



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aktif Kar. ve İyon Değ. Kull. Sudan Fenol Gid.

Yüksek Lisans Tezi

BATÇİMEG GANBOLD

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Yer No (DDC): R.361-451

Kayıt No : 2968

Goldığı Yer : Fen Bilim Enst.

Tarih : 27.03.06

Fiyat : 3.00 -

Fatura No :

Ayniyat No : 7/2

Ek :

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

X1-60

AKTİF KARBON ve İYON DEĞİŞTİRİCİLER
KULLANILARAK SUDAN FENOL GİDERİLMESİ

Kimya Mühendisi Batchimeg GANBOLD

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ülker BEKER

Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Doç. Dr. Ayfer SARAC

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. FENOL HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	2
2.1 Fenolün Tanımı ve Özellikleri.....	2
2.2 Fenole Ait Standartlar ve Ticari Şekli.....	6
2.3 Fenolün Toksikolojisi.....	7
2.4 Fenolün Oluşturduğu Kirlilik.....	9
2.5 Fenolik Atıkların Giderilmesi.....	11
2.6 Adsorpsiyonun Fenol Giderimindeki Yeri.....	12
2.7 Adsorpsiyon ile Fenol Giderimi Konusunda Yapılmış Olan Çalışmalar.....	12
2.7.1 Aktif Karbon ile Fenol Giderimi Konusunda Yapılmış Çalışmalar.....	13
2.7.2 Diğer Adsorbanlarla Fenol Giderimi Konusunda Yapılmış Çalışmalar.....	18
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
3.1 Deneylerde Kullanılan Adsorbanlar.....	21
3.2.1 FT-IR.....	23
3.2.2 pH Titrasyonu.....	23
3.2.3 Zeta Potansiyeli.....	23
3.3 Adsorpsiyon Deneyleri.....	25
3.3.1 Adsorpsiyon.....	25
3.3.1 Adsorpsiyon İzotermi.....	27
3.3.1.1 Langmuir İzotermi.....	27
3.3.2.2 Freundlich İzotermi.....	29
3.4 Fenol Analizi.....	30
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	31
4.1 FT-IR.....	31
4.2 pH Titrasyonu.....	34
4.3 Zeta Potansiyeli.....	38
4.4 Sıfır Yük Noktası (PZC) ve İzoelektrik Nokta (IEP).....	42

4.5	Fenol Sorpsiyon Sonuçları	43
4.5.1	Fenolun pH 6,5'daki Sorpsiyonu	43
4.5.2	Fenolun pH 9'daki Sorpsiyonu	46
4.6	Adsorpsiyon İzotermi.....	48
4.6.1	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	48
4.6.2	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	51
5.	SONUÇ ve ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR.....		56
ÖZGEÇMİŞ.....		60

SİMGE LİSTESİ

b	Langmuir adsorpsiyon sabiti
C_e	Çözeltide kalan Fenol konsantrasyonu
K	Freundlich adsorpsiyon sabiti
n	Freundlich adsorpsiyon sabiti
Q	Langmuir adsorpsiyon sabiti
q_e	Adsorban üzerinde tutunan Ni (II) miktarı
T	Sıcaklık(K)

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Standard Test Methods
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BOD	Biolojik Oksijen İhtiyacı
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
FT-IR	Fourier Transform İnfraRed
K500	N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş vişne çekirdeği
KK500-1	N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş, numune/ KOH oranı 1/1 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
KK500-2	N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş, numune/ KOH oranı 1/2 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
KK500-3	N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş, numune/ KOH oranı 1/3 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
KK500-4	N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş, numune/ KOH oranı 1/4 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
KMO	Kimya Mühendisler Odası
KOH	Potasyum Hidroksit
KZ500-1	N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş, numune/ ZnCl ₂ oranı 1/1 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
KZ500-2	N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş, numune/ ZnCl ₂ oranı 1/2 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
KZ500-3	N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş, numune/ ZnCl ₂ oranı 1/3 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
KZ500-4	N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş, numune/ ZnCl ₂ oranı 1/4 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 K/ dakika ısıtma hızı ile 773 K' lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi

IEP	İzoelektrik nokta
PZC	Sıfır Yük noktası
ZnCl ₂	Çinko klorür
CPGL-F	Ticari Aktif karbon
XAD-2	Polimerik adsorban
MN-200	Polimerik adsorban

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Fenolün şematik görünüşü.	3
Şekil 3.1 Katı parçacığın çift tabaka model	24
Şekil 3.2 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı.	27
Şekil 3.3 Langmuir izotermi.....	28
Şekil 3.4 Freundlich izotermi	29
Şekil 4.1 KOH ile üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri.....	33
Şekil 4.2 Çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri	33
Şekil 4.3 CPG-LF aktif karbon,polimer adsorban olan MN-200 ve XAD-2 numunelere ait FT-IR grafikleri	35
Şekil 4.4 773 K'de karbonize edilmiş vişne çekirdeklerine ait FT-IR grafikleri	35
Şekil 4.5 K500 Aktif Karbon Numunenin pH Titrasyonu Grafikleri	36
Şekil 4.6 ZnCl ₂ aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH titrasyonu grafikleri	36
Şekil 4.7 KOH aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH titrasyonu grafikleri	37
Şekil 4.8 XAD-2, MN-200 ve CPG-LF numunelerinin pH titrasyonu grafikleri	38
Şekil 4.9 K500 aktif karbon numunenin zeta potansiyeli grafiği.....	40
Şekil 4.10 KOH kimyasal aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafiği.....	40
Şekil 4.11 Çinko klorür aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafikleri.....	41
Şekil 4.12 MN-200, XAD-2 ve CPG-LF numunelerinin zeta potansiyeli grafikleri	41
Şekil 4.13 KOH aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 6,5'daki Fenol sorpsiyonu.....	43
Şekil 4.14 Çinko klorür aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 6.5'daki fenol sorpsiyon.....	45
Şekil 4.15 MN-200 ve XAD-2 numunelerinin pH 6,5'daki Fenol sorpsiyonu	45
Şekil 4.16 KOH aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 9'daki Fenol sorpsiyonu.....	46
Şekil 4.17 Çinko klorür aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 9'daki Fenol sorpsiyonu	47
Şekil 4.18 MN-200 ve XAD-2 numunelerinin pH 9'daki Fenol sorpsiyonu	48

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Fenolün Fiziksel Özellikleri.....	2
Çizelge 2.2 Fenolün Bileşikleri.....	4
Çizelge 2.3 Bazı Fenollerin Zehirlilik Değerleri.....	7
Çizelge 2.4 Ana Atığı Fenol Olan Endüstriler.....	10
Çizelge 2.5 Önemli Miktarda Organik Atık Üreten Endüstriler.....	11
Çizelge 3.1 Polimerik Adsorbanların Gözenek Özellikleri.....	21
Çizelge 3.2 XAD-2 ve MN-200 polimerik adsorbanlarının Bileşimleri.....	22
Çizelge 3.3 Aktif Karbonların Gözenek Özellikleri.....	22
Çizelge 4.1 Adsorbanların Elektrokimyasal Özellikleri.....	42
Çizelge 4.2 KOH Aktivasyonu ile Aktive Edilen Aktif Karbon Numunelerinin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi Sabitleri.....	49
Çizelge 4.3 Çinkoklorür Aktivasyonu ile Aktive Edilen Aktif Karbon Numunelerinin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi Sabitleri.....	49
Çizelge 4.4 Ticari Aktif Karbon ve Polimerik Adsorbanların Langmuir Adsorpsiyon İzotermi Sabitleri.....	50
Çizelge 4.5 KOH Aktivasyonu ile Aktive Edilen Aktif Karbon Numunelerinin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Sabitleri.....	51
Çizelge 4.6 Çinkoklorür Aktivasyonu ile Aktive Edilen Aktif Karbon Numunelerinin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Sabitleri.....	52
Çizelge 4.7 Polimerik Adsorbanlarının Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Sabitleri.....	53

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren sayın Hocam Prof. Dr. Ülker BEKER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Araştırmalarım ve deneysel çalışmalarımda bana oldukça yardımcı olan Arş. Gör. Rezan DEMİR ve Arş. Gör. Dilek Duranoğlu GÜLBAYIR'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca, desteğiyle bana güç veren aileme ve eşime teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Karbon kökenli her maddeden üretilebilen aktif karbon, geniş iç yüzey alanına ve farklı çaplardaki gözenek yapısına sahip olduğundan gaz ve sıvı fazdaki organik ve inorganik maddeleri adsorplama kapasitesi fazladır. Bundan dolayı aktif karbonlar evsel ve endüstriyel atıkların içerdiği organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır.

Fenol patlayıcı maddelerde, farmasötik ürünlerin boyar maddelerinde, emülgatörlerde, yumuşatıcılarda, plastik maddelerde ve fenolik reçinelerde geniş bir kullanım alanı olan bileşiktir. Bu çalışmada, CPG-LF kod nolu ticari aktif karbon, meyva suyu fabrikalarının atığı olan vişne çekirdeklerinden üretilen aktif karbonun çinkoklorür ve KOH aktivasyonu kullanılarak aktive edilmiş formları ve MN200 ve XAD-2 polimerik adsorbanlar kullanılarak sulu çözeltiden fenol giderimi çalışılmıştır. Yapılan deneylerde pH ve başlangıç adsorbent konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyona etkileri gözlenmiştir.

Kesikli gerçekleştirilen sorpsiyon deneylerinde farklı yöntem ve sürelerde aktive edilen adsorbanların fenol tutma kapasiteleri belirlenmiş, Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu izlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif karbon, Fenol giderimi, Polimerik adsorban

ABSTRACT

Activated carbons are carbonaceous materials with highly developed internal surface area and porosity that can be applied in both gas and liquid phase applications. In recent years, a variety of conventional granular activated carbons and ion exchange resins have been used in water treatment and to treat a wide range of domestic and industrial effluents containing organic and inorganic pollutants.

In this study, commercial activated carbon and polymeric adsorbents have been used for the removal of fenol from aqueous solution by adsorption. Also activated carbon was prepared by activating KOH and $ZnCl_2$ activation has been used to remove fenol from aqueous solution. The effects of the pH and initial adsorbent concentration are investigated.

The effect of the fenol adsorption capacity were investigated in an agitated batch reactor and the Langmuir ve Freundlich adsorption isotherms were developed.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Removal of fenol, Polimeric adsorban

1. GİRİŞ

Nüfusun hızla artması ve endüstrideki genişlemeler oranında su kullanımı artmakta ve böylelikle mevcut kaynaklar kirlenmektedir. Gerek evlerden gelen kullanılmış sular gerekse endüstriyel atıkların neden olduğu su kirlilikleri, insan sağlığını ve doğadaki diğer canlıların yaşamını etkilemekte, çevrenin kirlenmesine sebep olmaktadır.

Bir endüstri dalında iyon değiştirme tesisinin büyüklüğü ve çeşidi belirlenmeden önce proseslerin su ihtiyaçları ve yardımcı sistemler bilinmelidir. İhtiyaçlar kalite ve miktara bağlıdır. Bir su kaynağından tek bir zaman aralığında alınan tek bir örnek başka bir aralık için geçerli bir örnek olmayabilir. Yüzeydeki kaynaklarda zaman zaman içerik dalgalanmaları olabilir ve ayrıca yeni tesislerden meydana gelen kirliliğe karşı kaynak korunmaya alınmalıdır.

Fenol en zehirli 126 kimyasalın içinde 11. sırada yer alan bir maddedir. Sularda ppm mertebesinde bile olsa klorlanması esnasında belirgin bir tat ve koku değişikliğine neden olur. Ayrıca insan sağlığı için son derece zararlı bir maddedir.

Fenol, sulara fabrikaların atık sularından, petrol rafinerileri ve çeşitli kimyasallar üreten fabrikalardan karışır. Giderilmesi en güç olan kimyasal maddeler içindedir. Günümüze kadar pek çok araştırma yapılmasına rağmen olumlu ve tutarlı sonuçların sayısı çok azdır. Olumlu sonuç alınan çalışmalar aktif karbon ile yapılan çalışmalardır.

Büyük bir yüzey alanına sahip aktif karbon pahalı bir adsorbandır. Elde edilişi zahmetlidir. Rejenerasyon işlemi sırasında kütlelerinin % 10-15'ini kaybeder. Bu yüzden rejenerasyonunun da büyük bir özenle yapılması gerekir. Aktif karbon yukarıda sayılan nedenlerden dolayı genellikle değerli maddelerin bir çözültiden ayrılmasında kullanılır.

Fenol giderilmesinde aktif karbon yanında kullanılan çeşitli adsorbanlar bulunmaktadır. Bunlar arasında en çok uygulama alanı olan fonksiyonel grup içermeyen makroporöz iyon değiştiricilerdir. Bununla birlikte, algler de fenol giderilmesinde kullanılmaktadır. Ancak, atık su arıtılmasında ucuz, kolay elde edilebilir, adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbanlara ihtiyaç vardır.

Bu çalışmadaki amaç, yukarıda sayılan özelliklere sahip aynı zamanda da atık durumunda olan maddeleri değerlendirmek ve fenol adsorpsiyonunda kullanmaktır.

2. FENOLÜN HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1 Fenolün Tanımı ve Özellikleri

Eski adıyla “karbolik asit” olarak bilinen fenol, tatlımsı katran kokulu renksiz kristaller halindedir. Kimyasal formülü C_6H_5OH olan ve monohidroksibenzen olarak da adlandırılan fenol, fenil halkasına bağlı bir hidroksil grubundan meydana gelmiş aromatik maddedir. Fenol kelimesi aynı zamanda, 6 üyeli aromatik halkaya doğrudan bağlanmış hidroksil gruplu bileşenlerin genel adıdır. Fenolün şematik görünüşü Şekil 2.1’de görülmektedir. Fenol, bu organik bileşikler içinde en basit yapıya sahiptir. Fenolün sudaki çözünürlüğü 8,3 g/100 ml miktarı ile sınırlıdır. Fenolün bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de görülmektedir (Kirk othmer, 1982).

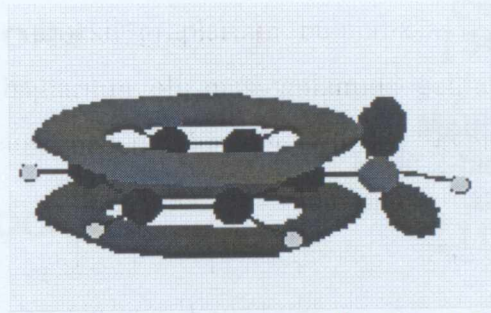
I. Dünya Savaşına kadar tek fenol kaynağı kömür katranı iken daha sonra benzenin sülfolanması ve özellikle sülfatın hidroliz edilmesiyle sentetik fenol elde edilmiştir (Ullman, 1962).

Çizelge 2.1 Fenolün fiziksel özellikleri (Kirk othmer, 1982)

Özellikler	
Molekül Ağırlığı , g	94,144
Erime Noktası , °C	40,90
Kaynama Noktası , °C	181,75
Yoğunluğu , g/cm ³	1,05760
Parlama Noktası , °C	79
Erime Isısı , cal/g	29
Buharlaşma Isısı , °C	103,4
Yanma Isısı , °C	779
Rekraktif İndeksi (n)	1,5425
200 °C ‘de Dissosiasyon Sabiti (K)	$1,28 \times 10^{-10}$

Fenolün erime noktası, su içeriği ile değişir. 65,3°C sıcaklığın üzerinde fenol ve su her oranda birbirine karışabilir. Fenol, etil eter, metil alkol, karbon tetra klorür, asetik asit, gliserol, sıvı kükürt ve benzende çözünür (Kirk othmer, 1982).

Fenollerin moleküllerinde hidroksil gruplarının bulunması, fenollerde alkoller gibi güçlü moleküller arası hidrojen bağlarının oluşması anlamına gelmektedir. Bu hidrojen bağları fenollerin assosiyeye olmasına neden olur, bu yüzden aynı molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlardan daha yüksek kaynama noktasına sahiptirler. Örneğin; fenol ve toluen hemen hemen aynı molekül ağırlığına sahip olduğu halde fenolün kaynama noktası (182°C) toluen'in kaynama noktasından (110,6°C) daha yüksektir (Solomonos, 1992). Elektronegatif fenil grubu, hidroksil gruba bir miktar asitlik kazandırdığından fenol alkole nazaran daha asidiktir (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991). Sulu çözeltide ve 25° C'de $pK_a = 1,3 \times 10^{-10}$ 'dur. Alkollerin pek çoğunun pK_a değeri 18 civarındadır. Fenollerin pK_a değerleri 11' den düşüktür.



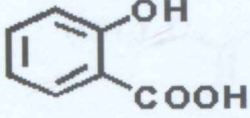
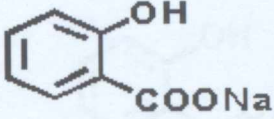
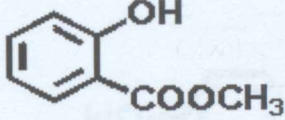
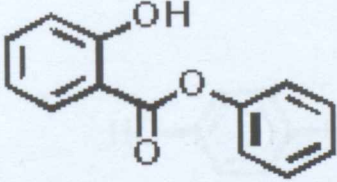
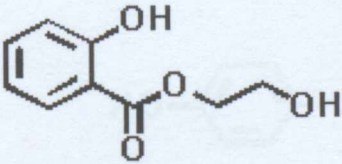
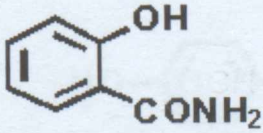
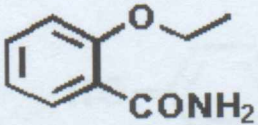
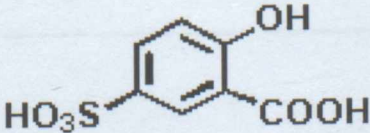
Şekil 2.1 Fenolün şematik görünüşü

Fenoldeki hidroksil grup fenil grubuna yüksek bir reaktivite kazandırır. Bu nedenle fenol, kuvvetli bazlarla reaksiyona girerek fenoksitler, fenolatlar ve fenatları meydana getirir. Fenol bileşikleri Çizelge 2.2'de görünmektedir. Hidroksil gruba göre orta ve para pozisyonlardaki hidrojen atomları birçok bileşiğe karşı yüksek reaktiviteye sahiptir (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991). Fenolün kimyasal özellikleri; hidroksil grupla aromatik halkanın birbirini üzerine etkileri ile belirlenir. Bu tuzların birçoğu, özellikle sodyum ve potasyum tuzları suda çözünür ve hepsi karbondioksit ortamında hızla bozunarak fenolü meydana getirir (Kirk Othmer, 1982).

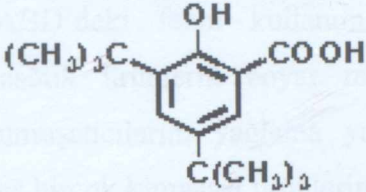
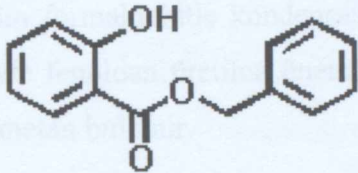

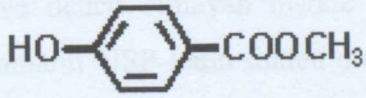
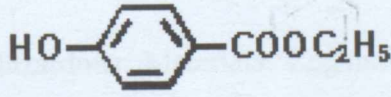
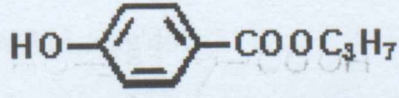
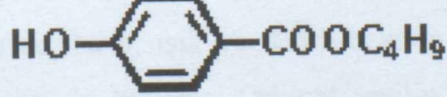
Fenolde mevcut hidroksil grupları kolayca eter veya ester haline getirilebilir. Fenil asetat $CH_3COOC_6H_5$, trifenil fosfat $(C_6H_5)_3PO_4$ ve fenil salisilat $C_6H_4(OH)COOC_6H_5$ fenolün ticari esterleridir.

Fenolün oksidasyonu ile benzedioller (Hidrokinon, resorsinol ve pirokatekol), benzentioller, difenil türevleri (difenoller veya bisfenoller), $HCO_6H_4C_6H_4OH$, difenilnoksit (dibenzofuran) ve bozunma ürünleri ele geçer. Fenolün çinko tozu katalizörü ile destilasyonu ile benzen, katalitik hidrojenleme ile fenol sikloheksanol elde edilir (KMO, 1980).

Çizelge 2.2 Fenol Bileşikleri (Biçer, 1997)

Yapısı	İsim, Formül, CAS No.
	Salisilik Asit 2-Hidroksibenzoik asit C ₇ H ₆ O ₃ [69-72-7]
	Sodyum Salisilat Monosodyum 2-hidroksibenzoat C ₇ H ₅ O ₃ Na [54-21-7]
	Metil Salisilat Metil 2-hidroksibenzoat C ₈ H ₈ O ₃ [119-36-8]
	Fenil Salisilat C ₁₃ H ₁₀ O ₃ [118-55-8]
	Glikol Salisilat Etilen glikol monosalisilat C ₉ H ₁₀ O ₄ [87-28-5]
	Salisilamid 2-Hidroksibenzamid C ₇ H ₇ NO ₂ [65-45-2]
	2-Etoksibenzamid C ₉ H ₁₁ NO ₂ [938-73-8]
	5-Sülfo Salisilik Asit C ₇ H ₁₀ O ₈ S [5965-83-3]

Çizelge 2.2 Fenol Bileşikleri devam...

Yapısı	İsim, Formül, CAS No.
	3,5-Di-Tert-Butil Salisilik Asit $C_{15}H_{22}O_3$ [19715-19-6]
	Benzil Salisilat $C_{14}H_{12}O_3$ [118-58-1]
	4-Hidroksi - Benzoik Asit $C_7H_6O_3$ [99-96-7]
	4-Hidroksi- Benzoik Asit Metil Ester $C_8H_8O_3$ [99-76-3]
	4-Hidroksi- Benzoik Asit Etil Ester $C_9H_{10}O_3$ [120-47-8]
	4- Hidroksi- Benzoik Asit Propil Ester $C_{10}H_{12}O_3$ [94-13-3]
	4- Hidroksi- Benzoik Asit Bütil Ester $C_{11}H_{14}O_3$ [94-26-8]

Fenolün konsantre veya seyreltik nitrik asitle nitrolanması ile 2,4,6 trinitrofenol elde edilir ki bu da patlayıcı bir madde olan pikrik asittir. Nitrolama esnasında oksidasyon meydana geldiğinden reçine tipi maddeler ve oksalik asit nitrasyon yan ürünleri arasındadır (KMO,1980).

Fenolün fenolik reçine üretiminde kullanılan ve öneme sahip reaksiyonu formaldehit ile kondensasyonu, ABD'deki fenol kullanımının % 40' ını oluşturmaktadır. Patlayıcı maddelerin, farmasötik ürünlerin boyar maddelerin, sentetik tabaklama maddelerinin, emülgatörlerin, yumuşatıcıların, yağlama yağlarının, bitki koruma vasıtalarının, plastik maddelerin ve diğer birçok kimyasal ürünlerin üretiminde fenolün ara ürün olarak önemli bir yeri vardır. Fenolün formaldehit ile kondensasyonu yapılarak fenoplastlar elde edilir. Plastik madde endüstrisinde fenolden üretilen önemli ara maddeler arasında sikloheksanon ve P,P'-dihidroksi-difenil metan bulunur.

2.2 Fenole Ait Standartlar ve Ticari Şekli

United States Pharmacopeia (USP) Spesifikasyonlarına göre, fenoldeki fenol içeriği ağırlıkça %98'lik ve 15 kısım su içinde 1 kısım fenol karışımı berrak olmalıdır. Donma sıcaklığı 39°C 'nin altında ve uçucu olmayan madde içeriği %0,05'den fazla olmamalıdır. Pratikte üretilen fenolün tamamı USP kalitesinden daha yüksek saflıktadır. Örneğin ASTM "Rafine Fenol 405" standardı katılma noktasının $40,5^{\circ}\text{C}$ ve su içeriğinin en fazla % 0,20 olmasını öngörmektedir.

Fenol "DOT's Hazardous Materials Regulations" tarafından B sınıfı zehirler arasında sınıflandırılmaktadır. Bu nedenle ambalaj üzerinde "zehir" etiketinin bulunması zorunludur. Yolcu uçakları ile kargo uçaklarında taşınmasına izin verilen maksimum fenol miktarı sırasıyla 22,7 kg ve 113,5 kg'dır.

Fenol 250 litrelik varillerde veya tankerlerle taşınır. Depolanma sırasında fenol sarı, pembe veya kahverengi bir renk alır. Bu ise bazı kullanım alanları için istenilmeyen bir durumdur. Bu renk oluşumu su, hava, ışık ve demir-bakır gibi bazı katalizörlerin eser miktarlardaki varlığı halinde daha da hızlanır. Orijinal varilinde veya içi cam kaplı nikel tanklar ile alüminyum tanklarda katı halde bekletilmesi halinde uzun bir süre renk değişimi gözlenmez. Yükleme ve boşaltma sırasında atmosfere emisyon olmamasına dikkat edilmelidir (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991).

2.3 Fenolun Toksikolojisi

Akarsu ve göllerde giderilmesi güç olan organik maddelerin bulunması ulusal su kaynaklarının kullanımını engelleyen önemli bir faktördür. İçme sularında organikler çok küçük konsantrasyonda bulunsalar da kendilerini pek çok şekilde belli ederler (Zongorski vd., 1976). Son yüzyılın en ciddi çevre problemlerinden bir tanesi zehirli atıkların güvenli bir biçimde ortadan kaldırılmasıdır. Çevreye terk edilen pek çok zehirli atığın uzun vadeli etkisi hakkında henüz yeterli bilgi mevcut değildir. Bu tür bileşiklerden olan fenol ve fenol türevleri kimya ve imalat endüstrilerinde geniş kullanımı nedeniyle özellikle endişe yaratmaktadır. Fenollerin pek çoğunun tehlikeli ve zehirli yapısından dolayı çevre koruma dernekleri tarafından denetlenmeleri istenmektedir. Çünkü önlem alınmadığı için veya kaza ile yüzey sularına karışan fenoller yok olmaksızın uzun süre sularda kalabilirler (Hudson vd.,1986).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından fenoller için sularda izin verilebilir konsantrasyon 0.001 mg/L ve izin verilebilecek max. konsantrasyon 0.002 mg/L olarak belirlenmiştir (Lund, 1968). Bazı fenollerin zehirlilik değerleri ve insan sağlığına olan etkileri Çizelge 2.3 'de görülmektedir. Fenolik bileşikler, WHO tarafından belirlenen 126 öncelikli kirletici arasında 11. sırada yer almaktadır (Caturla vd., 1988). En önemli nokta zehirli kirleticilerin besin zinciri içinde birikmeleridir. Bu ise insanlar için kanserojen etkiye neden olmaktadır (Anthony, 1981).

Çizelge 2.3 Bazı Fenollerin Zehirlilik Değerleri (Mckay, 1987)

Bileşik	İzin verilebilir konsantrasyon değeri ve insan sağlığına etkisi
4-Kloro-m-krezol	Sularda belirlenmiş bir sınır yoktur. LD 50=50-500 mg/kg
2,4-dimetil fenol	400 µg/L; kanserojen
2,4-dinitrofenol	İnsanlar tarafından tüketilen balıkların yaşadığı, sularda 70 µg/L ; deri tarafından absorplandığında zehirler
4-nitrofenol	Sularda 70 µg/L; p-izomeri çok zehirlidir, deri tarafından absorplanır
Pentaklorofenol	Sularda 1,0 µg/L; fetotoxin ve teratogen
2,4,6-triklorofenol	Sularda 0 µg/L; 12 g/L seviyesinde 1/100.000 kanser riskini artırır

Fenolün kullanıldığı endüstrilerde ölümler olduğu rapor edilmiştir, fenol-formaldehit endüstrisinde çalışanların yaklaşık % 20'sinde dermatolojik problemlere rastlanmaktadır. Derinin tahrişi, egzama, solunum organlarının tahrişi sindirim bozukluğu, kanda bozulma,

zayıflama, nefrit, kangren ve sarılık fenolün neden olduğu rahatsızlıklardan bazılarıdır (WHO Phenol, 1994). Fenol deri yoluyla absorbe edildiğinde toksik bir maddedir. Fenolle temas eden deri yüzeyi el veya ön kol kadar küçük bir yüzey dahi olsa ölümlerle sonuçlanabilir. Deriyle teması da tehlikeli ve açık yanıklara sebep olur (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991). Fenol deri ve müköz doku tarafından çok hızlı bir şekilde resorbe edildikten sonra ya dokuların ölümüne yol açar, yada zehirlenmeye sebep olur (Ullman, 1962).

Şiddetli fenol zehirlenmelerinde, esas etki merkezi sinir sistemi üzerindedir (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991). Bu etki, vücut ısısının ani olarak düşmesi ile birlikte merkezi sinir sisteminde felç şeklinde kendini gösterir. Bu esnada karakteristik kasılmalar meydana gelir (Ullman, 1962). Deri üzerine dökülen fenol çözeltilisinin absorplanması çok hızlı bir şekilde meydana gelir ve 30 dak. ile birkaç saat içinde bayılma veya ölüme sebebiyet verir (Sax, 1975). Böyle bir durumda ıslanan elbiseler hemen çıkarılmalı, fenole maruz kalan deri bol sıcak su veya etil alkol çözeltisi ile yıkanmalıdır. Bu işlem ciddi sonuçlar çıkmadan fenolün giderilmesini sağlar. Fenolün göz ile temas etmesi halinde ise gözler bol sıcak su ile yıkanmalıdır. (Fenolün gözle teması halinde gelen tahribatın önlenmesi mümkün değildir). Bundan sonra ise hemen bir doktora başvurulmalıdır, çünkü bazı durumlarda absorbe edilen fenolün kandan süzülmesi sırasında böbreklere verdiği zarar ölümcül olabilir.

Bu tip fenol zehirlenmelerinin karakteristik belirtisi idrarın yeşil, kahverengi ve hatta siyah renkli olmasıdır (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991). Fenol bir lokal anesteziiktir, bu nedenle de ilk temasta acı duyulmaz (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991). Çok kısa bir sürede o bölgede uyuşma ve hissizlik başlar ve kişi zehirlenme tehlikesinin farkına bile varmaz (Kirk-Ohtmer, 1982). Yanma hissedildiğinde ise fenol derinin içine çoktan nüfuz etmiştir. Acının kaybolması, fenolün vücuttan çıktığı anlamına gelmez (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991).

Fenolün yaklaşık 10 cm²'lik bir deri yüzeyinden absorbe olması halinde ölüm meydana gelir. Ölümden önce böbreklere, karaciğere, pankreasa, dalağa ve akciğere tahribat yapabilir. Emilen fenol, böbrekler tarafından kısmen atılır, kısmen okside olur (Sax, 1974). Vücuttan atılan bölümün bir kısmı sülfürik asit ve glykoronik asitle birleşir, geri kalanı ise değişmeden atılır. Derinin üzerine fenol dökülmesini takiben 15-20 dakika içinde belirtiler hızla gelişir. Baş ağrısı, baş dönmesi, adale zayıflaması, görme bozukluğu, kulak çınlaması, düzensiz ve hızlı nefes alma, zayıf nabız ve hazımsızlık görülür. Bunu takiben şuur kaybı, bayılma ve ölüm gelir (Sax, 1975).

Dahilen alındığı zaman, kusma ile birlikte veya kusma olmaksızın mide bulantısı, şiddetli karın ağrısı ve dudaklarda, ağızda, boğazda, yemek borusunda ve midede tahribata da yol açar. Delik bile olabilir. Deri yüzeyinde etkilenen bölgeler beyaz, buruşuk ve yumuşamıştır. Genellikle hemen ağrıdan şikayet edilmez. Daha sonra lokal anesteziyi takiben şiddetli yanma hissedilir. Ağız yoluyla LD50 (sıçanlarda) =530' mg/kg'dır (Sax, 1975).

Uzun süreli düşük buhar konsantrasyonlarına maruz kalma ile ortaya çıkan kronik zehirlenme, kusma, yutkunma zorluğu, aşırı tükürük salgılama gibi rahatsızlıklar; baş ağrısı, bayılma, baş dönmesi, zihin rahatsızlıkları gibi sinirsel bozukluklara sebep olabilir. Kronik zehirlenme karaciğer yada böbreklere aşırı zarar verdiği durumda ölüm ile sonuçlanabilir (Sax, 1974).

Fenol veya fenol içeren ürünler ile temastan kaynaklanan deri ile ilgili problemler endüstride oldukça yaygındır. Yaygın bir hava kirleticisidir. 1,5 g (ağız yoluyla) kadar çok küçük miktarı bile öldürür (Streat vd., 1995). Fenol buharı teneffüs edildiğinde solunum yollarına ciddi şekilde zarar verir. Kapalı çalışma mahallerinde izin verilen maksimum fenol konsantrasyonu 5 ppm'dir. Ancak solunum yolları zehirlenmeleri oldukça seyrek olur (Ullman, 1962).

Fenol buharları, gözler, burun ve deriyi rahatsız eder. ABD'deki Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü'ne (NIOSH) göre, işçiler 20 mg/m³'ten daha fazla oranlardaki fenol konsantrasyonlarına maruz kalmamalıdır. Bu oran 10 saatlik işgünü ve 40 saatlik iş haftası esas alınarak bulunmuş zaman ağırlıklı ortalama konsantrasyonu göstermektedir. Fenol, balıklar üzerinde de toksik etkiye sahiptir. Balığın derisinde 0,1-1,00 ppm arasındaki fenol balık etinin tadını tamamen bozmaktadır (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991). Fenol oda sıcaklığında herhangi bir yangın tehlikesi yaratmaz. Fenol buharı için en düşük alev alma sınırı havanın % 1,5'dir. Yüksek sıcaklıklarda alevlenebilir ve toksik buhar çıkarır. Fenolün parlama noktası 85 °C dir (Kirk Othmer, 1982).

Özellikle endüstri bölgelerinde fenolün yer altı sularına karışması sonucu içme sularının tadı bozulsa dahi bu yolla zehirlenme korkutucu boyutta değildir (Ullman, 1962).

Fenolün depolandığı ve kullanıldığı yerlerde alkol çözültisi ve güvenlik duşları bulundurulmalıdır. Fenolle çalışan personel kimya endüstrisi işçilerinin kullandıkları eldiven, gözlük, yüz maskesi, elbise veya önlük giymelidir (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991).

2.4 Fenolün Oluşturduğu Kirlilik

Fenol; hem fiziksel, hem kimyasal, hem biyolojik arıtma, çeşitli fenol konsantrasyonları için endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Endüstride fenol kullanım alanlarının her biri birer

endüstriyel fenolik kirletici kaynağıdır. Çizelge 2.4'de temel atığı fenol olan endüstriler yer almaktadır. Endüstride her üretimin kendisine özgü fenol atığı ve miktarı vardır. Örneğin kok fabrikalarının atıkları 4,5 mg/L'den 3350 mg/L'ye kadar farklılık gösterirken, azot fabrikası atıkları 250 mg/L (Wurm, 1968), kauçuk ıslahı atıkları ise 3-10 mg/L (Parsons, 1965). Bu nedenle arıtma yöntemleri atık konsantrasyonuna göre üçe ayrılmıştır. Bunlar;

1-Konsantre fenolik atıkların arıtılması,

2- Orta derece konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması,

3- Seyreltik fenolik atıkların arıtılması'dır. Fenolik bileşikler ve özellikle klorlu fenolikler zehirli bileşiklerdir, koku ve tat problemine neden olurlar. Ana atığı fenol olan endüstriler Çizelge 2.4'te verilmiştir.. Petrokimya, petrol rafinerileri ve kok fabrikalarının içinde bulunduğu pek çok endüstrinin atık suyunda fenolikler bulunmaktadır (Patterson, 1975).

Çizelge 2.4 Ana Atığı Fenol Olan Endüstriler (Degremont, 1991)

Endüstri	Kirlilik
Kömür gazlaştırma	Fenoller, NH_4^+ , CN^- , SCN^- , asidler, katran, NH_4^+ , CN^- , SCN^- , HCOOH
Boyalar	Klorlanmış çözücüler, nitrofenol, nitroanilin
Fiber Glas	BOD ve COD, jelatin, silikanlar, çeşitli asetatlar, fenolik reçineler
Yapışkan Üretimi	Fenol-formaldehit ve üre formaldehit reçineleri, jelatinler, nişasta, epoksi reçineler ve çözücüler, yüksek COD, ortalama BOD
Uçak ve Havaalanı, Yıkama	Yüksek konsantrasyonda COD ve deterjanlar, silikatlar, fosfatlar, kromik asit, yağlar, kerosen ve fenoller

Önemli miktarda organik atık üreten endüstriler ise Çizelge 2.5'de yer almaktadır.

Özellikle rafineri ve kok fırını atıkları büyük miktarlarda özel arıtma gerektiren diğer atık gruplarını kapsayan fenolik atıklar içinde yağ ve siyanidler genellikle büyük miktarda bulunurlar ve bunların giderilmesi ekonomik dezavantajlarına rağmen fenol giderilmesinden önce istenebilir. Fenol için arıtma yöntemleri, arıtılacak atıklardaki fenol konsantrasyonlarına bağlıdır. Endüstriyel atıklar çok farklı konsantrasyonlarda fenolik madde içermektedirler (Patterson, 1975).

Çizelge 2.5 Önemli Miktarda Organik Atık Üreten Endüstriler (Alpağut, 1995).

Endüstri	Atığın Ana Karakteristikleri
Organik Kimyasallar:	Çeşitli çözünmüş halde organikler, asitler aldehitler, fenolikler, serbest ve emülsiyon halinde yağlar
Petrol rafineleri:	Çeşitli fenolikler, serbest ve emülsiyon yağlar, diğer çözünmüş organikler
Plastik ve reçineler:	Çeşitli çözünmüş organikler, asitler, aldehitler, fenolikler, selülozik malzemeler, alkoller ve yağlar
Kok ve gaz:	Yüksek oranda fenolikler, amonyak ve çözünmüş organikler

2.5 Fenolik Atıkların Giderilmesi

Atık sulardaki yüksek konsantrasyondaki (500 mg/L konsantrasyonun üzeri) fenollerin giderilmesi ekonomiktir. Bu amaçla kullanılan yöntemler, organik bir maddenin uygun bir çözücü ile ekstraksiyonu esasına dayanır ve % 98-99 oranında giderme yapılabilmektedir. Ancak, bu derece yüksek verimlilik bile konsantre fenolik atık suların arıtılmasında belli miktarda fenol artığı bırakmaktadır (Patterson, 1975). Koppers (Fischer, 1965) hafif yağ ekstraksiyonu ile 1500-2000 mg/L'deki fenol konsantrasyonunun 10-30 mg/L'ye düştüğünü bildirmiştir. Buradan da görüldüğü gibi, yüksek konsantrasyonlardaki fenollü çözeltiler için arıtma mümkün olsa da sonuçta artık fenol konsantrasyonu standartların üzerinde kalmaktadır (Patterson, 1975). Orta dereceli kirliliği oluşturan 5-500 mg/L fenol konsantrasyonlu fenol içeren atık suların arıtılmasında biyolojik arıtma geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu prosesler, göllerde, oksidasyon hendeklerinde ve aktive edilmiş çöp çukurlarında yapılmaktadır. Bu konsantrasyonlarındaki fenol giderimi için diğer arıtma yöntemleri de aktive edilmiş karbon yöntemidir ve biyolojik arıtmaya rakip olarak görülmektedir. Fenolün, kimyasal oksidasyonlar ile giderilmesi uygulamasında farklı pH'larda alüminyum ve demir tuzları ile koagülasyon sayesinde 100-125 mg/L'lik konsantrasyonlarda sadece %10-20 fenol uzaklaştırılabilmektedir. Permanganat oksidasyonu ile 125 mg/L'de %62.4'lük uzaklaştırma sağlanabilmektedir. Bununla birlikte kireç ilavesi ile %100'lük bir uzaklaştırma elde edilmiştir. Oksidasyon kimyasalı olarak ozon da kullanılabilir. Ancak fenol uzaklaştırılması için çok verimli olmasına karşın maliyeti çok yüksektir. Çok yüksek konsantrasyonlar dışında, biyolojik arıtma genellikle fenolü 0,5-1 mg/L'ye düşürebilmektedir. 1-0,1 mg/L'nin altındaki seviyeler için arıtma başka proseslerle sağlanabilir. Bu seyreltik fenolik atıkların

arıtılmasında kimyasal yada fizikokimyasal yöntemler biyolojik yöntemlerin yerini tutmaktadır. Aktif karbon kullanımı tersiyer arıtma prosesi olarak organiklerin uzaklaştırılması için iyi olarak kabul edilmiştir. Orta dereceli ve seyreltik fenolik atıklar için eşit etkilidir. Proses fenolün düşük pH'larında ve diğer zayıf organik asitlerde etkilidir (Patterson, 1975).

2.6 Adsorpsiyonun Fenol Giderimindeki Yeri

Adsorpsiyon sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin bir yoldur (Mckay, 1987). Pek çok araştırmacı adsorpsiyon prosesinin fenol giderilmesi için temel mekanizma olduğunu göstermiştir (Leyva-Ramos, 1994). Aktif karbon adsorpsiyonu atık sulardan belirli organiklerin uzaklaştırılmasında çok etkilidir. Özellikle çok büyük yüzey alanına sahip olduğu için sulardan giderilmesi mutlaka gerekli olan organiklerin adsorpsiyonunda kullanılır (Kirk Othmer, 1982). Aktif karbon ile adsorpsiyon, geleneksel arıtma yöntemleriyle giderilmesi zor olan organiklerin sulardan uzaklaştırılmasında tercih edilir (Vidic vd., 1991). Adsorpsiyon van derWaals kuvvetlerinin bir sonucu olarak ve/veya aktif karbon yüzeyi üzerindeki diğer adsorpsiyon yüzeylerinde oluşan daha zayıf yük transferi komplekslerinin bir sonucu olarak oluşur (Yonge vd., 1985). Çözünmüş moleküller karbonun yapısındaki gözeneklere nüfuz ederek çözüldüğüden ayrılır. Adsorpsiyon kapasitesi, bir karbonun:

- a)- gözenek yapısının,
- b)- yüzeyin kimyasal özelliğinin,
- c)- çözelti pH'ının bir fonksiyonudur (Sechrist vd., 1951).

Aktif karbonun granül yada toz hali kullanılmaktadır. Ticari olarak elde edilebilir aktif karbonlar genellikle hindistan cevizi kabuğu, odun veya kömür gibi doğal maddelerden ve belli yüzey özelliklerini taşıyacak şekilde üretilir (Streat, 1995). Organik maddelerin aktif karbon ile adsorplanarak giderilmesi günümüzde en etkili ve ekonomik yoldur (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991). Araştırmalar kül, kömür tozu, toprak, linyit ve saman gibi düşük maliyete sahip adsorbanlar üzerinde yoğunlaşmaktadır.

2.7 Adsorpsiyon ile Fenol Giderimi Konusunda Yapılmış Olan Çalışmalar

Adsorpsiyon, uygun bir ara yüzey üzerinde çözelti içindeki çözünen maddelerin toplanması işlemidir. Ara yüzey sıvı ve bir gaz, bir katı veya diğer bir sıvı olabilir (Eckenfelder, 1996). Adsorpsiyon olayı, tam anlamıyla anlaşılammış önemli bir işlemdir. Bir maddenin adsorptif

kuvveti, o maddenin fiziksel (özellikle yüzey alanı) ve kimyasal tabiatıyla belirlenir (Özdemir, 1981).

Adsorpsiyonla fenol giderimi konusunda şimdiye kadar yapılmış olan çalışmalarda adsorban olarak en fazla aktif karbon kullanılmıştır. Diğer adsorbanların kullanıldığı çalışmalara da rastlanmaktadır. Şimdiye kadar yapılmış olan çalışmalar iki ana başlık altında incelenebilir.

- 1)- Aktif karbon ile fenol giderimi konusunda yapılmış çalışmalar,
- 2)- Diğer adsorbanlarla fenol giderimi konusunda yapılmış olan çalışmalar.

2.7.1 Aktif Karbon ile Fenol Giderimi Konusunda Yapılmış Çalışmalar

Atık sulardan organik maddelerin giderilmesinde gözenekli bir yapıya sahip olan aktif karbonun kullanımı en tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir.

Ticari olarak aktif karbonlar genellikle hindistan cevizi kabuğu, odun, kömür veya çeşitli tarımsal veya endüstriyel doğal maddelerin karbonizasyonu ile elde edilir. Aktif karbon 600-2000 m²/g yüzey alanına ve iyi düzenlenmiş gözenek yapısına sahiptir. Aktif karbon granül ve toz halinde olmak üzere iki şekilde kullanılabilen aktif karbon ile fenol adsorpsiyonu konusunda pek çok araştırma yapılmıştır.

Yonge ve arkadaşlarının (1985), granül aktif karbon ile pH 7'de (0,002 M fosfat tampon çözeltisi ile) yaptığı deneylerde dengeye 10 günde ulaşılmıştır. Granül aktif karbon ile yapılan çalışmalar sonucunda farklı giriş konsantrasyonlarının izoterm elde edilmesinde önemli bir etkiye sahip olmadığı bulunmuştur.

McKay ve arkadaşları (1985) tarafından yapılan bir çalışmada da p-klorofenolün fenolden daha fazla adsorplandığı görülmüştür. Klor atomunun varlığı polariteyi arttırdığından karbon yüzeyinde p-klorofenolün adsorplanması daha fazla olmaktadır.

Srivasta ve arkadaşları (1987), gübre fabrikalarından çıkan atık çamuru önce hidrojen peroksit ile okside ettikten sonra 200⁰C'ye ısıtmış ve ürünü soğuduktan sonra buhar, hava ve azot atmosferinde aktifleştirerek aktif karbon üreterek adsorpsiyon karakteristikleri ve özelliklerini araştırmışlardır. Adsorpsiyon çalışmaları, sürekli karıştırmalı bir reaktörde pH 2,4 ve 10'da 12 saat sürekli karıştırma yapılarak sistemin dengeye ulaşması beklenmiştir. Yapılan kinetik çalışmalarında düşük konsantrasyonlarda ve pH'ın 5'ten küçük olduğu durumlarda dinitrofenol adsorpsiyonunu çok iyi gerçekleştirdiğini ve adsorpsiyon kapasitesinin 128 mg/g olduğunu saptamışlardır.

Kim ve arkadaşları (1986), fenol uzaklaştırmak için bir granül anaerobik aktif karbon reaktörü ile adsorpsiyon, desorpsiyon ve biorejenerasyonu üzerine 200 gün süren bir çalışma yaparak 130 mg fenol/ gr granül aktif karbon adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı hesaplanmıştır.

Knetting ve arkadaşları (1986), fenoller ve çok zehirli klorlu fenoliklerin granül aktif karbon adsorpsiyonuna ilişkin karşılaştırmalı bir çalışma yapmışlardır. Fenollerin giriş konsantrasyonu 100 mg/l alınarak yapılan çalışma pH 4,8-5,6 arasında yürütülmüştür. Sulardaki fenoller için karbonun adsorpsiyon kapasitesi pKa ($pK_a=9,99$) değerine yakın pH'larda maksimuma ulaşmakta ve pK_a değerinin üzerinde ise hızla düşmektedir. Bu araştırmada kullanılan fenoliklerin granül aktif karbon tarafından adsorplanma sırası şöyledir: 2,4,6-triklorofenol > 2,4-diklorofenol > 2-klorofenol > 3-krezol > fenol. Granül aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 135 mg fenol/g granül aktif karbon olarak tespit edilmiştir.

Sabit yatak adsorpsiyon sisteminin çok geniş bir kullanım alanı olmasından dolayı fenol ve p-klorofenolün sabit yataklı reaktörde granül aktif karbon adsorpsiyonu McKay ve Bino (1986) tarafından sistemin matematik modelini yapılarak araştırılmış ve aynı sonuç elde edilmiştir.

Grant ve King (1990) fenolik bileşiklerin aktif karbon ile giderilmesi konusunda yaptıkları çalışmada, fenol ve granül aktif karbon n-heptan içinde temas ettirilmiştir. Adsorplanma sırası; p-metoksifenol > 2,4-dimetil fenol = p-klorofenol > fenol > p-nitrofenol olarak saptanmıştır.

Leyva ve Geankoplis (1994), fenolün sudaki çözeltisi ve fenolün sikloheksandaki çözeltisinin granül aktif karbon ile adsorpsiyonunu incelemişler ve sudaki fenolün daha iyi adsorplandığını bulmuşlardır.

Vidic ve arkadaşları (1991), granül aktif karbon ile fenollerin adsorpsiyonunda moleküler oksijenin etkisini fenol çözeltisinin pH'ı 0,01 M fosfat tampon çözeltisi ile 7'ye ayarlayarak çalışmışlardır. Deneyler sonucunda moleküler oksijenin varlığının, pekçok fenol bileşiği için, granül aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinde oksitleyici koşullar altında bileşenin granül aktif karbon yüzeyinde adsorplanması ve istenen maddenin polimerize olmasından dolayı artışa neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Cooney ve Xi (1994), tampon çözelti ile pH'ı 2,7 ve 12'ye ayarlanmış fenol çözeltilerinden toz halindeki aktif karbon ile adsorpsiyonunu dengeye ulaştığı 40 gün süreyle incelemiştir.

Srivasta ve Tvasi (1995), gübre fabrikası atık çamurundan elde edilen aktif karbon ile fenol adsorpsiyonu yanında özellikle aseton, asetik asit, metanol, nitrik asit ve sodyum hidroksit

çözeltileri kullanılarak rejenerasyon işlemi üzerindeki çalışmalara ağırlık vermişlerdir. Elde edilen aktif karbon bu çalışmalar sonunda adsorpsiyon kapasitesinin % 90' ını hala korumaktadır ve çözünebilir yeteneklerinden dolayı, organik rejenerantların, inorganik olanlardan daha etkili olduğu görülmüştür.

Streat ve arkadaşları (1995) samandan elde ettikleri aktif karbon ile yaptıkları çalışmalarda sistemin tamamen dengeye ulaşma zamanının 30 gün olduğu fakat aktif karbon ile fenol çözeltisinin temasının ilk 2 saati içinde hızlı bir adsorpsiyon işlemi ve adsorpsiyon kapasitesi ninise 117 mg/g'dir saptamışlardır.

Laszlo ve çalışma arkadaşları (1996), atık materyaller ve yan ürünlerden elde edilmiş çar ve aktif karbon kullanarak bir ya da iki bileşenli sulu çözeltilerden fenol ve 2,3,4-triklorofenolü gidermek için çalışmışlar ve adsorpsiyon üzerindeki aktivasyon etkinin performansını araştırmışlar. Evsel atık, tohum kabuğu, pirinç kabuğu, araba lastiği gibi atıklar önce ayıklanıp, kurutulup ve pirolize edilmiş ve sonra aktivasyon işleme tabi tutulmuştur. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda en iyi sonuçları tarımsal yan ürünlerinden elde üretilen aktif karbonlar ile göstermiş ve iki bileşenli çözeltilerden 2,3,4-triklorofenolün daha iyi adsorplanıp giderildiği görülmüştür.

Daifullah ve arkadaşları (1997) tarafından aktif karbona fenol (P), m-,p-kresol (Cr), 2-klorofenol (2-CP), 4-nitrofenol (4-NP), 2,4-diklorofenol (2,4-DCP) ve 2,4-dinitrofenolün (2,4-DNP) tutulması incelenmiştir. Aktif karbon üretiminde kayısı çekirdeği kullanmıştır. Aktivasyon ise H_3PO_4 ile gerçekleştirilmiştir. İki bileşikli fenoller tek bileşiklilere göre daha çok miktarda adsorplanmaktadır. $P < Cr < 2-CP < 4-NP < 2,4-DNP < 2,4-DCP$ sırayla fenol giderimi, molekül boyutlar ve asitliği artmakta ve adsorbantların çözünürlüğü azalmaktadır.

Yener ve arkadaşları (1997), granüler aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur kullanarak fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu, ortam pH'ının, başlangıç kirletici derişiminin ve bağlı grupların fonksiyonu olarak incelenmiş ve bu parametrelerin adsorpsiyon hızı ve verimliliği üzerine etkilerini araştırmıştır. Adsorpsiyonun matematiksel tanımlanmasında Freundlich ve Lagmuir adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Başlangıç pH'ının fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyon hızlarına etkisi incelendiğinde aktif karbon için maksimum adsorpsiyonun elde edildiği pH değerleri, fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol için sırasıyla pH: 8, pH: 1, pH: 6 olduğu, kurutulmuş aktif çamur için her üç kirleticide pH:1 değerinde en yüksek adsorpsiyon hızlarının elde edildiği, pH:4 civarında hızların düştüğü ve pH'ın daha da artışıyla adsorpsiyon hızlarının tekrar arttığı

görülmüştür. Başlangıç kirletici derişiminin fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonu üzerine etkisi incelendiğinde başlangıç kirletici miktarı arttıkça, dengede adsorplanan kirletici miktarlarının arttığı, buna karşılık verim değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi karşılaştırıldığında her üç kirleticinin kurutulmuş aktif çamur ve aktif karbona adsorpsiyonlarının Langmuir adsorpsiyon modeline, Freundlich modeline göre daha az uyduğu görülmüştür. Aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur karşılaştırıldığında, aktif karbon her üç kirleticiyi de kurutulmuş aktif çamurdan daha yüksek kapasiteyle adsorpladığı gözlenmiştir.

Rengaraj ve arkadaşları (2001) kauçuk (RSSC) ve tarımsal atıkların yan ürünlerinden ürettikleri aktif karbonu kullanarak sulu çözeltiden fenolün giderimi incelenmiştir. Bu çalışmada kauçuktan elde edilmiş aktif karbon ile fenolün giderimi kesikli ve kolon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon eşitliğinin derecesi çözeltinin pH'si, adsorbant miktarı ve temas süresinin fonksiyonu olarak saptanmıştır. Adsorpsiyon kapasite eşitliği doğrusal Freundlich izoterm kullanılarak elde edilmiştir. Ticari aktif karbonla karşılaştırılmalı kolon çalışmada kauçuktan elde edilmiş aktif karbonun ticari aktif karbona kıyasla 2,25 kat daha verimli olduğu gözlenmiştir.

Roostaei ve arkadaşları (2003) tarafından silika jel, HiSiv 3000, aktif alümina, aktif karbon, Fitrasorb-400 ve HiSiv 1000 adsorbant kullanarak sudan fenol giderimi için adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi geliştirilmiş; deneysel verilerin bu izoterm modellerine çok iyi uyduğu gözlenmiştir. Kinetik deney sonuçlarına göre adsorbantlar arasında HiSiv 1000' in adsorpsiyon hızı en yüksek olduğu görülmektedir. Partikül boyutu deneylerde partikül boyutun değişimiyle HiSiv 1000' in kapasitesinde değişim olmadığı ancak partikül boyutun artmasıyla adsorpsiyon hızının azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için 25, 40 ve 55 °C' da çalışılmıştır ve sıcaklık artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. HiSiv 1000'in termal rejenerasyonu 360 °C' da gerçekleştirilmiş ve HiSiv 1000'in adsorpsiyon kapasitesi 14 rejenerasyon devir sonra değişmemiştir.

Su ve arkadaşları (2004) tarafından sulu çözeltideki fenolün farklı gözenek yapılı ve yüzey özellikli gözenekli karbonlara adsorpsiyonu incelenmiştir. Karbon numunelerini yapıları ve yüzey özelliklerini N₂ adsorpsiyonu, su buhar adsorpsiyonu, X-ışın foto elektron spektrometre (XPS), ve termogravimetrik analizi (TGA) kullanarak karakterize etmişlerdir. Azot ortamda termal işlemin yüzeydeki oksijen içeren gruplarını gidererek fenolün adsorpsiyon davranışını değiştirdiği gözlenmiştir. Termal işlemde sonra gözenekli karbonlara fenolün adsorpsiyonu

gözle görülür artmıştır.

İpek (2004) ters ozmos ile fenol giderme kapasitesi üzerine geleneksel ön işleme olan filtrasyon ve granüller aktif karbonun etkisini incelemiştir. pH 4 – 9 aralıkta yapılan iki deney serisinin birinde fenol içeren su numunesi sadece ters ozmos membrandan geçirilmiş ve diğerinde numune ters ozmos membrandan geçirilmeden önce filtre ve ticari aktif karbondan geçirilmiştir. Sonuç olarak en iyi ters ozmos fenol giderimi ön işlemi ticari aktif karbon olan deneyde elde edilmiştir. Ters ozmos ile fenol konsantrasyonu 0,25 mg/l'e kadar düşürülmüştür.

Tziotzios ve arkadaşları (2005) asılı hücrelerin kesikli kültürleri ve büyüme prosesleri kullanarak fenol giderimi üzerine çalışmışlar. Zeytin özden elde edilen bakteri zenginleştirilir ve asılı-büyüme erlen reaktör kullanılmıştır. Endüstriyel atık sudan biyolojik fenolü gidermek için pilot ölçekte paketlenmiş yatak reaktör kurulup işletilmiştir. Paketlenmiş yatak reaktör ün fenol giderme hızı asılı-büyüme reaktöre göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Optimum filtre performansı ve sürekliliğini araştırmak için iki işletme modu kullanmışlar. Son olarak giderme hızı 12,65 g fenol/l iken sürekli işletme modda giderme hızı 0,082 g fenol/l olarak elde edilmiştir.

Ahmaruzzaman ve arkadaşları (2005) H_3PO_4 ile işlenmiş kömür ve kömür atıklarını kullanarak atık sulardan fenol giderilmesini araştırmışlar. Bu çalışmada 1000 ppm'lik fenol konsantrasyonlu atık sular ile kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Diğer düşük maliyetli adsorbantlar olan petrol kömürü, kömür cürufu ve pirinç kabuk çarı da kullanılmıştır. pH, kontakt zamanı ve sıcaklık gibi sistem değişkenlerin etkileri araştırılmıştır. Tüm fenol-adsorbant sistemlere Freundlich, Langmuir ve Redlich–Peterson adsorpsiyon modellerin uygunluğu incelenmiştir. Deney sonuçlara göre bütün fenol-adsorbant sistemlere Redlich–Peterson sistemin uyduğu görülmüştür.

Namane ve arkadaşları (2005) tarafından granüller aktif karbon kullanılarak çeşitli fenol bileşikleri ve asit ve baz boyaların adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır ve ticari aktif karbon ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada granüller aktif karbon kahve tortunun kimyasal aktivasyonu ile hazırlanmıştır. Üretilen ve ticari granüller aktif karbonlara fenollerin ve boyaların (asit ve baz) adsorpsiyon izotermeleri kesikli çalışma ile saptanmıştır. Deneysel sonuçları Freundlich ve Langmuir izoterm modellerin her ikisine uyduğu gözlenmiştir.

Srivastava ve arkadaşları (2005) tarafından zengin uçucu küllü karbon (BFA), ticari aktif karbon (ACC) ve laboratuarda üretilmiş aktif karbon (ACL) kullanılarak fenol giderimi

çalışmaları yapılmıştır. Kesikli deneyler, fenol giderilmesinde farklı deneysel parametrelerin (başlangıç pH, kontakt zamanı, adsorbant miktarı ve başlangıç konsantrasyonu) etkisini değerlendirmek için yapılmıştır. Adsorpsiyon izoterm ve adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkilerini incelemek için başlangıç konsantrasyonu 75 – 300 mg/l arasında değişmiştir. Fenol gidermek için optimum koşulları $pH \approx 6,5$, adsorbant miktarı ≈ 10 g/l ve denge zamanı ≈ 5 h olarak saptanmıştır. Tüm fenol-adsorbant sistemlere Freundlich, Langmuir, Temkin, Toth Radke–Prausnitz ve Redlich–Peterson adsorpsiyon modellerin uygunluğu incelenmiştir. Deney sonuçlara göre bütün fenol-adsorbant sistemlere Redlich–Peterson sistemin uyduğu görülmüştür.

2.7.2 Diğer Adsorbanlarla Fenol Giderimi Konusunda Yapılmış Çalışmalar

Obayashi ve arkadaşları (1985), akrolein'in vinil polimerizasyon ürünü fenol adsorpsiyonunda kullanılmış ve polimer içindeki % 30-50 oranında akroleinin iyi bir fenol adsorpsiyonu sağladığını böylece özellikle endüstriyel atık sulardan düşük konsantrasyondaki fenolün uzaklaştırılmasına olanak sağlayabileceğini göstermiştir.

Kumar ve arkadaşları (1987), kömürün yüksek sıcaklıkta yanmasıyla oluşan ince külleri 500 ppm'e kadar olan fenol çözeltilerinden 50-500 ppm arasında fenol adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanmışlar ve ince külün doygunluğa ulaşması için geçen sürenin granül aktif karbonunkinin yaklaşık iki katı olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin aktif karbonunkinden daha düşük olduğunu saptamışlardır.

Anyon değiştirici reçine ile p-nitrofenol ve p-klorofenolün adsorpsiyonu ile hem teorik hem deneysel bir çalışma Huang ve Cho (1988) tarafından yapılmıştır. Bazı araştırmacılar tarafından ise dolomit adsorban olarak kullanılmıştır. Fakat bu çalışmadan olumlu bir sonuç elde edilememiştir. Dolomit fenolü çok az adsorplamış veya hiç adsorplamamıştır.

Ku ve arkadaşları (2000) fenolün sulu çözeltiden farklı koşullarda fonksiyonel grubu olmayan Amberlite XAD-4 (polistiren divinilbenzen) reçine ile adsorplamaya denemişler. Bu çalışmada fenol, 2-klorofenol, 2,4- diklorofenol, 2,4,6-triklorofenol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-metilfenol ve 2,4-dimetilfenol olarak çalışılmıştır. Asidik ortamdaki XAD-4 ile fenol etkin olarak giderilmektedir. Alkalik ortamda ve çözeltilerin sıcaklığı arttıkça XAD-4 reçine ile fenol giderilmesi azalmaktadır. Deney sonuçlarının XAD-4 reçine ile Langmuir ve Freundlich modellerin her ikisine de uyduğu görülmektedir.

Asheh ve arkadaşları (2002) tarafından bentonit kullanılarak sulu çözeltiden fenol giderimi

çalışmaları yapılmıştır. Na-bentonit fırında 850 °C' da fiziksel işleme tabi tutulmuştur. Doğal bentonit < sikloheksan ile işlenmiş bentonit < termal işlenmiş bentonit < CTAB bentonit < Al-Bentonit < CTAB/Al-Bentonit sırayla fenol giderimi artmıştır. Çözeltinin konsantrasyonu veya başlangıç pH'nın artmasıyla çözülden fenol giderimi artmaktadır. Bu çalışmada sıcaklık artmasıyla bentonit ile fenolün giderimi azaldığı görülmüştür. Deneysel sonuçlarına göre Freundlich izoterm modeline çok iyi uyduğu gözlenmiştir.

Kujawski ve arkadaşları (2003) atık sulardan fenölü gidermek için membran teknikleri, adsorpsiyon uygulamasıyla kümen oksidasyon süreç ile fenol üretimini araştırmışlar. Su-Fenol karışımlarının ön buharlaştırma ile PEBA, PERVAP 1060 ve PERVAP 1070 membran karışımlarının taşıma ve saflaştırma özellikleri incelenmiştir. PEBA membran kullanılmasında en iyi fenol giderildiği belirlenmiştir. Membran bazlı fenol ekstraksiyonunda MTBE, kümen ve hidrokarbonların karışımları uygulanmıştır. Farklı Amberlite reçineler üzerine fenol adsorpsiyonu araştırılmış ve sulu çözümlerden fenol giderilmesinde Amberlite XAD-4 reçine iyi sonuç göstermiştir.

Chang-Gun Oh ve arkadaşları (2003) tarafından çapraz bağlanmış polistiren yataklar macroporeticüler poli(vinilbenzilklorid-divinilbenzen) kopolimer yatak kullanarak Friedel-Crafts modifikasyonu ile hazırlanmıştır. Onların adsorpsiyon davranışları fenol, 4-klorofenol ve 2,4-diklorofenol gibi sulu fenolik çözümler ile araştırılmıştır. Çift gözenekli çapraz bağlanmış yataklar sadece adsorpsiyon kinetiği ticari polistirenik adsorbanlardan yüksek olmadığı adsorpsiyon kapasitesi de büyük olduğu görülmüştür.

Pan ve arkadaşları (2004) sulu çözülden fenol bileşiklerin adsorpsiyonu çalışmasını, makro gözenekli polimerik adsorbant olan (MCH-111)'ten türetilmiş (CHA-111) ve zayıf anyon değiştirici (ND-900) ile gerçekleştirmişler. Deneysel sonuçlara göre MCH-111 ve ND-900 ile fenol adsorpsiyonunda polimerik matristeki amino fonksiyonel grupların önemli rol oynadığı, ve polimerik matris üzerindeki amino grup ve fenol moleküllerin arasında hidrojen bağı olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon davranışı yarı-empirik Freundlich izoterm ile yorumlanmışlardır. Adsorpsiyon mekanizmasına uygunluğunu Polanyi adsorpsiyon potansiyel teorisine dayanmış enerji yayılma model ile açıklamışlardır.

Denizli ve arkadaşları (2005) Pleurotus sajor caju mantarı kullanarak sulu çözülden fenollerin (fenol, *o*-klorofenol, *p*-klorofenol ve 2,4,6-triklorofenol) giderimi çalışmaları yapmışlardır. Fenol ve klorofenollerin biosorpsiyonu 4 saatte dengeye ulaşmıştır. Pleurotus sajor caju üzerine fenol ve klorofenollerin maksimum adsorpsiyonu fenol için 0,95 mmol/g,

o-klorofenol için 1,24 mmol/g, *p*-klorofenol için 1,47 mmol/g ve 2,4,6-triklorofenol için 1,89 mmol/g Afiniteleri sırasıyla: 2,4,6-triklorofenol > *p*-klorofenol > *o*-klorofenol > fenol. Fenol ve klorofenollerin *Pleurotus sajor caju* üzerine bağlanması pH'ya bağlı olduğu açıkça görülmüştür. pH'nın artmasıyla fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür.

Bódalo ve arkadaşları (2005) geniş çapta kullanılan ticari yaban turpu peroksit (HRP) ve soya fasulye peroksidin (SBP) atık sulardan fenol tutma kapasitelerini karşılaştırmışlar. Her iki enzimler nötr pH ortamda en yüksek gidermeyi sağlamıştır ve pH 6,0 ve 8,0 arasında hala aktiflerdi. Sonuçlara göre her iki enzim 25 ve 40 °C sıcaklık arasında aynı miktarda fenol gidermiştir. Çalışmada polietilen glikolsuz ve farklı konsantrasyonlarda etilen glikol eklenerek fenol giderimi optimize edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre HRP'nın uygun olduğu ama eklenen polietilen glikol miktarı önemli olduğu görülmüştür.

Ikehata ve arkadaşları (2005) tarafından sulu fenolün işletimi için *Coprinus cinereus* UAMH4103 ve *Coprinus sp.* UAMH 10067 ile üretilmiş non-ligninolitik mantar peroksidaz saflaştırılmış, karakterize edilmiştir. Saflaştırılmış *Coprinus* peroksidazın molekül ağırlığı 36 kDa olduğu gösterilmiştir. Buna rağmen işlenmemiş ve saflaştırılmış iki *Coprinus* peroksidazların katalitik özelliklerinin neredeyse aynı ve kararlılıkları çok farklı olduğu ve 50 °C ve bazik koşullar (pH 10'a kadar) altında *Coprinus sp.* UAMH 10067'tan elde edilen peroksidaz *C. cinereus* UAMH 4103'tan elde edilen enzime göre daha kararlı olduğu saptanmıştır. *Coprinus* peroksidaz ile fenol giderme verimi daha önce çalışılmış bitki peroksidazlar ile karşılaştırılmıştır. *Coprinus sp.* UAMH 10067'den elde edilmiş peroksidazın geniş çalışma pH aralığı, yüksek ısı ve alkaline dayanıklılığı ile endüstriyel atık sulardan fenol gidermesinde avantaj sağladığını vurgulamışlar.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneyselerde Kullanılan Adsorbanlar

Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan aktif karbonlar, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu (YTÜAF) tarafından desteklenen 23-07-01-03 numaralı ve “Aktivasyon Yöntemlerinin Lignoselülozik Malzemelerden Üretilen Aktif Karbonun İçme Sularındaki Ağır Metal Ve Organik Madde Giderilmesine Etkileri” konulu proje kapsamında Dertli (2004) tarafından “Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi” adlı Yüksek Lisans tezinde vişne çekirdeklerinin 773 K ve 5 K/dk ısıtma hızıyla karbonizasyonu ile üretilmiştir. Üretilen aktif karbon numunelerin 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranında KOH ve ZnCl₂ ile karıştırılarak empregnasyon yapılmıştır. Bu çalışmalarda üretilen numunelerden KOH empregnasyonlular sırasıyla KK500-1, KK500-2, KK500-3, KK500-4 ve ZnCl₂ empregnasyonlular sırasıyla KZ500-1, KZ500-2, KZ500-3, KZ500-4 kodları ile bahsedilecektir. Fenol giderilmesinde kullanılan diğer adsorban numuneleri ise CPGL-F kod numaralı ticari aktif karbon, XAD-2 ve MN-200 kod numaralı polimerik adsorbanlardır.

Aktif karbon içme suyu kaynaklarından organik bileşiklerin giderilmesinde en iyi teknik olarak bilinmektedir. Bununla birlikte sentetik polimerik materyallerin kullanımı hakkında büyük ölçüde araştırmalar yürütülmektedir. Polimerik adsorbantların rejenerasyonlarının kolay olması aktif karbonlar ve polimerik adsorbantlar arasındaki en önemli farktır. Düşük bağlanma afiniteli polimerik adsorbantlar suyla karışabilen organik çözücüler, bazlar veya asitler ile rejenerasyon yapılabilir iken aktif karbonlar tersinmez olarak bağlanmaktadır. Aşınma kayıpların ihmal edilebilir az olmasından ve fiziksel dayanaklığından dolayı uzun süreli çevrimlerde kullanılabilir. KZ500-4

XAD-2 ve MN-200 polimerik adsorbanlarının yüzey alanı, gözenek çapı ve hacimlerine ilişkin özellikleri Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Polimerik adsorbanların gözenek özellikleri (Horner, 1999)

Numune Kodu	BET Yüzey Alanı m ² /g	Ortalama Gözenek Çapı, Å	Toplam Gözenek Hacmi cc/g
MN-200	800-1000	850-950	-
XAD-2	300	90	0,9345

XAD-2 ve MN-200 polimerik adsorbanlarının bileşimlerine ilişkin özellikleri Çizelge 3.2'de görülmektedir.

Çizelge 3.2. XAD-2 ve MN-200 polimerik adsorbanlarının bileşimleri (Horner, 1999)

Adsorbant	Karbon %	Hidrojen %	Klor %	Oksijen %
XAD-2	88,86	7,82	-	3,32
MN-200	84,1	5,81	0,97	9,12

Deneylerde kullanılan aktif karbonların gözenek özelliklerine ait bilgiler Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Aktif Karbonların Gözenek Özellikleri (Dertli, 2004)

Numune Kodu	BET Yüzey Alanı, m ² /g	Ortalama Gözenek Çapı, Å	Toplam Gözenek Hacmi, cc/g	Mezo ve makro gözenek hacmi, cc/g	Mikrogözenek hacmi, cc/g
K-500	360	565	0,2157	0,2143	0,0014
KK-1	456	539	0,3018	0,2910	0,0108
KK-2	465	621	0,1258	0,1229	0,0029
KK-3	431,3	830	0,3133	0,3104	0,0029
KK-4	261,9	1250	0,3047	0,3047	0,0000
KZ-1	298,2	147	1,0758	1,0519	0,0239
KZ-2	333,6	183	0,1836	0,1835	0,0001
KZ-3	287,4	406	0,2788	0,2780	0,0008
KZ-4	170,3	646	0,2151	0,2114	0,0037
CPG-LF	648,5	4450	0,1767	-	-

3.2. Adsorbanların Karakterizasyonu

3.2.1. FT-IR

Üretilen aktif karbonların ve başlangıçta sadece karbonize edilmiş numunelerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR (Fourier Transform InfraRed) spektrometreden yararlanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda üretilen numunelerin analizinde, MATTSON 1000 FT-IR spektrometre kullanılmış ve elde edilen veriler mevcut yazılım programı kullanılarak grafik hale dönüştürülmüş ve değerlendirilmeleri yapılmıştır. Numune ölçümleri için yaklaşık olarak %1 oranında aktif karbon içerecek şekilde, KBr ve numune karıştırılarak peletler hazırlanmıştır. Hazırlanan numune-KBr peletlerinin $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında yapılarındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve yapılar aydınlatılmaya çalışılmıştır.

3.2.2. pH Titrasyonu

pH titrasyonu eğrileri iyon değiştiricileri karakterize etmek için kusursuz bir yöntemdir. (Helfferich, 1995). Titrasyon eğrilerinin şekli adsorban üzerindeki zayıf asidik gurupların varlığını gösterir (Tai vd., 1999)

Adsorbanların pH titrasyonları Helfferich (1995) bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Okunan pH değerine karşı, başlangıçta örneklere eklenen 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH miktarlarının grafiği çizilmiştir.

3.2.3. Zeta Potansiyeli

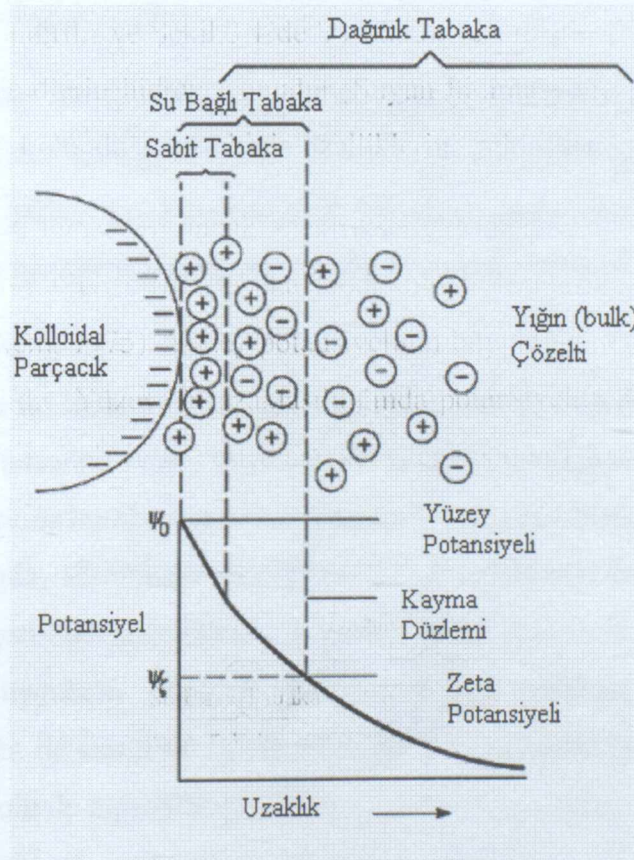
Zeta potansiyeli katı partikül yüzeyinin elektriksel potansiyelini belirleyen fiziksel parametredir (Li vd., 2003). pH değerine karşı zeta potansiyelinin ölçümü adsorban yüzeyinin asitlik ve bazlık özellikleri ile isoelektrik noktanın (IEP) belirlenmesine yardımcı olur. Zeta potansiyeli grafiğinde, asidik fonksiyonel grupların varlığı ve geliştirilen oksidasyon adımlarına karşı grupların değişkenliği izlenebilir.

Kolloidal parçacıkların üzerindeki yükler asidik fonksiyonel grupların iyonizasyonundan kaynaklanır. Genellikle negatif yüklü olan bu parçacıkların yüzey yüklerinin ölçülmesi zordur. Çünkü çözelti içerisinde bulunan zıt yükler parçacığın etrafını zamanla sararlar ve sabit tabaka bu karşıt yüklü iyonlarla kaplanır ve yüzeyin nötralleşmesine neden olurlar. Çözeltide ise katı yüzey yüküne göre ters işaretli yüklerden daha fazla bulunan bir tabaka

oluşur (Kirk Othmer, 1971).

Parçacıkların zıt iyonlarının hızı potansiyel farklılıkların ölçümüne dayanan mikroeletroforez gibi çeşitli tekniklerle ölçülebilir. Bununla beraber bu sadece parçacık ile yığın (bulk) çözeltisi arasındaki net gücün kayma düzlemindeki yükünü verir ve parçacıkların bağımsız bir şekilde hareket edebilmesi için oldukça küçüktür. Bu düzlemdeki yük zeta potansiyeli olarak adlandırılır ve Şekil 3.1'de Ψ_z olarak verilmiştir. Diğer önemli dengeleyici güç ise hidrofilik kolloidlerin hidrasyonudur. Suyun hidrasyonu parçacığın dış yüzeyini modifiye ederek içinde bulunduğu çözeltinin özelliklerine yaklaştırır.

Katı parçacık ile çözelti temas sınırındaki elektriksel çift tabakanın yapısı, Helmholtz teorisi (1829) ve Chapman-Gouy'un diffüz tabaka modelinin birleşmesinden doğan Stern modeli (1924) kullanılır (Berkem, 1975). Yüzey potansiyelinin büyüklüğü, çift tabakanın kalınlığına ve yüzey yüküne bağlıdır. Yüzeyden uzaklaşıldığında potansiyelde de düşme gözlenir. Zeta potansiyeli çift tabakanın sabit ve serbestçe hareket eden kısımları arasındaki potansiyeldir.



Şekil 3.1 Katı parçacığın çift tabaka modeli (Kirk Othmer, 1971)

Zeta potansiyeli ölçümleri Zetasizer 3000 HSA marka zeta sizer da gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan örnekler pH değerleri okunduktan sonra enjektör yardımıyla zetasizer cihazına enjekte edilmiş ve pH değişimiyle zeta potansiyeli değerleri tespit edilmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Deneyleri

3.3.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon yada moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Burada birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Walls kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür.

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için rejenerasyon işlemi uygulanır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.

Değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük

çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon gibi kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olursa, adsorban daha fazla madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır.

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Konsantrasyon değişimine bağlı olarak cereyan eden difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

- Film Difüzyonu: Adsorban yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorbatın adsorban yüzeyine difüzyonu.
- Por Difüzyonu: Adsorbat molekülünün çapına, konsantrasyonuna vb. diğer şartlara bağlı olarak adsorban yüzeydeki gözeneklerin içerisine doğru difüzyonu.

Difüzyon olayından başka, adhezyon olayı ile de moleküller katı maddenin yüzeyine gelerek yapışırlar. Böylece moleküllerin adsorpsiyonu temel olarak, film difüzyonu, por difüzyonu ve adhezyon olayları ile üç şekilde gerçekleşir.

Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması; por sayısı, toplam por alanı ve por çapları dağılımına bağlıdır.

Polar adsorbanlar hidrofilitirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbanlar ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbanlar, polimer adsorbanlar ve silikalit sayılabilir.

Yüzeyde kompleksleşme ile ifade edilen modelde, çözelti içindeki adsorbatın yüzey üzerindeki atomlara kimyasal olarak bağlanması ve çözeltideki iyonlar ile adsorbanın yüklenmiş yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşim, katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon reaksiyonlarını ifade eder. Partikül yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur (Beyhan, 2003).

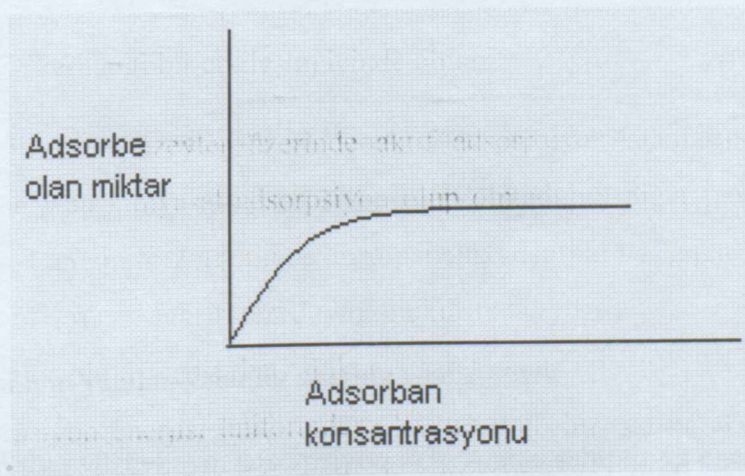
3.3.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır. Uygulamada en çok kullanılan izotermier Langmuir ve Freundlich izotermieridir.

3.3.1.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz.

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel yada kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermiere göre daha iyi açıklamaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır (Şekil 3.2). Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.



Şekil 3.2 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^*b} + \frac{C_e}{Q} \quad (3.2)$$

Burada;

Q ve b = Langmuir izotermi sabitleri

C_e = Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

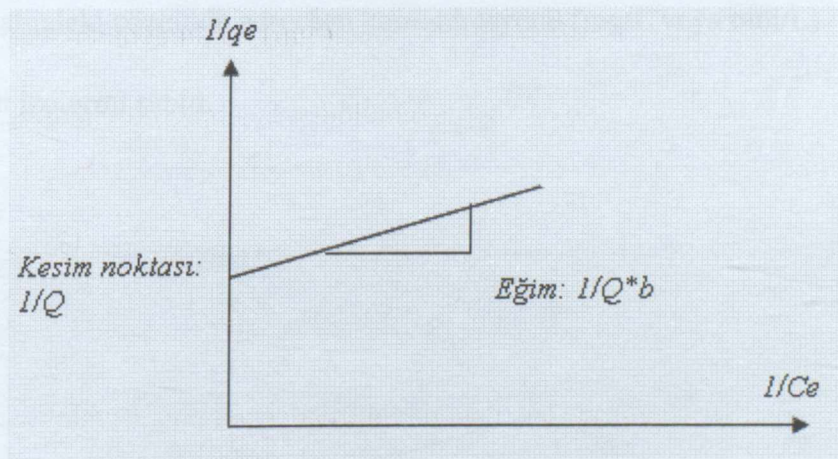
q_e = Adsorbe olan madde miktarı (mg)

yukarıdaki eşitlikte her iki taraf C_e 'ye bölünürse;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^*b * C_e} + \frac{1}{Q} \quad (3.3)$$

elde edilir.

Eğer adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri noktalandığında Şekil 3.3'deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da sabit değerler sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasıdır.



Şekil 3.3 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,

- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahiptir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz (Smith, 1981; Beyhan, 2003).

3.3.2.2 Freundlich İzotermi

Freundlich (1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

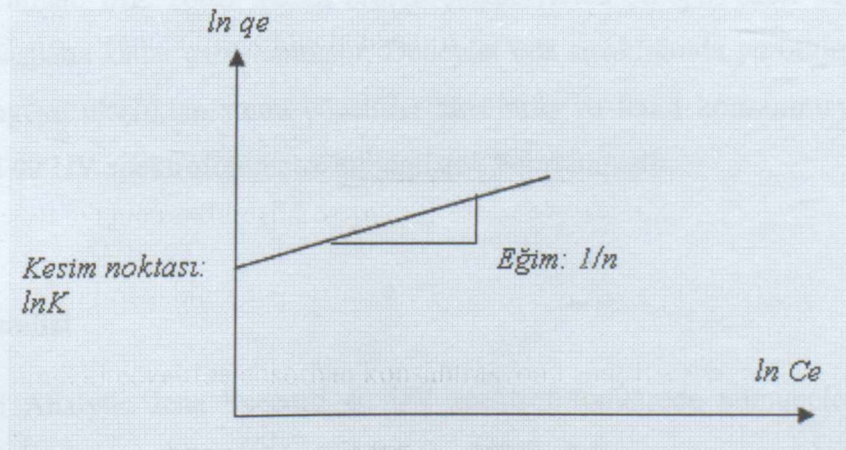
$$q_e = K * C_e^{(1/n)} \quad (3.4)$$

q_e = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya mol)

K = Freundlich izotermi sabiti

C_e = Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

n = Freundlich izotermi sabiti



Şekil 3.4 Freundlich izotermi (Benefield vd.,1982; Beyhan, 2003)

Freundlich denkleminin her iki tarafının ln'i alınır, denklem;

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \ln C_e \quad (3.5)$$

şekline girer. Böylece, $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 3.4'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada $1/n$ ve $\ln K$ sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesim noktalarından belirlenir (Benefield vd.,1982; Beyhan, 2003).

3.4. Fenol Sorpsiyon Deneilerinin Yürütülmesi

Bu çalışmada fenolun, vişne çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ve polimerik adsorbanlarla sorpsiyonu kesikli çalışan sistemde farklı pH ve adsorban miktarı parametreleri esas alınarak incelenmiştir.

Çalışma pH'ları sırasıyla 6,5 ve 9 olarak seçilmiştir. Deneilerde çözelti pH'sını sabit tutabilmek için 24 saatte bir çözeltilerin pH'ları kontrol edilmiş ve 0,1N HCl - 0,1N NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltilerin pH'ları başlangıç pH'sına ayarlanmıştır. Sorpsiyon deneilerine çözelti pH'ları sabit kalana kadar devam edilmiştir. Başlangıç fenol çözeltisinin konsantrasyonu 25 ppm fenol olacak şekilde hazırlanmıştır. Bütün denemelerde adsorban miktarları sırasıyla 0,1 g, 0,08 g, 0,05 g, 0,02 g ve 0,01 g olarak alınmıştır. Toz aktif karbon numuneleri için 40µm elek altı kullanılmıştır. XAD-2 adsorbanın partikül boyutu 20-60 mesh ve MN-200 adsorbanının partikül boyutu 10-20 µm'dir. Adsorpsiyon çalışmalarında yukarıda belirtilen miktarlardaki numunelerin üzerine 100 mL hazırlanan fenol çözeltisinden ilave edilmiş ve Yamato MK 200D marka orbital çalkalayıcıda 90 rpm sabit karıştırma hızında sabit pH'a ulaşılan kadar çalkalanmıştır. Deneiler oda sıcaklığında yürütülmüştür. Çalışılan pH'larda dengeye ulaştıktan sonra çözeltiler süzülüş ve fenol konsantrasyonları Analytic Jena Specord 40 UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

3.5. Fenol Analizi

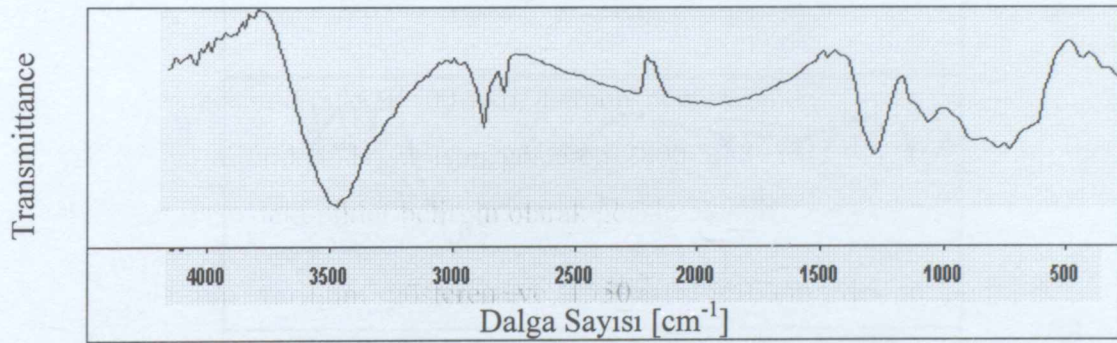
Fenol analizi Analytic Jena Specord 40 UV spektrofotometrede numunelerin doğrudan 1 ml'lik kuvarts küvetlerde 270 nm'de (Fabing Su, 2004) okunmasıyla gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 FT-IR

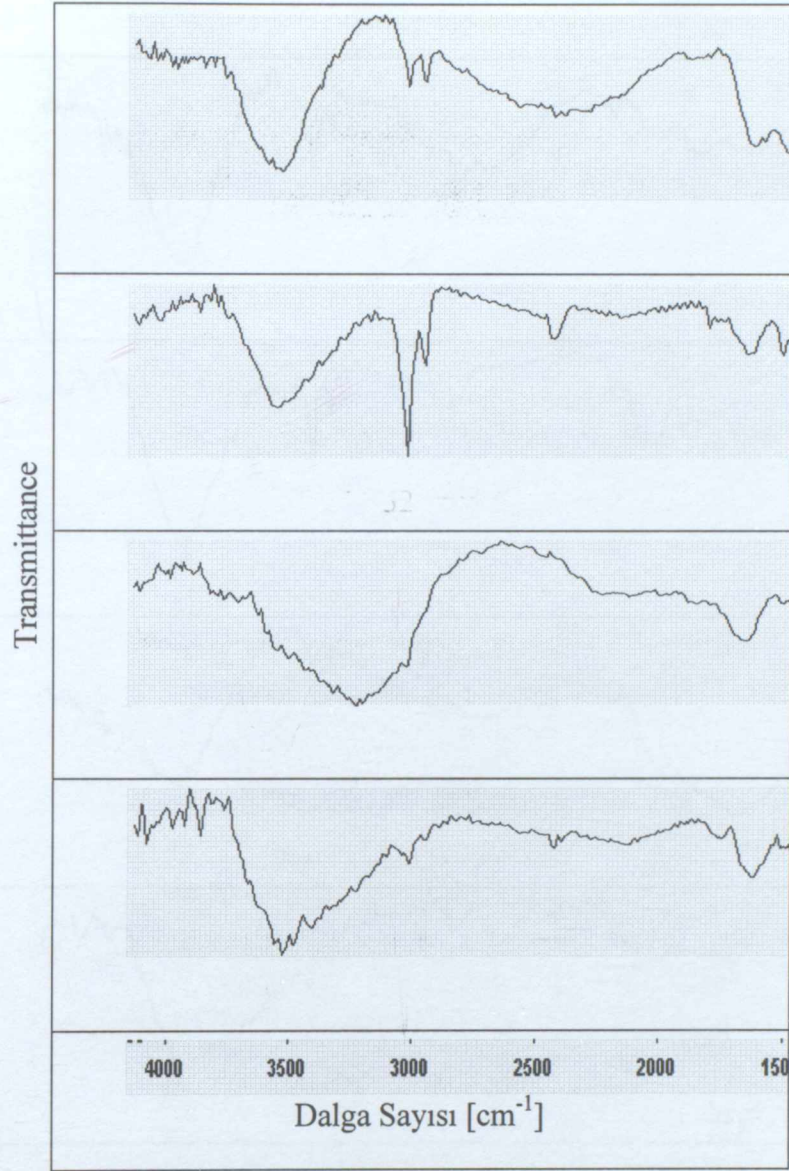
FT-IR grafikleri incelendiğinde, K500 aktif karbon numunesinde, O-H yapısını karakterize eden 3500 cm^{-1} ve alifatik C-H yapısını gösteren $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, C=C yapısını gösteren 2400 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler belirgin olarak görülmektedir.

Karboksil gruplarının varlığını gösteren ve $1550 - 1750\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler, K-5 numunesinde daha belirgindir. $900 - 1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen ve C=C yapısının varlığını gösteren pikler ile $650 - 900\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen ve aromatik bileşiklerin varlığını gösteren C-H yapısı da net olarak görülmektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 773 K'de karbonize edilmiş vişne çekirdeklerine ait FT-IR grafikleri (Dertli, 2004)

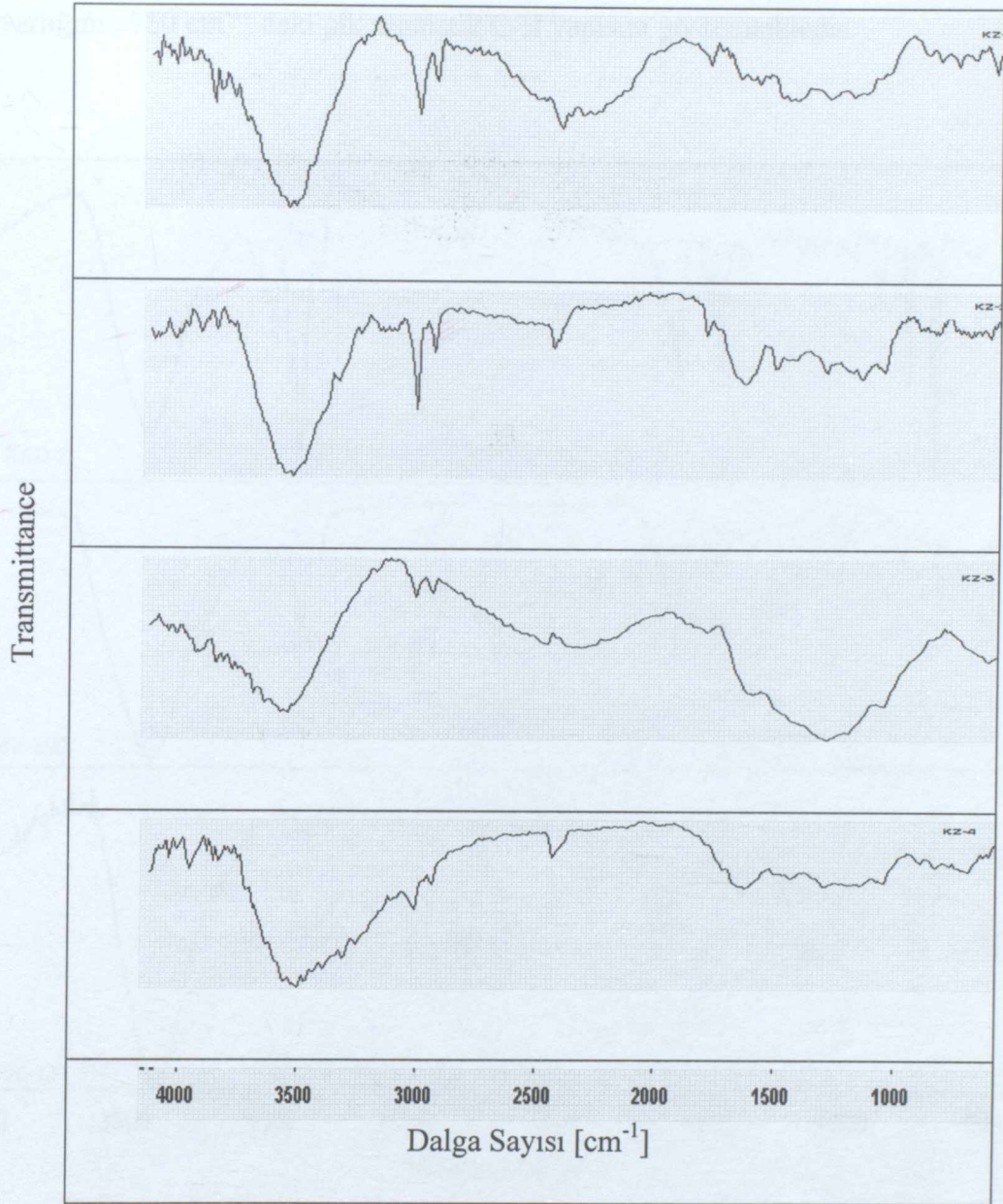
KOH kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon sonucu üretilen aktif karbon numunelerine ait FT-IR grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.2), C=C yapısını gösteren 2400 cm^{-1} 'deki piklerin KK-2 numunesi dışında diğer numunelerde kaybolduğu gözlemlenmiştir (Dertli, 2004).



Şekil 4.2 KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri

(Dertli, 2004).

ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen KZ-3 ve KZ-4 numunelerinde, kullanılan ZnCl₂ miktarının artması ile birlikte, karakteristik pikler azalmaktadır (Şekil 4.3),. KZ-1 ve KZ-2 numuneleri de benzerlik göstermektedir. ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon numunelerinde 3500 cm⁻¹'deki pikler O-H yapısını, 2800 cm⁻¹'deki pikler alifatik C-H yapısını göstermektedir. Azalan değerlerde olmakla birlikte 2400 cm⁻¹'de C=C yapısını gösteren pikler bütün numunelerde mevcuttur. Benzer şekilde 1250 cm⁻¹ – 1350 cm⁻¹ aralığında bütün numunelerde görülen pikler de CH=CH yapısının varlığını göstermektedir (Dertli, 2004).

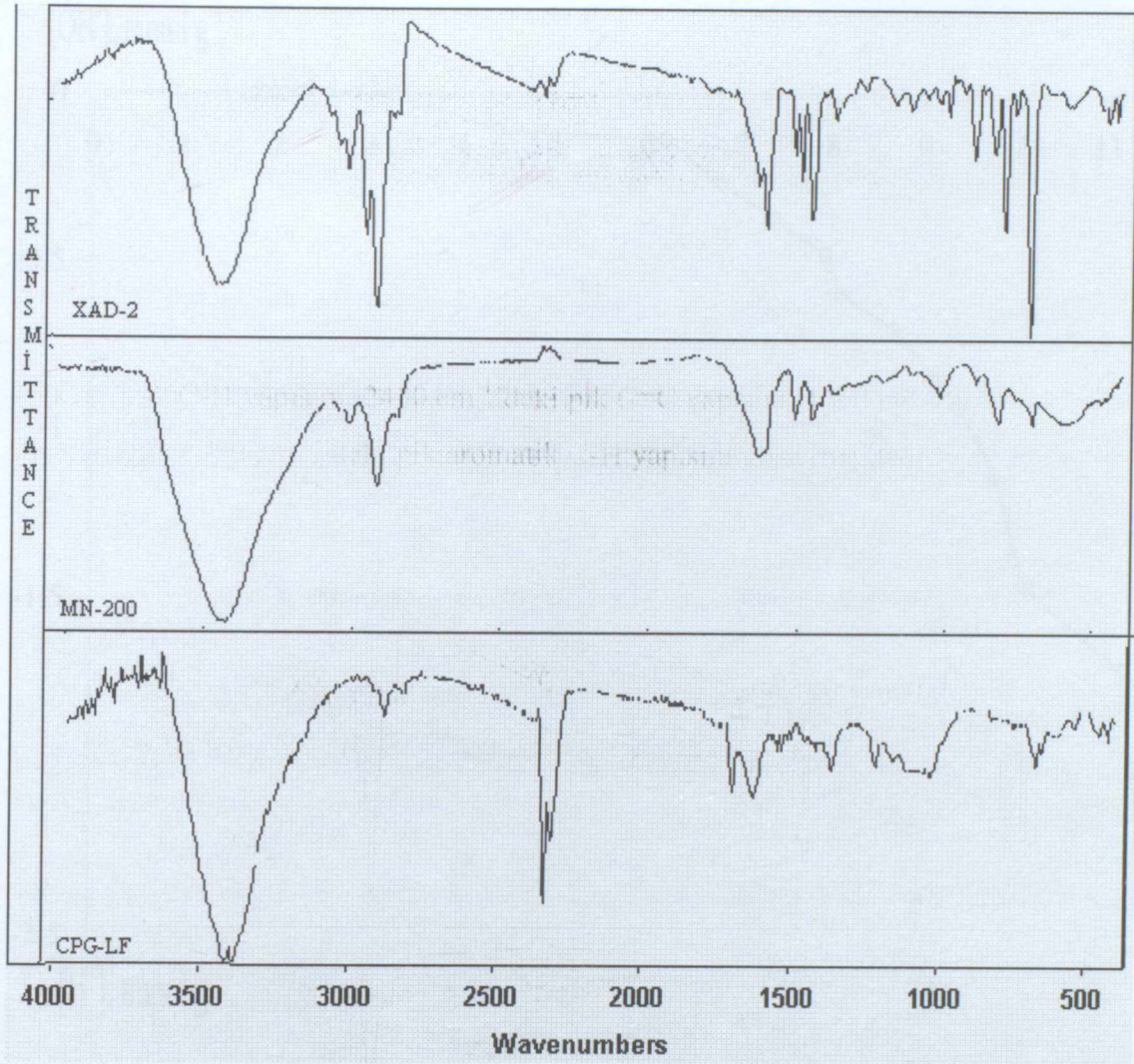


Şekil 4.3 Çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri (Dertli, 2004).

Polimerik adsorbanlar olan MN-200, XAD-2 numunelerin ve ticari aktif karbon olan CPG-LF numunenin FT-IR grafikleri Şekil 4.4'de görülmektedir. Ticari aktif karbonun (CPG-LF) FT-IR grafiğine göre 3500 cm⁻¹'deki pik O-H yapısını, 2800 cm⁻¹'deki pik alifatik C-H yapısını, 2400 cm⁻¹'deki pik C=C yapısını, 1650 cm⁻¹'deki pik karboksil grubun varlığını, 750 cm⁻¹'deki pik aromatik C-H yapısını göstermektedir.

XAD-2 polimer adsorbanın FT-IR grafiğine göre 3500 cm⁻¹'deki pik O-H yapısını, 2800 cm⁻¹

deki pik alifatik C-H yapısını, 2400 cm^{-1} 'deki pik C=C yapısını, 1650 cm^{-1} 'deki pik karboksil grubun varlığını, 750 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H yapısını göstermektedir.



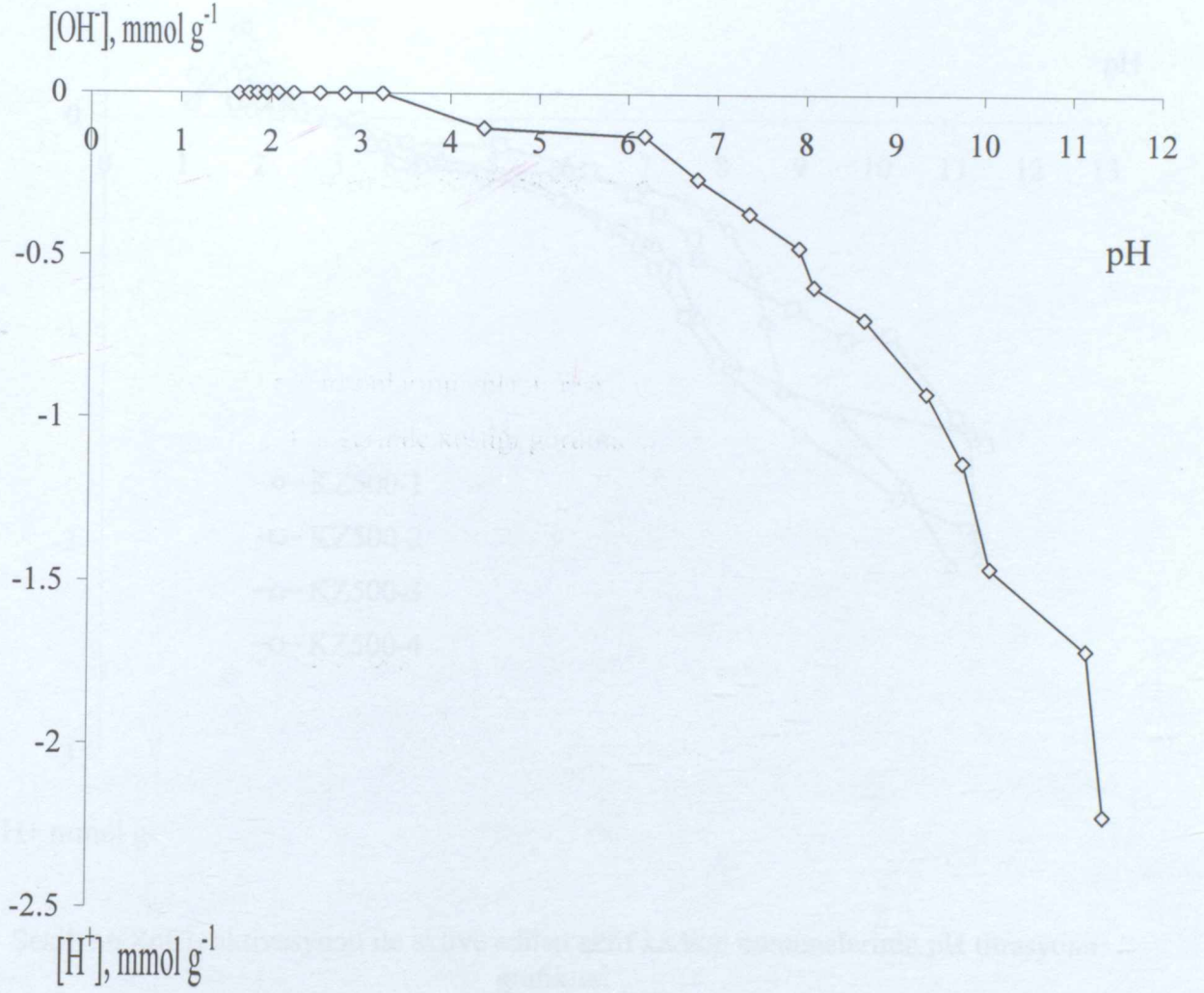
Şekil 4.4 CPG-LF aktif karbon, polimer adsorban olan MN-200 ve XAD-2 numunelere ait FT-IR grafikleri

4.2 pH Titrasyonu

pH titrasyonu ile sulu çözeltideki kolloidal parçacıkların yüzey yükleri ve iyon değiştirme özellikleri belirleneceğinden aktif karbonun karakterizasyonunun belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

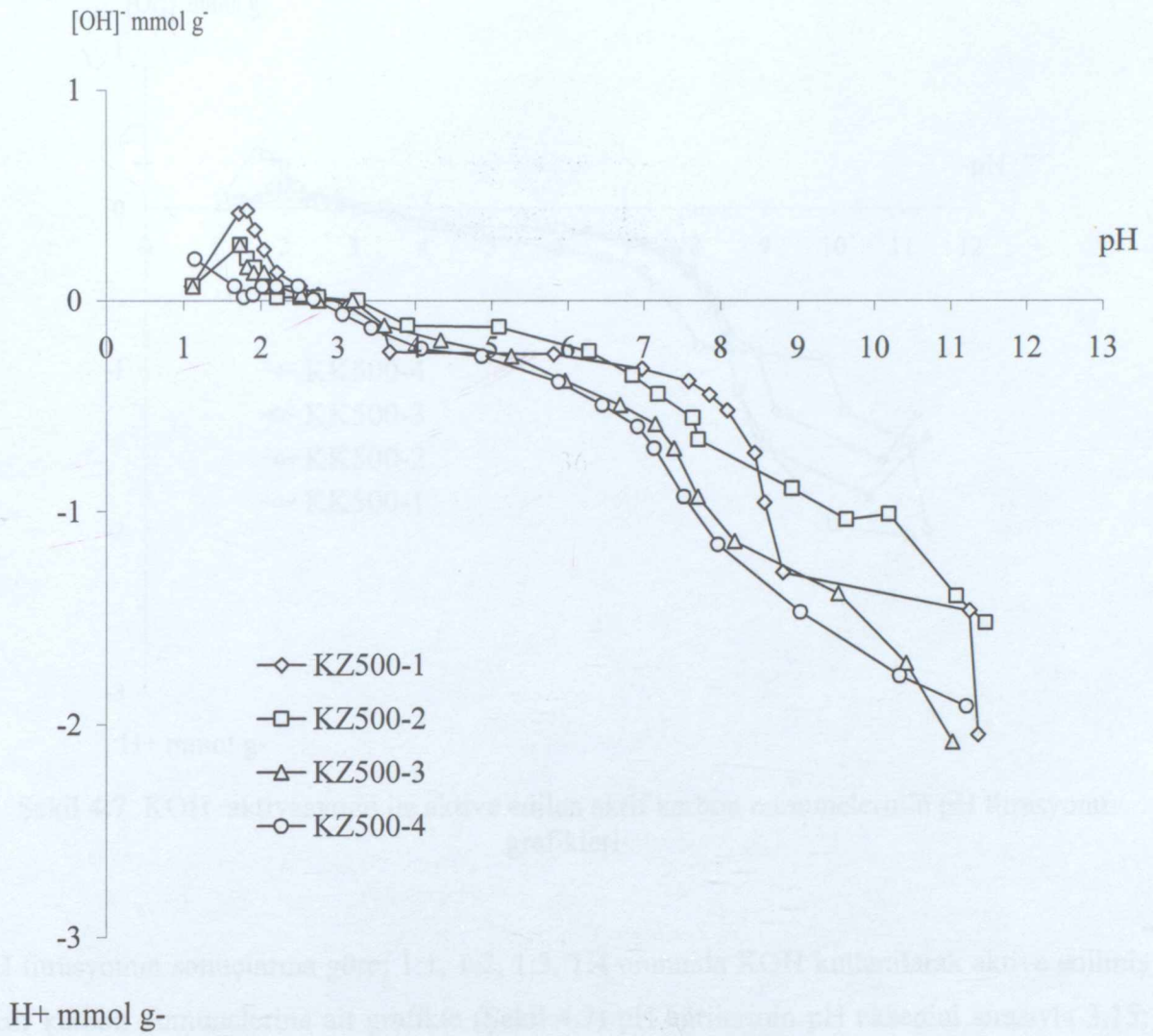
Vişne çekirdeğinden elde edilen aktif karbonların yüzeyinde bulunan asidik gruplar nedeniyle vişne çekirdeğinden hazırlanan aktif karbonlar, pH eksenini yaklaşık pH 3 civarında

kesmektedir. K500 aktif karbonlarının pH titrasyonu eğrisi Şekil 4.5’de verilmiştir ve pH eğrisinin pH eksenini 3,24 değerinde kestiği görülmektedir.



Şekil 4.5 K500 orijinal aktif karbon numunenin pH titrasyon eğrisi

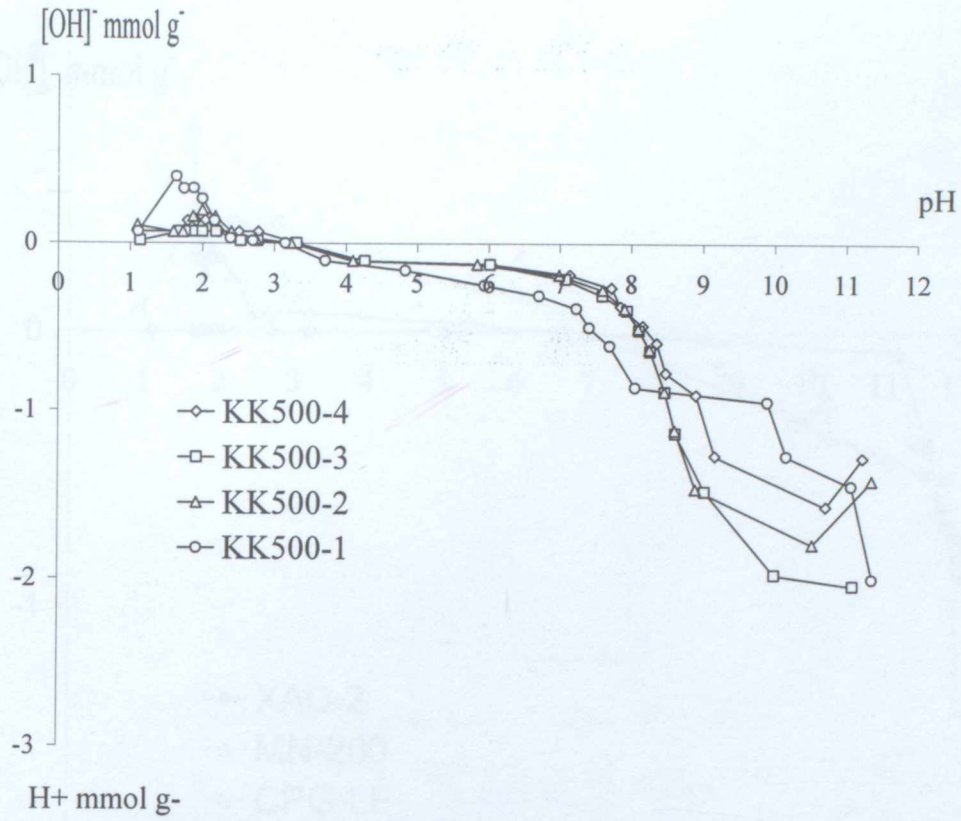
ZnCl₂ aktivasyonu ile aktive edilmiş aktif karbonların pH titrasyonu eğrileri Şekil 4.6’de gösterilmektedir.



Şekil 4.6 ZnCl₂ aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH titrasyonu grafikleri

pH titrasyonun sonuçlarına göre; 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranında çinko klorür kullanılarak aktive edilmiş aktif karbon numunelerine ait grafikte pH eğrilerinin pH eksenini sırasıyla 2,7; 2,74; 3,0; ve 3,25 değerlerinde kestiği görülmektedir. Adsorban yüzeyindeki yükün sıfır olduğu, eğrinin apsisi kestiği noktada (point of zero charge, PZC) karbon taneciklerinin yüzeyi nötr durumdadır ve çinko klorür miktarının artmasıyla daha 2,7 ile 3,25 pH değerleri arasında değişmektedir.

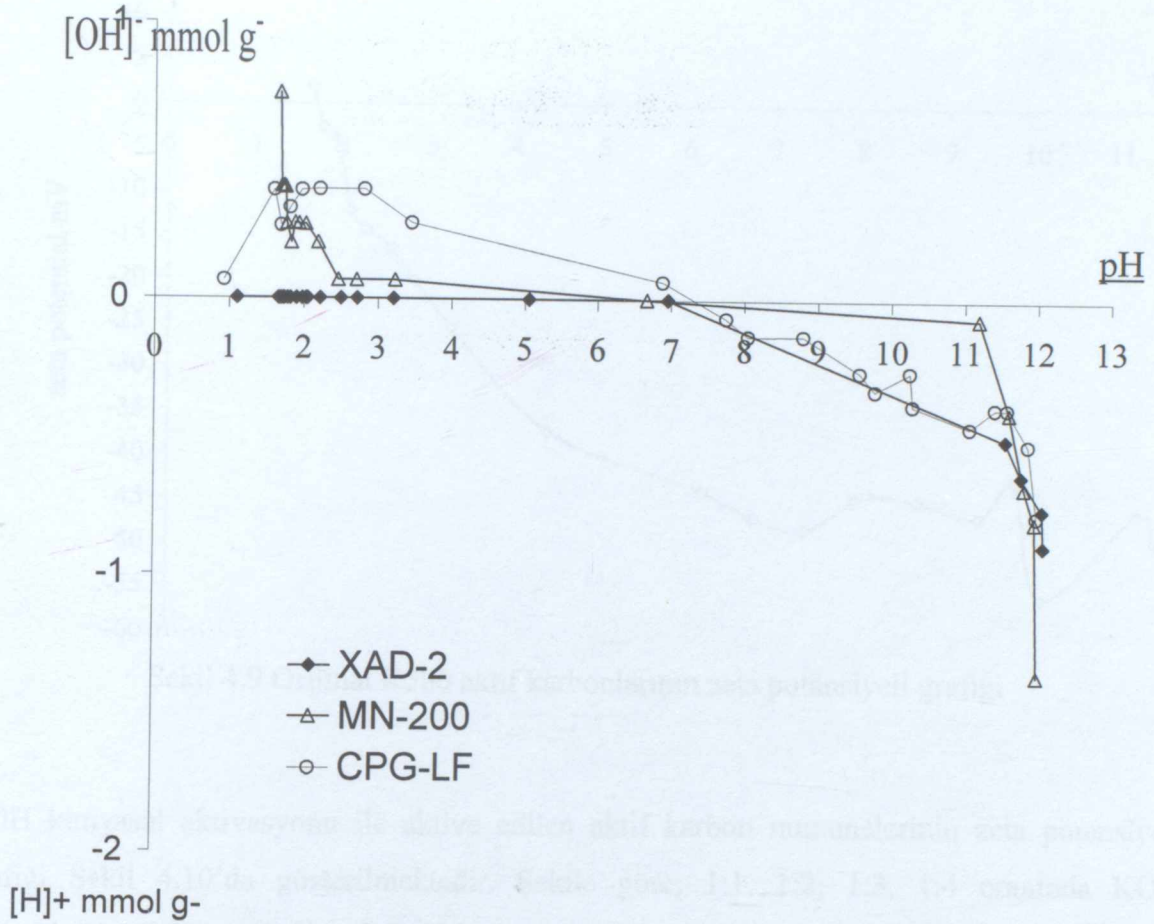
KOH aktivasyonu ile aktive edilmiş aktif karbonların pH titrasyonu eğrileri Şekil 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7 KOH aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH titrasyonu grafikleri

pH titrasyonun sonuçlarına göre; 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranında KOH kullanılarak aktive edilmiş aktif karbon numunelerine ait grafikte (Şekil 4.7) pH eğrilerinin pH eksenini sırasıyla 3,15; 3,23; 3,31 ve 3,32 değerlerinde kesmektedir.

Buna karşılık ticarî aktif karbon CPG-LF, polimerik adsorbentler olan XAD-2 ve MN-200 (Şekil 4.8) pH eksenini sırasıyla 7,2; 6,96 ve 6,67 değerlerinde kestiği saptanmıştır.



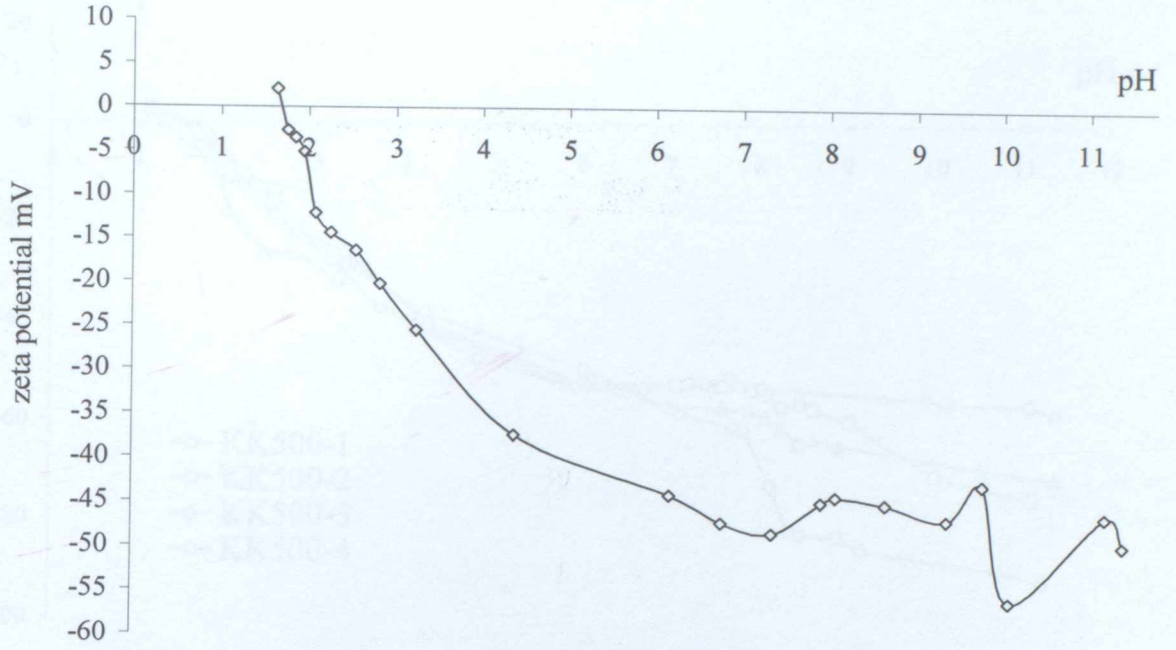
Şekil 4.8 XAD-2, MN-200 ve CPG-LF numunelerinin pH titrasyonu grafikleri

MN-200 ve XAD-2 sorbetleri sadece divinilbenzen-stiren esaslı olduğundan fonksiyonel grup içermemektedir ve bu nedenle pH eksenini yaklaşık nötr pH'da kesmektedir.

4.3 Zeta Potansiyeli

Katı-sıvı arasındaki yüzey özelliklerini belirlemede kullanılan zeta potansiyeli elektrokinetik özelliklerin tanımlanmasında sıklıkla kullanılır. Eğrinin pH eksenini kestiği nokta izoelektrik nokta (IEP) olarak adlandırılır ve bu noktada katı sıvı arasındaki yüzey yüksüzdür. $pH > IEP$ da yüzey negatif yüklüdür ve bu durumda adsorbanlar katyon tutma özelliği kazanır. Bunun tersi durumunda ise yüzey pozitif yüklüdür ve adsorban anyon tutma özelliğine sahiptir.

K-500 aktif karbonlarının zeta potansiyeli grafiği Şekil 4.9'da gösterilmektedir.

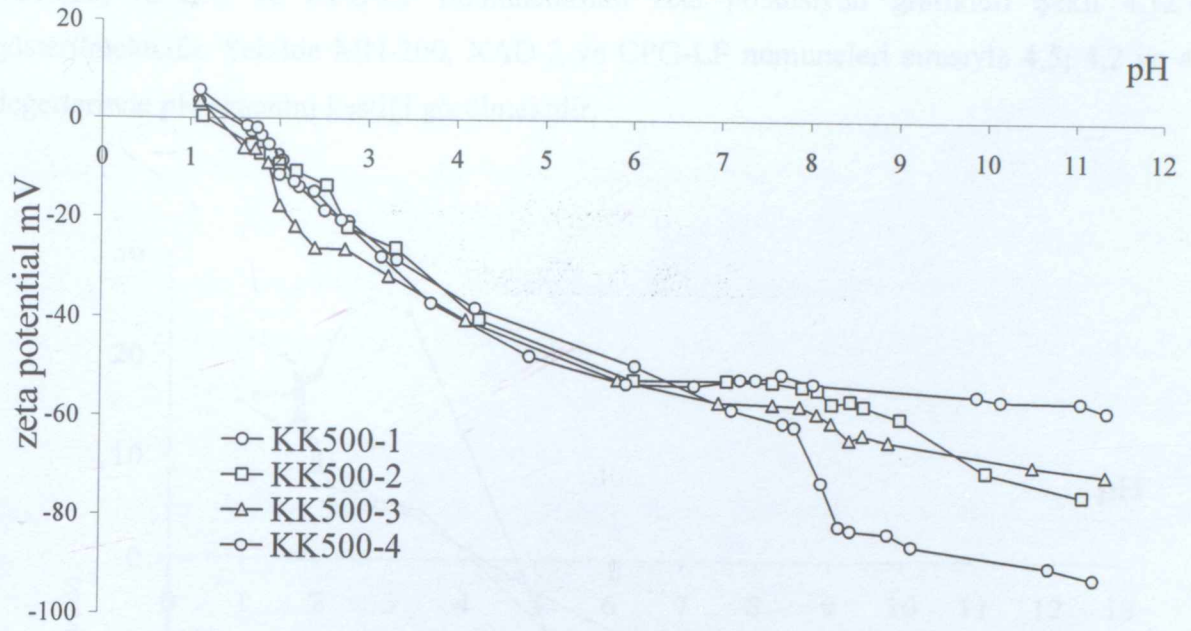


Şekil 4.9 Orjinal K500 aktif karbonlarının zeta potansiyeli grafiği

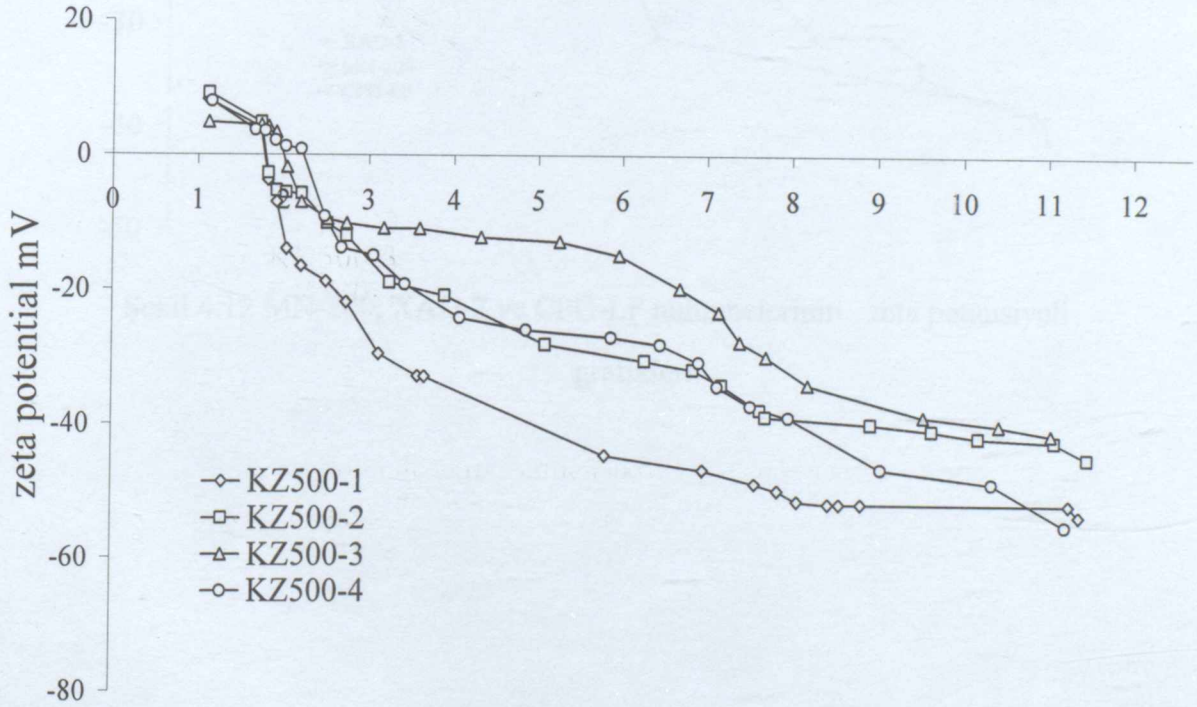
KOH kimyasal aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafiği Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Şekile göre; 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranında KOH kullanılarak aktive edilmiş aktif karbon numunelerine ait zeta potansiyeli grafikte pH eksenini sırasıyla 1,4; 1,1; 1,25 ve 1,55 değerlerinde kestiği görülmektedir.

Çinko klorür kimyasal aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafiği Şekil 4.11'da gösterilmektedir.

Zetapotansiyel sonuçlarına göre; 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranında çinko klorür kullanılarak aktive edilmiş aktif karbon numunelerine ait zeta potansiyeli grafikte pH eksenini sırasıyla 1,8; 1,8; 2,0 ve 2,2 değerlerinde kestiği görülmektedir.

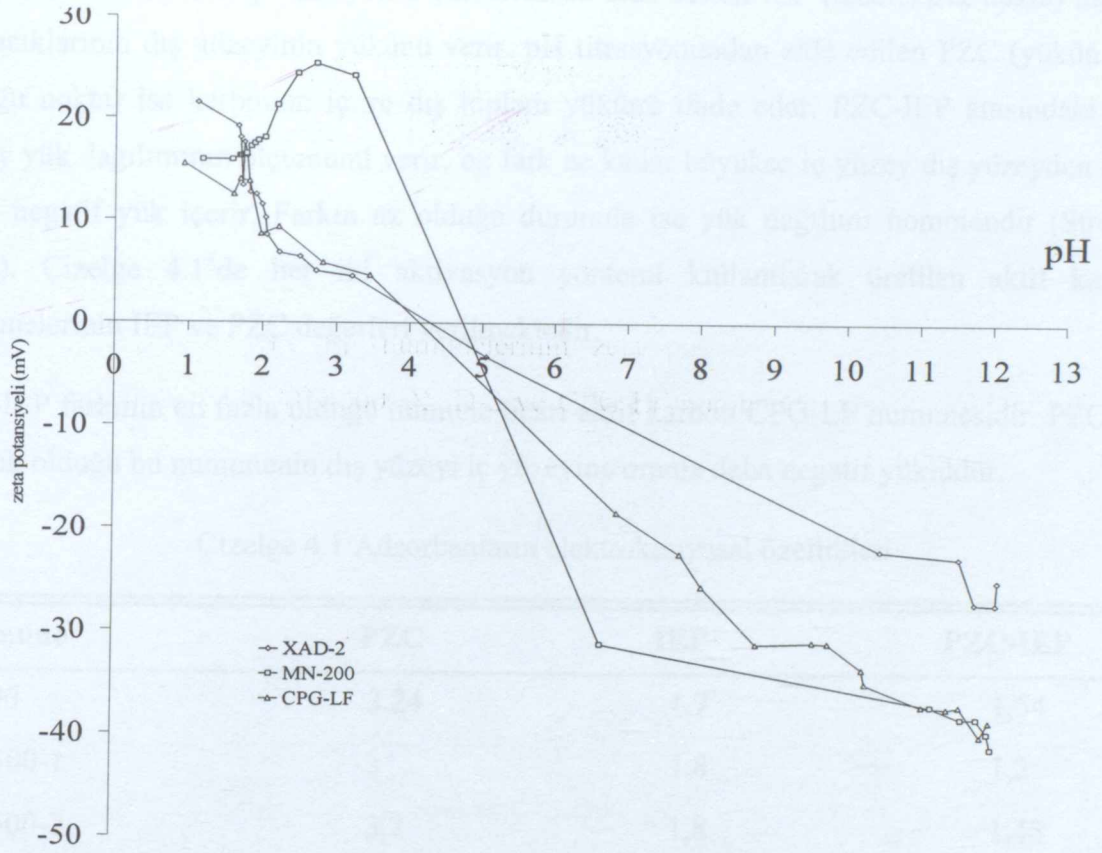


Şekil 4.10 KOH aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafikleri



Şekil 4.11 Çinko klorür aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafikleri

MN-200, XAD-2 ve CPG-LF numunelerinin zeta potansiyeli grafikleri Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Şekilde MN-200, XAD-2 ve CPG-LF numuneleri sırasıyla 4,5; 4,2 ve 4,2 değerlerinde pH eksenini kestiği görülmektedir.



Şekil 4.12 MN-200, XAD-2 ve CPG-LF numunelerinin zeta potansiyeli grafikleri

4.4 Sıfır Yük Noktası (PZC) ve İzoelektrik Nokta (IEP)

Karbon yüzeylerinin kimyasal özelliklerinin tanımlanması oldukça güçtür. IEP ve PZC gibi elektrokimyasal yöntemler sulu ortamda bulunan karbonun yüzey özelliklerini belirlemede sıklıkla kullanılır. Zeta potansiyeli ölçümlerinden elde edilen IEP (izoelektrik nokta) karbon parçacıklarının dış yüzeyinin yükünü verir. pH titrasyonundan elde edilen PZC (yükün sıfır olduğu nokta) ise karbonun iç ve dış toplam yükünü ifade eder. PZC-IEP arasındaki fark yüzey yük dağılımının ölçümünü verir, bu fark ne kadar büyükse iç yüzey dış yüzeyden daha fazla negatif yük içerir. Farkın az olduğu durumda ise yük dağılımı homojendir (Strelko, 2002). Çizelge 4.1’de her iki aktivasyon yöntemi kullanılarak üretilen aktif karbon numunelerinin IEP ve PZC değerleri verilmektedir.

PZC-IEP farkının en fazla olduğu numune ticari aktif karbon CPG-LF numunesidir. PZC’nin yüksek olduğu bu numunenin dış yüzeyi iç yüzeyine oranla daha negatif yüklüdür.

Çizelge 4.1 Adsorbanların elektrokimyasal özellikleri

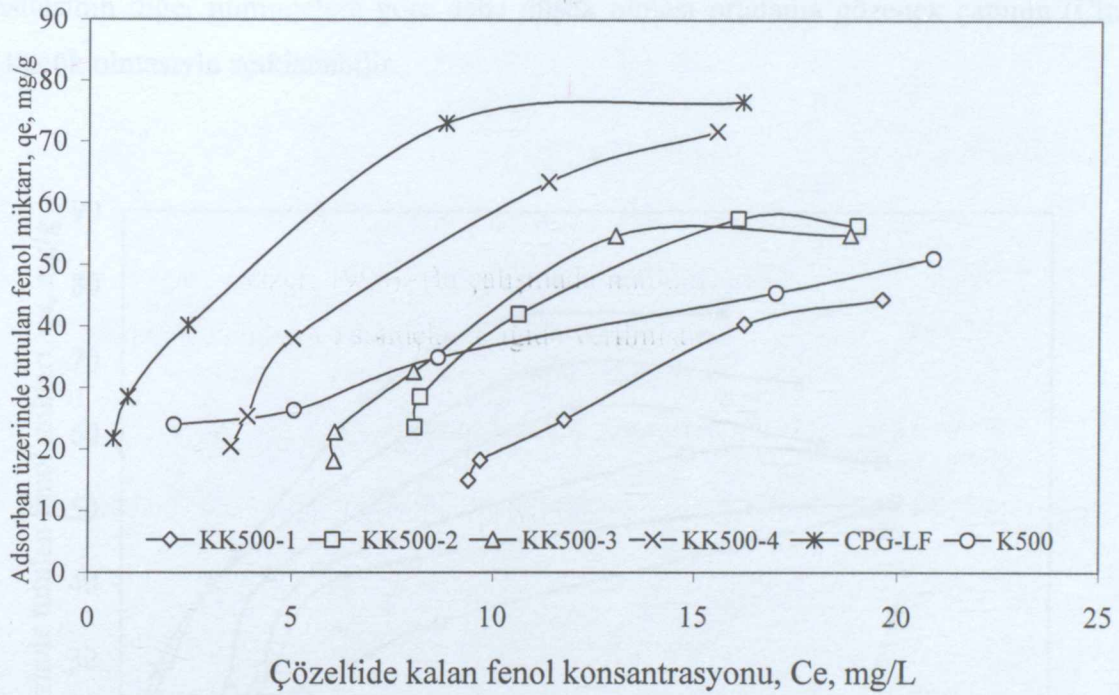
Numune	PZC	IEP	PZC-IEP
K500	3,24	1,7	1,54
KZ500-1	3	1,8	1,2
KZ500-2	3,2	1,8	1,45
KZ500-3	2,74	2,0	0,74
KZ500-4	2,7	2,2	0,5
KK500-1	3,32	1,4	1,92
KK500-2	3,31	1,1	2,21
KK500-3	3,23	1,25	1,98
KK500-4	3,15	1,55	1,6
CPG-LF	7,2	4,2	3,0
XAD-2	6,96	4,2	2,71
MN-200	6,67	4,5	2,17

4.5 Fenol Sorpsiyon Sonuçları

Adsorpsiyon ortamının pH'sı, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametredir (Özer ve Özer, 1998). Bu çalışmada numunelerin fenol tutma kapasiteleri farklı pH değerlerinde incelenmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.5.1 Fenolun pH 6,5'deki Sorpsiyonu

KOH ile aktive edilen numunelere ait sorpsiyon çalışması sonuçları Şekil 4.13'de verilmiştir.

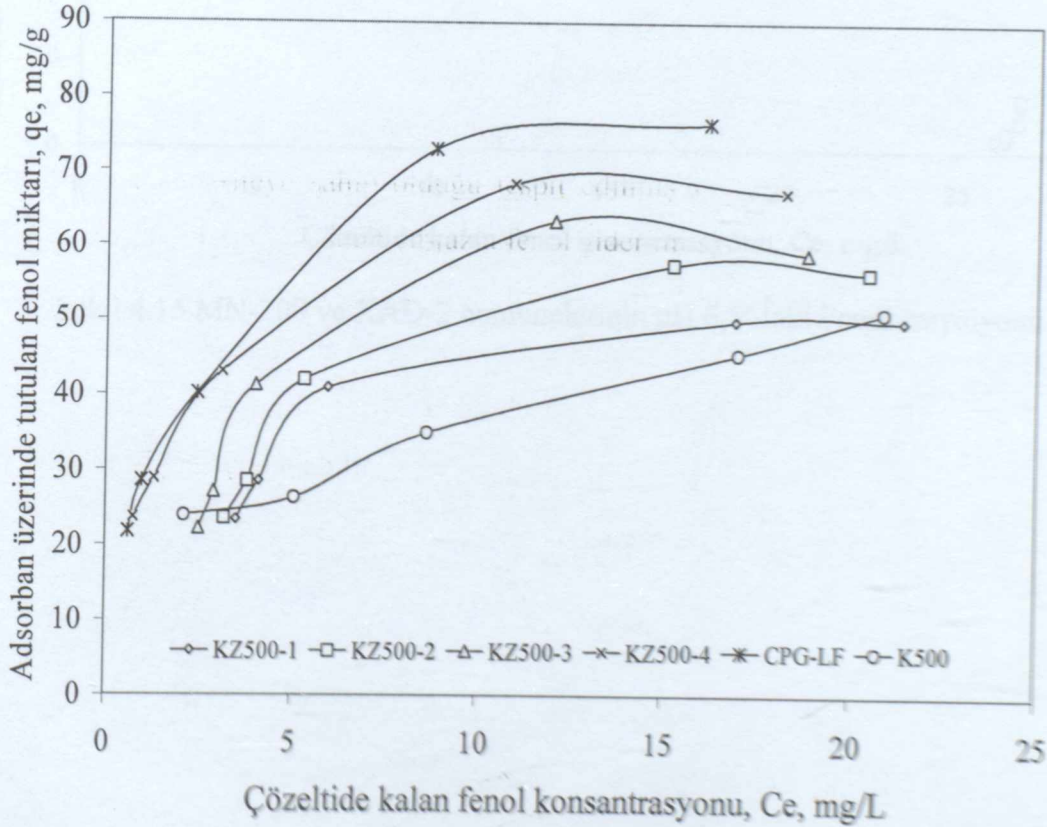


Şekil 4.13 KOH aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 6,5'deki Fenol sorpsiyonu

Şekil incelendiğinde CPG-LF numunesinin kapasitesinin oldukça yüksek olduğu ve artan KOH miktarına bağlı olarak kapasitesitelerin de belirgin bir biçimde arttığı görülmektedir. pH titrasyonu eğrilerinin eğimleri katyon tutma kapasitesini vereceğinden, KOH aktivasyonuna ait Şekil 4.7 incelendiğinde KK500-4 numunesinin en yüksek kapasiteye sahip olduğu tespit edilmiş ve Şekil 4.13'den de 74,71mg/g kapasite ile CPG-LF numunesinin en fazla fenol giderimi sağladığı, ve CPG-LF numunesine oldukça yakın 71,75 mg/g kapasiteye KK500-4 numunesinin sahip olduğu görülmüştür. 1:2 ve 1:3 oranında KOH kullanılarak aktive edilmiş KK500-2 ve KK500-3 numunelerinin fenol tutma kapasiteleri ise birbirine çok yakın olduğu Şekil 4.13'den görülmektedir. KK500-1 numunesi 44,417 mg/g fenol tutma kapasitesine sahip olduğu ve bu numunenin kapasitesinin diğer numunelere göre daha düşük olması

ortalama gözenek çapının (Çizelge 3.3) küçük olmasıyla açıklanabilir.

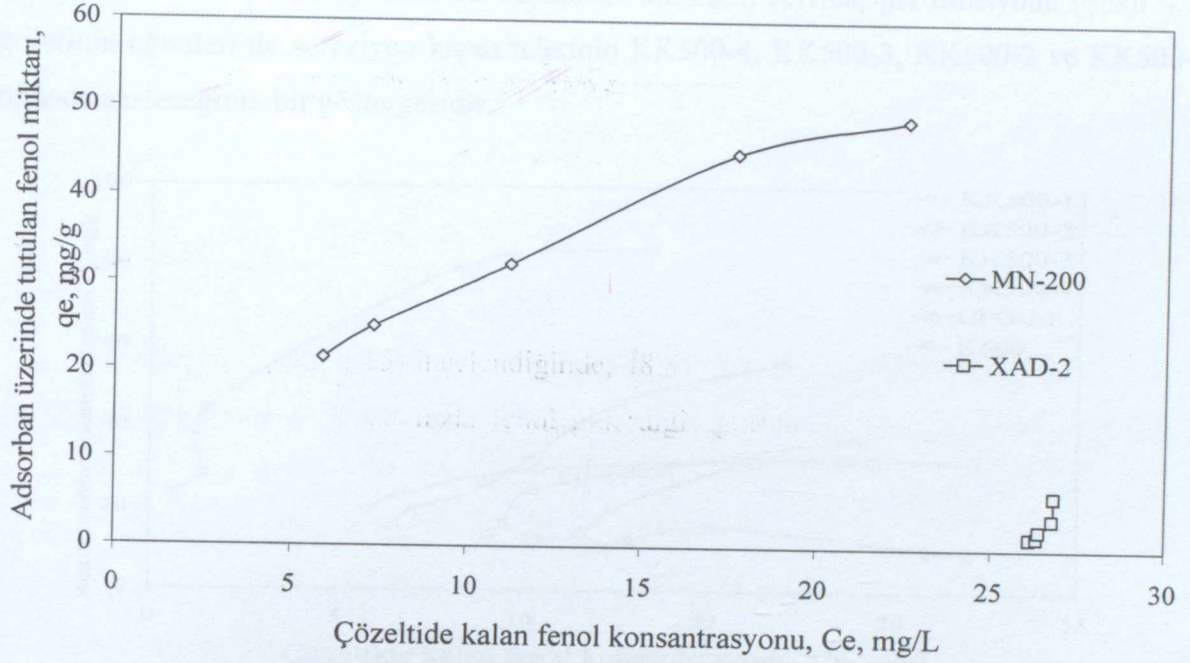
Çinkoklorür ile aktive edilen numunelere ait sorpsiyon çalışması sonuçları Şekil 4.14'de verilmiştir. Şekilde artan çinkoklorür miktarına bağlı olarak KZ500-4 numunesinin kapasitelerinin de belirgin bir biçimde arttığı görülmektedir. Şekil 4.6 incelendiğinde KZ500-4'ün en yüksek kapasiteye sahip olduğu tespit edilmiş ve Şekil 4.14'den de 75,597 mg/g kapasite ile KZ500-4 numunesinin en fazla fenol giderimi sağladığı ve KZ500-2 ve KZ500-3 numunelerinin fenol tutma kapasiteleri ise birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. KZ500-1 numunesi 36,046 mg/g fenol tutma kapasitesine sahip olduğu ve bu numunenin kapasitesinin diğer numunelere göre daha düşük olması ortalama gözenek çapının (Çizelge 4.5) küçük olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.14 Çinkoklorür aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 6,5'deki fenol sorpsiyonu

KOH ve Çinkoklorür aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH6,5' daki fenol sorpsiyonu karşılaştırıldığında çinkoklorür aktivasyon ile aktive edilmiş KZ500 karbon numunelerinin fenol tutma kapasiteleri daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

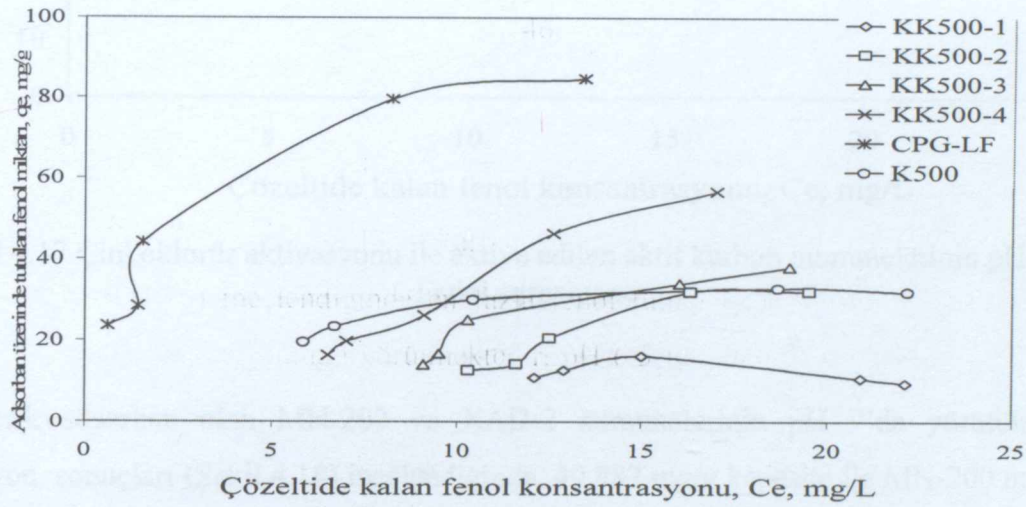
Polimerik adsorban olan MN-200 ve XAD-2 numunelerinin pH 6,5'de yürütülen fenol sorpsiyon sonuçları (Şekil 4.15) incelendiğinde, 48,837 mg/g kapasite ile MN-200 numunesi XAD-2 numunesine göre 8 kat fazla fenol giderdiği görülmektedir. XAD-2 numunesinin fenol tutma kapasitesinin çok düşük olmasının nedeni ortalama gözenek çapının (Çizelge 3.1) çok küçük olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.15 MN-200 ve XAD-2 numunelerinin pH 6,5'deki Fenol sorpsiyonu

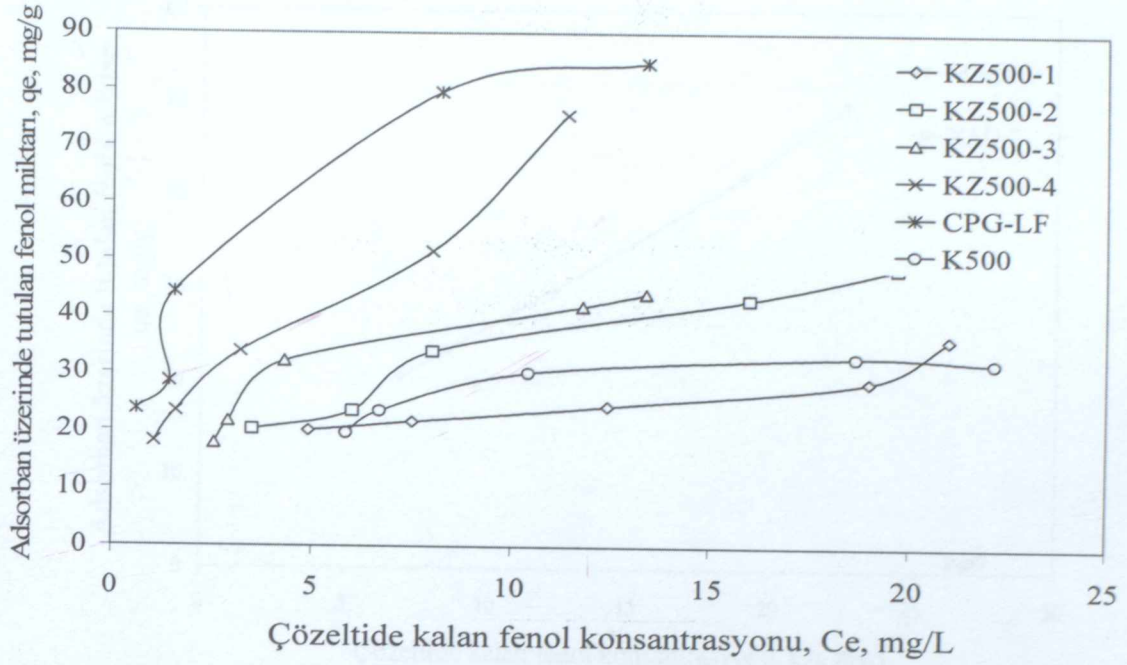
4.5.2 Fenolun pH 9'daki Sorpsiyonu

KOH aktivasyonu ile aktive edilen karbon numunelerinin pH 9'deki fenol sorpsiyon sonuçları (Şekil 4.16) incelendiğinde en fazla fenol tutma kapasitesinin 56,694 mg/g ile KK500-4 numunesine ait olduğu görülmektedir. pH 6,5 fenol sorpsiyon denemeleri gibi pH 9'da da artan KOH miktarıyla tutma kapasitesi artmıştır. Ayrıca, pH titrasyonu (Şekil 4.7) eğrilerinin eğimleri de sorpsiyon kapasitelerinin KK500-4, KK500-3, KK500-2 ve KK500-1 yönünde azalacağını bir göstergesidir.



Şekil 4.16 KOH aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 9'daki Fenol sorpsiyonu

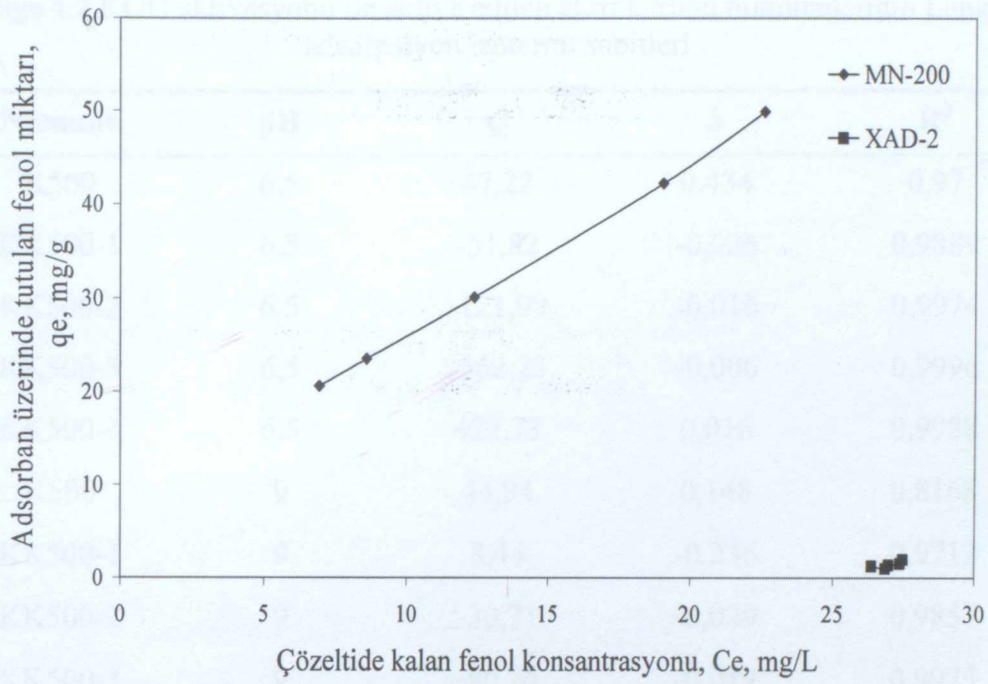
Çinkoklorür aktivasyonu ile aktive edilen karbon numunelerinin pH 9'deki fenol sorpsiyon sonuçları (Şekil 4.17) incelendiğinde en fazla fenol tutma kapasitesinin 67,238 mg/g ile KZ500-4 numunesine ait olduğu görülmektedir.



Şekil 4.17 Çinkoklorür aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 9'daki Fenol sorpsiyonu

Polimerik adsorban olan MN-200 ve XAD-2 numunelerinin pH 9'da yürütülen fenol sorpsiyon sonuçları (Şekil 4.18) incelendiğinde, 49,882 mg/g kapasite ile MN-200 numunesi, 2,01 mg/g kapasite ile XAD-2 numunesi fenol tuttuğu görülmektedir.

Aktif karbonların fenol tutma kapasiteleri polimerik adsorbantlara göre yüksek olduğu yapılan deney sonuçlarından açıkça görülmektedir. Bunun nedeni aktif karbonun yüzey aktif gruplarının yükleri ve fenolün π elektronların arasındaki güçlü çekimden olduğu düşünülebilir.



Şekil 4.18 MN-200 ve XAD-2 numunelerinin pH 9'daki Fenol sorpsiyonu

4.6 Adsorpsiyon İzotermi

Ağır metal iyonlarının adsorban yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır (Özer ve Özer, 1998). Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta birim adsorblayıcı kütlede adsorplanmış madde miktarı (q_e) ve çözeltide kalan madde derişimi (C_e) arasındaki denge ilişkisini gösterir.

Farklı pH değerlerinde fenolün vişne çekirdeğinden üretilen aktif karbonlara, ticari aktif karbona ve polimerik adsorblayıcılara sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi geliştirilmiştir.

4.6.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

KOH ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri Çizelge 4.2'da verilmiştir

Q ve b farklı pH'larda fenolün aktif karbon numunelerine sorpsiyonundan elde edilen sabitlerdir. Q adsorblayıcı yüzeyin tek tabaka halinde tamamen kaplanması durumunda birim adsorblayıcı kütlede adsorplanan miktarı, b ise adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabiti verir (Özer ve Özer).

Çizelge 4.2 KOH aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	Q	b	R^2
K500	6,5	47,22	0,434	0,97
KK500-1	6,5	-51,82	-0,026	0,9889
KK500-2	6,5	-121,99	-0,016	0,9974
KK500-3	6,5	-562,23	-0,006	0,9996
KK500-4	6,5	422,73	0,016	0,9988
K500	9	44,94	0,148	0,8168
KK500-1	9	8,44	-0,236	0,9712
KK500-2	9	-30,71	-0,029	0,9857
KK500-3	9	-80,24	-0,019	0,9975
KK500-4	9	-87,33	-0,025	0,9894

Çizelge 4.3 Çinkoklorür aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	Q	b	R^2
KZ500-1	6,5	36,54	0,22	0,939
KZ500-2	6,5	64,02	0,12	0,9546
KZ500-3	6,5	71,51	0,14	0,9869
KZ500-4	6,5	80,04	0,27	0,9353
KZ500-1	9	71,22	0,16	0,97
KZ500-2	9	88,88	0,12	0,9731
KZ500-3	9	102,27	0,12	0,9648
KZ500-4	9	69,3	0,65	0,8025

Çizelge 4.4 Ticari aktif karbon ve polimerik adsorbanlarının Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	Q	b	R^2
XAD-2	6,5	-0,048	-0,04	0,95
MN-200	6,5	90,34	0,05	0,98
CPG-LF	6,5	80,14	0,85	0,82
XAD-2	9	-0,16	-0,03	0,99
MN-200	9	114,52	0,03	0,99
CPG-LF	9	96,75	0,93	0,83

4.6.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

KOH ile aktive edilen numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri Çizelge 4.5’de verilmiştir. K ve n farklı pH değerlerinde fenolun aktif karbon numunelerine sorpsiyonundan elde edilen sabitlerdir. K adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini, n ise (adsorpsiyon şiddeti) adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini gösterir (Özer ve Özer).

Çizelge incelendiğinde KK500-4 ve CPG-LF numunelerinin en büyük K ve n değerine sahip olduğu görülür. Fenol sorpsiyon çalışmalarından da numunelerinin en fazla sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. K adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini gösterdiğinden Freundlich adsorpsiyon izotermi ve fenol sorpsiyon sonuçları birbiriyle tutarlılık göstermektedir.

Çizelge 4.5 KOH aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	K	n	R ²
K500	6,5	12,89	2,91	0,9915
KK500-1	6,5	0,98	0,69	0,9965
KK500-2	6,5	2,02	0,82	0,9996
KK500-3	6,5	5,84	1,06	0,9999
KK500-4	6,5	10,67	1,24	0,9992
CPG-LF	6,5	36,37	3,086	0,959
K500	9	15,29	2,90	0,9594
KK500-1	9	0,31	0,26	0,9932
KK500-2	9	0,41	0,63	0,9978
KK500-3	9	1,75	0,76	0,9985
KK500-4	9	1,98	0,83	0,9998
CPG-LF	9	41,23	2,597	0,965

Çinkoklorür aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Çinkoklorür aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	K	n	R ²
KZ500-1	6,5	6,6	2,82	0,9872
KZ500-2	6,5	9,6	1,92	0,9909
KZ500-3	6,5	15,3	1,77	0,9887
KZ500-4	6,5	17,5	2,047	0,9961
KZ500-1	9	20,9	2,65	0,9915
KZ500-2	9	19,6	2,24	0,9921
KZ500-3	9	20,6	2,10	0,9893
KZ500-4	9	27,9	2,85	0,9582

K ve n sabitlerinin büyüklüğü üretilen aktif karbonlarla sulardan fenolün kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini gösterir. Çizelge 4.6 incelendiğinde KZ500-4 numunesinin en büyük K ve n değerine sahip olduğu görülür. Fenol sorpsiyon çalışmalarından da KZ500-4 numunesinin en fazla sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. K adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini gösterdiğinden Freundlich adsorpsiyon izotermi ve fenol sorpsiyon sonuçları birbiriyle tutarlılık gösterir.

Çinko klorür aktivasyon ile KOH aktivasyon yöntemlerinin Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu karşılaştırıldığında da en büyük K ve n değerine sahip olan numuneler çinkoklorür aktivasyonuna aittir. Fenol sorpsiyon denemelerinden de çinkoklorür aktivasyonuyla üretilen karbonların kapasitesinin KOH aktivasyonla üretilen numunelere göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Böylelikle sorpsiyon sonuçları ve Freundlich izoterm sabitleri birbiriyle tutarlıdır denilebilir.

Polimerik adsorbanlar olan MN-200 ve XAD-2 numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri Çizelge 4.7'da verilmiştir

Çizelge 4.7 Polimerik adsorbanlarının Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	K	n	R ²
XAD-2	6,5	8,04E-86	0,019	0,978
MN-200	6,5	7,31	1,587	0,996
XAD-2	9	6,85E-34	0,096	0,996
MN-200	9	4,37	1,342	0,998

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Su arıtmadan gaz adsorpsiyonuna kadar pek çok alanda uygulama imkanı bulunan aktif karbona, yüzey alanının diğer adsorbanlara göre daha yüksek olması ile birlikte aktivasyon yöntemleri sayesinde oluşturulan yüzeyindeki farklı fonksiyonel gruplar sayesinde ürünlerin saflaştırılması ve çevre kirliliği önleme teknolojisinin geniş kullanım alanları sayesinde talep hızla artmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan aktif karbon numuneleri, vişne çekirdeğinin 773 K sıcaklığında ve 5 K/dk ısıtma hızında karbonizasyonu ile elde edilen numunelerin (K500), KOH ve çinkoklorür aktivasyonu ile elde edilmiştir (Dertli, 2004). Oluşan numunenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile fenol sorpsiyon kapasitelerine etkileri incelenmiştir.

Aktivasyon sonucu üretilen aktif karbon numunelerinin FT-IR analizleri incelendiğinde, oluşan fonksiyonel grupların tür ve miktarlarının karbonize numuneye (K500) göre arttığı, buna karşın BET yüzey alanı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Yüzey alanındaki bu azalma oluşan fonksiyonel grupların porları doldurması ve yeni oluşan mikroporlar ile açıklanmıştır.

Aktif karbon üretimi için gerekli vişne çekirdeği kolaylıkla elde edilebilir veya her zaman bulunabilir nitelikte olup, gıda işleme proseslerinden de işlem artığı olarak çok fazla miktarda ve topluca çıkmaktadır. Bu maddenin yakacak olarak kullanılması yerine aktif karbona dönüştürülmesi önemli bir katma değer artışı yaratacak ve çok tüketilen bir endüstri girdisinin yerli kaynaklardan sağlanmış olması ülkemiz ekonomisine önemli katkıda bulunacaktır. Ayrıca, uygulanan aktivasyon yöntemleri sayesinde, çözeltilerden inorganik ve organik maddelerin giderilmesi için ihraç edilen polimer esaslı iyon değiştiriciler yerine aktive edilmiş maddeler kullanılarak hem yurt ekonomisine hem de polimer ürünler kullanılmayarak çevre korunmasına fayda sağlanacaktır.

Son yüzyılın en ciddi çevre problemlerinden bir tanesi zehirli atıkların güvenli bir biçimde ortadan kaldırılamamasıdır. Sulara çeşitli yollardan karışan ve suyun klorlanması sırasında belirgin bir tat ve koku problemine neden olan, bunun ötesinde çok zehirli ve özellikle insan sağlığına olumsuz etkilere sahip olan fenol ve türevleri, kimya ve imalat endüstrisinde geniş kullanımı nedeniyle endişe yaratmaktadır. Fenol ve fenol türevlerinin bu tür zararlı yapısından dolayı çevre koruma dernekleri tarafından denetlenmesi istenmektedir. Çünkü önlem alınmadığı için veya kaza ile yüzey sularına karışan fenoller, yok olmaksızın uzun süre sulara kalabilmektedir. Bu çalışmada, aktif karbon ve iyon değiştiriciler kullanarak sudan

fenolü gidermek için yapılan deney sonuçlarına bakılırsa;

Deneylerde kullanılan adsorbanların fenolü adsorplamasından elde edilen izotermlerin Freunlich izotermine uyduğu ve yapılan literatür çalışmalarının sonuçlarına bakıldığında aynı sonuca ulaşıldığı saptanmıştır.

Kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin $XAD-2 < MN-200 < KK500 < KZ500 < CPG-LF$ sırasıyla arttığı tespit edilmiştir. Ticari aktif karbon olan CPG-LF numunenin fenol tutma kapasitesinin çok yüksek olması yüzey alanın diğer adsorbanlara göre büyük olmasıyla açıklanabilmektedir.

6.5 ve 9 pH' lardaki fenol tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında pH 6.5' ta daha çok fenol tuttuğu görülmektedir. Bu sonuca literatür çalışma sırasında rastlanmıştır.

KOH ve çinkoklorür ile yapılan kimyasal aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbonlarla yapılan fenol tutmaları karşılaştırıldığında çinkoklorür ile aktive edilmiş aktif karbon numuneleri daha fazla fenol tuttuğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Ahmaruzzaman, M., Sharma, D.K., (2005), "Adsorption of Phenols from Wastewater", *Journal of Colloid and Interface Science* 287, 14-24.
- Alpağut, M., (1995), "Atıksulardan Fenol Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü.
- Anthony, R.M., (1981), "Determining Maximum Influent Concentrations of Priority Pollutants for Treatment Plants", *Journal WBCF* 53, 1457-1468.
- Asheh, S.A., Banat, A., Aitah, L.A., (2002), "Adsorption of Phenol Using Different Types of Activated Bentonites", *Separation and Purification Technology* 33, 1-10.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982), "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Berkem, A.R., Baykurt, Sacide., Berkem, Mustafa., (1994), "Fizikokimya", II. Cilt, İstanbul Üniversitesi Basımevi, İstanbul.
- Beyhan, M., (2003), "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Giderilmesinin Araştırılması", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Biçer, Ö., (1997), "Fenol ve Türevlerinin Çeşitli Adsorbanlar Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Bodalo, A., Gomez, J.L., Gomez, E., Bastida, J., Moximo, M.F., (2005), "Comparison of Commercial Peroxidases for Removing Phenol from Water Solutions", *Chemosphere*, In Press.
- Caturla, F., Martinez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinose, F., Torregrosa, R., "Adsorption of Substituted Phenols on Activated Carbon", *Journal of Colloid and Interface Science* 124, 528-534.
- Cooney, D.D., (1994), "Activated Carbon Catalyzes Reactions of Phenolics During Liquid Phase Adsorption", *AIChE Journal* 40, 361-364.
- Daifullah, A.A., Girgis, B.S., (1997), "Removal of some Substituted Phenols by Activated Carbon Obtained from Agricultural Waste", *Water Research*, Vol.32, No.4, 1169-1177.
- Degremont, (1991), "Water Treatment Handbook", 6 th Edition, Lavosier Publishing 1.
- Denizli, A., Cihangir, N., Tüzmen, N., Alsancak, G., (2005), "Removal of Chlorophenols from Aquatic Systems Using the Dried and Dead Fungus *Pleurotus Sajor Caju*", *Bioresource Technology* 96, Pages 59-62.
- Dertli, H., (2004), "Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eckenfelder, W.W., (1966), "Industrial Water Pollution Control", Mc.Graw Hill Book Company, New York, St.Louis, San Francisco, Toronto, London, Sydney, 100-109.
- Fischer, C.W., (1965), "Coke and Gas", In *Chemical Technology 2, Industrial Wastewater Control* F.Fred Grunham, Edition, Academic Press, New York
- Helferrich, F., (1995), "Ion Exchange", Dover Publications Inc., New York .

- Horner, D., (1999), "Adsorption of Selective Herbicides from Water Using Activated Carbon and Polymeric Adsorbents, Loughborough University, Doktora Tezi, İngiltere.
- Huang, T.C., Cho, L.T., (1988), "Batch Adsorption of p-Nitrophenol and p-Chlorophenol on Anion Exchange Resin", *Journal of Chemical Engineering* 21, 498-503.
- Hudson, B.A., Seitz, M.G., Brauth, (1986), "Adsorption of Select Phenol Derivatives by Dolomite", *Environmental Pollution*, 11, 15-28.
- Ikehata, K., Buchanan, I.D., Pickard, M.A., Smith, D.W., (2005), "Purification, Characterization and Evaluation of Extracellular Peroxidase from Two Coprinus Species for Aqueous Phenol Treatment", *Bioresource Technology* 96, 1758-1770
- Ipek, U., (2004), "Phenol Removal Capacity of RO with and Without Pre-treatment", *Filtration & Separation* 41, 39-40.
- Kim, B.R., Chain, E.S.K., Cross, W.H., Cheng, S., (1986), "Adsorption, Desorption, and Bioregeneration in an Anaerobic, Granular Activated Carbon Reactor for the Removal of Phenol", *Journal WPCF*, Vol.58, No.1, 35-40.
- Kimya Mühendisliği Odai (1980), 12000 Ton Fenol Üretimi, İstanbul.
- Kirk-Othmer (1982), "Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley -Interscience Publication., Vol 17, 373-384.
- Knetting, E., Thomson, B.M., Hruday, S.E., (1986), "Competitive Activated Carbon Adsorption of Phenolic Compound", *Environmental Pollution*, (Series B), 12, 281-299.
- Ku, Y., Lee, K.C., (2000), "Removal of Phenols from Aqueous Solution by XAD-4 Resin", *Journal of Hazardous Materials* B80, 59-68.
- Kumar, S., Upadhyay, S.M., Upadhya, Y.D., (1987), "Removal of Phenols by Adsorption on Fly Ash", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 37, 281-290.
- Kujawski, W., Warszawski, A., Ratajczak, W., Porebski, T., Capala, W., Ostrowska, I., (2003), "Removal of Phenol from Wastewater by Different Separation Techniques", *Desalination* 163, 287-296.
- Laszlo, K., Bota, A., Nagy, L.G., (1996), "Characterization of Activated Carbons From Aqueous Solutions", *Carbon* 35, 593-398.
- Leyva, R.R., Geankoplis, C.J., (1994), "Diffusion in Liquid-Filled Poros of Activated Carbon, I. Pore Volume Diffusion", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 72, 262-272.
- Li, Yan-Hui., Wang, Shuguang., Luan, Zhaokun., Ding, Jun., Xu, Cailu., Wu, Dehai., (2003) "Adsorption of Cadmium (II) From Aqueous Solution by Surface Oxidized Carbon Nanotubes", *Carbon* 41, 1057-1062.
- Lund, H.F., (1968), "Industrial Pollution Control Handbook".
- Mckay, G., Bino, M.J., Altameni, A.R., (1985), "The Adsorption of Various Pollutants From Aqueous Solutions on to Activated Carbon", *Water Research.*, Vol.19, No.4, 491-495.
- Namane, A., Mekarzia, Benrachedi, A.K., Bensemra, N.B., Hellal, A., (2005), "Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon Made from Coffee Grounds by Chemical Activation with ZnCl₂ and H₃PO₄", *Journal of Hazardous Materials* 119, 189-194.

- Özer, A., Özer, D., (1998) "Nikel (II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kapta *Cladophora Crispaya* ile Giderilmesi", *Tr. J. of Engineering and Environmental Science* 22, 305-313.
- Özdemir, H.İ., (1981), "İlaveli Genel Anorganik ve Teknik Kimya", Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul.
- Obeyashi, T., Yamashita, N., Yuasa, H., Maeshima, T., (1985), "Adsorption of Urea, Amonia, and Phenol by Network Polymers Containing Acrolein", *Journal of Polymer Science* 23, 593-597.
- Oh, C.G., Ahn, J.H., Ihm, S.K., (2003), "Adsorptive Removal of Phenolic Compounds by Using Hypercrosslinked Polystyrenic Beads with Bimodal Pore Size Distribution", *Reactive and Functional Polymers* 57, 103-111.
- Pan, B.C., Zhang, X., Zhang, W.M., Zheng, J.Z., Pan, B.J., Chen, J.L, Zhang, Q.X., (2004), "Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solution onto a Macroporous Polymer and its Aminated Derivative: İsotherm Analysis", *Journal of Hazardous B121*, 233-241.
- Parsons, W.A., (1965), "Chemical Treatment of Sewage and Industrial Wastes", National Lime Association, Washington.
- Patterson, J.M., (1975), "Wastewater Treatment Technology", Ann Arbor Science Publication, Michigan, 199-214.
- Rengaraj, S., Moon, S.H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V., (2001), "Removal of Phenol from Aqueous Solution and Resin Manufacturing Industry Wastewater Using an Agricultural Waste: Rubber Seed Coat", *Journal of Hazardous Materials B89*, 185-196.
- Roostaei, N., Tezel, F.H., (2003), "Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption", *Journal of Environmental Management* 70, 157-164.
- Sax, N.I., (1975), "Dangerous Properties of Industrial Materials", 4 th Edition, Von Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne, 1008.
- Sax, N.I., (1974), "Industrial Pollution", 657.
- Sechrist, W.D., Chamberlin, N.S., (1951), "Chlorination of Phenol Bearing Rubber Wastes", *Proceeding, 6 th. Purdue Industrial Waste Conference.*, 6, 396-412.
- Solomons, T.W., (1992), "Organic Chemistry", 5.Edition, University of South Florida, New York, Chicshester, Brisbane, Toronto, Singapore, 936-943.
- Srivastava, S.K., Pant, N., Pal, N., (1987), "Studied on the Efficiency of a Local Fertilizer Waste as a Low cost Adsorbent", *Water Research.*, Vol.21, No.11, 1389-1394.
- Srivastava, S.K., Tyagi, R., (1995), "Organic Desorption and Chemical Regeneration of Spent Carbon Developed From Fertilizer Waste Slurry", *Journal of Environmental Engineering* 121, 186-192.
- Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Mall, I.D., Prasad, B., Mishra, I.M., (2005), "Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, In Press.
- Streat, M., Patrick, J.W., Perez, M.J.C., (1995), "Sorption of Phenol and p-Chlorophenol from Water Using Conventional and Novel Activated Carbons", *Water Research* 29, 467-472.

- Su, F., Lv, L., Hui, T.M., Zhao, X.S., (2004), "Phenol Adsorption on Zeolite-Templated Carbons with Different Structural and Surface Properties", *Carbon* 43, 1156-1164
- Tai, M.H., Saha, B., Streat, M., (1999), "Characterisation and Sorption Performance of a Hypersol-Macronet Polymer and an Activated Carbon", *Reactive & Functional Polymer* 41, 149-161.
- T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, (1991), Müsteşarlık Araştırma Grubu Başkanlığı, Kimyasal Madde Araştırma Grubu Başkanlığı, Kimyasal Madde Araştırması, "Aseton ve Fenol", No.42, Tümeş, Ankara.
- Tziotzios, G., Teliou, M., Kaltsouni, V., Lyberatos, G., Vayenas, D.V., (2005), "Biological Phenol Removal Using Suspended Growth and Packed Bed Reactors", *Biochemical Engineering Journal* 26, 65-71.
- Ullman, (1962), "Encyklopedia der Techischen Chemie" Dritte Auflage, Urban&Schwarzenber, München, 13.Bond, 424-463.
- Vidic, R.D., Suidan, M.T., (1991), "Role of Dissolve Oxygen on the Adsorptive Capacity of Activated Carbon for Syntsetic and Natural Organic Matter", *Environmental Science Technology* Col.25, 1612-161
- World Health Organization, (1994), *Environmental Health Criteria 161, Phenol*, Geneva.
- Wurm, H.J., (1968), "The Treatment of Phenolic Wastes", *Proc. 23 rd. Purdue Industrial Waste Conference.*, 23, 1054-1073.
- Yener, J., Aksu, Z., (1997), "Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu", *Journal of Engineering and Environmental Science* 23, 93-104.
- Yonge, D.R., Keinath, T.M., Poznanska, K., Jiang, Z.P., (1985), "Single-Solute İrreversibl Adsorption on Granular Activated Carbon", *Environmental Science Technology*, Vol.19, No.2, 467-472
- Zogorski, J.S., Faust, S.D., Haas, J.H., (1976), "The Kinetics of Adsorption of Phenols by Granular Activated Carbon", *Journal of Colloid and İnterface Science* 55,329-331.

OZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.04.1980	
Doğum yeri	Moğolistan	
Lise	1991-1997	Suhbaatar Lisesi/ Moğolistan
Lisans	1999-2003	Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bili Dalı

