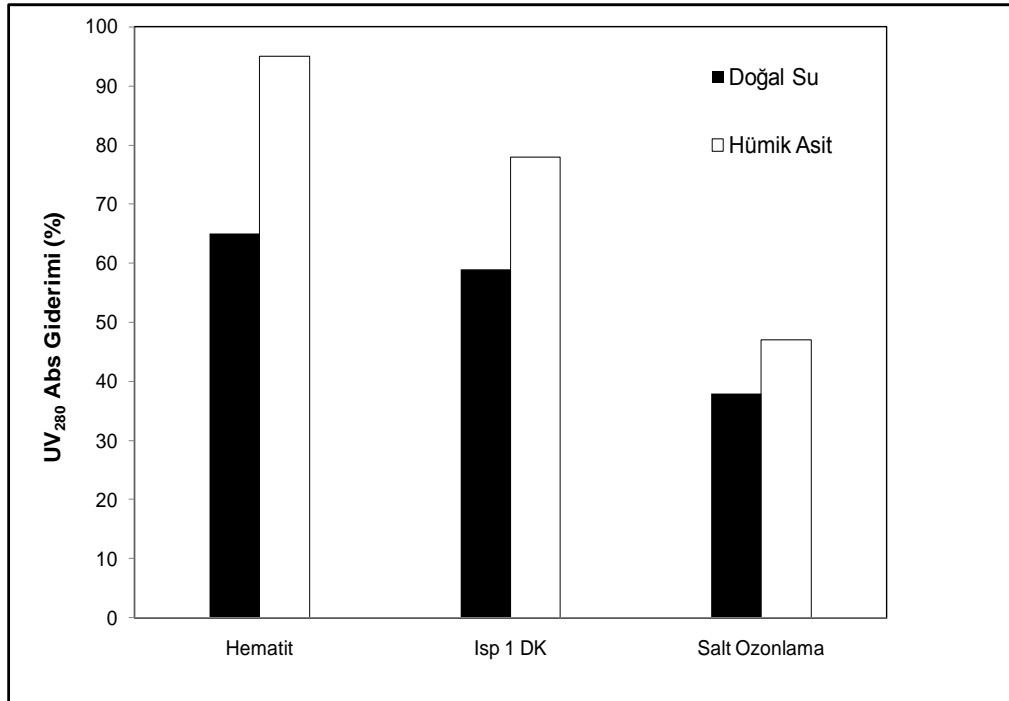
	<b>Hematit</b>	<b>Geotit</b>	<b>ÇC</b>	<b>Isp 1 DK</b>
<b>Salt Adsorpsiyon</b>	45	40	59	25
<b>Katalitik Hidrojen Peroksit Oksidasyonu</b>	70	67	72	40
<b>Katalitik Ozonlama</b>	71	65	58	56

#### 4.4.2. Doğal Su Deneyleri

Çeşitli atık ve doğal malzemeler kullanarak düşük SUVA değerine sahip sulardan DOM'un katalitik ozonlama ve salt ozonlama ile giderimini test etmek için doğal su testleri yapılmıştır. Sentetik hümik asit çözeltisinde test edilen tüm partiküller doğal sulardan DOM'un katalitik ozonlama ile gideriminde de test edilmiştir. Salt ozonlama prosesi ve hematit ve Isp 1 DK partikülleri kullanılarak gerçekleştirilen katalitik ozonlama prosesi ile doğal sularda elde edilen DOM giderim verimleri Şekil 4.40'ta verilmiştir. Görüldüğü gibi Isparta içme suyu kaynağında salt ozonlama ile elde edilen UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimleri, hümik asit çözeltisi için elde edilen giderim veriminden düşüktür. Salt ozonlama prosesinde hümik asit çözeltisi için % 47 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi elde edilirken Isparta içme suyu kaynağında % 38 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi elde edilmiştir. Benzer şekilde Gracia vd. (2000) Ebro Nehri suyunda salt ozonlama prosesi ile % 13 ÇOK ve % 52 UV absorbans giderim verimi elde etmiştir.

Katalitik ozonlama ile düşük SUVA değerine sahip Isparta içme suyu örneğinde elde edilen DOM giderim verimleri, hümik asit çözeltisinde elde edilen DOM giderim verimlerinden düşüktür (Şekil 4.38.) Örneğin Isp 1 DK partikülü kullanılarak gerçekleştirilen katalitik ozonlama ile hümik asit çözeltisi için % 78, Isparta içme suyu kaynağı için ise % 59 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi elde edilmiştir. Ancak yine de Isparta içme suyu kaynağında da katalitik ozonlama prosesi ile kayda değer giderim verimleri elde edilebilmiştir. Katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunda

görülmeyen bu yüksek DOM giderim verimleri, ozonun yüksek oksitleme potansiyeline sahip olup farklı DOM fraksiyonlarını gidermede etkili olmasından kaynaklanmaktadır. Güçlü bir oksidant olan ozonun düşük SUVA'lı Isparta içme suyunda sadece hidrofobik kısımları değil aynı zamanda hidrofilik fraksiyonları da gidermekte etkili olmuştur. Literatürdeki mevcut çalışmalarda bu bulguyu desteklemektedir. Zhang vd. (2008d) geotit katalizli katalitik ozonlamanın, nehir suyunun hem hidrofobik hem de hidrofilik fraksiyonlarını gidermede etkili olduğunu belirtmişlerdir. Demir kaplı pomza katalizli ozonlama ile Isparta içme suyunda elde edilen maksimum  $UV_{280}$  absorbans ve ÇOK giderim verimleri sırasıyla % 59 ve % 14'tür (10 g/L sabit pomza dozunda).



Şekil 4.38. Hematit ve Isp 1 DK partikülü kullanarak katalitik ozonlama prosesiyle Isparta içme suyundan ve hümik asit çözeltisinden DOM giderimi (Pomza dozu: 6 g/L; Isp 1 DK : <63 µm tane boyut fraksiyonlu demir kaplı Isparta pomzası)

## 5. SONUÇLAR

Tez çalışmasında selenyumun ve DOM'un giderimini test etmek için doğal pomza ve volkanik cüruf partikülleri demir oksit ile kaplanarak ve OKÇ partikülleri asit aktivasyonu/ısı ile muamele edilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu partiküller ve ticari demiroksitler selenyumun adsorptif ve DOM'un hem adsorptif hem de oksidatif giderimini araştırmak için kullanılmıştır. Böylece hazırlanan bu partiküllerin hem adsorbent hem de katalizör olarak kullanılabilirlikleri test edilmiştir.

OKÇ partiküllerinin asit aktivasyonu önemli şekilde BET, mikropor ve dış yüzey alanlarını arttırmış, ortalama por genişliğini azaltmış, mikropor hacmini arttırmıştır. Bunun da ötesinde, OKÇ partiküllerinin asit ile aktivasyonu, pH<sub>pzc</sub> değerlerini azaltmış ve yüzey asiditesini arttırmıştır. Doğal pomza ve volkanik cüruf partiküllerinin demir oksit ile etkili bir şekilde kaplandığı demir içeriği, pH<sub>pzc</sub>, SEM-EDX ve XRF ölçümleri ile kanıtlanmıştır. Demir oksit ile kaplama, doğal pomza ve volkanik cüruf partiküllerinin bazik karakter yüzeylerini asidik ya da nötral karaktere değiştirerek pH<sub>pzc</sub> değerlerini azaltmış ve yüzey asiditesini arttırmıştır.

Tezin birinci fazında demir oksit yüzeylerde ve AAKÇ'de selenit ve selenat adsorpsiyonu çok hızlı olup Isp 1 DK ve AAKÇ partikülleri ile 15 dakika içinde sentetik çözeltilerde % 98'den fazla selenit ve selenat giderim verimleri elde edilmiştir. Sentetik çözelti ve doğal su testlerinin her ikisinde de doğal pomza ve volkanik cüruf partiküllerinin demir oksit ile kaplanması ve OKÇ partiküllerinin asit ile aktivasyonu 10 µg/L'den daha düşük çıkış Se konsantrasyonu sağlayarak önemli şekilde selenit ve selenat giderimlerini arttırmıştır.

Sentetik çözeltilerde Isp 1 DK ve AAKÇ partikülleri ile elde edilen maksimum selenit adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla 1,3 ve 6,3 mg Se/g adsorbent'tir. Bu değerler, selenat için ise 1,1 ve 1,3 mg Se/g adsorbent'tir. AAKÇ ile yüksek selenyum giderim verimleri elde edilmiştir ve elde edilen bu değerler literatürdeki elde edilen değerlerden de yüksektir. Yüzeyi modifiye edilmiş partiküller tarafından elde edilen selenat giderimi genellikle selenitten daha düşüktür. Bu durum por

büyüklüğü ayırma etkisi ile açıklanabilir. Doğal sudaki selenit/selenat giderim verimleri sentetik çözelti testlerinde elde edilen giderim verimlerine göre azalmıştır. Bu durumun demir oksit adsorpsiyon yerleri için selenyum anyonları ile diğer anyonlar (sülfat, fosfat, nitrat) ve DOM fraksiyonları arasındaki rekabet yüzünden kaynaklandığı söylenebilir. Selenat için doğal su matrisinde bulunan diğer anyonların rekabetçi etkisi, selenitten daha belirgindir. Doğal suda selenit/selenat giderimleri azalmasına rağmen, Isp 1 DK ve AAKÇ partikülleri ile 10 µg/L'den daha az konsantrasyonlarda çıkış selenyum konsantrasyonları elde edilmiştir.

Daha yüksek pH'larda demir oksitler ve selenyum türleri arasındaki elektrostatik itmenin artması yüzünden pH 8,9'a kıyasla pH 7,5'te daha yüksek selenyum giderim verimleri elde edilmiştir. Genel olarak test edilen partiküller arasında selenyum giderimi için en etkili adsorbentler, AAKÇ ve Isp 1 DK'dir. Demir oksit kaplı doğal pomza ya da AAKÇ partiküllerinin kullanımı ile içme suyu standartlarından daha az selenyum konsantrasyonları (5-10 µg/L) sağlanabilmiştir. Bu ucuz, doğal ya da geri dönüştürülebilir atık partiküller yüzey modifikasyonundan sonra selenyum giderimi için ümit verici adsorbentler olarak görünmektedir.

Tezin ikinci fazında sulardan DOM'un adsorptif giderimini test etmek için doğal ve atık malzemeler kullanılmış ve bu malzemelerin DOM giderim performansları ticari demir oksitler olan hematit ve geotit partikülleri ile kıyaslanmıştır. Doğal malzeme olarak pomza partikülleri kullanılırken atık malzemeler olarak ise ÇÇ, OKÇ ve AAKÇ partikülleri kullanılmıştır. Sulardan DOM'un adsorptif giderimi için orijinal ve asit aktiviteli kırmızı çamur partikülleri, bu teze kadar yapılan araştırmalarda veya gerçek tesis boyutlarında test edilip kullanılmamış ve literatürde yer almamıştır.

OKÇ partikülleri 1 g/L adsorbent dozunda % 45 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi sağlarken, AAKÇ partikülleri ise yüksek giderim verimleri sağlamak için daha yüksek dozlar gerektirmiştir. AAKÇ partikülleri ile elde edilen maksimum UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi % 70'tir (10 g/L dozunda). Orijinal pomza partiküllerinin demir oksit ile kaplanması DOM giderim verimlerini artırmıştır. Isp 1 DK partikülü kullanılarak gerçekleştirilen salt adsorpsiyon prosesinde maksimum UV<sub>280</sub> absorbans ve ÇOK giderim verimleri sırasıyla % 58 ve % 40'tır. ÇÇ, geotit ve hematit

partikülleri de DOM'un adsorptif gideriminde etkili partiküller olup bu partiküller ile elde edilen maksimum ÇOK giderim verimleri sırasıyla % 86, 70 ve 75'tir. Sonuç olarak test edilen partiküllerin salt adsorpsiyon prosesindeki etkinlikleri şu şekilde sıralanabilir: ÇÇ > Hematit > Geotit > Isp 1 DK > AAKÇ > OKÇ > Isp 1.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde yüksek demir içeriğine sahip olan partiküllerin DOM gideriminde etkili oldukları görülmektedir. Demir oksitlerin yüzeylerde DOM adsorpsiyon mekanizması çoğunlukla ligand değişim mekanizması ile karakterize edilmektedir. Ligand değişim reaksiyonlarının genellikle, DOM'daki karboksil veya hidroksil fonksiyonel gruplarının demir oksit yüzeylerde bulunan ( $\text{Fe-OH}_2^-$  ya da  $\text{Fe-OH}$  gruplarındaki)  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{OH}^-$ 'nin yer değiştirmesi ile meydana geldiği kabul edilmektedir.

DOM datalarının modelleme açısından Freundlich'in modifiye formuna genellikle daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur. Tüm test edilen partiküller için modifiye Freundlich modeline göre hesaplanan  $K_F$  parametreleri, elde edilen DOM giderim verimleri ile uyumluluk göstermektedir. En yüksek  $K_F$  değeri ÇÇ için hesaplanırken en düşük  $K_F$  değeri ise orijinal pomza partikülü için hesaplanmıştır.

Sentetik hümik asit çözeltisinin yanında düşük SUVA değerine sahip Isparta içme suyu kaynağı kullanılarak doğal su testleri yapılmıştır. Sentetik hümik asit çözeltisinde test edilen bütün partiküller doğal su testlerinde de kullanılmıştır. Ancak doğal suda elde edilen DOM giderim verimleri % 10'un altında olup hümik asit çözeltisinde elde edilen değerlerden oldukça düşüktür. Demir oksitler tercihen aromatik türler gibi DOM'un yüksek  $\text{UV}_{280}$  absorbansına sahip fraksiyonlarını giderdiği için, düşük SUVA değerindeki Isparta içme suyundan DOM gideriminde etkisizdirler.

Tezin üçüncü fazında hidrojen peroksit ve heterojen katalizör olarak orijinal ve demir oksit kaplı pomza partikülleri, orijinal ve asit aktiviteli kırmızı çamur partikülleri, çelikhane cürufu, ticari geotit ve hematit partikülleri kullanılarak sulardan DOM'un oksidatif giderimi araştırılmıştır.



Katalizör ilavesiz salt hidrojen peroksit oksidasyonu ve test edilen çeşitli katalizörlerin hidrojen peroksit ile birlikte kullanıldığı katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile elde edilen DOM giderim verimleri salt adsorpsiyon prosesi ile karşılaştırılmıştır. Katalizör ilave edilmeksizin salt hidrojen peroksit oksidasyonu ile sadece % 11 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimleri elde edilmiştir. Orijinal pomza (3 g/L) ve hidrojen peroksit (1000 mg/L) birlikte kullanıldığında % 28 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi elde edilmiştir. Bununla birlikte orijinal pomzanın demir oksit ile kaplanarak hidrojen peroksit ile birlikte kullanılması elde edilen UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimlerini neredeyse 3'e katlamıştır (%71) (1000 mg/L hidrojen peroksit ve 3000 mg/L demir kaplı pomza dozunda). Atık malzeme olan çelikhane cürufunun katalizör olarak hidrojen peroksit oksidasyonunda kullanılması da DOM giderim verimlerini önemli derecede artırmıştır. Çelikhane cürufu kullanılarak katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile elde edilen maksimum UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi % 80'dir (1000 mg/L hidrojen peroksit ve 3000 mg/L çelikhane cürufu dozunda). Ticari geotit ve hematit partiküllerinin hidrojen peroksit ile birlikte kullanılması da benzer eğilimler sergileyerek DOM giderimi önemli şekilde artmıştır. Bütün bu sonuçlar demir kaplı pomzada ve çelikhane cürufunda bulunan demir oksit türlerinin hidrojen peroksit bozunmasını katalizleyerek hidroksil radikallerinin oluşumunu teşvik ettiğinin göstergesidir. Bu durum demir kaplı pomza ve çelikhane cürufunun katalitik hidrojen peroksit oksidasyonunda, ticari demir oksitler kadar etkili olduğunun kanıtıdır.

Demir kaplı pomza katalizli katalitik hidrojen peroksit oksidasyonuna tert bütanolün ilavesi, DOM giderim verimlerini düşürmüştür. Tüm hidrojen peroksit dozlarında tert bütanol ilavesi ile birlikte, giderim verimlerinin salt adsorpsiyonla elde edilen giderim verimlerine kadar düştüğü görülmüştür. Bu durum DOM'un katalitik oksidasyonu sırasında OH<sup>•</sup> radikallerinin üretildiği ve DOM gideriminde OH<sup>•</sup> radikal mekanizmasının baskın olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca tert bütanolün ilave edilmesi ile katalitik oksidasyon prosesindeki hidrojen peroksit tüketimi de azalmıştır.

Düşük SUVA değerine sahip Isparta içme suyunda katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile elde edilen DOM giderim verimleri %10'un altındadır. Tercihen

hidrofobik fraksiyonları gideren demir oksit yüzeylerde katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu, hidrofilik karakterde olan Isparta içme suyu kaynağındaki DOM'u gidermede etkisizdir.

Tezin dördüncü fazında, ozon ve heterojen katalizör olarak orijinal ve demir oksit kaplı pomza/cüruf partikülleri, orijinal ve asit aktiviteli kırmızı çamur partikülleri, çelikhane cürufu, ticari geotit ve hematit partikülleri kullanılarak sulardan DOM'un katalitik ozonlama prosesi ile giderimi araştırılmıştır. Katalizör ilave edilmeksizin gerçekleştirilen salt ozonlama, katalizör ilaveli katalitik ozonlama prosesi ile elde edilen DOM giderim verimleri salt adsorpsiyon prosesi ile karşılaştırılmıştır.

Katalizör ilave edilmeksizin gerçekleştirilen salt ozonlama prosesi ile % 47 UV<sub>280</sub> absorbans giderimi ve % 10 ÇOK giderimi elde edilmiştir. Diğer yandan demir kaplı pomza ve ozonun birlikte kullanılması (katalitik ozonlama), doğal organik madde giderimini önemli derecede arttırmıştır. Demir kaplı pomza kullanılarak katalitik ozonlama prosesi ile elde edilen maksimum UV<sub>280</sub> absorbans ve ÇOK giderim verimleri sırasıyla % 81 ve 46'dır. Ayrıca katalitik ozonlama prosesi ile elde edilen DOM giderim verimleri salt adsorpsiyon ile elde edilen giderim verimlerinden de fazladır.

DOM'un katalitik ozonlama prosesi ile gideriminde partikül boyut fraksiyonu, pH değeri, sıcaklık ve radikal yakalayıcının varlığı gibi çeşitli faktörlerin etkisi araştırılmıştır. Katalitik ozonlama ile elde edilen DOM giderim verimleri pomza partikül boyutuna bağlı olarak da değişmektedir. Diğer partikül boyut fraksiyonlarına göre daha yüksek yüzey alanına sahip olmasından dolayı, demir kaplı pomzaların en küçük tane boyut fraksiyonuna sahip olanı (<63 µm) en yüksek DOM giderim verimine sahiptir. Demir kaplı pomza kullanılan katalitik ozonlama prosesi pH 5 ve pH 9'a göre, pH 6,86'da DOM gideriminde daha etkilidir. Çözelti pH'ı nötral değerde iken (çözelti pH değeri pHPzc değerine yakın olduğunda) demir oksit kaplı pomza yüzeyi nötr hale gelir. Dolayısıyla pozitif ya da negatif yüzey yüklere kıyasla hidroksil radikallerinin oluşumunu teşvik edici daha aktif yüzeyler oluşacağından daha yüksek giderim verimleri elde edilir. Çözelti sıcaklığının 25°C'den 35°C'ye artmasıyla DOM giderim verimi reaksiyon zamanının ilk periyotlarında önemli

şekilde artmış fakat 30 dakikalık reaksiyon süresinden sonra DOM gideriminde kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir.

Salt ozonlama ve demir kaplı pomza kullanılan ozonlama proseslerine tert bütanolün ilavesi, DOM oksidasyonunu önemli derecede azaltmıştır. Tert bütanol ilavesinden sonra elde edilen DOM giderim verimleri salt ozonlama prosesinde % 5 azalırken katalitik ozonlama prosesinde % 10 azalmıştır. Tert bütanol ilavesinin salt ozonlama prosesine göre katalitik ozonlama prosesini daha çok etkilediği açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum demir kaplı pomza katalizli ozonlamanın radikal mekanizması yoluyla pomza yüzeyinde OH<sup>•</sup> radikalleri oluşturarak DOM giderimini geliştirdiğini kanıtlamaktadır. Salt ozonlama prosesi ise daha çok doğrudan ozon reaksiyonu ile DOM'u gidermektedir.

DOM'un demir oksitler kullanılarak katalitik ozonlama prosesiyle gideriminde, katalizörlerin aktivitesi, OH<sup>•</sup> radikallerinin üretimine bağlıdır. Katalitik ozonlama prosesinde demir oksitler ozonun bozunmasını artırarak sonuçta OH<sup>•</sup> radikallerinin oluşumunu sağlamaktadırlar. OH<sup>•</sup> radikal mekanizmasında ozon öncelikle kataliz yüzeyine adsorbe olur ve ardından da DOM'u okside eden OH<sup>•</sup> radikalleri oluşturur.

Katalitik ozonlama prosesinin DOM giderimindeki etkinliği, salt ozonlama, salt hidrojen peroksit, salt adsorpsiyon ve katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu prosesleri ile karşılaştırılmıştır. Düşük katalizör dozları kullanıldığında katalitik ozonlama prosesi genellikle diğer proseslere kıyasla en yüksek DOM giderim performansına sahiptir. Ancak katalizör dozu (1 g/L dozundan sonra) ve hidrojen peroksit dozu (150 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozundan sonra) arttıkça katalitik ozonlama prosesi ile elde edilen DOM giderim verimleri katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile elde edilen giderim verimleriyle hemen hemen aynı olmaktadır.

Katalitik ozonlama prosesiyle doğal suda elde edilen DOM giderim verimleri sentetik hümik asit çözeltisinde elde edilen giderim verimlerinden düşüktür. Isp 1 DK partikülü kullanılarak gerçekleştirilen katalitik ozonlama ile hümik asit çözeltisi için % 78, Isparta içme suyu kaynağı için ise % 59 UV<sub>280</sub> absorbans giderim verimi elde edilmiştir (6 g/L katalizör dozunda). Katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile

Isparta içme suyunda oldukça düşük (%10) DOM giderim verimleri elde edilmesine rağmen katalitik ozonlama prosesi ile % 60'a varan UV absorbans giderim verimleri elde edilmiştir. Bu durum ozonun güçlü bir oksidant olup farklı DOM fraksiyonlarını gidermede etkili olmasından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen yüksek giderim verimlerine göre, tez çalışması kapsamında hazırlanan partiküller sulardan selenyum ve DOM gideriminde umut verici adsorbent/katalizörlerdir. Atık bir malzemelerin adsorban ve katalizör olarak kullanımı ile endüstriyel atıklar değerlendirilerek ülkemiz ekonomisine önemli bir katma değer sağlanabilir.

### **5.1. Tezin Devamı Niteliğinde Yapılabilecek Çalışmalar**

Tez çalışmasında yapılan araştırmaların yanı sıra ileride yapılabilecek projeler için incelenebilecek bazı hususlar vardır. XAD-8 ve XAD-4 reçineleri kullanılarak DOM'u hidrofobik hidrofilik ve transfilik gibi farklı fraksiyonlara ayırdıktan sonra katalitik ozonlama prosesinin farklı DOM fraksiyonlarını gidermedeki performansı daha geniş çapta incelenebilir. Test edilen doğal ve atık malzemeler ile DOM giderimi için sürekli akışlı, sabit yataklı kolon reaktör konfigürasyonlarında testler yapılabilir. Ayrıca DOM giderimi için reaktör tasarım kriterleri, birim yatırım ve işletme maliyetleri, kolon testleri için doygun hale gelen malzemelerin rejenerasyonları, rejenerasyon sıklıkları, potansiyel filtre geri yıkama hususları, aktif karbonla ekonomik karşılaştırmalar gibi analizler yapılabilir. Test edilen partiküller, DOM dışında organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde de test edilebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ahamed, M. M., Chaudhuri, M., 1996. Sand-based filtration-adsorption media. *Journal of Water Supply: Research and Technology–Aqua*, 45 (2), 67-71.
- Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., ve MacCarthy P., 1985. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, ve P. MacCarthy, pp. 1-9, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Akbal, F., 2005. Sorption of phenol and 4-chlorophenol onto pumice treated with cationic surfactant. *Journal of Environmental Management* 74: 239–244.
- Alpatova, S. Verbych, M. Bryk, R. Nigmatullin, N. Hilal, 2004. Ultrafiltration of water containing natural organic matter: heavy metal removing in the hybrid complexation–ultrafiltration process, *Separation and Purification Technology*. 40 (2004) 155–162.
- Alsheyab, M.A., Muñoz, A.H., 2007. Comparative study of ozone and  $MnO_2/O_3$  effects on the elimination of TOC and COD of raw water at Valmayor station. *Desalination* 207, 179–183.
- Altun, A., Yılmaz, I., 2002. Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland cement, *Cement and Concrete Research* 32 (8) 1247–1249.
- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M., 2002. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Management*, 22 (3), 357–363.
- Amin, N.A.S., Akhtar, J., Rai, H.K., 2010. Screening of combined zeolite-ozone system for phenol and COD removal, *Chemical Engineering Journal*, 158, 520–527.
- Amirsardari, Y., Yu, Q., Williams, P., 2001. Effect of ozonation and UV irradiation with direct filtration and disinfection byproduct precursors in drinking water treatment. *Environmental Technology*, 22, 1015-1023.
- Amy, G. L.; Sierka, R. A.; Bedessem, J.; Price, D.; Tan, L., 1992. “Molecular Size Distributions of Dissolved Organic Matter”, *JAWWA*, 84, 67.
- Apak, R., Güçlü, K., Turgut, M. H., 1998a. Modeling of Copper(II), Cadmium(II), and Lead(II) Adsorption on Red Mud., *Journal of Colloid and Interface Science*, 203 (1), 122-130.
- Apak, R., Tütem, E., Hügül, M., Hizal, J., 1998b. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes), *Water Research*, 32 (2), 430-440.

- APHA, 1995. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Ed., Eaton, A.D, Clesceri, L.S, Greenberg, A.E., 3-68.
- APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 20th Ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Araujo, F. V. F., Yokoyama, L.,Teixeira, L. A. C., Campos, J. C., 2011. Heterogeneous fenton Process Using The Mineral Hematite For The Discolouration of a reactive dye solution, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 28 (4),605 – 616.
- Aredes, S., Klein, B., Pawlik, M., 2012. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals, Journal of Cleaner Production, 29-30, 208-213.
- Arnold, S.M., Hickey, W.J., Harris, R.F., 1995. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification, Environmental Science Technology, 29, 2083–2089.
- Asgari, G., Ebrahimi, A., Mohammadi, A. S., Ghanizadeh, G., 2013. The investigation of humic acid adsorption from aqueous solutions onto modified pumice with hexadecyl trimethyl ammonium bromide, International Journal of Environmental Health Engineering, 2,20.
- Asgari, G., Mohammadi, S. A., Ebrahimi, A., 2012a. Performance of the catalytic ozonation process with pumice in removal of humic acids from aqueous solutions. International Journal of Environmental Health Engineering, (1), 3.
- Asgari, G., Rahmani, A. R., Barjasteh Askari, F., Godini, K., 2012b. Catalytic Ozonation of Phenol Using Copper Coated Pumice and Zeolite as Catalysts, Journal of Research Health Sciences, 2012;12(2):93-97.
- Asgari, G., Roshani, B., Ghanizadeh, G., 2012c. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice Stone, Journal of Hazardous Materials 217– 218, 123– 132.
- ATSDR 1997. Agency for Toxic Substances and Disease Control, ATSDR's (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) Toxicological Profiles: Selenium. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, CRC Press, Inc., 1997.
- Atun, G., Hisarlı, G., A., 2000. Study of Surface Properties of Red Mud by Potentiometric Method, Journal of Colloid Interface Science, 228 (1), 40-45.
- Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J., "Review: The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photo process performance", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 7, 127 144 (2006).
- Balistreri, L. S., Chao, T. T., 1987. Selenium Adsorption by Goethite. Soil Science Society of America Journal, 51: 1145-1151.

- Barceloux D. G., 1999. Selenium, *Clinical Toxicology*, 37(2), 145–172.
- Bardakçı, B., Çiçek, E., 2005. Isparta Pomzasının Radyoaktif Atıkların Adsorblanmasında Kullanımı, *Türkiye Pomza Sempozyumu ve Sergisi*, 15-17 Eylül, 335-338.
- Barreiro, J. C., Capelato, M. D., Martin-Neto L., Hansen, H.C., 2007. Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ferrihydrite system, *Water Research*, (41), 55-62.
- Becker, W., O'Melia, C. R., 1996. Optimizing Ozonation for Turbidity and Organics (TOC) Removal by Coagulation and Filtration, *American Water Works Association*, pp 236.
- Beh, C.L., Chuah, L., Choong, T.S.Y., Kamarudzaman, M.Z.B., Abdan, K., 2010. Adsorption study of electric arc furnace slag for the removal of manganese from solution, *American Journal of Applied Sciences*, 7, 442–446.
- Beh, C.L., Chuah, T.G., Nourouzi, M.N., Choong, T., 2012. Removal of heavy metals from steel making waste water by using electric arc furnace slag, *Journal of Chemistry*, 9, 2557–2564.
- Bekbölet, M., 2010. Fundamentals Of Advanced Oxidation Processes. In: *Water, Wastewater and Soil Treatment by Advanced Oxidation Processes*, Sanitary Environmental Engineering Division (SEED), pp. 13-23.
- Benjamin, M. M., Sletten, R. S., Bailey, R. P., Bennet, T., Sorption and filtration of metals using iron oxide coated sand, *Water Research*, 1996, 30 (11), 2609-2620.
- Bhatnagar, A., Vilar, V. J. P., Botelho, C. . S., Boaventura, R. A. R. 2011. A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater, *Environmental Technology*, 32, 231-249.
- Bleiman, N., Mishael, Y. G., 2010. Selenium removal from drinking water by adsorption to chitosan–clay composites and oxides: Batch and columns tests. *Journal of Hazardous Materials*, 183 (2010) 590–595.
- Boggs, S., Livermore, D., Seitz, M.G., 1985. Humic substances in natural waters and their complexation with trace metals and radionuclides: a review, in: *Technical Report ANL-84-78*, Argonne National Laboratory, Lemont, IL, 1985, Available at [http://www.osti.gov/scitech/biblio/5569909\\_](http://www.osti.gov/scitech/biblio/5569909_).
- Bond, T., Goslan, E.H., Jefferson, B., Roddick, F., Fan, L., Parsons, S.A., 2009. Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation. *Water Research*, 43, 2615–2622.
- Bond, T., Goslan, E.H., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2011. Treatment of disinfection by-product precursors. *Environ. Technol.* 32, 1–21.

- Brigano, F. A.; Ruhstorfer, R. B.; Gottlieb, M.; Trickle, G.; Harrison, J. F.; Ver Strat, S. J.; Petty, B. L., 2005. Technical Application Bull; Selenium, Water Quality Association: USA.
- Budavari, S, O'Neil MJ, Smith A, et al., eds. 1996. The Merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 12th ed. Whitehouse Station, NJ: Merck & Co., Inc.
- Buxton, G. V., and Greenstock, C. L., 1988. "Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ( $\bullet\text{OH}/\text{H}\bullet$ ) in Aqueous Solution," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 2, 513–586.
- Can, Z. S., Gurol, M., 2003. Formaldehyde formation during ozonation of drinking water. *Ozone Science & Engineering Journal*, 25 (1), 41-51.
- Caudo, S., Centi, G., Genovese, C., Perathoner, S., 2007. Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 437–446.
- Chakraborty, A., Sengupta, A., Bhadu, M. K., Pandey, A., Mondal, A., 2014. Efficient Removal of Arsenic (V) from Water Using Steel-Making Slag, *Water Environment Research*, 86, 524-531.
- Chamoli, U., 2013. Disinfection and Self-sensitized Degradation of Natural Organic Matter (NOM) by  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis with Visible Light (M. Sc. Thesis). University of Calgary, Calgary, Canada, 129 p.
- Chang, Y., Li, C. W., Benjamin, M. M., 1997. Iron oxide-coated media for NOM sorption and particulate filtration. *Journal of the American Water Works Association*, 89 (5), 100-113.
- Chapman, P.M. 2000. "Selenium – fate and effects in the aquatic environment." Presented at the 24th Annual British Columbia Mine Reclamation Symposium, Williams Lake, BC.
- Chapman, P.M., W.J. Adams, M.L. Brooks, C.G. Delos, S.N. Luoma, W.A. Maher, H.M. Ohlendorf, T.S. Presser, and D.P. Shaw (eds). 2010. *Ecological Assessment of Selenium in the Aquatic Environment*. SETAC Press, Pensacola, FL.
- Chapman, T. W., 2009. Treatment of Complex Systems – Advanced Oxidation processes. In: *Water Purification and Management*. Springer Science & Business Media. pp 146-169.
- Chatterjee, 2007. *Uses of Metals and Metallic Minerals*, New Age International (P) Ltd., Publishers, 326 pp.
- Chau YK, Riley JP., 1965. The determination of selenium in sea water, silicates and marine organisms. *Analytica Chimica Acta*, 33: 36–49.



- Chen, K.-C.; Wang, Y.-H., 2011. Control of disinfection by-product formation using ozone-based advanced oxidation processes. *Environmental Technology*, 33, 487–495.
- Cheng, M., Song, W., Ma, W., Chen, C., Zhao, J., Lin, J., Zhu, H., 2008. Catalytic activity of iron species in layered clays for photodegradation of organic dyes under visible irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 355–363.
- Cheng, W., 2006. Removal of Dissolved Natural Organic Matter and Control of Disinfection By Products By Modified Activated Carbons, Ph.D. Thesis. Clemson University, Clemson, South Carolina.
- Cheng, W., Dastgheib, S. A., Karanfil, ., 2005. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons, *Water Research*, 39, 2281-2290.
- Chi, F.-H., Amy, G.L., 2004. Kinetic study on the sorption of dissolved natural organic matter onto different aquifer materials: the effects of hydrophobicity and functional groups. *Journal of Colloid and Interface Science* 274 (2), 380-391.
- Chin, A., Be´rube´ , P.R., 2005. Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. *Water Research*,. 39 (10), 2136-2144.
- Chow, C.W.K., Fabris, R., Drikas, M., 2004. A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes, *Journal of Water Supply Research and Technology*, 53, 85–92.
- Chung, J., Nerenberg, R., Rittmann, B. E., 2006. Bioreduction of Selenate Using a Hydrogen-Based Membrane Biofilm Reactor, *Environmental Science Technology*, 40 (5), 1664–1671.
- Cornell, R. M., Schwertmann, U., 1996. *The Iron Oxides-structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publishers, New York.
- Cornell, R. M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Cotsaris, E., D. B Bursill, P. N. Nelson and J. M. Oades. 1994. The Influence of Soil Properties on Dissolved Organic Matter in Stream Water. In Proc. On Natural Organic Matter in Drinking Water Origin, Characterization, and Removal. September 19-22, 1993, Chamonix, France. Denver,
- Cramer, C., Buscher, M., 1998. Complete conductivity spectra of fast ion conducting silver iodide/silver selenate glasses, *Solid State Ionics*, 105, 109-120.
- Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., Rastovean Mioe, A., 2001. Batch Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> removal by electric furnace slag, *Water Research*, 35, 3436–3440.

- Çengelöglü, Y., Kır, E., Ersoz, M., Büyükerkek, T., Gezgin, S., 2003. Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 223, 95–101.
- Çengelöglü, Y., Kır, E., Ersöz, M., 2002. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud, *Separation and Purification Technology*., 28, 81-86.
- Çevikbaş, A., İlgün, F., 1997. Türkiye Pomza Yataklarının Jeolojisi ve Ekonomisi, I. Isparta Pomza Sempozyumu, 26-28 Haziran, 13-18.
- Dabrowski, A., 2001. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
- Danielsson, L.G., 1982. On the use of filters for distinguishing between dissolved and particulate fractions in natural waters. *Water Research*, 16, 179–182.
- Das, B., Prakash, S., Reddy, P. S. R., Misra, V. N., 2007. An Overview of Utilization of Slag and Sludge from Steel Industries, *Resources, Conservation, Recycling*, 50 (1), 40–57.
- Dastgheib, S. A., Karanfil, T., Cheng, W., 2004. Tailoring Activated Carbons for Enhanced Removal of Natural Organic Matter from Natural Waters, *Carbon*, 42 (3), 547–557.
- Davis, J.A., Gloor, R., 1981. Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminum oxide: effect of molecular weight, *Environmental Science Technology*, 15 (10) 1223–1229.
- Day, G. M., Hart, B. T., McKelvie, I. D., Beckett, R., 1994. Adsorption of natural organic matter onto goethite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 89, 1-13.
- Degens, E.T., Kempe, S. and Richey, J.E. 1991. *Biogeochemistry of Major World Rivers*, Chichester, , UK: John Wiley.
- Dimitrova, S., Mehanjiev, D., 2000. Interaction of Blast-Furnace Slag with Heavy Metal Ions in Water Solutions, *Water Research*, 2000, 34 (6), 1957–1961.
- Dimitrova, S.V., 2002. Use of granular slag columns for lead removal, *Water Research*. 36, 4001–4008.
- Ding, C., Shang, C., 2010. Mechanisms controlling adsorption of natural organic matter on surfactant-modified iron oxide-coated sand, *Water Research* (44), 3651-3658.
- Ding, C., Yang, X., Liu, W., Chang, Y., Shang, C., 2010. Removal of natural organic matter using surfactant-modified iron oxide-coated sand, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 174, Issues 1–3, 567–572.

- Dong, Y., Wang, G., Jiang, P., Zhang, A., Yue, L., Zhang, X., 2010. Catalytic Ozonation of Phenol in Aqueous Solution by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanoparticles, *Bulletin of Korean Chemical Society*, Vol. 31, No. 10.
- Dörr, A.J.M., Pacini, N., Abete, M.C., Prearo, M., Elia, A.C., 2008. Effects of a selenium-enriched diet on antioxidant response in adult crayfish (*Procambarus clarkii*). *Chemosphere* 73, 1090–1095.
- Duan, J., Su, B., 2014. Removal characteristics of Cd(II) from acidic aqueous solution by modified steel-making slag, *Chemical Engineering Journal*, 246, 160–167.
- Duc, M., Lefe`vre, G., Fe`doroff, M., 2006. Sorption of Selenite Ions on Hematite, *J. Colloid Interface Science*, 2006, 298 (2), 556–563.
- Duc, M., Lefevre, G., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Rouchaud, J. C., Monteil-Rivera, F., Dumonceau, J., Milonjic, S., 2003. Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions, *Journal of Environmental Radioactivity*, , 70 (1-2), 61-72.
- Edwards M.A., Meyer T.E., Rehring J., Ferguson J.F., Korshin G.V. and Perry S.A., 1996. *Role of Inorganic Anions, NOM and Water Treatment Processes in Copper Corrosion*, AWWARF and AWWA, Denver, CO.
- Edzwald, J.K., Tobiason, J.E., 1999. Enhanced coagulation: USA requirements and a broader view. *Water Science Technology*, 40 (9), 63–70.
- El-Shafey, E., 2007a. Sorption of Cd(II) and Se(IV) from aqueous solution using modified rice husk, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1–2) (2007) 546–555.
- El-Shafey, E., 2007b. Removal of Se(IV) from aqueous solution using sulphuric acid-treated peanut shell, *Journal of Environmental Management*, 84 (2007) 620–627.
- Engberg, R. A, Westcot D. W, Delamore M, Holz D. D., 1998. *Federal and State Perspectives on Regulation and Remediation of Irrigation-Induced Selenium Problems*.
- EPA, (Environmental Protection Agency), 2006. *Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*, EPA-822-R-06-013, Office of Water, USEPA, Washington, DC.
- EPA, 1986. *Design Manual—Municipal Wastewater Disinfection*, US Environmental Protection Agency, EPA/625 1-86-021, Water Engineering Research Laboratory, Cincinnati, OH.
- EPA, 2006. *National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule*.

- EPA, 2009 .National primary drinking water regulations.
- EPA, 2012. National Primary Drinking Water Regulations-Inorganic Chemicals. US Environmental Protection Agency.
- EPA, 2015. Water: Basic Information about Regulated Drinking Water Contaminants,  
<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/selenium.cfm#six>
- Erdemir Ereğli Demir Çelik Fabrikası, Ar-Ge Müdürlüğü, 2008.
- Ergül, B., Bektaş, N., Öncel, M. S., 2014. The Use of Manganese Oxide Minerals for the Removal Arsenic and Selenium Anions from Aqueous Solutions,Energy and Environmental Engineering 2(5): 103-112.
- EU and WHO Standards, 2011.
- Euroslag, 2012. Position Paper on the status of ferrous slag complying with the waste framework directive (article 5/6) and the REACH regulation. Duisburg-Rheinhausen.
- Fabris, R., Chow, C.W.K., Drikas, M., Eikebrokk, B., 2008. Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. Water Research, 42, 4188–4196.
- Farizoglu, B., Nuhoglu, A., Yıldız, E., Keskinler, B.,2003. The performance of pumice as a filter bed material under rapid filtration conditions, Filtration & Separation, 40, 41–46.
- Fearing, D. A., Goslan, E. H., Banks, J., Wilson, D., Hillis, P., Campbell, A. T., Parsons, S. A., 2004. Staged coagulation for the treatment of refractory organics. Journal of Environmental Engineering, 130 (9), 975-982.
- Ferris, A. P. and Jepson, W. B., 1975. The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays: Journal of Colloid Interface Science, 51, 245-259.
- Filius, J., Lumsdon, D. G., Meeussen, J. C. L., Hiemstra, T., Riemsdijk, W. H. V., 2000. Adsorption of fulvic acid on goethite, Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, 51–60.
- Fisher, NS, Reinfelder JR., 1991. Assimilation of selenium in the marine copepod *Acartia tonsa* studied with a radiotracer ratio method. Marine Ecology Progress Series, 70(2):157–164.
- Flores, Y., Flores, R., Gallegos, A.A., 2008. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 281, 184–191.

- Fokkink, L. G. J., de Keizer, A., Lyklema, J., 1987. Specific ion adsorption on oxides: surface charge adjustment and proton stoichiometry, *Journal of Colloid Interface Science*, 118 (2), 454–462.
- Fonatnier, V., Farines, V., Albet, J., Baig, S., Moliner, J., 2005. Ozone: Science and Engineering 27 (2005) 115–128.
- Foster LH, Sumar S., 1997. Selenium in health and disease: A review. *Critical Reviews Food Science and Nutrition*; 37:211–228.
- Frimmel, F. H., Abbt-Braun, G., 2009. Dissolved organic matter ( DOM ) in natural environments, In: *Biophysico-chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems*, 884 pp.
- Fu, Y., Wang, J., Liu, Q., Zeng, H., 2014. Water-dispersible magnetic nanoparticle–graphene oxide composites for selenium removal, *Carbon*, 77, 710–721.
- Fukushima, M., Tatsumi, K., Nagao, S., 2001. Degradation characteristics of humic acid during photo-Fenton processes. *Environmental Science Technology*, 35, 3683–3690.
- Gabos, M. B., Goldberg, S., Alleoni, L. R. F., 2014. Modeling Selenium (IV And VI) Adsorption Envelopes In Selected Tropical Soils Using The Constant Capacitance Model, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33 (10), 2197–2207.
- Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B. K. G., Mora, M. L., 2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review, *Applied Clay Science* 47 (2010) 182–192.
- Genç-Fuhrman, H., 2004. Arsenic removal from water using seawater-neutralised red mud (Bauxsol), PhD thesis, Environmental & Resources DTU, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J. C., McConchie, D., 2004. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol), *J. Colloid Interface Science.*, 271 (2), 313–320.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J. C., McConchie, D., Schuiling, O., 2003. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud, *J. Colloid Interface Science.*, 264 (2), 327–334.
- Genz, A., Baumgarten, B., Jekel, M., 2008. NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide: Equilibrium, kinetics, filter and regeneration studies, *Water Research*, 42, 238 – 248.
- Gezer, N., Gülfen, M., Aydın, A. O., 2011. Adsorption of Selenite and Selenate Ions onto Thiourea-Formaldehyde Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122, 1134–1141.

- Gimenez, J., Martinez, M., de Pablo, J., Rovira, M., Duro, L., 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 141 (3), 575– 580.
- Glaze, W.H., 1987. Drinking water treatment with ozone. *Environmental Science & Technology*, 21(3), 224-230.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science Engineering Journal*, 9, 335–352.
- Goh, K. H., Lim, T. T., 2004. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption, *Chemosphere*, 55 (6), 849-859.
- Gong, R., Li, M., Yang, C., Suna, Y., Chen, J., 2005. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, *J. Hazardous Materials*, B121 (2005) 247–250.
- Gonzalez, C. M., 2010. Iron and manganese based nanomaterials for the removal of selenite and selenate from aqueous solution, Master's Thesis, Department of Chemistry, The University of Texas at El Paso, El Paso, Texas.
- Gonzalez, C. M., Hernandez, J., Peralta-Videa, J. R., Botez, C. E., Parsons, J. G., Gardea-Torresdey, J. L., 2012. Sorption kinetic study of selenite and selenate onto a high and low pressure aged iron oxide nanomaterial, *Journal of Hazardous Materials* 211– 212, 138– 145.
- Gonzalez, C. M., Hernandez, J., Parsons, J. G., Gardea-Torresdey, J. L., 2010. A Study of the Removal of Selenite and Selenate from Aqueous Solutions Using a Magnetic Iron/Manganese Oxide Nanomaterial and ICP-MS. *Microchemical Journal* 96: 324-329.
- Gracia, R., Aragües, J. L., Cortes, S., Ovelleiro, J. L., 1995. In *Proceedings of the 12th World Congress of the International Ozone Association*, Lille, France, 15-18 May, p. 75.
- Gracia, R., Cortes, S., Sarasa, J., Ormad, P., Ovellerio, J. L., 2000. Heterogeneous Catalytic Ozonation with Supported Titanium Dioxide in Model and Natural Waters, *Ozone Science & Engineering*, (22), 461-471.
- Grote, B., 2012. Application of advanced oxidation processes (AOP) in water treatment, 37th Annual Qld Water Industry Operations Workshop, Parklands, Gold Coast 5 June to 7 June, 2012.
- Gu, B. H., Schmitt, J., Chen, Z. H., Liang, L.Y., McCarthy, J. F., 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models, *Environmental Science Technology*, 28, 38–46.

- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J. F., 1995. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (2), 219-229.
- Guilherme, S., Rodriguez, M. J., 2015. Short-term spatial and temporal variability of disinfection by-product occurrence in small drinking water systems, *Science of the Total Environment* 518–519, 280–289.
- Guo, Y., Yang, L., Cheng, X., Wang, X., 2012. The Application and Reaction Mechanism of Catalytic Ozonation in Water Treatment, *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 2012, 2:7.
- Gupta, V. K., Ali, I., Saini, V. K., 2004. Removal of the Chlorophenols from Wastewater Using Red Mud: An Aluminium Industry Waste, *Environmental Science Technology*, 2004, 38 (14), 4012–4018.
- Gupta, V. K., Gupta, M., Sharma, S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste, *Water Research*, 35 (5), 1125-1134.
- Gurol, M.D., Lin, S.S., 2002. Hydrogen peroxide/iron oxide-induced catalytic oxidation of organic compounds. *J. Adv. Oxidation Technology*, 5 (2), 147–154.
- Han, D. S., Batchelor, B., Abdel-Wahab, A., 2011. Sorption of selenium(IV) and selenium (VI) to mackinawite (FeS): Effect of contact time, extent of removal, sorption envelopes, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (1), 451-457.
- Hanna, K., Kone, T., Medjahdi, G., 2008. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catalysis Communication*, 9, 955-959.
- Hayes M. H. B., MacCarthy P., Malcolm R. L. and Swift R. S., 1989. Structures of humic substances:the emergence of forms, In:Humic Substances II:In Search of Structure, eds., H. B.
- Haygarth, P. M., 1994. “Global Importance and Global Cycling of Selenium”, *Selenium in Environment*, CRC Press, 468 pp.
- He, J., Wanhong, M., Song, W., Zhao, J., Qian, X., Zhang, S., Yu, J. C., 2005. Photoreaction of aromatic compounds at  $\alpha$ -FeOOH/H<sub>2</sub>O interface in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: evidence for organic-goethite surface complex formation, *Water Research* 39, 119–128.
- Heller-Grossman, L., Manka, J., Limoni-Relis, B., and Rebhun, M. 1993. Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water. *Water Research* 27(8): 1323–1331.

- Hoang, T.C., Klaine, S.J., 2008. Characterizing the toxicity of pulsed selenium exposure to *Daphnia magna*. *Chemosphere* 71, 429–438.
- Hoffman, D.J., 2002. Role of selenium toxicity and oxidative stress in aquatic birds, *Aquatic Toxicology*, 57 (2002) 11–26.
- Hoffman, J.E., King, M.G., 1997. Selenium and selenium compounds. In: Kroschwitz JI, Howe-Grant MH, ed. *Encyclopedia of chemical technology*. New York, NY: John Wiley & Sons, 686-719.
- Hoigne' J, Bader H, Haag WR, Staehelin J. 1985. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – III: Inorganic compounds and radicals. *Water Research*, 19:993–1004.
- Hoigne' J, Bader H. 1983a. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I: Non-dissociating organic compounds. *Water Research*, 17:173–183.
- Hoigne' J, Bader H. 1983b. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – II: Dissociating organic compounds. *Water Research*, 17:185–194.
- Hong, H. C., Wong, M. H., Mazumder, A., Liang, Y., 2008. Trophic state, natural organic matter content, and disinfection by-product formation potential of six drinking water reservoirs in the Pearl River Delta, China, *Journal of Hydrology*, 359, 164– 173.
- Hordern, B. K., Zio, M., Nawrocki, J., 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 639-669.
- Howe, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Tchobanoglous, G., 2012. *Principles of Water Treatment*. John Wiley & Sons, Inc., pp 477-523.
- Högberg J, Alexander J., 1986. Selenium. In: Friberg L, Nordberg GF, Vouk VB, eds. *Handbook on the toxicology of metals*, 2nd ed. Vol. 2. Amsterdam, Elsevier, pp. 482–520.
- Huang, C.P., Huang, Y. H., 2008. Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides, *Applied Catalysis A: General* 346 (2008) 140–148.
- Huang, H. H., Lu, M.C., Chen, J. N., 2001. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research*; 35(9):2291–2299.
- Huang, R., Lan, B., Chen, Z., Yan, H., Zhang, Q., Bing, J., Li, L., 2012. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid over MCM-41 and Fe loaded MCM-41, *Chemical Engineering Journal*, 180, 19– 24.



- Huang, Y., Cui, C., Zhang, D., Li, L., Pan, D., 2015. Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon, *Chemosphere*, 119, 295–301.
- Huling, S.G., Pivetz, B. E., 2006. In-situ chemical oxidation. EPA Engineering Issue. 2006. Available at :[http://www.epa.gov/ada/topics/oxidation\\_pubs.html](http://www.epa.gov/ada/topics/oxidation_pubs.html).
- Hung, W.J., Yeh, H.H., 1999. Reaction of chlorine with NOM adsorbed on powdered activated carbon, *Water Research*, 33 (1) (1999) 65–72.
- Hur, J., Williams, M.A., Schlautman, M.A., 2006. Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis. *Chemosphere*, 63, 387–402.
- Ikhlaq , A., Brown, D. R., Kasprzyk-Hordern, B., 2014. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on ZSM-5 zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 154–155 (2014) 110–122.
- Illes, E., Tombacz, E. , 2004. The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on magnetite, *Colloid Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 230 (1–3), 99–109.
- IPCS, 1987. Selenium. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria, No. 58).
- Ippolito, J. A., Scheckel, K. G., Barbarick, K. A., 2009. Selenium adsorption to aluminum based water treatment residuals, *J. Colloid Interface Science*, 338 (2009) 48–55.
- İlhan, S., Nurbaş, M., Ekmekçi, S., Özdağ, H., 1997. Pomzanın Biyoteknolojide Adsorbant Olarak Kullanımı, I. Isparta Pomza Sempozyumu, 26-28 Haziran, 39-46.
- Jacangelo, J., DeMarco, J., Owen, D., Randtke, S., 1995. Selected processes for removing NOM: an overview, *Journal of American Water Works Association*. 87 (1) 64-77.
- Jacobs, L. W., 1989. Selenium in Agriculture and the Environment, American Society of Agronomy, Inc., Madison, WI.
- Janot, N., Reiller, P. E., Zheng, X., Croue, J. P., Benedetti, M. F., 2012. Characterization of humic acid reactivity modifications due to adsorption onto  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Water Research*, 46, 731–740.
- Jarvid, P., Jefferson, B., Parsons, S. A., 2004. Characterising natural organic matter flocs. In: NOM research: Innovation and applications for drinking water treatment, Victor Harbor, Australia, March 2-5, pp. 55-58.
- Jarvis, P., Banks, J., Molinder, R., Stephenson, T., Parsons, S., Jefferson, B., 2008. Processes for enhanced NOM removal: beyond Fe and Al coagulation. *Water Sci. Technol. Water Supply* 8, 709–716.

- Jha, V.K., Kameshima, Y., Nakajima, A., Okada, K., 2008. Utilization of steel-making slag for the uptake of ammonium and phosphate ions from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 156–162.
- Jiang, C., Gao, Z., Qu, H., Li, J., Wang, X., Li, P., Liu, H., 2013. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment: Part II. Influence of organic compounds on Fe(III)/Fe(II) interconversion and the course of reactions, *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, 76–81.
- Jiang, C., Pang, S., Ouyang, F., Ma, J., Jiang, J., 2010. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 813–817.
- Jones, K.D., Tiller, C.L., 1999. Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: a comparison of dissolved and clay bound humic, *Environmental Science Technology*, 33, 580–587.
- Jordan, N., Lomenech, C., Marmier, N., Giffaut, E., Ehrhart, J.J., 2009a. Sorption of selenium(IV) onto magnetite in the presence of silicic acid. *Colloid Interface Science*, 329, 17-23.
- Jordan, N., Marmier, N., Lomenech, C., Giffaut, E., Ehrhardt, J. J., 2009b. Competition between selenium (IV) and silicic acid on the hematite surface, *Chemosphere*, 75 (1), 129- 134.
- Kabata-Pendias A, Mukherjee AB., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Berlin: New York, Springer-Verlag.
- Kalajdžić, B., Habuda-Stanić, M., Romić, Z., Kules, M., 2013. Removal of natural organic matter from groundwater using fenton's process, *Global NEST Journal*, Vol 15, No 1, pp 13-20, 2013.
- Kanel, S.R., Neppolian, B., Jung, H., Choi, H., 2004. Comparative removal of polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries. *Environmental Engineering Science*, 21 (6), 741–751.
- Kang, Y. N., Li, H. N., Xu, B. B., Qi, F., Zhao, L., 2013. Catalytic ozonation of nitrobenzene in water by acidification-activated red mud, *HuanJing KeXue*, 34(5), 1790-1796.
- Kaplan Bekaroğlu, Ş. Ş., 2010. *Yüzeyleri Modifiye Olmuş Çeşitli Adsorbanlarla Doğal Organik Madde Giderimi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Çevre Müh. Bölümü Doktora Tezi, 284 syf.
- Karanfil, T., 1995. *Oxygen Sensitivity of Natural and Synthetic Organic Macromolecule Sorption by Activated Carbon*. The University of Michigan, Ph.D. Thesis, Ann Arbor, MI.
- Karimaian, K. A., Amrane, A., Kazemian, H., Panahi, R., Zarrabi, M., 2013. Retention of phosphorous ions on natural and engineered waste pumice:

- Characterization, equilibrium, competing ions, regeneration, kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Applied Surface Science* 284, 419–431.
- Kashiwa, M., Nishimoto, S., Takahashi, K., Ike, M., Fujita, M., 2000. Factors affecting soluble selenium removal by a selenate reducing bacterium *Bacillus* sp. SF-1, *J. Biosci. Bioeng.* 89 (6) (2000) 528–533.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziolk, M., Nawrocki, J., 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 39–669.
- Kasprzyk-Hordern, B., Raczyk-Stanisławiak, U., Swietlik, J., Nawrocki, J., 2006. Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina. *Applied Catalysis B: Environmental* 62, 345–358.
- Kemp, R.A., 1985. The cause of redness in some buried and non-buried soils in eastern England. *Journal of Soil Science*, 36, 329–334.
- Kim, D.H., Shin, M.-C., Choi, H.-D., Seo, C.-I., Baek, K., 2008. Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation, *Desalination* 223, 283–289.
- Kim, E.K., Walker, H.W., 2001. Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 194 (2001) 123–131.
- Kim, H.J., Baek, K., Kim, B.K., Yang, J.W., 2005. Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt, *Journal Hazardous Material*, 122 (2005) 31–36.
- Kim, S. S., Min, J. H., Lee, J. K., Baik, M. H., Choi, J. W., Shin, H. S., 2012. Effects of pH and anions on the sorption of selenium ions onto magnetite, *Journal of Environmental Radioactivity*, 104 (2012) 1-6.
- Kitiş, M., Kaplan, Ş. Ş., Karakaya, E., Yiğit, N. Ö., Civelekoğlu G., 2007. Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice, *Chemosphere*, 66, 130–138.
- Kitis, M., Kaplan, Ş.Ş., 2007. Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron-coated pumice particles. *Chemosphere*, 68, 1846–1853.
- Kitiş, M., Yiğit, N. Ö., Harman, B. I., Muhammetoğlu, H., Muhammetoğlu, A., and Karadirek, I. E. 2010. Occurrence of trihalomethanes in chlorinated groundwaters with very low natural organic matter and bromide concentrations. *Environmental Forensics*, 11(3): 264–274.

- Kleiser, G., Frimmel, F.H., 2000. Removal of precursors for disinfectionby-products (DBPs)-differences between ozone-and OH-radical-induced oxidation. *Science of Total Environment*, 256 (1), 1-9.
- Klute, A. 1986. *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*, 2nd ed.; American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Inc.: Madison, WI.
- Kochany, J., Bolton, J.R., 1992. Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of •OH radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. – *Environmental Science and Technology*, vol 26, p 262-265.
- Koparal, A.S., Yildiz, Y.S., Keskinler, B., Demircioglu, N., 2008. Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, 59 (2008) 175–182.
- Kornegay, B. H., Kornegay, K. J., Torres, E., 2000. *Natural Organic Matter in Drinking Water: Recommendations to Water Utilities*, American Water Works Association, pp 143.
- Korshin, G. V., Benjamin, M. M., Sletten, R. S., 1997. Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: Effects on NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination. *Water Research*, 31 (7), 1643-1650.
- Korshin, G., Chow, C.W.K., Fabris, R., Drikas, M., 2009. Absorbance spectroscopybased examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights. *Water Research*, 43, 1541–1548.
- Krasner Stuart W., Weinberg Howard S., Richardson Susan D., Pastor Salvador J., Chinn R., Scilimenti Michael J., Onstad Gretchen D., Thruston Alfred D., 2006. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environmental Science and Technology*, 40(23):7175-85.
- Krasner, S. W., 1993. Formation and Control of Bromate During Ozonation of Water Containing Bromide. *Jour. AWWA*, 85 (1):73.
- Kumar, S., Kumar, R., Bandopadhyay, A., 2006. Innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and allied industries. *Resource, Conservation, Recycling*, 48, 301–314.
- Kummert, R., Stumm, W., 1980. The surface complexation of organic-acids on hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Colloid Interface Science*, 75, 373–385.
- Kuşçu, M., Gedikoğlu, A., 1990. Gölcük (Isparta) Yöresi Pomza Taslarının Jeolojik Konumu, 37, 69-78.

- Kwan, W. P., Voelker, B. M., 2003. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems, *Environmental Science Technology*, 37, 1150–1158.
- Laat, J., Gallard, H., 1999. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling, *Environmental Science Technology*, 33, 2726–2732.
- Lai, C. H., Chen, C. Y., Wei, B. H., Yeh, S. H., 2002. Cadmium adsorption on goethite coated sand in the presence of humic acid. *Water Research*, 36, 4943-4950.
- Lai, C. H., Lo, S. L., Chiang, H. L., 2000. Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses, *Chemosphere*, 41 (8), 1249-1255.
- Lai, C.H., Chen, C.Y., 2001. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere*, 44, 1177-1184.
- Lamsal, R., Walsh, M. E., Gagnon, G.A., 2011. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter, *Water research* 45, 3263 - 3269.
- Lan, Q., Li, F.-b., Sun, C.-X., Liu, C.-S., Li, X. Z., 2010. Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 64-70.
- Landi, M., Naddeo, V., 2010. AOPs Technologies: An Overview. In: *Water, Wastewater and Soil Treatment by Advanced Oxidation Processes*, Sanitary Environmental Engineering Division (SEED), pp. 23-40.
- Langlais, B., A. R. David, and D. R. Brink, 1991. *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering* (Denver: Lewis,).
- Lawson, S., Macy, J.M., 1995. Bioremediation of selenite in oil refinery wastewater, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43 (4) (1995) 762–765.
- Lee, J. E., Jin, B. S., Cho, S. H., Han, S. H., Joo O. S., Jung, K. D., 2005. Catalytic Ozonation of Humic Acids with Fe/MgO. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(4), 536-540.
- Lee, L.Y., Ng, H.Y., Ong, S.L., Hu, J.Y., Tao, G., Kekre, K., Viswanath, B., Lay, W., Seah, H., 2009a. Ozone-biological activated carbon as a pretreatment process for reverse osmosis brine treatment and recovery. *Water Research*, 43, 3948-3955.
- Lee, S., Oh, J., Park, Y., 2006. Degradation of Phenol with Fenton-like Treatment by Using Heterogeneous Catalyst (Modified Iron Oxide) and Hydrogen Peroxide, *Bulletin Korean Chemical Society*, 27, 489–494.

- Lee, Y., Zimmermann, S. G., Kieu, A.s T., Von Gunten, U., 2009b. Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: a novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal. *Environmental Science Technology*, 43:3831–3838.
- Leenheer, J.A., Croue, J.P., 2003. Characterizing dissolved aquatic organic matter, *Environmental Science Technology*, 37 (2003) 18A–26A.
- Leenher, J.A., 2004. Comprehensive assessment of precursors, diagenesis, and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter. *Water Science Technology: Water Supply* 4 (4), 1–9.
- Legube, B., Karpel Vel Leitner, N., 1999. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment, *Catalysis Today*, 53, pp. 61–72.
- Lemly Dennis. A., 2004. “Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue.” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59(2004), 44-56.
- Lenz, M. 2008. Biological selenium removal from wastewaters. Ph.D. Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- Lenz, M., Lens, P.N.L., 2009. The essential toxin: the changing perception of selenium in environmental sciences. *Sci. Total. Environ.* 407, 3620–3633.
- Levander, O. A., 1985. Considerations on the Assessment of Selenium Status, *Federation Proceeding.*, 44 (9), 2579–2583.
- Li, H., Xu, B., Qi, F., Sun, D., Chen, Z., 2014. Degradation of bezafibrate in wastewater by catalytic ozonation with cobalt doped red mud: Efficiency, intermediates and toxicity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153, 342-351.
- Li, J., Yu, Q., Wei, J., Zhang, T., 2011. Structural characteristics and hydration kinetics of modified steel slag, *Cement and Concrete Research* 41, 324–329.
- Li, L.Y.; 1998. Properties of red mud tailings produced under varying process conditions. *Journal Environmental Engineering*, 124:3, 254-264.
- Li, X., Huang, Y., Li, C., Shen, J., Deng, Y., 2015. Degradation of pCNB by Fenton like process using  $\alpha$ -FeOOH. *Chemical Engineering Journal*, 260, 28–36.
- Liang, L. and Morgan J. J., 1990. Chemical aspects of iron oxide coagulation in water: Laboratory studies and implications for natural systems. *Aquatic Science*, 52, 32–55.
- Lide, D. R., 2000. *CRC handbook of chemistry and physics*. 74<sup>th</sup> ed. Boca Raton, FL: CRC Predd Incorporated, 4-36.

- Lim, H.N., Choi, H., Hwang, T.M., Kang, J.W., 2001. Characterization of ozone decomposition in a soil slurry: kinetics and mechanism. *Water Research*, 36, 219–229.
- Lin, H. C., Wang, G. S., 2011. Effects of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on NOM fractionation and corresponding DBPs formation, *Desalination*, 270 (2011) 221–226.
- Lin, S.S., Gurol, M.D., 1996. Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide. *Water Science Technology*, 34, 57–64.
- Lin, Z. R., Ma, X. H., Zhao, L., Dong, Y. H., 2014. Kinetics and products of PCB28 degradation through a goethite-catalyzed Fenton-like reaction, *Chemosphere*, 101, 15–20.
- Lindberg, P., 1968. Selenium determination in plant and animal material, and in water. A methodological study, *Acta Veterinaria Scandinavica*, 23, 1-48.
- Liu, C., Li, Y., Luan, Z., Chen, Z., Zhang, Z., Jia, Z., 2007. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1166–1170.
- Liu, S. Y., Gao, J., Yang, Y. J., Yang, Y. C., Ye, Z. X., 2010. Adsorption intrinsic kinetics and isotherms of lead ions on steel slag, *Journal of Hazardous Materials* 173, 558–562.
- Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C., Drikas, M., Amal, R., 2008. TiO<sub>2</sub> photocatalysis of natural organic matter in surface water: impact on trihalomethane and haloacetic acid formation potential, *Environmental Science Technology*, 42, 6218–6223.
- Liu, T., Wang, Z. L., Yan, X., Zhang, B., 2014. Removal of mercury (II) and chromium (VI) from wastewater using a new and effective composite: Pumice-supported nanoscale zero-valent iron, *Chemical Engineering Journal*, 24, 34–40.
- Lo, S. L., Chen, T. S., 1997. Adsorption of Se(IV) and Se(VI) on an Iron-Coated Sand from Water, *Chemosphere*, 35 (5), 919–930.
- Lopez de Arroyabe Loyo, R., Nikitenko, S.I., Scheinost, A.C., Simonoff, M., 2008. Immobilization of selenite on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe/Fe<sub>3</sub>C ultrasmall particles, *Environmental Science Technology*, 42, 2451–2456.
- Lu, M.-C., 2000. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere*, 40, 125–130.
- Luo, W., Zhu, L., Wang, N., Tang, H., Cao, M., She, Y., 2010. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO<sub>3</sub> as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst, *Environmental Science Technology*, 44, 1786–1791.

- Lyklema, J., 1991. Electrified interfaces in aqueous dispersions of solids, *Pure Applied Chemistry*, 63 (3), 895–906.
- Ma, J., Graham, N., 1999. Degradation of atrazine by manganese catalysed ozonation: influence of humic substances, *Water Research*, 33, 785–792.
- Ma, J., Liu, Z.-Q., 2011. The 17th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil (AOTs-17), November 2011, San Diego, CA, USA, 2012.
- Ma, Z., Zhu, L., Lu, X., Xing, S., Wu, Y., Gao, Y., 2014. Catalytic ozonation of p-nitrophenol over mesoporous Mn–Co–Fe oxide, *Separation and Purification Technology*, 133 (2014) 357–364.
- Maghsoodloo, S., Noroozi, B., Hagh, A. K., Sorial, G. A., 2011. Consequence of chitosan treating on the adsorption of humic acid by granular activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 191 (2011) 380–387.
- Malcolm R. L., 1985. Geochemistry of stream fulvic and humic substances, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D.
- Mallevalle J., 1996. Why is natural organic matter problematic? In *Influence of natural organic matter characteristics on drinking water treatment and quality*, Proc. Natural Organic Matter Workshop 18-19 September 1996, University of Poitiers, France. Laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances, Université de Poitiers, Poitiers.
- Mallevalle, J and Suffet, I. H., eds. 1987. *Identification and Treatment of Tastes and Odors in Drinking Water*, Denver, CO: American Water Works Association.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., Roméo, M., 2011. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility, *Desalination*, 281, 93-99.
- Mandal, S., Mayadevi, S., Kulkarni, B.D., 2009. Adsorption of aqueous selenite [Se(IV)] species on synthetic layered double hydroxide materials, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 7893–7898.
- Mann, R., Bavor, H., 1993. Phosphorus removal in constructed wetlands using gravel and industrial waste substrata, *Water Science Technology*, 27, 107–113.
- Martinez, M., Gimenez, J., de Pablo J., Rovira, M., Duro, L., 2006. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite, *Applied Surface Science*, 252 (10) 3767–3773.
- Masschelyn, P. H., Patrick, W.H., 1993. Biogeochemical processes affecting selenium cycling in wetlands, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12 (12), 2235-2243.



- Matilainen, A., Gjessing, E., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A. and Sillanpää, M. 2011. An overview of the methods used in the characterization of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, 83: 1431–1442.
- Matilainen, A., Sillanpää, M., 2010. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 80 (2010) 351–365.
- Matta, R., Hanna, K., Chiron, S., 2007. Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science and Total Environment*, 385, 242–251.
- McConchie, D.; Clark, M.; Hanahan, C. and Fawkes, R., 1999. The use of seawater-neutralised bauxite refinery residues (red mud) in environmental remediation programs. In: *Proceedings of the 1999 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, (Eds. Gaballah, I., Hager, J., and Solozabal, R.), San Sebastian, Spain. The Minerals, Metals and Materials Society, 1, 391-400.
- McDonald, S., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., Robards, K., 2004. Analytical chemistry of freshwater humic substances, *Analytica Chimica Acta*, 527 (2004)105–124.
- McKnight D. M. ve Aiken G. R., 1998. Sources and age of aquatic humus, In: *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*, eds., D. O. Hessen and L. J. Tranvik, *Ecological Studies*, 133, pp. 9-39, Springer-Verlag, Berlin.
- McKnight, D.M., Bencala, K.E., Zellweger, G.W., Aiken, G.R., Feder, G.L., Thorn, K.A., 1992. Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminum and iron oxides occurring at the confluence of Deer Creek with the Snake River, Summit County, Colorado, *Environmental Science Technology*, 26 (7), 1388–1396.
- McMeen, C. R., Benjamin, M. M., 1997. NOM removal by slow sand filtration through iron oxide-coated olivine, *Journal of the American Water Works Association*, 89 (2), 57-71.
- Metsämuuronen, S., Sillanpää, M., Bhatnagar, A., Mänttari, M., 2014. Natural Organic Matter Removal from Drinking Water by Membrane Technology, *Separation & Purification Reviews*, 43:1–61, 2014.
- Miller, C.M., Valentine, R.L., 1999. Mechanistic studies of surface catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and contaminant degradation in the presence of sand. *Water Research* 1999 ; 33 (12): 2805-2816.
- Miller, G.W., Rice, R.G., Robson, C.M., Scullin, R.L., Kühn, W., and Wolf, H., 1978. *An Assessment of Ozone and Chlorine Dioxide Technologies for Treatment of Municipal Water Supplies*, EPA-600/2-78-147, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 1978.

- Miltner R. J.; Shukairy, H. M.; Summers, R. S., 1992. "Disinfection By-product Formation and Control by Ozonation and Biotreatment", *JAWWA*, 84, 52.
- Mobasherpour, I., Salahi, E., Asjodi, A., 2014. Research on the Batch and Fixed-Bed Column Performance of Red Mud Adsorbents for Lead Removal, *Canadian Chemical Transactions* 2, 83-96.
- Molnar, J. J., Agbaba, J. R., Dalmacija, B. D., Klačnja, M. T., Dalmacija, M. B., Kragulj, M.M., 2012. A comparative study of the effects of ozonation and TiO<sub>2</sub>-catalyzed ozonation on the selected chlorine disinfection by-product precursor content and structure, *Science of the Total Environment* 425, 169–175.
- Moore, L., Mahmoudkhani, A., 2011. Methods for Removing Selenium from Aqueous Systems. *Proceedings Tailings and Mine Waste*. Available online at: <http://www.infomine.com/library/publications/docs/Moore2011.pdf>.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., 1990. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds, *Environmental Science Technology*, 24, 1507–1516.
- Nadeem, M., Pofale, A. D., 2012. Utilization of Industrial Waste Slag as Aggregate in Concrete Applications by Adopting Taguchi's Approach for Optimization, *Open Journal of Civil Engineering*, Vol. 2, 96-105.
- Nagao, S., Matsunaga, T., Suzuki, Y., Ueno, T., Amano, H., 2003. Characteristics of humic substances in the Kuji River waters as determined by high-performance size exclusion chromatography with fluorescence detection, *Water Res.* 37 (2003) 4159–4170.
- Namasivayam, C., Arasi, D.J.S.E., 1997. Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere*, 34, 401–417.
- Namkung, K.C., Burgess, A.E., Bremner, D.H., 2005. A Fenton-like oxidation process using corrosion of iron metal sheet surfaces in the presence of hydrogen peroxide: a batch process study using model pollutants. *Environmental Technology*, 26, 341–352.
- NAS. *Drinking Water and Health*. Washington, DC: National Academy of Science, 1977.
- Nasseri, S., Heidari, M., 2012. Evaluation and comparison of aluminum-coated pumice and zeolite in arsenic removal from water resources, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 9:38.
- National Slag Association (NSA), 2009. General information about National Slag Association.

- Nawrocki, J., 2013 Review Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143 (2013) 465–471
- Nehrenheim, E., Gustafsson, J.P., 2008. Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments, *Bioresource Technology*, 99, 1571–1577.
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique *Journal of Hazardous Materials B*, 98, 33–50.
- Nick, L., Burns, P. E., 2010. Ozone, In: *White's Handbook Of Chlorination and Alternative Disinfectants*, John Wiley & Sons, Inc., pp 767-847.
- Nieto, L.M., Hodaifa, G., Giménez, J. A., Ochando, J., 2011. Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 503–510.
- Nieto, L.M., Hodaifa, G., Vives, S., Casares, J.A., Driss, S.B., Grueso, R., 2009. Treatment of olive-mill wastewater from a two-phase process by chemical oxidation on an industrial scale, *Water Science Technology*, 59 (10), 2017–2027.
- Nikolaou, A. D., Golfinopoulos, S. K., Arhonditsis, G. B., Kolovoyiannis, V., and Lekkas, T. D. 2004. Modeling the formation of chlorination by-products in river waters with different quality. *Chemosphere*, 5(3): 409–420.
- Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D., 2001. The role of natural organic matter during formation of chlorination by-products: a review. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 29 (2-3), 63–67.
- Njau, K.N., Minja, R.J.A., Katima, J.H.Y., 2003. Pumice soil: a potential wetland substrate for treatment of domestic wastewater, *Water Science Technology*, 48, 85.
- Noori Sepehr, M., Sivasankar, V., Zarrabi, M., Senthil Kumar, M., 2013a. Surface modification of pumice enhancing its fluoride adsorption capacity: an insight into kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 228, 192–204.
- Noori Sepehr, M., Zarrabi, M., Kazemian, H., Amrane, A., Yaghmaian, K., Ghaffari, H.R., 2013b. Removal of hardness agents, calcium and magnesium, by natural and alkaline modified pumice stones in single and binary systems, *Applied Surface Science*, 274, 295–305.
- NSMP 2007. Identification and Assessment of Selenium and Nitrogen Treatment Technologies and Best Management Practices. Orange County, CA. Available online: <http://www.ocnsmp.com/team/nsmp%20task%202.2%20update%2030mar07.pdf>

- Ochs, M., Cosovic, B., Stumm, W., 1994. Coordinative and hydrophobic interaction of humic substances with hydrophilic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and hydrophobic mercury surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (2), 639-650.
- Ødegaard, H., Østerhus, S., Melin, E., Eikebrokk, B., 2010. NOM removal technologies – Norwegian experiences, *Drink. Water Engineering Science*, 3, 1–9.
- Oğuz, E., Tortum, A., Keskinler, B., 2008. Determination of the apparent rate constants of the degradation of humic substances by ozonation and modeling of the removal of humic substances from the aqueous solutions with neural network, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 455-463
- Oh, C., Rhee, S., Oh, M., Park, J., 2012. Removal characteristics of As(III) and As(V) from acidic aqueous solution by steel making slag, *Journal Hazardous Materials*, 213, 147–155.
- Ortiz, N., Pires, M., Bressiani, J., 2001. Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment, *Waste Management*, (Oxford) 21, 631–635.
- Özkan, Ş., Tuncer, G., 2001, Pomza Madencilğine Genel Bir Bakış, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 200-207.
- Panuccio, M.R., Sorgona, A., Rizzo, M., Cacco, G., 2009. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: batch experimental studies, *Journal of Environment Management* 90, 364–374.
- Papelis, C., Roberts, P.V., Leckie, J. O., 1995. Modeling rate of cadmium and selenite adsorption Micro-and Mesoporous Transition Aluminas, *Environmental Science Technology*, 29 (4), 1099- 1108.
- Paramguru, R.K., Rath, P.C., Misra, V.N., 2005. Trends in red mud utilization – a review. *Mineral Processing Extractive Metallurgy*, 26, 1–29.
- Parfitt, R. L.; Fraser, A. R.; Farmer, V. C., 1977. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite, *Journal of Soil Science*, 1977, 28, 289-296.
- Parida, K.M., Gorai, B. Das, N.N., Rao, S.B., 1997. Studies on ferric oxide hydroxides: adsorption of selenite (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) on different forms of iron oxyhydroxides, *Journal of Colloid Interface Science*, 185, 355–362.
- Park, H. S., Koduru, J. R., Choo, K. H., Lee, B., 2015. Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles forenhanced removal of bisphenol A and natural organic matter, *Journal of Hazardous Materials*, 286, 315–324.
- Park, J. S., Choi, H., Ahn, K. H., Kang, J. W., 2004. Removal Mechanism of Natural Organic Matter and Organic Acid by Ozone in the Presence of Goethite, *Ozone: Science and Engineering*, 26:141–151.

- Park, J. S., Choi, H., Ahn, K.H., 2003. The reaction mechanism of catalytic oxidation with hydrogen peroxide and ozone in aqueous solution, *Water Science and Technology*, 47, 179–184.
- Park, S., Yoon, T., 2007. The effects of iron species and mineral particles on advanced oxidation processes for the removal of humic acids. *Desalination*, 208, 181–191.
- Parsons, S., 2004. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London.
- Peak, D., 2006. Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface, *Journal of Colloid Interface Science*, 303 (2006) 337–345.
- Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J.A., Doménech, X., Peral, J., 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions, *Applied Catalysis B-Environmental*, 36, 63–74.
- Pham, A. L., Lee, C., Doyle, F. M., Sedlak, D., 2009. A Silica-Supported Iron Oxide Catalyst Capable of Activating Hydrogen Peroxide at Neutral pH Values, *Environmental Science Technology*, 43(23): 8930–8935.
- Phuengprasop, T., Sittiwong, J., Unob, F., 2011. Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 502–507.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews Environmental Science Technology*, 36, 1–84.
- Pignatello, J. J., 1992. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science Technology*, 26, 944–951.
- Pinochet, H., Gregori, I., Lobos, M.G., Fuentes, E., 1999. Selenium and copper in vegetables and fruits grown on long-term impacted soils from Valparaiso region, Chile, *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 63 (1999) 327–334.
- Pouran, S. R., Abdul Raman, A. A., Wan Daud, W. M. A., 2014. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions, *Journal of Cleaner Production*, 64, 24–35.
- Pradhan, J., Das, S. N., Thakur, R. S., 1999. Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Using Activated Red Mud, *Journal of Colloid Interface Science*, 217 (1), 137–141.
- Pradhan, J., Das, S. N., Thakur, R. S., 1998. Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution Using Activated Red Mud, *Journal of Colloid Interface Science*, 204 (1), 169–172.

- Prélot, B., Villiéras, F., Pelletier, M., Gérard, G., Gaboriaud, F., Ehrhardt, J. J., Perrone, J., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Lefèvre, G., Mazerolles, L., Pastol, J. L., Rouchaud, J. C., Lindecker, C., 2003. Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites, *Journal of Colloid Interface Science*, 261 (2), 244-254.
- Pyne, R.D.G., Singer, P.C., Miller, C.T., 1996. *Aquifer Storage Recovery of Treated Drinking Water*, AWWA Research Foundation and America Water Work Association, 176p.
- Qin, H., Zhu, J., Su, H., 2012. Selenium fractions in organic matter from Se-rich soils and weathered stone coal in selenosis areas of China, *Chemosphere* 86, 626–633.
- Qiu, Y., M. E. Zappi, C. H. Kuo, and E. C. Fleming, 1999. “Kinetic and Mechanistic Study of Ozonation of Three Dichlorophenols in Aqueous Solutions,” *Journal of Environmental Engineering*, 125(5):441–450.
- Rahman, M. S., Whalen, M., Gagnon, G. A., 2013. Adsorption of dissolved organic matter (DOM) onto the synthetic iron pipe corrosion scales (goethite and magnetite): Effect of pH, *Chemical Engineering Journal*, 234, 149–157.
- Ramakrishna, K., Viraraghavan, T., 1997. Use of slag for dye removal, *Waste Management, (Oxford)* 17, 483–488.
- Rand, B., Melton, J. E., 1975. Isoelectric point of the edge surface of kaolinite. *Nature* 257, 214-216.
- Rao, K.V.S., Rachel, A., Subrahmanyam, M., Boule, P., 2003. Immobilization of TiO<sub>2</sub> on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants, *Applied Catalysis B Environment*, 46, 77–85.
- Ravikumar, J.X., Gurol, M.D., 1994. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environmental Science & Technology* 1994; 28(3):394–400.
- Ray, M. B., Chen, J. P., Wang, L. K., Pehkonen, S. O., 2006. *Advanced Oxidation Processes*. In: *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, pp, 463-482.
- Reckhow, D. A., 1989. Nature of Dissolved Organics in Drinking Water. In *Institute in Water Chemistry and Drinking Water Treatment*.
- Ren, Y., Dong, Q., Feng, J., Ma, J., Wen, Q., Zhang, M., 2012. Magnetic porous ferrosphinel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: a novel ozonation catalyst with strong catalytic property for degradation of di-n-butyl phthalate and convenient separation from water, *Journal of Colloid Interface Science*, 382, 90–96.

- Resmi Gazete Resmi Gazete 28580, 2013. İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelikte değişiklik yapılmasına dair yönetmelik, 07.03.2013.
- Rietra, R. P. J. J., Hiemstra, T., Riemsdijk, W.H., 2000. Electrolyte anion affinity and its effect on oxyanion adsorption on goethite, *Journal of Colloid Interface Science*, 229 (1), 199–206.
- Risher, J., 2003. Toxicological Profile for Selenium. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Robards, K., McKelvie, I.D., Benson, R.L., Worsfold, P.J., Blundell, N.J., Casey, H., 1994. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters, *Analytica Chimica Acta*, 287 (1994) 147–190.
- Rook J. J., 1976. Haloforms in drinking water. *Journal AWWA (American Water Works Association)*. 68 (3): 168-172.
- Rook, J.J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters", *Journal of Water Treatment Examination*, 23, 234.
- Rositono, J., G. Newcombe, B. Nicholson, and P. Sztajn bok, 2001. "Ozonation of NOM and Algal Toxins in Four Treated Waters," *Water Research*, 35(1):23–32.
- Rossi, A. F., Amaral-Silva, N., Martins, R. C., Quinta-Ferreira, R. M., 2012. Heterogeneous Fenton using ceria based catalysts: effects of the calcination temperature in the process efficiency, *Applied Catalysis B: Environmental*, 111/112, 254–263.
- Roussel, T., Bichara, C., Pellenq, R. J. M., 2005. Selenium and carbon nanostructures in the pores of AlPO<sub>4</sub>-5, *Adsorption*, 11 (2005) 709–714.
- Rovira, M., Gimenez, J., Martinez, M., Martinez-Llado, X., de Pablo, J., Marti, V., Duro, L., 2008. Sorption of Selenium(IV) and Selenium(VI) onto Natural Iron Oxides: Goethite and Hematite, *Journal Hazardous Materials*, 2008, 150 (2), 279–284.
- Ruttner, F., 1963. *Fundamentals of Limnology*. Toronto, Canada: University of Toronto Press, pp 295.
- Saidy, A. R., Smernik, R. J., Baldock, J. A., Kaiser, K., Sanderman, J., 2013. The sorption of organic carbon onto differing clay minerals in the presence and absence of hydrous iron oxide, *Geoderma* 209, 15–21.
- Sağlık Bakanlığı Türkiye, 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 17.02.2005-25730, Ankara.
- Samal, S., Ray, A. K., Bandopadhyay, A., 2013. Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review *International Journal of Mineral Processing* 118, 43–55.

- Samarghandi, M. R., Zarrabi, M., Amrane, A., Soori, M. M., Sepehr, M. N., 2013. Removal of acid black dye by pumice stone as a low cost adsorbent: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Environmental Engineering and Management Journal*, 12, 2137-2147.
- Samarghandi, M.R., Zarrabi, M., Noori Sepehr, M., Amrane, A., Safari, G.H., Bashiri, S., 2012. Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering* 9, 33–44.
- San Joaquin Valley Drainage Improvement Program (SJVDIP) and University of California Salinity/Drainage Program, Drainage Water Treatment Final Report, February 1999.
- Sandy, T., DiSante, C., 2010. Review of Available Technologies for the Removal of Selenium from Water. North American Metals Council Final Report.
- Sauleda, R., Brillas, E., 2001. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with  $Fe^{2+}$  and UVA light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, 135-145 (2001).
- Schäfer, A., Fane, A., Waite, T., 2001. Cost factors and chemical pretreatment effects in the membrane filtration of water containing natural organic matter. *Water Research*, 35: 1509-1517.
- Scheible, O., Gupta A., Scannel D., 1992. Ultraviolet Disinfection Technology Assessment, EPA 832-R-92-004. USEPA, Office of Water.
- Schnitzer, M., and Khan, S. U., 1972. *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker, Inc., 327 pp. (1972).
- Schnitzer, M., 1978. Humic Substances: Chemistry and Reactions. In: *Soil Organic Matter, Developments in Soil Science* 8, Elsevier Sci. Publ. Co., New York, 319 pp.
- Schomburg, L, Schweizer U, Kohrle J. 2004. Selenium and selenoproteins in mammals: extraordinary, essential, enigmatic. *Cell Mol Life Sci: CMLS*; 61(16):1988–95.
- Schutz, D.F, Turekian KK., 1965. Geographical and vertical distribution of several trace elements in seawater using neutron activation analysis. *Geochim Cosmochim Acta*; 29: 259–313.
- Scott, R. C., Voegeli, P. T., 1961. Radiochemical analysis of ground and surface water in Colorado, Colorado Water Conservation Board (Basic Data Report 7), Colorado.



- Sedlak, D.L., Andren, A.W., 1991. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent, *Environmental Science Technology*, 25 (1991) 777–782.
- Selenium Technical Memorandum 2010,(Prepared for Tennessee Valley Authority) Technical Briefing Paper on Selenium, Bellevue, July, 2010.
- Sepehr, M. N., Amrane, A., Karimaian, K. A., Zarrabi, M., Ghaffari, H. R., 2014. Potential of waste pumice and surface modified pumice for hexavalent chromium removal: Characterization, equilibrium, thermodynamic and kinetic study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 635–647.
- Sglavo, V.M., Maurina, S., Conci, A., Salviati, A., Carturan, G., Cocco, G., 2000. Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 2. Production of clay-based ceramics. *Journal of European Ceramic Society*, 20, 245–252.
- Shamberger, R.J., 1980. Selenium in the drinking water and cardiovascular disease. *Journal of Environmental Pathology Toxicology*, 4: 305–308.
- Sharp, E.L., Jarvis, P., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2006a. Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 286, 104–111.
- Sharp, E.L., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2006b. Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. *Science of Total Environment*, 363, 183–194.
- Shi, C.J., 2004. Steel slag—its production, processing, characteristics, and cementitious properties, *Journal of Materials Civil Engineering*, 16, 230–236.
- Shwertmann, U., Cornell, R. M., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, second ed., Wiley-VCH, Weinheim, USA, 2000.
- Sillanpää, M., 2014. *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*, Butterworth-Heinemann,- 382 pp.
- Singer, P. C., Harrington, G. W., 1994. *Coagulation of DBP Precursors: Theoretical and Practical Considerations*.
- Singer, P.C., 2006. DPBs in drinking water: additional scientific and policy considerations for public health protection. *J. American Water Works Association*, 98 (10), 73–79.
- Smiljanić, S., Smičiklas, I., Perić -Grujić, A., Loncar, B., Mitrić, M., 2010. Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni<sup>2+</sup> ions, *Chemical Engineering Journal*, 162, 75–83.
- Smiljanić, S., Smičiklas, I., Perić-Grujić, A., Šljivić M., dukić, B., Lončar, B., 2011. Study of factors affecting Ni<sup>2+</sup> immobilization efficiency by temperature activated red mud, *Journal of Chemical Engineering*, 168 (2), 610-619.

- Smith, M. J., Westfall, B. B., 1937. Further field studies on the selenium problem in relation to public health, United States Public Health Report, 52, 1375-1384.
- Snoeyink, V. L., Jenkins, D., 1980. Water Chemistry John Wiley & Sons, New York.
- Snyder, M. MV, Um, W., 2014. Adsorption Mechanisms and Transport Behavior between Selenate and Selenite on Different Sorbents, International Journal of Waste Resources, 4: 144.
- Sohn, J., Amy, G., Cho, J., Lee, Y., and Yoon, Y. 2004. Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: Chlorination and ozonation by-products. Water Research, 38(10): 2461–2478.
- Sposito, G., 1984. The Surface Chemistry of Soils; Oxford University Press: New York, 1984.
- Stahelin, J, Hoigne J., 1983. Reaktionsmechanismus und Kinetik des Ozonzerfalls in Wasser in Gegenwart organischer Stoffe, Vom Wasser 61: 337-348.
- Stahelin, J, Hoigne J., 1982. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. Environmental Science Technology, 16:676–681.
- Shestakova, M., Sillanpää, M., 2013. Removal of dichloromethane from ground and wastewater: a review. Chemosphere 93, 1258–1267.
- Stenkamp, V.S., Benjamin, M.M., 1994. Effect of iron oxide coating on sand filtration. Journal of the American Water Works Association, 86 (8), 37-50.
- Stevens, A. A, Moore, L. A., Miltne, R.J., 1989. Formation and Control of Trihalomethane Non-Disinfection By-products. Jour. AWWA, 81 (8):54.
- Strawn, D., Doner, H., Zavarin, M., McHugo, S., 2002. Microscale investigation into the geochemistry of arsenic, selenium, and iron in soil developed in pyritic shale materials, Geoderma 108 (2002) 237–257.
- Sui, M., Sheng, L., Lu, K., Tian, F., 2010. FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity, Applied Catalysis B: Environmental 96, 94–100.
- Sun, Z., Su, F., Forsling, W., Samskog, P., 1998. Surface characteristics of magnetite in aqueous suspension, Journal of Colloid Interface Science, 197 (1), 151–159.
- Szlachta, M., Gerda, V., Chubar, N., 2012. Adsorption of arsenite and selenite using an inorganic ion exchanger based on Fe–Mn hydrous oxide, Journal of Colloid and Interface Science 365, 213–221.

- Tang, C., Huang, Y. H., Zeng, H., Zhang, Z., 2014. Reductive removal of selenate by zero-valent iron: the roles of aqueous  $\text{Fe}^{2+}$  and corrosion products, and selenate removal mechanisms, 67, 166-174.
- Teermann, I. P., Jekel, M. R., 1999. Adsorption of humic substances onto  $\beta$ -FeOOH and its chemical regeneration. *Water Science and Technology* 40 (9),199-206.
- Thurman, E.M., 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, p: 497.
- Tipping, E., 1981. Adsorption by goethite ( $\alpha$ -FeOOH) of humic substances from three different Lakes, *Chemical Geology*, 33 (1–4), 81–89.
- Tomba'cz, E., Libor, Z., Erzse'bet I., Majzik, A., Klumpp, E., 2004. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles, *Organic Geochemistry* 35, 257–267.
- Toor, R., Mohseni, M., 2007. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere* 66, 2087-2095.
- Tor, A., Cengelöglu, Y., Aydın, M., E., Ersöz, M., 2006. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 498–503.
- Tor, A., Cengelöglu, Y., 2006. Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Adsorption onto Acid Activated Red Mud, *Journal of Hazardous Materials*, 138 (2), 409–415.
- Tor, A., Danaoğlu, N., Arslan, G., Çengelöglu, Y., 2009. Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials* 164, 271–278.
- Treguer, R., Tatin, R., Couvert, A., Wolbert, D., 2010. Ozonation effect on natural organic matter adsorption and biodegradation – Application to a membrane bioreactor containing activated carbon for drinking water production, *Water Research*, 44(3)781-788.
- Turan, N.G., 2009. Nitrogen availability in composted poultry litter using natural amendments, *Waste Management & Research*, 27, 19–24.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, İ., Ölmez-Hancı, T., 2010. *Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters*, IWA Publishing, pp 17-18.
- Twidwell, L. G., McCloskey, J., Miranda, P., and Gale, M., 1999. Technologies and Potential Technologies for Removing Selenium from Process and Mine Wastewater, *Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, San Sabastian, Spain, September 5-9, pp 1645-1656.

- Twidwell, L. G., McCloskey, J., Miranda, P., Gale, M., 2000. Technologies and potential technologies for removing selenium from process and mine wastewaters, in Proceedings of Minor Elements 2000, SME, Salt Lake City, UT, pp. 53–66.
- U.S. Geological Survey, 2013. Iron and steel slag. Mineral commodity summaries, Reston.
- USACE (U.S. Army Corps of Engineers), 1996. Engineering and Design: Ultraviolet/Chemical Oxidation, ETL 1110-1-161, Department of the Army, Washington, DC, March, 1996.
- Uyak, V., Demirbaş, K. D., 2014, Formation of Disinfection Byproducts (DBPs) in Surface Water Sources: Differential Ultraviolet (UV) Absorbance Approach, *Environmental Forensics*, 15:52–65.
- Uyguner, C.S., Suphandag, S.A., Kerc, A., Bekbolet, M., 2007. Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques. *Desalination* 210, 183–193.
- Vaishya, R. C., Gupta, S. K., 2003. Coated sand filtration: An emerging technology for water treatment, *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*, 52 (4), 299-306.
- Valentine, R.L., Wang H.C.A., 1998. Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Engineering* 1998;124(1):31–38.
- Vittenet, J., Aboussaoud, W., Mendret, J., Pic, J. S., Debellefontaine, H., Lesage, N., Faucher, K., Manero, M. H., Thibault-Starzyk, Leclerc, H., Galarneau, A., Brosillon, S., 2014. Catalytic ozonation with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to enhance the degradation of refractory organics in water, *Applied Catalysis A: General*, In Press.
- Vlaev, L. T., Georgieva, V. G., Genieva, S. D., 2006. Use of the ion polarization theory to interpret certain regularities of changes in characteristics and properties of inorganic compounds, *Journal of Structural Chemistry*, 47 (5), 813-822.
- Vrijenhoek, E. M., Childress, A. E., Elimelech, M., Tanaka, T. S., Beuhler, M. D., 1998. Removing particles and THM precursors by enhanced coagulation. *Journal of American Water Works Association*, 90: 139-150.
- Wang, A., Gao, B., Zimmerman, A. R., Li, Y., Ma, L., Harris, W. G., Migliaccio, K. W., 2015. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite, *Bioresource Technology*, 175, 391–395.
- Wang, G.S., Liao, C.H., Chen, H.W., Yang, H.C., 2006. Characteristics of natural organic matter degradation in water by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *Environmental Technology*, 27 (3), 277-287.

- Wang, G.S., Pai, S.Y., 2001. Ozonation of dissolved organic matter in biologically treated wastewater effluents. *Ozone Science Engineering*, 23, 351-358.
- Wang, S. B.; Boyjoo, Y.; Choueib, A.; Zhu, Z. H., 2005, Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, *Water Research*. 39(1), 129–138.
- Wang, S., Ang, H.M., Tade, M.O., 2008a. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, 72, 1621–1635.
- Wang, S., Terdkiatburana, T., Tade, M.O., 2008b. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash, *Separation and Purification Technology*, 58 (2008) 353–358.
- Wang, S., Zhu, Z.H., 2007. Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon, *Journal of Colloid Interface Science*, 315 (2007) 41–46.
- Wang, W. M., Song, J., Han, X., 2013. Schwertmannite as a new Fenton-like catalyst in the oxidation of phenol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials*, 262, 412–419.
- Wang, Y. H., Chen, K. C., 2014. Removal of Disinfection By-Products from Contaminated Water Using a Synthetic Goethite Catalyst via Catalytic Ozonation and a Biofiltration System, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2014, 11(9), 9325-9344.
- Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon, *Environmental Science Technology*, 2003, 37, 4702-4708.
- Wetzel, R.G., 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems*, third ed. Academic Press, San Diego, USA.
- WHO, 2011 Organization WH, Guidelines for drinking-water quality, 2011.
- WHO, 2011. Selenium in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- Wiszniewski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Malato, S., Weber, J.V., 2004. Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 53 (2004) 127–137.
- Wolfe, R., Ward N., Olson B., 1984. Inorganic chloramines as drinking water disinfectants: A review. *Journal of AWWA* 76(5), 74.

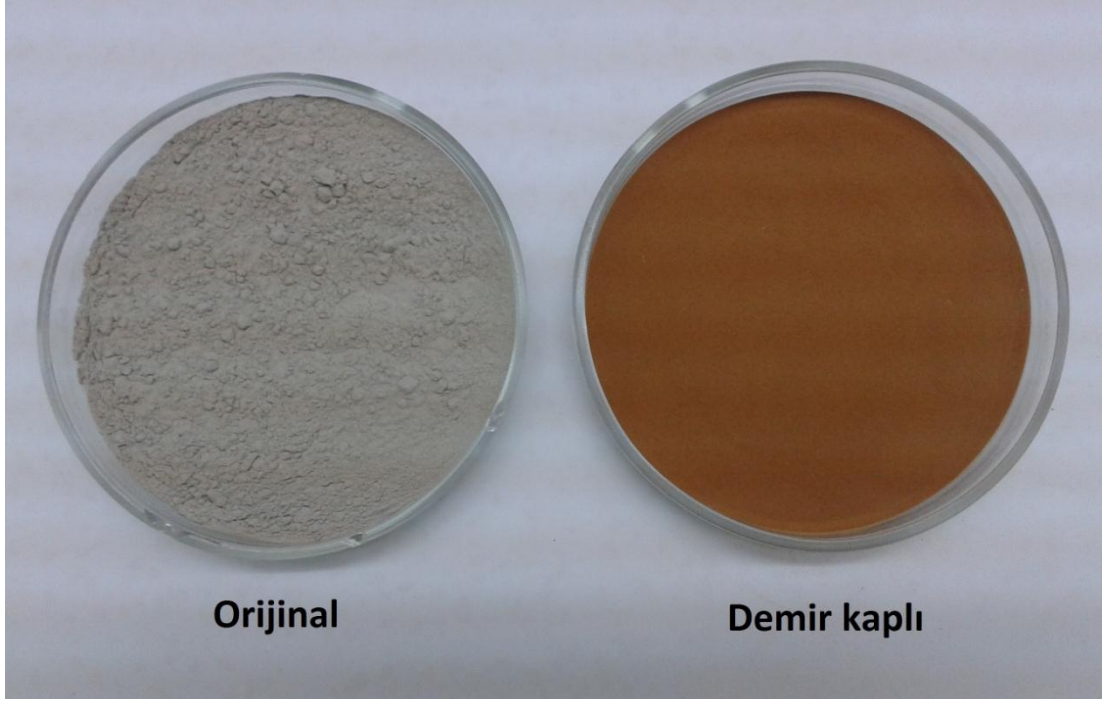
- Wu, C. H., Kuo, C. Y., Chang, C. L., 2008. Homogeneous catalytic ozonation of C. I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 748-755.
- Wu, J.J., Muruganandham, M., Yang, J.S., Lin, S.S., 2006. Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at neutral pH. *Catalysis Communications*, 7, 901-906.
- Wu, X.Q., Zhu, H., Hou, X.K., Li, H.S., 1999. Study on steel slag and fly ash composite Portland cement, *Cement Concrete Research*, 29 (7) 1103-1106.
- Xin, L., Yao, J., Qi, J., 2006. Degradation of organic pollutants in water by catalytic ozonation. *Chemical Research Chinese University*, 23 (3), 273-275.
- Xing, Y., 2010. Characterization of Dissolved Organic Carbon in Prairie Surface Waters Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (M. Sc. Thesis). University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, Canada.
- Xiong, J., He, Z., Mahmood, Q., Liu, D., Yang, X., Islam, E., 2008. Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation, *Journal of Hazardous Materials* 152, 211-215.
- Xue, Y., Hou, H., Zhu, S., 2009. Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: isotherm and kinetic study, *Chemical Engineering Journal*, 147, 272-279.
- Xue, Y., Wu, S., Zhou, M., 2013. Adsorption characterization of Cu (II) from aqueous solution onto basic oxygen furnace slag, *Chemical Engineering Journal*, 231, 355-364.
- Yalçın, N., Sevinç, V., 2000. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *Ceramics International*, 26, 485-493.
- Yan, L., Xu, Y., Yu, H., Xin, X., Wei, Q., Du, B., 2010. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 244-250.
- Yang, G.Q., Wang, S.Z., Zhou, R.H., Sun, S.Z., 1983. Endemic Se intoxication of humans in China. *American Journal of Clinical Nutrition*, 37, 872-881.
- Yang, J., Wang, S., Lu, Z., Yang, J., Lou, S., 2009. Converter slag-coal cinder columns for the removal of phosphorous and other pollutants, *Journal Hazardous Materials*, 168, 331-337.
- Yang, Z., Lv, A., Nie, Y., Hu, C., 2013. Catalytic ozonation performance and surface property of supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts dispersions, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 7, 451-456.

- Yates, D. E., 1975. The Structure of the Oxide/Aqueous Electrolyte Interface, Ph. D. Thesis, The University of Melbourne, Melbourne, Australia.
- Yeh, C. K. J., Hsu, C. Y., Chiu, C. H., Huang, K. L., 2008. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal Hazardous Materials*, 151, 562–569.
- Yoon, T. H., Johnson, S. B., Brown, G. E., 2004. Adsorption of Suwannee River fulvic acid on aluminum oxyhydroxide surfaces: an in situ ATR-FTIR study, *Langmuir*, 20, 5655–5658.
- Yuan, L., Shen, J., Chen, Z., Liu, Y., 2012. Pumice-catalyzed ozonation degradation of p-chloronitrobenzene in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 117–118, 414–419.
- Zachara, J. M., Ainsworth, C. C., Cowan, C. E., Resch, C. T., 1989. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons, *Soil Science Society of American Journal*, 53, 418-428.
- Zazo, J.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Rodriáquez, J.J., 2005. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent, *Environmental Science Technology*, 39, 9295–9302.
- Zelmanov, G., Semiat R., 2013. Selenium removal from water and its recovery using iron ( $\text{Fe}^{3+}$ ) oxide/hydroxide-based nanoparticles sol (NanoFe) as an adsorbent, *Separation and Purification Technology*, 103 (2013) 167–172.
- Zhang, J., Shen, Z., Shan, W., Chen, Z., Mei, Z., Lei, Y., Wang, W., 2010. Adsorption behavior of phosphate on lanthanum(III) doped mesoporous silicates material, *Journal of Environmental Science*, 22, 507–511.
- Zhang, L., Liu, N., Yang, L., Lin, Q., 2009. Sorption behavior of nano-TiO<sub>2</sub> for the removal of selenium ions from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 1197–1203.
- Zhang, N., Lin, L. S., Gang, D., 2008a. Adsorptive selenite removal from water using iron-coated GAC adsorbents. *Water Research*, 42, (14) 3809 – 3816.
- Zhang, N., 2008. Selenite Removal Using GAC based Iron-Coated Adsorbents, Master's Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, West Virginia University, Morgantown, West Virginia.
- Zhang, P. C.; Sparks, D. L., 1989. Kinetics and mechanisms of sulfate adsorption/desorption on goethite using pressure jump relaxation, *Soil Science Society of America Journal*, 53, 1028-1034.
- Zhang, P., Jian, L., 2006. Ozone-enhanced photocatalytic degradation of natural organic matter in water. *Water Sci. Technol.:WaterSupply*, 6 (3), 53–61.

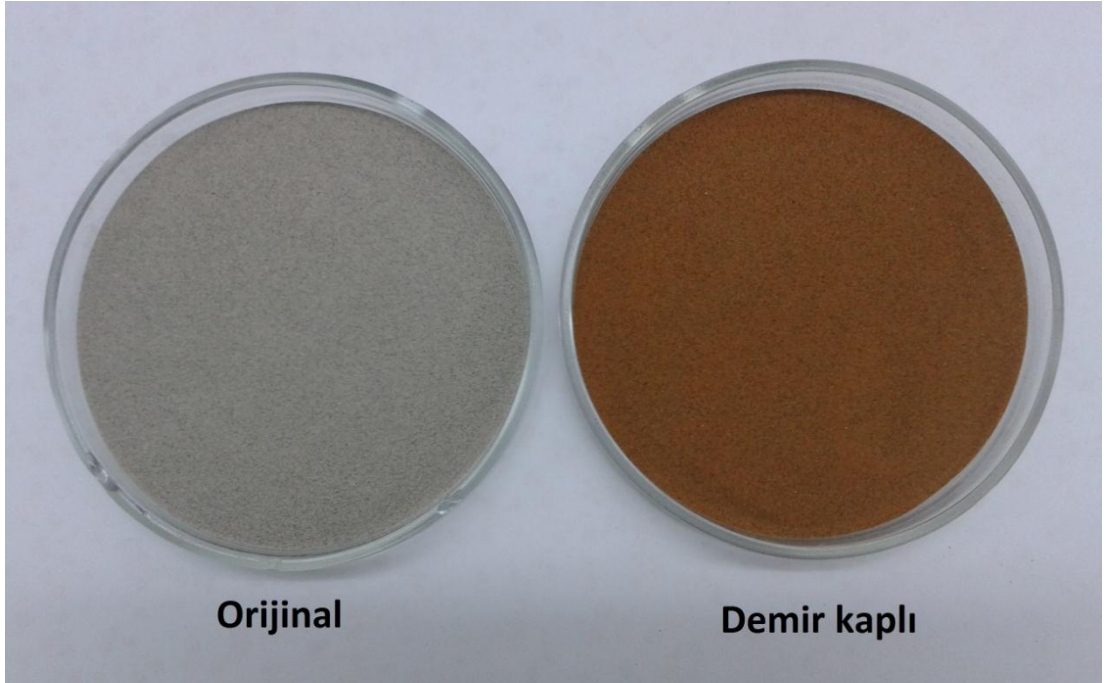
- Zhang, P., Sparks, D., 1990. Kinetics of Selenate and Selenite Adsorption/Desorption at the Goethite/Water Interface. *Environmental Science Technology*, 1990, 24, 1848-1856.
- Zhang, S., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Ren, H., Wang, J., 2008b. Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2), 486-492.
- Zhang, T., Lu, J., Ma, J., Qiang, Z., 2008c. Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water, *Water Research*, 42, 1563 – 1570.
- Zhang, T., Lu, J., Ma, J., Qiang, Z., 2008d. Fluorescence spectroscopic characterization of DOM fractions isolated from a filtered river water after ozonation and catalytic ozonation, *Chemosphere*, 71, 911–921.
- Zhang, T., Ma, J., 2008. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279, 82–89.
- Zhang, T., Ma, J., Lu, J., Chen, Z., Li, C., Jiang, J., 2006. Catalytic ozonation with metal oxides: an option to control THM formation potential. *Water Science Technology:Water Supply*, 6 (3), 63–70.
- Zhang, Y., Wang, J., Amrhein, C., Frankenberger, W.T., 2005. Removal of selenate from water by zerovalent iron, *Journal of Environmental Quality*, 34, 487–495.
- Zheng, B.S., Ding, Z.H., Huang, R.G., Zhu, J.M., Yu, X.Q., Wang, A.M., Zhou, D.X., Mao, D.J., Su, H.C., 1999. Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China. *International Journal of Coal Geology*, 40, 119–132.
- Zhou, Y. F., Haynes, R. J., 2010. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low cost adsorbents and immobilizing agents, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40, 909-977.
- Zhou, Y. L., Zhang, Y. B., Li, P., Li, G. H., Jiang, T., 2014. Comparative study on the adsorption interactions of humic acid onto natural magnetite, hematite and quartz: effect of initial HA concentration, *Powder Technology*, 251, 1–8.
- Zhou, Y., Zhang, Y., Li, G., Wu, Y., Jiang, T., 2015. A further study on adsorption interaction of humic acid on natural magnetite, hematite and quartz in iron ore pelletizing process: Effect of the solution pH value, *Powder Technology*, 271, 155–166.
- Zouboulis, A.I., Jun, W., Katsoyiannis, I.A., 2003. Removal of humic acids by flotation, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 231 (2003) 181–193.



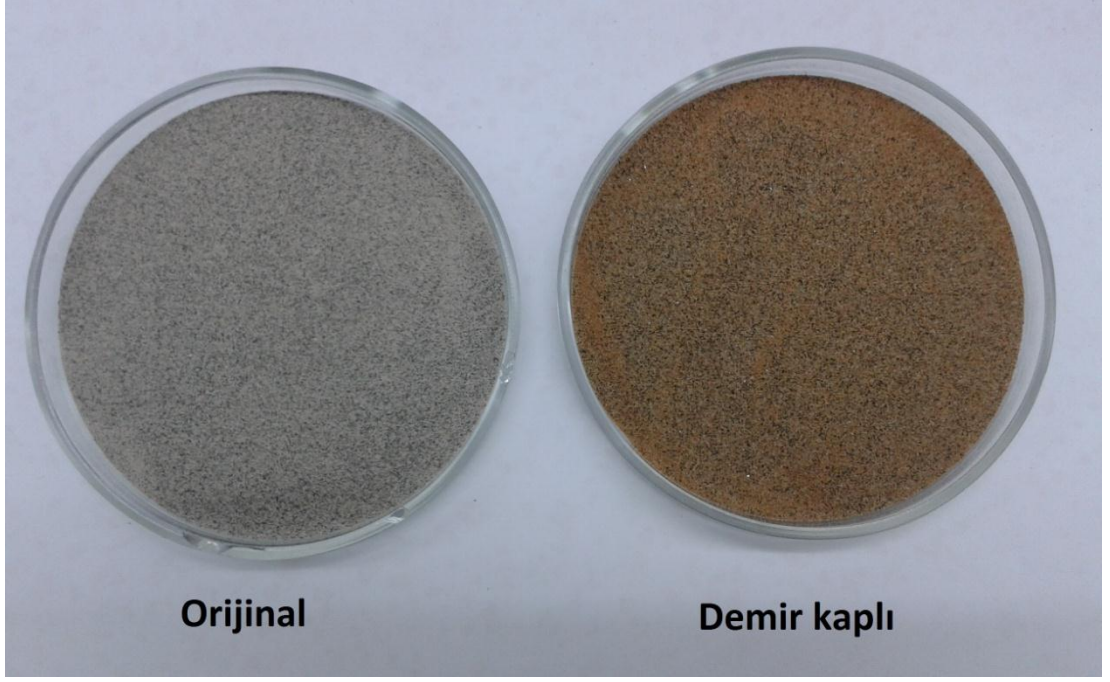
## EKLER A. FOTOĞRAFLAR



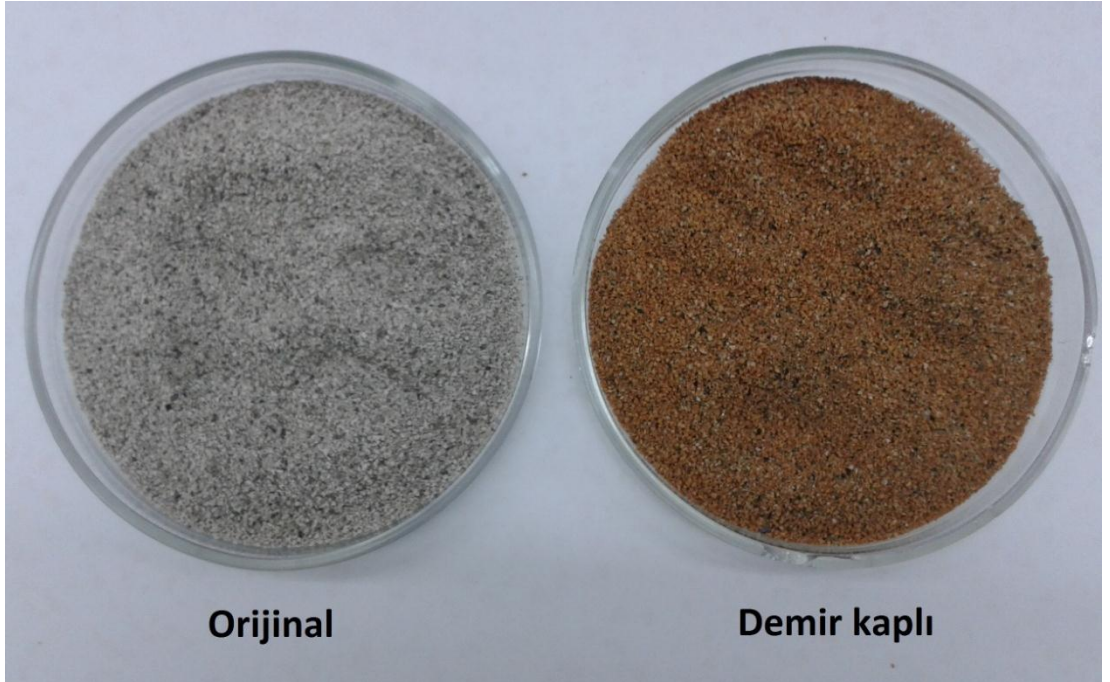
Şekil A.1. Orijinal ve demir oksitle kaplanmış Isparta pomzasının fotoğrafları (partikül boyutu:  $<63 \mu\text{m}$ )



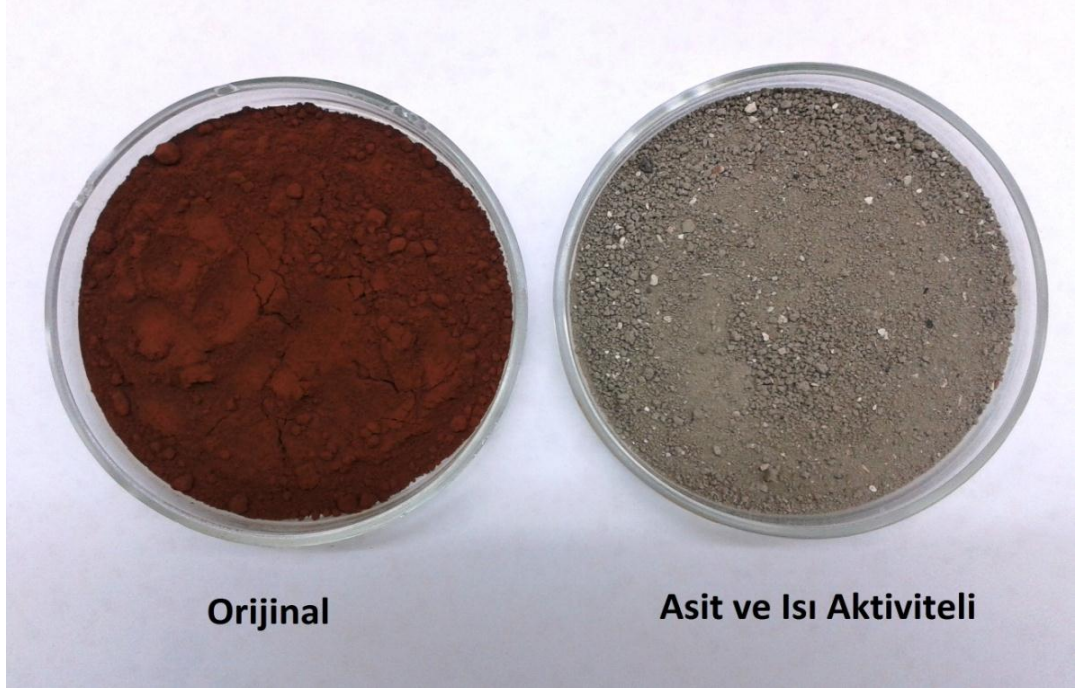
Şekil A.2. Orijinal ve demir oksitle kaplanmış Isparta pomzasının fotoğrafları (partikül boyutu:  $63-125 \mu\text{m}$ )



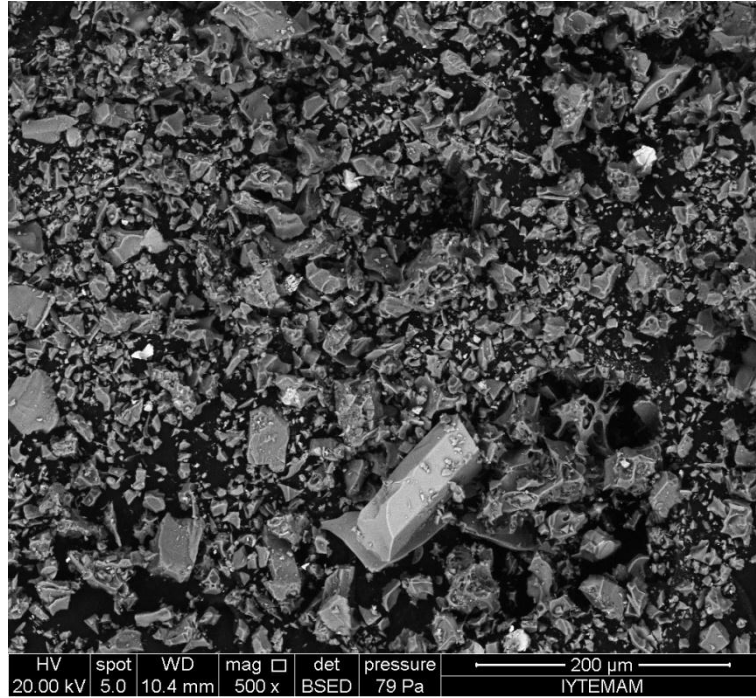
Şekil A.3. Orijinal ve demir oksitle kaplanmış Isparta pomzasinin fotoğrafları (partikül boyutu: 125-250  $\mu\text{m}$ )



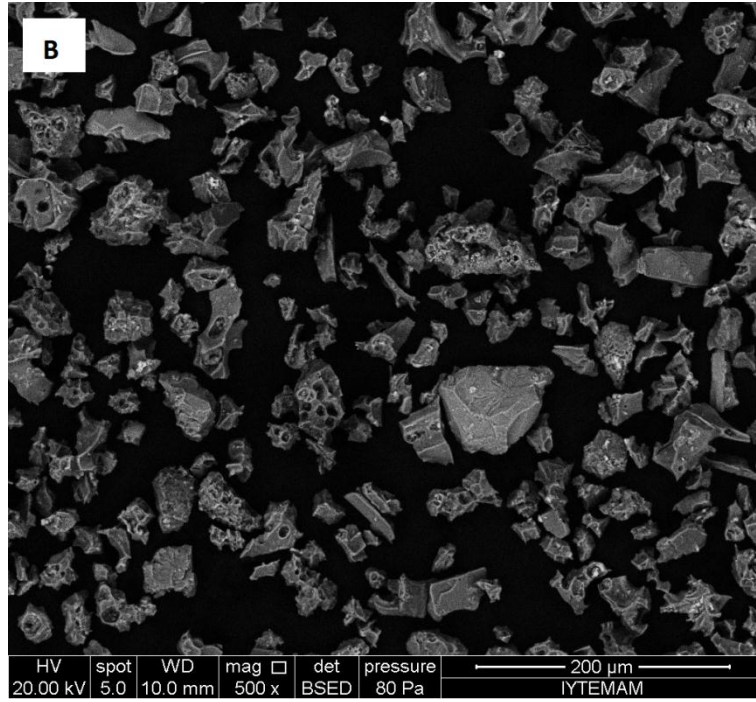
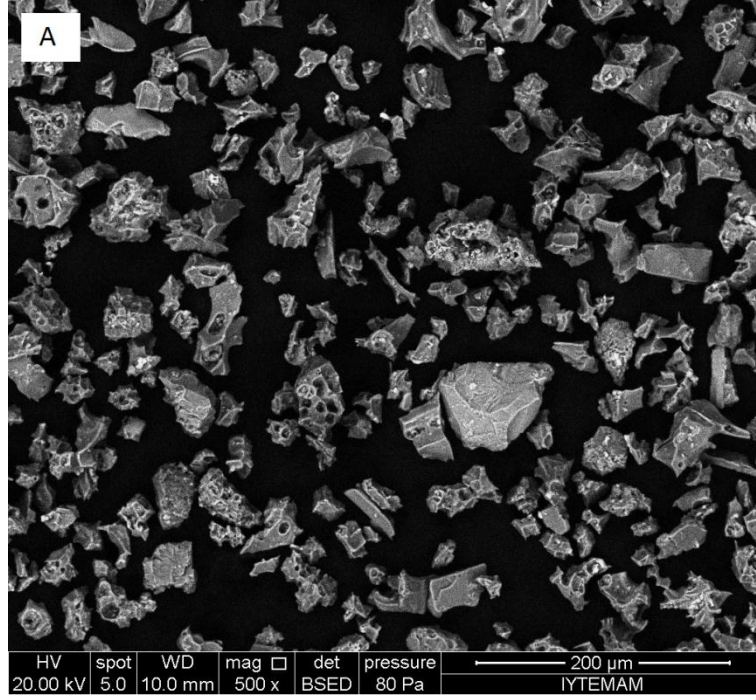
Şekil A.4. Orijinal ve demir oksitle kaplanmış Isparta pomzasinin fotoğrafları (partikül boyutu: 250-1000  $\mu\text{m}$ )



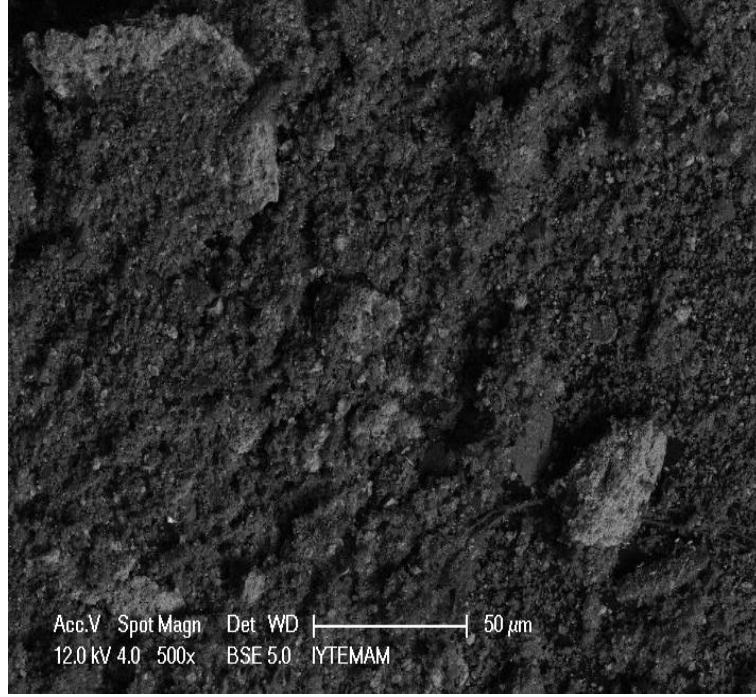
Şekil A.5. Orijinal ve asit ve ısı aktiviteli kırmızı çamurun fotoğrafları (partikül boyutu: <math><250 \mu\text{m}</math>)



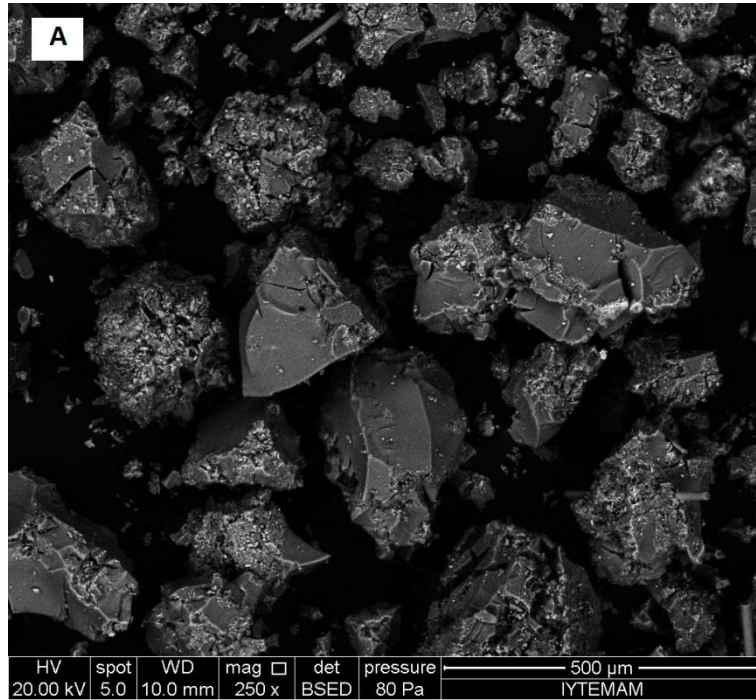
Şekil A.6. Orijinal Isparta 1 (<math><63 \mu\text{m}</math>) pomzasının SEM fotoğrafı

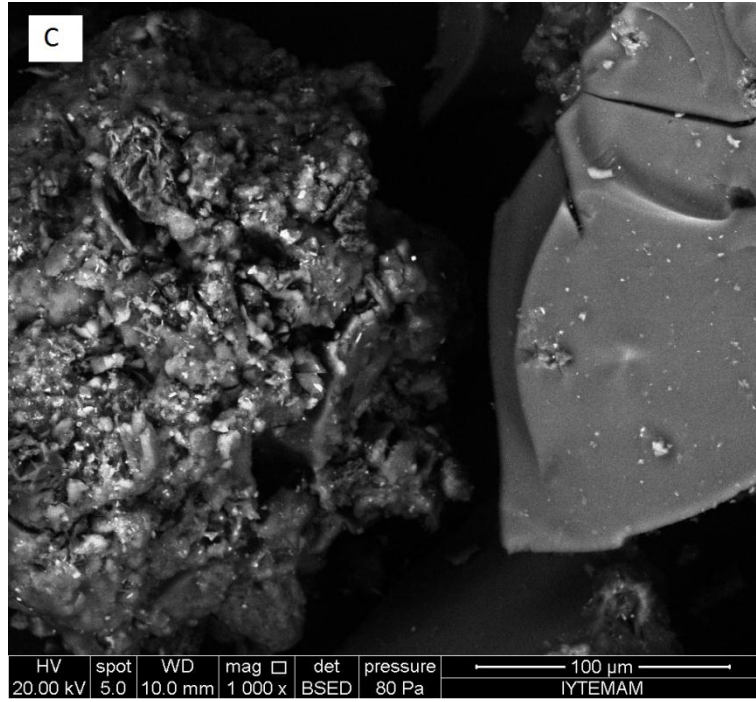
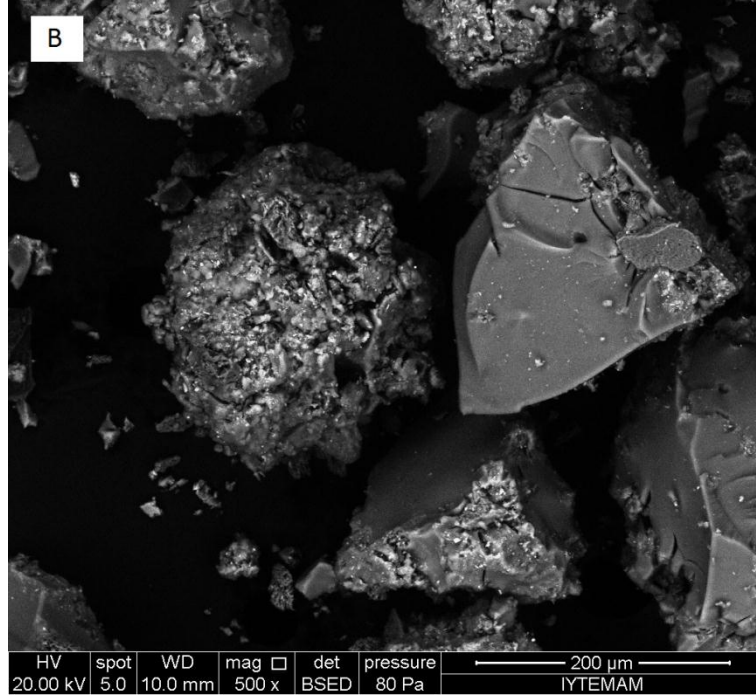


Şekil A.7. Demir kaplı Isparta 1 ( $<63 \mu\text{m}$ ) pomzasinın SEM fotoğrafları (A, B)

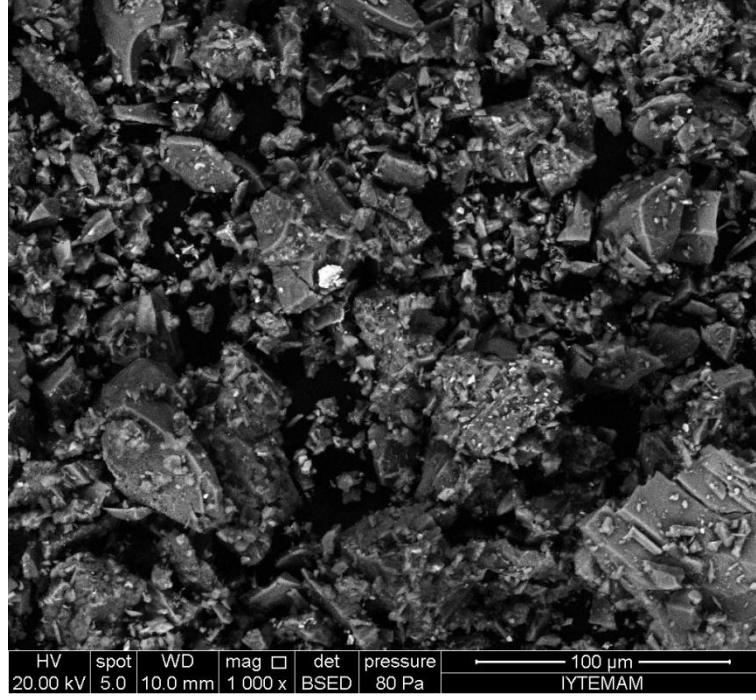


Şekil A.8. Orijinal kırmızı çamurun (<250 μm) SEM fotoğrafı

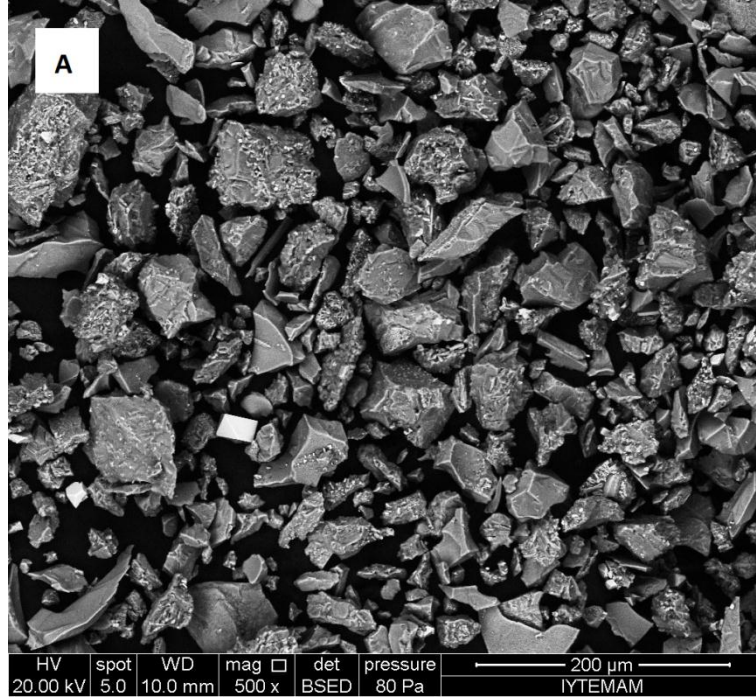


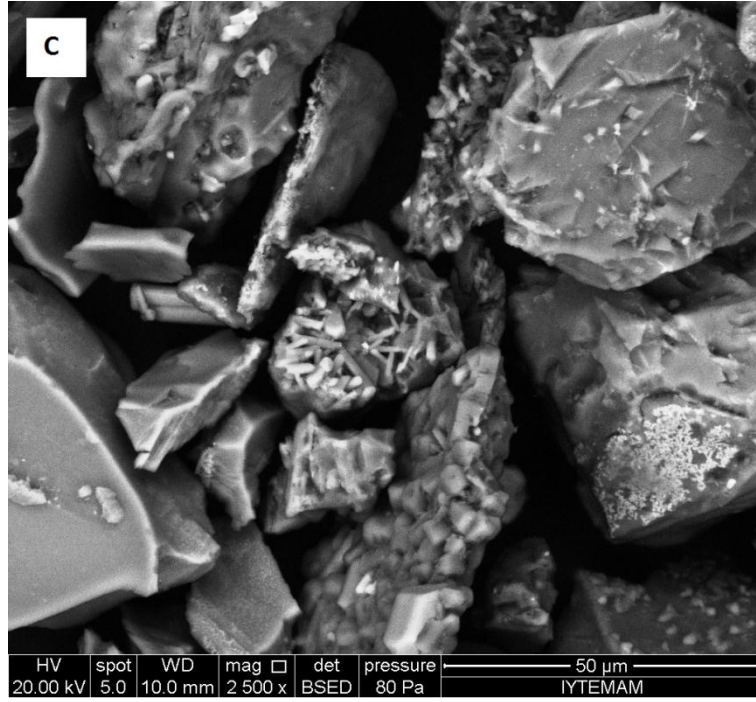
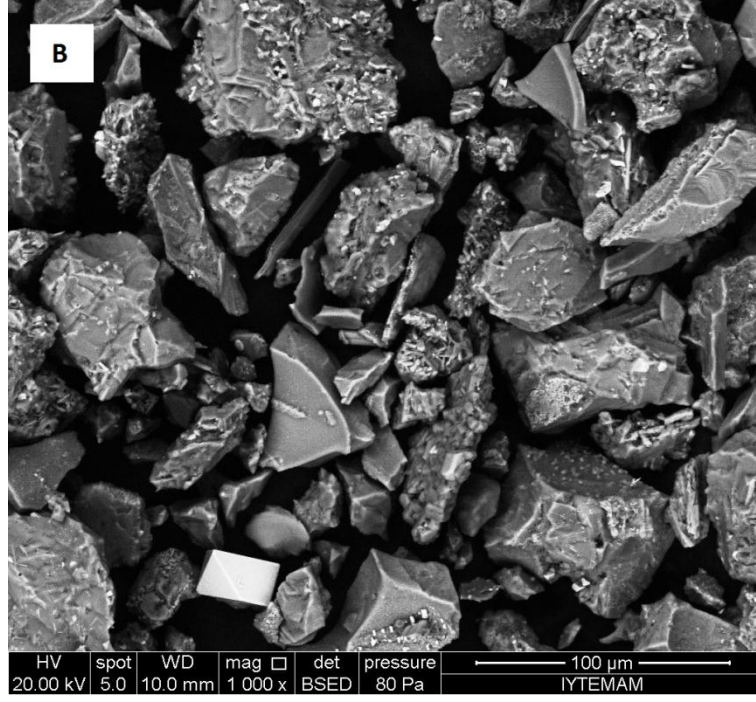


Şekil A.9. Asit aktiviteli kırmızı çamurun (<250 µm) SEM fotoğrafları (A, B, C)



Şekil A.10. Orijinal volkanik cürufun (<63 μm) SEM fotoğrafı





Şekil A.11. Demir kaplı volkanik cürufun (<63  $\mu\text{m}$ ) SEM fotoğrafları (A, B, C)



## EKLER B. GRAFİKLER

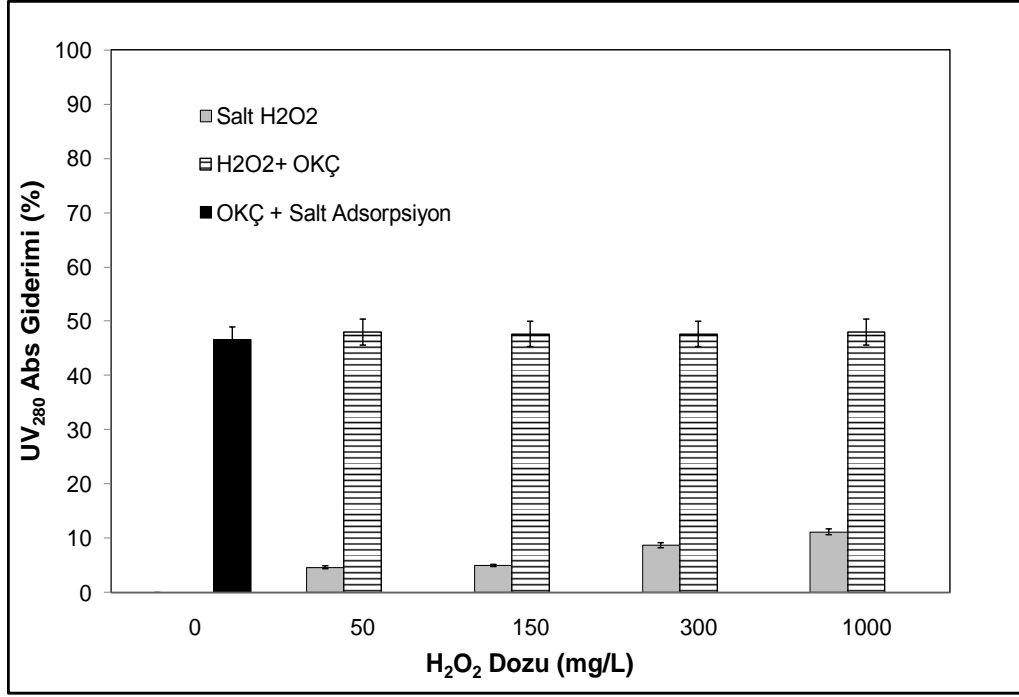
Çizelge B.1. DDS’de selenit ve selenat için Langmuir izoterm parametreleri

Adsorbent	Selenit			Selenat		
	Q <sub>o</sub> <sup>a)</sup>	K <sub>L</sub> <sup>b)</sup>	R <sup>c)</sup>	Q <sub>o</sub> <sup>a)</sup>	K <sub>L</sub> <sup>b)</sup>	R <sup>c)</sup>
Orijinal (muamelesiz) partiküller						
Isp 1	—	—	—	—	—	—
OKÇ	—	—	—	—	—	—
Geotit	0,74	2,19	0,91	—	—	—
Hematit	2,34	1,56	0,98	—	—	—
Modifiye (muameleli) partiküller						
Isp 1 DK	0,95	257,00	0,86	0,42	68,90	0,90
Isp 2 DK	0,38	1,36	0,94	—	—	—
Isp 3 DK	0,16	2,63	0,70	—	—	—
Isp 4 DK	—	—	—	—	—	—
Kula 1 DK	0,88	0,58	0,96	—	—	—
Kula 4 DK	0,39	0,28	0,98	—	—	—
AAKÇ	1,16	78,70	0,92	1,31	11,39	0,73

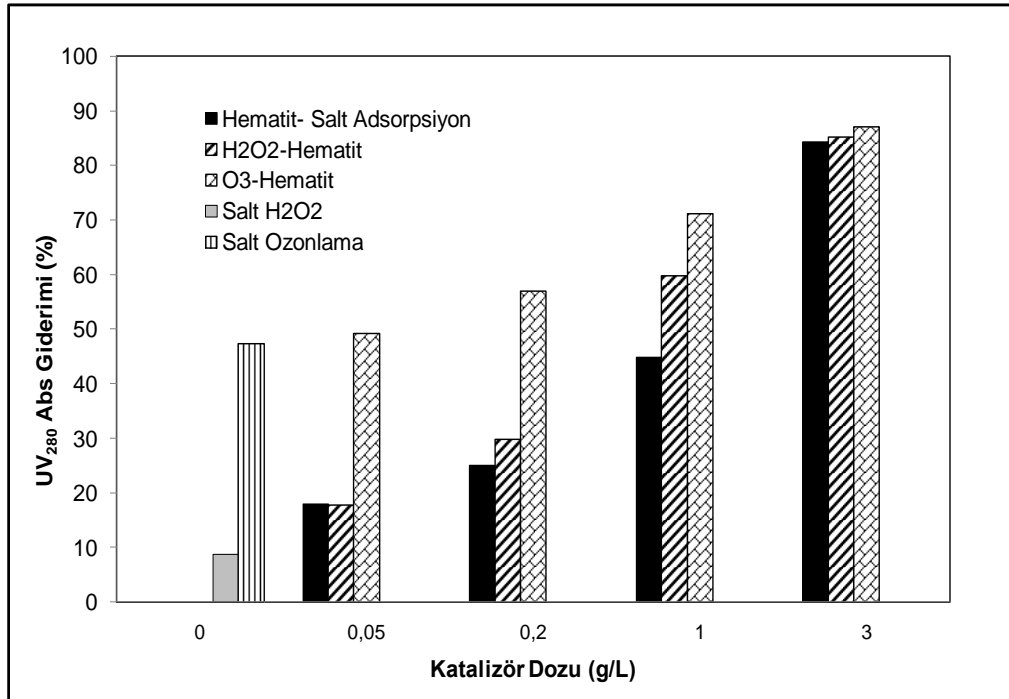
a) Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

b) Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

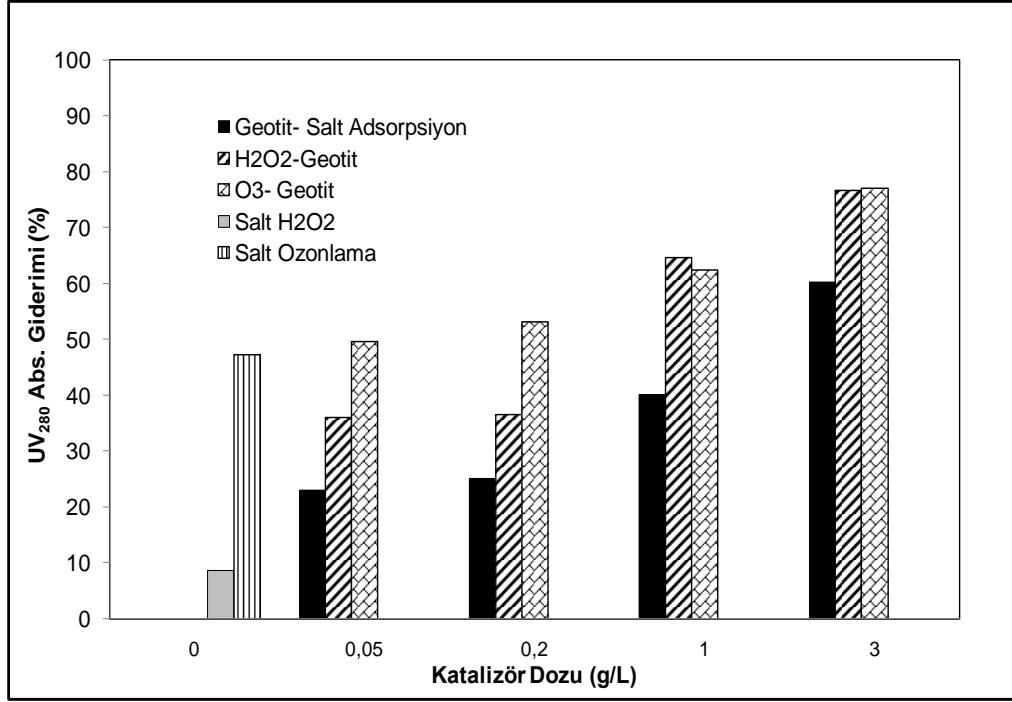
c) Korelasyon katsayısı



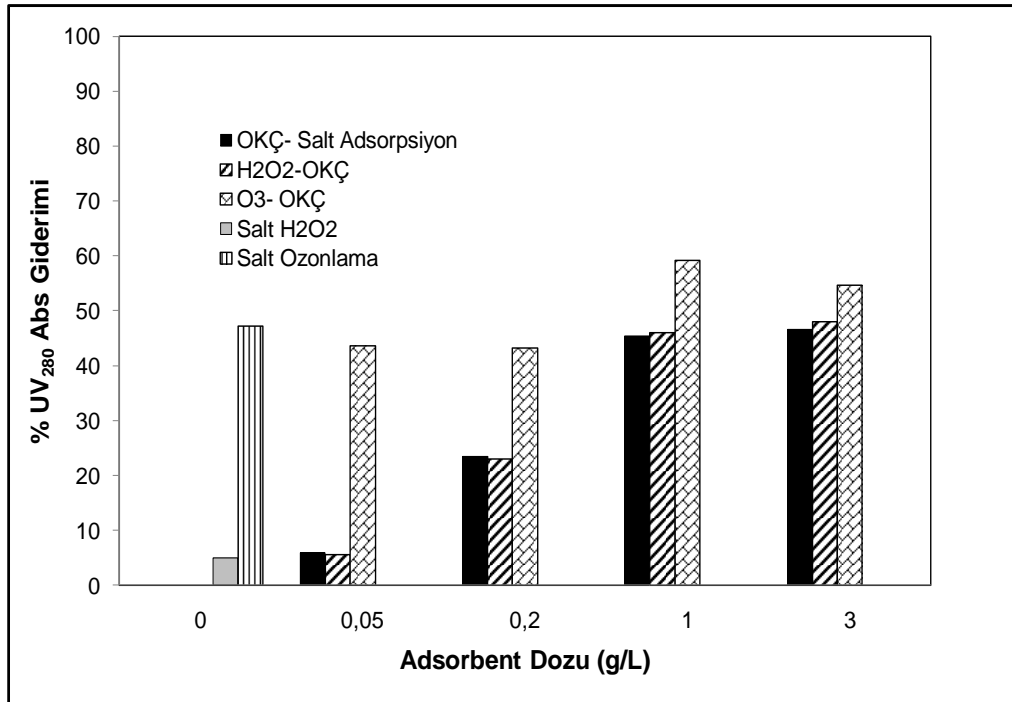
Şekil B.2. Orijinal kırmızı çamur ile salt adsorpsiyon, salt hidrojen peroksit ve hidrojen peroksit ve orijinal kırmızı çamurun birlikte kullanıldığı katalitik oksidasyon prosesleri ile hümik asit çözeltisi için UV<sub>280</sub> absorbans giderimi (<250 µm partikül fraksiyonu, katalizör dozu: 3 g/L, reaksiyon süresi: 24 saat, pH:6,86)



Şekil B.3. Hümik asit çözeltisi için hematitin katalizör olarak kullanıldığı çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin DOM giderim verimlerinin karşılaştırılması (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Dozu=300 mg/L, ozon dozu= 3 mg/L, hematit fraksiyonu <5µm)



Şekil B. 4. Hümik asit çözeltisi için geotitin katalizör olarak kullanıldığı çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin DOM giderim verimlerinin karşılaştırılması ( $H_2O_2$  Dozu=300 mg/L, ozon dozu= 3 mg/L, geotit fraksiyonu 45-100  $\mu$ m)



Şekil B. 5. Hümik asit çözeltisi için orijinal kırmızı çamurun katalizör olarak kullanıldığı çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin DOM giderim verimlerinin karşılaştırılması ( $H_2O_2$  Dozu=1000 mg/L, ozon dozu= 3 mg/L, orijinal kırmızı çamurun fraksiyonu <250  $\mu$ m)

## ÖZ GEÇMİŞ

Adı Soyadı : Seda TÖZÜM AKGÜL

Doğum Yeri ve Yılı : Isparta, 1985

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : sedatozum@sdu.edu.tr

### Eğitim Durumu

Lise : Isparta ŞAİK Lisesi,

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, Isparta, 2002-2006

Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Isparta, 2006-2009.

### Mesleki Deneyim

Süleyman Demirel Üniversitesi Yalvaç TBMYO, Öğretim Görevlisi, 2009-2014

Süleyman Demirel Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Öğretim Görevlisi, 2014--..... (hâlen)

### Yayımları

Yiğit, N.Ö., Tözüm, S., (2012). Removal of selenium species from waters using various surface-modified natural particles and waste materials. *Celan-Soil, Air, Water*, 40,7, 735-745.

Tözüm, S., Sevindir, H.C., (2010). Pomza Taşı ile Zeytin Endüstrisi Atıksularından (Karasu) Adsorpsiyonla KOİ Giderimi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 14-1, 104-110.