

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

**DETERJAN İÇEREN BİR ATIK SUDAN
LİNEER ALKİL SÜLFONAT'IN(LAS)AK-
TİF KARBON ADSORBSİYONU İLE TE-
MİZLENMESİ VE AKTİF KARBONUN
REJENERASYONU**

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

KİM. MÜH. Yasemin KUTMEN

İSTANBUL — 1989

DETERJAN İÇEREN BİR ATIK SUDAN LİNEER
ALKİL SÜLFONAT'IN (LAS) AKTİF KARBON
ADSORBSİYONU İLE TEMİZLENMESİ VE AKTİF
KARBONUN REJENERASYONU

Tez yöneticisi : Yrd.Doç.Dr. Sabriye Pişkin

Tez teslim tarihi : 16/1/1989

Jüri üyeleri : Prof.Dr. Süheyla Uzman

Doç.Dr. Olcay Tünay

Yrd.Doç.Dr. Sabriye Pişkin

Savunma tarihi : 27/1/1989

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR

ÖZET

ABSTRACT

ÇİZELGE LİSTESİ

ŞEKİL LİSTESİ

SEMBOL LİSTESİ

1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	2
2.1. DETERJANLAR	3
2.1.1. Yüzey Aktif Maddeler	8
2.1.2. Anyonik Deterjanlar	14
2.1.3. Alkil Benzen Sülfonatlar	15
2.1.4. Lineer Alkil Benzen Sülfonat	16
2.1.5. Dallanmış Zincirli Alkil Benzen Sülfonat	18
2.1.6. Deterjanların Arıtım Yöntemleri	26
2.1.6.1. Arıtma Yöntemleri	27
2.1.7. Deterjanların Topluma , Çevreye ve Arıtma Sistemlerine Etkileri	31
2.1.8. Fosfat Kirliliği	40
2.2. AKTİF KARBON	44
2.2.1. Akif Karbonun Üretimi	44
2.2.2. Aktif Karbonun Önemi	46

	<u>Sayfa</u>
2.2.3. Aktif Karbonun Özellikleri	48
2.2.4. Aktif Karbonun Arıtmadaki Yeri . .	51
2.2.5. Aktif Karbon Sisteminin Maliyeti .	53
2.3. ADSORBSİYON TEORİSİ İLE İLGİLİ KAVRAMLAR .	56
2.3.1. Yüzey Gerilim Kuvvetleri	56
2.3.2. Fiziksel Kuvvetler	57
2.3.3. Kimyasal Kuvvetler	57
2.3.4. Adsorbsiyona Etki Eden Faktörler .	58
2.3.5. Kesikli Adsorbsiyon Dengesi . . .	62
2.3.6. Tek Kademe Adsorbsiyonu	63
2.3.7. İzotermiler	65
2.3.8. Adsorbsiyon Dengesi	66
2.4. REJENERASYON	74
2.4.1. Genel Rejenerasyon Kavramı . . .	74
2.4.2. Rejenerasyon Çeşitleri	75
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	80
3.1. ANYONİK DETERJAN (LAS) TAYİNİ	83
3.1.1. Anlam ve Önemi	83
3.1.2. Ölçüm Esasları	83
3.1.3. Girişim	83
3.1.4. Numune Alma ve Koruma	84
3.2. DENEYSEL YÖNTEM	84
3.2.1. Araç ve Gereç	84
3.2.2. Ayraçlar	85
3.3. DENEYİN YÜRÜTÜLÜŞÜ	85
3.3.1. Kalibrasyon Eyrisinin Çıkarılması	86

3.3.2. LAS Numunesinden Stok Çözelti	
Hazırlanışı	86
3.3.3. Ekstraksiyon ve Renk Geliştirilmesi	88
3.3.4. Hesaplama	90
3.4. AKTİF KARBONUN BİRİM DÖNÜŞTÜRME İŞLEMİ .	92
3.5. 1. SERİ DENEYLER	93
3.6. 2. SERİ DENEYLER	94
3.7. 3. SERİ DENEYLER	95
3.8. 4. SERİ DENEYLER	96
3.10. LANGMUIR İZOTERM SABİTLERİNİN HESABI . .	98
3.11. FREUNDLICH İZOTERM SABİTLERİNİN HESAPLAN- MASI	116
3.13. AKTİF KARBONUN REJENERASYONU	135
4. DENEYSEL SONUÇLARIN İNCELENMESİ VE DEĞERLENDİ- RİLMESİ	149
KAYNAKLAR	157
ÖZGEÇMİŞ	161

TEŞEKKÜR

Çalışma konusunu başlatan bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Salih Dinçer'e , tez çalışması olarak bu konuyu bana veren , çalışmalarımı yapabilmem için gerekli cihaz ve maddelerin teminini sağlayan ve çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Sabriye Pişkin'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımı yönlendiren ve laboratuvarında bulunan cihazlardan faydalanmamı sağlayan İ.T.Ü Çevre Mühendisliği laboratuvar yöneticisi Sayın Doç.Dr. Olcay Tünay'a ve tüm Çevre Mühendisliği laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Hidrobiyolog Sayın Süleyman Övez'e ve benden manevi desteklerini eksik etmeyen tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm öğrenim yaşamımda olduğu gibi tez çalışmalarım sırasında da her tür yardım ve desteği sağlayan aileme ve Tez çalışmamın her aşamasında yardımcı olduğu gibi manevi desteğininide eksik etmeyen nişanlım Birol Kalpaklı'ya teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada LAS içeren bir atık suyun aktif karbon adsorbsiyonu ile temizlenmesi ve aktif karbon rejenerasyonu incelenmiştir. Su içerisindeki LAS konsantrasyonu metilen mavisi yöntemi ile tayin edilmiş , belli konsantrasyonları içeren LAS'lı su numuneleri farklı aktif karbon miktarları ile muamele edilerek adsorbsiyon sonrasında çözeltideki LAS konsantrasyonu ölçülerek tek tabaka adsorbsiyonu için lineerleştirilmiş Langmuir ve Freundlich izotermi çizilerek bu izoterm denklemlerinin sabitleri bulunmuştur. Böylece aktif karbonun temizleme kapasitesi " q_m ", entalpi ile ilgili bir sabit olan " K_A ", maddenin özelliklerine bağlı ve hakiki adsorbsiyon için daima 1 den büyük olması gereken " n " ve yine maddenin özellikleri ile ilgili bir sabit olan " K_f " değerleri hesaplanmıştır.

İkinci aşamada ise H_2O_2 'in % 3'lük çözeltisi kullanılarak aktif karbon rejenerasyon işlemine tabi tutulmuştur. Rejenere edilmiş aktif karbon kullanılarak adsorbsiyon işlemi tekrarlanmış ve lineerleştirilmiş Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir. Çizilen grafik yardımı ile hesaplanan denklem sabitleri, temiz aktif karbon için hesaplanan sabitlerle karşılaştırılarak rejenerasyon sonucunda aktif karbonun adsorblama kapasitesinde bir düşüş olduğu ve maddenin özelliklerinin değiştiği gözlenmiştir.

ABSTRACT

In this work the cleaning of wastewater containing LAS with activated carbon adsorption and activated carbon regeneration has been studied. The LAS concentration in the water has been determined by the method of metilen blue. Wastewater containing different concentrations of LAS has been treated with different activated carbon amounts. After the adsorption, the LAS concentration in the solution has been measured. Langmuir and Freundlich isotherms linearated for monolayer adsorption has been drawn and the coefficients of these isotherm equations has been found. Thus the cleaning capacity of the activated carbon " q_m ", the coefficient of enthalpy " K_A ", " n " is related to the specialities of the substance which has to be greater than one for real adsorption and the coefficient " K_f " which is related with the specialities of the substance has been calculated.

In the second step the activated carbon has been regenerated by using the % 3 solution of H_2O_2 . The adsorption process has been repeated by using regenerated activated carbon and linearated Langmuir and Freundlich isotherms have been drawn. By comparing the coefficients calculated with the helps of the graphic are drawn with the coefficients calculated for clean activated carbon it has been shown that there is a decrease in the adsorption capacity of activated carbon after the regeneration and a change in the specialities of the substance has been observed.

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
ÇİZELGE 2.1.1. Evlerde kullanılan toz deterjan formülasyonu	6
ÇİZELGE 2.1.1.1. İyon tipine göre yüzey aktif maddeler	11
ÇİZELGE 2.1.5.1. R Grubunun biyolojik bozunması .	24
ÇİZELGE 2.1.5.2. Dallanmış ve lineer alkil benzenlerin özelliklerinin karşılaştırılması	25
ÇİZELGE 2.1.6.1. Sabun ve deterjan endütrisi atıklarına uygulanan arıtma yöntemleri	29
ÇİZELGE 2.2.2.1. Aktif karbon ile inorganik maddelerin arıtılabilmeleri	47
ÇİZELGE 3.5.1. 1. Seri deney sonuçları	93
ÇİZELGE 3.6.1. 2. Seri deney sonuçları	94
ÇİZELGE 3.7.1. 3. Seri deney sonuçları	95
ÇİZELGE 3.8.1. 4. Seri deney sonuçları	96

ÇİZELGE 3.9.	Kullanılan aktif karbon miktar- larına karşı gelen LAS çıkış konsantrasyonları	97
ÇİZELGE 3.10.1.	20 mg/l için Langmuir İzoterm sabitinin hesabı	98
ÇİZELGE 3.10.2.	40 mg/l için Langmuir İzoterm sabitinin hesabı	100
ÇİZELGE 3.10.3.	50 mg/l için Langmuir İzoterm sabitinin hesabı	102
ÇİZELGE 3.10.4.	80 mg/l için Langmuir İzoterm sabitinin hesabı	104
ÇİZELGE 3.10.5.	100 mg/l için Langmuir İzoterm sabitinin hesabı	106
ÇİZELGE 3.10.6.	200 mg/l için Langmuir İzoterm sabitinin hesabı	108
ÇİZELGE 3.10.7.	400 mg/l için Langmuir İzoterm sabitinin hesabı	110
ÇİZELGE 3.10.8.	500 mg/l için Langmuir İzoterm sabitinin hesabı	112

	<u>Sayfa</u>
ÇİZELGE 3.10.9. 9 Çizelgesi	114
ÇİZELGE 3.11.1. Log 9 çizelgesi	115
ÇİZELGE 3.11.2. Log C çizelgesi	116
ÇİZELGE 3.11.3. Freundlich İzoterm sabitleri .	125
ÇİZELGE 3.12. Çeşitli aktif karbon miktarları- nın çeşitli LAS konsantrasyonları için temizleme verimleri . . .	126
ÇİZELGE 3.13.1.	138
ÇİZELGE 3.13.2. 2 g Aktif Karbonun Rejenerasyon Sonrası Deney Sonuçları	139
ÇİZELGE 3.13.3. 0,5 g Aktif Karbonun Rejeneras- yon Sonrası Deney Sonuçları . .	140
ÇİZELGE 3.13.4. 2 g Aktif Karbonun Rejenerasyon Sonrası Langmuir İzoterm Deney Sonuçları	141
ÇİZELGE 3.13.5. 0,5 g Aktif Karbonun Rejeneras- yon Sonrası Langmuir İzoterm Deney Sonuçları	143

ÇİZELGE 3.13.6	2 g Aktif Karbonun Rejenerasyon Sonrası Freundlich İzoterm Deney Sonuçları	145
ÇİZELGE 3.13.7.	0,5 g Aktif Karbonun Rejenerasyon Sonrası İzoterm Deney Sonuçları	147
ÇİZELGE 4.1.	Lineerleştirilmiş Langmuir Denklemi İzoterm Sabitleri . .	151
ÇİZELGE 4.2.	Lineerleştirilmiş Freundlich Denklemi İzoterm Sabitleri . .	152
ÇİZELGE 4.3.	Rejenerasyon Sonrası Lineerleştirilmiş Langmuir İzoterm Sabitleri	155
ÇİZELGE 4.4.	Rejenerasyon Sonrası Lineerleştirilmiş Freundlich İzoterm Sabitleri	155

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
ŞEKİL 2.1.1. Alkil benzenlerin dünyadaki üretimi	4
ŞEKİL 2.1.2. Alkil benzenlerin Türkiye'deki tüketimi	5
ŞEKİL 2.1.3. 1985 Yılı itibarı ile dünyada deterjan aktif hammadde üreti- mi	5
ŞEKİL 2.1.5.1. Deterjan aktif maddesi üretimi .	20
ŞEKİL 2.1.5.2. Deterjan aktif maddesi hammadde- si üretimi	21
ŞEKİL 2.1.6.1. Arıtma yöntemleri genel şeması .	30
ŞEKİL 2.2.5.1. Tipik bir karbon adsorbsiyonunda ileri arıtmada uygulanış proses şeması	54
ŞEKİL 2.2.5.2. Tipik bir fiziksel kimyasal arıt- ma sisteminin proses şeması . .	54
ŞEKİL 2.2.5.3. Biyofiziksel karbon adsorbsiyonu proses şeması	55

	<u>Sayfa</u>
ŞEKİL 2.3.6.1. Tek kademe kesikli adsorbsiyonu şematik diyagramı	63
ŞEKİL 2.3.6.2. Tek kademeli adsorblayıcı grafi- ği	64
ŞEKİL 2.3.7.1. Tipik adsorbsiyon izoterm eğrisi	66
ŞEKİL 2.3.8.1. Lagmuir adsorbsiyon izotermlerinin lineer şekilleri	69
ŞEKİL 2.3.8.2. BET adsorbsiyon izotermi için sabitlerin determinasyonu	71
ŞEKİL 2.3.8.3. Lineerleştirilmiş Freundlich adsorbsiyon izotermi	73
ŞEKİL 3.3.4.1. Kalibrasyon eğrisi	91
ŞEKİL 3.10.1. 20 mg/l için Langmuir izotermi . .	99
ŞEKİL 3.10.2. 40 mg/l için Langmuir izotermi . .	101
ŞEKİL 3.10.3. 50 mg/l için Langmuir izotermi . .	103
ŞEKİL 3.10.4. 80 mg/l için Langmuir izotermi . .	105
ŞEKİL 3.10.5. 100 mg/l için Langmuir izotermi .	107

	<u>Sayfa</u>
ŞEKİL 3.10.6. 200 mg/l için Langmuir izoterminin	109
ŞEKİL 3.10.7 400 mg/l için Langmuir izoterminin	111
ŞEKİL 3.10.8. 500 mg/l için Langmuir izoterminin	113
ŞEKİL 3.11.1. 20 mg/l için Freundlich izoterminin	117
ŞEKİL 3.11.2. 40 mg/l için Freundlich izoterminin	118
ŞEKİL 3.11.3. 50 mg/l için Freundlich izoterminin	119
ŞEKİL 3.11.4. 80 mg/l için Freundlich izoterminin	120
ŞEKİL 3.11.5. 100 mg/l için Freundlich izoterminin	121
ŞEKİL 3.11.6. 200 mg/l için Freundlich izoterminin	122
ŞEKİL 3.11.7. 400 mg/l için Freundlich izoterminin	123
ŞEKİL 3.11.8. 500 mg/l için Freundlich izoterminin	124
ŞEKİL 3.12.1. 20 mg/l'nin Temizleme Verimi	
Grafiği	127
ŞEKİL 3.12.2. 40 mg/l'nin Temizleme Verimi	
Grafiği	128
ŞEKİL 3.12.3. 50 mg/l'nin Temizleme Verimi	
Grafiği	129

ŞEKİL 3.12.4.	80 mg/l'nin Temizleme Verimi	
	Grafiği	130
ŞEKİL 3.12.5.	100 mg/l'nin Temizleme Verimi	
	Grafiği	131
ŞEKİL 3.12.6.	200 mg/l'nin Temizleme Verimi	
	Grafiği	132
ŞEKİL 3.12.7.	400 mg/l'nin Temizleme Verimi	
	Grafiği	133
ŞEKİL 3.12.8.	500 mg/l'nin Temizleme Verimi	
	Grafiği	134
ŞEKİL 3.13.1.	2 g Aktif Karbonun Rejenerasyon	
	Sonrası Langmuir İzotermi . . .	142
ŞEKİL 3.13.2.	0,5 g Aktif Karbonun Rejeneras-	
	yon Sonrası Langmuir İzotermi .	144
ŞEKİL 3.13.3.	2 g Aktif Karbonun Rejenerasyon	
	Sonrası Freundlich İzotermi . .	146
ŞEKİL 3.13.4.	0,5 g Aktif Karbonun Rejeneras-	
	yon Sonrası Freundlich İzotermi	148

SEMBOL LİSTESİ

ABS	: Alkil benzen sülfonat
DDB	: Dodesil benzen
LAB	: Lineer alkil benzen
LAS	: Lineer alkil benzen sülfonat
LC ₅₀	: Akut letal konsantrasyon (zehirlilik değeri)
R	: Alkil grubu
F.B.P.	: Son kaynama noktası
I.B.P.	: İlk kaynama noktası
BOI	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
KOI	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
TL ₅₀	: Zehirlilik için tolerans limiti
EC ₅₀	: Zehirlilik değeri
B	: Adsorbant kütle
q ₀	: (mg çözünme / mg adsorbant)(giriş)
q ₁	: (mg çözünme / mg adsorbant)(çıkış)
V	: Sıvı hacmi
C ₀	: Sıvı giriş konsantrasyonu (mg/l)
C ₁	: Sıvı çıkış konsantrasyonu (mg/l)
q	: Adsorbatın birim ağırlığı başına adsorbe edilen adsorbat miktarı
C	: Denge halinde çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu(mg/l)
q _m	: Tek tabaka hali için adsorbsiyon kapasitesi
K _A	: Adsorbsiyonun entalpi ile ilgili sabiti

- C_s : Bütün katların doyması halinde adsorbat konsantrasyonu veya adsorbatın doygunluk konsantrasyonu
- K_B : Adsorbsiyonun enerji ile ilgili sabiti
- K_f : Adsorbsiyonun enerji ile ilgili sabiti
(yüzey yapısının fonksiyonlarına bağlıdır.)
- M : Karbon miktarı
- $X = C_o - C$: mg/l

GİRİŞ

Güncel sorunlardan biri olan çevre kirliliği ve bunun nedenleri incelendiğinde, deterjan içeren atık suların nedenlerden biri olarak karşımıza çıktığı görülmektedir. Sentetik deterjanların önemli bileşikleri olan yüzey aktif maddelerin çeşitli formülasyonları deterjan yapı taşı olarak kullanılmaktadır. Ülkemizde 1986 yılında DDB yerine LAB tipi yüzey aktif madde kullanılmaya başlanmıştır. Deterjan aktif maddeleri alıcı sularda su özelliklerine bağlı olarak 0,5 mg/l'den yüksek konsantrasyonlarda köpük oluşturarak havalanmaya ve oksijen alışverişine engel olabilmektedirler. Alıcı sularda , uygun koşullarda biyokimyasal reaksiyonlarla kısa sürede ayrılan LAB esaslı aktif maddeler ortamda ani oksijen eksikliği yaratabilmektedirler.

Çeşitli toksik etkileri olan bu maddeleri içeren atık suların arıtma sistemlerinden geçirilerek , 0,5 mg/l'den düşük konsantrasyonlarda aktif madde içeren atık sular olarak alıcı sulara verilmesi konusunda pekçok çalışma yapılmış ve çeşitli arıtma sistemleri denenmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2. KAYNAK TARAMASI

2.1 . DETERJANLAR

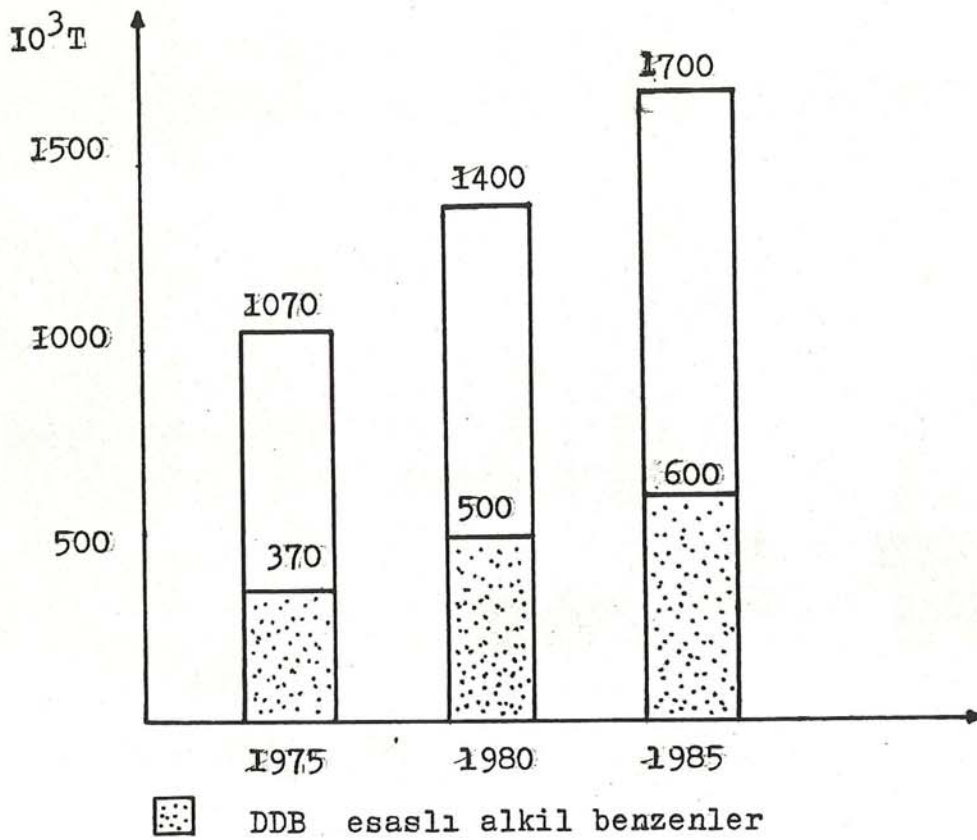
Bugün ileri toplumların günlük hayatlarını etkileyen maddelerin başında temizleyici ve yıkayıcı maddeler gelmektedir. Bu maddelerin tüketimi toplumların medeniyet ölçüsünü değerlendirmektedir.

Canlı ve cansız maddelerin temizlenmesinde kullanılan yıkayıcı ve temizleyici maddeler genel olarak sabunlar , temizleme tozları ve deterjanlar olup DETERJAN kelimesi lügatlarda temizleyici anlamına gelen bir deyimdir.

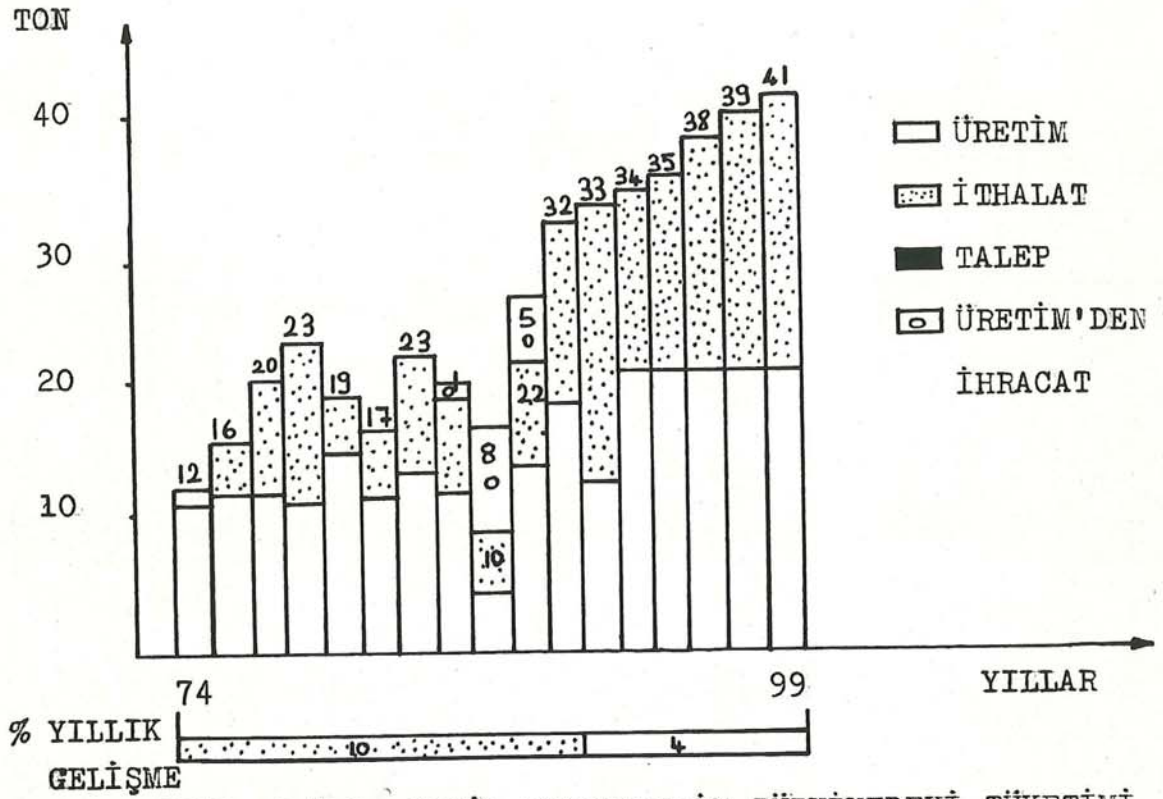
Deterjanlar , ana madde olarak sentetik yüzey aktif madde bulunduran temizleme vasıtalarıdır. Sentetik deterjanlar ağırlıkça % 30'u geçmeyen yüzey aktif maddeleri ve su sertliğini kontrol eden , kirlerin yeniden çökmesini önleyen , köpüğün kararlılığını temin eden katkı maddeleri içeren organik ve anorganik maddelerin belirli oranlarda karışımıdır.

Aşağıdaki tabloda tipik bir toz deterjandaki maddeler ve ağırlık yüzdeleri gösterilmiştir.

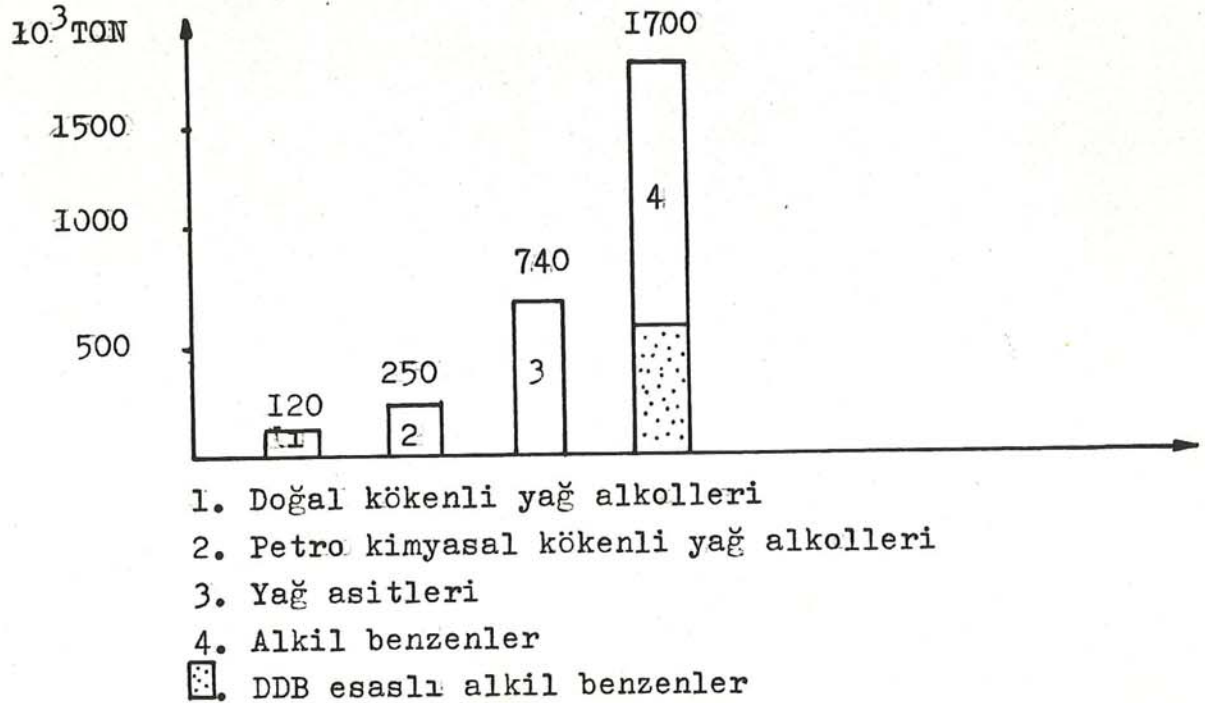
Sentetik deterjanlar sabun veya alkali temizleyiciler gibi , sulu çözeltilerinde suya sertlik veren iyonlardan etkilenip çökme , asitli çözeltilerde ise dağılma dezavantajı göstermediklerinden günlük yaşantımızda giderek artan oranlarda kullanılmaktadırlar.



ŞEKİL 2.1.1. ALKİL BENZENLERİN DÜNYADAKİ ÜRETİMİ



ŞEKİL 2.1.2 . ALKİL BENZENLERİN TÜRKİYEDEKİ TÜKETİMİ



ŞEKİL 2.1.3. 1985 YILI İTİBARI İLE DÜNYADA DETERJAN AKTİF HAMMADDESİ ÜRETİMİ

ÇİZELGE 2.1.1. EVLERDE KULLANILAN TOZ DETERJAN FORMÜLASYONU

Kullanılan kimyasal madde	Kimyasal yapısı	Kullanım miktarı %
Yüzey aktif madde	Alkil benzen sülfonatlari	0-20,0
	Yağ asidi eteri sülfatları	0-15,0
	Alkil veya nonilfenol ile polietilen glikol eteri	0-15,0
"Builders"	Sodyum tripolifosfat	0-50,0
İyon değıştiriciler	Zeolitler ,poliakrilik asitler ve türevleri	0-50,0
Alkaliler	Sodyum karbonat	0-35,0
Beyazlatıcılar	Sodyum perborat/perkarbonatlar	0- 5,0
Yumuşatıcılar	Kuaterner amonyum tuzları , çeşitli killeri	0- 5,0
Anti koroziif madde	Sodyum silikat	0-25,0
Anti depozitan mad.	Selüloz eteri	0- 0,5
Enzimler	Proteoslar ,amilazlar	0- 2,0
Optik parlaticılar	Stilben türevleri	0- 0,2
Koku ve boya mad.	—	0- Çok az
Dolgu maddeleri	Sodyum sülfat	% 100'e tamamlama farkı

Ülkemizde deterjan tüketimi gelişmiş ülkelerle karşılaştırıldığında çok aşağı düzeydedir. Kişi başına en çok 3,5 Kg deterjan tüketilen ülkemizin Kuzey Afrika ülkeleri ve bir çok Orta Doğu ülkesinden bile geride kaldığını maalesef istatistikler göstermektedir.

Bağrı ülkelerde kişi başına tüketilen deterjan miktarları aşağıdaki gibidir.

Batı Avrupa Ülkeleri	:	18,9
Doğu Avrupa Ülkeleri	:	8,6
Kuzey Amerika Ülkeleri	:	30,1
Orta ve Güney Amerika Ülkeleri	:	7,8
Okyanusya Ülkeleri	:	16,1
Afrika Ülkeleri	:	3,2
Asya Ülkeleri	:	2,1

Bu tabloda dünya ülkelerinin gelişmişlik düzeyleri ile deterjan kullanımının nedenli doğru orantılı olduğu açıkça görülmektedir. (1).

2.1.1. YÜZEY AKTİF MADDELER

Yüzey aktif maddeler sentetik deterjanların önemli bileşikleridir. Bunlar düşük konsantrasyonda olsalar bile içinde bulundukları çözeltilerin yüzey özelliklerini değiştirme yeteneğine sahip maddeler olarak tanımlanırlar.

Bir çok çözünebilen madde yüzey aktif özellik gösterir. Fakat bütün yüzey aktif maddeler tatmin eder ölçüde deterjan özelliklerine sahip değildirler. Bütün bu maddelerin ortak özellikleri yüzeyde yayılmaları ve ince bir film tabakası meydana getirmeleridir. Bu özellikleri sayesinde sudaki yüzey gerilimi düşürerek temizlenmesi gereken yüzeylerdeki kir ve benzeri şeylerin ıslanmasını ve dolayısıyla temizlenmesi gereken yüzeyden daha kolay sökülmelerini sağlarlar. Kir emülsiyonunun oluşturulabilmesi için aktif maddenin sulu çözeltilerinin kir ile ara yüzey geriliminin düşük olması gerekir. Yüzey aktif maddeler iki sıvı arasındaki gerilimde etkilerler.

Yüzey aktif maddelerin seyreltik çözeltileri ki bunlar deterjan formülasyonunun aktif kısmıdır , kolayca yüzeyleri ıslatırlar , kir sökerler , poroz yüzeylere nüfuz ederler , katı parçacıkları dağıtırlar , gres ve yağları emülsifiye ederler ve çalkalayınca veya karıştırılınca köpük yaparlar. Genellikle her yüzey aktif maddenin diğerini bastıran bir özelliği bulunur.

Yüzey aktif maddeler büyük molekül yapısına sahip olup özellik ve davranışlarını moleküllerinin çift karakterine borçludur. Yüzey aktif maddeler yapılarında bir hidrofob (su sevmez) grup ile suda çözünürlüğü sağlayan bir hidrofil (su sever) grup içermektedir. Hidrofob yapıda erigen grup nisbeten uzundur. Hidrofobik kısım düz veya hafif dallanmış zincir yapıdaki $C_8 - C_{18}$ hidrokarbonlar veya alkil benzenden oluşmaktadır. Hidrofobik grubun fazlaca dallanmış zincirli olması (DDBS gibi) yüzey aktif maddenin iyi ıslatma ve zayıf yıkama özelliğine sahip olduğunu gösterir. Lineer (düz) hidrofobik gruba sahip olanlar ise iyi yıkama kötü ıslatma özelliği gösterir (1). Hidrofilik grup ise küçük, çözünebilir ve polardır. Bu iki grubun çekişmesi ve birbirini dengelemesi bu maddelere yüzey aktif özellikler verir. Hidrofil grup çözünme etkisi gösterip bütün molekülü çözeltinin içine çekmeye çalışır. Buna karşılık hidrofob grup işleme karşı koyar. Genellikle denge sağlanırsa, madde ne tam olarak çözünür ne de tam olarak çözünmeden takılır. Fakat sıvı yüzeyinde toplanır ve hidrofil grup su ile temastadır, hidrofob grupta susuz faza doğru yönelirler. İki grup arasındaki uygun denge önemlidir (2). Hidrofob grup bir hidrokarbon zincirinden meydana gelirken hidrofilik grup ise pozitif ve negatif yük taşıyan suda çözünen bir fonksiyonu ifade eder (1).

Yapısal olarak yüzey aktif maddeleri elektrik

şarj taşıma durumuna göre anyonik , katyonik , noniyonik , ve amfoterik olmak üzere dört sınıfa ayrılırlar.

Anyonik karakterde olanlar suda çözündüklerinde negatif yük kazanırlar. Bu tip yüzey aktif maddelerin adsorbsiyonu sıcaklık artışı ile az bir düşme gösterir. Bu gurubun en fazla kullanılan türü DDBS , yağ ile minimum yüzey gerilimi verdiğiinden genellikle bütün bulaşık deterjanları formülasyonlarında kullanılmaktadır.

Katyonik guruba giren yüzey aktif maddeleri sulu çözeltide pozitif yük kazanırlar. Bunlar kuarterner amonyum tuzlarıdır. Etkinlikleri anyonik ve noniyonik aktif maddelere göre daha zayıftır. Bu maddeler yumuşatıcı olarak kullanılırlar ve üretimleri pahalıdır.

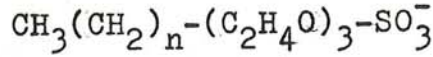
Noniyonik yüzey aktif maddeler suda çözündüklerinde yük kazanmazlar ve etilen oksidin bir hidrofoba bağlanması ile elde edilirler.

Amfoterik yüzey aktif maddeler ise sulu çözelti-lerde hem pozitif hemde negatif yüklü olabilmektedir. Pozitif veya negatif olmaları pH değişimine göre olmaktadır.(1).

ÇİZELGE 2.1.1.1. İYON TİPİNE GÖRE YÜZEY AKTİF
MADDELER (1 , 3)

İyon tipi	Örnek	Molekül formülü
Anyonik	Karboksilatlar (sabunlar)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{ONa} \end{array}$ $\text{R} = \text{C}_{10}-\text{C}_{16}$
	Alkilbenzen sülfonatlar	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3-\text{Na}$ $\text{R} = \text{C}_{10}-\text{C}_{13}$
	Alken sülfatlar	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{SO}_3\text{Na} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array}$ $\text{R}_1 + \text{R}_2 = \text{C}_{11-17}$
	Yağ alkoller sülfatları	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$ $\text{R} = \text{C}_{11-17}$
Katyonik	Birincil anin	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
	İkincil anin	$\text{R}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$
	Üçüncül anin	$\text{R}_3\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Cl}^-$
Noniyonik	Gliserol monostearat	$\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$
Amfoterik	Amino asit	$\begin{array}{c} \text{N}^+\text{H}_3\text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$

Yukarıda sözüedilen maddeler dışında çeşitli tip-
te olan deterjanlarda vardır. Bunların içinde en önemlisi
alkol eter sülfattır. Anyonik ve iyonik olmayan deterjan-
ların özelliklerini taşıyan bu madde ev işlerinde ve en-
düstride hafif işlerde kullanılan deterjanlara katılmakta-
dır.(4)



ALKOL ETER SÜLFAT

Bugün gelişmiş ülkelerin hemen hepsinde toz deter-
jan üretimi için lineer alkil benzenin esas olduğu yüzey
aktif madde karışımları kullanılmaktadır. Bu karışımların
formüle edilmesinde gözönünde tutulan faktörler fiyat/ya-
rar oranı(ekonomi) , tekstilde tabii elyafın(pamuk , yün)
yanında çok çeşitli sentetik elyafın kullanılıyor olması
ve yıkama sıcaklıklarıdır. 1982 yılında ABD , Batı Avrupa
ve Japonyada yüzey aktif madde tüketim miktarları aşağı-
daki gibidir.

		TON
Anyonik yüzey aktif maddeler	:LAB+DDB	1100000
%66,5	Lignin sülfonatlar	600000
	Yağ alkolü eter	
	sülfatları	360000
	Yağ alkolü sülfat-	
	ları	220000
	Petrol sülfonat-	
	ları	140000

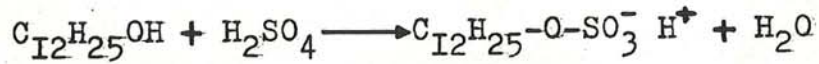
Noniyonik yüzey aktif maddeler:Yağ alkolü polieti-		
%25	len glikol eteri	500000
	Alkilfenol polieti-	
	len glitol eteri	310000
	Yağ asidi amidleri	
	ve alkanol amidler	100000
Katyonik yüzey aktif maddeler :Dietil dimetil a-		
%8,5	monyum klörür	310000
Toplam - - - - -		3640000

Yukarıda toplam tüketim miktarı verilen ana yüzey aktif maddelerden LAB/DDB , alkol sülfatlar , alkol eter sülfatlar ve alkol polietilen glikol eterleri toz deterjan üretiminde , diğerleride kozmetik ve diğer kimya sanayii kollarında kullanılmaktadır. Bundanda açıkça görüldüğü gibi çamaşır ve bulaşık deterjanlarının en geçerli yıkama maddesi alkil benzen sülfonatlarıdır (1).

2.1.2. ANYONİK DETERJANLAR

Anyonik deterjanların hepsi sodyum tuzlarıdır. İyonlaştıklarında bir sodyum iyonu ile negatif yüklü bir yüzey aktif iyon verirler. Ençok kullanılan anyonik deterjanlar sülfatlar ve sülfonatlardır.

Sülfatlar , uzun zincirli alkollerin sülfürik asit ile muamelesinden meydana gelen sülfat alkollerinin sodyum hidroksit ile nötralleşmesi ile oluşurlar. En çok kullanılan hammadde dodesildir.

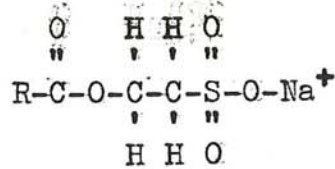


Loril alkol

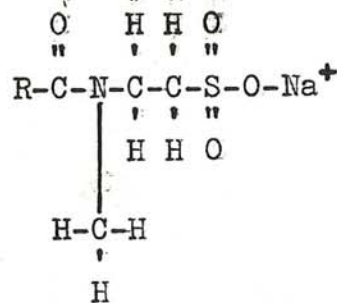


Sodyum loril sülfat

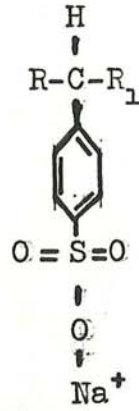
Sülfonatlar ise esterler , amidler ve alkil benzenlerin türevlerinden oluşmaktadır.



Ester



Amid



Sekonder



Tersiyer

Sülfonatlaşmış Alkil Benzen

2.1.3. ALKİL BENZEN SÜLFONATLAR

Bunlar hidrokarbonların benzen ile yapmış oldukları alkil benzenin bir sülfolama vasıtası ile (oleum , SO_3 gibi) sülfolandıktan sonra elde edilen sülfonik asidin NaOH çözeltisi ile nötralizasyonundan elde edilir. Üretilen benzen sülfonattaki alkil grubu lineer(düz) zincir yapısında ise Lineer Alkil Benzen Sülfonat (LAB veya LABS) adını alır bu LAS tipi deterjanlar biyolojik bozunmaya uğrayarak su kirliliği açısından zararlı kabul edilmezler. Eğer alkil grubu dallanmış yapıda ise biyolojik bozunmaya çok az uğrayabilen ve zararlı olan ABS tipi deterjanlar anlaşılır.

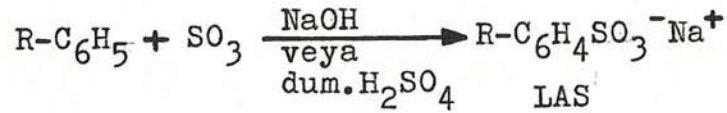
ABS tipi deterjanların hammaddesi Türkiye'de üretilmekte olan Dodesil Benzen (DDB) olup , bu madde Petkim

tarafından propilenin polimerizasyonu ile elde edilen dodosenin benzen ile olan reaksiyonundan üretilir.(1)

2.1.4. LİNEER ALKİL BENZEN SÜLFONAT(LAS)

Düz zincirli alkil benzen sülfonatın(LAS) yapısı $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{Na}$ ($x=9-15$ arasında değişir) şeklindedir.

Alkil benzenin düz parafinik zinciri , kerosenin (gaz yağı) moleküler elekte selektif olarak dallanmış parafinlerden ayrılması ile elde edilir. Bu düz parafinik zincir Friedel-Krafts reaksiyonuna göre AlCl_3 katalizörü yardımı ile benzen halkasına bağlanır. Benzen halkasının SO_3 ile sülfonlandırılıp , NaOH ile nötralleştirilmesi ile de LAS elde edilir.



Bu tip deterjanlara yumuşak deterjan yani bakterilerin etkisi ile kolay bozunabilen deterjanlar denilmektedir.(1).

Artan LAS konsantrasyonunun balıklara etkisi üzerine yapılan bir çalışmada LAS akut letal konsantrasyonu (LC_{50}) ile alkil zincirinin uzunluğu arasında ters bir orantı olduğu tespit edilmiştir. Değişik alkil zincirli LAS homologlarının Golden Orflaz(Orfoz balığı) üzerine

etkisi aşağıda görülmektedir.

LAS Homologları	LC ₅₀ (mg/l)
C ₁₀	16,60
C ₁₁	6,50
C ₁₂	2,60
C ₁₃	0,57
C ₁₄	0,26
C ₁₆	0,68

Ayrıca benzen halkasının alkil zincirdeki yeride LAS'ın LC₅₀ değerini etkilemektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda LAS'ın biodegradasyonu ve balık üzerine etkisi arasında optimum sonucu veren alkil zincir boyu C₁₀-C₁₃ olarak tespit edilmiştir (5).

LAS birincil biodegradasyona hızlı olarak uğrar (>%80) tüm biodegradasyonun ise üçde biri (ortalama) kanalizasyonda meydana gelmektedir. Bir evsel atık su numunesinde LAS'ın 0,5 mg/l konsantrasyonun (1960, ABD Halk Sağlığı Servisi içme suyunda max. ABS limiti) altına iki ayda ulaşırken dallanmış ABS'ın 5,5 yılda dahi bu rakama ulaşmadığı tespit edilmiştir (6).

Maddenin korunumu kanununa göre hiç bir şey yoktan var edilmez var olan bir şeyde yok edilmez. LAS molekülü tam manasıyla parçalandığında karbondioksit , su ,

sülfat oluşur. Ancak bazı bilim adamları LAS'ın ayrışmasını sırasında fenolün oluştuğunu ifade etmektedirler. Bilindiği gibi fenol toksik bir maddedir ve belli dozlarda alıcı su ortamlarında balıkların ölümüne neden olabilmektedir. Bu görüşe göre ayrışabilen deterjanlar , ayrışmayanlara kıyasla daha tehlikeli olabilmektedir. Bu konuda çeşitli araştırmalar ve çalışmalar yapılmaktadır (1).

2.1.5. DALLANMIŞ ZİNCİRLİ ALKİL BENZEN SÜLFONAT

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{Na}$ $x=11$ ve dallanmış ise dallanmış zincirli alkil benzen sülfonat ABS(ülkemizde yakın geçmişte yapılmamasına karar verilen dodesil benzen sülfonat) olur. Bu tip deterjanlara sert deterjanlar denir.

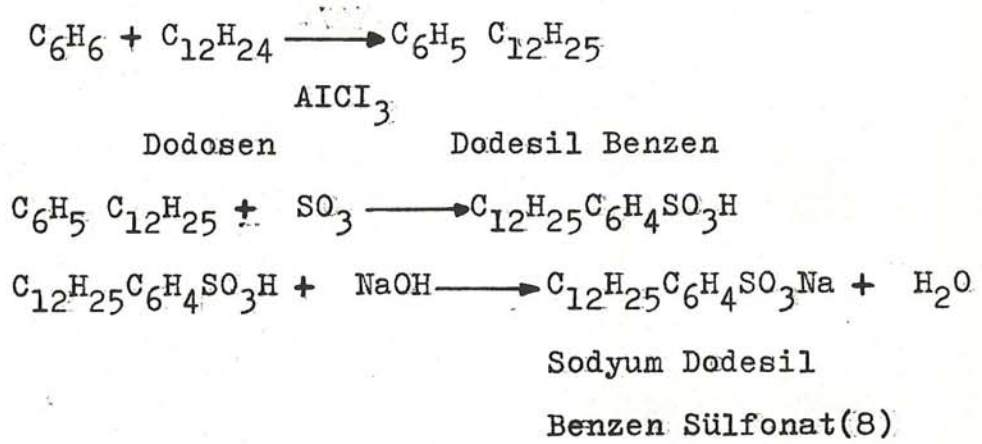
DDB $\text{C}_{11}-\text{C}_{15}$ arası dallanmış alkil benzenlerin bir karışımı olup dört molekül propilenin kondenzasyonundan elde edilen tetramerlerle benzenin reaksiyonundan oluşur.

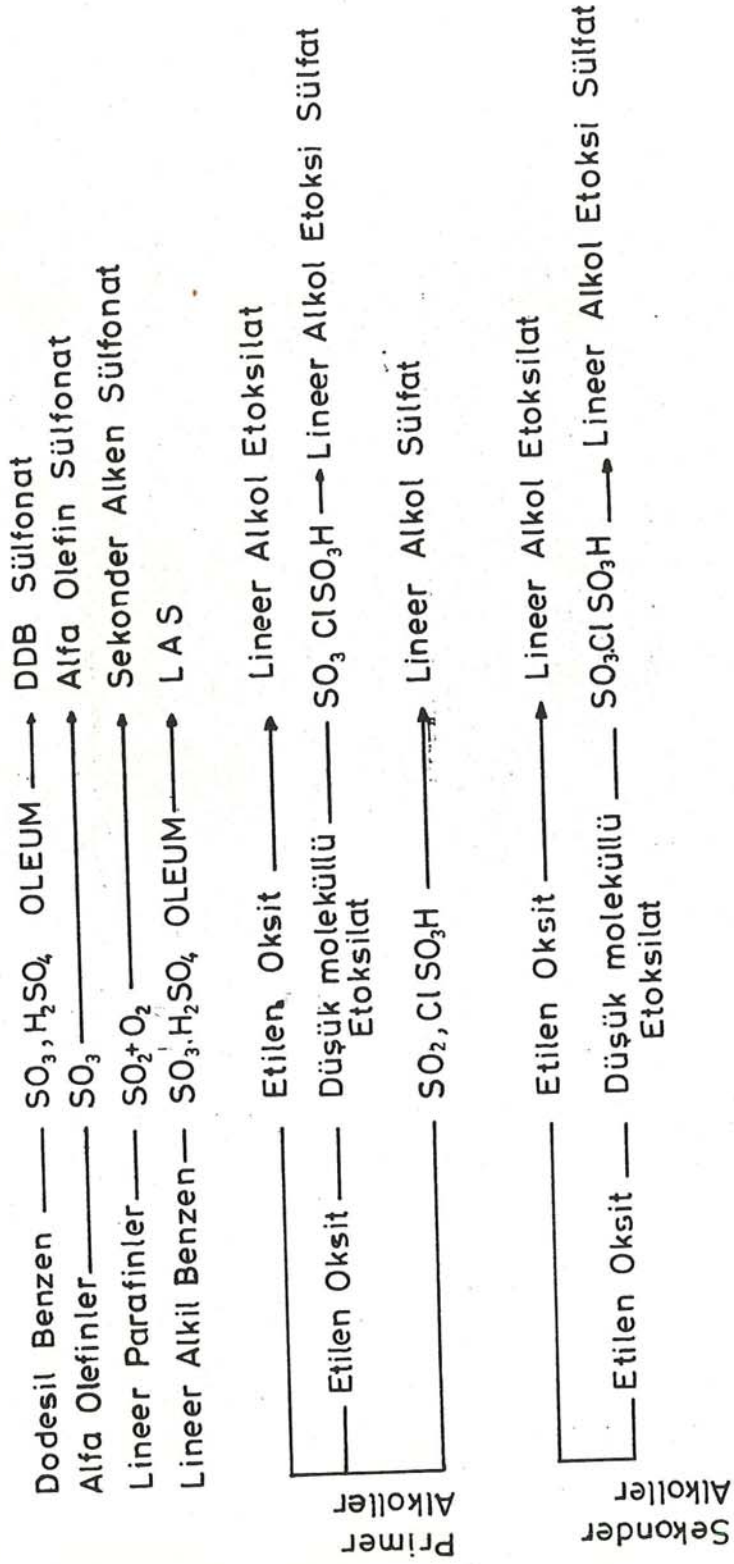
Dodesil benzenin üretildiği fabrika tetramer ve dodesil benzen olmak üzere iki bölümden oluşur. Tetramer ünitesinde 35atm'de katalitik (P_2O_5) polimerizasyonu ile deterjan alkilat üretimine esas olan olefin karışımı (dodesen) elde edilir.

DDB ünitesinin reaksiyon(alkilasyon) bölümünde ise tetramer benzen ile Friedel-Krafts reaksiyonuna sokulur. Bu reaksiyon AlCl_3 katalizi ile $38-43^\circ\text{C}$ da oluşur.

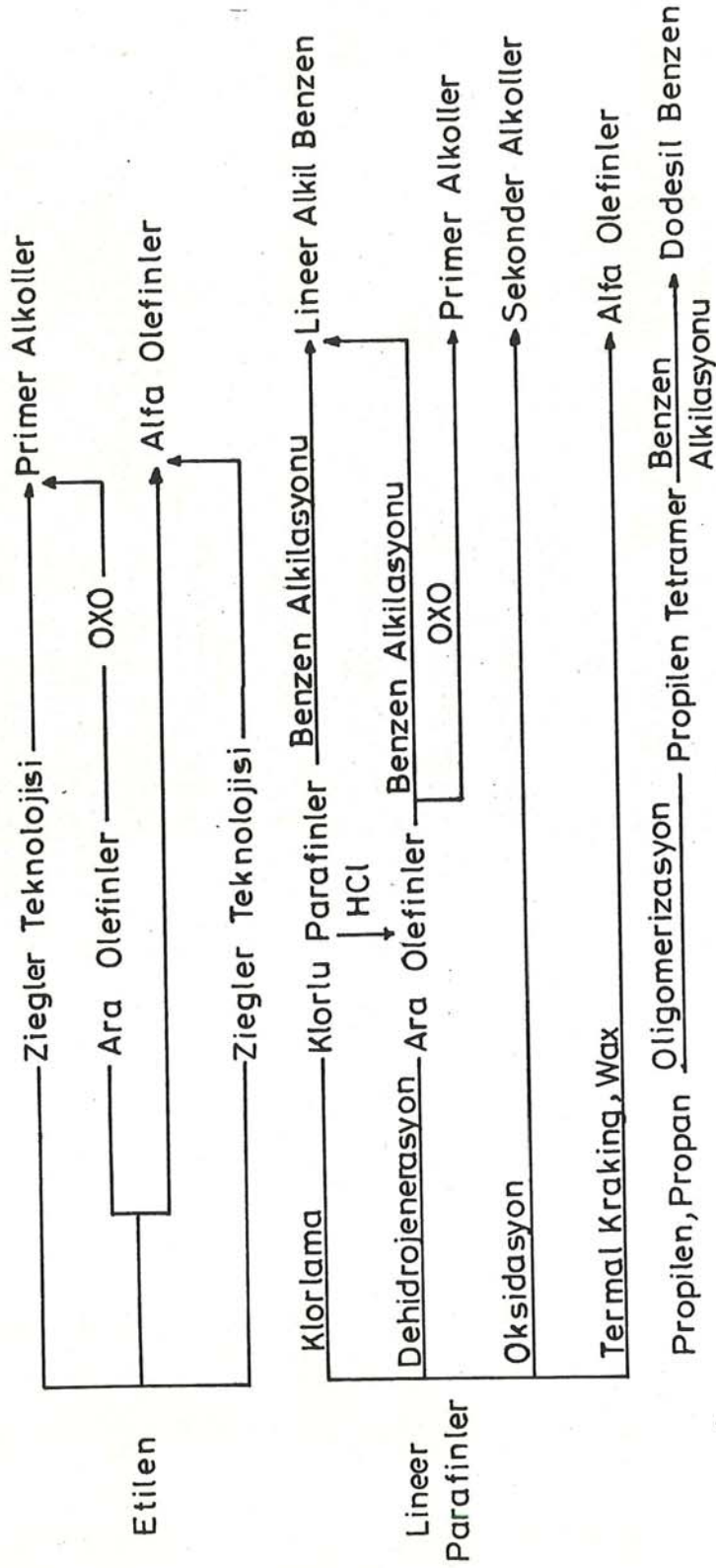
AlCl_3 aktivitesini arttırmak için ortamda HCl bulundurulur.

Reaksiyon sonunda esas ürün DDB'nin yanısıra ürün olarak dodesil benzen intermediate (DBI) ve past dodesil benzen (PDB) elde edilir (7).





Şekil 2.151. DETERJAN AKTİF MADDESİ ÜRETİMİ



Şekil 2.1.5.2. DETERJAN AKTİF MADDESİ HAMMADESİ ÜRETİMİ

ŞEKİL 2.1.5.1.'de konvansiyonel deterjanlar için aktif madde üretimi (DDBS , Alfa Olefin Sülfonat , Sekonder Alken Sülfonat , LAS ,Liner Alkol Etoksilat , Lineer Alkol Etoksi Sülfat) şematik olarak gösterilmiştir (9).

ŞEKİL 2.1.5.2.'de ise ŞEKİL 2.1.5.1.'de gösterilen deterjan aktif maddeleri için petrol ürünlerinden (Etilen , Lineer Parafinler ve Propilen , Propan) hareket edilerek deterjan aktif maddesi üretimi şematik olarak gösterilmiştir.

Ticerette kullanılan ve Propilenden elde edilen (ABS) Alkil Benzen Sülfonat tamamen bozunmamaktadır. Bozunma doğrudan doğruya alkil grubundaki yan zincirlere bağlı olduğu artık tamamen ortaya çıkmıştır. Yapılan araştırmalar şu sonuçları ortaya çıkarmıştır.

1. Alkil yan zincirlerinin düzleştirilmesi ile
2. Zincirin uzatılması ile
3. Zincirin sonundaki sülfat grupları arasındaki uzaklığın arttırılması ile (ABS) nin bozunması daha kolaylaştırılmaktadır. Bunun aksine alkil kısımda verilen bir karbon sayısı için yan zincir arttıkça etkileyici zincir uzunluğunun azalması , dolayısıyla bozunma yavaşlamaktadır.

İncelemeler sonucunda düz zincirli Alkil Benzen Sülfonatın (LAS) pratik , kolay elde edilme , zehirsiz ve biyolojik bozunabilir olması bakımından yan zincirlerden daha üstün olduğu ortaya çıkmıştır.

$R-C_6H_4-SO_3Na$ formülü ile gösterilen Alkil Benzen Sülfonattaki (R) grubu biyolojik bozunma ile doğrudan ilgili olup (R) grubunu biyolojik bozunma yönünden yapısal olarak inceleyelim (7).

ÇİZELGE 2.1.5.1. R GRUBUNUN BİYOLOJİK BOZUNMASI

R (Alkil ve diğer karbon- lardaki H'lar gösteril- memiştir)	Biyolojik bozunma oranı %
$n-C_{11}-$	90
$n-C_{12}-$	100
$n-C_{10}-\overset{\overset{C}{ }}{C}-$	100
$n-C_9-\overset{\overset{C}{ }}{\overset{\overset{C}{ }}{C}}-$	85
$\overset{\overset{C}{ }}{C}-\overset{\overset{C}{ }}{C}-\overset{\overset{C}{ }}{C}-C_5-$	0
$\overset{\overset{C}{ }}{C}-\overset{\overset{C}{ }}{C}-\overset{\overset{C}{ }}{C}-C_2-\overset{\overset{C_2}{ }}{C}-$	10

Açıkça görüldüğü gibi dallanmış gruplar biyolojik bozunmayı güçleştirirler.

ÇİZELGE 2.1.5.2 DALLANMIŞ VE LİNEER ALKİL BENZENLERİN ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI			
TİPİK ÖZELLİKLER	TEST METODU	DALLANMIŞ (D.D.B) ALKİL BENZEN DEĞERLERİ	LİNEER (L.A.B) ALKİL BENZEN DEĞERLERİ
Distilasyon Aralığı	ASTM D-158	IBP 275°C % 5 lik ilk Hacim 282°C % 50 lik Hacim 286°C % 95 lik Hacim 294°C F.B.P 300°C	IBP 283°C % 10 luk ilk hacim 289°C % 50 lik hacim 293°C % 95 lik hacim 305°C F.B.P 312°C
Renk (Saybolt)	ASTM D-156	+ 30	+ 28
Parlama Noktası	ASTM D- 93	260° F(127°C)	(127°C) 260°F
Spesifik Ağırlık 60°F/60°F		0,872	0,871
Brom Numarası	ASTM D-1159	0,06	0,1
Gözünmeyen Madde (Petrol-eteriext)	20 ml Örnek ile	0,01	0,1 den az.
Su		Ağırlıkça % 0,01	Ağırlıkça % 0,1 den az.
Demir (Fe olarak)		1 ppm den az	-
Sülfonabılır		% 98,2	100
Molekül Ağırlığı		245	240
Görünüş		Berrak-Açık	Berrak-Açık

2.1.6. DETERJANLARIN ARITIM YÖNTEMLERİ

Endüstriyel atık suların arıtılmasında , gerek kanalizasyon sistemlerine gerekse alıcı ortamlara deşarj öncesinde uygulanacak arıtma yöntemleri ve bu yöntemlerin kombinasyonları , atık su karakterlerinin , dolayısıyla üretim işlemlerinin bir karakteristiği olarak ele alınmaktadır. Bu yaklaşım , endüstriyel atık suların herhangi bir endüstri kolu içerisinde daha önemli oranda karakter farklılıkları göstermesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle hem atık suların karakterizasyonu ve hem de uygun arıtma yöntemlerinin tanımlı amacıyla endüstrileri kirlenme bazında kategorizasyonu ve altkategorizasyon uygulaması geliştirilmiştir. Deterjan üretimi kirlenme bazında yapılan kategorizasyonda "Sabun ve Deterjan Endüstrisi Kategorisine girmektedir." Bu kategoride yer alan altkategoriler ise ;

1. Kesikli ve sürekli olarak kazanda sabun üretimi
2. Yağ parçalama ile yağ asidi üretimi
3. Sabun ve yağ asidi nötralizasyonu
4. Buharlaştırma ve damıtma ile gliserin geri kazanma
5. Sabun tozu üretimi
6. Kalıp sabun üretim
7. Sıvı sabun üretimi
8. Oleum sülfanasyonu ve sülfasyonu
9. Hava - SO_3 sülfasyonu ve sülfanasyonu
10. SO_3 - Çözücü vakum sülfanasyonu
11. Sülfamik asit sülfasyonu

12. Klorosülfonik asit sülfasyonu
13. Sülfürik asit esterlerinin ve sülfonik asitlerin nötralizasyonu
14. Püskürtme ile kurutulmuş deterjanlar
15. Sıvı deterjan üretimi
16. Kuru harmanlama ile deterjan üretimi
17. Tamburda kurutulmuş deterjanlar
18. Kalıp deterjan üretimi

olarak verilmiştir.

Arıtma uygulamalarının her alt kategorinin özelliklerine uygun şekilde gerçekleştirilmektedir.

2.1.6.1. ARITMA YÖNTEMLERİ

A. TESİS İÇİ KONTROL

Sabun ve deterjan endüstrisinde , özellikle birim üretim başına su kullanımı daha az olan deterjan üretiminde tesis içi kontrol ile atık su miktarının azaltılması mümkündür. Deterjan üretiminde su kullanımının azaltılması başlıca , suyun yeniden kullanılması ve dolum borularının su yerine hava ile temizlenmesi ile sağlanabilir.

B. ARITMA YÖNTEMLERİ

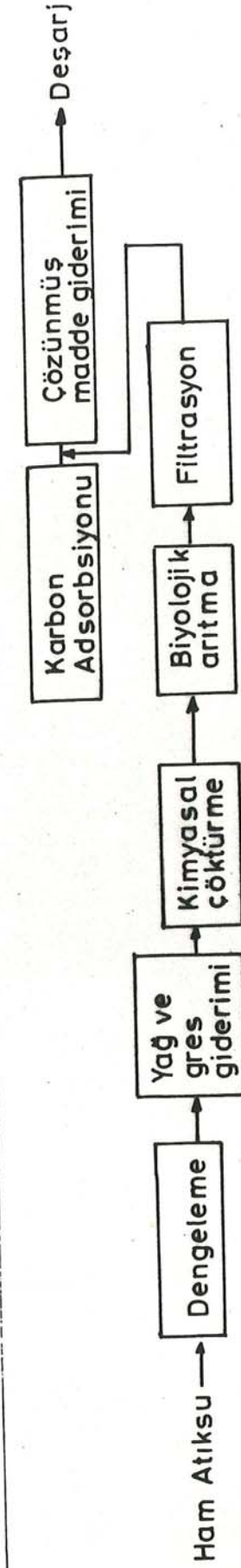
Sabun ve deterjan endüstrisinde , atık su karakterine , atık su miktarına bağlı olarak çok çeşitli yöntemlere ve bunların kombinasyonlarına yer verilebilmektedir. Kullanılan başlıca arıtma yöntemleri ile bunların hangi parametreleri hangi verimle giderdikleri çizelge 2.1.6.1'de

verilmiştir.

Şekil 2.1.6.1.'de ise sabun ve deterjan üretimi atık suları için bir komple arıtma şeması verilmiştir. Bu şema ile hemen her parametrenin istenilen oranda arıtımı sağlanabilir. Bu şemada uygun birimlerin kombinasyonu yapılarak her alt kategori için en uygun arıtma teknolojisi ve ön arıtma teknolojileri tanımlanabilir. Ayrıca hemen her durum için bulunmasında yarar olan ünite dengeleme tankıdır. Yağ giderme deterjan üretiminde gerekmebilir. Buna karşılık kimyasal arıtma , eğer yüksek oranda organik madde giderilmesi gerekiyor ise ve biyolojik arıtmının yükünü hafifletmek için hem sabun hem de deterjan endüstrisi için yararlıdır. Biyolojik arıtma organik madde ve zehirlilik parametrelerinin kontrolü için kullanılan en yaygın yöntemdir. Atık su konsantrasyonuna ve deşarj standardına bağlı olarak organik madde giderilmesinde aktif karbon adsorbsiyonu kullanılabilir. Filtrasyon ve ters ozmoz daha çok üçüncü kademe arıtma olarak kullanılmaktadır (10).

ÇİZELGE 2.1.6.1. SABUN VE DETERJAN ENDÜSTRİSİ ATIKLARINA
UYGULANAN ARITMA YÖNTEMLERİ

KİRLİTİCİ PARAMETRE VE YÖNTEM.	VERİM
YAĞ VE GRES	
Apı Separatörü	Serbest yağlarda % 90'a ka- dar emilsiyon halindeki yağlarda değişken
Karbon adsorbsiyonu	Serbest ve emilsiyon halin- deki yağlarda % 95'e kadar Kimyasal madde ilavesi ol- madan serbest ve emilsiyon halindeki yağlarda % 70-80 kimyasal madde ilavesi ile % 90
Yüzdürme	Serbest yağlarda % 95'e ka- dar emilsiyon halindeki yağlarda değişken
Karma ortamlı filtrasyon	Serbest yağlarda % 95 , e- milsiyon halindeki yağlarda % 90'a kadar
Kimyasal çöktürme	
ASKIDA MADDE	
Karma ortamlı filtrasyon	% 70-80
Kimyasal çöktürme	% 50-80
BOİ ve KOİ	
Biyolojik arıtma	% 60-95 veya daha yüksek
Karbon adsorbsiyonu	% 90'a kadar
ÇÖZÜNMÜŞ MADDE	
İyon değişimi	% 90'a kadar
Ters ozmoz	% 90'a kadar



ŞEKİL 2.1.6.1 ARITMA YÖNTEMLERİ GENEL ŞEMASI

2.1.7. DETERJANLARIN TOPLUMA , ÇEVREYE VE ARITMA SİSTEMLERİNE ETKİLERİ

Günümüz şartlarında deterjanların olumlu etkileri olduğu gibi olumsuz etkileri gözardı edilemeyecek kadar çoktur.

Deterjanlar sabuna nazaran daha çok kullanım alanı bulmuşlardır. Bunun nedenlerini şöyle sıralayabiliriz. Deterjanların sertliği yüksek ve asidik sularda da etkili olması yani her tür suda hemen hemen her tür kiri temizleyecek yapıda formüle edilmiş olmaları. Deterjan üretimi için gerekli olan hammaddenin mevcut klasik yapı elemanlarına ilaveten gelişen organik kimya ürünlerinininde kullanılması ile sayılamayacak kadar genişlemiş olması. Kolay temin edilir olması , pratik kullanımı ve çabuk etki göstermesi deterjan kullanımının yaygınlaşmasını sağlayan önemli etkenlerdir (1).

Yüksek temizleme gücü ile cazip hale gelen deterjanların yan etkileri de bulunmaktadır. Bunları kısaca inceleyelim.

Deterjan aktif maddeleri çeşitli canlı bünyelerinde membranlar ve enzimlere etki ederler. Çeşitli canlılar da bu maddelerin hücre çeperi fonksiyonlarını engellediği ve hücre alt yapısını değiştirdiği gözlenmiştir. Deterjan maddeleri enzimleri inhibe ederek toksik etkiler yaratabilmek-

tedir. Bu maddelerin akut toksisitelerinin yanısıra çeşitli bitki , su canlıları ve bakteriler üzerinde kronik toksik etkileride mevcuttur.

Leclerc ve Devlaminck (1952) , yaptıkları deneylerde akut toksik sınırlar olarak aşağıdaki değerleri vermektedirler.

Sodyum Loril Sülfat	:	6,0- 7,0 mg/l
Dodesil Benzen Sülfonat	:	6,0- 7,0 mg/l
Poliglikol eter	:	2,0- 3,0 mg/l
Kuaterner Amonyum Bileşikleri	:	
a) Destile suda	:	2,5- 3,0 mg/l
b) Sert suda	:	19,0-20,0 mg/l

Bu deneyler balıklar üzerinde yapılmıştır ve balıklar üzerinde deterjan akut toksisitesinin çeşitli aktif maddeler açısından yaklaşık 5 mg/l olduğunu göstermiştir.

Çeşitli bitkiler üzerinde yapılan deneyler düşük konsantrasyonlarda deterjan aktif maddelerinin bitki büyümesini hızlandırdığı (1-2 mg/l) ancak konsantrasyonlar arttıkça bitki büyümesinin aniden durduğunu göstermektedir. Örneğin alkil aril sülfonat 8-16 mg/l konsantrasyonlarda bitki büyümesini inhibe etmektedir. Sucul bitkilerde bitki büyümesinin , 40 mg/l den daha yüksek konsantrasyonlarda etkilendiği gözlenmiştir.

Alıcı su ortamlarında deterjanlar kirletici olarak

yanlız başlarına bulunmazlar. Deterjanların bu tür ortamlarda bazı maddelerle sinerjistik etkiye girerek yukarıda verilenlerden daha düşük konsantrasyonlarda toksik etkiler yaratabileceği bilinmektedir. Deterjan hammaddeleri canlılar tarafından hidrofobik maddelerin bünyeye alınmasını kolaylaştırmaktadır. Böyle hidrofobik maddelerden oluşan toksisite , deterjan aktif maddelerinin suda bulunması durumunda hızlanmaktadır. LAS türü deterjanlarda toksisite alkil grubu uzunluğuna bağımlı olarak artmaktadır (1).

Yüzey aktif maddelerin çevreye ve arıtma tesislerine çeşitli olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bu etkiler aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- İçme sularının kalitesine etki
- Su arıtma tesislerinin çalışmasına etkiler
- Atık su arıtma tesislerine etkiler
- Çevre sularındaki canlılara etkiler ve köpük oluşumu
- Toprağa ve yeraltı suların etkiler

Bu etkiler aşağıda özetlenmiştir.

İçme sularında anyonik deterjan aktif maddeleri için Dünya Sağlık teşkilatınca önerilen ve Türkiye'de TS 266 İçme ve Kullanma Suları Standardı ile belirlenen limit 0,5 mg/l dir. Bu limitin amacı insan sağlığının korunması yanında köpük oluşumu ve tad ve kokularının önlenmesidir.

İçme suyu kaynaklarında deterjan konsantrasyonları bu limitin genelde çok altında bulunmaktadır. Bu düzeylerde köpük oluşumu ve tad ve koku açısından bir sorun ortaya çıkmamaktadır. Yapılan çalışmalar ABS 'ın 40-50 mg/l ye kadar tatsız , 1000 mg/lye kadar kokusuz olduğunu göstermiştir (11-12).

Su arıtılmasında deterjanların etkileri daha çok yüzey aktif madde dışındaki bileşenler nedeniyle görülmekle birlikte bunların , otrofikasyon oluşumu olan kaynakların işlenmesi dışında önemli olmadığı görülmektedir. Yüzey aktif maddelerin etkileri başlıca koagülasyon (pıhtılaştırma) işleminde görülebilmekle birlikte ,deneysel çalışmalar bu etkilerin su kaynaklarında bulunabilecek konsantrasyonların çok üstünde farkadilebilir hale geleceğini göstermektedir (12).

Yüzey aktif maddelerin atık su arıtma tesislerindeki etkileri , tesislerin çalışmalarına etkisi ve bu tesislerde giderilebilme (arıtılabilme) olarak iki ayrı açıdan değerlendirilmesi yararlı olur. Çünkü yüzey aktif maddelerin en önemli zararlarının oluştuğu çevre sularındaki miktarları arıtma tesislerindeki arıtılabilirliklerine bağlıdır. Bu nedenle yüzey aktif maddelerin atık su arıtma tesislerindeki etki ve değişimleri ayrı ayrı ele alınacaktır.

Yüzey aktif maddelerin arıtma tesislerinin çalışmasına etkileri başlıca köpük oluşumu ve biyolojik arıtma birimlerinde inhibisyona neden olmalarıdır. Yüzey aktif mad-

delerin atık sulardaki köpürme etkisi genellikle atık sularda bulunan 3-5 mg/l düzeylerinde önemli bir sorun yaratmamaktadır. Yapılan çalışmalar 1,6 mg/l LAS bulunduran bir atık suyun köpürmesinin deterjansız atık suyun köpürmesinden fazla olmadığını ortaya koymuştur (4). Buna karşılık özellikle endüstriyel atık sularda yukarıda belirtilen düzeylerin üstündeki yüzey aktif madde konsantrasyonları , arıtma tesislerinde köpük kırıcı düzenler , köpük oluşmasını önleyici madde ilavesi gibi önlemler alınmasını gerektirecek köpük oluşumuna yol açarlar. Bu düzeylerde köpük oluşumu kanalizasyon için de sorun oluşturmaktadır.

Yüzey aktif maddelerin arıtma sistemlerinin verimine etkisi , yukarıda da değinildiği gibi , esas olarak , biyolojik arıtma sistemlerinde inhibisyona neden olmaları şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bunun dışında çöktürme işlemlerinde etkileri olabilmekle birlikte bu etki ancak 50 mg/l nin üstündeki konsantrasyonlarda hissedilebilmektedir. Biyolojik arıtma sistemlerindeki , mikrobiyolojik gelişmeyi engelleyici etkiler büyük ölçüde yüzey aktif maddenin konsantrasyonuna , arıtmanın cinsine ve yapısına bağlıdır. Aktif çamur sistemlerinde , evsel atık sularda rastlanılan konsantrasyonlarda ABS ve LAS'ın inhibisyon etkisi önemli düzeylerde değildir (4). Damlatmalı filtre gibi biyofilm tipi arıtma sistemlerinde ve anaerobik arıtmada da benzer durum söz konusudur. Ancak bu son iki arıtma siste-

minde , biyofilmlerde havalanma açısından , anaerobik arıtmada ise gelişme açısından etkileri konsantrasyonun artması ile önem kazanabilir. Bu sistemlerde yüksek deterjan konsantrasyonuna sahip endüstriyel atık suların arıtılmasında inhibisyon olayı kendini daha önemli ölçüde göstermektedir. Nitrifikasyon prosesi yüzey aktif madde inhibisyonundan en fazla etkilenen prosestir. Anyonik yüzey aktif madde konsantrasyonunun 50 mg/l ye kadar artması ile proses veriminde önemli düşüşler ortaya çıkmaktadır (4).

Yüzey aktif maddelerin arıtma sistemlerinde giderilmesi . arıtmanın yapı ve özelliklerine bağlı olarak çok değişken olmaktadır. Biyolojik arıtma dışındaki arıtma uygulamalarında genelde yüzey aktif madde giderimi oldukça düşük düzeylerde dir. Örneğin ön çöktürme ancak % 2 civarında giderme sağlamaktadır. Biyolojik arıtma sistemlerindeki giderme ise sistemin yapısı yanında yüzey aktif madde cinsiyle çok yakından ilgilidir. Bu konuda gerek ABS kullanımı sırasında gerekse ABS den LAS ye geçiş devresinde ve geçiş sonrasında ABD ve diğer ülkelerde yoğun araştırmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar hem olayın , biyokimyasal yönü hem de laboratuvar ölçeğinde ve gerçek biyolojik araştırma sistemlerinde oluşumunu aydınlatmıştır. Yapılan çalışmaların sonuçlarını genel olarak aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.

Alkil benzen sülfonat tipi anyonik yüzey aktif maddelerin biyokimyasal çalışma ve testlerle belirlenen ayrışabilirlik özellikleri için aşağıdaki genellemeler yapılabilmektedir. Alkil benzen sülfonatların biyolojik olarak ayrıştırılmasında yan zincirin yapısı ve kuaterner karbon atomlarının pozisyonu en önemli faktörlerdir. Kuaterner karbon atomlarının zincir sonunda ve içerisinde bulunması ayrışmayı güçleştirmektedir. Yan zincirde dallanma arttıkça ayrışma azalmaktadır. Buna göre ABS yapısı LAS ye göre ayrışmaya karşı daha dirençlidir (13,14,15).

Laboratuvar ölçeğinde alkil benzen sülfonatların biyolojik olarak arıtılabilirliğini araştırmak üzere çeşitli test yöntemleri geliştirilmiştir. Bu çalışmaların sonuçları yukarıdaki testlere uymaktadır. Çalışmalarda varılan sonuçları ise ABS'ın aktif çamur sisteminde tamamen giderilmesinin mümkün olmadığı , buna karşılık LAS'ın pratik olarak tamamen ayrışabildiği şeklinde özetlenebilir (13).

İyonik olmayan yüzey aktif maddeler ile ilgili laboratuvar çalışmalarında evsel kullanımda yaygın olan alkol etoksilatların % 90 ın üzerinde biyolojik olarak ayrışabilir oldukları saptanmıştır (16).

Çalışan gerçek boyuttaki arıtma tesislerinde yapılan çalışma sonuçları da aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde ABS % 40-60 , LAS % 90-95 oranında giderilebilmektedir.

Damlatmalı filtrelerde ABS %35 civarında LAS ise % 80-85 oranında giderilebilmektedir.

Oksidasyon havuzlarında ABS % 40 a kadar LAS % 90 ın üzerinde giderilebilmektedir. Septik tanklarda ABS ve LAS % 15 kadar giderilebilmektedir (4-11).

İyonik olmayan deterjanlardan alkol etoksilatlar aktif çamur sistemlerinde % 90 ve daha yüksek oranda giderilebilmektedir (16).

ABS den LAS ye geçiş ile arıtma sistemlerinde izlenen yüzey aktif madde konsantrasyonlarının değişimide gözlenmiştir. ABD de yapılan çalışmalarda aktif çamur tesislerinin çıkışlarında yüzey aktif madde konsantrasyonlarının ABS kullanımında 1,5-2,5 mg/l iken LAS ye geçildikten sonra 0,5 mg/l civarına düştüğü belirlenmiştir. İngiltere'de yapılan bir çalışmada bu değişim 3 mg/l den 0,5 mg/l ye düşüş olarak saptanmıştır. Bu çalışmalar sırasında belirlenen diğer bir ilginç bulgu ise , ABS ın aksine LAS ın kanalizasyon sistemi içerisinde % 20 ye varan oranlarda ayrışabilmesidir (11).

Yüzey aktif maddelerin su hayatına olan etkileri konunun en önemli kısmını oluşturmaktadır. Hemen her tür

yüzey aktif madde suyun havalanmasını etkileyerek çözünmüş oksijen konsantrasyonunu düşürür. Yüzey aktif maddeler hemen her tür su canlısı üzerinde zehirli etki yapmakla birlikte , genelde bu etki yüksek canlılarda daha fazladır. Algler de yüzey aktif maddelere karşı duyarlı türler arasındadır. 1 mg/l konsantrasyonda iyonik olmayan deterjan alg yaşamına zararlı olmaktadır. LAS ın EC_{50} (zehirlilik değeri) 50-100 mg/l arasında bulunmuştur. Yüzey aktif maddelerin zehirlilik derecelerinin belirlenmesinde en yaygın yöntem balıklarla yapılan zehirlilik deneyleridir. Çeşitli türde balıklar kullanılarak yapılan çok sayıda zehirlilik deneyi sonuçlarını genelleştirerek ifade etmek çok güçtür. Ancak çalışma sonuçları , genelde ABS ın zehirlilik etkisi (TL_{50}) nin 1-3 mg/l konsantrasyonlarında LAS ın ise 0,6-1,5 mg/l konsantrasyonlarında başladığını göstermektedir. Bu sonuçların değerlendirilmesinde ABS ın parçalanma ürünlerinin ABS den daha zehirli etkisi olduğu buna karşılık LASın ayrışması ile oluşan ürünlerin LAS dan çok daha az zehirli etki yaptığı gözönüne alınmalıdır. (11,16, 17). İyonik olmayan yüzey aktif maddeler için zehirlilik etkisi 2-3 mg/l de kendini göstermektedir. ABD de ABS den LAS ye geçiş gerçekleştirildikten sonra çevre sularında 0,5 mg/l civarında bulunan yüzey aktif madde konsantrasyonlarının 0,2 mg/l ye düştüğü uzun süreli deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir. Benzer şekilde İngiltere'de Thames Nehrinde ABS kullanılırken 0,22-0,42 mg/l olan yüzey aktif madde konsantrasyonları LAS ye geçişten sonra

0,06 mg/l. ye düşmüştür (11).

Yüzey aktif maddelerin çevre sularında görülen zararlı etkilerinden biride köpük oluşumudur. Yüzeyde sabit köpük oluşumunun anyonik yüzey aktif maddeler için 0,7 mg/l den başladığı belirtilmiştir (4).

Yüzey aktif maddelerin araziye verildiklerinde etki ve ayrışabilirlikleri bitki yaşamı ve yeraltı suyu kirlenmesi açısından önem taşır. Hem LAS ın hem de ABS ın toprakta süzülme ile önemli ölçüde ayrıştıkları belirlenmiştir. Bu ayrışma LAS halinde daha fazladır (17). Yüzey aktif maddelerin bitkilere etkisi ile ilgili çalışma sayısı sınırlıdır. Ayçiçeği bitkisinin 10 mg/l ABS içeren su kültüründe gelişiminin geciktiği belirlenmiştir. Aynı çalışmada ABS içeren evsel atık su ile sulamada ayçiçeği ve bazı diğer bitkilerde gelişme gecikmesi görülmüştür (19).

2.1.8. FOSFAT KİRLİLİĞİ

Atık sularda bulunan fosfor başlıca üç değişik türde bulunur. Bunlar ortofosfat iyonu , kondense veya polifosfatlar ve organik bağlı fosfatlardır. Bu türler çözülmüş veya partiküler halde bulunabilmektedir. Deterjanların ve endüstride korozyon-inhibitörlerinin kullanılması ile atık sulara polifosfatlar karışmış olur.

Fosfatların deterjan katkı maddesi olarak kullanılmalarının sebeplerini şöyle özetleyebiliriz.

- Suyu yumuşatır.
- Aktif maddelerle beraber kiri söker (sinerjistik etki).
- Suyun pH değerini 9-10 arasında tutarak kirin bozunmasını sağlar ve yağları nötralize eder. Böylece temizleme işlemini kolaylaştırır.
- Kirin su içinde kalmasını sağlayarak hem kirin hem de sertlik veren tuzların çamaşıra geri dönmesini önler.
- Çamaşır makinasının yıpranmasını önler.

Bütün bu etkilerinin yanında toksik özelliğinin olmaması ve cilde alerji etkisinin bulunmaması nedeni ile insan sağlığı açısından güvenli olarak kullanılmaktadır (1).

Toz deterjanların temel maddelerinden biri olan fosfatlar atık sulara yoğun olarak karıştıkları zaman ortamda bulunması muhtemel azot bileşiklerinin de yardımı ile gübre etkisi göstermektedir. Bu ise göllerde ve akıntısız olmayan deniz sularında bitkisel hayatı sağlıklı bir şekilde etkileyerek alg ve yosunların büyük boyutlarda artmasına sebep olmaktadır (2).

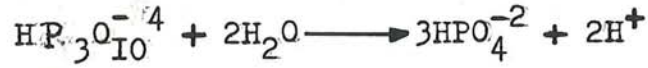
Arıtılmamış evsel atık sularda fosfor bileşiklerinin ortalama dağılımı aşağıdaki şekildedir.

Ortofosfatlar	:	5 g P/m ³
Tripoli fosfatlar	:	3 g P/m ³

Pirofosfat : 1 g P/m³

Organik fosfatlar : 1 g P/m³

Biyolojik arıtmadan geçmiş atık sularda bulunan fosfor hidroliz olur ve polifosfatlar ortofosfatlara dönüşür. Örneğin tripolifosfatların hidrolizi



reaksiyonu ile gerçekleşir (1).

Özet olarak , Türkiye'de kullanılan ve özellikle Marmara çevresinde kişi başına yılda 5 Kg'a varan tüketimleriyle deterjanlar , içerdikleri ABS , LAS , fosfat ve diğer beyazlatıcı , kir parçalayıcı maddeler nedeniyle kanalizasyon şebekeleri tarafından atıldıkları deniz veya iç sularda ; sızdırmalı fosseptikler yolu ile diğer yeraltı suyu depolarında olumsuz etkiler yaratmaktadırlar.

Bu maddelerin alıcı ortamda ayrıştırılması son derece sınırlıdır. Ortaya çıkan problemlerden birincisi ABS ve kısmen de LAS'ın canlı organizmalar üzerindeki toksik etkileri , ikincisi de ötrifikasyondur.

Her iki etkide de aşağıda görülen olaylar zinciri oluşmaktadır.

1. Ortamdaki canlı türü adedi azalmakta ve biotada belirgin değişiklikler ortaya çıkmaktadır.

2. Özellikle ötrifikasyon sonucu ABS'a dayanıklı

bitkisel ve hayvansal türlerin biyomass'ı (birim kütleye düşen canlı ağırlığı) büyük bir artış göstermektedir.

3. Suyun bulanıklığı gerek planktondaki artış , gerekse bunların oluşturduğu organik maddelerdeki artış nedeni ile artmaktadır.

4. Sedimentasyon hızla artmakta ve su kütlesinin miktarı azalmaktadır (göl ve barajlarda).

5. Anoksi ortam şartları ve H_2S oluşumu ortaya çıkmaktadır.

Bunların sonucunda ise , içme sularına kaynaklık eden böyle bir sudan alınacak suyun

a) Arıtma işlemleri güçleşmekte , şebekeye verilen suyun tad ve kokusu kötüleşmektedir.

b) Bu sular insan sağlığı için tehlike yaratabilmektedir.

c) Suyun temizleme yeteneği kısıtlanmaktadır.

Bugün için başta Haliç , İzmit körfezi gibi bölgeler olmak üzere tüm Marmara'yı etkileyen bu olayların çok yakın bir gelecekte tüm içme suyu kaynaklarımızı da etkileyeceği bugünden belli olmaktadır.

Yapılan incelemelere göre kanalizasyon sistemleri ile alıcı ortama ulaşan fosforun % 70 dolayındaki miktarı fosfatlı deterjanlardan ileri gelmektedir. Maalesef bu olguya karşılık , Türkiye'de üretilen deterjanlardaki fosfat

oranı gereken miktarın çok üzerinde bulunmaktadır. Bilindiği gibi birçok Avrupa ülkesinde ve ABD'de fosfat yerine zararsız maddeler kullanılarak deterjanlar üretilmekte ve bu ülkelerde fosfat kullanılması yasaklanmış bulunmaktadır.

Bu konuda alınması gereken önlemler.

1. Deterjanlar içinde yaklaşık % 30'a kadar bulunan sodyum-tripolyfosfat ve diğer fosfat türlerinin yüzde miktarı , şimdilik belirli süre için en az seviyeye indirilmeli (% 15 gibi) ve fosfat yerine geçebilecek maddeler üzerinde araştırmalar yapılmalıdır (zeolit).

2. Sulara karıştıklarında en az zarar veren temizleyicilerin ekonomik üretimleri için derhal araştırmalara başlanılmalıdır (20).

2.2. AKTİF KARBON

2.2.1. AKTİF KARBONUN ÜRETİMİ

Aktif karbonun üretimi önce , havanın olmadığı bir ortamda yeterli bir ısıda ısıtılarak buharlaşma yolu ile kurutulup, bu hammaddeden yakacak kömür oluşturulması ile ilgilidir. Sonra karbonlaştırma , ısının yükseltilmesi ile tamamlanarak karbon kömürü üretilir. Üretim bir zaman süresi içerisinde ısının yavaş yavaş yükseltilmesiyle uygulanmıştır. Isı genel olarak işlem sırasında 600 °C'ın altındadır. Karbonlaştırma işlemi ile geliştirilen karbondan sonra karbon geniş bir yüzey üstünde aktif hale getirilir.

Okside edilmiş gazlar genellikle CO_2 , buhar ve hava kömürün okside edilmeye hazır kısımları üzerinde etki ederler. Aktivasyon ısısı çok yakından kontrol edilmelidir. Çünkü karbonizasyon devam eder bu sırada karbon kristallerinin kenarında fonksiyonel grupların kendi eksenine etrafında periyodik olarak dönmesi ve yer değiştirme mekanizması sürmektedir.

Aktif karbon için başlangıç elemanları tabiatta karbon içeren maddeler ve ağaç , taş kömürü , şeker ve sebzelerdir. Genel olarak saf olmayan karbon içermelerinden dolayı aktif karbondaki farklılıklar başlangıç maddelerinin özel karakteristiklerinin bir sonucu olarak elde edilir. Ek olarak , hazırlanma koşullarında değişebilir veya çekip çıkarılmaları arzu edilen yapı yada oranda karbon üretimi ek işlemleri gerektirebilir. $CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$ veya benzer materyallerin herhangi bir miktarı sonuç üretimde belirli karbon karakteri üretme amacı ile katalizör olarak kullanılabilir. Aktivasyon periyodu sırasında kömür arıtımı klorür , dolomit , sülfat veya diğer çeşitli saf maddeler ile yapılabilir. Bu maddeler aktivasyon hareketini hem kataliz eder hem de karbona özel bir biçim verir. Bazen karbonizasyon ve aktivasyon işlemi ayrı operasyonlar yerine bir tek aşamada gerçekleştirilebilir (21).

2.2.2. AKTİF KARBONUN ÖNEMİ

İlk kullanımı M.Ö.16.yy. a kadar uzanan aktif karbondan bugün ileri arıtmada yararlanılmaktadır. Aktif karbon sularda bulunan organik kökenli maddelerin pak çoğunu büyük verimlerde giderebilmektedir. Bu nedenle diğer arıtma sistemlerine üstünlük sağlamaktadır. Özellikle günümüzde kullanımı yaygınlaşan pesticides , herbicides gibi zehirli maddelerin . nehir , deniz ve göllere karışarak yarattığı kirliliğin önlenmesi için aktif karbon gelecek vaadeden bir malzemedir. (21). 1 g aktif karbonun 1140 m² veya daha fazla bir aktif alana sahip olduğu bilinmektedir . . . Aktif karbon sadece organik maddelerin uzaklaştırılmasında değil , bir çok inorganik maddenin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır (21). Aktif karbon 37 °C 'da pratik olarak herhangi bir organik solventi adsorblamakta ve 120 °C veya daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığı zaman adsorbladığı maddeyi bırakmaktadır (1) .

ÇİZELGE 2.2.2.1. AKTİF KARBON İLE İNORGANİK MADDELERİN
ARITILABİLMELERİ

MADDE	ARITILABİLME
Antimon	Çok iyi adsorblanabilir
Arsenik	Yüksek oksidasyon düzeylerinde daha iyi
Bizmut	Çok iyi
Krom	İyi
Kalay	Çok iyi
Gümüş	Karbon yüzeyinde redükte olur
Civa	CH_3HgCl olarak iyi
Kobalt	Düşük konsantrasyonda iyi
Zirkonyum	Düşük pH da iyi
Kurşun	İyi
Nikel	Orta
Demir	Fe^{+3} olarak iyi, Fe^{+2} olarak zayıf
Bakır	Çok az
Çinko	Çok az
Cl_2	Kuvvetle adsorblanır ve stabildir
I_2	Çok kuvvetle adsorblanır ve stabildir
Cl^- , Br^- , I^-	Önemli miktarda adsorblanmaz

2.2.3. AKTİF KARBONUN ÖZELLİKLERİ

Aktif karbonun yapısı çok yönlü ve mukayeseli olarak incelenmemiş ise de siyah karbonun yapısı hakkındaki mevcut verilerden bilgiler çıkarılabilir. Bu iki madde arasında çok az kimyasal farklılık vardır. Belirgin olan fiziksel farklılık ise şudur ; siyah karbon çok daha az içsel bir yüzey alanına sahiptir. Aktif karbonun fiziksel yapısı sonsuz sayıda altıgen tabakalardan meydana gelmiştir. Bu tabakalar içinde karbon atomlarının üç elektronu kovalent bağ yapmakta , dördüncü elektronlar ise çeşitli valanslar ve bağlar arasında oynamaktadır. Tabakalar arasında ise zayıf Van der Waals kuvvetleri vardır.

Hammaddelerin karbonizasyonu sırasında karbon atomlarının altıgen tabakalarını içeren mikrokristaller gibi küçük aromatik çekirdekler meydana gelir. Hernekadar mikrokristallerin yapısı grafitin bir benzeri ise de birçok şekillerde farklılıklar gösterirler. Düz yüzeylerin sonucunda halka yapısı mikrokristalleşmenin oluşması genellikle farklılaşmış heterosikliktir (Karbon atomu ve O , N , S gibi diğer atomlarda içerebilen halka). Heterosikliklik iki şeye etki etme eğilimindedir.

1. Komşu düz yüzeylerin birbirinden ayrılma mesafesine.

2. Sorptiv özelliğine (Adsorbsiyon ve absorbsiyon işlemleri için kullanılan genel ad).

Karbon partiküllerinin yapısı üzerindeki ileri gelişmeler

oksidasyon aşamasında sağlanmıştır. Birinci olarak , makrogözenekler yüksak derece reaktif elemanların yakılması yolu ile oluşturulmuştur. İkinci olarak , mikrokristalize olmuş düzey yüzeylerin yakılması yolu ile mikrogözenekler geliştirilmiştir. Mikrogözenek (mikropor) karbon içsel yüzeyinin % 95'ini oluşturmaktadır. Kanal yarıçapı 10-20 °A veya daha küçüktür. Mikroporlar ve bir halden diğer hale geçiş ise yüzey alanının % 5'ini oluşturur.

Yüzeylerin iki büyük tipi aktif karbon için var sayılabilir: Mikrokristallerin düz yüzeyi ve karbon yüzeylerinin derecesi mikrokristallerin kıyısını oluşturur. Tabaka yüzeyleri doğada üniformdur ve herhangi bir fonksiyonel grup oluşturmazlar. Mikrokristalleri kenarları tabaka yüzeylerine göre daha fazla farklılaşmıştır ve çeşitli fonksiyonel grup tipleri tarafından karakterize edilirler. Aktif karbonun inorganik içeriği ya başlangıç malinde kendini gösterir veya karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sırasında bu yapının içine ilave olarak girer. Karbonun sorbtiv özelliği üzerinde yeterli bir etkiyede böylece sahip olur. Bu etkiler aktif karbonun ayrışmasında gözlenebilir ki bu etkiler şunlardır ; karbon yüzeyindeki iyon çiftlerinin oluşması ve oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarıdır. Hazırlama aşamasında ısıtma yolu ile basıncın eşit dağılımı karbondaki inorganik maddenin yer değiştirmesine neden olur. Bu yer değiştirme olayı gözeneklerin üniform olmayan biçimlenmesine neden olur.

Aktif karbon yüzeyinin diğer önemli özelliği oksijen komplekslerinin yaygınlığıdır. Bu özellik karbon yüzeyinin odaklaşmasını arttırıcı bir eğilim gösterir. Adsorbatın adsorbsiyonundan önce karbonun birleşme eğilimi için su moleküllerinin arttırılmasında güçlü çözücü halkası mutlaka kırılmalıdır. Bu durum karbon yüzeyinde oksijen komplekslerinin varolması halinde meydana gelir. Aktivasyondan sonra oda ısısında oksijen tutulabilir veya oksijen gazının kimyasal adsorbsiyon yoluyla aktivasyon işlemi sırasında aktif karbona oksijen kompleksleri eklenebilir. Eğer başlangıç materyali oksijen içeriyorsa bu , mikrokristal yüzey içinde birleştirilmiş olabilir.

Oksit yüzeylerin çoğu karakter olarak asidiktir. Asidik oksitlenmiş yüzeyleri dört gruba ayrılır.

1. Güçlü asidik caroxyl grup
2. Çok zayıf asidik carboxyl grup
3. Fenolik hidroksil grup
4. Carbonyl grup

Bu gruplama için prensip basit alkalimetrik titrasyondur.

Aktif karbonun önemli özelliklerinden biri elektriği geçirmesi ve taşımasıdır. Aktif karbonların büyük bir kısmı distile edilmiş suda serbest bırakıldığı zaman pozitif kutba giderler. Bu negatif yüklenme karbonun hazırlandığı metoda büyük ölçüde bağlı olarak değişebilir. Aktivasyon temperaturü ve karbonun mineral bileşiklerinin e-

lektriksel yüklenmeyi etkilediği tespit edilmiştir (21).

2.2.4. AKTİF KARBONUN ARITMADAKİ YERİ

Aktif karbonun arıtma sistemlerine uygulanmasında esas olarak üç ayrı aktif karbon sistemi görülmektedir.

1. Arıtma sistemlerinde ileri arıtma olarak. Çı-
kış suyu kalitesinin yüksek olmasının istenildiği haller-
de ikinci kademe arıtımın arkasına aktif karbon ilave edi-
lerek suyun kalitesi yükseltilebilir. Bu sistemle bilhas-
sa biyolojik olarak ayrışmayan bazı zararlı organik madde-
ler ve ağır metallerin bazıları giderilebilmektedir. Aktif
karbon kolonlarının önüne bir filtrasyon düzeni kurarak
katı maddeler giderilebilir. Böylece aktif karbonun servis
süresi uzatılabilir.

2. Fiziksel-Kimyasal arıtma sistemi içinde. Biyo-
lojik arıtmanın sakıncalı olduğu hallerde , sadece fizik-
sel ve kimyasal yöntemlerle pis sular arıtılmaktadır. Ko-
agülasyon ve filtrasyon ile temizlenen atık sular , orga-
nik madde içeriği yönünden ,ikinci kademe arıtmanın sağla-
dığı değerlere ulaşmamaktadır. Bu nedenle , bilhassa çö-
zülmüş organik maddelerin aktif karbon kolonlarıyla tutul-
maları ile atık su arıtma işlemi tamamlanmış olmaktadır.

3. Tek başına aktif karbon kullanılması. Debisi
düşük olan bazı endüstriyel atıklar içindeki biyolojik ola-
rak zor ayrışabilen organik maddeler veya bazı ağır metal-
ler , karbon kolonlarıyla kolayca uzaklaştırılabilmektedir.

Bu tür atık suların içinde atık katı maddelerin çok olması halinde , aktif karbon kolonlarının önünde filtrasyon veya çöktürme uygulanmalıdır.

Bu kullanma alanlarının dışında aktif karbon üzerinde adsorbe edilen biyolojik olarak parçalanabilir maddelerin mikroorganizmalarca ayrıştırılması ile sistemin hem adsorbsiyon hem de biyolojik arıtma yöntemi olarak çalışması gözlenmiştir.

Bunlardan bazıları :

1. Fludize edilmiş karbon kolonları : Aktif karbon kolonunu havalandırma ile fludize ederek , atık su içindeki adsorblanabilir maddelerin adsorblanması , ayrıca karbon daneleri üzerinde mikroorganizmaların çoğalmaları sağlanarak , karbonun uzun süre adsorblayabilme özelliğini koruyabilmesi amaçlanmıştır. Henüz uygulamaya geçilmiş bir sistem olmamakla beraber , üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

2. Biyofiziksel proses : Aktif karbon direk olarak bir aktif çamur sisteminin havalandırma tankına karıştırılmaktadır. Çökelme tankından alınan karbon-çamur karışımı bir jeneratörde yeniden aktif karbona dönüştürülmektedir. Bu sistemin sağladığı yararlar şöyle sıralanabilir ;

a) BOI ve KOI gideriminde artış sağlanmaktadır.

b) Renk ve toksik etki yapan maddeler adsorblanarak giderilmektedir.

c) Sürekli olarak karbonun biyolojik rejenerasyo-

nunun sağlanması mümkün olmaktadır.

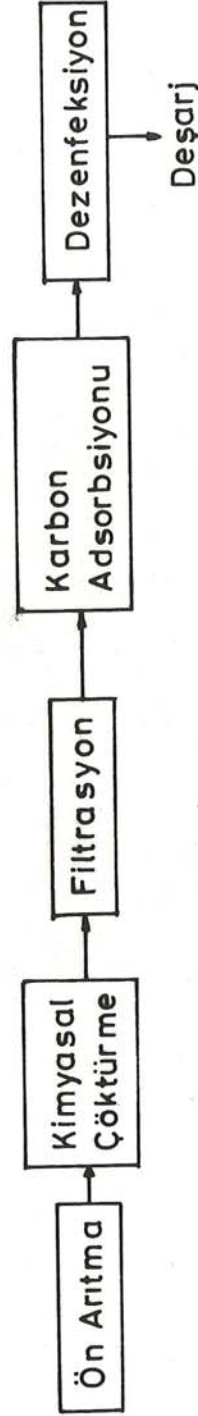
d) Çamur çökelme özellikleri iyileşmektedir (21).

2.2.5. AKTİF KARBON SİSTEMLERİNİN MALİYETİ

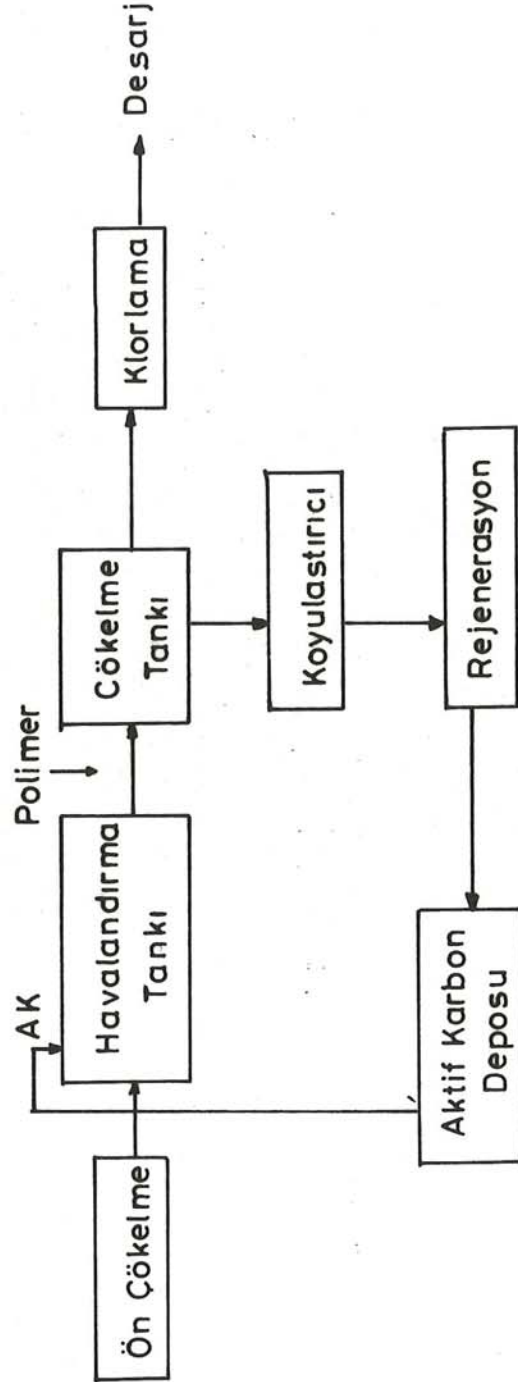
Aktif karbonun pratikte çok geniş bir uygulama alanı bulmamasının nedeni , bu sistemlerin işletme maliyetinin yüksek olmasıdır. Maliyeti ilk yatırım ve işletme maliyetleri olarak ikiye ayırabiliriz. Yatırımın maliyetini kapasite , sistemin çalışma şekli , aktif karbon rejenerasyonunun yapılıp yapılamayacağı , pompalama gereksiniminin olup olmadığı v.b. parametreler etkilemektedir. İşletme maliyetini ise personel , elektrik , yakıt , kullanılan kimyasal maddeler v.b. parametreler etkilemektedir. (21).



Şekil 22.5.1. TİPİK BİR KARBON ADSORBSİYONUNDA İLERİ ARITMADA UYGULANIŞ PROSES ŞEMASI



Şekil 22.5.2. TİPİK BİR FİZİKSEL KİMYASAL ARITMA SİSTEMİNİN PROSES ŞEMASI



Şekil 2.2.5.3. BİYOFİZİKSEL KARBON ADSORBSİYONU
PROSES ŞEMASI

2.3. ADSORBSİYON TEORİSİ İLE İLGİLİ KAVRAMLAR

Bir katı yada bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorbsiyon denir. Konsantrasyon artışı halinde buna pozitif adsorbsiyon azalışı halinde de negatif adsorbsiyon denilmektedir.

Madde adsorbe edilmeden önce adsorbat olarak adlandırılır. Adsorbe eden faza ise adsorbant denir. Adsorbant yüzeyinde konsantrasyonu artan maddede adsorblanmış maddedir. Adsorbsiyonun diğer bir tanımında moleküllerin bir fazdan diğer faza geçişi ve bir çözelti oluşması işlemidir.

Adsorbsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorbsiyon olayı ile absorbsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorbsiyon olayında absorblanan madde absorblayıcı maddenin içine doğru yayılır. Adsorbsiyon olayında ise sınır yüzeyinde bir birikme olur (21,22). Karbon aracılığı ile adsorbsiyon mekanizmasını açıklamakta üç temel kavram kullanılmaktadır.

1. Yüzey gerilim kuvvetleri
2. Fiziksel kuvvetler
3. Kimyasal kuvvetler

2.3.1. YÜZEY GERİLİM KUVVETLERİ

Bir sıvının yüzey serbest enerjisini minimuma in-

dirmek için kendi molekülleri arasında çekici kendi molekülleri arasında çekici kuvvetlere sahip olduğu bilinmektedir. Yüzey gerilimi olarak bilinen bu kuvvetler , sıvı içinde başka bir maddenin dağılmasını önleyip , onları yüzeye doğru iterler. İşte bu güçlerin adsorbsiyonu meydana getirdiği söylenebilir (21).

2.3.2. FİZİKSEL KUVVETLER

Adsorbsiyonun belki de en önemli nedeni , sıvı ile sıvı içindeki maddenin molekülleri arasındaki İyofobik (sıvıdan nefret etme) kuvvetler veya sıvı içindeki mevcut moleküllerin , adsorbe edecek fazın moleküllerine duyacağı özel ilgidir. Bu özellikleri en iyi belirleyen parametre çözünürlüktür. Çözünürlüğü fazla olan sıvılar zor , az olanlar kolay adsorbe edilirler. Diğer fiziksel kuvvetlerde moleküller arasındaki Van der Walls kuvvetleri ve elektrik güçlerden doğan elektrokinetik kuvvetlerdir.

2.3.3. KİMYASAL KUVVETLER

Adsorbsiyonun bir diğer nedeni de karbonun sıvı içindeki moleküller ile kimyasal reaksiyona girerek sabit kimyasal bağlar oluşturmalarıdır. Bu tür adsorbsiyonun genellikle yüksek adsorbsiyon enerjisi taşıdığı ve adsorbe edilen moleküllerin konumlarını değiştiremediği gözlenmiştir.

2.3.4. ADSORBSİYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Adsorbsiyon çözünmüş madde , adsorbant ve operasyon yönteminin karakteristikleri gibi birçok parametreden etkilenebilir. Bu parametreler adsorbsiyon prosesinin hız ve dengesini etkileyebilir.

A. ADSORBANTIN YAPISI

Özel yüzey alanı , gözenek hacmi dağılımı , inorganik içerik , aktif yüzey yerleri ve adsorbant partikülün elektrik şarjının adsorbsiyon prosesi üzerinde önemli etkiye sahip oldukları gösterilmiştir. Ayrıca partikülün büyüklüğünün adsorbsiyon hızını önemli şekilde etkilediği belirtilmiştir. Örneğin toplam potansiyel adsorbtiv kapasitenin büyük kısmını kullanmak için 8x30 granüler karbon şebekesinin beş veya daha fazla saat istendiği gözlenmiştir. Bunun yanında aynı karbonun pudralanmış formu aynı amaç için yarım saatten az istenmektedir. Eğer dışsal difüzyon ve partikül çapının bazı yüksek güçleri kontrol edilirse; adsorbsiyon hızının partikül çapının ilk gücü ile orantılı olacağının beklendiği belirtilmiştir.

B. ADSORBATIN YAPISI

Adsorbat molekülünün bazı özellikleri difüzyon ve adsorbsiyon prosesini etkileyebilir. Adsorbatın çözünürlüğü diğerleri arasında asıl parametredir. Çözünürlükteki artış adsorbat ve çözücü arasındaki büyük bağı yansıtır ve adsorbsiyon imkanını azaltır. Bu çözünürlük ve adsorbsiyon arasındaki ters ilişki Lundelius'un kuralı olarak bilinir. Lundelius'un kuralı genellikle doğru oldu-

ğu halde istisnalar vardır. Örneğin , çok çözünebilir olan klorasetik asidin karbon üzerine iyi adsorbe edildiği rapor edilmiştir (21). Bir maddenin adsorblama derecesi molekülün kimyasal yapısına bağlıdır. Bazı yapılarda çift bağlar adsorbsiyonu arttırır fakat diğerlerinde azalma meydana getirir. Halojenler benzer şekilde düzenli olmayan tesir gösterir. Bir molekül içinde atomların uzaysal dizilişi adsorblanabilirliği etkiler. Dallanmış zincirler düz zincirlerden daha az adsorblanır (1)..

Adsorbatın diğer önemli özelliği moleküler büyüklüğüdür. Moleküler büyüklük arttıkça adsorbsiyon artar. Bu Traube'nin kuralı olarak bilinir. Moleküler büyüklük ve artan zincir uzunluğu ile organik bileşiklerin çözünürlüğü lüğünün azalması arasındaki genel ilişkilerden dolayı Traube'nin kuralı Lindelius'un kuralına benzer şekilde , Traube'nin kuralının da istisnaları olduğu bildirilmiştir. Moleküler büyüklüğün diğer bir özelliği adsorbsiyon hızı ile olan ilgisidir. Verilen bileşikler sınıfı içinde en küçük adsorbat molekülü , çok hızlı bir şekilde adsorbsiyon reaksiyonu devam eder. Kapasite üzerindeki moleküler büyüklüğün etkisine benzer olarak hız üzerindeki moleküler büyüklüğün hız bağımlılığı sadece bir partiküler sınıf içinde genelleştirilebilir. Weber ve Morris tarafından ispat edildiği gibi , kimyasal bileşikler sınıfının büyük molekülleri diğer bir sınıfın küçük moleküllerinden çok daha çabuk adsorbe edilmişlerdir.

Moleküllerin , moleküler yapısı ve fonksiyonel grupları da karbon adsorbsiyonunda önemli faktörlerdir. Moleküler yapıdaki değişimin karbon yüzeyine olan tabi çekimini değiştireceğini ve aynı zamanda dolmamış yerlere uyma kolaylığını etkilediğini farzetmek uygundur. Moleküler yapının kuvvetli bir şekilde çözünürlüğü ve adsorbatın iyonizasyonunu etkilediği bilinmektedir. Moleküldeki yer değiştiren gruplar karbon yüzeyindeki moleküllerin yönelimi üzerindeki etkisi ile beraber bu faktörleri değiştirir. Adsorbat molekülünün iyonizasyonu değerlendirilmesi gereken diğer bir parametredir. İyod kullanılan karbonun ağırlığına eşit miktarda adsorblanabilir. Halbuki birçok inorganik tuzlar görünür bir derecede adsorblanmazlar, Genel bir kaide olarak , kuvvetli iyonize tuzlar yeterli miktarda adsorbe edilmezler. Bunun yanında asitler ve bazlar kolaylıkla adsorbe edilirler (21)..

C. SICAKLIK

Genel olarak sıcaklık değişimine su ve atıksu arıtma sistemlerinde karşılaşılır. Ancak sıcaklığın adsorbsiyon işlemi üzerinde çok az bir etkisi vardır. Bununla beraber 4 °C ve 60 °C arasındaki sıcaklık değişimleri adsorbsiyon kapasitesini ve hızını değiştirdiği saptanmıştır. Adsorbsiyon işlemi ekzotermik, difüzyon işlemleri ise endotermiktir. Bundan dolayı ısı artışına paralel olarak adsorbsiyon hızı artar. Aynı zamanda aynı sistem içinde adsorbsiyon kapasitesi düşer. Daha çok sıcaklık , adsorbat moleküllerinin iyonizasyonunu ve çözünmesini etkileyecek-

tir.

D. HİDROJEN İYONU KONSANTRASYONU (pH)

Genel olarak hidrojen ve hidroksit iyonları karbon üzerinde güçlü bir şekilde adsorblanırlar. Bir çözeltinin hidrojen iyonları konsantrasyonu iyonizasyon derecesini etkiler , herhangi bir adsorbat-çözücü sisteminde eriyebilmeyi yaygınlaştırır. Bunun için çözeltinin pH'sı adsorbsiyon işlemlerinde yeterli bir etkiye sahip olduğu tahmin edilmektedir. Birçok sistemler için sudan tipik organik adsorbantların adsorbsiyonu , azalan pH larla arttırılmıştır. Hidrojen iyonu konsantrasyonu arttırılmak yolu ile karbon yüzeyinde negatif değişmelerin nötralize edilmesine sebep olarak gösterilebilir. Bu alandaki çeşitli çalışmalar göstermiştir ki , karbon fonksiyonel gruplarının yüzeyi çözeltinin pH sı tarafından etkilenmiştir.

E. İNDİRGEME REAKSİYONLARI

Çok sayıdaki maddeler , adsorblandığında indirgenmeye uğrarlar. Civa tuzları , tek değerli civalı duruma indirgenir ve demir tuzları iki değerli demir durumuna indirgenir. Gümüş , altın , platin gibi soymetallerin tuzları kısmi veya tam indirgenmeye uğrayıp metalik duruma gelirler. Permanganat ve kromat gibi çeşitli anyonlar da aktif kömür ile indirgenirler (22).

F. ZAMAN TESİRİ

Aktif kömür kendisini çevreleyen sıvı filmde herhangi bir adsorblanabilir maddeyi hızla tüketir. Karbon partiküllerinin sıvının taze kısımları ile karşılaşmasını

mümkün kılmak için orta derecede bir karıştırma gereklidir. Adsorbsiyon hızı başlangıç periyodu esnasında en büyüktür. Bundan sonra tercihen azalır. Adsorbsiyonun ne zaman tamamlandığı sorusuna gerçek bir cevap verilmez. Temastan yıllar sonra adsorbsiyonun devam ettiği örneklerle bildirilmiştir. Fakat endüstriyel uygulamalarda uzun süreli temasa nadiren ihtiyaç duyulur. Optimum zaman farkı çözücülerle değişir. Yüksek viskoziteye sahip olan çözeltiler daha uzun temas ister (22).

2.3.5. KESİKLİ ADSORBSİYON DENGESİ

Kesikli adsorbsiyon operasyonlarında adsorbant belirli zamanlarda tank içindeki sıvı ile temastadır. Adsorbant akışkandan çöktürme , filtrasyon , santrüfüjleme işlemlerine tabi tutularak ayrılır. Daha sonra rejenerasyon işlemine tabi tutularak temizlenir.

Denge şartlarına yaklaşmak için gerekli zaman çözüne konsantrasyonuna , katı miktarına , adsorbant tane- ciğinin büyüklüğüne ve reaksiyon hızına bağlıdır.

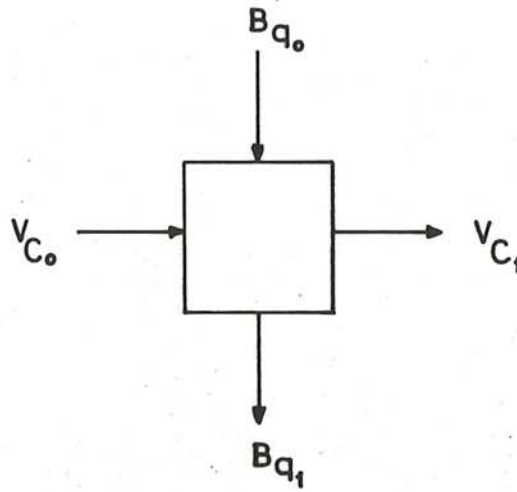
Kesikli operasyonlarda adsorbant genellikle toz halinde kullanılır. Bunun nedeni ise adsorbatın yüzey alanını arttırmak ve gözeneklerin içindeki difüzyonel karşı koymayı azaltmaktır.

Su arıtma işlemlerinde kullanılan toz karbonun ortalama tanecik çapı 10-50 μ arasındadır. Süspansiyonun ha-

reketi sıvı ile taneciklerin teması ve yüzeydeki kütle transfer direncinin azalmasıyla değerlendirilir (23).

2.3.6. TEK KADEME ADSORBSİYONU

Tek kademe kesikli adsorbsiyonu şematik diyagramı aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.3.6.1.

B = Adsorbant kütle

q_0 = (mg çözünme / mg adsorbant)(giriş)

q_1 = (mg çözünme / mg adsorbant)(çıkış)

V = Sıvı hacmi

C_0 = Sıvı giriş konsantrasyonu (mg çözünme / l sıvı)

C_1 = Sıvı çıkış konsantrasyonu (mg çözünme / l sıvı)

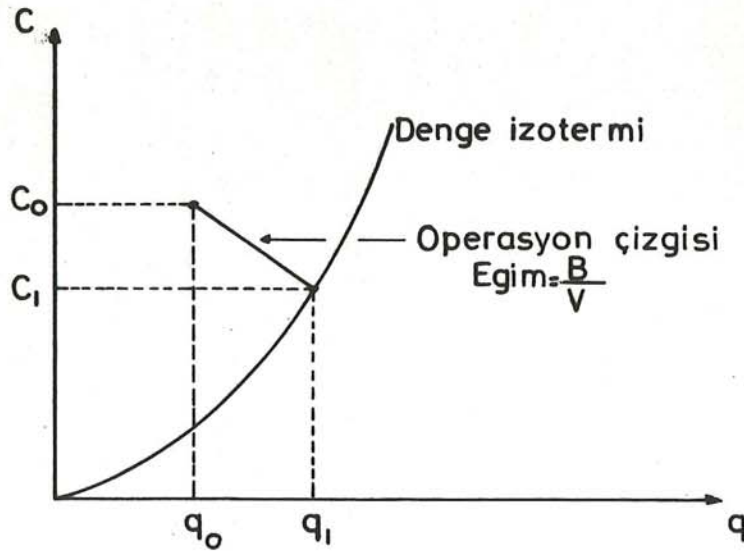
B adsorbant kütlesi V sıvı hacmi ile temastadır. Dengeye ulaşıldığı zaman katı ve sıvı fazları ayrılır. Adsorbsiyon

da su seven çözeltileri sulandırmak denendiğine göre , adsorbsiyon boyunca sıvı hacminde meydana gelen değişim ihmal edilebilir. Böylece adsorbsiyon boyunca sıvı hacmi ve materyal dengesi sabit ölçülebilir.

Çözünme olayındaki materyal dengesi yardımı ile sıvıdan ayrılan çözünmüş kütle katı tarafından adsorblanır.

$$V(C_0 - C_1) = B(q_1 - q_0) \quad 2.3.5.1$$

Yukarıdaki materyal dengesi denklemi , adsorbsiyon izotermi ve aşağıda gösterilen şekli çizmek için kullanılır.



Şekil 2.3.6.2. TEK KADEMELİ ADSORBLAYICI GRAFİĞİ

Şekil 2.3.5.2 de verilen operasyon çizgisinin eğimi B/V dir ve doğru (q_0, C_0) ve (q_1, C_1) noktalarından geçer.

Freundlich eşitliği ile tanımlanan adsorbsiyon izotermelerinde denge şöyle verilir.

$$q_1 = K_f \cdot C_1^{1/n} \quad 2.3.5.2$$

q_1 değerini materyal dengesinde yerine yazarsak ,

$$V(C_0 - C_1) = B(K_f \cdot C_1^{1/n} - q_0) \quad 2.3.5.3$$

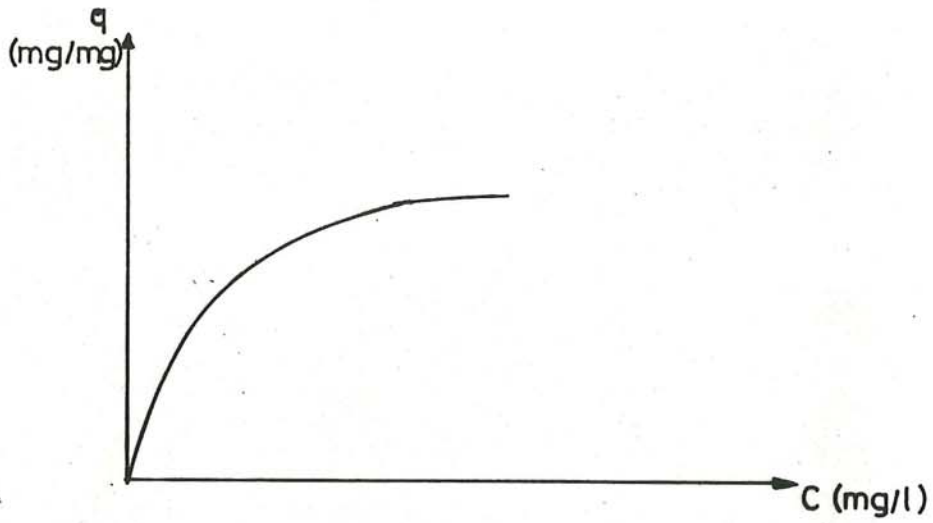
Sıvının çıkış konsantrasyonu C_1 bu denklem yardımıyla analitik olarak hesaplanabilir.(23).

2.3.7. İZOTERMLER

Aktif karbon sistemlerinde adsorbsiyon çözeltiden adsorbatın giderilmesi ve adsorbant yüzeyinde birikmesi şeklinde sonuçlanır. Bu durumda çözeltide kalan adsorbat ile yüzeydeki konsantrasyon dinamik bir denge halindedir.

Bu denge durumunda , katı ve sıvı fazlar arasında adsorbatın belli bir dağılımı vardır. Bu dağılımı tanımlamak için kullanılan adsorbsiyon izotermi , sabit sıcaklıkta , çözeltideki adsorbat konsantrasyonu ile adsorbsiyon değişiminin fonksiyonel bir ifadesidir. Bunun için , adsorbantın birim ağırlığı başına adsorbe edilen adsorbat miktarı , q ile denge halinde çözeltide kalan adsorbat konsant-

rasyonu , C arasında bir bağıntı kurulur. Genel olarak , adsorbantın birim ağırlığı başına adsorbe olan madde miktarı , artan konsantrasyon ile artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir (21).



Sekil 23.71. TİPİK ADSORBSİYON İZOTERM EĞRİSİ

2.3.8. ADSORBSİYON DENGESİ

Katı adsorbant çözelti ile temasta olduğu zaman , akışkan sıvıdan katıya transfer olan adsorblanmış moleküller çözelti içindeki adsorbant konsantrasyonuna kadar katı üzerindeki adsorbat ile dengededir.

Sıcaklık yanında verilen denge değerleri genellikle adsorbsiyon izotermi ile gösterilir ki bu izotermi-

de katının her birim kütle için adsorbladığı miktar ve çözelti içindeki adsorbantın konsantrasyonu arasında bir ilişki vardır.

Ölçülen adsorbsiyon izotermeleri , katı adsorbantın bilinen büyük miktarları ve çözelti kompozisyonu zamanla değişmeyinceye kadar çözelti sabit sıcaklıkta reaksiyona sokulur.

Başlangıçta ve dengede çözelti içindeki adsorbat konsantrasyonunun ölçülmesi ile adsorbsiyon izotermeleri hesaplanabilir. Farklı tip adsorbsiyon izotermelerini gösteren pek çok kuramsal ve amprik modeller geliştirilmiştir.

Öncelikle Langmuir adsorbsiyon izotermi inceleyelim ;

Matematik ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$q = \frac{q_m \cdot K_A \cdot C}{1 + K_A \cdot C} \quad 2.3.8.1$$

q = Katı fazdaki adsorbant konsantrasyonu veya adsorbantın birim ağırlığı başına adsorbe edilen adsorbat miktarı olarak tanımlanabilir.

C = Denge halinde çözeltide kalan adsorbant konsantrasyonu

q_m = Tek tabaka hali için adsorbsiyon kapasitesi

K_A = Adsorbsiyonun entalpi ile ilgili sabiti

Bu denklem şu tahminlere dayanır :

a) Adsorbsiyon tek tabaka şeklinde moleküller içerir.

b) Adsorblanan moleküller yüzey üzerindeki hareketlerinde özgür değildir.

c) Adsorbsiyon entalpisi bütün moleküller için aynıdır.

Adsorbsiyonun çok küçük değerlerinde $K_A \cdot C \ll 1$ olur ve 2.3.8.1 eşitliği aşağıdaki şekilde basitleştirilip lineer hale getirilir.

$$q = q_m \cdot K_A \cdot C \quad 2.3.8.2$$

Adsorbsiyonun büyük değerlerinde $K_A \cdot C \gg 1$ olur ve

$$q = q_m \quad 2.3.8.3$$

şeklinde yazılabilir.

Langmuir adsorbsiyon izotermeleri farklı düzenlerde lineer formları takip edebilirler.

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_A \cdot q_m} + \frac{C}{q_m} \quad 2.3.8.4$$

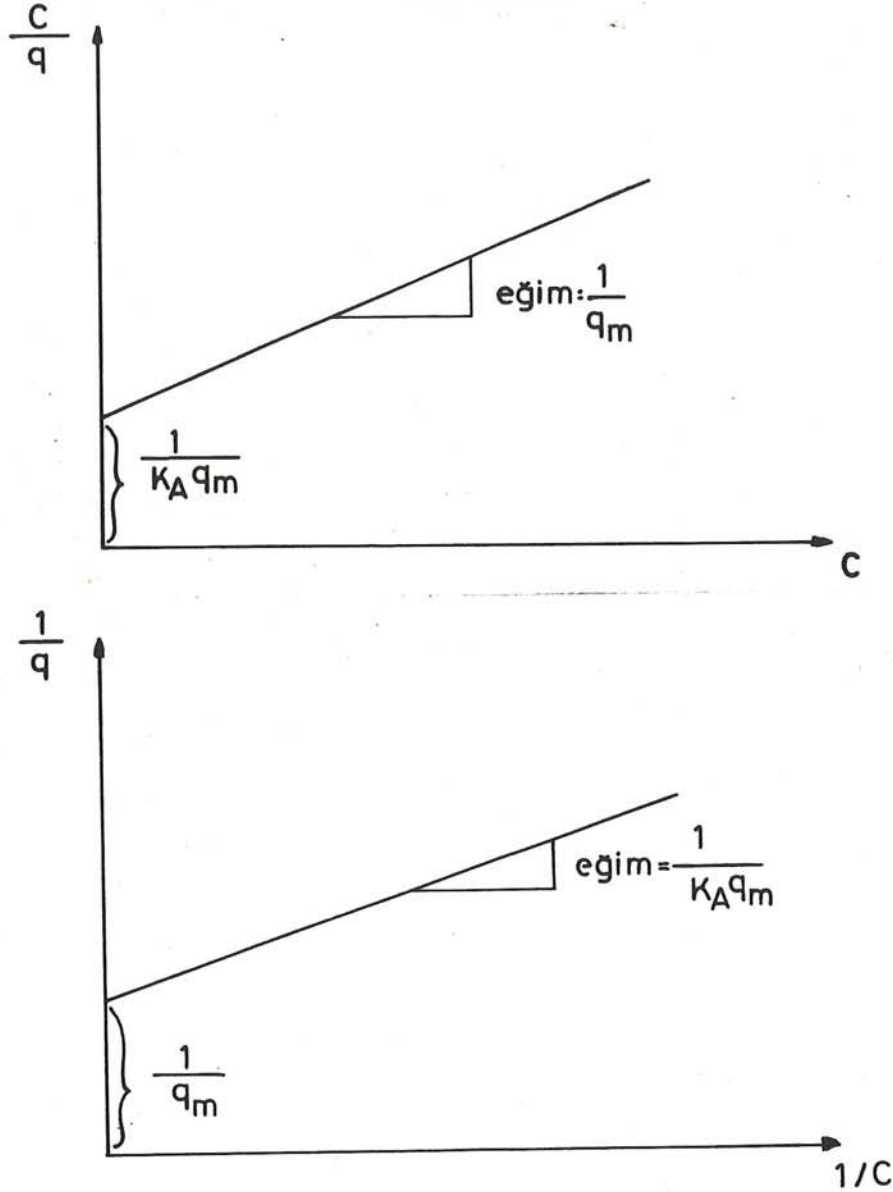
veya

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{K_A \cdot q_m} \right) \cdot \frac{1}{C} \quad 2.3.8.5$$

2.3.8.4 eşitliği yardımıyla C/q ve C arasında çizilen doğrunun eğimi $1/q_m$ ve doğrunun ordinatı kesim noktası

$1/K_A \cdot q_m$ değerini verir.

2.3.8.5 eşitliği yardımıyla $1/q$ ve $1/C$ arasında çizilen doğrunun eğimi $1/K_A \cdot q_m$ ve doğrunun ordinatı kesim noktası $1/q_m$ değerini verir (23).



Sekil 2.3.8.1. LANGMUIR ADSORBSİYON İZOTERMLERİNİN LİNEER ŞEKİLLERİ

Bruauer-Emmett-Teller (BET) denklemi çok katlı adsorbsiyonu tanımlamada kullanılır.

BET denklemi şu tahminlere dayanır.

a) Adsorblanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.

b) Verilen katların bütün molekülleri için adsorbsiyon entalpisi sabittir.

c) Katlardaki bütün moleküller ilk adsorbsiyona eşit enerjiye sahiptir.

d) Tabakalardan tümünün tamamlanmış olması şart değildir.

Likit çözeltiden adsorbsiyon için BET denkleminin şekli ,

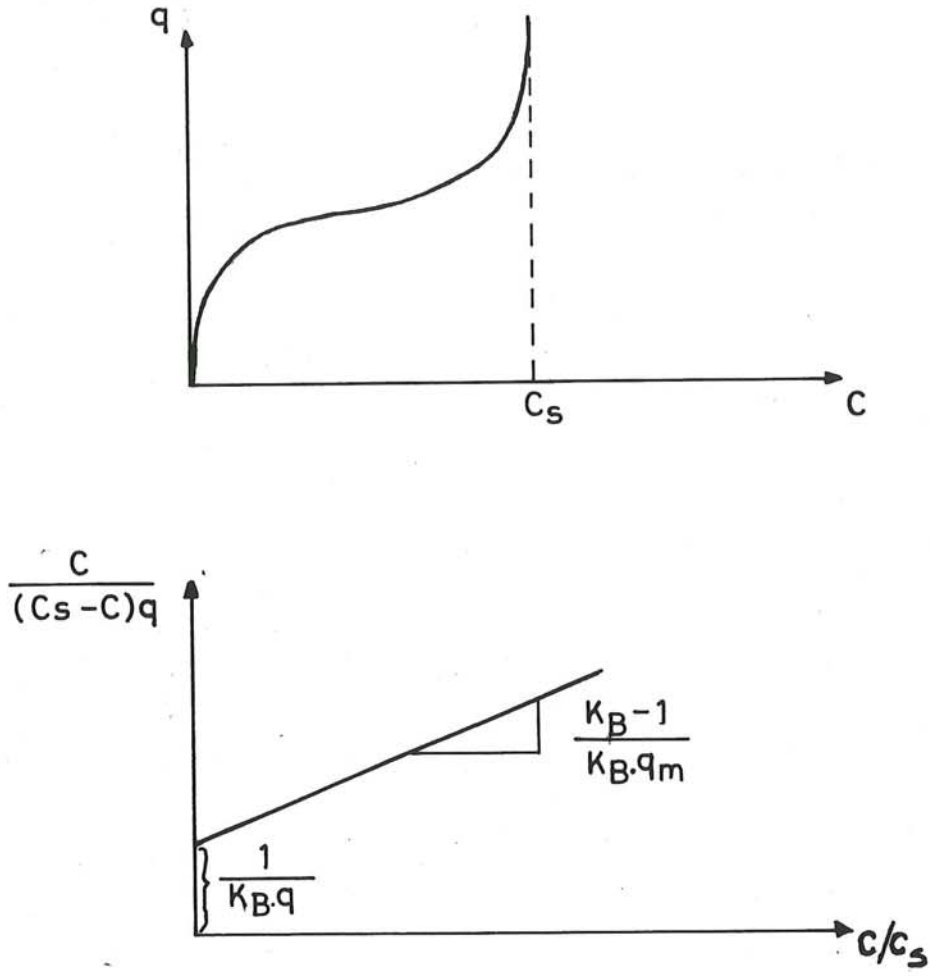
$$q = \frac{q_m \cdot K_B \cdot C}{(C_s - C)(1 + (K_B - 1)(C/C_s))} \quad 2.3.8.6$$

C_s = Bütün katların doyması halinde adsorbant konsantrasyonu veya adsorbantın doygunluk konsantrasyonu olarak tanımlanır.

K_B = Adsorbsiyonun enerji ile ilgili sabiti

BET denkleminin lineer şekli farklı düzenlerde olabilir (23).

$$\frac{C}{(C_s - C)q} = \frac{1}{K_B \cdot q_m} + \frac{K_B - 1}{K_B \cdot q_m} \left(\frac{C}{C_s} \right) \quad 2.3.8.7$$



Şekil 23.8.2 BET ADSORBSİYON İZOTERMİ İÇİN
SABİTLERİN DETERMİNASYONU

Freundlich adsorbsiyon izotermi için amprik denklemin geliştirilmesi ,

Freudlich'in 1926 da geliştirdiği bu izoterm modeli ampriktir ve heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur. Bu denklemden kullanılan enerji terimi K_f Lagmuir denklemindeki K_A terimi gibi bir enerji terimidir ve yüzey yapısının fonksiyonlarıyla değişir. q ise adsorbsiyon ısisındaki değişmeler nedeniyle farklı değerler alır (Adamson 1967).

Freundlich izoterminin genel şekli :

$$q = K_f \cdot C^{1/n} \quad 2.3.5.2$$

K_f ve n sabit , $n > 1$

2.3.5.2 eşitliğinde her iki tarafın logaritması alınarak bu eşitlik lineer şekle dönüştürülür.

$$\log q = \log K_f + 1/n \log C \quad 2.3.8.8$$

$\log q$ ile $\log C$ arasında çizilen doğrunun eğimi $1/n$ doğrunun ekseni kesim noktası $\log K_f$ dir. 'Eksen kesim noktası kabaca maddenin adsorblama kapasitesini ve eğim adsorbsiyon şiddetini verir.

Freundlich denkleminin Langmuir denkleminin benzer değerler verir. Bunun yanı sıra Freundlich denkleminin Langmuir denkleminin farkı çok düşük konsantrasyonlarda

lineer adsorbsiyon ifadesinin azalmasıdır. Langmuir denklemi yüzey tamamen kaplandığı zaman bazı limit değerlere ulaşmaktadır. Freundlich denkleminden çoğunlukla su arıtımında toz karbon kullanılması halinde faydalanılır (24).

$$q = \frac{C_0 - C_1}{M} \quad 2.3.8.9$$

Bu eşitlik 2.3.8.8 denkleminde yerine konulursa ,

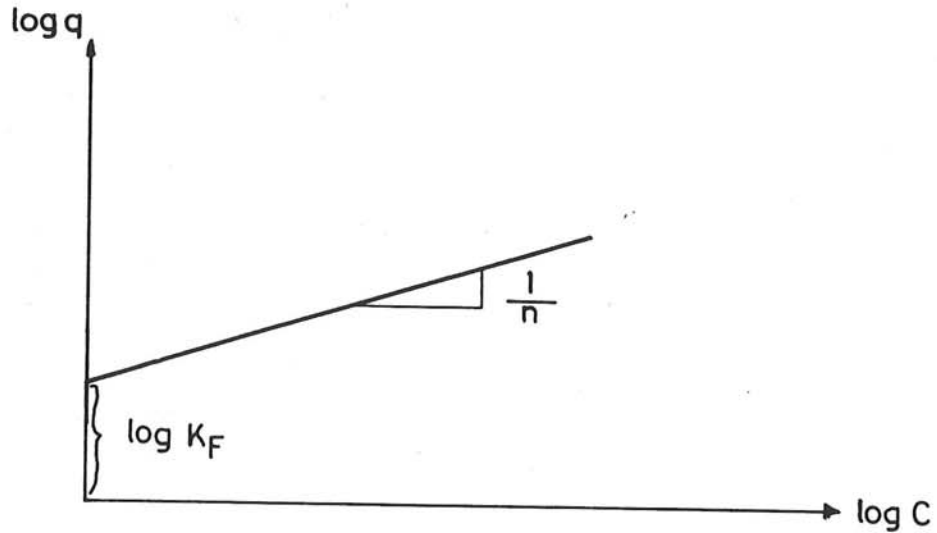
$$\log \frac{C_0 - C_1}{M} = \log K_F + 1/n \log C \quad 2.3.8.10$$

elde edilir.

M = Karbon miktarı

C_0 = Giriş konsantrasyonu

C_1 = Çıkış konsantrasyonu



Şekil 2.3.83 Lineerleştirilmiş Freundlich Adsorbsiyon İzotermi

2.4. REJENERASYON

2.4.1. GENEL REJENERASYON KAVRAMI

Daha önceki bölümlerde de konu edildiği gibi aktif karbon adsorbsiyonu , su ve atık sulardan organiklerin uzaklaştırılmasında önemli bir proses haline gelmiştir.

Aktif karbonun iç gözenekli yapısı büyük bir yüzey alanı sağlamasına rağmen , bu yüzey alanı sonludur ve sonunda adsorbat ile kaplanır. Bir yüzey olayı olan adsorbsiyon burada durur. Aktif karbon bu aşamadan sonra tekrar kullanılabilmesi için , adsorbatın aktif karbon üzerinden alınması gerekir. Harcanan karbon üreticiye geri verilebilir ya da sık sık rejenere etmek gerekiyorsa sistemde rejenere edilebilir , sistemde rejenere edilmesi daha ekonomiktir.

Aktif karbonun bir kez kullanılıp atılması ender olsa da rastlanır bir durumdur , nedeni ise karbonun % 100 yenilenmesinin ekonomik olmayışındır.

Rejenerasyonun en fazla kullanılan tekniği adsorbe edilmiş organiklerin , yüksek ısıda buharlaştırma ve oksidasyon ile desorbe edildiği termal buharlaştırmadır. Termal rejenerasyonun yanısıra rejenerasyon amacıyla bir kaç metod daha geliştirilmiştir (22).

2.4.2. REJENERASYON ÇEŞİTLERİ

A. BUHAR REJENERASYONU

Bu metod sadece uçucu ürünleri karbondan ayırır. Bununla beraber buhar işlemi karbon dezenfeksiyonunda ve tanelerin yüzeylerinin tıkanmamasında faydalı olabilir.

B. TERMAL REJENERASYON

Pirolizin anlamı , adsorblanmış organik maddelerin dışındakilerin yanmasıdır. Bu yolla karbonun tutuşması önlenir. Bu metod çokça kullanılan bir methodur.

Aktif karbonun termal rejenerasyonu üç büyük adımda olmaktadır. Suyun 100 °C civarında buharlaştırılması , adsorbatın 800 °C ın üzerinde fırında pişirilmesi ve 800-950 °C arasında aktifleme olarak sıralanır.

Fırınlama adımı sırasında organik adsorbatlar buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Böylece karbon üzerindeki kalıntılardan arındırılır.

Aktifleştirme kademesinde karbon kalıntıları istitle oksitlenir. Gaz fazı karbonmonoksit veya oksijenden oluşmaktadır.

Çok yönlü ısıtma fırınları şimdilik genellikle atık su arıtmasında kullanılan granüler aktif karbon rejenerasyonu için ticari malzeme olarak kullanılmaktadır.

Aktif karbon rejenerasyon için kullanılan fırına

zıt akımlı kolonun üstünden akar burada yanarak sıcak gazları oluşturur. Fırın içindeki rejenerasyon boyunca karbon kaybı beslemenin % 5-10 u kadardır.

Bu metodun iki dezavantajı vardır.

1. Bu metod için kullanılan çok ocaklı fırın , akışkan yatağı yakıcısı veya rotatif kurutma fırınları için büyük miktarda para yatırılması gerekir. Fırın atmosfer ve temperatür için kontrol edici aletlere sahip olmalıdır. Drenaj sistemi girişte ve karbon söndürme sistemi ise çıkışta.

2. Fazla miktarda karbon kaybı olur (% 5-10 her bir rejenerasyon için). Rejenerasyon 10 dan 14 e vardıkdan sonra karbonun başlangıç hacmi , ortalama olarak tamamıyla yer değiştirmiş olur (21).

C. BİYOLOJİK REJENERASYON

Endüstriyel ölçekte bu metod henüz uygulanmamıştır.

D. KİMYASAL REJENERASYON

Degremont , yüksek pH'da ve takribi 100 ° C lık bir temperatürde çözücü hareketine dayanan bir işlem geliştirmiştir. Bu işlemin avantajı şudur ; aynı maliyet için minimum karbon kaybı meydana gelmektedir (yaklaşık % 1). Bununla beraber rejenerasyon için kimyasal ayraçların kullanılması (alkali ayraç ve solvent çözücü) eluates'in biçimlenmesine yol açar. Distilasyon vasıtası ile bunlardan solvent ayrılmak zorunda kalır. Kirleticiler yeniden biçimlenmedikçe yakma yolu ile daha sonra yok edilirler. Bu işlem

termal rejenerasyona kıyasla daha az kullanılır (21).

Literatürde kimyasal rejenerasyon üzerine bilgiler sınırlıdır. Kimyasal rejenerasyonun en önemli dezavantajı : işleme tabi tutulan karbonun , adsorbsiyon kapasitesinin tümüyle geri kazanılmasının imkansızlığıdır.

Tükenmiş aktif karbonun kimyasal rejenerasyonu iki ana kategoride yapılabilir:

1. İnorganik kimyasal rejeneratlar , oksitleme güçlü.
2. Organik kimyasal rejeneratlar , çözünürlük güçlü.

1964'de Johnson dokuz tane inorganik oksitleyici incelemiştir. Bunların içinde en etkili rejenerantın % 3 hidrojen peroksit olduğunu görmüştür. Hidrojen peroksitin adsorbsiyon kapasitesini geri kazanma oranının % 71 olduğu ve ikinci çevrimde geri kazanma % 47'ye üçüncüde ise % 20 ye düştüğü belirlenmiştir. Başka rejenerantlarda , ilk kullanılma ve geri kazanma çevriminde başarılı sonuçlar vermiştir. Örneğin , sodyum hidroksit % 61 , sodyum peroksit % 60 , sodyum persülfat % 55 , potasyum persülfat % 45 . Ancak bu rejenerantlar ikinci çevrimde % 20 ye üçüncü çevrimde ise sıfıra düşmüştür. Klorin suyu , bromin suyu , potasyum permanganat , ozon , karbon rejenerasyonunda çok sınırlı bir yetenek göstermiştir. Distile su da çok az miktarda rejenere eder , verim % 5 den azdır.

1977 de Beccari sodyum hipoklorit , potasyum dikromat ve hidrojen peroksit gibi kimyasal rejenerantlar kullanılarak aktif karbonun rejenerasyonu konusunda incelemeler yapılmıştır. Sonuçta çok küçük adsorbsiyon kapasitesi geri kazanma oranları bulmuştur.

Tekstil boyası atık suyunda kullanılan aktif karbon ünitesi ile bağlantılı olarak , ilgili laboratuvar çalışmaları yapan Rodman ve Shunney (1971) hidrojen peroksit , sodyum hipoklorit , potasyum persülfat , sodyum peroksit ve sodyum bromit değerlendirmişlerdir. % 2 lik sulu bir potasyum persülfat çözeltisi etkili tek rejenerant olarak bulunmuştur. Potasyum persülfatla rejenerasyon sırasında sıcaklığın 25 °C'dan 50 °C'a çıkarılması ile rejenerasyon derecesinin arttığı izlenmiştir. Sıcak $K_2S_2O_8$ ile (50 °C) karbon adsorbsiyon geri kazanımı % 70-80 idi. Fakat korozyona neden olduğu (örneğin devir pompasının bronz kaplaması gitmişti) için daha sonra kimyasal rejenerasyon yapılmıştır. Sodyum hidroksit aktif karbonun rejenerasyonunda aktif olmayan bir kimyasal olarak kullanılmıştır.

Bütün bu bilgilere rağmen bazı alanlarda çok az şey bilinmektedir. Ya da elde edilen sonuçlar gelişmektedir. Adsorbatlar iyi karakterize edilmemiş , sonuçlar her zaman tümüyle tartışılmamıştır. Belki de en önemlisi rejeneratın molekül yapısı , boyutu ve özelliklerinin etkisi , adsorbatın molekül yapısı , boyutu ve özellikleri ile iliş-

kisi üzerine hiçbir çalışma olmamasıdır. Bunların yanısı-
ra . kirleticinin molekül boyutunun , yapısının ve özellik-
lerinin önemi , karbon gözenek boyutlarının ve bunların
adsorbat boyutuna göre dağılımının önemi . Al-Bahrain ve
Martin tarafından 1976'da gösterilmiştir. (25).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmaların başlıca amacı ; deterjan aktif maddesi LAS içeren bir atık suyun aktif karbon kullanılarak çevre için zararlı olmayacak boyutlarda (0,5 mg/l) LAS içerebilecek düzeye getirilerek temizlenmesi olayında aktif karbonun reaksiyon kabiliyetinin incelenmesi ve sistemin ekonomisinin araştırılması ile aktif karbonun rejeneredilerek tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesidir.

Bu çalışmada LAS'ın farklı konsantrasyonlarını içeren çözeltiler aktif karbonun değişen miktarları ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon süresi olarak 24 saat seçilmiştir. Temperatur sabit ve oda sıcaklığı olan 20 ° C dir

Temizlenmek istenilen farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler ve aktif karbon bir balon jojeye yerleştirilerek max. çalkalama şiddetinde 24 saat süre ile çalkalandı. Geçen süre içinde reaksiyon hızı çok yavaşlar ve bu süre sonunda yaklaşık sabit bir seviye takip eder.

Belirtilen süre sonunda balonlar çalkalayıcıdan alınmış ve çözelti vakum ile süzme işlemi yapılarak aktif karbondan ayrılmıştır. Su aşamada LAS lı çözeltilerden ayrılan aktif karbonlar atılmıştır.

Farklı konsantrasyonlardaki deterjan çözeltileri ayrı beherlere alınarak absorbanları okunacak şekilde sey-

retilerek metilen mavisi yöntemi ile deterjan çözeltilerinde anyonik deterjan (LAS) miktarı ölçülmüştür (26).

Elde edilen veriler yardımıyla Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon izotermeleri çizilerek temiz aktif karbonun adsorbsiyon kapasitesi q_m ve maddenin özelliklerine bağlı olan sabitleri K_A , K_f , n hesaplanmıştır.

Ayrıca çeşitli konsantrasyonlarda deterjan içeren çözeltilerin , aktif karbonun çeşitli miktarlarıyla muamelesi sonucu elde edilen verim yüzdeleri ile aktif karbon miktarları arasında çizilen grafikler aktif karbon miktarlarının sağladığı verim yüzdesini öğrenme kolaylığı sağlayacaktır.

Bu aşamadan sonra aktif karbonun rejenerasyonu işlemine geçilmiştir. Uygulanması kolay ve aktif karbon kaybı az olan kimyasal rejenerasyon yolu ile % 3 lük H_2O_2 kullanılarak aktif karbon rejenerasyonu yapılmıştır. Elde edilen veriler yardımı ile rejenere edilmiş aktif karbon için Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon izotermeleri çizilmiştir. Rejenere edilmiş aktif karbon için temizleme kapasitesi q_m ve maddenin özelliklerine bağlı olan sabitler K_A , K_f , n hesaplanarak temiz aktif karbon için hesaplanan değerlerle mukayese edilmiştir.

3.1. ANYONİK DETERJAN (LAS) TAYİNİ

(Metilen - mavisi aktif maddeler , Metilen mavisi yöntemi) (26).

3.1.1. ANLAM VE ÖNEMİ

Bu yöntem içme sularında , yüzey sularda , evsel ve endüstriyel atıklarda metilen mavisi aktif maddelerinin ölçümü için uygulanır. Lineer alkil sülfonat (LAS) ve alkil benzen sülfonat (ABS) veya bu tip bileşiklerin diğer izomerleri bu yöntemle ayrılmazlar.

Son yıllarda , piyasada LAS ABS'ın yerini aldığı için , ölçülen yüzey aktif maddelerin LAS olduğu kabul edilir.

3.1.2. ÖLÇÜM ESASLARI

Bu yöntemin esası metilen mavisi ayracının LAS , alkil sülfat ve alkil polietoksil sülfatlar gibi anyonik yüzey aktif maddelerle mavi renkli bir tuzun oluşumuna dayanır. Bu tuz kloroformda çözünebilir ve oluşan rengin şiddeti konsantrasyonla orantılıdır. Renk şiddeti 652 nm dalga boyunda okuma yapılarak saptanır , yöntemin uygulanma bilirlilik aralığı 0,025 - 100 mg/l LAS tır.

3.1.3. GİRİŞİM

LAS'ın saptanmasında organik ve inorganik bileşikler girişim yapabilir. Organik sülfat , sülfonat , karboksilat , fosfat ve fenoller metilen mavisi ile kompleks bağlayarak inorganik siyanat , klörür , nitrat ve tiyosiyanür-

ler ise metilen mavisi ile iyon oluşturarak pozitif hataya neden olurlar. Klorür dışında diğeri bileşiklerin girişime neden olabilecek mertebelerde bulunmalarına ender rastlanır. 1000 mg/l klorür konsantrasyonunda ise girişim derecesi belirlenemediğinden , bu mertebede klorür iğeren çözeltilerde metilen mavisi yöntemi uygulanmaz.

Organik bileşiklerden aminler düşük değeri ne- den olurlar. Fakat genellikle bu yöntemde girişimler negatif hatadan çok pozitif hataya neden olurlar.

3.1.4. NUMUNE ALMA VE KORUMA

Numune plastik veya cam kaplara alınabilir. Korunması için 4 ° C da soğutulur , bu şekilde korunma müddeti 24 saattir (26).

3.2. DENEYSEL YÖNTEM

3.2.1. ARAÇ VE GEREÇ

Kolorimetre veya Spektrofotometre (652nm)

Ayırma hunisi (500 ml lik ve tercihen teflon musluklu)

Balon joje (100ml ve 1000 ml)

Derecli pipet (değerişik büyüklükte)

Mezür (50 ml,

Huni ve cam pamuğı

3.2.2. AYRAÇLAR

A. STOK LİNEER ALKİL SÜLFONAT (LAS) ÇÖZELTİSİ

Hazır ampullerden litrede 1 g LAS olacak şekilde hazırlanır. Bunun için gerekli LAS ampulden pipetle çekilerek 1 l lik distile su ile 1000 ml ye tamamlanır. Bu çözeltinin 1 ml si 1 mg LAS içerir. Buzdolabında saklanır. Gerekirse haftalık hazırlanır.

B . STANDART LİNEER ALKİLAT (LAS) ÇÖZELTİSİ

10 ml stok LAS çözeltisi 1000 ml ye distile su ile seyreltilir. Çözeltinin 1 ml si 10 mg LAS içerir. Günlük hazırlanır.

C. FENOLFTALEİN İNDİKATÖR ÇÖZELTİSİ

D. SODYUM HİDROKSİT , 1N NaOH

E. SÜLFÜRİK ASİT , 1N H₂SO₄

F. KLOROFORM

G. METİLEN MAVİSİ AYRACI

100 mg metilen mavisi 100 ml distile suda çözülür. Çözeltinin 30 ml si 1000 ml lik bir balon jojeye aktarılır. Balon jojeye ayrıca 500 ml distile su , 41 ml 6N H₂SO₄ ve 50 g monosodyum dihidrojen fosfat monohidrat NaH₂PO₄·H₂O ilave edilir. Çözülme tamamlanıncaya kadar çalkalanır ve 1000 ml ye distile su ile seyreltilir.

H. YIKAMA ÇÖZELTİSİ

41 ml 6N H₂SO₄ 500 ml distile suya ilave edilir. 50 g NaH₂PO₄·H₂O ilave edilerek , çözünme tamamlanıncaya kadar çalkalanır. Distile su ile 1000 ml ye tamamlanır (26).

3.3. DENEYİN YÜRÜTÜLÜŞÜ

3.3.1. KALİBRASYON EĞRİSİNİN ÇIKARILMASI

0 , 1 , 3 , 5 , 7 , 9 , 11 , 13 , 15 , 20 ml standart LAS çözeltisi içeren 10 adet 100 ml lik balon joje hazırlanır. Gerekli distile su ilavesi ile bolon jojelerdeki toplam hacim 100 ml ye tamamlanır. Bu aşamadan sonra numuneye uygulanan işlemler aynı sırada standartlara uygulanır. Standartların içerdiği mg LAS (0 , 10 , 30 , 50 , 70 , 90 , 110 , 130 , 150 , 200 mg LAS) değerlerine karşılık ölçülen absorban değerleri ile kalibrasyon eğrisi hazırlanır.

3.3.2. LAS NUMUNESİNDEN STOK ÇÖZELTİ HAZIRLANIŞI

A. TARTIMIN BELİRLENMESİ

Numune katı ise ;

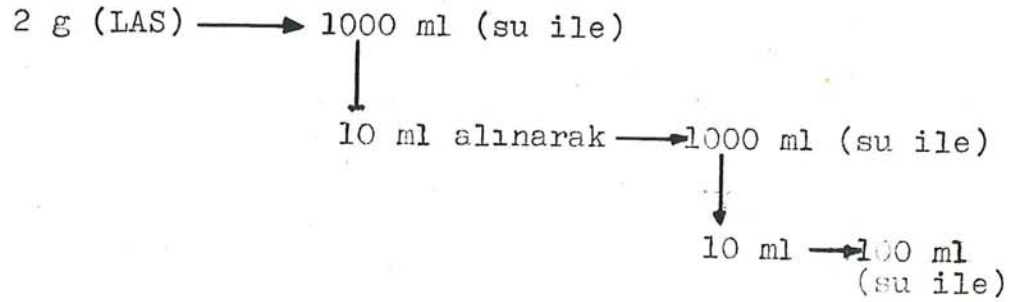
<u>Beklenen anyon aktif madde</u>	<u>Alınacak tartım</u>
% 5'e kadar	50 g
% 10'a kadar	25 g
% 30'a kadar	10 g
% 50'ye kadar	5 g
% 90'a kadar	2 g

Numune sıvı ise ;

Tahmin edilen LAS konsantrasyonu , mg/l	Seçilen numune hacmi , ml
0,025 - 0,08	400
0,080 - 0,40	250
0,400 - 2,00	100
2,000 - 10,00	20
10,000 - 100,00	2

B. NUMUNE KONSANTRASYONUNUN HESAPLANMASI

% 90 Anyon aktif madde içeren katı LAS numunesinden 2 g tartım alınarak 1000 ml distile suda çözülerek bir stok çözelti hazırlandı. Stok çözelti çok derişik olduğu için ölçüm zorlukları ile karşılaşıldığından bu stok çözelti iki kere seyreltilerek bir ara stok oluşturuldu. Bu ara stok çözeltisinin absorbansı okunup gerekli işlemler yapılarak stok çözelti konsantrasyonu (mg/l) olarak hesaplandı.



Metilen mavisi yöntemi ile anyon aktif madde konsantrasyonu belirlenmiştir.

Absorbans	$C_{\text{ç}_1}$ (mg/100ml)	Numune Hacmi (ml.)	$C_{\text{ç}_2}$ (mg/l)
0,44	170	10	17

Ara stok konsantrasyonu : 17 mg/l

Stok konsantrasyonu : 17 x 100 1700 mg/l

Çözeltinin 1 ml 'sinde 1,7 mg LAS bulunmaktadır.

3.3.3. EKSTRAKSİYON VE RENK GELİŞTİRİLMESİ

100 mL numune veya bu hacme tamamlanmış numune ayırma hunisine alınır. 1-2 damla fenolftalein ilave edilir. Ortam alkali oluncaya kadar (çözelti pembe bir renge dönene kadar) 1N NaOH bir pipet yardımı ile damla damla ayırma hunisindeki numuneye ilave edilir. Bu aşamadan sonra ortam nötr oluncaya kadar (oluşan pembe renk kaybolmalıdır) 1N H_2SO_4 aynı şekilde ilave edilir.

Nötrleşme işlemini takiben ayırma hunisindeki numuneye 10 ml kloroform ve 25 ml metilen mavisi reaktifi ilave edilir. 30 sn şiddetle çalkalanır (Dikkat aşırı çalkalama emülsiyon problemine yol açabilir).Bu sırada oluşan gaz basıncının ayırma hunisinin kapağını fırlatmaması için , ayırma hunisi ters çevrilerek musluğu açılır ve gazın dışarı çıkması sağlanır.

Numune çalkalandıktan sonra fazların ayrılması i-

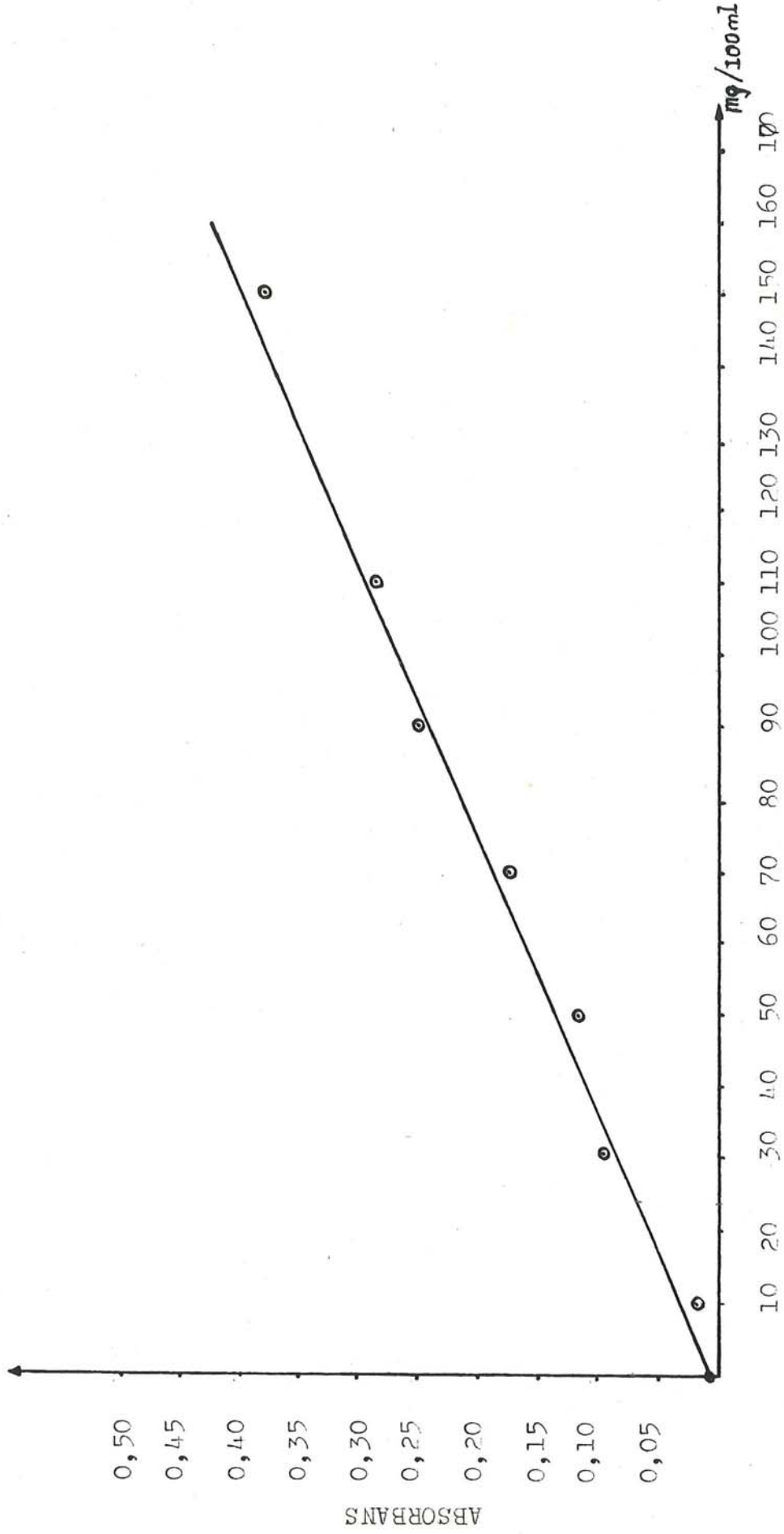
çin çözelti bir süre durgun halde bekletilir. Bu arada gazların ayrılmasını kolaylaştırmak için ayırma hunisi hafifçe eğilerek , çevrilerek karıştırılır. Ayrılmayan damlalar için ayırma hunisinin cidarına vurulur. Fazlar tamamen ayrıldıktan sonra , üst kapak açılır ve alttaki musluktan kloroform fazı (alt faz) ikinci bir ayırma hunisine alınır. Ekstraksiyon işlemi ayırma hunisindeki sulu fazla 10 ml kloroform ilavesi ile üç defa aynı şekilde ard arda uygulanır. Her seferinde alt faz ikinci ayırma hunisine aktarılır. (Dikkat: Sulu fazdaki mavi renk kaybolmamalıdır. Bu durum ortaya çıkarsa , yeniden daha küçük bir numune hacmi seçilerek analiz tekrarlanır).Birleştirilmiş ekstraktların üzerine 50 ml yıkama çözeltisi ilave edilir ve daha önce belirtildiği gibi ayırma hunisi çalkalanır. Fazlar ayrıldıktan sonra alt faz huniye yerleştirilmiş cam pamuğundan süzülerek 100 ml lik bir balon jojeye aktarılır.

Yıkama çözeltisinin bulunduğu ayırma hunisine 10 ml kloroform ilave edilir ve çalkalanarak alt faz balon jojeye aktarılır. Ayırma hunisindeki alt fazda mavi renk kaybolana kadar kloroformla yapılan bu yıkama işlemine devam edilir. Süzüntüler balon jojeye toplanır. Huni ve cam pamuğu kloroformla çalkalanır. Bu süzüntüde 100 ml lik balon jojeye ilave edilir ve toplam hacim kloroform ile 100 ml ye seyreltilir. Balon joje içindeki çözelti iyice karıştırılır.

3.3.4. HESAPLAMA

Ölçülen absorbans değerine karşılık , mg LAS kalibrasyon eğrisinden bulunur. Numunedeki mg/l LAS aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanır (26).

$$\text{LAS (mg/l)} = \frac{\text{mg LAS}}{\text{ml numune hacmi}}$$



ŞEKİL 3.3.4.1 KALİBRASYON EĞRİSİ

3.4. AKTİF KARBONUN BİRİM DÖNÜŞTÜRME İŞLEMİ

1. 5 g aktif karbon alınıp 100 ml örnek ile muamele edildiğine göre ;

$$5 \text{ g/100 ml} = \frac{5 \times 1000 \text{ (mg)}}{100 \times 1000 \text{ (l)}} = 5 \times 10^4 \text{ mg/l}$$

2. 2 g aktif karbon alınıp 100 ml örnek ile muamele edildiğine göre ;

$$2 \text{ g/100 ml} = \frac{2 \times 1000 \text{ (mg)}}{100 \times 1000 \text{ (l)}} = 2 \times 10^4 \text{ mg/l}$$

3. 0,5 g aktif karbon alınıp 100 ml örnek ile muamele edildiğine göre ;

$$0,5 \text{ g/100 ml} = \frac{0,5 \times 1000 \text{ (mg)}}{100 \times 1000 \text{ (l)}} = 5 \times 10^3 \text{ mg/l}$$

4. 0,1 g aktif karbon alınıp 100 ml örnek ile muamele edildiğine göre ;

$$0,1 \text{ g/100 ml} = \frac{0,1 \times 1000 \text{ (mg)}}{100 \times 1000 \text{ (l)}} = 1 \times 10^3 \text{ mg/l}$$

3.5. 1. SERİ DENEYLER

Kullanılan aktif karbon miktarı : 5 g : 5×10^4 mg/l

Sıcaklık : 20 °C

ÇİZELGE 3.5.1. 1. SERİ DENEY SONUÇLARI

C_g (mg/l)	Absorbans	C_{g1} (mg/100ml)	Numune Hacmi (ml)	C_{g2} (mg/l)
20	0.070	25,0	100	0,25
40	0,018	6,0	10	0,60
50	0,025	7,7	10	0,77
80	0,035	12,0	10	1,20
100	0,040	15,0	10	1,50
200	0,080	29,1	10	2,91
400	0,180	70,0	10	7,00
500	0,210	80,0	10	8,00

3.6. 2. SERİ DENEYLER

Kullanılan aktif karbon miktarı : 2 g : 2 10⁴ mg/l

Sıcaklık : 20° C

ÇİZELGE 3.6.1. 2. SERİ DENEY SONUÇLARI

C _g (mg/l)	Absorbans	C _{g1} (µg/100ml)	Numune Hacmi (ml)	C _{g2} (mg/l)
20	0,022	7,50	10	0,75
40	0,045	16,50	10	1,65
50	0,052	19,00	10	1,90
80	0,080	30,10	10	3,01
100	0,105	40,80	10	4,08
200	0,025	8,50	1	8,50
400	0,050	17,80	1	17,80
500	0,080	30,80	1	30,80

3.7. 3. SERİ DENEYLER

Kullanılan aktif karbon miktarı : 0,5 g : 5 10³ mg/l

Sıcaklık : 20 °C

ÇİZELGE 3.7.1. 3. SERİ DENEY SONUÇLARI

C _g (mg/l)	Absorbans	C _{g1} (mg/100ml)	Numune Hacmi (ml)	C _{g2} (mg/l)
20	0,075	24,40	10,0	2,74
40	0,018	6,00	1,0	6,00
50	0,019	6,95	1,0	6,95
80	0,035	11,60	1,0	11,60
100	0,042	15,30	1,0	15,30
200	0,085	32,00	1,0	32,00
400	0,220	77,50	1,0	77,50
500	0,035	11,65	0,1	116,50

3.8. 4. SERİ DENEYLER

Kullanılan aktif karbon miktarı : 0,1 g : $1 \cdot 10^3$ mg/l

Sıcaklık : 20 °C

ÇİZELGE 3.8.1. 4. SERİ DENEY SONUÇLARI

C_g (mg/l)	Absorbans	C_{g_1} (mg/100ml)	Numune Hacmi (ml)	C_{g_2} (mg/l)
20	0,275	9,0	1,00	9,0
40	0,062	20,3	1,00	20,3
50	0,070	25,1	1,00	25,1
80	0,120	45,6	1,00	45,6
100	0,150	57,5	1,00	57,5
200	0,310	120,0	1,00	120,0
400	0,082	31,0	0,10	310,0
500	0,055	21,0	0,05	420,0

ÇİZELGE 3.9. KULLANILAN AKTİF KARBON MİKTARLARINA
KARŞI GELEN LAS ÇIKIŞ KONSANTRASYONLARI

	Kullanılan aktif karbon miktarı			
	$5 \cdot 10^4$ (mg/L)	$2 \cdot 10^4$ (mg/L)	$5 \cdot 10^3$ (mg/l)	$1 \cdot 10^3$ (mg/l)
C_g (mg/l)	C_{g2} (mg/l)	C_{g2} (mg/l)	C_{g2} (mg/l)	C_{g2} (mg/l)
20	0,25	0,75	2,74	9,00
40	0,60	1,65	6,00	20,30
50	0,77	1,90	6,95	25,10
80	1,20	3,01	11,60	45,60
100	1,50	4,08	15,30	57,50
200	2,91	8,50	32,00	120,00
400	7,00	17,80	77,50	310,00
500	8,00	30,80	116,50	420,00

3.10. LANGMUIR İZOTERM SABİTLERİNİN HESABI

A. Giriş konsantrasyonu 20 mg/l

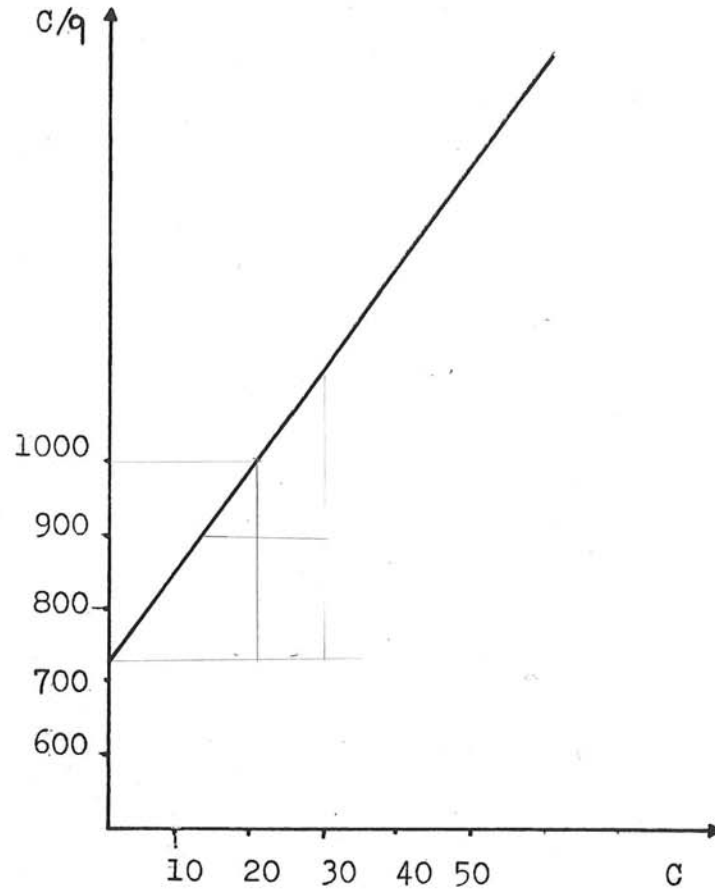
ÇİZELGE 3.10.1. 20 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERM SABİTİNİN HESABI.

M (mg/l)	C _{s2} (mg/l)	X (mg/l)	q	C/q (mg/l)
5.10 ⁴	0,25	19,75	3,9 10 ⁻⁴	632
2.10 ⁴	0,75	19,25	9,6 10 ⁻⁴	779
5 10 ³	2,74	17,26	3,4 10 ⁻³	793
1 10 ³	9,00	11,00	11,0 10 ⁻³	818

En küçük kareler metodu ile çizilen grafik yardımı ile;

$$\text{tg } x = 12,42 \quad \text{tg } x = \frac{1}{q_m} = 12,42 \quad q_m = 0,075$$

$$\frac{1}{K_A \cdot q_m} = 712,73 \quad K_A = 0,018$$



SEKİL 3.10.1. 20 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERMİ

B. Giriş konsantrasyonu 40 mg/l

ÇİZELGE 3.10.2. 40 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERM SABİTİNİN HESABI.

M (mg/l)	C_{s2} (mg/l)	X (mg/l)	q (mg/l)	C/q (mg/l)
$5 \cdot 10^4$	0,60	39,40	$7,8 \cdot 10^{-4}$	761
$2 \cdot 10^4$	1,65	38,35	$1,9 \cdot 10^{-3}$	683
$5 \cdot 10^3$	6,00	34,00	$6,8 \cdot 10^{-3}$	882
$1 \cdot 10^3$	20,30	19,70	$19,7 \cdot 10^{-3}$	1030

Grafik yardımı ile ;

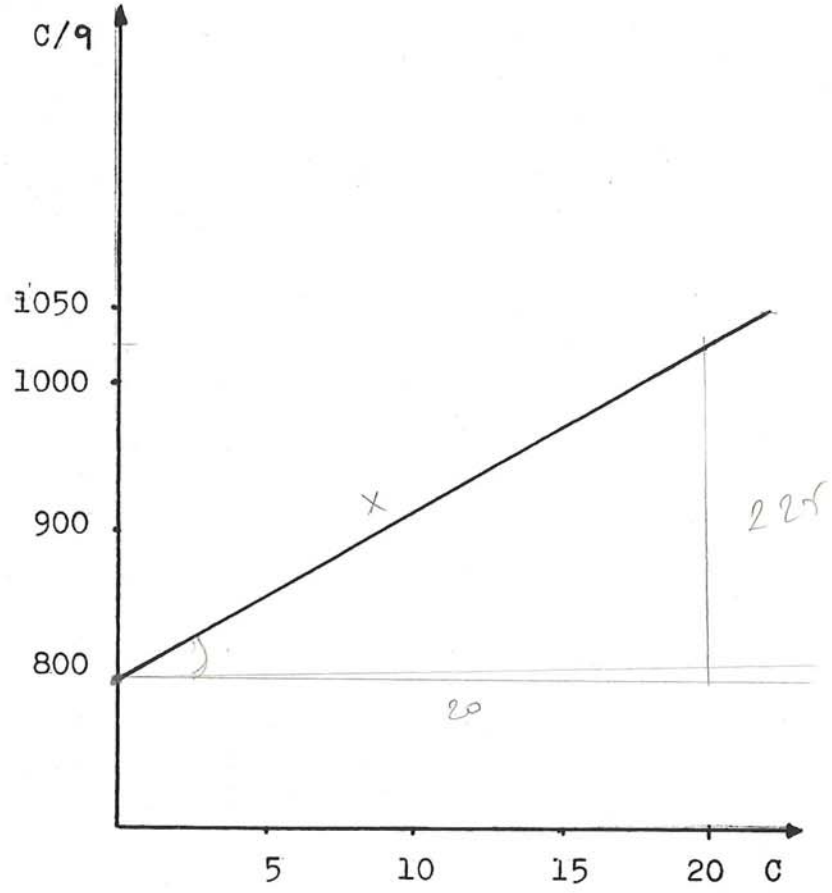
$$\lg x = 10,8 \quad \lg x = \frac{1}{q_m} = 10,8 \quad q_m = 0,1$$

$$\frac{1}{K_A \cdot q_m} = 800 \quad K_A = 0,012$$

$$X = C_0 - C_q = 40 - 0,6 = 39,4.$$

$$q = \frac{C_0 - C_q}{m} = \frac{39,4}{5 \cdot 10^4} = 7,8 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{C}{q} = \frac{C_q}{q} = \frac{0,60}{7,8 \cdot 10^{-4}} = 761$$



ŞEKİL 3.10.2 40 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERMİ

C. Giriş konsantrasyonu 50 mg/l

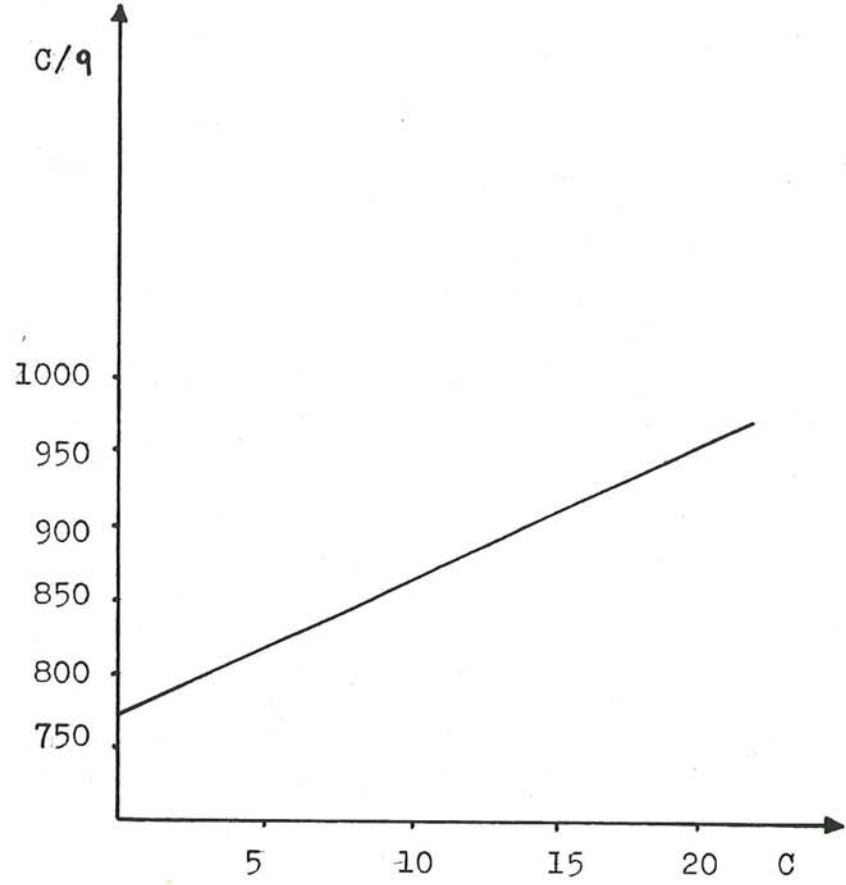
ÇİZELGE 3.10.3. 50 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERM SABİTİNİN HESABI.

M (mg/l)	C_{g2} (mg/l)	X (mg/l)	q	C/q (mg/l)
$5 \cdot 10^4$	0,77	49,23	$9,8 \cdot 10^{-4}$	782
$2 \cdot 10^4$	1,90	48,10	$2,4 \cdot 10^{-3}$	790
$5 \cdot 10^3$	6,95	43,05	$8,6 \cdot 10^{-3}$	807
$1 \cdot 10^3$	25,10	24,90	$24,9 \cdot 10^{-3}$	1008

Grafik yardımı ile ;

$$\text{tg } x = 8,9 \quad \text{tg } x = \frac{1}{q_m} = 8,9 \quad q_m = 0,1$$

$$\frac{1}{K_A \cdot q_m} = 775 \quad K_A = 0,01$$



ŞEKİL 3.10.3 . 50 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERMİ

D. Giriş konsantrasyonu 80 mg/l

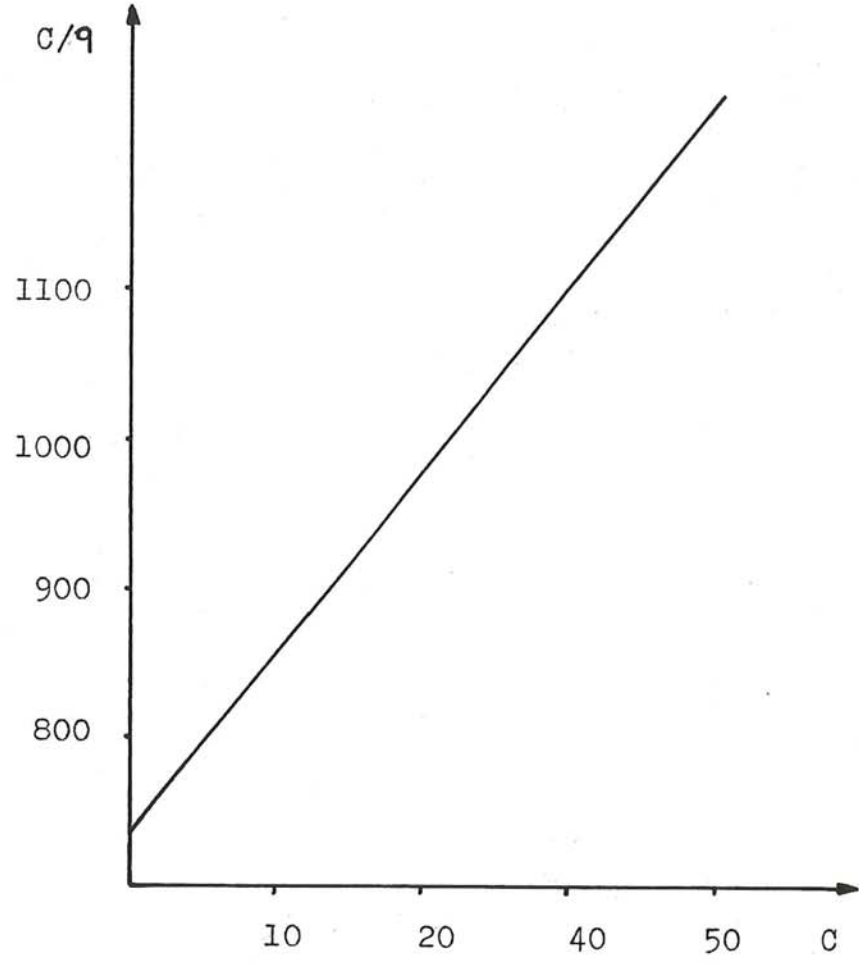
ÇİZELGE 3.10.4. 80 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERM SABİTİNİN HESABI.

M (mg/l)	C_{s2} (mg/l)	X (mg/l)	q	C/q (mg/l)
$5 \cdot 10^4$	1,20	78,80	$1,5 \cdot 10^{-3}$	764
$2 \cdot 10^4$	3,01	76,99	$3,8 \cdot 10^{-3}$	781
$5 \cdot 10^3$	11,60	68,40	$13,3 \cdot 10^{-3}$	847
$1 \cdot 10^3$	45,60	34,40	$34,4 \cdot 10^{-3}$	1325

Grafik yardımı ile ;

$$\lg x = 12,7 \quad \lg x = \frac{1}{m} = 12,7 \quad q_m = 0,08$$

$$\frac{1}{K_A \cdot q_m} = 731 \quad K_A = 0,017$$



ŞEKİL 3.10.4. 80 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERMI

E. Giriş konsantrasyonu 100 mg/l

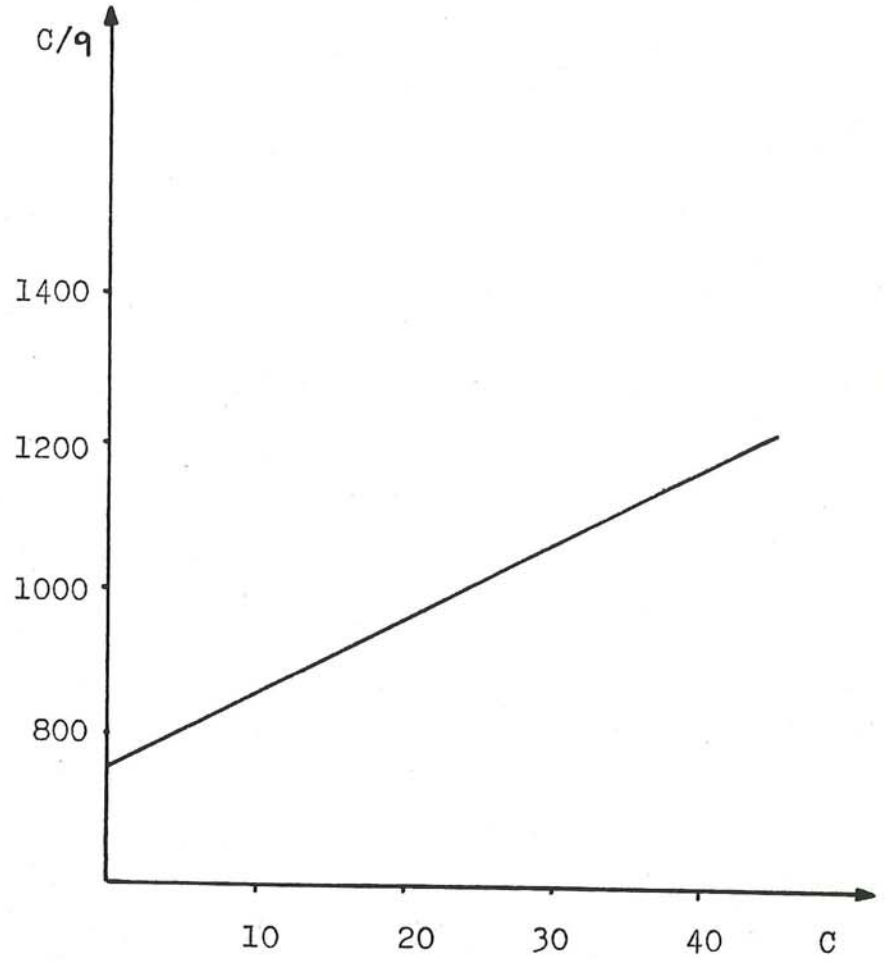
ÇİZELGE 3.10.5. 100 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERM SABİTİNİN HESABI.

M (mg/l)	C_{s2} (mg/l)	X (mg/l)	q	C/q (mg/l)
5 10 ⁴	1,50	98,50	1,9 10 ⁻³	761
2 10 ⁴	4,08	95,92	4,7 10 ⁻³	850
5 10 ³	15,30	84,70	16,9 10 ⁻³	903
1 10 ³	57,50	42,50	42,5 10 ⁻³	1350

Grafik yardımı ile ;

$$\text{tg } x = 10 \quad \text{tg } x = \frac{1}{q_m} = 10 \quad q_m = 0,1$$

$$\frac{1}{K_A \cdot q_m} = 760 \quad K_A = 0,013$$



ŞEKİL 3.10.5 100 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERMİ

F. Giriş konsantrasyonu 200 mg/l

ÇİZELGE 3.10.6. 200 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERM SABİTİNİN HESABI.

M (mg/l)	C _{g2} (mg/l)	X (mg/l)	q	C/q (mg/l)
5 · 10 ⁴	2,9	197,1	3,5 · 10 ⁻³	735
2 · 10 ⁴	8,5	191,5	9,5 · 10 ⁻³	887
5 · 10 ³	32,0	168,0	33,0 · 10 ⁻³	952
1 · 10 ³	120,0	80,0	8,0 · 10 ⁻²	1500

Grafik yardımı ile ;

$$\text{tg } x = 6,25 \quad \text{tg } x = \frac{1}{q_m} = 6,25 \quad q_m = 0,1$$

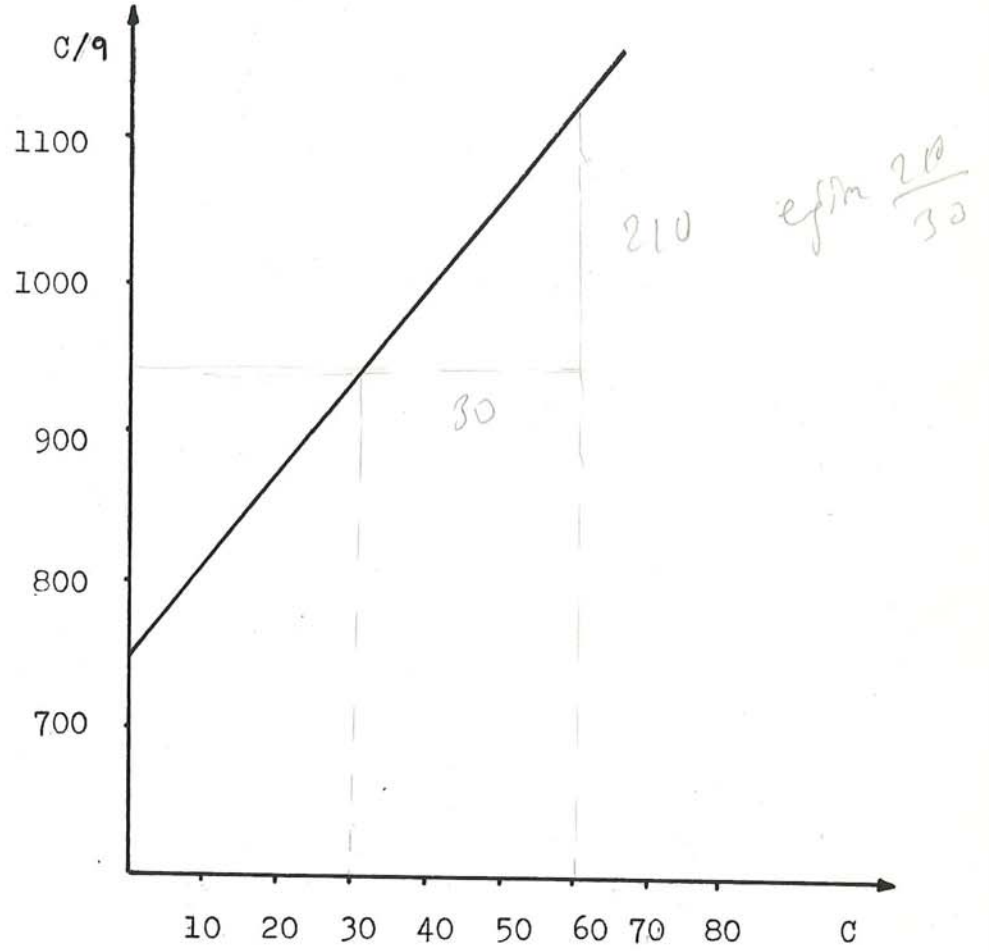
$$\frac{1}{K_A \cdot q_m} = 750 \quad K_A = 0,013$$

$$\frac{1}{q_m} = 7 \Rightarrow q_m = 0,14?$$

$$\frac{1}{K_A \cdot q_m} = 750$$

$$\frac{1}{K_A \cdot 0,14} = 750$$

$$1 = 1050 K_A$$
$$K_A = 9,58 \cdot 10^{-3}$$



ŞEKİL 3.10.6. 200 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERMİ

G. Giriş konsantrasyonu 400 mg/L

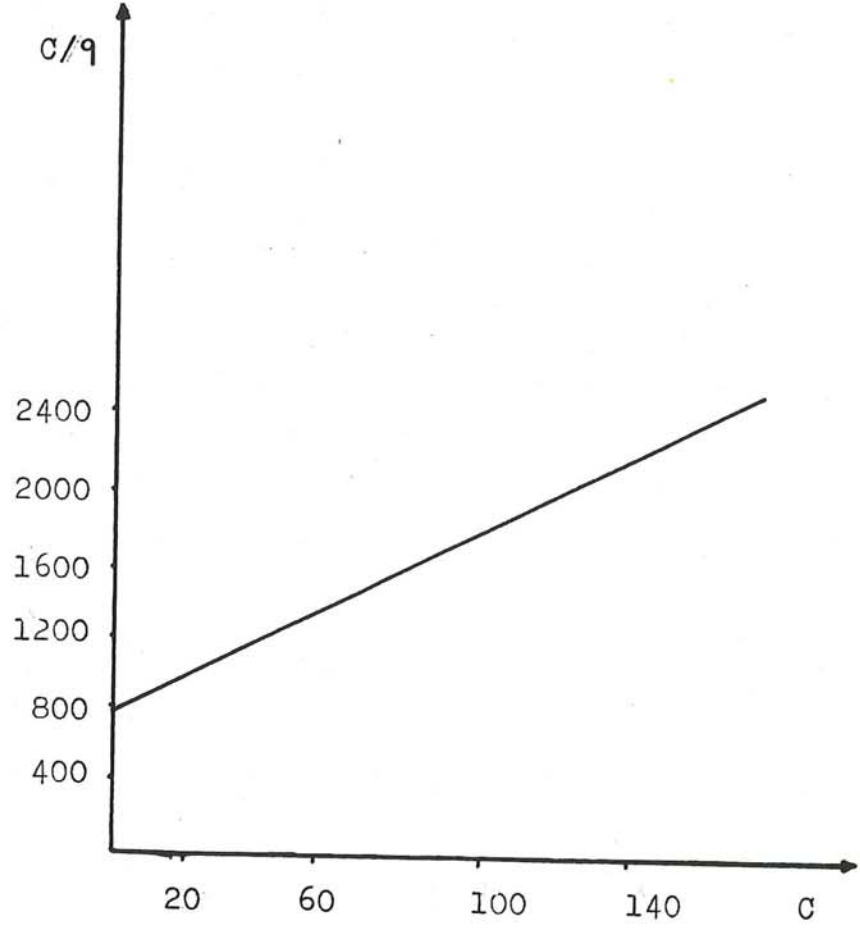
ÇİZELGE 3.10.7. 400 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERM SABİTİNİN HESABI.

M (mg/L)	C_{e2} (mg/l)	X (mg/l)	q	C/q (mg/l)
$5 \cdot 10^4$	7,0	393,0	$7,8 \cdot 10^{-3}$	890
$2 \cdot 10^4$	17,8	382,2	$19,0 \cdot 10^{-3}$	931
$5 \cdot 10^3$	77,5	322,5	$64,0 \cdot 10^{-3}$	1201
$1 \cdot 10^3$	310,0	90,0	$9,0 \cdot 10^{-2}$	3444

Grafik yardımı ile ;

$$\text{tg } x = 9,79 \quad \text{tg } x = \frac{1}{q_m} = 9,79 \quad q_m = 0,1$$

$$\frac{1}{K_A \cdot q_m} = 760 \quad K_A = 0,012$$



ŞEKİL 3.10.7 400mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERMİ

H. Giriş konsantrasyonu 500 mg/l

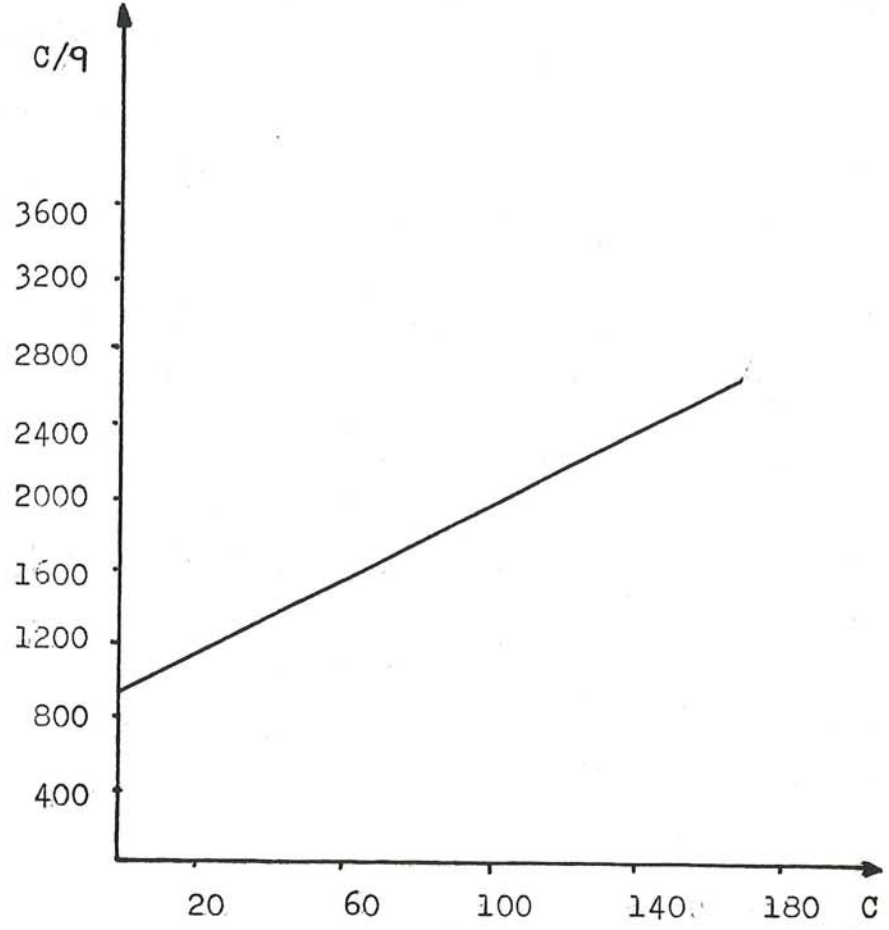
ÇİZELGE 3.10.8. 500 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERM SABİTİNİN
HESABI.

M (mg/l)	C_{∞} (mg/l)	X (mg/l)	q	c/q (mg/l)
$5 \cdot 10^4$	8,0	492,0	$9,8 \cdot 10^{-3}$	813
$2 \cdot 10^4$	30,8	469,2	$23,0 \cdot 10^{-3}$	1312
$5 \cdot 10^3$	116,5	383,5	$76,0 \cdot 10^{-3}$	1518
$1 \cdot 10^3$	420,0	80,0	$8,0 \cdot 10^{-2}$	5250

Grafik yardımı ile ;

$$\text{tg } x = 10 \quad \text{tg } x = \frac{1}{q_m} = 10 \quad q_m = 0,1$$

$$\frac{1}{K_A \cdot q_m} = 950 \quad K_A = 0,01$$



ŞEKİL 3.10.8 500 mg/l İÇİN LANGMUIR İZOTERMİ

ÇİZELGE 3.10.9 9 ÇİZELGESİ

	Kullanılan aktif karbon miktarı			
	$5 \cdot 10^4$ (mg/l)	$2 \cdot 10^4$ (mg/l)	$5 \cdot 10^3$ (mg/l)	$1 \cdot 10^3$ (mg/l)
c_g (mg/l)	9	9	9	9
20	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$11,0 \cdot 10^{-3}$
40	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$19,7 \cdot 10^{-3}$
50	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$24,9 \cdot 10^{-3}$
80	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$13,3 \cdot 10^{-3}$	$34,4 \cdot 10^{-3}$
100	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$16,9 \cdot 10^{-3}$	$42,5 \cdot 10^{-3}$
200	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$33,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$
400	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$19,0 \cdot 10^{-3}$	$64,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$
500	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$23,0 \cdot 10^{-3}$	$76,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$

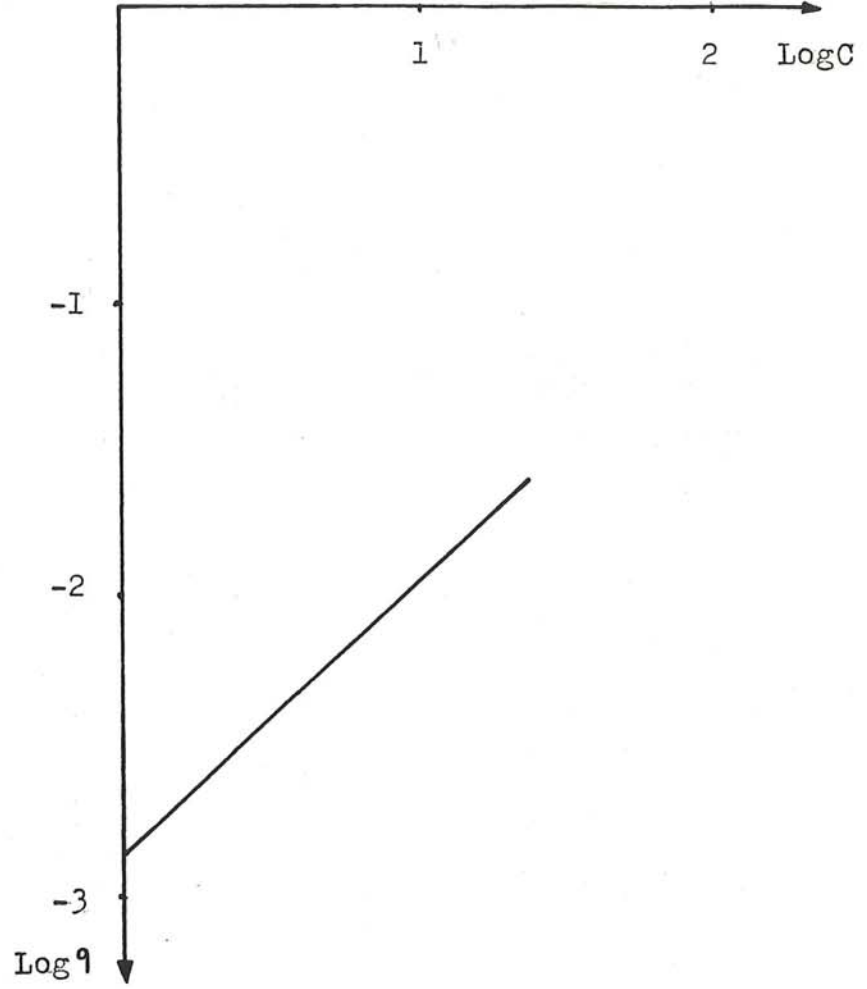
3.11. FREUNDLICH İZOTERM SABİTLERİNİN HESAPLANMASI

ÇİZELGE 3.11.1 Log 9 ÇİZELGESİ

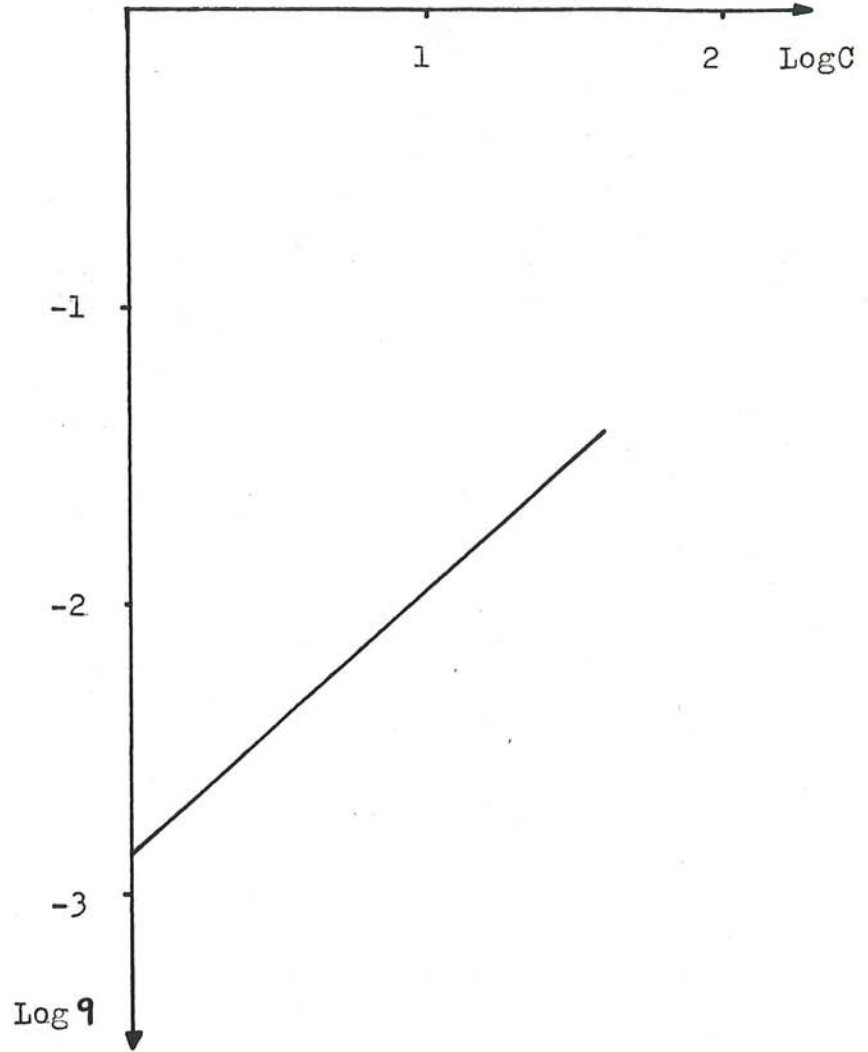
	Kullanılan aktif karbon miktarı			
	$5 \cdot 10^4$ (mg/l)	$2 \cdot 10^4$ (mg/l)	$5 \cdot 10^3$ (mg/l)	$1 \cdot 10^3$ (mg/l)
C_g (mg/l)	Log 9	Log 9	Log 9	Log 9
20	-3,40	-3,01	-2,46	-1,95
40	-3,10	-2,71	-2,16	-1,70
50	-3,00	-2,61	-2,06	-1,60
80	-2,80	-2,41	-1,88	-1,46
100	-2,70	-2,31	-1,77	-1,37
200	-2,40	-2,01	-1,48	-1,09
400	-2,10	-1,72	-1,19	-1,04
500	-2,00	-1,63	-1,11	-1,09

ÇİZELGE 3.11.2. Log C ÇİZELGESİ

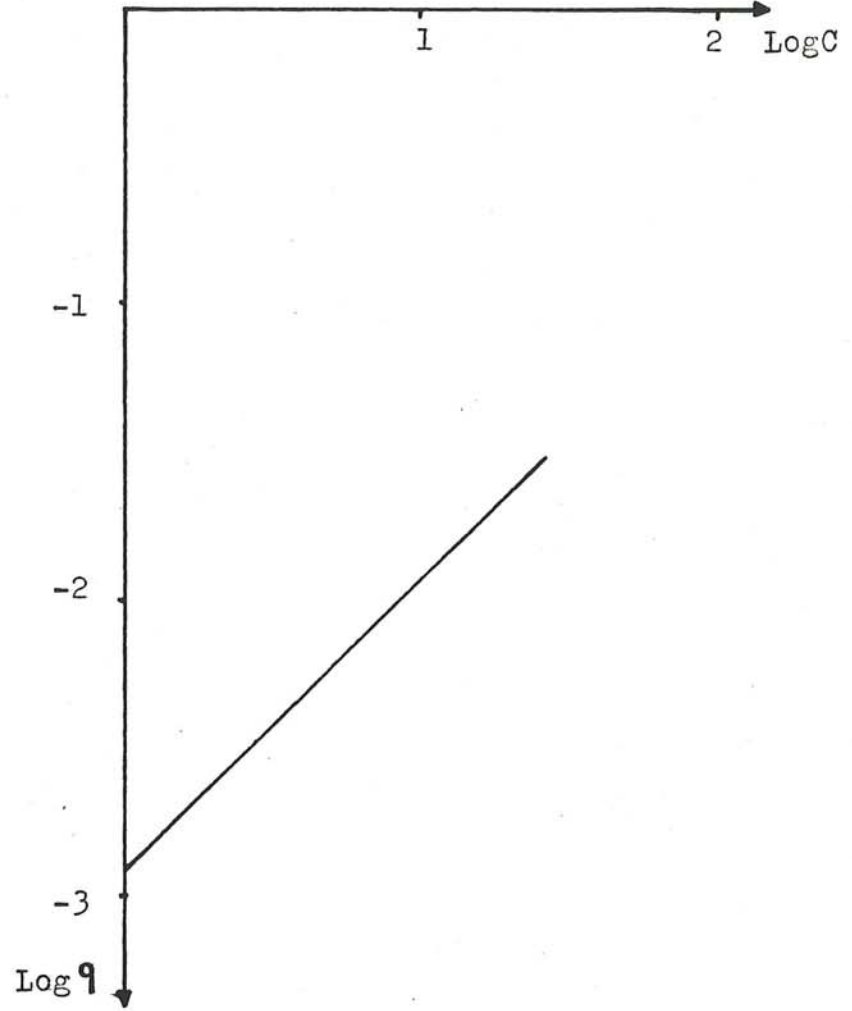
Kullanılan aktif karbon miktarı				
	$5 \cdot 10^4$ (mg/l)	$2 \cdot 10^4$ (mg/l)	$5 \cdot 10^3$ (mg/l)	$1 \cdot 10^3$ (mg/l)
C_g (mg/l)	Log C	Log C	Log C	Log C
20	-0,60	0,15	0,43	0,95
40	-0,22	0,21	0,77	1,30
50	-0,11	0,27	0,84	1,39
80	-0,07	0,47	1,06	1,65
100	0,17	0,61	1,18	1,75
200	0,46	0,92	1,50	2,07
400	0,84	1,25	1,88	2,49
500	1,00	1,48	2,06	2,62



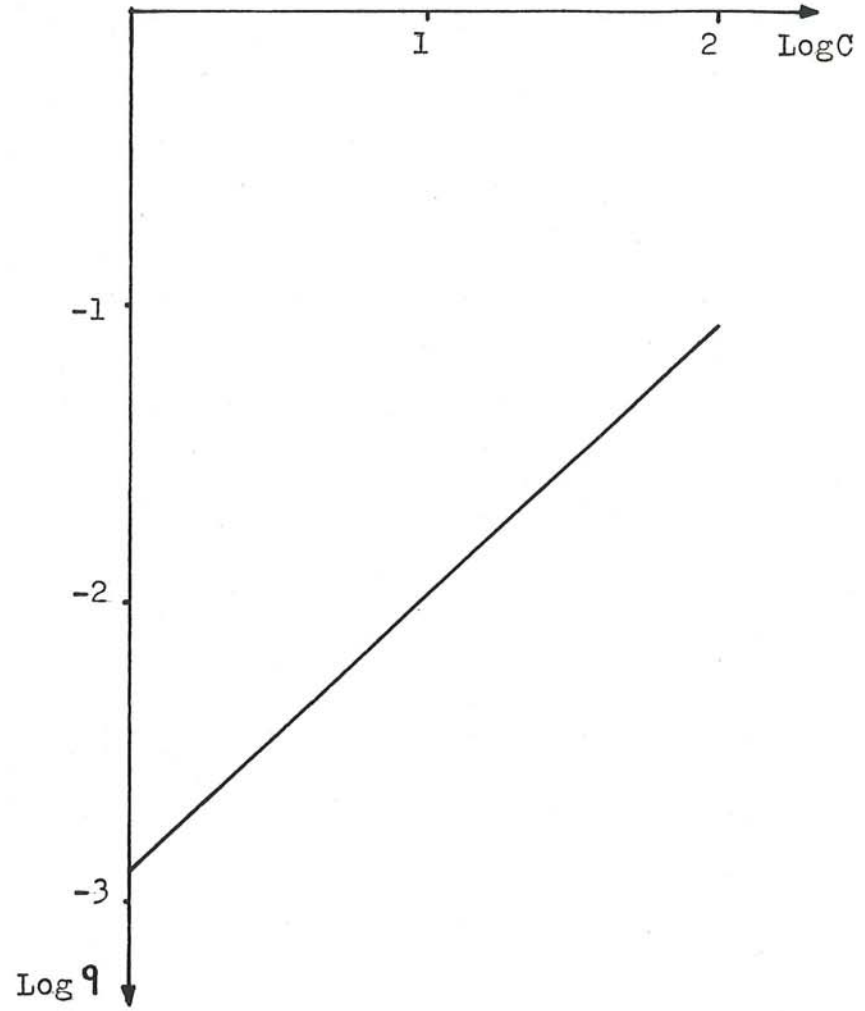
ŞEKİL 3.11.1 . 20 mg/l İÇİN FREUNDLICH İZOTERMİ



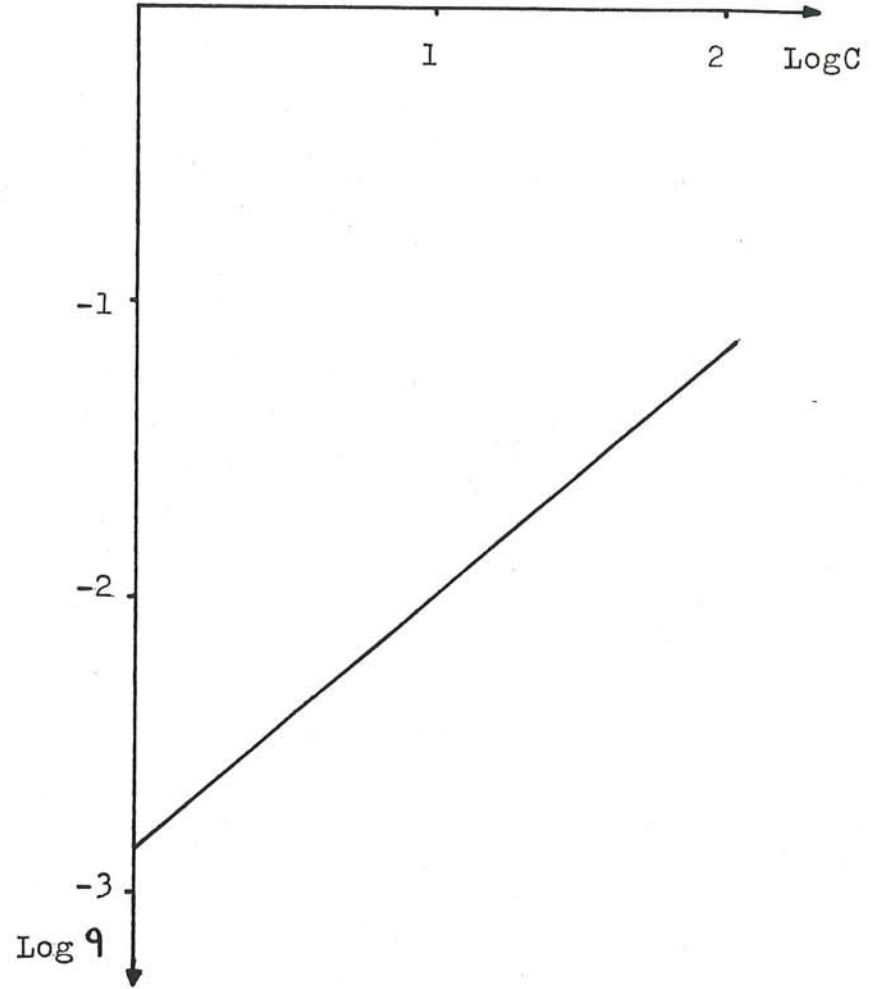
ŞEKİL 3.11.2 40 mg/l İÇİN FREUNDLICH İZOTERMİ



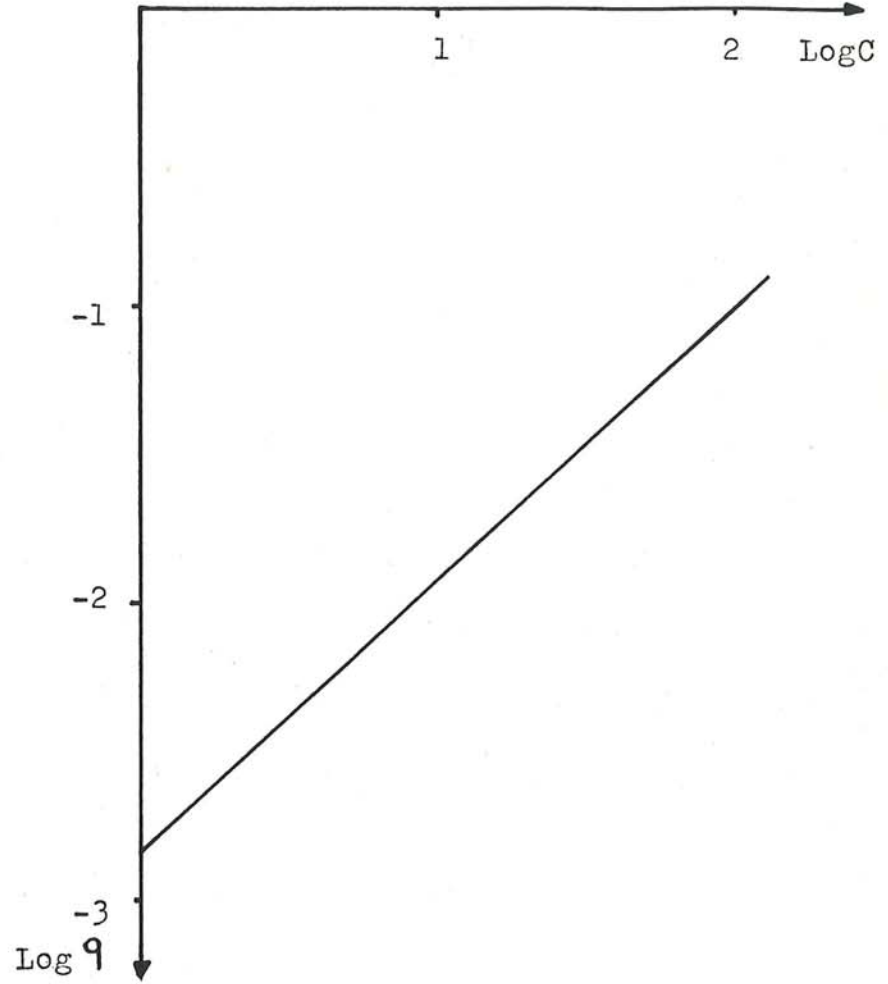
ŞEKİL 3.11.3 50 mg/l İÇİN FREUNDLICH İZOTERMİ



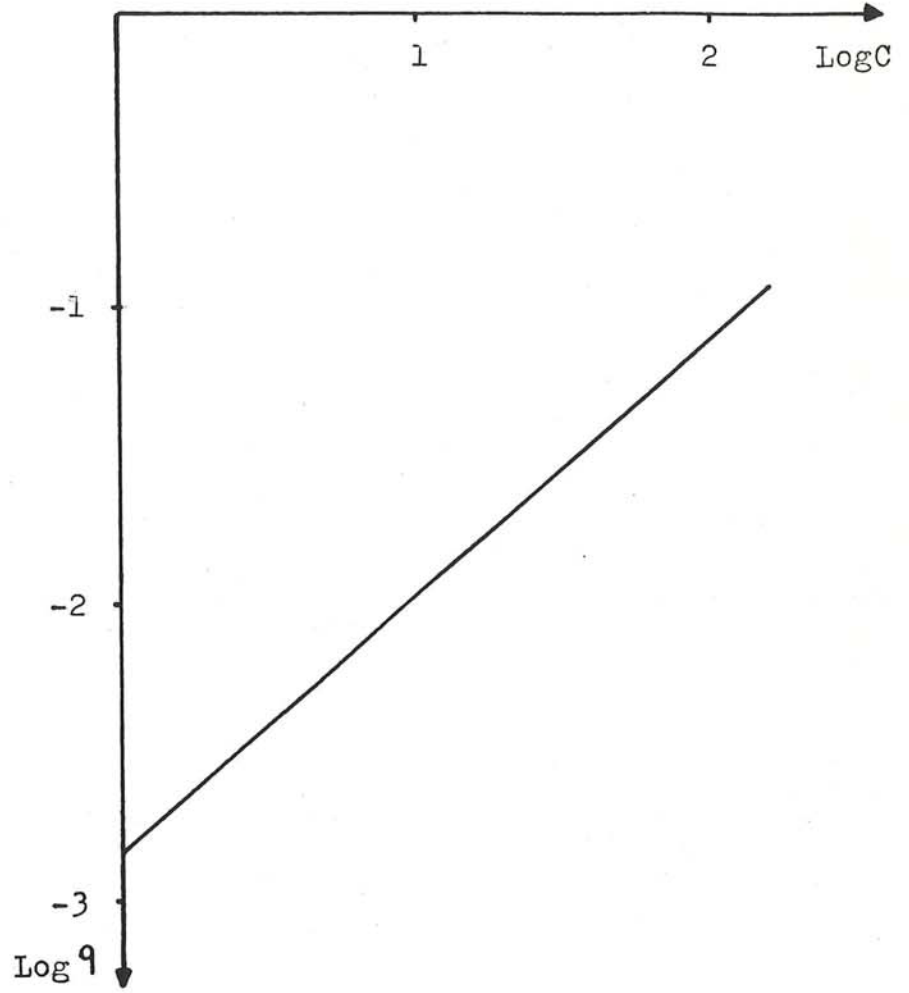
ŞEKİL 3.11.4 80 mg/l İÇİN FREUNDLICH İZOTERMİ



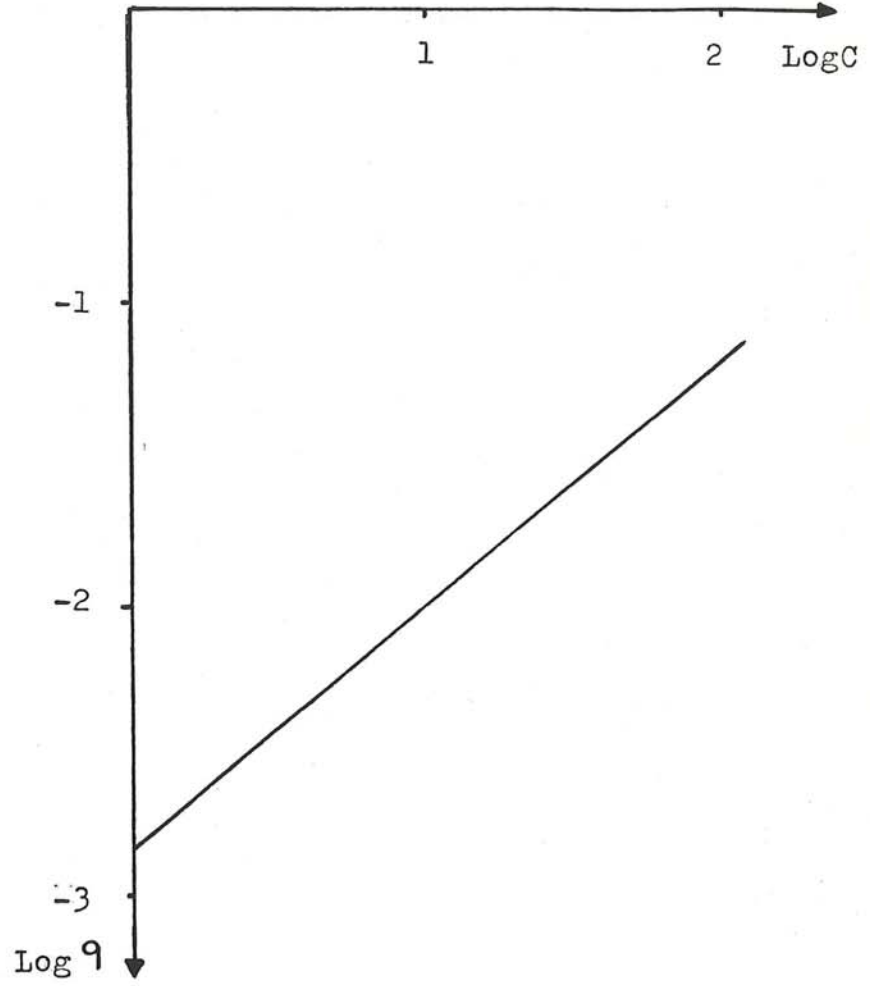
ŞEKİL 3.11.5 100mg/l İÇİN FREUNDLICH İZOTERMI



ŞEKİL 3.11.6 200 mg/l İÇİN FREUNDLICH İZOTERMİ



ŞEKİL 3.11.7 400 mg/l İÇİN FREUNDLICH İZOTERMİ



ŞEKİL 3.11.8 500 mg/l İÇİN FREUNDLICH İZOTERMİ

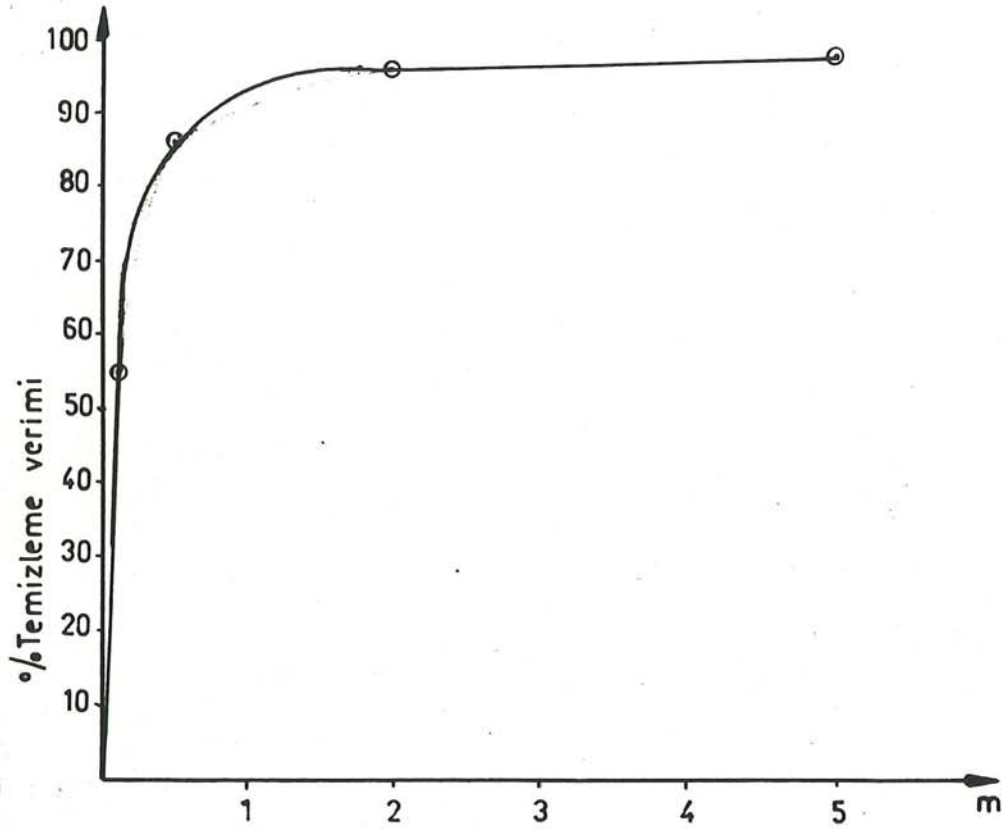
ÇİZELGE 3.11.3. FREUNDLICH İZOTERM SABİTLERİ

C_g (mg/l)	Log K_f	$K_f \cdot 10^{-3}$	tg $x=1/n$	n
20	-2,87	1,34	0,95	1,05
40	-2,85	1,41	0,88	1,13
50	-2,87	1,34	0,96	1,04
80	-2,87	1,34	1,00	1,00
100	-2,85	1,41	0,82	1,20
200	-2,85	1,41	0,92	1,08
400	-2,85	1,41	0,92	1,08
500	-2,85	1,41	0,81	1,23

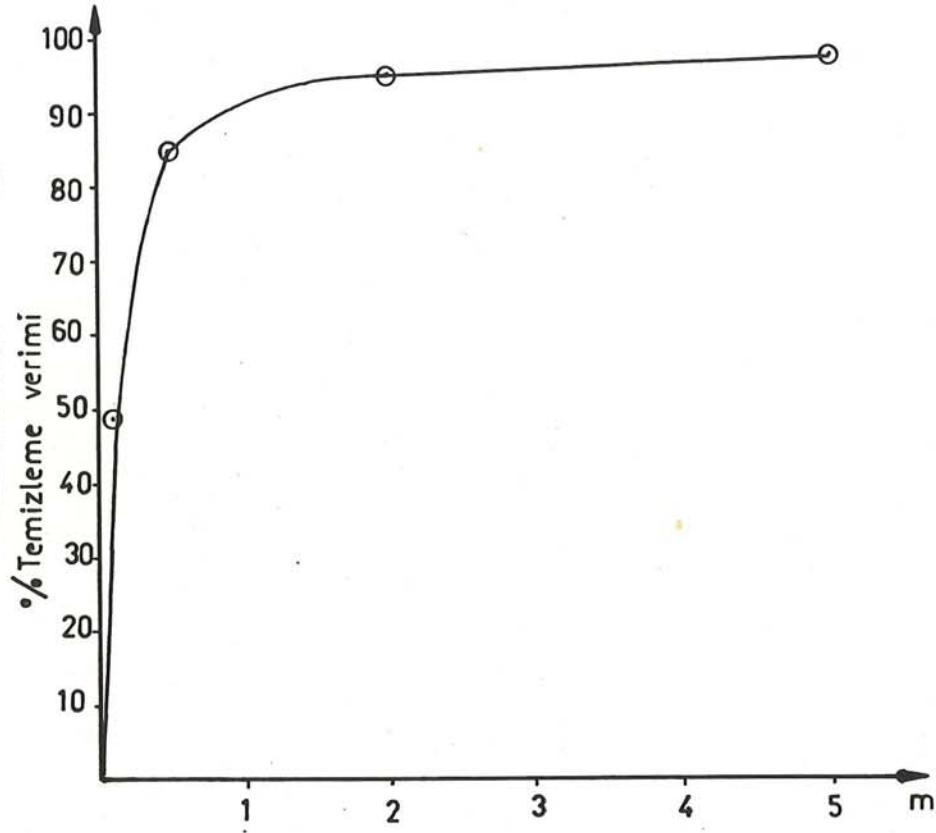
ÇİZELGE 3.12. ÇEŞİTLİ AKTİF KARBON MİKTARLARININ
ÇEŞİTLİ LAS KONSANTRASYONLARI İÇİN
TEMİZLEME VERİMLERİ

	Kullanılan aktif karbon miktarı			
	$5 \cdot 10^4$ (mg/l)	$2 \cdot 10^4$ (mg/l)	$5 \cdot 10^3$ (mg/l)	$1 \cdot 10^3$ (mg/l)
C_g (mg/l)	% Temizleme verimi			
20	98,7	96,2	86,3	55,0
40	98,5	95,8	85,0	49,0
50	98,4	96,2	86,1	49,0
80	98,5	96,2	85,0	43,0
100	98,5	95,9	84,7	42,5
200	98,5	95,7	84,0	40,0
400	98,2	95,5	80,6	22,5
500	98,4	93,8	76,7	16,0

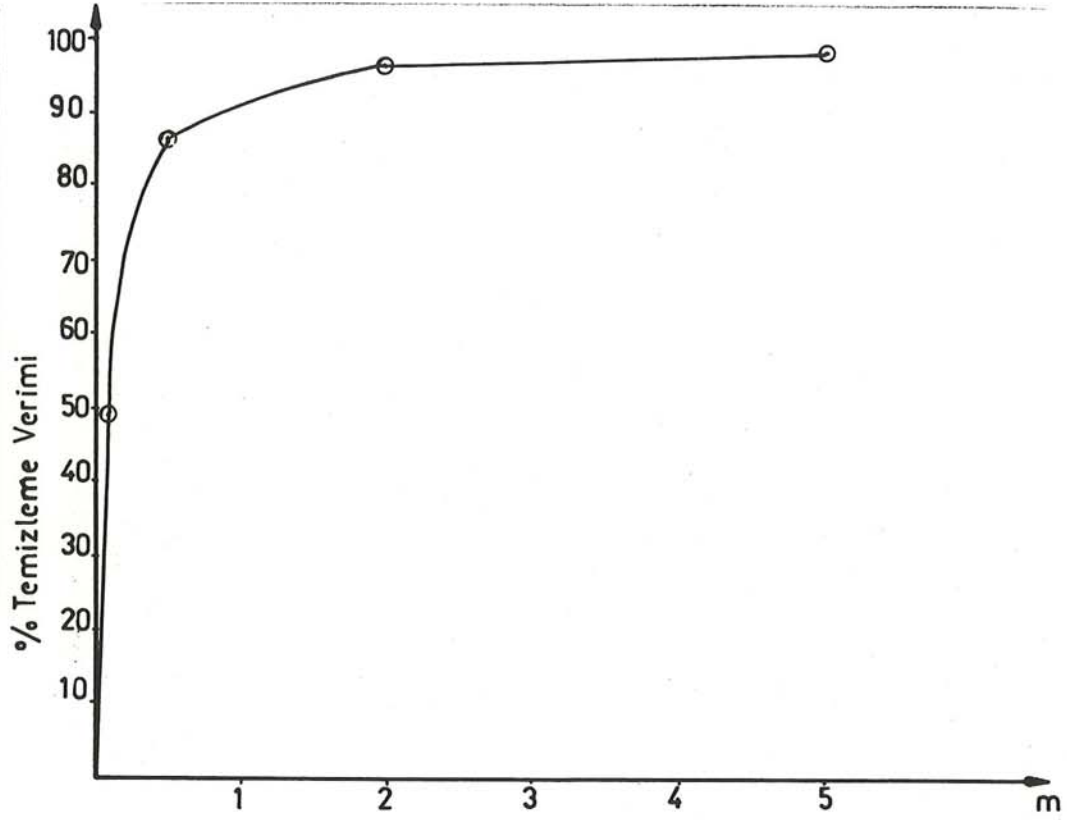
20
100
18,75
x = 98,75



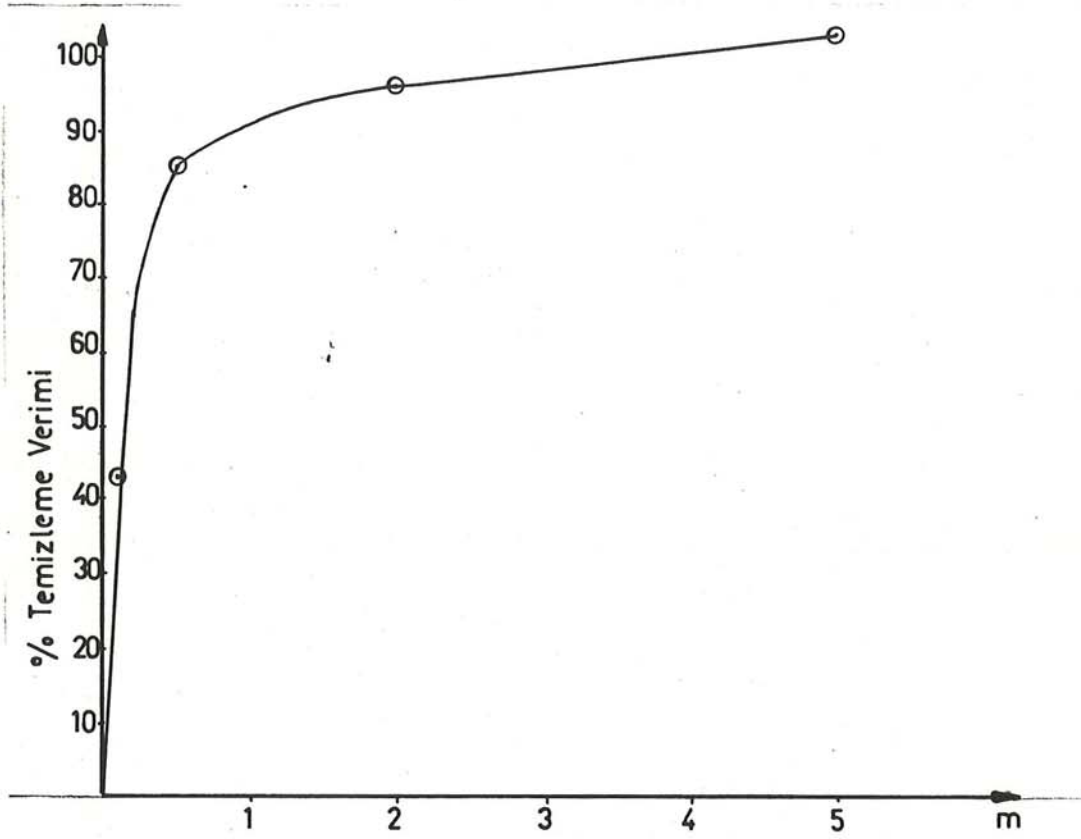
ŞEKİL 3.12.1. 20 mg/l'nin TEMİZLEME VERİMİ GRAFIGI



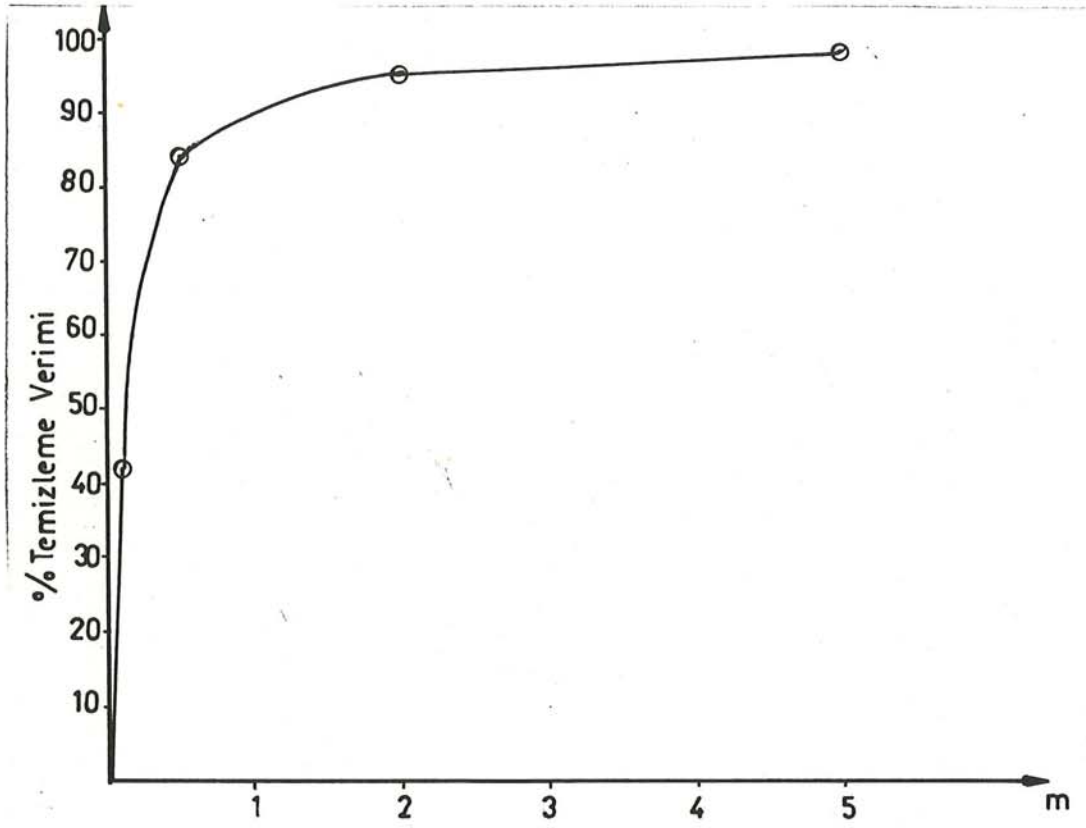
ŞEKİL 3.12.2. 40 mg/l'nin TEMİZLEME VERİMİ GRAFİĞİ



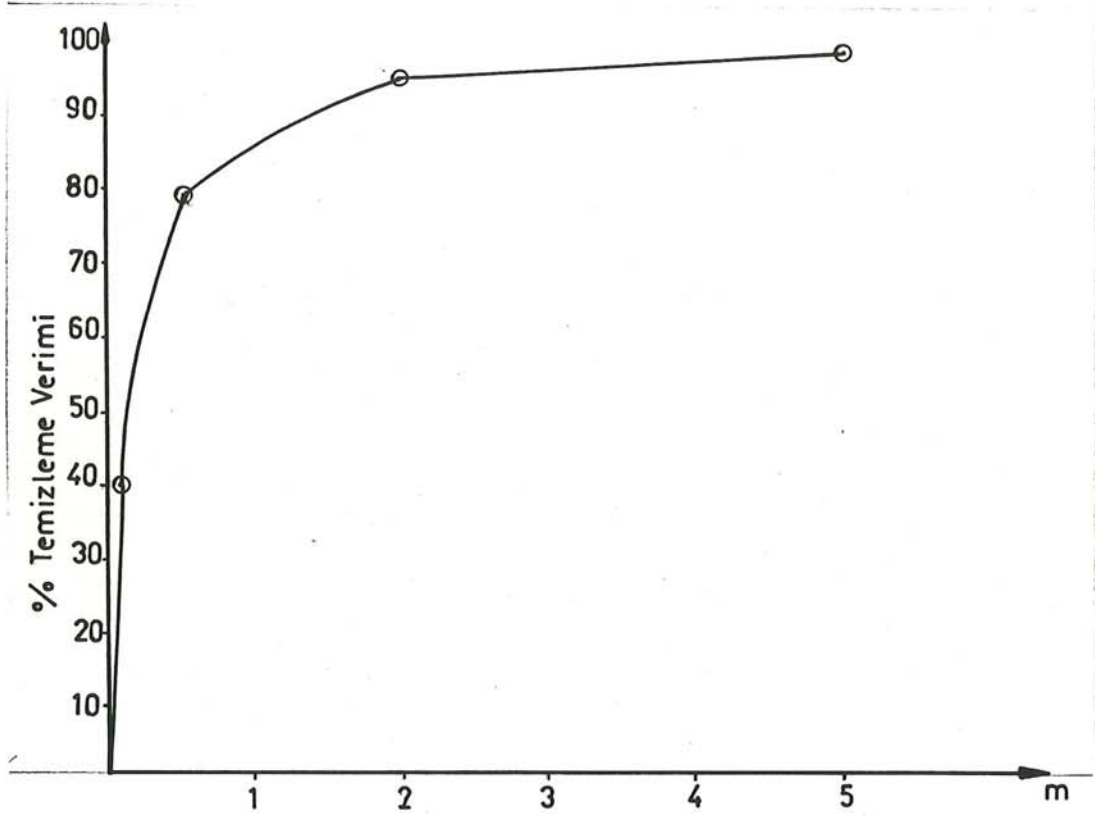
ŞEKİL 3.12.3. 50 mg/l'nin TEMİZLEME VERİMİ GRAFIĞI



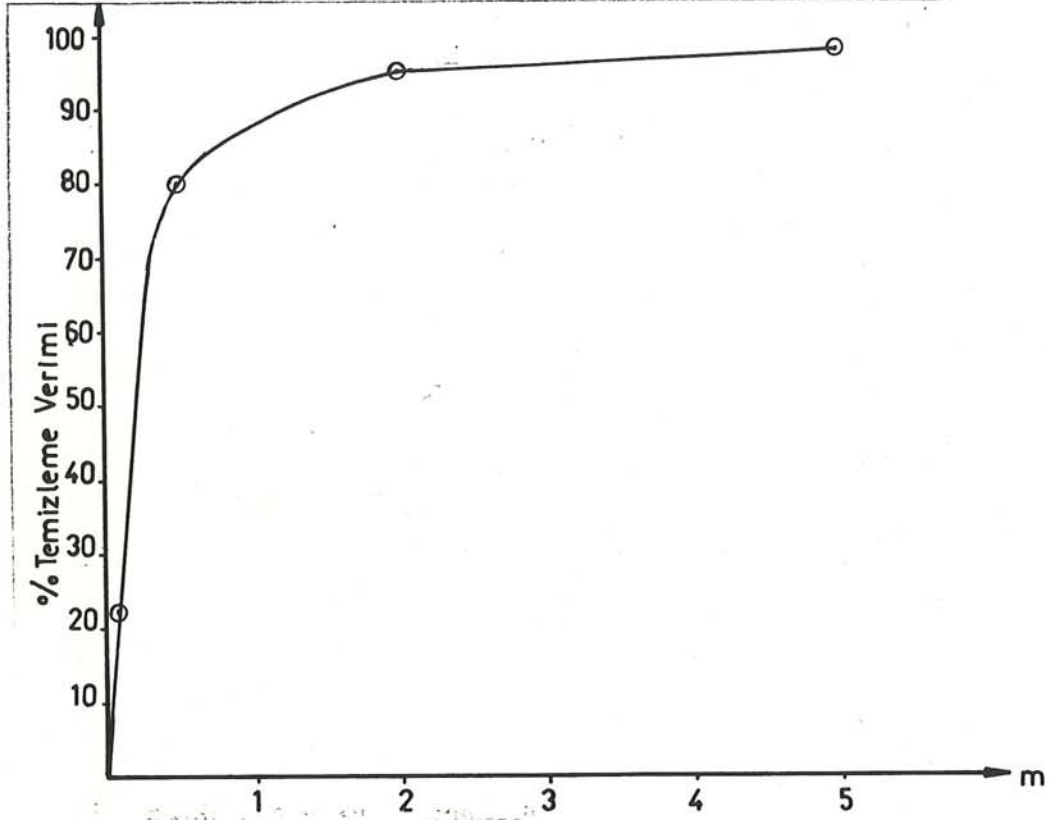
ŞEKİL 3.12.4. 80 mg/l'nin TEMİZLEME VERİMİ GRAFİĞİ



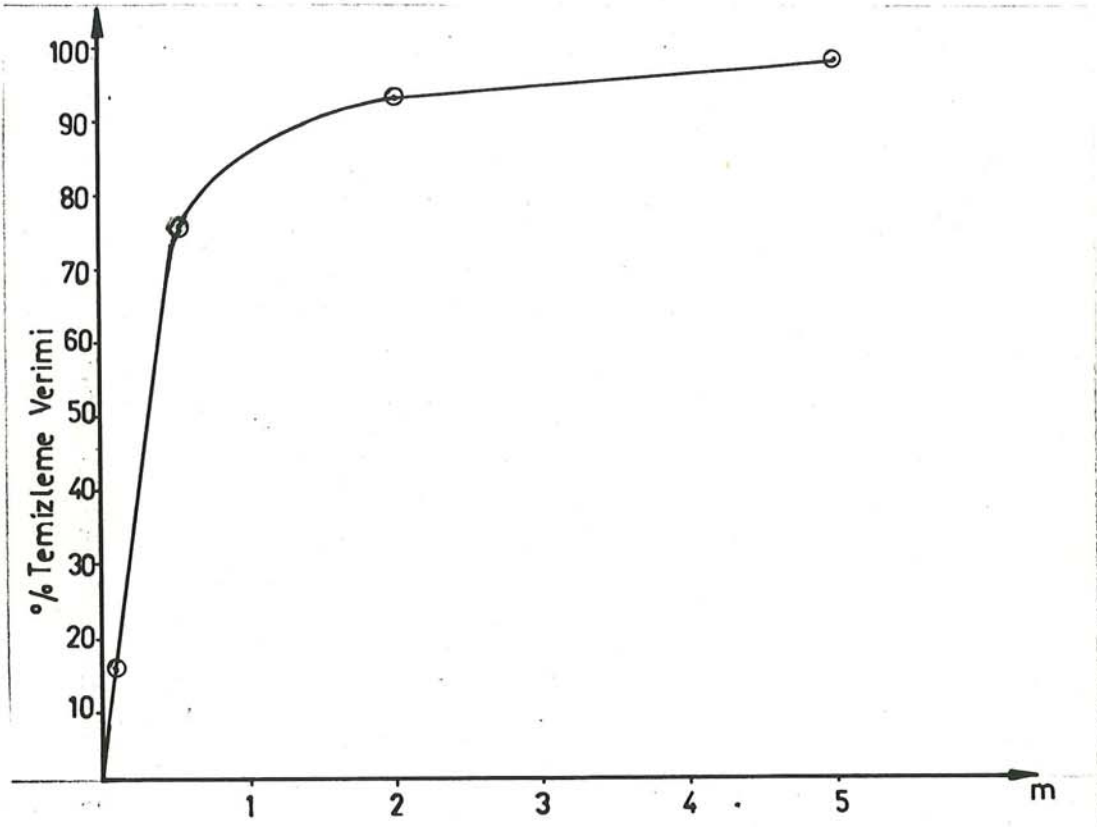
ŞEKİL 3.12.5. 100 mg/l'nin TEMİZLEME VERİMİ GRAFİĞİ



ŞEKİL 3.12.6 200 mg/l'nin TEMİZLEME VERİMİ GRAFİĞİ



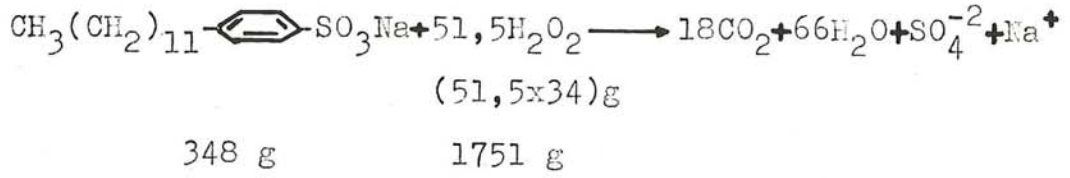
ŞEKİL 3.12.7. 400 mg/l'nin TEMİZLEME VERİMİ GRAFİĞİ



ŞEKİL 3.12.8. 500 mg/l'nin TEMİZLEME VERİMİ GRAFİĞİ

3.13. AKTİF KARBONUN REJENERASYONU

Öncelikle 5 g aktif karbon tartılıp 24 saatlik deney süresi içerisinde 1000 mg/l LAS ile doyuruldu. Daha sonra H_2O_2 kullanılarak rejenerasyon yapıldı. Bu amaçla % 3 lük H_2O_2 kullanıldı. Rejenerasyon işleminde kullanılacak H_2O_2 hacmini belirlemek amacıyla LAS'ın H_2O_2 ile olan reaksiyonu gözönüne alındı.



$$\frac{H_2O_2}{LAS} = \frac{1751}{348} = 5$$

$$1 \text{ mg LAS} = 5 \text{ mg } H_2O_2$$

Olduğu sonucuna varılır. 100 mg LAS içeren bir numune ile çalışıldığında bu oranın az ve çok katları kullanılarak rejenerasyon veriminin nasıl değiştiğini inceleyelim.

<u>LAS(mg)</u>	<u>H₂O₂(mg)</u>
100	250
100	500
100	1500
100	5000

Aktif karbonun rejenerasyonu için % 3 lük H_2O_2 kullanılmaktadır. Bu amaçla 3 g H_2O_2 tartılıp 100 ml ye su ile tamamlanır.

$$\begin{array}{rcl} 3 \text{ g } H_2O_2 & & 100 \text{ ml } H_2O \\ x & & 1000 \text{ ml } H_2O \\ \hline x = 30 \text{ g} \end{array}$$

$$1 \text{ g} = 1000 \text{ mg} \quad \text{ise}$$

$$30000 \text{ mg/l} = 30 \text{ mg/ml}$$

$$1 \text{ ml } H_2O_2 = 30 \text{ mg}$$

$$250 \text{ mg } H_2O_2 \longrightarrow 8,3 \text{ ml}$$

$$500 \text{ mg } H_2O_2 \longrightarrow 16,6 \text{ ml}$$

$$1500 \text{ mg } H_2O_2 \longrightarrow 50,0 \text{ ml}$$

$$5000 \text{ mg } H_2O_2 \longrightarrow 166,0 \text{ ml}$$

1000 mg/l LAS ile doyurulmuş 5 g aktif karbon bu hacimlerle rejenerasyon işlemine tabi tutulmuştur. Rejenere edilmiş aktif karbon 500 mg/l LAS ile doyurularak aktif karbonun temizleme kapasitesi araştırılmıştır.

Çizelge 3.13.1 den de görüldüğü gibi stokiometrik oranda H_2O_2 kullanılması halinde oldukça iyi bir temizleme sağlanmaktadır. Bu nedenle stokiometrik oranda H_2O_2 kullanılmasına karar verilmiştir.

5 g temiz aktif karbonun iyi bir temizleme sağla-

dığı 0,1 g temiz aktif karbonun ise temizleme kapasitesinin düşük olduğu daha önceki deneylerde gözlenmiştir. Bu nedenle 2 g ve 0,5 g aktif karbonlara rejenerasyon işlemi uygulanmış ve aşağıdaki deney sistemi izlenmiştir.

Öncelikle 2 g aktif karbon 500 mg/l , 0,5 g aktif karbon 200 mg/l LAS ile doyurulmuş sonra stokiometrik oranda H_2O_2 ile rejenerasyona tabi tutulmuştur.

Rejenerasyon sonrası aktif karbonlar süzülüp sırası ile 20 , 40 , 50 , 80 , 100 , 200 , 400 , 500(mg/l) LAS ile muamele edilmiştir. İşlem sonrası elde edilen çözeltilerde metilen mavisi metodu ile aktif madde ölçümleri yapıp Langmuir ve Freundlich İzotermi çizilmiştir.

СІЗЕЛГЕ 3.13.1

m (mg/l)	H ₂ O ₂ (ml)	C _g (mg/l)	Absorbans	C _{g1} (mg/100 ml)	Numune Hacmi (ml)	C _{g2} (mg/l)
5.10 ⁴	8,3H ₂ O ₂ +91,7H ₂ O	500	0,040	14,65	0,1	146,50
5.10 ⁴	17H ₂ O ₂ +73 H ₂ O	500	0,140	53,33	5,0	10,66
5.10 ⁴	50 H ₂ O ₂ +50H ₂ O	500	0,037	13,30	1,0	13,30
5.10 ⁴	166 H ₂ O ₂	500	0,050	17,50	1,0	17,50

ÇİZELGE 3.13.2. 2 g AKTİF KARBONUN REJENERASYON
SONRASI DENEX SONUÇLARI

C_g (mg/l)	Absorbans	C_{ξ_1} (mg/100ml)	Numune Hacmi (ml)	C_{ξ_2} (mg/l)
20	0,035	12,50	10	1,25
40	0,062	22,50	10	2,25
50	0,065	25,00	10	2,50
80	0,130	51,00	10	5,10
100	0,170	67,00	10	6,70
200	0,190	73,30	5	14,60
400	0,070	25,80	1	25,80
500	0,102	38,60	1	38,60

0,7
1,65
1,90
3,01
4,08
8,50

ÇİZELGE 3.13.3. 0,5 g AKTİF KARBONUN REJENERASYON
SONRASI DENEY SONUÇLARI

C_g (mg/l)	Absorbans	C_{g1} (mg/100ml)	Numune Hacmi (ml)	C_{g2} (mg/l)
20	0,090	34,16	10,0	3,50
40	0,230	91,00	10,0	9,10
50	0,170	67,49	5,0	13,00
80	0,052	18,30	1,0	18,30
100	0,075	27,50	1,0	27,50
200	0,220	84,16	1,0	84,10
400	0,060	17,49	0,1	174,90
500	0,075	29,10	0,1	291,00

2.74

6.0

6.95

11.60

15.30

32.0

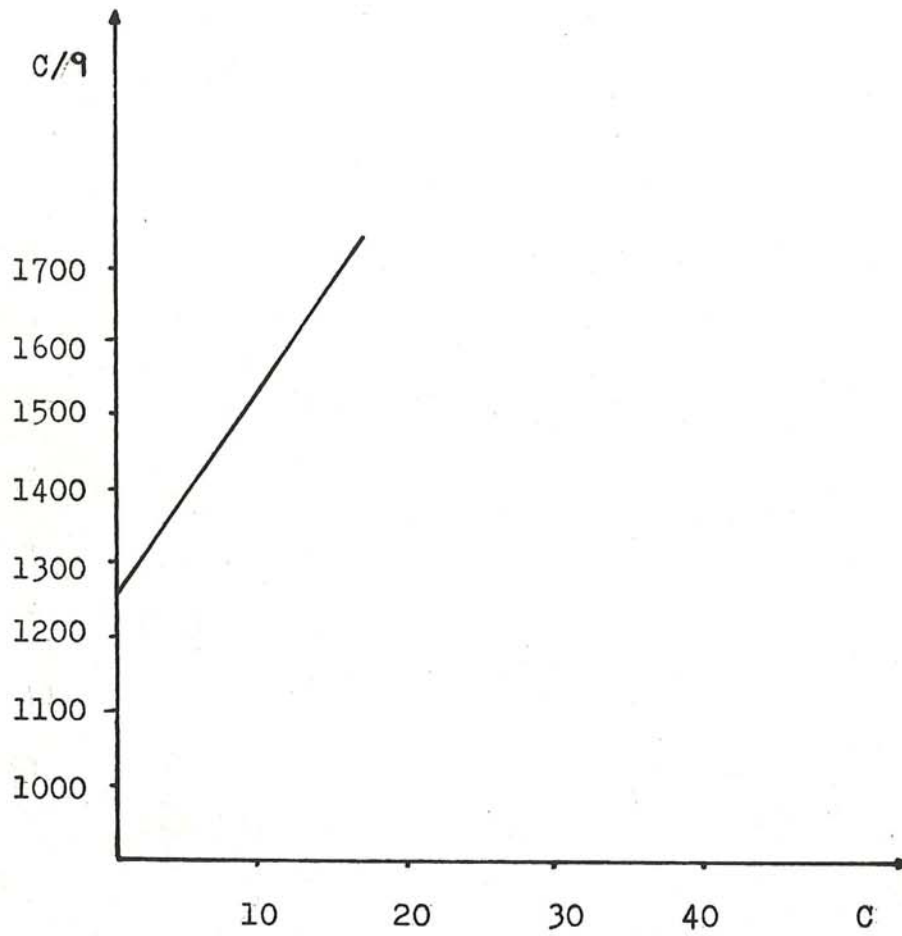
ÇİZELGE 3.13.4. 2 g AKTİF KARBONUN REJENERASYON
SONRASI LANGMUIR İZOTERM DENEY
SONUÇLARI

C_g (mg/l)	C_{g2} (mg/l)	X (mg/l)	q	C/q (mg/l)
20	1,25	18,75	$9,3 \cdot 10^{-3}$	1344
40	2,25	37,70	$1,8 \cdot 10^{-3}$	1250
50	2,50	47,50	$2,3 \cdot 10^{-3}$	1086
80	5,10	74,90	$3,7 \cdot 10^{-3}$	1378
100	6,70	93,30	$4,6 \cdot 10^{-3}$	1486
200	14,60	185,40	$9,2 \cdot 10^{-3}$	1574
400	25,80	374,20	$18,7 \cdot 10^{-3}$	1379
500	38,60	461,40	$23,0 \cdot 10^{-3}$	1673

Çizilen grafik yardımı ile ;

$$\operatorname{tg} x = 29,3 \quad \operatorname{tg} x = \frac{1}{q_m} = 29,3 \quad q_m = 0,034$$

$$\frac{1}{K_A \cdot q_m} = 1250 \quad K_A = 0,02$$



ŞEKİL 3.13.1. 2 g AKTİF KARBONUN REJENERASYON
SONRASI LANGMUIR İZOTERMİ

ÇİZELGE 3.13.5. 0,5 g AKTİF KARBONUN REJENERASYON
SONRASI LANGMUIR İZOTERM DENEY
SONUÇLARI

C_g (mg/l)	C_{g2} (mg/l)	X (mg/l)	q	C/q (mg/l)
20	3,50	16,50	$3,3 \cdot 10^{-3}$	1060,6
40	9,10	30,90	$6,1 \cdot 10^{-3}$	1472,4
50	13,00	37,00	$7,4 \cdot 10^{-3}$	1756,7
80	18,30	61,70	$12,0 \cdot 10^{-3}$	1482,9
100	27,50	72,50	$14,0 \cdot 10^{-3}$	1964,0
200	84,10	115,90	$23,0 \cdot 10^{-3}$	3628,1
400	174,90	225,10	$45,0 \cdot 10^{-3}$	3884,9
500	291,00	209,00	$41,0 \cdot 10^{-3}$	6961,7

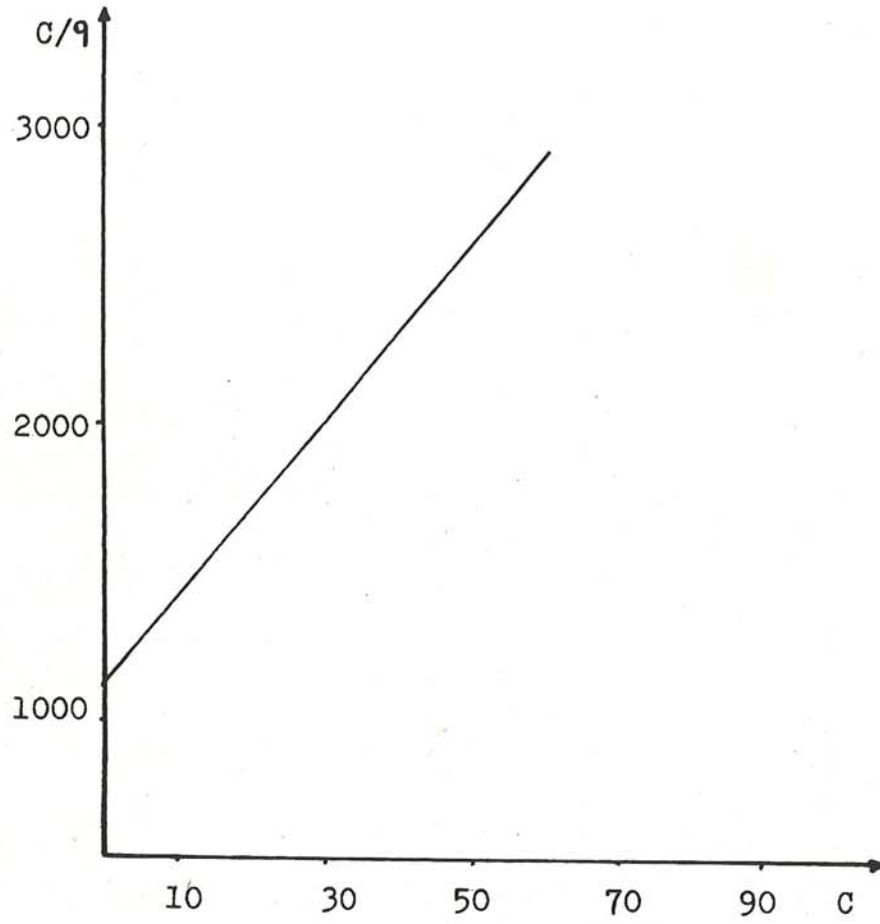
$$\text{tg } x = 29,5$$

$$\text{tg } x = \frac{1}{q_m} = 29,5$$

$$q_m = 0,033$$

$$\frac{1}{K_A \cdot q_m} = 1120$$

$$K_A = 0,02$$



ŞEKİL 3.13.2. 0,5 g AKTİF KARBONUN REJENERASYON
SONRASI LANGMUIR İZOTERMİ

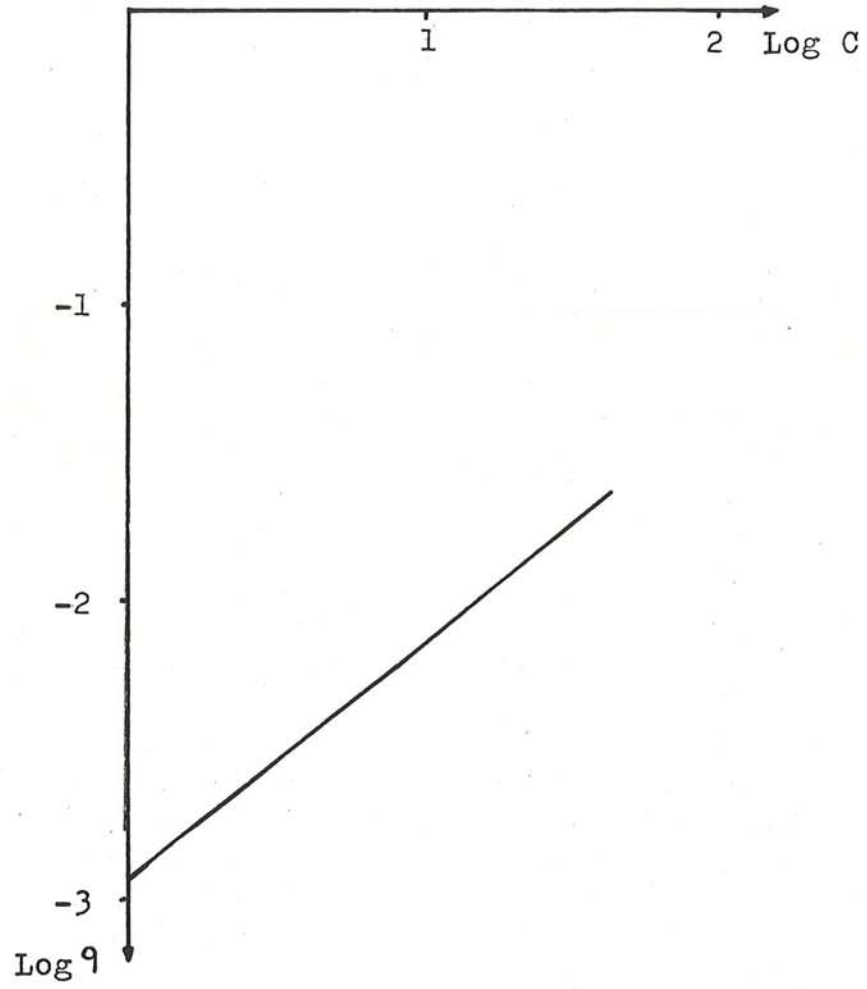
ÇİZELGE 3.13.6. 2 g AKTİF KARBONUN REJENERASYON
SONRASI FREUNDLICH İZOTERM DENEY
SONUÇLARI

Log q	LOG C
-3,0	0,09
-2,7	0,35
-2,6	0,39
-2,4	0,70
-2,3	0,82
-2,0	1,16
-1,7	1,41
-1,6	1,58

Çizilen grafik yardımı ile ;

$$\text{tg } x = 0,8 \quad \text{tg } x = \frac{1}{n} = 0,8 \quad n = 1,25$$

$$\text{Log } K_f = -2,91 \quad K_f = 1,23 \cdot 10^{-3}$$



ŞEKİL 3.13.3. 2 g AKTİF KARBONUN REJENERASYON
SONRASI FREUNDLICH İZOTERMİ

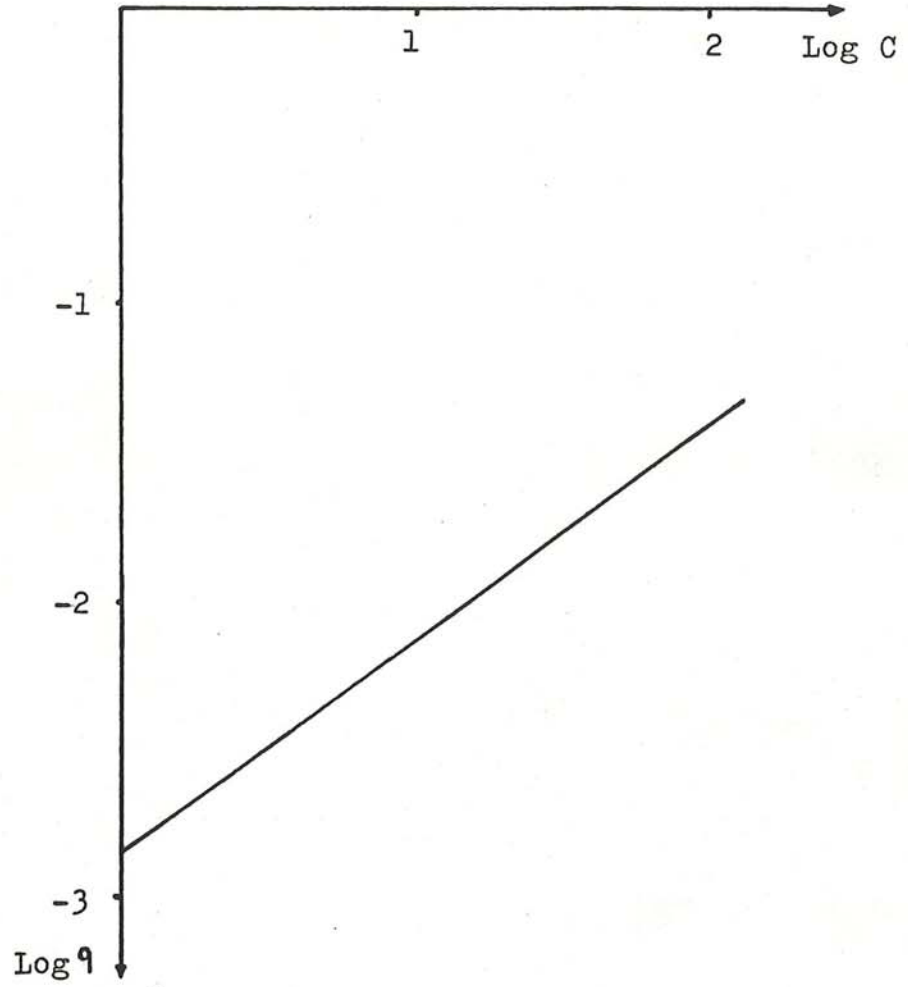
ÇİZELGE 3.13.7. 0,5 g AKTİF KARBONUN REJENERASYON
SONRASI FREUNDLICH İZOTERM DENEY
SONUÇLARI

Log q	Log C
-2,4	0,54
-2,2	0,95
-2,1	1,11
-1,9	1,26
-1,8	1,43
-1,6	1,92
-1,3	2,24
-1,3	2,46

Çizilen grafik yardımı ile ;

$$\text{tg } x = 0,72 \quad \text{tg } x = \frac{1}{n} = 0,72 \quad n = 1,38$$

$$\text{Log } K_f = 1,41 \cdot 10^{-3}$$



ŞEKİL 3.13.4. 0,5 g AKTİF KARBONUN REJENERASYON
SONRASI FREUNDLICH İZOTERMİ

4. DENEYSEL SONUÇLARIN İNCELENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Deterjan aktif maddelerinin su yaşamına toksik etkilerinin belirlenmesi için çeşitli yöntemler ve organizmalar kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar değerlendirildiğinde , ayrışabilirlikleri daha iyi olan aktif maddelerin toksik etkilerinin daha çok olduğu ve bu etkinin çok daha düşük konsantrasyonlarda ortaya çıktığı sonucuna varılmaktadır. Örneğin kısa sürede kolayca ayrışabilen LAS'ın toksik etkisi , uzun sürede ayrışabilen ABS'den daha fazla bulunmuştur. Tokisiteyi karakterize eden LC₅₀ değerleri deney yöntemi ve deneyde kullanılan organizmalara ve aktif madde cinsine bağlı olarak geniş bir aralıkta değişmektedir. Bu aralık ABS için 3-40 mg/l , LAS için 0,3-400 mg/l olabilmektedir.

Ayrıca LAS'ın yapısındaki karbon atomu sayısı veya zincir uzunluğu arttıkça toksik etkininde arttığı çeşitli araştırmalarda vurgulanmaktadır.

Deterjan aktif maddelerinin gerek alıcı sulardaki yaşama , gerekse bu sulardan içme suyu veya sulama suyu olarak yararlanılması halinde insan ve bitkilere yapabileceği zararlı etkileri önlemek amacıyla , her ülke yukarıda özetlenen bilimsel verilerden elde edilen su kalite ölçütlerini değerlendirerek çeşitli standartlar geliştirmiştir. Bu standartlar genelde , ya ABD'de benimsendiği gibi içme suyu kaynaklarında metilen mavisine aktif madde olarak ölçülen ak-

tif maddeyi 0,5 mg/l ile sınırlamakta ya da AET ülkelerinde uygulandığı gibi deterjan aktif maddesini % 80 oranında ayrışabilirlik koşulu ile kaynağında kontrol etmektedir. Ülkemizde ise çeşitli kuruluşlarca birbirinden çok farklı standartların benimsenmiş olduğu göze çarpmaktadır. Gelişmiş ülkelerde yerleşim merkezlerinin atık suları , ikinci hatta üçüncü kademe arıtmadan sonra alıcı sulara boşaltıldığından seyrelme ve alıcı sularda ayrışmanında katkılarıyla aktif madde konsantrasyonları 0,5 mg/l'nin çok altında tutulabilmekte ve böylece LAS'ın toksik etki riski tamamen ortadan kaldırılabilir. Tek başına kolayca ve hızla ayrışan LAS'ın , bu ayrışmayı yavaşlatan çeşitli parametreleri içeren evsel atık sularla , arıtmaksızın doğrudan alıcı sulara boşaltıldığı Türkiye gibi ülkelerde ; ayrışmanın hemen tamamlanmayıp çevresel koşullara bağlı olarak belli bir hız ve sürede oluştuğu göz önüne alınırsa , alıcı sulardaki toksik etki riskinin de büyük olması beklenen bir sonuçtur.

Toksik etkisi yüksek LAS içeren atık suyun arıtma sistemlerinden geçirilerek alıcı ortamlara verilmesi gerekmektedir. Atık su arıtımı amacıyla çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Bu çalışmada aktif karbon adsorpsiyonu ile LAS arıtımı incelenmiştir.

1 g aktif karbon 1140 m² veya daha fazla aktif alana sahiptir. Böyle geniş yüzey alanına sahip olan aktif

karbonun adsorblama kapasitesi adsorbat partikülünün büyüklüğüne bağlı olarak değişir.

Adsorbsiyon olayında , katı ve sıvı fazlar arasında adsorbat'ın belli bir dağılımı vardır. Bu dağılımı tanımlamak için adsorbsiyon izotermeleri kullanılır. Deneysel çalışmalarda adsorbsiyon mekanizmasının belirlenmesinde lineerleştirilmiş Langmuir ve Freundlich izotermeleri kullanılmıştır. Bu amaçla yapılan hesaplamaları şöyle özetlemek mümkündür.

ÇİZELGE 4.1. LİNEERLEŞTİRİLMİŞ LANGMUIR DENKLEMİ
İZOTERM SABİTLERİ

q_m	K_A
0,075	0,018
0,100	0,012
0,100	0,010
0,080	0,017
0,100	0,013
0,100	0,013
0,100	0,012
0,100	0,010

ÇİZELGE 4.2. LINEERLEŞTİRİLMİŞ FREUNDLICH DENKLEMİ
İZOTERM SABİTLERİ

n	$K_f \times 10^{-3}$
1,05	1,34
1,13	1,41
1,04	1,34
1,00	1,34
1,20	1,41
1,08	1,41
1,08	1,41
1,23	1,41

Adsorbsiyon olayını yakından etkileyen sıcaklık fonksiyonunun daha hassas kontrol edilmesi deney sonuçlarının hassasiyetini etkilemektedir. Aynı şekilde konsantrasyon ölçümleri yapılırken meydana gelebilecek deneysel hatalar da sonuçları fazlasıyla etkileyecektir.

Lineerleştirilmiş Langmuir izoterm doğrusunun ordinat eksenini kesim noktası $1/q_m$ adsorblama kapasitesi olan q_m değerini vermektedir. Bu doğrunun eğimi ise $1/K_A \cdot q_m$ değerini verir ki buradan " K_A " (entalpi ile ilgili bir sabit) sabiti hesaplanır. Bu sabitlerin hesabı ÇİZELGE 3.10.1 ile ÇİZELGE 3.10.8 arasında verilmiştir. q_m ve K_A değerleri her bir LAS konsantrasyonu için hesaplanmış ve ÇİZELGE 4.1'de verilmiştir.

Lineerleştirilmiş Freundlich izoterm doğrusunun eğimi $1/n$ maddenin özelliklerine bağlı ve hakiki adsorbsiyon için daima birden büyük bir sabit olan " n " değerini vermektedir. Bu doğrunun eksen kesim noktası olan $\log K_f$ değerinde " K_f " hesaplanır.

Deneyssel çalışmaların ikinci bölümünü teşkil eden rejenerasyon olayında rejenerat olarak % 3'lük H_2O_2 kullanılmış ve bu maddenin aktif karbon üzerindeki incelenmiştir.

LAS ile doyurulan aktif karbonu temizlemek için H_2O_2 nin LAS ile verdiği kimyasal reaksiyon göz önüne alınmıştır. Bu reaksiyon için ;

$$\frac{H_2O_2}{LAS} = 5 \quad \text{bulunmuştur. Yani ;}$$

$$1 \text{ mg LAS} = 5 \text{ mg } H_2O_2 \quad \text{dir. Yada}$$

$$100 \text{ mg LAS} = 500 \text{ mg } H_2O_2 \quad \text{dir.}$$

Bulunan stokiometrik oranın yarısı , kendisi, üç katı ve beş katı oranında H_2O_2 içeren çözeltilerle yapılan rejenerasyon sonuçları ÇİZELGE 3.13.1'de verilmiştir. Buna göre LAS ile doyurulan aktif karbonun adsorblama kapasitesinin stokiometrik oranın altında çok düşük , stokiometrik oranda maksimum ve bu oranın üstüne çıkıldıkça gittikçe düştüğü gözlenmektedir.

Yapılan araştırmalar sonucunda kullanılan kimyasal rejenerat'ın maddenin yapısı üzerinde hasar verici etkiler gösterdiği görülmüştür. Deneysel çalışmalardan da anlaşıldığı gibi H_2O_2 dozajı büyüdükçe maddenin yapısı daha çok tahrip görmekte ve adsorblama kapasitesi olumsuz etkilenmektedir.

5 g karbon kullanılarak yapılan adsorblama işleminde adsorblama kapasitesi çok yüksek , 0,1 g aktif karbon kullanılması halinde adsorblama kapasitesinin çok düşük olması nedeni ile 2 g ve 0,5 g aktif karbon miktarları seçilerek,bu miktarlar daha önceki deneylerden anlaşıldığı üzere aktif karbonların doyma sınırları olan 500 mg/l ve 200 mg/l LAS çözeltileri ile doyurulmuşlardır. Stokiyometrik oranda H_2O_2 ile rejenerasyon işlemi yapılarak farklı LAS konsantrasyonlarını içeren numuneler ile tekrardan adsorbsiyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Rejenerasyon sonrası deney sonuçları ÇİZELGE 3.13.2. ve ÇİZELGE 3.13.3.'de verilmiştir. Elde edilen deneysel değerler yardımı ile Lineerleştirilmiş Langmuir ve Freundlich izotermeleri çizilmiş çizilen izotermeler yardımıyla q_m , K_A , K_f ve n değerleri hesaplanmıştır.

ÇİZELGE 4.3. REJENERASYON SONRASI LİNEERLEŞTİRİLMİŞ
LANGMUIR İZOTERM SABİTLERİ

M	q_m	K_A
$2 \cdot 10^4$	0,034	0,02
$5 \cdot 10^3$	0,033	0,02

ÇİZELGE 4.4. REJENERASYON SONRASI LİNEERLEŞTİRİLMİŞ
FREUNDLICH İZOTERM SABİTLERİ

M	n	$K_f \cdot 10^{-3}$
$2 \cdot 10^4$	1,25	1,23
$5 \cdot 10^3$	1,38	1,41

ÇİZELGE 4.3.'den de görüldüğü gibi rejenere edilmiş aktif karbonun adsorblama kapasitesi düşmektedir. Temiz aktif karbon ile karşılaştırıldığında rejenerasyon verimi % 40 civarındadır. ÇİZELGE 4.4. incelendiğinde "n" ve " K_f " sabitlerinin değiştiği gözlenmektedir. Bu sabitler madde-nin özelliklerine bağlı sabitler olduklarına göre rejenerasyon sonucu aktif karbonun özelliklerinin değiştiği bu sonuçlardan da anlaşılmaktadır.

Bu çalışmada aktif karbonun rejenerasyonu işlemi bir kez tekrarlanmış ve adsorblama kapasitesinin de % 40 civarında olduğu hesaplanmıştır. Aynı karbonun birkaç kez rejenere edilmesi halinde kapasitesinin daha da düşeceği

unutulmamalıdır. Aktif karbon pahalı bir maddedir. Bir kez kullanılıp atılması ekonomik değildir.

Deneyisel çalışmalarda LAS maddesinin tek başına bulunması koşulu ile aktif karbon adsorbsiyonu incelenmiştir. Sonuç olarak LAS'ın seçilen deney şartlarında aktif karbon tarafından adsorblandığı ve adsorbsiyonun ise tek tabaka (monolayer) adsorbsiyonu olduğu bulunmuştur. LAS'ın diğer atıklarla birlikte bulunması durumunda aktif karbon adsorbsiyonu ile arıtım için önemli bir dökümandır.

KAYNAKLAR

1. "Deterjan Kirliliği Sempozyum ve Paneli" 30-31 Mart, 1987.
2. Gürleroğlu, B., Sevinç, H., "Sodyum Polifosfat ve Buna Karşılık Kullanılan Katkı Maddelerinin (Zeolitler) Araştırılması. Deterjan Üretimindeki Mukayesesi", Bitirme Ödevi, Yıldız Üniversitesi, İstanbul, Haziran, 1987,
3. Savaşçı, T., "Deterjanlar ve Deterjanlarda Kullanılan Kimyasal Maddeler", Kimya Mühendisliği, Sayı 129, Ağustos, 1988.
4. Tünay, O., "İstanbul Haliç ve Çevre Sularında Deterjan Kirlenmesi".
5. Gultaz, A., Banç, N., Orbey, H.L., ODTÜ, 1985, 84,04-04-01 Kodlu Proje.
6. Berth, P., "Hankel Referate" , 18,P 5.
7. Özgünay, I., Sancaklı, İ., "Deterjanların Çevre Kirlenmesindeki Rolü", Bitirme Ödevi, Yıldız Üniversitesi , İstanbul, Temmuz, 1986.
8. Yücel, Ö., "DDB'den Toz Deterjan Üretimi", Bitirme Ödevi, Yıldız Üniversitesi, Eylül, 1985.

9. Büyükkoca, E., "Deterjanlar ve Çevre Kirliliği", Kimya ve Sanayi, Sayı 147-148, Temmuz-Aralık 1986.
10. Tünay, O., "Deterjanların Arıtım Yöntemleri", Deterjanların Çevre Sularına ve İnsan Sağlığına Etkileri, 1986.
11. Brenner, T.E., "Biodegradable Detergents and Pollution" Advances in Environmental Sciences and Technology, Vol. I. Ed. J.N. Pitts, Jr. and R.L. Metcalf, Wiley-Interscience, 1969.
12. Harris, A.J., Roberts, K.J., Christie, A.E., "Effects of Detergents on Water Supplies", Jour AWWA, December, 1971.
13. Nelson, J.F., McKinney, R.E., Ateer, J.H., Konecky, M.S., "The Biodegradability of Alkylbenzene Sulfonates", Devel. In Industrial Microbiol, Vol. 2. 1961.
14. Swisher, R.D., "The Chemistry of Surfactant Biodegradation", The Jour of Amer. Oil Chemists Soc., Vol. 40., December, 1963.
15. Roberts, F.W., "The Assessment of Softness in a Synthetic Detergent by Biological Means", J.Inst. Sew Purif. P. 3., 1960.
16. Turner, A.H., Abram, F.S., Brown, V.M., Pointer, H.A.,

- "The Biodegradability of Two Primary Alcohol Etoxylate Nonionic Surfactants under Pratical Conditions and the Toxicity of the Biodegradation Practical to Rainbow Trout", Water Research, Vol. 19., No. 1, 1985.
17. Thatcher, T.O., Santner, J.f., "Acute Toxicity of LAS to Various Fish Species", 21 st Annual Industrial Waste Conference, Purdue Univ , 1966.
 18. McGauhey, P.H., Klein, A., "Travel of Synthetic Detergents with Percolating Water", 19 th Annual Industrial Waste Conference, Purdue Univ, 1964.
 19. Klein, S.A., Jenkins, D., McGauhey, P.H., "The Fate of ABS in Soils and Plants" , Journal Water Pollution Control Federation, May, 1963.
 20. Baykut, F., Artüz, İ., Aydın, A., Barlas, H., İ.Ü. Çevre Sorunları Araştırma Merkezi, "Deterjanlar ve Red-Tide Olayları , Alınması Gereken Önlemler", Deterjanların Çevre Sularına ve İnsan Sağlığına Etkileri, 1986.
 21. Arslan, I., "Aktif Karbonla Yapılan Fenol Adsorbsiyonunda Regenerasyon Olayının İncelenmesi", Bitirme Ödevi, İ.T.Ü. 1986
 22. Berkem, A.R., Fiziko Kimya Kitabı

23. Sundstrom, D.W., Klei, H.E., Wastewater Treatment
P. 241-273
24. Weber, Phsicochemical Processes for Water Quality
Control.
25. Martin. R.J., NG, W.J., "Chemical Regeneration of
Exhausted Activated Carbon-I", Water Res, Vol. 18. No.1
Pergamon Press Ltd., Great Britain (1984).
26. Standard Methods for the Examination of Water and
Wastewater (1985).

ÖZGEÇMİŞ

1965'de İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1982 yılında Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başlayarak , 1986 yılında tamamladı. Aynı yıl Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliğinde Yüksek Lisansa başladı.