



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE SULARDAN DOĞAL
ORGANİK MADDE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mihrican KARAARSLAN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

AKSARAY, 2012

T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ KABUL ve ONAY BELGESİ

Mihrican KARAARSLAN'ın “İleri Oksidasyon Prosesleri İle Sulardan Doğal Organik Madde Giderimi” başlıklı Yüksek Lisans tez çalışması, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20/06/2012 tarih ve 2012/23-1 sayılı kararı ile oluşturulan aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

İmza

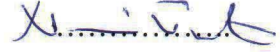
Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ahmet KILIÇ (Aksaray Üniversitesi)



1. Jüri : Yrd. Doç. Dr. Hasan KOÇYİĞİT (Aksaray Üniversitesi)



2. Jüri : Yrd. Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ (Aksaray Üniversitesi)



Tezin Savunulduğu Tarih : 05/07/2012

ONAY

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11.07.2012 tarih ve 2012/26-07 sayılı kararı ile Mihrican KARAARSLAN'ın Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onaylanmıştır.



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Selçuk REİS

ÖNSÖZ

Su arıtımında hastalık yapıcı mikroorganizmaların giderilmesi amacı ile kullanılan klorlama işlemi çeşitli halojenli organik bileşiklerin (THM) oluşmasına neden olmaktadır. Bu kirleticiler, klorun suda bulunan doğal organik maddelerle kimyasal reaksiyonları sonucunda oluşmaktadır. Dolayısı ile doğal organik maddeler THM oluşumunun öncüleridir ve suda kontrollerinin sağlanabilmesi ile birlikte THM oluşumu azalacaktır.

Bu çalışmada katalitik oksidasyon yöntemlerinden biri olan hidrojen peroksit ve demir kaplı pomza kombinasyonunun sudan THM öncülerinin uzaklaştırılmasına olan etkisi araştırılmıştır.

Yapılan çalışmalarda verilere uygulanan doğrusal regresyon analizlerinde korelasyon katsayıları % 95'in üzerinde bulunmuştur. Bu sonuçlar hidrojen peroksit ayrışmasının birinci dereceden reaksiyon kinetik kanununa uygun olduğunu göstermiştir. Uygulanan hidrojen peroksit dozajlarının ayrışma hızı üzerine anlamlı bir etkisi olmamıştır. Hidrojen peroksitin parçalanma hızı demirle kaplanmış pomza konsantrasyonuna bağlı olarak artmıştır. Deney sonuçları, uygulanan deneysel şartlar altında hümik asit konsantrasyonlarının hidrojen peroksitin dekompozisyonunu etkilemediğini göstermektedir. Hidrojen peroksitin dekompozisyon hızı pH artışıyla birlikte artmıştır.

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesi, laboratuvar imkânlarının sağlanması ve deneysel çalışmalarımın yürütülmesinde, yapmış olduğu yardımlardan dolayı danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet KILIÇ' a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana yardım eden Çevre Mühendisliği bölümü son sınıf tez öğrencilerine teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu meşakkatli ve uzun yolda her türlü sıkıntıda bana destek olan, anlayış ve sabırları ile yükümü hafifleten değerli eşime ve aileme ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	3
2.1. İçme Sularının Dezenfeksiyonu	3
2.1.1. Fiziksel Yöntemler	3
2.1.2. Kimyasal Yöntemler	4
2.2. Suyun Dezenfeksiyonu İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler	5
2.2.1. Ozon	5
2.2.2. Potasyum Permanganat	5
2.2.3. Kloraminler	5
2.2.4. Klordioksit ve Diğer Kloroksitler.....	6
2.3. Doğal Organik Maddeler	7
2.4. Hümik Maddeler.....	8
2.5. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri.....	10
2.6. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Kontrolü	11
2.7. Pomza.....	12
2.8. İleri Oksidasyon Teknolojileri.....	14
2.8.1. Yüksek pH'ta Ozonlama	19
2.8.2. Ozon/Hidrojen Peroksit Prosesi	19
2.8.3. Ozon/UV Prosesi	20
2.8.4. Hidrojen Peroksit/UV Prosesi.....	21

2.8.5. O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi.....	22
2.8.6. Fenton Prosesi	23
2.8.7. O ₃ /α-FeOOH Prosesi.....	24
3. LİTERATÜR ÖZETİ	25
3.1. O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ Prosesleri İle İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	25
3.2. H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, VUV Prosesleri İle İlgili Yapılmış Çalışmalar	28
4. MALZEME ve YÖNTEM.....	31
4.2. Malzeme.....	31
4.1. DeneySEL Çalışmalar	32
4.2.1. Pomza Örneklerinin Seçilmesi ve Demirle Kaplanması	31
4.3. Yöntem.....	33
4.3.1. Hidrojen Peroksit Tayini.....	33
4.3.2. Toplam Organik karbon (TOK) Analizleri.....	34
4.3.3. THM (Kloroform) Analizleri.....	35
5. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	37
5.1. Saf Suda Demir Kaplı Pomza Üzerinde H ₂ O ₂ Dekompozisyonu.....	37
5.1.1. Farklı partikül boyutlarındaki pomzanınhidrojen peroksit ayrışmasına etkisi	37
5.1.2. Farklı Dozajlarda Hidrojen Peroksitin Ayrışması	38
5.1.3. Farklı Pomza Dozajlarında Hidrojen Peroksit Dekompozisyonu.....	40
5.2 Hümik Asitli Sularda Demir Kaplı Pomza Üzerinde Hidrojen Peroksitin Ayrışması.....	42
5.2.1. Farklı Dozajlarda Hidrojen Peroksitin Ayrışması	43
5.2.2. Farkli pomza dozajlarında hidrojen peroksit dekompozisyonu	45
5.2.3. Hümik asit dozajlarının hidrojen peroksit dekompozisyonuna etkisi....	47
5.2.4. pH'ın hidrojen peroksit dekompozisyonuna etkisi.....	49
5.3. Demir Kaplı Pomza Katalizörlüğünde HA Giderimi.....	51
5.3.1. Hidrojen peroksit ve demir kaplı pomzanın hümik asit giderimine etkisi51	
5.3.2. Katalitik Oksidasyonun Hümik Asit Giderimine Etkisi	52

6. SONUÇLAR	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ.....	65

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE SULARDAN DOĞAL ORGANİK MADDE GİDERİMİ

Mihrican KARAARSLAN

T.C.

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

Bu çalışmada, ileri oksidasyon yöntemi olan katalitik oksidasyon yöntemi ile sulardan doğal organik madde giderimi incelendi. Doğal organik maddelerin klorla reaksiyonundan oluşan THM öncülerinin sudan uzaklaştırılması katalitik oksidasyon işleminde oluşan hidroksil radikalleri ile sağlandı. Çalışmalar üç bölümde yürütüldü. Birinci bölümde saf suda hidrojen peroksitin demir kaplı pomza katalizörlüğünde ayrışması, ikinci bölümde hümik asitli ortamda demir kaplı pomza katalizörlüğünde hidrojen peroksitin ayrışması, üçüncü bölümde ise demir kaplı pomza katalizörlüğünde hidrojen peroksitle hümik asit giderimi araştırıldı. Hümik asit giderimi, suyun Toplam Organik Karbon içeriği ve Trihalometan Oluşum Potansiyelindeki (THMOP) değişimler ile izlendi. Yapılan çalışmalar sonucunda, saf suda ve hümik asitli ortamda demir kaplı pomza katalizörlüğünde hidrojen peroksitin ayrıştığı gözlemlendi.

2012, 64 Sayfa

Anahtar Kelimeler : Hümik Asit, Hidrojen Peroksit, Katalitik Oksidasyon, Demir Kaplı Pomza.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

REMOVAL OF NATURAL ORGANIC MATTER IN WATER BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Mihrican KARAARSLAN

T.R.

Aksaray University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Ahmet KILIC

In this study, removal of natural organic matter from water was investigated by catalytic oxidation process which is an advanced oxidation process. Removal of THM precursors which is formed by the reaction of natural organic matters with chloride, was performed with the hydroxyl radicals that is produced in catalytic oxidation process. The studies were carried out in three sections. In the first section, decomposition of hydrogen peroxide in pure water with the catalysis of iron coated pumice, in the second section decomposition of hydrogen peroxide in the humic acid medium with the catalysis of iron coated pumice, in the third section removal of humic acid by hydrogen peroxide with the catalysis of iron coated pumice. Removal of humic acid and total organic carbon content in water, and the variation of formation potentials of THM was followed. At the end of this study it was observed that the decomposition of hydrogen peroxide in the pure water and in the humic acid medium with the catalysis of iron coated pumice.

2012, 64 Pages

Keywords : Humic Acid, Hydrogen Peroxide, Catalytic Oxidation, Iron Coated Pumice.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 4.1. H_2O_2 Tayini için kalibrasyon eğrisi (POD/DPD metodu)	33
Şekil 4.2. Toplam Organik Karbon (TOK) analizleri için kalibrasyon grafiği.....	35
Şekil 4.3. Kloroform analizleri için kalibrasyon eğrisi.....	36
Şekil 5.1. Farklı tane boyutlarında H_2O_2 ayrışması ($[H_2O_2]= 200$ mg/L, demir kaplı pomza =2,0 g/L, pH= 7)	38
Şekil 5.2. Farklı başlangıç H_2O_2 dozajlarında H_2O_2 ayrışması (pH= 7, demir kaplı pomza =2,0 g/L)	39
Şekil 5.3. Farklı başlangıç H_2O_2 dozajlarında H_2O_2 ayrışmasının logaritmik değişimi (pH= 7, demir kaplı pomza =2,0 g/L).....	39
Şekil 5.4. Farklı demir kaplı pomza dozajlarında H_2O_2 ayrışması (pH= 7, $[H_2O_2]= 200$ mg/L)	41
Şekil 5.5. Farklı demir kaplı pomza dozajlarında H_2O_2 ayrışmasının logaritmik değişimi (pH= 7, $[H_2O_2]= 200$ mg/L)	41
Şekil 5.6. Demir kaplı pomza konsantrasyonuna göre birinci derece reaksiyon hız sabitleri (pH= 7, $[H_2O_2]= 200$ mg/L)	42
Şekil 5.7. Farklı başlangıç H_2O_2 dozajlarında H_2O_2 ayrışması ($[HA] = 10$ mg/L, demir kaplı pomza = 2,0 g/L, pH = 7)	44
Şekil 5.8. Farklı başlangıç H_2O_2 dozajlarında H_2O_2 ayrışmasının logaritmik değişimi ($[HA] =10$ mg/L, demir kaplı pomza =2,0 g/L, pH =7)	44
Şekil 5.9. Farklı demir kaplı pomza dozajlarında H_2O_2 ayrışması ($[HA] = 10$ mg/L, pH= 7, $[H_2O_2]= 100$ mg/L).....	46
Şekil 5.10. Farklı demir kaplı pomza dozajlarında H_2O_2 ayrışmasının logaritmik değişimi ($[HA] = 10$ mg/L, pH= 7, $[H_2O_2]= 100$ mg/L)	46
Şekil 5.11. Demir kaplı pomza konsantrasyonuna göre birinci derece reaksiyon hız sabitleri ($[HA] = 10$ mg/L, pH= 7, $[H_2O_2]= 100$ mg/L)	47
Şekil 5.12. Farklı HA dozajlarında H_2O_2 ayrışması (demir kaplı pomza = 2,0 g/L pH= 7, $[H_2O_2]= 100$ mg/L).....	48
Şekil 5.13. Farklı HA dozajlarında H_2O_2 ayrışmasının logaritmik değişimi (demir kaplı pomza = 2,0 g/L pH= 7, $[H_2O_2]= 100$ mg/L)	48
Şekil 5.14. Farklı pH dozajlarında H_2O_2 ayrışması ($[HA] = 10$ mg/L, demir kaplı pomza = 2,0 g/L, $[H_2O_2]= 100$ mg/L.)	50

Şekil 5.15. Farklı pH dozajlarında H_2O_2 ayrışmasının logaritmik değişimi ($[HA] = 10$ mg/L, demir kaplı pomza = 2,0 g/L, $[H_2O_2] = 100$ mg/L)	50
Şekil 5.16. (a) H_2O_2 'nin hümik asit giderimine etkisi ($[H_2O_2]_0 = 100$ mg/L, $[HA]_0 = 10$ mg/L, pH = 7); (b) Demir Kaplı Pomzanın hümik asit giderimine etkisi ($[Pomza] = 1$ g/L, $[HA]_0 = 10$ mg/L, pH = 7).	52
Şekil 5.17. H_2O_2 /Demir Kaplı Pomza kombinasyonunun ÇOK giderimine etkisi ($[HA]_0 = 10$ mg/L, $[H_2O_2] = 500$ mg/L, pH = 7).....	53
Şekil 5.18. H_2O_2 /Demir Kaplı Pomza kombinasyonunun THMFP giderimine etkisi ($[HA]_0 = 10$ mg/L, $[H_2O_2] = 500$ mg/L, pH = 7).....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri.....	15
Çizelge 5.1. Farklı başlangıç H_2O_2 dozajlarında H_2O_2 ayrışması için gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri.....	40
Çizelge 5.2. Farklı demir kaplı pomza dozajlarında H_2O_2 ayrışması için gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri.....	42
Çizelge 5.3. Farklı başlangıç H_2O_2 dozajlarında H_2O_2 ayrışması için gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri.....	45
Çizelge 5.4. Farklı demir kaplı pomza dozajlarında H_2O_2 ayrışması için gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri.....	47
Çizelge 5.5. Farklı HA dozajlarında H_2O_2 ayrışması için gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri	49
Çizelge 5.6. Farklı pH'larda H_2O_2 ayrışması için gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri.....	51

KISALTMALAR DİZİNİ

ACS	American Chemical Society
DPD	N,N, Dietil-p-fenilindiamonyumsülfat
HA	Hümik Asit
OH•	Hidroksil Radikali
POD	Peroksidaz
THM	Trihalometan
TTHM	Toplam Trihalometan
THMOP	Toplam Trihalometan Oluşum Potansiyeli
TOK	Toplam Organik Karbon
UV	Ultraviyole
VUV	Vakum ultraviyole
UVA	Ultraviyole absorbands
ÇOK	Çözülmüş Organik Karbon
DOM	Doğal Organik Madde
DYÜ	Dezenfeksiyon yan ürünü
İOI	İleri oksidasyon işlemleri
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı

1. GİRİŞ

Dezenfeksiyon suda hastalığa neden olan mikroorganizmaların yok edilmesi işlemidir. Suyun dezenfeksiyonu çeşitli fiziko kimyasal yöntemler kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemler suya yüksek ısı enerjisi, radyasyon (ultraviyole, gamma, X ve mikrodalga) uygulamaları veya çeşitli kimyasal reaktif ilaveleri içermektedir. Kimyasal reaktiflerin kullanımı, özellikle fazla hacimlerdeki suyun arıtılmasında diğer ısı ve radyasyon tekniklerine göre ekonomik olması nedeniyle tercih edilmektedir. İyot, brom, permanganat ve özellikle ozon suyun dezenfeksiyonunda alternatif dezenfektanlar olarak faydaları kabul edilmekle birlikte, klor ve çeşitli klorlu bileşikler halen arıtım uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan reaktiflerdir.

Klor ve bileşiklerinin diğer element ve bileşiklerle olan reaksiyon hızları çok yüksektir. Klorun sudaki doğal organik bileşikleri olan humik maddelerle reaksiyona girerek çeşitli organik halojenli bileşikleri oluşturmaları dezenfeksiyon işleminin yan ürünleri olarak kabul edilmektedir. Bu yüzden klorla yapılan dezenfeksiyon işlemi, oluşturduğu yan ürünler açısından su kalitesine olumsuz etkilenmeler getirmektedir.

Sularda Trihalometan (THM)'ların kontrol edilmesi ile ilgili çalışmalar;

- 1) THM oluşumuna öncülük eden humik maddelerin kontrol edilmesi,
- 2) THM'lar oluşuktan sonra sudan uzaklaştırılması,
- 3) Klorla alternatif, THM oluşumunu azaltıcı veya önleyici dezenfektanların kullanılmasıdır.

THM öncülerinin sudan uzaklaştırılması ile ilgili bilimsel çalışmalar, genel olarak koagülasyon, filtrasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon yöntemlerini kapsamaktadır. Bu çalışmalar kimyasal oksidasyon yönteminin humik öncülerinin sudan uzaklaştırılmasında olumlu etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir. İleri oksidasyon teknikleri olarak tanımlanan bu sistemlerin verimliliğine, reaksiyonlar sonucu üretildiğine inanılan, hidroksil radikalleri ($\text{OH}\cdot$) neden olmaktadır. $\text{OH}\cdot$ organik maddelerle olan reaktivitesi çok yüksek ve reaksiyonlarında seçici olmayan bir oksidanttır. Genel olarak, $\text{OH}\cdot$ üreten kombine katalitik oksidasyon sistemleri; ozon/ultraviyole ışığı, ozon/hidrojen peroksit, hidrojen peroksit/ultraviyole ışığı, hidrojen peroksit/çeşitli metal iyonları ve metal oksitler olarak sıralanmaktadır. Bu

sistemlerde reaksiyonlar genel olarak ozon veya hidrojen peroksitin katalizörler ile parçalanmaları ile başlar ve onu takiben oluşan zincir reaksiyonlar $\text{OH}\cdot$ 'i üretir.

Suyun doğal unsurlarından olan hidrojen peroksit, demir ve oksitleri, katalitik kimyasal reaksiyonları açısından çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Bu çalışmalardan hidrojen peroksit sıvı fazdaki demir iyonları ile birlikte doğal (Voelker ve Sulzberger, 1996) ve sentetik organiklerin (Teel vd., 2001, Rivas vd., 2001) arıtımına yönelik çalışmalarda kullanılmıştır.

Bu çalışmanın amacı hidrojen peroksit/demir kaplı pomza kombinasyonunun sudaki hümik maddeler üzerine olan etkileri araştırmaktır. Çalışmanın sonuçları üç ayrı bölümde incelenmiştir. Birinci bölümde saf suda demir kaplı pomza katalizörlüğünde hidrojen peroksitin ayrışması, ikinci bölümde hümik asitli ortamda, demir kaplı pomza katalizörlüğünde hidrojen peroksitin ayrışması, üçüncü bölümde ise demir kaplı pomza katalizörlüğünde hidrojen peroksitle hümik asit giderimi incelenmiştir. Hümik asit giderimi suyun Toplam Organik Karbon (TOK) içeriği ve Trihalometan Oluşum Potansiyelindeki (THMOP) değişimler izlenerek incelenmiştir.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. İçme Sularının Dezenfeksiyonu

Sularda mevcut hastalık yapan patojen bakterilerle suya renk veren, koku ve tadını bozan organizmaların imha edilerek suyun güvenli içilebilmesi için yapılan işleme suların dezenfeksiyonu denir.

Koagülasyon, durultma ve filtrasyon prosesleri mikroorganizmaların sayısını önemli ölçüde azaltmakla beraber suyun tamamen hijyen olması için yeterli olmamaktadır. Bir dezenfektanın büyük ölçekte ve içme suyu dezenfeksiyonunda kullanılabilmesi için bazı özellikleri taşıması gerekmektedir. Dezenfekte edilecek suyun bileşimi ve miktarında beklenen değişik durumlarda, beklenen sıcaklık aralığında ve sağlanan temas süresinde patojen organizmaların dezenfeksiyon süresinin ve etkinliğinin kontrol edilebilmesi için dezenfektanın kolay, doğru ve pratik biçimde analizi mümkün olmalıdır. En çok dikkat edilecek özelliklerinden birisi de dezenfektanın uygulanan dozlarında, toksik özellikler göstermemesidir. Klor ve bazı bileşikler dışında, diğer dezenfektanların ve dezenfeksiyon yöntemlerinin içme suyu arıtım tesislerinde kullanılması açısından bazı sınırlamalar söz konusudur. Bu nedenle su arıtım tesislerinde dezenfeksiyon işlemlerinin çok büyük bir yüzdesi klorla yapılmaktadır. Kimyasal maddelerle yapılan dezenfeksiyonlarda klor ve klor bileşiklerinin dışında, brom, iyot, ozon, fenol, fenollü bileşikler, alkol, ağır metaller ve tuzları, boyalar, sabunlar ve sentetik deterjanlar, kuarterner amonyum bileşikler, hidrojen peroksit, çeşitli asitler ve alkaliler de kullanım alanına sahiptir (Gürses F. P., 2006)

Sulardaki patojen mikroorganizmaları öldürmek için fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılır.

2.1.1. Fiziksel Yöntemler

Isı ile dezenfeksiyon ve ultraviyole ışık ile dezenfeksiyon olmak üzere iki çeşit fiziksel yöntem vardır. UV radyasyonu suyun fiziksel ve kimyasal karakterine etki etmez, suda tat ve koku oluşturmaz, amonyaktan etkilenmez, temas süresi kısadır. UV ışımalarının aşırı dozları, zararlı etki yapmaz. UV ışığı, virüsler ve bakteriler için verimli bir dezenfektandır. Suyu her hangi bir madde ilave edilmediği için kanserojen etkisi olan

zararlı bileşikler meydana gelmez. UV ile dezenfeksiyon en etkili ve en güvenli dezenfeksiyon yöntemidir. Buna karşılık, bu yöntemin bazı dezavantajları da vardır. Aşırı elektrik enerjisi ve pahalı ekipman gerektirir. Ayrıca bulanık sularda verimi düşüktür. Bir kuvars-civa buharlı lambanın yayınladığı UV ışınması ile bakteri sporları, mantar, mantar sporları, virüs ve diğer mikroorganizmaların yok edilmesi mümkün olmaktadır. UV ışınması 200-365 nm dalga boyları arasında olmakla beraber öldürücü UV radyasyonu 200-295 nm arasında özellikle de 254 nm’ de yoğunlaşmıştır. (Pontius, 1990; Taylor ve ark., 1993).

2.1.2. Kimyasal Yöntemler

Aşağıda ismi yazılı kimyasalların kullanılmasıyla su içindeki zararlı mikroorganizmaların giderilmesine kimyasal dezenfeksiyon denir. Başlıca kimyasal dezenfektanlar:

- Sabun ve deterjanlar,
- Asit ve bazlar,
- Halojenler (brom, iyot...),
- Ozon,
- Hidrojen peroksit (H_2O_2),
- Potasyum permanganat ($KMnO_4$).

İdeal Bir Dezenfektanın Özellikleri:

1. Kısa zamanda patojenik mikroorganizmaları yok etmelidir,
2. Suyu renk, koku, tat ve zehirli yan ürünler vermemelidir,
3. Fiyatı ucuz olmalıdır,
4. Kullanımı kolay olmalıdır,
5. Kalıcı dezenfeksiyon etkisi olmalıdır,
6. Suyu verilmeden önceki ve suya verildikten sonraki konsantrasyonu kolayca tayin edilebilir olmalıdır.

Bu faktörlere göre en çok kullanılan yöntemler UV, Cl_2 , ClO_2 , kloraminler, ozon ve $KMnO_4$ ’tır. Ancak, elementel klor kullanımının organohalojen bileşiklerinin en büyük kaynağı olduğu gözlenmiştir (Vidic, 1994).

2.2. Suyun Dezenfeksiyonu İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler

2.2.1. Ozon

Ozon, çok kuvvetli bir dezenfeksiyon maddesidir. Ozon sadece dezenfektan olarak değil, suyun rengini ve kokusunu gidermek üzere oksidasyon maddesi olarak da kullanılır. Ozon, oksijenin allotropik bir seklidir ve özel bir oksidasyon maddesidir. Bir oksijen molekülünün iki oksijen atomundan oluşmasına karşın, ozon, üç oksijen atomundan oluşur. Ozon, açık mavimsi renkli, keskin kokulu, stabil olmayan bir gazdır. Bu nedenle, kullanılacağı zaman imal edilir. Bulanıklığı giderilmiş ve filtrelenmiş suların dezenfeksiyonu için 0.5 -1 mg/l ozon yeterlidir. Bakteri ve virüsleri öldürmek için gerekli doz 0.3-1.0 mg/l arasında değişmekte ve birkaç dakikalık temas süresi yeterli olmaktadır. Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından bakteri ve virüslerin giderilmesi için 0.4 mg/l ozon dozu ve asgari 4 dakikalık bekleme süresi tavsiye edilmektedir. Ozonun, suya görünüş ve koku yönünden ve içilebilirliği açısından bir zararı yoktur. Ozon, THM'ları (trihalometan) azaltmak için oldukça etkilidir, fakat çökeltmeden sonra ozonlamanın yapılması, ham suya ozon uygulanmasından daha etkili olmaktadır. (Sengül ve Küçükgül, 1995).

2.2.2. Potasyum Permanganat

Potasyum permanganat, içme sularının arıtımında tat ve koku kontrolü, anorganik bileşiklerin (demir, mangan ve hidrojen sülfür) giderilmesi için kullanılır. Potasyum permanganat, kuvvetli bir oksidasyon maddesidir. Permanganat, belli dezenfeksiyon özelliklerine sahiptir. Ancak, permanganatın E-koli giderme hızı, ozon ve klora kıyasla daha düşüktür. Bu nedenle, içmesuyu arıtma tesislerinde dezenfeksiyon amacı ile kullanımı çok nadirdir. Permanganat, klordan çok daha pahalıdır. Çoğunlukla düşük derişimlerde kullanılır. Ozon gibi, potasyum permanganat ta suda tat, koku ve toksik etki yapmadığından klora göre avantajlıdır (Sengül ve Küçükgül, 1995).

2.2.3. Kloraminler

Oda sıcaklığında sarı-yeşil renkli zehirli bir gaz olan klor, suya eklendiği zaman suyla birlikte hipokloriz asit ve daha sonra iyonlarına ayrışarak hipoklorit iyonuna dönüşür.

Eğer suda amonyak varsa klor suya eklendiği zaman inorganik bileşik olan kloraminleri (monokloramin, dikloramin, trikloramin) oluşturur. Monokloramin ilk önce oluşan kloramindir ve tek basına dezenfektan olarak kullanılabilir. İnsanlarda yapılan gözlemler sonucu, içme suyu dezenfeksiyonunda monokloramin kullanılması ile hemodiyaliz hastalarında olumsuz sağlık etkileri azaltılmaktadır. Diyaliz küvetlerinde kloraminler hemoglobini metahemoglobine okside etmekte ve hemoglobinin denaturasyonuna sebep olmaktadır. Bunlara ek olarak, monokloramin heksozmonofosfatın dönüşünü engelleyerek kırmızı kan hücrelerinin oksidatif hasardan korunmalarına yardımcı olurlar. Laboratuvar hayvanlarında yapılan bir araştırmada, 90 gün boyunca farelere ve tavşanlara içinde 100 mg/L'den fazla kloramin bulunan su verilmiştir. Düşük dozları hiçbir etkiye sebep olmamıştır. Yüksek dozda (10-100 mg/L) ise 3 ay sonra yapılan ölçümlerde kırmızı kan hücreleri sayısında azalma olduğu tespit edilmiştir. Doğal suların dezenfeksiyonu sırasında klorun THM oluşturmada suda bromun bulunması etkili bir faktördür. Suda brom bulunmaması durumunda, klor organik maddelerle reaksiyona girerek kloroform oluşturmaktadır. Oysa suda brom bulunması durumunda, klor öncelikli olarak brom ile reaksiyona girerek serbest brom oluşturmada, oluşan serbest brom organiklerle reaksiyona girerek bromlu THM oluşturmaktadır (Kırıkçı, 2006).

2.2.4. Klordioksit ve Diğer Kloroksitler

Klordioksit kağıt ve selüloz üretiminde ağartıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bir oksidant ve dezenfektan olarak ilk araştırmalar klordioksit üzerine olmasına rağmen, içme suyu ve atık sudaki uygulamaları yavaş geliştirilmiştir. Klordioksit sarı-yeşil renkte bir gaz olup çabuk ayrılmakta ve patlayıcı özellik göstermektedir. Bu yüzden daha çok kağıt ve tekstil endüstrisinde kullanılmasına rağmen son zamanlarda, içme suyunda fenollerin kontrollerinde, demir ve manganın oksidasyonunda, koku ve tat kontrolünde, THM' ların azaltılması amaçlı dağıtımdan önce son dezenfeksiyonda kullanımları artmıştır. Araştırmalar, klordioksit kullanılmasıyla oluşan toplam organik halojenin klor kullanılmasıyla oluşan sadece %1-25'i arasında olduğunu göstermektedir. Klordioksitin bakiye klorit ve klorata katkısından başka toksik etkiler gösterme özelliği vardır. Gönüllü insanlara verilen 40 mg/l ClO_2 5 dakika içerisinde bas ağrısı, mide bulantısı ve bas dönmesine neden

olmuştur. Laboratuvar hayvanlarında yüksek dozlarda kanda, tiroide ve sinir sistemlerinde anormallikler görülmüştür (Kırıkçı, 2006).

2.3. Doğal Organik Maddeler

Tüm yüzeysel ve yeraltı sularında hatta yağmur suyunda bile bulunabilen doğal organik maddeler, kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu oluşur. Doğal olarak meydana gelen stabil toprak organik maddesi genellikle humik madde olarak bilinmekte ve toprak organik maddesinin yaklaşık %35-65'ini oluşturmaktadır. Bu oran renkli yüzeysel sularda %80'lere kadar çıkabilmektedir (Başkaya 1975, Narkis ve Rebhun 1975).

Humik asit, fulvik asit ve huminlerden oluşan humik maddeler amorf, asidik, aromatik, hidrofobik yapıda yüksek molekül ağırlıklı kompleks bileşiklerdir. Kimyasal yapılarının % 40-60'ını karbon, %30-50'sini oksijen, %3-6'sını hidrojen, %1-4'nü azot meydana getirmektedir. Karboksil, fenolik hidroksil ve alkolik hidroksil gibi fonksiyonel gruplara sahiptirler. Doğal organik maddelerin varlığı, doğada ve mühendislik sistemlerindeki su kalitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. DOM' ların proton alıcı ve/veya verici olması, pH 7 tamponlayıcı olması, kirleticilerin bozunması ve taşınımları üzerindeki etkileri, çöktürme reaksiyonları ve minerallerin çözünmesinde yer almasından dolayı, su sistemlerindeki jeokimyasal reaksiyonlar DOM' lar tarafından kontrol edilir. DOM' lar, yüzeysel sularda ışık bölgesinin derinliğini kontrol eder, nütrientlerin biyolojik kullanılabilirliğini etkiler ve mikrobiyal büyüme için karbon kaynağı sağlar (Thurman, 1985; Aiken ve Cotsaris, 1995). DOM' lar, karbonhidratlar ve proteinler gibi önemli mikrobiyal substratları da yapılarına bağlayabilir (Steinberg ve Muenster, 1985).

DOM' lar, hidrofobik organiklerin (örn., pestisitler), metallerin (örn., kurşun, kadmiyum, bakır ve civa), radyonükleoitlerin (örn., plutonyum ve uranyum) hareketini ve taşınımını artırır. Böylece, su ortamında hemen hemen hareketsiz kabul edilen bu kimyasallar, yapı ve aktivite ilişkileri kullanılarak tahmin edilen mesafelerden daha uzaklara taşınabilir (Aiken ve Cotsaris, 1995). Ayrıca, DOM ile kompleks oluşturduktan sonra bu kimyasalların biyolojik kullanılabilirlikleri ve jeokimyasal dönüşümleri de değişebilir (Steinberg and Muenster, 1985).

Doğal sularda DOM' ların bulunması içme suyu arıtımında ve dağıtım sistemlerinde oldukça fazla problemler oluşturur. DOM' un sebep olduğu problemler arasında; dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturabilmesi, dağıtım sistemlerinde substrat olarak

mikrobiyolojik büyümeye sebep olabilmesi, metalleri ve hidrofobik sentetik organikleri yapısına bağlayarak onları arıtılması zor hale getirmesi, içme suyunda tat ve koku oluşturmaları, arıtma proseslerinin etkinliğine zarar vermesi (örn; membranların ve aktif karbonların tıkanması), ve daha fazla koagülant ve dezenfektan/oksidant gereksinimine sebep olması sayılabilir (Jacangelo vd., 1995; Owen vd., 1995; Krasner vd., 1996, Kitis, 2001).

2.4. Hümik Maddeler

Hümik yapılar genel olarak şu şekilde tanımlanır: Doğal olarak meydana gelen, biyogenik, renk olarak sarıdan siyaha değişebilen, yüksek molekül ağırlıklı ve kararlı heterojen organik yapılardır (Aiken vd., 1985). Hümik maddelerin kompozisyonunun son derece kompleks ve değişken olması ve günümüzde mevcut analitik tekniklerin hümik maddelerin tam olarak tanımlanmasında yetersiz kalmasından dolayı yapılan bu tanım çok geneldir ve açık değildir. Ayrıca, onlarca yıldır çalışılmasına rağmen hümik maddelerin oluşumundaki mekanizmaların çoğu tam olarak bilinmemektedir (Malcolm, 1985; Gaffney vd., 1996).

Hümik maddeler başlıca oksijen ve azot içeren gruplarla çapraz bağlı alkil/aromatik iskeletlerden oluşur. Bu yapılardaki temel fonksiyonel gruplar: karboksilik asit, fenolik ve alkolik hidroksil, metoksil, karbonil, metil, keton ve kinondur (Thurman ve Malcolm, 1983; Malcolm, 1985; Steinberg ve Muenster, 1985; Hayes vd., 1989). Bu polar fonksiyonel grupların mevcut olması hümiklerin sudaki çözünürlüklerini sağlar (Gaffney vd., 1996).

Hümik maddelerin yaklaşık element kompozisyonu şöyledir: %40-60 karbon, %30- 45 oksijen, %4-5 hidrojen, %1-4 azot, %1-2 sülfür ve %0-0.3 fosfor (Riffaldi ve Schnitzer, 1972; Gjessing, 1976).

Hümik maddelerin boyutları ve konformasyonu (moleküllerin biçimleri ve değişmelerin sebep olduğu izomerleşme), suyun kimyasına (pH, iyonik şiddet, divalent katyonların bulunması), hümik maddenin kimyasal kompozisyonuna (fonksiyonel gruplar üzerindeki yüzeyel yükler), molekül içinde ve moleküller arası hidrojen bağlarına, ve hümik maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır.

Hümik maddelerin tam boyutlarını, reaktivitelerini oldukça etkilemesine rağmen, belirlemek hemen hemen imkansızdır (Cabaniss vd., 2000). Sulardaki çoğu hümik maddelerin boyutunun kolloidal aralıkta olduğu varsayılmaktadır (Leenheer ve Huffman, 1976; Stevenson, 1982; Thurman, 1985; Gaffney vd., 1996). Hümik maddelerin halkalı, uzun zincirli ve elektriksel yüklerin tanecikler üzerinde farklı biçimde dağıldığı üç boyutlu dallanmış makromoleküllerden meydana geldiği düşünülmektedir. İyonlaşabilen asidik gruplardan dolayı oluşan yüklü bölgeler karşılıklı itme oluşturur ve moleküllerin maksimum genişlemesine neden olur.

Hümik maddeler seyreltik asit ve bazda çözünebilme özelliklerine göre üç ayrı grupta sınıflandırılmaktadır.

- Hümin
- Hümik asit
- Fulvik asit

Hümin hümik maddelerin suda her türlü pH koşulları için çözünemeyen kısımlarını oluşturur. Hümik asit hümik maddelerin suda asidik ortamlarda ($\text{pH} < 2$) çözünmeyen fakat yüksek pH' larda çözünen kısmını teşkil etmektedir. Fulvik asitler, hümik maddelerin her türlü asidik ve bazik koşullarda çözünebilen kısmıdır. (Schnitzer ve Khan, 1978)

Genellikle hümik asitler, fulvik asitlerden daha fazla hidrojen, karbon, azot, sülfür ve daha az oksijen içerir. Hüminler ise hümik asitlere benzer özellikler gösterir. Ancak hüminler hümik asitlerden farklı olarak daha büyüktürler ve metallerle ve killerle daha güçlü bağlanırlar, bu da onları suda çok az çözünür kılar (Schnitzer ve Khan, 1978). Suda çözünebilen hümik maddelerin önemli yönlerinden biri, poliprotik asitler olmaları ve yapısal özelliklerinin birçoğunun fenolik ve karboksilik asit grupları tarafından belirlenmesidir. (Malcolm, 1985).

Hümik maddeler polianyonlar olarak genel su kalitesini şu mekanizmalarla etkileyebilir: anyon-kasyon dengesi, alkalinite, kasyon değiştirme reaksiyonları ve metal kompleksleşmesi. Hümik maddeler ve daha düşük molekül ağırlıklı organik asitler doğal suların pH' ında etkili olabilirler (Malcolm, 1985).

2.5. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri

Sulardaki doğal ve insan kaynaklı organik madde ile klorun reaksiyonu sonucu dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) olarak bilinen potansiyel mutajenik ve kanserojenik halojenlenmiş yan ürünler oluşur (Cognet vd., 1986; Meier vd., 1986; Glaze vd., 1993; Kitis vd., 2001a-c). DOM' lardan DYÜ nün oluşumu kompleks kimyasal reaksiyonlar içerir ve DOM' un karakteristikleri ve konsantrasyonu, su kalite parametreleri (örneğin, pH, ortamdaki inorganik matriks, özellikle brom konsantrasyonu) ve klorlama şartları (örneğin, sıcaklık, klor dozu ve klorun temas süresi) gibi birçok faktöre bağlıdır.

Klor DOM ile reaksiyonlarında hem oksidant hem de halojenlendiren madde olarak rol alır. Moleküler klorun suda ayrışması sonucu oluşan hipokloröz asit (HOCl) ve hipoklorit iyonu (OCl-) DYÜ oluşumuna sebep olan reaktif halojenlendirici maddelerdir (Reinhard ve Stumm, 1980; White, 1992; Larson ve Weber, 1994).

Bromür iyonunun yokluğunda, HOCl güçlü bir oksidanttır, ama zayıf bir halojenlendiricidir. Halojenlendirme reaksiyonları tarafından klor tüketimi genellikle toplam klor tüketiminin %10' undan azdır. Oksidasyon ile klor tüketimi ise %60' dan fazladır Moleküler klor ve ayrışma türleri (HOCl, OCl-) elektrofilitiktir ve böylece DOM' un elektronca zengin bölgeleriyle reaksiyona girer. Organik yapıların elektronca zengin bölgelerine örnek olarak aktif aromatik halkalar, amino azotlar ve alifatik β -dikarboksiller verilebilir (Reckhow vd., 1990; Hanna vd., 1991; Harrington vd., 1996). Hüyüklerdeki aromatik halkaların kırılması veya yan zincirlerin oksidasyonu ve müteakip halojenlendirme ile klorlu alifatik yan ürünler oluşur. Ayrıca DOM' un klorlanmasından sonra bazı halkalı klorlanmış aromatik bileşenler oluşabilir (Seeger vd., 1985; De Leer vd., 1985).

Klor ile DOM' un oksidasyonundan sonra klorlanmamış yan ürünler de oluşabilir. Norwood vd.,(1983), fulvik asitlerin klorlanmasından sonra oluşan DYÜ' lerin çoğunun aromatik olduğunu bulmuştur. Bu yapılar, hüyük maddelerdeki birleşmiş çoklu halkaların oksidasyonu sonucu olabilir. Benzer şekilde Christman vd.,(1980) de klorlanmamış aromatik yan ürünlerin hüyük 19 asitlerin klorlanmasından sonra oluştuğunu bulmuşlardır. Klorlanmamış alifatik asitler, hüyüklerin halkalarının kırılmasından oluşabilirler (Johnson vd., 1982)

Klorlanmış içme sularında tespit edilen ilk halojenli yan ürünler THM' lerdir (Rook, 1974). İçme sularındaki THM' ler birçok ülkede potansiyel sağlık etkileri nedeniyle denetim altına alınmıştır.

Sularda tespit edilen ve mevzuatları olan dört temel THM: kloroform, diklorobromometan (DCBM), dibromoklorometan (DBCM) ve bromoformdur. Klorlanmış sularda bulunan diğer halojenlenmiş yan ürünler arasında; haloasetik asitler (HAAs), haloasetonitriller (HANs), haloketonlar (HKs), kloral hidrat (CHY), kloropikrin (veya trikloronitrometan, CP), siyanojen klorür (CNCl), siyanojen bromür (CNBr) ve klorofenoller sayabiliriz (Kitis, 2001). Sularda tespit edilen 9 adet HAA: kloroasetik asit, bromoasetik asit, dikloroasetik asit, bromokloroasetik asit, trikloroasetik asit, dibromoasetik asit, bromodikloroasetik asit, dibromokloroasetik asit, ve tribromoasetik asittir. Sularda tespit edilen 4 tane HAN: trikloroasetonitril, dikloroasetonitril, bromokloroasetonitril, dibromoasetonitrildir. Sularda tespit edilen 2 tane HK: 1,1-dikloropropanon ve 1,1,1-trikloropropanondur. Klorlu ve klorluksuz alifatik mono- ve dibazik asitler, nötral ve asidik karbonil bileşikler, klorlu oksoasitler, ve klorluksuz aromatik asitler de klorlanmış sularda bulunmuştur (De Leer vd., 1985; Krasner vd., 1989).

Fulvik asitin klorlanmasından sonra 782 bileşiğin varlığı tespit edilmiştir (Stevens vd., 1989). Bunlardan 500 tanesinin klorlama ile ilgili olduğu sanılmaktadır. 500 bileşikden tanımlanabilen veya tanımlanamayan 196 tanesi aynı zamanda 10 tane içme suyu arıtma tesisi çıkış numunelerinde de bulunmuştur. THM ve HAA gibi temel DYÜ' lerden daha az konsantrasyonlarda oluşmasına rağmen, 3- kloro-4-(diklorometil)-5-hidroksi-2(5H)-furanon (MX) klorlanmış sulardaki mutajenliğe büyük miktarlarda katkıda bulunur (Kronberg vd., 1988; Holmbom, 1989; Langvik vd., 1991; Xu vd., 1997).

2.6. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Kontrolü

İçme suyu standartlarında istenen maksimum kontaminant seviyesini sağlamak için suyun arıtımı sırasında belirli teknolojiler, arıtım teknikleri ve tesis modifikasyonları kullanılmaktadır. En yaygın modifikasyonlar klorlama noktasının tesis içindeki yerinin değiştirilmesi, dezenfeksiyon yan ürünlerini gidermek için koagülasyon proseslerinin güçlendirilmesi ve kloramin kullanımıdır (Singer vd.,1989). Arıtım prosesinde ön klorlama yerine alternatif dezenfektanlarla ön oksidasyon yapılması da klorlu yan

ürünlerin oluşumunu azaltmada bir başka seçenektir. Bunların dışında su kaynağının kontrolü, dezenfeksiyon yan ürün öncülerinin giderilmesi ve farklı dezenfeksiyon stratejilerinin seçilmesi dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu kontrol etmede etkilidir.

Ham suda dezenfeksiyon yan ürün öncüleri hem çözünmüş hem de partiküler halde bulunmaktadır. Klasik arıtma yöntemleriyle çözünmüş olanlar partiküler hale dönüştürülüp, çöktürme ve filtrasyon prosesleri ile giderilmektedir. Koagülasyon ve çöktürme işlemleri ile THM oluşum potansiyeli % 50 oranında azalmaktadır. Daha fazla giderim elde etmek için güçlendirilmiş koagülasyon, GAK adsorbsiyonu veya dezenfeksiyondan önce membran filtrasyonu gibi prosesler uygulanmalıdır. Dezenfeksiyon yan ürünlerinin kontrolünde uygulanan dezenfeksiyon stratejileri şunlardır:

- Daha az yan ürün oluşturan kloramin veya klordioksit gibi dezenfektan veya oksidantların kullanılması
- TTHM oluşumunu önlemek için klorlama noktasının değiştirilmesi ve gerektiğinde kloramin, klordioksit veya potasyum permanganatın ön oksidant olarak kullanılması
- Eğer dezenfeksiyon yan ürün öncüleri hala yüksek miktarda ise dezenfeksiyon yan ürünü oluşumunu engellemek için arıtma tesisinin farklı noktalarında iki dezenfektan veya oksidant kullanılması
- Trihalometan öncülerini veya toplam trihalometanı gidermek için mevsimsel olarak veya belli aralıklarla toz aktif karbon kullanılması
- Arıtma tesisinin farklı noktalarında ozon gibi güçlü oksidantların kullanılması.(Teksoy 2006)

2.7. Pomza

Pomza, patlamalar sonucu oluşan, hafif, oldukça gözenekli (gözenek miktarları> %85) volkanik bir taştır. Mağmanın tüm çeşitleri (bazalt, andezit, dasit ve riyolit), pomza oluşturabilir. Süngere benzeyen pomza partikülleri, düzensiz veya oval şekilli içi boşluklu/gözenekli yapılar içerir, gözeneklerin bazıları birbirleriyle içten bağlı ve dış yüzeye açılırken, diğerleri partikül içerisinde izole durumundadırlar (Gunduz vd., 1998; Wesley, 2001).

Mikro-gözenekli yapısından dolayı, nispeten yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir ve asidik ve bazik karakter sergileyebilir. Pomza, düşük geçirgenliğe sahip olması sebebiyle ısı ve ses için oldukça yüksek izolasyon sağlar (Gündüz vd., 1998).

Kaynağına ve yoğunluğuna (0.5-1 kg/l) bağlı olarak suda uzun bir süre yüzebilir. Sertliği Mohs ölçeğine göre 5-6 civarındadır. Pomza taşı çeliği bile aşındırabilecek karakterlerde yüksek silika içeriğine (genel olarak %60-75 SiO₂) sahiptir. Tekstil ve kimya endüstrisinde aşındırıcı, destek malzemesi ve cilalama materyali olarak kullanılmaktadır. Yapı sektöründe hafif ağırlıklı agrega olarak duvar dökümünde, izolasyonda ve akustik kiremit ve sıva yapımında kullanılmaktadır. Pomza ayrıca kurak tarımsal alanlarda toprak altında kullanılarak, suyun daha uzun periyotlarda tutularak su kaybının azaltılması ve bitki kökleri için gerekli nemin sağlanmasında yardımcı olmaktadır (Güngör ve Tombul, 1997; Gündüz vd., 1998; Farizoğlu vd., 2003).

Volkanik pomza kayacının yüksek porozitesi ve silika, alumina ve doğal zeolitlerce zengin olması, pomzanın katalizörlere destek malzemesi olarak kullanılmasını umut verici kılmaktadır. Pomza, ideal destek yapısı olarak düşük mikro-gözenek sunar, destek ve destek üzerindeki katalizör fonksiyonu gören metal partikülleri arasındaki girişimi minimize eder (Venezia vd., 1992; Brito vd., 2004). Pomza destekli (pomza üzerine kaplanmış) paladyum ve paladyum-bakır katalizörleri, nitrat ve nitrit solüsyonlarının hidrojenasyon ve katalitik indirgenmesi için test edilip, uygulanmıştır. Paladyum katalizörüne bakır eklenmesi, nitrit giderimini azaltıp, amonyum iyonları üretimini arttırmasına rağmen, nitrat giderimi için etkilidir (Deganello vd., 2000).

Pomza taşı, çeşitli çevresel uygulamalarda adsorbent, filtrasyon medyası ve biyofilm desteği olarak test edilmektedir. Bahçecilikteki sulama sularından yavaş filtrasyonla patojenlerin uzaklaştırılmasında düşük maliyetli bir seçenek olarak başarı ile uygulanmıştır (Wohanka vd., 1999).

Ayrıca hızlı filtrasyon şartlarında bulanıklık gidermek için filtre yatağı malzemesi olarak kullanılmasında yüksek potansiyel arz etmektedir (Farizoğlu vd., 2003). Pomza ve kil karışımı, madencilik prosesi çamurlarının yavaş kesikli filtrasyonunda Cu, Fe, Mo ve As giderimi için iyi bir adsorbent malzemesi özelliği göstermiştir. Saf pomza, yağ ve gres için de çok iyi adsorbent olmuştur (Kelm vd., 2003). Pomza taşı ve sepiolit, biyolojik akışkan yataklı proseslerde, diğer kum destekli malzemelere göre, çok daha iyi destek malzemesi olduğu ve daha az enerji sarfıyatı yapabileceği önerilmiştir (Balaguer vd., 1997). Benzer olarak, heterotrofik mikroorganizmalarca

(Paracoccus denitrifikantlar) işletilen bir sabit yatak kolon reaktörde de dolgu malzemesi olarak pomza kullanılmaktadır (Karagözoğlu vd., 2002). Pomza ayrıca yağ ve asitler (Geitgey 1994), Sr, Cs, U ve Th iyonları (Bassari vd., 1996), fosfor (Njau vd., 2003) ve Cu, Zn ve Ni (pomza üzerine tutuklanmış formaldehitte çapraz bağlı Saccharomyces cerevisiae üstüne adsorbsiyon) için adsorbent olarak kullanılmaktadır (Lale vd., 2001).

Katyonik yüzey aktif bir bileşen ile yüzeye modifiye edilerek hazırlanan organopomza, organokiller gibi sulardaki hidrofobik pestisit moleküllerini tutma kabiliyetindedir (Akbal vd., 2002).

Pomza taşı, sulardaki 3-nitrobenzensülfonik asit, Asit Oranj-7 gibi organik kirleticilerin ve biyolojik arıtma çıkışı atıksularındaki organik mikro-kirleticilerin fotokatalitik degradasyonunda, TiO_2 ' in tutuklanması için umut verici gözenekli bir destek maddesi olarak tespit edilmiştir (Rachel vd., 2002; Rao vd., 2003).

2.8. İleri Oksidasyon Teknolojileri

Son yıllarda yapılan çalışmalarda O_3 , H_2O_2 , UV ışığı, demir tuzları gibi metal iyonları ve TiO_2 gibi yarı iletkenlerin çeşitli kombinasyonlarının uygulanmasıyla yüzey ve yeraltı sularından, çeşitli doğal ve sentetik organik kirleticilerin etkin bir şekilde uzaklaştırılabildiği görülmüştür.

Halen, çeşitli oksidanlar bireysel olarak veya katalizörler eşliğinde yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu çalışmalardaki ortak nokta genellikle katalizörler eşliğinde yapılan oksidasyon işlemlerinin bireysel oksidanlardan daha iyi sonuç verdiği yönündedir. Birleşik sistemlerin bu başarısı, reaksiyon karışımında oluştuğuna inanılan ve reaktivitesi oldukça yüksek olan hidroksil radikallerine bağlanmakta ve su arıtımında yeterli miktarda hidroksil radikali üreten sistemler “İleri Oksidasyon İşlemleri (İÖİ)” olarak adlandırılmaktadır (Glaze et al., 1987).

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir. Hidroksi radikalleri ($OH\bullet$), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedirler. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle

bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar (Çizelge 2.1.)(USEPA, 1990).

Çizelge 2.1. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli, V	Görelî Oksidasyon Gücü
Flor (F ₂)	3,06	2,25
Hidroksil Radikali (·OH)	2,80	2,05
Ozon (O ₃)	2,07	1,52
Klordioksit (ClO ₂)	1,96	1,44
Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)	1,77	1,30
Perhidroksi Radikalleri (HO ₂ ·)	1,70	1,25
Hipoklorik asit (HOCl)	1,49	1,10
Klor (Cl ₂)	1,36	1,00

Çizelge 2.1.' de görüldüğü gibi hidroksil radikalının oksidasyon potansiyeli oldukça yüksek olup, organik maddelerle olan reaksiyonlarında ikinci dereceden reaksiyon hız sabitleri 10⁸ - 10⁹ M⁻¹s⁻¹ arasında değişmektedir. Bu özelliği nedeniyle, sudaki organik ve inorganiklerin çoğunu oksitleyebilme kapasitesine sahiptir.

Doğal sulardaki OH· konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısıl değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit (H₂O₂) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli OH· kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümitik maddeler oksijeni süperoksit anyonu (O₂⁻) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H₂O₂ oluşumuna neden olmaktadır. Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi OH·oluşturmaktadır, fakat H₂O₂ güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle OH·oluşumu nispeten yavaştır.

Hidroksil radikalleri,oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon, H₂O₂ ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da OH·oluşumu için UV

radasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir. İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır.

İncelenen çalışmaların sonucunda ileri oksidasyon proseslerinin diğer proseslere olan üstünlükleri aşağıdaki gibi verilebilir:

1. İleri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerini üretmekte ve bu radikallerle ortamdaki organik bileşenler reaksiyona girmektedir.
2. Bu reaksiyonlar sonucunda pek çok organik bileşenin, son ve kararlı ürünler olan su ve karbondioksit kadar oksidasyonu mümkün olabilmektedir. Dolayısıyla arıtma verimi diğer proseslere oranla çok daha yüksek olmaktadır.
4. Klasik arıtma proseslerinde karşılaşılan çamur oluşumu ve çamur bertarafının meydana getirdiği sorunlar ve ek maliyetler bu tip proseslerde neredeyse yok denecek kadar azdır. Hidroksil radikalleri ile organik bileşenler arasındaki reaksiyonun gerçekleşme süresi özellikle biyolojik arıtma proseslerine göre daha düşüktür. Böylece kirleticilerin giderimi daha kısa sürede sağlanmaktadır.
5. İleri oksidasyon proseslerinin diğer arıtma proseslerine oranla çok daha az alana ihtiyaç duyulması, işletme içerisindeki alanların daha etkin kullanımına olanak sağlayacak ve arıtma tesisi alanı için yapılacak harcamalar daha az olacaktır.
6. Bu proseslerde sağlanan yüksek orandaki arıtma verimiyle, atıksudaki kirleticiler büyük bir oranda giderilebilecek ve işletmeye iyi kalitede geri kazanılmış su elde edilebilecektir. Böylelikle işletme için temiz su kaynağına alternatif bir su kaynağı yaratılacak ve dolayısıyla işletmenin su maliyeti düşürülebilecektir

İleri oksidasyon proseslerinin bütün bu üstün yönlerine karşın, diğer arıtma yöntemlerine nazaran ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin daha fazla olması bu proseslerin başlangıçta uygulanamaz olarak tanımlanmasına neden olabilmektedir. Ancak, bu prosesler yukarıda verilen üstünlükleri sağlayarak kendi kendilerini amorti edebilmektedirler. Örneğin arıtma sonucunda elde edilecek geri kazanılmış suyun işletmede tekrar kullanılması ile su tüketim maliyetleri azalacaktır. Böylelikle başlangıçta bu prosesler için işletme tarafından yapılan fazla harcamalar kısa sürede kazanca dönüşebilir.

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır.

Serbest radikal reaksiyonlarına bağlı temel ileri oksidasyon proseslerinden bazıları şunlardır;

Işığın kullanılmadığı homojen sistemler: O_3/H_2O_2 , $O_3/OH^\cdot$, $H_2O_2/$ Metal iyonları (Fe^{+2} ile kullanımı Fenton reaktifi olarak adlandırılır)

Işığın kullanıldığı homojen sistemler: O_3/UV , $H_2/O_2/UV$, $O_3/H_2O_2/UV$, Foto- Fenton, Elektron ışınları, Ultrason, Vakum- UV

Işığın kullanılmadığı heterojen sistemler: $H_2O_2/$ Metal oksitler, Elektro- Fenton

Işığın kullanıldığı heterojen sistemler: $TiO_2/O_2/UV$

Burada listelenen ileri oksidasyon proseslerinden bazıları içme suyu ve atıksu arıtımında kullanılmakla birlikte, büyük bir çoğunluğu halen laboratuvar araştırmaları düzeyindedir.

Homojen prosesler

İleri oksidasyon işlemlerinde temel amaç, hidroksil radikallerinin üretimini artırmaktır. Bu amaçla yüksek pH'ta ozonlama işleminin yanısıra ozonun UV katalizörlüğünde, H_2O_2 katalizörlüğünde veya ozon ve hidrojen peroksitin demir, mangan, alüminyum gibi metaller katalizörlüğünde parçalanması yöntemleri de araştırma konusu olmuştur. Bu sistemlerde gerçekleşen reaksiyonların tamamen sıvı içerisinde meydana gelmesi nedeniyle bu tür sistemlere homojen katalitik prosesler denilmiştir. Bu tür sistemlerde reaksiyonlar tamamen sıvı içerisinde meydana geldiği için ve hidroksil radikallerinin seçici özellikleri olmadığı için, sıvıdaki bütün unsurlarla (karbonatlar, bikarbonatlar) yaklaşık olarak benzer hızlarda reaksiyona girmekte ve arıtılmak istenen hedef kirleticinin oksidasyon hızını düşürebilmektedirler.

Bu tür sistemlere örnek olarak hidrojen peroksitin veya ozonun UV radyasyonu katalizörlüğünde parçalanması verilebilir. H_2O_2/UV prosesinde kuvvetli bir kimyasal oksidan olan hidrojen peroksit ultraviyole ışınları katalizörlüğünde parçalanarak

hidroksil radikallerini oluşturmaktadır. Benzer şekilde ozon da ultraviyole ışınları katalizörlüğünde parçalanarak yine hidroksil radikallerini oluşturmaktadır.

Fenton prosesi olarak da bilinen H_2O_2/Fe^{+2} prosesi de yine homojen katalitik proseslere örnek olarak verebileceğimiz bir ileri oksidasyon işlemidir ve kısmen uygulaması da olan bir prosestir. Bu proseste hidrojen peroksit, çözünmüş demir iyonları katalizörlüğünde parçalanmakta ve hidroksil radikallerini oluşturmaktadır. Oluşan bu radikaller de suda arıtmak istenen kirleticiyi okside etmektedir. Fenton reaksiyonlarının gücü UV ışınlarıyla büyük ölçüde artırılabilen ve bu işlem literatürde foto-fenton prosesi olarak isimlendirilmektedir.

Ancak bu işlemlerin (homojen proseslerin) kullanımını sınırlayan bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu tür sistemlerde reaksiyonlar tamamen sıvı içerisinde meydana geldiği için ve hidroksil radikallerinin seçici özellikleri olmadığı için, sıvıdaki bütün unsurlarla (karbonatlar, bikarbonatlar) yaklaşık olarak benzer hızlarda reaksiyona girmekte ve arıtmak istenen hedef kirleticinin oksidasyon hızını düşürebilmektedirler. Dolayısıyla ileri oksidasyon işlemlerinde temel amaç sadece hidroksil radikali üretimini artırmak değil aynı zamanda bu sistemleri arıtmak istenen hedef kirletici için daha seçici hale getirmektir. Bu amaçla demir oksit, alüminyum oksit veya mangan dioksit gibi heterojen katalizörler ileri oksidasyon işlemlerinde katalizör olarak araştırılmaktadır.

Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi)

Heterojen proseslerde reaksiyonların katı-sıvı ara fazında ve/veya katı faz üzerinde yani katalizör yüzeyi üzerinde meydana geldiği ve bu tür sistemlerin sıvı fazdaki radikal harcayıcılardan (CO_3 , HCO_3) olumsuz etkilenmediği ileri sürülmektedir. Ancak ozon veya hidrojen peroksitin çeşitli kombinasyonlarının uygulandığı katalitik işlemlerin çoğu henüz laboratuvar araştırmaları düzeyindedir.

İÖİ' de kullanılan ozon, hidrojen peroksit, klor, klor dioksit ve permanganat, sudaki organik maddelerin parçalanmasında kullanılan yüksek oksitlenme potansiyeline sahip kimyasal maddelerdir. Bu işlemlerde katalizör kullanımı işlemlerin verimliliğini ve hızını arttırmaktadır. En çok araştırmaya konu olan heterojen katalizörler MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , $FeOOH$ gibi metal oksitlerdir.

Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır.

Doğada kolay bulunabilmeleri veya laboratuvar ortamında sentezlenebilmeleri, suda düşük çözünürlüğe sahip olmaları gibi özellikleri nedeni ile bazı demir oksit türleri üzerinde de araştırmalar yoğunlaşmaktadır. Bunlardan Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Ferrihidrit katalitik oksidasyon işlemlerinde araştırılan demir oksit türleridir.

2.8.1. Yüksek pH'ta Ozonlama

Ozonun, OH^- iyonlarıyla olan tam reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir:



Staehelin ve Hoigne (1982), ozonlama prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini göstermişlerdir. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin bulunduğu bir ortamda, ozon ve hidroksit iyonu ile başlayan kapalı zincir reaksiyonu, $\text{OH}^\bullet$ ve radikal-radikal çifti prosesleriyle parçalanır. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve/veya mikro kirleticilerin de $\text{OH}^\bullet$ radikallerince reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile ilgili olacak şekilde kirletici maddenin hem ozonla hem de $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise ($\text{pH} > 10,3$) karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki harcayıcı etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Arslan, 2000; Yonar, 2005).

2.8.2. Ozon/Hidrojen Peroksit Prosesi

Hidrojen peroksit su içerisinde ozon molekülleri ile çok yavaş reaksiyona girerken, hidrojen peroksitin sudaki reaksiyonu sonucu oluşan HO_2^- moleküler ozon ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Glaze ve ark. (1987) yaptıkları çalışmalarda, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve $\text{OH}^\bullet$ radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H_2O_2 aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



şeklinde verilebilir (Arslan, 2000).

Sonuç olarak, düşük konsantrasyonlarda bile HO_2^- iyonları başlangıç ozon parçalanması ve hidroksil radikallerinin oluşumunda çok etkilidir. Ozon tarafından tüketilen HO_2^- iyonları (2.2) denkleminde göre değişen kimyasal denge sonucunda tekrar üretilir. Daha yüksek pH değerlerinde daha fazla H_2O_2 , HO_2^- iyonlarına ayrışır. Bunun sonucunda, ozon parçalanma oranı, pH değerlerinin artmasıyla artacaktır. Daha sonra, hidroksil radikalleri oluşur, bu durumu radikal zincir reaksiyonlarının yayılması ve yüksek pH koşullarındaki ozonlamada meydana gelen benzer mekanizmalarla kirleticilerin oksidasyonu takip eder (Zhou ve ark., 2002).

2.8.3. Ozon/UV Prosesi

O_3/UV prosesi, ozon moleküllerini aktive etmek için UV fotonlarının kullanımı ile gerçekleşir. Bu proses sonucunda hidroksil radikalleri meydana gelir (Zhou ve ark., 2002). Ozon moleküllerinin absorpsiyonu 253.7 nm dalga boyunda maksimum olduğu için, ışık kaynağı olarak genellikle kuvars bir kolla sarılmış orta basınçlı civa lambalar kullanılır. Bu lambalar 200-280 nm dalga boyunda ultraviyole ışık üretirler.

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek $\text{OH}\bullet$ radikalinin oluşumunu sağlar. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Oksijen radikallerini oluşturmak amacıyla, UV ile aktive edilen ozon molekülleri arasında reaksiyon mekanizması başlar. Bu reaksiyondan sonra, oksijen radikalleri su ile tepkimeye girerek OH•radikallerini oluşturur.



Peyton ve Glaze (1988), ozonun UV ile fotolizi sonucunda H₂O₂'nin ortaya çıktığını gözlemlemiştir.



Oluşan H₂O₂, iki adet OH• radikali oluşturmak için daha sonra fotoliz olabilir. Bu duruma alternatif olarak, ilk önce su içerisinde ayrışabilir ve sonra O₃/H₂O₂ prosesinde meydana geldiği gibi hidroksil radikalleri oluşturmak için ozon ile birlikte zincirleme bir reaksiyon serisine katılabilir. H₂O₂'in fotolizi çok yavaş olduğu için, ikinci yol ozon parçalanması için nötr pH aralığında daha baskındır. Böylece, O₃/UV prosesi reaksiyon mekanizmaları bakımından O₃/H₂O₂ prosesiyle benzerdir ve artan organik parçalanma oranı ozonun parçalanmasını katalize eden H₂O₂ ile açıklanabilir. Burada dikkatle üzerinde durulması gereken, bu yol ile H₂O₂'nin üretiminin endüstride kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden çok daha az verimli olmasıdır. Ayrıca, O₃/UV prosesinin O₃/H₂O₂ prosesinden çok daha pahalı olması beklenmelidir (Zhou ve ark., 2002).

O₃/UV prosesi ile organik bileşiklerin artan oksidasyon oranına diğer reaksiyon mekanizmalarının da katkı sağlayabileceği belirtilmektedir. UV ışınlaması bazı organik bileşiklerin doğrudan uyarılmasına olanak sağlayabilir (Peyton ve Glaze, 1982; Zhou ve ark., 2002). Uyarılan bileşikler ozon molekülleri ile reaksiyona girerek değişik parçalanabilir ürünleri oluştururlar. Böylece, bu mekanizmanın verimliliği yüksek ozon konsantrasyonu ile artırılabilir. Normal koşullarda, ozonun kendisi UV ışığını absorbe eder ve UV enerjisi için organik bileşikler ile rekabet eder.

2.8.4. Hidrojen Peroksit/UV Prosesi

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep

olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Tüm fotonların dalga boyu sınırları spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Bolton, 2001).

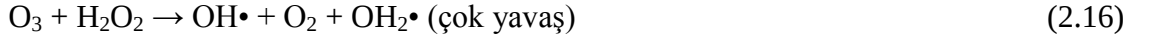
UV ışınlaması altında, H₂O₂'nin fotolizi sonucunda iki adet hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir H₂O₂ parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar (Crittenden ve ark., 1999).



H₂O₂'nin bu parçalanma-oluşma döngüsü Benitez ve ark. (1996)'nın belirttiği gibi, arıtma süresince sabite yakın bir H₂O₂ konsantrasyonunu ifade etmek için kullanılmıştır. Daha öncekilerde görüldüğü gibi H₂O₂ hidroksil radikalleri için işe yarayıcı bir rol oynar. Burada dikkat edilmesi gereken durum, aşırı H₂O₂ dozunun radikal parçalanmalarını engelleyebilir olmasıdır. Diğer taraftan da, yeterli H₂O₂, hidroksil üretimini hızlandıran UV'yi absorbe edebildiğinden gerekli bir unsurdur. Ozondan farklı olarak H₂O₂, 200-300 nm dalga boyları aralığında düşük molar absorblama kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, su içerisindeki askıda katı maddeler ve organik bileşikler ile UV'yi absorblama rekabetine dayanıklı değildir. Organik bileşikler aktive olduktan sonra, daha hızlı bir şekilde H₂O₂ ile reaksiyona girebilirse, H₂O₂/UV prosesinde baştan sona parçalanmaya daha fazla katkı sağlaması beklenebilir (Zhou ve ark., 2002).

2.8.5. O₃/H₂O₂/UV Prosesi

O₃/H₂O₂/UV prosesinde meydana gelen hidroksil radikalleri ile organik kirleticiler fotookside ve mineralize olurlar. UV ışınlaması altındaki elektron transferiyle H₂O₂, ozonun parçalanmasını başlatır ve bu reaksiyon sonucunda OH• radikalleri üretilir (Zayas ve ark., 2007). Bu proseste aşağıda verilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir.



Organik kirliliklerin ozonla meydana gelen reaksiyonları, hidrojen peroksitin ilave edilmesiyle oluşan OH• radikallerinin etkisiyle birlikte oksidatif parçalanma oranlarını arttırmaktadır. Bu proses OH• radikallerinin fotokimyasal olarak oluşumunu hızlandırmaktadır. O₃/H₂O₂/UV prosesi endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılmakta olup, bu proses ile ilgili kurulan pilot ölçekli reaktörler işletilmektedir (Legrini ve ark., 1993).

2.8.6. Fenton Prosesi

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın kabul görmektedir. Ayrıca çevrede OH• aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon Fe⁺²'nin OH• meydana getirmek üzere H₂O₂ ile oksidasyonudur.

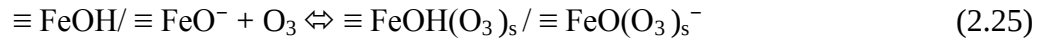


Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlanmasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak (2.21) adlandırılmaktadır. Bu yöntemde OH•, Fe⁺² fotolizi ve Fe⁺² ile H₂O₂ reaksiyonu ile oluşmaktadır.



2.8.7. O₃/α-FeOOH Prosesi

Park ve arkadaşları (2004a; 2004b) α-FeOOH (goethite) varlığında ozon kullanarak saf suda ozonun bozunması, paraklorobenzoik asit, phenthrene ve doğal organik madde giderimini incelemişlerdir. Çalışmalarında her üç madde için de katalitik ozonlama ile daha yüksek giderim verimliliği elde etmişlerdir. Saf suda ozon bozunması kinetik çalışmaları yapılmış ve aşağıda sunulan reaksiyon şeması önerilmiştir;



3. LİTERATÜR ÖZETİ

3.1. O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂ Prosesleri İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Teksoy (2006), içme sularından organik madde giderimi ve trihalometan oluşumunun önlenmesi için arıtma proseslerinin optimizasyonu isimli doktora çalışmasında, Doğancı Barajı'ndan alınan ham sudan organik madde giderimi için optimum koagülasyon koşulları tespit edilmiştir. Daha sonra bu koşullarda yapılan arıtma işlemlerinde dezenfeksiyon amacı ile kullanılan ozon, UV ışını ve klor gibi dezenfektanların organik karbon mineralizasyonu ve trihalometan oluşum potansiyeline etkileri belirlenmiştir. Ayrıca ozonlamanın farklı arıtma kademelerinde kullanılması ile elde edilen organik madde giderimleri mukayese edilmiştir. Düşük pH'da gerçekleştirilen arıtma işlemlerinin koagülasyon ve aktif karbon filtrasyon verimini arttırdığı, hızlı kum filtrasyonuna etkisi olmadığı belirlenmiştir. Çalışma sonuçları, maksimum TOK ve ÇOK gideriminin, koagülasyon, aktif karbon filtrasyonu ve 2 mg/L ozon ile 20 dakika ozonlama proseslerinin kullanılmasıyla sağlandığını göstermiştir.

Kaplan (2005), sulardaki doğal organik maddelerin yüzeyleri demirle kaplanmış çeşitli pomza taşları kullanılarak adsorpsiyon süreciyle giderimi isimli çalışmasında yüzeyleri demirle kaplanmış çeşitli doğal pomza partiküllerinin adsorpsiyon süreciyle sulardan doğal organik madde (DOM) giderimini araştırmıştır. Doğal pomza türünün, partikül fraksiyon büyüklüğünün, pomza dozunun, pomza yüzey kimyası ve spesifik yüzey alanının ve çalışılan DOM türünün DOM giderim kinetiğine ve nihai giderim miktarlarına olan etkileri incelenmiştir. Doğal pomzaların demirle kaplanması sonucu pomzaların DOM tutma kapasiteleri, tüm tane boyut fraksiyonları için, gerek birim adsorban kütlesi gerekse birim yüzey alanı bazında önemli miktarda artmıştır.

Azbar vd., (2004), tekstil atıksularında renk ve KOİ giderimi için kimyasal arıtma ve çeşitli ileri oksidasyon prosesleri ile (O₃, O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV ve Fe⁺²/H₂O₂) arıtılabilirlik çalışması gerçekleştirmişlerdir. Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında çok iyi sonuçlar veren ileri oksidasyon proseslerinde, renkte %50, KOİ'de ise %60 oranlarında giderme verimleri elde etmişlerdir. O₃/H₂O₂/UV kombinasyonu diğer ileri arıtma tekniklerine göre en iyi KOİ (% 99) ve renk (% 96) giderim verimlerini sağlarken, ekonomik bir çözüm olarak % 90'lar seviyesinde KOİ ve renk giderimi veren Fe⁺²/H₂O₂ kombinasyonunu önermişlerdir.

Arsalan-Alaton ve Alaton (2007) tekstil hazırlama, boyama ve bitim işlemlerinden açığa çıkan atıksudaki xenobiotikleri (noniyonik yüzey aktif madde (NS), sentetik tanin (ST) ve biyosidal bitim (BF)) ozon ve H₂O₂/UV-C prosesleriyle gidermeye çalışmışlardır. Çalışmada H₂O₂/UV-C prosesi ile pH = 9, 30 mM (H₂O₂) konsantrasyonunda 120 dakikalık fotokimyasal arıtmadan sonra %50 oranında KOİ ve %40 oranında TOK giderimi sağlanmıştır.

Eremektar vd.,(2007) tekstil bitim işleminden kaynaklanan atıksuyun kalıcı KOİ fraksiyonları ile çıkış atıksuyunun toksisitesi ve bunların arasındaki ilişkiyi ön ozonlama ile ve ön ozonlama yapılmadan araştırmışlardır. Dengeleme tankından alınan iki atıksu örneğine, 30 dakikalık oksidasyon süresi boyunca, 18,5 mg/L ozon dozlamışlardır. Ham suyun ve ozonlamayla arıtılan atıksuyun toksisitesi Daphnia Manga ile test edilmiştir. Ozonlama işlemi atıksudaki çözünabilir kalıcı KOİ fraksiyonunu azaltmış, toplam çözünabilir kalıcı KOİ değerini deşarj limitlerinin (250 mg/L) altına indirebilmiş ve ön ozonlama ham suyun toksisitesini azaltmıştır.

Huang ve Wang (2007), quinolin, izoquinolin ve indol gibi azotlu, toksik ve parçalanabilirliği çok düşük olan bileşiklerin arıtılabilirliğini O₃/UV prosesiyle araştırmışlardır. Çalışma sonucunda O₃/UV yönteminin quinolin, izoquinolin ve indol gibi bileşiklerin parçalanabilirliği için etkili bir yöntem olduğu saptanmıştır. Çalışmada 100 mg/L'lik quinolin, izoquinolin ve indolün büyük bölümü giderilmiştir. Quinolin için uygulanan 50 dakikalık arıtma sonucunda %90'nın üstünde giderim verimi elde edilmiştir. Izoquinolin ve indolde ise bu giderim verimine 5 dakikalık arıtım süresinde ulaşılmıştır.

Mokrini vd.,(1997), fenol ve benzoik asidin O₃, O₃/UV ve O₃/H₂O₂ prosesleri ile giderimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada her iki madde için ozon yüksek pH (9-12) aralığında istenilen verimliliği sağlarken, O₃/UV ve O₃/H₂O₂ prosesinin 3-7 pH aralığında daha yüksek hızlarda verimlilik sağladığı bildirilmiştir. Proseslerin fenol ve benzoik asit için genel giderim verimlerinin %10 ile %100 arasında değiştiği ifade edilmiştir.

Muthukumar ve Selvakuma (2004), çalışmalarında asit boyama çıkış suyunda sodyum klorür ve sodyum sülfat tuzları varlığının ve bunların konsantrasyon düzeylerinin renk giderimi üzerine etkilerini çeşitli pH değerlerinde ozonlama ile incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, çıkış suyundaki tuz içeriği renk giderim işleminin süresini artırırken, nötr pH değerindeki renk giderim süresi asidik ve alkali pH değerlerindekiinden daha

fazladır. Ozonun parçalanması pH değerine bağlı olduğundan, yüksek pH değerlerinde ozon ikincil oksidantlar olan OH, HO₂, HO₃ ve HO₄'e kadar parçalanırlar. Parçalanma ürünleri arasında OH•serbest hidroksil radikalleri en yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. Nötr pH'da ozonun verimi asidik pH'tan daha azdır ve daha az hidroksil radikali üretilmektedir. Çalışma sonucunda alkali pH değerinde, nötr ve asidik pH değerlerine göre renk giderim verimi oldukça yüksek düzeyde elde edilmişken, asidik pH değerlerindeki renk giderimi alkali pH değerlerindeki göre daha kısa zamanda gerçekleşmiştir.

Sanchez-Polo vd.,(2007) sulu çözeltideki naftelensülfoik asitlerin parçalanabilirliğini, O₃, UV/H₂O₂ ve O₃/aktif karbon gibi değişik ileri oksidasyon prosesleriyle araştırmışlardır. Ayrıca bu proseslerdeki kinetikler ile proses mekanizmasını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda UV ışığına H₂O₂ ilave edildiğinde parçalanma oranlarının artış gösterdiği görülmüştür. UV (254 nm) ile ileri oksidasyon prosesleri (O₃, O₃/aktif karbon, UV/H₂O₂) karşılaştırıldığında, UV'nin daha düşük parçalanma meydana getirdiği belirtilmiştir.

Sarayu vd.,(2007), farklı grupları içeren farklı yapılara sahip 8 adet ticari reaktif Azo boyalarının parçanabilirliğini ozonlama ile yarı kesikli bir reaktörde araştırmışlardır. Çalışma sonuçları, bu boyaların renk ve KOİ gideriminin pH=10'da etkili olduğunu göstermiştir. Renk gideriminde farklı boyalar, farklı ozonlama zamanlarına gereksinim duymuştur. Boyaların renk giderim oranı %95-99 olsa bile, KOİ giderimi farklı boyalar için çok değişken olmuştur. Bu durumun ortaya çıkmasında boya yapılarının karmaşıklığı önemli rol oynamıştır. Ozonlama esnasında klorür, nitrat ve sülfat açığa çıkarılarak, boya gruplarının moleküler parçalanması ve oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. BOİ₅/KOİ oranının ölçülmesiyle, ozonlamadan sonra biyolojik parçalanmada artış gözlenmiştir. Çalışma sonucunda birinci derece kinetiklerine uygun olan ozonlama işleminin, boya içeren atıksuların arıtımında uygulanabilir bir teknik olduğu ortaya konmuştur.

Sevimli ve Sarıkaya (2002), tekstil endüstrisi arıtma tesisi çıkışından alınan iki adet atıksu (Örnek A ve B) ile tekstil endüstrisinin boyama, bitim ve asit boyası çözeltisi aşamalarından elde edilen boya banyosu çıkış suyunun (Örnek C) ozonlama ile arıtımında, ozon dozu, pH ve başlangıç boya konsantrasyonunun arıtım üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada örnek atıksuların başlangıç pH değerleri 2.4-11 arasında değişmektedir. Elde edilen sonuçlara göre 9'un üstündeki pH değerlerinde

renk, KOİ ve çözülmüş organik karbon giderim oranları yüksek pH'dan etkilenmezken, pH değeri 11'e çıktığında giderim oranlarında ani bir artış gözlenmiştir. Bunun yanı sıra yüksek pH değerlerinde daha düşük pH değerlerine göre çok fazla miktarda ozon tüketilmiştir. Bu durum alkali pH değerlerindeki hidroksil radikalleri ile ozonun parçalanmasının artması ile açıklanabilir. Araştırmada yüksek pH değerleri için daha yüksek giderim oranları elde edilirken, Örnek B için düşük ve yüksek pH koşulları arasındaki giderim verimliliği farklılıkları oldukça azdır. Örnek B için 2.4-11 arasındaki pH değerleri için ortalama renk giderim verimi % 87-91, KOİ giderim verimi % 18-24 ve çözülmüş organik karbon giderim verimi %10-14 olarak gerçekleşirken, Örnek C için bu giderim verimleri sırasıyla % 86-90, % 15-17, % 8-11 olarak elde edilmiştir. Çalışma sonucunda, ozonlama işlemindeki yüksek pH'ın renk, KOİ ve çözülmüş organik karbonun giderim verimliliğini artırdığı belirtilmektedir.

Wu vd.,(2007) dimetil sülfoksitin (DMSO) ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleriyle (O_3/UV , O_3/H_2O_2 ve UV/H_2O_2) oksidasyonunu inceledikleri çalışmada, ozon bazlı ileri oksidasyon prosesinin UV/H_2O_2 'den daha etkili olduğu gözlenmiştir. DMSO gideriminde verimler sırasıyla $O_3/UV \approx O_3 > O_3/H_2O_2 > UV/H_2O_2$ prosesi şeklinde gerçekleşmiştir. TOK gideriminde ise verimler en yüksekten en düşüğe doğru olmak üzere, $O_3/UV > O_3/H_2O_2 > O_3 > UV/H_2O_2$ prosesi şeklinde elde edilmiştir. Sonuç olarak atıksudaki DMSO'nun gideriminde O_3/UV prosesi en uygun arıtma prosesi olarak belirlenmiştir.

3.2. H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, VUV Prosesleri İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Han vd.,(2004) sulu çözeltilerdeki 4-klorofenol, hidroquinon ve 4-nitrofenolün fotokatalitik parçalanabilirliğini ve mineralizasyonunu iki çeşit düşük basınçlı civa lambası kullanarak araştırmışlardır. Bu lambalardan birisi 254 nm'lik UV lambası iken, diğeri 254 nm ve 185 nm'lik dalga boyunun her ikisini de üreten VUV (Vakum Ultra Viyole) lambasıdır. Çalışmada organiklerin parçalanmasında VUV ışınlaması en yüksek verimliliği sağlamıştır. VUV ışınlamasıyla sulu çözeltideki hidroquinon kolay mineralize olurken, 4-klorofenol ise kolay parçalanmıştır, ancak 4-nitrofenol zor parçalanmış veya mineralize olmuştur. Çalışma sonucunda nitrofenoller gibi parçalanabilirliği zor olan bileşikler için VUV ışınlamasının verimli olduğu ortaya konmuştur.

Feng vd.,(2006), asit kırmızısı 213 (AR 213) organik boyasının 207 nm dalga boyundaki UV ışınlamasıyla fotolitik olarak parçalanabilirliğini araştırmışlardır. Çalışmada uygulanan UV ışınlamasında, farklı başlangıç pH değerlerinde oksidant madde ilave edilmeden KrBr excimer lambası kullanılmıştır. Ayrıca 207 nm dalga boyundaki ışınlamanın reaksiyon mekanizması üzerine başlangıç pH değerinin etkisi analiz edilmiştir. Başlangıçta asidik pH değerine sahip olan ışınlanan çözeltide, alkali pH'a ulaşıldığında çökeltiler meydana gelmiştir. Çözelti tekrar asidik pH değerine indirildiğinde ise bu çökeltiler gözlenmemiştir. KOİ giderim verimi çökeltilerin filtrasyonu sonucunda büyük ölçüde artmıştır. Renk ve KOİ giderim oranlarının her ikisi de 2.8 başlangıç pH değerine sahip çözeltide maksimum seviyeye ulaşmıştır. Benzer durum diğer boya çeşitlerinde de gözlenmiştir. Asidik çözeltide oluşan yan ürünler elektro-sprey iyonlama olarak tanımlanmıştır.

Yasar vd.,(2006), tekstil, süt ve süt ürünleri, şeker ve un endüstrisi atıksularının karışımından oluşan atıksuda KOİ ve renk giderimini ileri oksidasyon prosesleri ile araştırmışlardır. Çalışmada 25 °C sıcaklık ve pH= 8 koşullarında, 10 dakika uygulanan 300 mg/sa dozajındaki ozonlama işlemi ile renkte %100, KOİ'de %96, UV/H₂O₂ prosesi ile ise renkte %91, KOİ'de %82 oranlarında giderme verimleri elde etmişlerdir. Bunun yanı sıra uygulanan Fenton prosesi ile 60 dakikada %79 renk, %60 KOİ giderimi sağlanırken, fotofenton prosesinde ise her iki parametre için yaklaşık %100 oranında giderme verimi elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan tüm proseslerin elektrik tüketimleri karşılaştırılmış olup, elektrik enerjisi gereksinimi en düşükten en yükseğe doğru UV/Fe/H₂O₂ < O₃ < UV/H₂O₂ < UV prosesi sırasında elde edilmiştir.

Alapi ve Dombi (2007), oksijen veya azot ile doyurulmuş çözeltilerdeki fenol ve benzeri ürünlerin UV (254 nm) ve UV/VUV (254/185 nm) ile fotolizini araştırmış ve karşılaştırmışlardır. Fenolün başlangıç parçalanma oranı UV/VUV ışınlamasında UV'ye göre daha fazla olmuş, ancak fenolün başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla büyük ölçüde azalmıştır. Oksijen ile doyurulmuş UV ve UV/VUV ışınlamasında aromatik (1,2 ve 1,4 dihidroksibenzen) ve alifatik (maleik, malik, tartarik ve ogzalik asitler) bileşikler ara ürün olarak gözlenmiştir. UV/VUV ışınlamasındaki fenolün parçalanmasına OH• radikalinin katkısı, başlangıç fenol konsantrasyonunun artması ile büyük ölçüde azalmıştır. Bu durum OH• radikali varlığındaki metanolün etkisi ile oluşmuştur. 1,2 ve 1,4 dihidroksibenzen, 1,4 benzoquin ve oksalik asidin parçalanması da UV/VUV ve UV ışınlama çözeltisi içerisinde araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, oksijen ile doyurulmuş UV ve UV/VUV ışınlama çözeltisinin her ikisi için de fenolün parçalanması yaklaşık

%30 oranında elde edilmiştir. Fenollü çözeltiye metanolün eklenmesi ile fenolün parçalanması %60-70 oranında azalmıştır. Ara ürün olarak oluşan 1,2 ve 1,4 dihidroksibenzenin giderimi her iki ışınlamada da %30 olarak elde edilmiştir.

4. MALZEME ve YÖNTEM

4.1. Malzeme

Deneyisel çalışmalarda kullanılan sıvı formdaki kloroform (% 99.9 saflıkta) ve hidrojen peroksit çözeltisi (% 30'luk) Aldrich'ten satın alınmıştır. Horseradish peroksidase (POD) enzimi (type VI, 10000 unit) Sigma'dan ve N,N Diethyl-P-Phenylene Diammonium Sulfate (DPD) Merck'ten satın alınmıştır. Suda doğal organik maddeleri temsilen kullanılan hümik asit (Sodyum tuzu formunda) Aldrich Firmasından satın alınmıştır. Hümik asit çözeltileri toz halindeki hümiklerin 0.1N NaOH çözeltisinde çözünmesiyle hazırlanmıştır. İnorganik karbon konsantrasyonlarını 0.5-10 mM'da tutmak amacıyla kullanılan ACS (American Chemical Society) tarafından onaylı sodyum bikarbonat Fluka'dan satın alınmıştır. Bütün sıvı çözeltiler iyon ve organik türler açısından saflaştırılmış ultra saf su ile hazırlanmıştır. pH ayarlamaları sodyum hidroksit (Carlo Erba) ve seyreltik sülfirik (Riedel) asit çözeltileri kullanılarak yapılmış ve pH değerleri Orion 420 A (USA) pH metre ile ölçülmüştür.

4.1.1. Pomza Örneklerinin Seçilmesi ve Demirle Kaplanması

Pomza örnekleri Aksaray ili Hasan Dağı bölgesinde bulunan bir taş ocağından temin edilmiştir. Ham pomza örnekleri kırılarak parçalandıktan sonra elek analizleri ile çeşitli partikül fraksiyonlarına (<0.25, 0.25 - 0.50, 0.50 - 0.75, 0.75 - 1.0 mm) ayrılmış ve demirle kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Farklı tane boyutlarındaki pomza örneklerinin kaplaması işleminde analitik saflıkta $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) kullanılmıştır. Kaplama işleminde Lai vd (2000) ve Lai ve Chen (2001) tarafından belirlenen metod bazı modifikasyonlar yapılarak kullanılmıştır (Kaplan, 2005). Pomzalar önce 1 M HCl asit çözeltisinde pH 1' de oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Ultra saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 103 °C de 36 saat kurutulmuştur. Kurutulan pomza numuneleri 1L 'lik ısıya dayanıklı pyrex cam beherlere alınarak tüm pomza numuneleri gömülünceye kadar 0.5M Fe (III) stok çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti sürekli karıştırılarak pH değeri 9.5 olana kadar damla damla 3N NaOH (Carlo Erba) eklenmiştir. pH ayarlaması yapıldıktan sonra karıştırma işlemine 30 dk daha devam edilmiştir. Karışım 50 ± 1 °C'de ilk 50 saatinde karıştırma yapmak suretiyle toplam 100 saat kurutulmuştur. Sonra kurutulan karışım yıkama suyundaki renk ve bulanıklık (< 0,1 NTU) giderilene kadar ultra saf su ile yıkanmıştır. Son olarak da pomza numuneleri

içerdikleri nem uzaklaştırılana ve sabit tartıma gelene kadar 80 °C’de 24 saat ve 50 °C’de 72 saat kurutulmuştur.

4.2. Deneysel Çalışmalar

Sudaki hümitik maddelerin gideriminde H₂O₂/Demir Kaplı Pomza kombinasyonunun etkisini araştırmak amacıyla laboratuvar koşullarında çeşitli deneyler yapılmıştır. Bu çalışmalarda tam karışımli-kesikli bir reaktör kullanılmıştır. Deneyler sırasında reaktörün tam olarak karışımı manyetik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Kullanılan reaktör yaklaşık 1 litrelik sıvı hacmi alabilecek kapasitede olup cam malzemeden yapılmıştır. Sentetik sular, su kaynaklarının özelliklerini yansıtacak şekilde çeşitli inorganik karbon, pH ve hümitik asit konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. Çalışmalara, sentetik sular içerisinde 50-300 mg/L arasında hidrojen peroksit ve 0.5- 5.0 g/L arasında demir kaplı pomza konsantrasyonu olacak şekilde çeşitli dozajlarda hidrojen peroksit ve demir kaplı pomza ilavesiyle devam edilmiştir. Belirli zaman aralıklarında reaktörden numuneler alınmış, alınan numuneler 0.45 µm gözenek çaplı filtre kağıtından süzülerek demirle kaplı pomza parçacıklarının numuneden ayrılması sağlanmıştır. Alınan numunelerde suda kalan hidrojen peroksit, Toplam Organik Karbon (TOK) ve toplam halometan oluşma potansiyelleri için analizler yapılmıştır.

Trihalometan Oluşum Potansiyeli (THMOP)’ni ölçmek amacıyla alınan numuneler klorlandıktan sonra 20 ml hacimli silikon başlıklı hava geçirmez şişelerde muhafaza edilmiştir. Hidrojen peroksit konsantrasyonlarını ölçmek amacı ile Thermo Spectronic-Aquamate Spektrofotometre kullanılmıştır. Toplam Organik Karbon ölçümleri Shimadzu TOK-V_{CPN} (Total Organic Carbon Analyzer), Kloroform ölçümleri ise Shimadzu-GC 2010 Model ECD (Electron Capture Detector) donanımlı GC/ECD kullanılarak yapılmıştır.

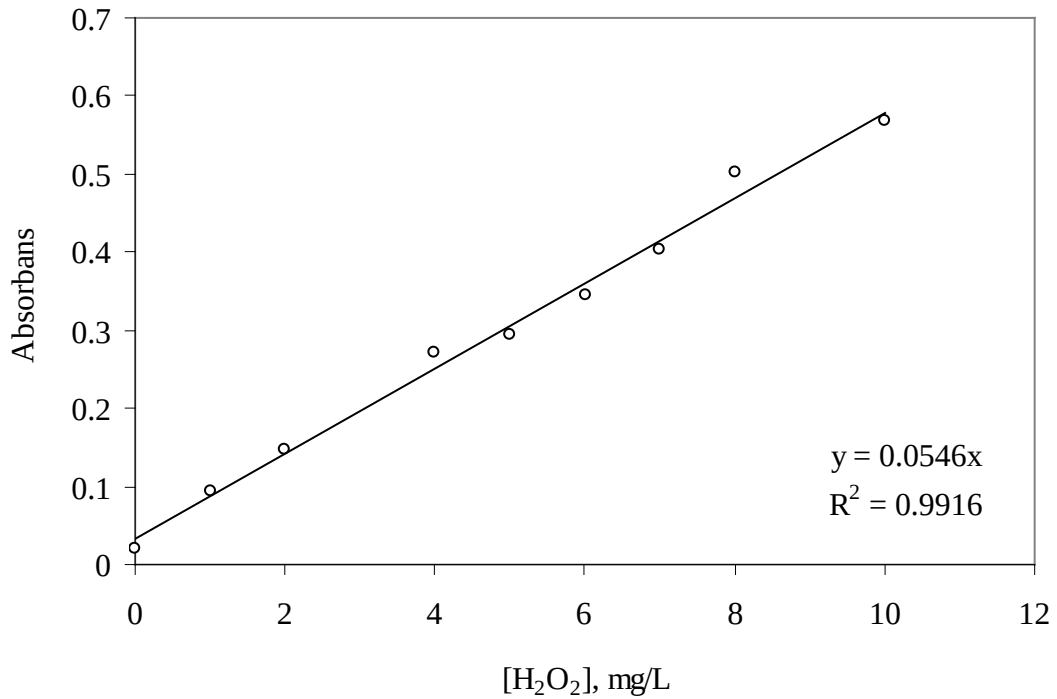
Deneylerde demirle kaplı pomzanın hümitik maddelerin giderimi üzerine olan etkisini anlamak amacıyla kontrol deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla, hazırlanan sentetik suya yalnızca demirle kaplanan pomza ilavesi yapılmış, belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde suda Toplam Organik Karbon ve THMOP ölçülmüştür.

4.3. Yöntem

4.3.1. Hidrojen Peroksit Tayini

Deneysel çalışmalarda belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan örneklerde hidrojen peroksit konsantrasyonu ölçümleri organik madde etkisine karşı duyarsız ve düşük konsantrasyonlarda hidrojen peroksit ölçümleri yapabilen Peroksidaz/N,N, diethyl-p-phenylene diamine (POD/DPD) metoduna uygun olarak yapılmıştır (Bader et al., 1988).

Reaktörden alınan ve hacmi 5 ml olan numunenin pH' ını 6' ya ayarlamak amacı ile 5 mL tampon (0,5 M Na_2HPO_4 + 0,5 M NaH_2PO_4) çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra 100 μl DPD ve ardından 100 μl POD ilavesi ile solusyon karıştırılarak 45 ± 5 saniye içerisinde spektrofotometrede 551 nm'de absorbans ölçümleri yapılmıştır. Önceden hazırlanmış ve şekil 4.1.'de verilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak ölçülen absorbans değerlerinden hidrojen peroksit konsantrasyonları bulunmuştur.



Şekil 4.1. H_2O_2 Tayini için kalibrasyon eğrisi (POD/DPD metodu)

Kalibrasyon eğrisi hazırlamak amacı ile 0,196 N'lik hidrojen peroksit çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltideki hidrojen peroksit konsantrasyonu potasyum permanganat titrasyonu ile belirlenmiştir. Stok solusyondan konsantrasyonları 0-10

mg/L arasında olacak şekilde çeşitli hidrojen peroksit çözeltileri hazırlanmıştır. Konsantrasyonları bilinen çözeltilerden alınan 5 mL' lik numuneler yukarıda verilen yöntem aynen uygulanarak 551 nm'de absorban değerleri ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.

Hazırlanan Çözeltiler

Stok Hümik Asit (HA) Çözeltisi: 2.168 g hümik asit 0.1 N NaOH çözeltisinin 1L'sinde çözünür.

0.5 M Na_2HPO_4 + 0.5 M NaH_2PO_4 tampon çözeltisi: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'dan 67 g alınıp 500 ml saf suda çözünür. Aynı şekilde $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dan 34.5g alınıp 500 ml saf suda çözünür ve iki çözelti karıştırılarak tampon çözelti elde edilir.

Stok H_2O_2 Çözeltisi : % 30'luk H_2O_2 'den 10 ml alınarak 1L' ye tamamlanır. Bu çözeltiden 20 ml alınıp 200 ml su ile seyreltilir. Üzerine 20 ml seyreltik (1/5 oranında) sülfürik asit eklenir ve pembe renk görülene kadar 0.1N veya 0.02 M KMNO_4 ile titre edilir.

0.1 N yada 0.02 M KMNO_4 Çözeltisi: Ağırlıkça 3.161 g KMNO_4 (FW:158.04) tartılır ve 800 ml su ile dolu 1000 ml hacminde volumetrik bir şişeye alınır. Çözelti kaynayınca kadar ısıtılır ve 15 - 30 dakika daha yavaş yavaş kaynatılır, 1L'ye tamamlanır.

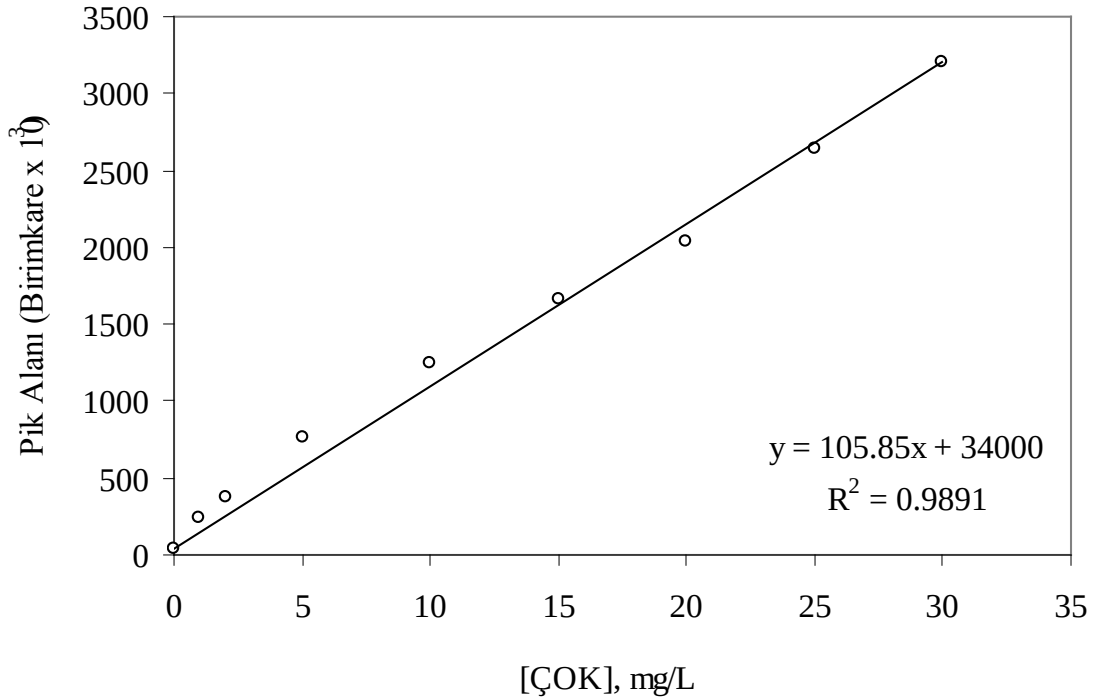
DPD Reaktifi: 0.1 N H_2SO_4 ' ün 10 ml'sinde 0.1 g DPD çözülür, 5 °C'de karanlıkta saklanır.

POD Reaktifi: 10 ml suda 10 mg peroksidaz (Horseradish Peroksidase) çözülür. Standart çözelti 5 °C'de saklanır.

4.3.2. Toplam Organik karbon (TOK) Analizleri

Sudaki hümik maddelerin gideriminde H_2O_2 /Demir Kaplı Pomza kombinasyonunun etkisini incelemek amacıyla laboratuvar koşullarında çeşitli deneyler yapılmıştır. Bu çalışmalardan ilkinde sudaki hümik asit giderimi toplam organik karbon (TOK) analizleriyle izlenmiştir. Toplam Organik Karbon (TOK) analizleri; örnekteki organik karbonun yükseltgenmesi (yakılması), yükseltgenmiş ürünün (CO_2) belirlenmesi ve kantitatif olarak tespit edilmesi adımlarını içermektedir. Örnekteki karbon önce TOK ve TC analizleri için yakma fırınında veya IC analizi için IC ayırıcısında CO_2 'e dönüştürülür. Oluşan CO_2 taşıyıcı gaz (oksijen) tarafından nondispersive infrared

(NDIR) dedektöre sürüklenir. Nondispersive (tek ışık yolu) infrared dedektör CO₂ ölçümü için elektromanyetik ışınları veya infrared enerjisini kullanır. Ölçüm sonuçları, örnek içindeki karbon oranıyla orantılıdır. NDIR dedektörün CO₂'in absorpsiyon frekansına hassasiyetinden dolayı taşıyıcı gazda CO₂ derişimin ani değışimiyle orantılı olarak doğrusal olmayan bir sinyal oluşturur. Bu sinyal düzeltilir ve analiz sürerken integrasyonu yapılır. Elde edilen alan önceden kaydedilmiş kalibrasyon verileri ile karşılaştırılır ve örnek içindeki karbon derişimi ppm cinsinden hesaplanır.



Şekil 4.2.Toplam Organik Karbon (TOK) analizleri için kalibrasyon grafiğı

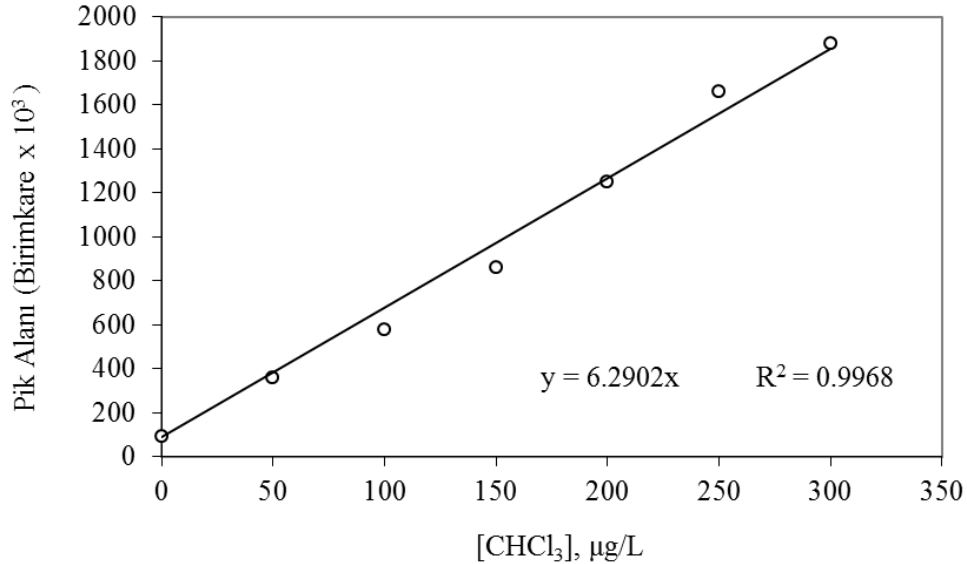
4.3.3. THM (Kloroform) Analizleri

Sudaki hümk maddelerin gideriminde H₂O₂/Demir Kaplı Pomza kombinasyonunun etkisini incelemek amacıyla laboratuvar koşullarında yapılan bir diğ er çalışmada suyun halometan oluşturma potansiyelinin izlenmiştir. Arıtım öncesi ve sonrası halometan oluşturma potansiyeli, suyun kloroform (CH₃Cl) oluşturma potansiyeli baz alınarak tespit edilmiştir. Ölçümler EPA Standartlarına (EPA 551.1) uygun olarak yapılmıştır. Deneyler sırasında zamana karşı alınan numuneler iç erisine fazla miktarda klor ilave edilerek uygun numune kaplarında oda sıcaklığında ve karanlıkta 7 gün saklanmıştır. Fazla klor miktarı örnek hacmine göre 7 gün sonra 2 mg/L bakiye klor kalacak şekilde hesaplanan sodyum hipoklorit ilavesiyle sağlanmış ve hiç hava boşluğu kalmayacak

şekilde doldurularak ağzı kapatılmıştır. 7. günün sonunda kalıntı kloru sodyum sülfat ile giderilen numuneler kloroform analizi için işleme konulmuştur. Analizler, Elektron Yakalayıcı Dedektör (Electron Capture Detector, ECD) ile donanımlı Shimadzu GC – 2010 marka gaz kromatografi ile yapılmıştır.

Ekstraksiyon işlemi için 10 ml örnek üzerine belirli miktarda sodyum sülfat eklenmiş ve karışması için vortekste 5 dakika çalkalanmıştır. Sodyum sülfat çözündükten sonra üzerine 5 ml n-pentan eklenerek 5 dakika daha vortekste çalkalanmış ve numunedeki kloroformun çözücüye geçmesi sağlanmıştır. Fazların ayrılması için bir süre beklendikten sonra üstteki fazdan 2 ml örnek 2 ml'lik viallere alınmış ve GC'ye enjekte edilmiştir.

Kalibrasyon eğrisi oluşturmak amacıyla standart CH_3Cl solusyonundan 0-300 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyon aralığında numuneler alınarak cihaza enjekte edilmiştir. Analizlerde DB-5 kapiler kolon kullanılmıştır. Sıcaklık programı, başlangıç fırın sıcaklığı 40 °C'de olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta 5 dakika beklenmiştir. Sonra 5°C'lik artışlarla 80°C'ye yükseltilmiştir. Daha sonra 20 °C'lik artışla 150 °C'ye çıkarılmış ve burada da 5 dakika beklenmiştir. Yapılan okumalar sonucu Şekil 4.2'de verilen kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.



Şekil 4.3.Kloroform analizleri için kalibrasyon eğrisi

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada H_2O_2 /Demir Kaplı Pomzanın laboratuvar koşullarında hümik asitlerin giderimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmalar üç bölüm halinde yürütülmüştür. Birinci bölümde saf suda demir kaplı pomza üzerinde hidrojen peroksitin (H_2O_2) dekompozisyonu, ikinci bölümde hümik asitli sularda demir kaplı pomza üzerinde hidrojen peroksitin (H_2O_2) dekompozisyonu incelenmiş, üçüncü bölümde ise suyun toplam organik karbon içeriği ve trihalometan oluşturma potansiyelindeki değişimler izlenerek Hidrojen Peroksit/Demir Kaplı Pomza kombinasyonunun hümik asit giderimi üzerine etkileri incelenmiştir.

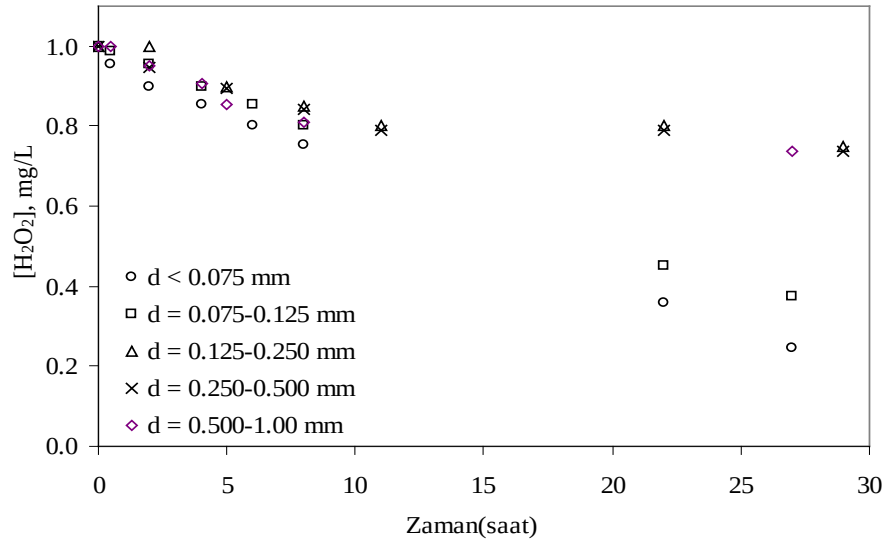
5.1. Saf Suda Demir Kaplı Pomza Üzerinde H_2O_2 Dekompozisyonu

Hidrojen peroksitin saf suda ve hümik asit içeren sularda demirle kaplanmış pomza üzerindeki katalitik ayrışması çeşitli hidrojen peroksit ve pomza dozajları, hümik asit konsantrasyonları ve pH şartlarında incelenmiştir. Deneyler sırasında pH, seyreltik sülfürik asit çözeltisi ile sabit tutulmuştur. Reaktör karışımı, pomza parçacıklarının homojen karışımını sağlayacak şekilde, hızlı karıştırma ile sağlanmış ve bütün deneylerde karışım hızı sabit tutulmuştur.

5.1.1. Farklı partikül boyutlarındaki pomzanın hidrojen peroksit ayrışmasına etkisi

Demirle kaplı pomza üzerinde hidrojen peroksitin ayrışmasının incelendiği çalışmalarda ilk olarak farklı tanecik fraksiyonlarındaki pomzanın hidrojen peroksit dekompozisyonuna etkisi araştırılmıştır. Tanecik boyutu olarak < 0.075 , $0.075 - 0.125$, $0.125 - 0.250$, $0.250 - 0.500$, $0.500 - 1.00$ mm tanecik çaplarındaki pomzalar kullanılmıştır. Seçilen tanecik boyutlarındaki pomzalar demirle kaplama işleminden sonra deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Saf su ile yapılan deneysel çalışmalarda hidrojen peroksit konsantrasyonu 200 mg/L, demirle kaplanmış yani modifiye edilmiş pomza dozajı 2.0 g/L olarak alınmış ve 1.0 L'lik hacimde yürütülen deneylerde pH 7'ye ayarlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan örnekler $0.45 \mu m$ gözenek çaplı filtre kağıtlarından süzülerek pomza partiküllerinin sudan ayrılması sağlanmış ve suda kalan hidrojen peroksit konsantrasyonları analiz edilmiştir. Şekil 5.1'de grafiksel

olarak verilen sonuçlar ışığında deneysel çalışmalarda tanecik çapı 75 µm'den küçük olan pomzaların kullanılmasının uygun olacağına karar verilmiştir.



Şekil 5.1. Farklı tane boyutlarında H₂O₂ ayrışması ([H₂O₂]= 200 mg/L, demir kaplı pomza =2,0 g/L, pH= 7)

5.1.2. Farklı Dozajlarda Hidrojen Peroksitin Ayrışması

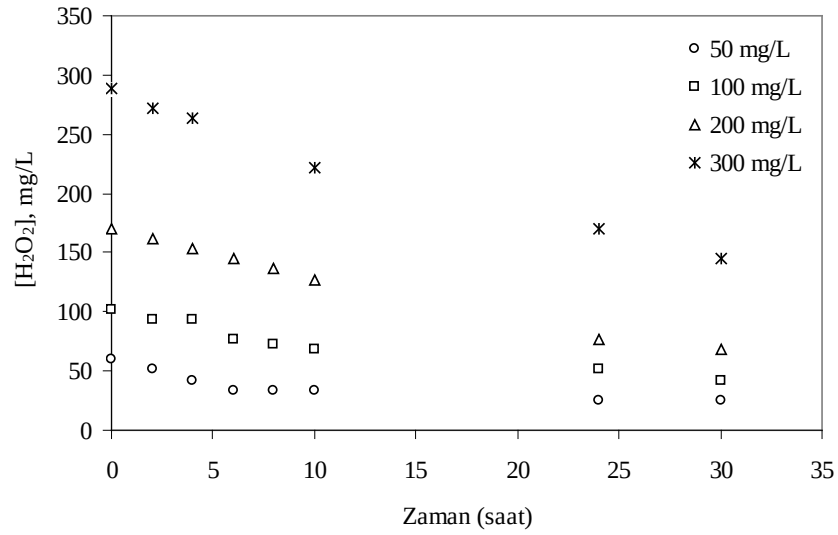
Başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonu 50 – 300 mg/L arasında hazırlanan çözeltilere 2.0 g/L demirle kaplanmış pomza ilave edilerek yürütülen deneylerde pH 7'ye ayarlanmış ve belirli zaman aralıklarında alınan numuneler filtre edildikten sonra suda kalan hidrojen peroksit konsantrasyonları ölçülmüştür. Şekil 5.2'de verilen sonuçlardan, bütün dozajlar için hidrojen peroksit konsantrasyonlarının zamanla azaldığı görülmüştür. Şekil 5.3'te verilen logaritmik değişimler ise konsantrasyon değişimlerinin doğrusal profiller oluşturduğunu göstermiştir. Verilere uygulanan doğrusal regresyon analizlerinde korelasyon katsayıları % 95'in üzerinde bulunmuştur. Bu sonuçlar hidrojen peroksit ayrışmasının birinci dereceden reaksiyon kinetik kanununa uygun olduğunu göstermiştir. Buna göre, hidrojen peroksitin ayrışma hızı aşağıda verilen eşitlik 5.1 ile ifadelendirilmiştir.

$$- d[H_2O_2]/dt = k_0 [H_2O_2] \quad (5.1)$$

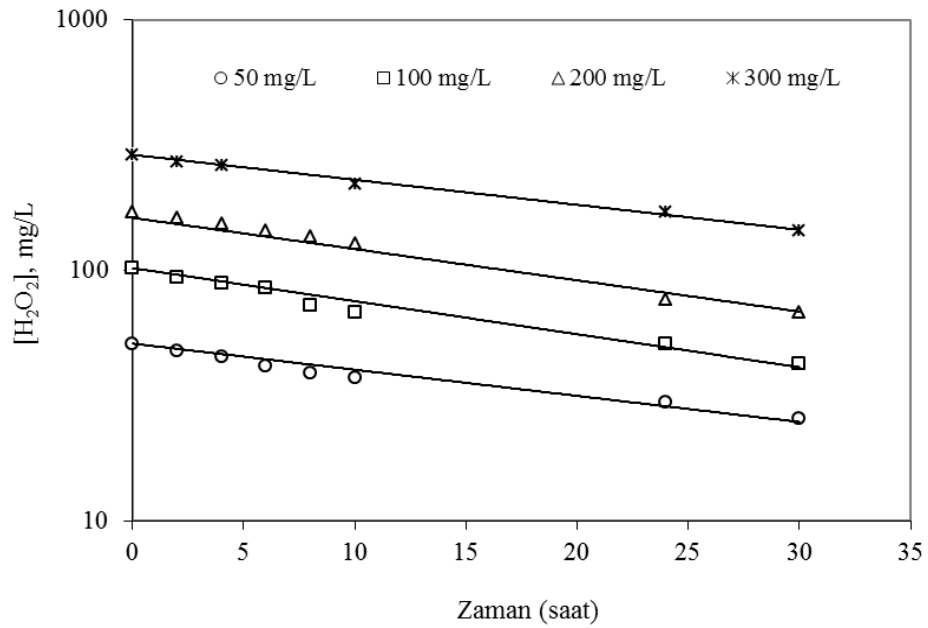
Bu ifadenin $t = 0$ anında $[H_2O_2] = [H_2O_2]_0$ olacak şekilde integrali alındığında eşitlik 5.2 elde edilir.

$$\ln [H_2O_2]/[H_2O_2]_0 = -k_0 t \quad (5.2)$$

Burada k_0 , gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabiti, $[H_2O_2]_0$ ve $[H_2O_2]$ ise sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t anında çözeltideki hidrojen peroksit konsantrasyonlarıdır. Her bir hidrojen peroksit dozajı için k_0 değerleri Şekil 5.3'te verilen doğruların eğimlerinden hesaplanmış ve Çizelge 5.1'de verilmiştir. Hesaplanan hız sabitlerinden görüldüğü gibi uygulanan hidrojen peroksit dozajlarının ayrışma hızı üzerine anlamlı bir etkisi olmamıştır.



Şekil 5.2. Farklı başlangıç H_2O_2 dozajlarında H_2O_2 ayrışması (pH= 7, demir kaplı pomza =2,0 g/L)



Şekil 5.3. Farklı başlangıç H_2O_2 dozajlarında H_2O_2 ayrışmasının logaritmik değişimi (pH= 7, demir kaplı pomza =2,0 g/L)

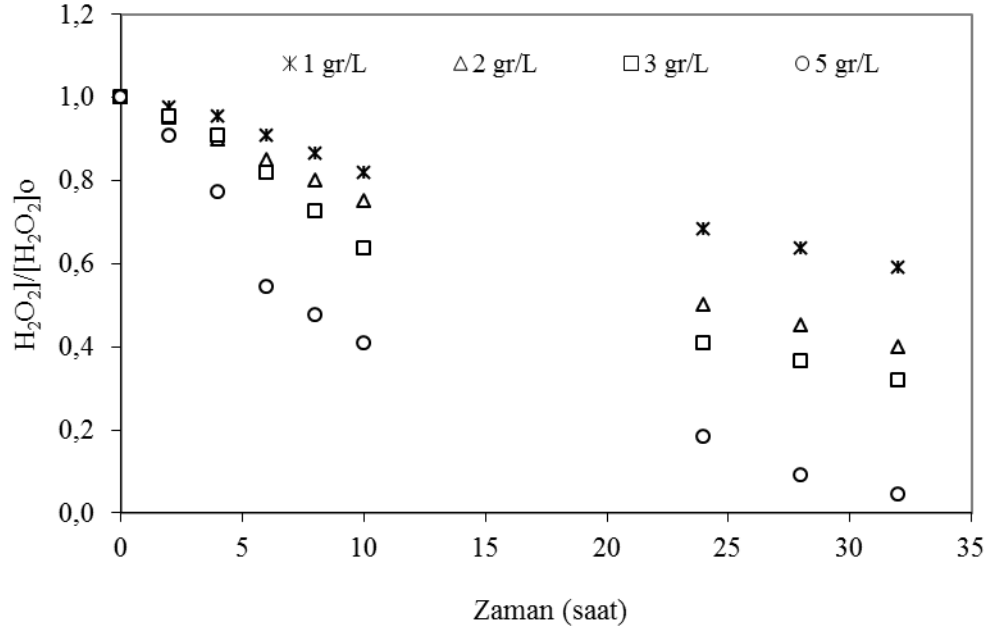
Çizelge 5.1.Farklı başlangıç H_2O_2 dozajlarında H_2O_2 ayrışması için gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri

$[H_2O_2]$, mg/L	Birinci dereceden reaksiyon hız sabiti (saat-1)
50	0.0240
100	0.0303
200	0.0287
300	0.0230

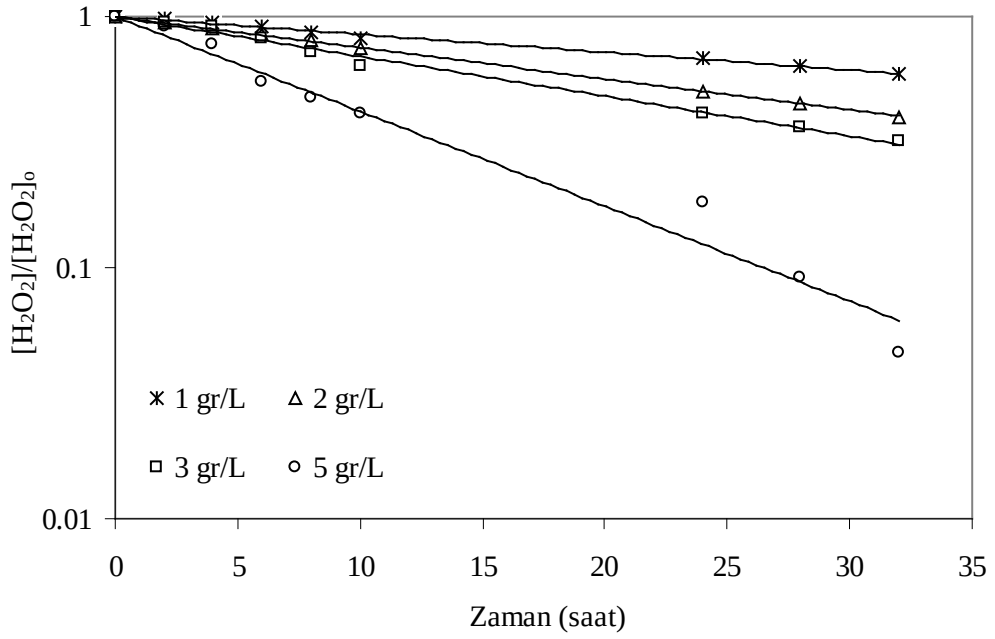
5.1.3. Farklı Pomza Dozajlarında Hidrojen Peroksit Dekompozisyonu

Demirle kaplanmış pomza dozajlarının hidrojen peroksit ayrışmasına etkisinin incelendiği bu bölümde saf suda 1.0, 2.0, 3.0 ve 5.0 g/L konsantrasyonlarında demirle kaplı pomza çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler içerisine başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonu ve pH sabit tutularak hidrojen peroksit konsantrasyonundaki azalmalar zamana göre incelenmiştir. Deney sonuçları grafiksel olarak Şekil 5.4 ve 5.5'te, hesaplanan birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri ise Çizelge 5.2'de verilmiştir. Şekiller ve hesaplanan hız sabitlerinden görüldüğü gibi hidrojen peroksitin parçalanma hızı demirle kaplanmış pomza konsantrasyonuna bağlı olarak artmıştır. Demir kaplı pomza konsantrasyonları ile hidrojen peroksitin dekompozisyonu arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla Çizelge 5.2'de verilen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri pomza dozajlarına karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 5.6'da verilmiştir. % 95'in üzerinde korelasyon katsayısı veren doğrunun eğimi $k_1 = 0.0159 \text{ saat}^{-1} (\text{g/L})^{-1}$ olarak bulunmuştur. Buna göre demirle kaplı pomza dozajlarına bağlı olarak hidrojen peroksitin dekompozisyonu eşitlik 5.3 ile ifadelendirilmiştir.

$$- d[H_2O_2]/dt = k_1 [MPomza] [H_2O_2] \quad (5.3)$$



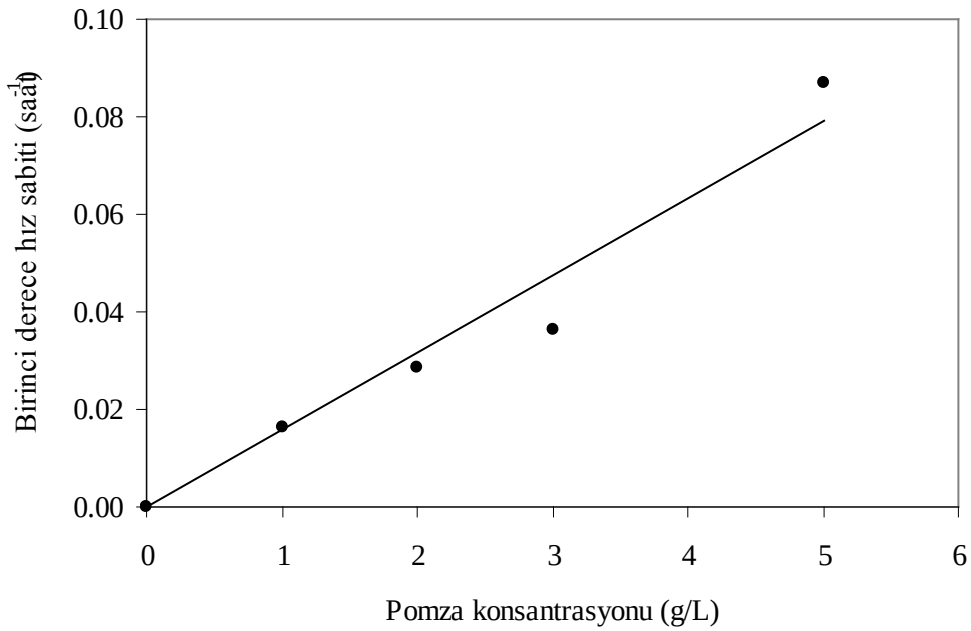
Şekil 5.4. Farklı demir kaplı pomza dozajlarında H_2O_2 ayrışması ($pH=7$, $[H_2O_2]=200$ mg/L)



Şekil 5.5. Farklı demir kaplı pomza dozajlarında H_2O_2 ayrışmasının logaritmik değişimi ($pH=7$, $[H_2O_2]=200$ mg/L)

Çizelge 5.2.Farklı demir kaplı pomza dozajlarında H_2O_2 ayrışması için gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri

[Pomza], g/L	Birinci dereceden reaksiyon hız sabiti (saat-1)
1.0	0.0164
2.0	0.0286
3.0	0.0365
5.0	0.0871



Şekil 5.6. Demir kaplı pomza konsantrasyonuna göre birinci derece reaksiyon hız sabitleri (pH= 7, $[H_2O_2]$ = 200 mg/L)

5.2 Hümik Asitli Sularda Demir Kaplı Pomza Üzerinde Hidrojen Peroksitin Ayrışması

Hidrojen peroksitin hümik asit içeren sularda demirle kaplanmış pomza üzerindeki katalitik ayrışması çeşitli hidrojen peroksit ve pomza dozajları, hümik asit konsantrasyonları CT ve pH şartlarında incelenmiştir. Deneyler sırasında pH, seyreltik sülfürik asit çözeltisi ile sabit tutulmuştur. Reaktör karışımı, pomza parçacıklarının homojen karışımını sağlayacak şekilde, hızlı karıştırma ile sağlanmış ve bütün deneylerde karışım hızı sabit tutulmuştur.

5.2.1. Farklı Dozajlarda Hidrojen Peroksitin Ayrışması

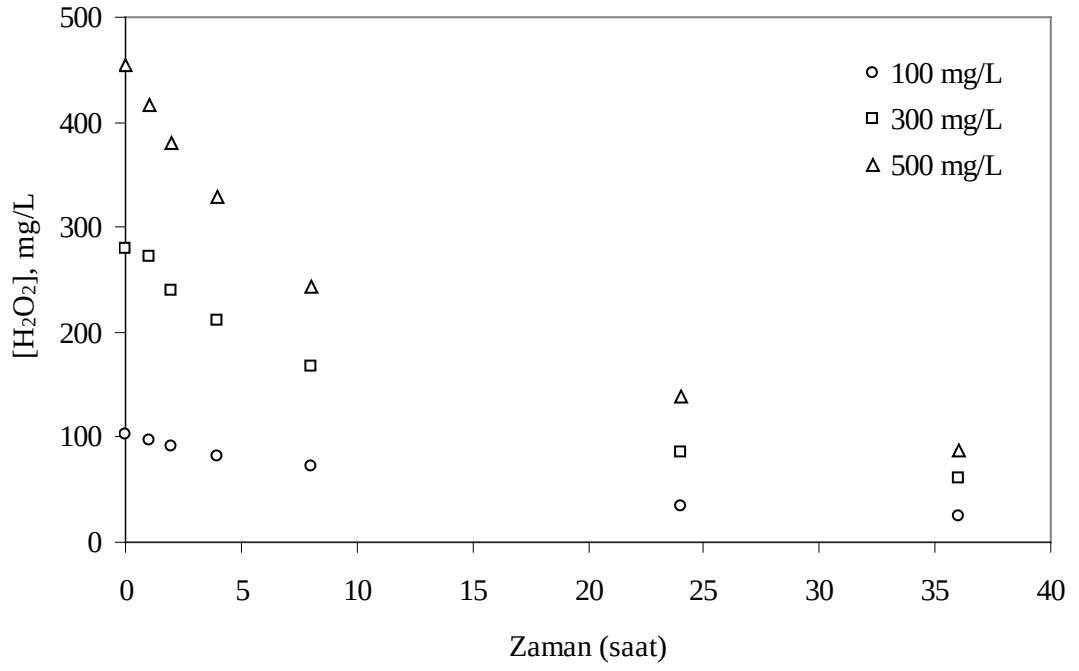
Başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonu 100 – 500 mg/L arasında hazırlanan çözeltilere 2.0 g/L demirle kaplanmış pomza ilave edilerek yürütülen deneylerde pH 7'ye ayarlanmış ve belirli zaman aralıklarında alınan numuneler filtre edildikten sonra suda kalan hidrojen peroksit konsantrasyonları ölçülmüştür. Şekil 5.7'de verilen sonuçlardan, bütün dozajlar için hidrojen peroksit konsantrasyonlarının zamanla azaldığı, Şekil 5.8'te verilen logaritmik değişimler ise konsantrasyon değişimlerinin doğrusal profiller oluşturduğunu göstermiştir. Verilere uygulanan doğrusal regresyon analizlerinde korelasyon katsayıları % 96'nın üzerinde bulunmuştur. Bu sonuçlar hidrojen peroksit ayrışmasının birinci dereceden reaksiyon kinetik kanununa uygun olduğunu göstermiştir. Buna göre, hidrojen peroksitin ayrışma hızı aşağıda verilen eşitlik 5.4 ile ifadelendirilmiştir.

$$- d[H_2O_2]/dt = k_o [H_2O_2] \quad (5.4)$$

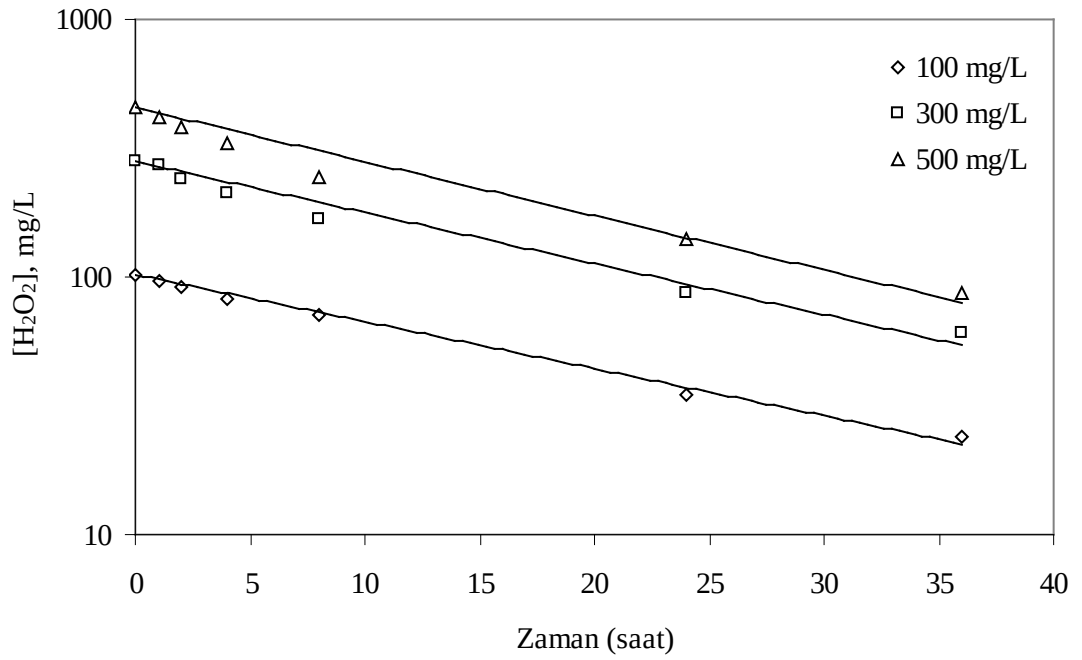
Bu ifadenin $t = 0$ anında $[H_2O_2] = [H_2O_2]_o$ olacak şekilde integrali alındığında eşitlik 5.5 elde edilir.

$$\ln [H_2O_2]/[H_2O_2]_o = -k_o t \quad (5.5)$$

Burada k_o , gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabiti, $[H_2O_2]_o$ ve $[H_2O_2]$ ise sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t anında çözeltideki hidrojen peroksit konsantrasyonlarıdır. Her bir hidrojen peroksit dozajı için k_o değerleri Şekil 5.8'de verilen doğruların eğimlerinden hesaplanmış ve Çizelge 5.3'te verilmiştir. Hesaplanan hız sabitlerinden görüldüğü gibi uygulanan hidrojen peroksit dozajlarının ayrışma hızı üzerine anlamlı bir etkisi olmamıştır.



Şekil 5.7. Farklı başlangıç H_2O_2 dozajlarında H_2O_2 ayrışması ($[HA] = 10$ mg/L, demir kaplı pomza = 2,0 g/L, pH = 7)



Şekil 5.8. Farklı başlangıç H_2O_2 dozajlarında H_2O_2 ayrışmasının logaritmik değişimi ($[HA] = 10$ mg/L, demir kaplı pomza = 2,0 g/L, pH = 7)

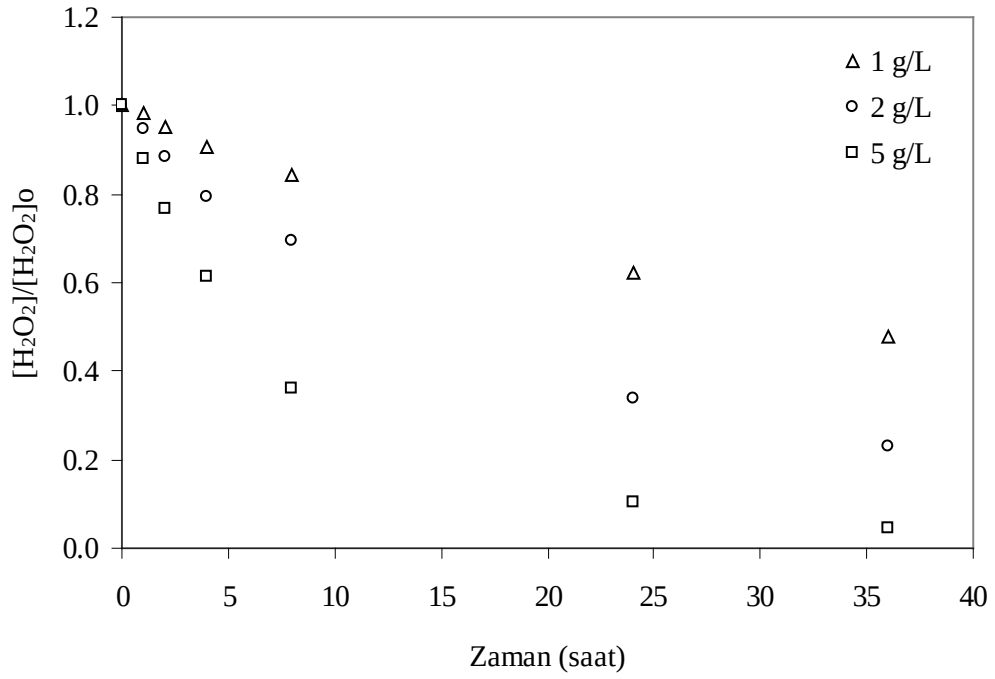
Çizelge 5.3.Farklı başlangıç H₂O₂ dozajlarında H₂O₂ ayrışması için gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri

[H ₂ O ₂], mg/L	Birinci dereceden reaksiyon hız sabiti (saat-1)
100	0.0420
300	0.0457
500	0.0484

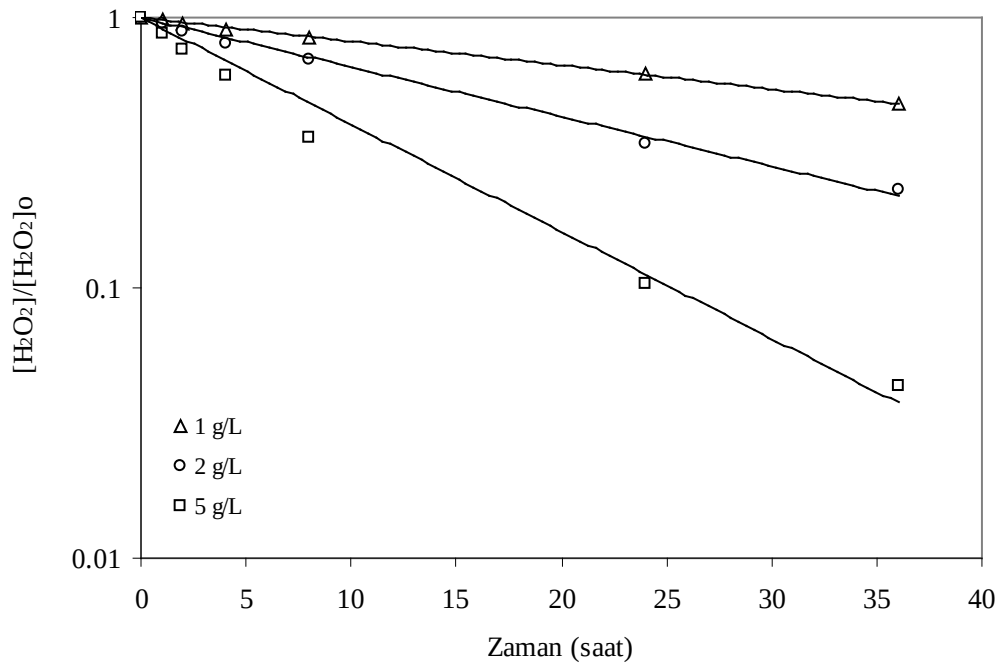
5.2.2. Farklı pomza dozajlarında hidrojen peroksit dekompozisyonu

Demirle kaplanmış pomza dozajlarının hidrojen peroksit ayrışmasına etkisinin incelendiği bu bölümde 1.0, 2.0 ve 5.0 g/L konsantrasyonlarında demirle kaplı pomza çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler içerisine başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonu, hümkik asit ve pH sabit tutularak hidrojen peroksit konsantrasyonundaki azalmalar zamana göre incelenmiştir. Deney sonuçları grafiksel olarak Şekil 5.9 ve 5.10’da, hesaplanan birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri ise Çizelge 5.4’de verilmiştir. Şekiller ve hesaplanan hız sabitlerinden görüldüğü gibi hidrojen peroksitin parçalanma hızı demirle kaplanmış pomza konsantrasyonuna bağlı olarak artmıştır. Demir kaplı pomza konsantrasyonları ile hidrojen peroksitin dekompozisyonu arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla Çizelge 5.4’de verilen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri pomza dozajlarına karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 5.11’da verilmiştir. % 99’a yakın korelasyon katsayısı veren doğrunun eğimi $k_1 = 0.0187 \text{ saat}^{-1} (\text{g/L})^{-1}$ olarak bulunmuştur. Buna göre demirle kaplı pomza dozajlarına bağlı olarak hidrojen peroksitin dekompozisyonu eşitlik 5.6 ile ifadelendirilmiştir.

$$- d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = k_1 [\text{MPomza}] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (5.6)$$



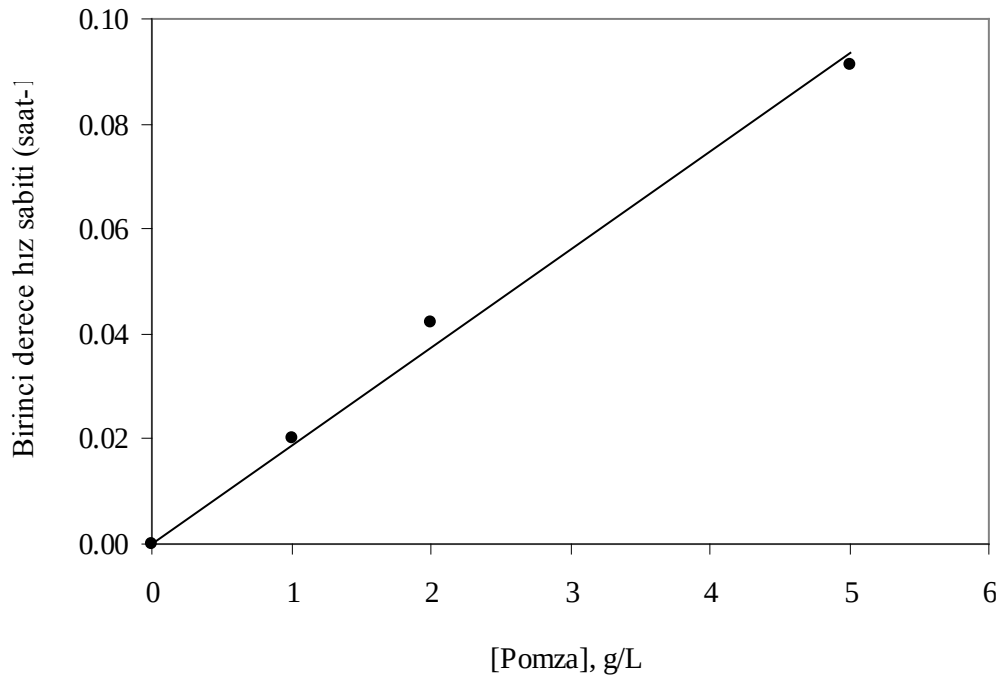
Şekil 5.9. Farklı demir kaplı pomza dozajlarında H₂O₂ ayrışması ([HA] = 10 mg/L, pH= 7, [H₂O₂]= 100 mg/L)



Şekil 5.10. Farklı demir kaplı pomza dozajlarında H₂O₂ ayrışmasının logaritmik değişimi ([HA] = 10 mg/L, pH= 7, [H₂O₂]= 100 mg/L)

Çizelge 5.4.Farklı demir kaplı pomza dozajlarında H₂O₂ ayrışması için gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri

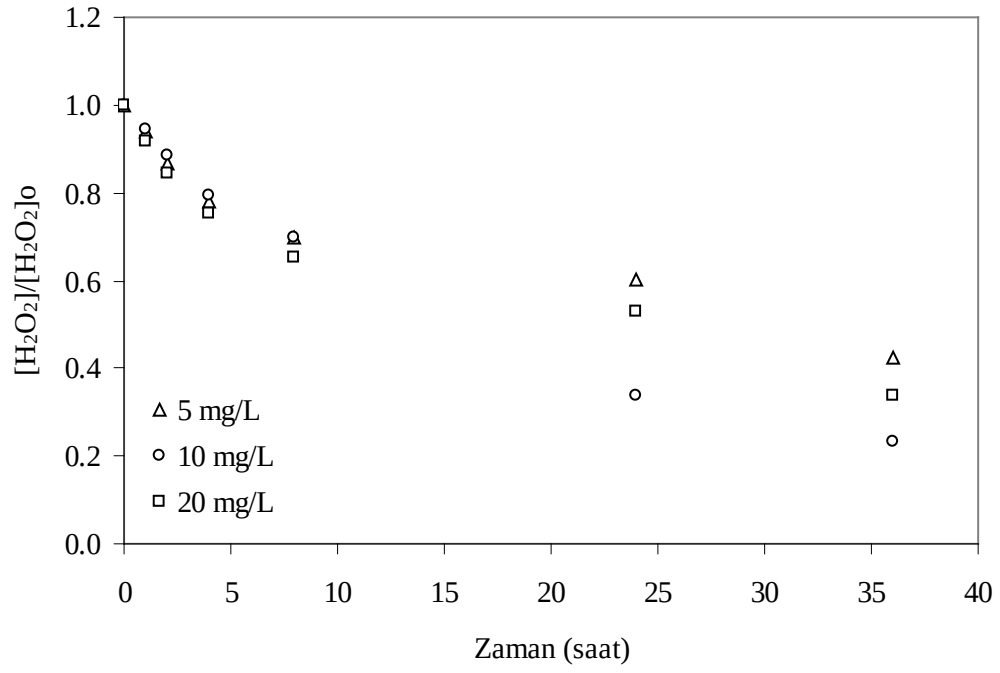
[Pomza], g/L	Birinci dereceden reaksiyon hız sabiti (saat-1)
1.0	0.0203
2.0	0.0422
5.0	0.0912



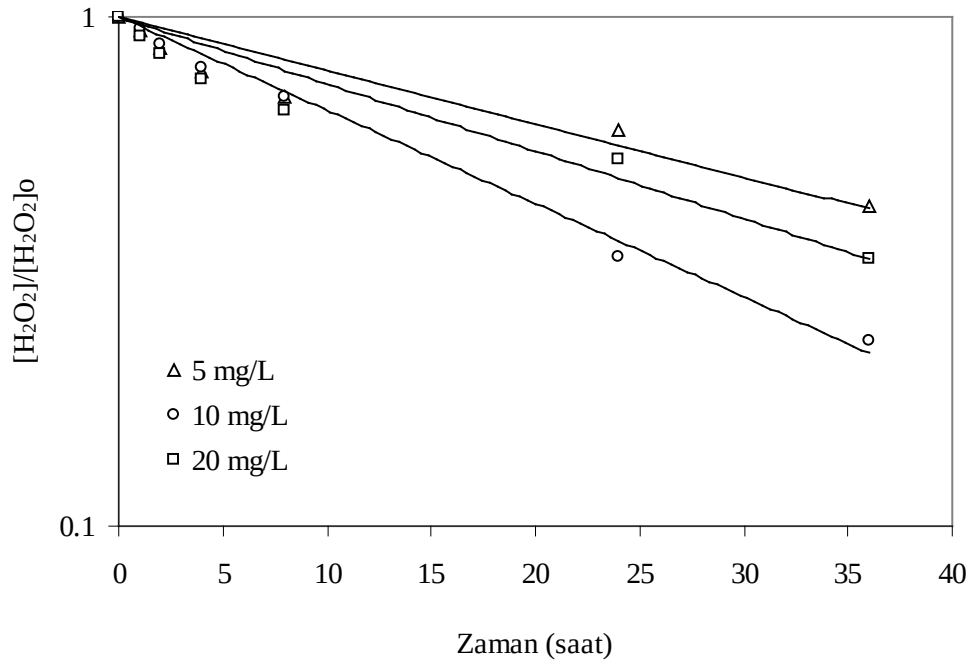
Şekil 5.11. Demir kaplı pomza konsantrasyonuna göre birinci derece reaksiyon hız sabitleri ([HA] = 10 mg/L, pH= 7, [H₂O₂]= 100 mg/L)

5.2.3. Hümk asit dozajlarının hidrojen peroksit dekompozisyonuna etkisi

Bu bölümde 5, 10 ve 20 mg/L hümk asit konsantrasyonlarında hidrojen peroksitin demir kaplı pomza üzerindeki dekompozisyonu incelenmiştir. Hidrojen peroksit konsantrasyonlarına ait normal ve logaritmik değişimleri Şekil 5.12 ve 5.13’de, reaksiyon hız sabitleri ise Çizelge 5.5’te verilmiştir.



Şekil 5.12. Farklı HA dozajlarında H_2O_2 ayrışması (demir kaplı pomza = 2,0 g/L pH= 7, $[H_2O_2]$ = 100 mg/L)



Şekil 5.13. Farklı HA dozajlarında H_2O_2 ayrışmasının logaritmik değişimi (demir kaplı pomza = 2,0 g/L pH= 7, $[H_2O_2]$ = 100 mg/L)

Çizelge 5.5.Farklı HA dozajlarında H₂O₂ ayrışması için gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri

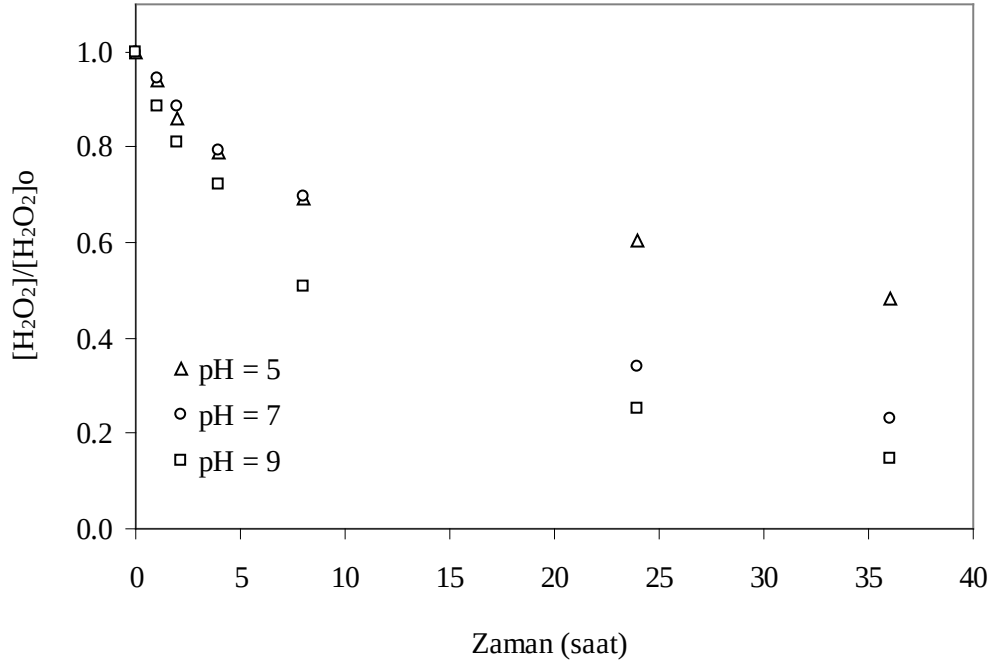
[HA], mg/L	Birinci dereceden reaksiyon hız sabiti (saat-1)
0	0.0303
5	0.0241
10	0.0422
20	0.0304

Deney sonuçları, uygulanan deneysel şartlar altında hümik asit konsantrasyonlarının hidrojen peroksitin dekompozisyonunu etkilemediğini göstermektedir. Literatürde demir oksit mineralleriyle yapılan çalışmalarda düşük hümik asit konsantrasyonlarının, çözeltide oluşması muhtemel demir-hümik kompleksleri nedeniyle hidrojen peroksitin ayrışma reaksiyonlarını hızlandırdığı, yüksek konsantrasyonların ise yavaşlattığı ileri sürülmektedir.

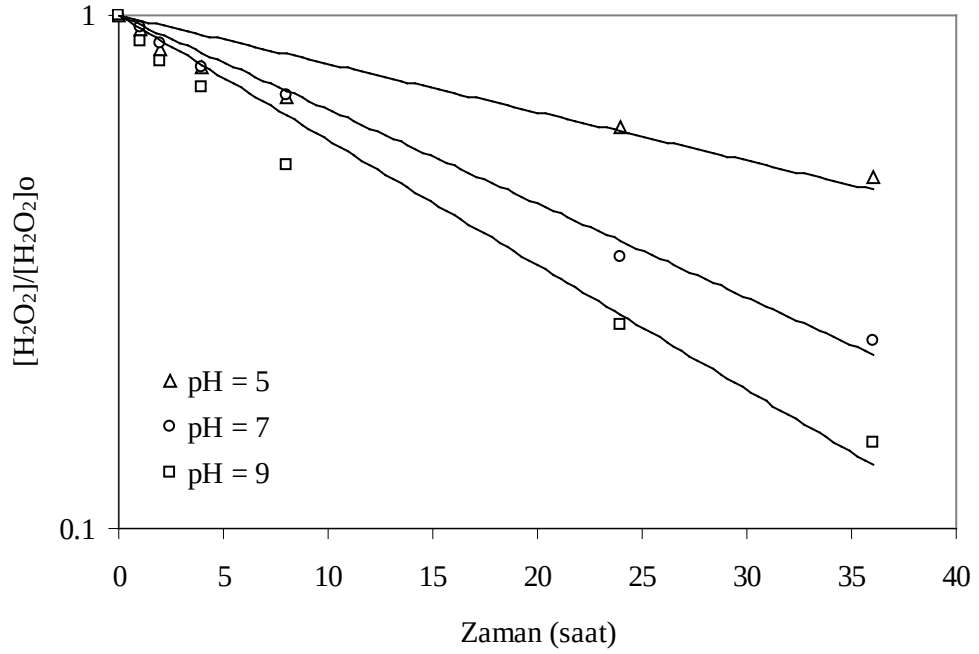
5.2.4. pH'ın hidrojen peroksit dekompozisyonuna etkisi

Hidrojen peroksit ayrışmasına suyun pH'ının etkisini incelemek amacı ile suyun pH'ı 2, 5, 7 ve 10'a ayarlanarak çeşitli deneyler yürütülmüştür. Diğer parametreler sabit tutularak yürütülen deneysel çalışmalarda hidrojen peroksit konsantrasyonlarının zamana göre normal ve logaritmik değişimleri Şekil 5.14 ve 5.15'de, birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri ise Çizelge 5.6'te verilmiştir.

Hidrojen peroksitin dekompozisyon hızında pH'la birlikte artış gözlenmiştir. Hidrojen peroksitin sudaki çözünürlüğünün baz katalitik reaksiyon özelliği gösterdiği bilinmektedir (pK_a = 11.8). Bunun yanında literatürde demir oksit mineralleri varlığında hidrojen peroksitle bütül kloritin oksidasyonunun incelendiği çalışmada bütül kloritin oksidasyon hızının pH'la birlikte çok az arttığı, dolayısıyla heterojen proseslerin pH değişimlerinden daha az etkilendiği ileri sürülmektedir (Lin and Gurol, 1996).



Şekil 5.14. Farklı pH dozajlarında H_2O_2 ayrışması ($[HA] = 10$ mg/L, demir kaplı pomza = 2,0 g/L, $[H_2O_2] = 100$ mg/L.)



Şekil 5.15. Farklı pH dozajlarında H_2O_2 ayrışmasının logaritmik değişimi ($[HA] = 10$ mg/L, demir kaplı pomza = 2,0 g/L, $[H_2O_2] = 100$ mg/L)

Çizelge 5.6.Farklı pH'larda H₂O₂ ayrışması için gözlenen birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri

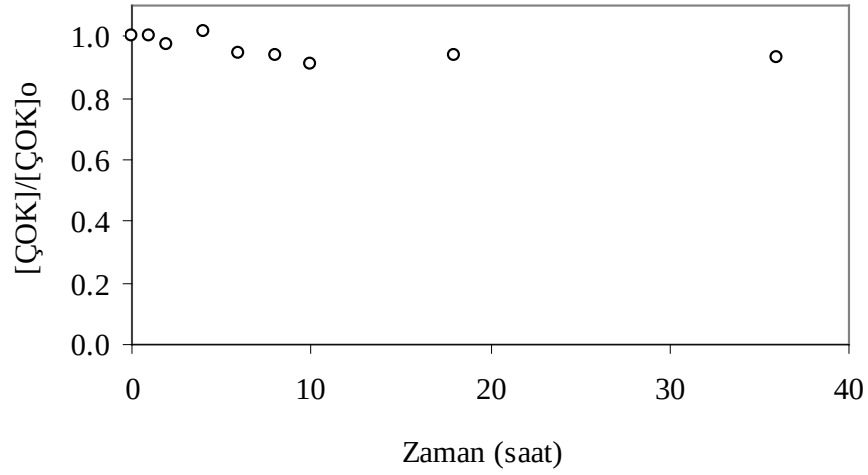
pH	Birinci dereceden reaksiyon hız sabiti (saat-1)
5	0.0217
7	0.0422
9	0.0560

5.3. Demir Kaplı Pomza Katalizörlüğünde HA Giderimi

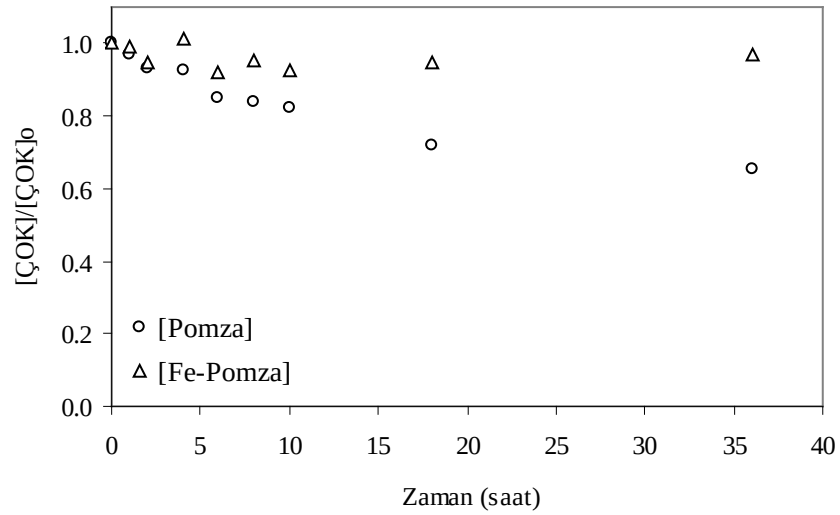
Bu bölümdeki çalışmalarda demir kaplı pomza katalizörlüğünde hidrojen peroksitle hümik asit giderimi incelenmiştir. Hümik asit giderimi suyun Toplam Organik Karbon içeriği ve Trihalometan Oluşum Potansiyelindeki (THMOP) değişimler izlenerek incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda önce bireysel olarak hidrojen peroksit ve demir kaplı pomzaların hümik asit giderimleri incelenmiş daha sonra katalitik sistemin giderim etkisi araştırılmıştır.

5.3.1. Hidrojen peroksit ve demir kaplı pomzanın hümik asit giderimine etkisi

Sadece hidrojen peroksitin hümik asit giderimine olan etkisini incelemek amacıyla yapılan kontrol deneyinde reaktöre 10 mg/L hümik asit, 100 mg/L hidrojen peroksit ilave edilmiş ve çözeltinin pH'ı 7'ye ayarlanmıştır. Reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerdeki hidrojen peroksit hesaplanan miktarda sodyum sülfite ilavesiyle giderildikten sonra TOK cihazında Çözünmüş Organik Karbon için analiz edilmiştir. Genel olarak hidrojen peroksit harcanmasının izlenmediği çalışmada çözünmüş organik karbon giderimine ait sonuçlar şekil 5.16 (a)'da verilmiştir. Daha sonra yine kontrol deneyi amacıyla başlangıç hümik asit konsantrasyonu 10 mg/L olan çözeltiye 2.0 g/L konsantrasyonda demir kaplı pomza ilave edilmiş ve belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan örnekler filtre edildikten sonra TOK cihazında Çözünmüş Organik Karbon için analiz edilmiştir. Şekil 5.16 (b)'de verilen sonuçlar, hümik maddelerin demirle kaplı pomza yüzeyine adsorplanarak çözünmüş organik karbon derişiminde % 35'lik bir azalmaya neden olduğunu göstermiştir.



(a)



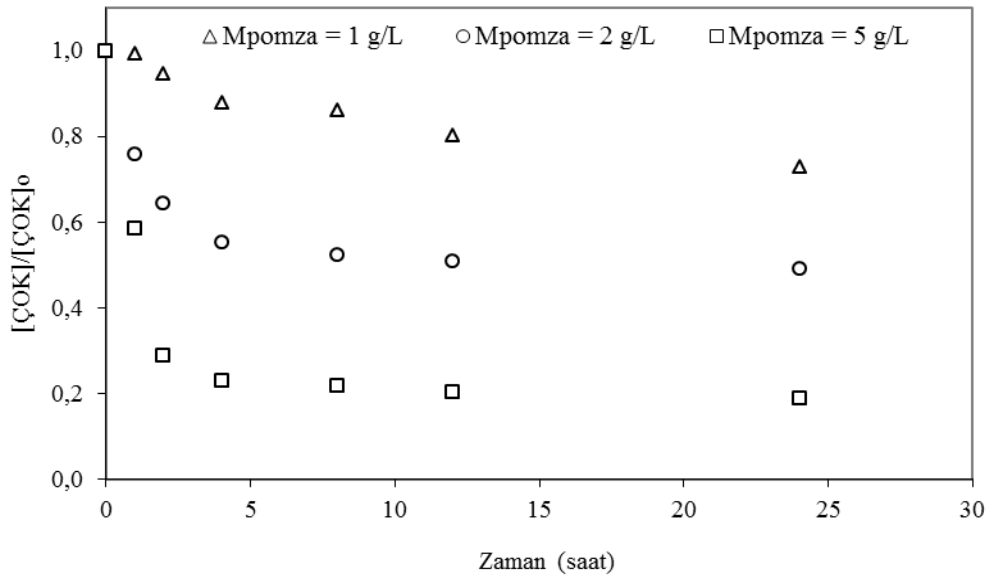
(b)

Şekil 5.16.(a) H_2O_2 'nin hümik asit giderimine etkisi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{HA}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$); (b) Demir Kaplı Pomzanın hümik asit giderimine etkisi ($[\text{Pomza}] = 1 \text{ g/L}$, $[\text{HA}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$).

5.3.2. Katalitik Oksidasyonun Hümik Asit Giderimine Etkisi

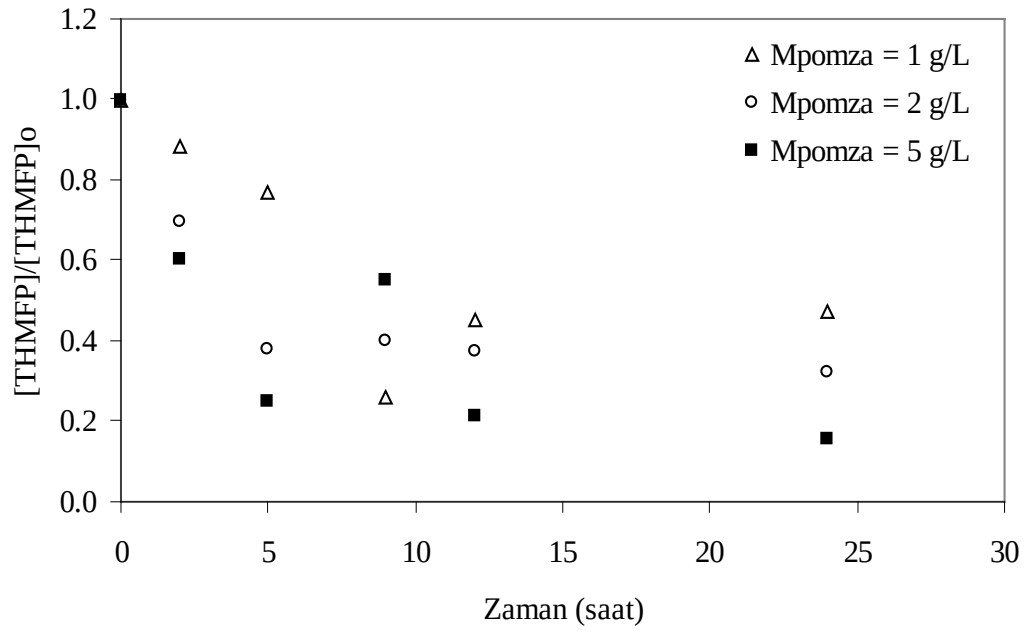
Bu bölümdeki çalışmalarda demir kaplı pomza katalizörlüğünde hidrojen peroksitle hümik asit giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla $[\text{HA}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ olarak hazırlanan çözeltiye 500 mg/L hidrojen peroksit ilave edilmiş, çözeltinin pH'ı 7'ye ayarlanmış ve üzerine 1, 2, 5 g/L konsantrasyonlarda demir kaplı pomza partikülleri ilave edilmiştir.

Çeşitli zaman aralıklarında reaktörden alınan örneklerdeki kalıntı hidrojen peroksiti gidermek için hesaplanan miktarlarda sodyum sülfite ilave edilmiştir. Pomza partikülleri 0.45 µm gözenek çaplı filtre kağıtından süzülerek sudan ayrıldıktan sonra örnekler çözünmüş organik karbon (ÇOK) ve trihalometan oluşturma potansiyeli (THMFP) için analiz edilmiştir. ÇOK analizlerine ait sonuçlar şekil 5.17’te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde uygulanan deney koşullarında demirle kaplı pomzanın hümik asit giderimini artırdığı görülmektedir. Sadece adsorpsiyonla % 35 oranında hümik asit giderimi olurken, 500 mg/L H₂O₂ dozajında 24 saatlik reaksiyon süresi sonunda giderim % 51’e çıkmıştır. 5 g/L demir kaplı pomza dozajında ise giderim % 78’lere çıkmıştır.



Şekil 5.17. H₂O₂/Demir Kaplı Pomza kombinasyonunun ÇOK giderimine etkisi ([HA]₀ = 10 mg/L, [H₂O₂] = 500 mg/L, pH = 7).

Suyun trihalometan oluşturma potansiyeli (THMFP) kloroform oluşumu ile izlenmiştir. Bu amaçla kalıntı hidrojen peroksiti ve pomza partikülleri uzaklaştırılan örnekler stokiyometrik olarak hesaplanan miktarların % 25 fazlası klor ilave edilmiş ve örnekler kloroform oluşumu için oda sıcaklığında, karanlıkta 7 gün beklemeye bırakılmıştır. 7. günün sonunda örnekler sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş ve üstteki fazdan 2 ml ekstrakt analiz edilmek üzere hava geçirimsiz GC viallere alınmıştır. Analiz sonuçları şekil 5.18’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ÇOK giderimine paralel olarak THMFP’nin de azaldığı görülmektedir. Artan demir kaplı pomza konsantrasyonuna bağlı olarak 24 saatlik reaksiyon süresi sonunda THMFP giderimi % 84’lere çıkmıştır.



Şekil 5.18. H_2O_2 /Demir Kaplı Pomza kombinasyonunun THMFP giderimine etkisi ($[HA]_0 = 10$ mg/L, $[H_2O_2] = 500$ mg/L, pH = 7).

6. SONUÇLAR

Hidrojen peroksit ve demirle kaplanmış pomza partikülleri katalizörlüğünde sudaki THM öncülerinden olan hümik maddelerin gideriminin araştırıldığı çalışmalarda önce saf suda ve hümik asitli sularda hidrojen peroksitin katalitik ayrışması incelenmiş daha sonra ise kombinasyonun hümik asit giderimine olan etkisi suyun Çözünmüş Organik Karbon içeriği ve THM oluşturma Potansiyeli izlenerek incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan genel olarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Saf suda ve hümik asit içeren sularda yapılan çalışmalarda hidrojen peroksitin demirle kaplı pomza partikülleri üzerinde ayrıştığı ve reaksiyon hız sabitlerinin incelenmesi sonucu ayrışma hızının birinci derece reaksiyon kinetiğini izlediği görülmüştür.
- Saf su ve hümik asit içeren sularda hidrojen peroksitin ayrışma hızının başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonlarından etkilenmediği, demir kaplı pomza partikülleri konsantrasyonu ile doğrusal olarak arttığı tespit edilmiştir.
- Uygulanan deneysel koşullar altında hidrojen peroksitin ayrışma hızının hümik asit konsantrasyonlarından etkilenmediği, pH değişimlerine ise önemli ölçüde bağlı olduğu görülmüştür.
- Hidrojen peroksitin tek başına uygulandığı kontrol çalışmalarında suyun çözünmüş organik karbon içeriğindeki değişimler izlenmiş ve bireysel olarak hidrojen peroksitin suyun çözünmüş organik karbon içeriğinde değişime neden olmadığı görülmüştür. Bu sonuç hidrojen peroksitin tek başına hümik maddelerin gideriminde etkili olmadığı göstermiştir.
- Demirle kaplı pomza partiküllerinin tek başına uygulandığı çalışmalarda başlangıç hümik asit konsantrasyonu 10 mg/L olan çözeltiye 2.0 g/L konsantrasyonda demir kaplı pomza ilave edildiğinde, hümik maddelerin demirle kaplı pomza yüzeyine adsorplanarak çözünmüş organik karbon derişiminde % 35’lik bir azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir.

- Hidrojen peroksit ve demir kaplı pomza partikülleri kombinasyonu birlikte uygulandığında demirle kaplı pomzanın hümik asit giderimini artırdığı ve ÇOK gideriminin % 51'e çıktığı görülmüştür. Benzer şekilde ÇOK giderimine paralel olarak THMFP'inde de azalma görülmüştür. Artan demir kaplı pomza konsantrasyonuna bağlı olarak 24 saatlik reaksiyon süresi sonunda THMFP gideriminin % 84'lere çıktığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- 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.
- Aiken, G. ve Cotsaris, E., 1995. Soil and hydrology: their effect on NOM, J. of AWWA, 87(1), 36-45.
- Akbal, F., Balkaya, N., 2002. Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi, 4, 47-55 .
- Alapi, T. ve Dombi, A., 2007. Comparative Study of the UV and UV/VUV-Induced Photolysis of Phenol in Aqueous Solution, Journal of PhoTOKhemistry and Photobiology A: Chemistry, 188, 409-418.
- Arslan, I., Balcioglu, I.A. ve Bahnemann, D.W., 2000. Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Simulated Dyehouse Effluents by Ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A Processes, Dyes and Pigments, 47, 207-218.
- Arslan-Alaton, I. ve Alaton, I., 2007. Degradation of Xenobiotics Originating from the Textile Preparation, .Dyeing, and Finishing Industry Using Ozonation and Advanced Oxidation. Ecotoxicology and Environmental Safety, 68, 98-107.
- Azbar, N., Yonar, T. ve Kestioglu, K., 2004. Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent. Chemosphere, 55, 35-43.
- Balaguer, M.D., Vicent, M.T., Paris, J.M., 1997. A comparison of different support materials in anaerobic fluidized bed reactors for the treatment of vinasse. Environmental Technology 18(5), 539-544.
- Bassari, A., Akyuz, T., Kurtcebe, T., 1996. The removal of Th, Cs and Sr ions from solution using granulated pumice stone. J. of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 26(1-3), 83-88.
- Başkaya, H.S., 1975. Untersuchungen Über Die Organischen Stoffe in Türkischen Teeböden Sowie Deutschen Basalt-und Lockerbraunerden. Göttinger Bodenkundliche Breichte 37, pp1-182.
- Benitez, E. J., Beltran-Heredia, J., Acero, R. L. ve Gonzalez, T., 1996. Degradation of ProTOKatechuic Acid by Two Advanced Oxidation Processes: Ozone/UV Radiation and H₂O₂/UV Radiation, Water Res., 30, 1597-1604.
- Bolton, J.R., 2001. "Non-Disinfection Based UV Applications", Proc. First International Congress on Ultraviolet Technologies, June 2001, Washington, DC. CD/ROM published by the International Ultraviolet Association, P.O. Box 1110, Ayr, ON, Canada N0B 1E0.
- Brito, A., Garcia, F., Alvarez, C., Arvelo, R., Fierro, J.L.G., and Diaz, C., 2004. High surface area support/catalyst derived from natural pumice. Study of pretreatment variables. Ind. Eng. Chem. Res., 43(7), 1659-1664.

- Cabaniss, S. E., Zhou, Q., Maurice P. A., Chin Y-P. ve Aiken G. R., 2000. A lognormal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids, *Environmental Science and Technology*, 34(6), 1103-1109.
- Christman, R.F., Johnson, J.D., Pfaender, F.K., Norwood, D.L., ve Webb, M.R., 1980. Chemical identification of aquatic humic chlorination products, In: *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, eds., R. L. Jolley et al., Vol:3, pp. 75-83, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Cognet, L., Courtois, Y. ve Mallevalle, J., 1986 Mutagenic activity of disinfection byproducts, *Environmental Health Perspectives*, 69, 165-175.
- Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W., ve Green, S.A., 1999. A kinetic model for H_2O_2 /UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Res.* 33: 2315–2328.
- De Leer, E.W.B., Sinninghe, D.J.S., Erkelens, C., ve De Galan L., 1985. Identification of intermediates leading to chloroform and C4 diacids in the chlorination of humic Acid, *Environmental Science and Technology*, 19, 512- 522.
- Deganello, F., Liotta, L.F., Macaluso, A., Venezia, A.M., and Deganello, G., 2000. Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice supported Pd-Cu catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 24, 265-273.
- Eremektar, G., Selcuk, H. ve Meric, S., 2007. Investigation of the Relation Between COD Fractions and the Toxicity in a Textile Finishing Industry Wastewater: Effect of preozonation, *Desalination*, 211, 314-320.
- Farizoglu, B., Nuhoglu, A., Yildiz, E., Keskinler, B., 2003. The performance of pumice as a filter bed material under rapid filtration conditions. *Filtration & Separation* 40(3), 41-46.
- Feng X., Zhu, S. ve Hou, H., 2006. Investigation of 207 nm UV Radiation for Degradation of Organic Dye in Water, *Water SA*, 32(1), 43-48.
- Gaffney J. S., Marley N. A., ve Clark S. B., 1996. Humic and fulvic acids and organic colloidal materials in the environment, In: *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role*, eds., J. S. Gaffney, N. A. Marley, and S. B. Clark, ACS Symposium Series 651, American Chemical Society, pp. 2-16, Washington, DC.
- Gjessing, E.T., 1976. *Physical and Chemical Characteristics of Aquatic Humus*, AnnArbor Science, Ann Arbor, MI.
- Glaze, W.H., Andelman J.B., Bull R. J., Conolly R. B., Hertz C. D., Hood R. D. Ve Pegram R. A., 1993. Determining health risks associated with disinfectants and disinfection by-products: research needs. *J. of AWWA*, 85(3), 53-56.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9, 335–352.
- Gungor, N. and Tombul, M., 1997. The usage of pumice and the effect of legislation on pumice mining. 1st Isparta Pumice Symposium. 85-90, Isparta.

- Gündüz, L., Sariisik, A., Tozacan, B., Davraz, M., Ugur, I., Cankiran, O., 1998. Pumice Technology (in Turkish), Vol: 1. ISBAS A.S. and SDU College of Engineering, Isparta, Turkey.
- Gürses, F.P., 2006. Klorlanmış içme ve havuz sularında sıvı-sıvı ekstarksiyonu ve ıyon kromatografisi ile karsinogenik dezenfeksiyon yan ürünlerinin tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Han, W., Zhu, W., Zhang, P., Zhang, Y. v Li, L., 2004. PhoTOKatalytic Degradation of Phenols in Aqueous Solution Under Irradiation of 254 and 185 nm UV Light, *Catalysis Today*, 90, 319-324.
- Hanna, J.V., Johnson, W.D., Quezada, R.A., Wilson, M.A. ve Xiao-Qiao, L., 1991. Characterization of aqueous humic substances before and after chlorination, *Environmental Science and Technology*, 25(6), 1160-1164.
- Harrington, G.W., Bruchet, A., Rybacki, D., ve Singer, P.C., 1996. Characterization of natural organic matter and its reactivity with chlorine, In: *Water Disinfection and Natural Organic Matter: Characterization and Control*, eds., R. A. Minear and G. L. Amy, pp. 138-158, Lewis Publishers, FL.
- Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., ve Swift, R.S., 1989. Structures of humic substances: the emergence of forms, In: *Humic Substances II: In Search of Structure*, eds., H. B. Michael, P. MacCarthy, R. L. Malcolm, ve R. S. Swift, pp.689-733, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Holmbom, B., 1989. Mutagenic compounds from chlorination of humic substances, In: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*, eds., B. Allard, H. Boren, and A. Grimvall, Springer-Verlag, Berlin.
- Huang, X. ve Wang, X. M., 2007. Toxicity Change Patterns and its Mechanism During the Degradation of Nitrogen-Heterocyclic Compounds by O₃/UV, *Chemosphere*, 69, 747-754.
- Jacangelo, J.G., DeMarco, J., Owen, D.M., ve Randtke, S.J., 1995. Selected processes for removing NOM: an overview, *J. of AWWA*, 87(1), 64-77.
- Johnson, J.D., Christman, R.F., Norwood, D.L. ve Millington, D.S., 1982. Reaction products of aquatic humic substances with chlorine, *Envir. Heath Perspectives*, 46, 63-71.
- Kaplan, Ş.Ş., 2005. Sulardaki doğal organik maddelerin yüzeyleri demirle kaplanmış çeşitli pomza taşları kullanılarak adsorpsiyon süreciyle giderimi, Yüksek Lisans Tezi SDÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Karagozoglu, B., Sarioglu, M. ve Peker, I., 2002. Nitrate removal in a fixed-film column reactor using *Paracoccus denitrificans* affected by different carbon sources. *Fresenius Environmental Bulletin* 11(10B), 927-932.
- Kelm, U., Sanhueza, V. ve Guzman, C., 2003. Filtration and retention of mineral processing slurries with pumice and common clay: Low-cost materials for environmental applications in the small-scale mining industry. *Applied Clay Science* 24, 35-42.

- Kırıkçı, A., 2006. Sanlıurfa ili İçmesuyunda Trihalometan Oluşum Potansiyelinin Belirlenmesi, 62s.
- Kitis M., 2001. Probing chlorine reactivity of DOM for DBP formation: Relations with SUVA and development of the DBP reactivity profile, Ph.D.Dissertation, Clemson University, Clemson, ABD.
- Kitis M., Karanfil T. ve Kilduff J.E., 2001a. The Disinfection By-product (DBP) Reactivity Profiles, Proc. of Water Quality Technology Conference, American Water Works Association, November 11-15, Nashville, Tennessee, USA.
- Kitis M., Karanfil T., Kilduff J.E. ve Wigton A., 2001b. The reactivity of natural organic matter to disinfection by-products formation and its relation to specific ultraviolet absorbance, *Water Science and Technology*, 43(2), 9-16.
- Kitis M., Kilduff J.E. ve Karanfil T., 2001c. Isolation of dissolved organic matter (DOM) from surface waters using reverse osmosis and its impact on the reactivity of DOM to formation and speciation of disinfection by-products, *Water Research*, 35(9), 2225-2234.
- Krasner, S.W., Croue, J.P., Buffle, J., ve Perdue, E.M., 1996. Three approaches for characterizing NOM, *J. of AWWA*, 88(6), 66-79.
- Krasner, S.W., Mcguire, Mj. , Jacangelo, J.G. , Patania, N.L. ,Reagan, K.M. , Aieta, E.M., 1989, The Occurrence of Disinfection byProducts in U.S. Drinking Water. 81:41-53.
- Lale, M., Temocin, Z., Bag, H., 2001. Sorption behaviour of copper(II), zinc(II) and nickel(II) on formaldehyde cross-linked *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on pumice stone. *Fresenius Environmental Bulletin* 10(9), 736-740.
- Langvik, V., Hormi, O., Kronberg, L., Tikkanen, L., ve Holmbom, B., 1991. Formation of 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) and mutagenic activity by chlorination of phenolic compounds, In: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*, eds., B. Allard, H. Boren, and A. Grimvall, pp. 459-465, Springer-Verlag, Berlin.
- Larson, R.A. ve Weber, E.J., 1994. *Reaction Mechanisms in Enviromental Organic Chemitry*. Lewis Publishersi Chelsa, Michigan, 433 s.
- Leenheer, J.A. ve Huffman, E.W.D. Jr., 1976. Classification of organic solutes in water by using macroreticular resins, *U.S. Geol. Surv. J. Res.*, 4, 737-751.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 83, 671-698.
- Lin, S.S., Gurol, M.D., 1996. Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide. In: *Proceedings of the 18th IAWQ Biennial International Conference*, vol. 5, pp. 48-55.
- 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. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy, pp. 181-209, John Wiley & Sons, New York, NY.

- Meier, J.R., Ringhand, H.P., Coleman, W.E., Schenck, K.M., Munch, J.W., Streicher, R.P., Kaylor, W.H. ve Kopfler, F.C., 1986. Mutagenic by-products from chlorination of humic acid, *Environmental Health Perspectives*, 69, 101-107.
- Mokrini, A., Ousse, D. ve Esplugas, S., 1997. Oxidation of Aromatic Compounds with UV Radiation/Ozone/Hydrogen Peroxide, *Wat. Sci. Tech.*, 35(4), 95-102.
- Muthukumar, M. ve Selvakuma, N., 2004. Studies on the Effect of Inorganic Salts on Decolouration of Acid Dye Effluents by Ozonation, *Dyes and Pigments*, 62, 221-228.
- Narkis, N., Rebhun, N., 1975. Stoichiometric Relationship Between Humic and Fulvic Acids. *Jour. AWWA*, 69(6), 325- 330.
- Norwood, D. L., Johnson, J. D., Christman, R. F., Millington, D. S., 1983. Chlorination products from aquatic humic material at neutral pH. *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. (Jolley, R. L., vd., eds.) Ann Arbor Science, Vol:4, pp. 191-200, Ann Arbor, MI.
- Owen, D.M., Amy, G.L., Chowdhury, Z.K., Paode, R., McCoy, G., ve Viscosil, K., 1995. NOM characterization and treatability, *J. of AWWA*, (87)1, 46-63.
- Park, J.S., Choi, H.C., Ahn, K. H. Kang, J.W., 2004a. Removal mechanism of natural organic matter and organic acid by ozone in the presence of goethite, *Ozone: Science and Engineering*, 26, 2, 141-151.
- Park, J.S., Choi, H.C., Cho J., 2004b. Kinetik Decomposition of Ozone and Parachlorobenzoik Asit (pCBA) during Catalytic Oxidation', *Water Research*, 38, 2285-2292.
- Peyton, G.R., ve Glaze, W.H., 1982. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 2. Natural trihalomethane precursors. *Environ. Sci. Technol.* 16: 454-458.
- Pontius, F.W., 1990. *American Waterworks Association Water Quality and Treatment*. McGraw-Hill, Inc, New York.
- Rachel, A., Lavedrine, B., Subrahmanyam, M., Boule, P., 2002. Use of porous lavaş as supports of photocatalysts. *Catalysis Communications* 3, 165-171.
- Rao, K.V.S., Rachel, A., Subrahmanyam, M., Boule, P., 2003. Immobilization of TiO₂ on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 77-85.
- Reckhow, D.A. , Singer, P.C. , Malcolm, R.L., 1990, Chlorination of Humic Materials: byproduct Formation and Chemical Interpretations, 24:3 655-1664.
- Reinhard, M., Stumm, W., 1980. Kinetics of chlorination of p-xylene in aqueous solution. In: Jolleys, R.L., Brungs, W.A., Cumming, R.B., Jacobs, V.A. (Eds.), *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, vol. 3. Ann Arbor Science Publishers, Michigan, pp. 209-218.
- Riffaldi, R. ve Schnitzer, M., 1972. Effects of 6 N HCl hydrolysis on the analytical characteristics and chemical structure of humic acids, *Soil Science*, 115, 349- 356.

- Rivas, F.J., Beltran, F. J., Frades, J. ve Buxeda, P., 2001. Oxidation of P-Hydroxybenzoic Acid by Fenton's Reagent, *Water Research*, 35, 2, 387-396.
- Rook, J. J., 1974. "Formation of Haloforms During the Chlorination of Natural Water." *Water Treatment and Examination*, 23, 234-243.
- Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Mendez-Diaz, J. D., Canonica, S. ve von Gunten, U., 2007. Photooxidation of Naphthalenesulfonic Acids: Comparison Between Processes Based on O₃, O₃/Activated Carbon and UV/H₂O₂, *Chemosphere*, 68, 1814-1820.
- Sarayu, K., Swaminathan, K. ve Sandhya, S., 2007. Assessment of Degradation of Eight Commercial Reactive Azo Dyes Individually ve in Mixture in Aqueous Solution by Ozonation, *Dyes and Pigments*, 75, 362-368.
- Schnitzer, M. ve Khan S.U., 1978. *Soil Organic Matter*, Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.
- Seeger, D.R., Moore, L.A. ve Stevens, A.A., 1985. Formation of acidic trace organic by-products from chlorination of humic acids, In: *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, eds., R. L. Jolley et al., Vol:5, pp. 859-873, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Sengül, F. ve Küçükgül, E.Y., 1995. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler. DEÜ Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, 253s.
- Sevimli, M. F. ve Sarıkaya, H. Z., 2002. Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, pH and Dye Concentration, *Journal of Chemistry and Biotechnology*, 77, 842-850.
- Singer, P.C. ve Chang, S.D., 1989. Correlations between trihalomethanes and total organic halides formed during water treatment, *J. of AWWA*, 81(8), 61-65.
- Steinberg, C. ve Muenster, U., 1985. Geochemistry and ecological role of humic substances in lakewater, 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. 105-145, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Stevens, A.A., Moore, L.A., Slocum, C.J., Smith, B.L., Seeger, D.R. and Ireland, C.J., 1989. Chlorinated Humic Acid Mixture, Criteria for Detection of Disinfection By-Products i Drinking Water, In: *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, eds., I.H. Suffet and MacCharty, American Chemical Society, *Advances in Chemistry Series*, 219:681-695.
- Stevenson, F.J., 1982. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, Wiley, New York, NY.
- Taylor, G.S., Hillis, P., and Walker, I., 1993. Pilot-Plant Trials on River Dee Water at Huntinton. *Journal of the Institution of Water and Environment Management* 7(4):333-343.
- Teel, A.L., Warberg, C.R., Atkinson, D.A., Watts, R.J., 2001. Comparison of mineral and 389 soluble iron Fenton's catalyst for the treatment of trichloroethylene, *Water Res.* 35, 977-984.

- Teksoy, A., 2006. İçme sularından organik madde giderimi ve trihalometan oluşumunun önlenmesi için arıtma proseslerinin optimizasyonu, Doktora Tezi, U.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Thurman, E.M. ve Malcolm, R.L., 1983. Structural study of humic substances: New approaches and methods, In: Aquatic and Terrestrial Humic Materials, eds., R. F. Christman and E. T. Gjessing, pp. 1-23, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- Thurman, E.M., 1985. Organic Geochemistry of Natural Waters, Martinus Nijhoff - Dr. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- USEPA, 1990. Determination of chlorination disinfection by-products and chlorinated solvents in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.
- Venezia, A.M., Floriano, M.A., Deganello, G., and Rossi, A., 1992. Study of pumice supported palladium and platinum catalysts. Surf. Interface Anal. 18, 532.
- Vidic, R.D., 1994. Control of BDPs in Drinking Water. Case Studies of Alternative Disinfection Technologies. New Technologies for Large Water Supply Systems. 593:9.
- Voelker, B. M. ve Sulzberger, B., 1996. Effect of Fulvic Acid on Fe (II) Oxidation H_2O_2 , Environmental Science and Technology, 30, 4, 1106-1114.
- Wesley, L.D., 2001. Determination of specific gravity and void ratio of pumice materials. Geotechnical Testing Journal 24(4), 418-422.
- White, G.C., 1992. The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. Van Nostrand, New York.
- Wohanka, W., Lendtke, H., Luebke, M., 1999. Optimization of slow filtration as a means for disinfecting nutrient solutions. Acta Hort. 481(2), 539-543.
- Wu, J.J., Muruganandham, M. ve Chen, S.H., 2007. Degradation of DMSO by Ozone-Based Advanced Oxidation Processes, Journal of Hazardous Materials, 149, 218-225
- Xu, X., Huixian, Z. ve Jinqi, Z., 1997. Formation of strong mutagen [3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone] MX by chlorination of fractions of lake water, Water Research, 31(5), 1021-1026.
- Yasar, A., Ahmad, N. ve Khan, A.A.A., 2006. Energy Requirement of Ultraviolet and AOPs for the Post- Treatment of Treated Combined Industrial Effluent, Coloration Technology, 122, 201-206.
- Yonar, T., Kaplan Yonar, G., Kestioğlu, K. ve Azbar, N., 2005. Decolorisation of Textile Effluent Using Homogeneous PhoTOKhemical Oxidation Processes, Coloration Technology, 121, 258-264.
- Zayas, P.T., Geissler, G. ve Hernandez, F., 2007. Chemical Oxygen Demand Reduction in Coffee Wastewater Through Chemical Flocculation and Advanced Oxidation Processes, Journal of Environmental Sciences, 19, 300-305.

Zhou, H. ve Smith, D.W. 2002. Advanced treatment technologies in water and wastewater treatment. Journal of Environmental Engineering and Science 1(4), 247-264.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Mihrican KARAARSLAN

Doğum Yılı :1979

Eğitim Bilgileri (Kurum ve Yıl)

Lisans :Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 2002

Yüksek Lisans :Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği
Anabilim Dalı 2012

İletişim Bilgileri

Adres :Büyük Bölcek Mah. 2425. Sok. Elit 1 Sitesi No:9/8 AKSARAY

Telefon :0 382 215 1842

E-posta :mihricankaraarslan@hotmail.com