

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PALMIYE KABUĞU KÖKENLİ AKTİF KARBON İLE ZEYTİN
ATIKSULARINDA KİRLİLİK PARAMETRELERİNE BAKIŞ**

Zahide Zeynep ÖZDEMİR

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Cahit SEVİNDİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA- 2011**

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Zeytinyağı Üretim Prosesleri	3
2.1.1. Kesikli üretim prosesi	3
2.1.2. Sürekli üretim prosesi	3
2.1.2.1. Üç fazlı üretim prosesi	3
2.1.2.2. İki fazlı üretim prosesi	4
2.1.3. Süzme prosesi	5
2.1.4. Zeytinyağı üretim proseslerinin kıyaslanması	5
2.2. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Karakteristik Özellikleri	6
2.3. Zeytinyağı Üretimi ve Çevresel Etkileri	9
2.4. Zeytinyağı Çeşitleri ve Bileşimi	10
2.5. Dünya’da ve Türkiye’de Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi	11
2.6. Zeytin Endüstrisi Atıksularının Arıtılması	12
2.7. Fenol	14
2.7.1. Fenolün tanımı ve karakteristik özellikleri	14
2.7.2. Fenolün kaynakları ve kullanım alanları	16
2.7.3. Fenolün çevreye ve canlılar üzerine etkisi	16
2.8. Adsorpsiyon	18
2.8.1. Adsorpsiyon ve yüzey gerilimi	18
2.8.2. Adsorpsiyon türleri	20
2.8.3. Adsorpsiyon izotermi	22
2.9. Adsorpsiyon Kinetikleri	24
2.9.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	26
2.10. Adsorban maddeler ve önceki çalışmalar	28

2.11. Aktif Karbon	30
2.11.1. Aktif karbonun özellikleri	30
2.11.2. Aktif karbon üretimi	33
2.11.2.1. Karbonizasyon (piroliz)	34
2.11.2.2. Aktivasyon	35
2.11.3. Aktif karbonun kullanım alanları	36
2.12. Palmiye Ağacı ve Özellikleri	37
2.13. Türkiye’de Bulunan Palmiye Ağacı Türleri	40
2.14. Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon ve Litaratür Özetleri	41
3. MATERYEL VE YÖNTEM	47
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Numuneler	47
3.2. Adsorban	48
3.3. Adsorpsiyon Deneyleri	49
3.3.1. Temas süresinin etkisi	50
3.3.2. pH’ın etkisi	51
3.3.3. Adsorbent dozunun etkisi	52
3.4. Kinetik Çalışmalar	53
3.5. İzoterm Çalışmalar	53
3.6. Kolon Çalışması	54
3.6.1. Tane boyutunun etkisi	54
3.6.2. Yatak kalınlığının etkisi	55
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	56
4.1. Temas Süresinin Etkisi	56
4.2. pH’ın Etkisi	57
4.3. Adsorban Dozu Etkisi	60
4.4. Kinetik Deneyler	62
4.4.1. Başlangıç sıcaklığının reaksiyon kinetiğine etkisi	63
4.4.1.1. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon (PSAC)	64
4.4.1.2. Ticari aktif karbon (TAC)	69
4.4.1.3 Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	74
4.5. İzoterm Çalışmaları	76
4.5.1. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon için Freundlich ve Langmuir izotermi	77
4.5.2. Ticari aktif karbon için Freundlich ve Langmuir izotermi	82

4.6. Kolon Çalışması.....	91
4.6.1. Tane boyutunun etkisi.....	91
4.6.2. Yatak kalınlığının etkisi.....	93
5. SONUÇ.....	95
6. KAYNAKLAR.....	99
ÖZGEÇMİŞ.....	104

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PALMIYE KABUĞU KÖKENLİ AKTİF KARBON İLE ZEYTİNYAĞI ATIKSULARINDA KİRLİLİK PARAMETRELERİNE BAKIŞ

Zahide Zeynep ÖZDEMİR

**Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Cahit SEVİNDİR

Bu tez çalışmasında palmiye kabuğu kökenli aktif karbon (PSAC) ve ticari aktif karbon (TAC) kullanılarak zeytin endüstrisi atıksularından (karasu) fenol kirleticisinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi etkisi incelenmiştir. Kesikli kinetik çalışmalar adsorbent dozu, temas süresi, pH gibi değişen deneysel şartlar altında yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, PSAC ve TAC ile fenol adsorpsiyonu sırasıyla 75 dk'da ve 180 dk'da dengeye ulaşmıştır. Elde edilen deneysel veriler lineer regresyon modeli ile açıklanmıştır. Bunun yanı sıra izoterm çalışmaları her iki adsorban ile fenol adsorpsiyonu işleminin hem Langmuir hemde Freundlich izoterm modeli ile açıklandığını belirtirken, kinetik çalışmaları her iki adsorban ile fenol adsorpsiyonu olayının TAC için II. derece kinetik modelin I. derece kinetik modeline, PSAC için I.derece kinetik modelin II. derece kinetik modeline daha iyi uyum sağladığını göstermiştir. Tüm çalışmalar, PSAC'nun doğal ve ucuz bir bitkisel yan ürün olarak alternatif bir aktif karbon örneği olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, fenol, izoterm, karasu, kinetik, lineer regresyon analizi, palmiye kabuğu kökenli aktif karbon.

2011, 104 sayfa

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

A VIEW TO POLLUTION PARAMETERS IN OLIVE OIL WASTE WATER WITH PALM SHELL ACTIVATED CARBON

Zahide Zeynep ÖZDEMİR

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Naturel Science
Enviromental Engineering Departmant**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Hüseyin Cahit SEVİNDİR

In this thesis study, the effect of phenol removal with the adsorption process from olive oil waste water (black water) by using palm shell activated carbon (PSAC) and commercial activated carbon (TAC) was investigated. Batch kinetic studies were carried out under varried experimental condititions of contact time, pH and adsorbent dosage. According to obtained results, with the phenol adsorption PSAC and TAC reached to the equilibrium respectively at 75 and 180 minute. The experimantal data was explained lineer regression analysis. On the other hand, isotherm studies was explained by both Langmuir and Freundlich isotherm model, whereas kinetic studies showed that adsorption of phenol with PSAC well fitted to the first- order kinetic model than second-order kinetic model but this condition for TAC was a great contrast to PSAC. All the studies showed that PSAC is an activated carbon type as natural and cheap agricultural waste- product.

Key Words: Adsorption, black water, isotherm, kinetic, lineer regression analysis, phenol, palm shell activated carbon.

2011, 104 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, laboratuvar çalışmalarım ve literatür araştırmalarım karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesiyle aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. H. Cahit SEVİNDİR'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam boyunca bana her zaman destek olan değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Ayla UYSAL'a, Yrd. Doç. Dr. Özlem SELÇUK KUŞÇU'ya, Arş. Gör. Emine KARAKAYA SAYILGAN'a ve Öğr. Gör. Seda TÖZÜN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde gerekli laboratuvar imkânlarının ve ekipmanlarının sağlanmasında yardımcı olan Süleyman Demirel Üniversitesi Rektörlüğü'ne, 2117-YL-10 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni maddi ve manevi destekleriyle yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Zahide Zeynep ÖZDEMİR
ISPARTA, 2011

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan 3-fazlı üretim prosesi	4
Şekil 2.2. Zeytinyağı üretiminde kullanılan 2-fazlı üretim prosesi	5
Şekil 2.3. Entegre zeytinyağı üretim tesisinin ana karakteristikleri	8
Şekil 2.4. Fenolün yapısı.....	15
Şekil 2.5. Adsorbsiyon mekanizmasının şematik gösterimi	19
Şekil 2.6. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri	20
Şekil 2.7. Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi.....	23
Şekil 2.8. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli	23
Şekil 2.9. Aktif karbonun yüzey yapısı	30
Şekil 2.10. Aktif karbonun hücresel görünüm şekli.....	31
Şekil 2.11. Aktif karbonun gözenek yapısı	32
Şekil 2.12. Grafit kristallerinin yapısı.	33
Şekil 2.13. Aktif karbon üretiminin genel akış şeması.	35
Şekil 2.14. Palmiye kabuğu ve işlenmiş görüntüsü.....	39
Şekil 2.15. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun SEM görüntüsü.....	42
Şekil 3.1. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun farklı tane boyutlarından bir görünüm.	49
Şekil 3.2. Orbital karıştırıcıdan ve deney düzeneğinden bir görünüm.....	50
Şekil 3.3. YSI 9500 marka atıksu analiz spektrofotometresi ile karasu için fenol ölçümü.....	51
Şekil 3.4. Farklı ph (3-7-11) değerleri uygulaması sonucu filtreden geçirilen ve palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile adsorbe edilen karasu numuneleri.	52
Şekil 3.5. Karasu numunesine uygulanan palmiye kabuğu kökenli aktif karbon adsorpsiyon prosesi öncesi ve sonrası görüntüleri.....	53
Şekil 3.6. Deneysel kolon çalışması görüntüsü.....	55
Şekil 4.1. PSAC ile organik madde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	57
Şekil 4.2. TAC ile organik madde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	57
Şekil 4.3. TAC ile organik madde adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	58
Şekil 4.4. PSAC ile organik madde adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	59
Şekil 4.5. PSAC ile adsorbe edilmiş karasu numunesi ile TAC ile adsorbe edilmiş karasu numunesi	59
Şekil 4.6. PSAC ile organik madde adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi.....	61

Şekil 4.7. TAC ile organik madde adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi.....	62
Şekil 4.8. Karasu numunesinin doğal hali ve adsorban miktarının 0.01g ve 0,1 g PSAC ile adsorbe edilmiş görüntüsü.....	62
Şekil 4.9. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği	64
Şekil 4.10. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği	65
Şekil 4.11. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği	65
Şekil 4.12. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği	66
Şekil 4.13. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği	66
Şekil 4.14. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği	67
Şekil 4.15. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği	67
Şekil 4.16. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği	68
Şekil 4.17. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği	68
Şekil 4.18. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği	69
Şekil 4.19. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği	69
Şekil 4.20. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği	70
Şekil 4.21. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği	70
Şekil 4.22. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği	71
Şekil 4.23. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği	71
Şekil 4.24. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği	72
Şekil 4.25. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği	72
Şekil 4.26. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği	73
Şekil 4.27. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği	73
Şekil 4.28. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği	74
Şekil 4.29. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	77
Şekil 4.30. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	77
Şekil 4.31. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	78
Şekil 4.32. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	78
Şekil 4.33. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	79
Şekil 4.34. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	79
Şekil 4.35. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi.....	80
Şekil 4.36. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi.....	80
Şekil 4.37. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi.....	81
Şekil 4.38. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi.....	81
Şekil 4.39. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi.....	82

Şekil 4.40. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	82
Şekil 4.41. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	83
Şekil 4.42. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	83
Şekil 4.43. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	84
Şekil 4.44. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	84
Şekil 4.45. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi.....	85
Şekil 4.46. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi.....	85
Şekil 4.47. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi.....	86
Şekil 4.48. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi.....	86
Şekil 4.49. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi.....	87
Şekil 4.50. Fenol giderimine PSAC tane boyutunun etkisi.....	91
Şekil 4.51. Fenol giderimine PSAC tane boyutunun etkisi.....	91
Şekil 4.52. Fenol giderimine PSAC tane boyutunun etkisi.....	92
Şekil 4.53. Fenol giderimine PSAC yatak kalınlığının etkisi	93
Şekil 4.54. Fenol giderimine PSAC yatak kalınlığının etkisi	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri. ...	6
Çizelge 2.2. Zeytinyağı fabrikası atıksuyu kompozisyonu.	7
Çizelge 2.3. Zeytin karasuyunun kimyasal bileşimi ve konsantrasyonları.	11
Çizelge 2.4. Su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre zeytinyağı atıksuyu deşarj limitleri.	13
Çizelge 2.5. Bazı su canlıları için fenolik bileşiklerin eşik değerleri.	17
Çizelge 2.6. Palmiye kabuğunun ve hindistan cevizi kağunun lignin, selüloz ve haloselüloz içerikleri.	44
Çizelge 3.1. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun fizikokimyasal özellikleri.	48
Çizelge 4.1. TAC adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri.	74
Çizelge 4.2. PSAC adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri.	75
Çizelge 4.3. TAC ile fenol adsorpsiyonunun lineer Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.	87
Çizelge 4.4. PSAC ile fenol adsorpsiyonunun lineer Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.	87

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrad
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
Ce	: Denge halinde çözültideki fenol konsantrasyonu
Co	: Başlangıç fenol konsantrasyonu
dk	: Dakika
g	: Gram
k ₁	: I. derece kinetik modeli hız sabiti
k ₂	: II. derece kinetik modeli hız sabiti
K _F	: Freundlich izotermi sabiti
kg	: Kilogram
K _L	: Langmuir izotermi sabiti
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
L	: Litre
m	: Metre
m ²	: Metrekare
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
n	: Freundlich izotermi sabiti
PSAC	: Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon
qe	: Denge halindeki adsorpsiyon kapasitesi
qt	: Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi
R ²	: Korelasyon katsayısı
rpm	: Devir/dakika
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
TAC	: Ticari aktif karbon
μ	: Mikrometre

1. GİRİŞ

Su, insan hayatının en önemli ihtiyaçlarından biridir. Tarihsel dönemlere bakıldığında insanlar yerleşim bölgelerini içme ve kullanma sularını karşılayabilecekleri alanlara göre planlamışlardır. Dünyada ekonomik kalkınmanın göstergelerinden birisi de içme kullanma ve endüstriyel su tüketimidir (Yalvaç ve Kumbur, 1998).

Türkiye ekonomisinde önemli yer tutan zeytin ve zeytinyağı endüstrisi, sofralık zeytin ve zeytinyağı olarak beslenme halkasının önemli bir zincirini oluşturmaktadır. Zeytin endüstrisi; Türkiye’de, Yunanistan’da, İtalya’da, İspanya’da yer almaktadır (Kavaklı, 2002).

Zeytinyağı üretimi sonunda oluşan atık suyun teşkil ettiği kirlilik problemleri Türkiye’de ve Akdeniz’e kıyısı olan ülkelerde sık karşılaşılan bir durumdur. Üretilen yağ oranına paralel olarak bir yılda yaklaşık 10 milyon m³ atık su oluşmaktadır. Sıkma ve santrifüjleme prosesinde açığa çıkan atık su “karasu” olarak adlandırılmaktadır. Karasu, kimyasal kirliliğin yanında belirgin olarak fark edilebilen renk kirliliği de oluşturmaktadır (Oktav ve Özer, 2002).

Karasu, gerek içerdiği yüksek miktardaki yağlardan gerek yüksek miktardaki KOİ gerekse düşük moleküller ağırlıklı fenolik maddeler nedeniyle arıtılabilirliği zor olan atıksulardır (Oukili ve ark. 2001). Bileşiminde polifenoller, şekerler, yağ asitleri, polialkoller ve azotlu bileşikler yüksek oranlarda bulundurmaktadır. Özellikle fenolün 10 g/L ‘lik konsantrasyon ile zehirliliğe ve antibakteriyel aktiviteye yol açtığı rapor edilmektedir (Al-Malah vd, 2000). Zeytin türü, olgunluğu ve prosesin işleyişi karasuyun karakteristiğini büyük ölçüde etkilemektedir (İnan vd, 2004).

Zeytinyağı endüstrisi atık suları (karasu), İtalya, İspanya, Yunanistan gibi Akdeniz ülkeleri için yüzyıllardan beri önemli bir kirlilik kaynağı olmuştur. Ancak üretimin son 35 yılda büyük oranda artması, üretim yapılan işletmelerin küçük ve üretim

yapılan bölgelerin her yanına dağılmış durumda olması, atık suların direk olarak toprağa veya yer altı sularına boşaltılması nedeniyle çevresel etkileri son zamanlarda ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle günümüzde karasu arıtımına verilen önem, önceki yıllara göre artmıştır (Rozzi ve Malpei, 1996). Yasaların varlığına rağmen zeytin endüstrisi atık suları, derelere ve toprağa arıtılmadan boşaltılmaktadır (Yeşilada vb, 1995). Bu durum fototoksisite, kötü kokulara, kültürlerin yok olmasına, böceklerin artmasına, yer altı sularının kirlenmesine, havalandırmanın azalmasına, tuzluluk artışına ve toprak permabilitesinin azalmasına sebep olmaktadır (Ranalli, 1991).

Zeytinyağı üretiminde kesikli (pres) ve sürekli (santrifüj) olmak üzere iki farklı yöntem uygulanmaktadır. Her iki yöntemde de üretim sonunda pirina ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır (Oktav vd., 2001).

Karasuyun arıtımı için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Termal yöntemler (buhalaştırma ve yakma), lagünde buharlaştırma veya sulama amaçlı kullanma, flotasyon/çökeltim, ultrafiltrasyon, membran filtrasyon ve ters osmoz, anaerobik ve aerobik biyolojik arıtma, adsorpsiyon, kimyasal ve elektrokimyasal arıtmaya yönelik çalışmalar mevcuttur (Vitulo., vd 1999; Oktav vd., 2001).

Karasuyun arıtımı için en çok kullanılan fizikokimyasal yöntemlerden biri de adsorpsiyon yöntemidir. Özellikle endüstriyel atık sularda istenmeyen oranlardaki zehirlilik oluşturan maddelerin gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemde adsorban olarak aktif karbon tercih edilmekte ve belirgin bir üstünlük sağlamaktadır. Ancak fazla miktarda kullanılması rejenerasyon güçlüğü gibi problemlere neden olmaktadır. Bu nedenle alternatif adsorban maddelere doğru yönelme vardır. Bunlar kömür, uçucu kül, kil, palmiye kabuğu, hindistan cevizi kabuğu, muz kabuğu, pomza taşı gibi maliyeti daha düşük adsorbentlerdir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Zeytinyağı Üretim Prosesleri

2.1.1. Kesikli üretim prosesi

Geleneksel olarak da adlandırılan üretim prosesidir. Bu metotta yağ, hidrolik presler yardımıyla çıkarılır. Presleme prosesinde, zeytinler su ile yıkandıktan sonra ezilerek öğütülür. Su ilave edildikten sonra elde edilen hamur, yağı ve vejetasyon suyu (karasu) ayrılır. Son olarak, düşey santrifüj ve dekantörler ile yağ ve su kısmı ayrılır. Katı faz ise pirina olarak elde edilir (Demichelli and Bontoux, 1996; Şengül vd., 2003).

Kuru ve yaş sistemler olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Kuru sistemde yağ disklerin yardımıyla ayrılmakta, yaş sistemde ise, torbalar kullanılarak birden çok kademedede ayırma işlemi yapılmaktadır. İlk aşamadan sonra sıcak su ile yıkama gerçekleştirilmektedir (Şengül, 2000).

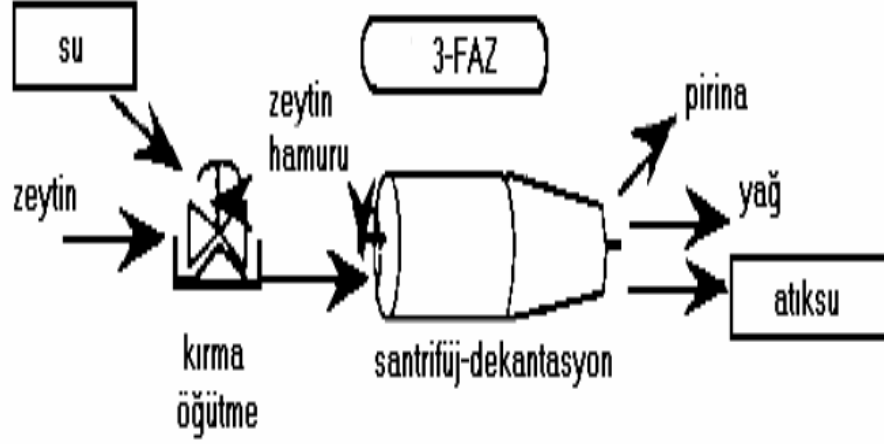
2.1.2. Sürekli üretim prosesi

Bu proses yağın santrifüjlenerek ayrılması esasına dayanır. Besleme, kırma, yıkama ve hamur hazırlama ünitelerinden oluşur. Sürekli (kontinü) üretim yapan sistemde, presin yerini santrifüj (dekantör) almıştır. Üretim sırasında kullanılan dekantöre bağlı olarak iki proses tanımlanır. Bunlar 2- fazlı ve 3- fazlı sistemlerdir.

2.1.2.1. Üç fazlı üretim prosesi

Bu üretim prosesinde proses suyu kullanılmaktadır. Proses sonrasında yağ, atıksu (karasu), katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu prosese önemli

oranda poses suyu eklenmektedir. Bu nedenle büyük hacimlerde atıksu oluşmaktadır (Masghouni and Hassairi, 2000).

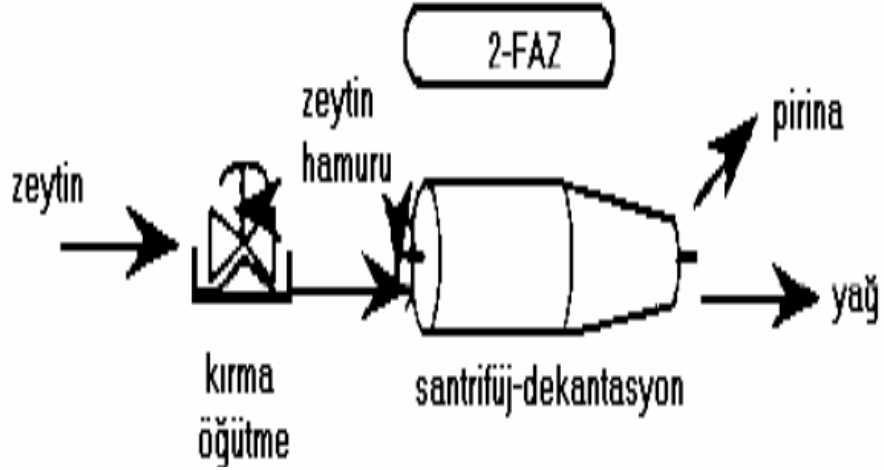


Şekil 2.1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan 3-fazlı üretim prosesi (Şengül vd., 2000).

2.1.2.2. İki fazlı üretim prosesi

Bu sistemde üretim boyunca su eklenmez. Proses sonunda yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşur. Bu sistem ekonomik olarak oldukça caziptir, çünkü sıvı faz oluşmamaktadır. Karasuyun büyük bir kısmı pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz %50- 60 su, %2-3 yağ içermektedir (Masghouni ve Hassairi, 2000).

Üç fazlı sistemde oluşan atıksu hacmi ve kirlilik yükü, iki fazlı sisteme göre daha yüksektir. Pres sisteminde oluşan kirlilik yükü, iki fazlı sistemden daha fazladır (Şengül vd., 2002).



Şekil 2.2. Zeytinyağı üretiminde kullanılan 2-fazlı üretim prosesi (Şengül vd., 2000).

2.1.3. Süzme prosesi

Yağ ve metal arasındaki yapışma, su ve metal arasındakinden daha farklıdır. Bu prensip, yağ üretiminde kullanılan süzme prosesinin temelini oluşturmaktadır. Kullanılan metal tabaka zeytin hamuruna daldırılmakta, bu tabaka yağ ile ıslanmakta ve tabaka üzerinde bulunan boşluklar yağ ile dolmaktadır. Bu metotta, çok sayıda metal tabaka kullanılmakta, kullanılan bu sistem “Sinoles sistemi” olarak bilinmektedir. 5120 levhadan oluşan 6000m² yüzey alanına sahip bir makine, 7-8 dakikada 350kg hamuru işleyebilmektedir. Ancak bu yöntem tek başına kullanılamaz, pres veya santrifüj yöntemlerinin kombinasyonu olarak kullanılabilir (İmprolive, 2002).

2.1.4. Zeytinyağı üretim proseslerinin kıyaslanması

Zeytinyağı üretim prosesinde oluşan atıksu miktarı ve kirlilik özellikleri, tesiste uygulanan yöntem ve teknolojiye bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. İki fazlı santrifüj prosesi, proses suyuna ihtiyaç duyulmadığından, su ve enerji gereksinimi yönünden avantajlı tek prosestir. Oluşan düşük atıksu hacmi ve düşük kirlilik yükü nedeniyle, bu proses avantajlıdır. Üç fazlı sistemde oluşan atıksu hacmi ve oluşan

kirlilik yükü, iki fazlı sisteme göre oldukça yüksektir. Pres sisteminde oluşan kirlilik yükü, iki fazlı sistemden daha fazladır (Oktav vd., 2000).

Son yıllarda, iki fazlı sistem Hırvatistan ve İspanya’da egemen olmuştur. Ancak iki fazlı sistem, çamurun kontrol altında zor tutulması nedeniyle, zeytinyağı üreten diğer ülkelere önemli şekilde girmemiştir. Birçok ülke üç fazlı üretim sistemini kullanmaktadır (Kotronarou et al., 2003).

Çizelge 2.1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri (Demichelli, 1996).

Proses tipi (100 kg zeytin için)	Proses Suyu (L)	Isı Enerjisi (MJ)	Atıksu Hacim(L)	Atıksu KOİ(g/Kg)
Kesikli(pres)	0-40	3.3	40-50	90-130
Sürekli Üç fazlı	50-70	5.8	90-110	60-90
Sürekli iki fazlı	0	0	5-10	10-15

İki fazlı sistemde dekantöre ilave edilen su tamamen elimine edilmekte ve böylece su tasarrufu sağlanmaktadır. Dikey santrifüj ve su tankı gereksinimi azalması nedeniyle yatırım masrafları diğer sistemlere oranla daha azdır. Ayrıca enerji gereksinimi de azdır. Üretim sonucu oluşan karasu tümüyle elimine edilmiştir. İki fazlı sistemin avantajları olarak bu veriler bilinmektedir. İki fazlı sistemin dezavantajları da mevcuttur. İkinci faz dekantörden çıkan pirinanın içinde % 2,5-3 civarında kalan yağ ancak heksan ekstraksiyonu ile çıkarılmaktadır (Kavaklı, 2002).

2.2. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Karakteristik Özellikleri

Zeytin üretiminden oluşan atıklar, presleme işleminden oluşan pirina (zeytin katı atıkları ve zeytin çekirdeği) ve zeytin özsuyu olarak ayrılmaktadır. Pirina, yağı alınmak üzere pirina yağı çıkaran işletmelere gönderilmektedir. Burada solvent işlemi ile yağı ayrılmaktadır. Arta kalan yağsız pirina esas olarak lignin ve selülöz içermekte olup, yüksek ısıl değerlere sahiptir (Şengül vd., 2003).

Zeytinyağı endüstrisi atıksuyu, zeytinden zeytinyağı çıkarma işleminin üç fazlı prosesinin bir ürünüdür. Bu siyah ve akışkan atıksu, artık yağ, zeytin hamuru, yıkama suyu ve zeytin meyvesi vejetasyon suyundan oluşmaktadır (Scioli vd., 1997)

Tipik zeytinyağı endüstrisi atıksuyu kompozisyonunun %83-94 su, %4-16'sı organik bileşikler ve %0,4-2,5'u mineral tuzlardır. Mineral kısım genel olarak %47 potasyum tuzları ve %7 sodyum tuzları içermektedir (Cabrera, 1996; Chung, 1998).

Zeytinyağı endüstrisi atıksuyunu, temel organik bileşenleri şekerler ve polifenollerdir. Zeytin endüstrisi atıksuyununun fitotoksik ve antibakteriyel etkileri, fenolik bileşenlerinden kaynaklanmaktadır. Zeytin çekirdeğinde ve etinde bulunan fenolik bileşenler, zeytin atıksuyunda 0,5 ile 25 g/L aralığında değişen konsantrasyonlarla su fazında yağdakinden daha fazla çözünmeye yatkındır. Zeytinyağı endüstrisi atıksuyunda, 30'dan fazla çeşitte fenolik bileşen bulunmuştur (Niaounakis et al., 2004).

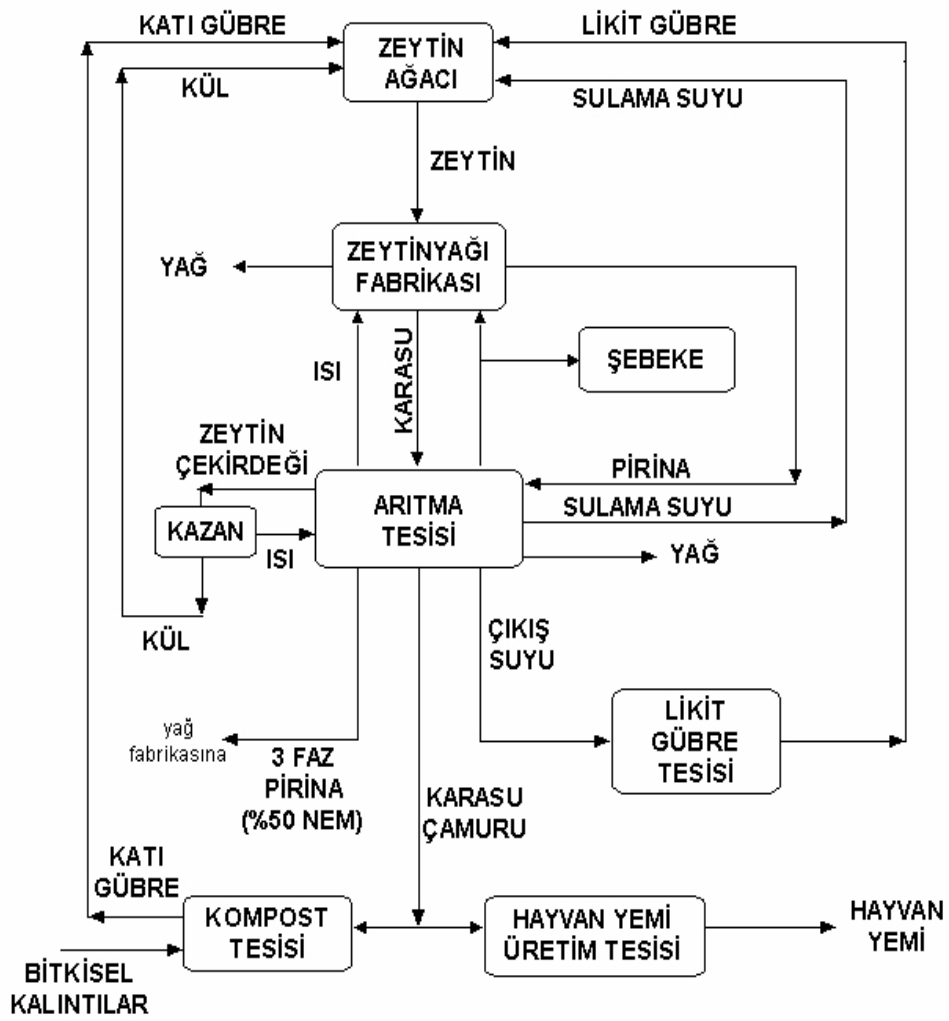
Çizelge 2.2. Zeytinyağı fabrikası atıksuyu kompozisyonu(Şengül v.d. 2003).

Bileşenler			
Kuru madde%	12	Mineral Bileşenler(ppm)	
Organik maddeler%	10,5	P	500
Mineraller%	2,5	K	3000
Organik Bileşenler%		Ca	350
Şekerler	5	Mg	200
Protein	1,2	Na	450
Organik asit	0,7	Fe	35
Polialkoller	1,8	Ph	4,5-5
Pektin ve tanenler	1,0	K.O.I(g/l)	90-100
Polifenoller	1,0		
Lipidler	0,1		

Zeytinyağı üretiminde oluşan atıksu (karasu) aşağıdaki tipik özelliklere sahiptir;

- Yoğun viyole, koyu kahve renkten, siyaha kadar renk,

- Kuvvetli, zeytinyağına özgü bir koku,
- Yüksek derecede organik kirlilik (220 g/L' ye kadar KOİ değerleri),
- KOİ/BOİ5 oranı 2,5-5 Aralığında (zor ayrışabilir atık),
- pH değeri 3-5,9 Aralığında,
- Yüksek miktarda polifenol içeriği,
- Yüksek miktarda katı madde içeriği (20 g/L toplam katı madde'ye kadar).



Şekil 2.3. Entegre zeytinyağı üretim tesisinin ana karakteristikleri (Anonim,1997).

2.3. Zeytinyağı Üretimi ve Çevresel Etkileri

Zeytin endüstrisi atıksuyu, anaerobik sindirimden sonra, güçlü ve kötü kokusu, evsel atıksu arıtma tesislerindeki mikroorganizmalara toksisitesi, yüzeysel ve yer altı sularına potansiyel tehlikesi yüzünden çevreyi olumsuz yönde etkilemektedir (Boari et al., 1984).

Siyah renklenme, yüksek biyolojik ve kimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ/KOİ) ve fototoksik maddelerin varlığı, zeytin prosesinde üretilen atıksuyun sahil sularına ya da toprağa direkt deşarj edilmesine engel teşkil etmektedir. Sulama için zeytin atıksuyunun toprağa direkt boşaltılması pH ve porozite gibi toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyebilir. Zeytin atıksuyunun direkt kullanılmasına asıl engel bitki tohumu filizlenmesini engelleyebilen ve fototoksik olan yüksek konsantrasyonlardaki fenolik bileşiklerdir. Zeytin atıksuyu, ayrıca yüzeysel sulara direkt deşarj edildiğinde de kayda değer etkiler oluşturmaktadır (Niaounakis et al., 2004).

Zeytin atıksuyu, organik madde ve nütrient bakımından zengin olduğunda, özellikle yarı-kuru ya da kuru bölgelerdeki zeytinyağı üreten ülkelerde, kuru topraklara zeytin atıksuyunun uygulanması yararlı olmaktadır, fakat fototoksisite yüzünden tohum filizlenmesini engelleyebilir ve bitki büyümesini yavaşlatabilir (Paredes et al., 1998).

İtalyan bilim adamları, karasuyun zeytin ağaçlarının yanı sıra mısır, ayçiçeği gibi bitkilerin yetiştiği arazilerde de kontrollü olarak deşarj edilebileceğini ileri sürmüşlerdir. İspanya 'da yapılan bir araştırmada ise 1000 m³/hektar yıl gibi yüksek miktardaki karasuyun boşaltıldığı topraklarda, organik madde, toplam ve çözünmüş azot, fosfor, tuz ve ağır metal içeriğinin arttığı gözlenmiştir. 100m³/hektar yıl debisindeki atıksuyun boşaltıldığı topraklarda ise biyolojik olarak parçalanma göstermiştir (Demichelli, 1996).

2.4. Zeytinyağı Çeşitleri ve Bileşimi

Sadece zeytin ağacı (*Olea europaea* L.) meyvelerinden elde edilen, hiçbir kimyasal işlem görmeden doğal hali ile tüketilen, oda sıcaklığında sıvı olan bir yağ olan zeytinyağının çeşitleri aşağıda verilmiştir.

Naturel Zeytinyağları: Zeytin ağacı meyvesinden doğal özelliklerini değiştirmeyecek bir sıcaklıkta sadece mekanik veya fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen, berrak, yeşilden sarıya değişebilen renkte, kendine özgü tat ve kokuda olan doğal halinde gıda olarak tüketilebilen yağlardır.

Rafine Zeytinyağı: Zeytin ham yağının yapısında değişikliğe yol açmayan metodlarla rafine edilmesi sonucu elde edilen, sarının değişik tonlarında rengi olan kendine özgü tat ve kokuda bir yağdır. Serbest asitlik derecesi (oleik asit cinsinden) en çok %0,3'tür. Bu yağ piyasada "kızartma yağı" olarak pazarlanmaktadır.

Riviera Zeytinyağı: Rafine zeytinyağı ile doğal halinde gıda olarak tüketilebilecek naturel zeytinyağlarının karışımından oluşan, yeşilden sarıya değişen renkte, kendine özgü tat ve kokuda bir yağdır. Serbest asitlik derecesi (oleik asit cinsinden) en çok %1,5'tur. Zeytinyağının canlı ve kuvvetli kokusuna alışık olmayanlar için bu tip zeytinyağı önerilir (Zeytincilik Araştırma Enstitüsü, 2005).

Çizelge 2.3. Zeytin karasuyunun kimyasal bileşimi ve konsantrasyonları (Güvenç, 2003).

Bileşen	Konsantrasyon (%)		
	En Yüksek	En Düşük	Orta
Su	94.15	82.4	83.4
Organik Madde	16.55	3.96	14.8
Yağlar	2.30	0.03	0.02-1
Organik Azot	2.40	0.06	1.2-2.4
Toplam Şeker	8.00	0.10	2-8
Organik Asitler	1.50	0.20	0.5-1.0
Pektinler ve Taninler	1.50	0.20	0.5-1.30
Polifenoller	2.40	0.13	0.5-1.0
Mineral Maddeler (P,K,Ca,Mg,Na,Zn,Cu,Mn,Si Cl,Fe)	7.20	0.40	1.8

2.5. Dünya’da ve Türkiye’de Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi

Akdeniz ülkelerinde milyonlarca insanın geçim kaynağını sağlayan ve 2003 yılı istatistiklerine göre 17.168.915 ton olan dünya zeytin üretiminin, %98’i Akdeniz’e kıyısı olan ülkelerden elde edilmektedir.

Dünya zeytinyağı üretimi, 2003 yılı istatistiklerine göre 2.776.773 ton olarak gerçekleştirilmiş olup Türkiye, bulunduğu coğrafi konum ve Akdeniz iklimi özellikleri ile İspanya, İtalya, Yunanistan ve Tunus gibi diğer Akdeniz ülkeleriyle birlikte dünyanın önde gelen zeytin ve zeytinyağı üreticilerindedir.

Türkiye, Dünya zeytin üreticisi ülkeler arasında ağaç varlığı yönünden 5. sırada, üretim bakımından ise 4. sıradadır. Ülkemiz, 2002 yılı istatistiklerine göre, Dünya zeytin üretimine %11.62 oranında, zeytinyağı üretimine ise % 6.73 oranında katkıda bulunmakta ve sofralık zeytin üretiminde İspanya’dan sonra 2. sırada yer almaktadır.

2000 yılı istatistiklerine göre, zeytin yetiştiriciliğinde üretimin %55,11’i Ege Bölgesi’nde, %27,72’si Marmara Bölgesi’nde, %14,94’ü Doğu Akdeniz Bölgesi’nde ve %2,22’si diğer bölgelerde yapılmaktadır.

Doğu Akdeniz Bölgesi'nde, 2003 yılı itibariyle 92.582 hektar alanda 12.342.028 adedi meyve veren yaşta, 4.530.240 adedi meyve vermeyen yaşta olmak üzere toplam 16.872.268 adet zeytin ağacı mevcut olup 262.613 ton zeytin üretimi ile ülkemiz zeytin varlığının %37.51'i karşılanmaktadır.

Zeytin yetiştiriciliği yapılan bölge illerinde, dane zeytin üretimi, Hatay (82.777 ton), Mersin (76.290 ton), Gaziantep (53.587 ton), Kilis (25.793 ton), Adana (13.129 ton), Osmaniye (7.500 ton) ve Kahramanmaraş (3,537 ton) olmak üzere toplam 262,613 ton zeytin üretimi mevcuttur (Doğu Akdeniz Zeytin Birliği, 2005).

2.6. Zeytin Endüstrisi Atıksularının Arıtılması

Zeytinyağı üretimi sonrasında açığa çıkan atık suyun miktarı üretim türüne bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Geleneksel (kesikli) üretim yapan tesislerde açığa çıkan su miktarı 50kg su/100 kg zeytin; sürekli üretim yapan tesislerde ise 110kg su/100 kg zeytin'dir. Oluşan atık sular, karasu olarak tanımlanmakta olup, süspanse katı maddeleri, polifenoller, lipidleri, çözünmüş mineral tuzları gibi kirletici özelliği yüksek olan maddeleri içermektedir (Oktav vd, 2001).

Atık suyun arıtılması amacıyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Ancak, sezonluk oluşan bu atık suyun arıtılabilmesi için ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem tam anlamıyla ortaya konamamıştır. Fiziksel ve kimyasal arıtma konusunda kısıtlı ölçüde başarı elde edilebilmiştir. İçerdiği fenolik maddelerin anti bakteriyel etki göstermesi sebebiyle biyolojik arıtılabilirliği de zor olmaktadır (Coskun ve Akbas, 2001).

Karasuyun arıtımı için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Termal yöntemler (buharlaştırma ve yakma), lagünde buharlaştırma ya da sulama amaçlı kullanma, flotasyon/çökeltim, ultrafiltrasyon, membran filtrasyon ve ters osmoz, anaerobik ve

aerobik biyolojik arıtma, adsorpsiyon, kimyasal ve elektokimyasal arıtma yönelik çalışmalara rastlanılmaktadır (Vitolo et al, 1999; Oktav, 2001).

Karasu arıtımı için yapılan bir çalışmada, karasuya önce santrifüj daha sonra filtrasyon işlemi uygulandıktan sonra,aktif formdaki kilden geçirmek suretiyle adsorpsiyona tabi tutulmuştur.İşlem sonunda fenol için giderim verimi %81, organik maddeler için ise %71 giderim sağlanmıştır (Al-Malah et al., 2000).

Zeytin atıksuyu arıtım prosesleri, teknik olarak yapılabilir olmasının yanında, verimli olmalı, küçük ölçekli çiftlik ortamında kolay ve ekonomik işletim sağlamalıdır ve zeytinyağı üretiminin yayılımı ve mevsimlik olduğu da hesaba katılmalıdır (McNamara et al., 2008).

Atıksuların arıtımını genel olarak fiziksel arıtma, kimyasal arıtma, biyolojik arıtma ve ileri arıtma şeklinde ayırmak mümkündür (Kestioğlu, 2003). Arıtmada önemli olan husus atıksuyu Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde istenen deşarj kriterlerine kadar ekonomik bir şekilde getirmektir.

Çizelge 2.4. Su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre zeytinyağı atıksuyu deşarj limitleri (Anonim 2004).

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2- saatlik	Kompozit Numune 24- saatlik
Ph	-	6-9	6-9
KOİ	mg/L	250	230
Yağ- Gres	mg/L	60	40

Atıksu arıtma tesislerinde fiziksel arıtma, atıksulardaki büyük partiküllerin ve askıda katı maddelerin, yoğunluk, büyüklük, ağırlık gibi bazı fiziksel özelliklerinden ve yer çekiminden faydalanarak uzaklaştırılmasıdır.

Kimyasal arıtma; suda askıda veya çözülmüş halde bulunan kirleticilere dışarıdan kimyasal madde ilave edilerek çökelmelerini sağlamak üzere uygulanan arıtma prosesleridir. Çökelme sonucunda oluşan çamur, bertaraf açısından problem oluşturmaktadır. Ayrıca kimyasal madde sarfiyatı arıtma maliyetini arttırmaktadır.

Biyolojik arıtmada amaç, atıksularda askıda ve çözülmüş halde bulunan kirletici organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından biyolojik kütleler haline getirilerek ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Atıksularda bulunan organik maddeler, mikroorganizmalar tarafından parçalanarak stabil hale getirilmektedir (Kestioğlu, 2002).

2.7. Fenol

2.7.1. Fenolün tanımı ve karakteristik özellikleri

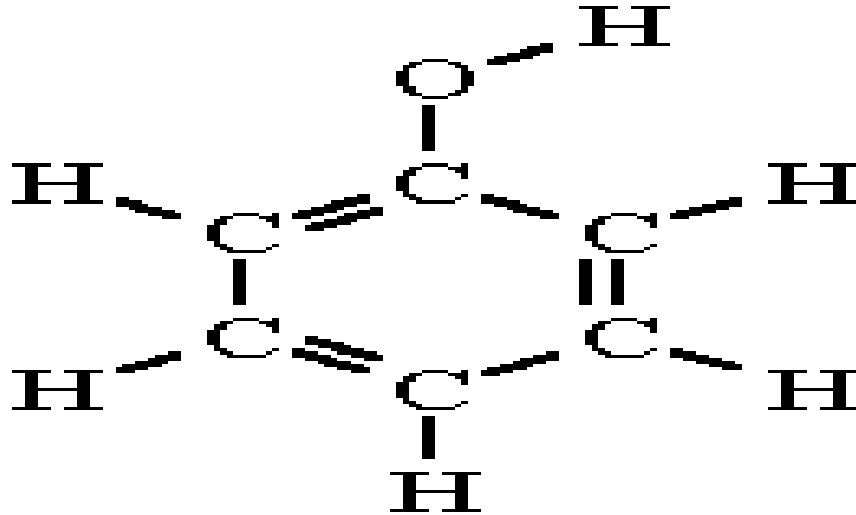
Fenoller aromatik hidroksil bileşikler olup hidroksil grubu doğrudan doğruya benzen halkasına bağlıdır. Benzen halkasında yalnız bir hidroksil grubu bulunan en basit bileşiğe 'fenol' denir. Karışık yapılu fenoller ya ana madde olarak fenolü içerirler (o-, m-, p- klor fenoller gibi) veya başka tip bir bileşiğin oksit türevleridir (poksibenzoik asit gibi) (Göçmen, 1983).

Fenoller (C_6H_5OH), aromatik bileşikler arasında en önemli organik olarak bilinir ve benzenin hidroksil türevleri olarak isimlendirilir. Fenol ilk olarak 1834'de taşkömürü katranında bulunduğu için karbon asidi olarak isimlendirilmiştir. Evsel ve endüstriyel atıksularda, doğal sularda ve içme suyu temini amacıyla kullanılan sularda mevcut olabilir (Göçmen, 1983). Fenol en eski dezenfektanlardan biridir. Fenolün bütün türevleri mikrop öldürücü olup bu özellik halkada alkil grubu olduğu zaman daha da artar (Yıldız, 2001).

Fenolün özel bir kokusu vardır. Uzun zaman renksiz kalır, hava ve ışığın etkisiyle kırmızılaşır. Fenoksi gurubunun en göze çarpan özelliği asitliğidir (Göçmen, 1983).

Boya ve ilaç endüstrisinde kullanılan klorofenoller, reçineler, antioksidan ve plastikleştiricilerde kullanılan alkil fenoller, yüzey aktif maddeler, yine fenolden elde edilen önemli bileşiklerdir. Fenol ayrıca dezenfektan olarak ve bazı tıbbi preparatların (göz, burun damlaları, ağrı kesici merhemler, boğaz pastilleri ve spreyleri gibi) içerisinde bulunmaktadır (EPA, 2000).

Kimyasal yapı ve şekillerinden kaynaklanan farklılıklar nedeniyle fenolik bileşiklerin vücuttaki etkileri de farklıdır. Bitkilerde bulunan fenolik asitler, flavonoidler, isoflavonoidler ve tokoferoller başlıca fenolik bileşiklerdendir. Fenolik atık maddeler, değişen miktarlarda bir, iki yada daha fazla sayıda hidroksil grubunda bulunan fenoller, aldehytleri, ketonları, organik asitleri, ,alkolleri, karbondioksit ve amonyak gibi gazları ve siyanürleri içerebilir (McKee et al., 1963).



Şekil 2.4. Fenolün yapısı

2.7.2. Fenolün kaynakları ve kullanım alanları

Endüstriyel atıksularda fenol ve türevleri sıkça görülmektedir. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon ve organik sentezlerinin atık akımları bol miktarda fenol ve türevlerinin kirliliğini içermektedir. Fenolik bileşikler ayrıca, kağıt üretim tesisleri, zeytinyağı üretim tesisleri, reçine, boya ve boya çözücü endüstrileri atıksularında bulunmaktadır (Aksu vd., 1997).

Fenol içeren atıksuların diğer kaynakları arasında, orlon üretimi, kağıt endüstrilerindeki kostik havalı temizleyiciler, tekstil fabrikaları, azot işleme, fiberglas üretimi, dökümhaneler ve kauçuk geri kazanım tesisleri gösterilebilir. Demir çelik fabrikaları, kok ve havagazı üretim tesislerinin atıksularında da önemli oranlarda fenol kirliliği vardır (Sokol et al., 1986).

Fenolik reçineler, kağıt endüstrisi, kauçuk işleme endüstrisi ile izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzeme imalinde kullanılmaktadır. Boya ve ilaç endüstrisinde kullanılan klorofenoller, reçineler, antioksidan ve plastikleştiricilerde kullanılan alkil fenoller, yüzey aktif maddeler, yine fenolden elde edilen önemli bileşiklerdir. Fenol ayrıca dezenfektan olarak ve bazı tıbbi preparatların (göz, burun damlaları, ağrı kesici merhemler, boğaz pastilleri ve spreylere gibi) içerisinde bulunmaktadır (EPA, 2002).

2.7.3. Fenolün çevreye ve canlılar üzerine etkisi

Fenol içeren suların içilmesi şiddetli böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara, ölümlere neden olabilmektedir. Klor içeren fenollerin zehirli etkisi ise izomere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Klorlu fenollerin çoğu, deride ve gözde oldukça yıpratıcı bir etkiye sahiptir. Zehirleyici miktarları deri tarafından absorplanabilir.

Fenol ve homologları zehirli maddeler olup hayvansal dokular üzerinde yakıcı etkileri vardır. Bu nedenle kullanılırken deriye temas ettirilmemeli ve buharları solunmaktan kaçınılmalıdır (Uyar, 1983).

Çizelge 2.5. Bazı su canlıları için fenolik bileşiklerin eşik değerleri (mg/L), (Göçmen, 1983).

Fenolik Bileşik	Daphnia	Scenedesmus	Microregma	E.coli
Fenol	23°C	24°C	-	27°C
	16	40	30	1000
p-Aminofenol	0,6	6	2	8-10
p-Butifenol	8	10	10	100
o-Krezol	16	40	50	600
m-Krezol	28	40	20	600
p-Krezol	12	6	10	100
o-Nitrofenol	60	36	40	1000
m-Nitrofenol	24	28	20	300
p-Nitrofenol	14	72	20	100
2,4 Dinitrofenol	6	40	-	100
Dinitro-o-krezol	8	36	20	100
o-Ksilenol	16	40	10	500
m-Ksilenol	24	40	70	100
p-Ksilenol	10	40	50	100
Rezorsinol	0.8	60	40	1000
Hidrokinon	0.6	4	2	50
Pirokatekol	4	6	6	90
Pirogallol	18	8	50	30

Daphnia: Kabuklular cinsinden bir hayvan

Scenedesmus: Bir tür deniz yosunu

Microregma; Tek hücreli bir hayvan

E.coli: Bir bakteri türü

Fenol içeren atıksular çok zehirlidir ve fenol derişimi 2mg/L nin üzerinde balıklar için zehirleyici etki oluşturur. Fenol renksiz ya da beyaz toz halinde bulunur, suda oldukça iyi çözünür ve ticari formları sıvı halde olup tutuşabilme özelliğine sahiptir. Toprakta 2-5 gün, suda 9 günden fazla kalabilen fenol'ün büyük miktarları havada, suda ve toprakta daha uzun süre kalabilir. Fenol'e solunum yolu ve deri yolu ile yüksek dozlarda maruziyet halinde insanlarda deri, göz ve mukoz membranlarında tahriş edici etkisi yüksektir.

Fenol'ün insanlarda kanser yaptığına ilişkin yeterli bir bulgu yoktur. Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC), fenölü insandaki karsinojenik etki bakımından

Grup 3’de (karsinogenik etki bakımından sınıflandırılmayan) değerlendirmektedir (EPA, 2002).

2.8. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişimi işlemdir. Adsorpsiyon işlemleri ara yüzeyi oluşturan fiziksel fazlara ve yüzeyi etkileyen kuvvetlere göre sınıflandırılır. Temas fazlarına göre adsorpsiyon işlemlerini şu sistemlerde inceleyebiliriz: sıvı/gaz, katı/gaz, katı/sıvı, sıvı/sıvı (Akpolat vd. 2002).

Bir yüzey veya ara kesit üzerinde maddenin birikimi ve derişimini artırması olarak tanımlanabilir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Yüzeyde tutulan maddeye ‘adsorplanan’, yüzeyinde tutanlara ‘adsorban’ denir. Adsorpsiyon ise bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom veya moleküller arasından oldukça homojen biçimde geçerek bu faza yerleşmesidir. Adsorpsiyon ve adsorpsiyonun ortak adına ‘sorpsiyon’ denir (Şengül ve Küçükğül, 1990).

Gaz veya çözünmüş maddelerin konsantrasyonunun katı yüzeyinde yoğunlaşması olayına adsorpsiyon adı verilir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış maddeye adsorplanmış madde veya adsorbat, adsorplayan maddeye de adsorplayıcı madde veya adsorbent denir. (Berkem vd., 1994; Sabah vd., 1998).

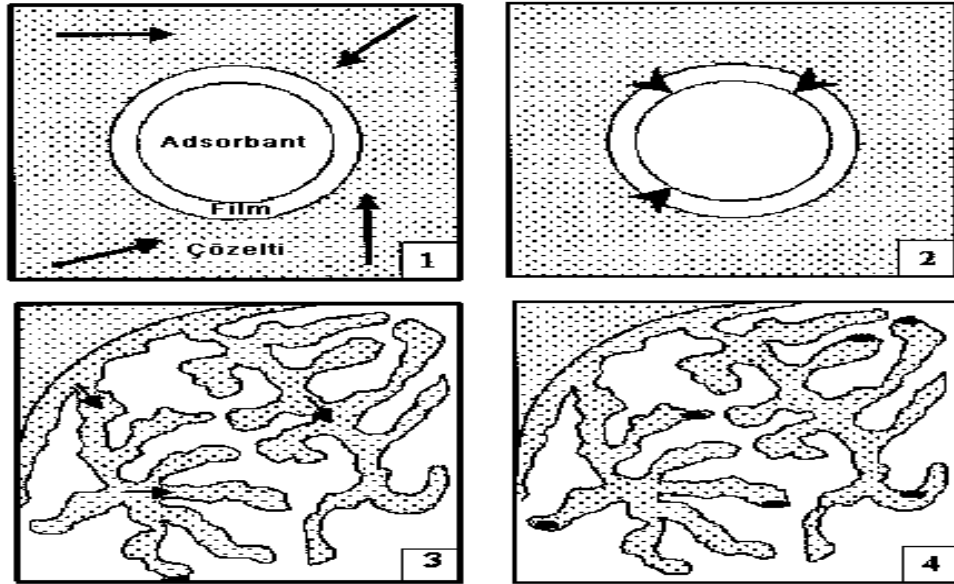
2.8.1. Adsorpsiyon ve yüzey gerilimi

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemesinden ileri gelir. Bu nedenle sıvı ile katı molekülleri arasında etkileşim gerçekleşir. Bu etkileşim sonucunda katının yüzeyi sıvı molekülleri ile kaplanır. Adsorbe eden katı madde ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o derece artar ve bundan dolayı da adsorpsiyon yeteneği o kadar fazlalaşır. Başka bir ifadeyle,

katı madde daha fazla molekül, atom ya da iyonu yüzeyinde tutabilir (Berkem vd., 1980).

Adsorbsiyon mekanizması temel olarak dört adımda gerçekleşir. Bu adımlar;

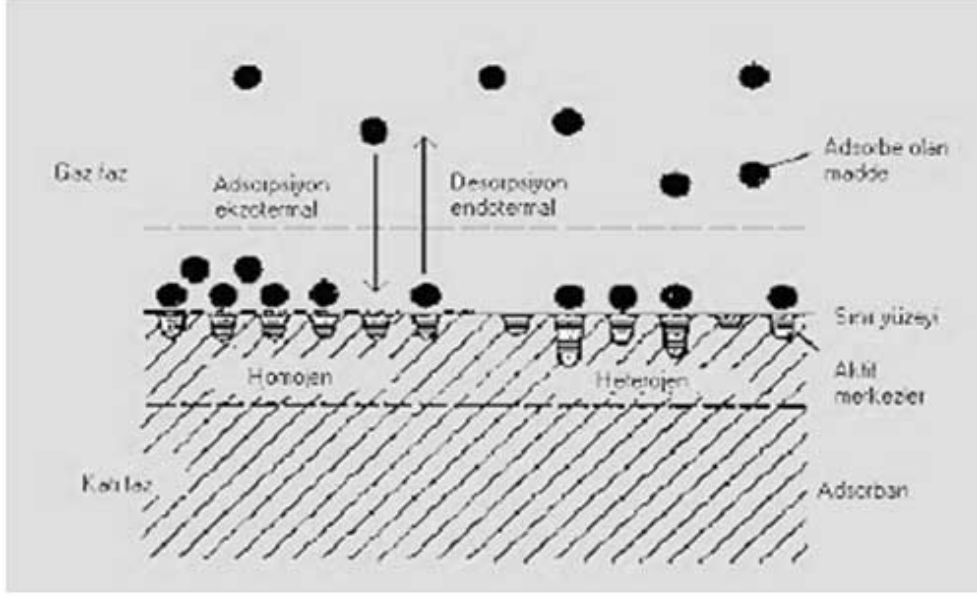
1. Çözeltideki maddelerin adsorbanta doğru yönelerek film tabakasına girmesi,
2. Film tabakasına giren maddelerin, film tabakasından adsorbantın yüzeyine geçmesi,
3. Maddelerin, adsorbantın gözeneklerine girmesi,
4. Maddelerin adsorbantın gözeneklerindeki aktif yüzeye tutunmasıdır.



Şekil 2.5. Adsorbsiyon mekanizmasının şematik gösterimi (Koçi, 2007).

Adsorpsiyon, katı bir maddenin (adsorbent-adsorban) yüzeyine kirli sulardan çözülmüş bileşenlerin (adsorbat) bağlanmasını içeren fiziko-kimyasal bir süreçtir. Adsorpsiyon sadece mevcut katının yüzeyinde değil aynı zamanda gözeneklerinde de olmaktadır. Bağlanma, adsorbentın yüzeyine adsorbatın taşınması ile ve kendi kendine bağlama olmak üzere iki adımda olmaktadır (Niaounakis ve Halvadakis, 2004).

Adsorbe eden katı madde ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o derece artar ve bundan dolayı da adsorpsiyon yeteneği o kadar fazlalaşır. Başka bir ifadeyle, katı madde daha fazla molekül, atom ya da iyonu yüzeyinde tutabilir (Pekin, 1985) .



Şekil 2.6. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri (Henning et al.,1990).

2.8.2. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon olayı fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki farklı yolla gerçekleşebilir.

Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki bağlantıyı sağlar. Proses esnasında açığa çıkan ısı 2–5 kcal/mol dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir. Ancak elektrostatik kuvvetler aracılık etmektedir (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmışı anlamındaki fizisorpsiyonda, tutunan ile tutan arasında bir van der Waals etkileşimi vardır ve bu etkileşimler uzaktan etkili, fakat zayıf etkileşimlerdir. Bir tanecik fiziksel olarak adsorlandığında salınan enerji,

yoğunlaşma entalpisiyle aynı derecedendir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve ısıl hareket şeklinde dağıtılırlar. (Atkins et al., 2001).

Kimyasal adsorpsiyonda (Kemosorpsiyon), adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma olur ve açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50kcal/mol dır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler Çevre Mühendisliğinde çok önemli değildir (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Kemisorpsiyonda yüzeyle en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık fizisorpsiyona göre daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir ve kemisorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların bulunması, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesine yol açar (Ergüven vd., 2003).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir.

- Fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyona ise yüzey tepkimesi olarak ifade edilebilir.
- Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflesme enerjisi belirler.
- Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
- Kimyasal adsorpsiyon sadece tek moleküllü tabaka şeklinde olabilirken fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka şeklinde gerçekleştirilebilir.
- Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur (Sarıkaya, 1993).

2.8.3. Adsorpsiyon izotermeleri

Elde edilen adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için Langmuir ve Freundlich İzotermeleri kullanılmıştır.

Langmuir izoterm eşitliği adsorpsiyonun adsorbent üzerindeki homojen bölgelerde gerçekleştiğini ve eğer bir molekül bir bölgeye yerleşmişse bu bölgede başka bir adsorpsiyonun gerçekleşmeyeceğini varsayar. Langmuir izoterm modeli eşitliği aşağıdaki şekildedir:

$$q_e = (q_{\max} * K_L * C_e) / (1 + K_L * C_e) \quad (2.1)$$

q_e ; denge durumunda adsorbent üzerindeki fenol miktarını (mg/g), q_{\max} ; yüzeydeki tüm tektabaka (monolayer) alanla ilişkili olarak maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), K_L ; Langmuir adsorpsiyon sabitini (l/mg), C_e ; denge halinde çözeltideki fenol konsantrasyonunu (mg/l), ifade eder.

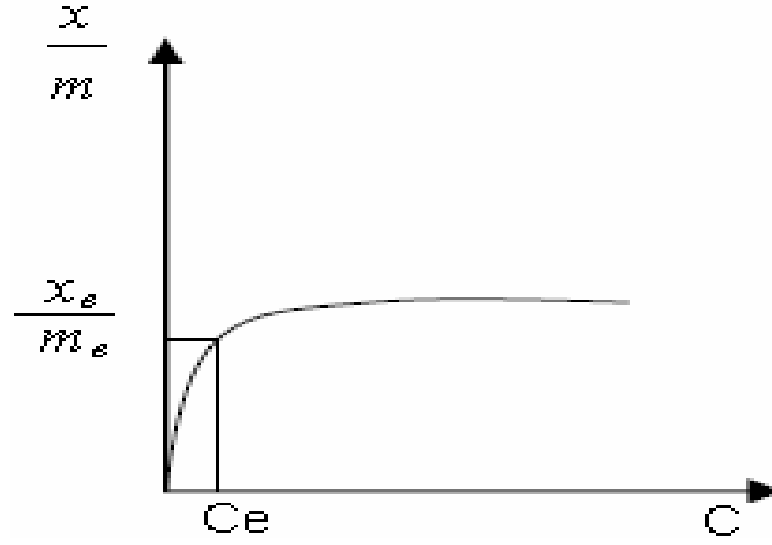
Denklem (2.1) yeniden düzenlenip çözülmüşse lineer form aşağıdaki şekilde olur:

$$C_e/q_e = (1/q_{\max} * K_L) + (C_e/q_{\max}) \quad (2.2)$$

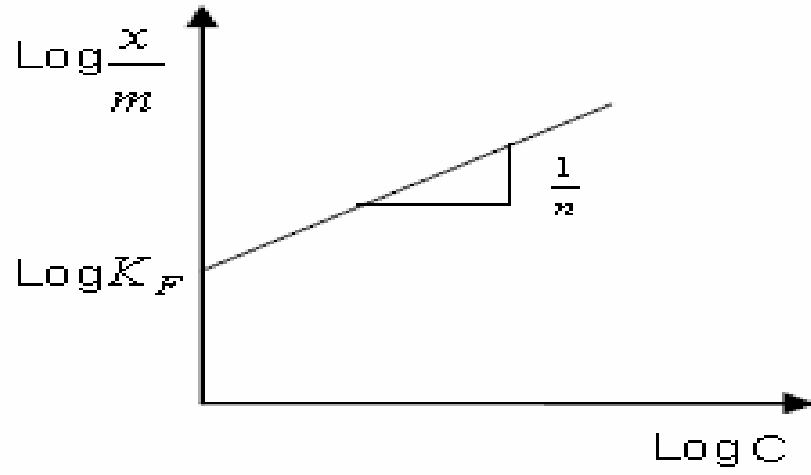
$C_e/q_e - C_e$ grafiği, eğimi $1/q_{\max}$, kesim noktası $(1/q_{\max}) * K_L$ olan bir doğru gösterir. Langmuir eşitliğinin temel karakteri boyutsuz ayırma faktörü R_L ile aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$R_L = 1 / (1 + K_L * C_0) \quad (2.3)$$

C_0 ; en yüksek giriş fenol konsantrasyonunu (mg/l), K_L ; Langmuir adsorpsiyon sabitini (l/mg) ifade eder. R_L değeri izotermin tipini belirler. $R_L > 1$ ise izoterm uygun olmayan, $R_L = 1$ ise lineer, $0 < R_L < 1$ ise uygun olan ve $R_L = 0$ ise izoterm tersinir olmayan şeklinde ifade edilir (Baskaralingam vd., 2006; Hameed vd., 2007).



Şekil 2.7. Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi



Şekil 2.8. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Feundlich eşitliği heterojen sistemleri tanımlamak için kullanılan ampirik bir eşitliktir, heterojenlik faktörü $1/n$ ile ifade edilir. Bu ampirik eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

q_e ; denge halinde adsorbent üzerine adsorplanan fenol miktarını (mg g⁻¹), K_f ; adsorpsiyon kapasitesini belirten Freundlich sabitini (mg g⁻¹), C_e ; çözültideki fenol konsantrasyonunu (mg/l) ve n ; adsorpsiyon şiddetini belirten Freundlich sabitini ifade eder. Denklemin lineer formu iki tarafın logaritması alınarak aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) * \log C_e \quad (2.5)$$

$\log q_e - \log C_e$ grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından $1/n$ ve K_f değerleri belirlenir. Eğer $n=1$ ise adsorpsiyon lineerdir. Bu adsorpsiyon bölgelerinin homojen enerjide olduğunu (Langmuir modelinde olduğu gibi) ve adsorplanan türler arasında bir etkileşim olmadığını belirtir. Eğer $1/n < 1$ ise, uygun adsorpsiyondur, adsorpsiyon kapasitesi artar ve yeni adsorpsiyon bölgeleri oluşur. Eğer $1/n \gg 1$ ise, adsorpsiyon bağları zayıflar ve uygun olmayan adsorpsiyon meydana gelir ve sonuç olarak adsorpsiyon kapasitesi azalır (Özcan vd., 2004; Hameed vd., 2007).

2.9. Adsorpsiyon Kinetikleri

Bir çözültide bulunan iyonun adsorbant tarafından sorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Sawyer and McParty, 1978).

1. Gaz veya sıvı fazda bulunan iyonlar, adsorbantı kaplayan bir film tabakasına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareket olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen iyonlar buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbantın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Daha sonra iyonlar adsorbantın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Son olarak iyonun, adsorbantın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer sıvı hareket ettirilirse yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyici olmaktadır. 2. basamak adsorpsiyonun ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise prosesin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğu söylenebilir (Başbüyük vd., 2003).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.6)$$

Bu denklemin (2.6), $t=0$ ile t aralığında ve $q_t=0$, $q_t=q_t$ sınırları dâhilinde integrali alınırsa aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2.3}t \quad (2.7)$$

Denkleminde (2.7) lineer durumlar göz önünde bulundurularak yeniden düzenlenirse lineer durumlar için;

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.3}t \quad (2.8)$$

Şeklinde ifade edilirler (Kılıç, 2004).

Burada; k_1 adsorpsiyon için modele ait hız sabitini (dk^{-1}), q_e denge halinde adsorbe edilen metal iyonlarının miktarını (mg/g) ve q_t herhangi bir t anında adsorbe edilen metal iyonlarının miktarını (mg/g) belirtmektedir.

II. derece kinetik modeli ise lineer durumlar için Denklem 2.9.'daki gibi ifade edilmektedir (Vasant Kumar and Sivanesan, 2006a):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.9)$$

Burada; k lineer durumlar için II. derece hız sabitini (g/mg.dk), q_e dengede adsorban üzerine sorplanan metal iyonlarının miktarını (mg/g) ve q herhangi bir t anında adsorban üzerine sorplanan metal iyonunun miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

Pseudo II. derece eşitliğinin, etkin adsorpsiyon kapasitesinin (örneğin; adsorpsiyon kapasitesi) belirlenmesi problemine sahip olmaması ve modele ait hız sabitinin ve anlık adsorpsiyon hızı gibi tüm model parametrelerinin önceden bilinmesine ihtiyaç duyulmadan eşitlikten çözümlenebilmesi gibi avantajlara sahip olduğunu belirtmiştir (Ho and Mckay, 1999).

2.9.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon hızını ve adsorbe olan miktarı etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametrelerden önemli olan birkaçı; karıştırma hızı adsorbent karakteristikleri, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbat moleküllerinin boyutu, pH ve sıcaklıktır.

Katyonik metal iyonlarının adsorplanması spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler. Parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı belirtilmiştir.

Partikül boyutu ve yüzey alanı aktif karbonun bir adsorbent olarak kullanımını açısından önemli özellikleridir. Partikül boyutu adsorpsiyonun hızını etkiler. Partikül boyutu düştükçe adsorpsiyon hızının arttığı unutulmamalıdır. Bu yüzden toz aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı sistemlerde hız, granüler aktif karbon kullanılan sistemlerden daha yüksektir.

Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı göz önüne alınır. Adsorbanın yüzeyi genişledikçe adsorplanan madde miktarı artar. Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığı denge süresini ortaya çıkarır.

pH ve sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen diğer faktörlerdendir. Adsorplanan miktar üzerinde güçlü bir etkiye sahiptirler. Hidrojen iyonlarının çok güçlü adsorbe olmaları ve pH'nın kısmen iyonizasyonu sonucu organik asitler düşük pH'da daha iyi adsorplanabilirler. Buna karşın, organik bazlar için yüksek pH daha uygundur. Sıcaklık ise hem adsorpsiyon hızını, hem de adsorpsiyon miktarını etkiler, Adsorpsiyon hızı, artan sıcaklıkla artar ve azalan sıcaklıkla azalır. Diğer bir deyişle sıcaklıkla adsorpsiyon hızı doğru orantılıdır. Buna rağmen adsorpsiyon ekzotermik bir reaksiyon olduğundan adsorpsiyon miktarı düşük sıcaklıklarda artar, yüksek sıcaklıklarda düşer. Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun da tipini karakterize eder. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir. (Uğurlu, 2002; Weber and Moris, 1964).

Bunların dışında adsorpsiyonu etkileyen birçok faktör vardır. Bu yüzden adsorpsiyon oldukça karmaşık bir süreçtir ve optimum tesis dizaynının sağlanabilmesi için bu faktörlerin dikkatle analiz edilmesi gerekir (Benefield et al., 1982).

Genel olarak düzgün zincirli organik bileşikler, bağlı fonksiyonel grupların adsorpsiyon efekti göstermesine rağmen dallanmış zincirli organiklere oranla daha az adsorbe edilme kapasitesine sahiptir. Bu görüş daha çok, moleküler yapısının, bileşiğin çözünürlüğü ve/veya polaritesi üzerindeki etkisine bağlıdır. Genel olarak büyük moleküllerin tutulması küçük moleküllere oranla daha yüksektir. Ancak bazı hallerde de büyük moleküllü yapılar adsorpsiyon kapasitesini engelleyebilmektedir.

Adsorpsiyon reaksiyonlarının genel olarak ekzotermik olmasından dolayı yüksek sıcaklıklar adsorpsiyonu engeller veya yavaşlatabilir. Bunun yanında ortam pH'sı da önemlidir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi adsorplanacak maddenin çözünürlüğünü azaltan pH koşullarında artmaktadır. Örneğin organikler için uygun pH 7'nin altındadır.

2.10. Adsorban Maddeler ve Önceki Çalışmalar

Yapılan literatür araştırmalarında atıksularda kirliliğe neden olan kirleticilerin giderimi amacıyla uygulanan adsorpsiyon prosesinde, çok farklı yapıda adsorbent maddelerin kullanıldığı görülmektedir. Ekonomik değeri olmayan tarımsal atıklardan, yan ürünlerden veya yerel olarak fazla bulunan bitki kökenli adsorben maddeler dikkat çekmektedir.

Kayısı çekirdekleri, prina, ceviz ve fındık kabukları, hindistan cevizi kabuğu, palm çekirdeği kabukları, şeker kamışı artıkları, badem kabukları gibi ligno selülozik atıklardan kimyasal aktivasyonla yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir (Caturla et al., 1991).

Laine ve Calafat, farklı konsantrasyonlardaki çeşitli potasyum çözeltileri (KCl, KNO₃, KOH, K₂CO₃ ve K₃PO₄) ile empregnasyonla hindistan cevizi kabuklarından bir seri aktif karbon hazırlamışlardır (Laine and Calafat, 1991). KCl dışında bütün potasyum bileşiklerinin CO₂ ile aktivasyon için etkili katalizörler olduğu bulunmuştur.

Vandenbusch vd. (1992), uçucu külün atıksulardan fenol gibi arıtılması güç organik maddeleri ve rengi gidermede önemli bir potansiyele sahip olduğunu bildirmektedir. Yapılan çalışmada uçucu kül, ham ve asidifiye edilmiş hali ile atıksuların arıtıldığı arıtma tesisi çıkış sularına uygulanmıştır. Ham küle nazaran asidifiye edilmiş uçucu kül çözeltisiyle daha yüksek arıtma verimleri elde edildiği ve asidifikasyon sayesinde uçucu küllerin adsorplanma kapasitelerinin arttığı tespit edilmiştir.

Aleman vd. (1996), termik santrallerden çıkan uçucu küllerin sudaki fenol giderimi üzerine etkinliğini değerlendirmek amacıyla üç farklı pH ve sıcaklıkta adsorbsiyon deneyleri gerçekleştirmişler ve pH ile sıcaklığın fenol adsorpsiyonunda önemli derecede etkin olduğunu saptamışlardır.

Badem ve fındık kabuklarından NH_4Cl empregnasyonu ile aktif karbon elde edilmesini için yapılan bir çalışmada, deneysel sonuçlar NH_4Cl empregnasyonunun, yüzey alanını ve adsorpsiyon kapasitesini artırdığını göstermiştir (Balcı vd., 1994).

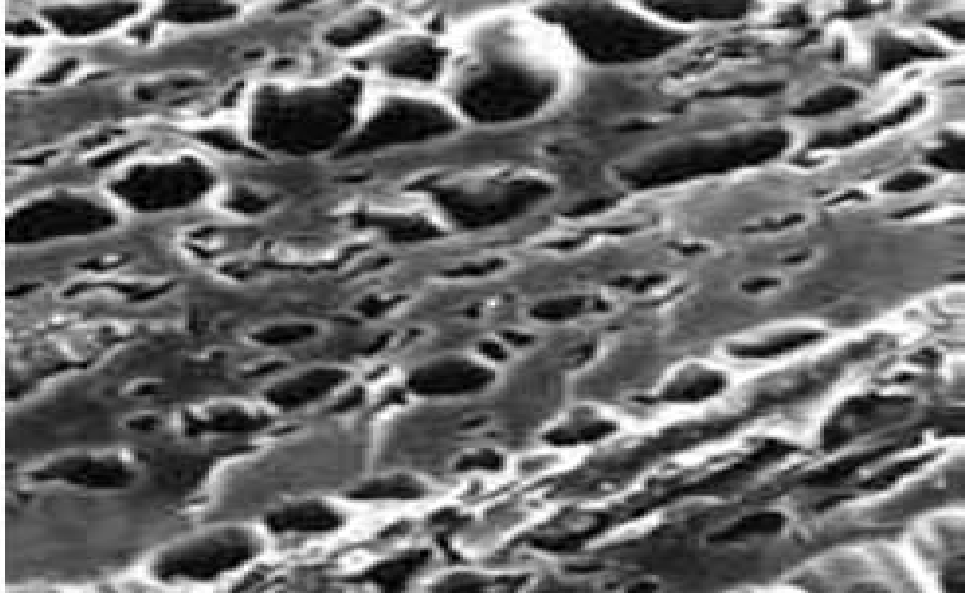
Palmiye ağacı yongalarından ZnCl_2 empregnasyonu ile aktif karbon hazırlanması ile ilgili bir çalışmada, aktif karbonların yüzey alanı ve porozitesinin empregnasyon çözeltisinin kontrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. (Hussein et al, 1995).

Gergova vd. (1992), tarafından yapılan bir çalışmada kayısı çekirdeği kabukları, fındık, hindistan cevizi kabukları ve palmiye ağacı kabuklarını farklı sıcaklıklarda su buharı ile piroliz ederek aktif karbon elde etmişlerdir. Karbonizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak, yukarıdaki maddelerden elde edilen aktif karbon örneklerinin, yüzey alanlarının geniş sınırlar arasında olduğu tespit edilmiştir.

Achak vd. (2009), karasu ile yaptıkları çalışmada ise, zeytin endüstri atıksularından fenolik bileşenlerin giderilmesi için, bir biyosorbent olarak muz kabuğunun kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda muz kabuğunun, fenolik bileşenler için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine (688 mg/g) sahip olduğunu belirtmişlerdir. Adsorbent dozu, pH ve temas süresinin adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi araştırmışlar ve adsorbent dozunun 10g/L'den 30 g/L'e artmasıyla fenolik bileşenlerinin adsorpsiyonunun %60'dan %88'e arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca, adsorpsiyon prosesinin çok hızlı olduğunu ve 3 saatlik temas süresinde dengeye ulaştığını belirtmişlerdir. Yaptıkları kinetik çalışmalar sonucunda ise, Pseudo II. Derece kinetik modelinin, deneysel verileri temsil etmek için Pseudo I. derece kinetik modelinden daha uyumlu ($R_2 > 0,99$) olduğunu belirtmişlerdir.

2.11. Aktif Karbon

Aktif karbonlar, geniş yüzey alanları, mikropor yapıları, geniş adsorpsiyon etkileri ve kapasiteleri ve yüksek dereceli yüzey reaktiviteleri gibi özelliklerinden dolayı seçkin ve değerli adsorbantlardır. Bu maddeler, gıda endüstrisinde ve kimya sanayinde yaygın olarak saflaştırma, renk giderme, koku giderme, klor giderme, içme sularındaki toksikliği giderme, solvent kazanımı, hava saflaştırma, birçok gaz tutma ve temizleme uygulamalarında kullanılmaktadır. Aktif karbonlar birçok ekonomik sektörün dikkatini çekmekle birlikte gıda üretimi, kimya, petrol, maden, nükleer, otomotiv vb. birçok sanayi ilgilendiren bir kullanım alanına sahiptir (Jankowska et al., 1991).



Şekil 2.9. Aktif karbonun yüzey yapısı (Henning and Degel, 1990).

2.11.1. Aktif karbonun özellikleri

Aktif karbonlarda üç tür gözenek yapısı vardır.

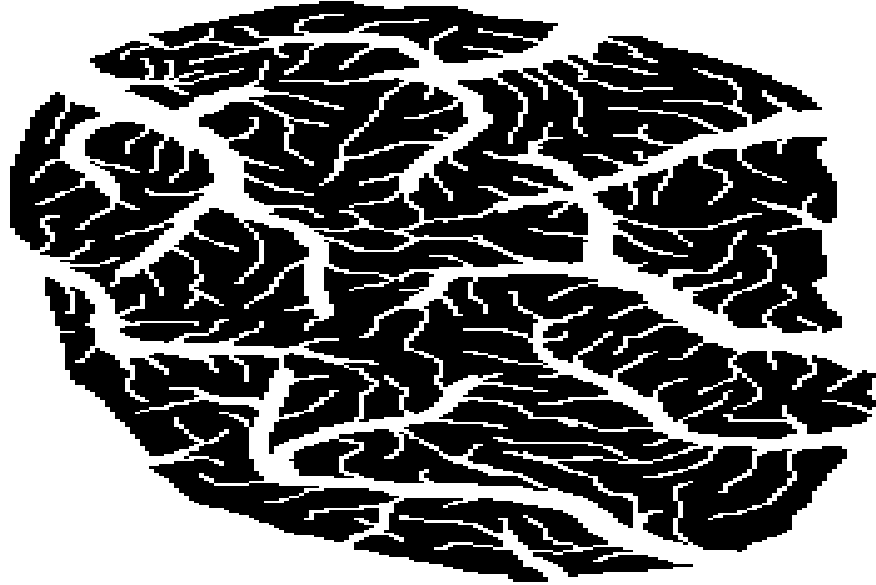
1. Mikroporlar: Çapları 2 nm'den düşük olan kanallar ve gözenekler; ki bunlar genel olarak aktif karbonun yüzey alanının en geniş kısmını oluşturur.

2. Mezoporlar: Çapları 2-50 nm arasında olan kanallar ve gözenekler.
3. Makroporlar: Çapları 50 nm den büyük olan gözenekler.

Aktif karbonlar genellikle çok yüksek olan yüzey alanlarıyla karakterize edilirler. Aslında maddenin her gram başına yüzey alanı 500- 1400metre kare arasında değişiklik gösterir ve değerlerin bazen 2500m²/g gibi çok yüksek bir değere kadar çıktığı da gözlenmiştir.

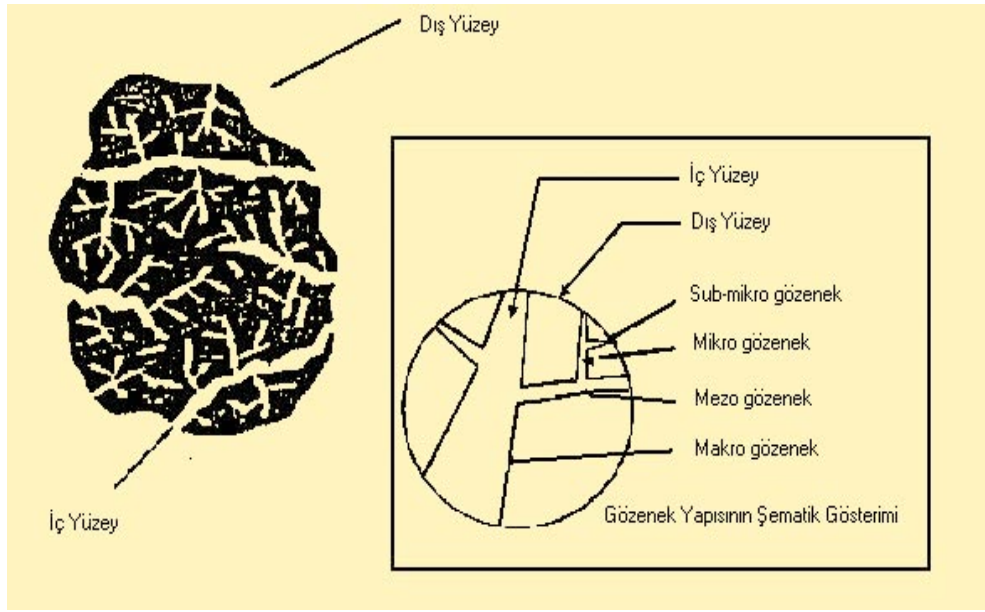
Bir adsorbant olarak aktif karbonun etkinliği, onun bazı seçkin özelliklerine bağlıdır.

- Geniş yüzey alanı
- Yüksek dereceli yüzey reaktivitesi
- Adsorpsiyon özelliği
- Gözenek boyutudur.



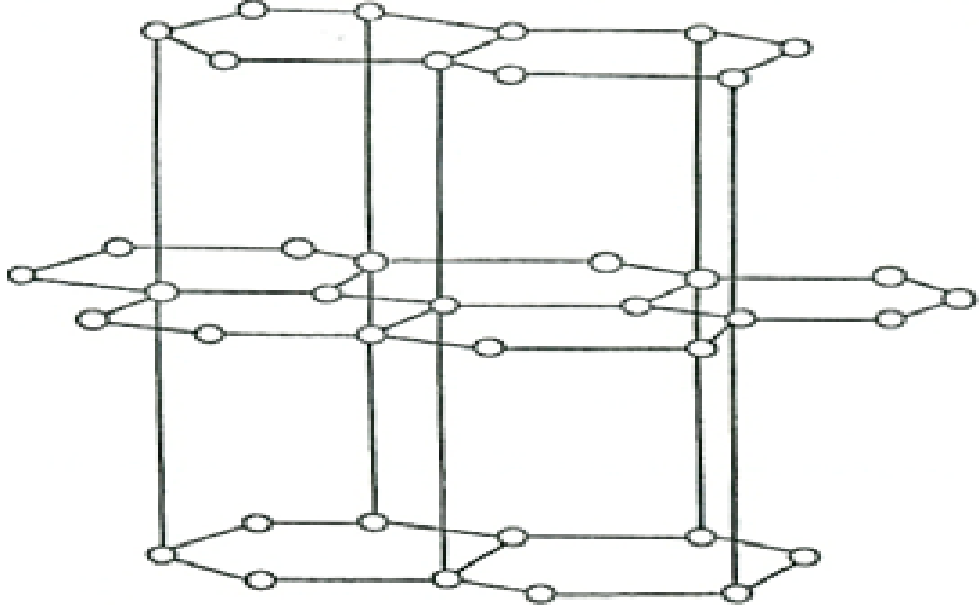
Şekil 2.10. Aktif karbonun hücresel görünüm şekli. (Henning and Degel,1990).

Karbon yoğunluğu; bir mililitre karbonun havadaki ağırlığıdır. Hacim yoğunluğu ifadesi de bazen kullanılmakla birlikte birim olarak kg/litre cinsinden ifade edilir. Partikül boyutları, US toprak bileşenleri için olan parça boyut standartları kullanılarak ölçülür. Karbon sistemlerinde partikül dağılımı önemlidir çünkü bunlar aktif karbonun kullanımını etkiler. Örneğin granüler karbondaki partikül boyutu bir filtre için hidrolik yüklenme ve geri yıkama oranlarını belirler. Ayrıca partikül boyutu genellikle adsorpsiyon oranlarını da etkilediğinden önemlidir.



Şekil 2.11. Aktif karbonun gözenek yapısı (Henning and Degel, 1990).

Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil 2.1) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır. Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å'dır.



Şekil 2.12. Grafit kristallerinin yapısı (Cheremisinoff, 1978).

Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çift bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafittekine benzer) oluşmaktadır. X-ışını kırınımı ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır (Cheremisinoff, 1978).

2.11.2. Aktif karbon üretimi

Klasik aktif karbonların üretiminde iki ana basamak vardır: Hammaddenin 800 °C'nin altında bir sıcaklıkta ve oksijensiz bir ortamda karbonizasyonu (piroliz) ve bu karbonize ürünün aktifleştirilmesi.

Karbonizasyon sırasında oksijen, hidrojen gibi karbonik olmayan elementler hammaddenin pirolitik parçalanması sonucu elimine edilerek uçucu gaz ürünlere dönüştürülürler. Kalan karbon atomları ise kendi aralarında kondanze aromatik halka

sistemlerinden oluşan tabakalar oluşturacak şekilde gruplaşırlar. Bu aromatik tabakaların karşılıklı yerleşimleri düzensizdir ve böylece aralarında boş çatlak veya yarıklar bırakırlar. Bu yarıklar da katranlı madde veya parçalanma ürünleri tarafından doldurulmuştur veya organize olmamış karbonlar tarafından bloke edilmiştir. İşte bu yarıklar veya çatlaklar aktif karbonu mükemmel bir adsorbant yapan por oluşumunu sağlarlar (Orbak, 2009).

2.11.2.1. Karbonizasyon (Piroliz)

Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin önemli bir kısmının inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Bu gibi faktörler sonuç ürünün kalitesini ve aktivasyonunu etkilemektedir. Karbonizasyon sonucunda, ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır.

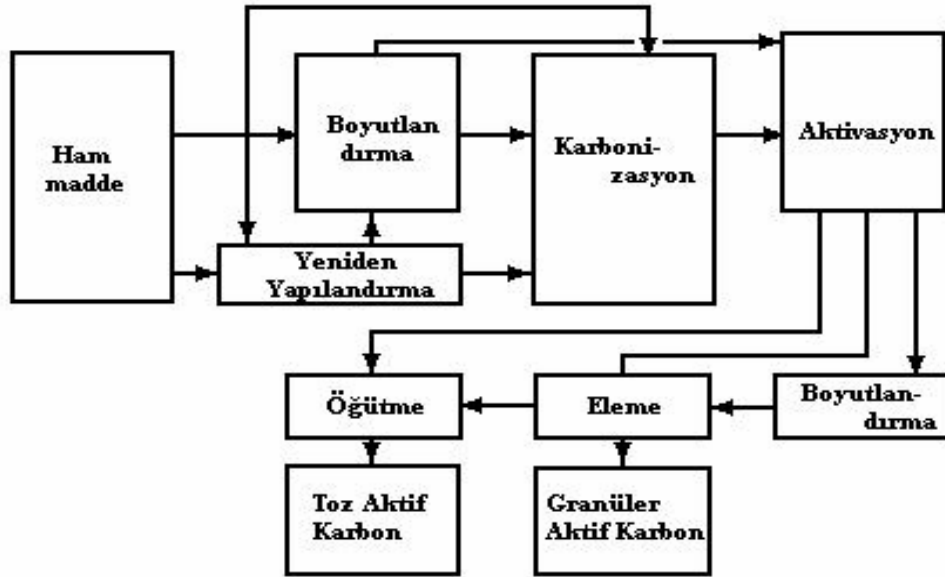
Karbonizasyon iki önemli adımda gerçekleşmektedir. İlk adım, yumuşama sürecidir. Bu süreçte sıcaklık kontrolü elde edilen yarı kok (char) özelliklerini etkilemektedir. Bu süreçten sonra yarı kok sertleşir. Sertleşmiş yarı kok gözeneklilik gelişiminde önemli rol oynar.(Orbak, 2009).

Piroliz işlemi sırasında meydana gelen gaz ürünler içerisinde molekül ağırlığı yüksek olanlar kondenzasyon sonucu sıvı formda elde edilirler. Bunun yanında düşük molekül ağırlıklı H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2-C_4 parafin ve olefin hidrokarbonlar vb. gaz ürünler oluşur. Bu gaz ürünlerin verimini artırmak için yüksek sıcaklık ($700-900^\circ C$) ve düşük ısıtma hızı içeren piroliz sistemleri uygulanabilir (Yılmaz, 2005).

2.11.2.2. Aktivasyon

Aktivasyon işleminde, karbonizasyon sürecinde oluşmuş gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve boyut dağılımını karbonizasyonun şartları ve hammaddenin yapısı belirler. Aktivasyon işleminde, düzgün yapıdaki karbon tabakalar, aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddelerce deforme edilerek gözenek yapısının oluşumu sağlanmaktadır. Reaksiyon devam ettikçe gözeneklerin gelişmesi ve komşu gözenekler arasındaki duvarların yıkılması sonucunda daha büyük gözeneklerin oluşması söz konusu olabilmektedir.

Aktivasyon işleminde kullanılan başlangıç maddeye, aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeye, aktivasyon süre ve sıcaklığına bağlı olarak nihai ürünün, mikro, mezo ve makro gözenek yapısı değişiklikler göstermektedir. Aktivasyon derecesi (yani kütle azalımı), aktivasyon işlemi esnasında, karbonize edilmiş maddenin ağırlığındaki yüzde azalma olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2.13. Aktif karbon üretiminin genel akış şeması.

2.11.3. Aktif karbonun kullanım alanları

Dünyanın pek çok yerinde kent suyu arıtım tesisleri, tat, koku, renk ve toksik kirleticilerin sudan ayrıştırılmasında aktif karbon kullanılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda ise aktif karbon; bira ve gıda üretimi için, yüksek saflıkta su sağlanması gereken yarı-iletken teknolojisinde, araç yıkama su sirkülasyon sistemlerinin deterjan uzaklaştırmasında ve yer remediasyon projelerinde toksik bileşiklerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Aktif karbonun bu türü, kömür, hindistan cevizi kabuğu veya odundan elde edilebilmekte, granül ya da toz olarak üretilmektedir.

Solunum aygıtlarında (respiratör) ve gaz maskelerinde aktif karbon, endüstriyel çözenlerden, asit gazlarından, amonyaktan ve kimyasal mücadelede kullanılan maddelerden, kimyasal ve biyolojik savaşta kullanılan gazlardan maksimum kişisel korunmayı garanti altına alır. Bu tür aktif karbon odun bazlı ve Hindistan cevizi kabuğundan elde edilerek, granül ya da toz olarak kullanılabilir.

Aktif karbon ayrıca birçok kompleks işlem basamaklarında geniş kullanıma sahiptir; gıda ürünleri, son ürün aşamasında renk değişikliği gereken kimyasallar ve ilaç endüstrisi bunlar arasında gösterilebilir. Piyasa üreticilerinin karşılaştıkları talepler doğrultusunda temiz ürünler sağlama ya da doğru renk özelliklerine sahip ürünler hazırlama ihtiyacı doğar. Bu ihtiyaçlar için üretilen aktif karbon, sıvılarda renk, kalite ve özellik değişikliğine yol açabilen istenmeyen bileşikleri uzaklaştırmak için kullanılırlar.

Özellikle baca gazlarının arıtımında kullanılan aktif karbon, dioksinleri ve ağır metalleri arıtabilmektedir. En yaygın işlem tekniği, toz aktif karbonla partikül filtrelerinin kaplanması ve çeşitli maddelerle karıştırılarak baca gazlarına püskürtülerek zararlı unsurları yakalamak şeklindedir. İstenmeyen unsurlar daha sonra baca gazı sistemden geçerken ilgili unsurlara uygun aktif karbondaki adsorbe olurlar. (Yılmaz, 2005).

2.12. Palmiye Ağacı Ve Özellikleri

Palmiyeler bilhassa tropik ve subtropik bölgelerde yaygın olarak bulunan bir bitki türüdür. Arakasea (Arecaceae) ailesinden ağaçsı gövdeye sahip tek çenekli (monokotilodon) bitkiler olan palmiyeler, karakteristik görünüşleri nedeni ile genelde dıştan bakmakla tanınırlar. Ancak sikas, pandanus, kordilin ve yukka gibi benzer bitkiler palmiye ile karıştırılabilirler.

Genelde tropik ve subtropik iklim bölgelerinde yaşayan bu bitkiler, birkaç santim yükseklikten 60metre yüksekliğe kadar değişik boyut gösterirler. Dünyadaki palmiye türü sayısı botanikçiler arasındaki fikir ayrılıkları nedeni ile tam belirlenememiştir. 3000 dolayında palmiye türü olduğu kabul edilmektedir. Palmiyelerin büyük kısmı, tropik ve subtropik iklim bölgelerinde yaşamakla birlikte, 20 derece kuzey ile 20 derece güney enlemleri arasında palmiye yetişmektedir. Doğal olarak en kuzeyde bulunan palmiye, kuzey-batı ve güney-batı Akdeniz kıyı kuşağındaki, bodur Akdeniz Yelpaze Palmiyesi (*Chamaerops humilis*), en güneyde bulunan ise Yeni Zelanda'daki, Tıraş Fırçası Palmiyesi (*Rhopalostylis sapida*)'dır.

Palmiyeler genellikle yaprakları ile taç oluşturan ağaçsı bitkilerdir. Çoğu tür tek gövdeye sahiptir. Bazı türlerde gövde toprak altında olabildiği gibi bazılarında, hiç gövde bulunmayabilir. Genelde palmiyelerin tek gövdeli olmalarına karşın bazı türler yan kökleri nedeni ile çok gövdelidir. Sarmaşık özelliğinde olan palmiyeler de mevcuttur. Palmiye yaprakları çok belirgin ve karakteristik şekle sahiptir. Çoğu türün yaprakları palmat (el ayası şeklinde) veya pinnat (tüysü) yapıya sahiptir. Palmat yerine, yelpaze şeklinde terimi de kullanılmaktadır. Ancak bunların dışında, değişik şekillerde yapraklar da görülür.

Bütün dünyada yaygın bir dağılım gösteren palmiyelerin en fazla tanınan ve kültürü yapılanları, gerek estetiği gerek ekonomik değerleri bakımından Hindistan Cevizi (*Cocos nucifera*) ve Arap Hurması (*Phoenix dactylifera*)'dır. Afrika Yağ Palmiyesi (*Elaeis guineensis*) de ekonomik değeri en fazla olan palmiyelerdendir.

Tropiklerde palmiye yapraklarından ev duvarları ve çatılarının yapımında, yaprakçıklar ve yaprak saplarından örme çanta, sepet, şapka hatta bir çeşit kâğıt yapılmasında yararlanılmaktadır. Palmiye gövdeleri, inşaat malzemesi olarak ve aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, sulama kanalları, küçük tekne, ok, mızrak yapımında da kullanılırlar. Metroksilon cinsi palmiyelerde, gövdenin iç fibröz kısmı, sago denilen saf karbonhidrat yapısında nişasta içermektedir. Bu nişasta yerliler tarafından besin maddesi olarak kullanılmaktadır. Yine bazı palmiyelerde gövde çizilerek elde edilen bol şekerli sıvıdan, şeker elde edilmekte veya bu sıvı fermente edilerek, alkollü içkiler yapılmaktadır. Kalamus ve benzeri tür, sarmaşık palmiye gövdeleri, “rattan” olarak adlandırılırlar. Bunlardan aynı bambudan olduğu gibi örme sandalye, sehpa, dolap ve diğer mobilya imal edilmektedir.

Bazı palmiyelerin büyüme ucu veya genç sürgünleri yenilmektedir. Bu yiyeceğe palmiye kalbi veya palmiye salatası denir. Birçok palmiyenin meyvesi yenilmektedir. Bunlardan en fazla ticari değeri olanları, hindistan cevizi ve hurmadır. Bazı palmiye tohumlarından da yemek ve kızartma için kullanılan yağ elde edilmektedir. Ayrıca palmiye tohumları işlenerek çeşitli süs ve ziynet eşyası yapılmaktadır.

Kuzey Doğu Brezilya’da bulunan Copernicia Prunifera türü palmiyenin yapraklarından elde edilen carnauba mumundan, otomobil ve ahşapta kullanılan bir cila yapılmaktadır. Hindistan cevizi (Cocos nucifera) meyvesinin sert dış kabuğunun üzerindeki liflerden paspas ve ip imal edilmektedir. Kabuğun kendi ise son yıllarda bitki üretiminde çok aranan bir ekim ortamı malzemesi olmuştur. Madagaskar kökenli Rafia Palmiyesi (Raphia rafinifera) yaprakçıklarından elde edilen rafya, sepet ve şapka yapımında bağlama mataryeli olarak kullanılmaktadır.

Tropikal ve subtropikal bölge vejetasyonunun en önemli öğelerinden olan palmiyeler yalnız çöl, deniz kırsalları veya çok sıcak bölgelerde değil, yüksek dağlarda veya tropikal ormanlarda ağaç altı örtüsü olarak da bulunurlar.

Bir çenekli bitkiler arasında, sıcak bölgelerde yetişen ağaçlar olan palmiyeler en azından 3000 kadar türü kapsar. Sıcak ülkeler gezip görülmeden bu ağaçların önem

ve çeşitliliğini tasarlamak oldukça güçtür. Tümü büyük çoğu kez de çok büyük olan türler biri birinden genel biçimleri gövdeleri, yaprakları, çiçek durumları ve meyveleri ile ayırt edilirler. Yapraklar tek damarlıdır. Başlangıçta yaprak ayası tam kenarlıdır, gelişme sırasında yırtılarak parçalı bir biçim alır. Yapraklar genellikle tepede bir demet oluştururlar, bununla birlikte rotanglarda gövde boyunca yerleşmişlerdir ve bitkinin tutunmasını sağlayan ters dönmüş kalkık dikenlerle süslü kamçı gibi uzun sivri biçimle sonuçlanırlar. Çiçekler tek başına çok dikkat çekici değildir ama çiçek durumları, geometrik olarak dizilmiş erkek ve dişi çiçeklerden oluşur. Bütün çiçeklerin çevresi yen adı verilen büyük bir bürgüyle örtülüdür.



Şekil 2.14. Palmiye kabuğu ve işlenmiş görüntüsü.

Gerçekte palmyelerin hemen her zaman birçok kullanım alanları vardır. Özellikle Hindistan cevizi ağacı bölgesel olarak çok kullanılan bir odun sağlar; erkek çiçeklerinden bazı içkilere koku katmakta yararlanmaktadır, meyvelerin lifli yapısından ve taşıdıkları sıvıdan çeşitli alanlarda yararlanıldığı gibi, hindistan cevizi bademi olan kopradan yağ elde edilir. Hindistan cevizinin meyveleri deniz üzerinde uzun süre kalıp uzaklara sürüklene bilir, bu nedenle gerçek ana yurtlarının neresi olduğu bilinmez (<http://www.palmiyemerkezi.com/palmiyelerhak.htm#sbasi>).

2.13. Türkiye’de Bulunan Palmiye Ağacı Türleri

Ülkemizde doğal palmiye toplulukları vardır. Ülkemiz doğal palmiyelerinin adı Datça Hurması (*Phoenix theophrastii*) ve yeni bulunan, *P. theophrastii*’nin bir alt türü olan Gölköy Hurmasıdır. *Phoenix theophrastii* Girit Adası’nda 10 ayrı bölgede bulunmaktadır. Türkiye’de bu palmiye ilk defa 1983 yılında Boydak ve Yaka tarafından Datça yarımadasında bulunmuştur. Prof. Dr. Melih Boydak 1985 yılında bu palmiyeyi, Finike Körfezi, Kumluca-Karaöz kıyılarında bulmuştur. Yunanca’da “phoenix” (feniks), hurma ağacı demektir.

Ülkemizin ılıman bölgelerinde, birçok palmiyenin dış mekâna uyum gösterebileceği ve bütün bölgelerde, iç mekânda palmiye yetiştirilebileceği açıktır. Palmiyelerin bakım ve uyumları birçok egzotik bitkiye göre daha kolaydır. Şimdiye kadar ülkemizde palmiyelerin yeterince ilgi görmemesi, bu konudaki bilgi yetersizliğine, kaynak yokluğuna ve birçok yetiştiricinin yavaş büyüdükleri için bu bitkileri ekonomik açıdan uygun görmeyip, üretimine girmemelerine bağlıdır.

Datça hurması gösterişli, mavimtırak yapraklara sahiptir. Bu yapraklar yaşlanınca kahverengiye dönerler ve birkaç yıl bitkinin üzerinde asılı kalırlar. Bu palmiyelerin bir özelliği de yangına karşı son derece dayanıklı olmalarıdır. Bütün uçlar yansa bile, yangından sonra tamamen siyahlaşmış gövdeden yeni sürgünler çıkmaktadır.

Datça hurmasının doğada en önemli gereksinimi, devamlı bir yer altı suyunun bulunmasıdır. Büyümesi için ılıman bir iklim de gereklidir. Bunlar da Arap hurmasında olduğu gibi erkek veya dişi olurlar. Mayıs ayında çiçek açarlar. Dişi bitkilerin çiçek sapları, erkeklerinkinden iki kat daha uzundur. Erkek bitkilerin polenleri çok fazladır ve rüzgâr ile dişi bitkilere taşınırlar. Tozlaşmadan sonra oluşan meyveler, sonbaharda olgunlaşırlar. Olgunlaşmamış meyveler, parlak portakal rengine, buruk-acı lezzettedir. Olgun meyveler ise koyu kahverengi, bazen hafif pembe, yumuşak ve hurma tadındadır, yenirler.

Datça ve Finike’de bulunan hurmaların boylarının 17 metreye ulaşmasına karşın, Gölköy hurmalarının yüksekliği 8 metreyi geçmemektedir. Gölköy hurmasının çiçek sapı uzunluğu 60-200cm, arasında ölçülmüşken, Datça hurmasının çiçek sapı 30cm kadardır. Datça hurmasının tohumları, Gölköy hurmasınıninkinden biraz daha büyüktür (<http://www.palmiyemerkezi.com/palmiyelerhak.htm#sbasi>).

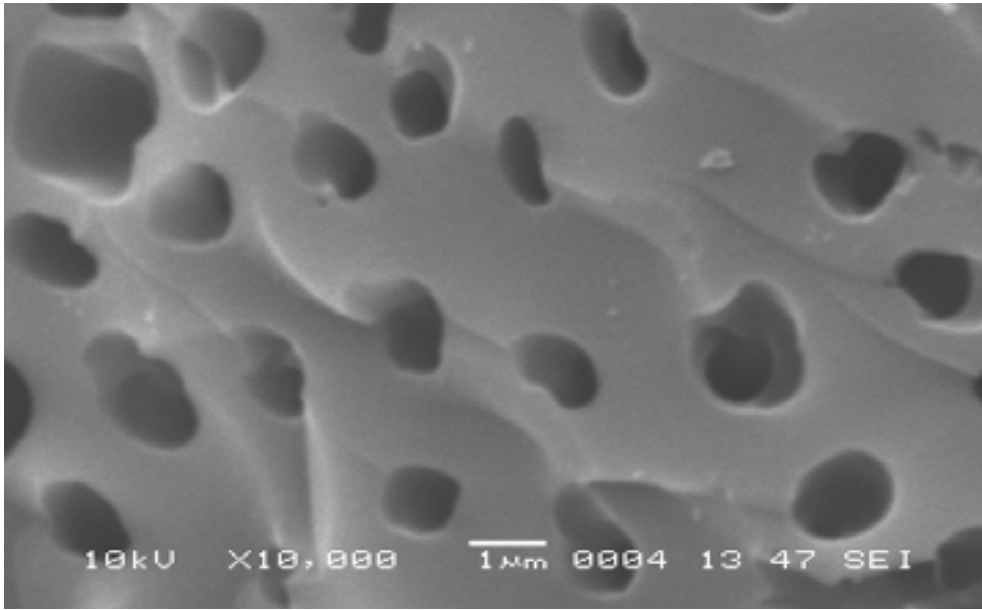
2.14. Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon ve Litaratür Özetleri

Lım vd. (2008), bir çeşit pestisit olan endosulfanın endüstriyel atıksulardan, palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ve pirinç kabuğu külü ile adsorpsiyon metodu ile giderimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada sıcaklık, adsorban miktarı, pH ve sıcaklık değişkenleri incelenmiştir. Ayrıca Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, optimum sıcaklık 25⁰C, optimum pH 5, uygun adsorban dozu 1 g ve optimum temas süresi 30 dakika olarak bulunmuştur. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun Freundlich adsorpsiyon modeline, Langmuir adsorpsiyon modelinden daha iyi uyum sağladığı belirtilmiştir. Endosulfan gideriminin pirinç kabuğu külüne göre, palmiye kabuğu kökenli aktif karbondaki daha iyi bir giderim sağladığı bildirilmiştir. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun, doğada bol miktarda bulunması ve ucuz bir adsorban olması nedeniyle, atıksulardaki diğer pestisitlerin ve toksik maddelerin gideriminde kullanılabileceği tavsiye edilmektedir.

Sreelatha vd. (2009), yaptıkları çalışmada, tekstil endüstrisi atıksuyundan palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun toz hali ile “Chitosan” diye adlandırılan ve bazı kabuklu hayvanların üzerinde bulunan sert yapıdaki kitin denilen protein kökenli maddeyi asit ile işleme tabi tutarak, tekstil boyar maddesinin adsorpsiyon verimini incelemiştir. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modeline uygunluğunu araştırmışlardır. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun boyar madde gideriminde, optimum adsorban dozunun 0,18 g, optimum temas süresinin 60 dakika, pH 4 ve sıcaklığın 70 ⁰C ‘ye kadar adsorpsiyon kapasitesine üzerine olumlu etki yaptığını daha sonra sabit kaldığı bildirmiştir. Bu prosesin endotermik olduğu ve ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğu bildirilmiştir. Freundlich ve Langmuir

adsorpsiyon modellerinin her ikisiyle de uyumlu olduğu açıklanmıştır. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun boyar madde gideriminde chitosan adsorbanına göre daha iyi bir adsorban olduğu belirtilmiştir.

Nik vd. (2006), palmiye kabuklarından aktif karbon üretimini %30 derişimdeki H_2SO_4 çözeltisi ile 24 saat muamele edilmiş ve sonuçlar incelenmiştir. Optimum sıcaklığın $600\ C^\circ$ olduğu ve palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun geniş yüzey alanı ve yüksek gözenek hacmine sahip olduğu belirtilmiştir. Gözenek çapı $1058\ m^2g^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu nedenle atıksularda toksik maddelerin ve ağır matallerin gideriminde kullanılabilecek çok iyi ve ucuz bir adsorban olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.15. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun SEM görüntüsü (Nik, 2006).

Onundi vd. (2010), bakır, nikel ve kurşun ağır matallerinin palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile sentetik endüstriyel atıksularda adsorpsiyon prosesini incelemiştir. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon granüler formda kullanılmıştır. Yapılan çalışmada sıcaklık, adsorban miktarı, pH ve sıcaklık değişkenleri incelenmiştir. Ayrıca Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Optimum pH 5, optimum adsorban miktarı 1g, optimum temas süreleri

bakır için 30 dakika, kurşun ve nikel için ise 75 dakika olarak bulunmuştur. Langmuir adsorpsiyon izotermi R_2 değerleri bakır için 0.977, nikel için 0.817 ve kurşun için 0.978 olarak bildirilmiştir. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun, Langmuir adsorpsiyon modeline, Freundlich adsorpsiyon modelinden daha iyi uyum sağladığı belirtilmiştir.

Lua vd. (2006), yaptıkları çalışmada, palmiye kabuklarından aktif karbon üretimi yaparak çeşitli fenol bileşenlerini adsorpsiyon yöntemiyle giderimini analiz etmiştir. Palmiye kabukları önce piroliz yani karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş ardından buhardan geçirilmiştir. Yüzey alanı $1183 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, toplam gözenek hacmi, $0.69 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak belirtilmiştir. En iyi adsorplama kapatisinin 298 K (319 mg phenol/g) olduğu bulunmuştur. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun, kömür kökenli aktif karbon ile benzer fiziksel özellikler göstermesinden dolayı iyi ve ucuz adsorban olmasında dikkate alınarak alternatif bir adsorban olarak kullanılabilceği önerilmiştir.

Issabayeva vd. (2005), yaptıkları çalışmada palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun fonksiyonel yüzey gruplarını incelemişlerdir. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbondaki asidik yüzey gruplarının varlığını belirtmişler ve palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun asidik yüzey gruplarının yüksek konsantrasyonu ile karakterize etmişlerdir. Yüksek asiditenin, karbon yüzeyinde ağır metal iyonlarının yüksek adsorpsiyonu ile ilişkili olduğunu belirtmişler ve buna dayanarak palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun yüksek ağır metal adsorpsiyonu kapasitesi sergileyeceğini bildirmişlerdir.

Halif vd. (2003), yaptıkları çalışmada, palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbon ve kömür kökenli aktif karbonun 4-nitrofenol gideriminin adsorpsiyon yöntemiyle incelemişlerdir. Her üç adsorbanında Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerinin her ikisiyle de uyumlu olduğu açıklanmıştır. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun teknik olarak kolay elde edilebilir, maliyeti düşük, gözenek yapısının geniş olması ve doğada bol miktarda bulunması nedeniyle alternatif bir adsorban olarak kullanılabilceği bildirilmiştir. 4 nitrofenol gideriminde % 83 bir verim elde edildiği gözlenmiştir.

Daud vd. (2004), yaptıkları çalışmada hindistan cevizi kabuğundan ve palmye kabuğunda üretilen aktif karbonun gözenek gelişimini karşılaştırmışlardır. Aynı deneysel şartlar altında üretilen aktif karbonların gözenek gelişimi aynı yakma oranlarında oluşan gözenek tipine ve alanına bakılarak değerlendirilmiştir. Her yakma oranında mikro gözenek, meso gözenek ve makro gözenek gelişimlerinin palmye kabuğu kökenli aktif karbonda hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbondan her zaman daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu durumun palmye kabuğu kökenli aktif karbonda hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbona göre lignin içeriğinin yüksek olmasıyla ilişkili olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 2.6. Palmye kabuğunun ve hindistan cevizi kağunun lignin, selüloz ve haloselüloz içerikleri.

Materyal	Selüloz (%)	Lignin (%)	Haloselüloz (%)
Palmye kabuğu	29,7	53,4	47,7
Hindistan cevizi kabuğu	19,8	30,1	68,7

Laszlo vd. (1996), atık materyaller ve yan ürünlerden elde edilen çar ve aktif karbon kullanarak sulu çözeltiden fenol ve 2, 3, 4-triklorofenolün giderimi üzerine çalışmışlardır. Aktivasyonun adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemişleridir. Aktivasyon prosesi çarın spesifik yüzey alanını ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmasının yanında yüzey polaritesini de etkilemektedir. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda en iyi sonuçları tarımsal yan ürünlerinden elde üretilen aktif karbonlar ile göstermiş ve çözeltiden 2, 3, 4-triklorofenol' ün daha iyi adsorplanıp giderildiği görülmüştür.

Ku vd. (2000), sulu çözeltilerden fenollerin (2-klorofenol, 2, 4-diklorofenol, 2, 4, 6-triklorofenol, 2-nitrofenol, 2, 4-dinitrofenol, 2-metilfenol ve 2, 4-dimetilfenol) adsorpsiyonunu, fonksiyonel grup içermeyen polistiren–divinilbenzen reçinesi olan Amberlit ile farklı koşullar altında gerçekleştirmişlerdir. Giderimin asidik koşullarda uygulanabilir olduğu ve çözeltinin artan pH seviyesiyle belirgin bir şekilde düştüğü görülmüştür. Fenollerin bu reçine üzerine adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich

izotermelerinin ikisi ile de uyumlu olduğu görülmüştür. Çalışılan pH değerlerinin adsorpsiyon üzerinde etkili olmasının nedeni fenollerin moleküler veya iyonik formda olmasını çözelti pH' ının belirlemesidir. Farklı pH' lara sahip çözeltilerdeki fenollerin bu reçine ile giderimi belirgin bir şekilde değişiklik göstermektedir. Giderimin artan çözelti sıcaklığı ile azaldığı gözlenmiştir.

Jung vd. (2001), dört farklı ticari aktif karbon kullanarak fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonunu kesikli sistemde çalışmışlardır. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Fenol ve klorofenollerin aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonunun etkisi aktif karbon ve fenol moleküllerindeki elektronlarının arasındaki dispersiyon kuvveti tarafından kontrol edildiği belirtilmiştir. Adsorpsiyon verimlerinin fenol < 2- klorofenol < 4-klorofenol < 2, 4- klorofenol < 2, 4, 6-klorofenol sıralamasıyla gerçekleşmesi yapılan yorumun tutarlı olduğunu göstermiştir.

Radhika vd. (2006), yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla paraklorofenol (PCP) ve 2, 4, 6-triklorofenol (TCP) giderimini hindistan cevizi kabuğundan elde ettikleri aktif karbon ile gerçekleştirmişler ve sonuçları ticari aktif karbon (CAC) ile kıyaslamışlardır. Aktif karbonu hazırlarken farklı konsantrasyonlarda çeşitli kimyasal ajanlar (KOH, NaOH, CaCO₃, H₃PO₄ ve ZnCl₂) kullanmışlardır. Elde edilen aktif karbonlar içerisinde KOH kullanılarak hazırlananın (CSAC) yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüş ve sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere tercih edilmiştir. pH, adsorban miktarı, temas süresi ve başlangıç PCP ve TCP konsantrasyonları gibi çeşitli parametrelerin etkilerini incelemek için kesikli adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. PCP ve TCP' nin her ikisi için de KOH kullanılarak hazırlananın aktif karbonun ticari aktif karbona göre adsorpsiyon dengesine daha önce ulaştığı görülmüştür. 50 mg/L çözelti konsantrasyonu için en uygun koşullar altında hazırlanan aktif karbonun PCP ve TCP giderimindeki verimi sırasıyla %99,9 ve %99,8 iken ticari aktif karbonun giderim verimi %97,7 ve %95,5 olarak belirlenmiştir. Her iki bileşik için de (PCP ve TCP) Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson ve Sips izotermi arasında Freundlich

izoterminin adsorpsiyon denge verileri için en uygun olduğu görülmüştür. PCP ve TCP adsorpsiyonu için asidik pH' ın uygun olduğu gözlenmiştir.

Nayak vd. (2007), fenol gideriminde düşük maliyetli, bol miktarda bulunabilen malzeme olan kilin kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Kil ile fenol giderimi parçacık boyutu, pH ve sıcaklık gibi değişen deneysel koşullarda çalışılmış, Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Termodinamik çalışmalar kil ile fenol adsorpsiyonunun endotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun arttığını görülmüştür. Bu çalışma ile fenol gideriminde adsorban olarak kil kullanımının verimli olduğu, sıcaklık, partikül boyutu ve pH' ın artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı belirtilmiştir.

Hameed vd. (2008), yaptıkları çalışmada 2, 4, 6-triklorofenol' ün (TCP) hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile adsorpsiyonunun özelliklerini karşılaştırmışlardır. Kesikli sistem çalışmaları, başlangıç konsantrasyonu, çalkalama süresi ve çözelti pH' ı gibi çeşitli parametrelerin TCP adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini incelemek üzere yürütülmüştür. Asidik pH'da adsorpsiyon kapasitesinin artan başlangıç konsantrasyonu ve çalkalama süresi ile arttığı görülmüştür. Denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Redlich–Peterson modelleri ile analiz edilmiştir. Denge verileri en iyi Langmuir izotermi ile ifade edilmiş, maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 30 °C' de 716,10 mg.g-1 olarak belirlenmiştir. Hindistan cevizi esaslı aktif karbonun sulu çözeltilerden TCP giderimi için etkili bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Numuneler

Yapılan çalışmalarda zeytinyağı endüstrisi atıksuyundan palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ve ticari aktif karbon (kömür kökenli) adsorpsiyonu ile fenol kirleticisinin giderimi araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmalarda, kesikli ve kolon olarak işletilen reaktör modelleri baz alınarak işletim parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonrasında elde edilen verilerden yararlanılarak değişken parametrelerin optimizasyonunun sağlanması hedeflenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçların değerlendirilmesinde üzerinde durulan nokta, belirli bir işletim parametresi altında gerçekleştirilen deneyler sonrasında karasudaki fenol konsantrasyonunun başlangıçtaki konsantrasyona göre azaldığı maksimum adsorpsiyon kapasitesini sağlayan amaca uygun şartları tespit etmek olmuştur. Deneysel çalışmalarda kullanılan atıksu numunesi, Bursa'daki zeytinyağı üretimi yapılan bir tesisten iki farklı zamanda alınmıştır. Karasu tesis çıkışında ön arıtıma tabi tutulmuştur. Standart metotlara göre yapılan analizlerde tüm çalışmalarda kullanılan zeytin atıksuyunun toplam fenol içeriği 124 mg/L, KOI değeri 14000 mg/L ve pH değeri 6 olarak ölçülmüştür.

pH Metre: pH değerleri Hana Instruments marka HI 9321 microprocessor model masa üstü pH metre ile ölçülmüştür.

Spektrofotometre: YSI 9500 (ABD) 9500 set marka, 0-5mg/l aralığında fenol ölçümü yapabilen, kitleri bulunan, arazi tipi, su, deniz suyu, atıksu analiz ölçümleri için uygun olan bir cihazdır.

Orbital İnkübatör: İç ortam sıcaklığı minimum 4°C, maksimum 60°C sıcaklığa kadar ayarlanabilen 0~400 devir/dakika çalkalama aralığında zaman kontrollü Gallenkamp marka orbital inkübatör kullanılmıştır. . Çalkalama platformu üzerine 11 adet 2L'lik, 15 adet 1L'lik, 22 adet 500ml'lik ve 38 adet 250ml'lik erlen yerleştirilebilmektedir.

Hassas Terazi: Presica marka XB 220A model, ölçüm aralığı 0.0001–220g olan hassa terazi kullanılmıştır.

Saf su cihazı: Nüve marka NS 112 model saf su cihazı. Distilasyon ünitesi mevcuttur. Saatte yaklaşık olarak 15L saf su üretme kapasitesine sahiptir

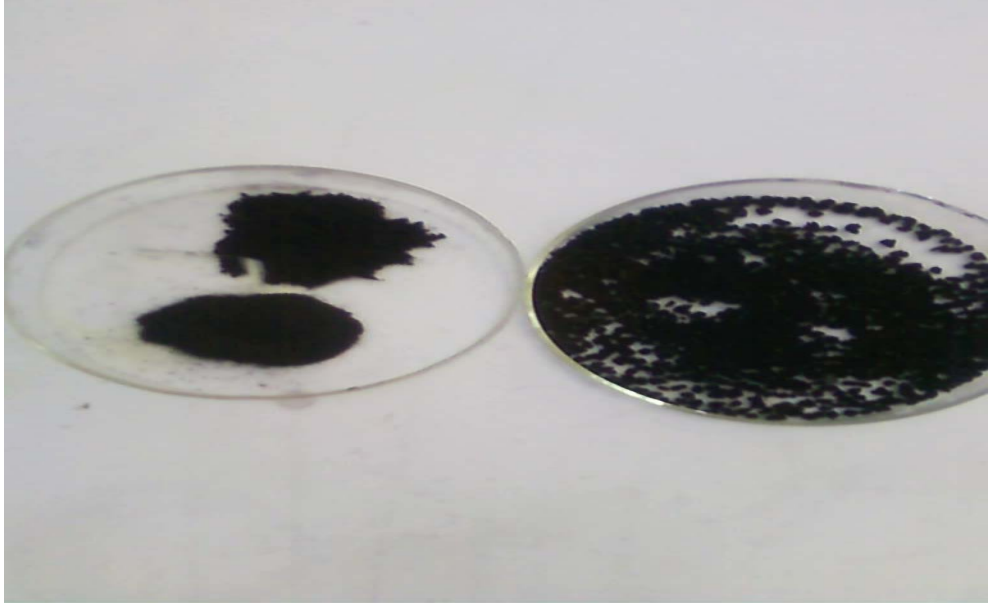
Peristaltik pompa: Longer Pump BT 100-1J model peristaltik pompa kullanılmıştır. Pompa 1-100rpm hız aralığında çalışmaktadır.

3.2. Adsorban

Tez çalışmasında kullanılan palmye kabuğu kökenli aktif karbon, Malezya yerel üreticisi olan KD TECHNOLOGY SND BHD firmasından temin edilmiştir. Deneyleerde 0,5mm gözenek çapına sahip elekten geçirilen palmye kabuğu kökenli aktif karbon kullanılmıştır. Herhangi bir ön arıtma uygulanmamıştır. Daha sonra adsorban 50°C 'de, 1 saat etüvde bekletilmiş ve deneyler boyunca desikatörde tutulmuştur. Ticari aktif karbon olarak ise standart özelliklere sahip toz aktif karbon (Merck marka) kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Palmye kabuğu kökenli aktif karbonun fizikokimyasal özellikleri (Veriler KD TECNOLOGY SND BHD teknik veri dökümanlarından elde edilmiştir.)

PARAMETRE	DEĞERLER	TEST METODU
İyot Sayısı (mg/g)	1150	ASTM D4607-94
Fiziksel Olarak Sertlik (%)	88-96	ASTM D3802-79
Bütan aktivitesi (%)	20-30	ASTM D5742-95
CCl ₄ Aktivitesi (%)	55-77	ASTM D3467-94
Kül İçeriği (%)	5	ASTM D2866-94
Nem İçeriği (%)	5	ASTM D2867-95
Ph	9-11	ASTM D3838-94
Yüzey Alanı (m ² /g)	950-1000	BET N ₂
Yoğunluğu (g/l)	420-520	ASTM D2854-96



Şekil 3.1. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun farklı tane boyutlarından bir görünüm.

3.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, kesikli işlem şartları kullanılarak yürütülmüştür. Belirlenen adsorban miktarları ve 100ml zeytinyağı endüstrisi atıksuyu alınarak 250ml' lik cam erlenmayerlerde, ağızları mühürlenerek orbital karıştırıcıda karıştırılmıştır. Temas süresi sonunda numuneler gözenek çapı 0.45 μ m (milipore) filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda, spektrofotometre ve üç aşamalı tablet fenol kitleri ile fenol ölçümü yapılmıştır.



Şekil 3.2. Orbital karıştırıcıdan ve deney düzeneğinden bir görünüm.

3.3.1. Temas süresinin etkisi

Temas süresi, başlangıç fenol değeri 124mg/L ve pH değeri 6 olan 100ml atıksu numunesine 0,1'er g palmye kabuğu kökenli aktif karbon ve ticari aktif karbon eklenerek farklı zaman aralıklarında (0-5-15-30-45-60-75 dakika) ve (0-30-60-90-120-150-180) 200rpm'de 25°C sıcaklıkta karıştırılarak araştırılmıştır. Çalkalamadan sonra numuneler, gözenek çapı 0.45µm filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda, spektrofotometre ve üç aşamalı tablet fenol kitleri ile fenol ölçümü yapılmıştır. Her temas süresi için çıkış değeri belirlenerek adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e=(C_0-C_e)v/M \quad (3.1)$$

Burada q_e ; PSAC üzerine adsorplanan konsantrasyon (mg/g), M; kullanılan adsorbanın ağırlığı (g), v; atıksu hacmi (L), C_0 ; giriş konsantrasyonu (mg/L) ve C_e ; denge konsantrasyonu (mg/L) olarak tanımlanmaktadır (Akbal, 2005). Adsorpsiyon kapasitesinin (q_e) en yüksek olduğu durumda diğer adsorpsiyon deneylerine devam edilmistir.



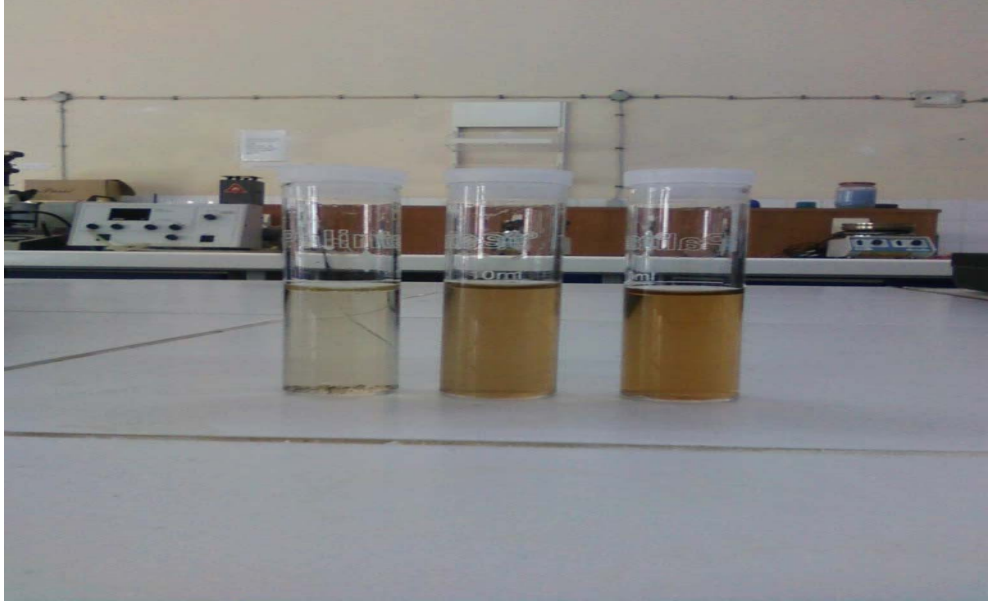
Şekil 3.3. YSI 9500 marka atıksu analiz spektrofotometresi ile karasu için fenol ölçümü.

3.3.2. pH'ın Etkisi

Ph'ın etkisini belirlemek için, 3'den 11'e değişen pH değerlerinde çalışılmıştır. Bu çalışmada başlangıç fenol konsantrasyonu 124mg/l olan atıksuyun 100ml'sine 0,1g palmye kabuğu kökenli aktif karbon ve ticari aktif karbon eklenerek, 25 °C 'de karıştırılmıştır. Karıştırma, 200rpm' de 1 saat süre ile yapılmıştır. Süre sonunda numuneler, gözenek çapı 0.45µm filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda, spektrofotometre ve üç aşamalı tablet fenol kitleri ile fenol ölçümü yapılmıştır. pH ayarlamaları, 1M konsantrasyonda H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri kullanılarak yürütölmüştür.

Adsorpsiyon kapasiteleri asğıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e=(C_0-C_e)v/M \quad (3.2)$$



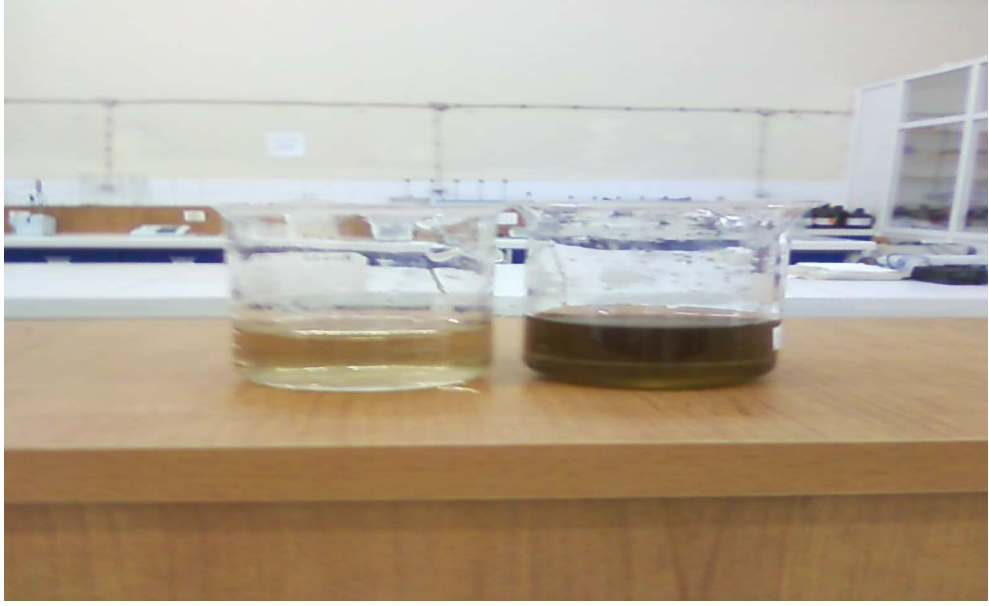
Şekil 3.4. Farklı pH (3-7-11) değerleri uygulaması sonucu filtreden geçirilen ve palmye kabuğu kökenli aktif karbon ile adsorbe edilen karasu numuneleri.

3.3.3. Adsorbent dozunun etkisi

Adsorbent dozunun etkisini belirlemek için, başlangıç fenol değeri 124mg/L ve pH değeri 6 olan 100ml atıksu numunesine palmye kabuğu kökenli aktif karbon ve ticari aktif karbon için farklı adsorban dozları (10, 30, 50, 70, 100, 120, 150mg) eklenerek analizler yapılmıştır. Çalışma her iki adsorban için belirlenen optimum temas süresi ve optimum pH şartlarında gerçekleştirilmiştir. 200rpm 'de 25°C'de orbital inkübatörde karıştırılmıştır. Süre sonunda numuneler, gözenek çapı 0.45µm filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda, spektrofotometre ve üç aşamalı tablet fenol kitleri ile fenol ölçümü yapılmıştır. Giderim veriminin en yüksek olduğu adsorbent dozu optimum doz olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e=(C_0-C_e)v/M \quad (3.3)$$



Şekil 3.5. Karasu numunesine uygulanan palmiye kabuğu kökenli aktif karbon adsorpsiyon prosesi öncesi ve sonrası görüntüleri.

3.4. Kinetik Çalışmalar

Adsorpsiyon kinetik deneyleri, ph değeri 3 olarak H_2SO_4 çözeltisi ile ayarlanan ve 124mg/lit fenol konsantrasyonuna sahip olan zeytinyağı endüstrisi atıksuyuna optimum doz olarak kabul edilen 0,1 g palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ve ticari aktif karbon ayrı ayrı eklenerek yürütülmüştür. Adsorban ve atıksu karışımı farklı sıcaklıklarda (20-25-25-30-35-40 °C) ve sırasıyla her sıcaklık için palmiye kabuğu kökenli aktif karbon adsorpsiyonunda 0-5-15-30-45-60-75 dakika ve ticari aktif karbonda 0-30-60-90-120-150-180 dakika süre ile, 200rpm'de karıştırılmıştır. Süre sonunda numuneler, gözenek çapı 0.45 μm filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda, spektrofotometre ve üç aşamalı tablet fenol kitleri ile fenol ölçümü yapılmıştır.

3.5. İzoterm Çalışmalar

Adsorbanın ağır metal adsorpsiyonu üzerine başlangıç adsorban ağırlığı değişiminin etkisini belirlemek için optimum çözelti pH'ı ve optimum konsantrasyonda (100ml) adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. 10g, 30g, 50g, 70g, 100g, 120g değerlerinde adsorban dozları farklı sıcaklıklarda (20-25-25-30-35-40°C) ve palmiye kabuğu

kökenli aktif karbon için 75 dakika ve ticari aktif karbon için 180 dakika süre ile 200rpm'de karıştırılmıştır. Süre sonunda numuneler, gözenek çapı 0.45µm filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda, spektrofotometre ve üç aşamalı tablet fenol kitleri ile fenol ölçümü yapılmıştır.

3.6. Kolon Çalışması

Kolon deneyleri, 30cm yüksekliğinde ve 2cm iç çapında olan cam bir kolonla yürütölmüştür. Kolonun alt kısmına, adsorbanların kaçaklarını önlemek için cam yünü konmuştur. Adsorpsiyon kırılma eğrilerini belirlemek için tane boyutunun ve yatak kalınlığının etkisi araştırılmıştır.

3.6.1. Tane boyutunun etkisi

Tane boyutunun etkisini belirlemek amacıyla dört farklı tane boyutundaki (64µm, 96µm, 128µm) tane boyutundaki palmiye kabuğu kökenli aktif karbon dolgu malzemesi olarak yerleştirilmiştir.

İlk olarak 64µm palmiye kabuğu kökenli aktif karbon kolona yerleştirilerek 5cm uzunluğunda yatak kalınlığı elde edilmiştir. Başlangıç fenol değeri 124mg/L olan zeytin endüstrisi atıksuyu doğal pH'ında peristaltik pompayla 2,3ml/dk debiyle kolona verilmiştir. Kolon çıkışındaki fenol değeri belirli (15-165dk) analiz edilmiştir.

Yine benzer şekilde cam yününün üstüne bu kez sırasıyla 64, 96, 128µm palmiye kabuğu kökenli aktif karbon kolona yerleştirilerek 5 cm uzunluğunda yatak kalınlığı elde edilmiştir. Başlangıç fenol değeri 124mg/L olan zeytin endüstrisi atıksuyu doğal pH'ında peristaltik pompayla 2.3ml/dk debiyle kolona verilmiştir. Kolon çıkışındaki fenol değeri belirli (15-165dk) analiz edilmiştir.



Şekil 3.6. Deneysel kolon çalışması görüntüsü.

3.6.2. Yatak kalınlığının etkisi

Yatak kalınlığının etkisini belirlemek için, iki farklı yatak kalınlığında (10cm ve 15cm) çalışılmıştır. Akış debisi olarak, 2.3ml/dk ve adsorban tane boyutu olarak ise elde edilen optimum tane boyutu kullanılmıştır.

64µm olan palmye kabuğu kökenli aktif karbondan 10cm yatak kalınlığı elde edilmiştir. Başlangıç fenol değeri 124mg/L olan zeytin endüstrisi atıksuyu doğal pH'ında peristaltik pompayla 2.3ml/dk debiyle kolona verilmiştir. Kolon çıkışındaki fenol değerleri belirli (15-165dk) analiz edilmiştir. Daha sonra bu sonuçlar, tane boyutunun etkisini belirlemek amacıyla 128µm olan palmye kabuğu kökenli aktif karbon (15cm yatak kalınlığı) ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

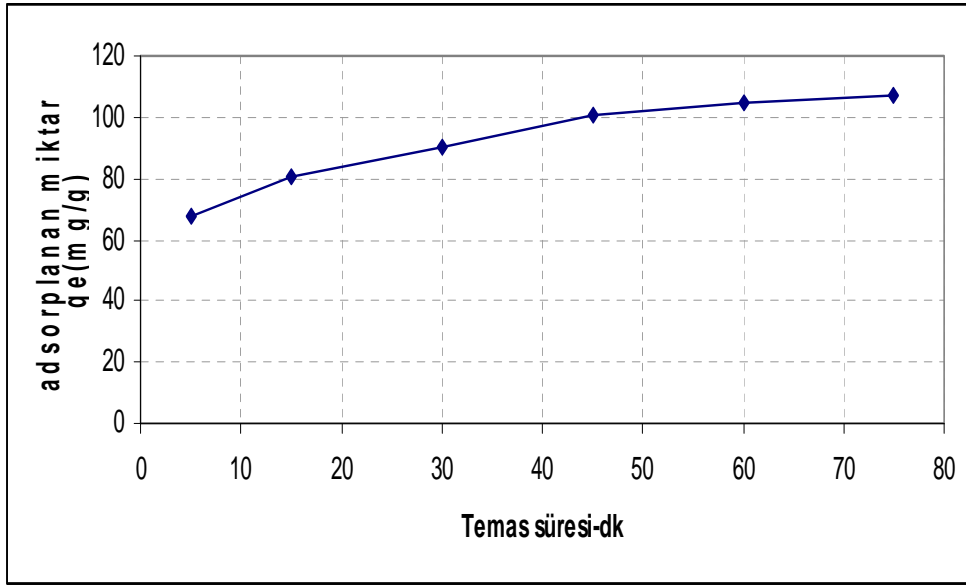
4.1. Temas Süresinin Etkisi

Temas süresine karşılık adsorplanan organik madde miktarları (fenol), palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ve ticari aktif karbon için sırasıyla şekil 4.1 ve şekil 4.2 'de verilmektedir. Sonuçlar, palmiye kabuğu kökenli aktif karbon adsorplanma süresinin 75 dakika olduğunu, ticari aktif karbon için ise 180 dakikanın uygun adsorplama süresi olduğunu göstermiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi ilk periyotlarda palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve yaklaşık 75 dakika sonra yavaşlamakta ve daha sonra sabit kalmaktadır. Aynı şekilde Şekil 4.2'de de ticari aktif karbonda fenol adsorpsiyonu 3 saatlik (180 dakika) bir temas süresinden sonra sabitlenmektedir.

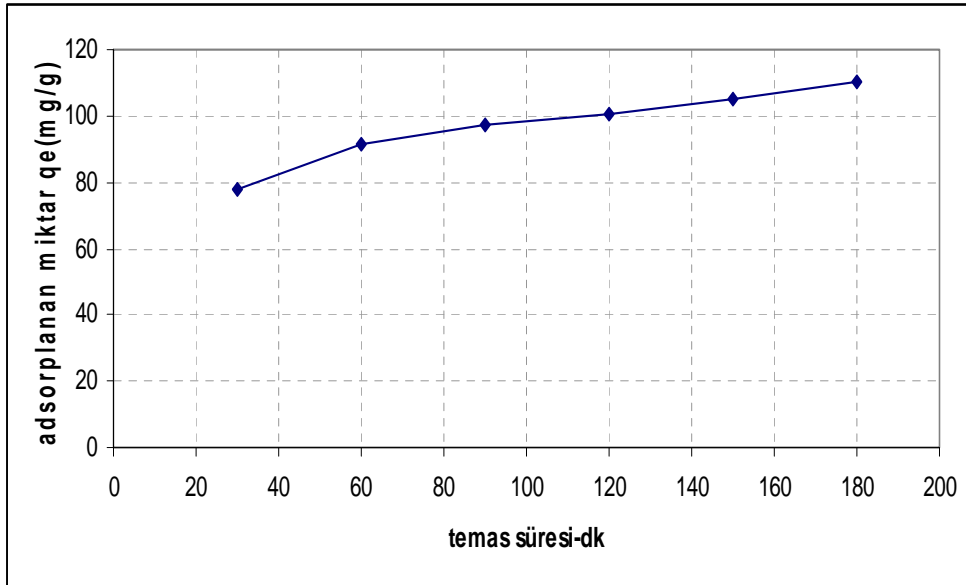
Benzer şekilde, palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile bakır, nikel ve kurşunun adsorpsiyon ile giderimi işleminde optimum temas süresinin kurşun için 30 dakika, bakır ve nikel için 75 dakika olarak bulunmuştur (Onundi vd.,2010).

Sreelatha vd. 2009, yaptıkları çalışmada tekstil endüstrisi atıksuyunda, palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile boyar madde giderimi için yaptıkları çalışmada adsorpsiyon işlemi için uygun temas süresinin 60 dakika olarak bulunmuşlardır.

Denge zamanında maksimum adsorpsiyon kapasitesi, palmiye kabuğu kökenli aktif karbon için 107mg/g iken, ticari aktif karbon için 110,3mg/g olmaktadır.



Şekil 4.1. PSAC ile organik madde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Adsorbent dozu: 0,1gr, Atıksu pH: doğal pH=5, Sıcaklık: 25°C)

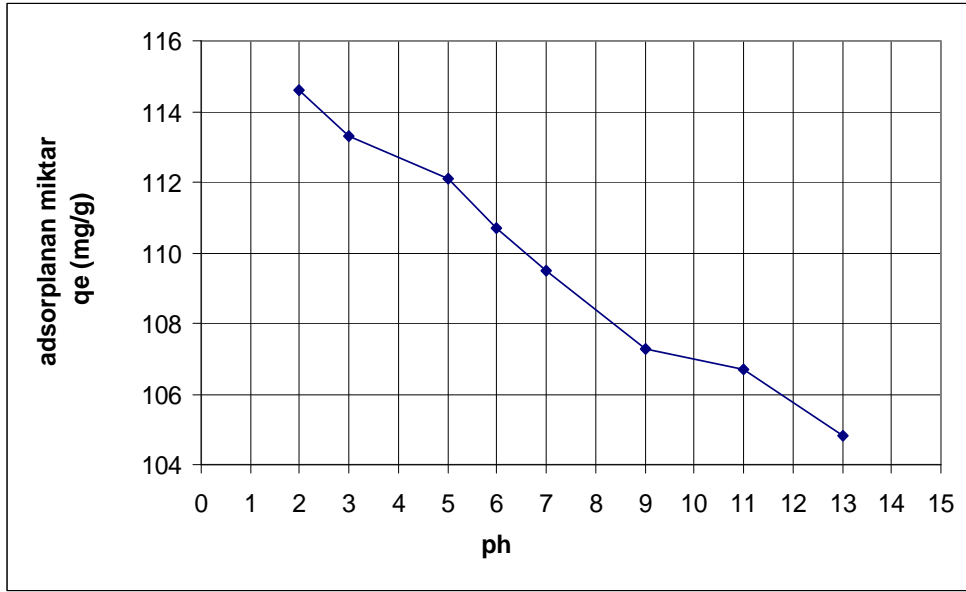


Şekil 4.2. TAC ile organik madde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Adsorbent dozu: 0,1gr, Atıksu pH: doğal pH=6, Çalkalama Süresi 200rpm Sıcaklık: 25°C)

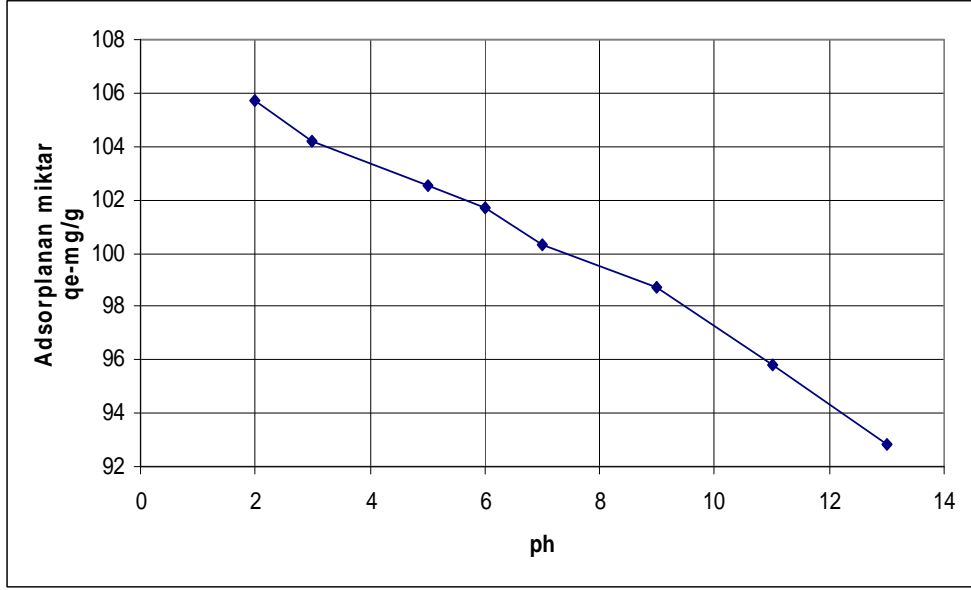
4.2. pH'ın Etkisi

Adsorpsiyon ortamının ilk pH'ı, adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Şekil 4.3 ve şekil 4.4 organik madde adsorpsiyonuna pH'ın

etkisini göstermektedir. pH 2'den 13'e değistiğinde, adsorpsiyon kapasiteleri TAC için 114,6mg/g'dan 104,8mg/g'a değişmekte, PSAC için ise 105,7mg/g'dan 92,8mg/g'a değişmektedir. Ancak, zeytin endüstrisi atıksuyunun Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği'nde pH deşarj standartları için pH 6-9 aralığı uygun bulunmuştur. Bu nedenle analizlerde kullanılan zeytin atıksuyu deşarj kriterleri için uygun doğal pH değerinde (pH:6) alışılmıştır.



Şekil 4.3. TAC ile organik madde adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Adsorbent Dozu: 0,1gr, alkalama Süresi 200rpm'de 3 saat, Sıcalık: 25°C)



Şekil 4.4. PSAC ile organik madde adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Adsorbent Dozu: 0,1gr, Çalkalama Süresi 200rpm'de 75 dk, Sıcalık: 25°C)

Lım vd. (2008), palmye kabuğu kökenli aktif karbon ile endüstriyel atksulardan endosulfan gideriminde atıksu doğal değeri olan $\text{pH}=5$ 'te çalışmışlardır.



Şekil 4.5. PSAC ile adsorbe edilmiş karasu numunesi (sağda) ile TAC ile adsorbe edilmiş karasu numunesi (solda).

Benzer şekilde, kağıt endüstrisi atıksuyundan 2,4 diklorofenolün aktif karbon ile adsorpsiyonu çalışmasında ph (2-11) aralığında değişen değerlerde çalışmışlar ph değerinin düşük olduğu asidik koşullarda adsorpsiyonun arttığını, ancak çok yüksek oranda değişim olmadığı için atıksu doğal ph değeri olan $ph=7$ de çalışmışlardır (Calace et al., 2001).

Achak vd. (2008), karasudan muz kabuğu ile fenol giderimi çalışmasında 100ml zeytin endüstrisi atıksuyuna $30^{\circ}C$ 'de, 200 rpm'de 24 saat muz kabuğu ile muamele edilmiş ve ph etkisi araştırılmıştır. pH 5'te en iyi adsorplama kapasitesinin gerçekleştiğini ve daha yüksek ph değerlerinde ise sabit kaldığını analiz etmişlerdir.

Benzer şekilde termik santral uçucu küllerinin atıksudan fenol giderimi için yapılan çalışmada 3 saat optimum temas süresi ile ph değerlerindeki değişim gözlenmiştir. Toz aktif karbon için optimum ph değeri 6 olarak bulunurken, termik santral küllerinin adsorban olarak kullanımında optimum ph koşulları 5 için sağlanmıştır. (Dinçyürek, 2006)

4.3. Adsorban Dozu Etkisi

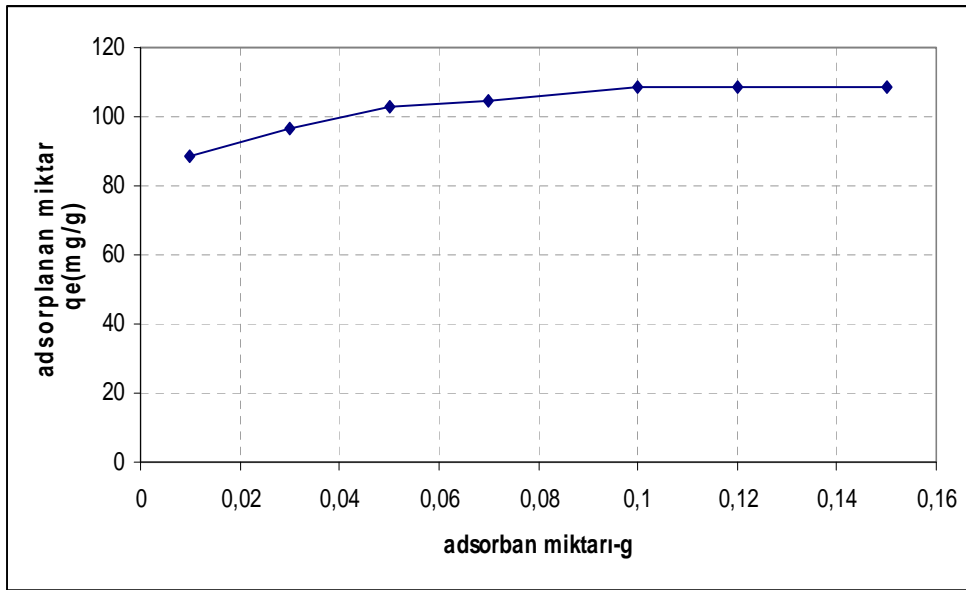
Adsorpsiyon dozunun, organik maddenin adsorpsiyon miktarına etkisi Sekil 4.4 ve 4.5'te gösterilmektedir. Adsorbent dozu 10mg'den 150mg'ye arttığında, denge adsorpsiyon miktarı, palmye kabuğu kökenli aktif karbonda q_e , 88,6 mg/g'dan 108,3mg/g'a yükselmiştir.

Adsorbent dozunun 0,1gr olduğu durumda q_e değeri 108,4mg/g olduğu ve bundan daha yüksek adsorban dozlarında hemen hemen değişmediği görülmektedir. Bu durum, atıksu içersindeki adsorplanmayan moleküller ile adsorbente bağlanan moleküller arasında bir dengenin kurulmasından kaynaklanmaktadır (Achak vd., 2009). Bu sebeple optimum adsorbent dozu 0,1gr olarak tesbit edilmistir. Ayrıca daha yüksek adsorban dozlarında her iki adsorban için de filtre tıkanması ve deneyler de girişim meydana geldiği gözlenmiştir. Benzer durum ticari aktif karbonda da

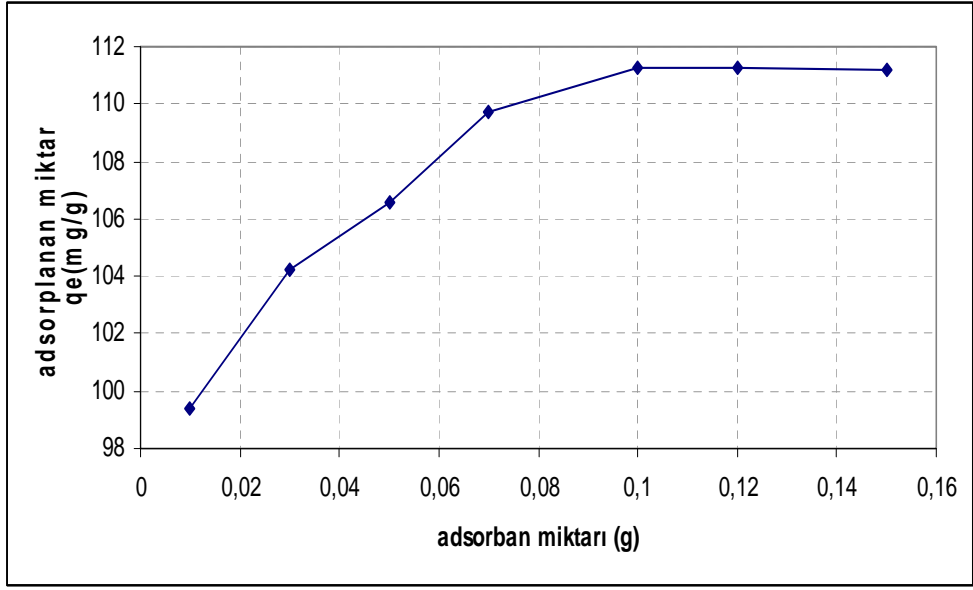
görülmektedir. Adsorbent dozu 10mg'den 150mg'ye arttığında, denge adsorpsiyon miktarı, kömür kökenli aktif karbonda q_e ; 99,4mg/g'dan 111,3mg/g'a artmıştır. Daha yüksek adsorpsiyon oranlarında ise sabit kaldığı analiz edilmiştir.

Adsorban dozu arttıkça adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan fenol miktarı azalmaktadır. PSAC ve TAC için 100mg adsorban miktarına kadar fenol miktarındaki azalış devam etmekte fakat bu değerden sonra yavaşlamaktadır.

Sreelatha, 2010'da palmye kabuğu kökenli aktif karbon ile tekstil endüstrisi atıksularından boyar madde gideriminde optimum adsorban dozunu 0,18g olarak bulmuşlar ve daha yüksek oranlarda adsorban dozu eklendiğinde adsorplanan miktarın neredeyse sabit kaldığını bildirmişlerdir.



Şekil 4.6. PSAC ile organik madde adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi (Atıksu pH: doğal pH=6, Çalkalama Süresi 200rpm'de 75 dk, Sıcalık: 25°C)



Şekil 4.7. TAC ile organik madde adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi (Atıksu pH: doğal pH=6, Çalkalama Süresi 200rpm’de 180 dk, Sıcalık: 25°C)



Şekil 4.8. Karasu numunesinin doğal hali ve adsorban miktarının 0.01g (ortada) ve 0,1g PSAC ile adsorbe edilmiş görüntüsü.

4.4. Kinetik Deneyler

Kütle transferi ve kimyasal reaksiyon gibi adsorpsiyon prosesinin mekanizmasını incelemek için, uygun bir kinetik modele ihtiyaç duyulur. Homojen yüzey difüzyon

modeli, por difüzyon modeli ve heterojen difüzyon modeli gibi çoğu model, adsorbent partiküllerinin içine adsorbatların transferini tanımlamak için kesikli çalışmalarda uygulanmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği, çözeltilerdeki kirleticinin adsorban tarafından yakalanma hızını açıklar. Süreçte hidrolik tutulma süresi kinetik verilere bağlıdır (Raven et al., 1998).

Yapılan çalışmada palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun fenol ile adsorpsiyon kinetiği ortaya konulmuştur. Bunun için 124mg/L konsantrasyonda fenol içeren çözeltiler içine optimum dozları kadar adsorban eklendi. Optimum şartlar sağlanarak adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirildi. Adsorban olarak palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile ticari aktif karbon ayrı ayrı karasu numunelerine denenmiştir. Elde edilen veriler lineer analizler ile çözümlenmiştir. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon adsorpsiyonu için ve ticari aktif karbon adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetik hesapları aşağıda belirtilmiştir.

4.4.1. Başlangıç sıcaklığının reaksiyon kinetiğine etkisi

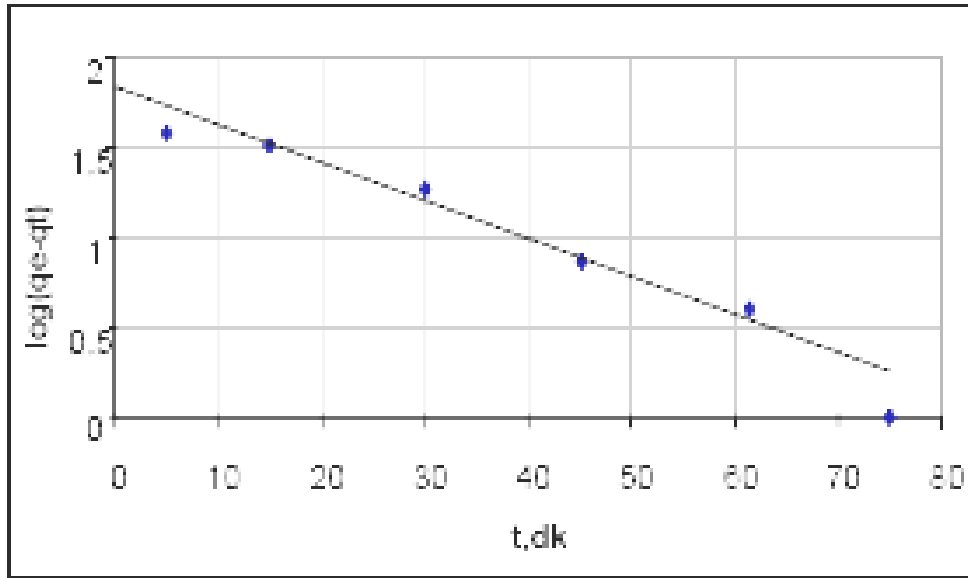
Sıcaklığın adsorpsiyon prosesleri üzerinde iki etkisi vardır: (i) artan sıcaklık sıvıların viskozitesini düşürdüğü için dış sınır tabakasının bir ucundan diğer ucuna ve adsorbent partiküllerin iç porlarında adsorbatın difüzyon hızını artırır, (ii) sıcaklık, adsorbat ve adsorbent arasındaki etkileşimin endotermik ya da ekzotermik oluşuna bağlı olarak adsorbentin denge kapasitesini etkiler (Al-Qodah, 2006).

Sıcaklık adsorpsiyon reaksiyonlarında önemli bir parametredir. Adsorpsiyon teorisine göre sıcaklık artışı sonucu adsorpsiyon azalır ve adsorban yüzeyine adsorbe olan moleküller yükselen sıcaklıklarda yüzeyden desorbe olma eğilimindedir. (Horsfall et al., 2005).

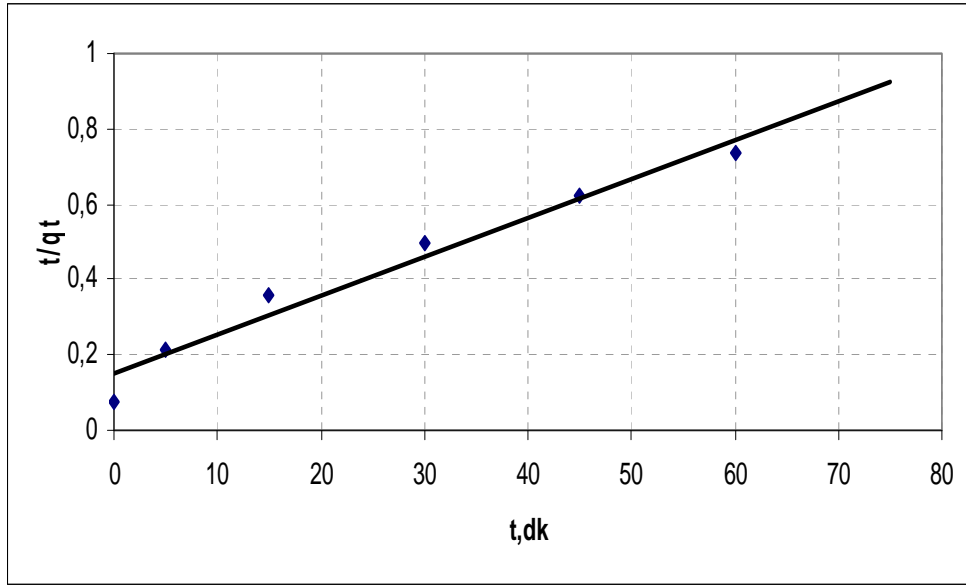
Bu çalışmada kinetik işlemler yapılırken sıcaklığın reaksiyon kinetiğine etkisini belirlemek amacıyla 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C'de optimum şartlar sağlanarak analizler yürütülmüştür. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ve ticari aktif karbon,

karasu numunelerine ayrı ayrı uygulanmıştır.100ml zeytin atıksuyuna, 100mg adsorban eklenerek 200rpm de, her adsorban için belirlenen uygun temas süresinde çalkalama işlemi gerçekleştirilmiş ardından gözenek çapı 0.45µm (milipore) filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda, spektrofotometre ve üç aşamalı tablet fenol kitleri ile fenol ölçümü yapılmıştır.

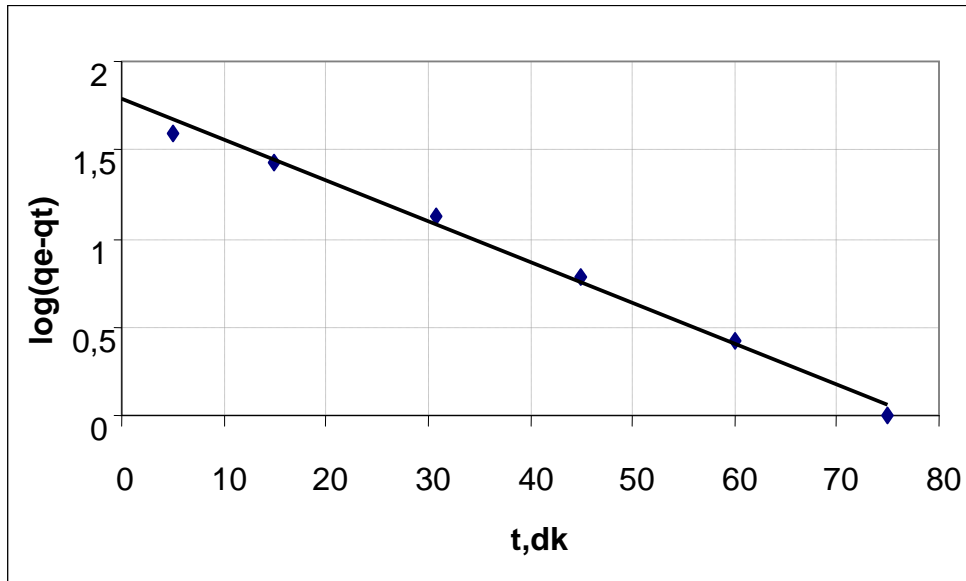
4.4.1.1. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon (PSAC)



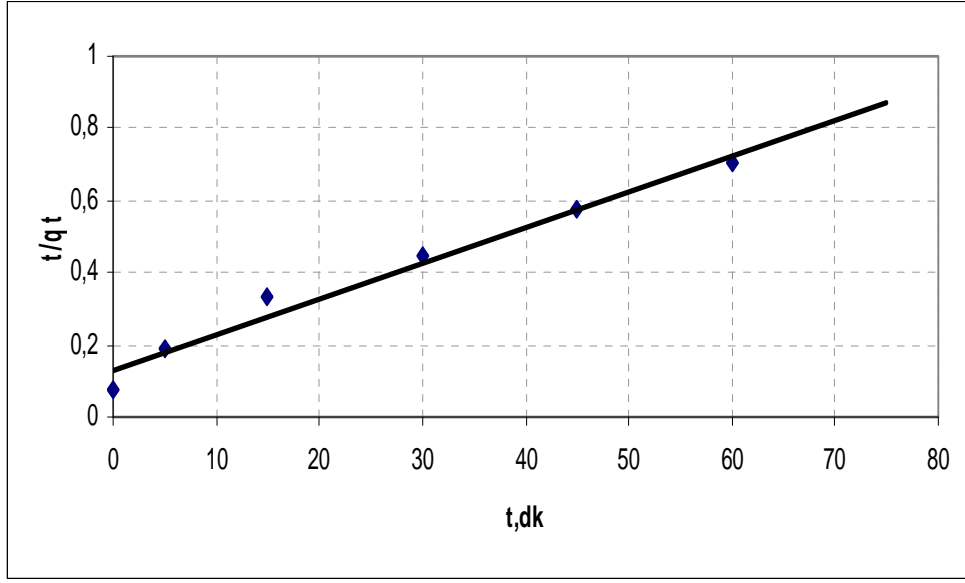
Şekil 4.9. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği(C_0 :124 mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı:200 rpm, T: 20°C)



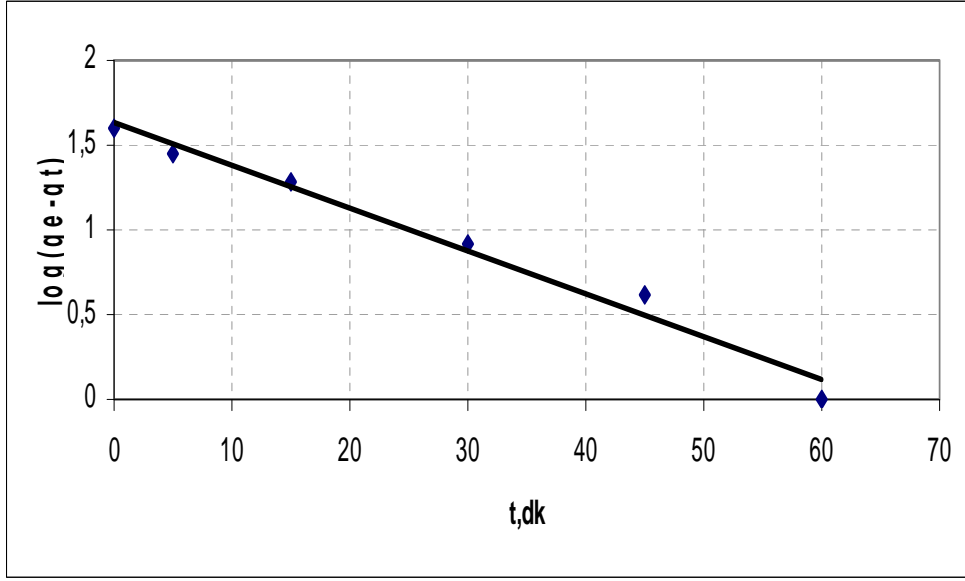
Şekil 4.10. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği(C_0 :124 mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 20°C)



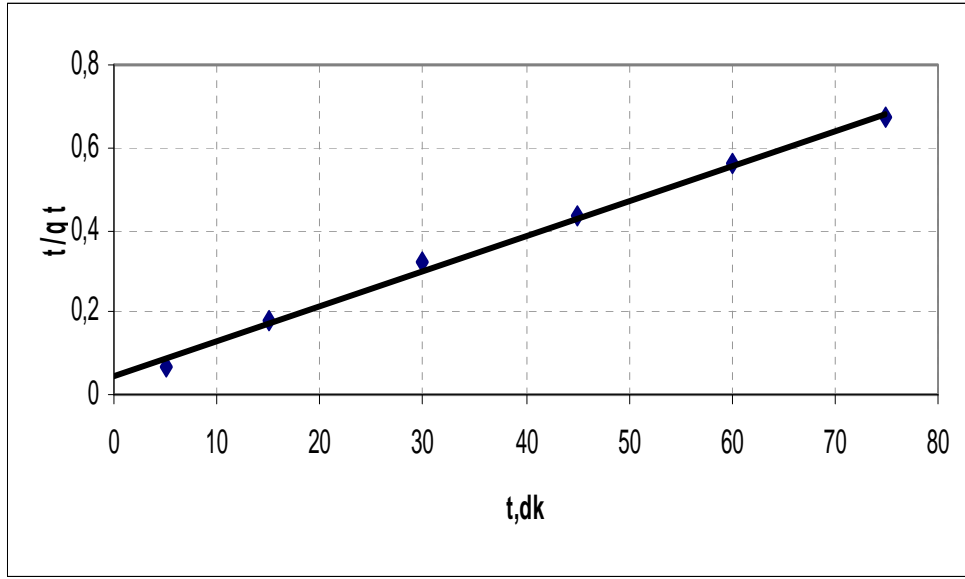
Şekil 4.11. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği(C_0 :124 mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 25°C)



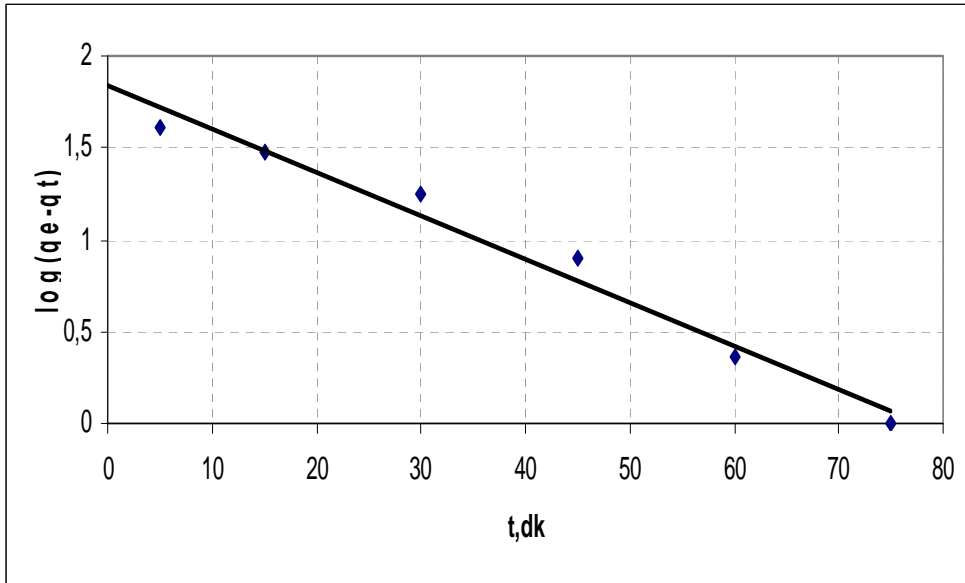
Şekil 4.12. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği(C_0 :124 mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 25°C)



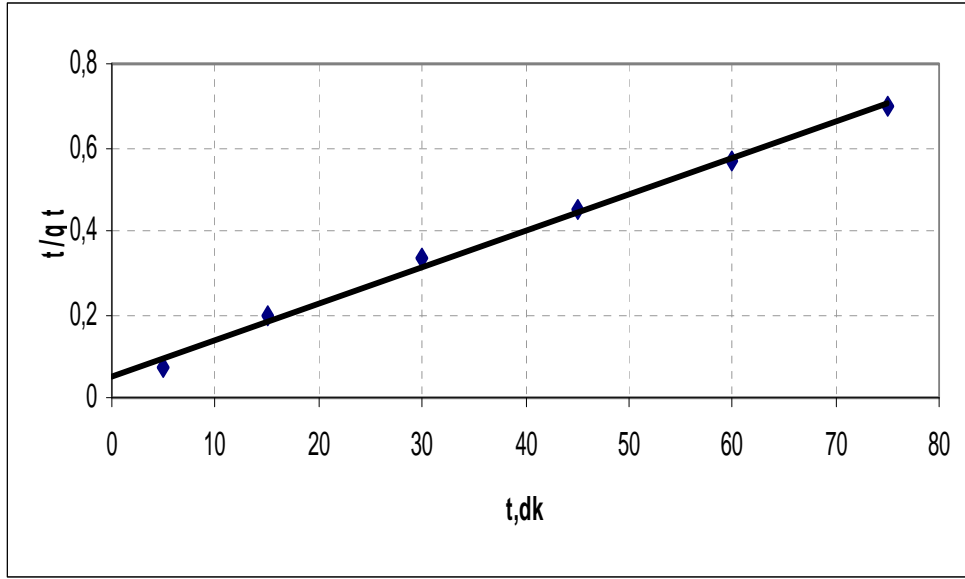
Şekil 4.13. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği(C_0 :124 mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 30°C)



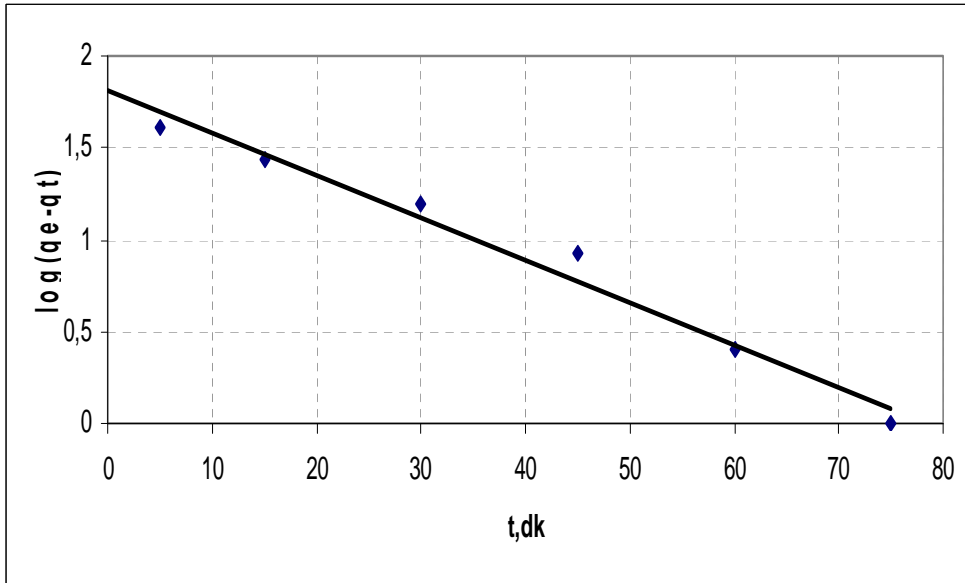
Şekil 4.14. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği(C_0 :124 mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 30°C)



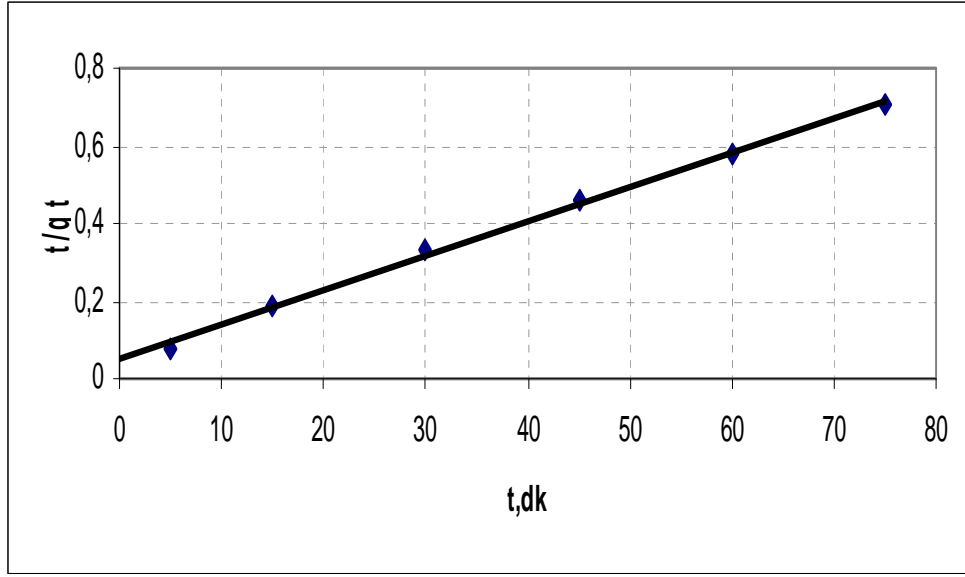
Şekil 4.15. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği(C_0 :124 mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 35°C)



Şekil 4.16. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği(C_0 : 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 35°C)

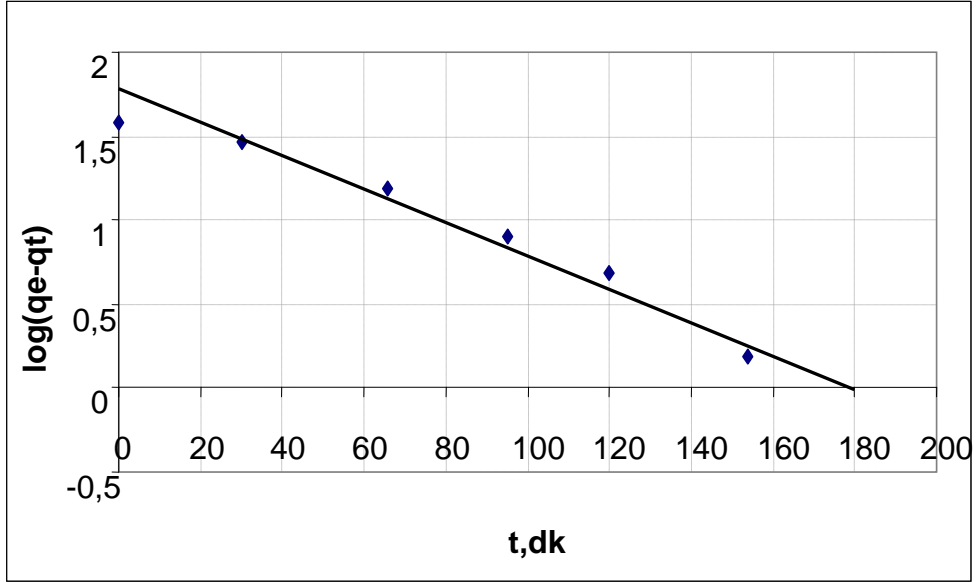


Şekil 4.17. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği(C_0 : 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 40°C)

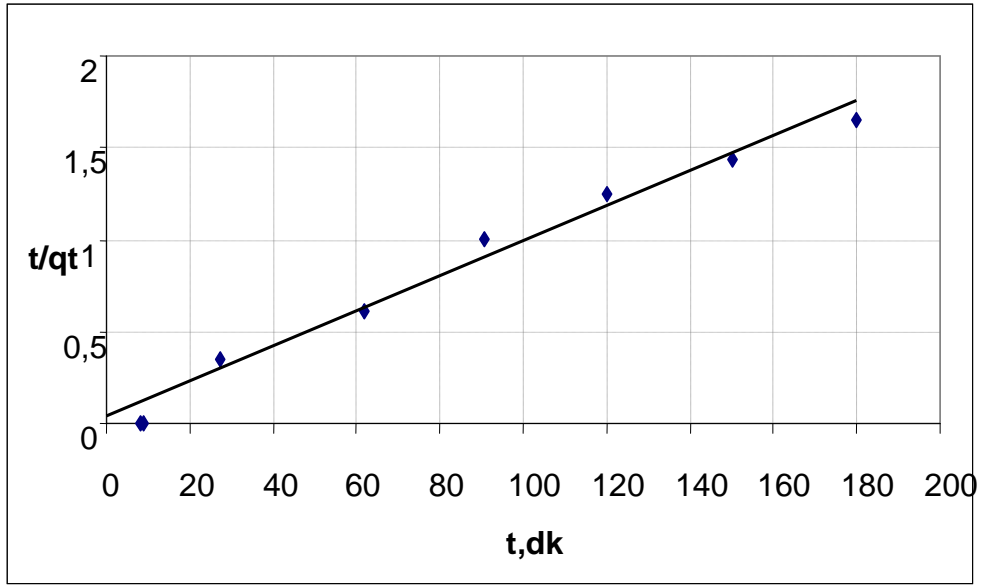


Şekil 4.18. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği(C_0 : 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 40°C)

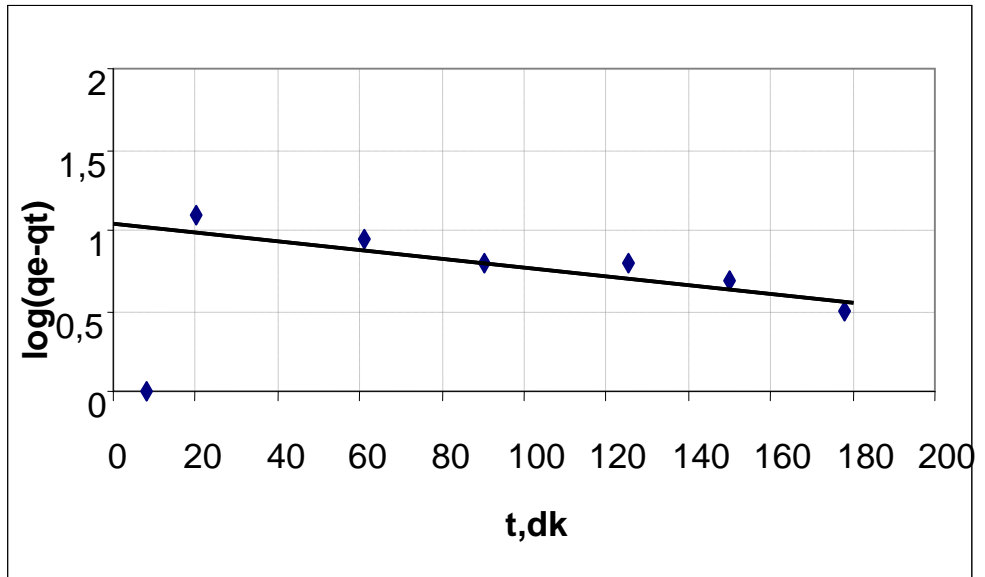
4.4.1.2. Ticari Aktif Karbon (TAC)



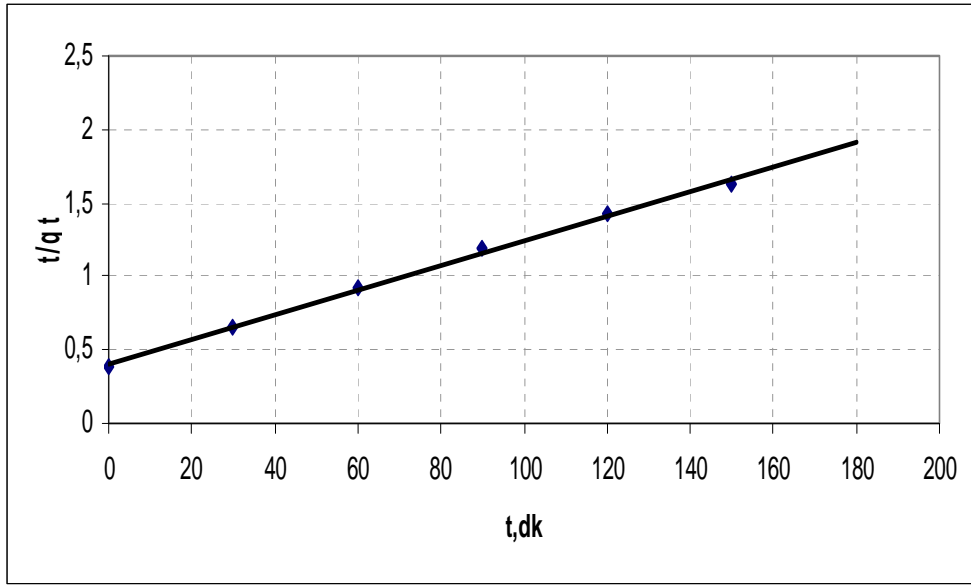
Şekil 4.19. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği(C_0 : 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 20°C)



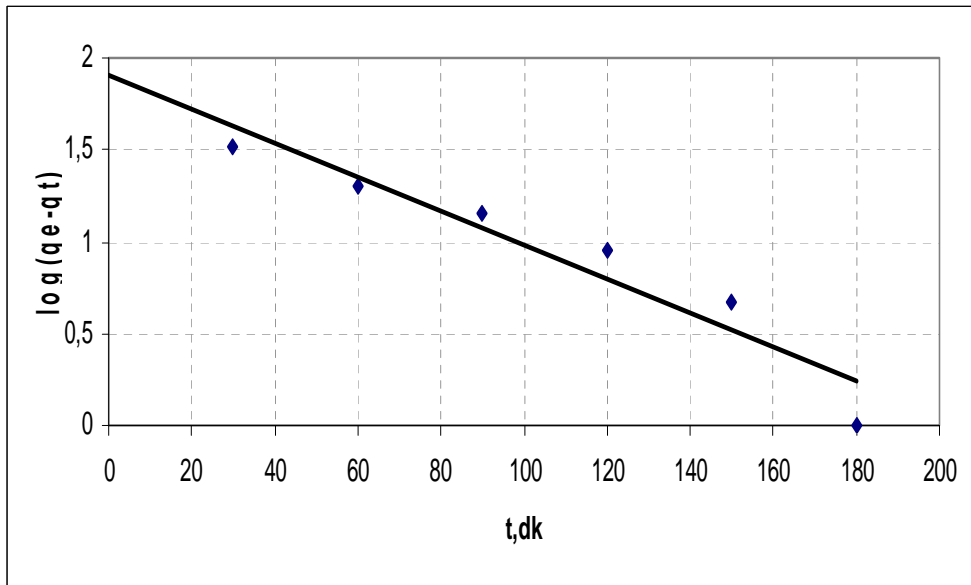
Şekil 4.20. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği(Co: 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 20°C)



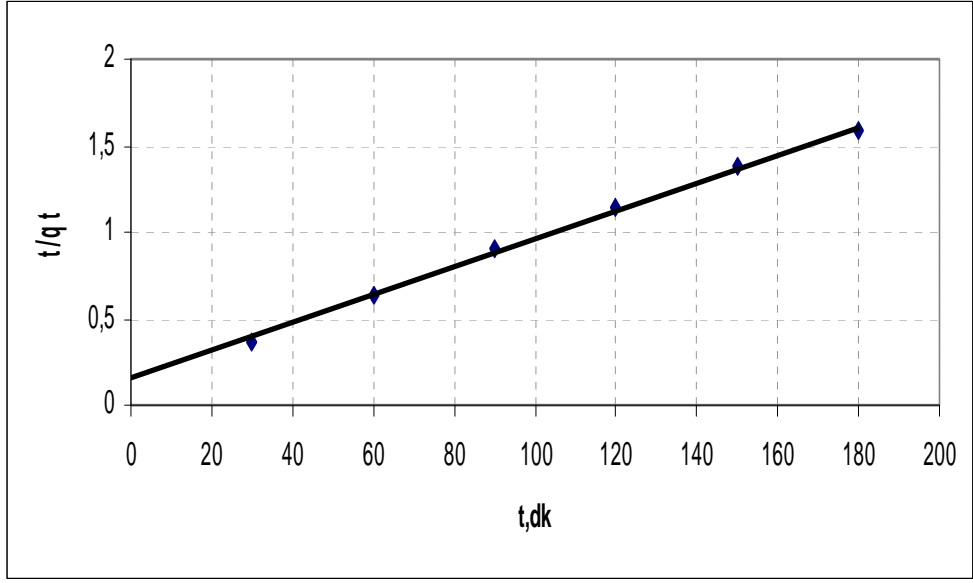
Şekil 4.21. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği(Co: 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200 rpm, T: 25°C)



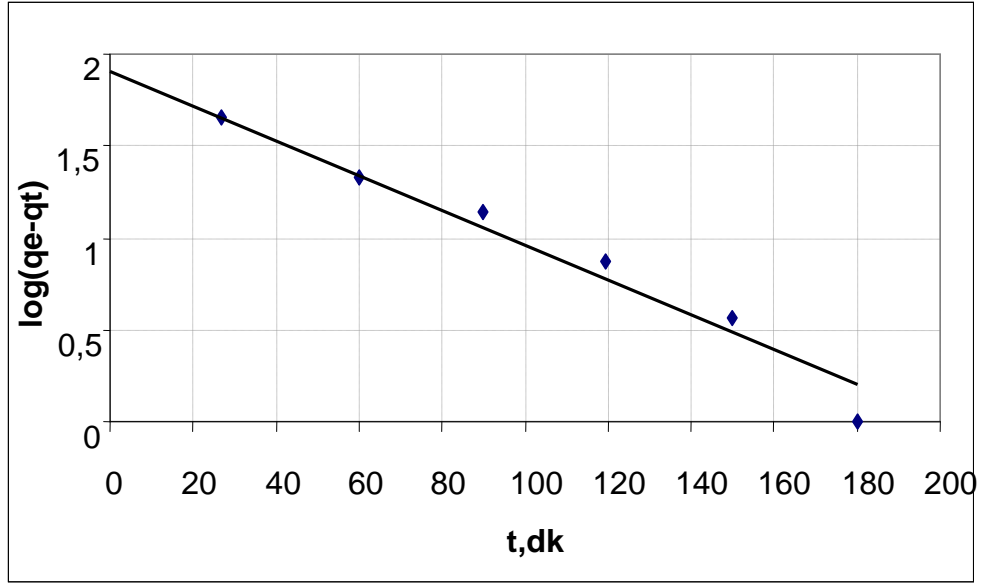
Şekil 4.22. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği(C_0 : 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 25°C)



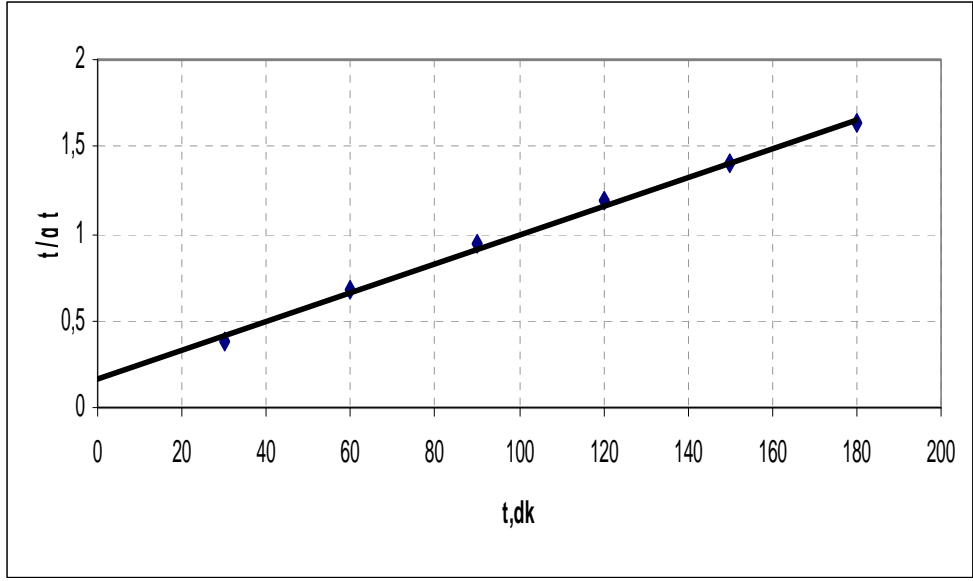
Şekil 4.23. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği(C_0 : 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 30°C)



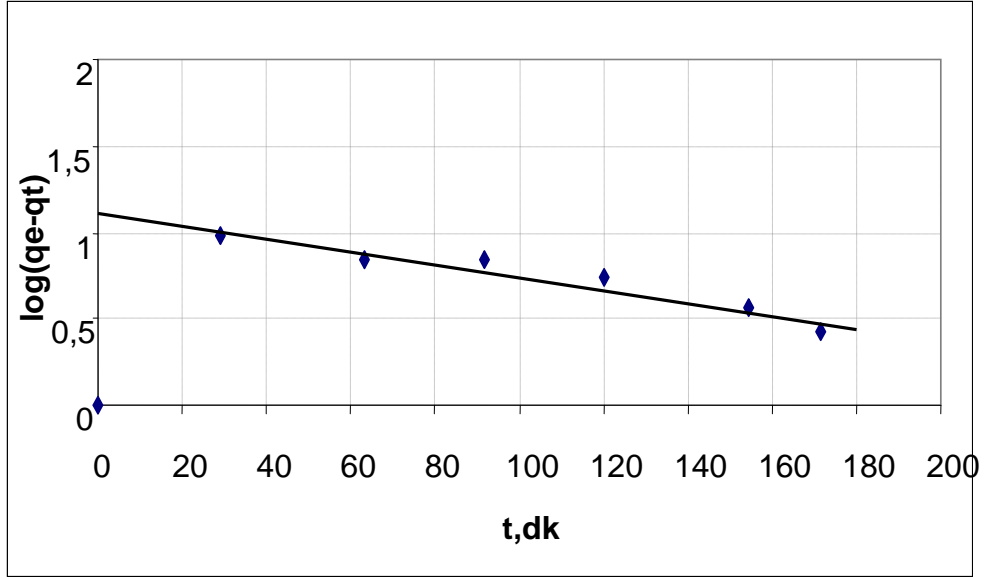
Şekil 4.24. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği(C_0 : 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 30°C)



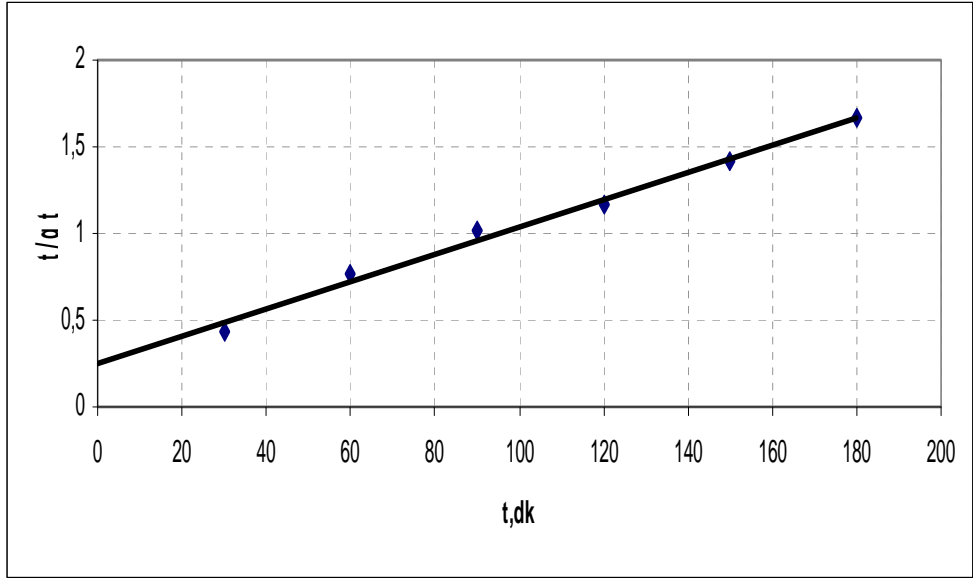
Şekil 4.25. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği(C_0 : 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T:35°C)



Şekil 4.26. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği(C_0 : 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 35°C)



Şekil 4.27. Fenol adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği(C_0 : 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 40°C)



Şekil 4.28. Fenol adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği(C_0 : 124mg/L, hacim: 100ml, adsorban: 100mg, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 40°C)

4.4.1.3 Pseudo I. ve II. Derece Kinetik Sabitleri

Çizelge 4.1. TAC adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk-1, k_2 :g/mg.dk, q_e : mg/g)

T, °C	Deneysel q_e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
20	109,4	0,022	11,03	0,8480	0,00080	109,89	0,8469
25	113,8	0,006	60,07	0,9709	0,00170	119,04	0,9854
30	110,3	0,021	79,56	0,9558	0,00042	123,45	0,9621
35	110,1	0,021	79,92	0,9364	0,00042	120,48	0,9456
40	107,9	0,025	121,3	0,8709	0,00020	126,58	0,9303

Çizelge 4.2. PSAC adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk-1, k_2 :g/mg.dk, q_e : mg/g)

T, °C	Deneysel q_e	Pseudo I. derece			Pseudo II. Derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
20	102,1	0,048	68,81	0,9274	0,00070	97,08	0,9197
25	111,9	0,052	61,67	0,9690	0,0075	101,01	0,9657
30	107,1	0,057	42,35	0,9365	0,0015	117,64	0,8918
35	107,7	0,054	69,64	0,9561	0,0014	114,94	0,9064
40	106,4	0,052	68,64	0,9591	0,0015	113,63	0,9313

Her iki adsorbanda da en yüksek veriler 25°C'de sağlanmıştır. Bunun sebebinin sıcaklık artışı sonucu adsorban yüzeyi ve adsorbat arasındaki etkileşimin zayıflaması ve adsorpsiyonun azalması olabilir. Bu nedenle adsorpsiyon ekzotermik olarak değerlendirilebilir. Her iki aktif karbon örneği için optimum sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir. Artan sıcaklık ile adsorpsiyonda meydana gelen azalma, fiziksel olarak gerçekleşen adsorpsiyon olayının (fizisorpsiyon) ağırlık kazandığı metal iyonları ile adsorbant yüzeyi arasında gerçekleşen zayıf adsorpsiyon etkileşimine işaret eder.

Lineer metot deneysel verileri doğrusal kabul eder ve X değerleri için en uygun Y değerini tahmin eden doğrusal eğilim çizgisi ile eğim ve kesişim noktasını belirtir. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile fenol giderimi kinetik çalışmasında I. derece reaksiyon kinetiğinin II. derece reaksiyon kinetik modelinden biraz daha fazla uyum sağladığı görülmektedir. Ticari aktif karbon ise II. derece reaksiyon kinetik modeline, I. Derece reaksiyon kinetik modelinden daha iyi uyum sağladığı görülmektedir.

Sreelatha (2010), palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile tekstil endüstrisi atıksularından boyar madde gideriminde kinetik çalışmasında I. derece reaksiyon kinetik modeline, II. derece reaksiyon kinetik modelinden daha iyi uyum sağladığını bildirmiştir.

Din (2009), hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbon ile sentetik atıksulardan fenol giderimi çalışmasında kinetik verilerin I. derece reaksiyon kinetik modeline, II. derece reaksiyon kinetik modelinden daha iyi uyum sağladığını bildirmiştir.

Benzer şekilde, Achak vd. (2009), yaptıkları zeytin endüstri atıksularından muz kabuğuyla fenol adsorpsiyonu çalışmasında, Pseudo II. derece için hesaplanan korelasyon katsayısının, Pseudo I. derece için hesaplanan korelasyon katsayısından daha yüksek olduğunu bulmuşlar ve muz kabuğuyla fenol adsorpsiyonuna Pseudo II. derece kinetik modelinin uyduğunu belirtmişlerdir.

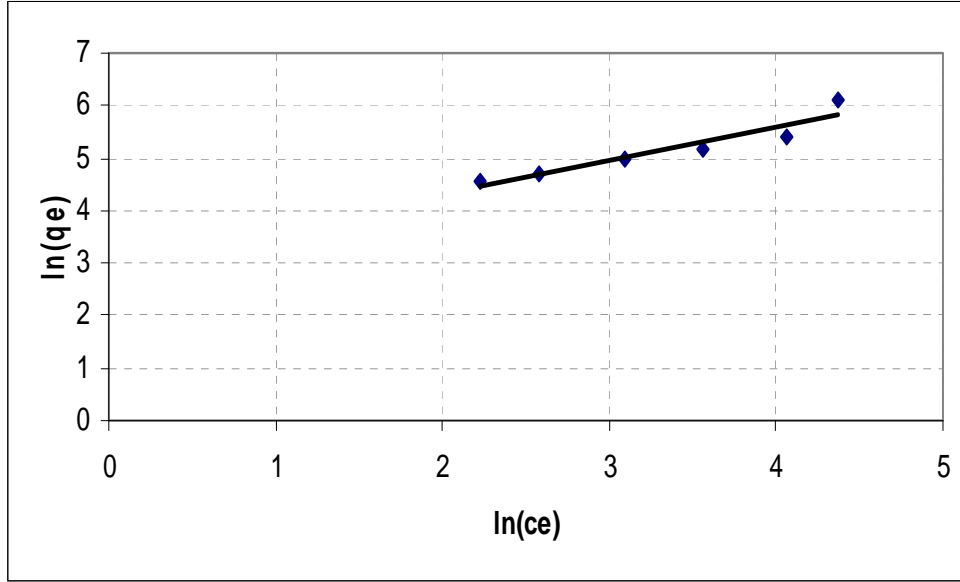
Araştırmacılar, reaksiyon hızı kimyasal değişimle kontrol ediliyorsa, pseudo II. derece kinetik modelinin deneysel kinetik veriyle daha iyi bir korelasyona sahip olduğunu belirtmişlerdir (Ho and McKay, 1994). Bu yüzden lineer çözüm için, Pseudo I ve II. derece kinetik modelinin, palmye kabuğu kökenli aktif karbon ile fenol adsorpsiyonu için iyi bir korelasyon sağladığı söylenebilir. Ancak Pseudo I. derece kinetik modelinin deneysel kinetik veriyle daha iyi bir korelasyona sahip olduğu Pseudo II. derece için hesaplanan korelasyon katsayısından daha yüksek değere sahip olduğu görülmektedir.

4.5. İzoterm Çalışmaları

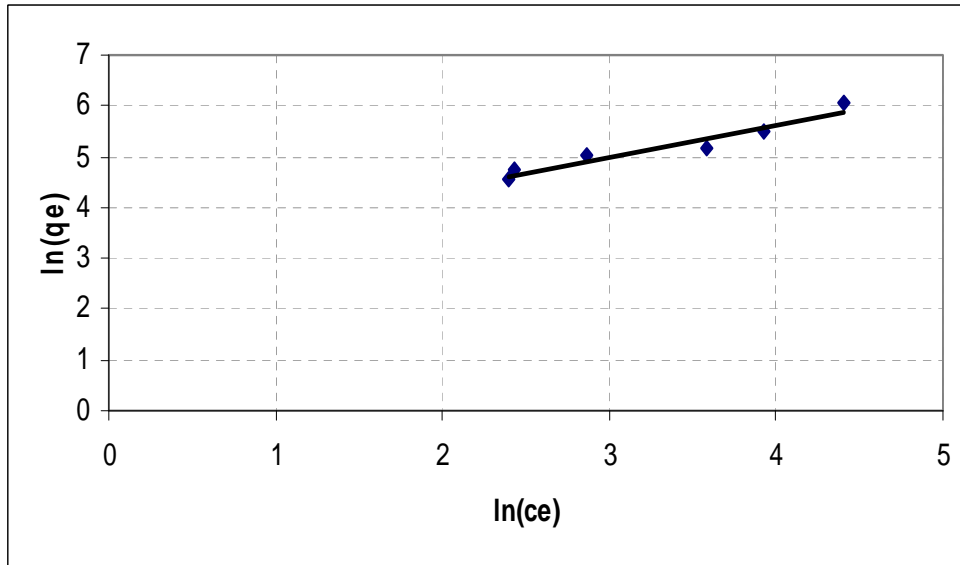
İzotermelerin önemi, belirli şartlar altında adsorbata (metal iyonu) karşı çözelti ve adsorban arasındaki konsantrasyona bağlı denge dağılımını belirlemesidir (Al-Qodah, 2006).

Gerçekleştirilen çalışmanın bu aşamasında farklı başlangıç adsorban miktarı ile sıcaklık dışında diğer optimum şartlar sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonrasında elde edilen lineer regresyon analizleri ile çözümlenen Freundlich ve Langmuir izotermi belirlenmiştir.

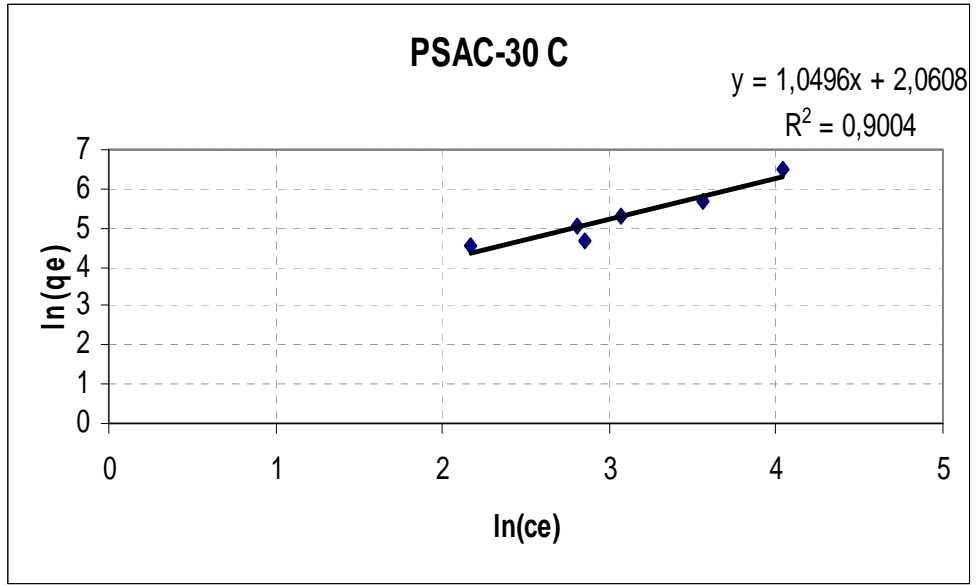
4.5.1. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon için freundlich ve langmuir izotermeleri



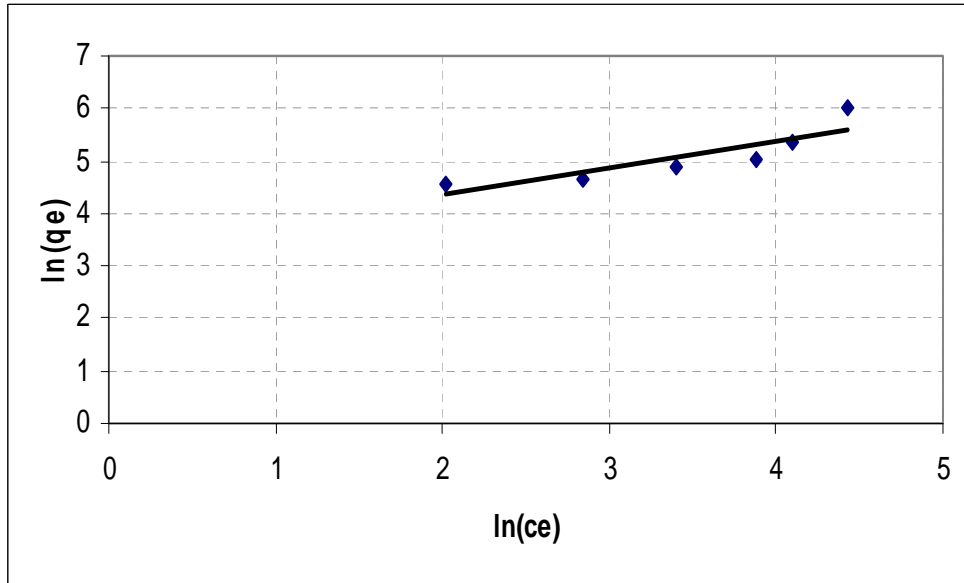
Şekil 4.29. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 200°C)



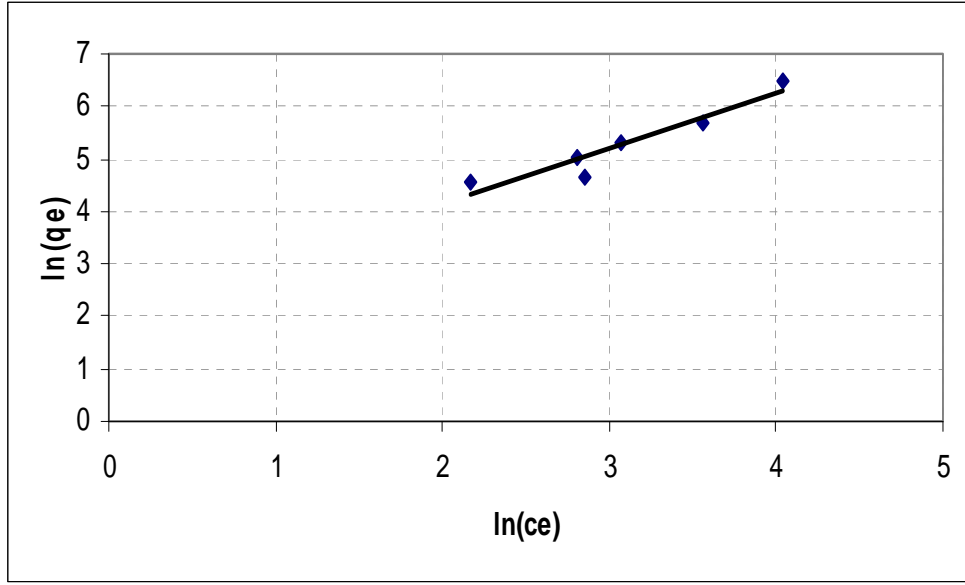
Şekil 4.30. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 25°C)



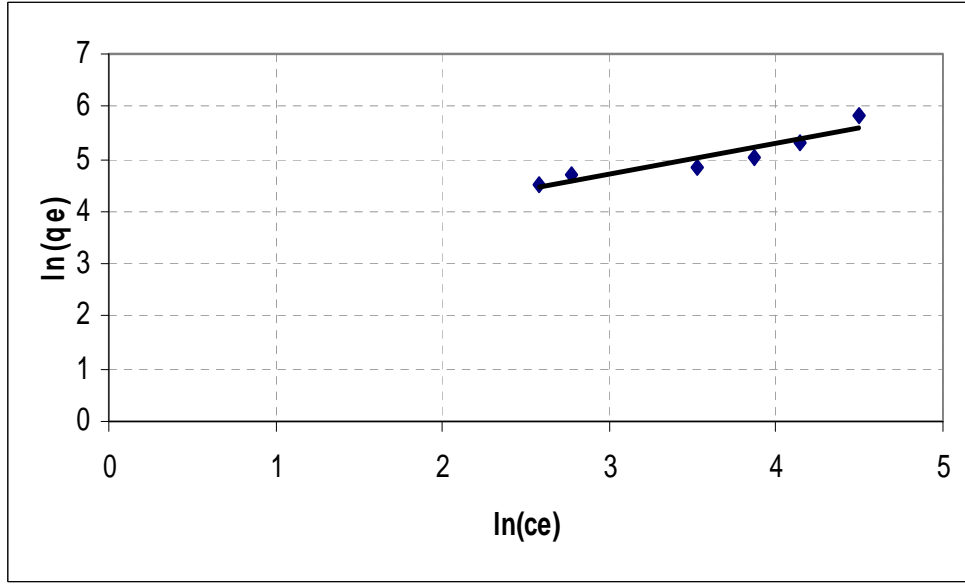
Şekil 4.31. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 30°C)



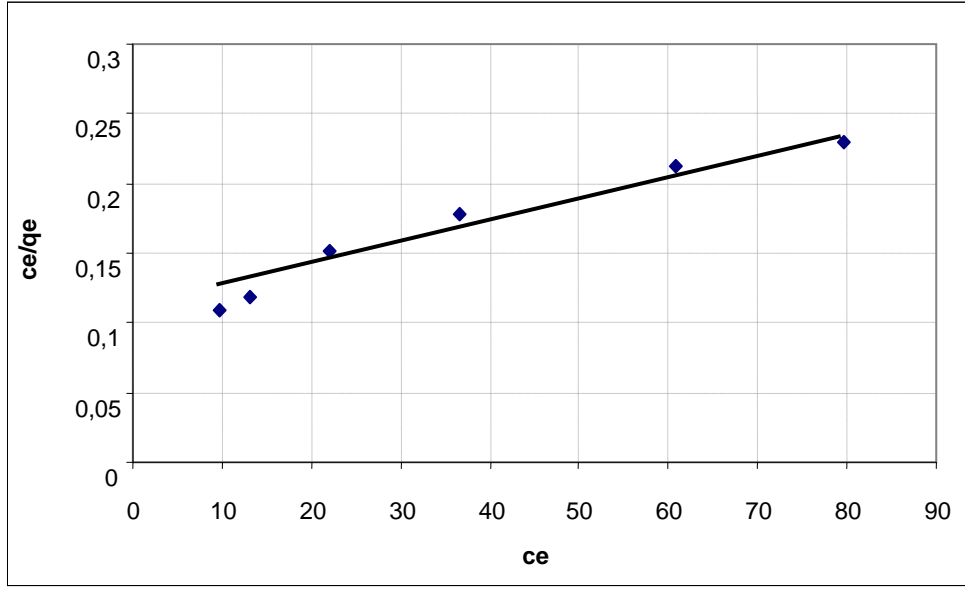
Şekil 4.32. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 30°C)



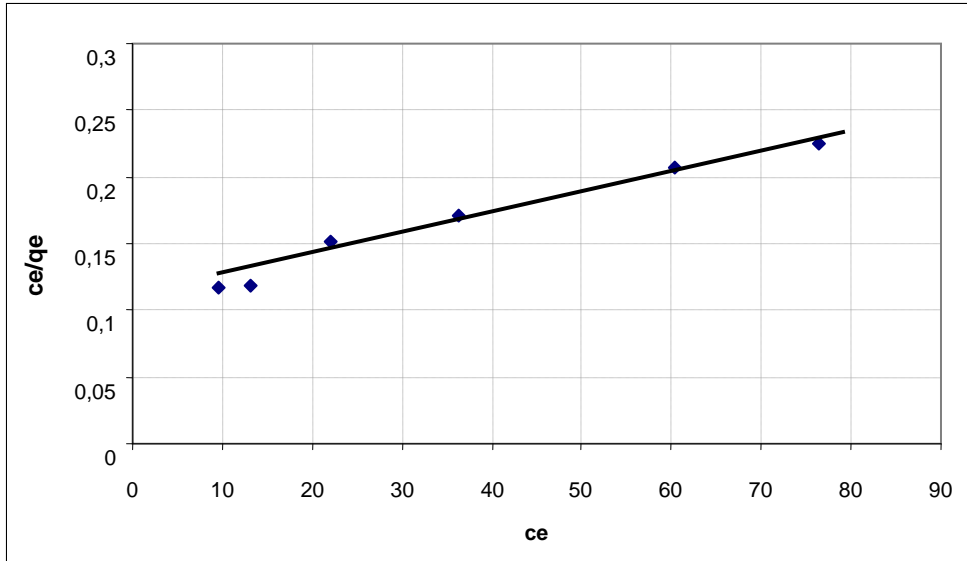
Şekil 4.33. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 35°C)



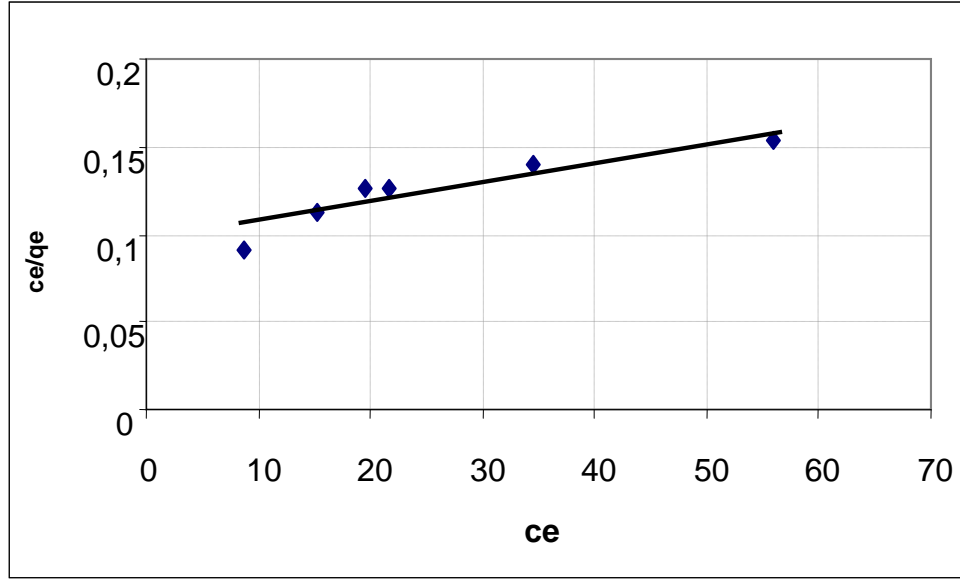
Şekil 4.34. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 40°C)



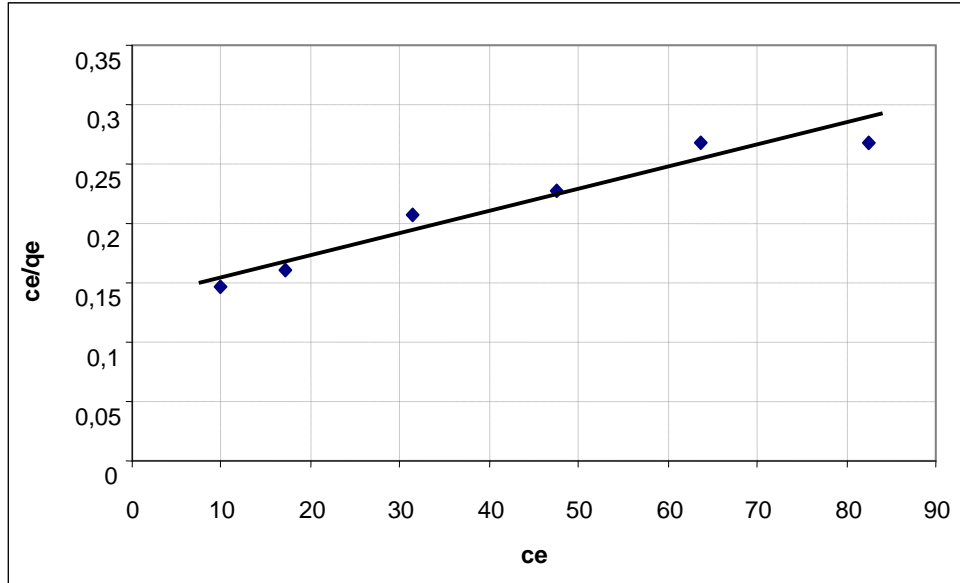
Şekil 4.35. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 20°C)



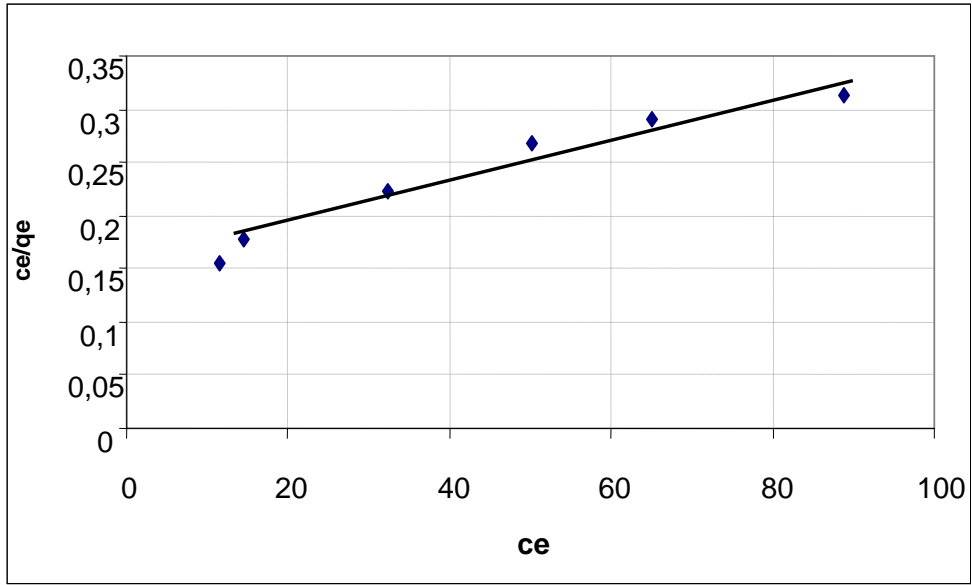
Şekil 4.36. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 25°C)



Şekil 4.37. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200 rpm, T: 25°C)

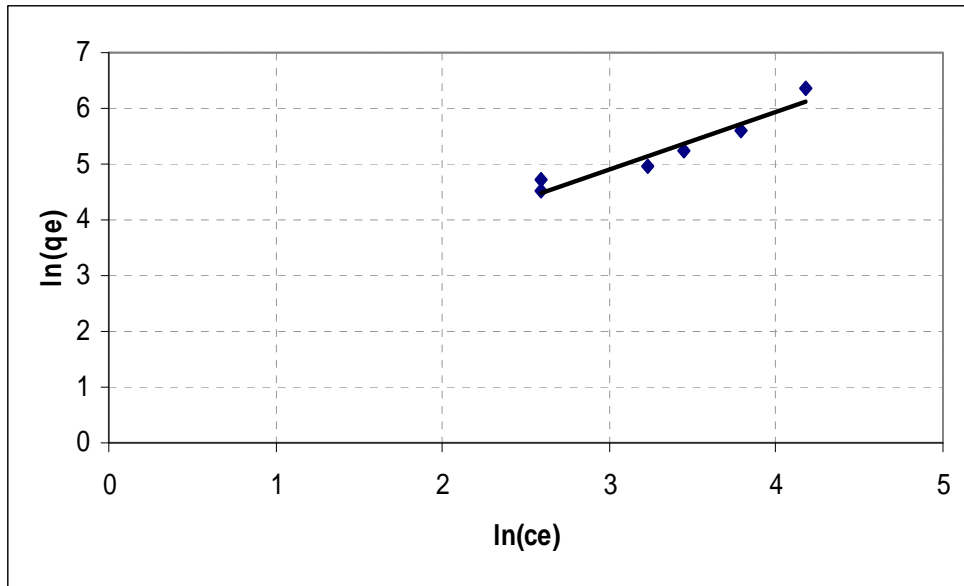


Şekil 4.38. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 35°C)

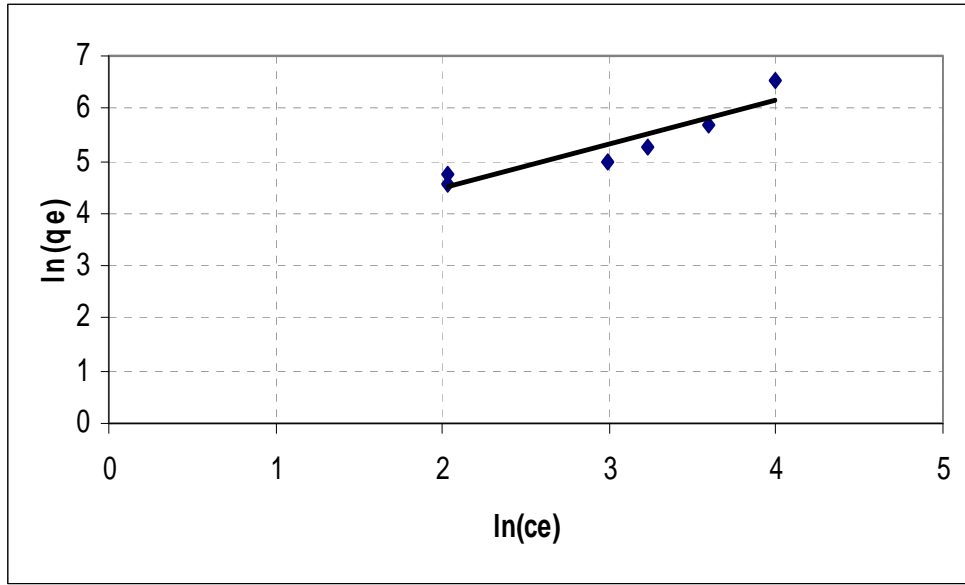


Şekil 4.39. PSAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 40°C)

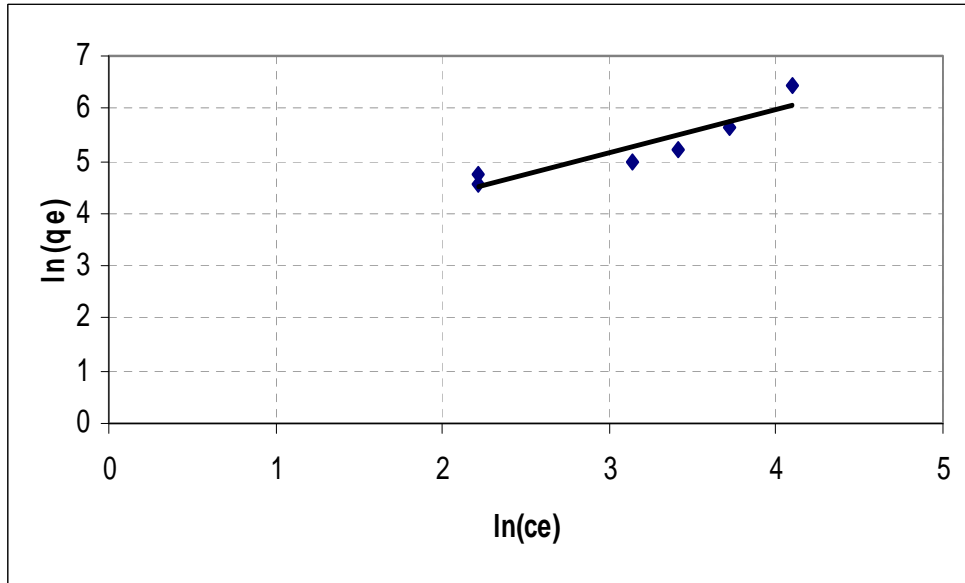
4.5.2. Ticari aktif karbon için freundlich ve langmuir izotermeleri



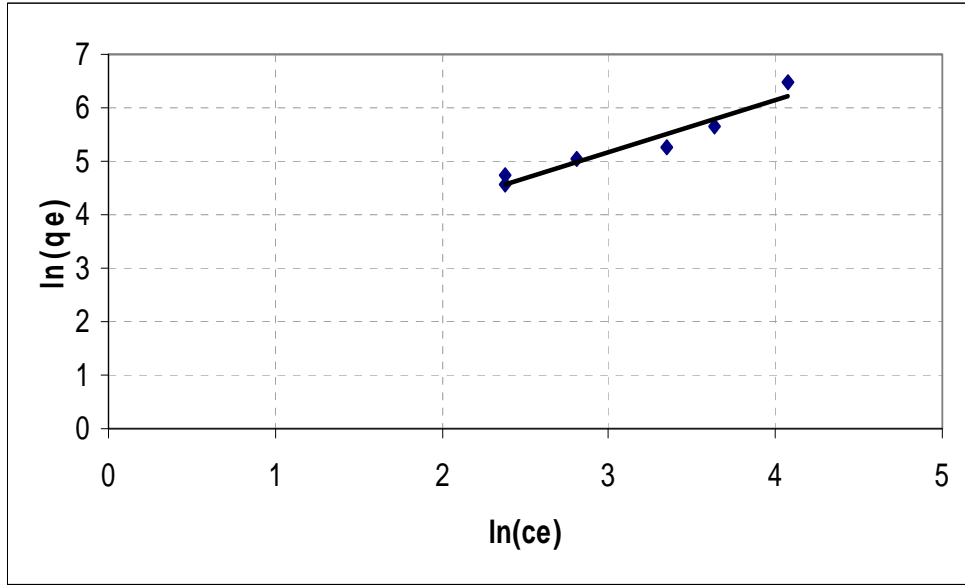
Şekil 4.40. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 20°C)



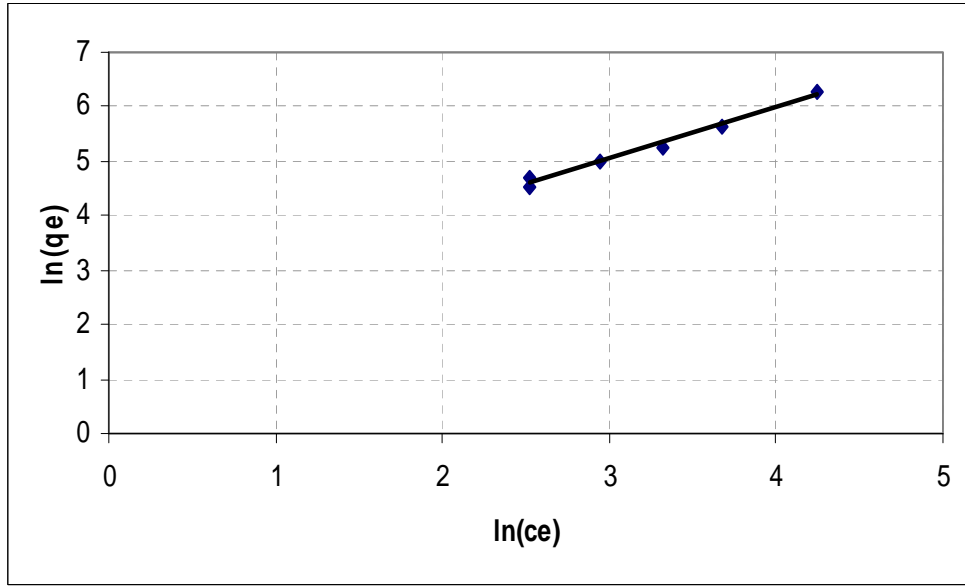
Şekil 4.41. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 25°C)



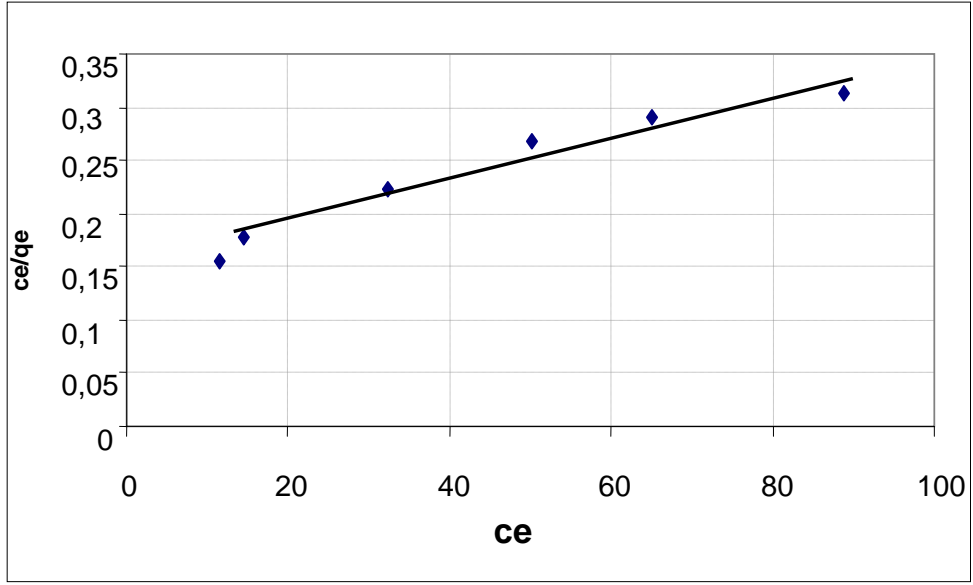
Şekil 4.42. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 30°C)



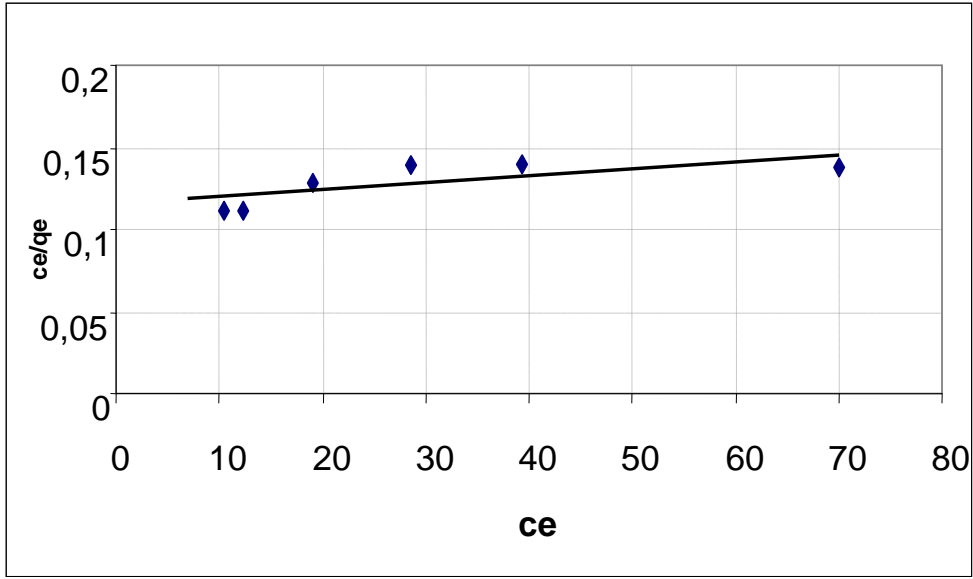
Şekil 4.43. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 35°C)



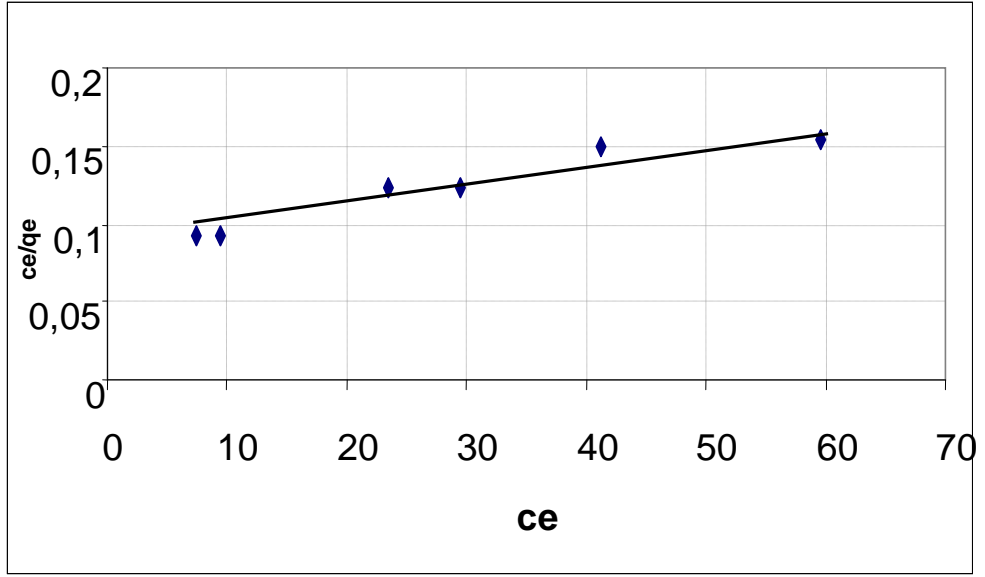
Şekil 4.44. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 40°C)



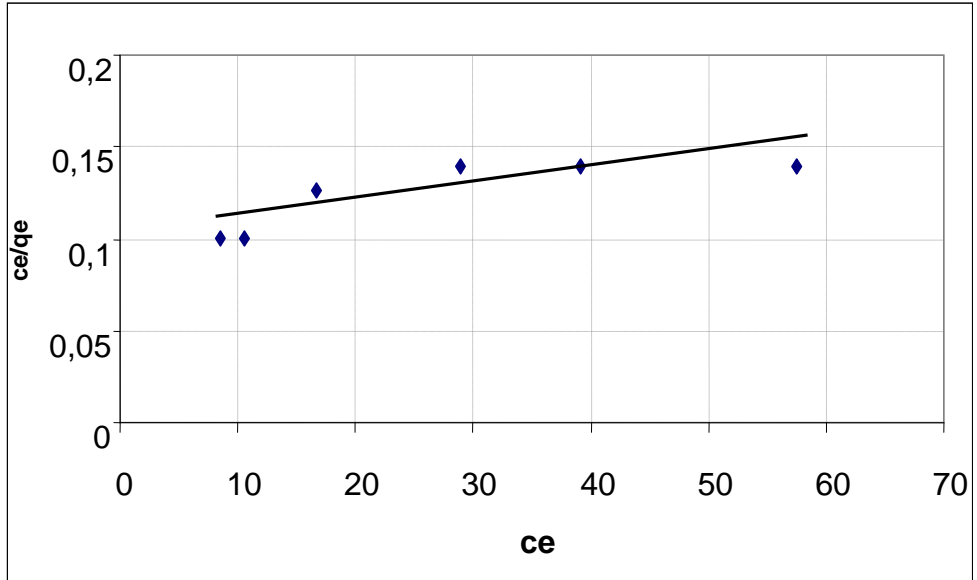
Şekil 4.45. TAC ile fenol adsorpsiyonu için linear Langmuir izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 20°C)



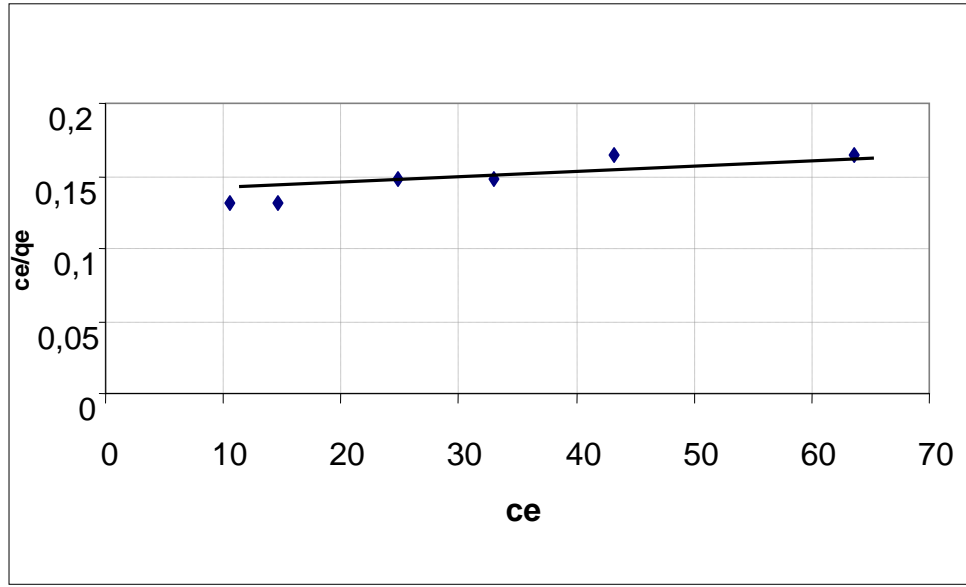
Şekil 4.46. TAC ile fenol adsorpsiyonu için linear Langmuir izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 25°C)



Şekil 4.47. TAC ile fenol adsorpsiyonu için linear Langmuir izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 30°C)



Şekil 4.48. TAC ile fenol adsorpsiyonu için linear Langmuir izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 35°C)



Şekil 4.49. TAC ile fenol adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi (hacim: 100ml, başlangıç pH: 6, karıştırma hızı: 200rpm, T: 40°C)

Çizelge 4.3. TAC ile fenol adsorpsiyonunun lineer Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri (qm: mg/g, qe: mg/g, KL: L/mg)

Sıcaklık °C	Deneysel qe	Freundlich			Langmuir		
		K _F	N	R ²	q _m	K _L	R ²
20°C	92,1	6,585	0,9895	0,9158	1000	0,0129	0,9522
25°C	96,9	9,284	1,0635	0,9911	2500	0,0028	0,9957
30°C	95,6	14,954	1,2262	0,8276	909	0,0117	0,9342
35°C	94,3	9,441	1,0207	0,9170	1111	0,0087	0,8850
40°C	93,2	17,43	1,2162	0,8437	2500	0,0034	0,9416

Çizelge 4.4. PSAC ile fenol adsorpsiyonunun lineer Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri (qm: mg/g, qe: mg/g, KL: L/mg)

Sıcaklık °C	Deneysel qe	Freundlich			Langmuir		
		K _F	N	R ²	q _m	K _L	R ²
20°C	95,5	7,8522	0,9527	0,8306	666,67	0,01325	0,8649
25°C	96,4	22,1624	1,5815	0,9563	909,09	0,01408	0,9536
30°C	92	21,6715	1,5979	0,9282	667,01	0,1095	0,9448
35°C	97,6	28,0391	1,9661	0,7321	526,32	0,01405	0,8145
40°C	94,1	19,2170	1,7146	0,8536	526,35	0,01191	0,8967

Langmuir izotermi adsorpsiyon yüzeyinin metal iyonları tarafından tek tabakalı olarak tutulduğu ve adsorbe edilen moleküller arasında sonradan ortaya çıkan herhangi bir etkileşimin olmadığı kabulüne dayanmaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon doygunluğa ulaşır ve daha fazla meydana gelmez. Freundlich izotermi ise çok tabakalı adsorpsiyon modelinden ve heterojen yüzeylere adsorpsiyon modelinden türetilmiştir (Wu, 2007).

Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanması sonucunda elde edilen korelasyon katsayıları (R^2), her iki aktif karbon örneği ile fenol adsorpsiyonunun her iki izoterme uyum sağladığı sonucunu ortaya konulmuştur. Hesaplanarak elde edilen K_L ve q_m sabitleri sonucunda adsorban ve fenol bileşenleri arasında yatkinlığın yüksek olduğunu ve palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun fenol için iyi bir adsorban olduğunu söyleyebiliriz. Hesaplanan R^2 değerleri fenol bileşenlerinin adsorpsiyonunun uygun bir şekilde gerçekleştiği sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

Her iki adsorban için regresyon katsayılarına bakıldığında lineer metotlar için her iki izoterme uyum sağladığı görülmektedir. Hesaplanarak elde edilen K_L ve q_m sabitleri sonucunda adsorban ve fenol bileşenleri arasındaki yatkinlığın yüksek olduğunu ve palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun fenol bileşenleri için iyi bir adsorban olduğunu söyleyebiliriz.

Korelasyon katsayılarına (R^2) bakıldığında palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun, ticari aktif karbon ile çok yakın değerlere sahip olduğunu ve ticari aktif karbon gibi adsorpsiyon izotermelerinin her ikisiyle de uyumlu olduğu için alternatif ve kolay ulaşılabilir, iyi ve doğada bol bulunan bir adsorban olduğu söylenebilir. Litaratürdeki palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile ilgili çalışmalarda bu bilgiyi destekler niteliktedir.

Her iki adsorban için Korelasyon katsayılarının (R^2) en yüksek olduğu sıcaklık değeri 25°C 'dir. Bu sıcaklıktaki qe değerleri palmiye kabuğu kökenli aktif karbon için 96,4 mg/g ve ticari aktif karbon için 96,9 mg/g 'dir.

Ku vd. (2000), sulu çözeltilerden fenollerin (2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2, 4, 6-triklorofenol, 2-nitrofenol, 2, 4-dinitrofenol, 2-metilfenol ve 2, 4-dimetilfenol) polistiren divinilbenzen reçinesi adsorpsiyonunu ile ilgili çalışmasında fenollerin XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermelerinin ikisi ile de uyumlu bulunmuştur.

Halif vd. (2003), yaptıkları çalışmada, palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbon ve kömür kökenli aktif karbonun 4-nitrofenol giderimin adsorpsiyon yöntemiyle incelemişlerdir. Her üç adsorbanında Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerinin her ikisiyle de uyumlu olduğu açıklanmıştır.

Sreelatha vd. (2009), yaptıkları çalışmada, tekstil endüstrisi atıksuyundan palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun toz hali ile "Chitosan" diye adlandırılan ve bazı kabuklu hayvanların üzerinde bulunan sert yapıdaki kitin denilen protein kökenli maddeyi asit ile işleme tabi tutarak, tekstil boyar maddesinin adsorpsiyon verimini incelemişlerdir. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modeline uygunluğunu araştırmışlardır. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerinin her ikisiyle de uyumlu olduğu açıklanmıştır.

Onundi vd. (2010), bakır nikel ve kurşunun palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile atıksulardan adsorpsiyon ile giderimi çalışmasında Langmuir adsorpsiyon izotermine Freundlich izoterm modeline göre daha uyumlu olduğunu bildirmiştir.

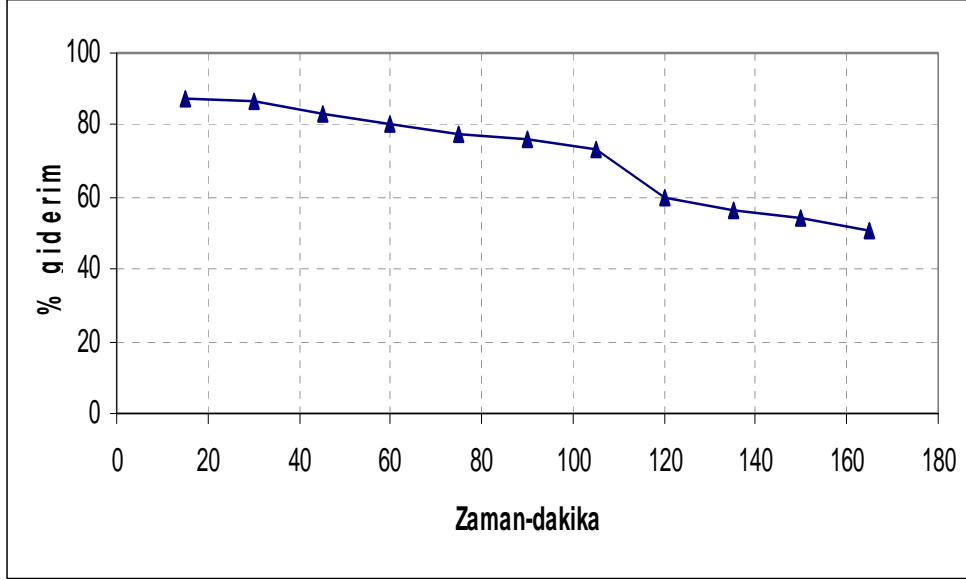
Pan vd. (2007), adsorban olarak gözenekli akrilik ester polimer (Amberlit XAD-7) ile sulu çözeltilerden fenol giderimini incelemişlerdir. Uygun fenol adsorpsiyonunun asidik çözeltilerde pH' ında olduğu gözlenmiştir ve çözeltilerde pH' ındaki artış adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir düşüşle sonuçlanmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermelerinin her ikisi ile de uyumlu olduğu bulunmuş, adsorpsiyon kapasitesi 100 mg. g-1 olarak belirtilmiştir.

İzoterm modellerde $n=1$ ise adsorpsiyon lineerdir. Bu adsorpsiyon bölgelerinin homojen enerjide olduğunu (Langmuir modelinde olduğu gibi) ve adsorplanan türler arasında bir etkileşim olmadığını belirtir. Eğer $1/n < 1$ ise, uygun adsorpsiyondur, adsorpsiyon kapasitesi artar ve yeni adsorpsiyon bölgeleri oluşur. Eğer $1/n \gg 1$ ise, adsorpsiyon bağları zayıflamış ve uygun olmayan adsorpsiyon meydana gelmekte ve sonuç olarak adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.

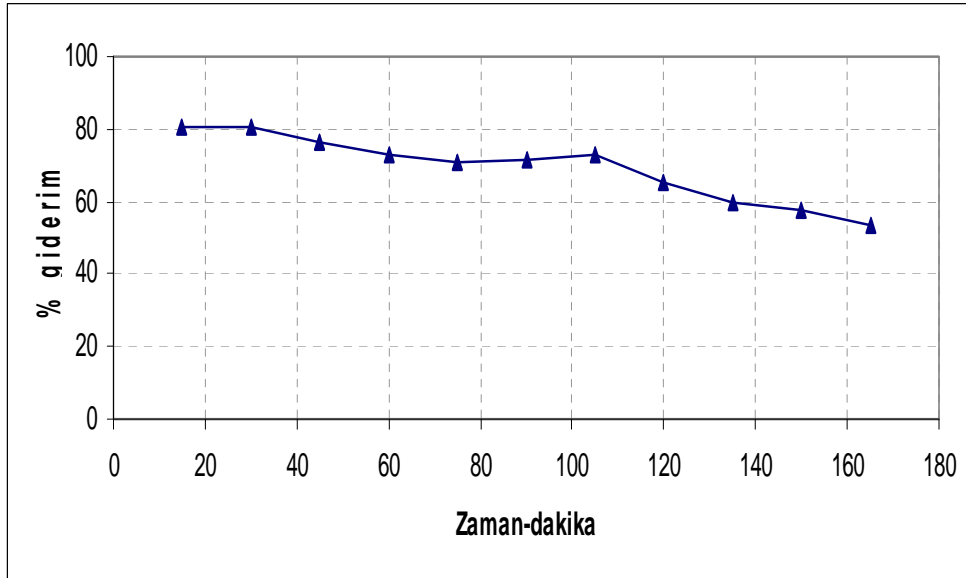
Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon için ve ticari aktif karbon için Freundlich adsorpsiyon izoterm modelinde $1/n < 1$ olarak bulunmuştur. Bulunan değerler veriler ile örtüşmektedir. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun atıksu arıtımında ticari aktif karbon kadar iyi bir adsorban olduğu ve alternatif olarak kullanılabileceği sonucuna varılmaktadır.

4.6. Kolon Çalışması

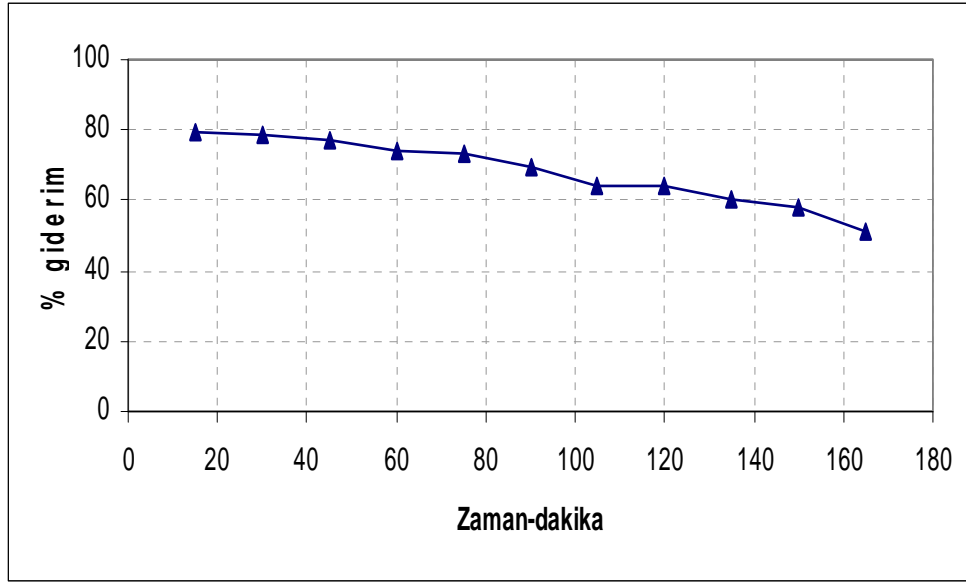
4.6.1. Tane boyutunun etkisi



Şekil 4.50. Fenol giderimine PSAC tane boyutunun etkisi (Atıksu pH: doğal pH= 6, Akış Debisi= 2.3ml/dk, Yatak Kalınlığı= 5cm, Tane Boyutu= 64 μ m)



Şekil 4.51. Fenol giderimine PSAC tane boyutunun etkisi (Atıksu pH: doğal pH= 6, Akış Debisi= 2.3ml/dk, Yatak Kalınlığı= 5cm, Tane Boyutu= 96 μ m)

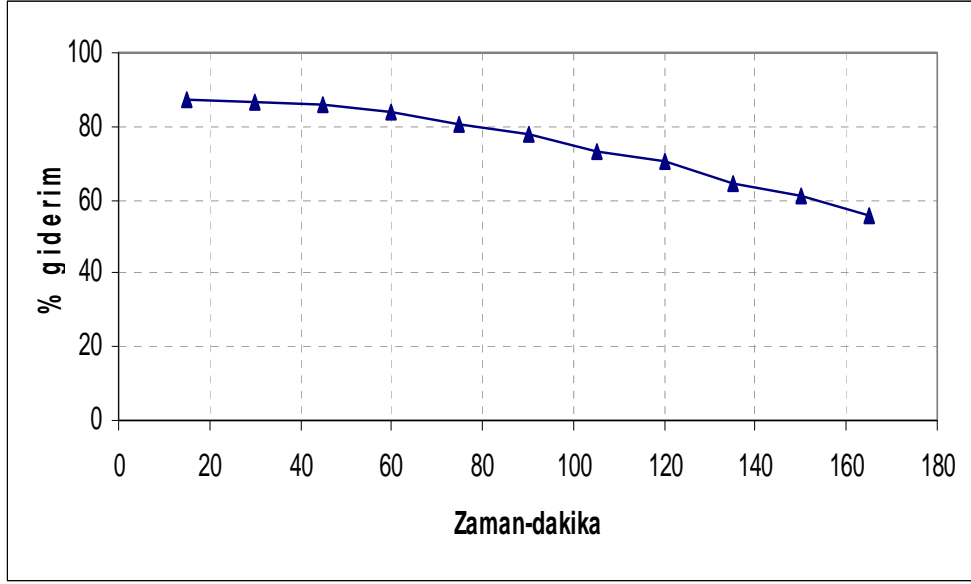


Şekil 4.52. Fenol giderimine PSAC tane boyutunun etkisi (Atıksu pH: doğal pH= 6, Akış Debisi= 2.3ml/dk, Yatak Kalınlığı= 5cm, Tane Boyutu= 108µm).

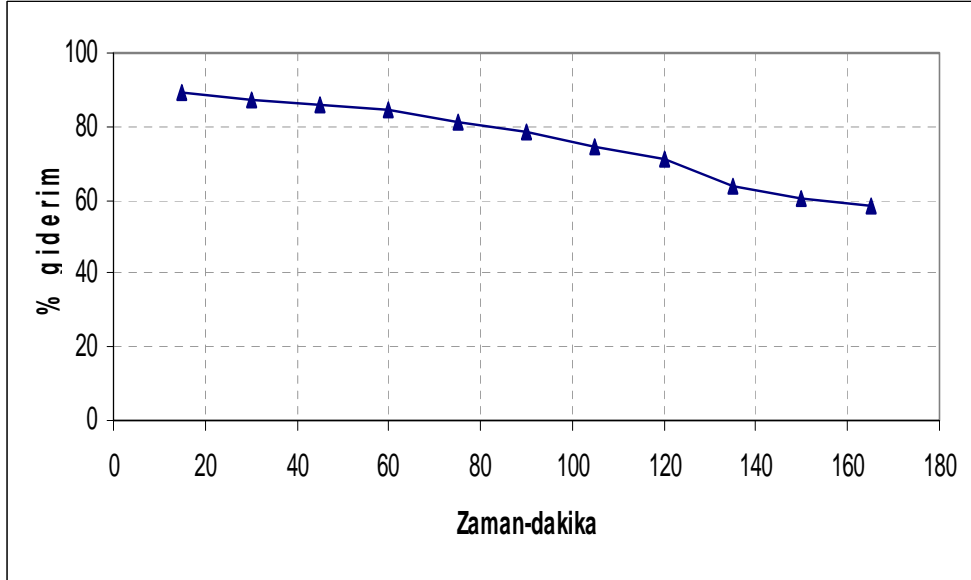
Büyük, orta ve küçük boyutlu palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun fenol giderme verimleri karşılaştırıldığında, küçük boyutlu (64µm) PSAC'nun daha iyi bir giderim verimine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, tane boyutunun azalmasıyla yüzey alanının artmasından ve adsorplama için daha fazla bağlama yerlerinin mevcut olmasından kaynaklanmaktadır.

Fenol çıkış değerleri, büyük boyutlu (128µm) PSAC için 16,1mg/L, orta boyutlu (96µm) PSAC için 23,8 ve küçük boyutlu PSAC için (64µm) mg/L olarak ölçülmüştür. Giderim verimleri ise, büyük boyutlu PSAC için %79, orta boyutlu PSAC için %80,8 ve küçük boyutlu PSAC için ise %87 olarak bulunmuştur. İlk 30 dakika içinde giderim çok hızlı gerçekleşmekte, yatak kapasitesi doymaya başladıktan sonra yavaşlamaktadır.

4.6.2. Yatak kalınlığının etkisi



Şekil 4.53. Fenol giderimine PSAC yatak kalınlığının etkisi (Atıksu pH: doğal pH= 6, Akış Debisi= 2.3ml/dk, Yatak Kalınlığı= 10cm, Tane Boyutu= 64 μ m)



Şekil 4.54. Fenol giderimine PSAC yatak kalınlığının etkisi (Atıksu pH: doğal pH= 6, Akış Debisi= 2.3ml/dk, Yatak Kalınlığı= 15cm, Tane Boyutu= 64 μ m)

Kolon çıkış suyundaki fenol gideriminde yatak kalınlığının etkisini belirlemek için, yatak kalınlığı değiştirilirken (10cm ve 15cm), akış debisi 2,3ml/dk'da sabit tutularak çalışılmıştır. Şekil 4.53 ve Şekil 4.54, 10cm ve 15cm yatak kalınlığı için fenol giderim verimlerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi yatak kalınlığının artmasıyla fenol giderim verimi artmıştır. Fenol giderim verimleri, 10cm ve 15cm yatak kalınlığı için sırasıyla %86 ve %89 olarak bulunurken, fenol çıkış değerleri ise, 10cm ve 15cm yatak kalınlığı için sırasıyla 16,2mg/L ve 13,4mg/L olarak bulunmuştur.

Yatak kalınlığının artmasıyla giderim verimindeki artma, adsorpsiyon yüzey alanının artmasıyla açıklanabilir (Baral vd., 2009). Aynı zamanda, daha az yatak kalınlığı daha az miktardaki adsorbentle ilişkilidir. Benzer şekilde Vijayaraghavan (2005), deniz yosunuyla yaptıkları bir kolon çalışmasında, yatak kalınlığı 15cm'den 25cm'ye artığında kobalt (II) giderim yüzdesinin %68,97'den %78,65'e arttığını gözlemlemişlerdir.

5. SONUÇ

Yapılan tez çalışmasında, adsorbent olarak palmiye kabuğu kökenli aktif karbon (PSAC) ve ticari aktif karbon (TAC) kullanılarak zeytin endüstrisi atıksularından toksik etki gösteren fenol adsorpsiyonu araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar adsorbent adsorpsiyon kapasitesinde temas süresi, adsorbent dozunun, pH miktarının etkili olduğunu göstermiştir.

Temas süresini belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda, PSAC için maksimum adsorbent kapasitesine 75 dakikada ulaşıldığı ve TAC için maksimum adsorbent kapasitesine 180 dakikada ulaşıldığı belirlenmiştir. Denge zamanında maksimum adsorpsiyon kapasitesi, palmiye kabuğu kökenli aktif karbon için 107mg/g iken, ticari aktif karbon için 110,3mg/g olmaktadır. Deneysel çalışmalarda palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun, ticari aktif karbona benzer özellikler gösterdiği görülmüştür. Her iki adsorbantında yüzey alanlarının genişliği ve adsorplama kapasitelerinin yakın olması nedeni ile alternatif bir adsorbant olabileceği kanısına varılmıştır.

pH'nin etkisini belirlemek için yapılan deneylerde, pH değeri 2 den 13'e değiştiğinde, adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 114,6 mg/g'dan 104,8 mg/g'a değişmektedir. Zeytin endüstrisi atıksuyunun, Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği'nde pH deşarj standartları için pH 6-9 aralığı uygun bulunmuştur. Bu nedenle analizlerde kullanılan zeytin atıksuyunun doğal pH değeri 6, deşarj kriterleri için uygun bulunmaktadır. Asit ile parçalama işlemi uygulanmamış, atıksu doğal pH değerinde çalışılmıştır. Zeytin atıksuyunun direkt arıtım işlemi ve PSAC adsorbantı ile sahada arıtımı araştırıldığından asitlik değeri yüksek bir atıksuyun alıcı ortama deşarjı uygun olmamaktadır. Zeytin atıksuyunun istenilen 6-9 aralığında kalması ve diğer şartların (adsorbant miktarı, temas süresi ve sıcaklık) optimum düzeyde uygulanarak fenol giderim veriminin artması uygun görülmüştür. Literatürde de bu bilgiyi destekler çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalara örnek, araştırma bulguları ve tartışma kısmında belirtilmiştir.

Optimum adsorban dozu belirleme çalışmalarında adsorban dozu arttıkça adsorpsiyon sonrası çözültide kalan fenol miktarının azaldığı gözlenmiştir. Adsorbent dozu 10mg'den 150mg'ye arttığında, denge adsorpsiyon miktarı, palmiye kabuğu kökenli aktif karbonda qe, 88,6mg/g'dan 108,3mg/g'a yükselmiştir. Benzer durum ticari aktif karbonda da görülmektedir. Adsorbent dozu 10mg'den 150mg'ye arttığında, denge adsorpsiyon miktarı, ticari aktif karbonda qe; 99,4mg/g'dan 107,3mg/g'a artmıştır. Daha yüksek adsorpsiyon oranlarında ise sabit kaldığı analiz edilmiştir. Adsorbent dozunun 0,1gr olduğu durumda qe değeri PSAC için 108,4mg/g olduğu ve TAC için ise 106,7 bundan daha yüksek adsorban dozlarında hemen hemen değişmediği görülmektedir. Bu sebeple optimum adsorbent dozu 0,1gr olarak kabul edilmiştir. Ayrıca daha yüksek adsorban dozlarında her iki adsorban için de filtre tıkanması ve deneyler de girişim meydana geldiği gözlenmiştir.

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için yapılan çalışmalarda lineer regresyon analizleri sonuçları araştırılmıştır. Farklı başlangıç sıcaklıklarının adsorpsiyona etkisini araştırmak için 20-40⁰C arasındaki değerlerde deneyler yapılmıştır. Her iki aktif karbon örneği için 20-40⁰C arasında sıcaklık artışı ile fenol adsorpsiyonu artarken 35- 40⁰C' de azalmıştır. PSAC ve TAC için en yüksek deneysel qe değerleri 25⁰C' de elde edilmiştir. Bunun sebebinin sıcaklık artışı sonucu adsorban yüzeyi ve fenol bileşenleri arasındaki etkileşimin zayıflaması ve adsorpsiyonun azalması olabildiği düşünülmektedir. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile fenol giderimi kinetik çalışmasında I. derece reaksiyon kinetiğinin II. derece reaksiyon kinetik modelinden daha fazla uyum sağladığı görülmektedir. Ticari aktif karbon da ise II. derece reaksiyon kinetik modeline, I. Derece reaksiyon kinetik modelinden daha iyi uyum sağladığı görülmektedir.

Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanması sonucunda elde edilen korelasyon katsayıları (R²), her iki aktif karbon örneği (PSAC ve TAC) ile fenol adsorpsiyonunun her iki izoterme uyum sağladığı sonucunu ortaya koymuştur. Hesaplanarak elde edilen K_L ve q_m sabitleri sonucunda adsorban ve fenol bileşenleri arasında yatkınlığın yüksek olduğunu ve palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun karasuda adsorpsiyon yöntemiyle fenol gideri işlemi için iyi bir adsorban olduğunu

söyleyebiliriz. Korelasyon katsayılarına (R^2) bakıldığında palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun, ticari aktif karbon ile çok yakın değerlere sahip olduğunu ve ticari aktif karbon gibi adsorpsiyon izotermelerinin her ikisiyle de uyumlu olduğu için alternatif ve kolay ulaşılabilir, iyi ve doğada bol bulunan bir adsorban olduğu söylenebilir. Litaratürdeki palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile ilgili çalışmalarda bu bilgiyi destekler niteliktedir. Her iki adsorban için korelasyon katsayılarının (R^2) en yüksek olduğu sıcaklık değeri 25°C 'dir. Bu sıcaklıktaki q_e değerleri palmiye kabuğu kökenli aktif karbon için $96,4\text{mg/g}$ ve ticari aktif karbon için $96,9\text{mg/g}$ 'dir. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon için ve ticari aktif karbon için Freundlich adsorpsiyon izoterm modelinde $1/n < 1$ olarak bulunmuştur. Bulunan değerler veriler ile örtüşmektedir.

Kolon çalışmaları, yatak kalınlığı ve adsorban tane boyutunun, fenol giderimi verimini etkilediğini göstermiştir. Sadece PSAC ile kolon çalışması analiz edilmiştir. Fenol çıkış değerleri, büyük boyutlu ($128\mu\text{m}$) PSAC için $16,1\text{ mg/L}$, orta boyutlu ($96\mu\text{m}$) PSAC için $23,8$ ve küçük boyutlu PSAC için ($64\mu\text{m}$) mg/L olarak ölçülmüştür. Küçük boyutlu ($64\mu\text{m}$) daha iyi bir giderim verimine sahip olduğu analiz edilmiştir. Bu durum, tane boyutunun azalmasıyla yüzey alanının artmasından ve adsorplama için daha fazla bağlama yerlerinin mevcut olmasından kaynaklanmaktadır. Kolon çıkış suyundaki fenol gideriminde yatak kalınlığının etkisini belirlemek için, yatak kalınlığı değiştirilirken (10cm ve 15cm), akış debisi $2,3\text{ml/dk}$ 'da sabit tutularak çalışılmıştır. Fenol giderim verimleri, 10cm ve 15cm yatak kalınlığı için sırasıyla $\%86$ ve $\%89$ olarak bulunurken, fenol çıkış değerleri ise, 10cm ve 15cm yatak kalınlığı için sırasıyla $16,2\text{mg/L}$ ve $13,4\text{mg/L}$ olarak bulunmuştur.

Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon, geniş gözenek yapısı, yüksek asidite oranı ile bağlama özelliği yüksek, kolay ulaşılan, ucuz, bitkisel bir yan ürün olduğu için ve ticari aktif karbon ile çok yakın benzer özellikler gösterdiğinden alternatif bir adsorban olarak kullanılabilceği düşünülmektedir. Arıtımı zor olan zeytin atıksularında yüksek fenol giderme verimi ile iyi bir adsorban olduğu gözlenmiştir. Ayrıca zeytin atıksularında yüksek miktardaki yağ ve gres ve çıplak gözle belirgin

şekilde görülen renk giderimi için de kullanılabilceği tavsiye edilmektedir. Perrich (1990), yaptığı çalışmada adsorpsiyon işlemlerinde sık kullanılan aktif karbonun son derece karmaşık şebeke şeklindeki gözenekleri sayesinde oldukça geniş yüzey alanına sahip olduğunu bundan dolayı fenol ile fenol türevlerinin adsorpsiyonunda oldukça etkin olmasına karşın, rejenerasyonunun zor ve pahalı bir yöntem olduğunu tespit etmiştir. Tüm bu nedenlerden dolayı ülkemizde de son zamanlarda daha çok yetiştirilen ve yangına dayanıklı bir ağaç türü olan palmiyenin iyi bir aktif karbon malzemesi olarak kullanılabilceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Akbal, F., 2005. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 455–458.
- Akkurt, F., Benli, S., Alıcılar, A., 2005. Dispers Kırmızı 1 Tekstil boyasının karakterizasyonu ve uygulanabilirliğinin araştırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 20, No 4, 429–432.
- Aksu, Z., Gönen, F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, 39, 599-613.
- Aksu, Z., Tezer, S., 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40, 1347–1361.
- Aksu, Z., Isoglu, I. A., 2006. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of gemazolturquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 418–430.
- Alıcılar, A., Gürü, M., Murathan, A., Akkurt, F., 2003. Baca gazlarındaki azot oksitlerin bentonit üzerine adsorpsiyon yoluyla dolgulu kolonlarda giderilmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16(2), 319-325.
- Arslan Alaton, İ., Teksoy, S., 2007. Acid dyebath effluent pretreatment using fenton's reagent: process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments*, 73, 31-39.
- Bardakçı, B. Bardakçı, B. Trietanolaminin pomza/metal katkılı pomza da adsorpsiyonunun IR spektroskopisi ile incelenmesi. <http://physics.comu.edu.tr/moseley/bbardakci.doc>, Erişim tarihi: 07.07.08.
- Barlas, H., 1999. Endüstriyel atıksular için renk parametresi önerisi. Türkiye' de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III, 14-15 Ekim Gebze YTE., 576-585.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2006. Adsorption of acid dye onto organobentonite. *Journal of Hazardous Materials*, B128, 138–144.
- Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M., Çelik, M.S., 2005. Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Research*, 39, 487–493.
- Calabro, V., Drioli, E., Matera, F., 1991. Membrane distillation in the textile wastewater treatment. *Desalination*, 83, 209-224.

- Catalfamo, P., Arrigo, I., Primerano, P., Corigliano, F., 2006. Efficiency of a zeolitized pumice waste as a low-cost heavy metals adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, B, 134, 140–143.
- Chuan, X.Y., Hirano, M., Inagaki M., 2004. Preparation and photocatalytic performance of anatase-mounted natural porous silica, pumice, by hydrolysis under hydrothermal conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 255–260.
- Çevikbaş, A., İlgün, F., 1997. Türkiye Pomza Yataklarının Jeolojisi ve Ekonomisi. I. Pomza Sempozyumu, 26-28 Haziran Isparta, 13-18.
- Demir, A., Kanat, G., Debik, E., Ağaçoğlu, H., 2000. Endüstriyel atıksularının arıtım, denetim ve kontrolü. Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Deniz, V., 1997. Isparta yöresi iki farklı pomzanın kırılma özelliklerinin incelenmesi. I. Isparta Pomza Sempozyumu Kitabı, 26-28 Haziran Isparta, 207-211.
- Dinçer, A. R., Güneş, Y., Karakaya N., 2007. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 141, 529–535.
- Eren, E., Afsin, B., 2008. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces. *Dyes and Pigments* 76, 220-225.
- Eyvaz, M., Bayramoğlu, M., Kobya, M., 2006. Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: Teknik ve ekonomik değerlendirme. *İtüdergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü*, Cilt:16, Sayı:1-3, 55-65.
- Gomez, V., Larrenchi, M.S., Callao, M.P., 2007. Kinetik and adsorption Study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*, 69, 1151-1158.
- Gönder, Z. B., Barlas, H., 2005. Fenton prosesi ile renkli atıksulardan renk ve KOİ giderimi. II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 17-18 Kasım 2005 İstanbul, 562-567. <http://www.istanbul.edu.tr/mbgak/bildiriler/Cevre/C1-7.pdf> Erişim tarihi: 10.07.08
- Gönüllü, M.T., 2004. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Cilt1. Birsen Yayınevi, Kurtiş matbaası, Kod no: Y. 0029, 466s, İstanbul
- Gündüz, L., Sarıışık, A., Tozaçan, B., Davraz, M., Uğur, İ., Çankıran, O., 1998. Pomza Teknolojisi Cilt I, 285s, Isparta.
- Gündüz, L., Rota, A., Hüseyin, A., 2001. Türkiye ve dünyadaki pomza oluşumlarının malzeme karakteristiği analizi. 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu 18–19 Ekim İzmir, 175–188.

- Gür, K., Zengin, M., Uyanöz, R., 1997. Ponzanın tarım ve çevre açısından önemi. I. Isparta Ponza Sempozyumu Kitabı, 26-28 Haziran Isparta, 125-132.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., Aziz, N., 2007. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chemical Engineering Journal*, 133, 195–203.
- Han, R., Wang, Y., Zou, W., Wang, Y., Shi, J., 2007. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 331–335.
- Hawari, A.H., Mulligan, C.N., 2006. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology*, 97, 692–700.
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., Barut, A., 1997. Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim İzmir, 51-57.
- Karapınar Kapdan, İ., Kargı, F., 2000. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi. *Tübitak Turk Journal Environmental Science*, 24(2000), 161-169.
- Kaşıkkara Pazarlıoğlu, N., Telefoncu, A., 1997. Ponzanın fenol içeren endüstriyel atık suların biyokimyasal arıtımında kullanımı. I. Pomza Sempozyumu Kitabı, 26-28 Haziran Isparta, 25-29.
- Kaşıkkara Pazarlıoğlu, N., Öztürk Urek, R., Ergun, F., 2005. Biodecolourization of direct blue 15 by immobilized phanerochaete chrysosporium. *Process Biochemistry*, 40, 1923–1929.
- Kaykioğlu, G., Debik, E., 2006. Color removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes (Anaerobik arıtım prosesleri ile tekstil atıksularından renk giderimi). *Sigma Mühendislik Ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2006/4, 59-68.
- Kılıç, M., 2004. Kurşun(II) ve Cıva (II) İyonlarının biyokütle üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi. S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 156s, Isparta.
- Kılınç Alpat, S., Özbayrak, Ö., Alpat, Ş., Akçay, H., 2008. The adsorption kinetics and removal of cationic dye, toluidine blue, from aqueous solution with turkish zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 213–220.
- Kitis, M., Kaplan, S.S., Karakaya, E., Yigit, N.O, Civelekoglu, G., 2007. Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere* 66, 130–138.

- Kocaer, F.O., Alkan, U.,2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 47-55.
- Kurtoğlu, N., Şenol, D., 2004. Tekstil ve ekolojiye genel bakış, kanserojen ve alerjik yetki Yapabilen tekstil kimyasalları. KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, 7(1), 26-31.
- Lin, S. H., Chen, M. L., (1997). Treatment of textile wastewater by electrochemical methods for reuse, Water Research, 31, 868–876.
- Mahramanlıoğlu, M., Arkan, B., 2002. Kömürden elde edilen adsorbent ile boyarmadde uzaklaştırılması. Türkiye 13 Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı, 29-31 Mayıs Zonguldak, 205-215.
- Manu, B., Chaudhari S., 2002. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing dzo dyes. Bioresource Technology, 82, 225-231.
- Onar, A.N., Baklaya, N., Öztürk, B, 1997. Ponza taşının su arıtım teknolojisinde kullanımı. I. Pomza Sempozyumu Kitabı, 26-28 Haziran Isparta, 31-38.
- Ölmez, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O., 2003. Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimine etki eden faktörlerin belirlenmesi. Su Kirliliği Kontrolü Dergisi, Cilt 13, Sayı 1, sh. 19-24.
- Ölmez, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O., 2006. Reaktif boya banyolarında kullanılan iyon tutucuların yüksek pH'da ozon oksidasyonu ile renk giderimi üzerine etkisi. İtüdergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, Cilt:16, Sayı:1–3, 67–75.
- Özcan, A.S., Özcan, A., 2004a. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. Journal of Colloid and Interface Science, 276, 39–46.
- Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A., 2004b. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA- bentonite. Journal of Colloid and Interface Science, 280, 44–54.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A.S., 2007. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye reactive blue 19. Journal Of Hazardous Materials 140 , 173–179.
- Pala, A., 1998, Tekstil atıksularının istatistiksel karakterizasyonu ve kaynakta renk giderim çalışmaları. İtü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 3-5 Haziran 1998 İstanbul, 15-27.
- Rauf M.A., Bukallah, S.B., Hamour, F.A., Nasir, A.S., 2008. Adsorption of dyes from aqueous solutions onto sand and their kinetic behavior. Chemical Engineering Journal, 137, 238–243.

- Sandhya, S., Swaminathan, K., 2006. Kinetic analysis of treatment of textile wastewater in hybrid column upflow anaerobic fixed bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 122, 87–92.
- Silva, J.P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J.J., Gonçalves, I., Ferreira-Dias, S., 2004. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Separation and Purification Technology*, 40, 309–315.
- Sponza, D., Işık, M., Atalay, H., 2000. İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtilabilirliklerinin incelenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*, Cilt: 2, Sayı: 3, 23-34.
- Stephenson, R. J., Sheldon, J. B. D, 1996. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent by: removal of carbon color and turbidity. *Water Research*, 30 (4), 781-792.
- Şen, S., Demirer, G.N., 2003. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bedreactor. *Water Research*, 37, 1868–1878.
- Tabak, A., Afsin, B., Çağlar, B., Koksall, E., 2007. Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye). *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 5-11.
- Tahir, S.S., Rauf, N., 2006. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, 63, 1842–1848.
- Yan Yue, Q., Li, Q., Yu Gao B., Juan Yuan, A., Wang, Y., 2007. Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes. *Applied Clay Science*, 35, 268–275.
- Yavuz, M., Gode, F., Pehlivan, E., Ozmert, S., Sharma, Y.C., 2008. An economic removal of Cu²⁺ and Cr³⁺ on the new adsorbents: Pumice and polyacrylonitrile/pumice composite. *Chemical Engineering Journal* 137, 453–461.
- Zohra, B., Aicha, K., Fatima, S., Nourredine, B., Zoubir D., 2008. Adsorption of direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chemical Engineering Journal*, 136, 295–305.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı :Zahide Zeynep ÖZDEMİR

Doğum Yeri ve Yılı: : Sarıkamış 1985

Medeni Hali: : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : İnegöl Turgutalp Anadolu Lisesi, 1999–2003

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık
Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 2004–2008

Yayınlar

1. Uysal A.,Özdemir Z.,Cimşit M.,Uysal M., “Arıtılmış atıksuların yeniden kullanılma potansiyeli.”Fatih Üniversitesi 4. Çevre Sorunları Kongresi (2009).
2. Sofu A.,Özdemir Z.,Güzeloğulları S., “Aktif Çamurdaki Ekzopolisakkaritler”Fatih Üniversitesi 3. Çevre Sorunları Kongresi (2008).