

T.C.
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ZEYTİN KARASUYUNUN İLERİ OKSİDASYON
VE ADSORPSİYON YÖNTEMLERİ KULLANILARAK
ARITILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERVET HAZIRBULAN

HAZİRAN 2006
MUĞLA

Yrd. Doç. Dr. Mehmet UĞURLU danışmanlığında Serap HATİRSUAN tarafından hazırlanan bu çalışma, 29.09.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Nurgün BEŞİN İmza : 

Üye: Prof. Dr. Yüksel ARALI İmza : 

Üye: Yrd. Doç. Dr. Mehmet UĞURLU İmza : 

Üye : İmza :

Üye : İmza :

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanması sırasında yaptığım yoğun çalışmalarda bana her türlü desteği sağlayan saygıdeğer hocam, tez danışmanım Yrd. Doc. Dr. Mehmet UĞURLU' ya, sayın hocam Yrd. Doc. Dr. İbrahim KULA'ya, çok değerli yardımlarını gördüğüm Uzm. Hamdi KARAOĞLU'na, çalışmalarım esnasında hem maddi hem manevi desteklerini hiç esirgemeyen sevgili anne ve babama teşekkürü bir borç bilirim.

Servet HAZIRBULAN

MUĞLA 2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Zeytinyağı Atıksuyu Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar.....	3
2.1.1. İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP) denemeleri ile yapılan çalışmalar.....	5
2.1.2. Sepiyolit minerali ile yapılan çalışmalar.....	5
2.2. Zeytinyağı Üretim Prosesleri ve Karasuyun Kirlilik Özellikleri.....	6
2.2.1 Kesikli üretim prosesi (geleneksel presleme prosesi).....	6
2.2.2 Sürekli üretim prosesi.....	6
2.2.2.1. Üç-fazlı üretim prosesi.....	6
2.2.2.2 İki-fazlı üretim prosesi.....	7
2.2.2.3. Süzme prosesi.....	7
2.2.3. Zeytinyağı üretimi atık sularının kirlilik özellikleri.....	7
2.3. Endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan Yöntemler.....	9
2.3.1 Adsorpsiyon.....	9
2.3.1.1. Adsorpsiyon prosesi boyunca gerçekleşen mekanizmalar.....	12
2.3.1.2. Adsorpsiyon modelleri.....	14
2.3.1.2.1. Freundlich adsorpsiyon modeli.....	14
2.3.1.2.2. Langmuir adsorpsiyon modeli.....	15
2.3.1.2.3. BET Adsorpsiyon Modeli.....	17
2.3.2. Flokülasyon ve koagülasyon.....	17
2.3.3. Flotasyon (Yüzdürme).....	18
2.3.4. Elektrokimyasal yöntemler.....	18
2.3.4.1. Elektro oksidasyon yöntemi.....	19

2.3.4.2. Elektrokoagülasyon yöntemi.....	19
2.3.5. Biyolojik yöntemler.....	21
2.3.5.1. Karasuyun aerobik biyolojik arıtımı.....	21
2.3.5.2. Karasuyun anaerobik biyolojik arıtımı.....	21
2.3.6. Karasuyun arıtılması için diğer yöntemler.....	22
2.3.6.1. Lagünlerde buharlaştırma.....	22
2.3.6.2. Ultrafiltrasyon ve ters ozmos yöntemi.....	22
2.3.6.3. İleri Oksidasyon Sistemleri (AOP) ve Fenton Reaksiyonları.....	23
2.4. Sepiyolit Minerali ve Özellikleri.....	25
2.4.1. Kristal yapısı.....	26
2.4.2. Sepiyolit sorptif özellikleri.....	27
2.4.3. Yüzey alanı modifikasyonları.....	29
2.4.3.1. Sepiyolit asit aktivasyonu.....	29
2.4.3.2. Sepiyolit termal aktivasyonu.....	30
2.4.3.3. Sepiyolit asidik ve termal aktivasyonu.....	30
2.4.3.4. Termal özellikleri.....	31
2.5. 2.5. Bu Çalışmanın Amacı.....	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1. İleri Oksidasyon Deneyleri (Advanced Oxidation Process, AOP).....	33
3.2. Adsorpsiyon Deneyleri.....	34
3.3. Fenol Konsantrasyonlarının Belirlenmesi.....	35
3.4. Lignin Konsantrasyonlarının Belirlenmesi.....	35
3.5. Renk Değişim Oranlarının Belirlenmesi.....	36
3.6. TC, TIC ve TOC Oranlarının Belirlenmesi.....	36
3.6.1. TC belirlenmesi.....	36
3.6.2. TIC belirlenmesi.....	36
3.6.3. TOC belirlenmesi (Toplam organik karbon).....	37
4. ARAŞTIRMABULGULARI.....	38
4.1. İleri Oksidasyon Deneylerinden Elde Edilen Bulgular.....	38
4.2. Adsorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Bulgular.....	40
4.3. Sepiyolit Mineralinin SEM Görüntüleri.....	42
4.4. Sepiyolit Mineralinin XRD Analizi.....	44

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	45
5.1. Güneş Işığı ve H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	45
5.2. Doğrudan UV/H ₂ O ₂ İşlemi.....	48
5.3. Adsorpsiyon Prosesinin Kinetiği.....	51
5.3.1. Lagergren modeli.....	53
5.3.2. Yalancı ikinci dereceden model.....	55
5.3.3. Parçacık difüzyonu modeli.....	56
5.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	58
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	68

**ZEYTİN KARASUYUNUN İLERİ OKSİDASYON
VE ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE ARITILABİLİRLİĞİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

SERVET HAZIRBULAN

**MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

2006

ÖZET

Bu çalışmada, zeytinyağı üretimi sonucu oluşan ve önemli oranda toksik madde içeren karasu örnekleri alınarak, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve kireç ile fenol, lignin, toplam organik karbon (TOC) ve toplam inorganic karbon (TIC) konsantrasyonlarındaki değişimler incelendi. Deneyler sonunda H_2O_2 'e bağlı olarak atık su pH'sında 2 ila 3 birim düşmenin gerçekleştiği görüldü. Bu pH düşüşünü gidermek ve daha fazla verim elde etmek için kireç kullanıldı.

Bu çalışmada, belirli oranlarda kireç ve H_2O_2 ile ön arıtıma tabi tutulan karasu örnekleri alınarak, termal aktivasyonlu aktif sepiyolit (AS), asit aktivasyonlu sepiyolit (AAS) ve baz ile aktifleştirilen sepiyolit (BAS) ile karasuda fenol ve ligninin adsorpsiyonu incelendi. Adsorpsiyon sıcaklığı, süre ve başlangıç konsantrasyonları parametre olarak seçildi. H_2O_2 ve kireç ile yapılan ön arıtımda lignin ve fenolün yüksek oranda giderilebileceği görüldü. Daha fazla giderim için farklı şartlarda aktive edilen sepiyolit örnekleri adsorbent olarak kullanıldı. Çalışma sonucunda, BAS (baz ile aktifleştirilen sepiyolit) örneklerinin AAS (asit aktivasyona tabi tutulan sepiyolit) ve AS (aktif sepiyolit) sepiyolit örneklerinden daha fazla giderim sağladığı görüldü. Ayrıca, AS kullanıldığında elde edilen adsorpsiyon verileri, Freundlich modelinden ziyade Langmuir modeline daha fazla uygunluk gösterdi.

Çalışma sonucunda, içerisinde 30ml/L (H_2O_2 /atık su) katılan ve güneşe bırakılan karasuda bir hafta sonunda % 87'lik renk giderimi gözlemlendi. Aynı çözelti kireç ile

muamele edildiğinde ise (pH =7,0'ye kadar) bu oran % 98 olarak gerçekleşti. Aynı şartlarda fenol giderimi % 99,5 ve sonrasında kireçle muamele edildiğinde % 100 olarak gerçekleşti. Lignin giderimleri incelendiğinde ise H₂O₂ ile % 30 daha sonra kireç ile % 40 gerçekleşti. Ancak, maksimum lignin giderimi için daha fazla H₂O₂ kullanılmasının gerektiği görüldü. Maksimum lignin giderimi için, 100ml/L H₂O₂ oranı kullanıldığında 7. gün sonunda lignin %70 bu çözeltili kireç ile muamele edildiğinde % 99 giderim gözlemlendi. Ayrıca, peroksit ve sonrasında kireç ile önışleme tabii tutulan karasuda, ileri arıtımın (Adsorpsiyon vb.) daha kolay olabileceği ve renk verici organik bileşiklerin (lignin ve tanen gibi) daha fazla giderilebileceği söylenebilir.

ANAHTAR KELİMELER: Zeytin Karasuyu, Fenol, Lignin, TOC, TIC, H₂O₂, Sepiyolit, Adsorpsiyon,

Sayfa Adedi:

Danışman: Yrd. Doc. Dr Mehmet UĞURLU

**REMOVAL OF THE MILL EFFLUENT
WITH ADVANCED OXIDATION PROCESS
AND ADSORPTION METHODS**

(M.Sc. Thesis)

SERVET HAZIRBULAN

**MUĞLA UNIVERSITY
INSTITUTE of SCIENCE and TECHNOLOGY**

2006

ABSTRACT

In this study, black water examples which were formed as result of olive oil production and contained toxic substances were taken in order to analyze the changes in phenol, lignin, total organic carbon (TOC) and total inorganic carbon (TIC) concentrations when treated with H_2O_2 and lime the experiments revealed a decrease of 2-3 units in the wastewater pH due to the H_2O_2 treatment. Therefore, lime was used to remove the decrease of pH and to achieve efficiency in this study.

In this study, black water examples pre-treated with certain ratios of lime and H_2O_2 were taken. Then (in these pre-treatment water examples) thermal activated sepiolite (AS), acid activated sepiolite (ASS) and base activated sepiolite (BAS) was used as adsorbents for phenol and lignin adsorption. Adsorption heat, time and initial concentrations were chosen as parameters. The high level of phenol and lignin removal was observed in the pre-treatment performed with H_2O_2 and lime. For more removal in pre-treatment wastewater, the adsorption experiments were used by sepiolite examples activated in different conditions. At the end of the study, bas activated sepiolite (BAS) examples were observed to have provided more removal than those of acid activated sepiolite (AAS) and active sepiolite (AS). Moreover, the adsorption data obtained when AS is used have revealed more feasibility to Langmuir model rather than Freundlich model.

In result, 87% color removal was obtained in the black water which contained 30 ml/L H₂O₂/wastewater at the and was expose to the sun for one week; whereas, the percent of removal was found to be 98% when the same solution pH=7,0 was treated with lime (up to). Under the same conditions phenol was 99.5%, however, it increased to removal increased to 100% when treated with lime. Lignin removal in the waste water was also analyzed. Lignin removals of 30% with H₂O₂ and then 40% with lime were observed. However, , maximum lignin removal was obtained when 100ml/L H₂O₂ was used. The removal of lignin was 70% in the solution of 100ml/L H₂O₂ on the 7th day, whereas it was 99% when the solution was treated with lime. Moreover, it was found that further purification processes (Adsorption etc.) becomes easier when the black water is pretreated with peroxide then with lime and a better removal of coloring organic compounds (such as lignin and tannin) becomes possible.

KEYWORDS: Olive oil mill effluent; phenol; lignin; TOC; TIC; H₂O₂, Sepiolite, adsorption.

Page Number:

Adviser: Yrd. Doc. Dr Mehmet UĞURLU

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Potansiyel Enerji Değerleri.....	11
Şekil 2.2. Kolloidal Parçacık (Misella) Granül.....	20
Şekil 2.3. Ters Osmos Sistemi.....	23
Şekil 2.4. Sepiyolitın 001 hücre yüzeyine paralel yapısal şeması.....	27
Şekil 3.1. İleri oksidasyon deneylerinin gerçekleştiği düzenek.....	34
Şekil 4.1. AS, AAS, BAS örneklerine ait EDX analizleri.....	41
Şekil 4.2. AS'e ait SEM Görüntüsü.....	43
Şekil 4.3. AAS'e ait SEM Görüntüsü.....	43
Şekil 4.4. BAS'e ait SEM Görüntüsü.....	43
Şekil 4.5. AS, AAS ve BAS sepiyolitlerin XRD analizleri.....	44
Şekil 5.1. Artan H ₂ O ₂ miktarı ile zamanla renklilikte meydana gelen değişim (25°C, pH:7.0).....	45
Şekil 5.2. Artan H ₂ O ₂ miktarı ile zamanla fenol konsantrasyonundaki değişim (25°C, pH:7.0).....	46
Şekil 5.3. Artan H ₂ O ₂ miktarı ile zamanla lignin konsantrasyonundaki değişim (25°C, pH:7.0).....	47
Şekil 5.4. Artan H ₂ O ₂ miktarı ile zamanla TOC ve TIC konsantrasyonunda meydana gelen değişim (25°C, pH:7.0).....	48
Şekil 5.5. Artan H ₂ O ₂ miktarı ile zamanla fenol ve lignin konsantrasyonundaki değişim (direk UV, 25°C, pH:7.0).....	49
Şekil 5.6. Doğrudan UV işlemi sonucu pH ile fenol ve lignin konsantrasyonundaki değişim (25°C, 120dak. H ₂ O ₂ /OMW oranı: 3ml/100ml).....	50
Şekil 5.7. Doğrudan UV işlemi sonucu zamanla fenol ve lignin konsantrasyonundaki değişimi (25°C, pH:7.0, H ₂ O ₂ /atık su oranı: 3ml/100ml).....	51
Şekil 5.8. AS, AAS ve BAS ile lignin gideriminin zamanla değişimi (1g/100ml, pH=7.5, tanecik boyutu 150µm ve 30°C).....	52
Şekil 5.9. AS, AAS ve BAS ile fenol gideriminin zamanla değişimi (1g/100ml, pH=7.5, tanecik boyutu 150µm ve 30°C).....	52

Şekil 5.10. Lagergren modeline göre AS, AAS ve BAS ile lignine ait kinetik veriler (1g/100ml, pH=7.5, tanecik boyutu 150µm ve 30°C).....	54
Şekil 5.11. Lagergren modeline göre AS, AAS ve BAS ile fenole ait kinetik veriler (1g/100ml, pH=7.5, tanecik boyutu 150µm ve 30°C).....	54
Şekil 5.12. İkinci dereceden hız modeline göre AS, AAS ve BAS ile Lignine ait kinetik veriler (1g/100ml, pH=7.5, tanecik boyutu 150µm ve 30°C).....	55
Şekil 5.13. İkinci dereceden hız modeline göre AS, AAS ve BAS ile Fenole ait kinetik veriler (1g/100ml, pH=7.5, tanecik boyutu 150µm ve 30°C).....	56
Şekil 5.14. Partikül difüzyon modeline göre lignin gideriminin kinetiği.....	57
Şekil 5.15. Partikül difüzyon modeline göre fenol gideriminin kinetiği.....	57
Şekil 5.16. Langmuir modeline göre AS ile lignin adsorpsiyonu (Katı-sıvı oranı 1g/100ml, pH≈7.5, tanecik boyutu 150µm, zaman: 2s ve 30°C).....	59
Şekil 5.17. Langmuir modeline göre AS ile fenol adsorpsiyonu (Katı-sıvı oranı 1g/100ml, pH≈7.5, tanecik boyutu 150µm, zaman: 2s ve 30°C).....	60
Şekil 18. Freundlich modeline göre AS ile lignin adsorpsiyonu (Katı-sıvı oranı 1g/100ml, pH≈7.5, tanecik boyutu 150µm, zaman: 2s ve 30°C).....	60
Şekil 5.19. Freundlich modeline göre AS ile fenol adsorpsiyonu (Katı-sıvı oranı 1g/100ml, pH≈7.5, tanecik boyutu 150µm, zaman: 2s ve 30°C).....	61

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Bir Ton Zeytinin İşlenmesine Bağlı Olarak Proseste Madde ve Enerji Dengesi, Girdi ve Çıktı Analizleri.....	8
Tablo 2.2. İleri oksidasyon olayları (AOP).....	24
Tablo 2.3. Sepiyolit'in değişik adsorbatlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri.....	29
Tablo 4.1. Kireçle pH:7.0'a ayarlanan karasuda H ₂ O ₂ ile zamanla renklilikteki değişim.....	38
Tablo 4.2. Kireçle pH:7.0'a ayarlanan karasuda H ₂ O ₂ ile zamana bağlı lignin konsantrasyon değişimi.....	38
Tablo 4.3. Karasuda H ₂ O ₂ ile fenol konsantrasyonunun zamanla değişimi(pH:7.0)..	39
Tablo 4.4. Kireçle pH:7.0'a ayarlanan karasuda H ₂ O ₂ ile zamanla TOC, TIC ve TC konsantrasyonlarındaki değişim. (Ham suda TC:6,5g/L, TIC:0,62g/L ve TOC:5,89g/l Ham su +kireç TC: 6,67g/L, TIC:0,67g/L ve TOC:6,0g/l).....	39
Tablo 4.5. Kireçle pH:7.0'a ayarlanan karasuda H ₂ O ₂ kullanılarak, UV ile zamanla lignin ve fenol konsantrasyonundaki değişim. (3ml H ₂ O ₂ /100ml karasu).....	39
Tablo 4.6. Kireçle pH:7.0'a ayarlanan karasuda pH'ya bağlı olarak lignin ve fenol konsantrasyonundaki değişim. (3ml H ₂ O ₂ /100ml karasu).....	40
Tablo 4.7. Kireçle pH:7.0'a ayarlanan karasuda H ₂ O ₂ konsantrasyonuna bağlı olarak lignin ve fenol konsantrasyonundaki değişim (3ml H ₂ O ₂ /100ml karasu).....	40
Tablo 4.8. AS, AAS ve BAS'in Kimyasal Bileşimi ve Yüzey Alanı.....	41
Tablo 4.9. Farklı şartlarda aktive edilen sepyolit mineraline bağlı olarak meydana gelen lignin konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	42
Tablo .4.10. Farklı şartlarda aktive edilen sepyolit mineraline bağlı olarak meydana gelen fenol konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	42
Tablo 5.1. İkinci derece kinetik modeli uygulanarak elde edilen parametreler (Zaman:60dk. Katı/sıvı:1g/100ml, Sıcaklık:30°C).....	58
Tablo 5.2. Ön arıtıma tabi tutulan karasuda Langmuir ve Freundlich sabitleri ile diğer termodinamik veriler (Adsorbent: AS, Ads. süresi: 120 dak. Katı/sıvı: 1g/100ml, Ads.Sıc.:30°C).....	61

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Semboller

°C	Celsius sıcaklık derecesi
%	Yüzde
g	Gram
g/l	Litrede gram olarak
µl	Mikrolitre
ml	Mililitre
mg/l	Litrede miligram olarak
M	Molar çözelti
N	Normalite
nm	Nanometre
ΔAbs/d	Dakikadaki absorbansta meydana gelen değişim
Å	Angstron
meq	Mili Eşdeğer Yük
µS/cm	Santimetrede İletkenlik Birimi
K°	Kelvin Sıcaklık Birimi

KISALTMALAR

AOP	İleri Oksidasyon Sistemleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ/L	Litrede Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ/L	Litrede Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Madde
TOC	Toplam Organik Karbon
TIC	Toplam İnorganik Karbon
TC	Toplam Karbon
pH	Asitlik Değeri
UF	Ultrafiltrasyon
UV	Ultraviolet Işığı
VIS	Görünür Bölge Işığı
XRF	X-Işını Floerasans
X-ray	Röntgen Işını
XRD	X-ışınları Difraksiyonu
SEM	Elektron Mikroskobu
TEM	Termal (Isıl) Elektron Mikroskobu
BET	Brunauer-Emmet-Teller Yöntemi
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
AS	Termal Aktive Sepiyolit
AAS	Asit Aktive Sepiyolit
BAS	Bazik Aktive Sepiyolit
OMW	Olive Mill Water (Zeytinyağı Fabrika Atık suyu)

1.GİRİŞ

Hızla büyüyen, endüstrileşen ve Avrupa'nın en genç toplumuna sahip olan ülkemizde nüfus gittikçe artmaktadır. İnsan sayısı hızla artarken, temel yaşam ihtiyacını karşılayan doğal kaynaklar yenilenemeyecek kadar azalmakta ve çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan birisi de su kirliliği olup günümüzde karşılaşılan çevre sorunlarının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır (Uysal ve Zeren, 1998).

Su, insan hayatının en önemli gereksinimlerinden birisidir. Çoğu tarihsel yerleşimler doğal su kaynakları etrafında kurulmuş, içme ve kullanma suyu ihtiyacını karşılayan yerleşimler günümüze kadar ulaşmıştır. Dünyada ekonomik büyümenin ve gelişmenin temel göstergelerinden birisi de içme, kullanma ve sanayi suyu tüketimidir (Yalvaç ve Kumbur, 1998). Birçok endüstri dalı suya büyük ihtiyaç duymaktadır. Fabrikasyon, yıkama, buharlaştırma, kurutma, enerji üretimi gibi alanlarda çok miktarda su kullanılmaktadır. Bu sular, kullanıldıkları endüstriye göre değişim göstermekle birlikte, çok çeşitli maddeler içerebilmektedir. Bu sulara, çeşitli asitler, alkaliler, korozif maddeler, organik zehirli maddeler bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık, renk ve koku gibi özellikler bu suların genel karakteristikleri arasındadır (Uğurlu, 2002).

Zeytinyağı üretimi esnasında oluşan atık suyun oluşturduğu kirlilik problemleri ülkemizde ve Akdeniz'e kıyısı olan ülkelerde sıklıkla karşılanmaktadır. Üretilen yağa paralel olarak yaklaşık yılda 10 milyon m³ atık su oluşmaktadır. Sıkma ve santrifüjleme prosesinde açığa çıkan atık su "karasu" olarak adlandırılır ve kimyasal kirliliğin yansısı belirgin bir renk kirliliği de oluşturmaktadır (Oktav ve Özer, 2002). Bileşiminde, polifenoller, şekerler, yağ asitleri, polyalikoller ve azotlu bileşikler bolca bulundurmaktadır, özellikle, fenolün, 10g/L'lik konsantrasyon ile zehirliliğe ve antibakteriyel aktiviteye yol açtığı rapor edilmektedir (Al-Malah vd, 2000). Zeytin türü, olgunluğu ve prosesin işleyişi, karasuyun karakteristiğini önemli oranda etkilemektedir. Bileşiminde, polifenoller, şekerler, yağ asitleri, polialkoller ve azotlu bileşikler bolca bulunmakta olup, renkliliğin asıl kaynağının tanin ve ligninden

kaynaklandığı, fenolik bileşiklerin yapılarının lignine benzerlik gösterdiği belirtilmektedir (İnan vd, 2004)

Endüstriyel atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar kullanılarak arıtılmaktadırlar (Al-Malah vd, 2000). Bu metotlar ayrı ayrı veya kombineli olarak kullanılmaktadır. Atık suların arıtımında en çok kullanılan fizikokimyasal metotlardan birisi adsorpsiyon yöntemidir. Özellikle endüstriyel atık sularda istenmeyen değişimlerdeki toksik ve zehirlilik oluşturan maddelerin giderimi için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür atık suların arıtımında adsorbent olarak aktif karbon yaygın olarak kullanılmakta ve belirgin bir üstünlük sağlamaktadır. Ancak, fazla miktarda kullanılması ve rejenasyon güçlüğü gibi olumsuz özellikleri göz önüne alındığında maliyetin bir hayli artmasına yol açmaktadır. Bu problemin giderilmesi amacıyla, aktif karbona oranla düşük maliyetli ve temini kolay adsorbentlere yönelik çalışmalar yoğun bir şekilde yapılmaktadır. Uçucu kül, kömür, kil, pomza taşı, perlit, curuf, sepiyolit (lüle taşı) gibi ucuz adsorbentler örnek verilebilir.

Bu çalışmada, zeytinyağı üretimi esnasında oluşan ve önemli oranda çevresel kirlilik oluşturan karasuyun arıtılması hedeflendi. Deneysel işlem sonucunda lignin, fenol ve renkliliğin giderilmesine çalışıldı. Çalışmanın ilk aşamasında, karasuda kireçle nötralizasyon yapıldıktan sonra H₂O₂ ve UV kullanılarak ileri oksidasyon deneyleri gerçekleştirildi. Daha sonra ön arıtıma tabi tutulan örnekler kullanılarak adsorpsiyon deneyleri yürütüldü.. Adsorpsiyon deneylerinde adasorbent olarak çeşitli şartlarda aktifleştirilen sepiyolit minerali kullanıldı.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Zeytinyağı Atıksuyu Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar

Zeytinyağı üretimi sırasında sıvı yan ürün olarak açığa çıkan karasuyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri üretim yerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, ürünün o yıl var veya yok olmasına, üretim metotlarına bağlı olarak değişiklikler göstermektedir (Vlyssides vd, 1996).

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).

Zeytinyağı karasuyunun yüksek konsantrasyonda organik madde içermesi, uzun zincirli yağ asitlerinin ve fenolik bileşikler gibi biyolojik parçalanabilirliği zor organik bileşiklerin varlığı, fitotoksik özelliği olan çeşitli fenol ve polifenol bileşiklerin bulunması gibi sebepler arıtılabilirliğini güçleştirmektedir. Zeytin endüstrisi atık suyu arıtımında karşılaşılan diğer önemli bir sorun ise zeytinyağı üretiminin mevsimsel ve işletmelerin geniş bir bölgeye dağınık yerleşmiş küçük işletmeler olmasıdır. Bu durumda her bir işletmenin kompleks arıtma tesisini kurması ve işletmesi pahalı ve zor bir iştir. İşletmelerin arazide dağınık olması, merkezi arıtma kurulmasına olanak vermemektedir. Bu nedenle işletme atık sularının kolay ve basit bir arıtma yöntemi ile arıtılması gerekliliği doğmaktadır (Ergüder vd, 2000; Kavaklı ve Civan, 1999; Samsunlu vd, 1998; İnan vd, 2002).

Literatür çalışmalarında; karasuyun arıtımı, bertaraf edilmesi veya zararlarının azaltılması ile ilgili pek çok çalışmaya rastlanılmaktadır (Casa vd, 2003). 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 (Coşkun ve Akbaş, 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 elektrokimyasal arıtma yönelik çalışmalara rastlanılmaktadır (Vitolo vd, 1999; Oktav, 2001).

Al-Malah vd, (2000) yaptıkları çalışmada, karasuya önce santrifüjleme ve filtrasyon gibi işlemler uygulamışlar, daha sonra aktif hale getirilmiş kilden geçirmek suretiyle adsorpsiyona tabi tutmuşlardır. Bu işlem sonrasında elde edilen giderim verimleri fenol için % 81, organik madde için % 71 oranında giderim sağlanabileceği rapor edilmektedir. Koagulant olarak kirecin kullanıldığı bir çalışmada ise, organik maddelerin önemli oranda azaldığı ve özellikle *o-difenol*'lerin belirgin olarak giderilebileceği rapor edilmektedir (Aktaş vd, 2003). Bir diğer kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, ferriklorür, alüm, ferrosülfat + kireç, ferrosülfat + kireç + anyonik polielektrolit, sülfürik asit, kireç + anyonik polielektrolit ayrı ayrı denenerek, % 50 oranında KOİ ve % 90 AKM giderimi elde edilmiştir (Samsunlu vd, 1998). Bol ve ucuz olmasından dolayı çoğu çalışmada koagülant olarak Ca(OH)_2 tercih edilmekte olup bu maddenin kullanılması ile ilgilidir kısım çalışmada, Oktav vd, (2000), %26 KOİ ve %39 AKM giderme verimi, Lolos vd, (1994), % 28 AKM, % 77 yağ-gres giderme verimi, Tsonis vd, (1989) % 20-30 KOİ giderme verimi, Aktaş vd, (2001) % 42-46 KOİ, % 29-47 toplam katı madde, % 41-53 uçucu katı madde, % 95-96 yağ-gres, % 63-74 polifenol, % 61-80 azot giderme verimleri elde etmişlerdir. Mitrakas vd, (1996) yükseltgen madde olarak H_2SO_4 kullanıldığında, karasuda % 47 yağ-gres ve % 68 KOİ giderme elde edilmiştir.

Karasuyun elektrokimyasal yöntemler ile giderim çalışmasında, 10 saat süre ile elektroliz deneyleri yapılarak % 93 KOİ, % 80.4 TOC, % 80.4 uçucu katı madde, ve % 99.4 toplam fenol giderimi sağlamıştır. Ancak söz konusu çalışmada elektrokimyasal yöntemin çok pahalı olduğu rapor edilmektedir (İmprolive, 2002; İsrailides vd, 1997; Şengül vd, 2003).

2.1.1. İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP) denemeleri ile yapılan çalışmalar

Günümüzde, yüksek miktarda organik madde içeren endüstriyel atık suların arıtımında ileri oksitleme yöntemleri geniş oranda kullanılmaktadır. Toksik veya biyolojik arıtıma karşı dirençli organik madde içeren atık suların arıtımında, biyolojik kademeye girişten önce veya sonra ileri oksidasyon proseslerinden geniş oranda faydalanılmaktadır (Andreozzi vd,1999).

Beltran vd, (1999) tarafından yapılan kimyasal ve ileri oksidasyon çalışmalarında hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlayan UV kombinasyonu ile yapılan arıtım sonucunda %80-90 KOİ giderimi rapor edilmektedir. Ayrıca, Oktav vd, (2003) KMnO_4 , HOCl ve H_2O_2 ile oksidasyon çalışmaları yürütmüşlerdir. Fenton reaktifi ile yapılan oksidasyon çalışmasında, 200mg/l FeSO_4 ve 250 mg/l H_2O_2 ilavesi sonrasında %57 KOİ giderim elde edildiği rapor edilmektedir (Oktav vd, 2001).

2.1.2. Sepiyolit minerali ile yapılan çalışmalar

Bilindiği üzere killer endüstriyel atık suların arıtımında geniş kulanıma sahiptir. Sepiyolit önemli bir kil minearlide olup, belirgin bir adsorplama kabiliyetine sahiptir. Bu mineralin adsorpsiyonu ile ilgili bir kısım çalışmalarda, Sepiyolit, benzen, piridin ve anilin gibi hidrokarbonların adsorpsiyonunda kullanıldığı, benzen ve piridin adsorbent dış yüzeyinde adsorplanırken piridin ise sepiyolit yapısındaki magnezyum katyonlarına bağlı su moleküllerinin yerini alarak azot ucundan bu katyonlara bağlandığı rapor edilmektedir (Akyüz vd, 1989). Ayrıca, sepiyolitle evsel atık sulardaki amonyum ve fosfat giderimi ile ilgili çalışmalarda asit aktivasyonla sepiyolit adsorplama etkinliğinin arttığı rapor edilmiştir (Balcı, 1995). Sepiyolitle yapılan başka bir çalışmada, çeşitli atık sulardaki fenolik ve renkli bileşiklerin %70 oranında giderildiği tespit edilmiştir (Diez vd, 1999).

2.2. Zeytinyağı Üretim Prosesleri ve Karasuyun Kirlilik Özellikleri

Günümüzde zeytinyağı üretiminde çeşitli ülkelerde kullanılan yöntemler; kesikli (geleneksel pres) üretim prosesi ile sürekli üretim prosesleri (3-fazlı üretim prosesi ve 2-fazlı üretim prosesi) ve süzme prosesi olarak sıralanabilir (Improlive, 2002).

2.2.1 Kesikli üretim prosesi (geleneksel presleme prosesi)

Geleneksel üretim prosesidir. Bu yöntemde yağ, hidrolik presler kullanılarak çıkartılır. Presleme prosesinde zeytinler, su ile yıkanır, ezilerek öğütülür ve su ilavesi ile yoğrulur. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek, yağ ve vejetasyon suyu (karasu) ayrılır. Son olarak ta, düşey santrifüj veya dekantörlerle yağ ve su kısmı ayrılır. Katı faz ise pirina olarak elde edilir (Demichelli ve Bontoux, 1996; Şengül vd, 2003).

2.2.2 Sürekli üretim prosesi

Bu üretim prosesi, yağın santrifüjleşerek ayrılması esasına dayanır ve üretim; besleme, yıkama, kırma ve hamur hazırlama ünitelerinden oluşmaktadır. Sürekli (kontinü) üretim yapan sistemde, presin yerini santrifüj (dekantör) almıştır ve sürekli çalışmayı sağlamaktadır. Üretim sırasında kullanılan dekantöre bağlı olarak iki proses tanımlanabilir:

- Proses suyu gerektiren ve üretim sonucunda üç faz (yağ, karasu ve pirina) oluşturan 3-fazlı proses
- Proses suyu gerektirmeyen ve üretim sonucunda sadece iki faz (yağ ve pirina) oluşturan 2-fazlı proses.

2.2.2.1. Üç-fazlı üretim prosesi

Bu üretim sisteminde proses suyu kullanılmaktadır. Proses sonrasında yağ, atık su (karasu) ve katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu proseste

önemli miktarlarda proses suyu eklenmektedir. Bu sebeple, büyük hacimlerde (pres prosesinden üç kat fazla) atıksu oluşmaktadır (Masghouni ve Hassairi, 2000).

2.2.2.2 İki-fazlı üretim prosesi

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

2.2.2.3. 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 makina, 7-8 dakikada 350kg hamuru işleyebilmektedir. Ancak bu yöntem tek başına kullanılamaz, pres veya santrifüj yöntemlerinin kombinasyonu olarak kullanılabilir (Improlive, 2002).

2.2.3. Zeytinyağı üretimi atık sularının kirlilik özellikleri

Zeytin üretiminden oluşan atıklar, presleme işleminden oluşan pirina (zeytin katı atıkları ve zeytin çekirdeği) ve zeytin öz suyu olarak sınıflandırılabilir. Pirina, yağı alınmak üzere pirina yağı çıkaran işletmelere gönderilir ve burada solvent ekstraksiyonu ile yağı ayrılır. Arta kalan yağsız pirina esas olarak lignin ve selüloz içermekte olup, yüksek ısı değere sahiptir. Yağsız pirina, kompostlanabilir ve yakılabilir (Şengül vd, 2003). Zeytin yağı üretimde prosesin türüne bağlı olarak oluşan atık su miktarı, enerji ve diğer özellikler çizelge 2.1 verilmektedir.

Tablo 2.1. Bir Ton Zeytinin İşlenmesine Bağlı Olarak Proseste Madde ve Enerji Dengesi, Girdi ve Çıktı Analizleri (Şengül vd, 2003).

Üretim Prosesi	Girdiler	Girdi miktarları	Çıktılar	Çıktı Miktarları
Geleneksel Pres Prosesi	Zeytin Yıkama Suyu Enerjisi	1L 0.1-0.12m ³ 40-63 kWh	Yağ Katı atık(%25 su + % 6 yağ Karasu(%88su)	~200 kg ~400 kg ~600 kg
3-Fazlı Dekantör	Zeytin Yıkama Suyu, Dekantörü Temizleme Suyu, Yağdaki Safsızlıkları Yıkama Suyu Enerji	1t 0.1-0.12 m ³ 0.5-1 m ³ ~10L 90-117kWh	Yağ Katı atık (%50 su + %4 yağ) Atık su (%94 su + %1 yağ)	200 kg 500-600 kg 1000-1200 kg
2-Fazlı Dekantör	Zeytin Yıkama Suyu Enerji	1t 0.1-0.12 <90-117 kWh	Yağ Katı atık (%60 su + % 3 yağ)	200 kg 800-950 kg

Presleme işleminden sonra elde edilen kekin çökeltim yada santrifüj işlemleri ile yağdan ayrılması sonucu oluşan kahverengi sulu sıvıya zeytin özsuyu denilmektedir. Karasu; asidik pH ve yüksek organik madde içeriğine sahiptir. Ayrıca, askıda katı madde (AKM), pektinler, şeker, fenol bileşikleri ve bitkisel yağları da yüksek miktarlarda içermektedir (Şengül., 1991). İki fazlı dekantör sisteminin kullanılması ile oluşan zeytin özsuyunun kirlilik problemleri önemli ölçüde azaltılabilmektedir (Şengül vd, 2003).

Zeytinyağı üretiminden oluşan atık su (karasu), aşağıdaki tipik özelliklere sahiptir;

- Yoğun viyoleto-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).

2.3. Endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan Yöntemler

Endüstriyel atıksuların arıtılmasında fizksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları;

1-Adsorpsiyon

2-Flokülasyon ve koagülasyon

3-Flotasyon

4-Elektrokimyasal işlemler

Elektro oksidasyon yöntemi

Elektrokoagülasyon yöntemi

5-Biyolojik yöntem

Aerobik yöntem

Aneorobik

6-Diğer yöntemler

Lagünlerde buharlaştırma

Ultrafiltrasyon ve ters ozmos yöntemi

İleri Oksidasyon Sistemleri (AOP) ve Fenton Reaksiyonları

İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP)

Fenton prosesleri

2.3.1 Adsorpsiyon

Gaz veya çözülmüş 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).

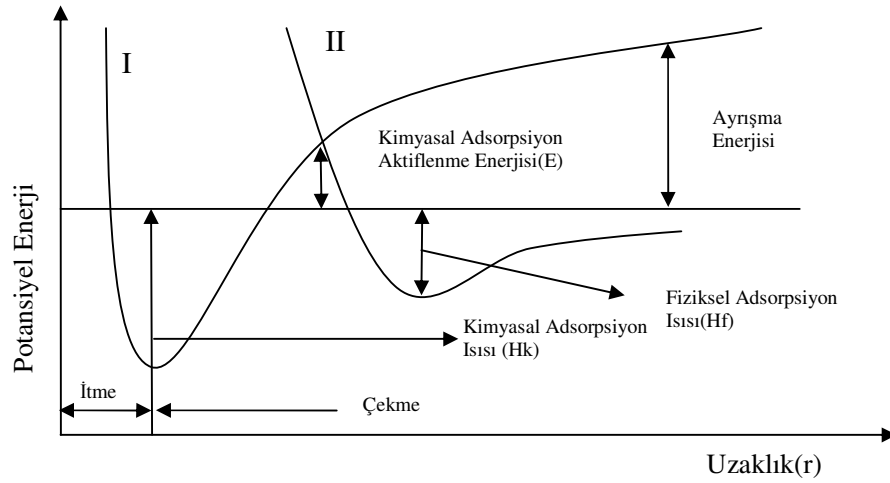
Absorpsiyon kısaca, bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom ve moleküller arasından oldukça homojen bir biçimde geçerek bu faza yerleşmesi olayıdır. Absorpsiyon ve adsorpsiyon birlikte gerçekleştiğinde *sorpsiyon* adı verilir (Şengül vd, 1995; Sabah vd, 1998).

Adsorpsiyon katı yüzeyindeki bağlanma türüne bağlı olarak fiziksel ve kimyasal olarak iki kısma ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısı -20kJ/mol iken kimyasal adsorpsiyonda bu değer -200kJ/mol civarındadır. (Sarıkaya, 1993). Her iki adsorpsiyon türünün aktivasyon enerjisi dışında da farklı özellikleri vardır. Bunlar karşılaştırıldığında,

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

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark aşağıdaki potansiyel enerji eğrisi ile gösterilmiştir. Bu amaçla di atomik bir gazın metal üzerinde fiziksel ve kimyasal adsorplanması olayı incelendiğinde aşağıdaki durumlar söz konusu olur. Şekil 2.2'de adsorplayıcı yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I-eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II-eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. I ve II-eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktifleşme enerjisini belirler. Bu noktada molekül bir tür adsorpsiyondan, diğerine, enerjide bir eşitsizlik olmaksızın geçebilir. Kimyasal adsorpsiyonda diatomik gazı ayırır. Bu nedenle uzak mesafelerde, pozitif değerlikli

ve aktifleşme enerjisi üzerinde etkin ayrışma enerjisi ile karşılaşılır. Eğer fiziksel adsorpsiyon meydana gelmiyorsa, kimyasal adsorpsiyona ilişkin adsorpsiyon enerjisi adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşılık gelir.



Şekil 2.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Potansiyel Enerji Değerleri

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG , daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS 'de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.1)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısıveren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir (Sarıkaya, 1993).

2.3.1.1. Adsorpsiyon prosesi boyunca gerçekleşen mekanizmalar

Adsorpsiyon prosesi süresince, çözeltilerdeki kirletici unsurlar adsorbent tarafından tutularak çözeltilerden uzaklaştırılır. Adsorbe olan moleküllerin çoğu porların iç yüzeyindeki geniş alana adsorbe olurken, pek azı partikülün dış yüzeyinde adsorbe olur. Kirleticinin çözelti fazından adsorbente transferi, adsorbent tarafından adsorplanan kirleticinin konsantrasyonunun çözeltilerdeki konsantrasyonu ile dengeye ulaşmaya kadar sürer ve dengeye ulaşıldığında transfer olayı durur.

Adsorpsiyon olayında proses boyunca üç farklı mekanizma işler.

- Adsorbe olacak molekül ilk olarak ana çözeltilerden adsorbentin yüzeyine taşınmalıdır. Bu olayın gerçekleşebilmesi için, molekülün adsorbenti çevreleyen çözücü filmi geçmesi gerekir ki bu olaya “Film Difüzyonu” adı verilir.
- Adsorbat molekülü, porun adsorbe olacağı iç yüzeyine taşınmalıdır. Bu proses ise “Por Difüzyonu” olarak adlandırılır.
- Adsorbat molekülünün porların iç yüzeyine adsorbe olması.

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

Adsorpsiyon hızı, sistemdeki karıştırma miktarına bağlı olarak hem film hem de por difüzyonu tarafından kontrol edilir. Şayet karıştırma hızı nispeten düşük olursa, adsorbenti çevreleyen film tabakası kalın olacak ve bunun sonucunda da film difüzyonu hız sınırlayıcı basamak olacaktır. Eğer yeterli karışım sağlanırsa, film difüzyon hızı artacak ve por difüzyon hızı, hız sınırlayıcı basamak olacaktır. Partikül boyutu ve yüzey alanı aktif karbonun bir adsorbent olarak kullanımı 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.

Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbentin toplam yüzey alanına bağlıdır. Bir Molekülün adsorpsiyonunun gerçekleşebilmesi için öncelikle, molekülün çözücünden ayrılması ve adsorbat yüzeyine tutunması gerekir. İyi çözünebilen bileşikler, çözücülerine karşı yüksek ilgi duyduklarından bu bileşiklerin adsorbe olmaları, zor çözünen bileşiklerin adsorbe olmalarından daha zordur. Buna rağmen az çözünebilen bileşikler zor adsorplanabilirken, kimi iyi çözünen bileşiklerin kolayca adsorplanabildiği istisnalar vardır. Adsorplanabilirlik ile çözünürlük arasındaki ilişkiyi bulmak için yapılan çalışmalarda pek bir ilerleme kaydedilememiştir.

Adsorbat molekülünün adsorbe olabilmesi için, adsorbentin porlarına girmesi gerekmektedir. Diğer bir ifadeyle molekül adsorbentin porlarına girebilecek kadar kadar büyük olursa, adsorpsiyon en güçlü seviyesine ulaşır. Çoğu atık sular oldukça geniş bir aralıkta geniş molekül boyutlarına sahip bileşikleri içerirler. Bu gibi durumlarda, moleküler perdeleme riski ortaya çıkar. Porları tıkayan geniş moleküller, küçük moleküllerin porlara girmesini engeller. Buna rağmen, hem porların, hem de moleküllerin düzensiz şekilleri böylesi bir por tıkanmasını önleyebilir. Ayrıca, küçük moleküllerin daha yüksek olan mobiliteleri, onların büyük moleküllerden önce ve daha hızlı difüze olmalarına imkân sağlar.

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 (Uğurlu, 2002).

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 vd, 1982). Çeşitli adsorbentlerin sulu çözeltide adsorpsiyonu birçok mekanizma ile gerçekleşebilir. Bu mekanizmalardan bazıları:

1. İyon Değişimi: Adsorbent tarafından, adsorplanmış zıt yüklü iyonların benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde vuku bulur.
2. İyon Çiftleşmesi: Zıt yüklü iyonlar tarafından işgal edilmemiş adsorbentin yüzeyinde bulunan zıt yüklü merkezlere çözültide bulunan diğer iyonların adsorbe olmasıdır.
3. Hidrojen Bağı: Adsorbent ve adsorbat arasında hidrojen bağı oluşumu ile adsorpsiyon.
4. π bağı elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon: bu mekanizma ile adsorpsiyon, adsorbat elaktronca zengin aromatik bir çekirdek içerdiği ve adsorbent kuvvetlice pozitif merkezler ihtiva ettiğinde mümkündür.
5. Dispersiyon kuvvetleri ile adsorpsiyon: London-Van der Waals dispersiyon kuvvetleri adsorbent ve adsorbat arasında etkili olduklarında ortaya çıkan bir adsorpsiyon mekanizmasıdır. Bu mekanizma ile adsorpsiyon, genellikle adsorbatın molar kütesinin artması ile artar ve sadece bağımsız bir mekanizma olarak değil aynı zamanda diğer tüm mekanizma tiplerinde yardımcı bir mekanizma olması açısından önemlidir.
6. Hidrofobik bağlanma: Bu mekanizma, adsorbat moleküllerinin sulu ortamdan kaçma eğilimlerinin olması ve bu durumun adsorbatın yapısında bulunan hidrofobik grupların agrega olmak suretiyle katı adsorbent üzerine adsorplanmalarına yetecek kadar büyük olduğu zaman etkili olabilir (Uğurlu, 2002).

2.3.1.2. Adsorpsiyon modelleri

2.3.1.2.1. Freundlich adsorpsiyon modeli

Freundlich adsorpsiyon izotermine göre;

$$X/m = kP^n \quad (2.2)$$

amprik bağıntısını ortaya atmıştır. Burada x ; m kütesinin adsorpladığı gaz miktarı, P ; adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n ; belirli bir sıcaklıkta adsorplanan ve adsorplayıcı için deneyle belirlenen sabitlerdir. Bu sabitlerin bir anlamı olmamasına karşın, bağıntı deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Eşitlik 2.2'in logaritması ile

$$\log \frac{m}{x} = \log k + n \log P \quad (2.3)$$

bulunur. Eğer yataya $\log P$, ordinata da $\log x/m$ değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n 'yi, ordinatı kestiği nokta $\log k$ 'yı verir. Dolayısıyla bu değerlerden n ve k sabitleri belirlenebilir (Ünaldı vd, 1995).

2.3.1.2.2. Langmuir adsorpsiyon modeli

Kimyasal adsorplamada adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden çok fazladır. Her iki adsorplama için de birçok adsorpsiyon iztermi türetilmiştir. Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplamanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu düşünmüş ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak kendi adı ile bilinen denklemini türetmiştir. Langmuir'e göre P basıncındaki bir gazın yüzey ile adsorpsiyon dengesinde olduğu durumlarda yüzeyin bu gaz ile örtülü kesri Θ ise, yüzeyin çıplak kesri $(1-\Theta)$ olacaktır. Denge durumunda, v_1 adsorplanma hızı sistemdeki gazın basıncı ve yüzeyin örtülü olmayan kesri ile orantılıdır. Çünkü gaz molekülleri ancak çıplak yüzeye çarparak adsorbe olabilmektedir. Öyle ise bu durumda adsorplanma hızı;

$$V_1 = k_1 P(1 - \theta) \quad (2.4)$$

bağıntısı ile gösterilmelidir. Burada v_1 adsorplanma hızı, P gazın basıncı, k_1 'de bir sabittir. Yüzeyde tutulmuş gazın desorplanma hızı ise birim yüzeyin gaz molekülleri ile örtülü miktarı, yani Θ ile orantılı olacağından;

$$V_{-1} = k_2 \theta \quad (2.5)$$

yazılır. Bu denklemde görülen v_{-1} desorplanma hızı, k_2 ise desorplanma ile ilgili hız sabitidir. Denge halinde $v_1=v_{-1}$ olacağından yukarıdaki bağıntılar birbirlerine eşitlenirse;

$$k_1(1 - \sigma) = k_2 \theta \quad (2.6)$$

olacaktır. Denklemden θ çekilerek $k_1/k_2=b$ olmak üzere;

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (2.7)$$

olur (Yıldız vd, 2000).

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m \theta = \frac{V_m bP}{1 + bP} \quad (2.8)$$

olarak elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi atılarak;

$$V = V_m bP = k_1 P \quad (2.9)$$

Henry yasasına indirgenir. Buradan da;

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (2.10)$$

elde edilir. P/V 'nin P 'ye göre grafiği bir doğru verir. Doğrunun eğimi $1/V_m$ 'yi, ordinatı kestiği nokta ise $1/(bV_m)$ 'yi verir. Eşitlik (2.7) ve (2.9)'dan

$$V_m = \frac{a}{b} \quad (2.11)$$

olacaktır, buradan ise Langmiur sabitleri olan a ve b katsayıları bulunabilir. Langmiur izoterminden elde edilen V_m ; molar hacim, N; Avagadro sayısı, S_0 ; bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere yüzey alanı;

$$\sigma = \frac{NaSoVm}{22400} \quad (2.12)$$

ifadesi ile bulunabilir (Cebe, 1987; Sarıkaya, 1993).

2.3.1.2.3. BET Adsorpsiyon Modeli

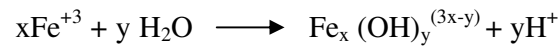
Brauner-Emmet-Teller (BET) adsorpsiyon modeli, Langmuir bağıntısının genişletilmiş bir şekli olup seyreltik çözeltileri içeren katı/sıvı veya katı/gaz sistemlerinde iyonların adsorpsiyonu araştırmalarında ve genel olarak, çok tabakalı (multilayer) adsorpsiyon olayının ifadesinde kullanılmaktadır. Bu modele göre, adsorbanın yüzeyi tek tabaka (monolayer) ile kaplanmadan önce çok tabakalı (multilayer) bir yapı meydana gelerek sistem dengeye ulaşmaktadır. Özellikle gazların ve buhar halindeki moleküllerin, katı yüzeylerinde adsorpsiyonu sözü edilen bu adsorpsiyon modeli ile değerlendirilmektedir. Ancak, bu bağıntı daha çok, gaz adsorpsiyonu verilerinden hareketle katıların yüzey alanlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır (Sabah, 1995).

2.3.2. Flokülasyon ve koagülasyon

Flokülasyon ve koagülasyon işlemlerinde kireç, demir tuzları, alüminyum ve demir oksitler gibi maddeler, atık maddelerin koagülasyonu amacıyla uzun zamandan beri koagülant olarak kullanılmaktadır. Ancak bazı durumlarda atık sulara bulunan maddelerin bu kimyasallarla uzaklaştırılması mümkün olmayabilmektedir. Bu amaçla organik polimerlerde kullanılmakta ve bunlarla

inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen, tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır (Hazel, 1995).

Koagülasyon prosesinde kompleksleşme reaksiyonlarının önemli bir yeri vardır. Alüminyum veya demir gibi metal iyonların kompleks oluşum mekanizmasıyla boyar maddelerin renk gideriminde etkili oldukları bilinmektedir. Kimyasal koagülasyonun gerçekleştirilmesi amacıyla kullanılan demir (III) iyonları aşağıdaki gibi bir hidroliz reaksiyonuna girmekte ve



bu reaksiyon sonucunda $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+2}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{+4}$ ve $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{+5}$ gibi kompleks iyonlar oluşmaktadır. Bu oluşan çok değerlikli katyonik metal kompleksler negatif yüklü kolloidal partiküller tarafından adsorplanabilir. Ayrıca ortama negatif yüklü bir polimerik koagülant eklenmesiyle etkin bir renk giderimi sağlanabilir (Hsu vd, 1998).

2.3.3. Flotasyon (Yüzdürme)

Flotasyon yöntemi, atık sulardan renk giderimi için uygulanan basit ve etkili yöntemlerden birisidir. Köpük yapıcı madde ve hava eşliğinde karıştırmalı bir ortamda gerçekleştirilen bu proste köpük yardımıyla konsantre hale getirilen maddeler köpük kırıcı maddeler kullanılarak flotasyon ortamından uzaklaştırılır (Tutuş ve Eroğlu, 1998; Doğar, 2000).

Süspansiyondaki küçük maddeler küçük çaplı gaz kabarcıklarına tutunma özelliğine sahiptirler. Bu durumda, parçacıkların yoğunluğu ortamın yoğunluğundan düşük olur ve parçacıklar yüzeye doğru sürüklenirler. Oradan da mekanik olarak ve ya aspirasyon yoluyla alınır (Tutuş ve Eroğlu, 1998).

2.3.4. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal prosesler, katı, sıvı ve gazlarda bulunan ve kirlilik oluşturan bileşenlere uygulanabilirlik, seyreltik ya da derişiklik, direkt veya indirekt

indirgenme ve yükseltgenme, mikro litreden veya tonlarca litredeki hacimlere sahip miktarlara uygulanabilme gibi avantajlara sahiptir. Bu prosesler, diğer arıtım proseslerinden gerektiğinden daha düşük sıcaklık gerektirmesi, elektrotlar ve hücrelerdeki yan reaksiyonlarda, voltaj düşmesi veya akımın homojen dağılmaması durumunda meydana gelen güç kayıplarını en aza indirmenin mümkün olması gibi avantajlara da sahiptir. Bunun yanında elektrokimyasal proseslerin ortamdaki elektrolit ve elektrot ara yüzeyindeki heterojen reaksiyonlar üzerinden gerçekleşmesinden dolayı, elektrodun yüzey büyüklüğü ve kütle transferinin sınırlı olması verimini etkilemektedir (Juttner , 2000).

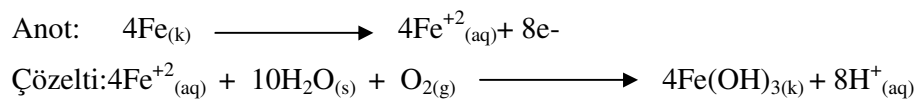
Elektrokimyasal yolla atık su arıtımı iki şekilde yapılabilir. Bunlardan birincisi elektrooksidasyona dayanan ve çözünmeyen anodun kullanıldığı yöntemlerdir. İkincisi ise elektrokoagülasyon olup çözünen anot kullanılan yöntemdir (Öğütveren ve Koparal, 1994).

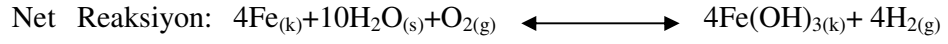
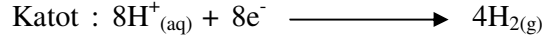
2.3.4.1. Elektro oksidasyon yöntemi

Elektrooksidasyon atık sulardaki organik maddeleri uzaklaştırmada başarıyla kullanılmakta olup bu proses genel olarak yükseltgenme, indirgenme, ayrışma ve birikmeden ibarettir. Elektrokoagülasyon prosesinde ise koagülasyon, adsorbsiyon, çökeltme ve flotasyon mekanizmalarını da içermektedir (Tsai, 1997).

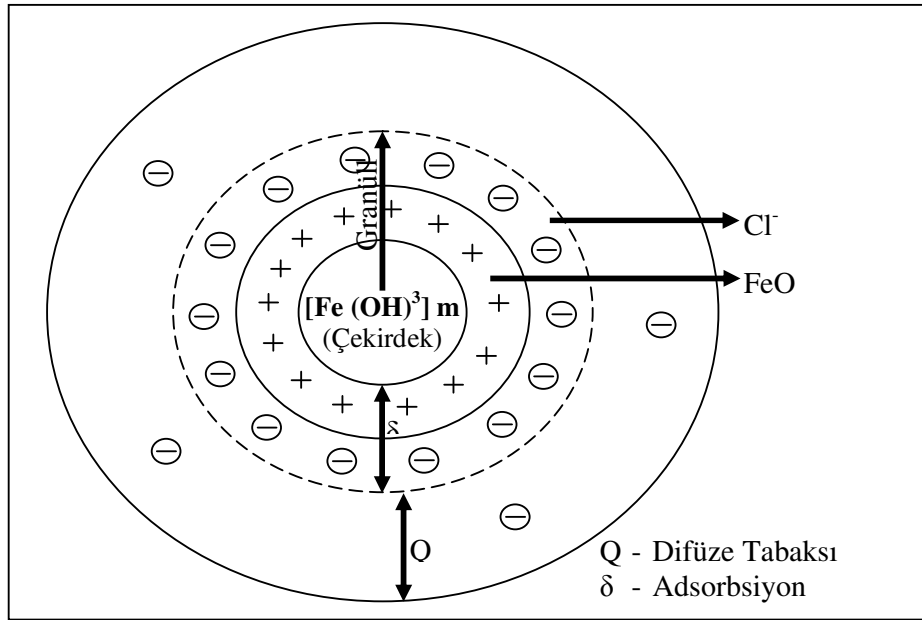
2.3.4.2. Elektrokoagülasyon yöntemi

Bu proste elektrotlar reaksiyonların gerçekleştiği esas malzemedir. Bu nedenle uygun elektrot seçimi önemlidir. Elektrokoagülasyon işlemlerinde yaygın olarak demir ve alüminyum elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotlar, ucuz, temini kolay ve üstelik bu tür uygulamalarda kullanılabilirliği kanıtlanmış maddelerdir (İnan vd, 2002). Elektrotlarda oluşan reaksiyonlar;





Doğru akımda anod olarak demir ve ya alüminyum elektrodlar çözünerek çözeltilmeye Al^{+3} ve Fe^{+2} , Fe^{+3} iyonlarını vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi metal hidroksitleri oluşturmaktadır (İnan vd, 2002).



Şekil 2.2. Kolloidal Parçacık (Misella) Granül (İnan vd, 2002).

Oluşan yumaklar çökelmekte ve elektroflotasyonda oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılabilir. Elektroflotasyon ve elektrokoagülasyonun aynı sistemde olması elektroflotokoagülasyon prosesi olarak adlandırılmaktadır. Yüzeyden ve ya tabandan toplanan partiküller filtrasyon proseslerinde susuzlaştırılmaktadır (Yıldız ve Akbulut, 2000; Karpuzcu, 2000; İnan vd, 2002).

2.3.5. Biyolojik yöntemler

Karasu, zeytin özsuyunun seyrelmiş kısmı olması nedeniyle, biyolojik olarak kolayca parçalanabilir olarak kabul edilmektedir. Fakat karasuyun içeriğindeki polifenol ve lipidlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şeker ve uçucu asitlere göre daha düşüktür. Bu nedenle, karasuyun biyolojik arıtımı, kirliliklerin hızla parçalanmasını gerektirdiğinden ve arıtma tesisinin ekonomi açısından küçük olması gerektiğinden dolayı oldukça zor olmaktadır (Rozzi ve Malpei, 1996)

2.3.5.1. Karasuyun aerobik biyolojik arıtımı

Aerobik biyolojik prosesler, aerobik mikroorganizmaların, oksijenin varlığında, ortamda bulunan kirlilik verici maddeleri okside ederek parçalama esasına dayanmaktadır. Organizmalar kirlilikleri kullanarak biomas ve çamur gibi yeni hücreler üretirler. Aktif çamur, damlatmalı filtre gibi aerobik prosesler genellikle atık suda düşük konsantrasyonlarda bulunan çözünmüş ve kolloidal haldeki kirlilikleri arıtırlar. Prosesin etkili işletilmesi 1g KOİ/L gibi düşük konsantrasyonlarda mümkündür. Yüksek konsantrasyonlardaki kirlilikler ise ancak yüksek alıkonma sürelerinde ve yüksek geri devir oranlarında arıtılabilir. Bu nedenle karasuyun aerobik biyolojik arıtımı, yüksek KOİ ve fenol içeriği nedeniyle, uygun değildir. Bunun yanısıra, aerobik biyolojik arıtım sonrasında çok yüksek miktarlarda çamur oluşmaktadır. Ham atık suyun KOİ konsantrasyonu 50 gr/L gibi oldukça yüksek değerlerde olduğundan, proses sonrası oluşacak çamur miktarı yaklaşık olarak arıtılan atık su hacmine eşittir (Rozzi ve Malpei, 1996; Şengül vd, 2003).

2.3.5.2. Karasuyun anaerobik biyolojik arıtımı

Anaerobik biyolojik prosesler, oksijensiz ortamda organik maddelerin özel organizmalarca parçalanması esasına dayanır. Bu organizmaların büyüme hızları aerobik ortamda yaşayan organizmalardan daha yüksektir. Ayrıca, anaerobik proses boyunca birden fazla organizma çeşidi kullanılmaktadır. Buda proses kontrolünün daha kolay olmasını sağlamaktadır (Rozzi ve Malpei, 1996; Şengül vd, 2003).

Anaerobik arıtım teknolojileri, KOİ derişimi 1500 mg/L'den büyük atık suların arıtımında kullanılması, düşük miktarda atık çamur oluşturması (aerobik arıtımdan 20 kat az), proses sırasında açığa çıkan gazların kullanılabilmesi ve az yer işgal etmesi nedenleri ile, günümüzde sıkça kullanılmaktadır. Ancak, zeytinyağı üretimi atık sularının arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler sadece pilot ölçeklidir, gerçek uygulaması yoktur. Yapılan deneysel çalışmalarda, anaerobik ve aerobik arıtım alternatiflerinin, zeytinyağı üretimi atık sularında da kullanılabilirdiği görülmüştür. Anaerobik aktif çamur prosesiyle, UASB reaktörler kıyaslandığında, ikisinin de aynı sonuçları verdiği, sadece karasuyun ön arıtımı amacıyla kullanıldığı, sonrasında aerobik biyolojik arıtımın gerektiği görülmüştür (Improlive, 2002).

2.3.6. Karasuyun arıtılması için diğer yöntemler

2.3.6.1. Lagünlerde buharlaştırma

Zeytin karasuyunun azaltılması ve işletmede tekrar kullanılabilir hale getirilmesi amacıyla ısıtılarak suyun başka bir yerde temiz su olarak yoğunlaştırılması ve sonuçta daha konsantre atık elde edilmesi yönünde yapılan çalışmalardır. Ancak, bu yöntem pahalı ve enerji tüketimi yüksektir. Sığ lagünlerde buharlaştırma yeraltı suyu kirliliği, kötü koku ve sinek problemi nedeniyle pratik bir yöntem değildir (Coşkun ve Akbaş, 2001).

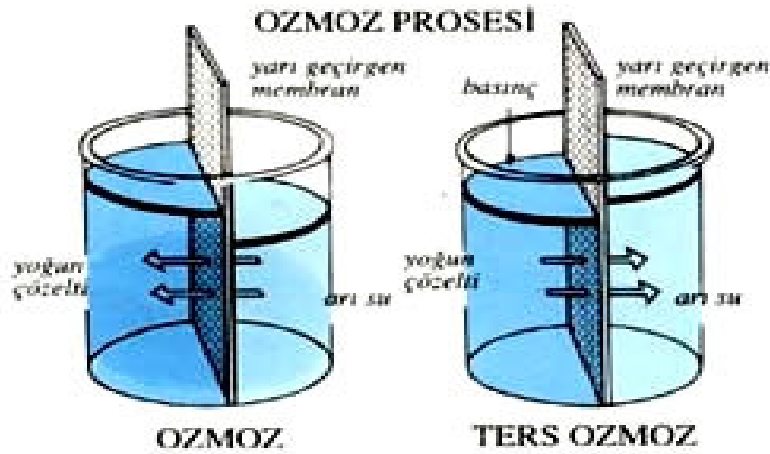
2.3.6.2. Ultrafiltrasyon ve ters ozmos yöntemi

Filtrasyon, büyüklüklerine bağlı olarak bir ve ya daha çok partikül boyutundaki bileşiklerin, sıvılardan ve ya gazlardan ayrılması işlemidir. Membran bu uygulamayı daha da genişleterek, çözünmüş maddelerin de sıvılardan ve gazlardan ayrılmasını mümkün hale getirmiştir (Buros, 1989; Koyuncu ve Topacık, 2002).

Ultrafiltrasyon membranlarının boşluk çapı, 0.05-1 nm arasında değişmekte ve çözünmüş maddeleri ve küçük partikülleri ayırmak için kullanılmaktadır. Ayırmada temel etken moleküler büyüklük olmakla beraber, molekül şekli ve yüküde önemli rol oynamaktadır. UF membranlarında, maddelerin tutulma seviyeleri molekül

ağırlık engelleme sınırı ile ifade edilmektedir. UF membranları ile bu değer 1000-1000000 arasında değişen maddeler tutulabilmektedir. UF membranları zeytinyağı atık suyunun arıtılmasında genellikle ön arıtma elemanı olarak kullanılmaktadır

Ters osmos sistemi en genel tanımıyla, suyun içerisinde bulunan anyon ve katyon iyonlarının giderilme işlemidir. Aynı zamanda bir tür ileri filtrasyon yöntemi olarak da uygulanmakta olan ters (Reverse) osmos üniteleri yüksek teknolojinin en son olanaklarının kullanıldığı üst düzey bir su arıtım yöntemidir. Bu ünitelerin çalışma prensibi, doğadaki osmotik dengenin ters işleyişi ile açıklanabilir. Ters (Reverse) osmos sistemi, osmotik dengeyi tersine çevirmek için osmotik basınçtan daha fazla basınçla gerek duyar. Bu amaçla ters osmos sistemlerinde yüksek basınç pompaları kullanılır. Yüksek basınç pompasının basınçlandığı su, üzerinde 5 angstrom (A^0) boyutunda gözenekler bulunan membranlara iletilerek suyun saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiş olur. Atık hattından çıkan ağır konsantre su ise drenaja verilir (Anonim, 2005).



Şekil 2.3. Ters Osmos Sistemi (Anonim)

2.3.6.3. İleri Oksidasyon Sistemleri (AOP) ve Fenton Reaksiyonları

Çevresel arıtımda karşılaşılan en önemli problemlerden biri, toksik kirleticiler ve biyolojik olarak parçalanmayan kimyasalların uzaklaştırılmasıdır. Bu kimyasalların giderilmesinde kullanılacak en önemli tekniklerden bir tanesi kimyasal yükseltgeme/indirgeme dir. Bu tekniğin esası, organik kirleticilerin CO_2 , H_2O ve

diğer inorganiklere mineralleşmesi veya en azından zararlı olmayan ürünlere dönüştürülmesinden oluşmaktadır. Kimyasal parçalama uygun şekilde geliştirildiği zaman kirletici problemini tamamen ortamdan uzaklaştırılabilmektedir. (Marotta, 1999). Ozon, hidrojen peroksit, UV ışınımı, titanyum oksit kombinasyonları ve Fenton belirteci (fenton's reagent) olarak adlandırılan hidrojen peroksit ve demir iyonları kombinasyonu geniş kullanım alanına sahiptir.

İleri oksidasyon proseslerinde (AOP) değişik reaksiyon sistemleri görülmesine rağmen hepsi OH[•] radikallerinin oluşumu ile karakterize edilir. OH[•] radikalleri olağanüstü reaktif bileşenlerdir ve 10⁶-10⁹ m⁻¹s⁻¹ seviyelerindeki hızlarla parçalanırlar (Andreozzi, 1999.).

Atık su arıtımında uygulanan ileri oksidasyon proseslerine ait yöntemler çizelge 2.2'de verilmektedir.

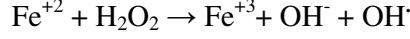
Tablo 2.2. İleri oksidasyon olayları (AOP).

Bileşenler	İsim
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	Fenton
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³ (Fenton benzeri)	Fenton benzeri
H ₂ O ₂ /Fe ⁺² (Fe ⁺³)/UV	Photoassisted Fenton
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³ –oksalat	
Mn ⁺² / Oksalik asit / Ozon	
TiO ₂ / hν / O ₂	Foto kataliz
O ₃ / H ₂ O ₂	
O ₃ / UV	
H ₂ O ₂ / UV	

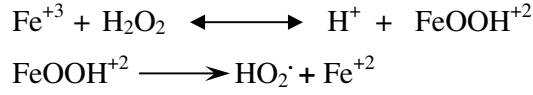
Fenton prosesi

Fenton reaktif sistemleri son zamanlarda atık su arıtımındaki uygulamalarda önemli oranda kullanılmaktadır. Fenton belirteci ile atık sularındaki fenol ve herbisitler gibi toksik özelliği olan bileşikler parçalanabilmektedir. Fenton belirteci OH[•]

radikalinin oluşturulması H_2O_2 ve Fe^{+2} tuzlarının eklenmesiyle aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



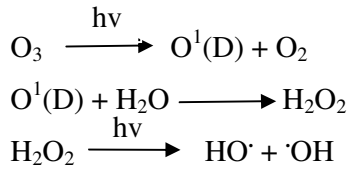
Bu yöntem özel bir cihaz ya da reaktant gerektirmeyen çok kolay bir OH^\cdot radikali oluşturma yöntemidir. Demirin çok bulunan ve toksik olmayan bir element olması, hidrojen peroksidin kolaylıkla kullanımı ve çevresel olarak güvenli olması sebebiyle bu reaktant atık su arıtımında çekici bir oksitleyici sistemdir. (Andreozzi, 1999.)



O_3/UV sistemi

O_3/UV prosesi suda toksik ve dayanıklı organik bileşenlerin etkili oksidasyonu ve parçalanması için kullanılan ileri atık su arıtım yöntemlerinden birisidir. Temelde ozona doymuş olan sulu çözeltiler, böyle bir heterojen ortam için 254 nm'lik UV ışığı ile uygun olan reaktörde aydınlatılır.

OH^\cdot radikalleri çok farklı reaksiyon yollarıyla oluştuğu için, O_3/UV oksidasyon prosesi diğerlerine göre daha kompleksdir. Gerçekleşen reaksiyonlar kısaca aşağıda verilmektedir (Andreozzi vd, 1999.).



2.4. Sepiyolit Minerali ve Özellikleri

Sepiyolit, $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ formülü ile ifade edilen fillosilikatlar grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal, lifli yapıdaki bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif eksenini boyunca uzanan kanal boşluklarına sahiptir. Tabiatta ortorombik yapıda kristalleşen sepiyolit genellikle iki tip oluşum sergilemektedir. Birinci tip sepiyolit oluşumu özellikle Eskişehir ve Konya yörelerinde rastlanan lüle

taşı (α -sepiyolit); diğeri ise sanayi ve tabakalı sepiyolit olarak adlandırılan sedimanter (β -sepiyolit) sepiyolittir. İkinci tip oluşumda daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Mihaliççık-Yunusemre yörelerinde görülmektedir (Sabah ve Çelik, 1998).

Günümüzde sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek vizkoziteli duyarlı süspansiyonlar oluşturması vs. gibi teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır. Sepiyolitin yapısı ısısız işlemlere karşı duyarlıdır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe yapıdan uzaklaşır.

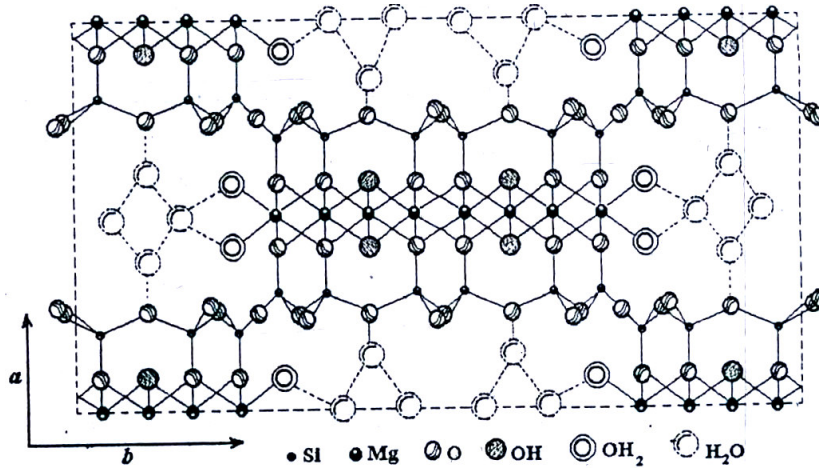
Sepiyolit tabiatta iki değişik polimorfik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan dış görünüşü “deniz köpüğünü” andırdığı için almanca “marschaum”, eski Uygur Türkçe’siyle “tolay köpüğü”, Osmanlı Türkçe’siyle “derya köpüğü” ve günümüzde “lületaşı” adı ile bilinen α -sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan β -sepiyolittir (Sabah ve Çelik, 1998).

2.4.1. Kristal yapısı

Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan fillosilikatlar grubuna ait bir kil mineralidir; ancak amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsi yapı) nedeniyle, yine de bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır (Sabah ve Çelik, 1998).

Fillosilikat kil mineral grubunun tanımına uygun olarak T_2O_5 (T=Si,Al, Be..) bileşimli, sürekli, iki yönlü tetrahedral düzlem içerirler. Bunlar arasında süresiz oktahedral düzlemler yer alır ve tetrahedral düzlemlere Si-O-Si bağları ile bağlanır.

Sepiyolit liflerinin uzunluğu ~ 100 °A ile $3-4\mu$, lif genişliği $100-300$ °A ve lif kalınlığı $50-100$ °A arasında değişir. Özgül ağırlığı $2-2,2$ g/cm³, sertliği mohs skalasına göre $2-2,5$ civarındadır. BET metodu ile ölçülen yüzey alanı $95-400$ m²/g’dır (Sabah ve Çelik, 1998; Hıbino vd, 1995).



Şekil 2.4. Sepiyolitın 001 hücre yüzeyine paralel yapısal şeması (Sabah ve Çelik, 1998).

Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolitın yapısında mevcut dört çeşit su molekülü tanımlanmıştır. Bunlar;

Higroskopik su (kaba nem): Sepiyolit yüzeyinde adsorplanmış su molekülü,

Zeolitik su: kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülü,

Bağlı su (kristal suyu): talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü:

Hidroksil suyu (bünye suyu): yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının sonucu oluşan su molekülüdür (Sabah ve Çelik, 1998).

2.4.2. Sepiyolitın sorptif özellikleri

Kil minerallerinin içyapıları ve kimyasal bileşimleri esas alınarak yapılan sınıflandırmaya göre sepiyolit kristali, killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi mevcuttur (Serratos, 1978). Bunlar sırasıyla;

- 1-Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları; Bu minerallerin tetrahedral tabakadaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olmaktadır.

- 2-Yapıdaki zincirlerin kenarlarında Mg iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (her Mg^{2+} iyonu için iki H_2O molekülü); Bunlar adsorplanan türle hidrojen bağları oluşturabilmektedirler.
- 3-Lif ekseni boyunca uzanan Si-OH grupları; Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeyinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötralleştirir. Bu gruplar, lif ekseni boyunca $5^\circ A$ aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı, kristalin doğal yapısı ve liflerin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolit'in dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptirler (Sabah ve Çelik, 1998).

Sepiyolit kendine has yapısı itibariyle son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutulabilir. $300^\circ C$ 'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalır. Sepiyolit'in genleşme özelliği yoktur. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturur. Koordinasyon ve zeolitik su molekülleri, yüksek polariteli küçük moleküller ile yer değiştirebilir. Örneğin kısa zincirli primer alkoller, kanalların içine yayılarak zeolitik su moleküllerinin ve hatta koordinasyon suyu moleküllerinin yerini alabilirler. Daha fazla zincir uzunluğuna sahip alkollerde ise, sadece dış yüzeylerdeki açık kanallarda zeolitik su ve koordinasyon suyu molekülleri ile yer değiştirebilir, yine katyonik reaktifler grubuna giren uzun hidrokarbon zincirine sahip amin türü organik maddelerle yapılan adsorpsiyon çalışmaları, amin moleküllerinin sadece sepiyolit'in dış yüzeyinde tutunmayıp aynı zamanda kanal boşluklarında yerleştiği ve primer aminlerde amin moleküllerinin oktahedral tabakada yer alan bağıl ve zeolitik su molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturmaktadır (Sabah ve Çelik, 1998).

Sepiyolit, genellikle su ve amonyum gibi polar molekülleri ve aynı zamanda polar olmayan bileşikleri ve nispeten daha az miktarlarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır. Doğrusal ve

dallı-budaklı parafin zincirlerinin adsorpsiyonu için serbest enerji ve entropi değişimleri üzerine yapılan çalışmalar, bu molekülün dış yüzeylerdeki açık kanallara yerleştiğini oraya koymuştur (Alvarez, 1984).

2.4.3. Yüzey alanı modifikasyonları

Sepiyolitın tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların 3.6×10.6 °A'lık bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak $800-900 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Dış yüzey alanı $400 \text{ m}^2/\text{g}$, iç yüzey alanı ise $500 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu belirlenmiştir. Kullanılan metoda göre yüzey alanı için farklı değerler elde edilmektedir. BET metodu kullanıldığında $276 \text{ m}^2/\text{g}$ ve piridin kullanıldığında $275 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmaktadır. Çizelge 2.3'de çeşitli adsorbentler kullanılarak belirlenmiş yüzey alan değerleri verilmektedir. Ayrıca, diğer killerde olduğu gibi, sepiyolitın yüzey alanı ve gözenekliliği, termal, asit aktivasyon veya her ikisi de uygulanarak değiştirilebilmektedir (Sabah vd, 1998).

Tablo 2.3. Sepiyolitın değişik adsorbatlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri (Sabah vd, 1998)

Yüzey alanı (m^2/g)	Adsorbat (Gaz veya Sıvı)
60	Setilpridinyum bromür
275	Piridin
276	BET
330	Hekzan
470	Etilen Glikol

2.4.3.1. Sepiyolitın asit aktivasyonu

Sepiyolitın asit aktivasyonu, kil-asit çözünme reaksiyonlarına göre difüzyonla (yayıma) açıklanmaktadır. Difüzyon mekanizması, hidrate olmuş protonların (H^+ iyonları) kilin katmanları arasında bulunan K^+ , Na^+ ve Ca^{+2} katyonları yanında, kristal örgüde yer alan Fe^{+3} , Al^{+3} ve Mg^{+2} katyonları ile yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır. Sepiyolitın asit aktivasyonunda ise; difüzyon reaksiyonu, lif eksenı boyunca uzanan mikro kanallar tarafından desteklenmekte ve oktahedral tabakadaki magnezyum ile magnezyuma bağlı olan su molekülleri ve hidroksil gruplarının bir kısmı, çözeltideki H^+ iyonları ile yer değiştirerek yapıdan uzaklaştırılmaktadır.

Düşük pH'larda yapılan asit aktivasyonu pratikte sepiyolit yapıyı bozmaktadır. Çünkü bu tip mineraller özellikle hidrojen iyonu tepkisine karşı çok hassastır. Asit muamelesi ayrıca sepiyolit termal kararlılığını da artırmaktadır. Fernandez ve Alvarez (1978), %5'lik HCl çözeltisi ile sepiyoliti muamele etmiş ve sepiyolit yüzey dokusunda 10°A 'den küçük porların tahrip olduğunu ayrıca, sepiyolit yüzey alanında belirgin bir artış olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca, sepiyolit 6 N HCl ile aktive edildiğinde bütün magnezyum iyonlarının çözeltiliye geçtiği ve bu şekilde yüzey alanı yaklaşık $500 \text{ m}^2/\text{g}$ olan, lifsi bir morfolojiye sahip, gözenekli amorf ürünler elde edildiği rapor edilmiştir (Cornego ve Hermison, 1986; Jones ve Galan, 1988).

2.4.3.2. Sepiyolit termal aktivasyonu

100-150 $^{\circ}\text{C}$ arasında, zeolitik suyunun %10'unu kaybeden sepiyolit, 320-400 m^2/g arasında değişen maksimum BET yüzey alanı değerine ulaştığı ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda ise (200-400 $^{\circ}\text{C}$), yine aynı yöntemle hesaplanan, yüzey alanı değerlerinde keskin bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak gözlenen yüzey alanındaki bu keskin düşüş, mikroporların çoğunun bozulmasıyla açıklanmaktadır (Hibino vd, 1995).

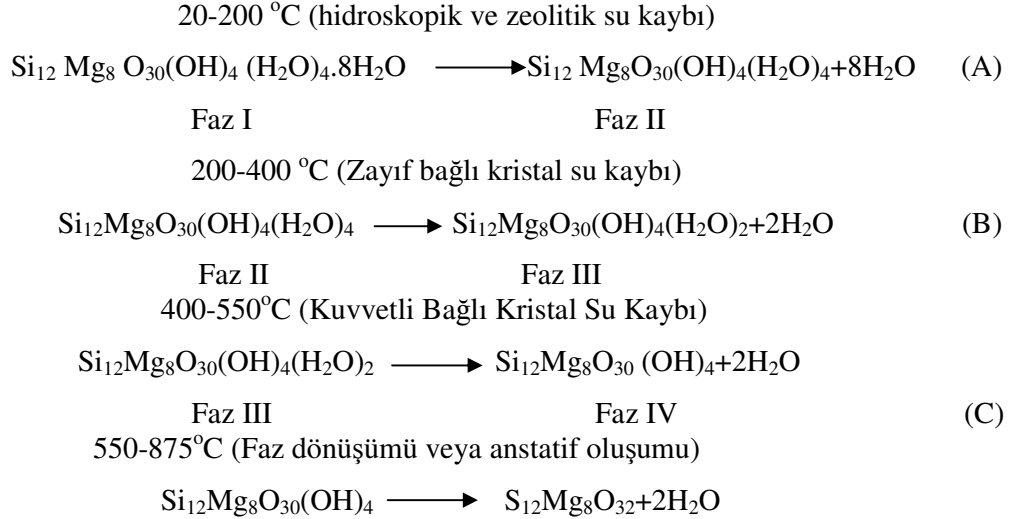
2.4.3.3. Sepiyolit asidik ve termal aktivasyonu

Sepiyolit asit ve termal aktivasyonu, asit ön aktivasyonundan sonra sepiyoliti belirli sıcaklıklarda ısıtma işlemidir. Buna uygun olarak yapılan aktivasyon çalışmalarında, değişik konsantrasyonlarda nitrik asit ile ön aktivasyona tabi tutulan sepiyolit örneği daha sonra 200-300 $^{\circ}\text{C}$ arası sıcaklıklarda ısıtılmış ve bunun sonucunda sepiyolit yüzey alanının $449 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar yükseldiği belirlenmiştir (Jimenez ve Lopez, 1978).

2.4.3.4. Termal özellikleri

Doğal sepiyolit, fiziksel olarak adsorplanmış su, kimyasal olarak adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağıl su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit

su içermektedir. Sepiyolite termal işlem uygulandığında, bu su molekülleri nedeniyle değişik davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleriyle belirlenen bu değişimlere ait kimyasal formüller aşağıda eşitlik A,B ve C’de verilmektedir (Alveraz, 1984; Sabah vd, 1998).



Başlangıç ve bitiş sıcaklıkları dikkate alınarak belirlenen sıcaklık bölgeleri, DTA diyagramlarından hesaplanmaktadır. Bu sıcaklıklarda muamele edilen sepiyolit endotermik pik değerleri ve ağırlık kayıpları eşitlik A, B ve C’de verilmektedir (Sabah, 1998).

Killer üzerinde organik maddelerin adsorpsiyonu yüzey üzerindeki hidroksil gruplarının ligantlarla yer değiştirmesi ile gerçekleşmektedir. Burada sepiyolite bulunan demir, alüminyum, magnezyum ve diğer metal hidratlar adsorpsiyon özelliğini etkileyebilmektedir (Diez vd, 1999). Daha önce farklı orijinli sepiyolitlerin adsorpsiyon özelliği ile ilgili yapılan çalışmalarda sepiyolit yüzeyinde amonyak ve piridin IR spektrumlarından adsorplanan baz moleküllerinin sepiyolit kristal yapısındaki bağlı su molekülleri ile yer değiştirdiği ilgili molekül yapısındaki atomlar ile sepiyolit yapısındaki oktahedrik yapılu üç magnezyum atomunun koordinasyona katıldığı belirtilmektedir (Konduru vd, 1997).

2.5. Bu Çalışmanın Amacı

Zeytinden zeytinyağı elde edilirken santrifüjleme esnasında açığa atıksu (Karasu) çıkmaktadır. Karasu içinde; polisakkaritler, amino asitler, yağ asitleri, poli alkoller ve poli fenolik maddeler bolca bulunur. Karasu içindeki organik madde miktarına bağlı olarak koyu bir renge sahiptir. Hem fenolik ve lignin türü maddelerin hem de sahip olduğu koyu rengin giderilmesi gerekmektedir. Bunun için de karasuyun ön arıtımışleminde geçirilmesi gerekmektedir.

Bu deneyde, karasuya ileri oksidasyon yöntemi ve adsorpsiyon işlemleri uygulanarak hem organik yükün hem de renk kirliliğinin giderilmesi amaçlanmıştır. Bunun için, ileri oksidasyon yöntemi esnasında H₂O₂/UV sistemi, adsorpsiyon yönteminde ise farklı şekillerde aktive edilmiş üç çeşit sepiyolit örnekleri kullanılmıştır. Bunlar; Termal Aktive Sepiyolit (AS), Asit Aktive Sepiyolit (AAS) ve Baz Aktive Sepiyolit (BAS)'dir.

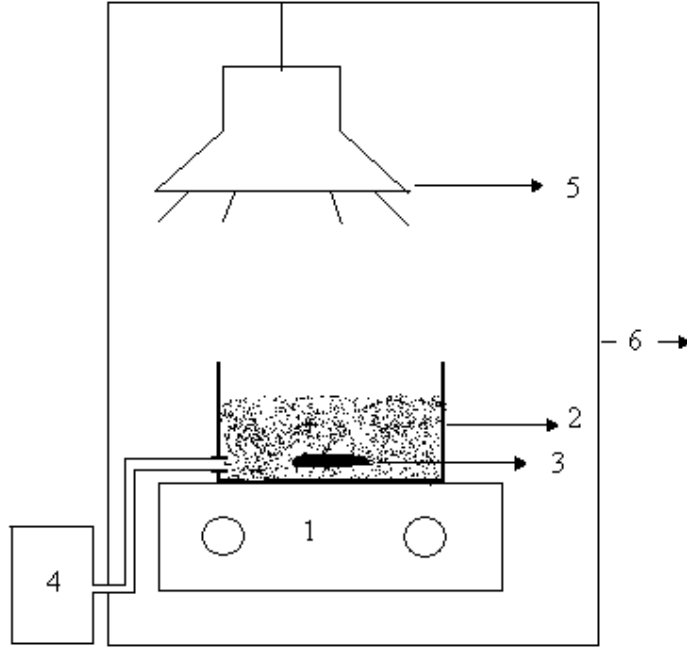
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, zeytinyağı üretimi sonucu çevreye deşarj edilen ve oldukça yoğun toksik madde bulunduran atık su diğer bir ifadeyle karasu örnekleri kullanıldı. Karasu bünyesinde, fenol, lignin, toplam organik karbon, yağ asitleri ve diğer toksik maddeler çok yoğun olarak bulunmasından dolayı doğrudan adsorpsiyon yönteminin kullanılması mümkün değıldir. Adsorpsiyon yönteminin uygulanabilmesi için organik yükün önemli oranda azaltılması gerekmektedir. Bu amaçla atıksu örneklerinde ileri oksidasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri kullanılarak ön arıtım çalışmaları gerçekleştirildi.

3.1. İleri Oksidasyon Deneylei (Advanced Oxidation Process, AOP)

Ön arıtım için yapılan ileri oksidasyon deneylelerinde oksidasyon ajanı olarak H₂O₂ ve UV kaynağı olarak doğal güneş ışığı ile labaratuvar ortamında cıva lambası (OSRAM Ultra Vitalux 300) kullanıldı. Güneş ışığı kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmada öncelikle kara suyun pH'sı yeterli oranda kireç ile 7.0'a ayarlandı. Bu örneklerden 100'er ml alınarak üzerlerine ayrı ayrı 1 ml den 10 ml'ye kadar %30'luk H₂O₂ (Riedel-de Haen) çözeltilisinden ilave edildi. Hazırlanan bu çözeltiler bir hafta sürede labaratuvar ortamında güneş ışığına maruz bırakıldı. Daha sonra bu örneklerde fenol, lignin ve renk değışimleri günlük olarak izlendi. 7. gün gerekli analizler yapıldıktan sonra radikalik reaksiyonlar sonucu azalan pH değışimini dengelemek için pH: 7.0 olacak şekilde kireç ilave edildi aynı analizler tekrar yapıldı.

Güneş ışığı kullanımının uzun süre gerektirmesi ve mevsimsel değışiklikler göz önüne alınarak aynı deneysel çalışma cıva lambası ile labaratuvar ortamında yürütüldü. Bu işlemden önceki çalışmaya benzer olarak kireç ile karasuyun pH'sı 7,0'a ayarlandı. 100'er ml alınarak üzerlerine 1'er ml den 6 ml'ye kadar H₂O₂ ayrı ayrı ilave edildi. Daha sonra bu örnekler, cıva lambası, sabit karıştırma ve oksijen girişine sahip kapalı olarak oluşturulan reaktöre alındı (Şekil.3.1). Doğrudan UV işleminin 6 saat ile sınırlandırıldı.



Şekil 3.1. İleri oksidasyon deneylerinin gerçekleştiği düzenek

Bu reaktörde;

1-Manyetik karıştırıcı, 2-Reaktör kabı, 3-Manyetik barı, 4-Sabit akış hızına sahip pompa, 5-UV kaynağı olarak cıva lambası

3.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Daha önce ifade edildiği üzere, zeytin karasuyu yüksek miktarda organik madde içermektedir. Buna bağlı olarak Adsorpsiyon yönteminin kullanılması istenilen arıtıma ulaşılmasında tek başına yeterli değildir. Bunun için belirli şartlarda (3 ml H_2O_2 /100 ml, bir haftalık süre, pH=7.0) ön arıtıma tabi tutulan karasu örnekleri alınarak farklı şartlarda aktive edilen sepiyolit minerali ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Kahve renkli sepiyolitinin çeşitli yöntemlere göre aktive edilen üç farklı türü adsorbent olarak kullanıldı. Bunlar aktif sepiyolit (AS), asit aktif sepiyolit (AAS) ve baz aktif sepiyolit (BAS) olarak adlandırıldı. Bu örneklerin aktifleştirilmesinde Sepiyolit minerali 120 °C'de bir saat termal aktivasyona tabi

tutularak aktif sepiyolit (AS), daha sonra bu örneklerden belirli miktarda alınarak 0,75M HCl ile geri soğutucu altında 75°C'de 4 saat süren reaksiyon sonucu asit aktive sepiyolit (AAS) ve NaOH ile aktive edilen baz aktif sepiyolit (BAS) örnekleri elde edildi. Her üç adsorbent kullanılarak adsorpsiyon deneyleri sabit çalkalayıcıda ve sabit sıcaklıkta gerçekleştirildi. İleri oksidasyon ve adsorpsiyon deneyleri sonucu atık su konsantrasyonunda meydana gelen TOC (Toplam organik karbon), TIC (Toplam inorganik karbon), fenol ve lignin konsantrasyonlarındaki değişim standart endüstriyel atık su analiz metotlarına göre (APHA) Dr Lange Spektrofotometresi yardımıyla kolorimetrik olarak ölçüldü.

3.3. Fenol Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

100 mL atık su ve saf su örneği alınarak üzerlerine 2,5 mL 0,5 N NH₄OH çözeltisi ilave edildi. Fosfat tamponu yardımıyla pH 7,9 ±1'e ayarlandı. Daha sonra her bir örneğe 1,0 mL 4-aminoantipyrine çözeltisi ilave edilerek iyice karıştırıldıktan sonra 1,0'er mL potasyumferrisiyanür ilave edildi. 15 dakika bekleme süresinden sonra, saf su ile hazırlanan numune standart alınarak 500 nm'de her bir numune için absorbans ölçümü yapıldı. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla fenol konsantrasyonları belirlendi. Ölçümler 0,03-6,4 mg/L fenol aralığında yapıldı.

3.4. Lignin Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Yaklaşık 20°C' deki atık su ve saf suyun 50 mL'lik miktarları üzerine hızlı bir şekilde 1,0 mL folinfenol reaktifinden ilave edildi. Daha sonra 10,0 mL karbonat-tartarat reaktifinden ilave edilerek 30 dakika renk oluşumu için beklenildi. Daha sonra saf su ile hazırlanan numune standart alınarak 700 nm dalga boyunda her bir numune için absorbans ölçümü yapıldı. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla lignin konsantrasyonları belirlendi. Elde edilen sonuçlar folinfenol reaktifinin indirgediği madde miktarı olarak belirlendi (Şengül ve Türkmen, 1998).

3.5. Renk Değişim Oranlarının Belirlenmesi

Ham karasu örnekleri UV spektrofotometresine alınarak görünür bölgede belirli dalga boylarında maksimum absorbans şiddeti ve dalga boyu belirlendi. Absorbans şiddeti; 4,0 ve dalga boyu 400nm olarak gözlendi. Bu dalga boyunda H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla meydana gelen renk giderimleri aşağıdaki formüle göre hesaplandı:

$$\% \text{ Renk Giderimi} = \frac{A_{\lambda}^0 - A_{\lambda}}{A_{\lambda}^0}$$

A_λ⁰: karasuyunun başlangıçtaki renk değişimi A_λ: belirli oranlarda H₂O₂ ile ön işleme tabi tutulan karasuda meydana gelen renk değişimi.

3.6. TC, TIC ve TOC Oranlarının Belirlenmesi

3.6.1. TC belirlenmesi

Bir defa sindirim belirteci örneği TC küvetinin içine taşınır. TC küvetine 0,2 ml örnek pipetle eklenir. TC küvetinin kapağı kapatılarak örneğin iyice karışması için birkaç defa yukarı-aşağı sallanır. İndikatör küveti çift kaplı membranlı kapla çok sıkı bir şekilde kapatılır (Barkod etiklendirilmelidir). TC küvetinin üzerine hazırlanmış olan indikatör (belirteç) sıkıca vidalanır ve küvet bileşimi dik olarak tutulur. 100°C'de iki saat için önceden ısıtılmış termostat da TIC küvetiyle beraber ısıtılır. İndikatör küvetinin dış tarafını tamamen temizlenir ve TC küvet bileşimi ters yüz edildikten sonra fotometreye yerleştirilerek ölçüm yapılır.

3.6.2. TIC belirlenmesi

1 ml'lik örnek TIC küvetinin içine pipetle eklenir. Orjinal kapla TIC küveti kapatılır ve birkaç kez çevrilir. İndikatör küveti çift kaplı membranlı kapla çok sıkı bir şekilde kapatılır (Barkod etiklendirilmelidir). TC küvetinin üzerine hazırlanmış olan indikatör (belirteç) sıkıca vidalanır ve küvet bileşimi dik olarak tutulur.

100°C'de iki saat için önceden ısıtılmış termostat da TC küvetiyle beraber ısıtılır. İndikatör küvetinin dış tarafını tamamen temizlenir ve TC küvet bileşimi ters yüz edildikten sonra fotometreye yerleştirerek ölçüm yapılır.

3.6.3. TOC belirlenmesi (Toplam organik karbon)

Toplam karbon (TC) ve toplam inorganik karbon (TIC) sırasıyla oksidasyon ve asitleştirme ile karbon dioksite (CO₂) çevrilir. CO₂ bir zar vasıtasıyla sindirim küvetinden geçer ve indikatör küvetinin içine girer. İndikatör renginin değişimi fotometrik olarak değerlendirilir. TOC (Toplam organik karbon), TC ve TIC değerleri arasındaki farklılıktan yararlanılarak belirlenebilir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. İleri Oksidasyon DeneYlerinden Elde Edilen Bulgular

Ön arıtım için yapılan ileri oksidasyon deneYlerinde, güneş ışığı ile gerçekleştirilen deneysel çalışmada zamanla H_2O_2 miktarına bağlı renk, lignin ve fenol değişimleri sırasıyla Çizelge.4.1, Çizelge.4.2 ve Çizelge.4.3'te, TIC ve TOC konsantrasyonlarındaki değişimler ise Çizelge.4.4'te verilmektedir.

Tablo 4.1. Kireçle pH:7.0'a ayarlanan karasuda H_2O_2 ile zamanla renklilikteki değişim.

H_2O_2 (ml/100ml)	1,Gün	2,Gün	3,Gün	4,Gün	5,Gün	6,Gün	7,Gün	H_2O_2 + Kireç
1	9,695	6,830	5,2 30	5,030	4,100	4,195	3,975	2,010
2	7,550	5,770	4,170	3,710	2,345	2,645	2,370	0,660
3	5,355	3,920	2,900	2,120	1,045	1,945	1,560	0,265
4	5,065	3,780	2,123	2,080	1,980	1,770	1,385	0,190
5	4,295	3,480	2,314	2,012	1,810	1,310	1,215	0,185
6	3,905	2,820	2,321	2,100	1,650	1,340	1,055	0,155
7	3,910	3,180	2,140	2,131	1,540	1,220	0,830	0,135
8	3,580	3,085	2,015	1,808	1,640	1,040	0,665	0,130
9	3,440	2,680	2,214	1,680	1,012	0,970	0,560	0,125
10	3,345	2,315	2,012	1,315	0,951	0,750	0,475	0,085

Tablo 4.2. Kireçle pH:7.0'a ayarlanan karasuda H_2O_2 ile zamana bağlı lignin konsantrasyon değişimi.

H_2O_2 (ml/100ml)	1.Gün	2.Gün	3.Gün	4.Gün	5.Gün	6.Gün	7.Gün	H_2O_2 + Kireç
1	7,52	7,38	7,72	7,38	7,17	7,0	7,03	7,01
2	7,38	7,10	7,07	6,93	6,91	6,71	6,78	6,70
3	7,08	7,71	7,56	7,05	7,05	6,74	6,40	5,50
4	7,06	7,25	7,00	6,82	6,72	6,73	6,33	4,63
5	6,95	6,91	6,81	6,80	6,60	6,48	6,01	3,90
6	6,81	7,76	6,71	6,71	6,51	5,80	5,30	3,09
7	7,28	7,35	6,41	6,41	6,40	5,23	4,23	2,19
8	7,06	7,23	6,24	6,20	6,12	4,71	3,71	1,60
9	7,10	6,95	5,98	5,98	4,90	3,95	3,32	1,01
10	7,17	7,36	5,98	5,82	3,12	3,44	2,54	0,84

Tablo 4.3. Karasuda H₂O₂ ile fenol konsantrasyonunun zamanla değişimi(pH:7.0)

H ₂ O ₂ (ml/100ml)	1.Gün	2.Gün	3.Gün	4.Gün	5.Gün	6.Gün	7.Gün	H ₂ O ₂ + Kireç
1	4,65	4,50	4,10	3,81	3,51	2,50	2,90	2,58
2	3,43	2,33	2,03	2,50	3,33	1,33	1,48	1,22
3	2,66	0,97	0,90	0,88	0,87	0,27	0,31	0,26
4	2,22	0,80	0,78	1,03	0,76	0,21	0,30	0,18
5	1,92	0,63	0,67	0,65	0,53	0,13	0,16	0,12
6	1,53	0,48	0,45	0,35	0,30	0,19	0,15	0,14
7	1,24	0,42	0,35	0,27	0,21	0,09	0,08	0,07
8	1,12	0,28	0,21	0,081	0,07	0,05	0,04	0,03
9	1,04	0,20	0,14	0,001	0,001	0,20	0,001	0,001
10	0,93	0,17	0,092	0,001	0,001	0,17	0,001	0,001

Tablo 4.4. Kireçle pH:7.0'a ayarlanan karasuda H₂O₂ ile zamanla TOC, TIC ve TC konsantrasyonlarındaki değişim. (Ham suda TC:6,5g/L, TIC:0,62g/L ve TOC:5,89g/l Ham su +kireç TC: 6,67g/L, TIC:0,67g/L ve TOC:6,0g/l).

H ₂ O ₂ (ml/100ml)	1.Gün			2.Gün			3.Gün			H ₂ O ₂ + Kireç		
	TOC	TIC	TC	TOC	TIC	TC	TOC	TIC	TC	TOC	TIC	TC
1	2,78	0,72	3,50	2,73	0,77	3,50	2,54	0,97	3,51	2,01	1,42	3,51
3	1,81	1,83	3,63	1,83	1,72	3,50	1,13	2,38	3,51	0,89	2,28	3,49
5	0,88	2,75	3,62	0,43	3,17	3,51	0,124	3,32	3,51	0,0	3,48	3,48
7	0,41	3,18	3,59	0,29	3,35	3,50	0,00	3,49	3,51	0,0	3,49	3,49
9	0,24	3,27	3,60	0,0	3,51	3,51	0,0	3,50	3,50	0,0	3,50	3,50

UV kaynağı olarak cıva lambası kullanılarak gerçekteşirilen ileri oksidasyon deneylerinde lignin ve fenol konsantrasyonunun reaksiyon süresi ile değişimi çizelge 4.5'te, çözelti pH'sı ve H₂O₂ miktarına bağlı olarak meydana gelen değişimler ise sırasıyla Çizelge.4.6 ve Çizelge.4.7'de verilmektedir.

Tablo 4.5. Kireçle pH:7.0'a ayarlanan karasuda H₂O₂ kullanılarak, UV ile zamanla lignin ve fenol konsantrasyonundaki değişim. (3ml H₂O₂/100ml karasu).

Süre (saat)	LİGNİN		FENOL	
	UV	UV+Kireç	UV	UV+Kireç
1	1,48	1,27	0,18	0,16
2	1,45	1,1	0,148	0,11
3	1,37	0,94	0,136	0,08
4	1,27	0,89	0,108	0,06
5	1,2	0,8	0,105	0,04
6	1,1	0,8	0,08	0,04

Tablo 4.6. Kireçle pH:7.0'a ayarlanan karasuda pH'ya bağlı olarak lignin ve fenol konsantrasyonundaki değişim. (3ml H₂O₂/100ml karasu).

Çözelti pH	LİGNİN		FENOL	
	UV	UV+Kireç	UV	UV+Kireç
1	4.05	2,14	1,3	0,86
3	4.26	2,12	1,04	0,74
5	3.25	1,17	0,84	0,57
7	2,38	1.08	0,48	0,25
9	2,19	1,23	0,62	0,45
11	3.15	2,18	2	1,47

Tablo 4.7. Kireçle pH:7.0'a ayarlanan karasuda H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak lignin ve fenol konsantrasyonundaki değişim (3ml H₂O₂/100ml karasu).

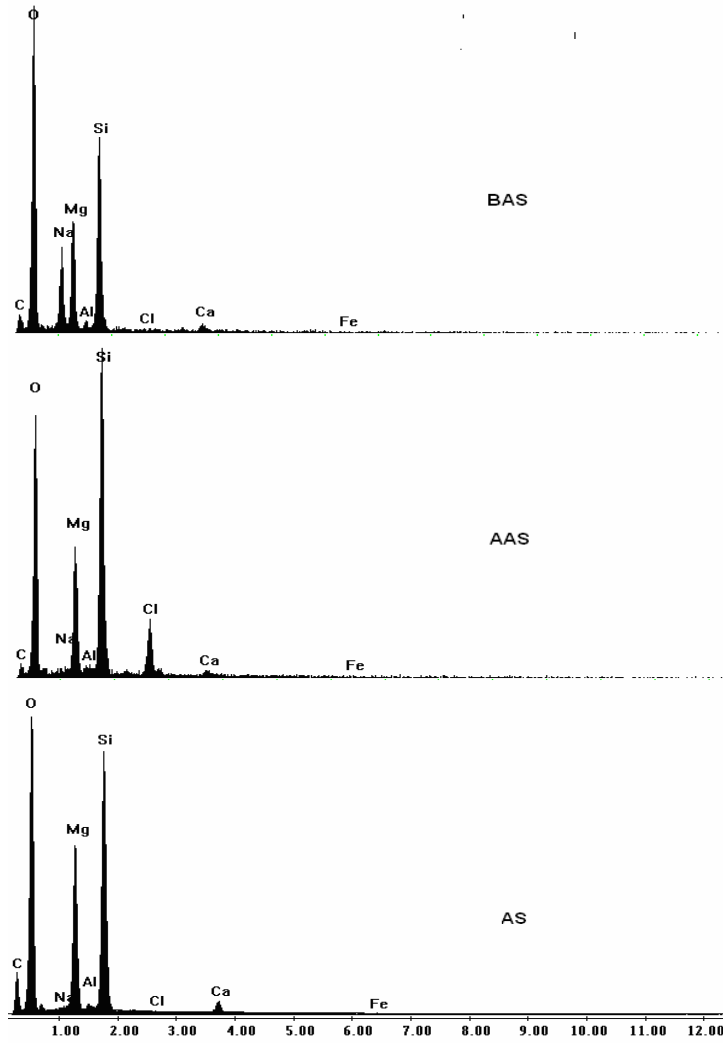
Başlangıç H ₂ O ₂ (ml/100ml)	LİGNİN		FENOL	
	UV	UV+Kireç	UV	UV+Kireç
1ml	8,21	5,07	3,25	2,01
2ml	4,30	2,91	1,62	0,96
3ml	2,38	1,46	0,76	0,48
4ml	1,52	0,76	0,47	0,35
5ml	1,23	0,55	0,32	0,20

4.2.Adsorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Bulgular

AS, AAS ve BAS örnekleri kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Her üç adsorbente ait mineral analizleri ile bu değerlere ait EDX sonuçları sırasıyla Çizelge.4.8 ve Çizelge.4.9'da verilmektedir. Bu mineraller ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucu fenol ve lignin konsantrasyonlarının zamana göre değişimi ise Çizelge.4.10 ve Çizelge.4.11'de verildi.

Tablo 4.8. AS, AAS ve BAS'ın Kimyasal Bileşimi ve Yüzey Alanı

Elementler	AS, % (w/w)	AAS, % (w/w)	BAS, % (w/w)
C	18,91	11,18	9,41
O	43,24	41,79	45,82
Na	0,51	0,71	7,01
Mg	12,01	10,74	11,82
Al	0,85	1,17	0,99
Si	19,56	26,98	21,83
Cl	0,13	5,34	0,22
Ca	3,99	1,12	1,94
Fe	0,80	0,98	0,98
Yüzey Alanı, BET(m ² /g)	242,98	68,19	108,98

**Şekil 4.1.** AS, AAS, BAS örneklerine ait EDX analizleri

Tablo 4.9. Farklı şartlarda aktive edilen sepiyolit mineraline bağlı olarak meydana gelen lignin konsantrasyonunun zamanla değişimi.

Ads. Süresi	AS (Akt Sepiyolit)			AAS(Asit Akt Sep)			BAS(Baz Akt Sep)		
	Kons. Değş(mg/L)	Gid. oranı (%)	Ads.miktar (mg/g)	Kons. Değş(mg/L)	Gid. oranı (%)	Ads.miktar (mg/g)	Kons. Değş(mg/L)	Giderim oranı (%)	Ads. miktar (mg/g)
0	6.155	0.00	0.00	6.15	0.00	0.00	6.15	0.00	0.00
5	5.56	9.66	0.059	4.22	31.44	0.193	3.34	45.69	0.28
10	3.25	47.19	0.274	2.94	52.23	0.321	2.61	57.56	0.35
15	2.78	54.83	0.338	2.53	58.89	0.362	2.06	66.50	0.41
30	2.03	67.01	0.397	1.72	72.05	0.443	1.43	76.75	0.48
45	1.657	73.07	0.435	1.44	76.60	0.472	1.25	79.67	0.49
60	1.498	75.66	0.448	1.366	77.80	0.479	1.21	80.32	0.51
90	1.566	74.55	0.454	1.44	76.60	0.477	1.22	80.16	0.52
120	1.566	74.55	0.457	1.44	76.60	0.481	1.25	79.67	0.51
180	1.566	74.55	0.457	1.43	76.76	0.482	1.25	79.67	0.51

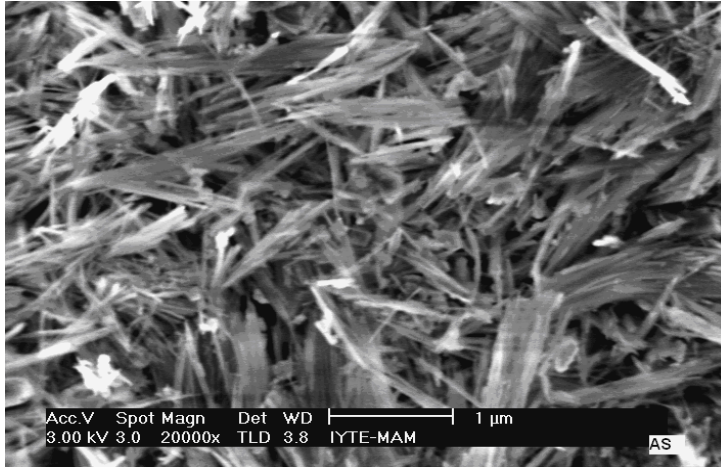
Tablo 4.10. Farklı şartlarda aktive edilen sepiyolit mineraline bağlı olarak meydana gelen fenol konsantrasyonunun zamanla değişimi.

Ads. Süresi	AS (Akt Sepiyolit)			AAS(Asit Akt Sep)			BAS(Baz Akt Sep)		
	Kos. Değş (mg/L)	Gid. Oranı (%)	Ads.miktar (mg/g)	Kons. Değş(mg/L)	Gid. Oranı (%)	Ads.miktar (mg/g)	Kons. Değş(mg/L)	Giderim oranı (%)	Ads.miktar (mg/g)
0	0.463	0.00	0.00	0.463	0.00	0.00	0.463	0.00	0.00
5	0.454	1.94	0.0009	0.394	14.90	0.0069	0.423	8.64	0.0040
10	0.415	10.37	0.0048	0.384	17.06	0.0079	0.370	20.08	0.0093
15	0.398	14.04	0.0065	0.351	24.19	0.0112	0.337	27.21	0.0126
30	0.374	19.22	0.0089	0.333	28.07	0.0130	0.316	31.75	0.0147
45	0.350	24.40	0.0113	0.333	28.07	0.0130	0.300	35.20	0.0163
60	0.322	30.45	0.0140	0.320	30.88	0.0143	0.275	40.60	0.0188
90	0.307	33.69	0.0141	0.303	34.55	0.0160	0.265	42.76	0.0198
120	0.300	35.20	0.0142	0.303	34.55	0.0160	0.263	43.19	0.020
180	0.295	36.28	0.0141	0.300	35.20	0.0160	0.262	43.41	0.020

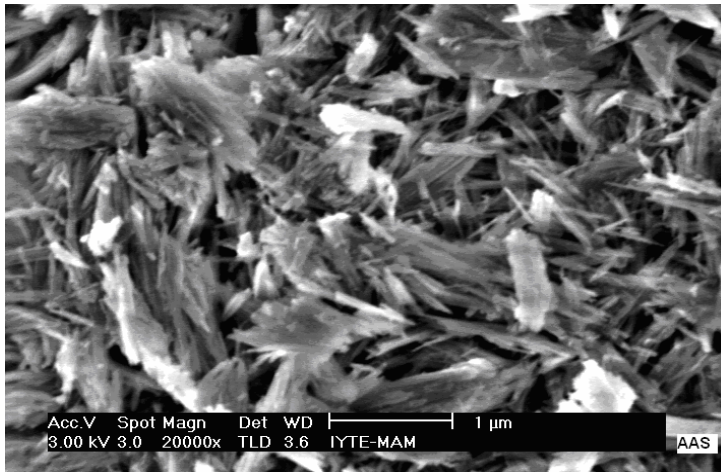
4.3. Sepiyolit Mineralinin SEM Görüntüleri

Çalışmamızda Eskişehir merkez ilçedeki işletme atölyelerinden Türk Taciri olarak bilinen kahverenkli sepiyolit örnekleri kullanıldı. Farklı şartlarda aktive edilen sepiyolit mineraline ait SEM (Scanning Electron Microscopy) fotoğrafları alınarak şekil.4.14, şekil.4.15, şekil.4.16'te gösterilmektedir. Her üç minerale ait SEM fotoğrafları incelendiğinde termal aktivasyona tabi tutulan sepiyolit örneklerinde lifsi yapının belirgin bir şekilde mevcut olduğu ve maksimum yüzey alanını gözlenmektedir (242,98 m²/g). Buna karşın asit ve baz ile aktive edilen örneklerde lifsi

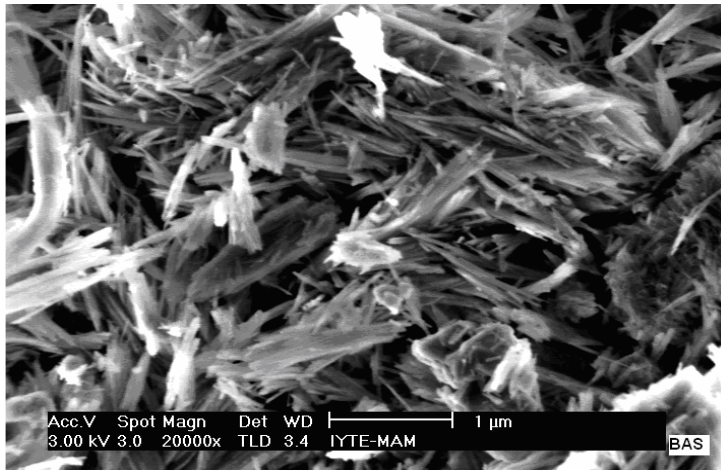
yapıda kısmi bir deformasyon ve yüzey alanında azalma gözlemlendi (AAS için, 68,19 m²/g ve BAS için, 108,98 m²/g).



Şekil 4.2. AS'e ait SEM Görüntüsü



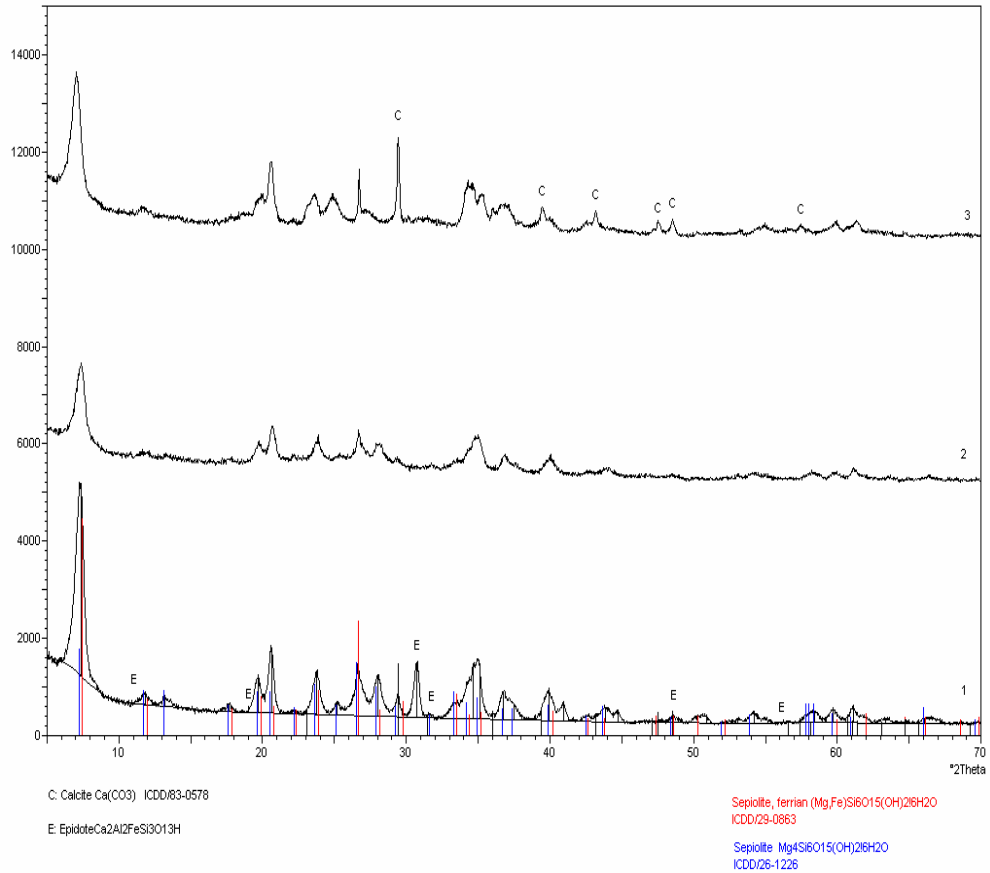
Şekil 4.3. AAS'e ait SEM Görüntüsü



Şekil 4.4. BAS'e ait SEM Görüntüsü

4.4. Sepiyolit Mineralinin XRD Analizi

Aşağıda bulunan şekil.4.5'te her üç minerale ait XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, üç adsorbentin temelde sepiolite minerali özelliğini taşımakla birlikte kristal yapılarında farklılıkların ortaya çıktığı görülmektedir. Termal aktive edilen örneklerde sepiolite ait piklerin yanı sıra açıkta kalan pikler Epidote minerali ile uyum göstermektedir. Asit ile aktive edilen mineralinin kristal yapısı AS değerlerinden daha düşük, amorf bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir. BAS örneklerine ait XRD analizleri incelendiğinde ise az sayılmayacak oranda kalsit minerali içerdiği görülmektedir. Ayrıca, kırmızı ve mavi ile gözüken pikler Sepiolite minerallerine ait pikleri oluştururken, AS örneğindeki Epidote'a ait pikler E harfi ile, BAS örneklerindeki kalsit mineraline ait pikler ise C harfi ile gösterilmektedir.



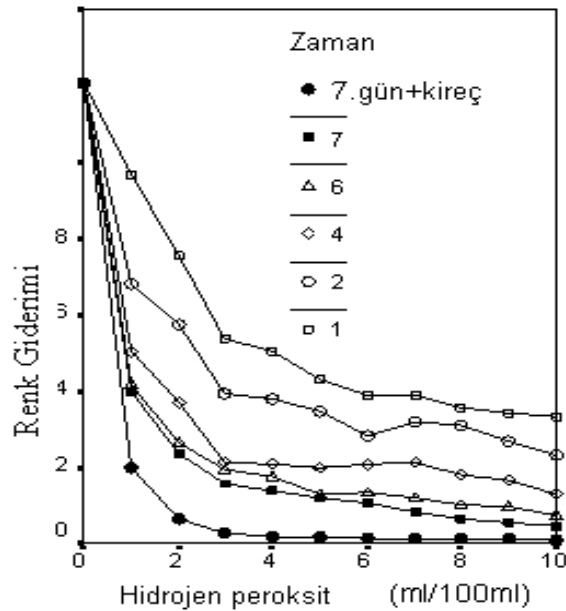
Şekil 4.5. AS, AAS ve BAS sepiyolitlerin XRD analizleri

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

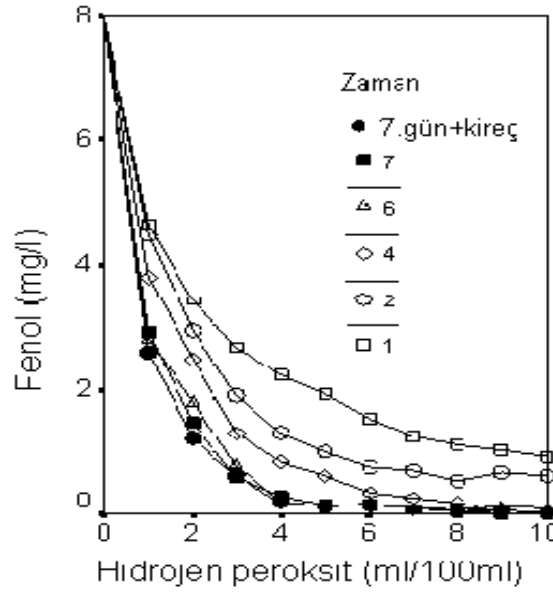
5.1. Güneş Işığı ve H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Kireç ilavesi ile pH'sı 7,0'a ayarlanan karasu örneklerine 1ml'den 10ml'ye kadar H₂O₂ ilave edildikten sonra gerçekleştirilen ileri oksidasyon deneyleri sonucunda bu örneklerde meydana gelen renk, fenol, lignin, TOC ve TIC değişimleri günlük olarak analiz edildi. Zamana bağlı olarak renk, fenol, lignin, TOC ile TIC değişimleri sırasıyla şekil 5.1, şekil 5.2, şekil 5.3 ve şekil 5.4'de grafiğe geçirildi.

Şekil 5.1 incelendiğinde, 3ml H₂O₂/100ml atık su oranlarına kadar hızlı bir renk giderimi gerçekleşirken, bu noktadan sonra artan süre ve H₂O₂ ile yavaşlama gözlenmektedir. Ayrıca, renk gideriminin H₂O₂ konsantrasyonuyla yakından ilişkili olduğu görülmektedir. Bir hafta sonunda H₂O₂ + kireç ile muamele edilen atık su örneklerinde, 4ml/100mlH₂O₂ konsantrasyonundan sonraki tüm değerlerde maksimum renk giderimi gözlenmektedir.

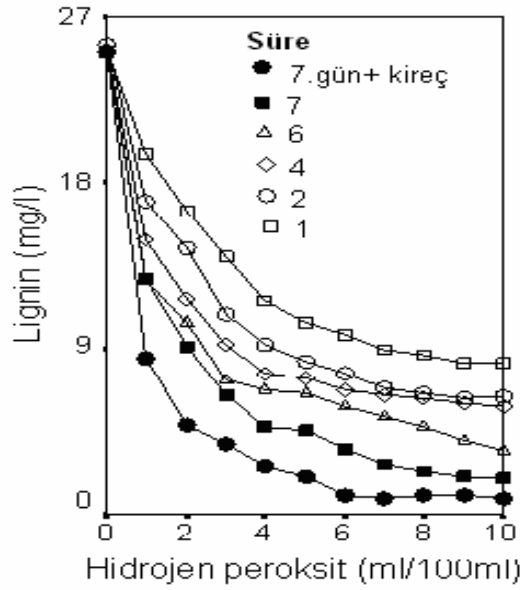


Şekil 5.1. Artan H₂O₂ miktarı ile zamanla renklilikte meydana gelen değişim (25°C, pH:7.0)



Şekil 5.2. Artan H₂O₂ miktarı ile zamanla fenol konsantrasyonundaki değişim (25°C, pH:7.0).

Fenol giderimleri incelendiğinde, 4ml H₂O₂/100ml atık su oranlarına kadar hızlı bir giderim gerçekleşirken bu orandan sonra yavaşlama gözlenmektedir. Ayrıca, fenol gideriminin H₂O₂ konsantrasyonuyla yakından ilişkili olduğu görülmektedir (Şekil.5.2.). Fenol ve renk giderimleri incelendiğinde H₂O₂ + kireç ile muamele edilen atık su örneklerinde önemli oranda değişimlerin olduğu gözlenmiştir. 5ml/100ml H₂O₂ kullanıldığında 6 gün sonunda fenolün tamamının giderilebileceği görülmektedir. Oukılı vd, (2001) H₂O₂ ve kil kullanılarak yapılan karasu arıtımında polifenollerin H₂O₂ ile %95 oranında giderildiği rapor edilmektedir. Gerçekleştirilen çalışmada, radikalik reaksiyonlar sonucu atı ksu pH'sında 2 ila 3 birim düşme gözlemlendi. Bu durum, karasuda bulunan fenolik bileşiklerin önemli oranda asidik ürünlere ilişkilendirilebilir. Bu pH düşüşünü karşılamak, atıksuyun çevreye deşarj edilebilir standarda getirebilmesi ve daha fazla giderim sağlamak için kimyasal koagülant maddesi olarak kireç kullanıldı. Bu işlem sonucu, oluşan asidik ürünler nötralize olmakta ve çökelerek ortamdan uzaklaşmaktadır.

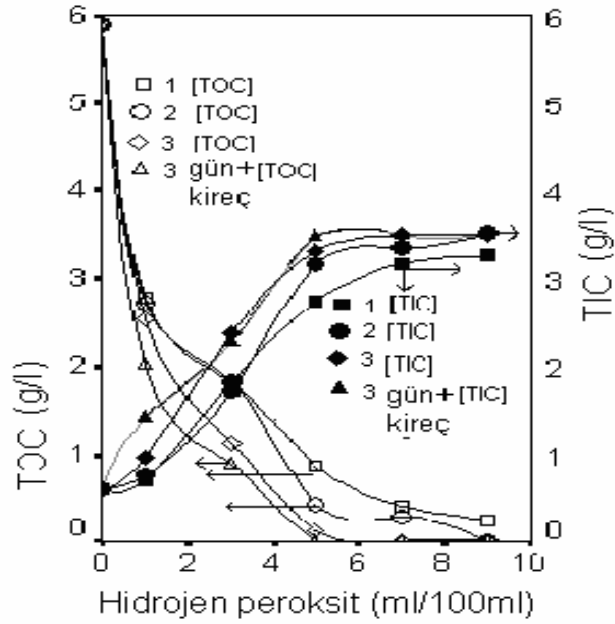


Şekil 5.3. Artan H₂O₂ miktarı ile zamanla lignin konsantrasyonundaki değişim (25°C, pH:7.0).

Şekil.5.3 incelendiğinde, düşük H₂O₂ konsantrasyonlarında artan süreyle hızlı bir lignin giderimi daha sonra kısmen bir yavaşlama gözlenmektedir. Ayrıca, lignin gideriminin H₂O₂ + kireç ile daha fazla gerçekleştiği belirgin şekilde gözlenmektedir. Buna göre 6ml/100ml H₂O₂ kullanıldığında bir hafta sonunda ligninin önemli oranda giderilmesine karşın çok yüksek peroksit konsantrasyonlarında bile tamamının giderilemediği görülmektedir. Bu durum, aşırı H₂O₂ kullanılmasına rağmen ligninin radikalik tepkimelere, fenol ve diğer organik maddelere oranla daha dirençli olabileceğini düşündürmektedir.

Zeytin karasuyunda en önemli kirlilik göstergelerinden biriside TOC ve TIC değerleridir. TOC ve TIC konsantrasyonları incelendiğinde artan peroksit konsantrasyonu ile TOC azalırken, TIC konsantrasyonunda artma gözlenmektedir (Şekil 5.4). Şekil 5.4 incelendiğinde, 5ml H₂O₂/100ml atık su oranlarına kadar hızlı TOC giderimi gerçekleşirken, buna paralel ama zıt yönde TIC konsantrasyonunda artış gözlenmektedir. Ayrıca, 3.gün sonunda H₂O₂+kireç ile TOC konsantrasyonunun minimum, TIC konsantrasyonunun ise maksimum olduğu gözlemlendi (3.85mg/l). TOC değişimi ile H₂O₂ konsantrasyonu arasında yakın bir ilişki olduğu, organik maddelerin giderimlerinde H₂O₂ ile direk ve OH[•] radikalleri ile de indirek bir etkileşimin olabileceği ifade edilmektedir (Oukılı vd, 2001) . Gerçekleştirilen bu

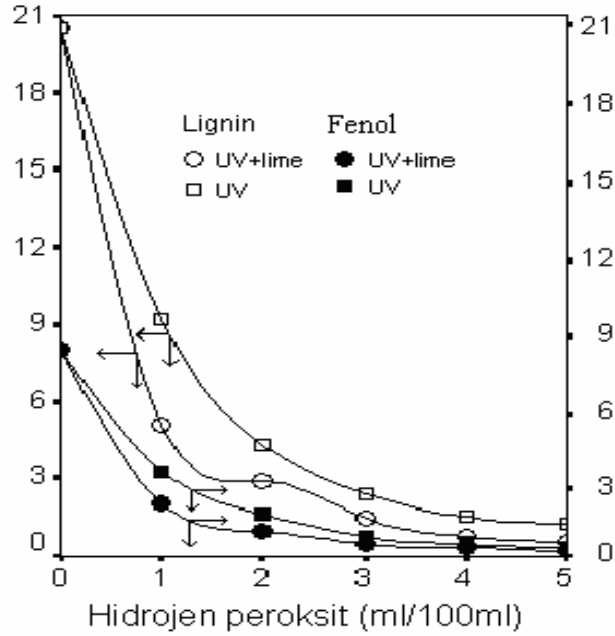
çalışmada her iki yöntemin fenol, lignin ve diğer organik maddelerin giderimine önemli katkılar sağladığı ve bu durumun TOC değerlerine yansıdığı söylenebilir.



Şekil 5.4. Artan H₂O₂ miktarı ile zamanla TOC ve TIC konsantrasyonunda meydana gelen değişim (25°C, pH:7.0).

5.2. Doğrudan UV/H₂O₂ İşlemi

İklimsel ve zaman faktörleri dikkate alınarak laboratuvar şartlarında karasuya doğrudan UV/H₂O₂ işlemi uygulandı. Deneyler, sabit hava akımı ve karıştırma hızına sahip ortamda gerçekleştirildi. Zaman, pH ve başlangıç H₂O₂ konsantrasyonları parametre olarak seçildi. Seçilen bu parametrelerde fenol ve lignin konsantrasyonlarındaki değişimler izlendi elde edilen sonuçlar sırasıyla şekil 5.5, şekil 5.6 ve şekil 5.7'de grafiğe geçirildi.

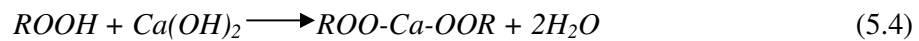


Şekil 5.5. Artan H₂O₂ miktarı ile zamanla fenol ve lignin konsantrasyonundaki değişim (direk UV, 25°C, pH:7.0).

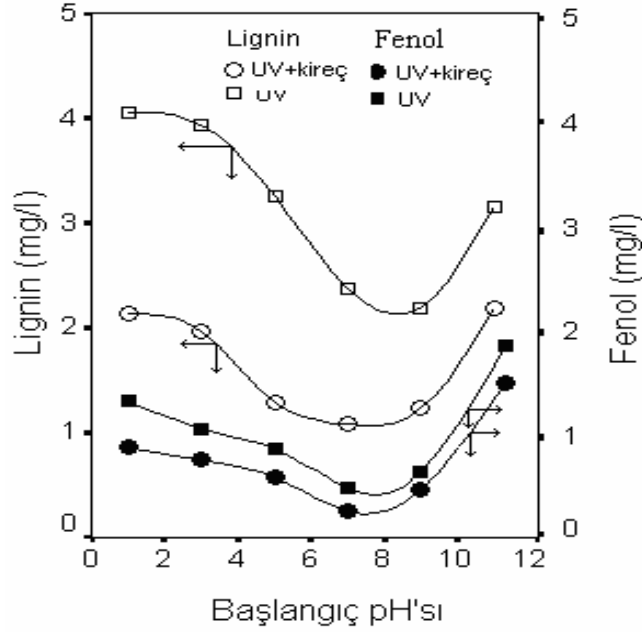
Güneş ışığına ve doğrudan UV işlemine tabi tutulan karasu örneklerinde, fenol ve lignin konsantrasyonları kirecin eklenmesi ile daha fazla azalmaktadır. Benzer çalışmalarda saf kireç ile fenol, renk ve diğer organik maddelerin önemli oranda giderilebileceği rapor edilmektedir (Aktaş ve diğ., 2001). Tüm deneysel çalışmalarda, atık suyun pH'sında (H₂O₂ oranlarına bağlı olarak) 2 ila 3 birim düşmenin gerçekleştiği gözlemlendi. Bu durum, radikalik tepkimeler sonucu asidik ürünlerin oldukça fazla olması ile açıklanabilir. Nitekim radikalik tepkimeler sonucu çözelti ortamında gerçekleşen muhtemel reaksiyonlar aşağıdaki şekilde açıklamaktadır.



Görüldüğü üzere reaksiyon 5.3'te oluşan asidik ürünlerle kirecin kimyasal koagülasyonu ile

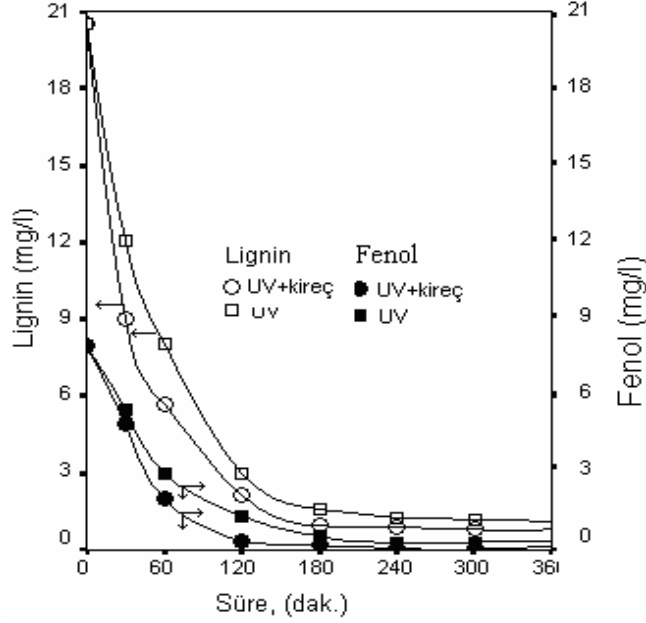


şeklinde bir etkileşimin olabileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 5.6. Doğrudan UV işlemi sonucu pH ile fenol ve lignin konsantrasyonundaki değişim (25°C, 120dak. H₂O₂/OMW oranı: 3ml/100ml).

Farklı pH'larda yapılan ileri oksidasyon deneylerinde pH arttıkça karasuda bulunan fenolik ve lignin bileşiklerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 5.6.). Literatür çalışmalarında pH yükseldikçe UV/H₂O₂'li ortamlarda organik moleküllerin bozulduğu rapor edilmektedir (Ersoy et al., 1998). Diğer bir çalışmada boya moleküllerinden oluşan atık suda yapılan ileri oksidasyon deneylerinde atık su pH'sını 7-9 olduğu aralıkta maksimum giderimin sağlanabileceği (Hyu ve Chang, 2005), aynı yöntemin kullanıldığı başka bir çalışmada pH 7.2-8.9 aralığında maksimum oranda TOC giderimi sağlandığı rapor edilmektedir (Salinas, 1992). Gerçekleştirdiğimiz çalışmada gerek fenol ve gerekse ligninde maksimum giderim pH 7-9 aralığında gerçekleşmesi yukarıdaki çalışmalara benzerlik göstermektedir.

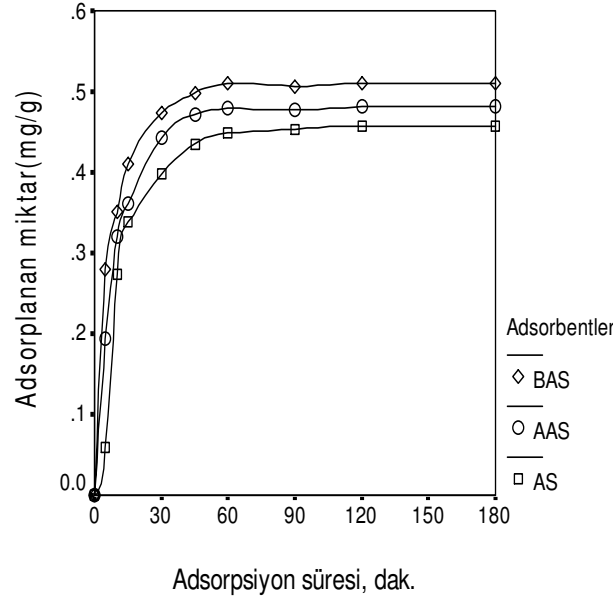


Şekil 5.7. Doğrudan UV işlemi sonucu zamanla fenol ve lignin konsantrasyonundaki değişimi (25°C, pH:7.0, H₂O₂/atık su oranı: 3ml/100ml).

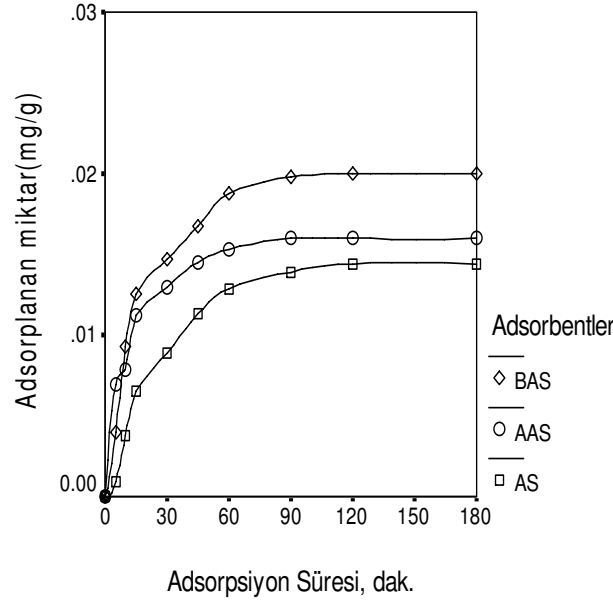
Şekil.5.7 incelendiğinde, lignin ve fenol konsantrasyonlarının ilk 120 dakikada hızlı bir şekilde azaldığı, ancak bu noktadan sonra azalmanın yavaşladığı gözlemlendi. Kireç ile pH ayarlaması yapılan karasuda ise yaklaşık 3 saat sonunda sabitlik gözlemlendi.

5.3. Adsorpsiyon Prosesinin Kinetiği

Ön arıtım işlemine tabi tutulan karasuda daha fazla giderim sağlamak amacıyla adsorpsiyon işlemi uygulandı. AS, AAS ve BAS örnekleri kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, fenol ve lignin giderimlerinin zamana karşı değişimi (sabit tane boyutunda) şekil 5.8 ve 5.9'da grafik edildi.



Şekil 5.8. AS, AAS ve BAS ile lignin gideriminin zamanla değişimi (1g/100ml, pH=7.5, tanecik boyutu 150 μ m ve 30°C).



Şekil 5.9. AS, AAS ve BAS ile fenol gideriminin zamanla değişimi (1g/100ml, pH=7.5, tanecik boyutu 150 μ m ve 30°C).

Adsorpsiyon, adsorbatın sıvı fazdan partikül yüzeyindeki sınır tabakaya doğru taşınma, yüzeye tutunma ve değişik mekanizmalarla gözenekli partiküller içine difüzyonu gibi bir seri adımdan oluşmaktadır. Fiziksel etkileşmelerin ağırlıkta olduğu adsorpsiyon proseslerinde dengeye erişme süresinin nispeten kısa olduğu

bilinmektedir. Yapılan deneylerde ilk bir saatlik sürenin sonunda, lignin ve fenolün her üç adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunun dengeye ulaşmak için yeterli olması adsorpsiyonun fiziksel karakterde olduğunu göstermektedir. Adsorbent olarak sepiyolit kullanıldığında; molekül yapısında bulunan koordinasyon ve zeolitik su molekülleri küçük moleküller ile yer değiştirmektedir. Sepiyolit minerali, kristal yapısındaki Mg^{+2} iyonları ve koordine olmuş su molekülleri adsorplanan türle hidrojen bağları oluşturmaktadır. Ayrıca, tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomlarının zayıf elektron taşıyıcı olmaları ve bu grupların molekülün dış yüzeyine adsorplanan moleküllerle etkileşime girmeleri sepiyolit adsorpsiyonunu etkileyen faktörler arasındadır (Sabah, 1998). Ayrıca Çeşitli vd, (1998) tarafından yapılan çalışmalarda, sepiyolit termal aktivasyonunda sıcaklıkla mineral yüzeyinde belirgin değişimler olduğu, 200 °C'de zeolitik suyun uzaklaşmasıyla yüzeyin asidik karakterinin maksimum değere ulaştığı rapor edilmektedir. Gerçekleştirilen çalışmada BAS ile daha fazla giderimin gözlenmesi radikalik reaksiyonlar sonucunda oluşan asidik ürünlerin daha fazla adsorplanması ile açıklanabilir.

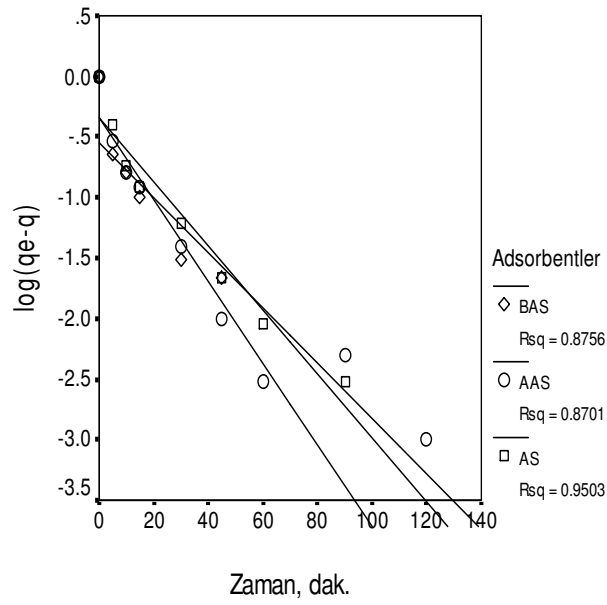
Adsorpsiyon mekanizması kütle taşınması kadar adsorbentin kimyasal özellikleri ve/veya fiziksel özellikleri üzerine de bağlıdır. Adsorpsiyon prosesini araştırmak amacıyla birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül difüzyon modeli kullanılarak adsorpsiyon kinetiği incelenmeye çalışıldı.

5.3.1. Lagergren modeli

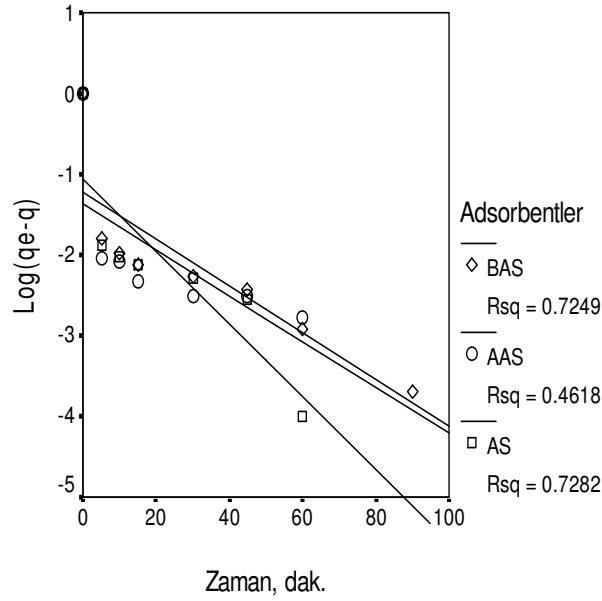
Lagergren tarafından önerilen birinci dereceden kinetik model pek çok çalışmada kullanılmakta olup aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir. (Uğurlu et al., 2005).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{ads}}{2,303} t \quad (5.5)$$

q_t , zamanla (t , dk) adsorbe olan adsorbat (fenol veya organik madde) miktarı, q_e dengede adsorplanan adsorbat miktarını (mg/g) ve K_{ads} birinci derece hız sabitidir (dk^{-1}). Gerçekleştirilen deneylerde fenol ve lignin için elde edilen değerler denklem 5 kullanılarak grafik edildi.



Şekil 5.10. Lagergren modeline göre AS, AAS ve BAS ile lignine ait kinetik veriler (1g/100ml, pH=7.5, tanecik boyutu 150 μ m ve 30°C).



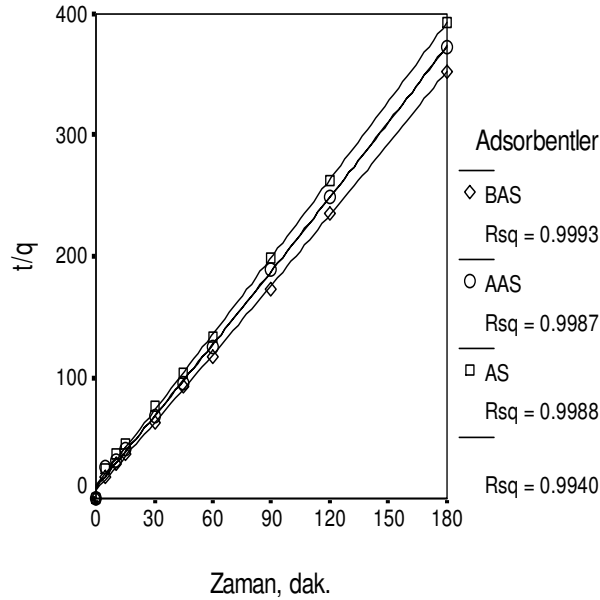
Şekil 5.11. Lagergren modeline göre AS, AAS ve BAS ile fenole ait kinetik veriler (1g/100ml, pH=7.5, tanecik boyutu 150 μ m ve 30°C).

5.3.2. Yalancı ikinci dereceden model

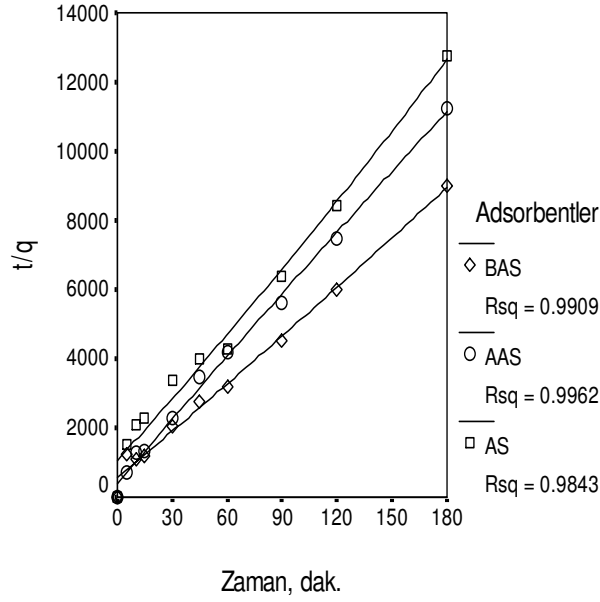
Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci dereceden mekanizmayla tanımlanabilir. Bu denkleme ait kinetik ifadeler aşağıdaki gibidir. Bu model pek çok çalışmada kullanılmaktadır (Uğurlu vd, 2005).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.6)$$

Bu denklemde t adsorpsiyonun gerçekleştiği süre, q_t herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı, q_e hesaplanan denge konsantrasyonu ve k_2 ise ikinci dereceden hız sabitini ifade etmektedir. t ile t/q_t grafik edildiğinde $1/q_e$ eğim $1/k_2 q_e^2$ terimi ise kesim noktasını ifade etmektedir. Fenol ve lignin için elde edilen deneysel veriler denklem 5.6 kullanılarak grafik edildi (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. İkinci dereceden hız modeline göre AS, AAS ve BAS ile Lignine ait kinetik veriler (1g/100ml, pH=7.5, tanecik boyutu 150 μ m ve 30°C).



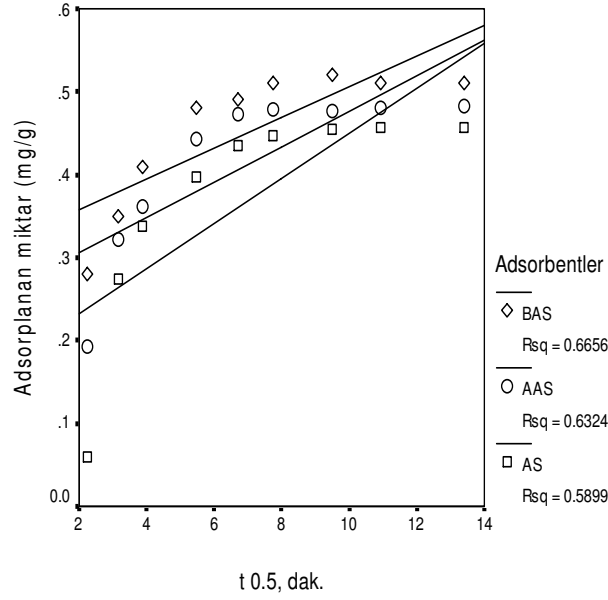
Şekil 5.13. İkinci dereceden hız modeline göre AS, AAS ve BAS ile Fenole ait kinetik veriler (1g/100ml, pH=7.5, tanecik boyutu 150µm ve 30°C).

5.3.3. Parçacık difüzyonu modeli

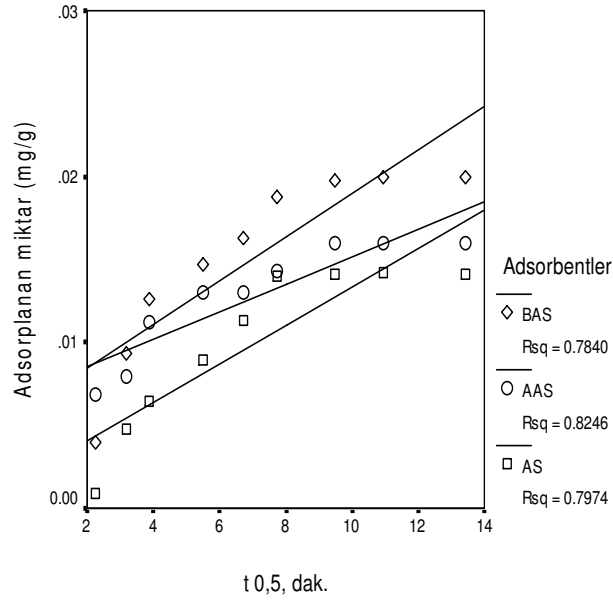
Partikül difüzyon modeli Weber ve Morris (1963) tarafından önerilmiş olup matematiksel ifade aşağıda eşitlik 4'te ele alınmaktadır. (Uğurlu et al., 2005).

$$q_t = k_d t^{0.5} + c \quad (5.7)$$

k_d parçacık difüzyonu hız sabiti ($\text{mg/g min}^{-1/2}$) ve t adsorpsiyon süresini ifade etmektedir. Fenol ve Lignin için elde edilen veriler partikül difüzyon modeline de uygulanmaya çalışıldı. Sonuçlar Şekil.5.14 'de verilmektedir.



Şekil 5.14. Partikül difüzyon modeline göre lignin gideriminin kinetiği



Şekil 5.15. Partikül difüzyon modeline göre fenol gideriminin kinetiği

Her üç modelin uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla korelasyon katsayıları (r^2) hesaplandı. Bu noktaların doğrusallığı r^2 değerleri ile yakından ilişkilidir. Fenol ve lignin için korelasyon katsayıları incelendiğinde $r^2 \approx 0.978-0.999$ ile ikinci

dereceden hız denklemine en fazla uygunluk gösterdiği görülmektedir. Denge konsantrasyonları açısından incelendiğinde $q_{e.hesap}$ değerler ile $q_{e.deneysel}$ verilerin birbirlerine çok yakın oldukları tablo 5.1’de gözlenmektedir. Ayrıca, birinci derece hız ifadelerine ait r^2 değerleri fenol ve lignin için sırasıyla $r^2_{fenol} \approx 0.46-0.72$, r^2_{lignin} : 0.87-0.90 olarak gözlenirken bu değerler partikül difüzyon modelinde r^2_{phenol} :0.78-0.82, r^2_{lignin} : 0.58-0.66 olarak gözlemlendi. Ayrıca, AS, AAS ve BAS ile yapılan adsorpsiyonda partikül difüzyon modeli uygulandığında elde edilen verilerin orijinden geçmediği görülmektedir. Bu sapma, muhtemelen adsorpsiyonun başlangıç ve son adımlarında kütle transfer hızındaki farklılıkla ilişkilendirilebilir.

Tablo 5.1. İkinci derece kinetik modeli uygulanarak elde edilen parametreler (Zaman:60dk. Katı/sıvı:1g/100ml, Sıcaklık:30°C)

Adsorbent	Bileşikler	$q_{e.deneysel}$ (mg/g)	$q_{e.hesap}$ (mg/g)	$k_2 \cdot 10^{-2}$ (g/mgdk)	h (mg/dk)	r^2
AS	Lignin	0.512	0.505	0,1498	0,0383	0.978
	Fenol	0.015	0.016	2.858	$7, 6 \cdot 10^{-4}$	0.989
AAS	Lignin	0.489	0.499	0.4113	0,103	0.999
	Fenol	0.016	0.017	6.242	$1,80 \cdot 10^{-3}$	0.998
BAS	Lignin	0.519	0.524	0.5581	0,153	0.999
	Fenol	0.021	0.022	3.090	$1,51 \cdot 10^{-3}$	0.995

5.4. Adsorpsiyon İzotermi

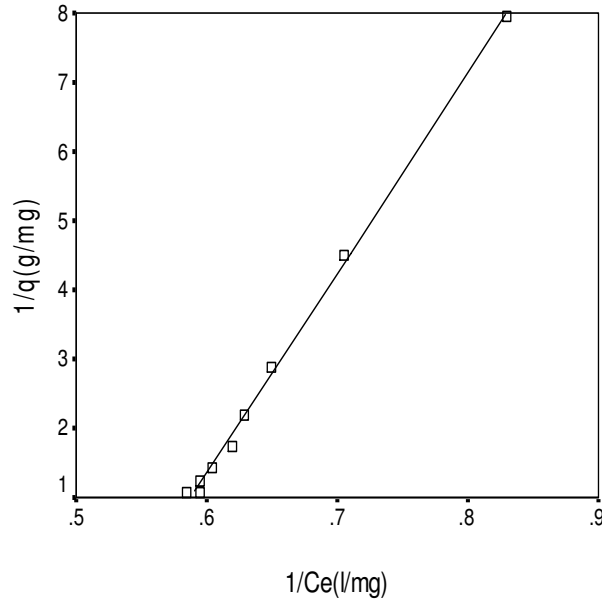
Deneyler sonucunda elde edilen veriler, çeşitli adsorpsiyon modellerine uygulanabilmektedir. Langmuir ve Freundlich izotermi sıklıkla en çok kullanılan modellerdir (Doğan vd, 2004). Adsorpsiyon izotermi bazı bileşiklerin giderilmesinde bir adsorbentın adsorpsiyon kapasitesi hakkında genel bir bilgi verir (Kanan ve Rengasamy, 2005). Bu çalışmada, AS üzerine adsorplanan fenol ve lignin miktarları sabit sıcaklıkta belirlendi. Daha sonra bu veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmaya çalışıldı. Bu izotermi ait matematiksel ifadeler Langmuir izotermi için denklem 5.8 ve Freundlich izotermi için ise denklem 5.9’da verilmektedir.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + (1/bq_m)(1/C_e) \quad (5.8)$$

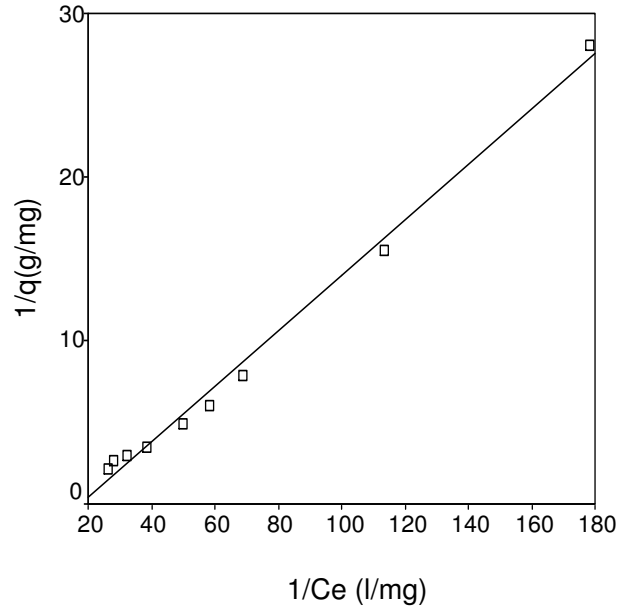
Freundlich izoterm modelinin doğrusal yapısı aşağıdaki eşitlikle veriliyor:

$$\log_e q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (5.9)$$

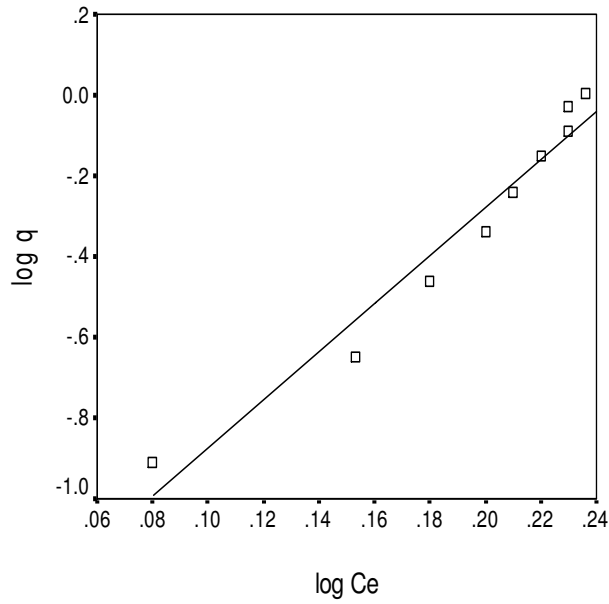
burada, C_e : Denge konsantrasyonu (mg/l); q_e = 1gr AS yüzeyine adsorplanan fenol veya lignin miktarı (mg/g); K_F : Freundlich sabiti (adsorpsiyon şiddeti); $1/n$, Adsorpsiyon derecesi; q_m , maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); q_e , Adsorplanan denge miktarı (mg/g); b , net entalpi ya da enerji ile ilgili Langmuir sabiti;



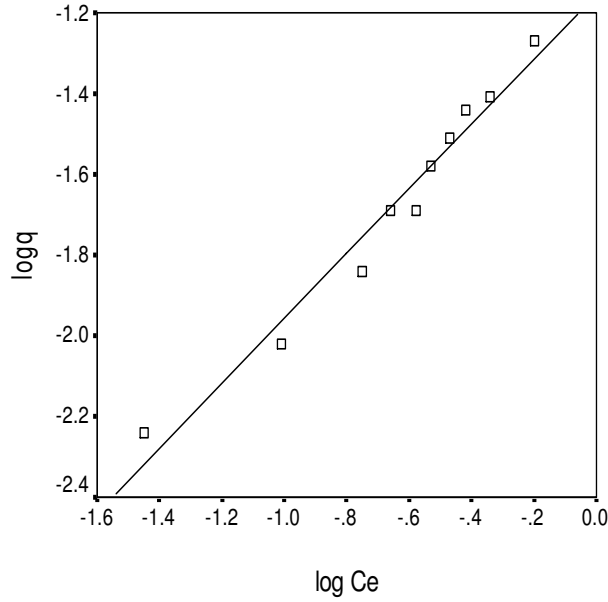
Şekil 5.16. Langmuir modeline göre AS ile lignin adsorpsiyonu (Kati-sıvı oranı 1g/100ml, pH≈7.5, tanecik boyutu 150µm, zaman: 2s ve 30°C).



Şekil 5.17. Langmuir modeline göre AS ile fenol adsorpsiyonu (Katı-sıvı oranı 1g/100ml, $pH \approx 7.5$, tanecik boyutu $150\mu m$, zaman: 2s ve $30^\circ C$).



Şekil 18. Freundlich modeline göre AS ile lignin adsorpsiyonu (Katı-sıvı oranı 1g/100ml, $pH \approx 7.5$, tanecik boyutu $150\mu m$, zaman: 2s ve $30^\circ C$).



Şekil 5.19. Freundlich modeline göre AS ile fenol adsorpsiyonu (Katı-sıvı oranı 1g/100ml, pH≈7.5, tanecik boyutu 150µm, zaman: 2s ve 30°C).

Adsorpsiyon verileri bu iki izoterm modeline uygulanmaya çalışıldı. Langmuir modeli için $1/q$ ile $1/C_e$ grafik edildi. $\log q$ ve $\log C_e$ değerleri ise Freundlich modeli için grafik edildi. Elde edilen grafiksel sonuçlardan her iki model için korelasyon katsayısı (r^2) belirlendi.

$$\Delta G^o = -RT \ln b \quad (5.10)$$

Ayrıca, fenol ve lignin adsorpsiyonuna ait ΔG^o değerleri denklem 10 kullanılarak elde edilen sonuçlar çizelge.5.2’de gösterildi.

Tablo 5.2. Ön arıtıma tabi tutulan karasuda Langmuir ve Freundlich sabitleri ile diğer termodinamik veriler (Adsorbent: AS, Ads. süresi: 120 dak. Katı/sıvı: 1g/100ml, Ads.Sıc.:30°C).

Bileşenler	Langmuir sabitleri			Freundlich sabitler			ΔG^o (kJmol ⁻¹)
	Q_o (mg/g)	b	r^2	K_f	n	r^2	
Lignin	1.806	16.049	0.998	1.753	5.40	0.937	-5.718
Fenol	0.068	2.475	0.997	23.172	0.83	0.967	-2.272

Çalışma sonucunda, 30ml/L oranında H₂O₂ ile muamele edilen karasuda 7. gün sonunda önemli oranda renk giderimi gerçekleşmekte ve kireç ile muamele edilen örneklerinde (pH:7,0'ye kadar) daha fazla verim sağlanmaktadır. Güneş ışığına maruz bırakılan örneklerde fenol % 99,5 ardından kireç ile % 100 giderilirken, lignin giderimleri % 30, kireç ile % 40 gerçekleşti. Ancak, bu çalışmada maksimum lignin giderimi için daha fazla H₂O₂ kullanılması gerektiği ve bu oranın 100 ml/L H₂O₂ olabileceği görüldü. Buna göre 7. gün sonunda lignin giderimi %70, kireç ile muamele edildiğinde % 99 oranında gerçekleşti. Doğrudan UV altında gerçekleştirilen deneylerde ise verimin daha yüksek olduğu görüldü. Ancak bu işlem sonucunda maliyetin daha fazla olabileceği ve bununda işletmelere ayrı bir yük oluşturabileceği düşünülmektedir. Çalışmanın diğer sonucu ise kirecin gerek başlangıçta ve gerekse radikalik tepkimelerden sonra verime önemli katkılar sağladığı durumudur. Bu çalışmadan elde edilen bir diğer sonuç; karasuyun uygun miktarda hidrojen peroksit ve kireç ile muamele edilmesi, yapılacak ileri arıtmalar için (Adsorpsiyon, membran prosesler vb.) çok önemli bir basamak teşkil edebileceği söylenebilir.

Karasuda, H₂O₂ ve kireç ile önarıtım sonucu lignin ve fenol giderimlerinin yüksek oranda gerçekleşebileceği görüldü. Daha fazla giderim için adsorbent olarak sepiyolit kullanılması halinde belirgin oranda fenol ve lignin giderimi sağlandı. Ayrıca sepiyolit mineralinin baz ile aktive edilmesi halinde (BAS) giderim oranlarının AAS ve AS sepiyolit örneklerinden daha yüksek olabileceği söylenebilir. AS kullanıldığında elde edilen adsorpsiyon verileri Freundlich modelinden ziyade Langmuir modeline daha fazla uygunluk gösterdi.

KAYNAKLAR

- Akyüz S., Hempster A.B. and Morehous., 1989-2004. Host-guest interactions and stability of hofman-type benzene and aniline clathrates studied by IR spectroscopy spetrochim Act, 30(a).
- Al-Malah, K., Azam, O.J., Abu-Lail, N. I. 2000. Olive mills effluent (OME) wastewater posttreatment using activated clay. *Separation and Purification Technology* , Vol 20, pp. 225-234,.
- Alvarez, A., 1984. Sepiolite: Properties and uses, In: A. Singer and E. Galan, eds.Palygorskite-Sepiolite. Occurences, genesis and uses, Developments in sedimentology. Elsevier, 253-287.Amsterdam.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. Catlysis Today, Italy.
- Anonim, 2005. http://www.Arıtımsan.com/Su_Aritim_Sistemleri_Sanayi/Ters_Osmoz.html,
- APHA, AWWA, WPCF, 1995. Standards methods for the examination of water and wastewater 16. The Edition, 5:54-67, USA.
- Başbüyük, M., Yüceer, A. ve Yılmaz, T., 1998. Tekstil atık sularından renk gideriminde kullanılan teknolojiler. 1. Atık Su sempozyumu. 82-86, Kayseri.
- Benefield, L.D., Judkins, J.F. and Weand, B.L., 1982. Process chemistry for water and wastewater treatment, 201-205, Newjersey.
- Benitez. F. J., Acero. J. L., Gonzales. T., Garcia. J., 2001, Organic Matter Removal From Wastewaters of the Black Olive Industry by Chemical and Biological Procedures. Process Biochemistry, Spain.
- Buros. O.K., 1989. Desalting practices in the United States, Jounal of American Water Works Association, 81 (11), 38-42.
- Chamarro. E., Marco. A., Esplugas. S., 2001. Use of Fenton Reagent to Improve Chemical Biodegradability. Wat. Res. Vol.35, No.4, pp. 1047-1051, Britain.
- Cornego, A. and Hermison, M.C., 1986. Efecto de la pewparatune en la acidez superical dol producto obtenido por tratamiento acido de sepiolite, Bol. Soc.Esp. Mineral 9, 135-138.

Coşkun. M.B., Akbaş. T., 2001. Zeytinyağı İşletmelerindeki Atık Suların İşletim İçerisindeki Değerlendirilmesine Yönelik bir Uygulama Örneği, Ulusal-Sanayi-Çevre Sempozyumu ve Sergisi, Mersin.

Çeşitli, H., 1989. Eskişehir sepiyolitinin yüzey asit-baz özellikleri. Doğa TU Muh.ve Çev.Dergisi, 13(2), 213-227.

Demicheli M., Bontoux, L. Survey, 1996. Current Activity on the Volarization of by- products from the Olive Oil Industry, European Comission Joint Reasearch Centre, Final Report,.

Doğar, Ç., 2000. Bazı reaktif boya ların elektrokoagülasyonunun kavramsal ve istatistiksel olarak incelenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 32-35, Erzurum.

El-Gohary, F.A. and Nawar. S.S., 1987. Edible oil wastewater treatment proceeding of the international symposium environmental management .Environmental 87(1), 351-356.

Ergüder. T.H., Güven. E., Demirer. G.N., 2000. An aerobic Treatment of Oil Mill Wastes in Batch Reactors, Process Biochemistry, 36, pp.243-248,.

Fernandez, A., 1978. Effects of dehydration an the adsorbent properties of palygarskite and sepiolite clay minerals 13, 325-335.

Fountoulakis. M.S., Dokianakis. S.N., Kornaros. M.E., Aggelis. G.G., Lyberetos. G., 2002. Removal of Phenolics in Olive Mill Wastewaters Using the White-Rot Fungus Pleurotus Ostreatus. Water Resarch, 36;4735-4744.

Georgakakis, D. ve Christopoulou, N., 2002. I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, Edremit, Türkiye.

Gürses, A. ve Bayrakçeken, S., 1996. Deneysel Fizikokimya. Atatürk Üniversitesi yayın No: 807, 59-65, Erzurum.

Hazel, B.G., 1995. Industry Evaluation of color reduction and removal color in Dye House Effluents p. 59-63.

Hibino, T., Tsunashima, A., Yamazaki, A. and Otsuka, R., 1995. Model calculation of sepiolite suface areas. Clays and clay minerals, 43 (4), 391-396.

Hsu, Y.C., Yen, C.H., and Huang, H.C., 1998. Multistage Treatment of High Strength dye wastewater by coagulation and ozonation. J. Chem. Tech. Biotech, 7(1), 70-71.

Improlive,(2002).<http://www.fiw.rwthachen.de/improlive/englisch/rsanfall/abwasser/anaerob.html>.

Israilides,C.J.,Vlyssides,Mourafeti,V.N., Karvouni,G., 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system, *Bioresource Technology*, Vol 61, Issue 2, pp.163-170,.

İnan. H., ŞİMŞEK. H., Karpuzcu. M., Dimoglo. A., 2002. I.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları Çalıştayı, Edremit.

İnan.H., Diamiglo.A., Şimşek. H and Karpuzcu.M. 2004. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, separation Purification technology 36(9)23-31.

Jones, B.F. and Galan, E., 1988. Hydrous phyllosilicates (Exclusive of Micas). Sepiolite and Palygorskite, reviews in mineralogy, mineralogical society of America, 19(16), 631-667.

Juttner, K., Galla, U. AND Schmieder, H., 2000. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, 45;2575-2594.

Karpuzcu, M., Dimoglo, Yıldız-Akbulut H., 2000. Siyanür ve Krom İçeren Atık suların Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtımı, I.Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, , Ankara.

Kavaklı. M., Civan. Z., ‘Zeytin İşletme Tesisleri Ham Proses Atık su Karakterizasyonu ve Arıtım Öneriler, Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri III, İstanbul.

Kondurucu, R.R. and Viraghan, T., 1997. Dye removal using low cost adsorbents. *Wat. Sci. Tech*, 36(2-3), 189-196.

Koyuncu. İ., Topacık. D., 2002. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, 07-09 Haziran Zeytinli-Edremit,.

Lolos, G., Skordilis, A. and Parissakis, G., 1994. Polluting characteristics and lime precipitation of olive oil mill wastewater, *Journal of Environmental Science and Health, Part A, Environmental Science and Engineering*, Vol. 29, pp.1349-1356,

Masghouni, M. and Hassairi, M., 2000. Energy applications of olive-oil industry by products:-1. the exhaust foot cake, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 18, pp. 257-262.

Mitrakas, M., Papageorgiou, G., Docoslis, A. ve Sakellaropoulos, G., 1996. Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastewaters., European Water Pollution Control, Vol. 6, pp. 10-16,.

Oktav. E., Özer. A., 2002. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Özellikleri ve Arıtım Alternatifleri. I.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, , Edremit, Türkiye, ss.

Oukılı O., Chaouch, M., Rafiq, M., Hadji M., Hamdi, M. and Benlemlih, M., 2001 Bleaching of olive mill wastewater by clay in the presence of hydrogen peroxide. Ann. Chim. Sci. Mat. 26(2),45-53.

Öğütveren. Ü.B., Koparal. S., 2002. Removal of Nitrate from Water by Electroreduction and Electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials. 89;83-94.

Preisinger, A., 1959. X-Ray Study of structure of sepiolite. Clay and clay minerals, 6, 61-67.

R. Casa, A. D'Annibale, F. Pieruccetti, S.R. Stazi, G. Giovanorozzi Sermani, B. Lo Cascio, 2003. Reduction of the phenolic components in olive-mill wastewaters by an enzymatic treatment and its impact on *durum wheat (Triticum durum Desf.)* germinability, Chemosphere 50 959–966.

Rozzi. A., Malpei. F., 1996. Treatment and disposal of olive mill effluents, International Biodeterioration and Biodegradation, Vol. 38, pp. 135-144,

Sabah, E. Ve Çelik, M.S., 1998. Sepiyolit oluşumu, özellikleri ve kullanım alanları.4-55, İstanbul.

Samsunlu. A., Tünay. O., Alp. K., 1998. Zeytinyağı Üretimi Atık Sularının Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliği. İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, , İstanbul.

Sarıkaya, Y., 1993. Fizikokimya, 1.Baskı, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 633-650.

Scmit, R.C., 1981. Lignin and its degradation products are the main contributors to the color and toxicity of bleach. Tapı, 63.64.

Serratos, İ.L Mr, 1978. Surface properties of fibrous clay minerals. (Palygorskite and Sepiolite) Proc. 1979. Int. Clay Conf, 99-109, Oxford.

Şengül, F., Özer. A., Çatalkaya. E. Ç., Oktav. E., Evcil. H., Çolak. O., Sağer. Y., 2003. Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi'' D.E.Ü.,

Tsai, C.T., Lin, S.T., Shue, Y.C. and Su, P.L., 1997. Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Wat. Res.*, 31(12), 3073-3081.

Tsonis S.P., Tsola V.P. and Grigoropoulos S.G., 1989. Systematic characterization and chemical treatment of olive oil mill wastewater, *Toxicology and Environmental Chemistry.*, Vol. 20, pp. 437-457,

Tutuş. A., Eroğlu. H., 1998. Kağıt Fabrikası Atık Sularının evreye Olan Zararları ve Arıtılması I. Atık su Sempozyumu, Kayseri,

Uğurlu, M., 2002. Kağıt Endüstrisi atıksularının Adsorpsiyoye ve Elektrokimyasal Metotlarla Arıtılması. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 25-30,, Erzurum.

Uğurlu, M., Kula, İ., Karaoğlu, H., Hazırbulan, S., 2005. Ön Arıtıma Tabi Tutulan Zeytin Karasuyunda Bazı Organik Bileşiklerin Sepiyolit Minerali ile Giderimleri Ulusal Kil Sempozyumu, Van.

Uysal, Y. ve Zeren , O., 1998. Yüzen su Bitkisi (*Lemma minor L.*)'nin Atık su Arıtım Sistemlerinde Kullanımı. 1. Atık su Sempozyumu, 242-248, Kayseri.

Vitolo S., Petarca L., Bresci B. 1999. Treatment of Olive oil Industry Wastes, *Bioresource Technology*, v.67, s.129-137.

Vlyssides A.G., Bouranis D.L., Loizidou M., Karvouni G., 1996. A Study of Demonstration Plant for the Co-Composting of Olive oil Processing Wastewater and Solid Residue *Bioresource Technology*, V. 56, s. 187-193.

Yalvaç, M. Ve Kumbur, H., 1998. İçel ili sahil yerleşim beldelerinde içme ve kullanma sularında nitrat, nitrit, deterjan ve fosfat düzeylerinin ve kaynakların araştırılması. 1. Atık su sempozyumu, 406-412, Kayseri.

Yıldız-Akbulut, H., 2000. Siyanür ve Krom (IV) içeren galvanik atıksuların elektrokimyasal yöntemler kullanılarak arıtılması Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Servet HAZIRBULAN
Doğum Yeri : Sivas
Doğum Yılı : 1979
Medeni Hali : Bekar

EĞİTİM VE AKADEMİK BİLGİLER

Lise (1992-1995) :Antalya Merkez Gazi Lisesi / Antalya
Lisans (1997-2001) : Süleyman Demirel Üniversitesi
Yüksek Lisans : Muğla Üniversitesi
Yabancı Dil : İngilizce

MESLEKİ BİLGİLER

1-) Özveri Dershanesi 2004-2005
2-) Yorum Dershaneleri 2005-2006