

Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu

Jülide YENER

*Karaelmas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
67100, Zonguldak-TÜRKİYE*

Zümriye AKSU

*Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
06532, Beytepe, Ankara-TÜRKİYE*

Geliş Tarihi 28.08.1997

Özet

Petrol rafinerileri, kok, ilaç, boya, plastik, insektisit, pestisit ve kağıt endüstrileri atıksularında istenmeyen derişimlerde bulunan fenol ve o- ve p-klorofenollerin giderilmesinde kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Bu çalışmada granüler aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur kullanılarak fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün sulu çözeltiden adsorpsiyonu, ortam pH'nın, başlangıç kirletici derişiminin ve bağılı grupların fonksiyonu olarak incelenmiş ve bu parametrelerin adsorpsiyonu hızı ve verimliliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyonun matematiksel tanımlanmasında Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılmış ve her kirletici ve adsorplayıcı türü için izoterm sabitleri belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Fenol/o-klorofenol/p-klorofenol, adsorpsiyon, aktif karbon, aktif çamur.

Adsorption of Phenols and Chlorophenols in Wastewaters on Activated Carbon and Dried Activated Sludge

Abstract

One of the methods used for removal of phenols and chlorophenols from the wastewaters of petroleum refineries, coke, medicine, dye, plastics, pesticide, insecticide, and paper industry is the adsorption process. In this study, adsorption of phenol, o-chlorophenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on to granular activated carbon and dried activated sludge was investigated as a function of pH, initial pollutant concentration and functional groups. Effects of these parameters on adsorption rates and yields were investigated. The Freundlich and Langmuir adsorption isotherms were used for the mathematical description of the adsorption equilibrium and the isotherm constants were determined for each pollutant.

Key Words: Phenol/o-chlorophenol/p-chlorophenol, adsorption, activated carbon, activated sludge.

Giriş

Plastiklerin en önemli bileşenlerinden olan fenoller, dünyada ve Türkiye'de en çok fenolik reçine üretiminde, kauçuk işleme, izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin ima-

linde kullanılmaktadır. Fenoller ayrıca ilaç, boya ve pestisidlerde de hammadde olarak kullanılır. Boya ve ilaç endüstrilerinde kullanılan klorofenoller, reçine, antioksidan ve plastikleştiricilerde kullanılan

alkil fenoller, yüzey aktif maddeler de yine fenolden elde edilirler (Patterson, 1977; Bülbül ve Aksu, 1997).

Klorofenoller ise benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir. Bakteri, böcek ve zararlı ot öldürücü olarak kullanılan bu bileşiklerin büyük bir bölümü fenolün klorla tepkimeye sokulmasıyla, bazıları da poliklorlu benzenin hidrolizi ile elde edilir.

Fenoller protoplazmik zehir olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verirler. Fenollerin öldürücü dozları deri tarafından adsorplanabilir. Fenol varlığı suda tat ve koku olarak anlaşılabilir (0.01-0.1 mg/l). Fenol içeren suların içilmesi şiddetli böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Klor içeren fenollerin zehirleyici etkisi ise izomere bağlı olarak değişim gösterir. Klorlu fenollerin çoğu deride ve gözde oldukça yıpratıcı özelliği sahiptir ve yine zehirleyici miktarları deriden adsorplanabilir.

Endüstriyel atık sularda fenol ve fenol türevlerine sıkça rastlanmaktadır. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon ve organik sentezlerin atık akımları bol miktarda fenol ve türevlerinin kirliliğini içermektedir. Fenolik bileşenler ayrıca kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine, pestisid, insektisid, boya, çözücü endüstrileri atık sularında da yer almaktadır. Fenol içeren atık suların dezenfekte amacıyla klorlanması ise klorofenollerin oluşumuna neden olur (Callega, 1993; Singh and Rawat, 1994; Bülbül ve Aksu 1997).

Fenolik bileşenler fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik yöntemlerle giderilebilir. Halkaya bağlı grupların pozisyonu, bağlı grupların sayısı, türü, grupların boyutu ve karmaşıklığı ve bileşenlerin sayısı, bunların uzaklaştırılmasına etkiyen faktörler arasındadır. Orta derecede fenolik kirlilik içeren atık suların arıtımında kullanılan yöntemlerden biri biyolojik arıtım (lagonlar, havalandırılmalı stabilizasyon havuzları, damlatmalı filtreler ve aktif çamur sistemleri), diğeri ise adsorpsiyondur (Bülbül ve Aksu 1997).

Adsorpsiyonda aktif karbon en sık kullanılan adsorbenttir. Son derece karmaşık şebeke şeklindeki gözenekleri sayesinde oldukça geniş yüzey alanına sahiptir. Toz ya da granüler olarak kullanılan aktif karbon, fenol ve türevlerinin adsorpsiyonunda oldukça etkin ve verimli olmasına karşın, rejenerasyonu zor ve pahalı bir yöntemdir (Perrich, 1977; Singer and Yen, 1980; Kumar et al., 1987; Sokol,

1988; Diamadopoulos et al., 1992; Pollard, 1992; Callega, 1993; Singh and Rawat, 1994; Bülbül ve Aksu 1997). Bunun için daha ekonomik adsorbentlerin de araştırılması gerekmektedir.

Son yıllarda, çeşitli türlerdeki kurutulmuş mikroorganizmaların ağır metal adsorpsiyonunda başarıyla kullanıldıkları bilinmektedir. Bu tür adsorpsiyon "biyosorpsiyon", bu amaçla kullanılan adsorbentler de "biyosorbent" olarak tanımlanmaktadır. Aktif çamur sistemlerinde aşırı miktarda üreyen ve fazlası atılan aktif çamurun, yüzey özelliklerinden dolayı fenol ve fenol türevlerinin adsorpsiyonunda da kullanılabilirliği düşünülebilir. Fenol ve monoklorofenoller yapılarında yeralan OH⁻ ve Cl⁻ gruplarının da yardımıyla, kurutulup parçalanarak kullanılan mikroorganizma yüzeyindeki karbonhidrat, lipid ve protein yapılarına bağlanabilirler (Aksu et al., 1991).

Adsorpsiyon İzotermeleri

Langmuir modeli

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorbent yüzeyinde doygun tek bir tabaka oluşturur. Langmuir modeli şu denklemle ifade edilir;

$$q_{den} = \frac{Q^0 b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (1)$$

Langmuir modelinin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3'de gösterildiği gibidir ve $1/q_{den}$ 'ye karşı $1/C_{den}$ grafiğinden Q^0 ve b adsorpsiyon sabitleri saptanabilir.

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{b Q^0} \frac{1}{C_{den}} \quad (2)$$

Freundlich modeli

İzotermal adsorpsiyonu ifade eden diğer bir model de Freundlich tarafından geliştirilmiştir. Bu model heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Bu eşitlik genel olarak

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (3)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Denklemdaki q_{den} ve C_{den} Langmuir modelindeki q_{den} ve C_{den} 'ye eşdeğer olup, K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve ilgisini gösteren sabitlerdir. Freundlich modelinin Eşitlik 5.'de verilen doğrusallaştırılmış şekli

kullanılarak adsorpsiyon sabitleri bulunabilir.

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (4)$$

Genel olarak Freundlich modeli kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Langmuir modeli ise, adsorbent yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişiminde yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir. Her iki model de çalışılan derişim aralığına bağlı olarak deneysel denge değerlerinin değerlendirilmesinde kullanılabilir (Weber, 1972; Singer and Yen, 1980; Aksu et al., 1991; Callega et al., 1993). Çalışmada fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonunda da, adsorpsiyonun her iki modele de uygunluğu araştırılmıştır.

Materyal ve Metodlar

1. Adsorblayıcıların hazırlanması

Deneysel çalışmalarda adsorbent olarak granüler aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur organizmaları kullanılmıştır. Bunlardan Nuchar WV.H marka granüler aktif karbon piyasadan alınmış olup, 6-16 mesh (3.36-1.19 mm) aralıktadır. Aktif karbon, kullanım öncesi 150 °C'deki etüvde kurutulmuş ve kullanılmaya kadar desikatörde muhafaza edilmiştir.

Biyosorbent olarak kullanılan kurutulmuş aktif çamur, METEKSAN A.Ş.'den temin edilen aktif çamur mikroorganizmalarının, bileşimi Tablo 1'de verilen yapay besin ortamlarında üretilmesi ve kurutulmasıyla elde edilmiştir. Mikroorganizma öncelikle, laboratuvar koşullarında en uygun üreme sıcaklığı olan 25°C'da agarlı katı besin ortamlarında aktifleştirilerek üretilmiş, bu ortamlardan da sıvı besin ortamlarına aktarılmıştır. Sıvı besin ortamlarını içeren 250 ml'lik erlenler, 25°C sabit sıcaklık ve 100 rpm çalkalama hızında çalışan çalkalayıcıya yerleştirilmiş ve en az 1 gün mikroorganizmanın üremesi beklenmiştir.

Bol miktarda üretilen aktif çamur, sıvı besin ortamından yüksek devir hızında santrifüjlenerek ayrılmış, damıtık suyla yıkanmış, tekrar santrifüjlenmiş ve daha sonra yaklaşık 60°C'deki etüvde sabit tartıma ulaşmaya kadar kurutulmuştur. Kurutulmuş mikroorganizma bir miktar su ile karıştırılarak homojenizatörde (Janke and Kunkel, İKA-Labortechnik, Ultra-

Turrax t25 Model) 8000 rpm'de 20 dakika karıştırılarak parçalayıp homojen hale getirilmiş ve 5.0 g/l derişime ulaşmaya kadar damıtık suyla seyreltilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, bu çözülden 10.0'ar ml alınarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Aktif çamur üretiminde kullanılan yapay sıvı besin ortamı bileşimi.

Bileşen	Miktar (g/l)
Glukoz	10.00
Üre((NH ₂) ₂ CO)	2.62
DAP((NH ₄) ₂ HPO ₄)	0.85
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.05

2. Deney düzeneği

Adsorpsiyon deneylerinde 100 ml çalışma hacmine sahip, 250 ml'lik erlenler kullanılmıştır. Erlenler sabit karıştırma hızının (100 rpm) ve sıcaklığın (25°C) sağlandığı çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. Kullanılan erlenlerin ağzları, adsorpsiyon çözümlerinin buharlaşmasını önlemek amacıyla sıkı bir şekilde kapatılmıştır.

3. Deney yöntemleri

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol çözümleri, istenilen derişime uygun şekilde, stok çözümlerinden seyreltme yapılarak hazırlanmış ve pH'ları ayarlanmıştır. Stok fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol çözümleri ise 1 g/l derişimde, analitik saflıktaki kimyasallarından tartılıp, saf su içerisinde çözümlenerek hazırlanmış ve saklanmıştır.

Adsorbent olarak aktif karbonun kullanıldığı deneylerde, belli derişimlerde fenol/o-klorofenol/p-klorofenol içeren ve pH'ı ayarlanmış 100 ml'lik çözümlere, adsorbent derişimi 0.5 g/l olacak şekilde, 0.05'er g aktif karbon ilave edilmiştir. Adsorbentin çözüme eklendiği an t=0 anı olarak kabul edilmiş, karışma anından itibaren, belli zaman aralıklarında çözümden örnekler alınarak, çözümden adsorplanmadan kalan fenol/o-klorofenol/p-klorofenol tayini yapılmıştır.

Kurutulmuş aktif çamurla yapılan deneysel çalışmalarda, belli derişimlerde fenol/ o-klorofenol/p-klorofenol içeren ve pH'ı ayarlanmış 90 ml'lik çözümlere biyosorbent derişimi 0.5 g/l olacak şekilde, 10'ar ml 5 g/l'lik mikroorganizma çözümlerinden eklenmiştir. Karışma anı da dahil olmak üzere, çözümden belli zaman aralıklarında

örnekler alınarak, çözeltide adsorplanmadan kalan kirletici derişimi tayin edilmiştir.

Belli zaman aralıklarında alınan örneklerden adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan fenol/o-klorofenol/p-klorofenol analizleri için aşağıdaki yöntemler uygulanmıştır.

Çözelti ortamında adsorplanmadan kalan fenol ve o-klorofenolün mg/l cinsinden derişimleri, diazotize p-nitroanilin fenolle verdiği turuncu renkli kompleksten yararlanarak spektrofotometrik olarak, 470 nm'de tayin edilmiştir. p-Klorofenolün derişimi ise 4-aminoantipirinin p-klorofenolle verdiği turuncu renkli kompleksten yararlanarak yine spektrofotometrik olarak 510 nm'de saptanmıştır (Snell and Snell, 1959; Bülbül ve Aksu, 1997).

Deneysel Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, çeşitli endüstriyel atıksularda oldukça sık rastlanan fenol ve fenol türevlerinden o- ve p-klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu, 25 °C sabit sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında çalışan kesikli karıştırma kapta incelenmiştir. Fenol/o-klorofenol/p-klorofenolün aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu, başlangıç pH'ı ve başlangıç fenol/o-klorofenol/p-klorofenol derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Her kirletici için elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri hesaplanmış ve birdiğeriyle karşılaştırılmıştır. Deneylerde sıcaklık, atıksuların sıcaklığına benzer olarak 25 °C seçilmiştir.

Başlangıç pH'ının Fenol/o-Klorofenol/p-Klorofenol Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

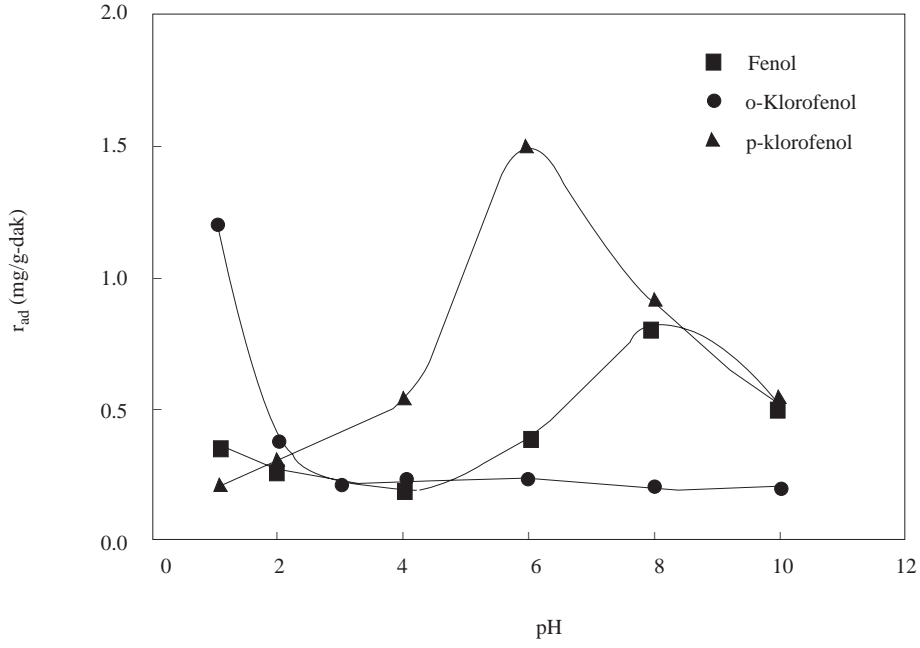
Aktif karbonun adsorplayıcı olarak kullanıldığı kesikli karıştırma kap çalışmalarında, başlangıç pH'ının, fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyon hızlarına etkisi, 100 mg/l başlangıç kirletici derişiminde ve pH 1-10 aralığında incelenmiş ve çalışılan pH aralığında maksimum adsorpsiyonun elde edildiği pH değerleri fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol için sırasıyla pH:8, pH:1 ve pH:6 olarak saptanmıştır (Şekil 1.). Bu pH değerlerinin birbirinden oldukça farklı olmasının nedeni, kirletici türüne ve ortam pH'ına göre aktif karbon adsorpsiyonunda farklı mekanizmaların baskın olmasındandır. Örneğin düşük pH değerlerinde, aktif karbon pozitif

yüklenmekte ve bu durumda o-klorofenol adsorpsiyonu en yüksek hıza ulaşmaktadır.

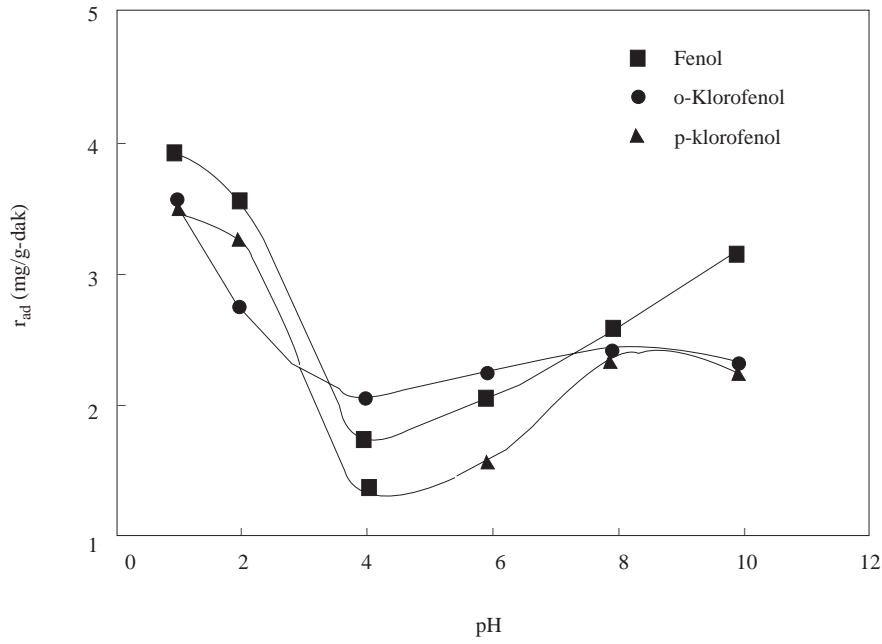
Adsorplayıcı yüzey olarak kurutulmuş aktif çamur, kirletici olarak da fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün kullanıldığı çalışma, 100 mg/l başlangıç kirletici derişiminde gerçekleştirilerek, yine aynı pH aralığında pH'ın adsorpsiyon hızı üzerine etkisi incelenmiş ve elde edilen fenol adsorpsiyon hızları Şekil 2.'de verilmiştir. Şekilden her üç kirletici için de pH:1 değerinde en yüksek adsorpsiyon hızlarının elde edildiği, pH:4 civarında hızların düştüğü ve pH'ın daha da artışıyla adsorpsiyon hızlarının tekrar arttığı görülmektedir. pH:1'de mikroorganizma yüzeyindeki aktif merkezler pozitif yüklüdür ve bunlar negatif yüklü fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolle elektrostatik etkileşerek adsorpsiyonu kolaylaştırmaktadır. pH: 4.0 değerinde daha düşük kirletici adsorpsiyon hızlarının elde edilmesinin nedeni, bu pH değerinde mikroorganizma yüzeyindeki adsorpsiyona aktif merkez sağlayan amino asitlerin izoelektrik noktalarında bulunmalarına, dolayısı ile yüzeydeki pozitif yüklerin azalmasına bağlanabilir. pH daha da arttırıldığında adsorpsiyonun artmasının nedeni ise adsorpsiyonda etkin başka aktif merkezlerin ortaya çıkması şeklinde açıklanabilir.

Başlangıç Kirletici Derişiminin Fenol/o-Klorofenol/p-Klorofenol Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon hızını etkileyen en önemli parametrelerden biri olan başlangıç kirletici derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisini araştırmak amacıyla, aktif karbon çalışmalarında, çalışılan pH aralığında maksimum adsorpsiyonun elde edildiği pH değerlerinde, başlangıç fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol derişimleri 25-500 mg/l aralığında değiştirilmiş ve elde edilen adsorpsiyon hızlarındaki değişimler Şekil 3.'de sunulmuştur. Şekilden her üç kirletici için de başlangıç kirletici derişimi arttıkça, sürücü güç ΔC arttığından, adsorpsiyon hızının 500 mg/l'ye kadar arttığı gözlenmiştir. Farklı başlangıç kirletici derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan kirletici miktarları ve adsorpsiyon verim değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Tablodan, başlangıç kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan kirletici miktarlarının arttığı, buna karşılık verim değerlerinin azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 1. Fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün aktif karbona adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının adsorpsiyon hızına etkisi (Başlangıç kirletici derişimi: 100 mg/l, Adsorbent derişimi: 0.5 g/l, T: 25°C, K.H: 100 rpm.)



Şekil 2. Fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının adsorpsiyon hızına etkisi (Başlangıç kirletici derişimi: 100 mg/l, Biyosorbent derişimi: 0.5 g/l, T:25 °C, K.H: 100 rpm.)

Kurutulmuş aktif çamura fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda başlangıç kirletici derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi

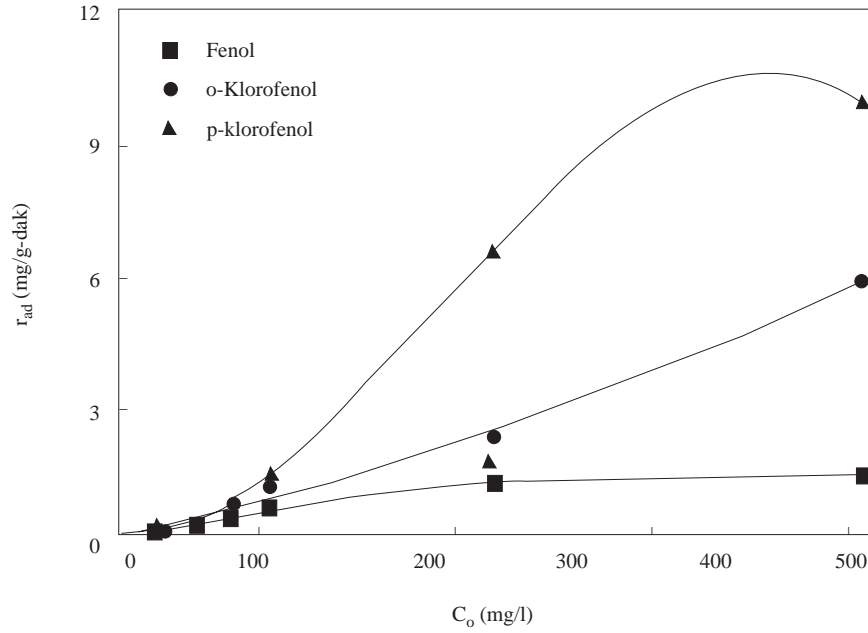
ise, çalışılan pH aralığında her kirletici için aynı bulunan ve maksimum adsorpsiyonun gözlendiği pH:1 değerinde araştırılmıştır. Başlangıç kirletici

derişiminin 25-500 mg/l aralığında değiştirilmesiyle Şekil 4'de verilen derişim-hız eğrileri elde edilmiştir. Şekilden aktif karbon adsorpsiyonunda bulunan sonuçlara benzer olarak, başlangıç kirletici derişimi arttıkça adsorpsiyon hızının da 500 mg/l kirletici derişimine kadar arttığı görülmektedir. Kurutulmuş aktif çamura fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda fenole bağlı grupların, adsorpsiyon hızını fazla olmasa da azaltıcı yönde etkilediği görülmüştür. Bunun nedeni adsorpsiyonun başlangıcında, fenolik yapı üzerinde yeralan bağlı grupların fenolik yapı üzerindeki diğer gruplarla ya da moleküller arası etkileşimiyle adsorpsiyona az ilgi göstermeleridir. Fakat bu etkinin adsorpsiyon ilerledikçe azaldığı ve aktif karbona fenol adsorpsiyonunda elde edilenlerden daha yüksek dengede adsorblanan miktarlar ve % adsorpsiyon verimleri elde edildiği de yine Tablo 2'den görülmektedir. Tablodan yine başlangıç kirletici derişimi arttıkça, denge değerlerinin arttığı, verim değerlerinin ise azaldığı gözlenmektedir. Genel olarak her üç kirletici için, iki adsorbentle de elde edilen dengede adsorblanan miktarlar ve adsorpsiyon verim değerleri

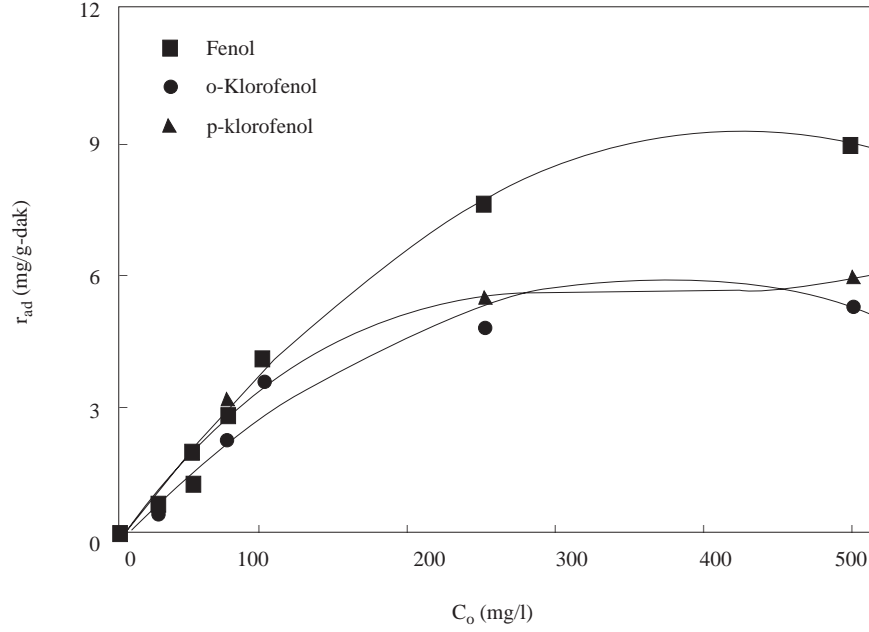
karşılaştırıldığında, bağlı grup Cl^- 'nin o- ve p-pozisyonlarında bağlanması, aromatik yapının negatif yükünü arttırarak, dengede adsorblanan miktarları ve verim değerlerini arttırdığı gözlenmektedir.

Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Fenol, o-Klorofenol ve p-Klorofenol Adsorpsiyonunun Karşılaştırılması

100 mg/l başlangıç fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol derişimlerinde, kirleticilerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonlarında elde edilen adsorpsiyon eğrileri Şekil 5.'de sunulmuştur. Şekilden aktif karbonun her üç kirleticiyi de kurutulmuş aktif çamurdan daha yüksek kapasiteyle adsorpladığı gözlenmektedir. Aktif karbonun gözenekli yapıda, dolayısı ile adsorpsiyon alanının kurutulmuş aktif çamura nazaran çok daha büyük olması nedeniyle, bu sonucun bulunması doğaldır. Ancak, kurutulmuş aktif çamur gözenekli yapıda olmadığından ve adsorblanan bileşenle doğrudan temas ettiğinden fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün adsorpsiyonu aktif karbondan daha hızlı bulunmuştur.



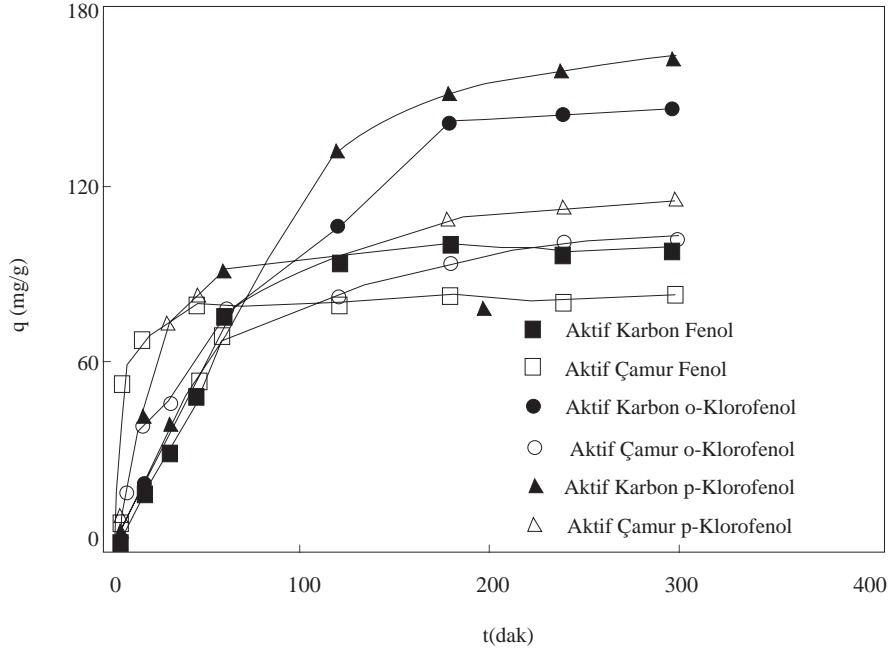
Şekil 3. Fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün aktif karbona adsorpsiyonunda, başlangıç kirletici derişiminin fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol hızına etkisi (Başlangıç pH: Her kirletici için maksimum adsorpsiyonun gözlendiği pH, Adsorblayıcı derişimi: 0.5 g/l, T:25 °C, K.H:100 rpm.)



Şekil 4. Fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonunda, başlangıç kirletici derişiminin fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol hızına etkisi (Başlangıç pH'ı:Her kirletici için maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği pH, Biyosorbent derişimi: 0.5 g/l, T:25 °C, K.H:100 rpm.)

Tablo 2. Aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura fenol, o-klorofenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç kirletici derişimlerinde elde edilen denge değerleri ve % adsorpsiyon verimleri

	C (mg/l)	Aktif Karbon		Kurutulmuş Aktif Çamur	
		q _{den} (mg/g)	%Ad	q _{den} (mg/g)	%Ad
Fenol	25	38.0	76.0	37.1	74.2
	50	67.0	67.0	61.3	61.3
	75	85.1	56.7	75.2	50.1
	100	108.0	54.0	91.1	45.5
	250	160.3	32.1	148.0	29.6
	500	243.0	24.3	210.3	21.1
o-Klorofenol	25	40.1	80.2	36.2	72.4
	50	76.2	76.2	59.4	59.4
	75	114.3	76.2	77.2	51.5
	100	145.0	72.5	93.1	46.6
	250	240.1	48.0	162.4	32.5
	500	350.1	35.0	239.1	23.9
p-Klorofenol	25	46.0	92.0	34.9	69.7
	50	73.2	88.2	65.8	65.8
	75	116.4	77.6	94.3	62.9
	100	146.5	73.2	120.5	60.3
	250	280.4	56.1	192.3	38.5
	500	390.1	39.0	227.3	22.8



Şekil 5. Aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda elde edilen adsorpsiyon eğrileri (Başlangıç pH'ı: Her kirletici için maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği pH, Başlangıç kirletici derişimi:100 mg/l, Adsorbent derişimi:0.5 g/l, T:25°C, K.H:100 rpm.)

Adsorpsiyon İzotermelerinin Elde Edilmesi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması

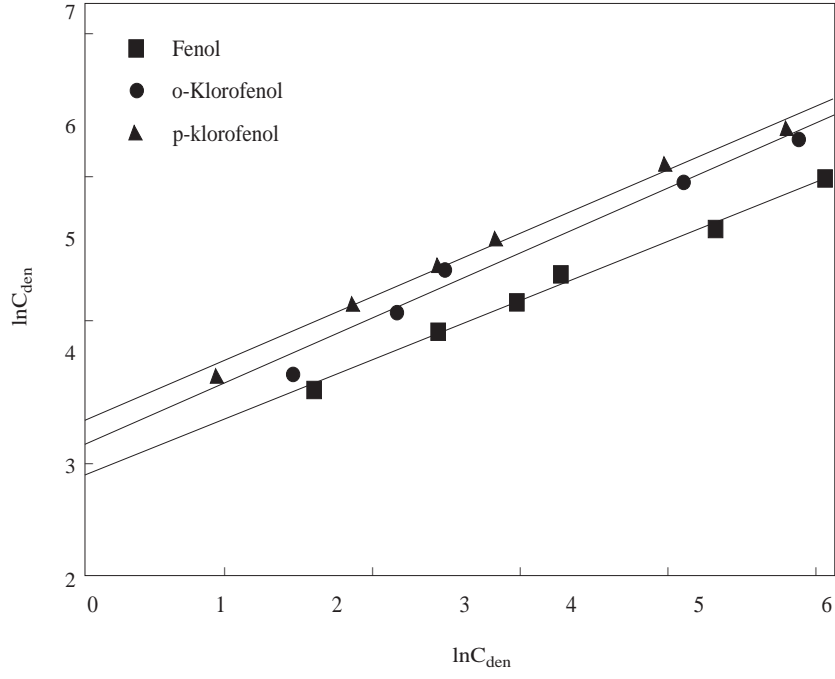
Aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamurun adsorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyon çalışmalarında, her kirletici için elde edilen deneysel $q_{den} - C_{den}$ değerlerinden yararlanılarak Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermeleri elde edilmiştir. İzotermelerin elde edilmesinde adsorpsiyon eşitliklerinin doğrusal şekillerinden yararlanılmıştır.

Freundlich Adsorpsiyon İzotermeleri

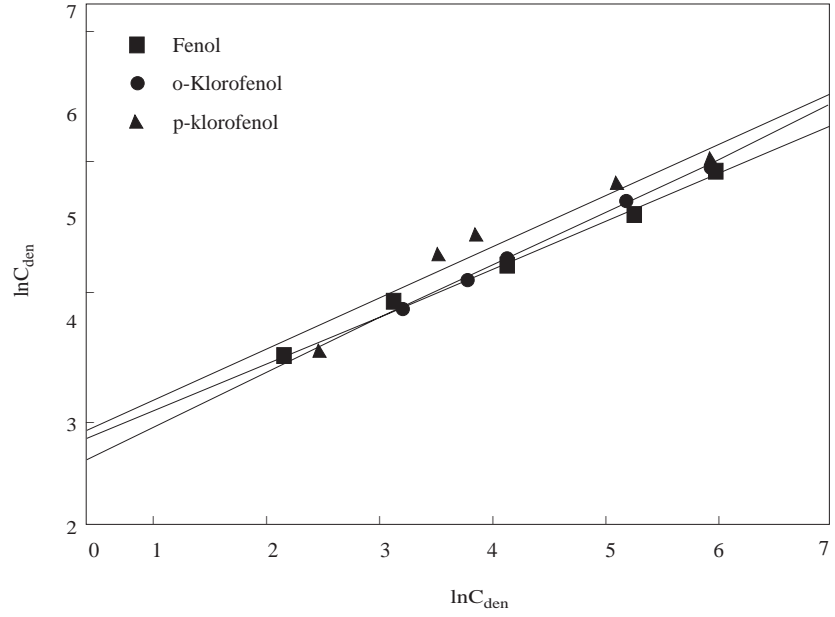
Aktif karbona fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda her kirletici için, çalışılan pH aralığında maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği pH değerlerinde elde edilen Freundlich izotermeleri Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'dan görüldüğü gibi, aktif karbona fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon modeline iyi bir uyum göstermektedir (R^2 değerleri Tablo 3.'de ver-

ilmiştir). Bunun nedeni çalışılan derişim aralığında, Freundlich eşitliğine göre derişim arttıkça adsorbent adsorpsiyon kapasitesinin de artmasıdır. Bu izotermelerden elde edilen K_F ve n adsorpsiyon sabitleri de Tablo 3.'de sunulmuştur. Tablo incelendiğinde ise fenol adsorpsiyonunda en yüksek K_F değerlerinin elde edildiği, ancak n değerlerinin yaklaşık olarak sabit kaldığı görülmektedir. K_F in büyük olması, adsorbent yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.

Şekil 7'den kurutulmuş aktif çamura fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonlarının da Freundlich adsorpsiyon modeline iyi uyduğu görülmektedir (R^2 değerleri Tablo 3.'de verilmiştir). Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen K_F ve n adsorpsiyon sabitleri de yine aynı tabloda görülmektedir. Tablodan kurutulmuş mikroorganizmanın da aktif karbon kadar olmasa da, oldukça yüksek kapasitede fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpladığı görülmektedir.



Şekil 6. Aktif karbona fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermi (Başlangıç pH'ı: Her kirletici için maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği pH, T:25°C, K.H: 100 rpm.)



Şekil 7. Kurutulmuş aktif çamura fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermi (Başlangıç pH'ı: Her kirletici için maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği pH, T:25°C, K.H: 100 rpm.)

Tablo 3. Aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich izoterm sabitleri.

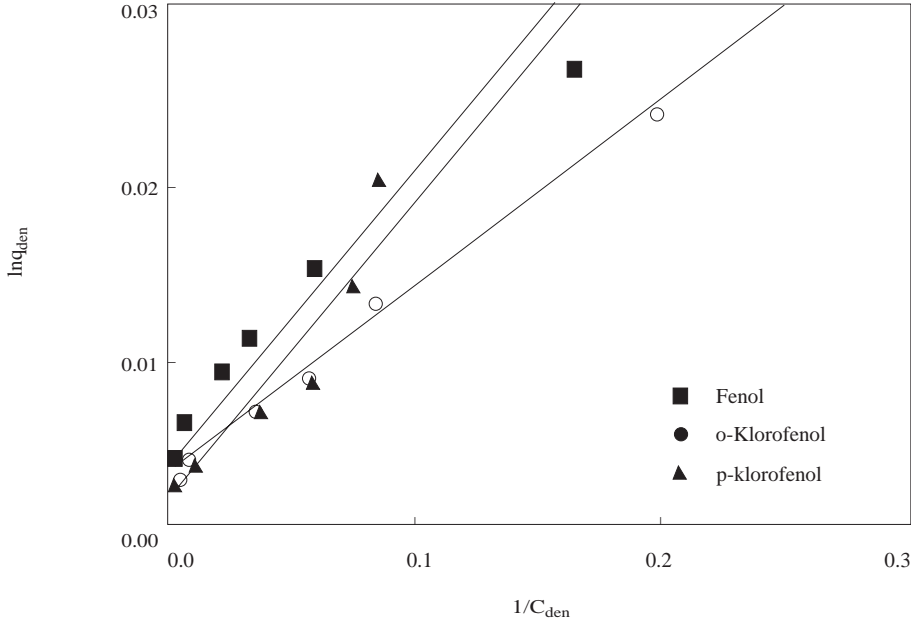
	Aktif Karbon				Kurutulmuş Aktif Çamur			
	pH	K_F	n	R^2	pH	K_F	n	R^2
Fenol	8	17.20	2.245	0.990	1	15.10	2.240	0.999
o-Klorofenol	1	19.24	1.766	0.961	1	13.52	2.070	0.999
p-Klorofenol	6	29.70	2.123	0.993	1	16.95	2.140	0.933

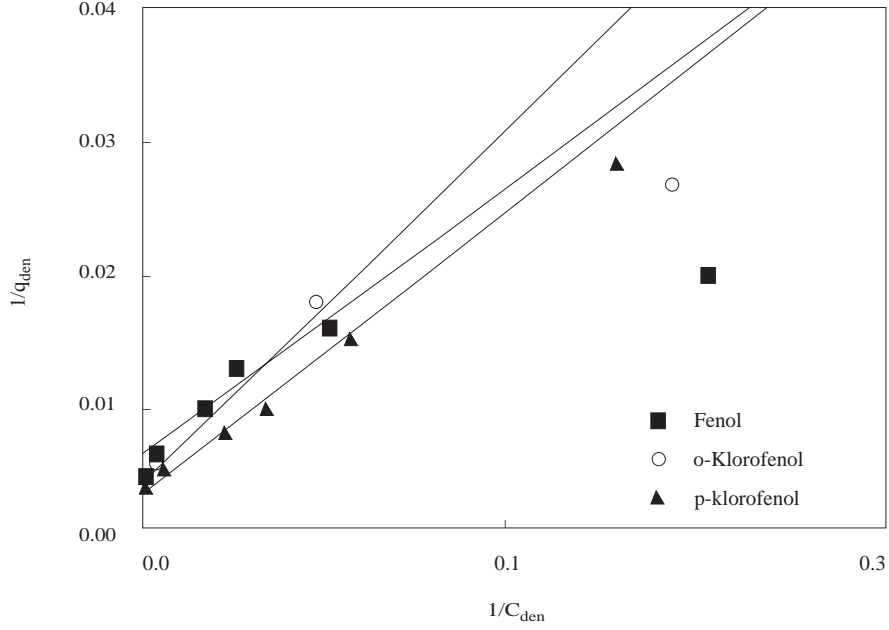
Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Aktif karbona fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda her kirletici için çalışılan pH aralığında maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği pH değerinde bulunan, $1/q_{den}$ 'e karşı $1/C_{den}$ değerleri grafiğe alınarak Şekil 8'de verilen Langmuir adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Şekilden aktif karbona fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonlarının Langmuir adsorpsiyon modeline daha az uygunluk gösterdiği belirlenmiştir (R^2 değerleri Tablo 4.'de verilmiştir). Bu da çalışılan derişim aralığında Langmuir izoterm eşitliğine göre adsorbent yüzeyinin tek tabaka adsorpsiyon doygunluğuna erişmesi kabulünün yapılması, fakat her

üç kirletici adsorpsiyonun da buna uymaması ile açıklanabilir. Her üç kirletici için elde edilen Q^0 ve b Langmuir adsorpsiyon sabitleri ise Tablo 4'de sunulmuştur.

Şekil 9.'da ise kurutulmuş aktif çamura fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda Langmuir eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi sunulmuştur. Şekil incelendiğinde, her üç kirleticinin de kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonlarının Langmuir adsorpsiyon modeline, Freundlich modeline göre daha az uyduğu görülmektedir (R^2 değerleri Tablo 4.'de verilmiştir). Şekil 9.'daki izotermilerden elde edilen Q^0 ve b adsorpsiyon sabitleri de Tablo 4'de sunulmuştur.

**Şekil 8.** Aktif karbona fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi (Başlangıç pH'ı: Her kirletici için maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği pH, T:25°C, K.H: 100 rpm.)



Şekil 9. Kurutulmuş aktif çamura fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi (Başlangıç pH'ı: Her kirletici için maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği pH, T:25°C, K.H: 100 rpm.)

Tablo 4. Aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura fenol, o-klorofenol adsorpsiyonunda, elde edilen Langmuir izoterm sabitleri.

	Aktif Karbon				Kurutulmuş Aktif Çamur			
	pH	Q^o	b	R^2	pH	Q^o	b	R^2
Fenol	8	154.93	0.054	0.969	1	143.88	0.044	
o-Klorofenol	1	320.37	0.144	0.995	1	153.85	0.048	0.907
p-Klorofenol	6	222.10	0.099	0.878	1	257.07	0.200	0.999

Sonuç olarak, aktif karbon sahip olduğu büyük yüzey alanı ile yüksek verimde fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda kullanılabilir olmasına karşın, pahalı ve rejenerasyonu zor bir malzemedir. Aktif karbona alternatif olarak önerilen kurutulmuş aktif çamurun ise, bu üç kirletici için neredeyse aktif karbon kadar yüksek kapasitede ve hatta daha yüksek adsorpsiyon hızlarında kullanılabileceği gözlenmiştir.

Semboller

- b : Langmuir Eşitliği'nde adsorplananın adsorbente ilgisini gösteren sabit,
 C_0 : Başlangıç kirletici derişimi (mg/l)
 C_{den} : Dengede, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan kirletici derişimi (mg/l)

- K_F : Freundlich Eşitliği'ndeki adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit.
n : Freundlich Eşitliği'ndeki adsorpsiyon ilgisini gösteren sabit.
q : Herhangi bir anda birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan kirletici miktarı (mg/g)
 q_{den} : Dengede birim ağırlıktaki adsorbentin adsorpladığı kirletici miktarı (mg/g)
 Q^0 : Langmuir Eşitliği'ndeki yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığındaki adsorplanan miktarı (mg/g)
 r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (Birim adsorbent tarafından adsorplanan kirletici (fenol/ o-klorofenol/ p-klorofenol) miktarına karşı zaman grafiğinden, t=0 anında çizilen teğetin eğimi) (mg/g-dak)

t : Zaman (dak)
 X : Adsorbent derişimi(g/l)
 %Ad : % Adsorpsiyon verimi= $\frac{q_{den}X}{C_o} \times 100$

Teşekkür

Bu çalışmanın yürütülmesinde YDABÇAĞ 412 No'lu proje ile mali destek sağlayan TÜBİTAK'na teşekkürü bir borç biliriz.

Kaynaklar

- Aksu, Z., Kutsal, T., Gün, S., Hacıosmanoğlu, N., and Gholaminevad, M. "Investigation of Biosorption of Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) Ions to Activated Sludge Bacteria", *Environ. Technol.*, 12, 915-921, 1991.
- Bülbül, G., ve Aksu, Z., "Atıksulardaki Fenol Kirliliğinin Serbest ve Ca-Aljinata Tutuklanmış P. putida ile Giderilmesinin Kesikli Karıştırmalı Tepkime Kabında Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi", *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, 21, 175-181, 1997.
- Callega, G., Serna, J., and Rodriguez, J., "Kinetics of Adsorption of Phenolic Compounds from Wastewater onto Activated Carbon", *Carbon*, 31, 691-697, 1993.
- Diamadopoulos, E., Samaras, P., and Sakellaropoulos, G.P., "The Effect of Activated Carbon Properties on the Adsorption of Toxic Substances", *Wat. Sci. Tech.*, 25, No.1, 153-160, 1992.
- Hassler, J.W., *Purification with Activated Carbon*, Chemical Publishing Co., U.S.A., 1974.
- Kumar, S., Upadhyay, S. N., and Upadhyay, Y. D., "Removal of Phenols by Adsorption on Fly ash", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 37, 281-290, 1987.
- Patterson, J.W., *Wastewater Treatment Technology*, Ann Arbor Science Pub. Inc., U.S.A, 1977.
- Perrich, J. R., *Activated Carbon Adsorption for Waste Water Treatment*, CRS Press Inc., Florida, 1981.
- Pollard, S. T. J., Fowler, G. D., Sollars C. J., and Perry, R., "Low-Cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: a Review", *The Sci. Total Environ.*, 116, 31-52, 1992.
- Singer, P. C., and Yen, C., "Adsorption of Alkyl Phenols by Activated Carbon", in *Activated Carbon Adsorption of Organics from Aqueous Phase* (Editors: Suffet, I. H., and McGuire, M. J.), 1, 167-189, Ann Arbor Science Publishers, 1980.
- Singh, B. K., and Rawat, N. S., "Comparative Sorption Kinetic Studies of Phenolic Compounds on Fly Ash and Impregnated Fly Ash", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 61, 57-65, 1994.
- Snell, F. D., and Snell, C. T., *Colorimetric Methods of Analysis*, 3rd edition, Organic I, 3, D. Van Nostrand Company, 117 p, Canada, 1959.
- Weber, W. J. Jr., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York, 1972.