

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLYHİPE İLE SUDAN BTEX GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI

Gülfem SOYDEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2009

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLYHİPE İLE SUDAN BTEX GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI

Gülfem SOYDEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

GEBZE
2009



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gülfem SOYDEMİR'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

ÜYE

: Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE

: Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: PolyHIPE İle Sudan BTEX Gideriminin Araştırılması
YAZAR ADI: Gülfem SOYDEMİR

Organik bileşiklerden kaynaklanan su kirliliğinin önemli bir kısmını BTEX bileşikleri oluşturmaktadır. Yüksek uçuculuğa sahip olan BTEX'in su ortamında varlığı çevre ve insan sağlığı üzerinde ciddi problemlere sebep olmaktadır. Özellikle benzenin toksik etkisi yanında kanserojen etkisinin de çok yüksek olduğu bilinmektedir. Bu nedenlerle BTEX bileşiklerinin giderimi gittikçe önem kazanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, PolyHIPE (PHP), elastik ve sülfonlanmış PHP'lerle sudan benzen ve toluenin kesikli ve sürekli sistemlerde gideriminin incelenmesidir. Bunun için 5 farklı polimer kullanılarak 7 farklı kolon deneyi ile benzen ve toluenin adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Her adsorbent ve kirletici için kırılma eğrileri oluşturularak adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Daha sonra yapılan iz deneyleri sonucunda ise dispersiyon katsayıları hesaplanarak kolonun davranışı belirlenmiştir. Ayrıca, PHP ve elastik polimerlerle denge çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Denge çalışmaları hem benzen ve toluen için ayrı ayrı, hemde benzen+toluen karışımları için yapılmıştır.

Kolon deneyleri sonucunda, seçilen adsorbentlerle adsorpsiyon kapasitesinin değiştiği ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip polimerlerin PHP ve elastik polimer olduğu belirlenmiştir. Elastik polimerin tolueni nisbeten daha fazla adsorpladığı bulunmuştur. Farklı sülfonlama derecelerinde yapılan denemelerde ise sülfonlamanın adsorpsiyonu kötü etkilediği, benzen ve toluen için adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Denge çalışmalarında ise sadece PHP ve elastik polimer için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve benzen ve toluen için adsorpsiyon katsayıları (K) hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar, K değerlerinin toluen için benzenin yaklaşık iki katı olduğunu göstermiştir. Ancak benzenin çözünürlüğü toluene kıyasla çok daha yüksek olduğundan, birim adsorbent başına adsorplanabilecek maksimum benzen miktarı toluene göre bir miktar daha yüksektir.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: Removal of BTEX by Using PolyHIPE

AUTHOR: Gülfem SOYDEMİR

Benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) are important group of contaminant appearing in water and wastewater frequently. Due to their high volatility, they possess significant health threat to human beings. Among these compounds, benzene is especially important since it is known to be carcinogenic. Therefore, the removal of benzene becomes more significant in recent years.

The objective of this study is to investigate the removal of benzene and toluene by using modified and unmodified PolyHIPE at batch and continuous systems. In this study, seven column experiments have been conducted by using five different polymers. Three of the experiments were conducted by using sulfonated polymers at different degrees (1, 5 and 24 hours). A structurally modified polymer (elastic polymer) was used in the last column experiment. Breakthrough curves of the column experiments were obtained to determine sorption capacity of each column. In all column experiments, tracer tests were performed to find out the dispersion coefficient of the packed media. In addition equilibrium experiments were conducted by using PolyHIPE and elastic polymer. The equilibrium studies were conducted for benzene and toluene separately as well as for the mixture of benzene and toluene.

Column experiments showed that the highest degree of sorption of benzene and toluene occurred in PolyHIPE and elastic polymer. It was observed that the sorption of toluene was relatively higher for elastic polymer. Different degrees of sulfonation negatively affected the sorption of benzene and toluene. Equilibrium experiments were conducted only by using PolyHIPE and elastic polymer. Sorption coefficients (K) were determined. K values were approximately two times more for toluene. However, since the solubility of benzene is more than toluene, the maximum sorption capacity of benzene at the saturation is somewhat greater.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana yol gösteren ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan danışmanım sayın Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ'e ve sayın Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, Araş. Gör. Derya Yüksel İMER, Araş. Gör. Ülker Diler KERİŞ'e ve çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Pınar KARAGÖZ ve Proje Asistanı Seçil BAYAR'a candan teşekkür ederim.

Elimi yardım için uzatmama bile gerek kalmadan yanımda hissettiğim sevgi ve ilgilerini sonsuz bir şekilde önüme seren aileme, eşime ve biricik oğlum Arda'ya büyük özverili desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmayı şimdi bir melek olan canımdan çok sevdiğim bir tanecik kardeşim Aslı NART'a ithaf ediyorum...

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Uçucu Organik Bileşikler	3
2.1.1. UOB'lerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	6
2.1.2. Benzen	7
2.1.2.1. Endüstriyel Kaynakları ve Kullanımı	8
2.1.2.2. Doğal Kaynaklı Benzen Üretimi	8
2.1.2.3. İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	9
2.1.3. Toluen	9
2.1.3.1. Kaynakları ve Kullanımı	10
2.1.3.2. Çevresel Etkileri	11
2.1.3.3. İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	11
2.1.4. Etilbenzen	12
2.1.4.1. Kaynakları ve Kullanımı	13
2.1.4.2. Çevresel Etkileri	13
2.1.4.3. İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	14
2.1.5. Ksilen	14
2.1.5.1. Kaynakları ve Kullanımı	15
2.1.5.2. Çevresel Etkileri	16
2.1.5.3. İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	16
2.2. UOB'lerin Giderim Yöntemleri	17
2.2.1. Adsorpsiyon	17

2.2.1.1. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler	18
2.2.1.2. Adsorpsiyon Mekanizmaları	19
2.2.1.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Van der Waals Adsorpsiyonu)	19
2.2.1.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon	20
2.2.1.2.3. İyonik Adsorpsiyon	21
2.2.1.3. Adsorbentin Geri Kazanılması	22
2.2.1.4. Adsorpsiyon Prosesini Etkileyen Faktörler	22
2.2.1.4.1. Adsorbentin (Çözünen Maddenin) Cinsi ve Özellikleri	22
2.2.1.4.2. Adsorbentin Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu	23
2.2.1.4.3. pH	23
2.2.1.4.4. Sıcaklık	23
2.2.1.5. Adsorpsiyon İzotermi	24
2.2.1.5.1. Langmuir İzotermi	24
2.2.1.5.2. Freundlich İzotermi	26
2.2.1.5.3. Brunauer – Emmet – Teller (BET) İzotermi	28
2.3. PolyHIPE Polimerler	29
2.3.1. PolyHIPE ve Özellikleri	29
2.3.2. Kullanım Alanları	32
2.3.3. Polimer Adsorbentlerle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	33
3. MATERYAL VE METOT	35
3.1. Materyal	35
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	35
3.1.2. Deney Düzenegi	35
3.2. Metotlar	36
3.2.1. Saf Polimerin Hazırlanması	36
3.2.2. Elastik Polimerin Hazırlanması	36
3.2.3. Sülfonlu Polimerlerin Hazırlanması	37
3.2.4. Çözeltilerin Hazırlanması	37
3.3. Deneysel Yöntemler	38
3.3.1. Kolon Deneyleri	38
3.3.2. Kromatografik Analizler	40

3.3.2.1. Benzen ve Toluen İçin GC Metodu ve Kalibrasyon	40
3.3.2.2. Numune Alımı	42
3.3.3. İz Deneyi	43
3.3.4. Kesikli Testler	44
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	46
4.1. İz Deneylerinde Elde Edilen Veriler	46
4.2. Kolon Deneylerinde Elde Edilen Veriler	47
4.3. Denge Çalışmaları	57
4.4. Kolon Deneylerinde Elde Edilen İzotermlerin Literatürdeki GAK Adsorpsiyon İzotermi İle Karşılaştırması	64
5. SONUÇLAR	66
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	72
EK-1 KOLONLARIN İZ DENEYİ GRAFİKLERİ	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Langmuir İzoterminin Grafiksel Gösterimi	26
2.2. Freundlich İzoterminin Grafiksel Gösterimi	27
2.3. % 90 İç Faz Hacmine Sahip PolyHIPE Malzemesinin SEM Görüntüsü	30
3.1. Çalışmada Kullanılan Deney Düzeneginin Şematik Gösterimi	35
3.2. Benzen İçin Kalibrasyon	41
3.3. Toluen için Kalibrasyon	42
3.4. İz Deneyi İçin Kalibrasyon Eğrisi	44
4.1. Saf Polimerde Benzen Kırılma Eğrisi (Kolon 1)	49
4.2. Saf Polimerde Toluen Kırılma Eğrisi (Kolon 2)	50
4.3. Saf Polimerde B+T İçin Benzen Kırılma Eğrisi (Kolon 3)	51
4.4. Saf Polimerde B+T İçin Toluen Kırılma Eğrisi (Kolon 3)	51
4.5. 1 Saat Sülfonlanmış Polimerde B+T İçin Benzen Kırılma Eğrisi (Kolon 4)	52
4.6. 1 Saat Sülfonlanmış Polimerde B+T İçin Toluen Kırılma Eğrisi (Kolon 4)	53
4.7. 5 Saat Sülfonlanmış Polimerde B+T İçin Benzen Kırılma Eğrisi (Kolon 5)	53
4.8. 5 Saat Sülfonlanmış Polimerde B+T İçin Toluen Kırılma Eğrisi (Kolon 5)	54
4.9. 24 Saat Sülfonlanmış Polimerde B+T İçin Benzen Kırılma Eğrisi (Kolon 6)	55
4.10. 24 Saat Sülfonlanmış Polimerde B+T İçin Toluen Kırılma Eğrisi (Kolon 6)	55
4.11. Elastik Polimerde B+T İçin Benzen Kırılma Eğrisi (Kolon 7)	56
4.12. Elastik Polimerde B+T İçin Toluen Kırılma Eğrisi (Kolon 7)	57
4.13. Saf Polimerde Benzen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi	58
4.14. Elastik Polimerde Benzen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi	59
4.15. Saf Polimerde Toluen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi	60
4.16. Elastik Polimerde Toluen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi	60
4.17. Saf Polimerde B+T Karışımında Benzen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi	61
4.18. Elastik Polimerde B+T Karışımında Benzen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi	62
4.19. Saf Polimerde B+T Karışımında Toluen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi	62

4.20.	Elastik Polimerde B+T Karışında Toluen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi	63
4.21.	Benzen İçin Elde Edilen İzotermilerin Literatürdeki GAK Adsorpsiyon İzotermi ile Karşılaştırması	64
4.22.	Toluen İçin Elde Edilen İzotermilerin Literatürdeki GAK Adsorpsiyon İzotermi ile Karşılaştırması	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı Organik Bileşikler ve Kimyasal Özellikleri (25 °C’de)	5
2.2. Benzenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
2.3. Toluenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	10
2.4. Etilbenzenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	12
2.5. Ksilenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	15
2.6. İç Faz Hacim Oranları(\emptyset) ile PolyHIPE Malzemelerin Yüzey Alanındaki Değişim	31
3.1. Kolon Deneylerinde Kullanılan Adsorbent ve Kirleticinin Cinsi ve Miktarları İle Pompa Debileri	39
4.1. Kolonlar İçin Dispersiyon Katsayıları	47
4.2. Kırılma Eğrilerinden Benzen ve Toluenin Adsorplandığı Konsantrasyonlar	48
4.3. Polimerler İçin Benzen ve Toluenin Adsorpsiyon Katsayıları ve Adsorplanma Kapasiteleri	63

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Günümüzde en önemli su kirliliği problemlerinden biri insan sağlığına ve çevreye toksik etki eden organik ve inorganik maddeleri içeren atıksulardır. Bu atıksuların arıtılmadan veya istenen standarda indirgenmeden alıcı ortama deşarj edilmesi sonucu sudaki yaşamın zehirli hale dönüşmesi ve böylece kullanılabilir su kaynaklarının kullanılamaz hale gelmesi, ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır.

Organik bileşiklerden kaynaklanan kirliliğinin önemli bir kısmını uçucu organik bileşikler (UOB) oluşturmaktadır. Uçucu organik bileşikler, toksik etkileri, kalıcılıkları ve insan sağlığı üzerine kanserojen etkileri nedeniyle çevre ortamında önemli bir sınıfa sahiptir. Sudaki organik bileşiklerin üç temel kaynağı; doğal olarak meydana gelen organik maddelerin parçalanması, evsel ve endüstriyel faaliyetler, su arıtımı ve taşınımı boyunca meydana gelen reaksiyonlardır [Almeida and Boas, 2003]. Su ortamında en çok bulunabilecek bilinen UOB'ler arasında, BTEX (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen) klorlu benzen, diklorometan (DCM), kloroeten (vinilklorit), trikloroetilen, tetrakloroetilen, ve karbon tetraklorit sayılabilir. Bu bileşikler denizlere, yer altı sularına ve içme suyu kaynaklarına endüstriyel deşarjlar ve petrol türevlerinin sızması gibi yollarla ulaşmakta ve risk oluşturmaktadırlar [Niri et al. ,2008]. BTEX kimyasal ve petrokimyasal atıksularda sıklıkla rastlananan tipik toksik uçucu organik bileşiklerdir [Lin and Huang, 1999]. EPA'ya göre içme suyu için limit değerleri benzen toluen, etilbenzen ve ksilen için sırasıyla 5, 1000, 700, 10000 µg/L'dir [Yazdi et al. 2008].

BTEX içeren atıksuların arıtımı, kimyasal ve petrokimyasal endüstrilerin atıksularının arıtımının gerekli bir parçası olmaktadır. Geleneksel olarak aktif çamur arıtımı çok geniş ölçüde kullanılan bir metottur. Fakat bu metot 100 mg/L'den çok daha az konsantrasyondaki BTEX bileşiklerinin arıtımında etkili olabilmektedir. Yüksek

konsantrasyonlardaki BTEX bileşiklerinin gideriminde ise fiziksel ve kimyasal arıtım metotları kabul edilebilir alternatifler sunabilmektedir. Kimyasal bir alternatif olarak yakma ve wet air oxidation, yüksek yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olmalarına rağmen, sulu çözeltilerden BTEX gideriminde hızlı ve etkilidirler [Lin and Huang, 1999]. Fiziksel bir alternatif olarak ise adsorpsiyon teknolojisi, BTEX gideriminde etkili bir şekilde yıllardır kullanılmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyon sistemleri, özellikle uçucu organik bileşiklerin gideriminde en etkili teknolojilerden biri olarak tanımlanmaktadır [Daifullah and Girgis, 2003].

Bu çalışmada su kaynaklarını çeşitli şekillerde kirleten BTEX bileşiklerinin adsorpsiyon metodu ile giderim verimi araştırılmıştır. Bunun için bir tür polimer geliştirilmiş ve çeşitli sülfonlama derecelerinde benzen ve toluenin kırılma eğrileri elde edilmiştir. Kırılma eğrilerinden yararlanarak polimerin adsorpsiyon izotermi belirlenmiş ve denge durumunda bu polimerlerin adsorpsiyon kapasiteleri bulunmuştur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Uçucu Organik Bileşikler

Son yıllarda yaygın çevre kirliliği ve buna bağlı olarak insan sağlığı üzerine etkileri çevre kirliliği kontrolünün öncelikli alan olmasını gerektirmektedir. Bu etkiler, karaciğer ve böbrek bozuklukları, solunum sistemi düzensizlikleri, kalp hastalıkları, alerji, deri hastalıkları ve diğer birçok hastalığın oluşması ve büyümesinin yanı sıra hava, su ve toprağın yok olmasını içermektedir. Günümüz endüstriyel toplumların gelişimi, çok geniş miktarda ve farklı türde sentetik organik kimyasalların oluşması ve çoğalmasına yol açmaktadır [Daifullah and Girgis, 2003].

Yapısında en az bir karbon ve hidrojen atomu bulunan ve 25 °C'de en az 10 Pa'lık buhar basıncına sahip olan organik maddeler, uçucu organik bileşikler (UOB) olarak tanımlanmaktadır [Kalender, 2003]. Uçucu organik bileşiklerin kaynama noktaları 50-260 °C arasında değişmektedir. Düşük kaynama noktaları nedeniyle iç ortam havasında buhar halinde bulunurlar [Alyüz ve Veli, 2006]. Bu bileşikler ya gaz halinde ya da sıvı ve katı fazdan buharlaşma yoluyla havaya verilmektedir. Ayrıca bu bileşikler atmosferdeki su buharı yağmur ve rüzgarın etkisiyle su ve toprağa da geçerek büyük ölçüde kirliliğe sebep olurlar [Kalender, 2003].

Başka bir tanıma göre ise UOB'ler; normal şartlar altında önemli ölçüde buharlaşan ve atmosfere yayılan, çoğunlukla karbon ve hidrojen atomundan oluşmuş, yeteri kadar yüksek buhar basıncına sahip olan organik kimyasal bileşikler olarak tanımlanmaktadır [Yazdi et al., 2008]. Yapılan bir araştırmaya göre yüksek uçucular 0-100 °C arasında, uçucu organik bileşikler 50-150 °C arasında, yarı uçucular 240-400 °C arasında ve uçucu olmayan organikler ise 400 °C'nin üzerinde buharlaşabilen maddelerdir. Yüksek uçucuların 25 °C'deki buhar basıncı >380 mmHg, uçucu organik bileşiklerin 25 °C'deki buhar basıncı <380 mmHg, yarı uçucuların 25 °C'deki buhar

basıncı 10^{-7} - 0.1 mmHg ve uçucu olmayan organik bileşiklerin 25 °C'daki buhar basıncı ise $<10^{-7}$ mmHg aralığında değişmektedir [Spicer et al.,2002 ; Yılmaz, 2006]. Çizelge 2.1'de bazı organik bileşiklerin kimyasal özellikleri verilmektedir.

Çevrede en sık bulunan kirleticiler, ciddi kirlilik etkileri ve doğada kalıcılıkları nedeniyle çevresel sorunlara neden olan hidrokarbonlar, poliklorlu bifeniller ve dioksinler, sentetik polimerler, alkilbenzil sülfonat, petrol ve petrol türevi olan organik bileşikler, pestisitler ve ağır metallerdir [Sousa et al. 2008]. Organik bileşiklerden kaynaklanan kirliliğinin önemli bir kısmını uçucu organik bileşikler oluşturmaktadır. Uçucu organik bileşikler, evsel atıklar, fosil yakıtların yakılması, petrokimyasal (petrol rafinerileri, petrol istasyonları) [Kalender, 2003], plastikler, solvent ekstraksiyonu gibi endüstriyel faaliyetler ile tarımsal alanlardaki (pestisit, herbisit kullanımı) insan faaliyetleri sonucu oluşurlar [Daifullah and Girgis, 2003].

UOB'ler birçok endüstriden ve taşıtlardan atmosfere yayılan hava kirleticilerinin önemli bir grubudur. Kimya, petrokimya, ilaç ve kozmetik endüstrileri başta olmak üzere birçok endüstriyel işlemlerden gerek bina içine ve gerekse dış atmosfere yayılmaktadırlar. Akaryakıtın doldurulması, boşaltılması, nakli ve tankerlere - tüplere sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) doldurulması esnasında çevreye hidrokarbon buharı yayımı olmaktadır [Broderick and Marnane, 2002]. Bina içine yayılan UOB'ler bu ortamlarda çalışan insanların sağlığını olumsuz olarak etkiler, dış atmosfere yayılan UOB'ler ise atmosferin en alt tabakasında (troposfer) ozon oluşumuna ve çeşitli reaksiyonlar sonucu daha başka zararlı kimyasalların (örneğin, peroksiasetil nitrat: PAN) oluşumuna neden olurlar. Klor, flor, brom ve iyot gibi alkali elementleri yapısında bulunduran UOB'ler (örneğin, diklorometan) ise stratosfere ulaştıklarında bu tabakada yoğun olarak bulunan ve zararlı ultra-viole (UV) ışınların yeryüzüne ulaşmasını engelleyen ozonun parçalanmasına neden olurlar [Yılmaz, 2006].

Çizelge 2.1. Bazı Organik Bileşikler ve Kimyasal Özellikleri (25 °C’de) [Kenneth, 2008; ATSDR 2007; ATSDR 2000]

Bileşik	Moleküler Yapısı	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Sudaki Çözünürlüğü (mg/L)	Buhar Basıncı (atm)
Benzen	C ₆ H ₆	78,11	1800	0,135
Toluen	C ₇ H ₈	92,14	535	0,0417
Etilbenzen	C ₈ H ₁₀	106,17	160	0,0158
m-ksilen	C ₈ H ₁₀	106,17	161	0,0123
o-ksilen	C ₈ H ₁₀	106,17	178	0,0107
p-ksilen	C ₈ H ₁₀	106,17	162	0,0112
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07	Her oranda karışır	0,0871
İzopropanol	C ₃ H ₈ O	60,1	Her oranda karışır	0,0631
Metanol	CH ₄ O	32,04	Her oranda karışır	0,200

UOB’lerin iç ortamdaki konsantrasyonları üzerinde havalandırma, sıcaklık gibi faktörlerin yanında uygulamadan sonra geçen sürenin de çok önemli olduğu görülmektedir. Yapı malzemelerinde bulunan UOB’ler çabuk buharlaşabilme özellikleri ile en fazla inşaatçı çalışan işçileri etkilemektedir. Duvar yapımında kullanılan alçı blok ve levhalarda ksilen ve toluen türü UOB’ler bulunurken, betonun yapısında formaldehit bulunmaktadır. İnşaat sıvasında en çok rastlanan uçucu organik bileşikler, etil benzen formaldehit, ve toluendir. Toluen ayrıca duvar kağıtlarının yapısında da bulunmaktadır. Özellikle iç yüzey kaplamalarında kullanılan işlem görmüş ahşap ve yapay ahşaplar ile boya, vernik, cila gibi malzemeler de iç ortam havasında bulunan etil benzen, tri-metil benzen, ksilen gibi UOB’lerin önemli kaynaklarıdır. UOB içeren bu malzemelerin kullanımından sonra geçen süre uzadıkça maruziyet seviyesi düşmektedir [Alyüz ve Veli, 2006].

Toprağı kirleten petrol ve petrol türevleri ve atmosferdeki UOB'ler birkez çevreye yayıldıklarında, toprak vasıtasıyla yer değiştirme potansiyeline sahiptirler ve yeraltı sularını kirletirler [Daifullah and Girgis, 2003].

Ayrıca UOB'ler içme suyunda ve denizlerde de yaygın kirleticilerdir. Su ortamında en çok bulunabilecek UOB'ler, BTEX, klorlu benzen, diklorometan (DCM), kloroeten (vinilklorit), trikloroetilen, tetrakloroetilen, ve karbon tetraklorittir. Bu bileşikler denizlere, içme suyu kaynaklarına ve yeraltı sularına endüstriyel deşarjlar, petrol ve petrol türevlerinin sızması gibi yollarla ulaşmakta ve risk oluşturmaktadırlar [Niri et al., 2008]. EPA'ya göre içme suyu için normal sınır değerleri benzen, toluen, etil benzen ve ksilen için sırasıyla, 5, 1000, 700 ve 10000µg/L değerindedir. Bu bileşikler solunum bozuklukları ve kansere sebep olabilmektedir. Bunun yanısıra BTEX, küresel ısınma, ozon tabakasının delinmesi ve koku rahatsızlıkları gibi temel çevresel problemlere yol açmaktadırlar [Yazdi et al., 2008].

2.1.1. UOB'lerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Düşük konsantrasyonlarda uyuşukluk, baş ağrısı ve yorgunluk gibi özellikle sinir sistemiyle ilgili şikayetlere sebep olan UOB'ler, maruziyetin kronik hale gelmesi ile kanserojen etkiler göstermektedirler. Ayrıca düşük konsantrasyonlardaki UOB'lere sürekli maruziyet, solunum yolu hastalıklarına ve astıma sebep olmaktadır. Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen (BTEX) ve stiren yüksek toksisiteleri ile en zararlı UOB'ler olarak gruplandırılabilirler. Maruz kalınan konsantrasyon yükseldikçe etkilerin ağırlaştığı, koma ve ölüme kadar gidebildiği görülmüştür [Kalender, 2003]. Petrol ve petrol türevlerinde bulunan BTEX bileşikleri dünya çapında bir çok alanda yüksek toksisite ve kanserojen etkileri nedeniyle, düşük konsantrasyonlarda bile sorun teşkil etmektedirler [Sousa et al., 1998]. Özellikle merkezi sinir sistemi üzerinde çok önemli etkileri olabilmektedir [Yazdi et al., 2008].

2.1.2. Benzen

Aromatik hidrokarbon bileşiklerinin prototipi olan benzen hoş kokulu, renksiz, sıvı halde bulunan bir maddedir. Benzenin erime noktası 5,5 °C, yoğunluğu 0,87 g/cm³, kaynama noktası 80,1 °C'dir. Oda sıcaklığında yüksek buharlaşma basıncına (20 °C'de 9,95 kPa) sahip olduğundan hızla buharlaşabilir. Çizelge 2.2'de benzenin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir [ATSDR, 2007]. Suda kolaylıkla çözünebilen benzen (25 °C'de 1,8 g/L) organik çözücülerle de karışım oluşturabilir. Toluen (metil benzen), ksilen (dimetil benzen), benzin, aseton, eter, stiren, anilin ve hekzan gibi birçok bileşik, benzen türevleri olarak bilinir. Benzen ve türevleri; kömür katranı distilasyonu, alifatik hidrokarbonların yüksek basınç ve ısı altında aromatize edilmesi ve petrolden sentez yoluyla elde edilirler [Tözün ve Ünsal, 2008; ATSDR, 2007].

Çizelge 2.2. Benzenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [ATSDR, 2007].

Özellik	Bilgi
Molekül formülü	C ₆ H ₆
Molekül Ağırlığı	78,11 g/mol
Fiziksel Durum	Renksiz, açık sarı
Erime Noktası	5,5 °C
Kaynama Noktası	80,1 °C
Çözünürlük (25 °C'de suda)	1,8 g/L
Organik çözücülerde çözünürlük	Alkol, kloroform, eter, karbon disülfid, aseton, karbon tetra klorit
Buhar Basıncı (20 °C)	75 mm Hg
Viskozite (20 °C)	0,65 cP

2.1.2.1. Endüstriyel Kaynakları ve Kullanımı

Benzen, gerek fiziksel özellikleri gerekse benzerlerine göre çok daha ucuz olması nedeniyle, endüstride çok yaygın kullanılan çözücülerden biridir. Bu amaçla, kundura, çanta gibi deri eşyalar ile karton kutu imalatında yapıştırıcı olarak, kuru temizleme, madeni aletleri temizleme, matbaacılıkta boya eritme, silindirleri temizleme, oto ve yıldız boya eritme, seyreltme işlerinde kullanılır. Ayrıca kauçuk ve film sanayinde de geniş çapta kullanıma sahiptir. Boyaları inceltmek amacı ile yaygın olarak kullanılan tiner bileşiklerinin içinde de benzen bulunmaktadır. Benzen, kimya ve ilaç sanayinde bazı maddelerin sentez yoluyla üretiminde de kullanılmakta olup, günümüzde üretilen benzenin yaklaşık yarısının stiren üretimi için kullanıldığı tahmin edilmektedir. Benzen, enerji değeri yüksek olduğundan bazen doğrudan, bazen de benzine karıştırılmak suretiyle yakıt olarak da kullanılmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılan benzinin yaklaşık % 2-3 oranında benzen, % 30-50 oranında diğer aromatikleri içerdiği bildirilmektedir [Tözün ve Ünsal, 2008]. Benzen türevleri de sanayide yaygın olarak kullanılan maddelerdir. Örneğin; toluen, ksilen boya ve yapıştırıcı sanayinde, anilin boya sanayinde, benzenin halojenli bileşikleri olan klorlu hidrokarbonlar pestisit olarak kullanılmaktadır [ATSDR, 2007].

2.1.2.2. Doğal Kaynaklı Benzen Üretimi

Çevrede benzenin en önemli kaynakları endüstriyel prosesler olmasının yanısıra, volkanik patlamalar ve orman yangınlarından kaynaklanan gaz emisyonları da benzenin doğal kaynaklarıdır. Ayrıca benzen, ham petrol, benzin ve sigara dumanında da bulunmaktadır [ATSDR, 2007].

2.1.2.3. İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Benzen vücuda daha ziyade solunum yolu ile alınır. Vücuda alınan benzenin yaklaşık % 50'si absorbe olurken, geri kalanı yine solunum yolu ile dışarı atılır. Yiyecekler ve su ile sindirim yoluyla vücuda alınan benzen miktarı minimum düzeydedir. Deri yoluyla vücuda alınan benzen, organizmaya ciddi zararlar verecek kan konsantrasyonlarına ulaşamaz. Bununla birlikte deri yoluyla absorpsiyonun ciddiyeti, maruziyet süresinin kısaltılması ve maruz kalan deri yüzeyi alanının küçültülmesi sağlanarak azaltılabilir [Tözün ve Ünsal, 2008].

Benzen kısa süreli etkilerinden ziyade, daha çok kanserojen özellikleri nedeniyle önem taşımaktadır. Bir çok kanser türü için risk faktörü olarak bilinmektedir. Ayrıca, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından insan kanserojeni (Grup 1) olarak tanımlanmış bir maddedir. Yüksek konsantrasyonlardaki benzene uzun süreli maruziyet başta kan kanseri olmak üzere, karaciğer, akciğer, mesane, mide, pankreas ve beyin kanserlerinin görülme riskini arttırmaktadır. Kanserijenik etkisinin yanında kromozomlarda kırılmalara ve lenfositlerde DNA hasarlarına da yol açmaktadır [Tözün ve Ünsal, 2008].

2.1.3. Toluen

Toluen, benzene benzer, keskin bir kokusu olan, uçucu, renksiz, güçlü ışık kırıcı, berrak bir sıvıdır. Bir organik çözücü olarak endüstride kullanılan tinerin temel bileşenidir ve iyi bir çözücüdür. Aromatik hidrokarbonlar grubundandır. Bir metal grubunun benzen molekülünün bir hidrojen atomuna yerleşmesiyle oluşur. Kimyasal ismi metil benzendir, kimyasal formülü $C_6H_5CH_3$ 'dür. Toluol, metil benzol, fenil metan, metasit isimleriyle de anılır. Toluen 4,4 °C (40 °F)' nin üstündeki sıcaklıklarda yanıcıdır, ayrıca oda sıcaklığında oldukça tehlikelidir. Uçucudur, buharı havadan ağırdır ve oda tabanında birikebilir. Bir çok organik çözücüyle kolaylıkla karışabilir, fakat suda az çözünür. Yoğunluğu sudan azdır ve su yüzeyinde bir tabaka oluşturur [Karabulut, 2007; ATSDR 2000]. Çizelge 2.3'te toluenin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Toluenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [ATSDR, 2000].

Özellik	Bilgi
Molekül formülü	C ₇ H ₈
Molekül Ağırlığı	92,14 g / mol
Fiziksel Durum	Berrak, tortusuz
Erime Noktası	- 95 °C
Kaynama Noktası	110,6 °C
Çözünürlük (25 °C’de suda)	534,8 mg / L
Organik çözücülerde çözünürlük	Çözünür
Buhar Basıncı (20 °C)	28,4 mm Hg
Viskozite (20 °C)	0,590 cP

2.1.3.1. Kaynakları ve Kullanımı

Öncelikli olarak ham petrolün damıtılmasıyla elde edilen toluen ABD’de en çok üretilen kimyasallar arasında yer almaktadır. Toluen günümüzde başlıca rafinerilerde (% 87), etilen ve propilen üretimi sırasındaki kaçan buharlardan (% 9) ve (% 4) diğer süreçlerden üretilmektedir. Ayrıca toluenin doğal kaynakları olarak bazı bitki türleri de vardır.

Toluen önemli bir kimyasal ürün ve çözücüdür. Diğer çözücüler benzen ve ksilenden çok daha fazla miktarlarda kullanılır. Çözücü olarak boyalarda, mürekkeplerde, incelticilerde (tiner), sıva ve astarlarda, yapıştırıcılarda, verniklerde ve diğer solvent gerektiren bileşiklerde kullanılır. Oktan miktarını artıran bir komponent olarak (ABD’de yıllık üretilen toluenin % 95’inden fazlası) benzinle karıştırılır. Toluen diisosiyanat, benzoik asit, benzaldehit, ksilen, toluensulfonikloroit gibi kimyasalların büyük miktarlarda organik sentezinde kullanılır. Sonuçta toluenin boya ve astar kaplama endüstrileri, mürekkep yapımı, yapıştırıcıların içi, kauçuk ve deri endüstrisinin çeşitli dalları gibi geniş kullanım alanları vardır [Karabulut, 2007].

2.1.3.2. Çevresel Etkileri

Toluen çoğunlukla endüstriyel kullanım sonucu çevreye girer. Toluen içeren kimyasallarla çalışıldığında kolaylıkla buharlaşan toluen soluduğumuz havaya karışır. Toluen, benzin istasyonları ve diğer tesislerdeki yeraltı depolama tanklarındaki sızıntıların yanı sıra solventler ve petrol ürünlerinden kaynaklanan dökülmeler sonucu yüzeysel sulara ve yeraltı sularına girer. Yeraltı depolama tanklarından petrol ürünleri sızıntısı toprağı da kirletir. Atık gömme ya da atık düzenleme alanlarındaki toluen içeren ürünler toprağı ve atık alanlarına yakın sulara girebilir. Genellikle çevrede kalmaz, topraktaki mikroorganizmalar tarafından diğer kimyasallara kolaylıkla parçalanır ve yüzeysel sulardan ve yüzey toprağından buharlaşır. Toprakta biriken toluen yüzeye çıkarıldığında buharlaşarak havaya geçer. Sudaki çözünürlüğü çok düşük olup su yüzeyinde bir tabaka oluşturur [ATSDR, 2000].

2.1.3.3. İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Toluene solunum yoluyla uzun süre maruz kalmaktan ilk etkilenen hücreler merkezi sinir sistemi hücreleridir. Bu özelliğı anestetik maddelerle benzerdir. Toluenin akut etkileri, baş ağrısı, baş dönmesi, konfüzyon, bulantı, bulanık görme, ataksi, tremor, algıda bozukluk, halüsinasyonlar, nöbet gibi merkezi sinir sistemi bulgularıyla birlikte ventriküler aritmi, kimyasal pnömoni, solunum depresyonu, bulantı, kusma ve elektrolit dengesizliğı görülebilir. Ağır olgularda koma, kovülziyon ve akciğer yetmezliğine bağılı ölümler rapor edilmektedir. Toluenin kronik intoksikasyon bulguları spesifik değildir. Yorgunluk, bitkinlik, iştahsızlık, bulantı, kusma, baş ağrısı, sinirlilik, hafıza kayıpları, konsantrasyon güçlüğü gibi merkezi sinir sistemi şikayetlerinin yanısıra otonomik disfonksiyon, vestibulo-oküler bozukluk, embriyonik, endokrin, renal ve hepatik hasarlara da yol açabilmektedir [Karabulut, 2007].

Toluene 200 ppm'den daha az kronik maruziyetler baş ağrısı, yorgunluk ve bulantıyla kendini belli eder. Tekrarlıyan 200-500 ppm toluen maruziyetine uğrayan işçilerde koordinasyon (uyum) azalması, unutkanlık ve iştah kaybı bildirilmiştir. Bazı

işçilerde geri dönüşümlü optik sinir hasarı gelişebilir. Tinerin kötü kullanımına bağlı kronik toluen maruziyeti kalıcı nöropsikiyatrik bozukluklarla sonuçlanabilir. Kas hasarı, kardiovasküler bozukluklar, renal tubüler hasar ve ani ölüm kronik toluen kötü kullanımında görülmüştür [Karabulut, 2007].

2.1.4. Etilbenzen

Etilbenzen, aromatik kokusu olan, renksiz, yanıcı ve parlayıcı bir sıvıdır. Kimyasal formülü $C_6H_5CH_2CH_3$ tür ve etil benzol ve fenil etan isimleriyle de anılmaktadır. Uçucudur, buharı havadan ağırdır ve oda tabanında birikebilir. Bir çok organik çözücüyle kolaylıkla karışabilir, fakat suda az çözünür. Yoğunluğu sudan azdır ve su yüzeyinde bir tabaka oluşturur. Yandığında toksik gazlar üretebilir [NFPA, 1994; ATSDR, 2007]. Çizelge 2.4’de Etilbenzenin fiziksel ve kimyasal özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 2.4. Etilbenzenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [ATSDR, 2007].

Özellik	Bilgi
Molekül formülü	C_8H_{10}
Molekül Ağırlığı	106,17 g/mol
Fiziksel Durum	Renksiz, sıvı
Erime Noktası	- 95 °C
Kaynama Noktası	136,2 °C
Çözünürlük (25 °C’de suda)	160mg/L 177 mg/L 208 mg/L
Organik çözücülerde çözünürlük	Çözünür
Buhar Basıncı (20 °C)	7 mm Hg
Viskozite (20 °C)	0,669 cP

2.1.4.1. Kaynakları ve Kullanımı

Etilbenzen, doğal olarak ham petrolde bulunan ve havacılık ve otomotiv yakıtlarının bir bileşeni olan aromatik bir hidrokarbondur. Organik çözücü olarak ve stiren ile sentetik kauçuk üretiminde kullanılmaktadır.

Etilbenzen temel olarak alüminyum triklorit katalistlerle desteklenen sıvı faz çamur reaktörlerde etilen ile benzenin alkilasyonu ile üretilmektedir. Benzenin alkilasyonu; bir etil grubunun, bir benzen molekülünün halka şeklindeki yapısına, halka yapısını değiştirmeden bağlandığı bir reaksiyondur. Bu reaksiyonun ardından etilbenzen oluşur [<http://www.chemorbis.com/tr>]. Etilbenzenin diğer üretim metotları; asetofenondan hazırlama, naftenin dehidrojenasyonu, katalitik kristalleştirme ve aromatikleştirme, karışım halindeki ksilenden fraksiyonel olarak ayırılma, etilmagnezyum bromit ve klorobenzenin reaksiyonu, kömür petrol ekstraksiyonu ve BTX (benzene, toluene,ksilen)'den geri kazanım sayılabilir [ATSDR, 2007]

Etilbenzen daha çok endüstride ve tüketim ürünlerinde kullanılmaktadır. Endüstri alanında kullanılan etilbenzen doğal olarak petrol ve petrol ürünlerinde bulunmaktadır ve çok büyük bir miktarı Amerika'da üretilmektedir. Bunun da çoğunluğu stiren üretiminde ve yakıtta kullanılmaktadır. Ayrıca, selüloz asetat, dietilbenzen, sülfonik asit, propilen oksit, α -metilbenzil alkol üretiminde de kullanılmaktadır. Etilbenzen içeren tüketim ürünleri; benzin, boya, mürekkep, pestisitler, vernik, tutkal ve tütün ürünleri sayılabilir [ATSDR, 2007].

2.1.4.2. Çevresel Etkileri

Yaygın kullanımı ve üretimi nedeniyle etilbenzen önemli bir endüstriyel kimyasaldır. Çevreye yayılması üretim, işleme ve ambalajlama boyunca meydana gelmektedir. Aynı zamanda arabaların egzozlarından ve tütün ürünlerinden de atmosfere geçmektedirler. Çevreye bırakılan etilbenzenin çoğunluğu atmosferde bulunmaktadır. Etilbenzen, yeraltı depolama tanklarından ve düzenli depolama alanlarından petrol ve

petrol türevlerinin sızıntıları, endüstriyel ve evsel atıkların kötü şekilde bertarafı sonucu toprağa geçebilmekte ve yeraltı sularını kirletmektedirler. Yüzey suları, toprak gözenek suları ya da yeraltı sularında çözülmüş haldeki etilbenzen, doymuş buhar konsantrasyonuna ulaşana kadar mevcut bir atmosferik bölgeye geçmektedir. Toprak ve sulardan kolaylıkla havaya geçer. Havada güneş ışığının da yardımıyla üç günden daha az bir sürede parçalanmaktadır. Limanlar ve nehirler gibi yüzeysel sularda etilbenzen suda doğal olarak bulunan diğer bileşikler ile reaksiyona girerek parçalanmaktadır. Topraktaki etilbenzen ise toprak bakterileri tarafından parçalanmaktadır [ATSDR, 2007].

2.1.4.3. İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Etilbenzenin insan sağlığı üzerindeki etkileri ortam havasında ne kadar etilbenzen olduğuna, ne kadar maruz kaldığına ve ne kadar uzun sürdüğüne bağlıdır. Kısa süreli yüksek konsantrasyonda etilbenzene maruz kalmak göz ile boğazda tahrişlere, baş dönmesi ve kontrol kayıplarına neden olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından yapılan bir araştırmaya göre uzun süre etilbenzene maruz kalma, insanlarda kansere neden olabilmektedir [ATSDR, 2007].

2.1.5. Ksilen

Dimetilbenzen ve ksilol olarak da adlandırılan ksilen, genel olarak renksiz, hoş kokulu ve kolaylıkla tutuşabilir bir sıvıdır. Yoğunluğu yaklaşık olarak 0,87 g/mL, sudaki çözünürlüğü ise çok düşük (106 mg/L) olduğu için suyun üzerinde bir tabaka oluşturmaktadır. Doğal olarak petrol ve kömür katranında bulunmaktadır. Ticari teknik ürün olan ksilen karışımı yaklaşık % 40 m-ksilen, % 20 o-ksilen % 20 p-ksilen ve az miktarda toluenin yanısıra etilbenzen içermektedir [http://rais.ornl.gov/tox/profiles/xylene.shtml#t2].

Ksilen, benzenden türetilmiş üç aromatik hidrokarbon grubunun genel adıdır. İzomerler olarak adlandırılan bu üç grup, benzen halkasına iki metil grubunun farklı şekillerde bağlanmasıyla oluşmaktadır ve orto-ksilen, meta-ksilen ve para-ksilen olarak adlandırılmaktadır [OSHA, 2007]. Benzenden türetilmiş bu izomerlerin kimyasal özellikleri birbirinden farklıdır. Çizelge 2.5’ de ksilenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden bazıları özetlenmiştir.

Çizelge 2.5. Ksilenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [ATSDR, 2007].

Özellik	Ksilen	m-Ksilen	o-Ksilen	p-Ksilen
Molekül Ağırlığı	106,16 g/mol			
Molekül Formülü	C_8H_{10} ($C_6H_4C_2H_6$)			
Fiziksel Durum	Renksiz, sıvı			
Erime Noktası	-----	-47,8 °C	-25,2 °C	13,2 °C
Kaynama Noktası	137-140 °C	139,1 °C	144,5 °C	138,4 °C
Çözünürlük (25 °C’de suda)	106 mg/L	161 mg/L	178 mg/L	162 mg/L
Organik çözücülerde çözünürlük	Alkol, eter ve diğer çözücülerde her oranda çözünür			
Buhar Basıncı	6,72 mmHg (21 °C’de)	8,29 mmHg (25 °C’de)	6,61 mmHg (25 °C’de)	8,84 mmHg (25 °C’de)

2.1.5.1. Kaynakları ve Kullanımı

Doğal olarak petrol, benzin ve kömür katranı ve uçak yakıtında bulunan ksilen, orman yangınları ve kimyasal edüstrilerin petrol ve türevlerinden ksilenin üretilmesi sırasında oluşmaktadır. Ksilen (dimetilbenzenler) kimyasal sentezlerde, tüketim ürünlerinde ve tarımsal kimyasallarda geniş ölçüde kullanılan uçucu solventlerdir [ATSDR, 1993]. Ksilen yine solvent olarak matbaacılık, lastik ve deri endüstrilerinde kullanılmaktadır. Ayrıca temizlik maddelerinde, vernik, boya ve tinerde de diğer solventlerle birlikte geniş ölçüde kullanılmaktadır [ATSDR, 2007].

2.1.5.2. Çevresel Etkileri

Sıvı haldeki ksilen toprağa ve yüzeysel sulara ve yeraltı sularına sızıntı yoluyla geçerek toprağı, yüzeysel suları ve yeraltı sularını kirletmektedirler. Ksilen içeren ürünler üretildiğinde, paketlenildiğinde, deniz yoluyla sevkiyatı yapıldığında ve kullanıldığında çevreye girebilirler. Ksilenin birazı nehir ve göllere geçmesine rağmen, çoğu kaza sonucu buharlaşarak havaya geçer. Atık alanına gömme ya da depolama boyunca çevresel bir sızıntının sonucu olarak ya da kaza (deniz taşımacılığı sırasında sızıntı ile) sonrasında büyük bir miktarı hava, su ve toprağa geçebilir [ATSDR, 2007].

Ksilen kolaylıkla buharlaştığı için, topraktan ve sudan güneş ışığının yardımıyla ve daha az zararlı kimyasallarla parçalanarak atmosfere geçebilmektedir. Bu yüzden toprak üst katmanında ve yüzeysel sularda sürekli sızıntı ve kirletici kaynağı olmadığı sürece nadiren yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Toprak yüzeyi altındaki ksilen toprak boyunca taşınarak yeraltı suyuna geçer. Yeraltı suyunda sonunda küçük organizmalar tarafından parçalanmadan önce bir kaç ay kalabilir. Çeşitli şekillerde (kaza sonucu sızıntı, zararlı atık alanları ya da arazi doldurma alanlarından) toprağı kirleten geniş miktardaki ksilen toprak aracılığıyla taşınarak içme suyu kuyularını da kirletebilirler [ATSDR, 2007]; [<http://rais.ornl.gov/tox/profiles/xylene.shtml#t2>].

2.1.5.3. İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Ksilen vücuda çoğunlukla buharını teneffüs ederek solunum yoluyla, nadiren de ksilenle kirletilmiş yiyecek ve içecekleri yiyerek ve içerek ya da sıvı ksilenle doğrudan temas sonrasında deri yoluyla vücuda girmektedirler.

Kısa ve uzun periyotlar için yüksek seviyede maruz kalma baş ağrısı, baş dönmesi, kas koordinasyonu yetersizliği ve denge kaybına neden olabilmektedir. Kısa periyotlarda yüksek seviyede ksilene maruz kalan insanlarda deri, göz, burun ve boğaz

tahrişleri, nefes almada zorluk, akciğerlerde problem, tepki vermede gecikme, hafıza güçlükleri, mide rahatsızlıkları, karaciğer ve böbreklerde sorunlar görülebilmektedir. Yüksek seviyelerde baygınlık ve hatta ölümlere neden olabilmektedir [ATSDR, 2007].

2.2. UOB'lerin Giderim Yöntemleri

Çeşitli kaynaklardan atmosfere, toprağa yeraltı ve yerüstü su kaynaklarına yayılan, insanlara, bitkilere ve atmosferin normal bileşimine olumsuz etkiler yapan UOB'ler, bu olumsuz etkilerinden dolayı ya kaynakta atmosfere bırakılmadan önce yok edilmeli ya da bu bileşiklerin yerine alternatif başka bir madde kullanılmalıdır. Literatürde özellikle atmosferde düşük konsantrasyondaki UOB'lerin giderimi için fiziksel ve kimyasal yöntemleri içeren çok sayıda proses olduğu belirtilmektedir [Abumaizar R. J. et al., 1998]. Bu prosesler adsorpsiyon, absorpsiyon, yakma (termal veya katalitik), yoğuşurma, klorlama, biofiltrasyon, membran absorpsiyonu ve katalitik parçalama gibi yöntemlerdir. Bu yöntemlerin avantajlarının yanında dezavantajları da bulunmaktadır. [Yılmaz, 2006]. Yakma, katalitik yakma, klorlama gibi kimyasal prosesler özellikle karmaşık prosedürler içermekte, kimyasal ve yakıt ilavesi gerektirmekte ve işletme maliyetleri de yüksek olmaktadır. Aktik karbon adsorpsiyonu gibi fiziksel prosesler ise adsorbent yüksek maliyetle üretilmesi, rejenerasyonunun zor olması ve tehlikeli atığın taşınımı sırasındaki zorluklar gibi dezavantajlara sahiptirler [Abumaizar R. J. et al., 1998].

2.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir çözümden belirli maddeleri uzaklaştırmak için bu maddeleri tutma özelliklerine sahip adsorbent adı verilen maddelerin kullanılması işlemidir [Ünal, 2006]. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulması işlemine adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir [Kalender, 2003]. Suda çözülmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi adsorbat ve çözücü arasındaki çekim

kuvvetlerine bağlıdır. Su içinde bulunan polar olmayan çözülmüş moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket ederler. Bunun sonucunda çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorbent yüzeyi ıslanır. Kirletici bileşiklerin sulu çözeltilerden katı adsorbentler tarafından adsorpsiyon hızı artım proses verimi açısından önemli bir faktör olmaktadır [Ünal, 2006].

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitler, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir. Gaz fazda bulunan uçucu organik bileşiklerin teması gelerek adsorplanabildikleri başlıca gözenekli katılar; silika jel, aktif alümina, aktif karbon, zeolit, toprak olarak sayılabilir. Su gibi polar maddelere ilgi duyan adsorbentler “hidrofilik” (silika jel, zeolit ve gözenekli veya aktif alümina), ve sudan daha ziyade yağ ve gazlara ilgi gösteren adsorbentlere de (aktif karbon, polimer adsorbentler ve silikalitler) “hidrofobik” adsorbent adı verilir [Kalender, 2003].

2.2.1.1. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Su ve atıksu arıtımında katı-sıvı adsorpsiyonu önemli bir rol oynamaktadır. Bunları kısaca sıralamak gerekirse;

- İstenmeyen tat ve kokunun giderilmesi,
- İnsektisit, bakterisit gibi biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilen pestisitlerin alıcı ortamlara verilmeden önce üçüncül arıtımı olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol, BTEX, gibi) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin (UOB) ve rengin giderilmesi,

- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Klor giderimi amacı ile kullanılmaktadır [Şengül ve Küçükgül, 1997].

2.2.1.2. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin bir kombinasyonu önem kazanmaktadır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler (çözünürlük gibi) adsorpsiyon prosesi için önemlidir. Bir sıvı katı sisteminde çözücülerden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında, katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşımaktadır [YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Kimyasal Temel İşlemler Laboratuvarı Ders Notları].

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon şeklinde üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır:

2.2.1.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Van der Waals Adsorpsiyonu)

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış molekülleri adsorbent yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, zayıf van der Waals kuvvetleri ve Coulomb etkileşimleridir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Az seçimseldir ve katının tüm yüzeyini ilgilendirir. Adsorbat katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Fiziksel adsorpsiyon sonucunda, adsorplanmış tabaka kalınlığı, birden fazla molekülün kalınlığı kadardır. Adsorpsiyon ısısı düşüktür ve dolayısıyla küçük enerjili bir olaydır. Enerji değeri adsorplanmış mol başına 5-12 kcal/mol arasında değişir [Çoban, 2005]. Bunun yanında çok tabakalı [Ünal, 2006] ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür.

[Akpınar, 1998]. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğuşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır [Ünal, 2006].

Fiziksel adsorpsiyon polar ve polar olmayan yüzeylerde ortaya çıkar. Adsorpsiyon polar bir yüzeyde gerçekleşiyorsa, adsorplanan madde de polarsa, adsorpsiyon pozitif ve negatif yükler arasındaki elektriksel çekim kuvvetlerinden kaynaklanır. Hem yüzey, hem de adsorplanan molekül polar değilse aralarındaki adsorpsiyon çekim kuvvetleri oldukça karmaşıktır. Pozitif ve negatif polar olmayan yüklerin sürekli değişmekte olması nedeniyle polar olmayan fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmektedir [Çoban, 2005]. Fiziksel adsorpsiyonda çoğunlukla tüm katılar adsorplayıcı, tüm sıvı ve gazlar ise adsorplanan olabilirler [Ünal, 2006].

2.2.1.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile ara yüzey maddesi olarak kullanılan adsorbent molekülleri arasındaki kimyasal reaksiyonları kapsayan bir adsorpsiyon tipidir. Fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlüdür. Bu sırada oluşan kimyasal bağlardan dolayı adsorbent orijinalliğini yitirir [Çoban, 2005] ve ayrıca rejenerasyonu da oldukça zordur [Akpınar, 1998]. Yüzeyden adsorplanmış moleküllerin uzaklaştırılması için büyük miktarda enerji harcamak gerekmektedir. Bu esnada adsorbent zarar görebilir. Kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir [Ünal, 2006; Çoban, 2005], yüksek enerjilidir ve enerjisi 20-100 kcal/mol aralığında değişir. Sıcaklık arttıkça kimyasal adsorpsiyon hızı artar. Adsorplanmış tabaka tek bir molekülün kalınlığı kadardır.

Genellikle herhangi bir adsorpsiyon, sıcaklık yükselirken azalmalıdır. Adsorpsiyon, ısının yayılması ile birlikte hareket eder. Yüksek sıcaklıktaki adsorpsiyon, düşük sıcaklıktaki adsorpsiyondan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyon, düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığı için van der Waals adsorpsiyonu bütün şartlarda

meydana gelirken, kimyasal adsorpsiyon ise ancak yüzey ile adsorplanan moleküller arasında karşılıklı kimyasal etkileşme olduğunda gerçekleşir [Çoban, 2005].

Bazı adsorpsiyon olaylarında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon aynı anda gerçekleşebilir. Bazı sistemlerde düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda da kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon ancak yüzey ile adsorplanan moleküller arasında reaksiyon oluşuyorsa gerçekleşirken, fiziksel adsorpsiyon kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlarda da kendini gösterir [Çoban, 2005].

2.2.1.2.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardarda görülebilir [Ünal, 2006].

Adsorpsiyonu pH, sıcaklık, yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri gibi parametreler etkilemektedir. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon granül veya toz olarak kullanılabilir. Genel olarak aktif karbon kolonlara doldurulur ve atık su bu kolonlardan geçirilir. Doğal olarak bir müddet sonra aktif karbonun yüzeyi dolacağı için verimi düşer. Bu durumda aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir. Aktif karbonun temel olarak rejenere edilmesi sırasında rejenerasyon sıcaklığı bu bileşiklerin nihai arıtımını sağlar [Akpınar, 1998].

Polimerik reçineler ile toksik organik maddelerin adsorpsiyon yöntemiyle arıtımında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [Altunok, 1994].

2.2.1.3. Adsorbentin Geri Kazanılması

Adsorbent yüzeyine moleküller adsorplandıkça yeni moleküllerin adsorpsiyonu için daha az yer kalır ve sonuç olarak adsorbent etkin adsorplama niteliğini kaybetmeye başlar. Adsorbente etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine geri kazanım denilmektedir. Adsorbentin fiziksel kuvvetinin geri kazanım sürecine dayanıklı olması gerekmektedir. Ancak zamanla ısıl yayılma, büzülme ve sonuçta yapısının parçalanması nedeniyle bir miktar adsorbent kaybolabilir veya oksitlenebilir [YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Kimyasal Temel İşlemler Laboratuvarı Ders Notları].

2.2.1.4. Adsorpsiyon Prosesini Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesini etkileyen proseslerden birkaçı, adsorbatın (adsorbe olan madde) cinsi ve özellikleri, adsorbentin yüzey alanı ve partikül boyutları, pH ve sıcaklıktır.

2.2.1.4.1. Adsorbatın (Çözünen Maddenin) Cinsi ve Özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için önemli bir faktördür. Çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü ve çözünen arasındaki bağ kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Bunun nedeni, karbon sayısı artmasıyla, bileşiğin hidrokarbona daha fazla benzemesidir. Bileşiğin hidrokarbonlaşması ile hidrofob özelliği artar, hidrofob maddeler hidrofilik maddelere nazaran daha kolay adsorplanmaktadırlar [Akpınar, 1998].

2.2.1.4.2. Adsorbentin Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu

Adsorpsiyon prosesinde adsorbentin partikül boyutu ve yüzey alanı, proses hızını etkilemektedir. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı (toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı) ile doğru orantılıdır. Yani belirli ağırlıktaki adsorbentin sağlayabileceği adsorpsiyon miktarı, adsorbentin küçük parçalara ayrılmış ve gözenekli haline oranla daha büyüktür. Adsorbentin partikül boyutu ve adsorpsiyon hızı arasında ise ters bir orantı söz konusudur. Adsorpsiyon hızı partikül boyutu azaldıkça artar. Kısacası adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [Ünal, 2006].

2.2.1.4.3. pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'sı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler [Özvardarlı, 2006]. Organik asitler düşük pH'larda daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar yüksek pH'larda daha iyi adsorpsiyon özelliği gösterirler [Ünal, 2006].

2.2.1.4.4. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir [Özvardarlı, 2006].

2.2.1.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı ile madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi vermektedir ve başlangıç madde konsantrasyonu ile denge konsantrasyonu ölçülerek çizilmektedir. Adsorpsiyon izotermi geniş ölçüde sudaki organik maddelerin giderim proseslerinde kullanılan adsorbent adsorpsiyon özelliklerini tanımlamak ve adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek için kullanılmaktadır [Köklü, 2004].

İzoterm;

- (1) Alternatifler arasından en uygun adsorbantı seçmek,
- (2) Bir filtre içindeki adsorbantın ömrünü tespit etmek,
- (3) Adsorbantın geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek için kullanılabilir [Vergili, 2006].

Sıvıdan adsorpsiyonun söz konusu olduğu sistemler için adsorpsiyon izotermi tek bileşenlidir. Yani bir çözümden sadece çözünmüş maddenin adsorplanmasını ifade eder. Burada çözücünün aktivitesi sabittir yada başka deyişle, çözücünün varlığı dikkate alınmayıp ihmal edilebilir [Çoban, 2005].

Çevre mühendisliği uygulamalarında su ve atıksu arıtımında en çok kullanılan izoterm Langmuir, Freundlich ve B.E.T. (Brunauer Emmet ve Teller) izotermidir.

2.2.1.5.1. Langmuir İzotermi

Bu izotermde,

- Adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu,
- Adsorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği,
- Adsorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır [Köklü, 2004].

Langmuir adsorpsiyon izotermi, yüzeyin aktif adsorpsiyon merkezlerinden oluştuğunu kabul eder. Adsorplayıcı malzeme, sıvıyla temas ettiğinde, içindeki molekül ve atomlar bu aktif adsorpsiyon merkezlerince adsorplanırlar. Bu merkezlerin her biri tek bir molekül adsorplar. Adsorplanan moleküllerin aralarındaki etkileşmeler çok küçük olduğundan ihmal edilir. Adsorpsiyon merkezlerinin bağlanma enerjisi aynıdır. Adsorpsiyon tek tabakada oluşur ve dinamik bir adsorpsiyon dengesi söz konusudur. Yani, adsorplanan madde miktarı ile yüzeyden desorbe edilen madde miktarı dt zamanı içinde eşittir. Adsorpsiyon hızı adsorpsiyonun gerçekleşmediği yüzey ile, desorpsiyon da adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeyle orantılıdır [Çoban, 2005].

Langmuir izoterm modeli aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{a_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (2.1.)$$

Burada, a_L : Langmuir izoterm sabiti (L/g)

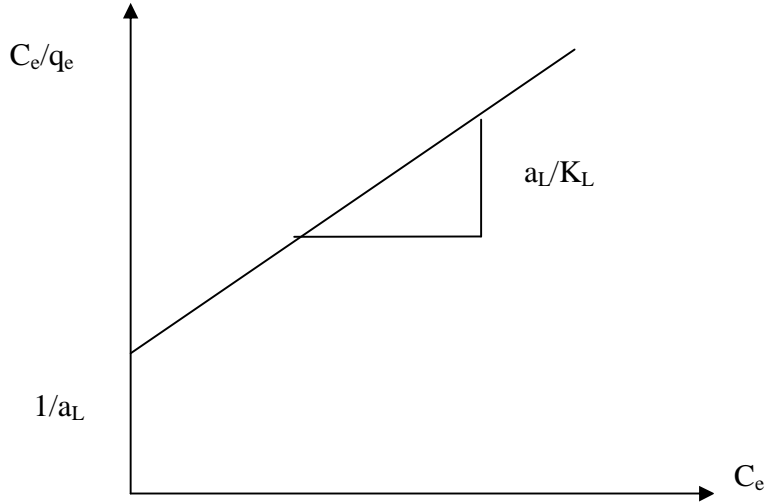
C_e : Denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

K_L : Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

q_e : Denge durumundaki katı fazda tutunan madde konsantrasyonu (mg/g)

Ayrıca K_L/a_L , mg/g cinsinden adsorpsiyon kapasitesini vermektedir.

Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.1. Langmuir İzoterminin Grafiksel Gösterimi [Köklü, 2004].

2.2.1.5.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi düşük konsantrasyonlu sıvı sistemlere uygulanır. Pürüzlü yüzeylerdeki adsorpsiyonda gözlenir. Freundlich izotermi, kaplanan yüzey kesri (q) arttıkça adsorpsiyon ısısının azaldığını varsayar. Çünkü, adsorpsiyon merkezlerinin adsorpladığı moleküller etkileşirler ve adsorpsiyon ısısı düşer. Bu düşüş, Freundlich izotermi ile açıklanır [Çoban, 2005]

Freundlich İzoterm modeli aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.2.)$$

Burada, q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f :Freundlich adsorpsiyon katsayısı, sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşiğe bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti

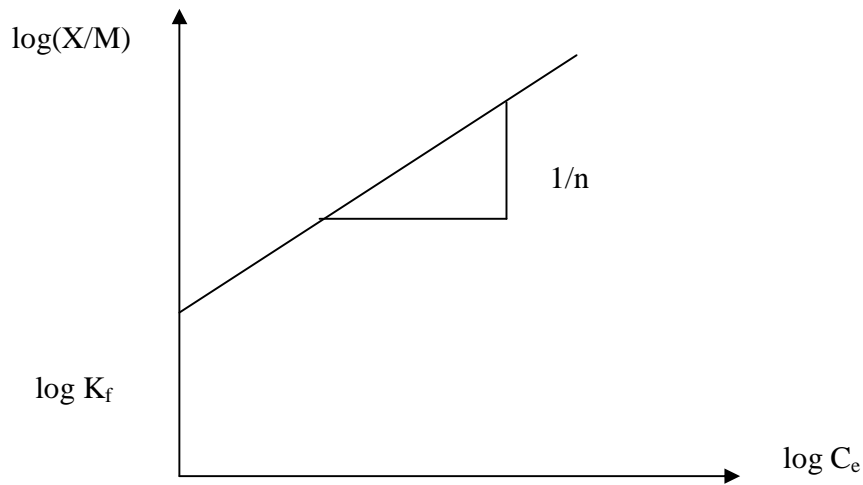
C_e : Denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

n : Deneysel sabiti ($n > 1$), adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen eşitlik aracılığıyla $\log q_e$ 'e karşı $\log C_e$ grafiği çizilerek izoterm elde edilir [Vergili, 2006]:

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (2.3.)$$

Freundlich izoterminin grafiksel gösterimi aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.2. Freundlich İzoterminin Grafiksel Gösterimi.

2.2.1.5.3. Brunauer – Emmet – Teller (BET) İzotermi

Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu yönden Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir [Ünal, 2006].

BET İzoterm modeli aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{\Delta C X_m}{(C_s - C)(1 + (A - 1)\left(\frac{C}{C_s}\right))} \quad (2.4.)$$

Burada, x : adsorbe edilen kirletici miktarı (g)

m : adsorbent miktarı (g)

X_m : tek tabaka adsorpsiyonun tamamlanması için gerekli olan kirletici miktarı (mol/g)

C : kirleticinin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)

C_s : kirleticinin doygunluk konsantrasyonu (mol/L)

A : adsorbent yüzeyi ile kirletici arasındaki serbest enerjisini sağlayan bir sabittir.

BET İzoterm modeli lineer olarak yazılırsa;

$$\frac{C}{(C_s - C)\frac{x}{m}} = \frac{1}{AX_m} + \frac{A - 1}{AX_m} \frac{C}{C_s} \quad (2.5.)$$

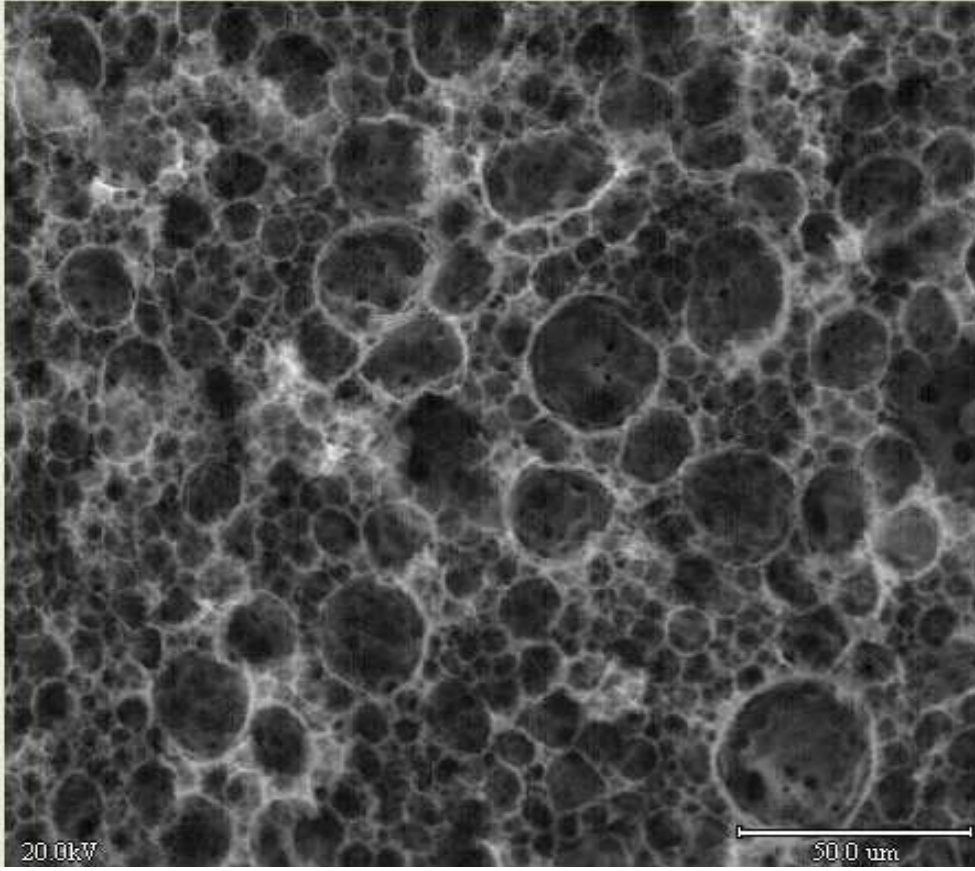
Yukarıdaki denklemde $C/[(C_s - C)(x/m)]$, C/C_s 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğim $(A - 1)AX_m$ 'i, kesi noktası ise $1/AX_m$ 'i verecektir [Ünal, 2006].

2.3. PolyHIPE Polimerler

2.3.1. PolyHIPE ve Özellikleri

HIPE (High Internal Phase Emulsion – Yüksek İç Fazlı Emülsiyon), sürekli bir yağ fazı ve onun içerisinde iyi dağıtılmış bir su fazından oluşmuş emülsiyon anlamına gelir. HIPE, dağılmış su fazının sürekli yağ fazı içerisinde yüksek oranda dağıtılmasıyla elde edilen yağda su (w/o) emülsiyonudur [Barlık, 2006; Mert ve ark., 2008]. Bu emülsiyonun, yağ fazının polimerleştirilmesiyle ve ardından kurutulmasıyla disperse faz, yapıda boşluk olarak kalmaktadır [Barlık, 2006]. Emülsiyonun organik fazı yağda çözünebilen monomer, düşük konsantrasyondaki çapraz bağlama ajanı, emülgatör sistemi ve başlatıcıdan oluşur. İç faz olarak kullanılan su, toplam hacmin en az % 74' ü olabilir ve bu oran % 99'a kadar çıkarılabilir [Mert ve ark., 2008; Menner et al., 2007]. Bu, üniform ve küresel yapılı damlalar esasına dayanır. % 74 faz hacminin altında fazı tersine dönüştürmek de kolaydır. Fazın tersine dönüşünde, kritik disperse faz hacmini belirleyen ana faktörler; surfaktanın hidrofil – lipofil dengesi (HLB), sıcaklık, surfaktan konsantrasyonu, akış şartları ve fazların nispi viskoziteleridir [Barlık, 2006].

HIPE tekniği ile hazırlanan emülsiyonların polimerleştirilmesi ile elde edilen malzemeler polyHIPE (PHP) olarak adlandırılmaktadır. Ürün porozitesi yüksek, düşük yoğunluklu, açık hücreli yapıya sahip, rijit bir polimerdir [Barlık, 2006]. PHP'ler, düşük yoğunlukları, yüksek yüzey alanları ve birbirine bağlı yapıları nedeniyle çok geniş uygulama alanı bulabilecek malzemelerdir [Menner et al., 2007]. Şekil:2.3'de % 90 iç faz hacmine sahip polyHIPE malzemesinin SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüsü verilmiştir [Mert ve ark., 2008].



Şekil 2.3. % 90 iç faz hacmine sahip polyHIPE malzemesinin SEM görüntüsü [Mert ve ark., 2008].

HIPE tekniği kullanılarak üretilen rijit yapıların yanında literatür, aynı teknikle üretilen elastik polimerlerden de bahsetmektedir. Elastik PHP'nin yağ fazı diğer monomerlerin (span 20, span 80, stiren, divinil benzen, klorobenzen gibi) yanında belli oranlarda etil hekzil akrilat (EHA) veya metil hekzil akrilat (MEHA) ile hazırlanmaktadır [Cameron, 2005]

Hazırlama koşulları ve emülsiyon bileşenlerine bağlı olarak, 5 µm'den 100 µm'ye kadar değişen gözenek boyutlarına, 350 m²/g'a ulaşan yüzey alanına ve 0,1

g/mL'den daha küçük, düşük yoğunluğa sahip polyHIPE malzemelerin sentezlenmesi mümkündür. [Mert ve ark., 2008].

Cameron N. R. (2005) tarafından yapılan bir çalışmaya göre, iç faz oranları değiştirildiğinde farklı yüzey alanlarına sahip polyHIPE malzemeler üretilmiştir. İç faz hacim oranı arttırıldıkça polyHIPE malzemelerin yüzey alanlarının düştüğü gözlemlenmiştir. İç faz hacim oranları ile polyHIPE'nin yüzey alanındaki değişimi gösteren sonuçlar Çizelge 2.6'da verilmiştir. [Cameron, 2005].

Çizelge 2.6. İç Faz Hacim Oranları (\emptyset) ile PolyHIPE Malzemelerin Yüzey Alanındaki Değişim.

İç Faz Hacim Oranı (\emptyset)	Yüzey alanı (m ² /gr)
% 75	457
% 85	472
% 90	346
% 92	236

Disperse fazın dağılımı, emülsiyonun karıştırma süresi ve karıştırma hızı ile ilgilidir. Etkin bir karıştırma ile gözenek çapları ayarlanabilir. Birkaç μm ' den birkaç yüz μm 'ye kadar geniş bir aralıkta değişik gözenek çaplarına sahip polimerler üretilebilir. Karıştırma süresi ve hızı artırılarak daha büyük bir iç yüzey alanı sağlayan daha küçük gözenekler elde edilebilir.

Yapılan bir çalışmaya göre, PHP'nin en önemli özellikleri şöyle sıralanmıştır [Barlık, 2006]:

1. Gözenek hacmi % 97'ye kadar yükseltilebilir.
2. Gözenekler küçük deliklerle birleştirilirler veya delikli yapılabilir.
3. Gözenek ve delik çapları birbirlerinden bağımsız olarak kontrol edilebilir.

4. Katılma veya polikondenzasyon reaksiyonları ile yapılabilir.
5. Proteinler, silikatlar ya da organik polimer ile çapraz bağlanabilir. Bu yüzden geniş aralıkta gözenekli materyaller elde edilebilir.
6. PHP'nin post polimerizasyonu/çapraz bağlanma modifikasyonu mümkündür. Bu, emülsiyon halde monomerler kullanılarak daha da kolaylaştırılabilir.
7. PHP, blok ya da partiküler halde üretilir.
8. Emülsiyon pompalanabildiğinden modül şeklinde üretmek mümkündür.

2.3.2. Kullanım Alanları

PolyHIPE'in potansiyel uygulamaları filtre membranlardan, iyon değiştirici reçinelere ve hücre kültürü için matrislere katı faz kimyası desteği ve doku mühendisliği için iskele desteğine değişkenlik göstermektedir. Fakat bu malzemelerin endüstriyel uygulamaları, özellikle geleneksel polyHIPE'in düşük mekanik özellikleri tarafından sınırlandırılmıştır. Stiren (STY) ve divinilbenzen (DVB) formülasyonuna dayalı en yaygın polyHIPE'lar düşük kesme direnci ile fazlasıyla kırılgan olma eğilimindedir fakat daha esnek monomer ve çapraz bağlayıcının kullanımıyla bu azaltılabilir [Menner et al., 2007].

PolyHIPE malzemeler toksik gazların, organik sıvıların, ağır metallerin uzaklaştırılmasında, tekstil endüstrisi atıksularında renk giderimi [Köklü, 2004] ve iyon değiştirici sistemlerde kullanılır. Bu malzemeler, daha düzenli yapıda gözenek boyutu ve dağılımına, yüksek yüzey alanına ve düşük yoğunluğa sahip olmalarından dolayı diğer gözenekli spesifik sorbentlere (reçine, mikroküre, vb.) göre uygulamada üstünlük gösterirler [Mert ve ark., 2008].

2.3.3. Polimer Adsorbentlerle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Kauspediene et al. (2009), yüksüz polimerik adsorbent ve aktif karbon kullanılarak atıksulardan kromlu boya çözeltisinin giderim performansını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada çapraz bağlı yüksüz polimerin (Macronet MN 200) geleneksel aktif karbona alternatif olarak, atıksulardan kesikli sistemlerde krom kompleks boyasının gideriminde avantajlı olduğu belirlenmiştir. Bu iki adsorbentin boya giderimindeki verimi, çözeltinin farklı başlangıç konsantrasyonlarında, farklı pH ve sıcaklıklarda denenmiştir. Boya adsorpsiyonunun derecesi, boya konsantrasyonuna, çözelti pH'sına ve sıcaklığa bağlı olmaktadır. Bu çalışmaya göre düşük ve nötral pH'larda iki adsorbent daha yüksek adsorpsiyon potansiyeli göstermektedir. Fakat polimerik adsorbentin yüzey asiditesi ve yüksek çapraz bağlı matrisi, asidik çözeltilerden boya adsorpsiyonu için aktif karbonun yüzey bazikliğinden daha avantajlıdır. Krom kompleks boya atıksularının giderimi için Macronet MN 200'ün (polimerik adsorbent) kesikli sistemlerde kullanılarak asidik ve nötr çözeltilerde aktif karbondan oldukça yüksek performans elde edildiği görülmüştür. Sonuç olarak düşük çözelti pH'sı (pH:2) ve düşük çözelti konsantrasyonlarında renk, KOI ve krom gideriminde aktif karbon yerine polimerik adsorbentin kullanılmasının daha avantajlı olduğu belirlenmiştir [Kauspediene et al., 2009].

Dhodapkar et al. (2006), yeni ve biyolojik olarak parçalanabilen bir polimer olan Jalshakti polimeri ile sudan bazik boyaların giderim mekanizmasını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada bazik özellikteki boyaların giderimi ve seçici bir adsorpsiyon için ticari özelliği olan Jalshakti polimerinin çeşitli parametrelerle adsorpsiyon verimi değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon verimi için yapılan değerlendirmede, adsorbentin optimum partikül boyutu, pH, adsorbentin dozu, adsorpsiyon üzerine çalkalama hızı ile temas süresi ve boya konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Farklı partikül boyutlarında (840, 595, 420, 297 ve 210 μm) Jalshakti polimeri kullanılarak yapılan boya giderimi deneylerinin sonucunda, azalan partikül boyutuyla % renk gideriminin arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon üzerine optimum pH yüzey yükünün sıfır olduğu pH: 6- 6,5 değeri olarak belirlenmiştir. Yine % renk giderimi çalışmaları adsorbentin dozu

değiştirilerek denendiğinde 0,8 g/L'ye kadar arttığı görülmüş ve bu konsantrasyondan sonra % renk gideriminin sabitlendiği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda Dhodapkar R. ve ark.'nın yaptıkları bu çalışmada aktif karbon ve Jalshakti polimeri karşılaştırıldığında yüksek boya konsantrasyonlarında polimerin aktif karbona göre boya gideriminde daha etkili olduğu tespit edilmiştir [Dhodapkar et al., 2006].

Polimerik adsorbentlerle yapılan başka bir çalışmada yine Macronet MN 200 polimeri kullanılarak metal (II) iyonları ve noniyonik yüzey aktif maddelerin ayrı ayrı ve birlikte adsorpsiyon verimi incelenmiştir. MN 200'ün yüksek molekül ağırlığı ve lipofobik özellikleri nedeniyle bu kirleticilerin giderimi için uygun olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışma sonunda polimerik adsorbent ile metal katyonları ve noniyonik yüzey aktif maddelerin spesifik denge sorpsiyonlarının karışım hallerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur [Kazlauskiene, 2008].

3. MATERYAL VE METOT

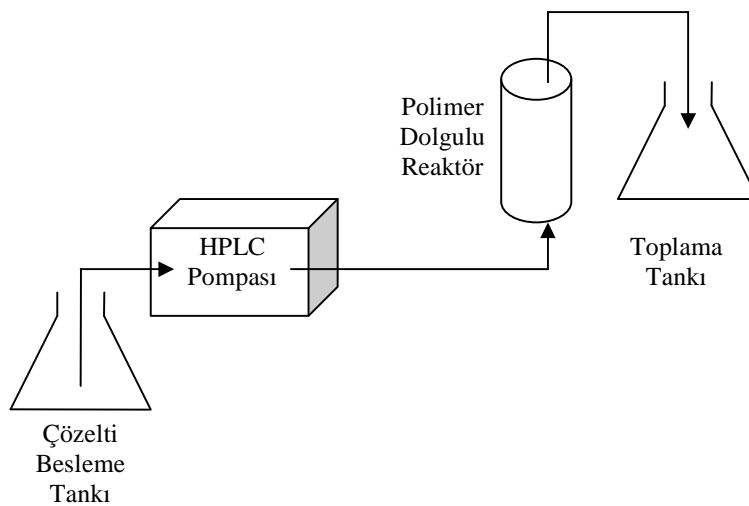
3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Adsorbent olarak kullanılan polimerin hazırlanması için divinilbenzen Merck'ten, stiren, span 80 ve 2- etilhekzil akrilat ve H₂SO₄ Fluka'dan temin edilmiştir. Adsorpsiyon deneyinde kullanılan benzen J.T. Baker, toluen ve hekzan Merck'ten, iz deneylerinde kullanılan KI ve KCl Merck'den temin edilmiştir.

3.1.2. Deney Düzenegi

Adsorpsiyon deneylerinde boyu 7,6 cm, iç çapı 3,0 cm ile boyu 11,3 cm, iç çapı 3,85 cm olan kolon reaktörler kullanılmıştır. Adsorbent ile kolon paketlendikten sonra bakır boru bağlantıları kolona ve HPLC pompaya (Shimadzu LC-6AD) bağlanır. Kolon içine çözelti girişi aşağıdan yukarıya doğru temin edilmiştir. Çalışmanın gerçekleştiği deney düzeneginin detayı Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Çalışmada Kullanılan Deney Düzeneginin Şematik Gösterimi.

3.2. Metotlar

3.2.1. Saf Polimerin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan polyHIPE polimer (PHP), hacimce % 10'luk yağ fazı (organik faz) ve % 90'luk su fazı (iç faz) olacak şekilde hazırlanmıştır. Yağ fazı; hacimce % 26 divinilbenzen (DVB), % 15 span 80 ve % 59 stiren (STY) olacak şekilde 5 mL hazırlanmıştır. Su fazı ise; polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için kullanılan ve suda çözünen potasyum persülfatdan (başlatıcı) 0,5 g alıp, 45 mL saf suda çözüldürülerek hazırlanmıştır. Su fazı 50 mL'lik falkon tüpü içine koyulmuş ve üzerine yağ fazı da eklenerek yoğun kıvam tutturulana kadar hızlı şekilde çalkalanmıştır. Hazırlanan polimer etüvde 80 °C'de 3 saat, daha sonra da falkon tüplerinden çıkarılarak 60 °C'de 1 gün süresince bekletilerek polimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

Deneyleerde polimerizasyonda başlatıcı olarak, suda çözünen potasyum persülfat kullanılmıştır. Yapılan bir çalışmada; başlatıcının çözüldüğü fazın polimer morfolojisi üzerine etkisi incelenmiş ve aynı kimyasal bileşime sahip iki polimerden birisi için suda çözünen başlatıcı, diğeri için yağda çözünen başlatıcı kullanılmıştır. Yağda çözünen başlatıcılarla üretilen polimerlerin suda çözünen başlatıcılarla üretilen polimerlerden daha büyük gözenek çapına sahip olduğu ve suda çözünen başlatıcı kullanılan polimerlerin diğelerinden % 50 daha sert olduğunu bulmuşlardır [Barlık, 2006].

3.2.2. Elastik Polimerin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde ikinci tip polimer olarak elastomerik polimer kullanılmıştır. Elastik polimerin hazırlanması için izlenen yol PHP'yi hazırlarken izlenen yol ile aynıdır. Yine hacimce % 10 luk yağ fazı (organik faz) ve % 90'luk su fazı (iç faz) olacak şekilde hazırlanmıştır. Yağ fazı; hacimce % 8 divinilbenzen (DVB), % 15 span 80 ve % 15 stiren ve % 62 2-etilhekzil akrilat (EHA) olacak şekilde 5 mL hazırlanmıştır. Su fazı ise; polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için kullanılan ve suda çözünen potasyum persülfatdan (başlatıcı) 0,5 g alıp, 45 mL saf suda

çözündürülerek hazırlanmıştır. Su fazı 50 mL 'lik falkon tüpü içine koyulmuş ve üzerine yağ fazı da eklenerek yoğun kıvam tutturulana kadar hızlı şekilde çalkalanmıştır. Hazırlanan polimer etüvde 80 °C'de 3 saat, daha sonra da falkon tüplerinden çıkarılarak 60 °C'de 1 gün süresince bekletilerek polimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Sülfonlu Polimerlerin Hazırlanması

Adsorbent olarak PHP ve elastik polimerin yanı sıra 1 saat, 5 saat ve 24 saat sülfonlanmış polimerler de kullanılmıştır. Polimerleri sülfonlamak için, daha önce yapılmış ve öğütülerek elekten geçirilmiş, partikül boyutu mesh no:10 olan PHPler kullanılmıştır. 1 saat sülfonlanmış polimer hazırlamak için bir behere bir miktar PHP koyuldu. Üzerine teknik H₂SO₄ döküldü ve 80 °C deki etüvde 1 saat bekletildi. 1 saatin sonunda polimer etüvden çıkarıldı ve saf su ile pH 7 olacak şekilde yıkandıktan sonra 70 °C'de etüvde 1 gün süreyle kurutuldu. 5 saat sülfonlanmış polimer için yine PHP H₂SO₄ ile yıkandı, etüvde 80 °C'de 5 saat bekledikten sonra çıkartılıp saf su ile iyice yıkandı ve 70 °C'de etüvde 1 gün süreyle kurutuldu. 24 saat sülfonlanmış polimerde de PHP H₂SO₄ ile yıkayıp 80 °C'de 24 saat etüvde bekletildi ve etüvden çıkartılıp yıkandıktan sonra tekrar etüve koyularak 70 °C'de kurutuldu.

Hazırlanan 1 saat, 5 saat ve 24 saat sülfonlanmış polimerlerle yapılan adsorpsiyon deneyleri, ayrı bir kolon sisteminde yürütülmüştür.

3.2.4. Çözeltilerin Hazırlanması

Kolon deneylerinde benzen, toluen ve benzen-toluen olmak üzere üç farklı çözelti kullanılmıştır. 1800 mg/L'lik benzen çözeltisi; 0,5 g sodyum azit (NaN₃) 1lt saf suya tamamlanıp üzerine 8 mL benzen ilave edilmiştir. 800 mg/L'lik toluen çözeltisi; 0,5 g NaN₃ 1 L saf suya tamamlanıp üzerine 8 mL toluen ilave edilmiştir. Benzen-toluen çözeltisi ise; 0,5 g NaN₃ 1 L saf suya tamamlanıp üzerine 5 mL benzen ve 5 mL toluen ilave edilmiştir. Hazırlanan çözeltiler manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de doymuş hale

gelene kadar karıştırılmıştır.Çözeltilerde saf su içinde az miktarda çözünen benzen ve toluen su üzerinde bir tabaka oluşturmuştur. Kolon deneyleri bittikten sonra yapılan iz deneyleri için 0,2 mM'lık KI ve 0,2 mM'lık KCl çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler hazırlanırken kullanılan NaN_3 , biyolojik faaliyetleri inhibe etmesi amacıyla kullanılmıştır.

3.3. Deneysel Yöntemler

3.3.1. Kolon Deneyleri

Deneyler önceden hazırlanmış benzen, toluen ve benzen-toluen çözeltileriyle, kolon sistemlerde yürütülmüştür. Kolon sistemi; paslanmaz çelikten sızdırmaz bir kolon (boyu 7,6 cm, iç çapı 3,0 cm ile boyu 11,3 cm, iç çapı 3,85 cm olan iki kolon reaktör), ve kolona bakır borularla bağlanan HPLC pompa (Shimadzu LC-6AD) ile yürütülmüştür.

Adsorpsiyon deneyleri için kullanılan polimerler hazırlandıktan sonra havanda dövülmüş ve partikül boyutu 10 mesh olacak şekilde elekten geçirilmiştir. Kolon deneyi için kolon, adsorbent olarak kullanılan polimerle tamamen doldurulmuştur. Kolonun paketlemeden önce ve paketlemeden sonraki tartımı alınarak kullanılan polimer miktarı belirlenmiştir. Daha sonra kolon, giriş - çıkış bağlantıları olan bakır borularla bağlanarak HPLC pompaya takılmış ve kirleticiyi kolondan geçirmeye başlamadan önce 500 mg/L'lik NaN_3 çözeltisi hazırlanarak yaklaşık 150 mL pompa ile kolondan geçirilmiştir. Bunun amacı hem kolonda ve boru bağlantılarında bakteri oluşumunu engellemek, hem kolon içinde hava boşluğu kalmamasını sağlamak, hem de kolonun sızdırmazlığını kontrol etmektir. Pompa debisi de ayarlandıktan sonra kirletici (UOB içeren çözelti) kolondan geçirilmeye başlanmıştır.

Deneilerin yürütülmesinde izlenen yöntem şu şekildedir. Kolondan kirletici geçirilmeden önce, boş bir beherin tartımı alınarak kolon çıkışına koyulmuştur. Çözelti belirlenen debide geçmeye ve beherde toplanmaya başlamıştır. Beherde toplanan miktar atılan miktardır. Çözelti behere toplanırken 2 mL'lik GC viale 1 mL hekzan GC enjektör ile koyulup vialin tartımı alınmıştır. Bir miktar kirletici kolondan geçtikten sonra tartımı alınan viale, boş enjektör ucunu ve kolon çıkışındaki çözelti akan enjektör kısmını da vial içindeki hekzana tamamen daldırarak numune toplanmıştır. Boş enjektör ucunun numune alımı sırasında viale batırılmasının nedeni, hekzanın oluşturduğu buhar basıncını dışarı verip çözeltinin viale toplanmasını sağlamaktır. Numune toplandıktan sonra çıkışa boş tartımı alınmış başka beher koyulup çözelti akışı devam ettirilmiştir. Numune viale toplandıktan sonra vialin de tartımı alınarak, vialde toplanan numune miktarı belirlenmiştir. Vialde hekzan içinde tamamen çözünen kirletici, vialin üst fazından GC enjektör ile alınıp başka viale konulmuş ve UOB analizi için uygun bir kolon ve metotta GC'ye verilip çıkıştaki kirletici konsantrasyonu belirlenmiştir. Bu şekilde kolon deneyi ve GC analizleri kolondaki giriş konsantrasyonu çıkış konsantrasyonuna ulaşınca kadar devam etmiştir. Çizelge 3.1'de kolonu içerisine doldurulan adsorbent miktarları, tipi, pompa debileri, geçirilen kirletici cinsi ve miktarları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kolon Deneilerinde Kullanılan Adsorbent ve Kirleticinin Cinsi ve Miktarları İle Pompa Debileri.

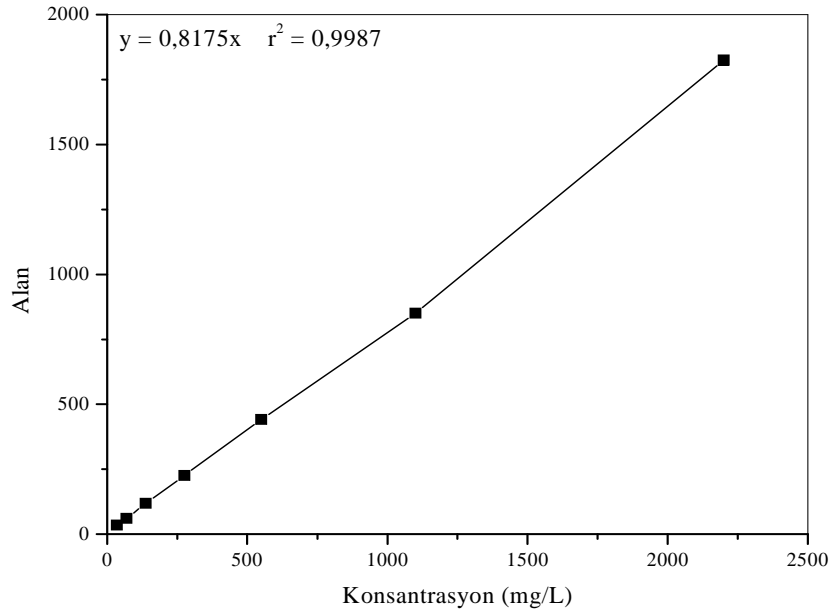
Kolon No	Polimer (tip/mesh)	Polimer (g)	Kolon (çap/boy)	Kirletici	Debi (mL/dk)
Kolon 1	Saf / 10	4,83	7,6 cm / 3 cm	Benzen	0,5
Kolon 2	Saf / 10	4,82	7,6 cm / 3 cm	Toluen	2,2
Kolon 3	Saf / 10	4,66	7,6 cm / 3 cm	B+T	2,4
Kolon 4	1 saat sülfonlu / 10	3,56	7,6 cm / 3 cm	B+T	2,2
Kolon 5	5saat sülfonlu /10	10,66	11,3 cm /3,85 cm	B+T	2,4
Kolon 6	24 saat sülfonlu /10	4,56	7,6 cm / 3 cm	B+T	2,4
Kolon 7	Elastik / 5-16 arası	10,74	11,3 cm /3,85 cm	B+T	2,2

3.3.2. Kromatografik Analizler

3.3.2.1. Benzen ve Toluen İçin GC Metodu ve Kalibrasyon

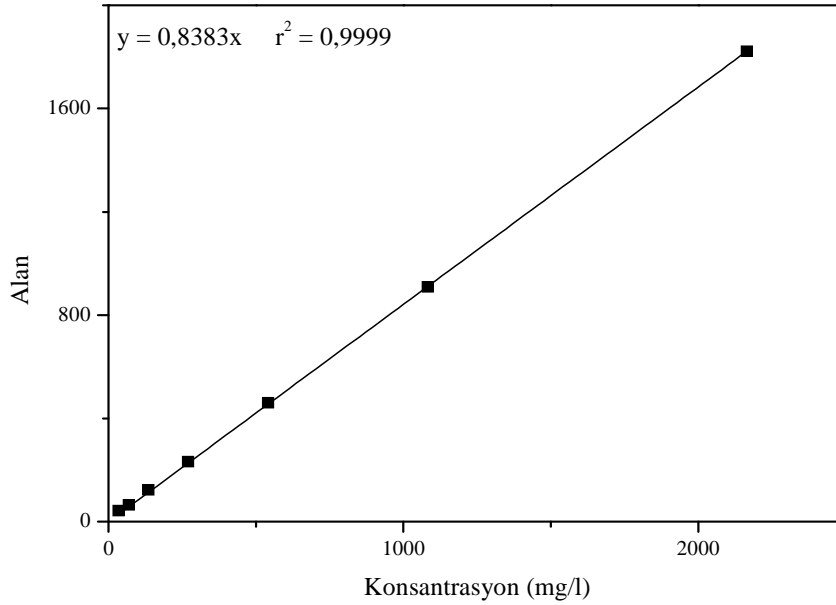
Kolon deneylerine başlamadan önce benzen ve toluen için uygun kolon ve program belirlenip kalibrasyon oluşturulmuştur. Kromatografik analiz için Agilent 6890 N marka FID dedektörlü gaz kromatografisi, uzunluğu 30 m, iç çapı 0,32 mm ve film kalınlığı 0,1 µm olan DB-5 kapiler kolon (J.&V. Scientific) ve FID detektörü için hidrojen jeneratörü (Shimadzu OPGU-2200S) kullanılmıştır. Fırın için seçilen başlangıç sıcaklığı 30 °C (5 dk) ve sonrasında 20 °C/dk'da 100 °C ve maksimum sıcaklık 350 °C olarak belirlenmiştir. FID dedektörün sıcaklığı 250 °C, dedektör gazı 300 mL/dk hava ve 30mL/dk ile H₂ gazıdır. İnlet modu split (20:1) ve sıcaklığı ise 150 °C'dir. Kolon akışı ise 1 mL/dk (constant flow), taşıyıcı gaz helyum ve make up (süpürme) gazı ise N₂'dur. Bu metot benzen ve toluen için geçerlidir.

Kalibrasyon standartları benzen için heksanda şu şekilde hazırlanmıştır. 2200 mg/L'lik stok benzen çözeltisi 20 mL'lik vialde 0,05 mL benzen ve 19,95 mL heksan olacak şekilde hazırlanmıştır. Daha sonra 500 µl stok'tan ve 500 µl heksandan alınarak 2 mL'lik GC vialde konulmuştur. Bu standardın konsantrasyonu 1100 ppm (STD1)'dir. Diğer standartlar da yarı yarıya seyreltilerek 550 mg/L (STD2), 275 mg/L (STD3), 137,5 mg/L (STD4), 68,75 mg/L (STD5)ve 34,375 mg/L (STD6)'lik standartlar stok çözeltisi üzerinden seyreltilerek 2 mL'lik GC vialde hazırlanmıştır. Hazırlanan standartlar düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru GC'de okunup bir kalibrasyon oluşturulmuştur. Benzen için kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2. Benzen Kalibrasyon Eğrisi.

Kalibrasyon standartları toluen için heksanda şu şekilde hazırlanmıştır: 2165 mg/L'lik stok toluen çözeltisi 20 mL'lik GC vialde 0,05 mL toluen ve 19,95 mL heksan olacak şekilde hazırlanmıştır. Daha sonra 1082,5 ppm'lik standart çözeltisi (STD1) 500 µl stok'dan ve 500 µl heksandan alınarak 2 mL'lik GC vialde hazırlanmıştır. Diğer standartlar da, STD1 üzerinden heksanla seyreltilerek 541,25 mg/L (STD2), 270,625 mg/L (STD3), 135,81 mg/L (STD4), 68,406 mg/L (STD5) ve 34,203 mg/L'lik (STD6) standartlar hazırlanmış ve düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru GC'de okunup toluen için kalibrasyon oluşturulmuştur. Toluen için kalibrasyon eğrisi Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Toluen Kalibrasyon Eğrisi.

3.3.2.2. Numune Alımı

Kolon çıkışındaki kirletici konsantrasyonu GC’de yapılan analizlerle belirlenmiştir. Kolon çıkışından çözelti pompa vasıtasıyla belirlenen debide geçerken, 2 mL’lik bir vialle 1 mL hekzan koyulup vialin tartımı alınmıştır. Tartımı alınan vialin septasına boş enjektör ucu batırılmış ve kolon çıkışında çözeltinin aktığı enjektör ucu da vialin içine tamamen daldırılmış ve numune toplanmıştır. Boş enjektörün vialle batırılmasının nedeni, vial içinde hekzandan dolayı oluşan buhar basıncını dışarı vermektir. Böylece numune kolaylıkla vialle toplanır. Numune toplandıktan sonra vialin tekrar tartımı alınarak, toplanan kirletici miktarı belirlenmiştir. Vial içinde çözelti ve hekzan faz oluşturmuştur. Üst faz başka bir vialle alınarak, yukarıda belirtilen metotta GC’de okunmuş ve kolon çıkışındaki konsantrasyon belirlenmiştir.

Sürekli çalıştırılan kolon sisteminde, gün içinde belirli aralıklarla numune alımı ve analizi ile kolon giriş konsantrasyonu çıkış konsantrasyonuna eşit oluncaya yada

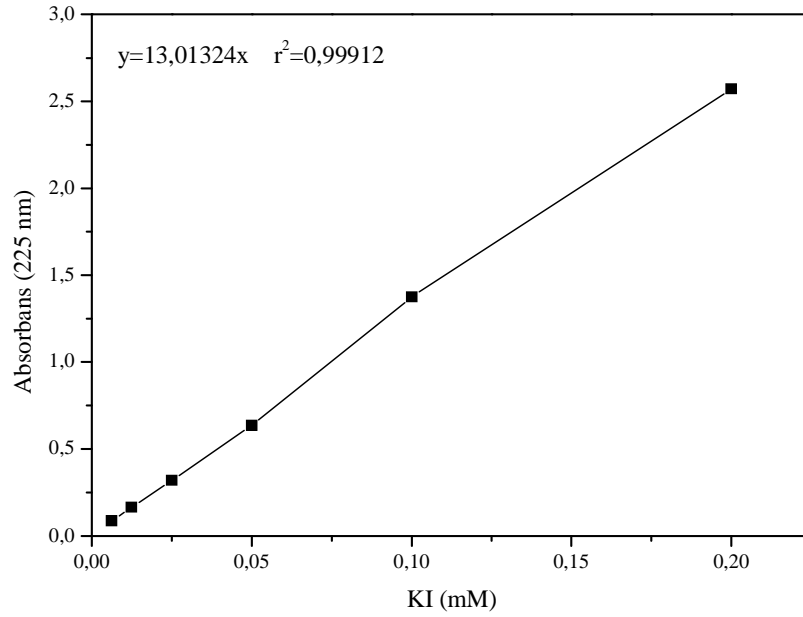
dengeye gelinceye kadar devam ettirilmiştir. Kolon sistemi, çıkış konsantrasyonu belli bir denge konsantrasyonuna ulaştıktan sonra deney sonlandırılmıştır.

3.3.3. İz Deneyi

Kolon sistemlerinde adsorpsiyon deneylerinden sonra, her kolon sistemi için iz deneyleri yürütülmüştür.

İz deneyi için 0,2 mM KCl ve 0,2 mM KI hazırlanmıştır. Öncelikle deneylerde kullanılacak 20 mL'lik vialler numaralandırılmış ve boş tartımları alınmıştır. Vialler numara sırasıyla numune toplayıcıya yerleştirilmiştir. Bu arada kolon sisteminden HPLC pompa vasıtasıyla kolon deneyleri sırasında kullanılan debide 0,2 mM'lık KCl çözeltisi kolondan yaklaşık 150 mL geçirilmiştir. Daha sonra pompaya, dolu tartımı alınan 0,2 mM'lık KI çözeltisi bağlanıp, ilk vialden itibaren numuneler toplanmaya başlamıştır. İlk 10 vialde 5 dakikaya ayarlanmış olan numune toplayıcısı ile KI çözeltisi sabit debide toplanmıştır. KI çözeltisinin ardından bu kez pompaya KCl çözeltisi bağlanmış ve kalan viallere de yine aynı debide 5 dakika süreyle numuneler toplanmıştır. Deney sonunda KI şişesinin tekrar tartımı alınarak kullanılan KI miktarı da belirlenmiştir.

İz deneylerinin numuneleri Cintra 20 marka UV spektrofotometre kullanarak 225 nm'de ölçülmüştür. UV'de numunelerin okunmasından önce kalibrasyon oluşturulmuştur. Kalibrasyon standartları 0,2, 0,1, 0,05, 0,025, 0,0125 ve 0,00625 mM KI olacak şekilde KCl ile seyreltilerek hazırlanmıştır. UV'de 225 nm'de önce KCl'ye karşı KCl sıfırlama yapıldıktan sonra hazırlanan standartların absorbans değerleri okunmuştur. Okunan absorbans değerleri y eksenine ve standartlar x eksenine koyularak bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. İz deneyleri için kalibrasyon eğrisi Şekil 3.4'de verilmektedir.



Şekil 3.4. İz Deneyi İçin Kalibrasyon Eğrisi.

Kalibrasyon yapıldıktan sonra kolon çıkışından toplanan numuneler KCl'ye karşı 225 nm'de okunup ve x eksenine toplam hacim, y eksenine C/Co koyularak grafikler oluşturulmuştur. Kolonların iz deneyi grafikleri EK-1'de verilmiştir.

3.3.4. Kesikli Testler

Adsorpsiyon deneyleri sürekli kolon sisteminin yanısıra kesikli testlerle PHP ve elastik polimerler için yapılmış ve adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Kesikli sistem deneyleri her polimer ve her organik madde (benzen, toluen ve benzen+toluen) için ayrı ayrı denenmiştir. Kesikli sistem deneylerinde izlenen yöntem şu şekildedir. 40 mL'lik 6 adet TOC vialinin her birine 0,05 g polimer konulmuştur. Polimerden sonra vialler hava boşluğu kalmayacak şekilde 500 mg/L sodyum azit çözeltisi ile tamamen doldurulmuştur. TOC vialerinin çözelti öncesi ve sonrasında tartımları alınarak viallerdeki su miktarı belirlenmiştir. Daha sonra viallere sırasıyla 5, 7, 10, 12, 15, 20 µl UOB (benzen yada toluen) konulmuş ve ağızları sıkıca kapatılmıştır. (Benzen+toluen

için yapılan deneylerde ise çözeltiyi hazırlarken viallere 2.5, 3.5, 5, 6, 7.5, 10 µl benzen ve toluen konulmuştur.) Hazırlanan numuneler 25 °C ve 150 rpm'de 1 gün boyunca karıştırıcıda karıştırılmıştır. TOC vialleri içinde başlangıç konsantrasyonu bilinen çözeltinin, 1 gün sonrasındaki konsantrasyonunu belirlemek amacıyla GC analizleri yapılmıştır. Bunun için 2 mL'lik GC vialde GC enjektör ile 1 mL hekzen koyulup vialin tartımı alınmıştır. Daha sonra karıştırıcıdan çıkarılan numuneden de GC enjektör ile vialin kapağı açılmadan numune alınıp, hekzanın bulunduğu GC vialde enjekte edilmiştir. Numune GC vialde koyulduktan sonra vialin tekrar tartımı alınarak vialde enjekte edilen numune hacmi belirlenmiştir. Vialde hekzan içinde tamamen çözünen kirletici (benzen, toluen ya da benzen+toluen), vialin üst fazından GC enjektör ile alınıp başka vialde konulmuş ve UOB analizi için daha önceden belirlenmiş olan kolon ve metotda GC'ye verilmiştir. Böylece TOC viallerindeki organik madde konsantrasyonu belirlenmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. İz Deneylerinde Elde Edilen Veriler

Bütün kolon deneylerinde ayrı ayrı iz deneyleri yapılmıştır. İz testlerinden kolonların dispersiyon katsayıları (D), aşağıdaki denklemin analitik çözümüne model dataları ters fit ettirilerek belirlenmiştir.

$$R \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D_h \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.1)$$

$$R = \left[1 + \left(\frac{\rho_b}{n} \right) \cdot K_d \right] \quad (4.2)$$

Burada, R retardasyon katsayısı, D_h hidrodinamik dispersiyon katsayısı, C kirletici konsantrasyonu, x yön, t zaman, ρ_b balt yoğunluğu, v akış hızını, n ise poroziteyi ve K_d ise doğrusal adsorpsiyon katsayısını ifade etmektedir [Bedient et al., 1994].

İz testlerde $R=1$ olarak kabul edilebilir. Ayrıca her kolon deneyinde, gözenek hacminin kaç mL'ye karşılık geldiği denklemde R 'nin 1 olarak kabul edilmesi ile tespit edilmiştir. Gözenek hacminin deneysel olarak bulunması, kolondaki değişikliklerden bağımsız olarak kolon deneylerinin yorumlanması açısından önemlidir. Deney sonuçları Çizelge 4.1'de özetlenmektedir. İz testlerine ait kırılma eğrileri ise EK-1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1'de ayrıca dispersivite (α)'ler verilmiştir. Dispersiyon katsayısı sıvının akış hızına bağlı olduğundan $D_h = \alpha \cdot v$ bağıntısı kullanılarak hızdan bağımsız α 'lar bulunmuştur. α 'lar 0,3 ile 2,4 cm aralığında değişmektedir. Kolonun geometrisi ve paketlenmesi, polimer partikül büyüklüğü gibi faktörler α 'ların geniş bir aralıkta

değişmesine sebep olmaktadır. Kolonların gözenek hacimleri modelde $R=1$ yapan değer olarak bulunmuş ve bunlarda Çizelge 4.1’de listelenmiştir.

Çizelge 4.1. Kolonlar İçin Dispersiyon Katsayıları.

Kolon	v (cm/gün)	D (cm ² /gün)	α (cm)	1Gözenek Hacmi (mL)
1	102	48,4	0,47451	50
2	448	319	0,712054	55
3	448	312	0,696429	55
4	448	654	1,459821	55
5	297	237	0,79798	59
6	449	1090	2,427617	55
7	272	79,8	0,293382	107

4.2. Kolon Deneylerinde Elde Edilen Veriler

Deneylerde PHP ile benzen, toluen ve benzen+toluen (BT) karışımının kolon deneyleri, 1, 5 ve 24 saat sülfonlanmış polimerler ve elastik polimerde ise sadece benzen ve toluen karışımı için kolon denemeleri yapılmıştır. Kolon deneylerine ait özet tablo Çizelge 3.1’de verilmiştir. Her kolon denemesinin sonunda kırılma eğrileri analizlenerek polimerlerden hangisinin daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmeye çalışılmıştır.

Kırılma eğrilerinden adsorplanan organik madde miktarı aşağıdaki bağıntı kullanılarak elde edilmiştir.

$$q = \int_{V_{GH=1}}^{V_{C/C_0=0.7}} (C_0 - C) \times dV \quad (4.3)$$

Burada, q adsorplanan uçucu organik madde miktarını (M), $V_{GH=1}$ 1gözenek hacmini, $V_{C/C_0=0.7}$ C/C_0 'ın 0,7'ya karşılık gelen hacim miktarını, C_0 doygunluk konsantrasyonunu, C herhangi bir zamandaki konsantrasyonu ifade etmektedir.

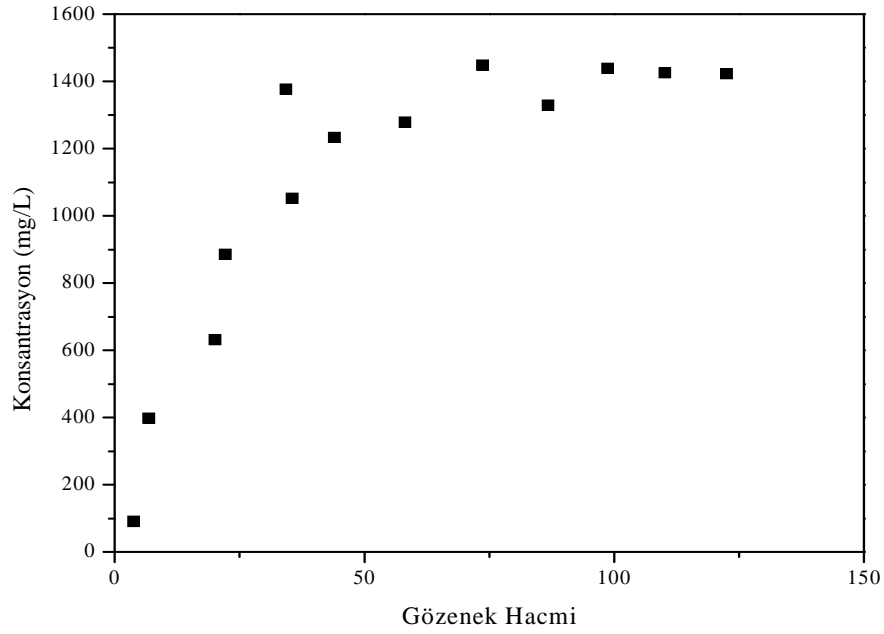
Kolon içinde adsorplanan organik madde miktarı eşitlik (4.3) ile belirlenmiş olup, bulunan değer kolon içindeki polimer ağırlığına oranlanarak adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. İntegrasyon bütün kırılma eğrisi boyunca değil, sadece C/C_0 oranının 0,7 olduğu hacim değerine kadar hesaplanmıştır. Bunun nedeni ise, kırılma eğrilerinde C/C_0 'ın 1'e hemen hemen hiç ulaşmadığı ve her kolon deneyinden farklı hacimlerde çözelti geçirildiği için bu farklılıkların adsorplanan miktara yansımalarının önlenmesidir. Sonuç olarak her kırılma eğrisi için hesaplanan adsorpsiyon değerleri, kırılma eğrisinin C/C_0 değerinin 0 – 0,70 olduğu aralıkta hesaplanmıştır. Eşitlik (4.3) kullanılarak elde edilen adsorplanan organik madde miktarı Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Kırılma Eğrilerinden Benzen ve Toluenin Adsorplandığı Konsantrasyonlar.

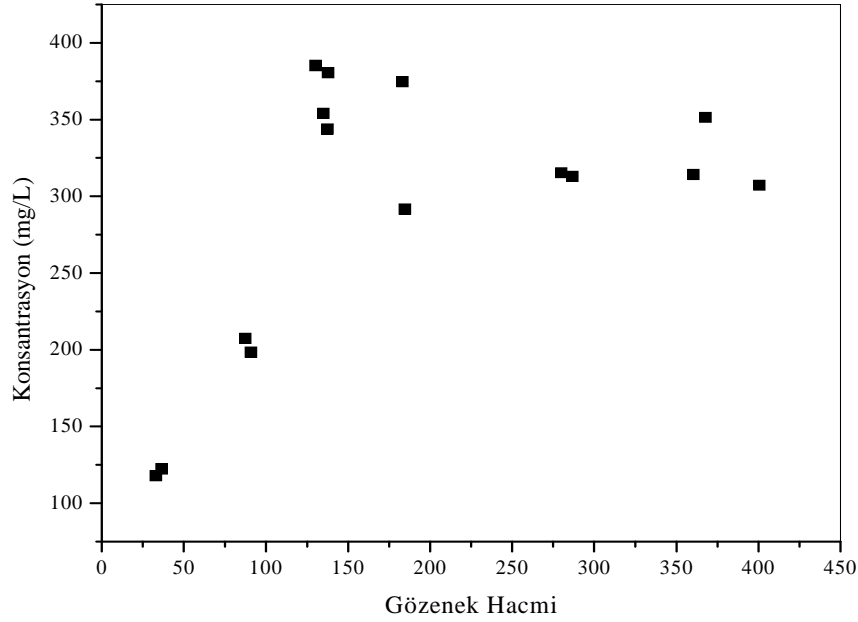
Kolon No	Benzen (mg/g)	Toluen (mg/g)
Kolon 1	594	---
Kolon 2	---	527,6
Kolon 3	314,7	298,3
Kolon 4	66,1	72,2
Kolon 5	49,1	41,6
Kolon 6	52,6	47,2
Kolon 7	256,7	418,8

İlk deney PHP ile paketlenmiş kolonda benzen adsorpsiyonunu içermektedir. Benzen deneyinden sonra kolon aynı özellikteki yeni PHP ile paketlenmiş ve bu seferde toluen deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.1 ve 4.2'de PHP'lerin kullanıldığı Kolon 1 ve Kolon 2'de benzen ve toluen ile ayrı ayrı yapılan deneylerin sonuçları gösterilmiştir. Debi benzen adsorpsiyonunda 0,5 mL/dk toluende ise 2,2 mL/dk değerinde seçilmiştir.

Şekillerden toluenin benzene göre kolondan daha sonra çıktığı görülmektedir. Bu toluenin tutunmasının daha fazla olduğunu gösterse de, sudaki çözünürlükleri arasında çok fark olduğundan (3 kat) tutunan miktarlar birbirlerine yakındır. Eşitlik 4.3 kullanılarak elde edilen adsorbat miktarlarına göre, PHP kullanıldığında benzen 594 mg/g adsorplanmaktadır. Aynı polimerin tolueni tutma kapasitesi ise 527,6 mg/g olarak belirlenmiştir.

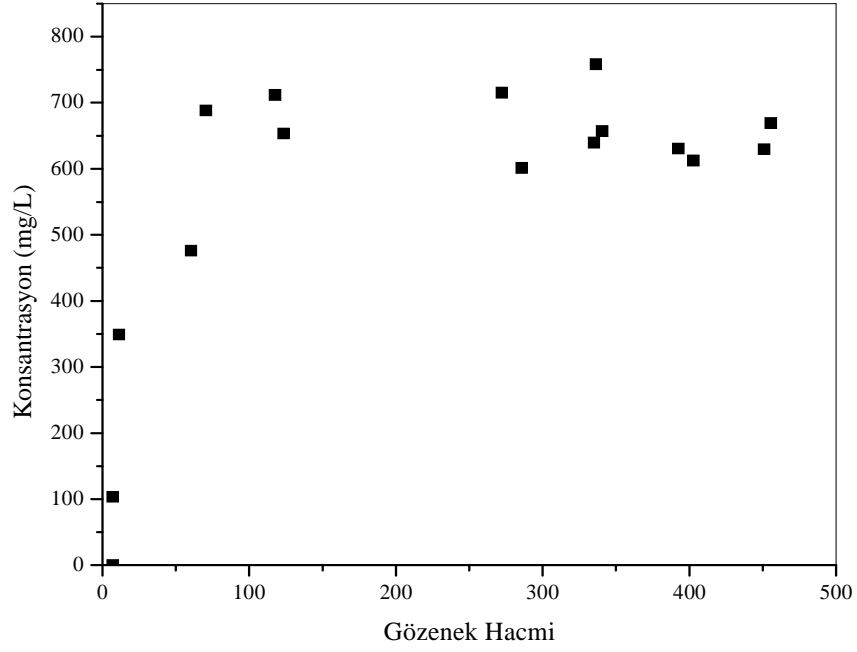


Şekil 4.1. Saf Polimerde Benzen Kırılma Eğrisi (Kolon 1).

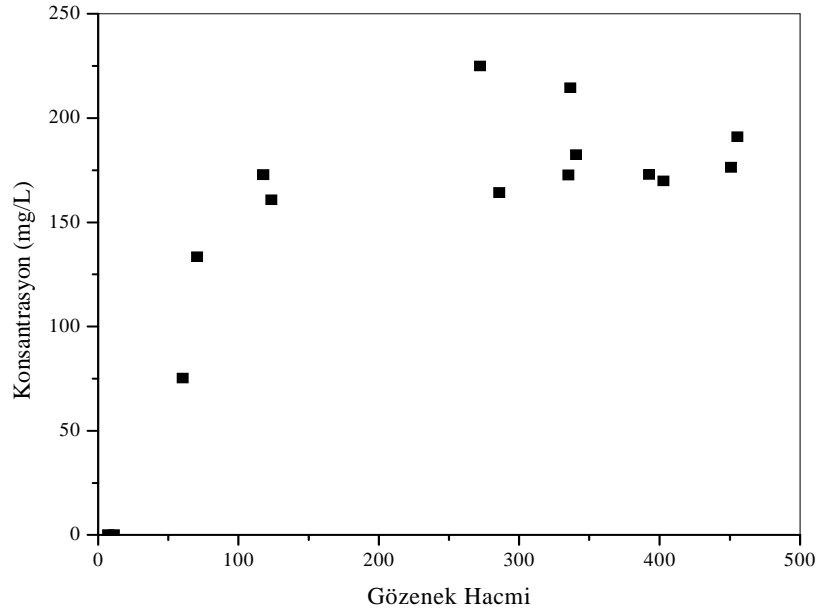


Şekil 4.2. Saf Polimerde Toluen Kırılma Eğrisi (Kolon 2).

Benzen ve toluenin PHPde ayrı kolonlarda yapılan denemelerinden sonra, kolon 3'de benzen+toluen karışımı için aynı polimer denenmiştir. Bu denemede PHP'nin benzeni tutma kapasitesi 314,7 mg/g, tolueni tutma kapasitesi ise 298,3 mg/g olarak hesaplanmış ve hemen hemen aynı oranda benzen ve toluen adsorpsiyonu gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca Kolon 1 ve Kolon 2'de PHP ile benzen ve toluenin adsorpsiyon kapasitelerinin, Kolon 3'deki karışım hallerinden daha yüksek olduğu da görülmektedir. Benzen+toluen karışımı için yapılan kolon çalışmasının benzen ve toluen için kırılma eğrileri sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir.



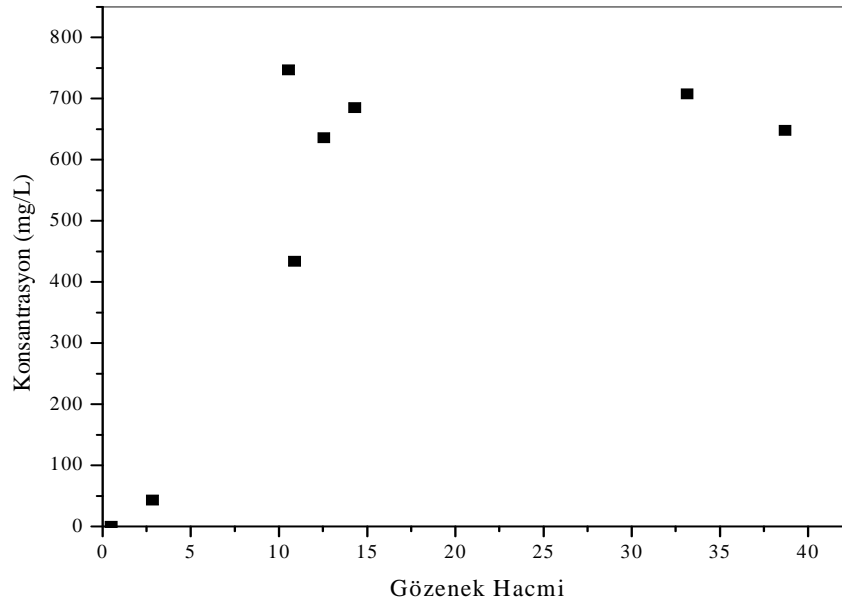
Şekil 4.3. Saf Polimerde B+T İçin Benzen Kırılma Eğrisi (Kolon 3).



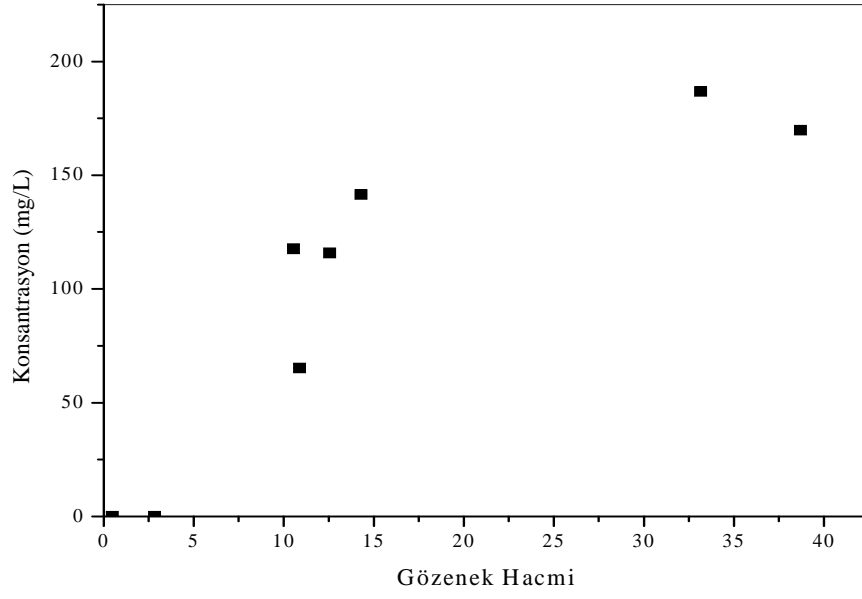
Şekil 4.4. Saf Polimerde B+T İçin Toluen Kırılma Eğrisi (Kolon 3).

PHP'de yapılan deneylerden sonra B+T karışımları farklı polimer malzemelerinde denenmeye başlanmıştır. Bu amaçla farklı saatlerde sülfonlanmaya bırakılan üç PHP ve elastik polimer kullanılmıştır. Bütün deneylerde debiler ve giriş konsantrasyonları sabit tutulmuştur.

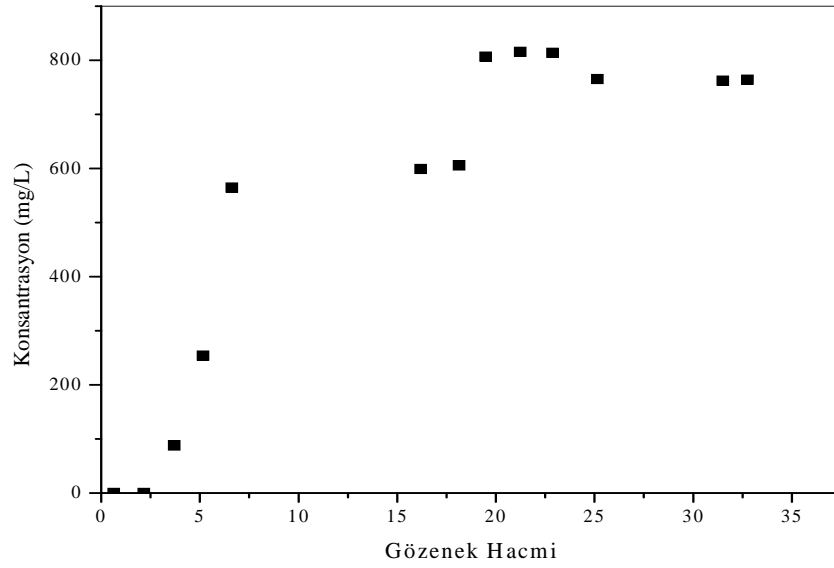
İlk olarak 1 saat sülfonlanmış olan PHP ile paketlenmiş kolonda B+T karışımının adsorpsiyon olayı incelenmiştir. Şekil 4.5 Şekil 4.6'da gösterilmiş olan kırılma eğrilerinden 1 saat sülfonlama sonucunda polimerin benzeni sadece 66,1 mg/g, tolueni ise 72,2 mg/g adsorpladığı tespit edilmiştir. Burada PHP'ye göre sülfonlu polimerde adsorplanan miktarların her iki madde için de çok düşük olduğu bulunmuştur. Yine aynı şekilde sülfonlu polimerde iki maddenin de kolondan çıkışları çok kısa sürmüştür. Bunun polimerin sülfonlanmasından kaynaklandığı düşünülmüş ve bu nedenle farklı sülfonlama deneyleri yapılmıştır. İkinci deneyde polimerleşme oranları sabit tutularak sülfonlama süresi 5 saate çıkarılmıştır. Bu deneyin grafiği Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



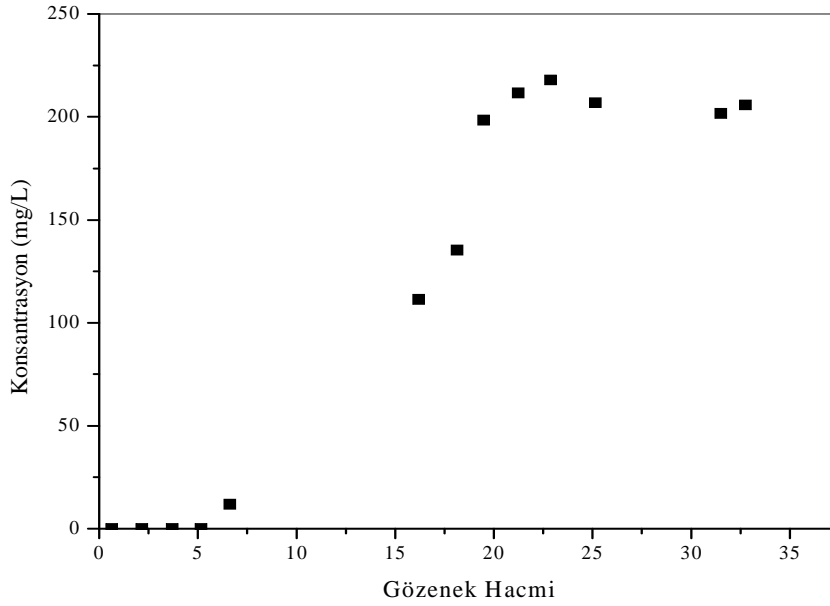
Şekil 4.5. 1 Saat Sülfonlanmış Polimerde B+T İçin Benzen Kırılma Eğrisi (Kolon 4).



Şekil 4.6. 1 Saat Sülfonlanmış Polimerde B+T İçin Toluen Kırılma Eğrisi (Kolon 4).

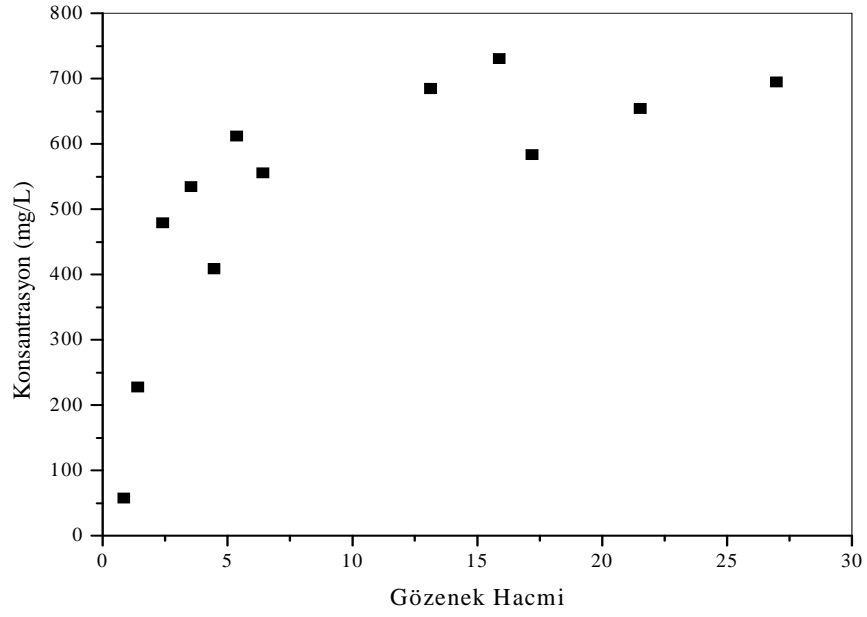


Şekil 4.7. 5 Saat Sülfonlanmış Polimerde B+T İçin Benzen Kırılma Eğrisi (Kolon 5).

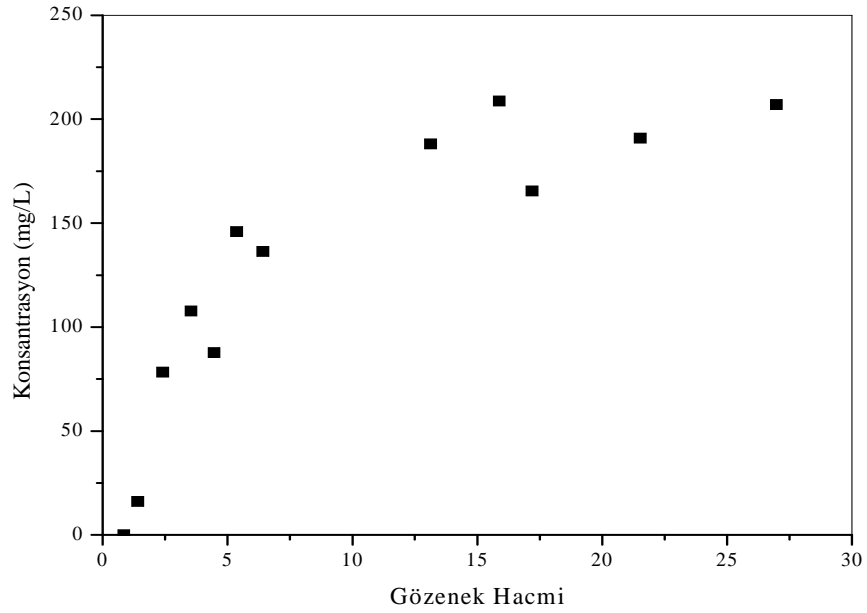


Şekil 4.8. 5 Saat Sülfonlanmış Polimerde B+T İçin Toluen Kırılma Eğrisi (Kolon 5).

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'deki kırılma eğrilerinden 5 saat sülfonlama sonrasında benzenin 49,1 mg/g, toluenin ise 41,6 mg/g adsorplandığı belirlenmiştir. Yine bu deneyde de kolondaki yıkanmanın PHP'ye göre kısa sürdüğü söylenebilir. Bu deneyden sonra üçüncü bir sülfonlama süresi seçilmiş ve bunun adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla PHP 24 saat sülfonlanmaya bırakılmıştır. Bu polimer ile yapılan deneyin grafikleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekillerden görüleceği gibi iki madde içinde adsorpsiyon verimleri çok düşmüş ve yine çok kısa sürede yıkanma gerçekleşmiştir. 24 saat sülfonlanmış polimerde de 5 saat sülfonlanmış polimere yakın değerler elde edilmiştir. Sülfonlamanın benzen ve toluenin adsorplanma verimlerini önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. Buradan hareketle farklı sülfonlama derecelerindeki polimerlerle yapılan bu üç deneyin sonuçları PHP ile birlikte düşünüldüğünde, sülfonlamanın adsorpsiyonu kötü etkilediği sonucuna varılmıştır.

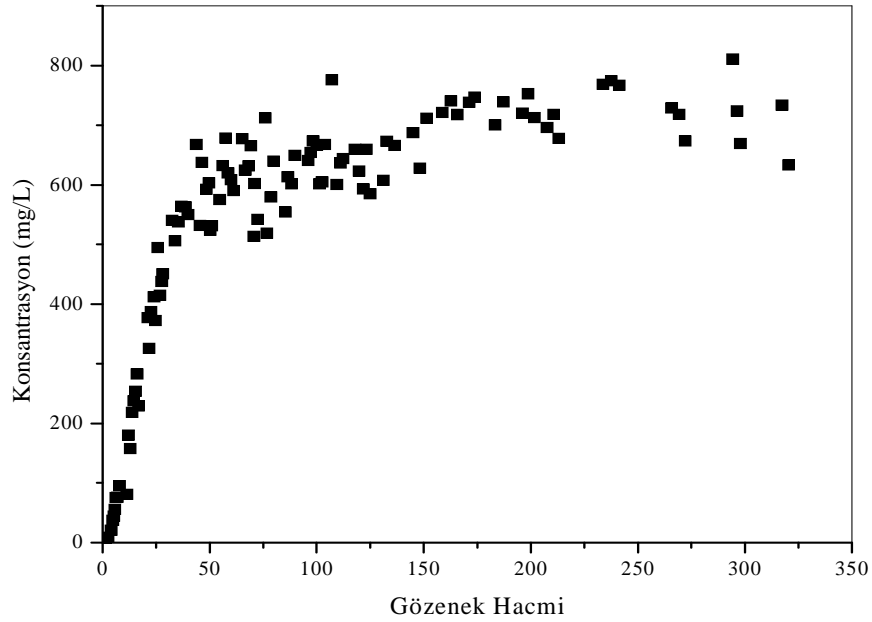


Şekil 4.9. 24 Saat Sülfonlanmış Polimerde B+T İçin Benzen Kırılma Eğrisi (Kolon 6).

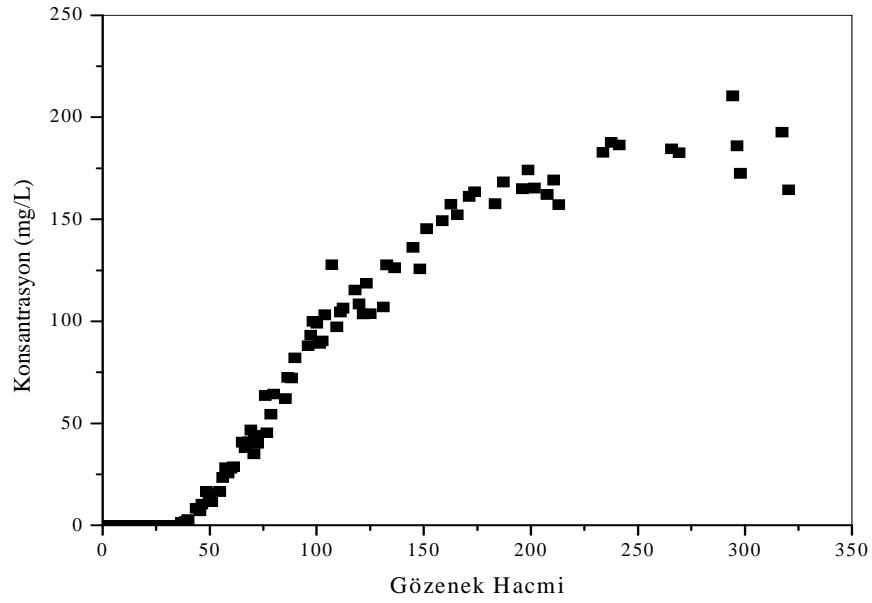


Şekil 4.10. 24 Saat Sülfonlanmış Polimerde B+T İçin Toluen Kırılma Eğrisi (Kolon 6).

Son olarak elastik polimer ile kolon deneyleri gerçekleştirilmiştir. B+T karışımı elastik polimer ile paketlenen kolondan geçirilmiştir. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de deneyin sonuçlarını gösteren kırılma eğrisi grafikleri verilmektedir. Bu polimerde kolonun dengeye ulaşması diğer polimerlerden çok daha uzun sürmüştür. Adsorpsiyon verimlerine bakıldığında benzen 256,7 mg/g adsorplanırken, toluen 418,8 mg/g adsorplanmıştır. Toluene orijinal polimere göre elastik polimerde daha yüksek kapasitede adsorplanmış olup toplam adsorpsiyon kapasitesinde de bir miktar artış görülmektedir. Benzen toluene göre daha kısa sürede kolondan yıkanmış, toluenin çıkması uzun süre almıştır.



Şekil 4.11. Elastik Polimerde B+T İçin Benzen Kırılma Eğrisi (Kolon 7).



Şekil 4.12. Elastik Polimerde B+T İçin Toluen Kırılma Eğrisi (Kolon 7).

Farklı polimerlerle yapılan toplam yedi kolon deneyine göre seçilen adsorbentler ile adsorpsiyon kapasitesinin değiştiği, benzenin toluene oranla yüksek verimle adsorplandığı söylenebilir. Denenen polimerler arasında toluen ve benzen için en yüksek adsorpsiyon verimi elastik polimerde ve PHP'de gözlemlenirken, benzen için ise PHP'de elde edilmiştir.

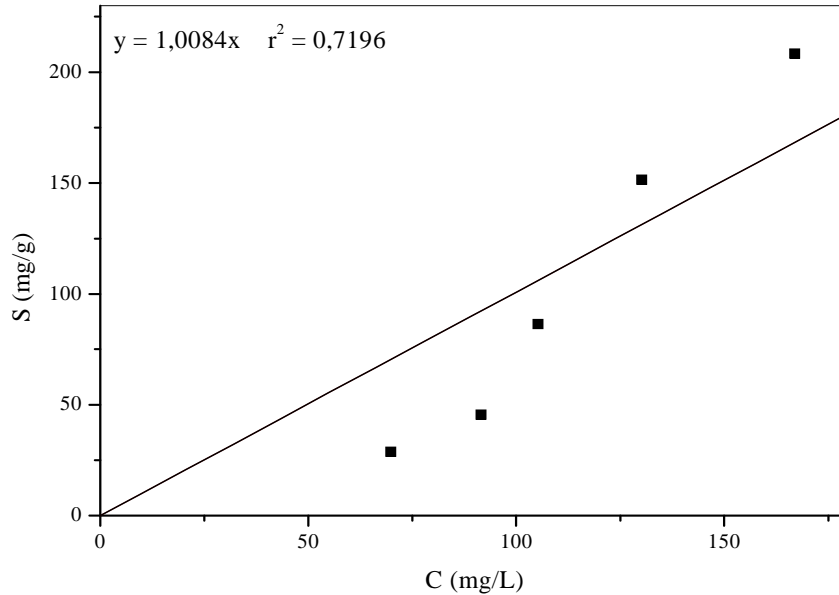
4.3. Denge Çalışmaları

Sürekli kolon deneylerinden sonra yapılan kesikli testlerde adsorpsiyon denge çalışmaları benzen, toluen ve benzen+toluende ayrı ayrı PHP ve elastik polimer için yapılmıştır. Deneylemlerden elde edilen veriler doğrusal adsorpsiyon izotermine yerleştirilerek adsorpsiyon katsayıları bulunmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.3'te özetlenmiştir. Doğrusal adsorpsiyon izotermi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

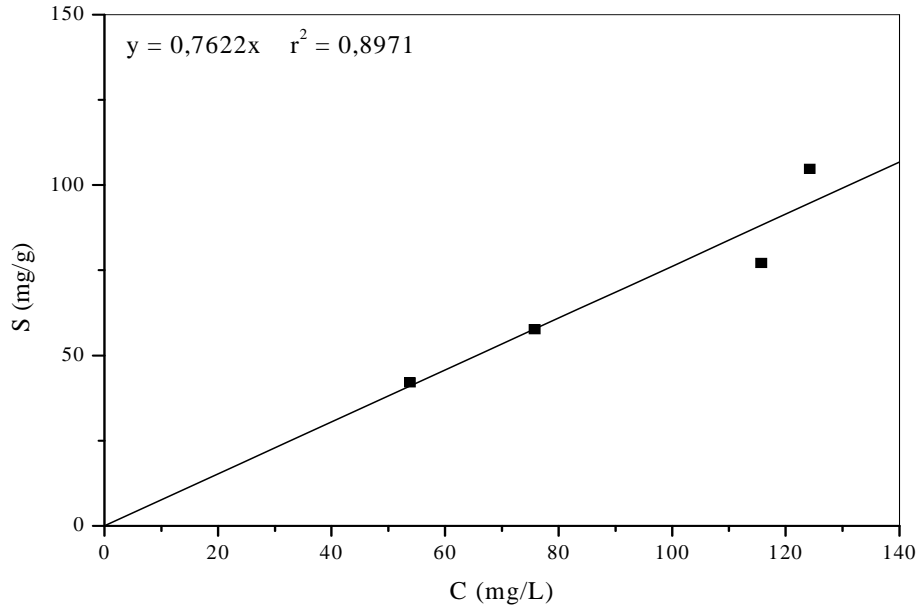
$$S = K \times C \quad (4.4)$$

Burada, S adsorplanan miktar (mg/g), C denge konsantrasyonu (mg/L) ve K ise adsorpsiyon katsayısını ifade etmektedir.

Sadece benzen içeren çözelti ile yapılan denge çalışmalarında K değeri PHP için $1,01 \mp 0,15$, elastik polimer için ise $0,76 \mp 0,05$ olarak bulunmuştur. Benzenin çözeltideki konsantrasyonu 1780 mg/L olduğundan maksimum adsorpsiyon konsantrasyonları 1780 mg/L ve 1353 mg/L olarak bulunur. Bu değer kolon deneylerinde elde edilen değerlerden çok daha yüksektir. Ancak unutulmamalıdır ki kolon deneylerinde bu değer hesaplanırken kırılma eğrisinde sadece C/C_0 'ın 0,7 olduğu noktaya kadar adsorplanan kısım hesaba katılmıştır. Polimerlerin denge halinde adsorpsiyon kapasiteleri yüksek olmasına rağmen, kolon içinde gerçekleşen adsorpsiyon hızı çok daha yavaş olup denge konsantrasyonuna ulaşması oldukça uzun zaman almıştır. Benzen için PHP ve elastik polimerde yapılan denge çalışmalarının grafiksel gösterimi Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verilmiştir.

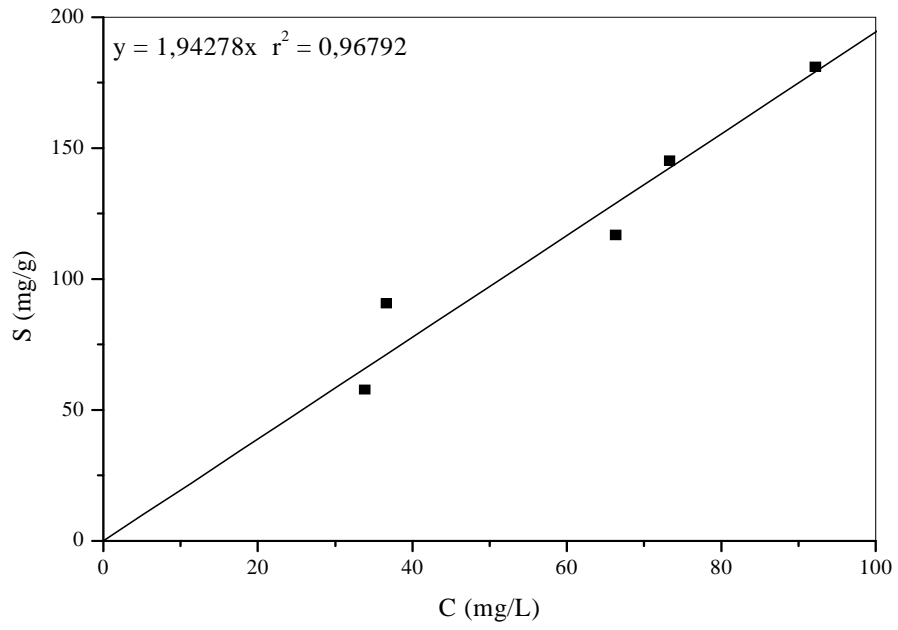


Şekil 4.13. Saf Polimerde Benzen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi.

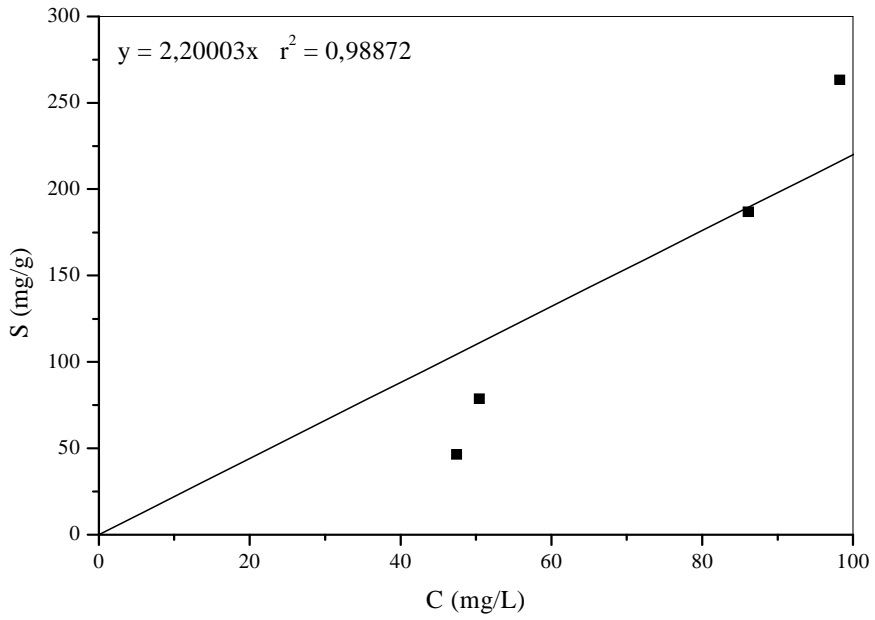


Şekil 4.14. Elastik Polimerde Benzen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi.

Toluen ile yapılan kesikli çalışmada K değerleri PHP için $1,94 \pm 0,01$ ve elastik polimer için $2,20 \pm 0,32$ olarak bulunmuştur. Toluenin sudaki çözünürlüğü 490 mg/L olduğundan, PHP ve elastik polimerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 950, 6 mg/g olarak bulunur. Kolon deneylerinde toluenin maksimum adsorpsiyon kapasitesine benzene kıyasla daha fazla yaklaşmıştır. Bu durum toluenin benzene oranla sudaki çözünürlüğünün daha düşük ve dolayısıyla daha hidrofob yapıya sahip olmasından kaynaklanabilir. Toluenin PHP ve elastik polimerde yapılan denge çalışmalarının grafiksel gösterimi sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

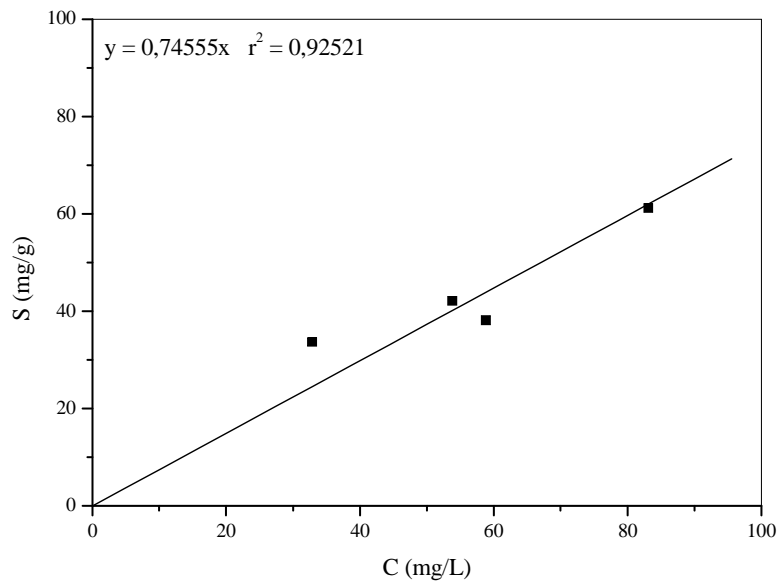


Şekil 4.15. Saf Polimerde Toluen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi.

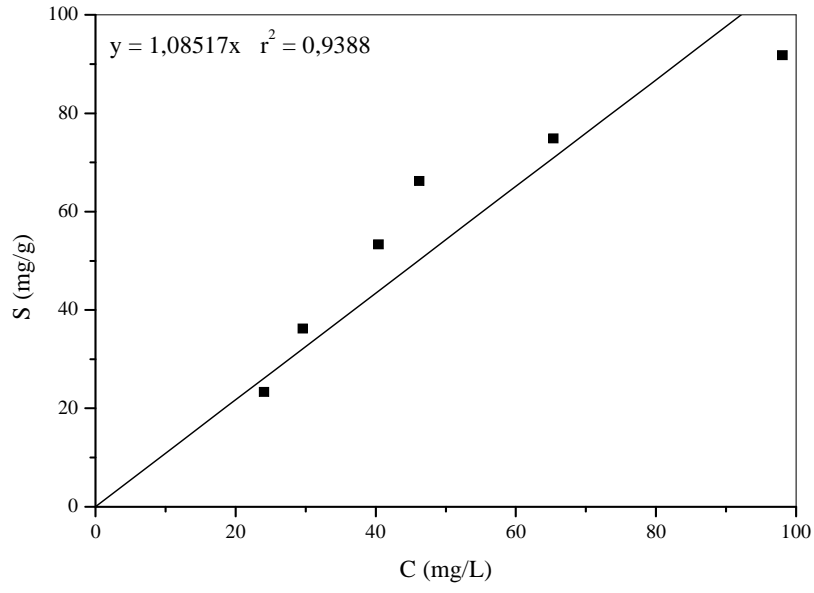


Şekil. 4.16. Elastik Polimerde Toluen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi.

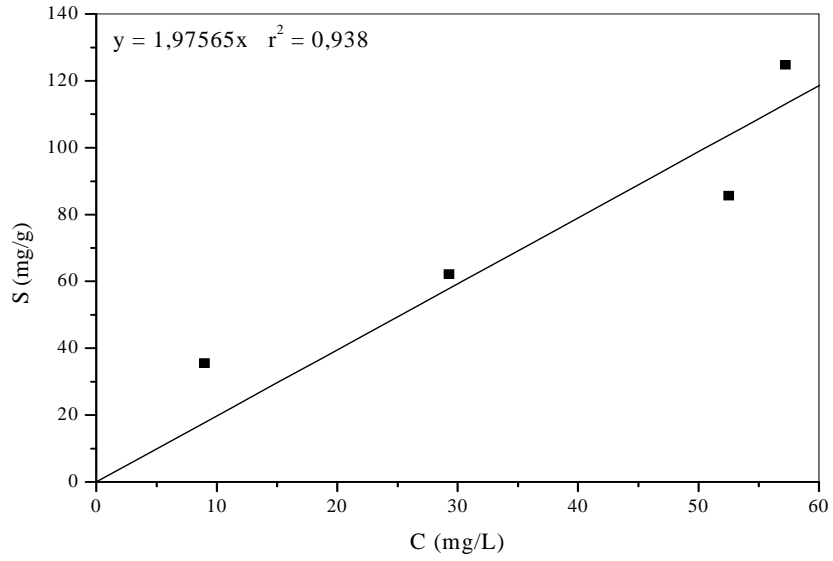
Benzen+toluen karışımı ile yapılan kesikli adsorpsiyon deneylerinde de benzen ve toluen için bulunan adsorpsiyon katsayılarına benzer değerler bulunmuştur. Ancak benzen+toluen karışımlarında benzen ve toluen konsantrasyonları sırası ile 848,2 ve 273,1 mg/L mertebesindedir. Deneysel sonuçlar elastik polimer ve PHP arasında adsorpsiyon kapasitesi bakımından çok fark olmadığını ortaya koymaktadır. Benzenin toluene kıyasla biraz daha fazla adsorplanma kapasitesine sahip olduğu denge çalışmalarından elde edilen sonuçlardan görülmektedir.



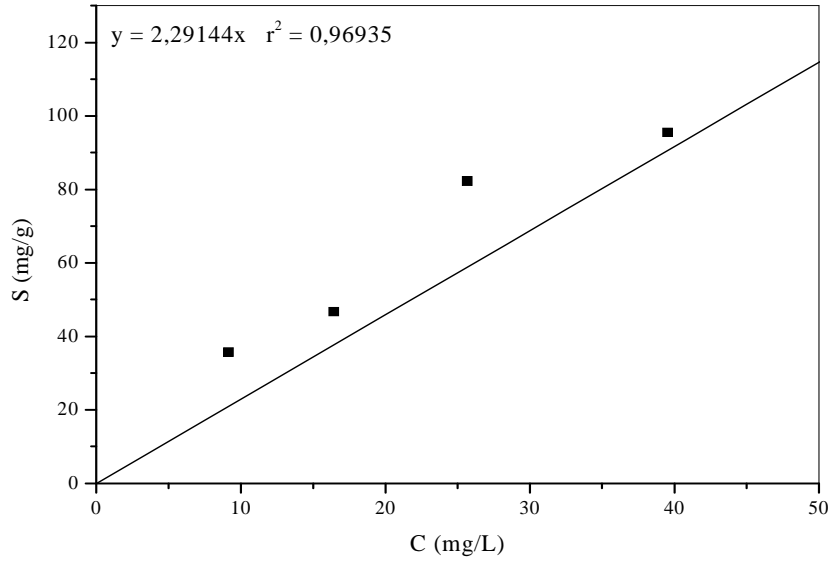
Şekil. 4.17. Saf Polimerde B+T Karışımında Benzen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi.



Şekil. 4.18. Elastik Polimerde B+T Karışımında Benzen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi.



Şekil. 4.19. Saf Polimerde B+T Karışımında Toluen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi.



Şekil. 4.20. Elastik Polimerde B+T Karışımında Toluen İçin Doğrusal Adsorpsiyon İzotermi.

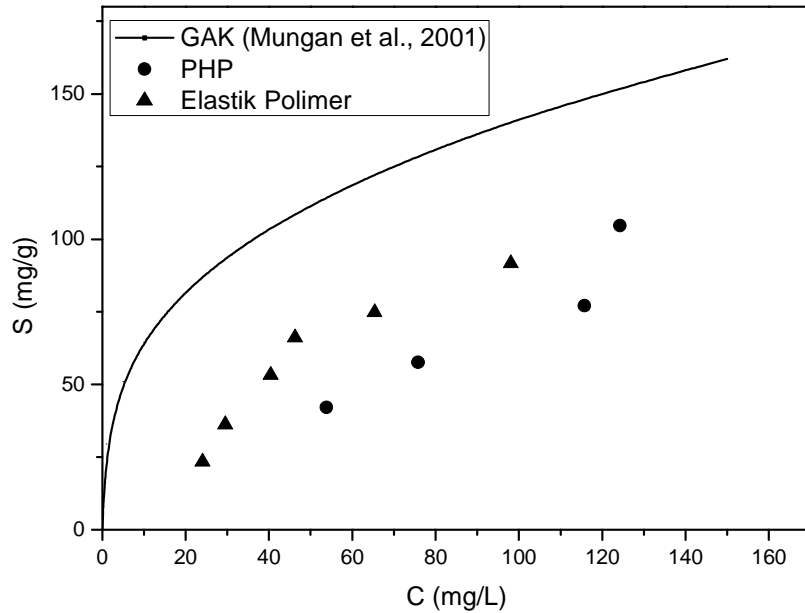
Çizelge 4.3. Polimerler İçin Benzen ve Toluenin Adsorpsiyon Katsayıları ve Adsorplanma Kapasiteleri.

Adsorbat	PHP		Elastik Polimer	
	K (L/g) ± SS*	R ²	K (L/g) ± SS	R ²
Benzen	1,008 ± 0,151	0,72	0,76 ± 0,05	0,90
Toluen	1,94 ± 0,09	0,93	2,20 ± 0,32	0,78
<u>B+T karışım</u>				
Benzen	0,79 ± 0,05	0,90	1,09 ± 0,08	0,81
Toluen	1,98 ± 0,20	0,82	2,29 ± 0,22	0,76

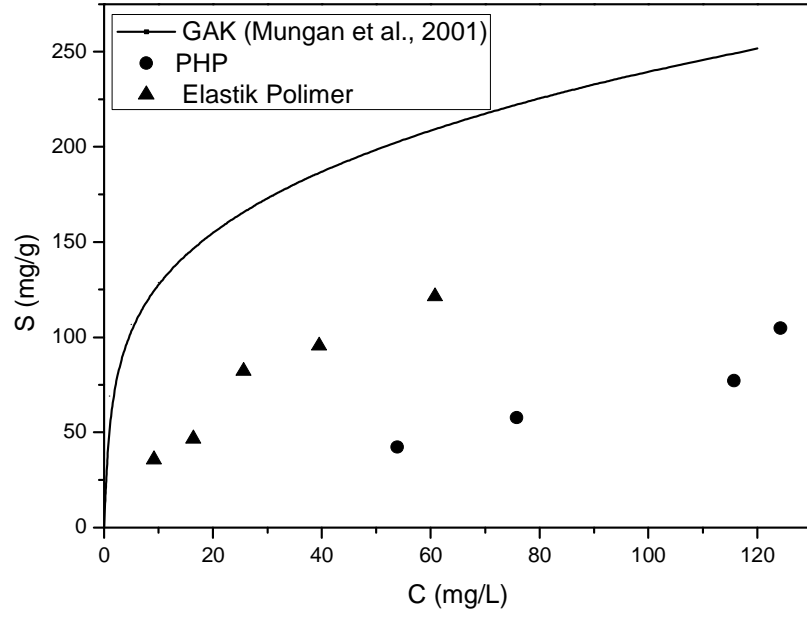
* SS: Standart Sapma

4.4. Kolon Deneylerinde Elde Edilen İzotermelerin Literatürdeki GAK Adsorpsiyon İzotermi İle Karşılaştırması

PHP ve elastik polimerlerle benzen ve toluen için elde edilen adsorpsiyon izotermeleri literatürdeki bulunan benzen ve toluenin granül aktif karbon (GAK) izotermeleri karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlar Şekil 4.21’de ve Şekil 4.22’de verilmektedir. Adsorpsiyon izotermeleri karşılaştırıldığında her iki polimerinde granül aktif karbona göre biraz daha düşük adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin geliştirilen polimerlerin yüzey alanının aktif karbona kıyasla çok daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak bu polimerler GAK’dan farklı olarak çözünmeyen hidrokarbonlarında gözenek içinde hapsedilmesi amacıyla kullanılabilir. Kullanılan polimerler, çözülmüş hidrokarbonların gideriminde GAK kadar olmasa da, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları nedeniyle bu maddelerin potansiyel kullanımını arttırmaktadır. Serbest hidrokarbonların sudan polimerlerle uzaklaştırılması gelecekte önerilebilecek çalışmaların başındadır.



Şekil 4.21. Benzen İçin Elde Edilen İzotermelerin Literatürdeki GAK Adsorpsiyon İzotermi ile Karşılaştırması.



Şekil 4.22. Toluen İçin Elde Edilen İzotermilerin Literatürdeki GAK Adsorpsiyon İzotermi ile Karşılaştırması.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada PHP ve modifiye edilmiş polimerlerle benzen ve toluenin adsorpsiyon olayı sürekli kolon sistemleri ve kesikli testlerle incelenmiştir. Kolon denemeleri sonunda oluşturulan kırılma eğrileri analiz edilerek kolon içinde adsorplanan organik madde miktarı hesaplanmış ve buradan hareketle polimerik adsorbentlerden hangisinin daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Farklı polimerlerle yapılan toplam yedi kolon deneyine göre, seçilen adsorbentlerle adsorpsiyon kapasitesinin değiştiği ve benzenin toluene kıyasla yüksek verimle adsorplandığı söylenebilir. Bu çalışmaya göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip polimerlerin benzen için PHP, toluen için ise elastik polimer olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı sülfonlama derecelerindeki PHP'lerde ise adsorpsiyon verimlerinin benzen ve toluen için çok düşük olduğu ve sülfonlama derecesi arttırıldıkça adsorpsiyon veriminin daha da azaldığı görülmüştür. Bunun nedeninin hidrofob yapıya sahip olan PHP'nin sülfonlanma sonucunda hidrofil yapıya geçmesi ve dolayısıyla polimerin organik madde ile birlikte suyu da tutmasından kaynaklandığı söylenebilir. Buradan hareketle sülfonlu polimerle yapılan deneylerin sonuçları PHP ile birlikte düşünüldüğünde sülfonlamanın adsorpsiyonu kötü etkilediği sonucuna varılmıştır. Sülfonlama süreleri arasında bir karşılaştırma yapıldığında 24 saatlik sülfonlamanın adsorpsiyon kapasitelerini iki madde içinde çok düşürdüğü ve en verimli sülfonlama süresinin 1 saat olduğu söylenebilir.

Denge çalışmalarında ise sadece PHP ve elastik polimer için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve benzen ve toluen için adsorpsiyon katsayıları (K) hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar, K değerlerinin toluen için benzenin yaklaşık iki katı olduğu bulunmuştur. Bu toluenin benzenden daha fazla hidrofobik bir yapıya sahip olması ile açıklanabilir. Ancak benzenin çözünürlüğü toluene kıyasla çok daha yüksek olduğundan birim adsorbent başına adsorplanabilecek maksimum benzen miktarı toluene kıyasla bir miktar daha yüksektir.

KAYNAKLAR

Almeida C. M. M., Boas L. V., Analysis of BTEX and Other Substituted Benzenes in Water Using Headspace SPME-GC-FID:Method Validation, 2003,

Niri V. H., Bragg L., Pawliszyn J., Fast Analysis of Volatile Organic Compounds and Disinfection By-Products in Drinking Water Using Solid-Phase Microextraction–Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry, Journal of Chromatography A, 1201 222–227, 2008.

Lin S. H., Huang C. Y., Adsorption of BTEX from Aqueous Solution by Macroporous Resins, Journal of Hazardous Materials A 70 21 – 37, 1999.

Yazdi A. S., Amiri A. H., Es’hagni Z., BTEX Determination in Water Matrices Using HP-LPME with Gas Chromatography-Flame Ionization Detector, Chemosphere 71 671–676, 2008.

Daifullah A. A. M., Girgis B. S., Impact of Surface Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of BTEX, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 214 (2003) 181-193.

Kalender M., Su Buharı-Uçucu Organik Madde Karışımlarının Gözenekli Ortamlarda Difüzyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ 2003.

Alyüz B., Veli S., İç Ortam Havasında Bulunan Uçucu Organik Bileşikler ve Sağlık Üzerine Etkileri, Trakya Üniv. J. Sci., A Review, 7(2):109-116 ISSN 1305-6468, 2006.

Spicer, C. W., Gordon, S. M., Holdren, M. W., Kelly, T. J. and Mukond, R., Hazardous Air Pollutant Handbook: Measurements, Properties, and Fate in Ambient Air, Lewis Publishers, CRC Pres, Florida 2002.

Sousa S., Duffy C., Weitz H., Glover L. A., Bär E., Henkler R. and Killham K., Use of a lux-modified bacterial biosensor to identify constraints to bioremediation of BTEX-contaminated sites, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 17, No. 6, pp. 1039–1045, 1998.

Broderick, B.M., Marnane, I. S., A Comparison of the C₂-C₉ Hydrocarbon Compositions of Vehicle Fuels and Urban Air in Dublin Ireland, *Atm. Environ*, 36, 975- 986, 2002.

Yılmaz D., Bazı Uçucu Organik Bileşiklerin Absorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun 2006.

Kenneth, Y. Lee, Phase Partitioning Modeling of Ethanol, İsoopropanol, and Methanol with BTEX Compounds in Water, *Environmental Pollution* 154 320-329, 2008.

Toxicological Profile For Benzene, U.S. Department of Health and Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, August 2007

Tözün M., Ünsal A., Benzene and Health Effects, A Review Article, *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 7(6), 541-546, 2008.

Karabulut İ., Toluenin in Vitro ve in Vivo Olarak Eritrosit Zar Stabilitesine Etkisi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara 2007.

Toxicological Profile For Toluene, U.S. Department of Health and Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 2000.

National Fire Protection Association (NFPA), 1994. [<http://www.nfpa.org>].

Toxicological Profile For Ethylbenzene, U.S. Department of Health and Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 2007.

<http://www.chemorbis.com/tr>

<http://rais.ornl.gov/tox/profiles/xylene.shtml#t2>.

OSHA Guideline for Xylene. Accessed July 14, 2007

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Xylenes. Draft for Public Comment. Prepared by Clement International Corporation, under Contract No. 205-88-0608 for ATSDR, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 1993.

Toxicological Profile For Xylene, U.S. Department of Health and Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, August 2007.

Abumaizar R. J., Kocher W., Smith E. H., Biofiltration of BTEX Contaminated Air Streams Using Compost – Activated Carbon Filter Media, Journal of Hazardous Materials, 60 (1998) 111-126.

Haşimi Ü. D., Metallerin Aljinat Bilyelerine Adsorplanma Mekanizmasının ve Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Gebze 2006.

Şengül F., Küçükgül E.Y., Çevre Mühendisliğinde Fizisel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, D.E.U. Mühendislik Fakültesi Yayınları, No:153, İzmir-1997

YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Kimyasal Temel İşlemler Laboratuvarı Ders Notları

Çoban C., Sudaki Bazı Uçucu Organik Bileşikler ve Ağır Metallerin Ftalosiyanın Kaplanmış Bir Sensör İle Algılanma Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul 2005.

Akpınar, D., Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara 1998.

Altunok, S., Atık Sulardan Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum 1994

Özvardarlı A., Çevre Biyoteknolojisi Uygulamalarında Biyosorpsiyonun Yeri, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Çorlu, 2006

Köklü R., Polimer Adsorpsiyonu İle Tekstil Endüstrisi Atıksularında Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Ocak 2004.

Vergili İ., Sulardan Adsorpsiyonla Organik Madde Gideriminin Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK₂₅₄) Parametresiyle İzlenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2006.

Barlık N., PHP Köpüklerin Su ve Atıksu Arıtımındaki Kullanım Potansiyeli, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum 2006.

Mert E. H., Tamer Y. B., Berber H., Yüksek Gözenekli Polihipe Malzemelerinin Sentezi ve Petrol Atıklarının Uzaklaştırılmasında Kullanımı, Fatih Üni., 3. Çevre Sorunları Kongresi (ÇESKO), İstanbul 2008.

Menner A., Ikem V., Salguero M., Shaffer M. S. P. and Bismarck A., High Internal Phase Emulsion Templates Solely Stabilised by Functionalised Titania Nanoparticles, ChemComm, Cambridge U.K. 2007.

Cameron N. R., High Internal Phase Emulsion Templating as a Route to Well-Defined Porous Polymers, Polymer 46 1439–1449, 2005.

Kauspediene D., Kazlauskienė E., Gefeniene A., Binkienė R., Removal of Chromium Complex Dye from Aqueous Solutions Using Activated Carbon and Neutral Polymeric Adsorbent, Environmental Technology, TENT – 2009 – 0091, (2009).

Dhodapkar R., Rao N. N., Pande S. P., Kaul S: N., Removal of Basic Dyes from Aqueous Medium Using A Novel Polymer: *Jalshakti, Bioresource Technology* 97 (2006) 877-885.

Kazlauskiene E., Sorption of Metal Cations and Organic Compounds by Macronet, 11th Conference on Environmental Protection Engineering “Science – Future of Lithuania”, 978-9955-28-385-0, (pages : 525-532), Lithuania 2008.

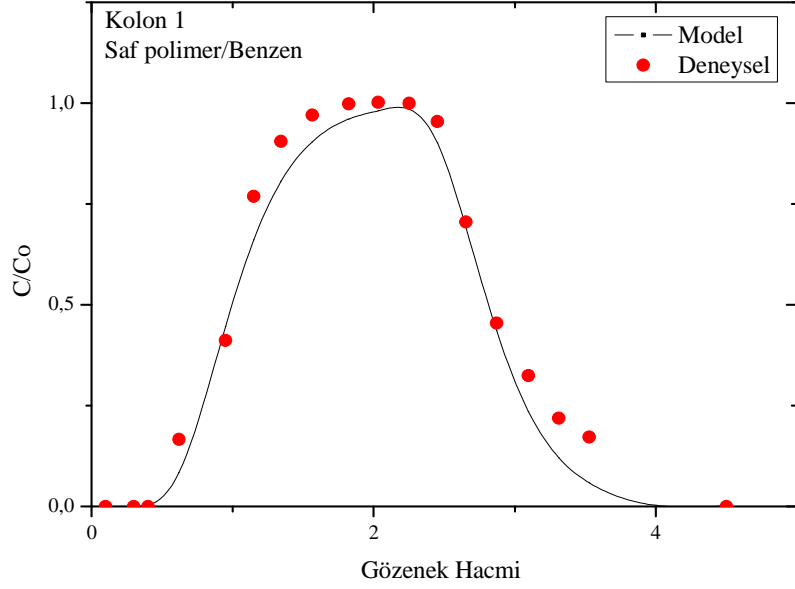
Bedient P. B., RifaiH. S., Newell C. J., *Ground Water Contamination, Transport and Remediation*, PTR Prentice Hall, 128-131, 1994.

Mungan C. L., Yue Z., Economy J., Adsorption of Organic Contaminants From Water Using Tailored ACFs, *Chemistry of Materials*,(2001) 2356-23560

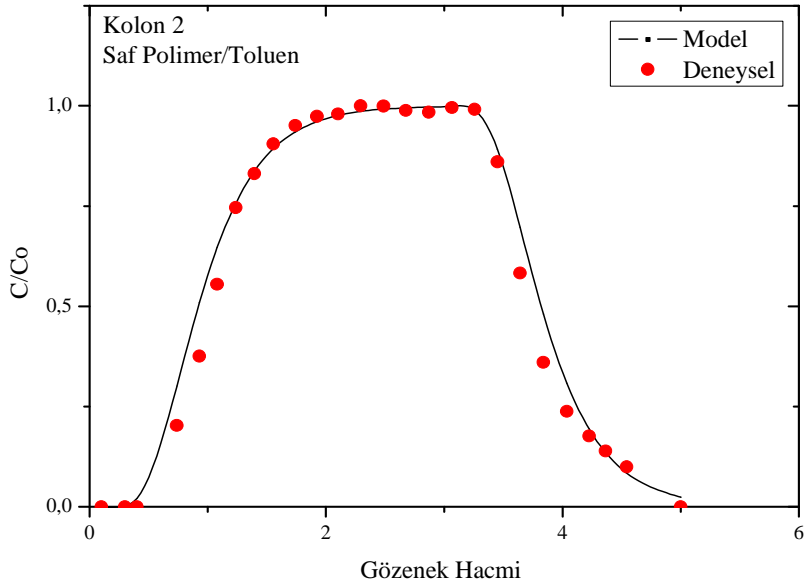
ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Bandırma'da doğan Gülfem Soydemir, ilköğrenimini Bandırma Cumhuriyet İlkokulu'nda, orta öğrenimini Bandırma Şehit Süleyman Bey Ortaokulu'nda ve lise öğrenimini Bandırma Şehit Mehmet Gönenç Lisesi'nde tamamladı. 1997 yılında Trakya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitime başladı ve 2002'de mezun oldu. 2003 yılında Bandırma Kocaman Balıkçılık İhr. Ve İth. Ltd. Şti.'nde çevre mühendisi olarak çalıştı ve 2005 yılında ayrıldı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde yüksek lisans eğitime başladı. 2008 yılında Tübitak projesinde proje asistanı olarak görev aldı ve halen bu görevini sürdürmektedir.

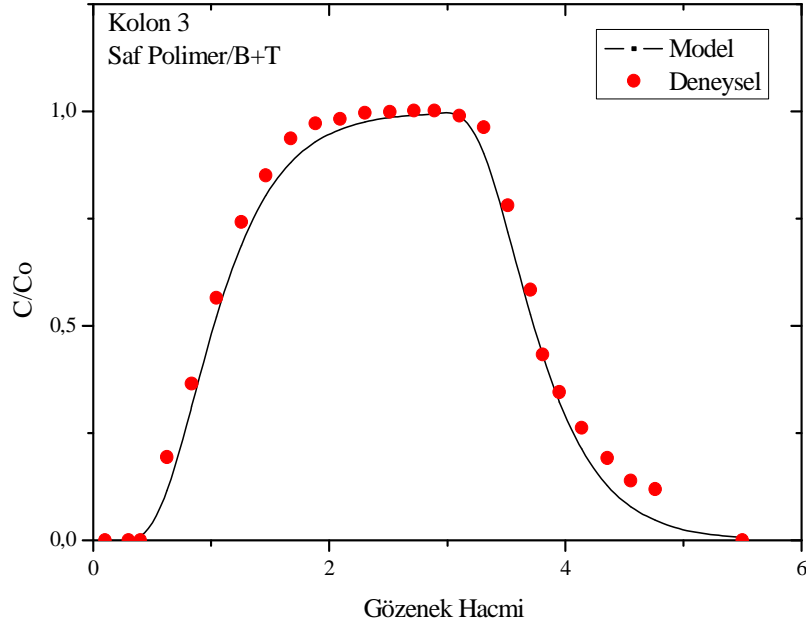
EK-1 KOLONLARIN İZ DENEYİ GRAFİKLERİ



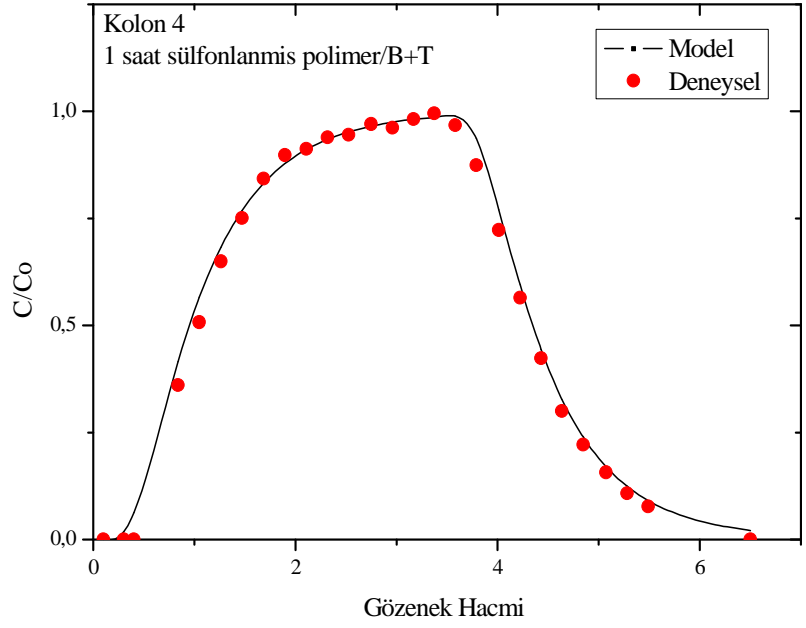
Şekil 1. Kolon 1 İz Deneyi Grafiği.



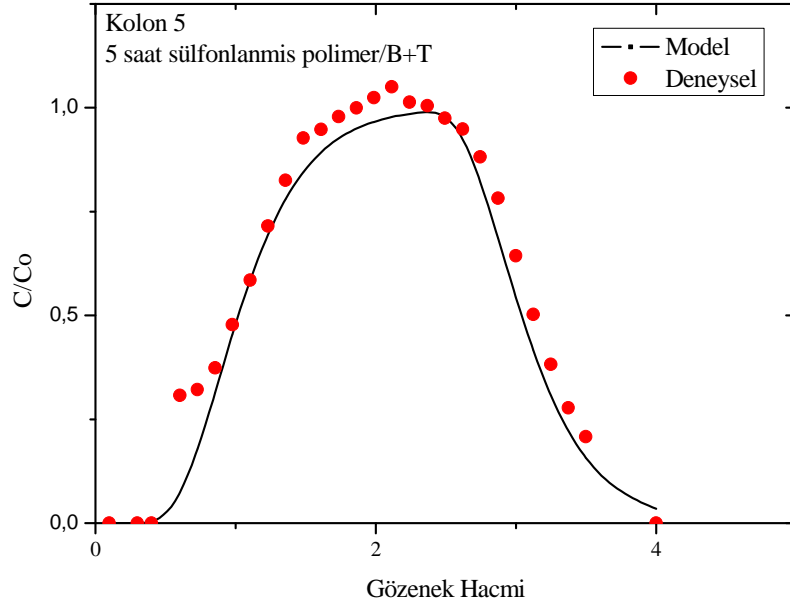
Şekil 2. Kolon 2 İz Deneyi Grafiği.



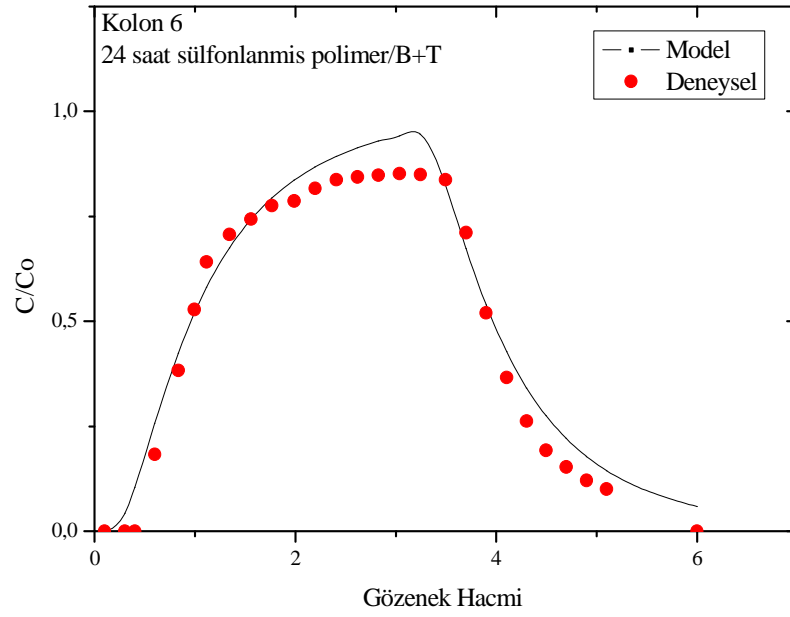
Şekil 3. Kolon 3 İz Deneyi Grafiği.



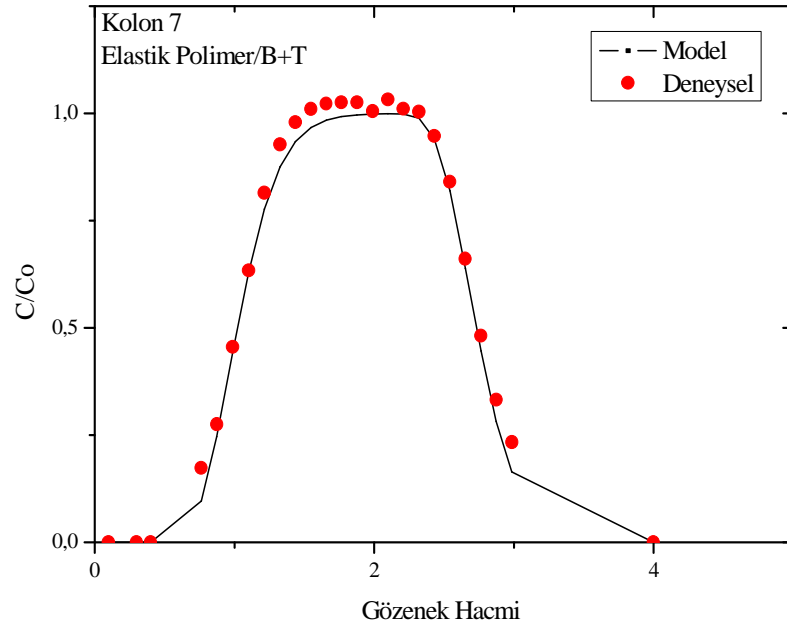
Şekil 4. Kolon 4 İz Deneyi Grafiği.



Şekil 5. Kolon 5 İz Deneyi Grafiği.



Şekil 6. Kolon 6 İz Deneyi Grafiği.



Şekil 7. Kolon 7 İz Deneyi Grafiği.