

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ATIK SULARIN ARITILMASINDA FARKLI POLİELEKTROLİT  
VE ADSORBANLARIN FİZİKOKİMYASAL DAVRANIŞLARININ  
İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Ali Haydar KILAVUZ**

**Balıkesir, Eylül - 2005**

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

ATIK SULARIN ARITILMASINDA FARKLI POLİELEKTROLİT  
VE ADSORBANLARIN FİZİKOKİMYASAL DAVRANIŞLARININ  
İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ali Haydar KILAVUZ

Tez Danışmanı : Yard. Doç. Dr. Sebahat AKIN

Sınav Tarihi : 09. 09. 2005

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Jale YANIK (EÜ)

Prof. Dr. Orhan ATAKOL (AÜ)

Yard. Doç. Dr. Sebahat AKIN (Danışman-BAÜ)

Yard. Doç. Dr. Halil GÜLER (BAÜ)

Yard. Doç. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR (BAÜ)

Balıkesir, Eylül - 2005

## **ÖZET**

### **ATIK SULARIN ARITILMASINDA FARKLI POLİELEKTROLİT VE ADSORBANLARIN FİZİKOKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**Ali Haydar KILAVUZ**  
**Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,**  
**Kimya Anabilim Dalı**

**(Doktora Tezi/Tez Danışmanı : Yard. Doç. Dr. Sebahat AKIN)**

**Balıkesir - Türkiye 2005**

Kağıt ve zeytinyağı üretiminde çok miktarda su kullanılır ve bu nedenle alıcı ortama yüksek oranda kirlilik yükü içeren büyük miktarlarda atıksu deşarj edilir. Oluşan atık suyun kirlilik yükü ve karakteri, üretim için uygulanan yöntemin türüne bağlıdır.

Kimyasal Termomekaniksel Kağıt Hamuru (CTMP)'ndan kağıt üreten bir entegre tesis olan SEKA Balıkesir İşletmesi'nin biyolojik arıtmanın yapıldığı lagünün çıkış suyundan alınan atıksu örneklerine, pıhtılaştırıcı ve yumaklaştırıcı olarak kullanılan çeşitli katyonik ve anyonik polielektrolitlerle etkinlik denemeleri yapılmıştır. Lignin ve benzeri hidrosilli aromatik bileşikler çöktürmek için en uygun polielektrolitlerin, atıksuya çözelti halinde ilave edilen katyonik türler olduğu belirlenmiştir.

Zeytinyağı üretiminde kullanılan bütün yöntemlerde pirina ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır. Zeytinyağı üretiminde herhangi bir kimyasal madde kullanılmaz. Ancak oluşan atıksular içerdikleri fenolik bileşikler nedeniyle yüksek kirletici potansiyeline sahiptir. Fenolik bileşikler suda çözünebilen bileşiklerdir. Ekstraksiyon sırasında zeytin hamuruna ilave edilen suyun miktarı artıkça atıksudaki fenolik bileşik miktarı artar.

Zeytinyağı fabrikası sıvı atığı olan karasuyun arıtımı için, lagünde buharlaştırma, membran filtrasyon ve ters osmoz, anaerobik ve aerobik biyolojik arıtma, kimyasal arıtma, adsorpsiyon, elektroliz yöntemleri bulunmaktadır.

Zeytinyağı atıksuyu (karasu) ile yapılan çalışmada değişik adsorbanlar ve bu adsorbanların modifikasyonları kullanılarak, Edremit Vakıflar Zeytin Yağı Fabrikasının toplam atıksuyunun verildiği lagünün girişinden alınan karasuda kirlilik oluşturan fenolik bileşiklerin adsorpsiyon ile giderilmesi denemeleri yapılmıştır.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER :** Kağıt Sanayii / Polielektrolitler / Karasu / Adsorban / Modifiye Adsorban / Aromatik Hidrosilli Bileşik

## **ABSTRACT**

### **ANALYSIS OF THE PHYSICO-CHEMICAL BEHAVIOUR OF DIFFERENT POLYELECTROLYTES AND ADSORBENTS IN WASTE WATER TREATMENT**

**Ali Haydar KILAVUZ**

**Balikesir University, Institute of Science, Department of Chemistry**

**(Ph. D. Thesis / Supervisor : Asist. Prof. Dr. Sebahat AKIN)**

**Balikesir -Turkey, 2005**

As a result of the need for a large amount of water in production of pulp and paper industry and olive oil industry, large amount of wastewater containing high levels of pollution are disposed to the environment. The character as well as pollution level of the wastewater depends on the production technique being used.

Wastewater samples used in this study were taken from the effluent of SEKA-Balikesir pulp and paper plant which uses a chemical-termomechanical pulp (CTMP) production method. Samples were taken from after the effluent of the biological treatment (aerated lagoon). Various polyelectrolytes such as cationic and anionic were tried to assess their treatment efficiency for the pulp and paper wastewater samples. As a result, cationic polyelectrolytes in solution form were found to be the most suitable flocculating agent to settle down hydroxylated aromatic compounds like lignin.

There are two types of by-products such as pirina and blackwater resulted in all types of production techniques of olive oil. No chemicals are used in production of olive oil. However the wastewater from the production process contains highly pollutant phenolic compounds. Phenolic compounds can be dissolved in water. The amount of phenolic compounds in the waste water increases as the amount of water mixed with olive paster during the extraction process increases.

For treatment of blackwater that is a waste of olive oil factories, there are several processes such as evaporation in lagoon, membrane filtration, reverse osmosis, anaerobic and aerobic biological treatment, chemical treatment, adsorbtion and electrolysis techniques.

In this study, olive oil blackwater samples obtained from Edremit Vakıflar Olive Oil Factory wastewater lagoon, experiments were conducted on the elimination of the phenolic compounds by using various adsorbents as well as their modifications.

**KEY WORDS :** Pulp and Paper Industry / Polyelectrolytes / Blackwater / Adsorbent / Modified Adsorbent / Hydroxylated Aromatic Compounds



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
KISALTMALAR LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖNSÖZ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1 Kağıt Endüstrisi	1
1.1.1 Kağıt Hamuru Elde Etme Yöntemleri	2
1.1.2 SEKA Balıkesir İşletmesinin Tanıtımı	2
1.1.2.1 Hamurlaştırma Ünitesinin Tanıtımı	4
1.1.2.2 Kağıt Ünitesinin Tanıtımı	5
1.1.3 Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Atık Kaynakları ve Türleri	7
1.1.4 Kağıt Hamuru ve Kağıt Fabrikası Atıksularının Arıtılmasında Uygulanan İşlem ve Teknikler	7
1.1.4.1 Fizikokimyasal Arıtma	7
1.1.4.1.1 Pıhtılaştırma (Koagülasyon) ve Yumaklaştırma (Flokülasyon)	9
1.1.4.1.2 Fizikokimyasal Arıtmada Kullanılan Organik Pıhtılaştırıcı ve Yumaklaştırıcılar (Polielektrolitler)	12
1.1.4.1.2.1 İyonik Özelliklerine Göre Polielektrolitler	12
1.1.4.1.2.1.1 Bağlı İyonların Yapısına Göre Sınıflandırma	12
1.1.4.1.2.2 Destekleyici İskeletinin Yapısına Göre Polielektrolitler	13
1.1.4.1.2.2.1 Kendilerini Oluşturan Esas Yapılarına Göre	13
1.1.4.1.2.2.1.1 Poliakrilamid Esaslı Polielektrolitler	13
1.1.4.1.2.2.1.2 Kuaterner Amonyum Esaslı Polielektrolitler	15
1.1.4.1.2.2.1.3 Poliamin Esaslı Polielektrolitler	15
1.1.4.1.3 Polielektrolitlerin Çözeltideki Davranışları	15
1.1.4.1.3.1 Polielektrolitlerin Hidratasyonu	15
1.1.4.1.3.2 Zincir Genişlemesi	16
1.1.4.1.3.3 Poliiyon - Küçük İyon Etkileşimleri	17
1.1.4.1.4 Polielektrolitler Uygulamaları ve Kullanıldıkları Yerler	18
1.2 Zeytin ve Zeytinyağı	18
1.2.1 Zeytinyağı Üretimi	20
1.2.2 Zeytin Karasuyunun ve Pirininin Özellikleri	22
1.2.3 Zeytin Karasuyunu Arıtma Yöntemleri	25
1.2.3.1 Fiziksel Yöntemlerle Arıtma	26

1.2.3.2 Kimyasal Yöntemlerle Arıtma	26
1.2.3.2.1 Kimyasal Çökeltim	26
1.2.3.2.2 Kimyasal Oksidasyon	26
1.2.3.3 Biyolojik Yöntemlerle Arıtma	27
1.2.3.4 Elektroliz Yöntemi ile Arıtma	28
1.2.3.5 Lagünlerde Buharlaştırma	28
1.2.3.6 Distilasyon Yöntemi ile Arıtma	28
1.2.3.7 Adsorpsiyon Yöntemi ile Arıtma	29
1.2.3.8 Kompostlaştırma ile Arıtma	29
1.2.3.9 Membran Prosesi ile Arıtma	30
1.2.3.10 Karasuyun Sulama Amaçlı Kullanımı	30
1.3 Fenolik Bileşik Tayin Yöntemleri	31
1.4 Fenolik Bileşiklerin Adsorpsiyon Çalışmaları	33
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEMLER</b>	<b>35</b>
2.1 Kullanılan Araçlar	35
2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler	37
2.2.1 Reaktifler	37
2.2.1.1 Tanin - Lignin Reaktifi	37
2.2.1.2 Karbonat Reaktifi	37
2.3 Atıksu Örnekleri	37
2.4 Adsorbanlar	38
2.4.1 Polielektrolitler	38
2.4.2 Bentonit Örneği	39
2.4.3 Zeolit Örneği	39
2.4.4 Lüle Taşı Örneği	40
2.4.5 Aktif Karbon Örneği	40
2.5 Kullanılan Yöntemler	41
2.5.1 Analiz Yöntemleri	41
2.5.1.1 Kağıt Fabrikası Atıksuyunda Aromatik Hidroksilli Bileşiklerin Konsantrasyonunun Tayini	41
2.5.1.2 Zeytinyağ Fabrikası Atıksuyunda (Karasu) Fenolik Bileşik Tayini	42
2.5.1.3 IR Spektroskopisi Yöntemi	44
2.5.2 Modifikasyon Yöntemleri	45
2.5.2.1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Asidi ile Bentonitin Modifikasyonu	45
2.5.2.2 NH <sub>4</sub> Cl ile Modifikasyon	45
2.5.2.2.1 NH <sub>4</sub> Cl ile Bentonit ve Zeolitin Modifikasyonu	45
2.5.2.2.2 NH <sub>4</sub> Cl ile Lüle Taşının Modifikasyonu	46
2.5.2.3 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile Modifikasyon	46
2.5.2.3.1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile Bentonitin ve Zeolitin Modifikasyonu	46
2.5.2.3.2 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile Lüle Taşının Modifikasyonu	46
2.5.2.4 Tetrabütilamonyum Bromür (TBA) ile Bentonitin Modifikasyonu	47
2.5.2.5 TBA ve HNO <sub>3</sub> + TBA ile Bentonit, Lüle Taşı ve Zeolitin Modifikasyonu	47
2.5.2.6 Benziltriethylamonyum Klorür (BTEA) ve Dimetilamonyum Bromür (DMA) ile Bentonitin Modifikasyonu	47
2.5.2.7 Lüle Taşının 1,2,4-triazol ile Modifikasyonu	48
2.5.3 Pirinadan Karbon Hazırlama Yöntemleri	48
2.5.3.1 Pirinanın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile Karbonlaştırılması (Karbon 1)	48
2.5.3.2 Pirinadan H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile Aktif Karbon Eldesi (Karbon 2)	48

3. BULGULAR	49
3.1 Kağıt Fabrikası Atıksu Çalışmaları	49
3.1.1 Atıksuyun 1 Litresine 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg Polielektrolit Örneklerinin Katılması ile Yapılan Çalışma	49
3.1.1.1 Atıksudaki Lignin ve Aromatik Hidroksilli Bileşiklerin Konsantrasyonlarındaki Değişim	49
3.1.1.2 Atıksudaki Lignin ve Aromatik Hidroksilli Bileşiklerin Giderilme Verimleri, %	51
3.1.1.3 Atıksudaki Lignin ve AHB'leri Giderme Etkinlik Değerleri, ( $\Phi$ )	54
3.1.2. Atıksuyun 1 Litresine 2, 4, 8, 12, 16 ve 20 mg Polielektrolit Örneklerinin Katılması ile Yapılan Çalışma	56
3.2 Zeytinyağı Fabrikası Atıksu Çalışmaları	57
3.2.1 Bentonit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	57
3.2.1.1 Ham Bentonit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	57
3.2.1.1.1 Bentonit Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	57
3.2.1.1.2 pH'ın Bentonit Adsorpsiyonuna Etkisi	58
3.2.1.1.3 Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi	58
3.2.1.1.3.1 pH 2'de Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi	59
3.2.1.1.3.2 pH 7'de Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi	59
3.2.1.1.4 Bentonitin Zamana Bağlı Adsorpsiyonu	61
3.2.1.1.5 Karasu ile Ardışık Adsorpsiyon Çalışmaları	61
3.2.1.2 Bentonitin Adsorpsiyonuna Yüzey Aktif Madde Etkisi	63
3.2.1.2.1 Yüzey Aktif Madde (BTEA) İlavesinin Fenol Tayininde Girişim Etkisinin Olup Olmadığının İncelenmesi	63
3.2.1.2.2 Bentonit ve BTEA Miktarının Optimizasyonu	65
3.2.1.2.3 Bentonitin + BTEA Kullanımında Fenol Konsantrasyon Aralığının Belirlenmesi	65
3.2.1.2.4 Farklı Miktar Bentonit ve Farklı Miktar BTEA'ün Adsorpsiyona Etkisi	67
3.2.1.2.5 Yüzey Aktif Maddeyi (BTEA) İlave Etme Zamanının Etkisi	68
3.2.1.2.6 Yüzey Aktif Madde (BTEA) Varlığında Bentonitin Adsorpsiyonuna pH Etkisi	69
3.2.1.2.7 Yüzey Aktif Madde Varlığında Bentonitin Adsorpsiyonuna Karasuyun Seyreltilmesinin Etkisi	70
3.2.1.2.7.1 pH 2'de Yüzey Aktif Madde (BTEA) Varlığında Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi	70
3.2.1.2.7.2 pH 7'de Yüzey Aktif Madde (BTEA) Varlığında Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi	71
3.2.1.2.7.3 pH 7'de Yüzey Aktif Madde (BTEA ve DMA) Varlığında Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi	71
3.2.1.2.8 Yüzey Aktif Madde (BTEA) Varlığında Bentonit Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	73
3.2.1.2.9 Yüzey Aktif Madde (BTEA) Miktarının Bentonit Adsorpsiyonuna Etkisi	74
3.2.1.2.10 Yüzey Aktif Madde (BTEA) Varlığında Bentonitin Zamana Bağlı Adsorpsiyonu	75
3.2.1.2.11 Bentonitin Adsorpsiyonuna Polielektrolitlerin Etkisi	77
3.2.1.2.12 Bentonitin Adsorpsiyonuna Yüzey Aktif Madde Olarak 1,2,4-Triazol'ün Etkisi	77
3.2.1.3 Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyon Çalışmaları	79

3.2.1.3.1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Asidi ile Modifiye Edilmiş Bentonit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları	79
3.2.1.3.2 NH <sub>4</sub> Cl ile Modifiye Edilmiş Bentonit ile Adsorpsiyon Çalışmaları	80
3.2.1.3.3 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile Modifiye Edilmiş Bentonit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları	81
3.2.1.3.4 TBA ile Modifiye Edilmiş Bentonit ile Adsorpsiyon Çalışmaları	82
3.2.1.3.5 HNO <sub>3</sub> ve HNO <sub>3</sub> + TBA ile Modifiye Edilmiş Bentonit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları	83
3.2.1.3.6 BTEA ve DMA ile Modifiye Edilmiş Bentonit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları	83
3.2.1.3.6.1 BTEA ve DMA ile Modifiye Edilmiş Kavrulmuş Bentonitlerin pH 5'de Adsorpsiyon Çalışmaları	83
3.2.1.3.6.2 BTEA ile Modifiye Edilmiş Bentonitlerin Adsorpsiyonuna Yüzey Aktif Madde (BTEA) İlavesinin Etkisi	84
3.2.1.3.6.3 BTEA ile Modifiye Edilmiş ve Modifiye Edilip Kavrulmuş Bentonitlerin pH 7'de Adsorpsiyon Çalışmaları	85
3.2.1.3.6.4 pH 7'de Zaman Etkisi	87
3.2.1.4 Fenolik Bileşik Adsorpsiyon Mekanizmasına BTEA Etkisinin İncelenmesi	88
3.2.1.4.1 Değişik Konsantrasyonlarda BTEA Emdirilmiş Modifiye Bentonitler ile Karasudaki Fenol Adsorpsiyonu Çalışmaları	88
3.2.1.4.2 Bentonitin Yüzey Aktif Madde ile Modifiye İşleminin UV Spektrometre ile Belirlenmesi	89
3.2.1.4.2.1 BTEA'nın Desorpsiyon Çalışması	90
3.2.2 Lüle Taşı ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	91
3.2.2.1 Ham Lüle Taşı ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	91
3.2.2.1.1 Fenolik Bileşik Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi	91
3.2.2.1.2 Lüle Taşı Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	92
3.2.2.1.3 Lüle Taşının pH'a Göre Adsorpsiyonu	92
3.2.2.1.4 Lüle Taşının Tanecik Boyutunun Adsorpsiyona Etkisi	93
3.2.2.2 Yüzey Aktif Madde (BTEA) Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi	94
3.2.2.3 Modifiye Lüle Taşı ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	95
3.2.2.3.1 NH <sub>4</sub> Cl ile Modifiye Edilmiş Lüle Taşı ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları	95
3.2.2.3.2 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile Modifiye Edilmiş Lüle Taşı ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları	95
3.2.2.3.3 TBA, HNO <sub>3</sub> ve HNO <sub>3</sub> + TBA ile Modifiye Edilmiş Lüle Taşı ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları	96
3.2.2.3.4 Karasuda 1,2,4-Triazol ile Modifiye Edilmiş Lüle Taşı ile Zamana Bağlı Adsorpsiyon Çalışmaları	96
3.2.3 Zeolit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	98
3.2.3.1 Ham Zeolit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	98
3.2.3.1.1 Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi	98
3.2.3.1.2 Zeolit Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	98
3.2.3.1.3 Zeolit Tanecik Boyutunun Adsorpsiyona Etkisi	99
3.2.3.1.4 Zeolit Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi	100
3.2.3.1.5 Zeolit Adsorpsiyonuna pH Etkisi	100
3.2.3.2 Yüzey Aktif Madde (BTEA) Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi	101
3.2.3.3 Yüzey Aktif Maddeli (BTEA) Ortamda pH'ın Adsorpsiyona Etkisi	101
3.2.3.4 Modifiye Zeolit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	103

3.2.3.4.1 NH <sub>4</sub> Cl ile Modifiye Edilmiş Zeolit ile Adsorpsiyon Çalışmaları	103
3.2.3.4.2 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile Modifiye Edilmiş Zeolit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları	103
3.2.3.4.3 TBA, HNO <sub>3</sub> ve HNO <sub>3</sub> + TBA ile Modifiye Edilmiş Zeolit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları	104
3.2.4 Aktif Karbon ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	105
3.2.4.1 Karbonlaştırılmış Pirina (Karbon 1) ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları	105
3.2.4.1.1 Karasuyun Seyrelmesinin Adsorpsiyona Etkisi	105
3.2.4.1.2 Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	106
3.2.4.1.3 Zamanın Adsorpsiyona Etkisi	107
3.2.4.2 Pirinadan Yapılan Aktif Karbon (Karbon 2) ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları	108
3.2.4.2.1 Karasuyun Seyrelmesinin Adsorpsiyona Etkisi	108
3.2.4.2.2 Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	110
3.2.4.2.3 Zamanın Adsorpsiyona Etkisi	111
3.2.4.3 Ticari Aktif Karbon ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	112
3.2.4.3.1 pH'nın Adsorpsiyona Etkisi	112
3.2.4.3.2 Karasuyun Seyrelmesinin Adsorpsiyona Etkisi	113
3.2.4.3.3 Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	114
3.2.4.3.4 Zamanın Adsorpsiyona Etkisi	115
3.2.5 Adsorbanların İzoterm Çalışmaları	116
3.2.5.1 Bentonitin İzoterm Değerleri	116
3.2.5.2 Lüle Taşının İzoterm Değerleri	118
3.2.5.3 Zeolitin İzoterm Değerleri	119
3.2.5.4 Ticari Aktif Karbonun İzoterm Değerleri	120
3.2.6 IR Çalışmaları	122
3.2.6.1 Bentonitin IR Çalışmaları	122
3.2.6.2 Lüle Taşının IR Çalışmaları	127
3.2.6.2 Zeolitin IR Çalışmaları	130
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	134
4.1 Kağıt Fabrikası Atıksuyu Çalışmaları	134
4.2 Zeytinyağı Fabrikası Atıksuyu Çalışmaları	136
4.2.1 Bentonit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	136
4.2.1.1 Ham Bentonit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	136
4.2.1.2 Bentonitin Adsorpsiyonuna Yüzey Aktif Madde Etkisi	137
4.2.1.3 Modifiye Bentonit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	140
4.2.1.4 Fenolik Bileşik Adsorpsiyon Mekanizmasına BTEA'ün Etkisinin İncelenmesi	144
4.2.2 Lüle Taşı ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	145
4.2.2.1 Ham Lüle Taşı ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	145
4.2.2.2 Modifiye Lüle Taşı ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	146
4.2.3 Zeolit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	147
4.2.3.1 Ham Zeolit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	147
4.2.3.2 Modifiye Zeolit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	148
4.2.4 Aktif Karbon ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	150
4.2.4.1 Karbonlaştırılmış Pirina (Karbon 1) ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	150

4.2.4.2 Pirinadan Yapılan Aktif Karbon (Karbon 2) ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	150
4.2.4.3 Ticari Aktif Karbon ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	151
4.2.5 Adsorbanların İzoterm Çalışmaları	152
4.2.5.1 Bentonitin İzoterm Değerleri	152
4.2.5.2 Lüle Taşının İzoterm Değerleri	152
4.2.5.3 Zeolitin İzoterm Değerleri	153
4.2.5.4 Ticari Aktif Karbonun İzoterm Değerleri	153
<b>EKLER</b>	<b>155</b>
EK A. Polielektrolitlerin Lignin ve Aromatik Hidroksilli Bileşikleri Giderme Çizelgeleri	155
EK B. Polielektrolitlerin Lignin ve Aromatik Hidroksilli Bileşikleri Giderme Grafikleri	158
EK C. Adsorbanların Fenolik Bileşik Giderme Çizelgeleri	159
EK D. Adsorbanların Fenolik Bileşik Giderme Grafikleri	162
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>170</b>



## KISALTMALAR LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Adı</u>	:
AHB	Aromatik Hidroksilli Bileşik	
BTEA	Benziltriethylamonyum Klorür	
BTMA	Benziltrimethylamonyum Bromür	
DMA	Dimethylamonyum Bromür	
TBA	Tetrabutylamonyum Bromür	
TMA	Tetramethylamonyum Klorür	
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı	
AKM	Askıda Katı Madde	



## SEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Selüloz ve kağıt üretiminde atıkların kaynak ve türleri	8
Şekil 1.2	Kolloidlerin polimerler ile reaksiyonlarının şematik gösterimi	11
Şekil 1.3	Bir polielektrolit zincirinin genişleme derecesi üzerine tuz etkisinin gösterimi	16
Şekil 1.4	İyonik atmosferin kalınlığı üzerine tuz etkisinin gösterimi	17
Şekil 1.5	Kesikli yöntemin akım şeması	20
Şekil 1.6	Üç-fazlı yöntemin akım şeması	21
Şekil 1.7	İki-fazlı yöntemin akım şeması	21
Şekil 1.8	Zeytin Biyofenollerinin Moleküler Yapısı	31
Şekil 3.1	Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşı lignin ve AHB'lerin konsantrasyon değerleri	50
Şekil 3.2	Lagün atıksuyuna katı olarak ilave edilen polielektrolitlerin AHB'leri giderme verimlerinin polielektrolit konsantrasyonuna göre değişimi	51
Şekil 3.3	Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen polielektrolitlerin AHB'leri giderme verimlerinin polielektrolit konsantrasyonuna göre değişimi	52
Şekil 3.4	Lagün atıksuyuna katı olarak ilave edilen polielektrolitlerin AHB'leri giderme verimlerinin polielektrolit konsantrasyonuna göre değişimi	53
Şekil 3.5	Labufloc C304'ün lagün atıksuyuna çözelti ve katı halde katılması sonucu elde edilen verim değerlerinin karşılaştırmalı grafiği	53
Şekil 3.6	Sedipur CF 304, Sedipur CF 403, Sedipur CF 404 ve Sedipur CF 503'ün lagün atıksuyuna çözelti ve katı halde katılması sonucu elde edilen verim değerlerinin karşılaştırmalı grafikleri	54
Şekil 3.7	Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen polielektrolitlerin etkinlik değerlerinin polielektrolit konsantrasyonuna göre değişimi	56
Şekil 3.8	Bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin pH göre değişimi	58
Şekil 3.9	Çözeltideki başlangıç BTEA miktarına (mmol) karşı % olarak adsorplanan BTEA miktarı	66
Şekil 3.10	Ham bentonit, BTEA'lü bentonit ile DMA'lü bentonitin başlangıç fenolik bileşik konsantrasyonuna göre gram bentonit başına mg olarak adsorplanan fenolik bileşik miktarları	72
Şekil 3.11	pH 2 ve 7'de değişik miktarlarda BTEA ilave edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verim değerleri grafiği	75
Şekil 3.12	TBA ile modifiye ve kavrulmuş bentonitler ile ham bentonitin pH'a karşı karasuda adsorpsiyonu sonucu % fenolik bileşik giderme verimleri	82



Şekil 3.13	BTEA ve DMA ile modifiye edilmiş kavrulmuş bentonitler ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu % olarak fenolik bileşik giderme verim değerlerinin zamana karşı grafiği	84
Şekil 3.14	BTEA ile modifiye edilmiş bentonitler ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyonlarının zamana karşı grafiği	86
Şekil 3.15	BTEA ve DMA ile modifiye edilmiş bentonitler ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verim değerlerinin zamana karşı grafiği	88
Şekil 3.16	Zamana göre desorpsiyon olan BTEA konsantrasyonları	90
Şekil 3.17	Lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin pH'a göre değişimi	93
Şekil 3.18	Karasuyun seyreltilmesine göre karbon 1 ile karasuda adsorpsiyon sonucu başlangıç fenol konsantrasyonuna karşı fenolik bileşik giderme verimi	106
Şekil 3.19	Karbon 1 ile adsorpsiyon sonucu karbon miktarına karşı fenolik bileşik giderme verimi	107
Şekil 3.20	Karbon 1'in fenolik bileşik giderme veriminin zamana göre değişimi	108
Şekil 3.21	Karasuyun seyreltilmesine göre karbon 2 ile karasuda adsorpsiyon sonucu başlangıç fenol konsantrasyonuna karşı fenolik bileşik giderme verimi	109
Şekil 3.22	Karbon 2 ile adsorpsiyon sonucu aktif karbon miktarına karşı fenolik bileşik giderme verimi	110
Şekil 3.23	Karbon 2'nin fenolik bileşik giderme veriminin zamana göre değişimi	111
Şekil 3.24	Ticari aktif karbonun fenolik bileşik giderme veriminin zamana göre değişimi	112
Şekil 3.25	Karasuyun seyreltilmesine göre ticari aktif karbon ve pirinadan yapılan karbonlar ile karasuda adsorpsiyon sonucu başlangıç fenol konsantrasyonuna karşı fenolik bileşik giderme verimleri	113
Şekil 3.26	Ticari aktif karbon ve pirinadan yapılan karbonlar ile karasuda adsorpsiyon sonucu adsorban miktarına bağlı olarak fenolik bileşik giderme verimleri	114
Şekil 3.27	Ticari aktif karbon ve pirinadan yapılan karbonlar ile karasuda adsorpsiyon sonucu zamana bağlı olarak fenolik bileşik giderme verimleri	115
Şekil 3.28	Bentonitin adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği	117
Şekil 3.29	Bentonitin adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği	117
Şekil 3.30	Lüle taşının adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği	118
Şekil 3.31	Lüle taşının adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği	119
Şekil 3.32	Zeolitin adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği	120
Şekil 3.33	Zeolitin adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği	120
Şekil 3.34	Ticari aktif karbonun adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği	121
Şekil 3.35	Ticari aktif karbonun adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği	122
Şekil 3.36	Ham bentonit ve değişik derişimlerde H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş bentonitlerin IR spektrumları	123

Şekil 3.37	Ham bentonit ve $\text{NH}_4\text{Cl}$ ile modifiye edilmiş bentonitlerin fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası IR spektrumları	124
Şekil 3.38	Ham bentonit ve $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş bentonitin IR spektrumları	124
Şekil 3.39	Ham bentonit ve $\text{H}_3\text{BO}_3$ ile modifiye edilmiş bentonitlerin fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası IR spektrumları	125
Şekil 3.40	%5,5 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'lı bentonit ve TBA ile modifiye edilmiş %5,5 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'lı bentonitlerin fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası IR spektrumları	125
Şekil 3.41	$\text{NaCl}$ ve TBA ile modifiye edilmiş bentonitler ve ham bentonitin IR spektrumları	126
Şekil 3.42	$\text{HNO}_3$ ve $\text{HNO}_3 + \text{TBA}$ ile modifiye edilmiş bentonitler ve ham bentonitin IR spektrumları	126
Şekil 3.43	%5,5 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'lı bentonit ve DMA ile modifiye edilmiş %5,5 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'lı bentonitin IR spektrumları	127
Şekil 3.44	Ham lüle taşı ve $\text{NH}_4\text{Cl}$ ile modifiye edilmiş lüle taşının fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası IR spektrumları	127
Şekil 3.45	Ham lüle taşı, $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş ve $\text{NH}_4\text{Cl}$ ile modifiye edilmiş ve fırınlanmış lüle taşlarının IR spektrumları	128
Şekil 3.46	Ham lüle taşı, $\text{H}_3\text{BO}_3$ ile modifiye edilmiş ve $\text{NH}_4\text{Cl}$ ile modifiye edilmiş ve fırınlanmış lüle taşlarının IR spektrumları	128
Şekil 3.47	$\text{NaCl}$ ve TBA ile modifiye edilmiş lüle taşları ve ham lüle taşının IR spektrumları	129
Şekil 3.48	$\text{HNO}_3$ ve $\text{HNO}_3 + \text{TBA}$ ile modifiye edilmiş lüle taşları ve ham lüle taşının IR spektrumları	129
Şekil 3.49	Ham lüle taşı ve triazol ile modifiye edilmiş lüle taşının IR spektrumları	130
Şekil 3.50	Ham zeolit ve $\text{NH}_4\text{Cl}$ ile modifiye edilmiş zeolitin fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası IR spektrumları	130
Şekil 3.51	Ham zeolit ve $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş zeolitin IR spektrumları	131
Şekil 3.52	Ham zeolit ve $\text{H}_3\text{BO}_3$ ile modifiye edilmiş zeolitin fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası IR spektrumları	131
Şekil 3.53	$\text{NaCl}$ ve TBA ile modifiye edilmiş zeolitler ve ham zeolitin IR spektrumları	132
Şekil 3.54	Ham zeolit, $\text{HNO}_3$ ve $\text{HNO}_3 + \text{TBA}$ ile modifiye edilmiş zeolitlerin IR spektrumları	132
Şekil 3.55	Ham zeolit ve DMA ile modifiye edilmiş zeolitin IR spektrumları	133
Şekil B.1	Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşı etkinlik değerleri	158
Şekil B.2	Lagün atıksuyuna katı olarak ilave edilen polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşı etkinlik değerleri	158
Şekil D. 1	Adsorpsiyon sonucu seyreltilmiş karasudaki fenolik bileşik giderme veriminin bentonit miktarı ile değişimi	162
Şekil D. 2	pH 2' de bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonuna göre değişimi	162

Şekil D. 3	pH 7’de bentonitin çok seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonuna göre değişimi	163
Şekil D. 4	pH 7’de bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonuna göre değişimi	163
Şekil D. 5	BTEA miktarına karşı % absorpsiyon değerleri grafiği	164
Şekil D. 6	Çözeltideki BTEA miktarına (mmol) karşı gram bentonit başına mg olarak adsorplanan BTEA miktarları	164
Şekil D. 7	BTEA’lü bentonit ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu pH’a karşı fenolik bileşik giderme verimleri	165
Şekil D. 8	pH 2’de BTEA’lü bentonit ile ham bentonitin fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonu ile değişimi	165
Şekil D. 9	pH 7’de BTEA’lü bentonit ile ham bentonitin fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonu ile değişimi	166
Şekil D. 10	Sade bentonit, BTEA’lü bentonit ile DMA’lü bentonitin seyreltilmiş karasudaki adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verimleri	166
Şekil D. 11	Ham bentonit ile 0,15 mmol BTEA katılmış bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu değişen miktarlarına karşı fenolik bileşik giderme verimleri	167
Şekil D. 12	BTEA’lü bentonit ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu % fenolik bileşik giderme verim değerlerinin zamana karşı grafiği	167
Şekil D. 13	Modifiye bentonit ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin değerlerinin zamana değişimi	168
Şekil D. 14	BTEA ile modifiye edilmiş bentonitler ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda fenolik bileşik giderme verim değerlerinin zamana karşı grafiği	168
Şekil D. 15	Adsorpsiyon ile zamana karşı pH’daki değişim grafiği	169
Şekil D. 16	Değişik konsantrasyonlarda BTEA emdirilmiş saf sudaki modifiye bentonitlerin karasudaki fenolik bileşik giderme verimlerinin BTEA miktarı ile değişimi	169

## **ÇİZELGE LİSTESİ**

<b>Çizelge Numarası</b>	<b>Adı</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 1.1	Odun hamuru prosesleri ve verimleri	3
Çizelge 1.2	Zeytin meyvesinin bileşimi	19
Çizelge 1.3	Zeytin vegetasyon suyunun bileşimi	19
Çizelge 1.4	Proses türüne göre 1 ton zeytinden oluşan atıklar ve miktarları	22
Çizelge 1.5	Klasik ve Üç-fazlı sistemden gelen zeytinyağı atıksularının özellikleri	23
Çizelge 1.6	Ham Pirinanın(Alperujo) temel karakteristikleri	24
Çizelge 2.1	Kullanılan polielektrolitler ve özellikleri	38
Çizelge 2.2	Bentonitin kimyasal bileşimi	39
Çizelge 2.3	Zeolitin kimyasal bileşimi	39
Çizelge 2.4	Lüle taşının kimyasal bileşimi	40
Çizelge 3.1	Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen polielektrolitlerin etkinlik değerlerinin ( $\Phi$ ) polielektrolit konsantrasyonuna göre değişimi	55
Çizelge 3.2	Lagün atıksuyuna katı olarak ilave edilen polielektrolitlerin etkinlik değerlerinin ( $\Phi$ ) polielektrolit konsantrasyonuna göre değişimi	55
Çizelge 3.3	Adsorpsiyon sonucu seyreltilmiş karasudaki fenolik bileşik konsantrasyonunun ve fenolik bileşik giderme veriminin bentonit miktarı ile değişimi	57
Çizelge 3.4	pH 2’de bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonunun ve fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonu ile değişimi	59
Çizelge 3.5	pH 7’de bentonitin çok seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonunun ve fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonu ile değişimi	60
Çizelge 3.6	pH 7’de bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonunun ve fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonu ile değişimi	60
Çizelge 3.7	Bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu zamana bağlı olarak çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyonları	61
Çizelge 3.8	Bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin zamana bağlı olarak değişimi	61
Çizelge 3.9	Karasuda bentonit ile 3 defa ardışık adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik konsantrasyon değerleri	62
Çizelge 3.10	Karasuda bentonit ile 3 defa ardışık adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme verim değerleri	62
Çizelge 3.11	pH’ı 2 olan ve 1/10 oranında seyreltilmiş sade karasudaki ve BTEA ilave edilen karasudaki fenolik bileşiklerin konsantrasyonları	63
Çizelge 3.12	Farklı oranlarda seyreltilmiş, pH’ı 7 olan ve BTEA ilave edilen karasudaki fenolik bileşiklerin konsantrasyonları	64

Çizelge 3.13	Farklı derişimlerde BTEA'ün karasuya ilavesi sonucu absorpsiyon değerleri	64
Çizelge 3.14	Farklı derişimlerdeki BTEA çözeltilerinde 0,1 ve 0,2 g bentonit ile BTEA'ün adsorpsiyon değerleri	65
Çizelge 3.15	Farklı oranlarda seyreltilmiş karasuya bentonit ile BTEA ilavesinin AHB'leri giderme etkisi	66
Çizelge 3.16	Gram bentonit başına mg olarak adsorplanan fenolik bileşik miktarları ve fenolik bileşik giderme verimleri	67
Çizelge 3.17	Yüzey aktif maddenin farklı zamanlarda ilavesine bağlı olarak fenolik bileşik giderme verimleri	69
Çizelge 3.18	BTEA'lü bentonit ile ham bentonitin farklı pH değerlerinde karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verim değerleri	69
Çizelge 3.19	pH 2'de BTEA'lü bentonit ile ham bentonitin konsantrasyonları farklı karasulardaki adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verimi	70
Çizelge 3.20	pH 7'de BTEA'lü bentonit ile ham bentonitin konsantrasyonları farklı karasulardaki adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verimi	71
Çizelge 3.21	Ham bentonit, BTEA'lü bentonit ile DMA'lü bentonitin başlangıç fenolik bileşik konsantrasyonuna göre fenolik bileşik giderme verimleri	73
Çizelge 3.22	Değişen bentonit miktarının seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyon değerleri	74
Çizelge 3.23	Değişen bentonit miktarının seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verim değerleri	74
Çizelge 3.24	Değişen BTEA miktarı ile bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verimleri	75
Çizelge 3.25	Bentonit ve yüzey aktif madde (BTEA) ilave edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyonunun adsorpsiyon zamanıyla değişimi	76
Çizelge 3.26	Bentonit ve yüzey aktif madde (BTEA) ilave edilmiş bentonitin karasuda fenolik bileşik giderme veriminin adsorpsiyon zamanıyla değişimi	76
Çizelge 3.27	Polielektrolit ile bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	77
Çizelge 3.28	1.2.4-Triazol ile bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	78
Çizelge 3.29	Değişen 1,2,4-triazol konsantrasyonu ile bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	78
Çizelge 3.30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	79
Çizelge 3.31	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş bentonitin pH'a bağlı olarak karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	80



Çizelge 3.32	NH <sub>4</sub> Cl ile modifiye edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	80
Çizelge 3.33	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile modifiye edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	81
Çizelge 3.34	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile modifiye edilmiş ve kavrulmuş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	81
Çizelge 3.35	HNO <sub>3</sub> ve HNO <sub>3</sub> + TBA ile modifiye edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	83
Çizelge 3.36	BTEA ile bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu zamana bağlı olarak fenolik bileşik giderme verimi	85
Çizelge 3.37	Zamanla adsorpsiyon sonucu çözeltilerin pH değerleri	86
Çizelge 3.38	BTEA ve DMA ile işlenmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu zamana bağlı olarak çözeltideki fenolik bileşik konsantrasyon değerleri	87
Çizelge 3.39	BTEA ve DMA ile modifiye edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu gram adsorban başına mg olarak adsorplanan fenolik bileşik miktarlarının zamana bağlı değişim değerleri	87
Çizelge 3.40	Değişik konsantrasyonlarda BTEA emdirilmiş saf sudaki modifiye bentonitlerin karasudaki fenolik bileşik giderimi verimleri	89
Çizelge 3.41	Süzüntüdeki BTEA konsantrasyonları	90
Çizelge 3.42	Seyreltme oranına göre karasuda lüle taşının adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve % fenolik bileşik giderme verim değerleri	91
Çizelge 3.43	Değişen lüle taşı miktarının adsorpsiyonu sonucu karasudaki fenolik bileşik konsantrasyonu ve % fenolik bileşik giderme verim değerleri	92
Çizelge 3.44	pH'a göre lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonları	93
Çizelge 3.45	Tanecik boyutuna göre lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonları ve fenolik bileşik giderme verimleri	94
Çizelge 3.46	Değişen BTEA miktarı ile lüle taşının adsorpsiyonu sonucu karasudaki fenolik bileşik konsantrasyonu ve % fenolik bileşik giderme verim değerleri	94
Çizelge 3.47	NH <sub>4</sub> Cl ile modifiye edilmiş lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verim değerleri	95
Çizelge 3.48	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile modifiye edilmiş lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verim değerleri	96
Çizelge 3.49	TBA, HNO <sub>3</sub> ve HNO <sub>3</sub> + TBA ile modifiye edilmiş lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verim değerleri	96
Çizelge 3.50	1,2,4-triazol ile modifiye edilmiş lüle taşının adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonun zamanla değişimi	97

Çizelge 3.51	1,2,4-triazol ile modifiye edilmiş lüle taşının adsorpsiyonu sonucu zamana bağlı olarak fenolik bileşik giderme verimi	97
Çizelge 3.52	Seyreltilmiş karasuda zeolitin adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	98
Çizelge 3.53	Zeolit miktarına bağlı olarak karasuda adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	99
Çizelge 3.54	Tanecik boyutuna göre zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonları ve fenolik bileşik giderme verimi	99
Çizelge 3.55	Zamana bağlı olarak zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verim değerleri	100
Çizelge 3.56	Zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin pH'a bağlı değişimi	100
Çizelge 3.57	Değişen BTEA miktarı ile zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve % fenolik bileşik giderme verim değerleri	101
Çizelge 3.58	pH'a bağlı olarak yüzey aktif madde (BTEA) ile zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	102
Çizelge 3.59	NH <sub>4</sub> Cl ile modifiye edilmiş zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	103
Çizelge 3.60	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile modifiye edilmiş zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	104
Çizelge 3.61	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile modifiye edilmiş ve kavrulmuş zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	104
Çizelge 3.62	TBA ve HNO <sub>3</sub> + TBA ile modifiye edilmiş zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	105
Çizelge 3.63	Karasuyun seyreltilmesine göre sülfürik asit ile pirinadan hazırlanan karbon 1 ile adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme miktarları	106
Çizelge 3.64	Karbon 1 ile karasuda adsorpsiyon sonucu karbon miktarına göre fenolik bileşik giderme miktarları	107
Çizelge 3.65	Zamana bağlı olarak karbon 1'in karasudan fenolik bileşik giderme miktarları (C <sub>0</sub> -C)	108
Çizelge 3.66	Karasuyun seyreltilmesine göre karbon 2 ile adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme miktarları	109
Çizelge 3.67	Karbon 2 ile adsorpsiyon sonucu aktif karbon miktarına göre fenolik bileşik giderme miktarları	110
Çizelge 3.68	Zamana bağlı olarak karbon 2'nin karasudan fenolik bileşik giderme miktarları (C <sub>0</sub> -C)	111
Çizelge 3.69	Ticari aktif karbon ile karasuda adsorpsiyon sonucu pH'a göre fenolik bileşik giderme miktarları	112
Çizelge 3.70	Karasuyun seyreltilmesine göre ticari aktif karbon ile adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme miktarları	113
Çizelge 3.71	Ticari aktif karbon ile adsorpsiyon sonucu aktif karbon miktarına göre fenolik bileşik giderme miktarları	114

Çizelge 3.72	Zamana bağılı olarak ticari aktif karbonun karasudan fenolik bileşik giderme miktarları (C <sub>0</sub> -C)	115
Çizelge 3.73	Bentonitin karasuda adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler	117
Çizelge 3.74	Lüle taşının karasuda adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler	118
Çizelge 3.75	Zeolitin karasuda adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler	119
Çizelge 3.76	Ticari aktif karbonun karasuda adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler	121
Çizelge 4.1	Adsorbanların Freundlich izotermine ait sabitlerin değerleri	153
Çizelge A.1	Lagün atıksuyuna çözelti halinde ilave edilen polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşılık gelen lignin ve AHB'lerin konsantrasyon değerleri	155
Çizelge A.2	Lagün atıksuyuna katı olarak ilave edilen polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşılık gelen lignin ve AHB'lerin konsantrasyon değerleri	156
Çizelge A.3	Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen çeşitli polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşılık gelen AHB'leri giderme verimleri	156
Çizelge A.4	Lagün atıksuyuna katı olarak ilave edilen çeşitli polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşılık gelen AHB'leri giderme verimleri	157
Çizelge A.5	Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen çeşitli polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşılık gelen etkinlik değerleri ( $\Phi$ )	157
Çizelge C.1	Bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonunun ve fenolik bileşik giderme veriminin pH göre değişimi	159
Çizelge C.2	Sade bentonit, BTEA'lü bentonit ile DMA'lü bentonitin seyreltilmiş karasudaki adsorpsiyonu sonucu gram bentonit başına mg olarak adsorplanan fenolik bileşik miktarının değerleri	159
Çizelge C.3	TBA ile modifiye edilmiş ve kavrulmuş bentonit ile ham bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu % fenolik bileşik giderme verim değerleri	160
Çizelge C.4	BTEA ve DMA ile işlenmiş ve kavrulmuş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi	160
Çizelge C.5	BTEA ile modifiye edilmiş bentonitler ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyonları	161
Çizelge C.6	BTEA ve DMA ile işlenmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verim değerleri	161
Çizelge C.7	Zamana göre desorpsiyon olan BTEA konsantrasyonları	161



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarımın başlayarak bu zamana kadar bana sürekli yardımcı olan ve bende çok emeği olan kıymetli danışmanım Yard. Doç. Dr. Sebahat AKIN'a ne kadar teşekkür etsem sanırım az olur.

Tez takip komitesinde görevli olan fakat ben doktorayı bitirmeden emekli olan sevgili hocam Prof. Dr. Ayten GÖÇMEN'e tez takip süresince yaptığı yardımlardan dolayı, aynı şekilde tez takip komitesinde görevli olan Ege Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Jale YANIK hocama ve Balıkesir Üniversitesi öğretim üyesi Yard. Doç. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR hocama bana vermiş oldukları yardımdan dolayı çok teşekkür ederim.

Ayrıca tabi ki ailem, onlar için ne söylesem azdır. Yüksek lisans süresi dahil tam yedi yıldır hem iş hayatımı, hem üniversiteyi, hem de aile hayatımı birlikte götürmeye çalıştım. Elbetteki bunlardan, en azından birine yeterince zaman ayırmam imkansızdı, buda tabi ki ailem oldu. Bu nedenle çalışmalarım esnasında hep destek olan ve bu zaman içerisinde onları çok ihmal ettiğim halde hiç şikayette bulunmayan eşim Figen ile kızlarım Günay ve Dilay'a ne kadar teşekkür etsem azdır.

Balıkesir, 2005

Ali Haydar KILAVUZ

## 1. GİRİŞ

### 1.1 Kağıt Endüstrisi

Kağıt endüstrileri, hammaddeden kağıt hamuru üretimi (pulping) ile hamurdan kağıt yapımını (paper making) içeren iki süreçten oluşur. Her bir süreç ayrı ayrı fabrikalar halinde kurulabildiği gibi her iki süreç bir entegre fabrika olarak da kurulabilir.

Odundan başlayan kağıt hamuru üretimi; büyük miktarlarda suya gereksinimi olan ve bunun sonucunda alıcı ortama yüksek oranda kirlilik yükü içeren büyük miktarlarda atıksu deşarj eden bir süreçtir. Oluşan atıksuyun kirlilik yük ve karakteri, hamurlaştırma için uygulanan yöntemin türüne bağlıdır. Hammadde olarak odunun kullanıldığı hamurlaştırma işlemlerinden oluşan atıksulardaki kirliliğin yüksek olması, odunun özümseme (digestion) ve selüloz liflerinin ayrılması için yapılan işlemler sırasında açığa çıkan ve genellikle çözünürlüğü düşük olan hidroksilli aromatik bileşiklerin (AHB) (lignin , tannin, vb. fenolik maddeler) varlığı nedeniyledir. Bu bileşikler atıksuyun rengini koyulaştırdıkları gibi, alıcı su ortamındaki canlı organizmalar üzerinde de zehirleyici etki gösterirler.

Atıksudaki yüksek kirlilik seviyesinin, Çevre Kanunu ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğince bu endüstri için öngörülen deşarj kriterlerinden olan Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ), Askıda Katı Madde (AKM) ve pH sınırları düzeyine düşürülmesi (arıtma) amacıyla uygulanan yöntem ve sistemler, esas olarak kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler olmaktadır. Bu fenolik maddelerin biyolojik yaşam üzerine zehirli etkileri nedeniyle sadece biyolojik arıtma yöntemi ile arıtma gerçekleşmemektedir. Öte yandan, arıtma kimyasallarının pahalı olmaları ve yüksek miktarlarda kullanılma gereği yüzünden arıtmanın tamamen kimyasal olarak yapılması da ekonomik olarak tercih edilen yöntem değildir.

Günümüzde uygulanan en yaygın arıtma yöntemi; durultma ve mekanik süzme işlemleri ardından, *kolloidal bir sistem oluşturmuş olan askıda ve çözünmüş* haldeki zararlı organik ve inorganik maddelerin uygun kimyasallar kullanılarak birer fizikokimyasal olay olan pıhtılaştırma (koagülasyon) ve yumaklaştırma (flokülasyon) yoluyla çöktürülmesi ve ardından gerekiyorsa kimyasal veya biyolojik arıtma yapılmasıdır.

### **1.1.1 Kağıt Hamuru Elde Etme Yöntemleri**

Kağıt hamuru üretiminde gerçekleştirilen başlıca işlem, hammaddenin (odun) lifler halinde ayrılmasıdır. Selüloz liflerinin boyları yaklaşık olarak 1-5 mm, çapları ise 0,02-0,03 mm arasında değişir.

Selüloz üretiminde uygulanan metotlar mekanik, kimyasal ve yarı kimyasal olmak üzere başlıca üç çeşittir. Bu metotlar uygulama şekline göre farklı isimler alabilirler ve Çizelge 1.1'de gösterildiği gibi gruplandırılabilirler [1,s.3.10].

### **1.1.2 SEKA Balıkesir İşletmesinin Tanıtımı [2]**

SEKA Balıkesir İşletmesi, hammadde olarak odunun kullanıldığı (1) beyazlatılmış kimyasal termomekaniksel kağıt hamuru (Chemical Thermomechanical Pulp, CTMP) üreten hamurlaştırma ünitesi (CTMP İşletme Kısım), (2) hamurdan kağıdın üretildiği kağıt ünitesi (Kağıt İşletme Kısım), (3) ısı, buhar ve su ihtiyacını karşılayan ve atık yönetimi birimlerini içeren Enerji Kısım ile (4) ürün kalite ve kontrolünü sağlayan Kalite Sağlama ve Laboratuvar Kısım'larından oluşmuş entegre bir tesistir.

Tesis, 1981 yılında yılda 100.000 ton gazete kağıdı ile II. ve III. hamur kağıt üretmek üzere faaliyete başlamış olup, 80.000 ton/yıl kağıtlık odun ve 20.000 ton/yıl uzun lifli beyaz veya yarı beyaz selüloz işleme kapasitesindedir. Elektrik sarfiyatı

420.000.000 KWh/yıl, fuel oil sarfiyatı 50.000 ton/yıl, buhar kullanımı 625.000 ton/yıl ve proses suyu kullanımı  $9.10^6$  m<sup>3</sup>/yıl dır.

Çizelge 1.1 Odun hamuru prosesleri ve verimleri [3]

Proses Türü	İşlem		Hamur Verimi %
	Kimyasal	Mekanik	
<b>MEKANİK PROSESLER</b>			
a) Taş değirmende öğütülmüş hamur (SGW)	-----	Öğütme	93-95
b) Basınçlı değirmende öğütülmüş hamur(PGW)	-----	Öğütme	93-95
c) Rifayner hamuru	-----	Diskrifayner (Basınçlı)	93-95
d) Termomekaniksel hamur (TMP)	Buhar	“	80-90
e) Kimyasal termomekaniksel hamur (CTMP)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> veya NaOH	“	80-90
f) Kimyasal mekaniksel hamur (CMP)		Diskrifayner	80-90
<b>YARI KİMYASAL PROSESLER</b>			
a) Nötral sülfite (NSSC) hamuru	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Diskrifayner	70-85
b) Yeşil likör (GLSC) hamuru	NaOH +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Diskrifayner	70-85
c) Sülfürüz hamur	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH	Diskrifayner	70-85
<b>KİMYASAL PROSESLER</b>			
a) Kraft (sülfat) hamuru	NaOH +Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	-----	45-55
b) Sülfite hamuru	Ca(HSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	-----	45-50
c) Magnefit hamuru	Mg(HSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	-----	45-55
d) Soda hamuru	NaOH	-----	40-50
Soda-Oksijen hamuru	NaOH + O <sub>2</sub>	-----	45-55
Soda Antrakininon hamuru	NaOH+ Antrakininon	-----	45-55
<b>ÇÖZÜNDÜRME PROSESLERİ</b>			
a) Önhidroliizli kraft hamuru	Buhar + Kraft (İki adımda)	-----	35
b) Asit sülfite hamuru			

### 1.1.2.1 Hamurlaştırma Ünitesinin Tanıtımı

Hamurlaştırma ünitesinde (CTMP İşletme Kısmı) kullanılan hammadde esas olarak kızılçam (%55-60) ve karaçam (%40-45) odunu olmakla birlikte zaman zaman kavak ve pinus radiata odunu da kullanılmaktadır. CTMP üretimi; sırasıyla yongalama ünitesinden gelen yonganın elenmesi, yıkanması, buharla yumuşatılıp pişirilmesi, preslenmesi, kimyasal madde emdirilmesi (emprenye); öğütülerek elyaf haline getirilmesi (rifayn), elyafın düzleştirilmesi ve hamurun beyazlatılması adımlarını kapsar.

Yonganın basınçlı buharla (160 °C, 3,5 kg/cm<sup>2</sup>) yumuşatılması ve 100 °C de 20 dakika süre ile pişirilmesi (digestion) ardından, selüloz liflerini (elyaf) birbirine bağlayan lignini ayırmak için kimyasal emdirme yapılır. Burada kullanılan emdirme çözeltisi Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi (240 g/L, pH 9,5-10,5) olup Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Sodyum metabisüfit) çözeltisi (180-260g/L) ile NaOH çözeltisi (650 g/L) karışımından elde edilmektedir. Ayrıca, emdirme işlem sırasında, beyazlaştırma işlemine zarar verebilecek metal iyonlarını (Fe<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> vb.) tutmak için hamurun % 0,2- 0,5'i oranında EDTA (etilen diamin tetra asetik asit sodyum tuzu) veya DTPA (diyetilen tetra amin penta asetik asit sodyum tuzu) çözeltisi(300-500 g/L) de ilave edilir. Emprenye edilmiş yongaların öğütülmesi (rifayn) işlemi 3 kademe gerçekleşir. İşlem, 1 nci kademe basınçlı su (17 kg/cm<sup>2</sup>) ile ve yongalardan çıkan reçinenin zararlı etkilerini azaltmak için sirkülasyon suyu ile birlikte 2 nci kademe yonganın % 0,6'sı oranında Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> çözeltisi (10 g/L, pH 4,5) ve 3 üncü kademe yonganın % 0,2'si oranında Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> çözeltisi (10 g/L, pH 4,5) kullanılarak gerçekleşir. Böylece % 30 elyafı kağıt hamuru (öğütme derecesi CSF 250-300, pH 4,8) elde edilir. Bu hamur, elyafı sirkülasyon suyu ile % 3 yoğunluğuna seyreltikten sonra 50-60 °C'de 1 saat hamur bütesinde bekletilerek elyafların düzleşmesi sağlanır.

Basınçlı sortir eleklerinden (selektif elek) geçirilmeden önce bu hamur, sirkülasyon suyu ile % 1,4 yoğunluğuna seyreltilir ve NaOH çözeltisi ilavesiyle pH 6'ya ayarlanır. Hamur karışımı basınçlı sortir eleklerden geçirilirken, ayrılan reçinenin zararlı etkisini önlemek için tekrar Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> çözeltisi (10 g/L, pH 5,8) ve

elyafca zengin sirkülasyon suyu ilave edilerek yoğunluk % 0,9'a düşürülür. Bu hamur disk filtrelerden geçirilir ve yoğunluk % 6'ya çıkarılarak (pH 5,8-6,2 ve 50°C) yoğun CTMP stok kulesinde depolanır. Bu yoğun kağıt hamurunun kağıt ünitesine gönderilmeden önce sulandırma tankında hamurun % 1'i oranında Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (sodyum ditiyonit) çözeltisi (160 g/L, pH 8,5-9,5) (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 'ün % 38-48'lik NaOH'de çözülmesiyle hazırlanır) ilave edilerek hamur yoğunluğu % 4 ve pH 6'ya getirilecek sıcaklık 60 °C civarında 2-3 saat tutulmak suretiyle hamurun beyazlatılması gerçekleştirilir.

CTMP İşletme Kısmı, 80.000 ton/yıl hamur üretim kapasitesindedir.

CTMP ünitesinde yonga ve su dışında hamurlaştırma ve beyazlatma sırasında kullanılan kimyasallar:

a) pH ayarlama ve reçine söktürme maddeleri: Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> .18H<sub>2</sub>O ( şap), NaOH (kostik).

b) Boyalar: Asidik; Anthosin Orange (Baeyer), Basazol Blau (BASF); direkt boyalar, Levacell Blau (Baeyer), Fastusal Blau (BASF), Tandirekt Mavi ( Sümerbank)

c) Beyazlatıcılar: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (% 85-90'lık) (Sodyum ditiyonit)

d) Selüloz açma maddeleri: Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> için Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Sodyum metabisülfid) ve NaOH (kostik) (%38-48)'lik , Blancaphor (Baeyer), Lencophor (Sandoz) [2,s.46-72].

### 1.1.2.2 Kağıt Ünitesinin Tanıtımı

Kağıt yapım ünitesi (Kağıt işletme kısmı), selüloz açma ve hamur hazırlama, kağıt makinesi, bobin kağıt sarma, bobin ve ebat kağıt kesme ile mihver boru hazırlama bölümlerinden oluşmuştur.

CTMP sulandırma tankından alınan kağıt hamuru (% 4 yoğunlukta, pH 5.5-6) ile temizleme ve düğüm açma işlemlerinden geçirilmiş uzun elyafli selüloz (%4 yoğunlukta, pH 5,5-6) karıştırma tankında toplam % 20 selüloz (kuru bazda) olacak şekilde karıştırılır. Ayrıca bu tanka, dolgu maddeleri ve tutkallama maddeleri gibi maddelerde katılır, ve % 3 yoğunluğa getirilen hamur, kağıt makinası tankına alınır. Kağıt yapımı için makineye verilmeden önce 4 kademeli santrifüj temizleyici

(sentrikliner) ve dekülatörden (vakumlu köpük önleyici) geçirilen hamur, selüloz düğümlerinin tamamen açılması için, basınçlı sortir eleğe (selektif elek) gönderilir ve gerekiyorsa diğer yardımcı maddeler (boya, retensiyon maddeleri, vb.) ilave edilerek kağıt makinasının dengeleme tankı ve hamur kasasına alınır. Hamur kasası çıkışında sirkülasyon suyu ile % 1 yoğunluğuna düşürülen kağıt hamuru (CSF:  $100 \pm 5$ ) dönen valsli çift elekten oluşmuş papriformerdeki alt ve üst elek arasından santrifüjleme ile ve sonra gauç valsinden vakumlama ile içerdiği suyun büyük kısmı uzaklaştırılarak % 20 yoğunlukta kuru madde oranına ve daha sonra da delikli vals ve keçelerden oluşmuş 3 adet pres takımından geçirilerek % 45 oranında kuru madde içeren yaş kağıt safihasına dönüştürülür. Bu safiha, her biri çeşitli sayıda kurutma silindirleri ve keçelerini içeren 4 gruptan oluşmuş kurutma bölümünde % 92,5 oranına kadar kurutulur. Kurutma bölümünden gelen kağıt, yüzeyi baskıya uygun hale getirilmek için, 6 adet çelik valsden oluşmuş kalenderde perdahlanır ve 6,9 m genişliğindeki çelik bobinlere sarılır ve soğutulur. Daha sonra istenilen çap ve genişlikte bobin veya ebat kağıt halinde kesilip ambalajlanır.

Kağıt İşletme Kısmı, 80.000 ton/yıl CTMP ve 20.000 ton/yıl selüloz kullanarak 100.000 ton/yıl kağıt üretimi kapasitesindedir.

Kağıt Ünitesinde, CTMP hamuru dışında kullanılan kimyasallar:

a) Dolgu maddeleri: Kaolin ( $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ ),  $CaCO_3$ ,  $CaSO_4$ , Talk ( $H_2Mg_2(SiO_3)_4$ ), Bentonit ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ )

b) Tutkallama maddeleri: Kolofan (doğal reçine,  $C_{19}H_{29}COOH$ ), sentetik reçineler, nişasta ( $(C_6H_{10}O_5)_x$ ).

c) Retensiyon maddeleri (Polielektrolitler) : Noniyonik, polymin HP4 (BASF) Praestol 2500 (Stockhausen); anyonik, Organopol + Organasorb (Allied Colloid); katyonik, Polymin SK (BASF) Carteratin F Liquit (Sandoz), Retaminol EC (Baeyer), Retaminol H (katyonik nişasta) (Baeyer); anfoterik; Urecoll AK (BASF).

d) Köpük söndürücüler: Gaz yağı, Parafin, Sülfonatlaştırılmış yağ, Alkol, Yağ asidi, Yağ asit esteri, Amid, Eter, Silikon Afranil PN (BASF), Contraspum 230 E ve 247 (Gulini Chemie), Quaker N 1500 (M-QUAKER), Paracum 114-DR

e) Kuşeleme Maddeleri: Lateks, Butadien, Nişasta Acronal (BASF), Poli ürean Dispersion (Baeyer), İnce kaolin, Kalsiyum karbonat, titandioksit

f) Optik Beyazlatıcılar: Blancophor (Baeyer), Lencophor (Sandoz) [2,s.72-83].



### **1.1.3 Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Atık Kaynakları ve Türleri**

Genel olarak kağıt hamuru ve kağıt üretimi tesisinde yer alan işlemler ve buralardan kaynaklanan atıklar Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Bazı tesislerde bu proseslerden bazıları bulunmayabilir veya daha değişik kimyasallar kullanılabilir. Bu durumda bazı atıkların da oluşmayacağı veya daha farklı atıkların oluşabileceği göz önünde bulundurulmalıdır [1,s.4.2].

### **1.1.4 Kağıt Hamuru ve Kağıt Fabrikası Atıksularının Arıtılmasında Uygulanan İşlem ve Teknikler**

Kağıt hamuru üretim metotlarına göre oluşan atıksular da farklı nitelik ve miktarlarda kirlilik içerebilirler. Özellikle sülfite yöntemi ile üretim yapan fabrika atıksuları geri kazanım olmaması nedeniyle yüksek derecede kirliliğe sahiptir.

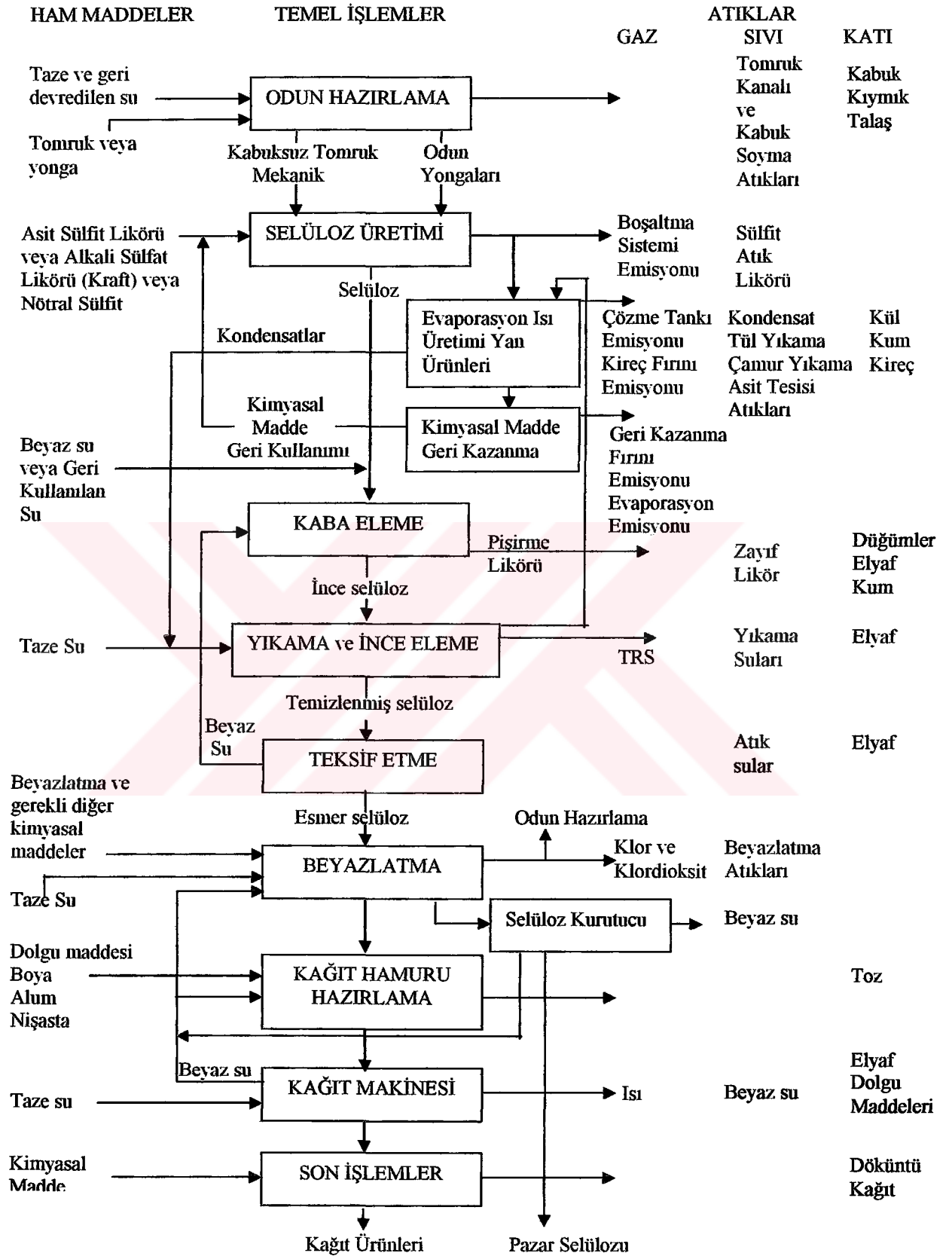
Kağıt hamuru ve kağıt fabrikası atıksularının başlıca kirletici parametreleri askıda katı madde (AKM), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve pH'dır. Üretim sistemine bağlı olarak ayrıca bazı toksik maddeler de bulunmaktadır.

Atıksu arıtımında kullanılan teknikler genel olarak fiziksel (mekanik), biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal işlemler olmak üzere dört grupta toplanır [4,1,s.6.1].

#### **1.1.4.1 Fizikokimyasal Arıtma**

Fizikokimyasal arıtma işlemleri, daha çok mekanik ve biyolojik arıtma ile giderilemeyen kirletici konsantrasyonlarının düşürülmesi amacıyla uygulanır. Fizikokimyasal arıtmada kullanılan başlıca prosesler şunlardır: (1) Elektrokimyasal Arıtma, (2) İyon Flotasyonu, (3) Ters Ozmoz, (4) Polimerik Reçine ile Arıtım, (5) Pıhtılaştırma ve Yumaklaştırma işlemi [5,6].





Şekil 1.1 Selüloz ve kağıt üretiminde atıkların kaynak ve türleri [1,s.4.4]

#### 1.1.4.1.1 Pıhtılaştırma (Koagülasyon) ve Yumaklaştırma (Flokülasyon)

Pıhtılaştırma (Koagülasyon) ve Yumaklaştırma (Flokülasyon), askıdaki katı maddelerin tümünün yumaklar haline getirilmesi anlamına gelmektedir. Daha sonra oluşan bu yumaklar çökeltme ile sudan uzaklaştırılır. Bazen pıhtılaştırma ve yumaklaştırma terimleri yanlış olarak aynı anlamda kullanılırlar.

**Pıhtılaştırma:** Kolloidal haldeki ve askıdaki maddelerin bazı kimyasal maddeler ilavesi ile bir araya getirilmesi işlemidir. Bu işlem, kolloidal taneciklerin etrafındaki elektriksel çift tabakanın bastırılması ile kararsız tanecik elde edilmesidir. Pıhtılaştırma işlemi hem taşınım hem de kararsız tanecik eldesi adımlarını içerir.

**Yumaklaştırma:** Pıhtılaşmış taneciklerin yumaklar haline gelerek büyümesi, gözle görünür ve çökebilir hale getirilmesi işlemidir. Yumaklaştırma işleminde polielektrolitlerin ilavesi ile büyük organik polimerlerin adsorpsiyonu ve tanecik-polimer-tanecik köprüleri oluşumu da gerçekleşmektedir. Sonuçta yumaklaştırma işlemi, kararsız kolloidlerin bir araya gelmek üzere taşınım adımını içerir.

Pıhtılaştırmanın en çok bilinen tipleri, elektrostatik pıhtılaştırma, adsorptif pıhtılaştırma, köprülü pıhtılaştırma, müşterek (ortak) pıhtılaştırma ve sürüklemeli pıhtılaştırma olmak üzere beş çeşittir [7].

Atıksu arıtma işlemlerinin çoğunda, destabilizasyon, polimerlerle başarılıdır. Bu polimerler işleme dışardan ilave edilebilir veya işlem sırasında üretilir.

Kolloidal parçacıkların polimerlerle flokulasyonu ise, (1) kolloid üzerinde polimerin adsorpsiyonu (2) dağılmış kolloidal partiküller arasında köprüler oluşturmak için polielektrolit segmentlerinin çapraz bağlanması ve (3) serbest üç boyutlu yapının oluşumu yoluyla gerçekleşir.

Polimer-katı adsorpsiyon sisteminin davranışının, aşağıdaki eşitlik ile gösterilen Langmuir adsorpsiyon izotermiyle açıklanabileceği deneysel olarak bulunmuştur.

$$\mathcal{G} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (1.1)$$

Burada  $\mathcal{G}$ , kolloidal partikül yüzeyinin polimer adsorpsiyonuna uğramış kısmının toplam partikül yüzeyine oranıdır.  $P$ , çözeltideki polimerlerin denge konsantrasyonu ve  $b$ , partikülün ve polimerin özelliklerine bağlı adsorpsiyon katsayısıdır.  $P$ , aşağıda verilen eşitlikle polimerin başlangıç konsantrasyonu olan  $P_0$  ile ilgilidir.

$$P = P_0 - kw\mathcal{G} \quad (1.2)$$

Burada,  $k$ , katının spesifik yüzey alanına ve birim alandaki adsorpsiyon kısımlarının sayısına bağlı olan bir sabit ve  $w$ , sıvının katı içeriğidir. Yukarıdaki iki eşitlik birleştirildiği zaman şu eşitlik elde edilir.

$$\mathcal{G} = \frac{b(P_0 - kw\mathcal{G})}{1 + b(P_0 - kw\mathcal{G})} \quad (1.3)$$

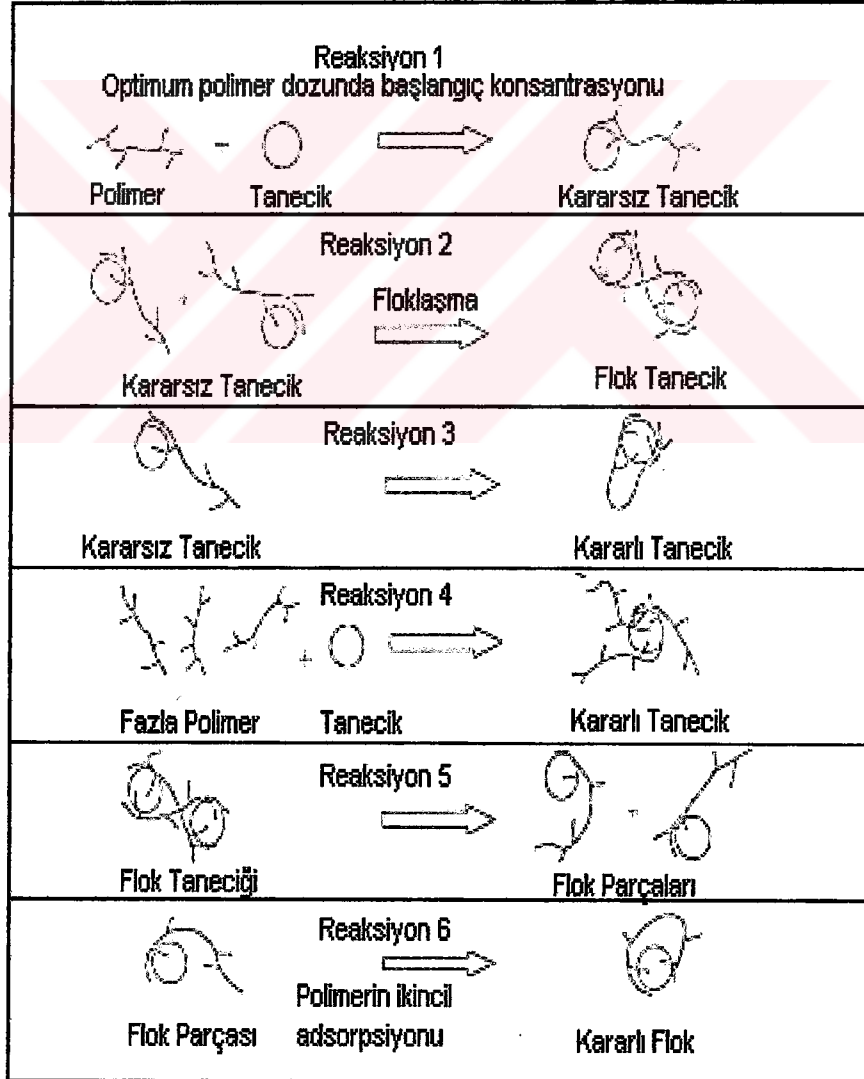
Flokulasyon teorileri, katı partiküllere bağlanan polimer moleküllerinin, diğer partiküllerin kalan serbest yüzeyine adsorbe olabilecek serbest aktif merkezlerle sahip olduğunu kabul eder. Bu işlem, katı partiküller arasında köprü kurulması ve böylece üç boyutlu yapıya sahip büyük flokların oluşumuyla sonuçlanır. Bimoleküler bir işlem olan köprü kurma mekanizmasının hızı, flokulant taşıyan partiküllerin,  $n_0\mathcal{G}$ , ve flokulant adsorblayabilir serbest yüzeyli partiküllerin,  $n_0(1-\mathcal{G})$ , konsantrasyonuna bağlıdır. Bu nedenle flok oluşumunun hızı, aşağıdaki eşitlik ile verilebilir:

$$\frac{-dn}{dt} = k n_0^2 \mathcal{G} (1 - \mathcal{G}) \quad (1.4)$$

Burada  $n_0$ , birim hacimdeki katı partiküllerin sayısıdır.

Floklar, kendi hacmi ile doğru orantılı ve yüzey alanı ve köprü kurma faktörüyle ( $\mathcal{G}(1-\mathcal{G})$ ) ters orantılı bir hızda parçalanır.

Şekil 1.2, polimerlerin yardımı ile kolloidlerin koagülasyonunda yer alan reaksiyonları göstermektedir. Bir polimer, bir kolloidal partikül ile temas ettiğinde, bu gruplardan bazıları partikül yüzeyine adsorbe olur, çözeltiye yayılan molekülün geri kalanı serbesttir (reaksiyon 1). Eğer bazı boş adsorpsiyon kısımları olan ikinci bir partikül bu yayılmış kısımlara temas ederse, bağlanma olabilir (reaksiyon 2). Bu nedenle içerisinde polimerin bir köprü gibi görev yaptığı, partikül -polimer – partikül kompleksi oluşur. Eğer ikinci bir partikül ortamda mevcut değilse, bu durumda yayılmış kısımlar orjinal partiküldeki diğer kısma adsorbe olur ve bu yüzden bir kez daha köprü görevi yapma olanağı ortadan kalkar (reaksiyon 3) [7,8].



Şekil 1.2 Kolloidlerin polimerler ile reaksiyonlarının şematik gösterimi

Pıhtılaştırma ve yumaklaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler alüminyum sülfat, sodyum alüminat, ferri klorür, ferri sülfat, ferro sülfat, sönmemiş kireç, sönmüş kireç gibi inorganik pıhtılaştırma maddeler ve organik pıhtılaştırıcı ve yumaklaştırıcılar (polielektrolitler) olmak üzere ikiye ayrılırlar.

#### **1.1.4.1.2 Fizikokimyasal Arıtmada Kullanılan Organik Pıhtılaştırıcı ve Yumaklaştırıcılar (Polielektrolitler)**

Polielektrolitler, çok sayıda iyonlaşabilen gruplara sahip polimerlerdir ve orijin olarak doğal olabildikleri gibi, sentetik de olabilirler. Polielektrolitler, (1) iyonik özelliklerine ve (2) destekleyici iskeletin yapısına göre genel olarak iki ana grupta sınıflandırılırlar.

##### **1.1.4.1.2.1 İyonik Özelliklerine Göre Polielektrolitler**

Polielektrolitler, bağlı iyonların yapısına, spesifik olarak iyonun türüne, yapısındaki iyon pozisyonuna ve belli bir polimer zincirinin uzunluğu boyunca bulunan miktara ve zıt iyonun yapısına göre sınıflandırılabilir.

##### **1.1.4.1.2.1.1 Bağlı İyonların Yapısına Göre Sınıflandırma**

İyonlarının sadece negatif yük, pozitif yük veya her iki yükü de taşımasına göre polimerler anyonik, katyonik veya noniyonik olarak üç grupta sınıflandırılırlar. Bazı önemli sentetik polielektrolitler aşağıda örnek olarak verilmiştir [9].

<u>Adı</u> _____ :	<u>Tekrar Eden Ünite</u> _____ :	<u>Tipi</u> _____ :
Poli(akrilik asit)	$(-CH_2 - \underset{\begin{array}{c}   \\ COO^- \end{array}}{CH} - )_n$	Anyonik
Poli(vinil amin)	$(-CH_2 - \underset{\begin{array}{c}   \\ ^+NH_3 \end{array}}{CH} - )_n$	Katyonik
Poli(etilen oksit)	$(-CH_2 - CH_2 - O-)_n$	Noniyonik

#### 1.1.4.1.2.2 Destekleyici İskeletin Yapısına Göre Polielektrolitler

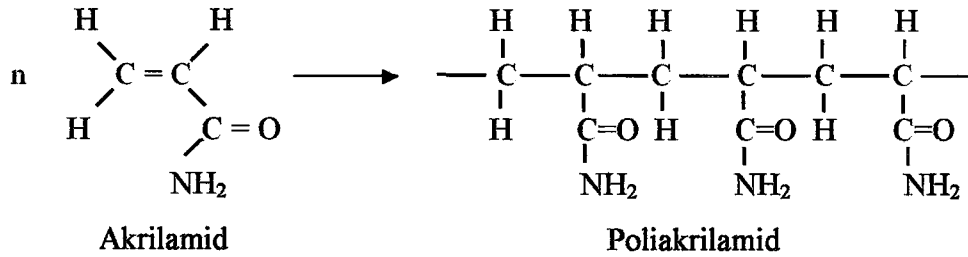
Destekleyici iskeletin yapısına göre sınıflandıma, polielektrolitin molekül ağırlığına ve onu oluşturan temel monomer yapısına göre yapılır.

##### 1.1.4.1.2.2.1 Kendilerini Oluşturan Esas Yapılarına Göre

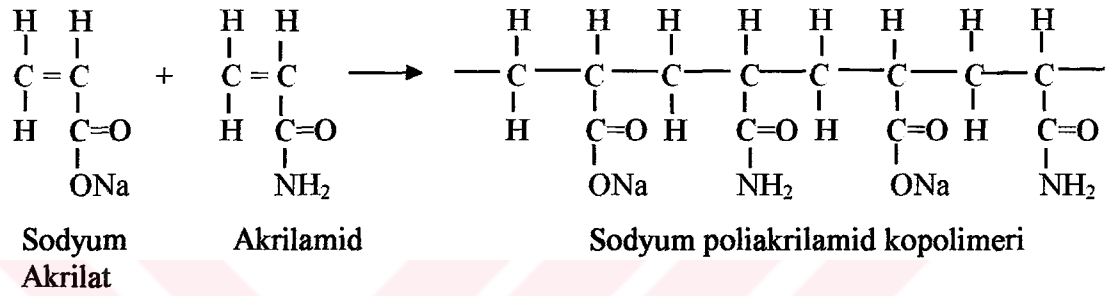
Polielektrolitler kendilerini oluşturan esas yapılarına bağlı olarak poliakrilamid, kuatern amonyum ve poliamin esaslı polielektrolitler olmak üzere üç temel gruba ayrılabilirler.

##### 1.1.4.1.2.2.1.1 Poliakrilamid Esaslı Polielektrolitler

Sentetik polimerlerin yarısından fazlası poliakrilamid esaslıdır.



Küçük derişimlerde moleküller kendi kendilerini uzatarak lif benzeri yapılar oluştururlar. Ortalama molekül ağırlığı 6 milyon olan tek bir molekül yaklaşık olarak 85 000 akrilamid temel birimi içerir ve suda çözünür. Akrilamid esaslı polielektrolitlerin %44'ü anyonik olup büyük bir kısmını sodyum akrilat ve akrilamid kopolimerleri oluşturur. Bu kopolimer poliakrilamidin kısmı hidrolizlenmesi veya iki monomerin direkt kopolimerizasyonu ile üretilir.



Polielektrolitlerin hidrolizlenme derecesi de yük yoğunluğunu gösterir. Molekülleri çözünür yapan amid (karbonil-amin) gruplarını (-CONH<sub>2</sub>) içeren saf poliakrilamid sulu çözeltide elektrikçe nötrdür. Bu nedenle böyle bir flokulant (yumaklaştırıcı) noniyonik olarak tanımlanır. Bunun, bulanık bir sıvıdaki katı partikülleri floklaştırma yeteneği, amid grubundaki azotun ikincil değerliğine bağlıdır. Diğer bir deyişle, karboksil grubunun sodyum tuzu (-COONa) suda ayrışır ve karboksil grubundaki oksijenin negatif yüklü polar ucu kalır. Bu nedenle elektrokimyasal olarak flokulantın anyonik anlamında negatif gruba sahip olduğu söylenebilir. Katyonik polielektrolitler poliakrilamid esaslı polielektrolitlerin %49'unu oluşturur ve akrilamidinin, amin veya kuaterner amin içeren monomerlerle kopolimerizasyonu sonucunda oluşurlar. Öte yandan poliakrilamid ile formaldehit ve dimetilaminin Mannich reaksiyonu sonucunda da katyonik polielektrolitler elde edilmektedir. Yüksek ve çok yüksek molekül ağırlıklı polielektrolitlerin hepsi, esas monomeri bir akrilamid olan kopolimerlerdir [10,11,12].

#### **1.1.4.1.2.2.1.2 Kuaterner Amonyum Esaslı Polielektrolitler**

Sentetik polielektrolitlerin yaklaşık olarak %18'i daha öncede belirtildiği gibi kationik akrilamid kopolimerlerini elde etmek için kullanılan kuaternize amonyum monomerlerinin homopolimerleridir. Bunlar %100 yük yoğunluğuna sahip orta veya düşük molekül ağırlıklı polielektrolitlerdir. Literatürde genellikle koagülant olarak belirtilmekte ve bu grubun en çok bilinen üyesi, PDADMAC (polidiallil dimetil amonyum klorür)'dür [10].

#### **1.1.4.1.2.2.1.3 Poliamin Esaslı Polielektrolitler**

Poliamin esaslı polielektrolitler düşük ve orta molekül ağırlıklı kationik polielektrolitler olup epiklorhidrin veya etilen diklorür ile aminlerin reaksiyonundan elde edilirler. Bunlar genellikle yüksek molekül ağırlığına sahiptirler [11].

#### **1.1.4.1.3 Polielektrolitlerin Çözeltideki Davranışları**

Makromolekülün ve çevresinin iyonik yapısı hakkındaki bilgiler, onun sulu ortamda bir flokulant olarak nasıl etkiğini anlamak için gereklidir. Hatta çökecek katı partikülün yüzeyindeki yükün ne olduğunu gözlemlemek için de gereklidir. Polielektrolitlerin çözeltideki davranışları, hidratlaşma, zincir genişlemesi ve poliyon-küçük iyon etkileşimleri başlıkları altında incelenebilir.

#### **1.1.4.1.3.1 Polielektrolitlerin Hidratasyonu**

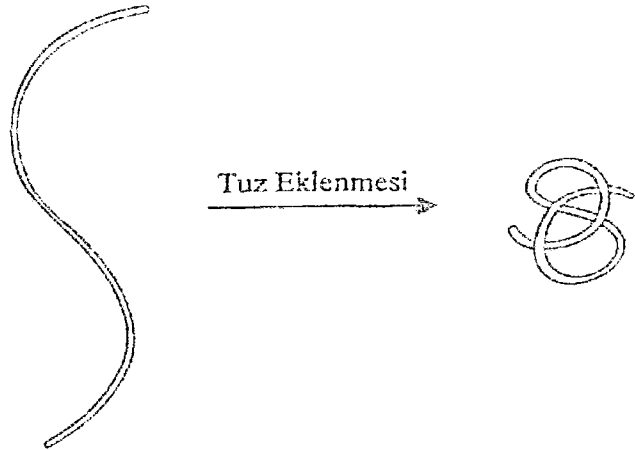
Polielektrolitler genelde suda çözünürler. Bazı polielektrolitler sudan başka çözücülerde de çözünebilir ve polielektrolit etkileri örneğin dimetil formamid gibi polar organik çözücülerde de görülebilir. Eğer iyonlaşma olmaz ise polielektrolit esas olarak iyonik olmayan bir polimer gibi davranır. Su molekülü negatif ve pozitif uçlara sahip polar moleküllerdir. Su molekülleri ile flokulant moleküllerinin



etkileşmeleri esnasında su negatif oksijeni ile pozitif yüklü iyonlara (katyonlara) ve pozitif yüklü her iki hidrojeni ile de negatif yüklü iyonlara (anyonlara) bağlanır. Bundan başka su moleküllerinin kendi kendilerine doğru kuvvetli eğilimleri (asosyasyon) vardır. Bir molekülün oksijeni komşu molekülün hidrojenine bağlanır. Polielektrolitlerdeki elektrikçe yüklü gruplardan, anyonikler hidrojene ve katyonikler oksijene olmak üzere komşu su moleküllerine doğru çekilirler. Böylece çok fazla su molekülü iyonik grupların çevresinde toplanarak büyük bir “hidratlanmış küre” oluştururlar. Bu kürenin dış tarafı aynı yüklü bir iyon zarfı ile sarılmıştır. Noniyonik amid grubunun etrafını sarmış olan hidratlanmış küre, amid grubunun hidrojen atomlarına su moleküllerindeki oksijenin hidrojen köprüleri oluşturarak bağlanmasıyla gerçekleşmiştir [9,12].

#### 1.1.4.1.3.2 Zincir Genişlemesi

Polimerdeki benzer yüklü grupların birbirini itme etkileri nedeniyle eşdeğer yapıdaki iyonik bir polimere göre daha çok genişlemiş şekilde bükülebilir ve esnek bir polielektrolit oluşumu gerçekleşir. Saf suda düşük konsantrasyonlarda polielektrolit hemen hemen çubuk gibi bir yapıda olabilir. Ancak polielektrolit çözeltisine tuz ilave edildiğinde polimerdeki yükler birbirinden korunur ve genişleme derecesi azalır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Bir polielektrolit zincirinin genişleme derecesi üzerine tuz etkisinin gösterimi

Bir polielektrolit zincirinin genişleme derecesi üzerine tuz çözeltisinin etkisi kimyasal yapıdaki değişme ile büyük ölçüde ilişkilidir. Örneğin; poliakrilik asit yük yoğunluğunun artışıyla düzgün olarak genişlemesine rağmen, polimetilakrilik asit yük yoğunluğu artarken ani olarak aşırı genişlemiş bir yapıya dönüşür. Amfoterik yapıdaki polimerler ise amfoter polielektrolitlerden tamamen farklı olarak davranırlar. Tuz çözeltisinin ilavesi, diğer polielektrolitlerde yumaklaşmaya neden olurken, amfoterik polielektrolitlerde genişleme devam edebilir [9].

#### 1.1.4.1.3.3 Poliyon - Küçük İyon Etkileşmeleri

Çözeltideki polielektrolitin iyonlaştırılmasıyla oluşan zıt yüklü iyonlar düzenli olarak dağılmayıp bir iyonik atmosfer oluşturmak üzere poliyon çevresinde kalma eğilimindedirler (Şekil 1.4).

Çözeltiye basit bir tuz eklendiğinde iyonik atmosferin kalınlığı azalır. İlave edilen tuz çözeltisindeki küçük iyonların poliyondaki zıt yüklü uçlar ile etkileşerek onlara bağlanmaları ile polielektrolitte nötralleşmiş bölgeler oluşur ve poliyonun net iyon yükünde azalma meydana gelir. Bu yüzden poliyonun çevresinde toplayabileceği iyon sayısının azalmasıyla iyon atmosferinin kalınlığı da azalmış olur. Poliyon-küçük iyon etkileşmesi elektriksel iletkenlik ölçümü yardımı ile incelenebilir [9].



Şekil 1.4 İyonik atmosferin kalınlığı üzerine tuz etkisinin gösterimi

#### **1.1.4.1.4 Polielektrolitler Uygulamaları ve Kullanıldıkları Yerler**

Polielektrolitlerin uygulama alanları şu şekilde sıralanabilir.

1-Polielektrolitler süspansiyonların ve sulu çözeltilerin akışkanlık özelliğini belirgin olarak değiştirirler. Bu özelliğinden faydalanılarak besin maddelerinin ve diğer ürünlerin kalınlaştırılması (koyulaştırma), örneğin; meyve sularının yoğunlaştırılması amacıyla kullanılırlar.

2-Polielektrolitler nötral tanecikler ile etkileşirler. Bu nedenle çöktürmek ve yumaklaştırma amacıyla kullanılırlar.

3-Küçük iyonlarla etkileşirler. Bu nedenle suyun yumuşatılması işleminde kullanılırlar.

4-Zıt yüklenmiş makromoleküllerle etkileşirler. Bu özelliğinden faydalanarak seçici geçirgenlik özelliğine sahip membranlarda kullanılırlar.

### **1.2 Zeytin ve Zeytinyağı**

Zeytin ve zeytinden elde edilen zeytinyağı yüzyıllar boyunca bir kısım insanlar için önemli besin maddelerinden olmuştur. Zeytin, zeytingiller ailesinden 35 türü bulunan bitki cinsidir. Zeytinin ana yurdu Anadolu olmakla birlikte yayılma alanı Türkiye, Yunanistan, İtalya, Kuzey Afrika, Portekiz, İspanya ve Fransa'nın güneyini kapsayan Akdeniz Havzasıdır. Zeytin ağacı genellikle eğimli, kireçli ve zayıf topraklarda sulanmayan yerlerde yetişir. Türkiye zeytin üretiminde İtalya, İspanya ve Yunanistan'dan sonra dördüncü sıradadır. Zeytin ve zeytinyağı tüketiminin sürekli artması nedeniyle zeytin üretiminde 1950'den bugüne kadar sürekli artış göstermiştir. Elde edilen zeytinin büyük bir kısmı yağ üretiminde, diğer kısmı ise sofralık zeytin ve ezme olarak kullanılmaktadır. [13]

Zeytin tanesi (meyve), üç kısımdan oluşur: 1) Çekirdek (endocarp): tanenin %13-30 kadarını oluşturur. Çekirdek, çekirdek kabuğu (stone) ve içindeki tohum (seed)'dan oluşur. 2) Etili kısım (pulp) (%65-83) ve 3) Zar (skin) [14]. Bu kısımların içerikleri Çizelge 1.2'de verilmektedir. Zeytin meyvesinin ağırlıkça ortalama % 70 kadarı vejetasyon suyu, % 30 kadarı katı kısımdır. Vejetasyon suyunun bileşimi de Çizelge 1.3'de verilmektedir.

Çizelge 1.2 Zeytin meyvesinin bileşimi [15]

Bileşenler	Etili kısım (pulp) (%)	Çekirdek	
		Çekirdek kabuğu (stone) (%)	Tohum (seed) (%)
Su	50-60	9,3	30
yağ	15-30	0,7	27,3
N'lu maddeler	2-5	3,4	10,2
şeker	3-7,5	41	26,9
selüloz	3-6	38	1,9
mineraller	1-2	4,1	1,5
polifenoller	2-2,25	0,1	0,5-1
diğer	-	3,4	2,4

Çizelge 1.3 Zeytin vejetasyon suyunun bileşimi [14]

Bileşenler	Miktar(%)
Su	83,2
Şekerler	2,8
Azotlu bileşikler	1,2-2,4
Organik asitler	0,5-1,5
Polihidroksi bileşik	1,0-1,5
Pektinler	1,0-1,5
Tuzlar	1,8
Yağ	0,03-1,0

### 1.2.1 Zeytinyağı Üretimi

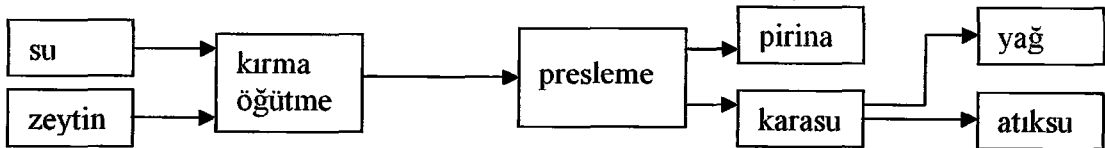
Zeytinyağı üretiminde kullanılan yöntemler kesikli (pres) yöntem, sürekli (santrifüj) yöntemler ve süzme yöntemi olarak sıralanabilir. Bütün yöntemlerde üretim sonucunda pirina ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır. [16]

Yağın, presler kullanılarak çıkartılması esasına dayanan, kesikli yöntem, geleneksel yöntemdir. Daha modern teknikler olan sürekli yöntemlerde ise yağ santrifüjlenerek ayrılır. Zeytinyağı üretiminde herhangi bir kimyasal madde kullanılmaz. Ancak oluşan atıksular yüksek kirletici potansiyeline sahiptir. [17]

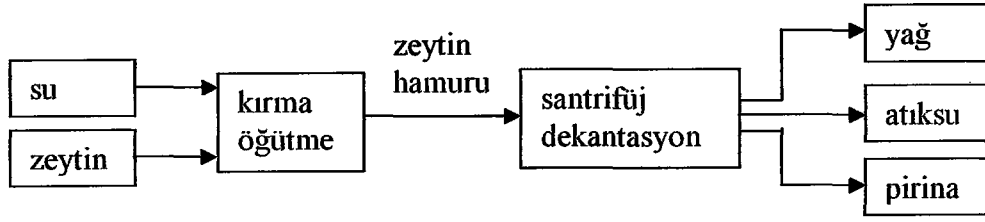
Kesikli yöntemde (Geleneksel presleme yöntemi) (Şekil 1.5) zeytinler, proses suyu ilavesi sonrasında yıkanmakta, ezilmekte ve yoğrulmaktadır. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek yağ ve suya ayrılmaktadır. Son olarak, düşey santrifüj veya dekantörlerle yağ ve su kısmı ayrılmaktadır. [16]

Sürekli yöntemde, kesikli yöntemdeki presin yerini santrifüj (dekantör) almaktadır. Üretim sırasında kullanılan dekantöre bağlı olarak üç-fazlı üretim sistemi ve iki-fazlı üretim sistemi olmak üzere iki tür proses vardır.

Üç-fazlı üretim sisteminde (Şekil 1.6) proses suyu kullanılmaktadır. Proses sonrasında yağ, atıksu (karasu) ve katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu proseste önemli miktarda proses suyu eklendiğinden büyük hacimlerde (pres prosesinden üç kat fazla) atıksu oluşmaktadır. [16]



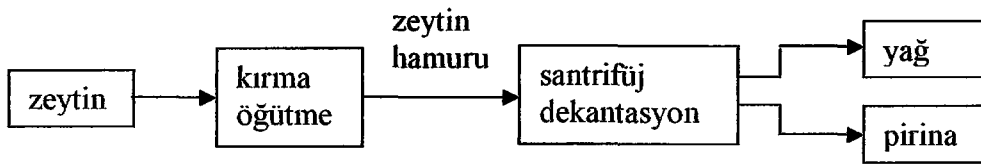
Şekil 1.5 Kesikli yöntemin akım şeması [17]



Şekil 1.6 Üç-fazlı yöntemin akım şeması [17]

İki-fazlı üretim sisteminde (Şekil 1.7) üretim boyunca proses suyu eklenmez. Proses sonrasında yağ ve sulu pirina olmak üzere iki faz oluşur. Bu sistemde sıvı faz (karasu) ayrıca oluşmadığından, sistem ekolojik olarak oldukça caziptir. Karasuyun büyük bölümü pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz % 50-60 su, % 2-3 yağ içermektedir. İki-fazlı üretim sisteminde kullanılan yatay santrifüjler, üç-fazlıda kullanılanların modifiye edilmiş halidir. Eğer yeni toplanmış taze zeytin kullanılacaksa su ilavesine gerek yoktur. 1 ton zeytin işlenmesi sonucu 800 kg katı atık oluşmaktadır ve bu katı kısımda % 60 su, % 2,5 yağ bulunmaktadır. [16]

Süzme yönteminde, yağ ve metal arasındaki yapışmanın, su ve metal arasındaki yapışmadan daha farklı olması prensibi kullanılır. 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 olup bu sistem “Sinoles sistemi” olarak bilinmektedir. 5120 levhadan oluşan 6000 m<sup>2</sup> yüzey alanına sahip bir makina, 7-8 dakikada 350 kg hamuru işleyebilmektedir. Ancak bu yöntem tek başına kullanılmaz, pres ve santrifüj yöntemlerinin kombinasyonu olarak kullanılabilir. [16]



Şekil 1.7 İki-fazlı yöntemin akım şeması [17]

### 1.2.2 Zeytin Karasuyunun ve Pirinanın Özellikleri

Klasik yöntemde 1 ton zeytin için 0,4 – 0,5 m<sup>3</sup> karasu üretilirken, sürekli yöntemde bu değer 1,0 – 1,5 m<sup>3</sup> olmaktadır. Katı madde oranı klasik yöntemde % 29, sürekli yöntemde ise % 6-10 değerindedir. Üretim, hiçbir kimyasal madde kullanılmaması ve büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmaması nedeniyle çevre dostu olarak görülse de, üretim sonrasında karasu ve pirinanın atık olarak ortaya çıkması kaçınılmazdır. Ancak kullanılan üretim prosesine bağlı olarak bu atıkların miktarları ve özellikleri farklılık göstermektedir (Çizelge 1.4).

Zeytin tanesinin yaklaşık % 50 kadarı sudur. Zeytinyağı elde edilmesinde ortaya çıkan ve organik maddelerce zengin karasuyun, preslere gelen zeytinin yaklaşık yarısı kadar olması gerekir. Fakat yıkama, sıkma ve yağ asidi düşürme sırasında dışarıdan eklenen suyun miktarı da hesaba katıldığında, zeytinyağı üretiminden atılan suyun miktarın yaklaşık olarak preslenen zeytin miktarına eşit olduğu görülür. [17]

Çizelge 1.4 Proses türüne göre 1 ton zeytinden oluşan atıklar ve miktarları [15]

Proses türü	Girdi türü	Girdi miktarı	Atık türü	Atık miktarı (kg)
Geleneksel pres	yıkama suyu	0,1-0,12 m <sup>3</sup>	1) ham pırına (pomace) (%25su+%6-8 yağ)	1) 400
	enerji	40-63 kWh	2) karasu (%88 su)	2) 600
İki Fazlı Dekantör	yıkama suyu	0,1-0,12 m <sup>3</sup>	Sulupirina (alperujo) (pomace+alpechin) (%60su+%3 yağ)	800 - 950
	enerji	90-117 kWh		
Üç Fazlı Dekantör	1) yıkama suyu	1) 0,1- 0,12 m <sup>3</sup>	1) sulupirina (pomace) (%50su + %4 yağ)	1) 500 - 600
	2) dekantör için taze su	2) 0.5 -1 m <sup>3</sup>		
	3) yağ yıkama (poliş) suyu	3) 10 kg	2) karasu(alpechin) (%94su + %1yağ)	2) 1000 - 1200
	enerji	90-117 kWh		



Çizelge 1.5 Klasik ve Üç-fazlı sistemden gelen zeytinyağı atıksularının özellikleri [18]

Parametre	Birim	Klasik	3-faz
Toplam katılar	g/L	99,70 ± 28,85	63,50 ± 24,40
Toplam askıda katı madde(AKM)	g/L	4,51 ± 3,27	2,80 ± 2,20
Toplam uçucu katılar (UKM)	g/L	87,20 ± 27,57	57,37 ± 21,96
Kül	g/L	9,69 ± 2,58	6,13 ± 2,44
Toplam organik karbon	g/L	64,11 ± 10,79	39,82 ± 6,47
Toplam Kjeldahl azotu	g/L	1,15 ± 0,21	0,76 ± 0,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> olarak toplam fosfor	g/L	0,87 ± 0,14	0,53 ± 0,08
pH		4,50 ± 0,60	4,80 ± 0,80
BOİ <sub>5</sub>	g/L	68,71 ± 12,64	45,50 ± 8,20
KOİ	g/L	158,18 ± 32,63	92,50 ± 17,50
Özgül ağırlık	g/cm <sup>3</sup>	1,05 ± 0,06	1,05 ± 0,03
İletkenlik	mmhos/cm	18,00 ± 5,00	12,00 ± 4,00
Toplam şeker	g/L	25,86 ± 8,30	16,06 ± 5,92
Yağlar : Fats and oils	g/L	2,80 ± 1,03	1,64 ± 0,64
Polialkoller	g/L	4,75 ± 1,77	3,19 ± 1,22
Gliserol	g/L	0,10 ± 0,04	0,06 ± 0,02
Toplam protein	g/L	28,30 ± 9,95	17,91 ± 6,88
Organik asitler	g/L	4,88 ± 2,41	3,21 ± 1,23
Toplam fenolik bileşikler	g/L	17,15 ± 4,55	10,65 ± 4,08
Fenolik asitler	g/L	0,48 ± 0,18	0,28 ± 0,10
Tanninler	g/L	6,74 ± 2,94	4,01 ± 1,54
Pektinler	g/L	3,25 ± 1,42	2,15 ± 0,76
K <sub>2</sub> O olarak potasyum	mg/L	3,77 ± 0,39	2,37 ± 0,21
Na <sub>2</sub> O olarak sodyum	mg/L	405,81 ± 95,30	243,00 ± 62,00
CaO olarak kalsiyum	mg/L	382,11 ± 51,40	271,00 ± 34,00
FeO olarak demir	mg/L	48,32 ± 7,64	32,00 ± 5,00
MgO olarak magnezyum	mg/L	74,00 ± 17,29	50,00 ± 9,00
SiO <sub>2</sub> olarak silikon	mg/L	28,62 ± 4,40	18,00 ± 4,00
Toplam kükürt	mg/L	101,43 ± 14,27	63,00 ± 12,00
Toplam klor	mg/L	219,48 ± 43,21	124,00 ± 23,00
Manganez	mg/L	18,24 ± 2,02	12,00 ± 2,00
Çinko	mg/L	19,68 ± 3,89	12,00 ± 3,00
Bakır	mg/L	10,50 ± 1,34	6,00 ± 1,00

Klasik ve sürekli yöntemler ile yağ üretiminde ortaya çıkacak atıklar;

**Zeytin Bitki Özsuyu (Karasu)**, zeytin ve zeytinyağı üreten ülkelerde çevresel bakımdan büyük problem oluşturmaktadır. Nehir ve kanalizasyonlara arıtılmadan doğrudan deşarjları bir çok ülkede kısıtlanmıştır. Değerli iz elementler, potasyum, fosfor gibi elementler ve organik bileşikler içerir. Bazı bileşenler değerli antioksidantlardır. Zeytin özsuyu son zamanlarda ilaçlarda da kullanılmaktadır[17]. Klasik ve üç-fazlı sistemden gelen zeytinyağı atıksularının (karasu) özellikleri Çizelge 1.5’de verilmektedir.

**Pirina**, zeytin meyvesinden yağ üretilmesi sırasında ele geçen çekirdek ve posa kısmından oluşan katı atıktır. Zeytinin ortalama olarak %35-45’i ham pirinadır. Pirinanın karakteristik bileşimi Çizelge 1.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 1.6 Ham Pirinanın(Alperujo) temel karakteristikleri [19]

Parametreler	Birim	Miktar aralığı
Nem	%	55.6 - 74.5
pH(suda)		4.86 - 6.45
Elektriksel iletkenlik	dSm <sup>-1</sup>	0.88 - 4.76
Organik madde	gKg <sup>-1</sup>	848.9 - 976.0
Lignin	gKg <sup>-1</sup>	323.0 - 556.5
Selüloz	gKg <sup>-1</sup>	140.2 - 249.0
Hemiselüloz	gKg <sup>-1</sup>	273.0 - 415.8
Toplam organik karbon	gKg <sup>-1</sup>	495.0 - 539.2
Toplam Azot	gKg <sup>-1</sup>	7.0 - 18.4
C/N oranı		28.2 - 72.9
Toplam yağ	gKg <sup>-1</sup>	77.5 - 194.6
Suda çözülebilir karbonhidratlar	gKg <sup>-1</sup>	12.9 - 164.0
Suda çözülebilir fenoller	gKg <sup>-1</sup>	6.2 - 23.9
Fosfor	gKg <sup>-1</sup>	0.7 - 2.2
Potasyum	gKg <sup>-1</sup>	7.7 - 29.7
Kalsiyum	gKg <sup>-1</sup>	1.7 - 9.2
Magnezyum	gKg <sup>-1</sup>	0.7 - 3.8
Sodyum	gKg <sup>-1</sup>	0.5 - 1.6
Demir	gKg <sup>-1</sup>	78 - 1462
Bakır	gKg <sup>-1</sup>	12 - 29
Mangan	gKg <sup>-1</sup>	5 - 39
Çinko	gKg <sup>-1</sup>	10 - 37

Zeytindeki fenolik bileşiklerin bir kısmı zeytinyağı üretimi esnasında zeytin yağında kalırken diğer kısmı atıksuyla birlikte atılır. Atıksuyundaki miktar zeytinyağı elde etmede kullanılan teknolojiye göre farklılık gösterir. Fenolik bileşikler suda çözünebilen bileşiklerdir. Zeytinyağı ve atıktaki fenolik bileşik miktarını etkileyen başlıca faktörler şunlardır:

1- Zeytinin kırıcıda ezilerek veya parçalandıktan sonra elde edilen hamurun inceliği arttıkça yağda geçen fenolik bileşik miktarı artmaktadır.

2- Yoğurma süresindeki artış yağdaki fenolik bileşik miktarını artırırken, işlem sıcaklığındaki artış miktarı azaltmaktadır.

3- Dekantasyon sırasında zeytin hamuruna ilave edilen suyun miktarı artıkça atıksudaki fenolik bileşik miktarı artar. Üç-fazlı dekantörlü sistemlerde daha çok su kullanıldığından yağda kalan fenolik bileşik miktarı %40-50 civarında daha az olmaktadır. Yeni geliştirilen iki-fazlı dekantörlü sistemlerde ise zeytin hamuruna dekantöre girmeden önce su ilave edilmemekte ve dekantörden iki ürün (yağ-sulu pirina) elde edildiğinden, karasu pirinada kalmakta ve çevreye daha az su bırakılmaktadır. Bu da daha az fenolik bileşiğin suda çözünmesine ve çevrenin daha az kirlenmesine neden olmaktadır. [20]

### **1.2.3 Zeytin Karasuyunu Arıtma Yöntemleri**

Zeytinyağı fabrikası sıvı atığı olan karasuyun arıtımı için bir çok yöntem bulunmaktadır. Termal yöntemler (buharlaştırma ve yakma), lagünde buharlaştırma veya sulama amaçlı kullanma, flotasyon/çökeltim, ultrafiltrasyon, membran filtrasyon ve ters osmoz, anaerobik ve aerobik biyolojik arıtma, kimyasal ve elektrokimyasal arıtma, hayvan yemi olarak kullanma, adsorpsiyon, elektroliz uygulanan yöntemlerdendir. [21]

### 1.2.3.1 Fiziksel Yöntemlerle Arıtma

Zeytinyağı endüstri atıksuları (karasu) yüksek konsantrasyonlardaki KOİ, BOİ ve fenol içeriği ile karakterize edilebilir. Karasuyu arıtma amacı ile santrifüjleme, çökeltim, filtrasyon, adsorpsiyon, buharlaştırma, distilasyon, havalandırma gibi fiziksel ve fizikokimyasal arıtma yöntemleri uygulanabilir. Al Malah ve arkadaşları (2000) karasuya önce santrifüj ve filtrasyon uyguladıktan sonra aktif kilden geçirmek suretiyle adsorpsiyona tabi tutmuşlar ve fenol için %81, organik madde için %71 giderme verimi elde etmişlerdir. [16]

### 1.2.3.2 Kimyasal Yöntemlerle Arıtma

#### 1.2.3.2.1 Kimyasal Çökeltim

Karasuyun kimyasal arıtımı için kullanılan kimyasal bileşiklerden bazıları  $FeCl_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  ve  $Ca(OH)_2$ 'dir.Yapılan kimyasal arıtma çalışmalarında koagülant olarak genellikle  $Ca(OH)_2$  kullanılmıştır[16]. Lolos ve arkadaşları [22] %28 AKM, %77 yağ-gres giderme verimi, Tsonis ve arkadaşları [23] %20-30 KOİ giderme verimi, Aktaş ve arkadaşları [24] %42-46 KOİ, %29-47 toplam katı madde, %41-53 uçucu katı madde, %95-96 yağ-gres, %63-74 polifeno, %61-80 azot giderme verimleri elde etmişlerdir.

Mitrakas ve arkadaşları [25] karasuyun pH seviyesini  $H_2SO_4$  ile 2'ye getirmişler ve bu suyu santrifüjleyerek %47 yağ-gres, %68 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir.

#### 1.2.3.2.2 Kimyasal Oksidasyon

Hidroksil radikallerini açığa çıkararak KOİ ve fenol gideriminin sağlandığı ozonlama veya ileri oksidasyon teknikleri karasu için de kullanılmıştır. Beltran ve arkadaşları [26] 3-4 g ozon,  $10^{-3}$  M  $H_2O_2$  konsantrasyonu ve 254 nm UV

radasyonunun kombinasyonunu kullandıkları çalışmada %80-90 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir.

### 1.2.3.3 Biyolojik Yöntemlerle Arıtma

Karasu, zeytin özsuyunun seyreltilmiş kısmı olması nedeniyle biyolojik olarak kolayca parçalanabilir kabul edilebilir. Fakat karasuyun içerdiği polifenol ve lipidlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şeker ve uçucu asitlere göre daha düşüktür. Bu nedenle karasuyun biyolojik arıtımı, kirliliklerin hızlı parçalanması gerektirdiğinden ve arıtma tesisinin ekonomi açısından küçük olması gerektiğinden, oldukça zor olmaktadır.

Aerobik biyolojik prosesler, aerobik mikro organizmaların oksijen varlığında kirlilikleri okside ederek parçalanması esasına dayanır. Aktif çamur, damlatmalı filtre gibi aerobik prosesler genellikle atıksudaki düşük konsantrasyonlarda bulunan çözülmüş ve kolloidal haldeki kirlilikleri artırır. Proses 1 g KOİ/L gibi düşük konsantrasyonlarda etkilidir. Yüksek fenol konsantrasyonu biyolojik ayrışmayı inhibe eder ve belli ölçüde ekotoksikite gösterir. Bu nedenle karasuyun aerobik biyolojik arıtımı, yüksek KOİ ve fenol içeriği nedeniyle uygun değildir. Bunun yanı sıra aerobik biyolojik arıtım sonrasında yüksek miktarda çamur oluşmaktadır. [27]

Anaerobik arıtım teknolojileri ise KOİ derişimi 1500 mg/L'den büyük atıksuların arıtılmasında, düşük miktarda atık çamur oluşturması (aerobik arıtıma göre 20 kat daha az), işlem sırasında açığa çıkan gazların (biyogaz) kullanılabilmesi ve az yer işgal etmesi nedeniyle günümüzde sıkça kullanılmaktadır. Karasu arıtımında kullanılan anaerobik reaktörlerin henüz pilot ölçekli olarak uygulandığı fakat endüstriyel ölçekte uygulamasının tam olarak gerçekleştirilmediği bildirilmiştir [16].

#### **1.2.3.4 Elektroliz Yöntemi ile Arıtma**

Elektroliz yöntemi, anot olarak titanyum/platin, katot olarak ise paslanmaz çeliğin kullanıldığı bir elektrolitik oksidasyon metodudur. Bu teknikte %4'lük NaCl çözeltisi atıksuya elektrolit olarak eklenmiştir. Bu elektrolit karışım hücrelerden geçirilmiştir. Elektroliz süresince yüksek oksitleme yeteneğine sahip ürünler oluşmuş (klor, oksijen, hidroksil radikalleri ve diğer oksidantlar) ve organik bileşikler karbondioksit ve suya oksitlenmiştir. Bu metodun karasu için kullanımı hala laboratuvar ölçeklidir. Laboratuvar ölçekli oluşturulan kesikli sistemde, 10 saat süre ile elektroliz yapılmış, sırasıyla %93 KOİ, %80,4 TOC, %80.4 uçucu katı madde, %99.4 toplam fenol giderme verimi sağlanmıştır. Yöntemin en önemli dezavantajı çok pahalı olmasıdır. [16,17]

#### **1.2.3.5 Lagünlerde Buharlaştırma**

Akdeniz ülkelerinin çoğunda işlem sonrasında açığa çıkan karasu buharlaştırma lagünlerine boşaltılmaktadır. Bu yöntemde KOİ giderme verimi düşük, alan gereksinimi yüksek, maliyeti düşüktür. Buharlaştırma hızını artırmak ve alan gereksinimini azaltmak için zorlanmış buharlaştırma sistemleri (forced evaporation) geliştirilmiştir. [16]

#### **1.2.3.6 Distilasyon Yöntemi ile Arıtma**

Distilasyon ve buharlaştırma prosesinde karasuyun içerdiği su buharlaştırılarak, organik ve inorganik madde içeriği artırılmaktadır. Bu yöntemin uygulanmasıyla ilgili olarak ilk problem, konsantre hale getirilmiş olan katı kısmın bertarafıdır. Bu kısmın, hayvan yemi katkısı olarak kullanılması, yüksek potasyum içermesi nedeniyle kısıtlanmıştır. Bu kısım distilasyona enerji sağlamak için yakıt olarak kullanılabilir fakat yakma sırasında çıkacak gaz emisyonları hava kirliliği yaratabilir. İkinci problem, sıvı kısmın (distilat) tamamen saf bir sıvı olmaması, yağ asitleri ve alkoller gibi uçucu bileşenler içermesidir. Bu bileşenler distilatın 3 g/L

gibi yüksek KOİ içeriğine neden olmaktadır. Bu nedenle distilasyon prosesi sonrasında, C:N:P oranının (azot ve fosfor eklenmesiyle) ayarlanması ve pH kontrolünden sonra biyolojik arıtım işleminin yapılması gerekmektedir. Böylece arıtılmış su deşarj standartlarını sağlayabilmektedir. [17,27]

### **1.2.3.7 Adsorpsiyon Yöntemi ile Arıtma**

Bu metot suda bulunan çözünmüş organik kirliliklerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Karasuya renk veren bileşenler, biyolojik olarak ayrışamayan bileşikler, bakteriler ve biyolojik arıtımı inhibe edici bileşikler adsorpsiyon yöntemi ile giderilebilmektedir. Fakat yöntemde kullanılan aktif karbonun yeniden kullanımı mümkün olmadığından, çok fazla katı atık oluşturacaktır. Ayrıca organik kirlilik taşıyan katı atığın yanması sonucu oluşan yanma gazları da kirli olacaktır. [16]

### **1.2.3.8 Kompostlaştırma ile Arıtma**

Ko-kompostlama (Birlikte kompostlama), zeytinyağı atıksuyunun bir katı faz ile birlikte arıtımını içermektedir. Katı faz dolgu maddesi olarak görev yaparken sıvı kısım ise sürekli olarak verilmekte ve nemlilik ile besin kaynağı olarak çalışmaktadır. Bunun sonucunda atıksu azot açısından zenginleşmekte, kompost yığımından ortaya çıkan ısı sonucunda da suyu uçurulmaktadır. Kullanılabilecek katı faz için evsel katı atıklar, arıtma tesis çamuru, kümes atıkları, zeytin çekirdekleri örnek olarak verilebilir. Bu prosessin avantajı, toplam organik maddenin geri kazanımı, ucuz maliyet ve verimli toprak eldesidir. Ayrıca, lagünlerde elde edilen zeytinyağı atıksuyu çamuru ile bilinen klasik kompostlama da uyulanabilir ve aynı avantajlar elde edilebilir. [28]

Kompostlaştırma işlemi sonrasında CO<sub>2</sub>, su buharı, mineraller ve kararlı organik madde oluştuğundan bu işlem karasuyun geri kullanımı için pratik ve ekolojik bir yöntemdir. Bu sayede karasu ve pirininin, herhangi bir fitotoksik etkisi olmaksızın, organik gübre olarak kullanılması sağlanabilir. [16]



### **1.2.3.9 Membran Prosesi ile Arıtma**

Filtrasyon, büyüklüklerine bağlı olarak bir veya daha çok partikül boyutundaki bileşiklerin sıvılardan veya gazlardan ayrılması işlemidir. Membran prosesler bu uygulamayı daha da genişleterek, çözünmüş maddelerin de sıvılardan ve gazlardan ayrılmasını mümkün hale getirmiştir.

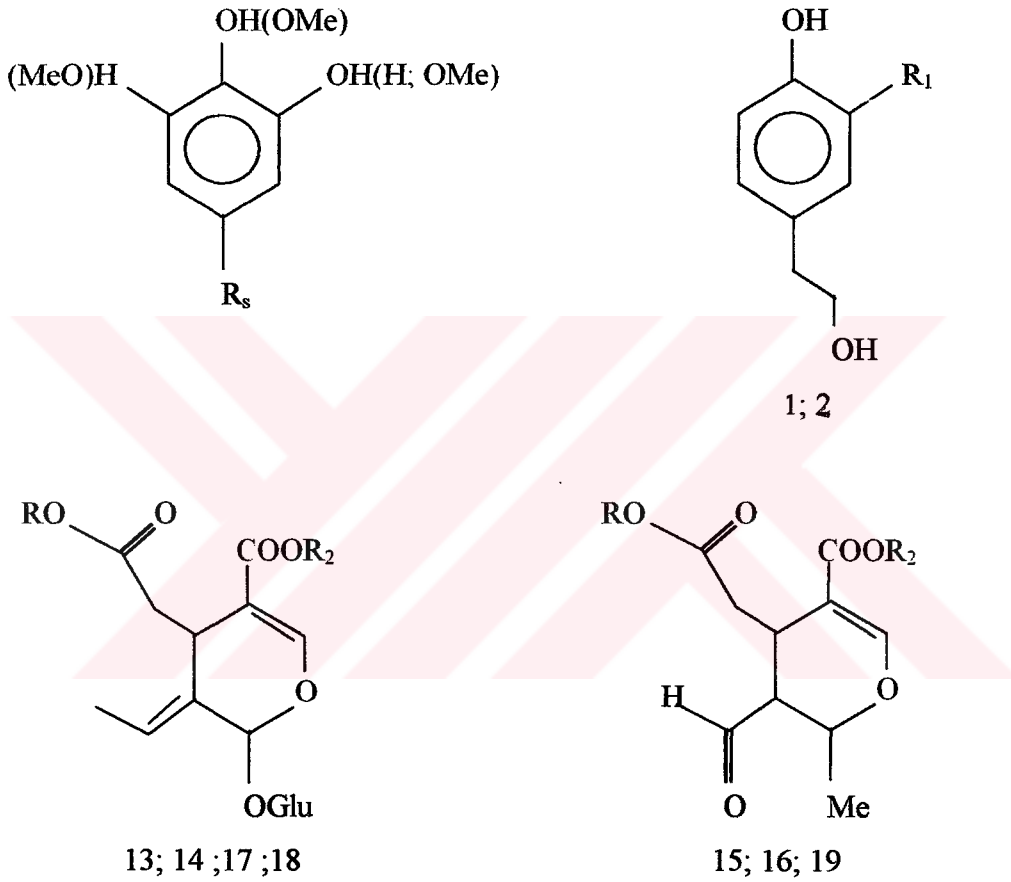
Membran proseslerde, üç faz söz konusudur. Bunlar besleme, süzüntü ve konsantre akımlarıdır. Arıtma işlemi, I. fazdaki bir bileşenin, membran tarafından belli bir oranda tutulması esasına dayanmaktadır. Membrandan geçen akım süzüntü, geçemeyen akım ise konsantre akım olarak adlandırılmaktadır. Membrandan süzüntü tarafına doğru bir geçişin olması için bir sürücü kuvvetin uygulanması gerekmektedir. Membranlar sürücü kuvvet tipine göre, basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farklılığı olmak üzere dört ana grupta toplanmaktadır. Çevre mühendisliğinde, en çok uygulama alanı bulan yöntem basınç uygulamalı olanlarıdır. Bunlar da boşluk büyüklüklerine göre ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) membranları olarak gruplandırılmaktadır. Membran proseslerinin avantajları, sürekli işletme halinde olabilmesi, çok az yer ihtiyacı olması, modüler olarak kullanılabilmesi, çok yüksek konsantrasyonlarda uygulanabilmesi, taşınabilir olması, herhangi bir inşaat gerektirmemesi ve maliyetinin gün geçtikçe daha da aşağılara çekilmesidir. [29]

### **1.2.3.10 Karasuyun Sulama Amaçlı Kullanımı**

Karasular fenolik toksik maddeler içerdiğinden doğrudan toprağa deşarjından önce toksik özelliği göz önüne alınarak kontrollü boşaltım yapılmalıdır. İtalyan araştırmacılar karasuların tarım topraklarına belirli hacimlerde verildiğinde zeytin ağaçlarının yanı sıra mısır ve ayçiçeği üretiminde de gübre olarak olumlu etki yaptığını göstermişlerdir. [30]

### 1.3 Fenolik Bileşik Tayin Yöntemleri

Biyofenoller, geniş ölçüde bitki kökenli gıdalarda bulunan, aktif olarak besin olmayan bileşenler olup, monomerik dihidroksi bölümlerdir. Özellikle zeytinde çok miktarda biyofenoller bulunmaktadır. Şekil 1.8’de Zeytinde bulunan biyofenoller ve türevlerinin molekül yapıları görülmektedir.



Şekil 1.8 Zeytin Biyofenollerinin Moleküler Yapısı [31]

1 Tyrosol, $R_1=H$	8 Sinapik asit	15 Hydroxytyrosilelenolate, $R=1;R_2=Me$
2 Hydroxytyrosol, $R_1=OH$	9 o-Coumaric acid	16 Tyrosilelenolate, $R=2;R_2=Me$
3 Caffeic acid	10 Protoatechuic acid	17Oleoside 11-methylester, $R=H;R_2=Me$
4 Homovanillic acid	11 p-Hydroxybenzoic	18 Oleoside, $R=H;R_2=H$
5 Syringic acid	12 Vanillic acid	19 Elenolic acid, $R=H;R_2=Me$
6 p-Coumaric acid	13 Oleuropein, $R=1;R_2=Me$	
7 Ferulic acid	14Ligstroside, $R=1;R_2=Me$	

Basit fenolik bileşiklerin tayini için Folin-Ciocalteu reaktifini kullanan kalorimetrik yöntem klasik metottur. Bu metotla her bir fenolün nicel analizi olası değildir. Çünkü Folin-Ciocalteu yöntemi toplam fenolü değerlendirir. Gaz kromatografisi yöntemi veya sıvı kromatografi yöntemi ile fenolik bileşiklerin her birinin ayrılması ve nicel analizinin yapılması olasıdır.

**Sıvı kromatografi**, ile zeytinyağı atıksuyundaki basit fenolik bileşikleri belirlemek için yapılan çalışmada, önce örneğin pH'ı 2 yapılarak proteinler çöktürmüştür. Daha sonra örneğe aseton ilave edilerek kolloidal fraksiyon elimine edilmiş ve elimine edilen lipidik maddeler de hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Elde edilen çözelti filtre edilerek sıvı kromatografi sistemine injekte edilmiştir. Spektrofotometrik analiz de seçilen dalga boyu basit fenolik bileşikler için özel olduğundan karbonhidratlar, organik asitler ve kısa-zincir serbest yağ asitleri girişim yapmamıştır. [32]

**Folin-Ciocalteu analizi** ile fenolik bileşik tayininde, ilk önce HCl ile örneklerin pH'ı 2 yapılarak etil asetat ile (v/v) 3 kez ekstrakte edilmiştir. Bu üç fraksiyon birleştirilerek susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 30-40 dakika kurutulmuştur. Daha sonra ekstrakt döner buharlaştırıcıda kuruluğa getirilerek, metanol/su (60/40) karışımında tekrar çözülmüştür. Toplam fenol içeriğinin belirlenmesi için sırayla 5 mL sodyum karbonat (200 g/L) ve 2,5 mL Folin-Ciocalteu fenol reaktifi 50 mL örneğe eklenmiş ve 60 dakika sonunda 725 nm'de köre karşı absorbans ölçülmüştür. [33]

**HPLC** ile fenolik bileşik tayini için ilk önce zeytinyağı atıksuyuna 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:10 v/v) ilave edilerek yüksek molekül ağırlıklı türler floklaştırılmıştır. Bu türler, enzimatik dönüşümle üretilen polifenollerini içerir. Daha sonra örnekler 20 dakika santrifüj yapılmıştır. Asitlendirilmiş örnekler (10 mL), etil asetat (10 mL) ile 4 defa ekstrakte edildikten sonra susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulmuştur. Etil asetat da 30°C'de vakumda uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısma 1:10 (v/v) oranında HPLC suyu ile seyreltilmiş 1 mL asetonitril ilave edilerek HPLC ile analiz için 0,2 µm filtre ile süzölmüştür. [34]

#### 1.4 Fenolik Bileşiklerin Adsorpsiyon Çalışmaları

Fenollerin asıl kaynağı, benzin rafinerileri, yağ rafinerileri, kok kömürü fabrikaları ve fenol işleyen fabrikalar gibi işletmelerin atıksularıdır. Fenoller ve ilgili bileşikler genelde rafineri ve petrokimyasal atıksularında bulunur. İnsan ve sudaki canlılar için kuvvetli toksik olduklarından karıştıkları sularda oksijen ihtiyacını artırırlar. [35]

Zeytinyağı atıksuyu da yüksek miktarda fenolik bileşik içerir. Bu atıksuyun istenmeyen diğer bir özelliği ise renginin siyah-kahverengi olmasıdır. Renkli fraksiyondaki önemli bileşenler, kimyasal olarak lignin ve humik asitler ile ilgili olan birkaç düşük molekül ağırlıklı fenolik bileşikten türemiş olan polimerik yapılı maddelerdir.[36]

Bir çok araştırmacı aktive edilmiş karbonun organik bileşikler ve özellikle fenolik bileşikler için etkili bir adsorban olduğunu göstermişlerdir. Bununla birlikte fiyatının yüksek olması, ekonomik yönden adsorban olarak uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Organik bileşikleri bertaraf amacıyla adsorban seçimine esas olan kriterler; ucuz olması, kolay elde edilmesi ve adsorptiv özellikleridir. Bu kriterler doğrultusunda bir çok araştırmacı, poliüretan köpüğü, zeytin kabukları, montmorillonit, peat (bataklık kömürü), fly ash (uçucu kül), kırmızı kil toprağı vb. geleneksel olmayan adsorbanların adsorptiv özelliklerini de incelemişlerdir.

T. Viraraghavan ve arkadaşları, peat, fly ash ve bentonitin atıksudaki fenolik bileşikleri adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda peat, fly ash ve bentonite fenolün adsorpsiyonu için sırasıyla 16, 5 ve 16 saat denge zamanına ihtiyaç olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde en iyi adsorpsiyonun sırasıyla pH 4.0, 5.0 ve 4.0' da olduğu, ayrıca 1000 µg/L adsorban için fenol adsorpsiyon verimleri de sırasıyla %46.1, %41.6 ve %42.5 olarak belirlenmiştir. [35]

Kamal Al-Malah ve arkadaşları aktive ettikleri bentonit kili ile adsorpsiyon çalışması yapmışlardır. Kullanılan kil örnekleri illit-smektit kil minerallerinin karışık tabaklarını içermektedir. Smektit ham maddenin yaklaşık % 42'sini oluşturmaktadır.

Kil örneklerinin aktivasyonu için önce örneklerin içeriği, hidro-siklonlar kullanılarak smektit yönünden %70'e çıkarılmıştır. Daha sonra, 24 saat su banyosunda hekzadesiltrimetilamonyum bromür/klorür veya tetrametilamonyum klorür (TMA) ile işleme tabi tutulduktan sonra filtrelenerek saf su ile iki kez yıkanmış ve 70°C'de kurulmuştur. Elde edilen örnekler 150 µm'ye öğütüldükten sonra 450°C fırında 2 saat kavrulup, sürtünme değirmeni kullanılarak öğütülmüştür. Son olarak 85 µm'ye elenmiştir. Aktive edilmiş kilin farklı konsantrasyonları ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda maksimum adsorpsiyona 4 saatten daha kısa sürede ulaşıldığı gözlenmiştir. Sonuçta organik maddeler için maksimum %71 giderme verimi elde edilirken fenolik bileşikler için yaklaşık %81 verim sağlanmıştır. [36]

Yun-Hwei Shen, suyu organik kirleticilerden arındırmak için katyonik yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş bentonit kullanmıştır. Bunun için kirli suda bentonit dağıtıldıktan sonra katyonik bir yüzey aktif madde ilave edilmiştir. Yüzey aktif madde olarak benziltrimetilamonyum bromür (BTMA) kullanılarak bentonit ile fenol gideriminde %90 verim sağlanmıştır. [37]

## 2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

### 2.1 Kullanılan Araçlar

Aromatik hidroksilli bileşiklerin (AHB) çözeltilerdeki konsantrasyon değerlerinin belirlenmesi, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki, Varian marka, Cary 1E UV-VIS Spektrofotometre ile yapılmıştır. Ölçümlerde 1 cm'lik kuartz UV hücreleri kullanılmıştır. UV-VIS spektrofotometrenin bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Çift ışın yollu
- Dalga boyu aralığı : 190 - 900 nm
- Doğruluğu : 0,20 nm
- Tekrarlanabilirliği : + 0,04 nm
- Fotometrik ölçüm aralığı : 0 – (+ 3,5) Absorbans
- Geçirgenlik aralığı : 0,00 - 200 %T

IR ölçümleri için, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki, Perkin Elmer marka BX-II model FT-IR spektrometre kullanılmıştır. İnfrared spektrometrenin bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Tek ışın yollu
- Soğurma aralığı : 0 - 4
- Geçirgenlik aralığı : 0,00 - 200 %T
- Dalga sayısı aralığı : 4000 - 200  $\text{cm}^{-1}$

Kağıt fabrikası atıksu örneklerini karıştırma işlemi yerli imalat bir Jar Test Cihazı ile yapılmıştır. Altı tane karıştırıcısı olan cihaz, ayarlanabilir devir ve maksimum 200 devir/dakika özelliklerine sahiptir.

Karasu örneklerini çalkalama işlemleri için, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki, Mettler Marka 10 haneli çalkalama cihazı kullanılmıştır. Çalkalama cihazının bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Sıcaklık aralığı : 0 – 85 °C
- Sıcaklık kararlılığı : 0.05 °C

Kurutma işlemleri için, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki, Binder marka dijital olarak ayarlanabilme özelliğine sahip etüv kullanılmıştır. Etüvün bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Yapısı : Paslanmaz çelik, üstten havalandırmalı
- Sıcaklık aralığı : 0 - 300 °C
- Sıcaklık Zaman aralığı : 0 - 99 saat

Kavurma işlemleri için, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki, Nüve marka MF 140 model kül fırın kullanılmıştır. Fırının bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Sıcaklık aralığı : 0 - 900 °C
- Sıcaklık Zaman aralığı : 0 - 99 saat

Tartım işlemleri için, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki, Shimadzu Libror AEG-220 marka elektronik terazi kullanılmıştır. Terazinin bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Tartım kapasitesi : 220 g
- Duyarlılığı : 0,10 mg
- Standart sapma :  $\leq 0,10$  mg



## 2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

### 2.2.1 Reaktifler

Fenolik bileşiklerin tayini için Folin-Ciocalteu reaktifini kullanan klasik kalorimetrik prosedür kullanılmıştır. UV spektrometrede fenolik bileşik tayini için, Tanin - Lignin Reaktifi ve Karbonat Reaktifi hazırlanmıştır.

#### 2.2.1.1 Tanin - Lignin Reaktifi

100 gram sodyum tungstat ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve 25 gram sodyum molibdat ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) beraberce 700 mL saf suda çözüldü. Bu çözeltiye 50 mL %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve 100 mL derişik HCl ilave edildi. Geri soğutucuda 10 saat süre ile kaynatıldı. Daha sonra bu çözeltiye 150 gram lityum sülfat ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ), 50 mL saf su ve bir kaç damla sıvı brom ilave edilip geri soğutucusuz olarak 15 dakika süre ile kaynatılarak bromun fazlası uzaklaştırıldı ve 25 °C'ye soğutuldu. Saf su ile litreye tamamlanarak filtrelendi. [38]

#### 2.2.1.2 Karbonat Reaktifi

200 g sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ve 12 g sodyum tartarat ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 750mL sıcak saf suda çözüldü ve 25 °C'ye soğutularak litreye tamamlandı. [38]

## 2.3 Atıksu Örnekleri

Bu çalışmada kullanılan kağıt fabrikası atıksu örnekleri, SEKA Balıkesir İşletmesi'nin tüm ünitelerinden (hamurlaştırma, kağıt, kazan dairesi, kereste ve yonga) gelen toplam atıksuyun verildiği atıksu tesisinin lagün çıkışından alınmıştır.

Kullanılan zeytinyağı fabrikası atıksuyu (karasu), Edremit Vakıflar Zeytin Yağı Fabrikasının toplam atıksuyunun verildiği lagünün girişinden alınmıştır.

## 2.4 Adsorbanlar

Deneylerde kullanılan polielektrolitler ve diğer adsorbanların isimleri ve bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

### 2.4.1 Polielektrolitler

Deneylerde kullanılan polielektrolitler anyonik ve katyonik yapıda olup bunların ticari ismi ve bazı özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Kullanılan polielektrolitler ve özellikleri

Polielektrolit	Kimyasal Yapı	Yük Yoğunluğu	Molar Kütlesi	Üretici Firma
Ferrocryl 8766 C	Poliakrilamid, katyonik	Yüksek		Türk Henkel
Ferrocryl 8721 A	Poliakrilamid, anyonik	Orta	Yüksek	"
Sedipur AF402	Substitue poliakrilamid, anyonik	Orta	Yüksek	BASF
Sedipur CF303	Substitue poliakrilamid, katyonik	Düşük	Orta	"
Sedipur CF304	"	Düşük	Yüksek	"
Sedipur CF403	"	Orta	Orta	"
Sedipur CF404	"	Orta	Yüksek	"
Sedipur CF503	"	Orta	Orta	"
Sedipur CF504	"	Orta	Yüksek	"
Sedipur CF505	"	Orta	Orta	"
Sedipur CF603	"	Orta	Orta	"
Sedipur CF604	"	Orta	Yüksek	"
Sedipur CF803	"	Yüksek	Orta	"
Labufloc C205	---	---	---	BK Ladenburg
Labufloc C304	---	---	---	"
Labufloc C354	---	---	---	"
Labufloc C704	---	---	---	"

#### 2.4.2 Bentonit Örneği

Bentonit örnekleri Marmara Concord Madencilik tarafından Çağış ve Bigadiç’de çıkarılmaktadır. Çağış’dan çıkarılan bentonit örneklerinin kimyasal özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Bentonitin kimyasal bileşimi

		%				%
SiO <sub>2</sub>	:	63.60		MgO	:	4.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	19.20		K <sub>2</sub> O	:	0.44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	1.43		Na <sub>2</sub> O	:	0.08
TiO <sub>2</sub>	:	0.10		LOI	:	8.50
CaO	:	2.27		Arsenik (ppm)	:	15.80

#### 2.4.3 Zeolit Örneği

Zeolit örnekleri Zafer Madencilik tarafından Bigadiç’de çıkarılmaktadır. Zeolit örneklerinin kimyasal özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Zeolitinin kimyasal bileşimi

		%				%
SiO <sub>2</sub>	:	77.545		MgO	:	0.945
TiO <sub>2</sub>	:	0.100		Na <sub>2</sub> O	:	0.994
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	13.257		K <sub>2</sub> O	:	3.993
BaO	:	0.024		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0.936
CaO	:	2.156		MnO	:	0.026
SrO	:	0.014		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0.050

#### 2.4.4 Lüle Taşı (Sepiolit) Örneği

Lüle taşı örnekleri Eskişehir'den temin edilmiştir. Lüle taşı örneklerinin kimyasal özellikleri Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Lüle taşının kimyasal bileşimi

	%		µg/g		µg/g
Na <sub>2</sub> O	: 0,166	CoO	: 3,3	Ag	: 0,9
MgO	: 34,36	NiO	: 1467	Cd	: 0,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: < 0,0093	CuO	: 20,5	In	: < 0,1
SiO <sub>2</sub>	: 59,14	ZnO	: 27,0	SnO <sub>2</sub>	: < 0,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: < 0,0018	Ga	: 2,2	Sb	: < 0,3
SO <sub>3</sub>	: 0,02340	Ge	: < 0,4	Te	: < 0,4
Cl	: < 0,0030	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: < 0,4	I	: 3,7
K <sub>2</sub> O	: 0,0449	Se	: 1,0	Cs	: < 1,4
CaO	: 0,4757	Br	: 2,7	BaO	: 8,4
TiO <sub>2</sub>	: 0,00354	Rb <sub>2</sub> O	: 1,6	La	: < 2,9
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: < 0,00053	SrO	: 17,9	WO <sub>3</sub>	: < 5,4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,00697	Y	: 5,9	Hg	: < 0,5
MnO	: 0,00114	ZrO <sub>2</sub>	: 2,6	Tl	: 1,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,01543	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,9	PbO	: 6,9
		Mo	: < 0,3	Bi	: 2,4

#### 2.4.5 Aktif Karbon Örneği

Deneylerde kullanılan aktif karbon örneklerinden ticari olanın üretici firması, Witco Chemistry (Amerika)'dır ve tanecik boyutu 8x30 mesh'dir.

Diğer iki karbon örneği laboratuvarında yapılmıştır. Elde edilmesi bölüm 2.5.3'de verilmiştir.

## **2.5 Kullanılan Yöntemler**

### **2.5.1 Analiz Yöntemleri**

#### **2.5.1.1 Kağıt Fabrikası Atıksuyunda Aromatik Hidroksilli Bileşiklerin Konsantrasyonunun Tayini**

Alınan atıksu örnekleri önce süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntüdeki lignin ve AHB konsantrasyonu spektrometrik olarak tayin edildi.

Tanin ve ligninin her ikisinde aromatik hidroksil grupları içerirler ve bu testte mavi renk verirler. Renk oluşumu tanin ve lignin miktarına göre açık yeşil renkten koyu mavi renk arasında değişim gösterebilir.

Test hidroksillenmiş aromatik bileşikler için genel olduğundan, herhangi bir fenolik bileşik, tanin ve lignin testi için hazırlanmış örnekte bulunduğu zaman pozitif girişim yapar. Diğer indirgen maddeler, özellikle sülfid ve demir(II), de pozitif bir girişim verir. 2mg/L demir(II) veya 125mg/L sodyum sülfid, 1mg/L tannik asite eşdeğer bir renk verir.

Buradaki çalışmada 1 g tannik asit bileşiğinin 1 litre saf suda çözünmesiyle hazırlanan stok çözeltiden 1 - 1,25 - 1,5 - 1,75 ve 2'şer mL alınarak 250'şer mL'ye seyreltilerek litrede 4-5-6-7 ve 8 mg/L aktif madde (AHB) içeren standart çözeltiler elde edildi. Elde edilen standart çözeltilerin 50'şer mL'sine ardarda ve vakit geçirmeden 1'er mL tanin - lignin reaktifi ve 10'ar mL karbonat reaktifi ilave edildi. Renk gelişimi için 30 dakika beklendi. Bunlar hazırlanırken aynı şekilde 50 mL saf suya 1 mL tanin - lignin reaktifi ve 10 mL karbonat reaktifi eklenerek kör hazırlandı. Renk gelişiminde süre önemli olduğundan her bir örnek ve standart için 30 dakikalık bekleme özen gösterildi ve her örnek ve standarda aynı zamanda bir kör hazırlandı.

Standart çözeltiler kullanılarak UV-VIS spektrometrede maksimum dalga boyu 725,63 nm olarak tespit edildi. Standartlar okutularak belirlenen maksimum

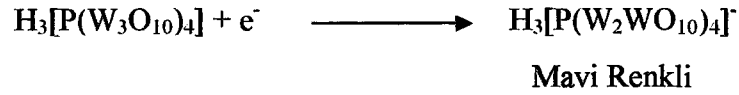
dalga boyunda absise konsantrasyonlar, ordinata absorbanslar koyularak kalibrasyon eğrisi çizildi. 0,2-0,8 absorbans aralığında Lambert-Beer Kanunu'na uygun olduğu gözlemlendi.

Elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak çeşitli polielektrolitlerle hazırlanan örneklerin içerdiği aktif madde konsantrasyonları tespit edildi. Örneklerin hazırlanmasında; önce polielektrolitlerden 50'şer mg tartılarak 50'şer mL saf suda çözüldü. Elde edilen bu polielektrolit çözeltileri her mililitresinde 1 mg polielektrolite sahiptir. Polielektrolit çözeltilerinin her birinden 1-2-4-6-8-10'ar mL alınarak 500'er mL atıksuya ilave edildi. Çözeltiler jar test cihazında önce 2 dakika süre ile 200 devir/dk hızda, sonra 60 dakika süre ile 100 devir/dk hızda karıştırıldı ve 60 dakika dinlenmeye bırakıldı. Elde edilen çözeltiler süzülerek 50'şer mL alındı, daha önce bahsedildiği gibi üzerine ardarda ve vakit geçirmeden 1'er mL tanin - lignin reaktifi ve 10'ar mL karbonat reaktifi ilave edilerek renk oluşumu için 30 dakika beklendi. Ayrıca her örnek için kör hazırlandı. Bekleme süresinin sonunda UV-spektrometrede çözeltiler köre karşı okutularak aktif madde içerikleri tespit edildi.

#### **2.5.1.2 Zeytinyağ Fabrikası Atıksuyunda (Karasu) Fenolik Bileşik Tayini**

Alınan atıksu örnekleri önce pH 4'e getirildi ve santrifüj yapılarak askıdaki katıların çöktürülmesi sağlandı. Atıksu ayırma hunisinde üsteki yağ tabakasından arındırıldı. Ayrıca yaklaşık 500 mL atıksu 50 mL hekzan ile ekstrakte edilerek kalan yağlar alındı. Elde edilen atıksudaki fenolik bileşiklerin konsantrasyonu spektrometrik olarak tayin edildi.

Fenolik bileşikler, tanin ve ligninde olduğu gibi (bölüm 2.5.1.1) bu testte mavi renk verirler. Renk oluşumu fenolik bileşik miktarına göre açık yeşil renkten koyu mavi renk arasında değişim gösterebilir. Renk oluşumu fenolik hidroksil yapılarının fosfotungustik asidi indirgemesiyle meydana gelen tungsten mavisinden ileri gelir [39];



Literatürde zeytin yağı fabrikası atıksuyundaki fenolik bileşiklerin tayininde Folin-Ciocalteu reaktifi kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, standart çözeltilerden elde edilen kalibrasyon eğrisi (bölüm 2.5.1.1) kullanılarak çeşitli adsorbanlarla hazırlanan örneklerin içerdiği fenolik bileşik konsantrasyonları tespit edildi. Değişik adsorban maddelerinin her birinden 1-2-3-4-5'er gram daha önce hazırlanmış 50'er mL atıksulara ilave edildi. Karışımlar 24 saat süre ile çalkalandı. Süre sonunda tekrar santrifüjlendi. Çözeltilerdeki fenolik bileşikleri tespit etmek için karasuda doğrudan fenol tayini, asetonla çöktürmeden sonra fenol tayini ve etil asetat ile ekstraksiyondan sonra fenol tayini olmak üzere üç tür yöntem ile fenolik bileşik tayini yapıldı.

**Karasuda Doğrudan Fenol Tayini (Yöntem 1):** Santrifüj sonunda elde edilen çözeltilerden 0.1'er mL alınıp 50 mL'ye seyreltildi ve üzerlerine ardarda ve vakit geçirmeden 1'er mL tanin - lignin reaktifi ve 10'ar mL karbonat reaktifi ilave edilerek renk oluşumu için 30 dakika beklendi. Ayrıca her örnek için kör hazırlandı. Bekleme süresinin sonunda UV-spektrometrede 725,63 nm dalga boyunda çözeltiler köre karşı okutularak aktif madde içerikleri tespit edildi.

**Asetonla Çöktürmeden Sonra Karasuda Fenol Tayini (Yöntem 2):** Aseton ile çöktürmeden sonra karasuda fenol tayini ile fenolik bileşik konsantrasyonu belirlemede girişim yapabilen protein ve koloidal maddelerin ve daha önce hekzan ile çalkalama ile de lipidlerin uzaklaştırılması amaçlandı. 24 saat çalkalanıp santrifüj yapılan çözeltilerden 10'ar mL alınarak pH 2'ye getirildi ve üzerlerine 10'ar mL aseton ilave edilerek proteinler ve koloidal maddeler çöktürüldü. Bir saat çalkalandı ve tekrar santrifüj yapıldı [32]. Çözeltilerden 0.2'er mL alınıp 50 mL'ye seyreltildi ve üzerlerine ardarda ve vakit geçirmeden 1'er mL tanin - lignin reaktifi ve 10'ar mL karbonat reaktifi ilave edilerek renk oluşumu için 30 dakika beklendi. Ayrıca her örnek için kör hazırlandı. Bekleme süresinin sonunda



UV-spektrometrede 725,63 nm dalga boyunda çözeltiler köre karşı okutularak aktif madde içerikleri tespit edildi.

**Etil Asetat ile Ekstraksiyondan Sonra Karasuda Fenol Tayini (Yöntem 3):** 24 saat çalkalanıp santrifüj yapılan çözeltilerden 10'ar ml alınarak pH 2'ye getirildi ve üzerlerine 20'şer ml etil asetat ilave edildi. Karışım bir gün boyunca çalkalandı ve ayırma hunisinde etil asetat fazı alındı. Etil asetat fazı üzerine yaklaşık 3 gram sodyum sülfat ilave edilerek kalan suyun alınması amaçlandı. Tekrar etil asetat fazı alındı ve etil asetat buharlaştırıldı. Kalanlar 4 ml su + 6 ml metanol karışımında çözüldü. Çözeltiden 0.25'er ml alınarak 50 ml'ye seyreltildi ve üzerlerine ardarda ve vakit geçirmeden 1'er ml tanin - lignin reaktifi ve 10'ar ml karbonat reaktifi ilave edilerek renk oluşumu için 30 dakika beklendi. Ayrıca her örnek için kör hazırlandı. Bekleme süresinin sonunda UV-spektrometrede 725,63 nm dalga boyunda çözeltiler köre karşı okutularak aktif madde içerikleri tespit edildi. [34]

### 2.5.1.3 IR Spektroskopisi Yöntemi

110 °C'de 20 saat kurutulmuş, analitik saflıktaki KBr agat havanda iyice öğütüldükten sonra hidrolik pompa ile 10 ton/m<sup>2</sup> basınç altında vakum uygulanarak pelet hazırlandı ve kör için IR spektrumu alındı.

Adsorpsiyonda kullanılan polielektolitler, adsorbanlar ve modifiye edilen adsorbanlar da aynı şekilde 110 °C'de 20 saat kurutulduktan sonra örneklerin her birinden kuru ve analitik saflıktaki KBr ile kütlece % 1'lik karışımı hazırlanarak agat havanda iyice öğütüldükten sonra hidrolik pompa ile 10 ton/m<sup>2</sup> basınç altında vakum uygulanarak pelet hazırlandı ve IR spektrumları alındı.

## 2.5.2 Modifikasyon Yöntemleri

Bentonit, Zeolit ve Lüle taşının, çeşitli yöntemler kullanılarak  $H_2SO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_3BO_3$ , TBA,  $HNO_3$ , BTEA ve 1,2,4 triazol ile modifikasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan işlemler bu bölümün alt konuları olarak açıklanmaktadır.

### 2.5.2.1 $H_2SO_4$ Asidi ile Bentonitin Modifikasyonu

105 °C de kurutulmuş 10'ar g bentonit örnekleri, 100'er mL 0, 0.5, 1, 2, 3, 4 M  $H_2SO_4$  çözeltileri ile çalkalama cihazında 24 saat çalkalanarak aktive edildikten sonra süzülüp, katı kısımlar tekrar 105 °C de 12 saat kurutuldular. [40]

### 2.5.2.2 $NH_4Cl$ ile Modifikasyon

Bentonit, Zeolit ve Lüle taşının  $NH_4Cl$  ile yapılan modifikasyon çalışmalarının işlem basamakları alt bölümlerde açıklanmaktadır.

#### 2.5.2.2.1 $NH_4Cl$ ile Bentonit ve Zeolit Modifikasyonu

15'er g bentonit ve zeolit ayrı ayrı 150 mL 1 M NaCl çözeltisinde 1 gün boyunca çalkalanıp, süzüldü ve 110°C'de etüvde 12 saat süreyle kurutuldu. Kurutulan örnekler 100 mL 1 M  $NH_4Cl$  çözeltisinde önce 6 saat çalkalanıp süzüldükten sonra tekrar 100 mL 1 M  $NH_4Cl$  çözeltisi ilave edilerek 20 saat daha çalkalandı. Daha sonra katı kısım süzülerek tekrar 100 mL 1 M  $NH_4Cl$  çözeltisi ilavesiyle 4 saat çalkalandı. Çalkalama sonunda süzülen katı kısım 110 °C'de 16 saat kurutulduktan sonra 400 °C'de fırında 4 saat kavruldu. [41]

#### **2.5.2.2.2 NH<sub>4</sub>Cl ile Lüle Taşının Modifikasyonu**

5 g lüle taşı 155 mL 0.1 M NH<sub>4</sub>Cl çözeltisinde 3 saat çalkalandı ve süzülerek 110 °C'de 16 saat kurutulduktan sonra 400 °C'de fırında 4 saat kavruldu. [42]

#### **2.5.2.3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile Modifikasyon**

Bentonit, Zeolit ve Lüle taşının H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile yapılan modifikasyon çalışmalarının işlem basamakları alt bölümlerde açıklanmaktadır.

##### **2.5.2.3.1 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile Bentonitin ve Zeolitin Modifikasyonu**

Bölüm 2.5.2.2.1'de NH<sub>4</sub>Cl ile işlem görüp fırınlama sonrasında ele geçen bentonit ve zeolit örneklerinden 5'er g alındı ve üzerlerine 50'şer mL 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> konarak 10 dakika; yine 5'er g bentonit ve zeolit örneklerine 50'şer mL 2 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ilave edilerek 5 saat çalkalandı ve çalkalama sonunda karışımlar süzülerek katı örnekler 70 °C'de kurutuldu. [41]

##### **2.5.2.3.2 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile Lüle Taşının Modifikasyonu**

Bölüm 2.5.2.2.2'de NH<sub>4</sub>Cl ile işlem görüp fırınlama sonrasında ele geçen lüle taşından 2'şer gram alındı ve birine gramı başına 10 mL olacak şekilde 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> konarak 10 dakika, diğerine gramı başına 10 mL 2 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ilave edilerek 5 saat çalkalandı. Çalkalama sonunda karışımlar süzülerek katı örnekler 70 °C'de kurutuldu. [41]

#### **2.5.2.4 Tetrabütilamonyum Bromür (TBA) ile Bentonitin Modifikasyonu**

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile %5.5 aktifleştirilmiş bentonitten 2 gram alınarak 110°C'de 16 saat etüvde kurutuldu. Kurutma sonrası 15 mL 1 M TBA çözeltisi ilave edilerek 40 °C'deki su banyosunda 24 saat çalkalandıktan sonra süzülde ve katı 30 mL saf su ile yıkandı. Daha sonra 70 °C'de 21 saat kurutulduktan sonra 450 °C'de 2 saat kavruıldı. [42]

#### **2.5.2.5 TBA ve $\text{HNO}_3$ + TBA ile Bentonit, Lüle Taşı ve Zeolitin Modifikasyonu**

2'şer gram bentonit, lüle taşı ve zeolit örnekleri ayrı ayrı 20 mL 1 M NaCl çözeltisinde 24 saat çalkalandıktan sonra süzölüp 110 °C'deki etüvde 16 saat kurutuldu. Kurutma sonrasında hepsine 15'er mL 1 M TBA çözeltisi ilave edilerek 40 °C'deki su banyosunda 24 saat çalkalanıp süzölde ve katı kısımlar 30 mL saf su ile yıkandı. Daha sonra 70°C'de 21 saat kurutuldu. [42]

5'er gram bentonit, lüle taşı ve zeolit örnekleri ayrı ayrı 50'şer mL 1 N  $\text{HNO}_3$  çözeltisinde 3 saat çalkalandıktan sonra süzölde ve her biri 5-6 kez saf su ile yıkandı. 70 °C'deki etüvde 12 saat kurutulduktan sonra 300 °C'de 2 saat fırınlandı.  $\text{HNO}_3$  ile modifiye edilmiş ve fırınlanmış 2,5 g adsorbanlara 50'şer mL 0,1 M TBA çözeltisi ilave edilip 4 saat çalkalandıktan sonra süzölde ve katı kısımlar 70 °C'de 14 saat kurutuldu. [43]

#### **2.5.2.6 Benziltriethylamonyum Klorür (BTEA) ve Dimethylamonyum Bromür (DMA) ile Bentonitin Modifikasyonu**

1,2 g bentonit 190 mL saf suda manyetik karıştırıcı ile 3 dk. karıştırıldı. Karıştırma esnasında pH 7'e ayarlandı ve bu şekilde 2 dk. tutuldu. Karıştırma devam ederken 10 mL saf suda 273 mg (1.2 mmol) BTEA çözünmüş çözelti ilave edildi ve karıştırmaya 3 dakika daha devam edildi. Ele geçen karışım çalkalama cihazında 10

dakika daha çalkalandıktan sonra çökme için 1 saat beklendi. Daha sonra katı kısım santrifüj ile çözültiden ayrıldı ve 70 °C'de 16 saat kurutuldu. Aynı işlemler BTEA yerine DMA çözültisi katılarak tekrarlandı. [36]

### **2.5.2.7 Lüle Taşının 1,2,4-triazol ile Modifikasyonu**

0,1 M 1,2,4-triazol çözültisi 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg lüle taşı ile g katı/mL çözülti oranı 0,05 olacak şekilde (örneğin 200 mg lüle taşı ile 4 mL 1,2,4-triazol çözültisi) karıştırılarak 4 saat çalkalandı. Santrifüj yapıldıktan sonra katılar 40 °C'de kurutuldu. [44, 45]

### **2.5.3 Pirinadan Karbon Hazırlama Yöntemleri**

#### **2.5.3.1 Pirinanın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Karbonlaştırılması (Karbon 1)**

25 gram hekzan ile yağlarından kurtarılmış pirina 25 gram % 98 lik sülfürik asit ile karıştırıldıktan sonra çeker ocakta ısıtıcıda 150 °C'de 24 saat ısıtıldı. Daha sonra soğutularak önce saf su ile, sonra %1'lik sodyum bikarbonat ile yıkandı ve 105 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra öğütülerek karbonlaştırılmış pirina elde edildi. [46]

#### **2.5.3.2 Pirinadan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile Aktif Karbon Eldesi (Karbon 2)**

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile aktivasyonda, pirina/asit oranı : 1/1 olacak şekilde pirinaya H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözültisi ilave edildi ve homojenize edildikten sonra karışım etüvde 100 °C'de 24 saat süreyle kurutuldu. Kurutulmuş katı bir retortda azot gazı atmosferinde 600 °C'ye ısıtılarak 2 saat piroliz edildi. Piroliz sonucu ele geçen aktif karbon, inorganik maddeleri uzaklaştırmak için % 10'luk HCl ile kaynatılmış saf su ile yıkanarak kurutuldu. [47]

### **3. BULGULAR**

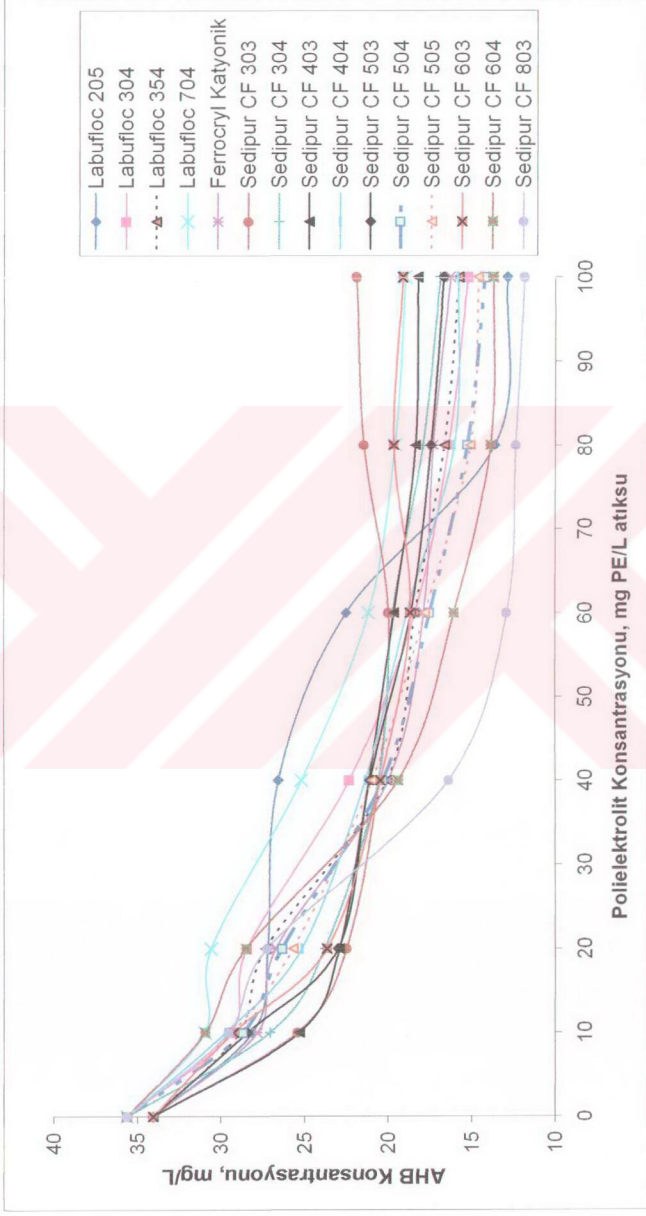
#### **3.1 Kağıt Fabrikası Atıksu Çalışmaları**

##### **3.1.1 Atıksuyun 1 Litresine 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg Polielektrolit Örneklerinin Katılması ile Yapılan Çalışma**

Labufloc C 205, Labufloc C 304, Labufloc C 354, Labufloc C 704, Ferrocryl 8766 C, Sedipur CF 303, Sedipur CF 304, Sedipur CF 403, Sedipur CF404, Sedipur CF 503, Sedipur CF 504, Sedipur CF 505, Sedipur CF 603, Sedipur CF 604 ve Sedipur CF 803 polielektrolitlerinden 10, 20, 40, 60, 80 ve 100'er mg'ı 1 litre atıksuya ilave edilip çöktürme işlemi sonucunda elde edilen süzüntü atıksudaki lignin ve aromatik hidroksilli bileşiklerin (AHB) konsantrasyon değerleri ile % olarak lignin ve AHB'leri giderme verimleri ve etkinlikleri belirlendi.

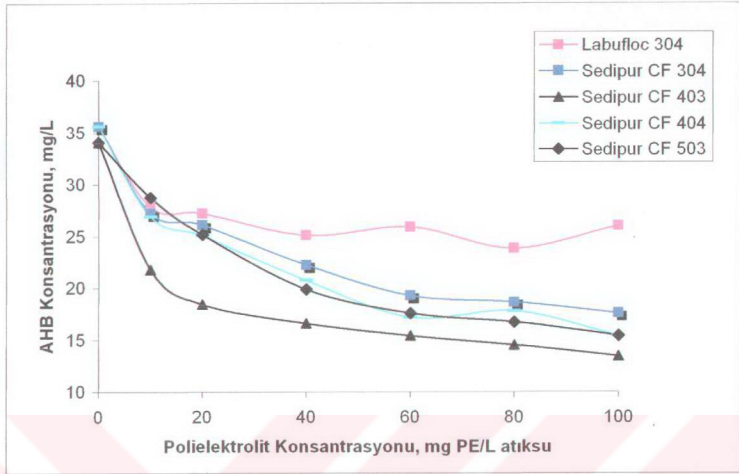
##### **3.1.1.1 Atıksudaki Lignin ve Aromatik Hidroksilli Bileşiklerin Konsantrasyonlarındaki Değişim**

1 litre atıksuya 2, 4, 8, 12, 16, 20'şer mL (her biri sırasıyla 10, 20, 40, 60, 80, 100'er mg polielektrolit içerir) polielektrolit çözeltisi ilave edilerek çöktürme sonucu elde edilen süzüntü atıksudaki lignin ve AHB'lerin konsantrasyon değerleri belirlendi (Çizelge A.1). Bu değerler polielektrolit miktarına karşı grafiğe geçirildi (Şekil 3.1). Bir kısım polielektrolitlerin 10, 20, 40, 60, 80 ve 100'er mg'ı 1 litre atıksuya katı olarak ilave edildikten sonra çöktürme sonucu elde edilen süzüntü atıksudaki konsantrasyon değerleri belirlendi (Çizelge A.2). Bu değerler polielektrolit miktarına karşı grafiğe geçirildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.1 Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşı ligin ve AHB'lerin konsantrasyon değerleri

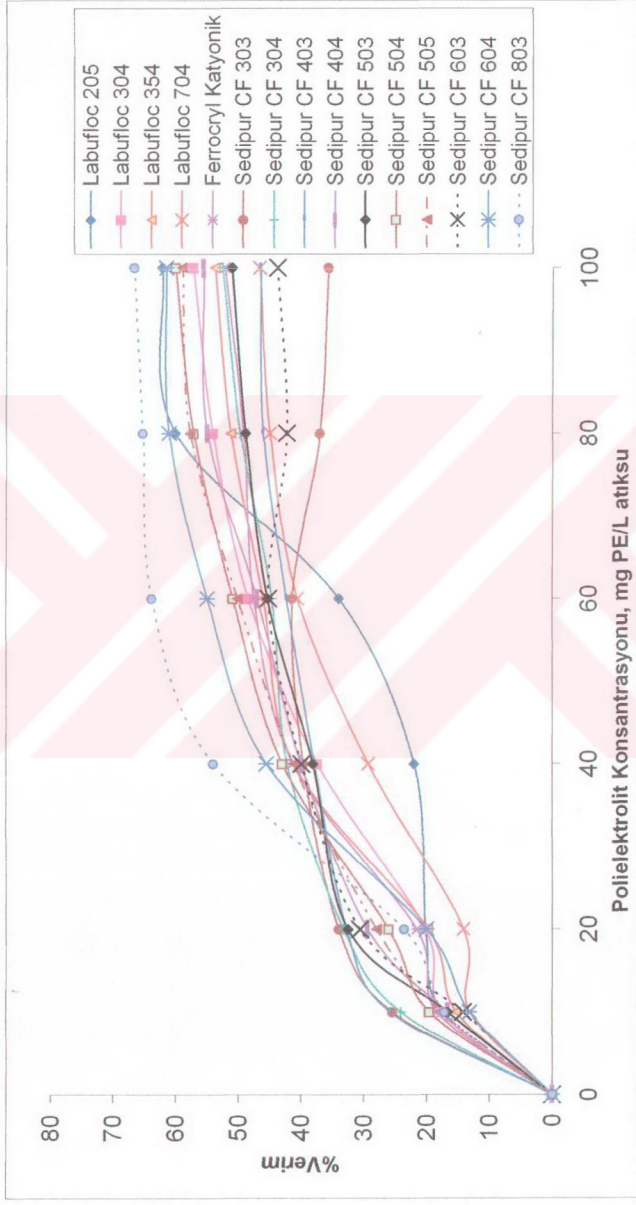




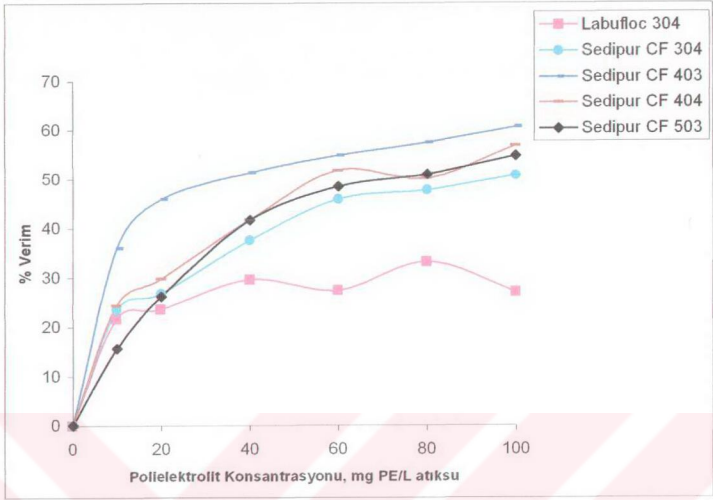
Şekil 3.2 Lagün atıksuyuna katı olarak ilave edilen polielektrolitlerin AHB'leri giderme verimlerinin polielektrolit konsantrasyonuna göre değişimi

### 3.1.1.2 Atıksudaki Lignin ve Aromatik Hidroksilli Bileşiklerin Giderilme Verimleri, %

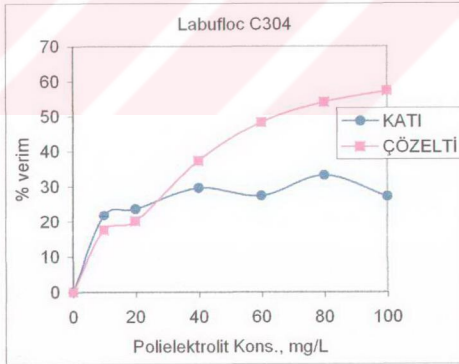
Bölüm 3.1.1.1'deki konsantrasyon değerleri kullanılarak polielektrolitlerin lignin ve AHB'leri giderme verimi, % olarak hesaplanmıştır (Polielektrolitlerin atıksuya çözelti olarak katılması sonucu elde edilen verim değerleri Çizelge A.3'de, katı olarak katılması sonucu elde edilen verim değerleri Çizelge A.4'dedir). Şekil 3.3 (çözelti olarak katılan polielektrolitler için) ve Şekil 3.4'de (katı olarak katılan polielektrolitler için) polielektrolit konsantrasyonuna karşı verim grafikleri çizilmiştir. Şekil 3.5 ve 3.6 ise bazı polielektrolitlerin atıksuya çözelti halinde katılması ile katı halde katılması sonucu elde edilen verim değerlerini karşılaştırmalı olarak göstermektedir.



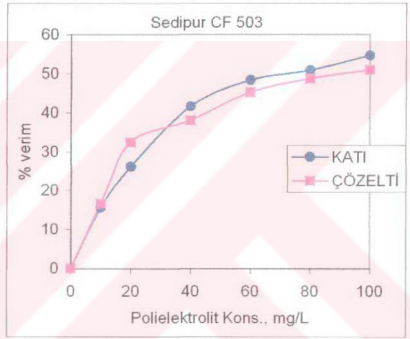
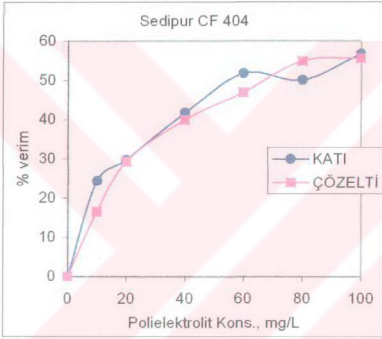
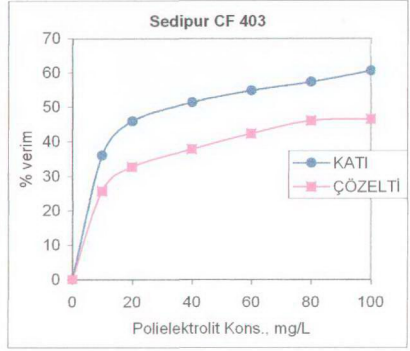
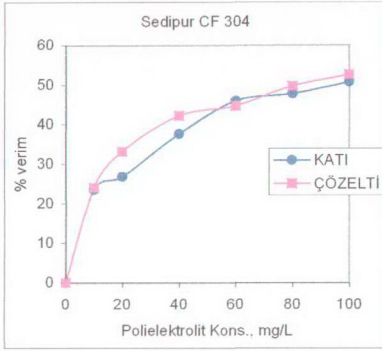
Şekil 3.3 Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen polielektrolitlerin AFHB'leri giderme verimlerinin polielektrolit konsantrasyonuna göre değişimi



Şekil 3.4 Lagün atıksuyuna katı olarak ilave edilen polielektrolitlerin AHB'leri giderme verimlerinin polielektrolit konsantrasyonuna göre değişimi



Şekil 3.5 Labufloc C 304'ün lagün atıksuyuna çözelti ve katı halde katılması sonucu elde edilen verim değerlerinin karşılaştırmalı grafiği



Şekil 3.6 Sedipur CF 304, Sedipur CF 403, Sedipur CF 404 ve Sedipur CF 503'ün lagün atıksuyuna çözelti ve katı halde katılması sonucu elde edilen verim değerlerinin karşılaştırmalı grafikleri

### 3.1.1.3 Atıksudaki Lignin ve AHB'leri Giderme Etkinlik Değerleri, ( $\Phi$ )

1 mg polielektrolitin atıksudaki lignin ve AHB'leri giderme verimi "etkinlik" olarak tanımlandı ve değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\text{Etkinlik } (\Phi) = \frac{\% \text{ verim}}{m_{\text{polielektrolit}} / L_{\text{atıksu}}} \quad (3.1)$$

Elde edilen etkinlik değerleri izelge 3.1'de (polielektrolitin çözelti olarak ilave edildiği) ve izelge 3.2'de (polielektrolitin katı olarak ilave edildiği) gösterilmektedir. Polielektrolitlerin etkinlik değişimi, polielektrolit miktarına (mg PE/L atıksu) karşılık çözelti olarak ilave edilenler için Şekil B.1'de katı olarak ilave edilenler için Şekil B.2'dedir.

Çizelge 3.1 Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen polielektrolitlerin etkinlik değerlerinin ( $\Phi$ ) polielektrolit konsantrasyonuna göre değişimi

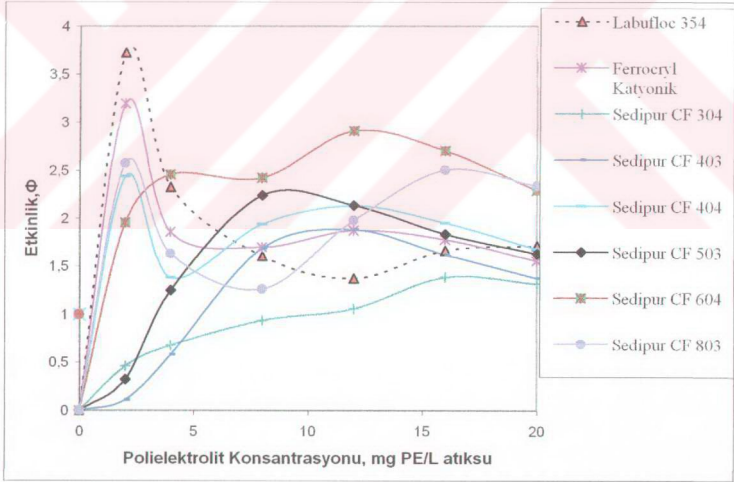
P.E. tipi	P.E.miktarı (mg/L)					
	10	20	40	60	80	100
Labufloc C205	1,75	1,01	0,55	0,57	0,75	0,62
Labufloc C304	1,76	1,01	0,93	0,81	0,68	0,57
Labufloc C354	1,53	0,99	1,03	0,77	0,64	0,54
Labufloc C704	1,31	0,71	0,73	0,68	0,56	0,47
Ferrocryl 8766 C	1,83	1,08	1,03	0,79	0,62	0,52
Sedipur CF303	2,54	1,70	0,99	0,69	0,46	0,36
Sedipur CF304	2,41	1,66	1,06	0,75	0,62	0,53
Sedipur CF403	2,57	1,64	0,95	0,71	0,58	0,47
Sedipur CF404	1,66	1,47	1,00	0,78	0,69	0,56
Sedipur CF503	1,66	1,63	0,95	0,76	0,61	0,51
Sedipur CF504	1,95	1,30	1,07	0,85	0,71	0,61
Sedipur CF505	1,76	1,40	1,03	0,84	0,72	0,59
Sedipur CF603	1,42	1,53	1,00	0,75	0,53	0,44
Sedipur CF604	1,32	1,00	1,14	0,92	0,76	0,62
Sedipur CF803	1,71	1,18	1,35	1,06	0,82	0,67

Çizelge 3.2 Lagün atıksuyuna katı olarak ilave edilen polielektrolitlerin etkinlik değerlerinin ( $\Phi$ ) polielektrolit konsantrasyonuna göre değişimi

P.E. tipi	P.E.miktarı (mg/L)					
	10	20	40	60	80	100
Labufloc C304	2,18	1,18	0,74	0,46	0,42	0,27
Sedipur CF304	2,36	1,34	0,94	0,77	0,60	0,51
Sedipur CF403	3,61	2,30	1,28	0,91	0,72	0,61
Sedipur CF404	2,45	1,49	1,04	0,86	0,63	0,57
Sedipur CF503	1,57	1,31	1,04	0,81	0,64	0,55

### 3.1.2. Atıksuyun 1 Litresine 2, 4, 8, 12, 16 ve 20 mg Polielektrolit Örneklerinin Katılması ile Yapılan

Düşük konsantrasyonlardaki polielektrolitlerin etkinlik değerlerinin yüksek bulunmasından dolayı ayrıca daha düşük polielektrolit konsantrasyonları da denendi. Bunun için, Labufloc C354, Ferrocryl 8766 C, Sedipur CF 304, Sedipur CF 403, Sedipur CF 404, Sedipur CF 503, Sedipur CF 604 ve Sedipur CF 803 polielektrolitlerinden 1 litre atıksuya 2, 4, 8, 12, 16, 20'şer mL (2, 4, 8, 12, 16, 20'şer mg polielektrolit içeren) ilave edilerek çöktürme sonucu elde edilen atıksudaki lignin ve AHB'lerin konsantrasyon değerleri belirlenerek bölüm 3.1.1.3'deki gibi formül 3.1 kullanılarak etkinlik değerleri hesaplandı (Çizelge A.5). Elde edilen etkinlik değerleri polielektrolit konsantrasyonuna (mg PE / L atıksu ) karşı Şekil 3.7'de grafiğe geçirildi.



Şekil 3.7 Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen polielektrolitlerin etkinlik değerlerinin polielektrolit konsantrasyonuna göre değişimi



## 3.2 Zeytinyağı Fabrikası Atıksu Çalışmaları

### 3.2.1 Bentonit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

#### 3.2.1.1 Ham Bentonit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Karasuya katılan ham bentonitin adsorpsiyonu üzerine bentonit miktarı, pH, karasuyun seyreltilmesi, adsorpsiyon süresi ve yüzey aktif madde derişiminin etkisi araştırıldı.

##### 3.2.1.1.1 Bentonit Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Karasudaki fenolik bileşiklerin adsorpsiyonuna bentonit miktarının etkisini incelemek için 1/10 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasu örneklerine 0,2 - 0,4 - 0,6 ve 0,8'er g bentonit ilave edildi. Her bir karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılırken pH'ları 2'ye ayarlandı. Manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi yaklaşık 3 dakika devam etti. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı ve santrifüj yapıldı. Berrak süzüntülerdeki fenolik bileşik konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verimleri hesaplandı (Çizelge 3.3). Verim değerlerinin bentonit miktarına karşı çizilen grafiğı Şekil D.1'dedir..

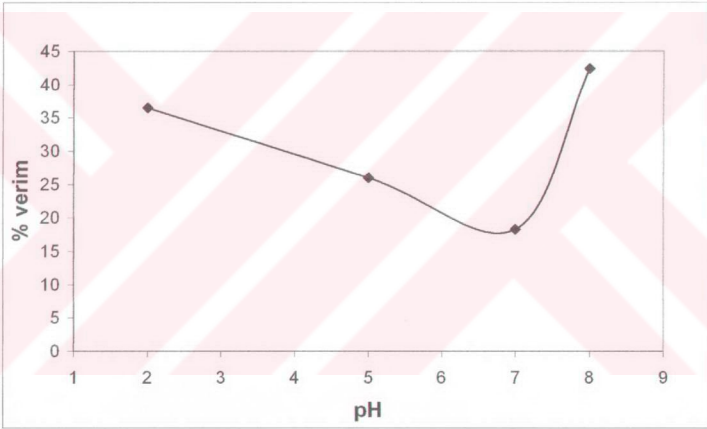
Çizelge 3.3 Adsorpsiyon sonucu seyreltilmiş karasudaki fenolik bileşik konsantrasyonunun ve fenolik bileşik giderme veriminin bentonit miktarı ile değışimi

Bentonit kons. (g/L)	---	20	40	60	80
Fenol kons. (mg/L)	406,84	258,47	243,07	235,87	230,50
% verim	0,00	36,47	40,25	42,02	43,34



### 3.2.1.1.2 pH'in Bentonit Adsorpsiyonuna Etkisi

1/10 oranında seyreltilmiş 10'ar ml karasuya 0,2'şer g bentonit ilave edildi. Her biri manyetik karıştırıcıda karıştırılırken pH'ları 2, 5, 7 ve 8'e ayarlandı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi yaklaşık 3 dk sürdü. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı ve bentoniti çöktürmek için santrifüjlendi. Süzüntüdeki fenolik bileşik konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verimleri hesaplanarak (Çizelge C.1) Şekil 3.8'de pH'a karşı grafiğe geçirildi.



Şekil 3.8 Bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin pH göre değişimi

### 3.2.1.1.3 Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi

Karasuyun seyreltilmesinin bentonitin adsorpsiyona etkisi önce 1/40 - 2/40 - 4/40 ve 6/40 oranlarında seyreltmeler için pH 2'de incelendikten sonra bentonit adsorpsiyonu pH 7'de çok daha seyreltik oranlar (1/400 - 2/400 - 3/400 - 4/400 - 5/400 - 10/400 - 15/400 - 25/400 - 35/400 - 50/400 ve 75/400) için incelenmiştir.

### 3.2.1.1.3.1 pH 2’de Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi

pH’ı 2 olan ve 1/40 - 2/40 - 4/40 ve 6/40 oranlarında seyreltilen 10’ar mL karasulara 0,2’şer g bentonit konulduktan sonra manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 3 dk karıştırıldı. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalanarak santrifüj yapıldıktan sonra çözeltilerdeki fenolik bileşik konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.4). Elde edilen verim değerlerinin fenol konsantrasyonuna karşı grafiği Şekil D.2’dedir.

Çizelge 3.4 pH 2’de bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonunun ve fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonu ile değişimi

Seyreltme Oranı	1/40	2/40	4/40	6/40
Fenolik bileşik kons. (mg/L)				
Başlangıç	103,90	207,80	415,60	623,40
Adsorpsiyon sonrası	74,22	146,58	264,03	386,32
% verim	28,56	29,46	36,47	38,03

### 3.2.1.1.3.2 pH 7’de Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi

1/400 - 2/400 - 3/400 ve 4/400 oranında seyreltilmiş 10’ar mL karasulara 0,2’şer g bentonit ilave edilerek manyetik karıştırıcıda karıştırılırken 2 dk içerisinde pH 7’ye ayarlandı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi toplam 5 dk sürdü. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı ve santrifüj yapıldı. Çözeltilerdeki fenolik bileşik konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.5). Elde edilen verim değerlerinin fenol konsantrasyonuna karşı grafiği Şekil D.3’dedir.

Çizelge 3.5 pH 7'de bentonitin çok seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonunun ve fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonu ile değişimi

Seyreltme Oranı	1/400	2/400	3/400	4/400
Fenolik bileşik kons. (mg/L)				
Başlangıç	8,80	17,60	26,40	35,20
Adsorpsiyon sonrası	5,52	11,84	17,81	24,79
% verim	37,22	32,72	32,54	29,58

pH 7'de yukarıdaki çalışma karasu biraz daha derişik ve 10 mL yerine 20 mL alınarak tekrarlanmıştır. Bunun için 20'şer mL 5/400 - 10/400 - 15/400 - 25/400 - 35/400 - 50/400 ve 75/400 oranında seyreltilmiş karasulara 0,2'şer g bentonit ilave edildi. Karışımlar manyetik karıştırıcıda karıştırırken 5 dk içerisinde pH 7'ye ayarlandı ve karıştırmaya 3 dk daha devam edildi. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı ve santrifuj yapılarak UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlenerek fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.6). Elde edilen verim değerlerinin fenol konsantrasyonuna karşı grafiği Şekil D.4'dedir.

Çizelge 3.6 pH 7'de bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonunun ve fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonu ile değişimi

Seyreltme Oranı	5/400	10/400	15/400	25/400	35/400	50/400	75/400
Fenolik bil. kons. (mg/L)							
Başlangıç	45,07	90,14	135,21	225,35	315,49	450,70	676,05
Adsorpsiyon sonrası	38,23	68,33	106,79	181,69	262,16	377,95	587,99
% verim	24,07	24,20	21,03	19,38	16,91	16,15	13,03

### 3.2.1.1.4 Bentonitin Zamana Bağlı Adsorpsiyonu

1/10 oranında seyreltilmiş 10 mL karasulara 0,2 ve 0,6 g bentonit ilave edilerek zamana bağlı adsorpsiyon denemeleri yapıldı. Çözeltilerin her biri manyetik karıştırıcıda karıştırılırken pH'ları 2'ye ayarlandı. Manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemine yaklaşık 5 dakika devam edildi. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazına alınarak burada çalkalamaya devam edildi ve çalkalama esnasında 15nci, 30ncu, 60ncı, 150nci dakika ve 22nci saat sonlarında çözeltilerdeki fenolik bileşik konsantrasyonları (Çizelge 3.7) UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri (Çizelge 3.8) hesaplandı.

Çizelge 3.7 Bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu zamana bağlı olarak çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyonları  $C_0 = 406,54$  mg/L

Bentonit miktarı (g/L)	Süre				
	15 dk.	30 dk.	60 dk.	150 dk.	22 saat
20	275,92	264,98	259,41	255,96	252,87
60	251,89	246,08	237,83	234,86	229,86

Çizelge 3.8 Bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin zamana bağlı olarak değişimi

Bentonit miktarı (g/L)	Süre				
	15 dk.	30 dk.	60 dk.	150 dk.	22 saat
20	32,13	34,82	36,19	37,04	37,80
60	38,04	39,47	41,50	42,23	43,46

### 3.2.1.1.5 Karasu ile Ardışık Adsorpsiyon Çalışmaları

10'ar mL karasulara farklı miktarlarda bentonit 3 kere ilave edilerek adsorpsiyon denemeleri yapıldı. Önce 20'şer mL karasuya 0,4 - 0,8 - 1,2 - 1,6 ve 2 g bentonit ilave edildi. Her biri manyetik karıştırıcıda karıştırılırken pH'ları 2'ye

ayarlandı. Bu karıştırma işlemi yaklaşık 5 dakika yapıldı. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında yarım saat çalkalandı ve santrifüj yapıldı. UV spektrometre ile karasudaki fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi (Çizelge 3.9). Buradan elde edilen karasulardan 15'er mL alınıp üzerlerine 0,3 - 0,6 - 0,9 - 1,2 ve 1,5 g bentonit ilave edildi. Yine her biri manyetik karıştırıcıda 5 dakika karıştırıldı ve pH'ları 2'ye ayarlandı. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında yarım saat çalkalandı ve santrifüj yapıldı. Sıvılardaki fenol konsantrasyonları (Çizelge 3.9) UV spektrometrede belirlenip % verim değerleri (Çizelge 3.10) hesaplandı. Aynı işlemler bu sefer yeni elde edilen karasulardan 10'ar mL alınıp üzerlerine 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 ve 1,0 g bentonit ilave edilerek yapıldı. Her seferinde karasu miktarının bentonit miktarına oranı 10 mL karasu / 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 ve 1,0 g bentonit olarak alındı.

Çizelge 3.9 Karasuda bentonit ile 3 defa ardışık adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik konsantrasyon değerleri  $C_0 = 4545,22 \text{ mg/L}$

	Bentonit Miktarı, g/L				
	20	40	60	80	100
1 nci Adsorpsiyon	3115,76	2813,92	2720,62	2631,32	2614,46
2 nci Adsorpsiyon	2820,01	2601,90	2549,16	2470,34	2331,72
3 ncü Adsorpsiyon	2752,78	2551,31	2398,80	2267,98	2178,90

Çizelge 3.10 Karasuda bentonit ile 3 defa ardışık adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme verim değerleri (kümülatif olarak)

	Bentonit Miktarı, g/L				
	20	40	60	80	100
1 nci Adsorpsiyon	31,45	38,09	40,14	42,11	42,48
2 nci Adsorpsiyon	37,96	42,76	43,92	45,65	48,70
3 ncü Adsorpsiyon	39,44	43,87	47,22	50,10	52,06



### 3.2.1.2 Bentonitin Adsorpsiyonuna Yüzeysel Aktif Madde Etkisi

#### 3.2.1.2.1 Yüzeysel Aktif Madde (BTEA) İlavesinin Fenol Tayininde Girişim Etkisinin Olup Olmadığının İncelenmesi

BTEA'ün fenolik bileşik tayininde girişim etkisini incelemek için pH'ı 2 olan 1/10 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 0,15 ve 0,05 mmol Benziltriethylamonyum Klorür (BTEA) ilave edilerek tekrar fenolik bileşik konsantrasyonları belirlenmiştir (Çizelge 3.11). 0,15 mmol BTEA ilave edilen karasu da folin ve karbonat reaktifleri katıldıktan sonra hafif bulanma, yani bozulma olmuştur. Bu durum çizelgedeki sapmadan da anlaşılmaktadır.

Çizelge 3.11 pH'ı 2 olan ve 1/10 oranında seyreltilmiş sade karasudaki ve BTEA ilave edilen karasudaki fenolik bileşiklerin konsantrasyonları

	Fenol kons.(mg/L)
Sade karasu	386,20
Karasu+ 0,15mmol BTEA	402,80
Karasu+ 0,05mmol BTEA	385,50

Bu inceleme pH 7'de karasuyun seyrelme oranı ve BTEA derişimine bağılı olarak tekrarlanmıştır. Karasuyun seyreltilmesine bağılı olarak yapılan çalışmada, pH'ı 7 olan 5/400 - 10/400 - 15/400 - 25/400 - 35/400 - 50/400 ve 75/400 oranında seyreltilmiş karasuların 10'ar mL'sine 0,05'er ve 0,15'er mmol BTEA ilave edildi ve fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi (Çizelge 3.12). 5/400 - 10/400 ve 15/400 oranında seyreltilmiş karasular folin ve karbonat reaktifleri katıldıktan sonra bozulma olduğundan (çökelek oluştu), bu oranlar için fenolik bileşik konsantrasyon belirlenmesi yapılamadı.

Çizelge 3.12 Farklı oranlarda seyreltilmiş, pH'ı 7 olan ve BTEA ilave edilen karasudaki fenolik bileşiklerin konsantrasyonları  $C_0=3991$  mg/L

Seyreltme Oranı	$C_0$	5 mmol/L BTEA	15 mmol/L BTEA
25/400	249,44	254,19	
35/400	349,21	353,41	410,55
50/400	498,88	499,13	535,25
75/400	748,31	739,88	741,38

UV spektrometrede BTEA'nın girişim etkisini BTEA'nın derişimine bağı olarak incelemek için, pH 7'de 75/400 oranında seyreltilmiş 6 adet 10'ar ml atık suya sırasıyla 0,025 - 0,05 - 0,075 - 0,10 - 0,15 ve 0,20 mmol BTEA ilave edildikten sonra çalkalama cihazında 1 saat çalkalandıktan sonra santrifüj yapıp UV spektrometrede absorpsiyonlar belirlendi ve aşağıdaki formüle göre de % absorpsanslar belirlendi (Çizelge 3.13). Burada;  $Ab_{sade}$  = Sade karasuyun absorpsansı,  $Ab$  = BTEA katılan karasuyun absorpsansı. Elde edilen % absorpsans değerlerinin BTEA miktarına karşı grafiği Şekil D. 5'dir.

$$\%absorbans = \frac{Ab_{sade} - Ab}{Ab_{sade}} \times 100 \quad (3.2)$$

Çizelge 3.13 Farklı derişimlerde BTEA'nın karasuya ilavesi sonucu absorpsiyon değerleri

BTEA (mmol/L)	BTEA (mg/L)	% absorpsans
2,5	569	2,359
5,0	1138	1,533
7,5	1706	0,102
10,0	2275	2,324
15,0	3413	-2,599
20,0	4550	-7,626



### 3.2.1.2.2 Bentonit ve BTEA Miktarının Optimizasyonu

BTEA'ün bentonit üzerine adsorpsiyonunu incelemek için 0,025 - 0,05 - 0,10 - 0,15 ve 0,20 mmol BTEA 10'ar mL saf suda çözüldü ve üzerine 0,1'er ve 0,2'şer g bentonit ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda 5 dakika karıştırıldıktan sonra çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı ve santrifüj yapıp reaktifler katıldıktan yarım saat sonra çözeltideki BTEA miktarı mmol/L olarak UV spektrometrede 261,92 nm dalga boyunda belirlenerek adsorplanma verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.14). Ayrıca gram bentonit başına mg olarak adsorplanan BTEA miktarları (Şekil D. 6) ve % olarak adsorplanan BTEA miktarları (Şekil 3.9) hesaplanarak başlangıç BTEA konsantrasyonuna (mmol/L) karşı grafiğe geçirildi.

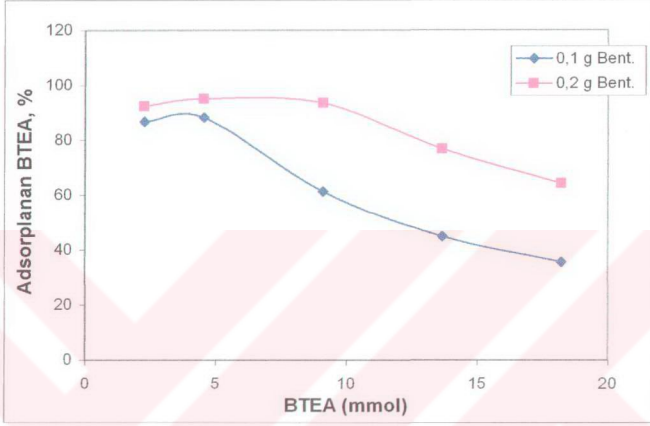
Çizelge 3.14 Farklı derişimlerdeki BTEA çözeltilerinde 0,1 ve 0,2 g bentonit ile BTEA'ün adsorpsiyon değerleri

Başlangıç BTEA (mmol/L)	Adsorplanan (mmol/L)		adsorplanan(mmol)/ adsorban(g)	
	10 g/L Bentonit	20g/L Bentonit	10 g/L Bentonit	20g/L Bentonit
2,28	1,98	2,11	0,20	0,11
4,56	4,02	4,34	0,40	0,22
9,11	5,60	8,54	0,56	0,43
13,67	6,15	10,51	0,61	0,53
18,23	6,50	11,73	0,65	0,59

### 3.2.1.2.3 Bentonit + BTEA Kullanımında Fenol Konsantrasyon Aralığının Belirlenmesi

pH 7'de 25/400, 35/400, 50/400 ve 75/400 oranlarda seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 0,1'er g bentonit konulduktan sonra manyetik karıştırıcıda karıştırılırken 2 dakika sonunda her birine 0,15 mmol BTEA ilave edildi ve karıştırma 5 dakika sürdü. Daha sonra çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı ve santrifüj yapıp UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonu belirlendi (Çizelge 3.15). Ayrıca 75/400 oranında seyreltilmiş karasudan 20 mL alınarak 0,2g bentonit ve yine buna da

0,15 mmol BTEA ilave edilerek aynı işlemler yapıldı. 25/400, 35/400 çözeltileri reaktifler katıldığında bulanma olduğundan, bu çözeltilerdeki fenolik bileşik konsantrasyonu belirlenemedi.



Şekil 3.9 Çözeltideki başlangıç BTEA miktarına (mmol) karşı % olarak adsorplanan BTEA miktarı

Çizelge 3.15 Farklı oranlarda seyreltilmiş karasuya bentonit ile BTEA ilavesinin AHB'leri giderme etkisi

	50/400 seyreltilmiş 10 mL'ye 0,1 g bentonit + 0,15mmol BTEA	75/400 seyreltilmiş 10 mL'ye 0,1 g bentonit + 0,15mmol BTEA	75/400 seyreltilmiş 20 mL'ye 0,2 g bentonit + 0,15mmol BTEA
Çözeltideki kons.(mg/L)	434,61	642,30	651,91
Giderme miktarı (mg/L) (C <sub>0</sub> -C)	84,63	123,00	99,94
g bentonit başına mg olarak adsorblanan fenolik bileşik	8,46	12,30	5,00
Giderme verimi	19,47	19,15	15,33

### 3.2.1.2.4 Farklı Miktar Bentonit ve Farklı Miktar BTEA'ün Adsorpsiyona Etkisi

pH 7'de 75/400 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara farklı miktarlarda bentonit ve BTEA ilavesiyle adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bunun için karasulara bentonit ve BTEA katıldıktan sonra her biri manyetik karıştırıcıda 5'er dakika karıştırıldı ve çalkalama cihazında 1 saat çalkalandıktan sonra santrifüj yapıldı. Daha sonra UV spektrometre ile fenolik bileşik konsantrasyonu belirlendi. Gram bentonit başına mg olarak adsorplanan fenol miktarları Çizelge 3.16'da verilmiştir.

Çizelge 3.16 Gram bentonit başına mg olarak adsorplanan fenolik bileşik miktarları ve fenolik bileşik giderme verimleri  $C_0=642,30$  mg/L

Bentonit ve BTEA miktarı	mg adsorplanan fenolik bileşik / g bentonit	Fenolik bileşik giderme verimi, %
Bentonit, 10 g/L	8,36	13,00
20 g/L	6,45	20,08
40 g/L	4,35	27,10
60 g/L	3,27	30,58
80 g/L	2,49	31,04
Bentonit, 10 g/L + 15 mmol/L BTEA	12,30	19,15
20 g/L + 15 mmol/L BTEA	7,61	23,68
40 g/L + 15 mmol/L BTEA	4,33	26,96
60 g/L + 15 mmol/L BTEA	3,08	28,77
80 g/L + 15 mmol/L BTEA	2,71	33,80
Bentonit, 10 g/L + 2,5 mmol/L BTEA	9,10	14,17
20 g/L + 5 mmol/L BTEA	6,30	19,60
40 g/L + 10 mmol/L BTEA	3,76	23,41
60 g/L + 15 mmol/L BTEA	3,08	28,77
80 g/L + 20 mmol/L BTEA	2,44	30,33

### 3.2.1.2.5 Yüzey Aktif Maddeyi (BTEA) İlave Etme Zamanının Etkisi

pH 7'de 75/400 oranlarda seyreltilmiş 10'ar ml atık suya 0,1 g bentonit ve 0,15 mmol (3413 mg/L) BTEA'ü farklı zamanlarda ilave ederek fenolik bileşik giderme verimleri elde edildi. Bunun için;

1. Örnek: Atık suya bentonit ilave edilip manyatik karıştırıcıda 5 dakika hızlı karıştırma yapıldıktan sonra çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı.

2. Örnek: BTEA atık suya ilave edilip çalkalama cihazında 1 saat çalkalandıktan sonra bentonit ilave edilip manyatik karıştırıcıda 5 dakika hızlı karıştırma yapıldıktan sonra çalkalama cihazında 1 saat daha çalkalandı.

3. Örnek: BTEA ve bentonit atık suya ilave edilip manyatik karıştırıcıda 5 dakika hızlı karıştırma yapıldıktan sonra çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı.

4. Örnek: Bentonit atık suya ilave edilip manyatik karıştırıcıda 2 dakika hızlı karıştırma yapıldıktan sonra BTEA ilave edilerek 3 dakika daha manyatik karıştırıcıda karıştırıldı ve çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı.

5. Örnek: Bentonit atık suya ilave edilip manyatik karıştırıcıda 5 dakika hızlı karıştırma yapıldıktan sonra çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı. Üzerine BTEA ilave edilip çalkalama cihazında 1 saat daha çalkalandı.

Aynı işlemler 0,1 g bentonit yerine 0,2 g bentonit konularak da yapıldı. Daha sonra bütün bu örnekler santrifüj yapıp UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi ve fenolik bileşik giderme verimleri hesaplandı (Çizelge 3.17).

Çizelge 3.17 Yüzey aktif maddenin farklı zamanlarda ilavesine bağlı olarak fenolik bileşik giderme verimleri,%  $C_0 = 713,90\text{mg/L}$

	10 g/L bentonit	20 g/L bentonit
1. Örnek	10,79	19,08
2. Örnek	15,99	23,71
3. Örnek	14,71	23,92
4. Örnek	19,27	23,40
5. Örnek	17,70	23,91

### 3.2.1.2.6 Yüzey Aktif Madde (BTEA) Varlığında Bentonitin Adsorpsiyonuna pH Etkisi

1/9 oranında seyreltilmiş 9'ar ml karasuya 0,2'şer g bentonit ilave edildi. Her biri manyetik karıştırıcıda karıştırılırken pH'ları 2, 5, 7 ve 8'e ayarlandı ve karıştırma devam ederken üzerlerine 1ml çözelti halinde 0.2 mmol BTEA çözeltisi eklendi. Bu durumda 1/10 oranında seyreltilmiş karasular elde edilmiş oldu. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi yaklaşık 3 dk sürdü. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı ve santrifüj yapıldı. Bütün çözeltilerdeki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.18). Verim değerlerinin pH'a karşı grafiği Şekil D. 7'dedir.

Çizelge 3.18 BTEA'lü bentonit ile ham bentonitin farklı pH değerlerinde karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verim değerleri  $C_0 = 404,36 \text{ mg/L}$

pH	Fenol konsantrasyonu (mg/L)		% verim	
	Ham Bentonit	Bentonit+ BTEA	ham Bentonit	Bentonit + BTEA
2	252,43	250,02	37,57	38,17
5	299,35	276,42	25,97	31,64
7	330,42	294,62	18,29	27,14
8	232,78	286,55	42,43	29,14

### 3.2.1.2.7 Yüzey Aktif Madde Varlığında Bentonitin Adsorpsiyonuna Karasuyun Seyreltilmesinin Etkisi

Yüzey aktif madde olarak BTEA varlığında karasuyun seyreltilmesinin bentonitin adsorpsiyona etkisi önce 1/40 - 2/40 - 4/40 ve 6/40 oranlarında seyreltmeler için pH 2'de ve 1/400 - 2/400 - 3/400 - 4/400 seyreltme oranları için pH 7'de incelenmiştir. BTEA ve DMA varlığında ise 5/400 - 10/400 - 15/400 - 25/400 - 35/400 - 50/400 ve 75/400 seyreltme oranları için pH 7'de incelenmiştir.

#### 3.2.1.2.7.1 pH 2'de Yüzey Aktif Madde (BTEA) Varlığında Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi

pH'ı 2 olan ve 1/40 - 2/40 - 4/40 ve 6/40 oranlarında seyreltilen 10'ar mL karasulara 0,2'şer g bentonit konuldu ve manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine 0.2 mmol BTEA ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi yaklaşık 3 dk sürdü. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalanarak santrifüj yapıldı ve sonra çözümlerdeki fenolik bileşik konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip, fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.19) ve fenol konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi (Şekil D. 8)

Çizelge 3.19 pH 2'de BTEA'lü bentonit ile ham bentonitin konsantrasyonları farklı karasulardaki adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verimi, %

Seyreltme Oranı	Fenol kons. (mg/L)(C <sub>0</sub> )	% fenolik bileşik giderme verimi	
		Ham Bentonit	BTEA katılmış bentonit
1/40	103,90	31,42	16,46
2/40	207,79	32,41	27,55
4/40	415,58	36,26	38,49
6/40	623,37	37,41	38,28



### 3.2.1.2.7.2 pH 7'de Yüzey Aktif Madde (BTEA) Varlığında Karasuyun Çok Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi

1/400 - 2/400 - 3/400 ve 4/400 oranında seyreltilmiş ve her biri 1,0 g bentonit içeren 45'şer mL karasulara manyetik karıştırıcıda karıştırırken mL'sinde 0.015 mmol BTEA içeren çözeltiden 5'er mL ilave edildi (toplam hacim 50 mL). Manyetik karıştırıcıda karıştırırken 2 dk içerisinde pH 7'ye ayarlandı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi toplam 5 dk sürdü. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı ve santrifuj yapıldı. Çözeltilerdeki fenolik bileşik konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplanarak (Çizelge 3.20) fenol konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi (Şekil D. 9)

Çizelge 3.20 pH 7'de BTEA'lı bentonit ile ham bentonitin konsantrasyonları farklı karasulardaki adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verimi, %

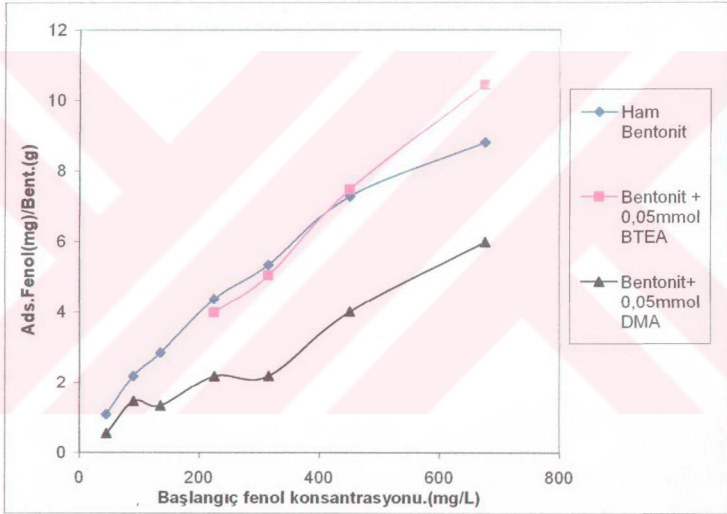
Seyreltme Oranı	Fenol kons. (mg/L)	% fenolik bileşik giderme verimi	
		ham bentonit	BTEA katılmış Bentonit
1/400	8,8	37,22	45,33
2/400	17,6	32,72	37,23
3/400	26,4	32,54	36,48
4/400	35,2	29,58	29,43

### 3.2.1.2.7.3 pH 7'de Yüzey Aktif Madde (BTEA ve DMA) Varlığında Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi

20'şer mL 5/400 - 10/400 - 15/400 - 25/400 - 35/400 - 50/400 ve 75/400 oranında seyreltilmiş karasulara 0.2'şer g bentonit ile birlikte katılan bazı yüzey aktif maddelerin adsorpsiyon üzerine etkisi incelendi. Birine sadece bentonit, birine bentonit ile 0,05 mmol BTEA çözeltisi diğerine ise bentonit ile 0,05 mmol Dimetilamonyum Bromür (DMA) çözeltisi ilave edildi. Karışımlar manyetik karıştırıcıda karıştırırken 5 dk içerisinde pH 7'ye ayarlandı 3 dk daha karıştırmaya



devam edildi. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1saat çalkalandı ve santrifüj yapılarak çözeltideki fenolik bileşik konsantrasyonları UV spektrometrede tayin edilerek gram bentonit başına mg olarak adsorplanan fenol miktarı değerleri hesaplandı (Çizelge C.2) ve fenol miktarına karşı grafiğe geçirildi (Şekil 3.10). Ayrıca % fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.21) ve fenol miktarına karşı grafiğe geçirildi (Şekil D. 10). 5/400 - 10/400 ve 15/400 oranında seyreltilen ve BTEA ilave edilen karasular okuma esnasında reaktifler katılınca bulandıklarından tam doğru değerler elde edilemedi.



Şekil 3.10 Ham bentonit, BTEA'lı bentonit ile DMA'lı bentonitin başlangıç fenolik bileşik konsantrasyonuna göre gram bentonit başına mg olarak adsorplanan fenolik bileşik miktarları

Çizelge 3.21 Ham bentonit, BTEA'lı bentonit ile DMA'lı bentonitin başlangıç fenolik bileşik konsantrasyonuna göre fenolik bileşik giderme verimleri, %

Seyreltme oranı	Fenol kons. (mg/L)	10g/L Ham Bentonit	10g/L Bentonit + 2,5mmol/L BTEA	10g/L Bentonit+ 2,5mmol/L DMA
5/400	45,07	24,07	----	13,09
10/400	90,15	24,20	----	13,50
15/400	135,22	21,03	----	10,75
25/400	225,37	19,38	19,09	10,52
35/400	315,52	16,91	17,25	7,54
50/400	450,74	16,15	17,93	9,68
75/400	676,11	13,03	16,70	9,65

### 3.2.1.2.8 Yüzey Aktif Madde (BTEA) Varlığında Bentonit Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

1/10 oranında seyreltilmiş 10 mL karasulara farklı miktarlarda bentonit ve 0,15'er mmol yüzey aktif madde (BTEA) ilave edilerek adsorpsiyon denemeleri yapıldı. 1 mL karasuya 8'er mL saf su ilave edildi ve üzerine 0,2 - 0,4 - 0,6 ve 0,8 g bentonit ilave edildi. Her biri manyetik karıştırıcıda karıştırılırken pH'ları 2'ye ayarlandı ve karıştırma devam ederken üzerlerine 1 mL'sinde 0.15 mmol yüzey aktif madde (BTEA) içeren çözeltiden 1'er mL ilave edildi. Bu beş karışımın haricinde aynı işlemler sadece bentonit ilave edilenler için de yapıldı. Bunlarında pH'ları 2'ye ayarlandı. Manyetik karıştırıcıda pH ayarlaması ve yüzey aktif madde eklenmesi işlemleri 45 saniyede tamamlandı ve bundan sonra karıştırma işlemine 3 dk devam edildi. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı ve santrifüj yapıldı. Sıvılardaki fenol konsantrasyonları (Çizelge 3.22) UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri (Çizelge 3.23) hesaplandı. Elde edilen verim değerleri bentonit miktarına karşı grafiğe geçirildi (Şekil D. 11).

Çizelge 3.22 Değişen bentonit miktarının seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyon değerleri

Bentonit miktarı (g)	0	20	40	60	80
	Fenolik Bileşik Konsantrasyonları, mg/L				
Bentonit	406,84	258,47	243,07	235,87	230,50
Bentonit + 15mmol/L BTEA	406,84	247,25	244,39	230,16	231,74

Çizelge 3.23 Değişen bentonit miktarının seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verim değerleri

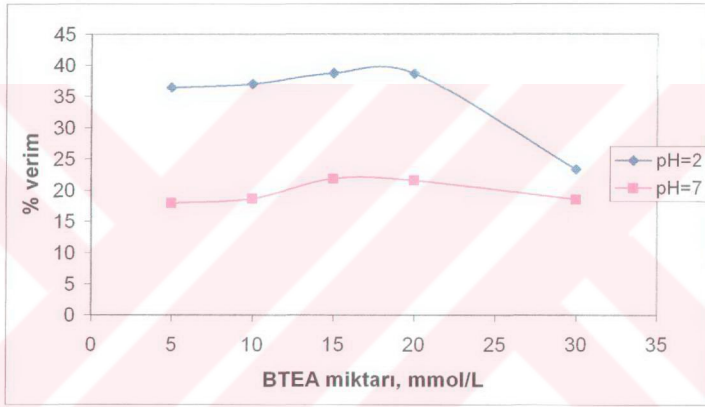
Bentonit miktarı (g)	20	40	60	80
	Fenol Giderme % Verim Değerleri			
Bentonit	36,47	40,25	42,02	43,34
Bentonit + 15mmol/L BTEA	39,23	39,93	43,43	43,04

### 3.2.1.2.9 Yüzey Aktif Madde (BTEA) Miktarının Bentonit Adsorpsiyonuna Etkisi

1/10 oranlarında seyreltilen 10'ar mL karasuya 0,2'şer g bentonit ve 0,05 - 0,1 - 0,15 - 0,2 ve 0,3 mmol BTEA (yüzey aktif madde) katarak adsorpsiyon incelendi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken pH'lar 2'ye ayarlandı ve karıştırma işlemi yaklaşık 3 dk sürdü. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı ve santrifüj yapıldı. Sıvılardaki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip % fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.24). Elde edilen verim değerleri BTEA miktarına (mmol) karşı grafiğe geçirildi (Şekil 3.11).

Çizelge 3.24 Değişen BTEA miktarı ile bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verimleri, %

	Bentonit	Bentonit+ 5 mmol/L BTEA	Bentonit+ 10 mmol/L BTEA	Bentonit+ 15 mmol/L BTEA	Bentonit+ 20 mmol/L BTEA	Bentonit+ 30 mmol/L BTEA
pH=2	36,08	36,49	37,06	38,74	38,67	23,31
pH=7	18,06	17,95	18,67	21,85	21,52	18,52



Şekil 3.11 pH 2 ve 7'de değişik miktarlarda BTEA ilave edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verim değerleri grafiği

### 3.2.1.2.10 Yüzeysel Aktif Madde (BTEA) Varlığında Bentonitin Zamana Bağlı Adsorpsiyonu

1/10 oranında seyreltilmiş 10 mL karasulara 0,2 ve 0,6 g bentonit ve 0,15 yüzeysel aktif madde (BTEA) ilave edilerek zamana bağlı adsorpsiyon denemeleri yapıldı. 1 mL karasuya 8'er mL saf su ilave edildi ve üzerine 0,2 ve 0,6 g bentonit ilave edildi. Her biri manyetik karıştırıcıda karıştırılırken pH'ları 2'ye ayarlandı ve karıştırma devam ederken üzerlerine 1 mL'sinde 0.15 mmol BTEA içeren çözeltiden

1'er mL ilave edildi. Manyetik karıştırıcıda pH ayarlaması ve yüzey aktif madde eklenmesi işlemleri 2 dakikada tamamlandı ve bundan sonra karıştırma işlemine 3 dakika daha devam edildi. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında çalkalanırken, çalkalama esnasında 15nci, 30ncu, 60ncı, 150nci dakika ve 22nci saat sonlarında çözeltilerdeki fenolik bileşik konsantrasyonları (Çizelge 3.25) UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri (Çizelge 3.26) hesaplandı. Elde edilen verim değerleri zamana karşı grafiğe geçirildi (Şekil D. 12).

Çizelge 3.25 Bentonit ve yüzey aktif madde (BTEA) ilave edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyonunun adsorpsiyon zamanıyla değişimi  $C_0 = 406,54$  mg/L

	Süre	15 dk.	30 dk.	60 dk.	150 dk.	22 saat
Bentonit mik. (g/L)		Fenol Konsantrasyon Değerleri (mg/L)				
20	Ham bentonit	275,92	264,98	259,41	255,96	252,87
20	Bentonit + 15mmol/L BTEA	271,85	264,17	249,09	247,83	247,10
60	Ham bentonit	251,89	246,08	237,83	234,86	229,86
60	Bentonit + 15mmol/L BTEA	235,75	235,39	233,84	231,32	228,03

Çizelge 3.26 Bentonit ve yüzey aktif madde (BTEA) ilave edilmiş bentonitin karasuda fenolik bileşik giderme veriminin adsorpsiyon zamanıyla değişimi

	Süre	15 dk.	30 dk.	60 dk.	150 dk.	22 saat
Bentonit mik. (g/L)		Fenol Giderme % Verim Değerleri				
20	Ham bentonit	32,13	34,82	36,19	37,04	37,80
20	Bentonit + 0,15mmol BTEA	33,13	35,02	38,73	39,04	39,22
60	Ham bentonit	38,04	39,47	41,50	42,23	43,46
60	Bentonit + 0,15mmol BTEA	42,01	42,10	42,48	43,10	43,91



### 3.2.1.2.11 Bentonitin Adsorpsiyonuna Polielektrolitlerin Etkisi

pH'ı 2 olan 10'ar mL karasulara 0,4'er g bentonit ile 10 mg Sedipur CF 803 ve Sedipur AF 900 polielektrolitleri katıldı. Bundan başka 10'ar mL karasuya 0,4 g sadece bentonit, 10 mg sadece CF 803, 10 mg sadece AF 900 katıldı ve bütün bunlar 24 saat çalkalandı. Çalkalama sonunda santrifüj yapılarak sıvılardaki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.27). [48]

Çizelge 3.27 Polielektrolit ile bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

$$C_0 = 4339,51 \text{ mg/L}$$

	CF 803	Bentonit + CF 803	Bentonit	Bentonit + AF 900	AF 900
Fenol kons.(mg/L)	4534,82	2926,47	2661,86	2848,09	4245,09
% verim	-4,50	32,56	38,66	34,37	2,18

### 3.2.1.2.12 Bentonitin Adsorpsiyonuna Yüzey Aktif Madde Olarak 1,2,4-Triazol'ün Etkisi

pH'ı 2 olan 10'ar mL karasulara 0,4'er mg bentonit kondu ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken 400, 600, 800, 1000 ve 1200 ppm 1,2,4-triazol içeren 1'er mL 1,2,4 triazol çözeltisi ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya yaklaşık 3 dk devam edildi. Karışım daha sonra çalkalama cihazında yaklaşık 24 saat çalkalandıktan sonra santrifüj yapıldı ve her bir çözeltideki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.28). [37]

Çizelge 3.28 1,2,4-Triazol ile bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

$C_0 = 4328,59 \text{ mg/L}$

	Bentonit	Bentonit+ 400ppm 1,2,4-triazol	Bentonit+ 600ppm 1,2,4-triazol	Bentonit+ 800ppm 1,2,4-triazol	Bentonit+ 1000ppm 1,2,4-triazol	Bentonit+ 1200ppm 1,2,4-triazol
Fenol kons. (mg/L)	2669,40	2659,51	2754,96	2750,22	2714,51	2747,36
% verim	38,33	38,56	36,35	36,46	37,29	36,53

Ayrıca 1/10 oranlarında seyreltilen karasuya 0,2'şer g bentonit ve farklı konsantrasyonlarda 1,2,4-triazol katılarak pH'ı 7'ye ayarlandı. 3 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerlerine 1 mL'sinde 0,05 - 0,1 - 0,15 - 0,2 ve 0,3 mmol 1,2,4-triazol içeren çözeltilerden 1'er mL ilave edildi. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı ve santrifüj yapıldı. Bütün çözeltilerdeki fenolik bileşik konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.29).

Çizelge 3.29 Değişen 1,2,4-triazol konsantrasyonu ile bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %  $C_0 = 386,27 \text{ mg/L}$

	Bentonit	Bentonit+ 0,05mmol 1,2,4-triazol	Bentonit+ 0,1mmol 1,2,4-triazol	Bentonit+ 0,15mmol 1,2,4-triazol	Bentonit+ 0,2mmol 1,2,4-triazol	Bentonit+ 0,3mmol 1,2,4-triazol
Fenol kons. (mg/L)	317,40	329,65	327,10	332,63	334,01	334,99
% verim	17,83	14,66	15,32	13,89	13,53	13,28



### 3.2.1.3 Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyon Çalışmaları

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> asitleri, NH<sub>4</sub>Cl, Tetrabütülamonyum Bromür (TBA), HNO<sub>3</sub>+TBA, BTEA ve DMA ile bentonit değişik yöntemler kullanılarak modifiye edilmiştir. Modifiye edilen bentonitler ile karasuda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

#### 3.2.1.3.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Asidi ile Modifiye Edilmiş Bentonit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.1'deki yönteme göre elde edilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asidi ile modifiye edilmiş bentonitten 0,4'er g doğal pH'daki (4,57) 10<sup>3</sup> ar mL karasuya ilave edildi ve 24 saat çalkalandı. 24 saat sonunda karışımlar tekrar santrifüj yapıldı ve elde edilen sıvılardaki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenerek bentonitlerin % verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.30).

Çizelge 3.30 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

C<sub>0</sub> = 3910,87 mg/L

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Derişimi	0 M	0,5 M	1M	2M	3M	4M
Fenol kons. (mg/L)	2509,93	2550,50	2589,50	2885,39	3338,55	3463,86
% verim	35,82	34,78	33,79	26,22	14,63	11,43

Karasudan 10<sup>3</sup> ar mL alınarak pH'ları NaOH ile 2, 4, 6, 8 ve 10 yapıldı. Bunların üzerine 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile aktifleştirilmiş bentonitten 0,4'er mg ilave edildi ve 24 saat çalkalandı. 24 saat sonunda karışımlar tekrar santrifüj yapılarak asetonlu yöntem ile çözümlerdeki fenolik bileşik konsantrasyonları UV spektrometrede belirlendi. Bunlarla birlikte NaOH ile karasuyun pH'ı 10'a getirilerek bir örnek ve yine pH'ı 10 ve 2'ye getirilerek ve içerisine ham bentonit katılan iki örnek daha

alındı. Elde edilen konsantrasyonlarından fenolik bileşik giderme verimleri hesaplandı (Çizelge 3.31).

Çizelge 3.31 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş bentonitin pH'a bağlı olarak karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %  $C_0 = 4669,20$  mg/L

pH	2	4	6	8	10	2(ham bent.)	10(ham ben.)	10(Sadece NaOH)
Fenol kons. (mg/L)	4425,3	4130,7	3555,6	3173,4	2108,9	2826,7	1947,9	1933,0
% verim	5,22	11,53	23,85	32,04	54,83	39,46	58,28	58,60

### 3.2.1.3.2 NH<sub>4</sub>Cl ile Modifiye Edilmiş Bentonit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.2.1'deki yöntemle göre elde edilen fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası modifiye bentonitden 0,4'er g alınıp pH'ı 2 olan 10'ar mL karasuya ilave edilerek 24 saat çalkalama sonunda santrifüj yapıldı. Elde edilen sıvılardaki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenerek % olarak verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.32).

Çizelge 3.32 NH<sub>4</sub>Cl ile modifiye edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

	Başlangıç	Bentonit (Fırınlama sonrası)	Bentonit (Fırınlama öncesi)	Ham Bentonit
Fenol kons. (mg/L)	4334,24	3675,89	2883,16	2637,39
% verim	----	15,19	33,48	39,15

### 3.2.1.3.3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile Modifiye Edilmiş Bentonit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.3.1'deki yöntemle göre elde edilen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş bentonitden 0,4'er g alınıp pH'ı 2 olan 10'ar mL karasulara katıldı. 24 saat çalkalama sonunda santrifüj yapılarak elde edilen sıvılardaki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip % verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.33).

Çizelge 3.33 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

	Başlangıç	Ham Bentonit	Bentonit+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Bentonit+ H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Fenol kons. (mg/L)	4350,13	2637,48	3750,55	3478,51
% verim	----	39,37	13,78	20,04

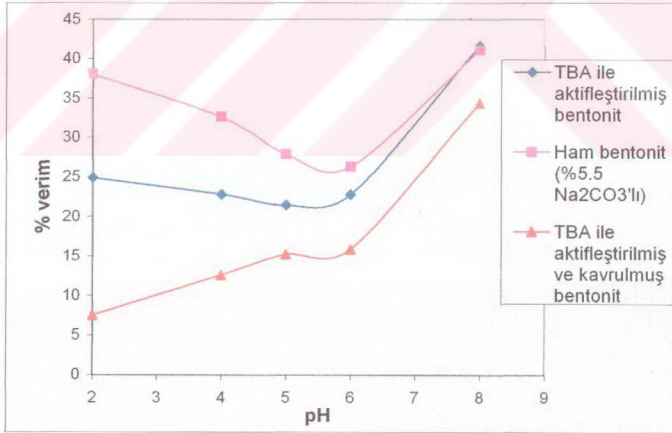
Ayrıca kurutulan borik asit ile modifiye bentonitten 2 g alınıp fırında 400°C'de 2 saat kavrulduktan sonra 0,2 g alınarak 1/10 oranında seyreltilmiş karasuya ilave edildi ve elde edilen karışım manyetik karıştırıcıda karıştırırken pH 2'ye ayarlandı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi 5 dk sürdü. Daha sonra karışım çalkalama cihazında 1 saat çalkalanarak santrifüj yapıldı ve çözeltilerdeki fenol konsantrasyonu UV spektrometrede belirlenip % olarak verim değeri hesaplandı (Çizelge 3.34).

Çizelge 3.34 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş ve kavrulmuş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

	Başlangıç	Ham Bentonit	Bentonit+ H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Fenol kons.(mg/L)	423,54	423,54	289,15
% verim	----	36,28	31,73

### 3.2.1.3.4 TBA ile Modifiye Edilmiş Bentonit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.4'de 70°C'de kurutulmuş elde edilen TBA ile modifiye edilmiş bentonitten 0,4'er g alındı ve daha önce pH'ı 2, 4, 5, 6 ve 8 yapılan 10'ar mL karasuya katılarak 24 saat çalkalandı ve santrifüjlendi. Aynı işlemler 70°C'de kurutulduktan sonra 450°C'de kavrulan TBA ile modifiye bentonit ve TBA ile işlem görmemiş 0,4'er g %5.5 aktifleştirilmiş  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'lu bentonit ile de yapıldı. Çözeltilerdeki fenolik bileşik tayinleri asetonla çöktürmeden sonra fenol tayini yöntemine göre yapılmıştır. Fenolik bileşik giderme verim hesaplamaları için farklı pH'lara (2, 4, 5, 6 ve 8) ayarlanmış atıksulardaki fenolik bileşik konsantrasyonları da ölçülerek her bir pH için başlangıç konsantrasyonları belirlenmiştir. Bütün çözeltilerdeki fenolik bileşik konsantrasyonları (Çizelge C. 3) belirlendikten sonra fenolik bileşik giderme verimleri hesaplanarak Şekil 3.12'de pH'a karşı grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 3.12 TBA ile modifiye ve kavrulmuş bentonitler ile ham bentonitin pH'a karşı karasuda adsorpsiyonu sonucu % fenolik bileşik giderme verimleri

### 3.2.1.3.5 HNO<sub>3</sub> ve HNO<sub>3</sub> + TBA ile Modifiye Edilmiş Bentonit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.5'deki yöntemle göre elde edilen 1N HNO<sub>3</sub> ile işlenmiş bentonitten ve 1N HNO<sub>3</sub> + 0,1M TBA ile işlenmiş bentonitten 0,4'er g alınıp pH'ı 2 olan 10 mL karasuya ilave edilerek 24 saat çalkalama sonunda UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları ölçüldü ve fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.35).

Çizelge 3.35 HNO<sub>3</sub> ve HNO<sub>3</sub> + TBA ile modifiye edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %  $C_0 = 4389,51 \text{ mg/L}$

	Ham Bentonit	Bentonit (HNO <sub>3</sub> )	Bentonit (HNO <sub>3</sub> + TBA)
Fenol kons. (mg/L)	2667,51	3771,80	3728,49
% verim	39,23	14,07	15,06

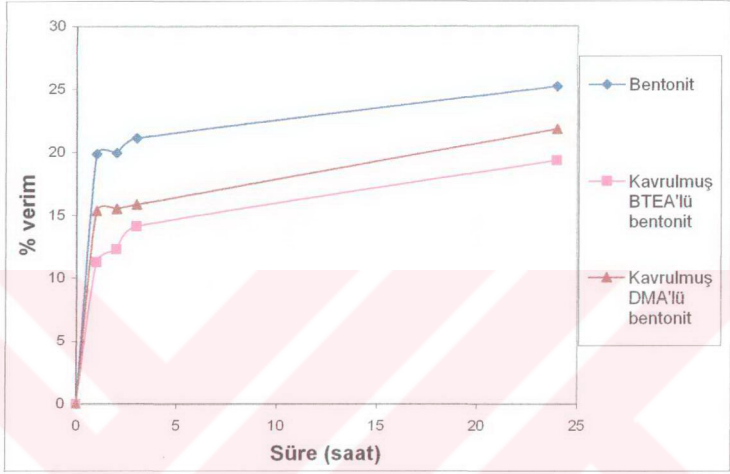
### 3.2.1.3.6 BTEA ve DMA ile Modifiye Edilmiş Bentonit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

#### 3.2.1.3.6.1 BTEA ve DMA ile Modifiye Edilmiş Kavrulmuş Bentonitlerin pH 5'de Adsorpsiyon Çalışmaları

1/4 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara bölüm 2.5.2.6'daki yöntemle göre hazırlanmış BTEA ve DMA ile modifiye edilmiş ve 450 °C'de 2 saat kavrulmuş bentonitten 0,2'şer g ilave edilerek zamana bağlı adsorpsiyon denemeleri yapıldı. Her biri manyetik karıştırıcıda karıştırılırken pH'ları 5'e ayarlandı ve karıştırma işlemi 5 dk devam etti. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazına alınarak burada çalkalamaya devam edildi. 1, 2, 3 ve 24 saat sonunda örnekler alınarak santrifüj yapıldı (her saat için ayrı örnek hazırlandı) ve sıvıdaki fenol konsantrasyonları UV



spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplanarak (Çizelge C.4) zamana karşı grafiğe geçirildi (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 BTEA ve DMA ile modifiye edilmiş kavrulmuş bentonitler ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu % olarak fenolik bileşik giderme verim değerlerinin zamana karşı grafiği

### 3.2.1.3.6.2 BTEA ile Modifiye Edilmiş Bentonitlerin Adsorpsiyonuna Yüzeysel Aktif Madde (BTEA) İlavetinin Etkisi

1/4 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 2'şer tane 0,2'şer g bölüm 2.5.2.6'daki yonteme göre hazırlanmış BTEA ile modifiye edilen (kavrulmamış) bentonitten ve ham bentonitten ilave edildi. Her birinin pH'ı 5'e ayarlandı ve manyetik karıştırıcıda 3 dk. karıştırıldı. Sonra BTEA ile aktive edilmiş bentonit ve saf bentonitin bulunduğu kaplardan birine karıştırma esnasında çözelti halinde 0.2 mmol BTEA ilave edildi (Toplam hacim 10 mL). Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında karıştırılmaya devam edildi ve karışım esnasında 1 saat, 2,5 saat ve 24 saat sonunda bütün çözeltiler 5'er dakika dinlendirildikten sonra çözeltilerdeki fenolik

bileşik konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip % fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.36). Elde edilen verim değerleri zamana karşı grafiğe geçirildi (Şekil D.13).

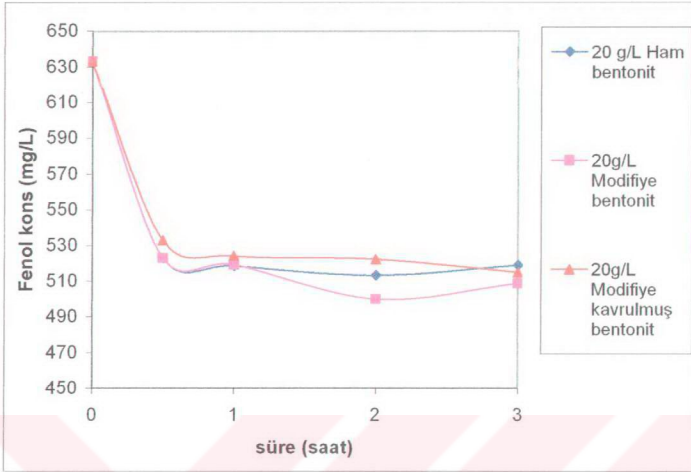
Çizelge 3.36 BTEA ile bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu zamana bağlı olarak fenolik bileşik giderme verimi, %

Süre (saat)	Ham bentonit	Bentonit + 20mmol/L BTEA	BTEA ile modifiye bentonit	BTEA ile modifiye bent. + 20mmol/L BTEA
1	18,50	27,34	14,85	20,59
2,5	21,38	28,25	17,85	20,98
24	24,56	29,85	20,83	24,31

### 3.2.1.3.6.3 BTEA ile Modifiye Edilmiş ve Modifiye Edilip Kavrulmuş Bentonitlerin pH 7'de Adsorpsiyon Çalışmaları

9 mL saf suya 0,2 g bentonit ilave edildikten sonra 30 dakika çalkalandı. Daha sonra 1 mL saf suda çözülmüş 0,15 mmol BTEA ilave edilip (20g/L bentonit - 15mmol/L BTEA çözeltisi) 15 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çalkalama cihazında 3 saat çalkalandı ve süzüldü. Süzme sonucu elde edilen bentonitler 70 °C'de kurutulduktan sonra ve 450 °C'de 2 saat kavruldu. Bu modifiye bentonitten 0,2'şer g alınarak 75/400 oranında seyreltilmiş ve pH'ı 7 yapılmış 10'ar mL karasulara ilave edildi ve çalkalama cihazında çalkalanırken 0,5, 1, 2, 3 ve 24'ncü saatlerde santrifüj yapıp UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonu belirlenerek (Çizelge C. 5) zamana karşı grafiğe geçirildi (Şekil 3.14). Ayrıca fenolik bileşik giderme verim değerleri de hesaplanarak zamana karşı grafiğe geçirildi (Şekil D. 14).





Şekil 3.14 BTEA ile modifiye edilmiş bentonitler ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu çözültide kalan fenolik bileşik konsantrasyonlarının zamana karşı grafiği

Aynı zamanda adsorpsiyon sonucu çözültilerin pH'ları ölçüldüğünde zamanla pH'ın arttığı gözlenmiştir. Çizelge 3.37'de adsorpsiyon sonrası pH değerleri ve Şekil D. 15'de zamana karşı pH'daki değişim verilmektedir.

Çizelge 3.37 Zamanla adsorpsiyon sonucu çözültilerin pH değerleri

süre (saat)	20 g/L Ham bentonit	20 g/L Bentonit / 15mmol/L BTEA
0,0	7,00	7,00
0,5	7,84	7,90
1,0	7,86	7,93
2,0	7,88	7,99
3,0	7,87	8,00
24	8,01	8,00

### 3.2.1.3.6.4 pH 7'de Zaman Etkisi

1/5 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasuların pH'ı 7 yapıldıktan sonra Bölüm 2.5.2.6'da bahsedildiği gibi BTEA ve DMA ile modifiye edilmiş bentonitten 0,2'şer g adsorban ilave edilerek 5 dk. manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonradan 0,2'şer mmol BTEA çözeltisi ilave edilenler manyetik karıştırıcıda 4 dk karıştırılma sonunda 1 dk daha (toplam 5 dk.) karıştırıldılar. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında çalkalanırken 1., 2. ve 3. saat sonunda (her saat için ayrı çözelti hazırlandı) santrifüj yapıldı ve çözeltideki fenolik bileşik konsantrasyon değerleri (Çizelge 3.38) UV spektrometrede belirlenip, fenolik bileşik giderme verim değerleri (Çizelge C.6) ve gram bentonit başına mg olarak adsorplanan fenolik bileşik miktarları hesaplanmıştır (Çizelge 3.39). Ayrıca zamana karşı fenolik bileşik giderme verim değerleri Şekil 3.15'de grafiğe geçirilmiştir.

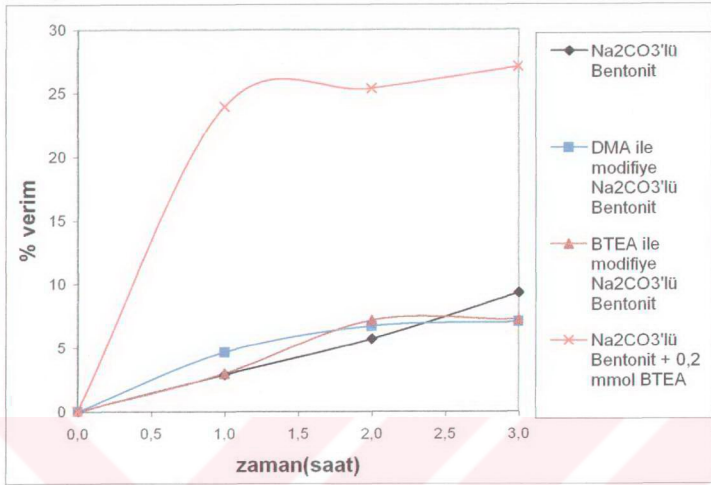
Çizelge 3.38 BTEA ve DMA ile işlenmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu zamana bağlı olarak çözeltideki fenolik bileşik konsantrasyon değerleri

$C_0$  : 660 mg/L

Süre (saat)	Ham $Na_2CO_3$ 'lü Bentonit	DMA ile modifiye $Na_2CO_3$ 'lü Bentonit	BTEA ile modifiye $Na_2CO_3$ 'lü Bentonit	$Na_2CO_3$ 'lü Bentonit + 20 mmol/L BTEA
1	640,68	629,08	640,06	501,87
2	622,11	615,38	612,50	492,46
3	598,37	613,35	612,07	481,28

Çizelge 3.39 BTEA ve DMA ile modifiye edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu gram adsorban başına mg olarak adsorplanan fenolik bileşik miktarlarının zamana bağlı değişim değerleri

Süre (saat)	$Na_2CO_3$ 'lü Ham Bentonit	DMA ile modifiye $Na_2CO_3$ 'lü Bentonit	BTEA ile modifiye $Na_2CO_3$ 'lü Bentonit	$Na_2CO_3$ 'lü Bentonit +20 mmol/L BTEA
1	0,95233	1,53253	0,98353	7,89311
2	1,88094	2,21747	2,36158	8,36335
3	3,06807	2,31924	2,38313	8,92275



Şekil 3.15 BTEA ve DMA ile modifiye edilmiş bentonitler ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verim değerlerinin zamana karşı grafiği

### 3.2.1.4 Fenolik Bileşik Adsorpsiyon Mekanizmasına BTEA Etkisinin İncelenmesi

#### 3.2.1.4.1 Değişik Konsantrasyonlarda BTEA Emdirilmiş Modifiye Bentonitler ile Karasudaki Fenol Adsorpsiyonu Çalışmaları

5'er ml saf suya 0,1'er ve 0,2'şer g bentonit ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 2 dakika hızlı karıştırıldıktan sonra üzerine 0,000 - 0,025 - 0,05 - 0,075 - 0,10 - 0,15 ve 0,20 mmol BTEA içeren 2 ml çözelti ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 3 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra üzerine 37,5 ml karasu ile 22,5 ml saf sudan hazırlanmış ve pH'ı 7 yapılmış karasu çözeltisinden 3 ml ilave edildi ki böylece toplam 10 ml'lik 75/400 oranında seyreltilmiş karasu çözeltileri elde edildi. Elde edilen karışımlar önce manyetik karıştırıcıda 5 dakika hızlı karıştırıldıktan sonra çalkalama cihazında 1 saat çalkalandı ve santrifüj yapıp UV spektrometrede fenolik

bileşik konsantrasyonu belirlenerek fenol giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.40). Elde edilen verim değerleri BTEA miktarına (mg/L) karşı grafiğe geçirildi (Şekil D. 16).

Çizelge 3.40 Değişik konsantrasyonlarda BTEA emdirilmiş saf sudaki modifiye bentonitlerin karasudaki fenolik bileşik giderimi verimleri  $C_0$  : 740 mg/L

BTEA mmol/10ml	Fenol Konsant. (mg/L)		% fenol giderme verimi	
	10g/L bentonit	20g/L bentonit	10g/L bentonit	20g/L bentonit
0,000	625,50	567,94	15,47	23,27
0,025	625,88	582,19	15,43	21,32
0,050	628,50	586,13	15,08	20,80
0,075	612,94	591,56	17,17	20,06
0,100	611,25	580,13	17,42	21,60
0,150	611,25	558,75	17,40	24,49
0,200	602,44	563,25	18,61	23,90

#### 3.2.1.4.2 Bentonitin YüzeY Aktif Madde ile Modifiye İşleminin UV Spektrometre ile Belirlenmesi

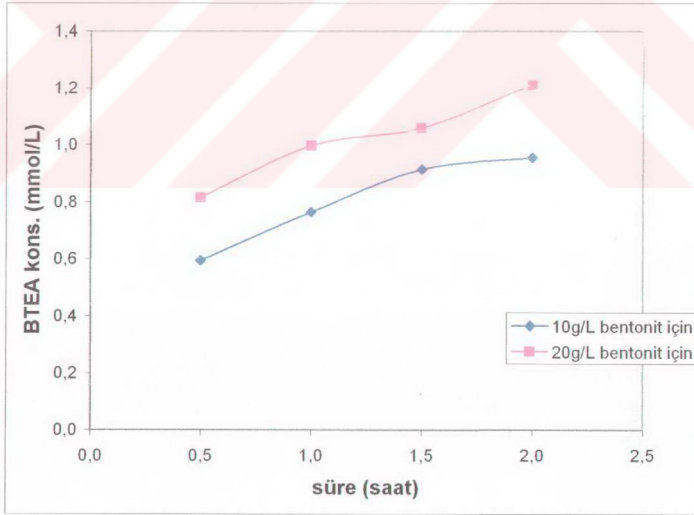
9 mL saf suya 0,2 g bentonit ilave edildikten sonra 30 dakika çalkalandı. Daha sonra 1 mL saf suda çözülmüş 0,15 mmol BTEA ilave edilip (20g/L bentonit - 15mmol/L BTEA çözeltisi) 15 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çalkalama cihazında 3 saat çalkalandı ve süzöldü. Aynı işlemler 0,2 g yerine 0,1 g bentonit ilave edilerek de yapıldı (10 g/L bentonit çözeltisi). Süzöntüdeki BTEA miktarı UV spektrometrede 261,92 nm dalga boyunda belirlendi (Çizelge 3.41).

Çizelge 3.41 Süzüntüdeki BTEA konsantrasyonları

	(mmol/L)
100 mg/0,15 mmol BTEA'lü bentonit	7,27368
200 mg/0,15 mmol BTEA'lü bentonit	3,23430

### 3.2.1.4.2.1 BTEA'ün Desorpsiyon Çalışması

Bölüm 3.2.1.4.2'de 70 °C'de kurutulan 0,2 g/0,15 mmol BTEA'lü bentonitten 0,2 g, 0,1 g/0,15 mmol BTEA'lü bentonitten 0,1g alınarak 10'ar mL saf suya ilave edildi ve çalkalama cihazında çalkalanırken her yarım saatte desorpsiyon olan BTEA miktarı mmol/L olarak UV spektrometrede 261,92 nm dalga boyunda belirlendi (Çizelge C. 7) ve zamana karşı grafiğe geçirildi (Şekil 3.16).



Şekil 3.16 Zamana göre desorpsiyon olan BTEA konsantrasyonları

### 3.2.2 Lüle Taşı ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

#### 3.2.2.1 Ham Lüle Taşı ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Karasuda ham lüle taşı ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında çeşitli faktörlerin adsorpsiyona nasıl etki ettiği araştırıldı. Bu faktörler; karasuyun seyreltilmesi, lüle taşı miktarı, pH, lüle taşının tanecik boyutu ve yüzey aktif madde (BTEA) derişimi.

##### 3.2.2.1.1 Fenolik Bileşik Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Karasudan 0,5 - 1 - 1,5 - 2,5 - 5 ve 10 mL alınarak 10 mL'ye seyreltildi. Seyreltmenin adsorpsiyon üzerine etkisi incelendi. Bu seyreltilmiş karasuların her birine 0,2'şer g lüle taşı ilave edilerek elde edilen karışımlar manyetik karıştırıcıda karıştırırken pH 2'ye ayarlandı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi 5 dk sürdü. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalanarak santrifüj yapıldı ve çözeltilerdeki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.42). [49]

Çizelge 3.42 Seyreltme oranına göre karasuda lüle taşının adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve % fenolik bileşik giderme verim değerleri

Seyreltme Oranı	0,5/10	1/10	1,5/10	2,5/10	5/10	10/10
Fenolik bileşik kons. (mg/L)						
Başlangıç	210	421	634	1051	2103	4206
Adsorpsiyon sonrası	153	311	484	801	1758	3728
% verim	27,14	26,13	23,27	23,87	16,42	11,36



### 3.2.2.1.2 Lüle Taşı Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

1/10 oranında seyreltilmiş karasuya konulan değişik miktarlardaki lüle taşının adsorpsiyonu incelendi. Seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 ve 0,1 g lüle taşı ilave edilerek elde edilen karışımlar manyetik karıştırıcıda karıştırırken pH 2'ye ayarlandı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi 5 dk sürdü. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalanarak santrifüj yapıldı ve çözeltilerdeki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip % verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.43). Manyetik karıştırıcıda karıştırırken 400 mg'dan daha fazla lüle taşı katılan karışımlar pelte gibi oldu. Özellikle 1,0 g katılan erlendenden santrifüj tüpüne zor alındı. [49]

Çizelge 3.43 Değişen lüle taşı miktarının adsorpsiyonu sonucu karasudaki fenolik bileşik konsantrasyonu ve % fenolik bileşik giderme verim değerleri

$$C_0 = 399,96 \text{ mg/L}$$

Lüle Taşı Mikt. (g/L)	20	40	60	80	100
Fenol kons. (mg/L)	295,19	272,53	264,92	256,13	255,17
% verim	26,20	31,86	33,76	35,96	36,20

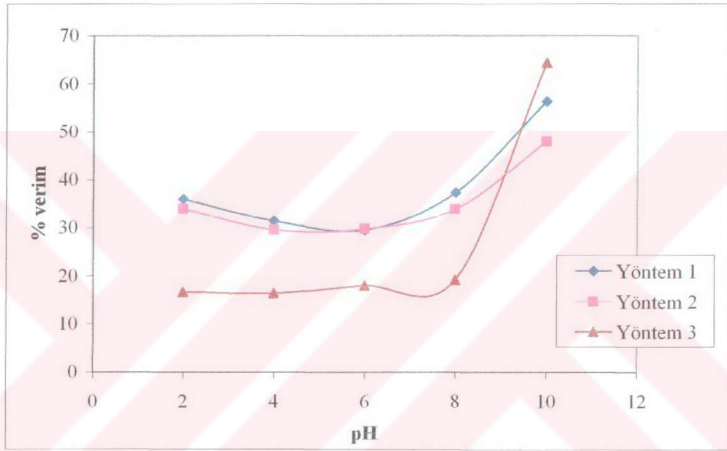
### 3.2.2.1.3 Lüle Taşının pH'a Göre Adsorpsiyonu

pH'a göre % verimleri tespit etmek için lüle taşlarından 5'er gram 50 mL karasuya katılarak adsorpsiyon yaptırıldı. Karasuda doğrudan fenol tayini (yöntem 1) asetonla çöktürmeden sonra fenol tayini (yöntem 2) ve etil asetat ekstraksiyon yöntemi (yöntem 3) olmak üzere üç tür yöntem ile fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi (Çizelge 3.44). Bütün yöntemler ile elde edilen konsantrasyon değerlerinden lüle taşının karasuda pH'a göre % fenolik bileşik giderme verimleri tespit edildi ve bu verim değerleri de pH'a karşı grafiğe geçirildi (Şekil 3.17).



Çizelge 3.44 pH'a göre lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonları, mg/L

pH	0(C <sub>0</sub> )	2	4	6	8	10
Fenol tayini yöntemi	3819,15	2520,60	2690,65	2683,50	2524,15	1990,35
Asetonlu yöntem	3991,00	2553,50	2736,85	2812,50	2499,85	1743,75
Etil asetat ekstraksiyon yöntemi	0,87	0,72	0,73	0,71	0,70	0,31



Şekil 3.17 Lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin pH'a göre değişimi

#### 3.2.2.1.4 Lüle Taşının Tanecik Boyutunun Adsorpsiyona Etkisi

Lüle taşının doğal pH'daki (4,57) karasuda adsorplama sonucu fenolik bileşik giderme verimleri tanecik boyutuna göre karşılaştırıldı. Bunun için 400µm - 600µm - 700µm - 850µm ve 1mm tanecik boyutundaki lüle taşlarından 5'er gram 50 mL karasuya katılarak adsorpsiyon yaptırıldı ve yöntem 2 kullanılarak belirlenen fenolik bileşik konsantrasyonlarından fenolik bileşik giderme verim değerleri tespit edildi (Çizelge 3.45).

Çizelge 3.45 Tanecik boyutuna göre lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonları ve fenolik bileşik giderme verimleri, %

$$C_0 = 3816,15 \text{ mg/L}$$

Tanecik boyutu ( $\mu\text{m}$ )	<400	400-600	600-700	700-850	850-1000
Fenol kons. (mg/L)	2923,05	2831,70	2789,05	2759,80	2655,65
% verim	23,41	25,80	26,92	27,69	30,41

### 3.2.2.2 Yüzeysel Aktif Madde (BTEA) Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

1/10 oranında seyreltilmiş karasuya sabit miktarda lüle taşı ve farklı miktarlardaki (0,03 - 0,10 ve 0,20 mmol) yüzeysel aktif maddenin (BTEA) konulması sonucu adsorpsiyon incelendi. 1 mL karasuya 8 mL saf su ilavesi ile hazırlanmış seyreltilmiş 9'ar mL karasulara lüle taşından 0,2'şer g ilave edilerek elde edilen karışımlar manyetik karıştırıcıda karıştırırken pH 2'ye ayarlandı ve karışımlara sırasıyla 1 mL'sinde 0 - 0,03 - 0,1 ve 0,2 mmol BTEA içeren çözeltilerden 1'er mL ilave edildi. Bu şekilde hacimler 10 mL'ye tamamlanmış oldu. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi 5 dk sürdü. Ayrıca 9 mL saf suda 0.2 mmol BTEA çözerek hazırlanan çözeltinin üzerine 0,2 g lüle taşı ilave edildi ve pH'ı manyetik karıştırıcıda yine 2'ye 2 dk da ayarlandıktan sonra üzerine 1 mL karasu ilave edildi ve karıştırmaya 3 dk. daha devam edildi. Daha sonra bütün karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalanarak santrifüj yapıldı ve çözeltilerdeki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.46). [37]

Çizelge 3.46 Değişen BTEA miktarı ile lüle taşının adsorpsiyonu sonucu karasudaki fenolik bileşik konsantrasyonu ve % fenolik bileşik giderme verim değerleri  $C_0 = 395,36 \text{ mg/L}$

BTEA miktarı (mmol/L)	---	3	10	20	20 (karasu sonradan katılan)
Fenol kons.(mg/L)	291,24	296,34	307,26	361,30	392,16
% verim	26,33	25,05	22,28	8,61	0,81

### 3.2.2.3 Modifiye Lüle Taşı ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

$\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  asitleri, TBA,  $\text{HNO}_3$ +TBA ve 1,2,4-triazol ile lüle taşı değişik yöntemler kullanılarak modifiye edilmiştir. Modifiye edilen lüle taşları ile karasuda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

#### 3.2.2.3.1 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ile Modifiye Edilmiş Lüle Taşı ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.2.2'de elde edilen fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası modifiye lüle taşından 0,4'er g pH'ı 2 olan 10'ar mL karasuya ilave edilerek 24 saat çalkalama sonunda santrifüj yapıldı ve sonra çözümlerdeki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip, fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.47).

Çizelge 3.47  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye edilmiş lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verim değerleri, %

	Başlangıç	Lüle Taşı (Fırınlama sonrası)	Lüle Taşı (Fırınlama öncesi)	Ham Lüle Taşı
Fenol kons. (mg/L)	4334,24	3527,24	3510,30	3465,22
% verim	0,00	18,62	19,01	20,05

#### 3.2.2.3.2 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ve $\text{H}_3\text{BO}_3$ ile Modifiye Edilmiş Lüle Taşı ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.3.2'de elde edilen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile modifiye edilmiş lüle taşından 0,4'er g alınıp pH'ı 2 olan 10'ar mL karasulara katıldı. 24 saat çalkalama sonunda santrifüj yapıldı ve sonra çözümlerdeki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip % fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.48). [41]

Çizelge 3.48 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verim değerleri, %

	Başlangıç	Lüle Taşı+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Lüle Taşı+ H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Ham Lüle Taşı
Fenol kons. (mg/L)	4350,13	3746,54	3501,69	3464,54
% verim	0,00	13,88	19,50	20,36

### 3.2.2.3.3 TBA, HNO<sub>3</sub> ve HNO<sub>3</sub> + TBA ile Modifiye Edilmiş Lüle Taşı ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.5'de elde edilen 1M TBA ile işlenmiş bentonitten ve 1N HNO<sub>3</sub> ile 0,1M TBA ile işlenmiş lüle taşından 0,4'er g alınıp pH'ı 2 olan 10 mL karasuya ilave edilerek 24 saat sonunda UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları ölçüldü ve % fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.49)

Çizelge 3.49 TBA, HNO<sub>3</sub> ve HNO<sub>3</sub> + TBA ile modifiye edilmiş lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verim değerleri, %

	Başlangıç	Lüle Taşı (TBA)	Lüle Taşı (HNO <sub>3</sub> )	Lüle Taşı (HNO <sub>3</sub> +TBA)	Ham LüleTaşı
Fenol kons. (mg/L)	4389,51	3643,50	3632,28	3698,55	3501,95
% verim	0,00	17,00	17,25	15,74	20,22

### 3.2.2.3.4 Karasuda 1,2,4-Triazol ile Modifiye Edilmiş Lüle Taşı ile Zamana Bağlı Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.7'de elde edilen 1,2,4-triazol ile modifiye edilmiş lüle taşı örneklerinin her birine pH'ı 2 olan karasudan 10'ar mL ilave edilerek çalkalama esnasında ilk yarım saat, 1,5 saat, 3 saat ve 24 saat sonunda çökme için karışımlar

5'er dakika bekleldikten sonra sıvılardaki fenol konsantrasyonları (Çizelge 3.50) UV spektrometrede belirlenip % fenolik bileşik giderme verim değerleri (Çizelge 3.51) hesaplandı. [44,45]

Çizelge 3.50 1,2,4-triazol ile modifiye edilmiş lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonun zamanla değişimi

$C_0 = 3945,95 \text{ mg/L}$

		Süre	30 dk.	90 dk.	180 dk.	24 saat
Lüle Taşı miktarı (g/L)		Fenol Konsantrasyon Değerleri (mg/L)				
20	Lüle Taşı + Triazol	3680,72	3559,78	3494,78	3341,00	
40	Lüle Taşı + Triazol	3458,15	3333,94	3279,27	3067,32	
60	Lüle Taşı + Triazol	3198,59	3203,71	3094,58	2916,51	
80	Lüle Taşı + Triazol	3094,51	3069,47	3021,56	2844,90	
100	Lüle Taşı + Triazol	3091,17	3052,24	2973,35	2794,53	

Çizelge 3.51 1,2,4-triazol ile modifiye edilmiş lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu zamana bağlı olarak fenolik bileşik giderme verimi, %

% Fenolik Bileşik Giderme Verim Değerleri						
Lüle Taşı miktarı (g/L)	Süre	30 dk.	90 dk.	180 dk.	24 saat	
20	Lüle Taşı + Triazol	6,72	9,79	11,43	15,33	
40	Lüle Taşı + Triazol	12,36	15,51	16,90	22,27	
60	Lüle Taşı + Triazol	18,94	18,81	21,58	26,09	
80	Lüle Taşı + Triazol	21,58	22,21	23,43	27,90	
100	Lüle Taşı + Triazol	21,66	22,65	24,65	29,18	



### 3.2.3 Zeolit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

#### 3.2.3.1 Ham Zeolit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Karasuda ham zeolit ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında çeşitli faktörlerin adsorpsiyona nasıl etki ettiği araştırıldı. Bu faktörler; karasuyun seyreltilmesi, zeolit miktarı, zeolitın tanecik boyutu, adsorpsiyon süresi, yüzey aktif madde (BTEA) derişimi ve pH.

##### 3.2.3.1.1 Karasuyun Seyreltilmesinin Adsorpsiyona Etkisi

Karasudan 0,5 - 1 - 1,5 - 2,5 - 5 ve 10 mL alınarak 10 mL'ye seyreltildi. Seyreltmenin adsorpsiyon üzerine etkisi incelendi. Bu seyreltilmiş karasuların her birine 0,2'şer g zeolit ilave edilerek elde edilen karışımlar manyetik karıştırıcıda karıştırırken pH 2'ye ayarlandı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi 5 dk sürdü. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalanarak santrifüj yapıldı ve çözeltideki fenol konsantrasyonu UV spektrometrede belirlenip % fenolik bileşik giderme verim değeri hesaplandı (Çizelge 3.52). [49]

Çizelge 3.52 Seyreltilmiş karasuda zeolitın adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

Seyreltme Oranı	0,5/10	1/10	1,5/10	2,5/10	5/10	10/10
Fenolik bileşik kons. (mg/L)						
Başlangıç	210	420	630	1050	2100	4200
Adsorpsiyon sonrası	156	315	500	870	1884	3977
% verim	25,49	25,02	20,65	17,18	10,28	5,30

##### 3.2.3.1.2 Zeolit Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

1/10 oranında seyreltilmiş karasuya konulan değişik miktarlardaki zeolitın adsorpsiyonu incelendi. Seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 ve 0,1 g

zeolit ilave edilerek elde edilen karışımlar manyetik karıştırıcıda karıştırılırken pH 2'ye ayarlandı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi 5 dk sürdü. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalanarak santrifüj yapıldı ve çözeltilerdeki fenol konsantrasyonu UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değeri hesaplandı (Çizelge 3.53). [49]

Çizelge 3.53 Zeolit miktarına bağlı olarak karasuda adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

$$C_0 = 398,16 \text{ mg/L}$$

Zeolit Mikt. (g/L)	20	40	60	80	100
Fenol Kons.(mg/L)	301,07	292,65	280,03	271,33	265,32
% verim	24,38	26,50	29,67	31,85	33,36

### 3.2.3.1.3 Zeolitin Tanecik Boyutunun Adsorpsiyona Etkisi

Zeolitin pH'ı 2 olan karasuda adsorplama sonucu fenolik bileşik giderme verimleri tanecik boyutuna göre karşılaştırılmıştır. Bunun için farklı tanecik boyutundaki zeolitlerden 0,4'er g 10'ar mL karasuya katılarak 24 saat süre çalkalandı ve santrifüj yapıldı. Daha sonra çözeltilerdeki fenolik bileşik konsantrasyonları belirlenerek fenolik bileşik giderme verim değerleri tespit edildi (Çizelge 3.54).

Çizelge 3.54 Tanecik boyutuna göre zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonları ve fenolik bileşik giderme verimi, %

$$C_0 = 394,99 \text{ mg/L}$$

Tanecik boyutu ( $\mu\text{m}$ )	<600	850-1000	1000-1700
Fenol kons. (mg/L)	358,59	359,65	370,92
% verim	9,21	8,95	6,09



### 3.2.3.1.4 Zeolitin Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

1/10 oranında seyreltilmiş karasuya sabit miktarda zeolit konularak zamana göre adsorpsiyon incelendi. 10 mL karasuya 0,2 g zeolit ilave edilerek elde edilen karışımlar manyetik karıştırıcıda karıştırırken pH 2'ye ayarlandı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi 5 dk sürdü. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında çalkalanırken 15 dk., 30 dk., 1 saat ve 2 saat sonunda çözültideki fenol konsantrasyonu UV spektrometrede belirlenip verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.55). [49]

Çizelge 3.55 Zamana bağlı olarak zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve % fenolik bileşik giderme verim değerleri

$$C_0 = 415,54 \text{ mg/L}$$

Süre	15 dk.	30 dk.	60 dk.	120 dk.	24 saat
Fenol kons. (mg/L)	345,16	336,90	332,41	339,61	334,50
% verim	16,94	18,92	20,01	18,27	19,50

### 3.2.3.1.5 Zeolitin Adsorpsiyonuna pH Etkisi

pH'ları 2, 5 ve 7'ye olan 1/10 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 0,2'şer g zeolit ilave edilerek pH'ın adsorpsiyona etkisi incelendi. Bunun için 10'ar mL karasulara bölüm 2.5.2.2.1'de hazırlanışı anlatılan NaCl ile işlem görmüş zeolitten 0,2'şer g ilave edildi. pH ayarlamaları manyetik karıştırıcıda karıştırılırken yapıldı. Manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi 5 dk devam etti. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalandıktan sonra santrifüj yapıldı. Çözültilerdeki fenol konsantrasyonu UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değeri hesaplandı (Çizelge 3.56).

Çizelge 3.56 Zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin pH'a bağlı değişimi

pH	2	5	7
% verim	23,58	14,15	6,81

### 3.2.3.2 Yüzey Aktif Madde (BTEA) Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

1/10 oranında seyreltilmiş karasuya sabit miktarda zeolit ve farklı miktarlardaki yüzey aktif maddenin (BTEA) ilave edilmesi sonucu adsorpsiyon incelendi. 1 mL karasuya 8 mL saf su ilavesi ile hazırlanmış 9'ar mL karasulara bölüm 2.5.2.2.1'de bahsedilen NaCl ile aktifleştirilmiş zeolitten 0,2'şer g ilave edilerek elde edilen karışımlar manyetik karıştırıcıda karıştırırken pH 2'ye ayarlandı ve karışımlara sırasıyla 1 mL'sinde 0 - 0,025 - 0,05 ve 0,1 mmol BTEA içeren çözeltilerden 1'er mL ilave edildi. Bu şekilde hacimler 10 mL'ye tamamlanmış oldu. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi 5 dk sürdü. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalanarak santrifüj yapıldı ve çözeltilerdeki fenol konsantrasyonu UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değeri hesaplandı (Çizelge 3.57). [37]

Çizelge 3.57 Değişen BTEA miktarı ile zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve % fenolik bileşik giderme verim değerleri

$$C_0 = 415,54 \text{ mg/L}$$

BTEA miktarı (mmol/L)	----	2,5	5	10	15
Fenol kons.(mg/L)	314,74	325,05	325,61	341,70	374,00
% verim	24,26	21,78	21,64	17,77	10,00

### 3.2.3.3 Yüzey Aktif Maddeli (BTEA) Ortamda pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

1/10 oranında seyreltilmiş 10 mL karasulara zeolit ve 0,15'er mmol yüzey aktif madde (BTEA) ilave edilerek farklı pH'larda adsorpsiyon denemeleri yapıldı. Bunun için 6 tane 1'er mL karasuya 8'er mL saf su ilave edildi ve her birinin üzerine bölüm 2.5.2.2.1'de bahsedilen NaCl ile işlem görmüş 0,2'şer g zeolit ilave edildi. Bunların ikişerli olarak pH'ları 2, 5 ve 7'ye ayarlandı. pH ayarlamaları manyetik karıştırıcıda karıştırılırken yapıldı. pH ayarlandıktan sonra farklı pH'lardaki karışımların 3 tanesine 1 mL saf su ilave edilirken diğer 3 tanesine 1mL'sinde 0.15

mmol yüzey aktif madde (BTEA) içeren çözeltilerden 1'er mL ilave edildi. Bunların haricinde yine 1 mL karasuya 8 mL saf su katılan üç karışım daha alındı. Bunlardan ikisine işlem görmemiş zeolit, birine DMA ile modifiye edilmiş zeolitten 0,2'şer g ilave edildi. İşlem görmemiş zeolit pH'ları 2'ye ayarlanırken diğerlerinin pH'ı 5'e ayarlandı. İşlem görmemiş zeolitlerden birine yine 0,15 mmol BTEA ilave edilirken diğerlerine 1'er mL saf su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıda pH ayarlaması ve yüzey aktif madde eklenmesi işlemleri 2 dakikada tamamlandı ve bundan sonra karıştırma işlemine 3 dk devam edildi. Daha sonra karışımlar çalkalama cihazında 1 saat çalkalandıktan sonra santrifüj yapıldı. Çözeltilerdeki fenol konsantrasyonu UV spektrometrede belirlenip fenolik bileşik giderme verim değeri hesaplandı (Çizelge 3.58). [37]

Çizelge 3.58 pH'a bağlı olarak yüzey aktif madde (BTEA) ile zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

pH		Fenol kons. (mg/L)	% verim
2	Sade karasu (başlangıç)	412,30	0,00
2	NaCl'ü Zeolit	315,08	23,58
2	NaCl'ü Zeolit + 15mmol/L BTEA	374,00	9,29
5	Sade karasu (başlangıç)	414,32	0,00
5	NaCl'ü Zeolit	355,71	14,15
5	NaCl'ü Zeolit + 15mmol/L BTEA	385,12	7,05
7	Sade karasu (başlangıç)	387,77	0,00
7	NaCl'ü Zeolit	361,37	6,81
7	NaCl'ü Zeolit + 15mmol/L BTEA	385,12	0,68
2	Zeolit	310,21	24,76
2	Zeolit + 15mmol/L BTEA	385,30	6,55
5	DMA ile modifiye zeolit	404,61	2,34

### 3.2.3.4 Modifiye Zeolit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

$\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  asitleri, TBA ve  $\text{HNO}_3$ +TBA ile zeolit değişik yöntemler kullanılarak modifiye edilmiştir. Modifiye edilen zeolit ile karasuda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

#### 3.2.3.4.1 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ile Modifiye Edilmiş Zeolit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.2.1’de elde edilen fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası modifiye zeolitten 0,4’er g pH’ı 2 olan 10’ar mL karasuya ilave edilerek 24 saat çalkalama sonunda santrifüj yapıldı. Elde edilen sıvılardaki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenerek fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.59).

Çizelge 3.59  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye edilmiş zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

	Başlangıç	Zeolit (Fırınlama sonrası)	Zeolit (Fırınlama öncesi)	Ham Zeolit
Fenol kons. (mg/L)	4334,24	4047,33	3971,49	3949,64
% verim	0,00	6,62	8,37	8,87

#### 3.2.3.4.2 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ve $\text{H}_3\text{BO}_3$ ile Modifiye Edilmiş Zeolit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.3.1’de elde edilen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile modifiye edilmiş zeolitten 0,4’er g alınıp pH’ı 2 olan 10’ar mL karasulara katıldı. 24 saat çalkalama sonunda santrifüj yapılarak elde edilen sıvılardaki fenol konsantrasyonları UV spektrometrede belirlenip % verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.60).

Çizelge 3.60 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

	Başlangıç	Zeolit +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Zeolit + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Ham Zeolit
Fenol kons. (mg/L)	4350,13	4320,34	4096,74	3963,40
% verim	0,00	0,68	5,83	8,89

Ayrıca kurutulan borik asitli zeolitten 2 g alınıp fırında 400 °C'de 2 saat kavrulduktan sonra 0,2 g alınarak 1/10 oranında seyreltilmiş karasuya ilave edildi ve elde edilen karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılırken pH 2'ye ayarlandı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi 5 dk sürdü. Daha sonra karışım çalkalama cihazında 1 saat çalkalanarak santrifüj yapıldı ve çözeltideki fenol konsantrasyonu UV spektrometrede belirlenip % verim değeri hesaplandı (Çizelge 3.61).

Çizelge 3.61 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş ve kavrulmuş zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

	Başlangıç	Ham Zeolit	Zeolit+ H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Fenol Kons.(mg/L)	423,54	318,08	383,58
% verim	0,00	24,90	9,43

#### 3.2.3.4.3 TBA, HNO<sub>3</sub> ve HNO<sub>3</sub> + TBA ile Modifiye Edilmiş Zeolit ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.5'de elde edilen 1M TBA ile modifiye zeolitten ve 1N HNO<sub>3</sub> + 0,1M TBA modifiye zeolitten 0,4'er g alınıp pH'ı 2 olan 10 mL karasuya ilave edilerek 24 saat sonunda UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi ve fenolik bileşik giderme verim değerleri hesaplandı (Çizelge 3.62)

**Çizelge 3.62 TBA ve HNO<sub>3</sub> + TBA ile modifiye edilmiş zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %**  $C_0 = 4389,51 \text{ mg/L}$

	Zeolit (TBA)	Zeolit (HNO <sub>3</sub> )	Zeolit (HNO <sub>3</sub> +TBA)	Ham Zeolit
Fenol kons.(mg/L)	4144,06	4289,44	4217,97	3998,84
% verim	5,59	2,28	3,91	8,90

### **3.2.4 Aktif Karbon ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları**

Bölüm 2.5.3.1 ve 2.5.3.2’de hazırlanışları açıklanan pirinadan hazırlanan karbonlar ile ve ticari aktif karbon ile karasuda karasuyun seyreltilmesine, adsorban miktarına, pH’a ve zamana bağlı olarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Üç tür karbonun karşılaştırılmalı grafikleri ticari aktif karbon ile karasuda adsorpsiyon çalışmaları bölümünde verilmiştir.

#### **3.2.4.1 Karbonlaştırılmış Pirina (Karbon 1) ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları**

Bölüm 2.5.3.1’de elde edilen karbon 1 ile karasuda karasuyun seyreltilmesine, adsorban miktarına, pH’a ve zamana bağlı olarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

##### **3.2.4.1.1 Karasuyun Seyrelmesinin Adsorpsiyona Etkisi**

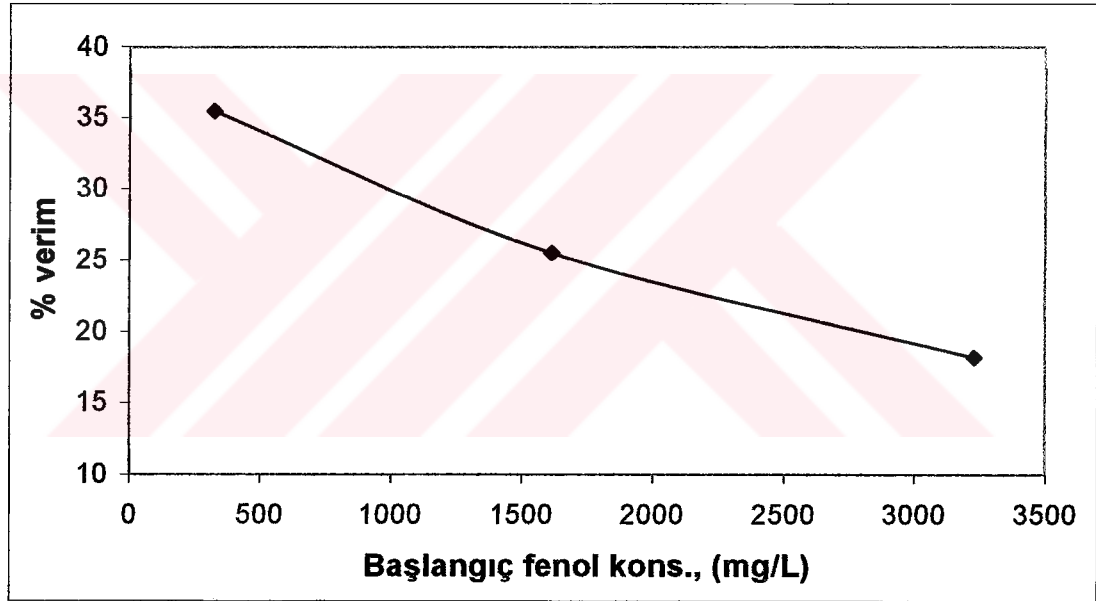
pH’ı 2 olan ve 1/10, 5/10 ve 10/10 oranında seyreltilmiş 10’ar mL karasulara bölüm 2.5.3.1’deki sülfürik asit ile pirinadan hazırlanan karbon 1’den 0,4’er g katılarak çalkalama cihazında 24 saat çalkalama sonucunda santrifüj yapıldı ve UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi. Çizelge 3.63’de



adsorplanan fenol konsantrasyonu, Şekil 3.18’de ise fenolik bileşik giderme verimi başlangıç fenolik bileşik konsantrasyonuna göre verilmiştir.

Çizelge 3.63 Karasuyun seyreltilmesine göre sülfürik asit ile pirinadan hazırlanan karbon 1 ile adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme miktarları

Seyreltme Oranı	Fenol Miktarı(mg/L)	C <sub>0</sub> -C (mg/L)
1/10	322,81	114,44
5/10	1614,05	411,78
10/10	3228,15	587,55



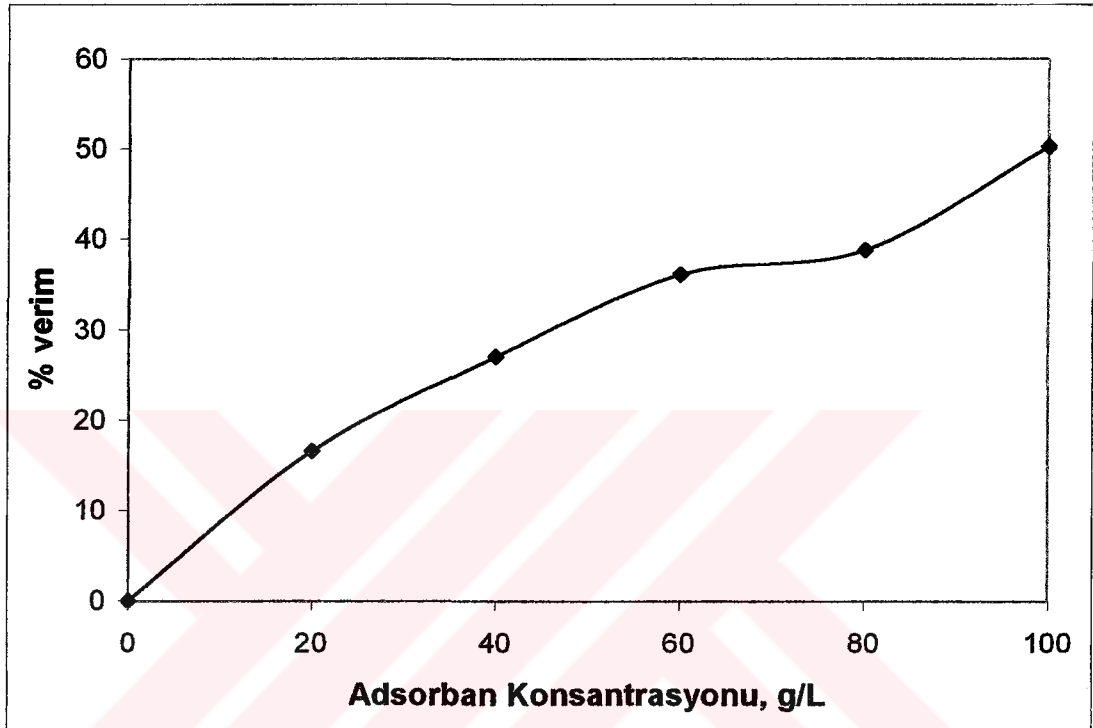
Şekil 3.18 Karasuyun seyreltilmesine göre karbon 1 ile karasuda adsorpsiyon sonucu başlangıç fenol konsantrasyonuna karşı fenolik bileşik giderme verimi, %

#### 3.2.4.1.2 Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

pH'ı 2 olan ve 5/10 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 ve 1,0 g karbon 1 katılarak çalkalama cihazında 24 saat çalkalama sonucunda santrifüj yapıldı ve UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi. Çizelge 3.64’de adsorplanan fenol konsantrasyonu, Şekil 3.19’da ise fenolik bileşik giderme verimi adsorban miktarına göre verilmiştir.

Çizelge 3.64 Karbon 1 ile karasuda adsorpsiyon sonucu karbon miktarına göre fenolik bileşik giderme miktarları  $C_0 = 1466,36$  mg/L

Adsorban Miktarı (g/L)	20	40	60	80	100
$C_0-C$ (mg/L)	242,37	395,70	529,49	569,20	736,87



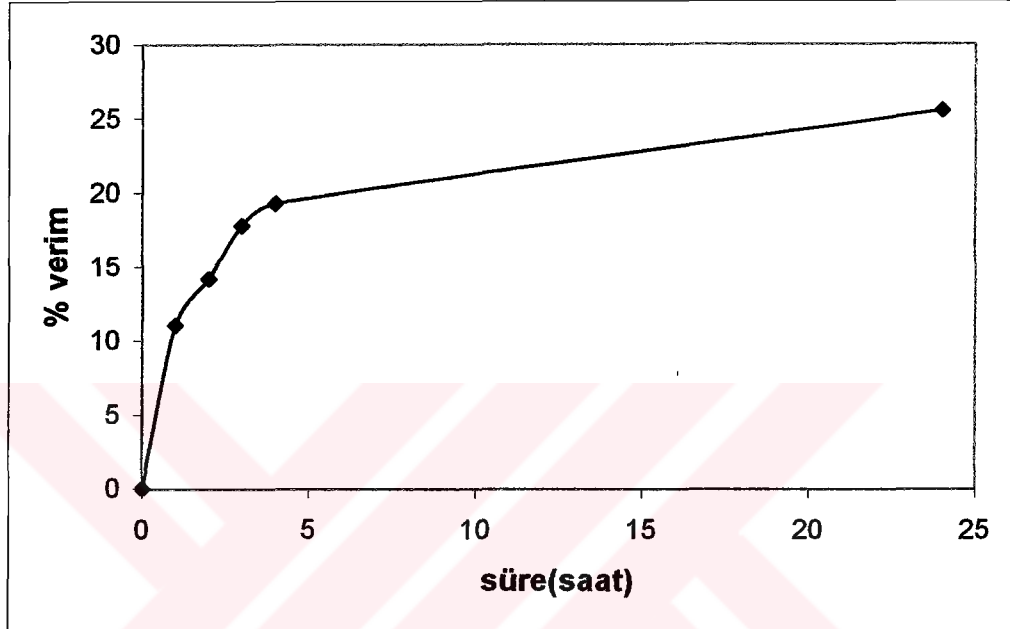
Şekil 3.19 Karbon 1 ile adsorpsiyon sonucu karbon miktarına karşı fenolik bileşik giderme verimi, %

#### 3.2.4.1.3 Zamanın Adsorpsiyona Etkisi

pH'ı 2 olan ve 5/10 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 0,4'er g karbon 1 ilave edilerek çalkalamaya bırakıldı. 1, 2, 3, 4 ve 24 üncü saatlerde UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi. Çizelge 3.65'de adsorplanan fenol konsantrasyonu, Şekil 3.20'de ise zamana göre fenolik bileşik giderme verimi verilmiştir.

Çizelge 3.65 Zamana bağlı olarak karbon 1'in karasudan fenolik bileşik giderme miktarları ( $C_0-C$ ), mg/L  $C_0 = 1614,08$  mg/L

Süre (saat)	1	2	3	4	24
$C_0-C$ (mg/L)	177,96	228,81	287,42	311,715	411,78



Şekil 3.20 Karbon 1'in fenolik bileşik giderme veriminin zamana göre değişimi

### 3.2.4.2 Pirinadan Yapılan Aktif Karbon (Karbon 2) ile Karasuda Adsorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 2.5.3.2'de elde edilen aktif karbon (karbon 2) ile karasuda karasuyun seyreltilmesine, adsorban miktarına, pH'a ve zamana bağlı olarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

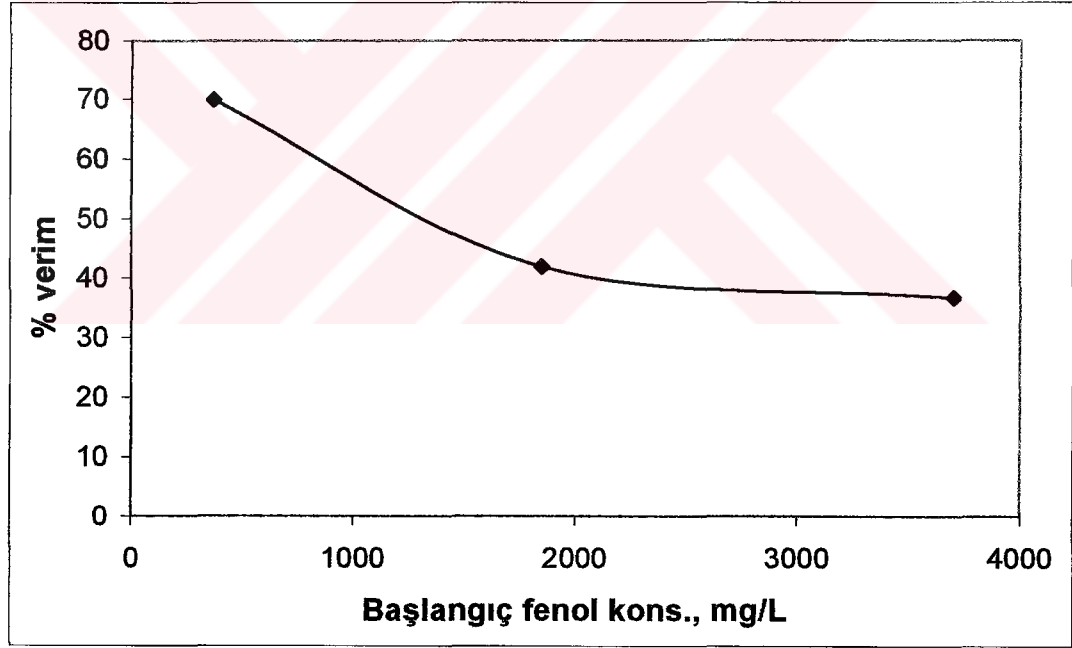
#### 3.2.4.2.1 Karasuyun Seyrelmesinin Adsorpsiyona Etkisi

pH'ı 2 olan ve 1/10, 5/10 ve 10/10 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara bölüm 2.5.3.2'deki pirinadan hazırlanan karbon 2'den 0,4'er g katılarak çalkalama

cihazında 24 saat çalkalama sonucunda santrifüj yapıldı ve UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi. Çizelge 3.66'da adsorplanan fenol konsantrasyonu, Şekil 3.21'de ise başlangıç fenol konsantrasyonuna göre fenolik bileşik giderme verimi verilmiştir.

Çizelge 3.66 Karasuyun seyreltilmesine göre karbon 2 ile adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme miktarları

Seyreltme Oranı	Fenol Miktarı(mg/L)	C <sub>0</sub> -C (mg/L)
1/10	369,96	258,84
5/10	1849,80	776,35
10/10	3699,66	1360,52



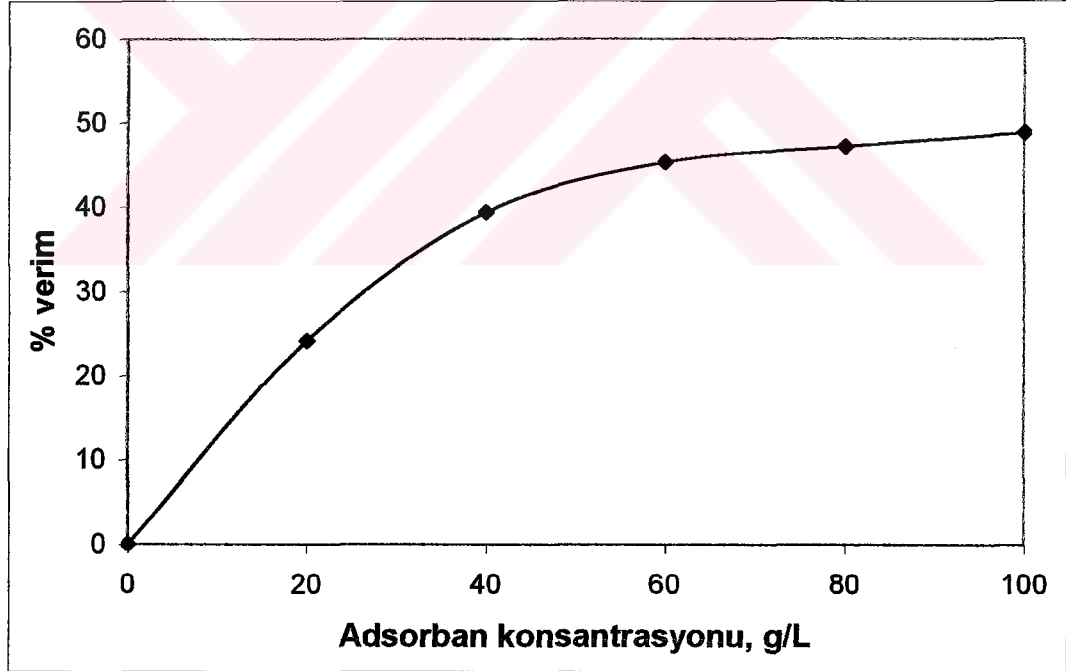
Şekil 3.21 Karasuyun seyreltilmesine göre karbon 2 ile karasuda adsorpsiyon sonucu başlangıç fenol konsantrasyonuna karşı fenolik bileşik giderme verimi, %

### 3.2.4.2.2 Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

pH'ı 2 olan ve 5/10 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 ve 1,0 g karbon 2 katılarak çalkalama cihazında 24 saat çalkalama sonucunda santrifüj yapıldı ve UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi. Çizelge 3.67'de adsorplanan fenol konsantrasyonu, Şekil 3.22'de ise fenolik bileşik giderme verimi adsorban miktarına göre verilmiştir.

Çizelge 3.67 Karbon 2 ile adsorpsiyon sonucu aktif karbon miktarına göre fenolik bileşik giderme miktarları  $C_0 = 1817,41 \text{ mg/L}$

Adsorban Miktarı (g/L)	20	40	60	80	100
$C_0 - C$ (mg/L)	438,155	716,03	824,045	857,105	887,19



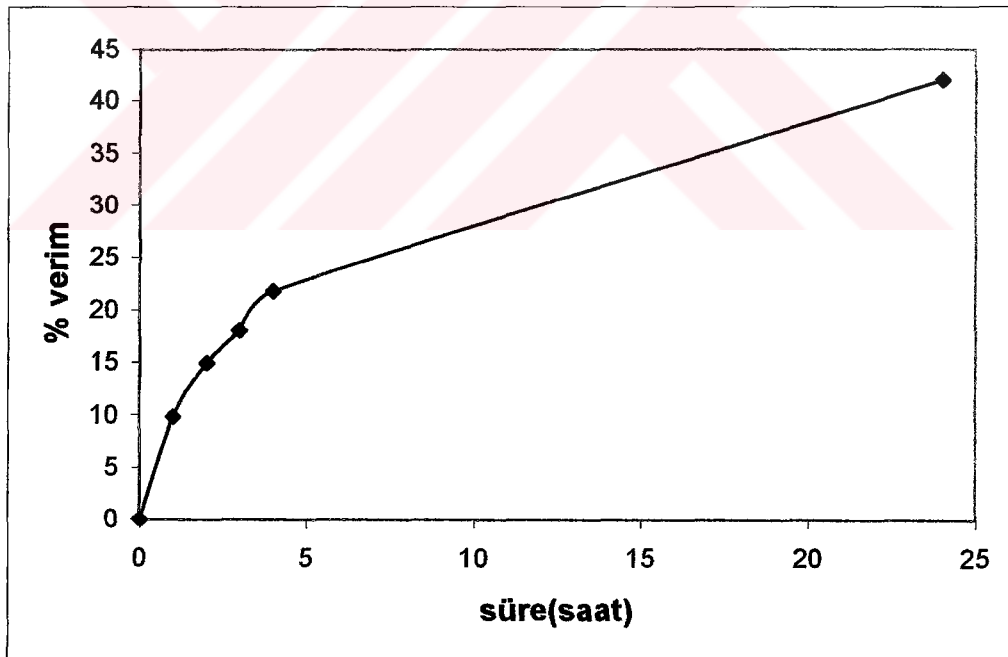
Şekil 3.22 Karbon 2 ile adsorpsiyon sonucu aktif karbon miktarına karşı fenolik bileşik giderme verimi, %

### 3.2.4.2.3 Zamanın Adsorpsiyona Etkisi

pH'ı 2 olan ve 5/10 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 0,4'er g karbon 2 ilave edilerek çalkalamaya bırakıldı. 1, 2, 3, 4 ve 24 üncü saatlerde UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi. Çizelge 3.68'de adsorplanan fenol konsantrasyonu, Şekil 3.23'de ise zamana göre fenolik bileşik giderme verimi verilmiştir.

Çizelge 3.68 Zamana bağlı olarak karbon 2'nin karasudan fenolik bileşik giderme miktarları ( $C_0-C$ ), mg/L  $C_0 = 1504,5$  mg/L

Süre (saat)	1	2	3	4	24
$C_0-C$ (mg/L)	147,91	224,985	271,45	328,095	631,97



Şekil 3.23 Karbon 2'nin fenolik bileşik giderme veriminin zamana göre değişimi

### 3.2.4.3 Ticari Aktif Karbon ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

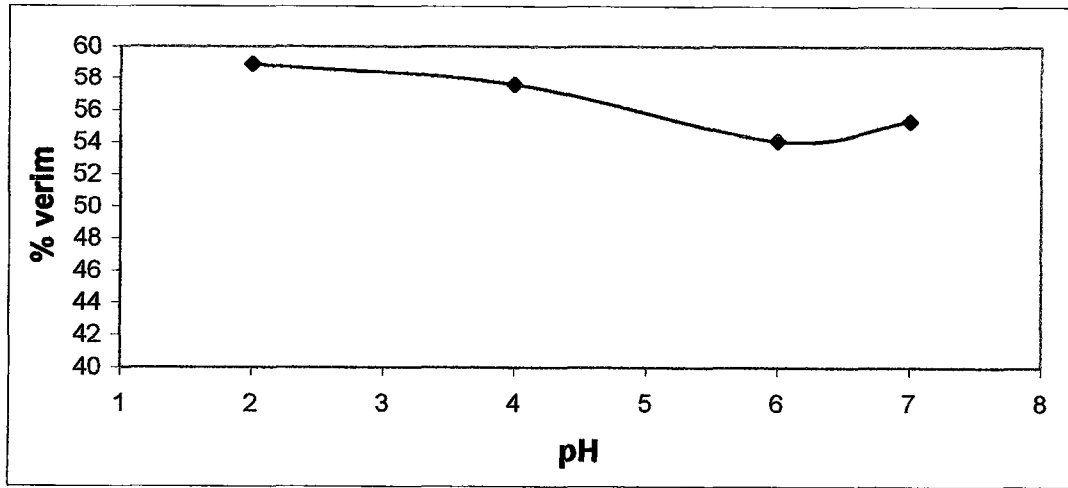
Ticari aktif karbon ile karasuda karasuyun seyreltilmesine, adsorban miktarına, pH'a ve zamana bağlı olarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Ticari aktif karbon ile yapılan çalışmaların sonuçları diğer pirinadan yapılan karbonlar ile yapılan çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmalı olarak grafiğe geçirilmiştir.

#### 3.2.4.3.1 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

5/10 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasuların pH'ları 4, 6, 7, 8 ve 10'a ayarlanıp içerisine 0,4'er g ticari aktif karbon ilave edilerek çalkalama cihazında 4 saat çalkalandı ve santrifüj yapıp UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi. Çizelge 3.69'da adsorplanan fenol konsantrasyonu, Şekil 3.24'de ise pH'a göre fenolik bileşik giderme verimi verilmiştir.

Çizelge 3.69 Ticari aktif karbon ile karasuda adsorpsiyon sonucu pH'a göre fenolik bileşik giderme miktarları

pH	2	4	6	7
Başlangıç ( $C_0$ )	1832	1767	1824	1672
$C_0-C$ (mg/L)	1079	1018	987	925



Şekil 3.24 Ticari aktif karbonun fenolik bileşik giderme veriminin zamana göre değişimi

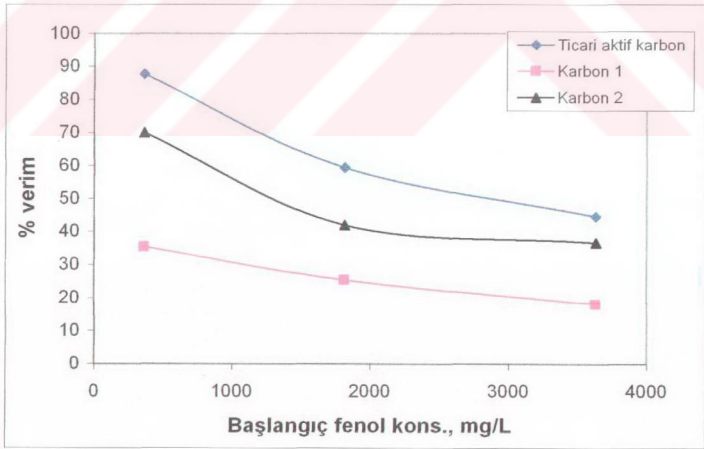


### 3.2.4.3.2 Karasuyun Seyrelmesinin Adsorpsiyona Etkisi

Ticari karbon ile de diğer pirinadan hazırlanan karbonlar ile yapıldığı gibi pH'ı 2 olan ve 1/10, 5/10 ve 10/10 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 0,4'er g ticari aktif karbon katılarak çalkalama cihazında 24 saat çalkalama sonucunda santrifüj yapıldı ve UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi. Çizelge 3.70'de adsorplanan fenol konsantrasyonu, Şekil 3.25'de ise başlangıç fenol konsantrasyonuna göre fenolik bileşik giderme verimi verilmiştir.

Çizelge 3.70 Karasuyun seyreltilmesine göre ticari aktif karbon ile adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme miktarları

Seyreltme Oranı	Fenol Miktarı(mg/L)	C <sub>0</sub> -C (mg/L)
1/10	363,31	318,56
5/10	1816,55	1078,75
10/10	3633,10	1623,13



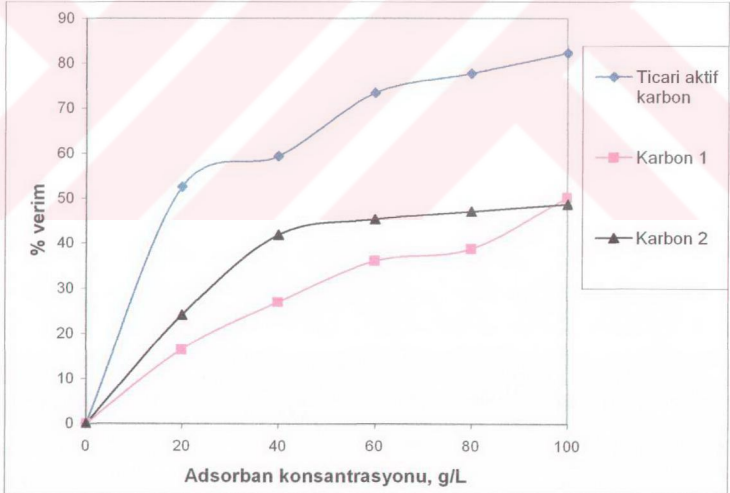
Şekil 3.25 Karasuyun seyreltilmesine göre ticari aktif karbon ve pirinadan yapılan karbonlar ile karasuda adsorpsiyon sonucu başlangıç fenol konsantrasyonuna karşı fenolik bileşik giderme verimleri, %

### 3.2.4.3.3 Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

pH'i 2 olan ve 5/10 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 ve 1,0 g ticari aktif karbon katılarak çalkalama cihazında 24 saat çalkalama sonucunda santrifüj yapıldı ve UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi. Çizelge 3.71'de adsorplanan fenol konsantrasyonu, Şekil 3.26'da ise fenolik bileşik giderme verimi adsorban miktarına göre verilmiştir.

Çizelge 3.71 Ticari aktif karbon ile adsorpsiyon sonucu aktif karbon miktarına göre fenolik bileşik giderme miktarları, mg/L  $C_0 = 1817,41$  mg/L

Aktif Karbon Miktarı (g/L)	20	40	60	80	100
$C_0-C$ (mg/L)	1909,44	2540,44	2669,78	2826,45	2990,56



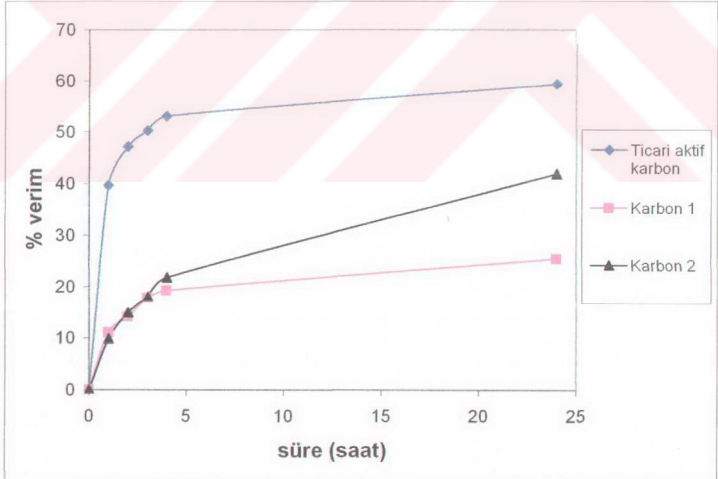
Şekil 3.26 Ticari aktif karbon ve pirinadan yapılan karbonlar ile karasuda adsorpsiyon sonucu adsorban miktarına bağlı olarak fenolik bileşik giderme verimleri, %

### 3.2.4.3.4 Zamanın Adsorpsiyona Etkisi

pH'ı 2 olan ve 5/10 oranında seyreltilmiş 10'ar mL karasulara 0,4'er g ticari aktif karbon ilave edilerek çalkalamaya bırakıldı. 1, 2, 3, 4 ve 24 üncü saatlerde UV spektrometrede fenolik bileşik konsantrasyonları belirlendi. Çizelge 3.72'de adsorplanan fenol konsantrasyonu, Şekil 3.27'de ise zamana göre fenolik bileşik giderme verimi verilmiştir.

Çizelge 3.72 Zamana bağlı olarak ticari aktif karbonun karasudan fenolik bileşik giderme miktarları ( $C_0-C$ ), mg/L  $C_0=1816,55$  mg/L

Süre (saat)	1	2	3	4	24
$C_0-C$ (mg/L)	721,265	857,215	913,75	964,895	1078,75



Şekil 3.27 Ticari aktif karbon ve pirinadan yapılan karbonlar ile karasuda adsorpsiyon sonucu zamana bağlı olarak fenolik bileşik giderme verimleri, %

### 3.2.5 Adsorbanların İzoterm Çalışmaları

İzotermal denge verileri Freundlich ve Langmuir izoterm eşitlikleri uygulamasıyla değerlendirilir. Langmuir model;

$$C_e / q_e = 1 / K_L S_M + C_e / S_M \quad (3.3)$$

eşitliği ile gösterilir. Burada  $S_M$  (mg/g) yüzey üzerinde tek tabakaya ilişkin adsorpsiyonun maksimum miktarıdır.  $q_e$  (mg/g) adsorplanan fenol miktarıdır.  $K_L$  (L/g) Langmuir sabitidir.  $C_e$  fenol çözeltilisinin denge sıvı faz konsantrasyonudur. Freundlich model;

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

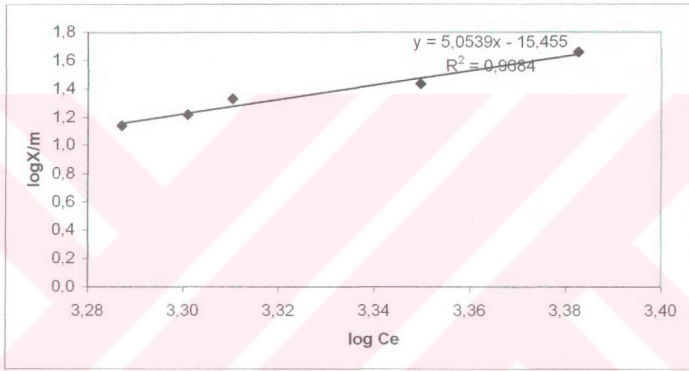
eşitliği ile gösterilir. Burada  $K_F$  Freundlich sabitidir ve adsorpsiyon kapasitesinin göstergesidir.  $1/n$  adsorpsiyonun tercihliliğini gösterir.  $1/n$  değeri sıfıra yaklaştıkça heterojenlik daha tercihli olur. Freundlich model oldukça yüksek heterojen yüzeyler için uygun olarak değerlendirilir. Freundlich izoterm düşük konsantrasyonlarda önemli derecede adsorpsiyon olduğunu fakat yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyon veriminin çok da önemli olmadığını gösterir. Diğer taraftan Langmuir model homojen yüzeyler için kullanılır ve adsorbanın dış yüzeyinde adsorplananın tek tabaka halinde adsorlandığını gösterir.

#### 3.2.5.1 Bentonitin İzoterm Değerleri

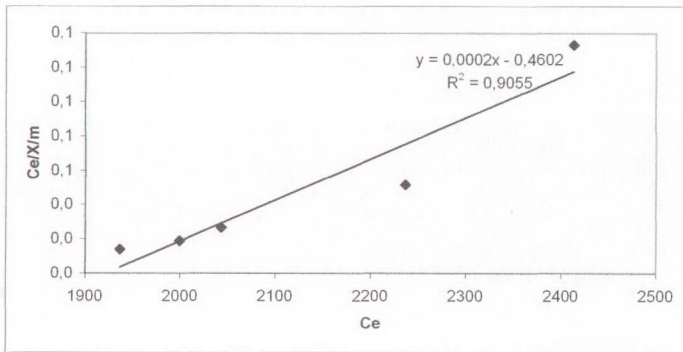
Bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu çözeltideki fenolik bileşik konsantrasyon değerleri UV spektrometrede belirlenerek bu değerlerden Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler (Çizelge 3.73) tespit edilmiştir. Burada;  $m$ =adsorban miktarı,  $C_e$ =çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyonu,  $C_0$ =karasuda başlangıçtaki fenolik bileşik konsantrasyonu,  $X(C_0-C_e)$ =Adsorplanan miktar. Bu değerlere göre Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 3.28 ve 3.29'da dir.

Çizelge 3.73 Bentonitin karasuda adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler  $C_0 = 3319,20 \text{ mg/L}$

Adsorban miktarı, m, (g/L)	Langmuir değerleri		Freundlich değerleri	
	$C_e$ (mg/L)	$C_e/X/m$	Log $C_e$	Log (X/m)
20	2413,20	0,1332	3,38	1,6561
40	2236,60	0,0516	3,35	1,4324
60	2043,05	0,0267	3,31	1,3278
80	1999,50	0,0189	3,30	1,2174
100	1936,65	0,0140	3,29	1,1407



Şekil 3.28 Bentonitin adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği



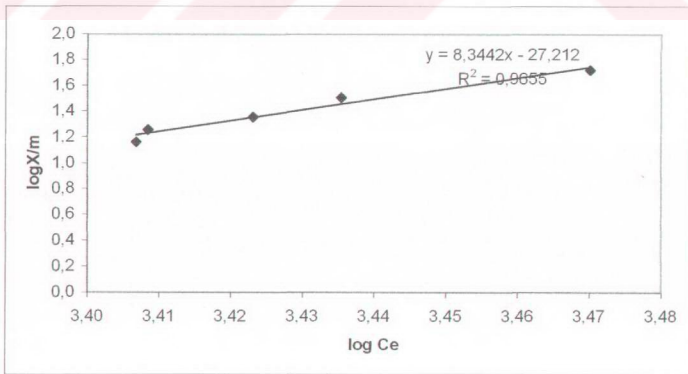
Şekil 3.29 Bentonitin adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği

### 3.2.5.2 Lüle Taşının İzoterm Değerleri

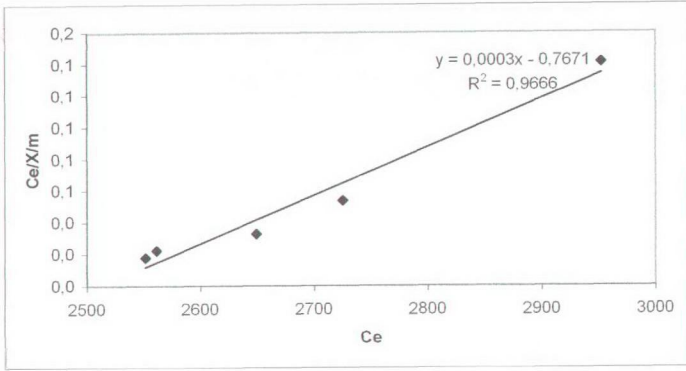
Lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu çözeltideki fenolik bileşik konsantrasyon değerleri UV spektrometrede belirlenerek bu değerlerden Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler (Çizelge 3.74) tespit edilmiştir. Burada;  $m$ =adsorban miktarı,  $C_e$ =çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyonu,  $C_0$ =karasuda başlangıçtaki fenolik bileşik konsantrasyonu,  $X(C_0-C_e)$ =Adsorplanan miktar. Bu değerlere göre Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 3.30 ve 3.31'de dir.

Çizelge 3.74 Lüle taşının karasuda adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler  $C_0 = 3999,6$  mg/L

Adsorban miktarı, $m$ , (g/L)	Langmuir değerleri		Freundlich değerleri	
	$C_e$ (mg/L)	$C_0/X/m$	Log $C_e$	Log ( $X/m$ )
20	2951,90	0,1409	3,47	1,7192
40	2725,30	0,0535	3,44	1,5032
60	2649,20	0,0327	3,42	1,3523
80	2561,30	0,0223	3,41	1,2548
100	2551,70	0,0176	3,41	1,1607



Şekil 3.30 Lüle taşının adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği



Şekil 3.31 Lüle taşının adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği

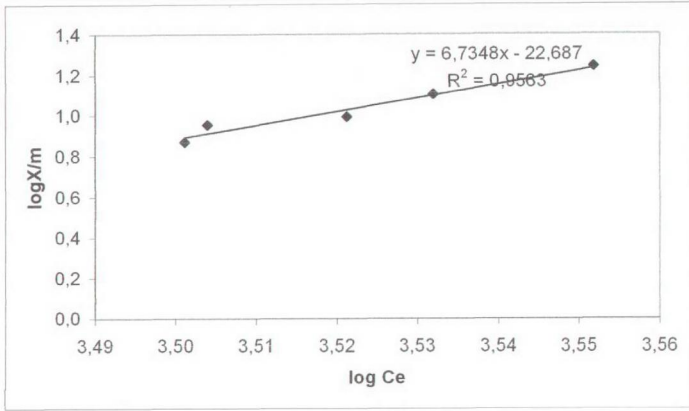
### 3.2.5.3 Zeolitin İzoterm Değerleri

Zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu çözeltideki fenolik bileşik konsantrasyon değerleri UV spektrometrede belirlenerek bu değerlerden Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler (Çizelge 3.75) tespit edilmiştir. Burada; m=adsorban miktarı,  $C_e$ =çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyonu,  $C_0$ =karasuda başlangıçtaki fenolik bileşik konsantrasyonu,  $X(C_0-C_e)$ =Adsorplanan miktar. Bu değerlere göre Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 3.32 ve 3.33'dedir.

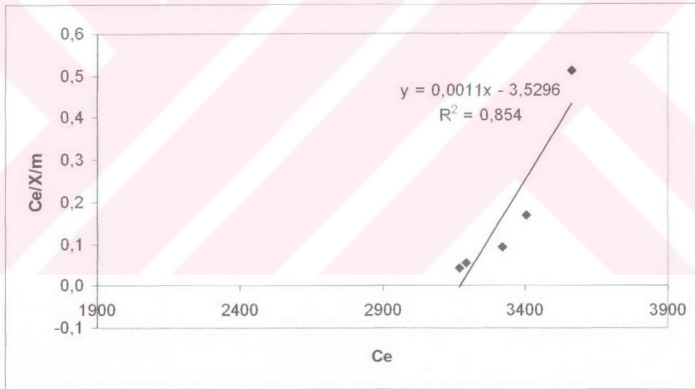
Çizelge 3.75 Zeolitin karasuda adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler  $C_0 = 3911,70$  mg/L

Adsorban miktarı,m, (g/L)	Langmuir değerleri		Freundlich değerleri	
	$C_e$ (mg/L)	$C_e/X/m$	Log $C_e$	Log (X/m)
20	3562,90	0,5107	3,55	1,2415
40	3403,25	0,1673	3,53	1,1042
60	3320,45	0,0936	3,52	0,9936
80	3191,10	0,0554	3,50	0,9546
100	3170,70	0,0428	3,50	0,8698





Şekil 3.32 Zeolitin adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği



Şekil 3.33 Zeolitin adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği

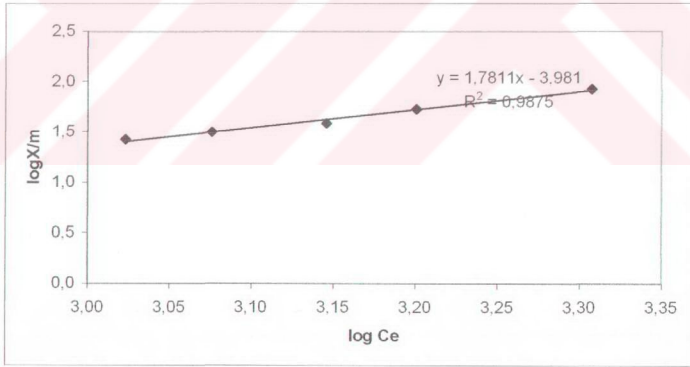
#### 3.2.5.4 Ticari Aktif Karbonun İzoterm Değerleri

Ticari aktif karbonun karasuda adsorpsiyonu sonucu çözeltildeki fenolik bileşik konsantrasyon değerleri UV spektrometrede belirlenerek bu değerlerden Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler (Çizelge 3.76) tespit edilmiştir.

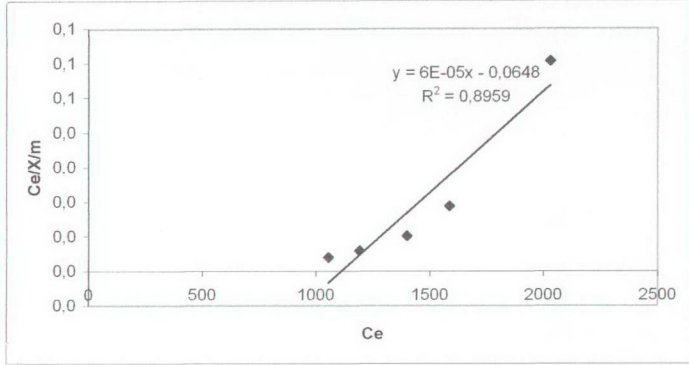
Burada;  $m$ =adsorban miktarı,  $C_e$ =çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyonu,  $C_0$ =karasuda başlangıçtaki fenolik bileşik konsantrasyonu,  $X(C_0-C_e)$ =Adsorplanan miktar. Bu değerlere göre Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 3.34 ve 3.35'dedir.

Çizelge 3.76 Ticari aktif karbonun karasuda adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler  $C_0 = 3704,65$  mg/L

Adsorban miktarı, $m$ , (g/L)	Langmuir değerleri		Freundlich değerleri	
	$C_e$ (mg/L)	$C_0/X/m$	Log $C_e$	Log $(X/m)$
20	2029,65	0,0606	3,31	1,9230
40	1586,90	0,0187	3,20	1,7238
60	1398,80	0,0101	3,15	1,5847
80	1191,20	0,0059	3,08	1,4972
100	1054,90	0,0040	3,02	1,4232



Şekil 3.34 Ticari aktif karbonun adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği



Şekil 3.35 Ticari aktif karbonun adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği

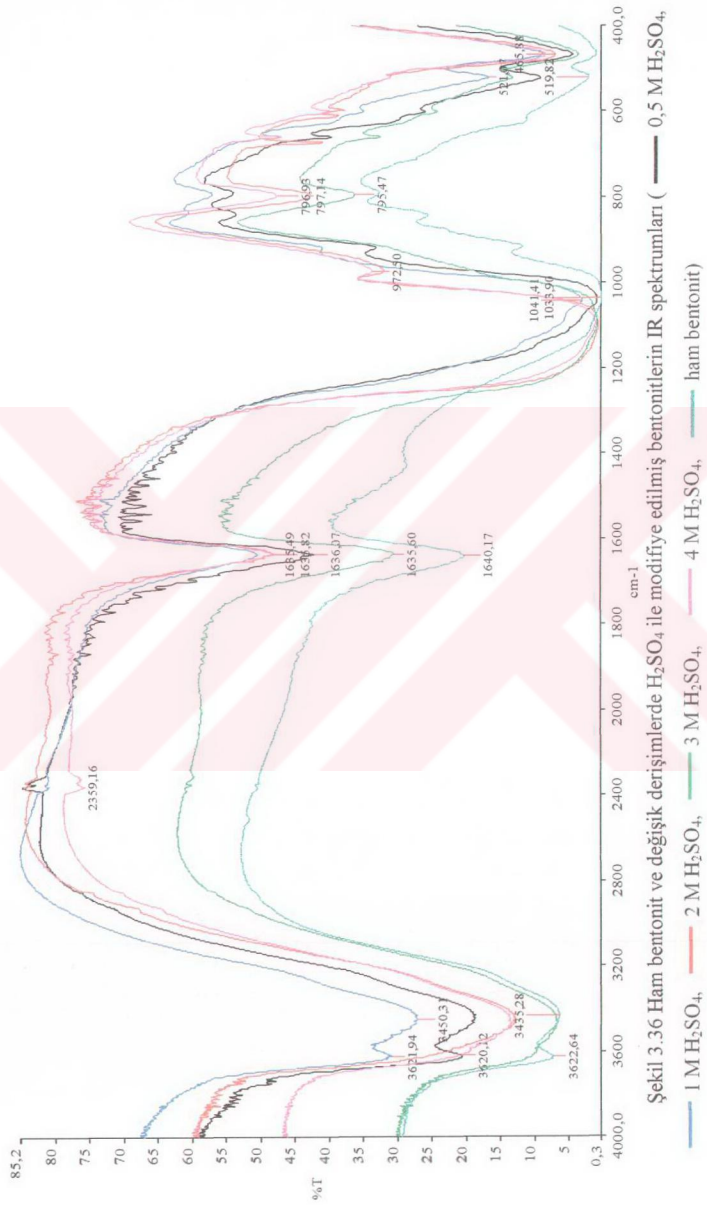
### 3.2.6 IR Çalışmaları

Karasudaki fenolik bileşiklerin giderilmesinde kullanılan adsorbanların ve modifiye adsorbanların IR spektrumları alınmıştır.

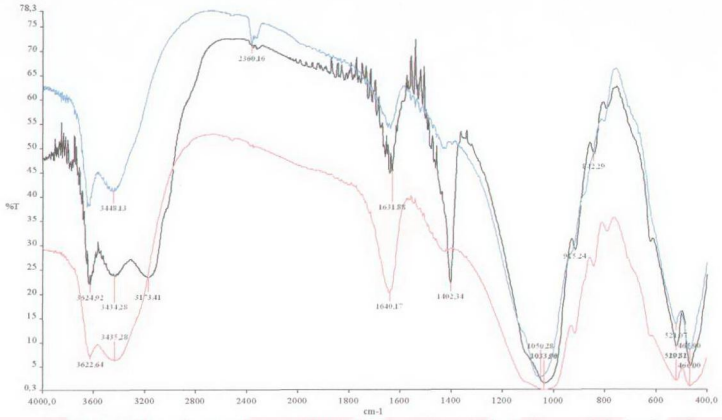
#### 3.2.6.1 Bentonitin IR Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.1'deki yönteme göre elde edilen değişik derişimlerdeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asidi ile modifiye edilen bentonitin ve ham bentonitin IR spektrumları Şekil 3.36'da gösterilmektedir.

Bölüm 2.5.2.2.1'deki yönteme göre elde NH<sub>4</sub>Cl ile modifiye edilmiş bentonitin fırınlama öncesi, fırınlama sonrası ve ham bentonitin IR spektrumları Şekil 3.37'de gösterilmektedir.

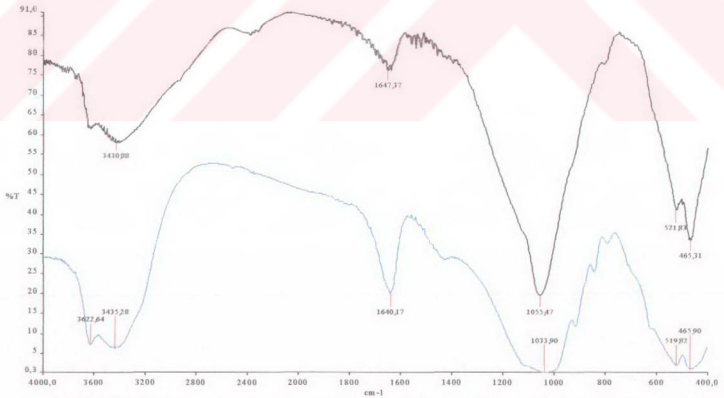


Şekil 3.36 Ham bentonit ve değişik derişimlerde  $H_2SO_4$  ile modifiye edilmiş bentonitlerin IR spektrumları ( — 0,5 M  $H_2SO_4$ , — 1 M  $H_2SO_4$ , — 2 M  $H_2SO_4$ , — 3 M  $H_2SO_4$ , — 4 M  $H_2SO_4$ , — ham bentonit)



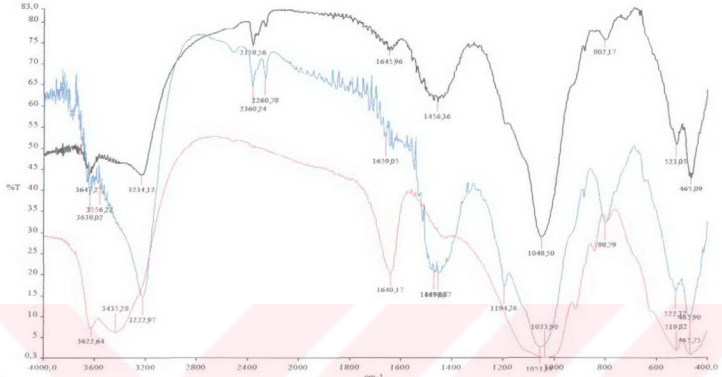
Şekil 3.37 Ham bentonit ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye edilmiş bentonitlerin fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası IR spektrumları (— fırınlama öncesi, — fırınlama sonrası, — ham bentonit)

Bölüm 2.5.2.3.1'deki yöntemine göre elde edilen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye bentonitin ve ham bentonitin IR spektrumları Şekil 3.38'de gösterilmektedir.



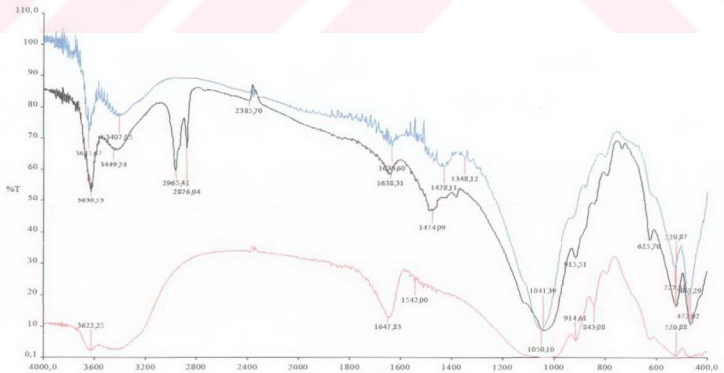
Şekil 3.38 Ham bentonit ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye edilmiş bentonitin IR spektrumları (—  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye, — ham bentonit)

Bölüm 2.5.2.3.1'deki yöntemle göre elde edilen  $H_3BO_3$  ile modifiye bentonitin fırınlama öncesi, fırınlama sonrası ve ham bentonitin IR spektrumları Şekil 3.39'da gösterilmektedir.



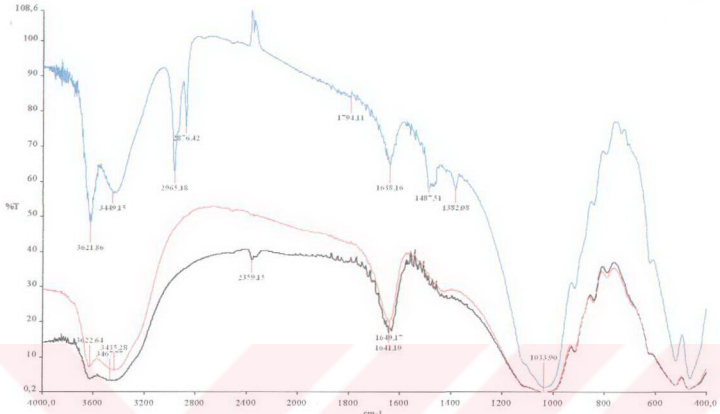
Şekil 3.39 Ham bentonit ve  $H_3BO_3$  ile modifiye edilmiş bentonitlerin fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası IR spektrumları (— fırınlama öncesi, — fırınlama sonrası, — ham bentonit)

Bölüm 2.5.2.4'deki yöntemle göre elde edilen TBA ile modifiye edilmiş %5,5  $Na_2CO_3$ 'lü modifiye bentonitin fırınlama öncesi, fırınlama sonrası ve %5,5  $Na_2CO_3$ 'lü bentonitin IR spektrumları Şekil 3.40'da gösterilmektedir.



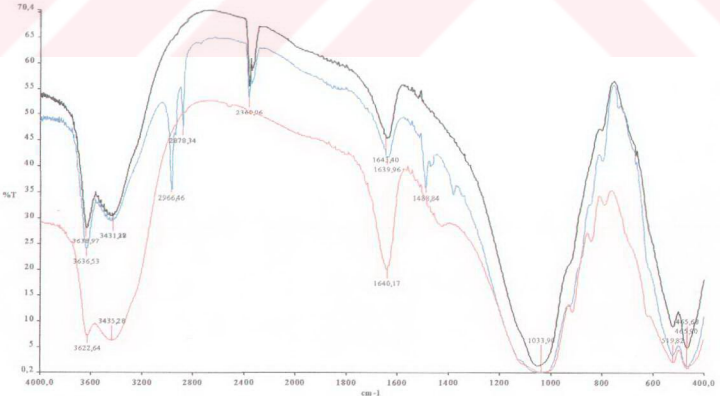
Şekil 3.40 %5,5  $Na_2CO_3$ 'lü bentonit ve TBA ile modifiye edilmiş %5,5  $Na_2CO_3$ 'lü bentonitlerin fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası IR spektrumları (— fırınlama öncesi, — fırınlama sonrası, — ham bentonit)

Bölüm 2.5.2.5'deki yöntemle göre elde edilen NaCl ile ve TBA ile modifiye bentonitlerin ve ham bentonitin IR spektrumları Şekil 3.41'de gösterilmektedir.



Şekil 3.41 NaCl ve TBA ile modifiye edilmiş bentonitler ve ham bentonitin IR spektrumları (— NaCl ile, — NaCl'den sonra TBA ile, — ham bentonit)

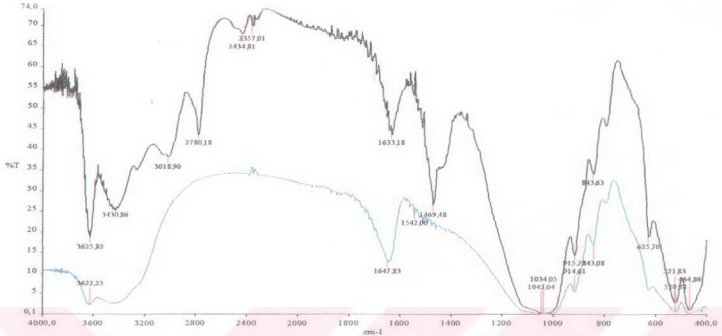
Bölüm 2.5.2.5'deki yöntemle göre elde edilen HNO<sub>3</sub> ve HNO<sub>3</sub> + TBA ile modifiye bentonitlerin ve ham bentonitin IR spektrumları Şekil 3.42'de gösterilmektedir.



Şekil 3.42 HNO<sub>3</sub> ve HNO<sub>3</sub> + TBA ile modifiye edilmiş bentonitler ve ham bentonitin IR spektrumları (— HNO<sub>3</sub> ile, — HNO<sub>3</sub> + TBA ile, — ham bentonit)



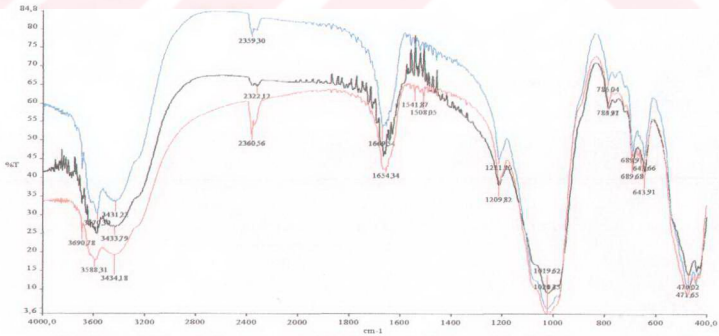
Bölüm 2.5.2.6'daki yÖnteme gÖre elde edilen DMA ile modifiye %5,5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'l bentonitn ve %5,5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'l bentonitn IR spektrumları Şekil 3.43'de gÖsterilmektedir.



Şekil 3.43 %5,5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'l bentonitn ve DMA ile modifiye edilmiş %5,5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'l bentonitn IR spektrumları ( — DMA ile modifiye, — %5,5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'l bentonit)

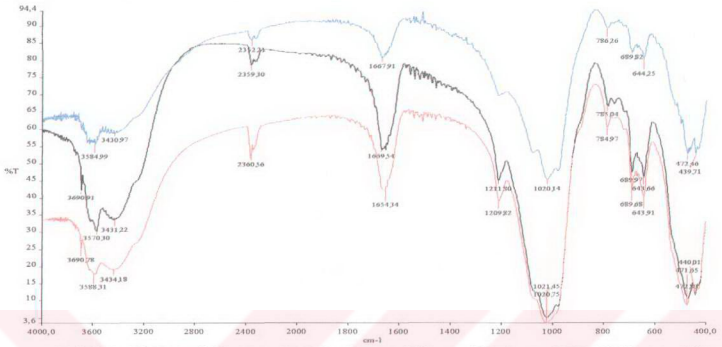
### 3.2.6.2 Lle Taşının IR alıŐmaları

Bölm 2.5.2.2.2'deki yÖnteme gÖre elde edilmiş  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye lle taşının fırınlama Öncesi, fırınlama sonrası ve ham lle taşının IR spektrumları Şekil 3.44'de gÖsterilmektedir.



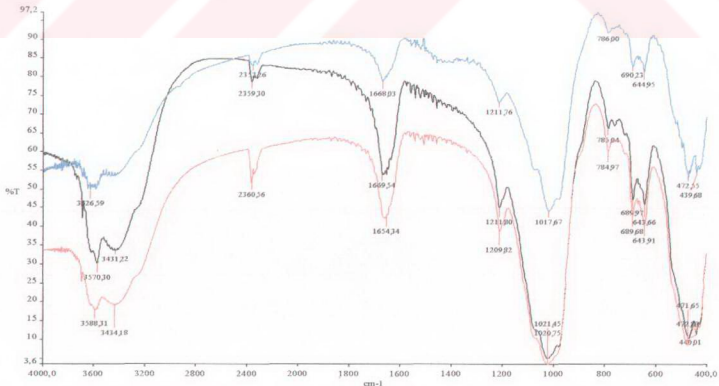
Şekil 3.44 Ham lle taşı ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye edilmiş lle taşının fırınlama Öncesi ve fırınlama sonrası IR spektrumları ( — fırınlama Öncesi, — fırınlama sonrası, — ham lle taşı )

Bölüm 2.5.2.3.2'deki yöntemle elde edilmiş  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye edilmiş ve fırınlanmış,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye edilmiş lüle taşlarının ve ham lüle taşının IR spektrumları Şekil 3.45'de gösterilmektedir.



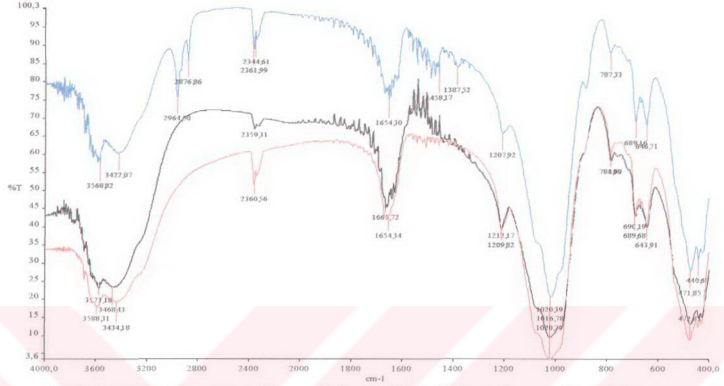
Şekil 3.45 Ham lüle taşı,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye edilmiş ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye edilmiş ve fırınlanmış lüle taşlarının IR spektrumları ( —  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye fırınlama sonrası, —  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye, — ham lüle taşı )

Bölüm 2.5.2.3.2'deki yöntemle elde edilmiş  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye edilmiş ve fırınlanmış,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile modifiye edilmiş lüle taşlarının ve ham lüle taşının IR spektrumları Şekil 3.46'da gösterilmektedir.



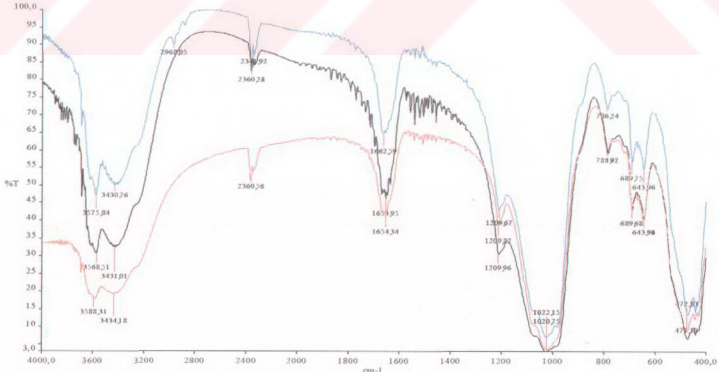
Şekil 3.46 Ham lüle taşı,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile modifiye edilmiş ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye edilmiş ve fırınlanmış lüle taşlarının IR spektrumları ( —  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye fırınlama sonrası, —  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile modifiye, — ham lüle taşı )

Bölüm 2.5.2.5'deki yöntemle göre elde edilmiş NaCl ile ve TBA ile modifiye edilmiş lüle taşlarının ve ham lüle taşının IR spektrumları Şekil 3.47'de gösterilmektedir.



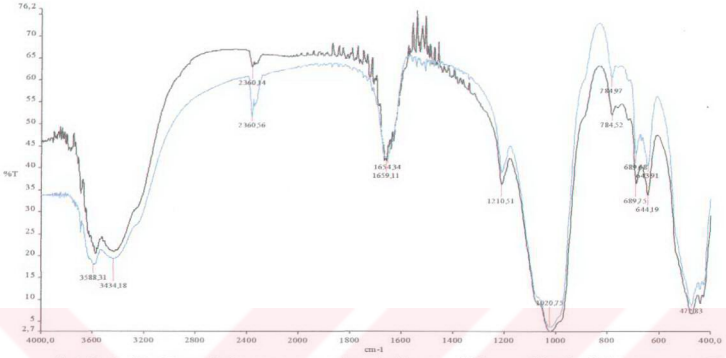
Şekil 3.47 NaCl ve TBA ile modifiye edilmiş lüle taşları ve ham lüle taşının IR spektrumları ( — NaCl ile, — NaCl'den sonra TBA ile, — ham lüle taşı )

Bölüm 2.5.2.5'deki yöntemle göre elde edilmiş HNO<sub>3</sub> ve HNO<sub>3</sub> + TBA ile modifiye edilmiş lüle taşlarının ve ham lüle taşının IR spektrumları Şekil 3.48'de gösterilmektedir.



Şekil 3.48 HNO<sub>3</sub> ve HNO<sub>3</sub> + TBA ile modifiye edilmiş lüle taşları ve ham lüle taşının IR spektrumları ( — HNO<sub>3</sub> ile, — HNO<sub>3</sub> + TBA ile, — ham lüle taşı )

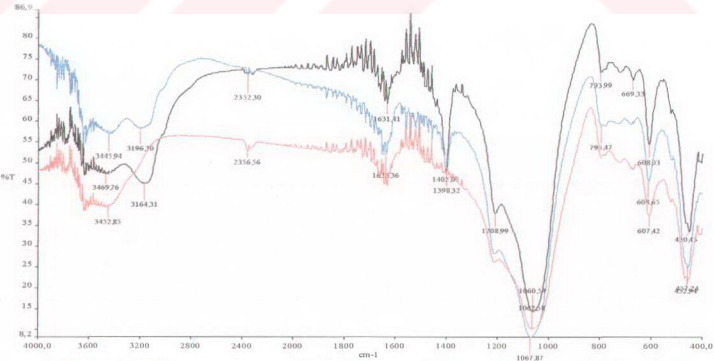
Bölüm 2.5.2.5'deki yönteme göre elde edilmiş 1,2,4-triazol ile modifiye edilmiş lüle taşlarının ve ham lüle taşının IR spektrumları Şekil 3.49'da gösterilmektedir.



Şekil 3.49 Ham lüle taşı ve triazol ile modifiye edilmiş lüle taşının IR spektrumları (—  $H_3PO_4$  ile modifiye, — ham lüle taşı)

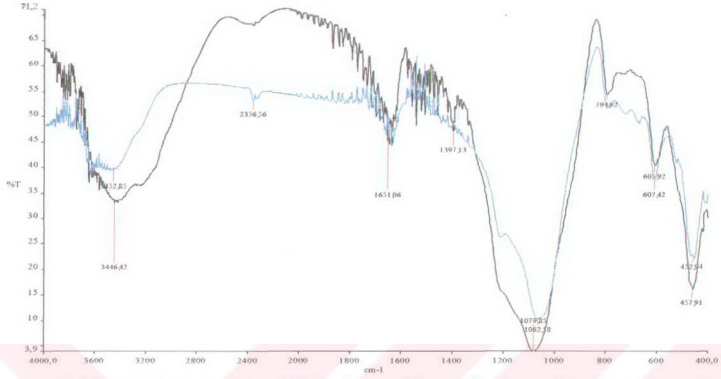
### 3.2.6.2 Zeolitin IR Çalışmaları

Bölüm 2.5.2.2.1'deki yönteme göre elde edilmiş  $NH_4Cl$  ile modifiye zeolitin fırınlama öncesi, fırınlama sonrası ve ham zeolitin IR spektrumları Şekil 3.50'de gösterilmektedir.



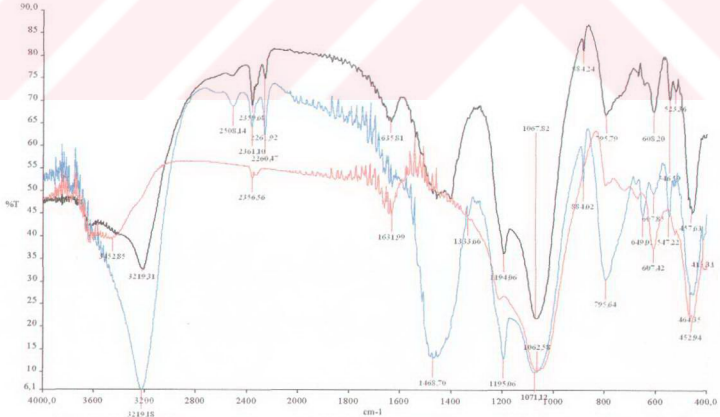
Şekil 3.50 Ham zeolit ve  $NH_4Cl$  ile modifiye edilmiş zeolitin fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası IR spektrumları (— fırınlama öncesi, — fırınlama sonrası, — ham zeolit)

Bölüm 2.5.2.3.1'deki yönteme göre elde edilmiş  $H_3PO_4$  ile modifiye zeolitın ve ham zeolitın IR spektrumları Şekil 3.51'de gösterilmektedir.



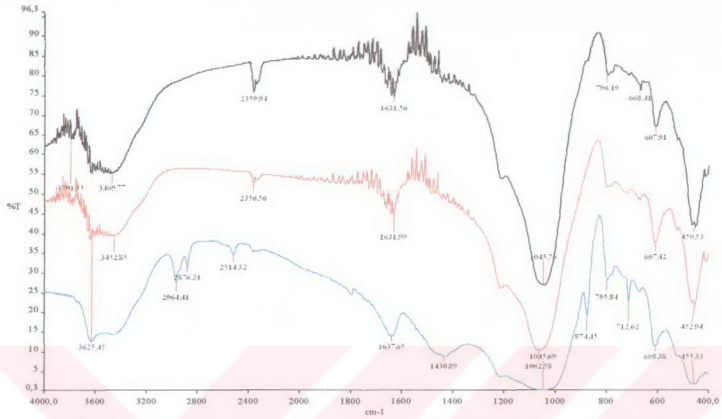
Şekil 3.51 Ham zeolit ve  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş zeolitın IR spektrumları ( —  $H_3PO_4$  ile modifiye, — ham zeolit)

Bölüm 2.5.2.3.1'deki yönteme göre elde edilmiş  $H_3BO_3$  ile modifiye zeolitın fırınlama öncesi, fırınlama sonrası ve ham zeolitın IR spektrumları Şekil 3.52'de gösterilmektedir.



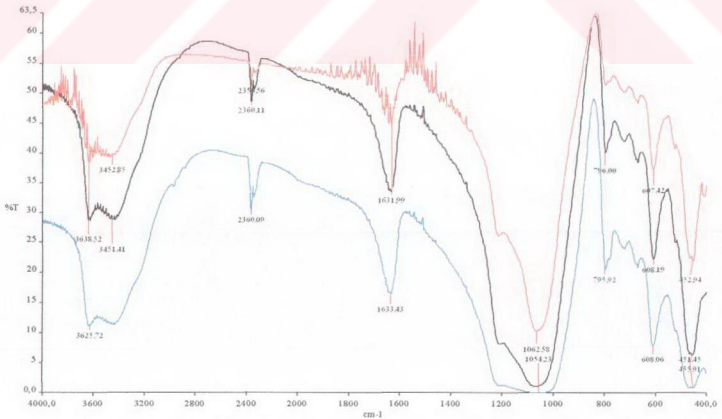
Şekil 3.52 Ham zeolit ve  $H_3BO_3$  ile modifiye edilmiş zeolitın fırınlama öncesi ve fırınlama sonrası IR spektrumları ( — fırınlama öncesi, — fırınlama sonrası, — ham zeolit)

Bölüm 2.5.2.5'deki yÖneme gÖre elde edilmiş NaCl ile ve TBA ile modifiye zeolitlerin ve ham zeolitĐn IR spektrumları Şekil 3.53'de gÖsterilmektedir.



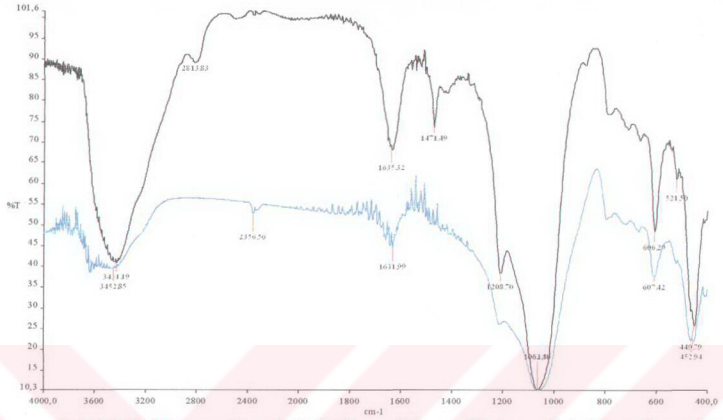
Şekil 3.53 NaCl ve TBA ile modifiye edilmiş zeolitler ve ham zeolitĐn IR spektrumları ( — NaCl ile, — NaCl'den sonra TBA ile, — ham zeolit)

Bölüm 2.5.2.5'deki yÖneme gÖre elde edilmiş HNO<sub>3</sub> ve HNO<sub>3</sub> + TBA ile modifiye zeolitlerin ve ham zeolitĐn IR spektrumları Şekil 3.54'de gÖsterilmektedir.



Şekil 3.54 HNO<sub>3</sub> ve HNO<sub>3</sub>+ TBA ile modifiye edilmiş zeolitler ve ham zeolitĐn IR spektrumları ( — HNO<sub>3</sub> ile, — HNO<sub>3</sub> + TBA ile, — ham zeolit)

Bölüm 2.5.2.6'daki yöntemle göre elde edilen DMA ile modifiye zeolitin ve ham zeolitin IR spektrumları Şekil 3.55'de gösterilmektedir.



Şekil 3.55 Ham zeolit ve DMA ile modifiye edilmiş zeolitin IR spektrumları  
(— DMA ile modifiye, — ham zeolit)



## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1 Kağıt Fabrikası Atıksuyu Çalışmaları

Çözelti halinde hazırlanan polielektrolitlerin lagün atık suyuna ilavesi ile atıksuda çöktürme sonucu gözlenen aromatik hidroksilli bileşiklerin (AHB) konsantrasyonundaki değişimi artan polielektrolit miktarına karşılık Şekil 3.1'de; polielektrolitin katı olarak atık suya ilavesi ile alınan değerler ise Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde 40 mg/L<sub>atıksu</sub> polielektrolit miktarına kadar konsantrasyon değişimlerinin hızlı bir şekilde oluştuğu gözlenmektedir.

AHB'in konsantrasyonundaki azalmanın 40 mg/L polielektrolit değeri esas alındığında çözelti olarak ilavesinde Sedipur CF 803 > Sedipur CF 604 > Ferrocryl C 8766 > Labufloc C 354 > Sedipur CF 504 > Sedipur CF 603 > Sedipur CF 303 > Sedipur CF 304 > Sedipur CF 505 > Sedipur CF 503 > Sedipur CF 403 > Sedipur CF 404 > Labufloc C 304 > Labufloc C 704 > Labufloc C 205 sırasına göre olduğu, katı olarak ilave edilmesinde ise Sedipur CF 403 > Sedipur CF 503 > Sedipur CF 404 > Sedipur CF 304 > Labufloc C 304 sırasına göre olduğu gözlenmiştir.

Şekil 3.3'de lagün atık suyuna çözelti olarak ilave edilen çeşitli polielektrolitlerin artan miktarlarına karşılık AHB giderme verim değerleri gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre polielektrolitler genel olarak %37 ile %42 arasında verim gösterirken, Labufloc C 205 (%21,98) ve Labufloc C 704 (%29,26) daha düşük verime sahip olmuştur, Sedipur CF 803 (%53,99) ve Sedipur CF 604 (%45,53) ise daha yüksek verime sahip olmuştur. Şekil 3.4'de ise polielektrolitlerin atık suya katı olarak ilave edilmesi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre de Labufloc C 304 (%29,65) düşük değer, Sedipur CF 403 (%51,35) ise yüksek değer göstermiştir.

Şekil 3.5 ve 3.6'da bazı polielektrolitlerin atık suya çözelti veya direk katı olarak katılmaları sonucu oluşan % verim değerlerini gösteren grafikler verilmiştir. Labufloc C 304 ve Sedipur CF 403 hariç genelde polielektrolitlerin çözelti veya katı halde katılması yaklaşık aynı değerleri vermiştir. Labufloc C 304'de 30 mg/L'den sonra çözelti halinde katılması daha fazla verime neden olurken, Sedipur CF 403'de ise katı halde katılması çözelti halinde katılmasına göre daha fazla verime neden olmuştur.

Çizelge 3.1'deki çözelti olarak ilave edilen çeşitli polielektrolitlerin etkinlik ( $\Phi$ ) değerleri incelendiğinde bütün polielektrolitler için 10 mg/L<sub>atıksu</sub> polielektrolit miktarı en yüksek değerlerdir. Buradan da görüldüğü gibi 10 mg/L polielektrolit miktarında en büyük etkinlikleri sırasıyla Sedipur CF 403 (2,57), Sedipur CF 303 (2,54), Sedipur CF 304 (2,41) göstermişlerdir. 40 mg/L polielektrolit miktarından sonra etkinlik çok fazla değişim göstermemiş olup, sürekli hafif düşmüştür. Çizelge 3.2'de ise katı olarak ilave edilen çeşitli polielektrolitlerin etkinlik ( $\Phi$ ) değerleri verilmiştir. Aynı şekilde 10 mg/L<sub>atıksu</sub> polielektrolit miktarında en yüksek etkinlik değerleri elde edilmiştir. 10 g/L'deki katı olarak ilavede en yüksek etkinlikleri ise Sedipur CF 403 (3,61), Sedipur CF 404 (2,45) ve Sedipur CF 304 (2,36) göstermişlerdir.

10 mg/L<sub>atıksu</sub> polielektrolit miktarında görülen yüksek etkinlik değerleri nedeniyle deneysel çalışma 0-20 mg/L<sub>atıksu</sub> polielektrolit konsantrasyon aralığında tekrar yapılmıştır. Şekil 3.7'de değişen polielektrolit konsantrasyonuna (0-20 mg/L<sub>atıksu</sub>) göre etkinlik ( $\Phi$ ) değerleri verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde polielektrolitler için en etkin olduğu konsantrasyonlar Labufloc C 354, Sedipur CF 803, Sedipur CF 404 için 2 mg/L, Sedipur CF 604 ve Sedipur CF 403 için 12 mg/L, Sedipur CF 503 için 8 mg/L, Sedipur CF 304 için 16 mg/L dir.

## 4.2 Zeytinyağı Fabrikası Atıksuyu Çalışmaları

### 4.2.1 Bentonit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

#### 4.2.1.1 Ham Bentonit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

1/10 oranında seyreltilmiş, pH 2'deki zeytinyağı fabrikası atıksularına (karasu) farklı miktarlarda bentonit ilave edilerek yapılan çalışmada elde edilen fenolik bileşik giderme verim değerleri Çizelge 3.3'de gösterilmiştir. Verimin, bentonit miktarı (20 ile 60 g/L aralığında) ile sürekli artarken 60 g/L bentonit konsantrasyonundan sonra büyük oranda değişmediği gözlenmektedir.

Bentonitin pH'a bağlı olarak fenolik bileşik adsorpsiyonunda (Şekil 3.8) ise pH 2 ile 7 aralığında en yüksek verim pH 2'dir. pH 8'deki yüksek fenolik bileşik giderme verimi (%42.43) ise bu pH'da renk değişiminden de anlaşılacağı üzere karasuda oluşan yeni kompleks yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Karasuyun seyreltilmesinin adsorpsiyona etkisi pH 2 ve 7'de incelenmiştir. pH 2'de karasuyun 1/40 - 6/40 seyreltme oranı aralığında yapılan 20 g/L konsantrasyonunda bentonit ile yapılan çalışmada fenolik bileşik konsantrasyonu arttıkça fenolik bileşik giderme veriminin arttığı gözlenmiştir (Çizelge 3.4). pH 2'de karasuda fenolik bileşiklerin hidroksil gruplarının çözeltideki H<sup>+</sup> iyonlarını adsorplamaları nedeniyle pozitif yüklü katyon karakterindedirler. pH 7'de ise 20 g/L konsantrasyonunda bentonit kullanılarak karasuyun 1/400 - 4/400 seyreltme oranı aralığında fenolik bileşik konsantrasyonu arttıkça fenolik bileşik giderme veriminin azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 3.5). 10g/L bentonit kullanılarak pH 7'de 5/400 - 75/400 seyreltme oranı aralığında yapılan adsorpsiyon çalışmalarında da fenolik bileşik konsantrasyonu arttıkça fenolik bileşik giderme veriminin azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 3.6). Çünkü pH 7'de fenolik bileşikler nötr yapıdadırlar. Bentonitin yüzeyi negatif yüklüdür. Doğal bentonit geniş yüzey alanına sahip olsa da non iyonik bileşikler için etkisiz bir adsorbandır. [36,37]

Çizelge 3.8'de 20 g/L ve 60 g/L bentonit konsantrasyonunda pH 2'de 1/10 oranında seyreltilmiş karasuda zamana bağlı fenolik bileşik giderme verimleri gösterilmiştir. İlk 15 dakika içerisinde adsorpsiyon tamamlanmaktadır. Çizelge değerlerinden de görüldüğü üzere denenen süreler için adsorpsiyon kapasiteleri fazla değişim göstermemiştir. 20 g/L bentonit için % 31 civarında verimler elde edilirken, 60 g/L bentonit için verim % 38 civarındadır.

Çizelge 3.10'da pH 2'de 20 g/L - 100 g/L bentonit konsantrasyonu aralığında aynı karasuya 3 defa ardışık adsorpsiyon sonucunda en yüksek fenolik bileşik giderme veriminin 1 nci adsorpsiyonda olduğu, 2 nci ve 3 üncü adsorpsiyonda çok az verim artışı olduğu gözlenmiştir. Bu durum bentonit yüzeyinin zeytin karasuyundaki fenolik bileşik türlerini seçimli olarak adsorpladığını düşündürmektedir.

#### **4.2.1.2 Bentonitin Adsorpsiyonuna Yüzey Aktif Madde Etkisi**

1/10 oranında seyreltilmiş, pH'ı 2 ve 7 olan karasularda farklı miktarlarda Benziltriethylamonyum Klorür (BTEA) ilave edilerek BTEA'nın fenolik bileşik tayininde girişim etkisi incelendiğinde, 5 mmol/L BTEA ilavesinde fenol derişiminin sade atıksudakinden farklı olmadığı, ancak 15 mmol/L BTEA ilavesinde karasuya fenolik bileşik tayini için folin reaktifleri katıldığında çözeltide bozulma ve fenolik bileşik konsantrasyonunda yükselme olduğu gözlenmiştir (Çizelge 3.11). pH 7'de 5/400 - 75/400 oranındaki seyrelme aralığında 10'ar ml karasuya 5 ve 15 mmol/L BTEA ilavesinde fenolik bileşik konsantrasyonlarını belirlemek için 5/400 - 10/400 ve 15/400 oranında seyreltilmiş karasulara folin reaktifleri katıldığında bozulma gözlenmiştir. Çizelge 3.12'den de görüldüğü gibi 25/400 - 75/400 aralığı için 5 mmol/L BTEA konsantrasyonu girişim etkisi yapmazken, 15 mmol/L BTEA konsantrasyonun sadece 75/400 seyreltme oranında girişim etkisinin olmadığı gözlenmiştir. pH 7'de, 75/400 seyreltme oranında farklı BTEA konsantrasyonları için girişim etkisi değerleri incelendiğinde (Çizelge 3.13) en yüksek girişim etkisinin 15-20 mmol/L BTEA varlığında gözlenmektedir.



Çizelge 3.14'de BTEA'nın 2,27-18,23 mmol/L konsantrasyon aralığında 10 g/L ve 20 g/L bentonite adsorpsiyonunu göstermektedir. Çözeltideki BTEA miktarları UV spektrometrede 261,92 nm dalga boyunda belirlenmiştir. 10 g/L ve 20 g/L bentonit varlığında BTEA miktarının 13,67 mmol/L değerinden daha yüksek BTEA konsantrasyonlarında, g bentonit başına adsorplanan BTEA miktarında büyük değişiklik göstermemektedir. Bu durum ekonomik açıdan dikkate alınmalıdır.

pH 7'de 75/400 oranında seyreltilmiş karasuya 10 - 80 g/L bentonit konsantrasyon aralığında ham bentonite ve 15 mmol/L BTEA katılmış karasudaki bentonite fenolik bileşik adsorpsiyonu incelendiğinde, Çizelge 3.16'da görüldüğü üzere gram bentonit başına giderilen fenolik bileşik miktarının en yüksek değeri 10 - 20 g/L bentonit konsantrasyon aralığında gözlenmektedir. BTEA'nın fenolik bileşik giderme verimi üzerine bu bentonit konsantrasyon aralığında pozitif bir etkisi gözlenmektedir.

Yüzey aktif maddenin farklı zamanlarda ilavesinin fenolik bileşik giderme verimi üzerine çok büyük etkisi olmadığı gözlenmiştir (Çizelge 3.17). Bu nedenle çalışmalarda, bentonit atık suya ilave edilip manyatik karıştırıcıda 2 dakika hızlı karıştırma yapıldıktan sonra, BTEA ilave edilerek manyatik karıştırıcıda 3 dakika daha hızlı karıştırma ve çalkalama cihazında 1 saat çalkalama yöntemi kullanıldı.

1/10 oranında seyreltilmiş karasuya 20 g/L bentonit ve 20 mmol/L BTEA ilave edilerek yapılan adsorpsiyonun fenolik bileşik giderme verimi ham bentonit ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.18'de gösterilmektedir. En büyük fenolik bileşik giderme verim farkının pH 7'de olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.19'da pH'ı 2'deki 1/40 - 6/40 oranı aralığında seyreltilmiş 20 mmol/L BTEA varlığındaki bentonit ile ham bentonitin fenolik bileşik giderme verimleri karşılaştırılmıştır. BTEA derişik fenolik bileşik konsantrasyonlarında fenolik bileşik giderme verimi üzerine pozitif etki yapmaktadır.

pH'ı 7 olan 1/400 - 4/400 oranı aralığında seyreltilmiş karasuda 20 g/L bentonit konsantrasyonunda 1,5 mmol/L BTEA konsantrasyonunda fenolik bileşik

giderme verimi üzerine BTEA etkisi incelendiğinde, 1/400 seyrelme oranında (8,8 mg/L fenolik bileşik konsantrasyonunda) BTEA'nın fenolik bileşik giderme verimi üzerine yüksek pozitif etkisi vardır (Çizelge 3.20). BTEA'nın etkisi sabit olduğundan, çözeltideki fenolik bileşik derişimi artıkça BTEA'nın fenolik bileşik giderme verimi üzerine etkisi azalıyor olarak gözlenmektedir.

pH 7'de, 5/400 - 75/400 oranı aralığında seyreltilmiş karasuda 10 g/L konsantrasyonunda bentonit ile 2,5 mmol/L BTEA ve 2,5 mmol/L Dimetilamonyum Bromür (DMA) ilave edilerek adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 3.10'da ham bentonitin, BTEA'lü ortamdaki ve DMA'lü ortamdaki bentonitin adsorpsiyonu sonucu gram bentonit başına adsorplanan fenolik bileşiklerin mg olarak miktarları başlangıç fenolik bileşik derişimine göre grafiğe geçirilmiştir. BTEA'lü ortamda 50/400 ile 75/400 seyrelme oranlarında ham bentonite göre adsorplanan fenolik bileşik miktarlarında bir artış gözlenmektedir. BTEA hem bentonit yüzeyine adsorplanmakta, hem de fenolik bileşiklerle pi-pi bağları yapmaktadır. Bu iki etki bir birleri ile yarışmaktadır. BTEA bentonit yüzeyine adsorlandığında modifiye bentonitin fenolik bileşikleri adsorplama kapasitesi düşmektedir. Ortamda yüksek konsantrasyonda fenolik bileşik varlığında BTEA fenolik bileşiklere bağlanarak bentonit yüzeyine adsorplanmaktadır. Ortamda DMA varlığında ise tüm seyrelme oranlarında ham bentonite göre adsorplanan fenolik bileşik miktarı daha düşüktür. Çünkü DMA fenolik bileşikler ile bağ yapamamaktadır ve doğrudan bentonit yüzeyine bağlanarak fenolik bileşiklerin adsorpsiyonunu engellemektedir.

pH 2'de, 1/10 oranında seyreltilmiş karasuda, 15 mmol/L BTEA varlığında 20 - 80 g/L konsantrasyon aralığında bentonit ile adsorpsiyon yapıldığında yüzey aktif maddenin (BTEA) en fazla etkisinin 20 g/L bentonitte olduğu gözlenmektedir (Çizelge 3.23). Bentonit miktarı artıkça fenolik bileşik giderme verimi artmakla birlikte BTEA'nın fenolik bileşik adsorpsiyonunda bir etkisi gözlenmemektedir.

1/10 oranında seyreltilmiş karasuda, 20g/L bentonit konsantrasyonunda 5-30 mmol/L BTEA konsantrasyon aralığında, pH 2 ve 7'de fenolik bileşik giderme verimi üzerine yüzey aktif madde etkisi incelendiğinde, 15 mmol/L BTEA varlığında pH 2 ve 7 için fenolik bileşik giderme verimi maksimum bir değerdedir (Şekil 3.11).

pH 2’de ham bentonit ile BTEA katılan karasudaki bentonitin fenolik bileşik giderme verim değerleri arasında çok büyük fark yoktur. pH 7’de BTEA’ün pozitif yönde etkisi vardır. Her iki pH değerinde de BTEA’ün çok fazla artırılmasının (30 mmol/L) olumsuz etkisi gözlenmektedir.

Çizelge 3.26’daki 20 ve 60 g/L bentonit konsantrasyonlarında ham bentonitin ve BTEA katılmış karasudaki bentonitin pH 2’deki zamana bağlı fenolik bileşik giderme verim değerleri incelendiğinde ilk 15 dakikada tüm adsorpsiyonun tamamlandığı gözlenmektedir.

Çizelge 3.27’deki pH 2’de, 40 g/L bentonit konsantrasyonunda katyonik ve anyonik polielektrolit varlığında bentonitin adsorpsiyonu incelendiğinde katyonik polielektrolitlerin fenolik bileşik giderme verimi üzerine daha olumsuz etki yaptığı gözlenmektedir.

1,2,4-triazolün bentonit ile adsorpsiyonda yüzey aktif madde olarak kullanılmasının ham bentonite göre fenolik bileşik giderme verimi üzerine her hangi bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir (Çizelge 3.28 ve 3.29).

#### **4.2.1.3 Modifiye Bentonit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları**

Çizelge 3.30’da doğal pH’daki (4,57) karasuda, 40g/L konsantrasyonunda 0,5 - 4 mmol/L aralığı değişimindeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile modifiye bentonitlerin [40] adsorpsiyon sonrası fenolik bileşik giderme verimleri görülmektedir. Doğal pH’daki ham bentonitin adsorpsiyon verimi en yüksek, 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile modifiye bentonitin adsorpsiyon verimi en düşüktür. 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile modifiye bentonitin pH’a bağlı olarak karasudaki adsorpsiyon verimi incelendiğinde, pH 2 - 10 aralığında pH’a bağlı olarak adsorpsiyon verimide gittikçe artmaktadır (Çizelge 3.31). Karasuyun pH’ı 2 olduğunda ham bentonite adsorpsiyon yüksek değerdedir. Çünkü bentonit yüzeyi negatif yüklü olduğundan asidik pH’da pozitif yüklü fenolik bileşikler adsorplanmaktadır. 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak yapılan modifikasyonda, bentonitin modifiye olduğu IR spektrumundaki (Şekil 3.36)  $\nu=3622 \text{ cm}^{-1}$  deki pikin



kaybolmasıyla anlaşılmaktadır. Modifiye bentonit yüzeyi pozitif yüklü olduğundan düşük pH'larda adsorpsiyon verimi düşük, ancak pH 8'de fenolik bileşikler fenolat anyonu karakterinde olduklarından adsorpsiyon verimi yüksektir. pH 10'da gözlenen yüksek verim, renk değişiminden de anlaşılacağı üzere karasuda oluşan yeni kompleks yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 3.32'de pH'ı 2 olan karasuya 40g/L ham bentonit, NH<sub>4</sub>Cl ile modifiye bentonit ve NH<sub>4</sub>Cl ile modifiye edilmiş kavrulmuş bentonitin [36,41] ilave edilmesi ile yapılan adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme verimleri gösterilmektedir. IR spektrumlarının incelenmesinden (Şekil 3.37),  $\nu=3173 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1402 \text{ cm}^{-1}$  de oluşan piklerin NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pikleri olduğu, dolayısıyla bentonitin modifiye olduğu anlaşılr. Bentonit yüzeyi negatif yüklüdür. NH<sub>4</sub>Cl ile modifiye edilmesi bentonitin negatif yüzey yükünü düşürdüğünden pH 2'de fenolik bileşik adsorpsiyon verimi ham bentonite göre daha düşüktür. NH<sub>4</sub>Cl ile modifiye edilip fırınlanmış bentonitin karasuya ilave edilmesi durumunda fenolik bileşik giderme verimi (% 15,19) daha düşük değerlere ulaşmaktadır. IR spektrumunda (Şekil 3.37) NH<sub>4</sub>Cl ile modifiye bentonitten farklı olarak NH<sub>4</sub><sup>+</sup> piklerinin ( $\nu=3173 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1402 \text{ cm}^{-1}$ ) kaybolduğu ve  $\nu=2360 \text{ cm}^{-1}$  de ilave bir pik oluşması yeni bir modifiye bentonitin oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 3.33 incelendiğinde H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş bentonitin [41] karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verimi ham bentonite göre azalmaktadır. Şekil 3.38'deki IR spektrumunda  $\nu=2375 \text{ cm}^{-1}$  de görülen pik bentonitin H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye olduğunu göstermektedir. Şekil 3.39'daki IR spektrumunda  $\nu=3234 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2368 \text{ cm}^{-1}$  de görülen pik bentonitin H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile modifiye olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.12'de 40 g/L konsantrasyonda TBA ile modifiye bentonitin [42] pH 2 - 8 aralığında karasuda fenolik bileşik giderme verimi % 5,5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'lü ham bentonit ve TBA ile modifikasyon sonrası 450 °C'de kavrulmuş % 5,5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'lü bentonit ile karşılaştırılmıştır. Ham bentonitin adsorpsiyon verimi pH arttıkça düşmektedir. TBA ile aktifleştirilmiş bentonitin verimi pH arttıkça büyük değişiklik göstermemektedir. TBA ile aktifleştirilmiş ve kavrulmuş bentonit verimi ise pH

arttıkça artmaktadır. En yüksek fenolik bileşik giderme verimi ham bentonitte görülmektedir. Bentonit yüzeyi negatif yüklüdür. Ham bentonit geniş yüzey alanına sahip olsa da non iyonik bileşikler için etkisiz bir adsorbandır. Organik kuarterner amonyum katyonları bentonitin  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  katyonları ile yer değiştirdiğinde yüzey özellikleri hidrofilitikten hidrofobiğe dönüşür. Literatür 36'da pH 5'de kuarterner amonyum katyonları ile modifiye bentonitlerin karasuda yüksek fenolik bileşik giderme verimine (%81) erişildiği ifade edilmektedir. Şekil 3.40'daki IR spektrumunda  $\nu=2965 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2876 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1474 \text{ cm}^{-1}$  de görülen pikler bentonitin TBA ile modifiye olduğunu gösteren  $\text{NH}_4^+$  pikleridir. TBA ile aktifleştirilmiş ve kavrulmuş bentonitin IR spektrumunda (Şekil 3.40)  $\nu=2965 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2876 \text{ cm}^{-1}$  deki pikler kaybolmuş, ancak  $\nu=1474 \text{ cm}^{-1}$  deki pik ham bentonitten farklı olarak gözlenmektedir. Bu durum farklı bir modifiye bentonit varlığının göstergesidir.

Çizelge 3.35'de  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{HNO}_3 + \text{TBA}$  ile modifiye edilmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verimi değerlerine göre pH 2'de  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{HNO}_3 + \text{TBA}$  ile modifiye edilmiş bentonit verimi ham bentonite göre daha düşük olduğu görülmektedir. Şekil 3.42'deki IR spektrumunda  $\text{HNO}_3$  ile modifiye bentonitte  $\nu=2368 \text{ cm}^{-1}$  deki pik bentonitin modifiye olduğunun göstergesidir.  $\text{HNO}_3 + \text{TBA}$  ile modifiye edilmiş bentonitin IR spektrumunda (Şekil 3.42)  $\nu=2966 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2878 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1488 \text{ cm}^{-1}$  de görülen pikler  $-\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  pikleridir. İlave olarak  $\nu=2368 \text{ cm}^{-1}$  deki pik bentonitin  $\text{Na}^+$  katyonlarının  $\text{H}^+$  ile yer değiştirdiğinin göstergesidir.

Şekil 3.13'de BTEA ve DMA ile modifiye edilmiş ve kavrulmuş bentonitler ile ham bentonitin 1/4 oranında seyreltilmiş karasuda pH 5'de zamana bağlı olarak fenolik bileşik giderme verim değerleri gösterilmiştir. Organik kuarterner amonyum katyonları bentonitin  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  katyonları ile yer değiştirdiğinde yüzey özellikleri hidrofilitikten hidrofobiğe dönüşür. Literatür 36'da heksa-desil-trimetil amonyum bromür ve tetra-metil amonyum klorür kullanılarak pH 5,15'de, 1190 mg/L fenolik bileşik konsantrasyonunda, karasuda adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve % 81 fenolik bileşik giderme verimi elde edilmiştir. Benzer çalışma BTEA ve DMA ile modifiye ve 450 °C'de kavrulmuş bentonitler kullanılarak pH 5'de 978,35 mg/L fenolik bileşik konsantrasyonundaki karasuda

gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışması zamana bağlı olarak incalanmış, ancak literatür ile benzer sonuçlar elde edilmemiştir. Şekil 3.43'deki IR spektrumunda  $\nu=3019 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2780 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2434 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2357 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1469 \text{ cm}^{-1}$  de görülen pikler  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$  pikleridir.

Çizelge 3.36'da BTEA ile modifiye bentonitin karasudaki fenolik bileşik giderme verimi ham bentonit ve 20 mmol/L BTEA ilave edilmiş karasudaki BTEA ile modifiye bentonitin fenolik bileşik giderme verimleri ile karşılaştırılmıştır. 20 g/L bentonit konsantrasyonunda 978,35 mg/L fenolik bileşik konsantrasyonunda pH 5'de BTEA ile modifiye bentonitin fenolik bileşik giderme verim değeri ham bentonitten daha düşüktür. 20 mmol/L BTEA içeren karasudaki BTEA ile modifiye bentonitin fenolik bileşik giderme verimi ham bentonite yaklaşıktır. Ham bentonitin 20 mmol/L BTEA içeren karasudaki fenolik bileşik giderme verimi en yüksektir. Bu sonuç kullanılan bentonitin oldukça iyi bir adsorban olduğunu, modifikasyonun karasudaki fenolik bileşik giderme verimi üzerine artırıcı etkisi olmadığını göstermektedir. Ancak yüzey aktif madde olarak BTEA ilavesi [37] adsorpsiyon verimini artırıcı etki yapmaktadır.

Şekil 3.14'de pH 7'de ham bentonit, BTEA ile modifiye edilmiş ve BTEA ile modifiye edilip kavrulmuş bentonitlerin 75/400 oranında seyreltilmiş karasudaki adsorpsiyonları sonucu çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyonları zamana bağlı olarak karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.37'de ise ham bentonit ve modifiye bentonitin zamanla adsorpsiyonları sonucu çözellilerdeki pH değişimlerini göstermektedir. Bentonitin BTEA ile modifiye edilmesi karasuda fenolik bileşik giderme verimini önemli ölçüde değiştirmemektedir.

Şekil 3.15'de pH 7'de BTEA ve DMA ile modifiye edilmiş % 5,5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'lı bentonitlerin 660 mg/L fenolik bileşik konsantrasyonundaki karasuda fenolik bileşik giderme verimleri % 5,5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'lı ham bentonit ve 20 mmol/L BTEA katılan karasudaki % 5,5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'lı bentonit ile karşılaştırılmıştır. pH 7'de yüzey aktif madde olarak BTEA katılması verimi oldukça arttırmaktadır. Verimin bu kadar artmasının nedeni başlangıç fenolik bileşik konsantrasyonunun düşük olmasındandır.

#### 4.2.1.4 Fenolik Bileşik Adsorpsiyon Mekanizmasına BTEA'ün Etkisinin İncelenmesi

BTEA ile modifiye bentonitin pH 5'de fenolik bileşik giderme verimi üzerine ham bentonite göre daha etkili olmadığı, buna karşılık BTEA'ün yüzey aktif madde olarak ilavesinin verimi artırıcı etkisi olduğu Çizelge 3.36'da, aynı şekilde pH 7'de BTEA'ün yüzey aktif madde olarak karasuya ilavesinin adsorpsiyon verimini artırıcı etkisi olduğu Çizelge 3.21'de gösterilmiştir. 10 g/L ve 20 g/L bentonit kullanılarak farklı derişimlerde BTEA varlığında yapılan adsorpsiyon çalışma sonuçları Çizelge 3.14'de gösterilmiştir. BTEA'ün adsorpsiyonu bir denge reaksiyonu olduğu için, çözeltide kalan BTEA'ün fenolik bileşik adsorpsiyonunu artıran yüzey aktif madde etkisi yaptığı düşünülerek yapılan deneysel çalışmada bentonit BTEA ile modifiye edildikten sonra kurutulmadan pH 7'de 75/400 seyrelme oranında karasuda fenolik bileşik giderme verim değerleri Çizelge 3.40'da verilmiştir. 10 g/L bentonit için yüzey aktif madde konsantrasyonu 7,5 - 20 mmol/L aralığında 20 g/L bentonit için 15 - 20 mmol/L aralığında arttıkça fenolik bileşik giderme veriminin ham bentonite göre daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu etki BTEA'ün direk karasuya ilavesi kadar güçlü değildir. Ancak BTEA ile modifiye edilip, süzülüp, kurutulan bentonitin adsorpsiyonuna göre daha etkilidir. Bu sonuç iki zıt etkinin varlığını kanıtlamaktadır.

Çizelge 3.41'de 10 g/L ve 20 g/L konsantrasyondaki bentonitlere 15 mmol/L BTEA'ün adsorpsiyonu sonrası süzüntüdeki BTEA'ün konsantrasyonları gösterilmiştir. BTEA'ün bentonite adsorpsiyonu bir denge reaksiyonudur. Farklı konsantrasyondaki BTEA ile modifiye bentonitlerin saf sudaki zamana bağlı desorpsiyonu Şekil 3.16'da gösterilmiştir. 1 saatlik zaman içerisinde 10 g/L bentonit için desorbe olan BTEA % 9,8, 20 g/L bentonit için % 8,5 dir. BTEA ile modifiye bentonitlerin karasudaki desorpsiyonu sonucu oluşan BTEA'ün yüzey aktif madde olarak fenolik bileşik giderme verimine olumlu etkisi vardır. Bu durum BTEA ile modifiye bentonitlerin olumsuz etkisini bir miktar perdelemektedir.



## 4.2.2 Lüle Taşı ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

### 4.2.2.1 Ham Lüle Taşı ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Çizelge 3.42'de pH 2'de, farklı başlangıç konsantrasyonlarında (210 - 421 - 634 - 1051 - 2103 - 4206 mg/L), 20 g/L konsantrasyonundaki lüle taşı kullanılarak yapılan adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme verim değerleri gösterilmektedir. Fenolik bileşik konsantrasyonu azaldıkça giderme verimi artmaktadır.

1/10 oranında seyreltilmiş karasuda, pH 2'de, 20g/L – 100 g/L konsantrasyon aralığındaki lüle taşı kullanılarak yapılan adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme verim değerleri Çizelge 3.43'de gösterilmektedir. Lüle taşı miktarı arttıkça fenolik bileşik giderme verimi artmaktadır. Ancak bu artış 60 g/L lüle taşı konsantrasyonundan sonra kayda değer bir değişim göstermemektedir.

100 g/L lüle taşı konsantrasyonu kullanılarak seyreltilmemiş karasuda pH'a bağlı olarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucu çözeltideki fenolik bileşik konsantrasyonları her üç yöntem de kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen konsantrasyon değerlerinden fenolik bileşik giderme verimleri hesaplanarak pH'a karşı Şekil 3.17'de gösterilmiştir. En yüksek giderme verimi pH 10'da gözükmele birlikte, oluşan renk değişiminden de anlaşılacağı üzere karasuda oluşan kompleks yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. En düşük giderme verim değerleri yöntem 3'de gözlenmektedir. Bunun nedeni etil asetat kullanılarak yapılan ekstraksiyondaki düşük fenolik bileşik ekstraksiyon veriminden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3.45'de doğal pH'daki (4,57), seyreltilmemiş karasuda, tanecik boyutuna göre lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonları ve fenolik bileşik giderme verimleri gösterilmektedir. 850 - 1000 µm tanecik boyutundan daha küçük tanecik boyutundaki lüle taşının reaksiyon kabının kenarına yapışarak karasu ile teması güçleştirdiği için düşük giderme verim değerleri elde edilmiştir. Bu nedenle çalışmalarda 850 - 1000 µm tanecik boyutu kullanılmıştır.

Çizelge 3.46'da 1/10 oranında seyreltilmiş ve pH'ı 2 olan karasuda lüle taşının adsorpsiyonuna 3 - 20 mmol/L konsantrasyondaki BTEA'nın yüzey aktif madde etkisi incelenmiştir. Yüzey aktif madde (BTEA) miktarı arttıkça lüle taşının fenolik bileşik giderme verimi azalmaktadır. Yüzey aktif maddenin önce lüle taşına adsorplanıp daha sonra karasuyun katılması durumunda fenolik bileşik giderme verimi % 0.8'e kadar düşmektedir. Bu durum BTEA'ün lüle taşına adsorbe olmasından dolayı giderme verimi üzerinde olumsuz etki göstermektedir.

#### 4.2.2.2 Modifiye Lüle Taşı ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Çizelge 3.47'de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye edilmiş lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimini göstermektedir. Ham lüle taşı ve modifiye lüle taşının, fenolik bileşik giderme verimleri arasında bir fark gözlenmemektedir. Bu durum literatür 42'ye göre yapılan modifikasyon işleminin gerçekleşmediğini gösterir. Şekil 3.44'deki ham lüle taşı ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye lüle taşının IR spektrumlarında bir fark gözlenmemektedir.

$\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile modifiye edilmiş lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verim değerleri Çizelge 3.48'de görülmektedir. Ham lüle taşı ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  modifiye lüle taşının fenolik bileşik giderme verimleri arasında bir fark gözlenmemektedir. Şekil 3.46 incelendiğinde  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile modifiye lüle taşının IR spektrumunun ham lüle taşıdan farklı olmadığı ve literatür 41'deki modifikasyonun gerçekleşmediği görülmüştür.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye edilmiş lüle taşının fenolik bileşik giderme verimi ham lüle taşına göre daha düşüktür.

Çizelge 3.49'daki TBA,  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{HNO}_3 + \text{TBA}$  ile modifiye edilmiş lüle taşının karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verim değerleri incelendiğinde ham lüle taşına göre tüm modifiye lüle taşlarının adsorpsiyon verimlerinin düştüğü görülmüştür. Şekil 3.47'deki IR spektrumu incelendiğinde ham haline göre TBA ile modifiye edilmiş lüle taşına

$\nu=2964 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2876 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1458 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1387 \text{ cm}^{-1}$  de  $-\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  pikleri görülmektedir. Aynı pik değerleri Şekil 3.48'deki  $\text{HNO}_3 + \text{TBA}$  ile modifiye edilmiş lüle taşının IR spektrumunda da gözlenmektedir. Ancak pikler Şekil 3.47'deki kadar belirgin değildir. Literatür 42'ye göre yapılan modifikasyonun, literatür 43'e göre yapılandan daha başarılı olduğu görülmektedir.

pH 2'de, seyreltilmemiş karasuda 1,2,4-triazol ile modifiye edilmiş lüle taşının adsorpsiyonu sonucu zamana bağlı olarak fenolik bileşik giderme verimleri Çizelge 3.51'de verilmiştir. Literatür 44 ve 45'e göre yapılan 1,2,4-triazol ile modifiye edilmiş lüle taşının IR spektrumunda, ham lüle taşının spektrumuna göre,  $\nu=2360 \text{ cm}^{-1}$  deki pikin şiddetinde azalma görülmektedir (Şekil 3.49). 1,2,4-triazol ile modifiye edilmiş lüle taşının karasudaki fenolik bileşik giderme veriminin zamana ve miktara bağlı olarak arttığı gözlenmektedir. Çizelge 3.49'daki 40 g/L konsantrasyondaki ham lüle taşının pH 2'de, seyreltilmemiş karasudaki verim değeri (%20,36), aynı koşullardaki 1,2,4-triazol ile modifiye edilmiş lüle taşının verimi (%22,27) ile karşılaştırıldığında modifikasyonun az da olsa verimi arttırıcı özelliği olduğunu gösterir.

### 4.2.3 Zeolit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

#### 4.2.3.1 Ham Zeolit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Çizelge 3.52'de pH 2'de, farklı başlangıç konsantrasyonlarında (210 - 420 - 630 - 1050 - 2100 - 4200 mg/L), 20 g/L konsantrasyonundaki zeolit kullanılarak yapılan adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme verim değerleri gösterilmektedir. Fenolik bileşik konsantrasyonu azaldıkça giderme verimi artmaktadır.

1/10 oranında seyreltilmiş karasuda, pH 2'de, 20g/L – 100 g/L konsantrasyon aralığındaki zeolit kullanılarak yapılan adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme verim değerleri Çizelge 3.53'de gösterilmektedir. Zeolit miktarı arttıkça fenolik bileşik giderme verimi artmaktadır.



Çizelge 3.54'de pH 2'deki, seyreltilmemiş karasuda, tanecik boyutuna göre zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonları ve fenolik bileşik giderme verimleri gösterilmektedir. En uygun tanecik boyutu olarak 850 - 1000 µm seçilmiştir.

1/10 oranında seyreltilmiş karasuda, pH 2'de, 20g/L zeolit konsantrasyonu kullanılarak yapılan adsorpsiyon sonucu fenolik bileşik giderme verim değerlerinin zamana göre değişimi Çizelge 3.55'de gösterilmektedir. Zamanla adsorpsiyon veriminin az da olsa arttığı, fakat 60'ncı dakikadan sonra adsorpsiyon veriminin fazla değişmediği görülmektedir.

20 g/L konsantrasyonundaki NaCl ile modifiye zeolitin 1/10 oranında seyreltilmiş karasuda pH'a bağlı olarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucu fenolik bileşik giderme verimleri pH'a bağlı olarak Çizelge 3.58'de verilmiştir. pH arttıkça verim azalmaktadır. En yüksek giderme verimi ham zeolit için pH 2'de % 24,76, NaCl ile modifiye zeolit için % 23,58 olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.57'de 1/10 oranında seyreltilmiş ve pH'ı 2 olan karasuda NaCl ile modifiye zeolitin adsorpsiyonuna 2,5 - 15 mmol/L konsantrasyondaki BTEA'nın yüzey aktif madde etkisi incelenmiştir. Yüzey aktif madde (BTEA) miktarı arttıkça zeolitin fenolik bileşik giderme verimi azalmaktadır. Zeolitin farklı pH'lardaki karasudaki fenolik bileşik adsorpsiyonuna BTEA'nın yüzey aktif madde olarak etkisi incelendiğinde (Çizelge 3.58) En düşük fenolik bileşik giderme verimi (% 0,68) pH 7'de elde edilmiştir. Bu değer pH 7'deki NaCl ile modifiye zeolitin verim değerinden (% 6,81) düşüktür.

#### **4.2.3.2 Modifiye Zeolit ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları**

Çizelge 3.59'da 40 g/L konsantrasyondaki NH<sub>4</sub>Cl ile modifiye edilmiş zeolitin pH 2'deki karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimini göstermektedir. NH<sub>4</sub>Cl ile modifiye edilmiş zeolitin verimi (% 8,37), ham zeolit verimi (% 8,87) ile karşılaştırıldığında büyük ölçüde

değişmediği görülmektedir.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye zeolitin  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kavrulması sonucu H – Zeolit formuna dönüşmektedir [43]. Fenolik bileşik adsorpsiyon verimi ham zeolit ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye zeolitten daha düşüktür (% 6,62). Şekil 3.50'deki  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile modifiye zeolitin IR spektrumundaki  $\nu=3164\text{ cm}^{-1}$  ve  $1402\text{ cm}^{-1}$  deki  $\text{NH}_4^+$  pikleri ham zeolitten farklı olarak görülmektedir. Aynı farklı pikler  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kavrulmuş modifiye zeolitin spektrumunda da gözlenmektedir.

pH 2'de 40 g/L konsantrasyonundaki  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile modifiye edilmiş zeolitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verimi ham zeolit ile Çizelge 3.60'da gösterilmiştir.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile modifiye zeolitin adsorpsiyon verimi (% 5,85), ham zeolitin verimine (% 8,89) göre daha düşüktür. Şekil 3.52'deki  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile modifiye zeolitin IR spektrumundaki  $\nu=2356\text{ cm}^{-1}$  deki pik daha belirginleşmiştir ve ham zeolite ilave olarak  $\nu=1468\text{ cm}^{-1}$  de yeni bir pik oluşmuştur.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile modifiye edilmiş ve  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kavrulmuş zeolitin 20 g/L konsantrasyonundaki 1/10 oranında seyreltilmiş pH'ı 2 olan karasuda fenolik bileşik giderme verimi (% 9,43) ham zeolitin verimine göre çok düşüktür.

TBA ile modifiye zeolit [42] ve  $\text{HNO}_3$  + TBA ile modifiye edilmiş zeolitin [43] 40 g/L konsantrasyonda pH 2'de adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verimi 3.62'de karşılaştırılmıştır. Ham zeolit verimi (% 8,90) modifiye zeolitlere göre daha yüksektir. Şekil 3.53'deki TBA ile modifiye edilmiş zeolitin IR spektrumundaki  $\nu=2964\text{ cm}^{-1}$ ,  $2876\text{ cm}^{-1}$  ve  $1430\text{ cm}^{-1}$  deki pikler  $-\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  pikleridir. Şekil 3.54'deki  $\text{HNO}_3$  + TBA ile modifiye edilmiş zeolitin IR spektrumundaki  $-\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 'a ait pikler belirgin değildir. Bu durum literatür 42'ye göre olan modifikasyonun literatür 43'e göre olandan daha başarılı olduğunu gösterir. Zeolitin DMA ile modifikasyonuna [36] ait IR spektrumu Şekil 3.55'de görülmektedir. Ham zeolitten farklı olarak  $\nu=2813\text{ cm}^{-1}$  ve  $1471\text{ cm}^{-1}$  deki pikler  $-\text{N}^+\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ 'a aittir. Çizelge 3.58'de, pH 5'de, 1/10 oranında seyreltilmiş karasuda, 20 g/L DMA ile modifiye zeolitin fenolik bileşik giderme verimi gösterilmiştir. pH 5'de NaCl ile modifiye zeolitin fenolik bileşik giderme verimi (% 14,5), DMA ile modifiye zeolitinkinden (% 2,34) daha yüksektir.

#### **4.2.4 Aktif Karbon ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları**

##### **4.2.4.1 Karbonlaştırılmış Pirina (Karbon 1) ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları**

Farklı seyrelme oranlarındaki (1/10 - 10/10 aralığı) karasuda, pH 2’de, 40 g/L konsantrasyondaki literatür 46’ya göre hazırlanan karbon 1 ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 3.18’de verilmiştir. Fenolik bileşik konsantrasyonu azaldıkça fenolik bileşik giderme verimi artmaktadır. En yüksek giderme verimi 322,81 mg/L başlangıç fenolik bileşik konsantrasyonunda % 35,45 olarak elde edilmiştir.

pH 2’de, 5/10 seyrelme oranındaki karasuda, karbon 1’in farklı konsantrasyonlarında (20 g/L - 100g/L aralığı) yapılan adsorpsiyonda giderilen fenolik bileşik miktarları Çizelge 3.64’de gösterilmektedir. Karbon miktarı arttıkça fenolik bileşik giderme verimi artmaktadır (Şekil 3.19). En yüksek karbon miktarında (100 g/L) elde edilen fenolik bileşik giderme verimi % 50,25 dir.

pH 2’de, 5/10 seyrelme oranındaki karasuda, 40 g/L konsantrasyonundaki karbon 1 ile yapılan adsorpsiyonda zamana bağlı fenolik bileşik giderme miktarları Çizelge 3.65’de gösterilmektedir. Zamanla verim sürekli artmaktadır. En yüksek giderme verimine (% 25,51) 24 saat sonunda ulaşılmıştır (Şekil 3.20). Bu nedenle karbon 1 ile adsorpsiyon en az bir gün devam etmelidir.

##### **4.2.4.2 Pirinadan Yapılan Aktif Karbon (Karbon 2) ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları**

Farklı seyrelme oranlarındaki (1/10 - 10/10 aralığı) karasuda, pH 2’de, 40 g/L konsantrasyondaki literatür 47’ye göre hazırlanan karbon 2 ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 3.21’de verilmiştir. Fenolik bileşik

konsantrasyonu azaldıkça fenolik bileşik giderme verimi artmaktadır. En yüksek giderme verimi 369,96 mg/L başlangıç fenolik bileşik konsantrasyonunda % 69,95 olarak elde edilmiştir.

5/10 oranında seyreltilmiş karasuda, pH 2'de, karbon 2'in farklı konsantrasyonlarında (20 g/L - 100g/L aralığı) yapılan adsorpsiyonda giderilen fenolik bileşik miktarları Çizelge 3.67'de gösterilmektedir. Aktif karbon miktarı arttıkça fenolik bileşik giderme verimi artmakla birlikte, 40 g/L aktif karbon miktarından (40 g/L aktif karbon için verim % 39,40) sonra büyük değişiklik göstermemektedir (Şekil 3.22). En yüksek aktif karbon miktarında (100 g/L) elde edilen fenolik bileşik giderme verimi % 48,81 dir.

pH 2'de, 5/10 seyrelme oranındaki karasuda, 40 g/L konsantrasyonundaki karbon 2 ile yapılan adsorpsiyonda zamana bağlı fenolik bileşik giderme miktarları Çizelge 3.68'de gösterilmektedir. Zamanla verim sürekli artmaktadır. En yüksek giderme verimine (% 42,00) 24 saat sonunda ulaşılmıştır (Şekil 3.23). Bu nedenle karbon 2 ile adsorpsiyon en az bir gün devam etmelidir.

#### 4.2.4.3 Ticari Aktif Karbon ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

5/10 oranında seyreltilen, farklı pH'lardaki (2 - 7) karasuda, 40 g/L konsantrasyonundaki ticari aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon sonucunda fenolik bileşik giderme miktarları Çizelge 3.69'da gösterilmektedir. En yüksek giderme verimi (% 59,38) pH 2'de elde edilmiştir (Şekil 3.24).

8x30 mesh tanecik boyutunda Witco Chemistry tarafından üretilen 40 g/L konsantrasyondaki ticari aktif karbonun, farklı seyrelme oranlarındaki (1/10 - 10/10 aralığı) karasuda, pH 2'de, yapılan adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 3.25'de verilmiştir. Fenolik bileşik konsantrasyonu azaldıkça fenolik bileşik giderme verimi artmaktadır. En yüksek giderme verimi 363,31mg/L başlangıç fenolik bileşik konsantrasyonunda % 87,68 olarak elde edilmiştir.

pH 2’de, 5/10 seyrelme oranındaki karasuda, ticari aktif karbonun farklı konsantrasyonlarında (20 g/L - 100g/L aralığı) yapılan adsorpsiyonda giderilen fenolik bileşik miktarları Çizelge 3.71’de gösterilmektedir. Aktif karbon miktarı arttıkça fenolik bileşik giderme verimi artmaktadır (Şekil 3.26). En yüksek aktif karbon miktarında (100 g/L) elde edilen fenolik bileşik giderme verimi % 82,28 dir.

pH 2’de, 5/10 seyrelme oranındaki karasuda, 40 g/L konsantrasyonundaki ticari aktif karbon ile yapılan adsorpsiyonda zamana bağlı fenolik bileşik giderme miktarları Çizelge 3.72’de gösterilmektedir. Zamanla verim sürekli artmaktadır. En yüksek giderme verimine (% 59,38) 24 saat sonunda ulaşılmıştır (Şekil 3.27).

#### **4.2.5 Adsorbanların İzoterm Çalışmaları**

Adsorpsiyonda kullanılan adsorbanların ( bentonit, lüle taşı, zeolit ve aktif karbon ) Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler çıkarılmıştır. Bu değerlere göre Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri çizilmiştir.

##### **4.2.5.1 Bentonitin İzoterm Değerleri**

Çizelge 3.73’de bentonitin karasuda adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler gösterilmiştir. Bentonitin adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu ( $R^2 = 0,9684$ ) Şekil 3.28’de görülmektedir.

##### **4.2.5.2 Lüle Taşının İzoterm Değerleri**

Çizelge 3.74’de lüle taşının karasuda adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler gösterilmiştir. Lüle taşının adsorpsiyonunun her iki izotermde uyduğu (Freundlich için  $R^2 = 0,9655$ , Langmuir için  $R^2 = 0,9666$ ) Şekil 3.30 ve 3.31’de görülmektedir.

#### 4.2.5.3 Zeolitin İzoterm Değerleri

Çizelge 3.75’de zeolitin karasuda adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler gösterilmiştir. Zeolitin adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu ( $R^2 = 0,9563$ ) Şekil 3.32’de görülmektedir.

#### 4.2.5.4 Ticari Aktif Karbonun İzoterm Değerleri

Çizelge 3.76’da ticari aktif karbonun karasuda adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izotermine ait değerler gösterilmiştir. Ticari aktif karbonun adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu ( $R^2 = 0,9875$ ) Şekil 3.34’de görülmektedir.

Bütün adsorbanların Freundlich izotermine ait sabitlerin değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Adsorbanların Freundlich izotermine ait sabitlerin değerleri

Adsorban	1/n	n	$K_F$
Bentonit	5,0539	0,197867	$3,51 \times 10^{-6}$
Lüle Taşı	8,3442	0,119844	$6,13 \times 10^{-28}$
Zeolit	6,7348	0,148483	$2,06 \times 10^{-23}$
Aktif Karbon	1,7811	0,561451	$1,04 \times 10^{-4}$

Freundlich izotermine göre n sabiti ne kadar büyük ise adsorbanın fenolü adsorplaması daha tercihli olur. Ayrıca  $K_F$  sabiti adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin kabaca bir göstergesidir. Bu duruma göre kullanılan adsorbanların fenolik bileşikleri tercih etmeleri bakımından ve adsorpsiyon kapasiteleri bakımından sıralamaları ticari aktif karbon > bentonit > zeolit > lüle taşı şeklindedir.



**Genel Değerlendirme:** Kağıt fabrikası atıksuyunda en yüksek AHB giderme verimini (%51,4) zelti halinde ilave edilen 12 mg/L konsantrasyonundaki Sedipur CF 403 polielektroliti vermiştir. Bentonitin kullanıldığı karasudaki fenolik bileşik giderme çalışmalarında, en yüksek verimler (%43 civarında) pH=2 de ham bentonitin (40 - 80 g/L miktarlarında) kullanımıyla elde edilmiştir. Lüle taşı ve Zeolit kullanımında sırasıyla %35 ve %32 civarında bir fenolik bileşik giderme verimi elde edilmiştir. Aktif karbon kullanımında ise %50 den yüksek fenolik bileşik giderme verimi sağlanmıştır.

Bentonit, lüle taşı ve zeolitin modifikasyonlarının fenolik bileşik giderme verimlerinin ham hallerine göre daha düşük olduğu ve bunlar arasında da en iyi adsorbanın ham bentonit olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışma sonucunda bentonitin seçimli adsorpsiyon yaptığı düşünülmektedir. Dolayısıyla bundan sonraki araştırmaların fenolik bileşik standartları kullanılarak HPLC yöntemi ile hangi fenolik bileşiklerin, hangi konsantrasyonlarda adsorplandığı üzerine yapılmasının uygun olacağı değerlendirilmektedir.

Bentonit, lüle taşı ve zeolitin XRF ve IR analizleri yapılmıştır. Daha ilerideki çalışmalarda ham ve modifiye adsorbanların zeta potansiyellerinin ve yüzey alanı belirleme çalışmalarının yapılmasının uygun olacağı değerlendirilmektedir.

## EKLER

### EK A. Polielektrolitlerin Lignin ve Aromatik Hidroksilli Bileşikleri Giderme Çizelgeleri

Çizelge A.1 Lagün atıksuyuna çözelti halinde ilave edilen polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşılık gelen lignin ve AHB'lerin konsantrasyon değerleri, mg/L

P.E. tipi	P.E.miktarı (mg/L)						
	0	10	20	40	60	80	100
Labufloc C205	34,06	28,11	27,20	26,57	22,50	13,61	12,86
Labufloc C304	35,63	29,38	28,45	22,32	18,39	16,37	15,23
Labufloc C354	34,06	28,86	27,32	20,04	18,39	16,63	15,75
Labufloc C704	35,63	30,97	30,60	25,21	21,19	19,61	19,00
Ferrocryl 8766 C	34,06	27,82	26,72	19,99	17,88	17,31	16,27
Sedipur CF303	34,06	25,42	22,49	20,56	19,97	21,46	21,90
Sedipur CF304	35,63	27,07	23,80	20,59	19,71	17,92	16,89
Sedipur CF403	34,06	25,30	22,91	21,15	19,63	18,36	18,21
Sedipur CF404	35,63	29,72	25,17	21,38	18,89	16,06	15,81
Sedipur CF503	34,06	28,39	22,99	21,09	18,62	17,43	16,67
Sedipur CF504	35,63	28,69	26,36	20,33	17,52	15,28	14,23
Sedipur CF505	35,63	29,37	25,69	20,96	17,78	15,09	14,61
Sedipur CF603	34,06	29,24	23,65	20,47	18,67	19,67	19,13
Sedipur CF604	35,63	30,94	28,50	19,41	16,05	13,87	13,69
Sedipur CF803	35,63	29,53	27,24	16,40	12,90	12,37	11,86

Çizelge A.2 Lagün atıksuyuna katı olarak ilave edilen polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşılık gelen lignin ve AHB'lerin konsantrasyon değerleri, mg/L

P.E. tipi	P.E.miktarı (mg/L)						
	0	10	20	40	60	80	100
Labufloc C304	35,63	27,87	27,21	25,07	25,86	23,81	25,97
Sedipur CF304	35,63	27,23	26,07	22,24	19,28	18,63	17,56
Sedipur CF403	34,06	21,78	18,41	16,57	15,39	14,52	13,43
Sedipur CF404	35,63	26,91	25,02	20,75	17,18	17,78	15,41
Sedipur CF503	34,06	28,72	25,14	19,87	17,56	16,72	15,42

Çizelge A.3 Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen çeşitli polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşılık gelen AHB'leri giderme verimleri, %

P.E. tipi	P.E.miktarı (mg/L)					
	10	20	40	60	80	100
Labufloc C205	17,47	20,13	21,98	33,95	60,03	62,23
Labufloc C304	17,56	20,16	37,37	48,39	54,06	57,27
Labufloc C354	15,28	19,79	41,15	46,02	51,18	53,76
Labufloc C704	13,08	14,12	29,26	40,54	44,96	46,68
Ferrocryl 8766 C	18,33	21,55	41,30	47,51	49,17	52,22
Sedipur CF303	25,37	33,98	39,64	41,37	36,99	35,70
Sedipur CF304	24,05	33,22	42,22	44,68	49,71	52,60
Sedipur CF403	25,71	32,75	37,90	42,36	46,09	46,54
Sedipur CF404	16,60	29,36	40,00	47,00	54,94	55,63
Sedipur CF503	16,64	32,50	38,08	45,32	48,82	51,05
Sedipur CF504	19,49	26,03	42,96	50,84	57,11	60,07
Sedipur CF505	17,59	27,92	41,18	50,10	57,65	59,01
Sedipur CF603	14,15	30,56	39,90	45,18	42,25	43,83
Sedipur CF604	13,17	20,03	45,53	54,95	61,09	61,57
Sedipur CF803	17,14	23,55	53,99	63,81	65,28	65,73

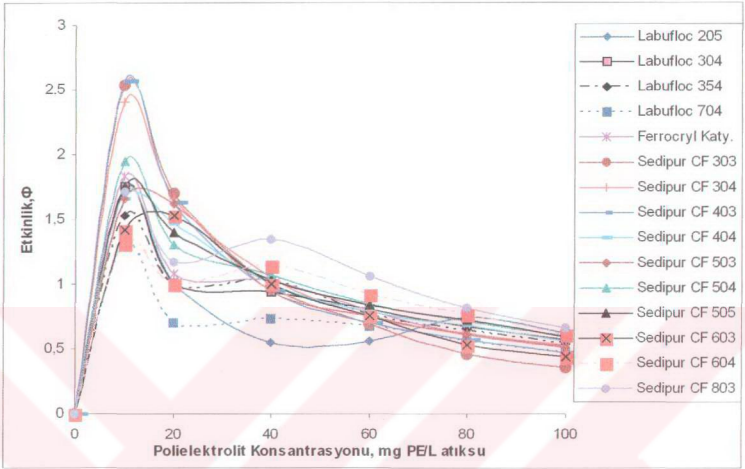
**Çizelge A.4 Lagün atıksuyuna katı olarak ilave edilen çeşitli polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşılık gelen AHB'leri giderme verimleri, %**

P.E. tipi	P.E.miktarı (mg/L)					
	10	20	40	60	80	100
Labufloc C304	21,78	23,65	29,65	27,42	33,19	27,13
Sedipur CF304	23,59	26,83	37,59	45,90	47,72	50,73
Sedipur CF403	36,06	45,95	51,35	54,81	57,37	60,56
Sedipur CF404	24,48	29,79	41,77	51,80	50,10	56,75
Sedipur CF503	15,68	26,19	41,66	48,43	50,92	54,72

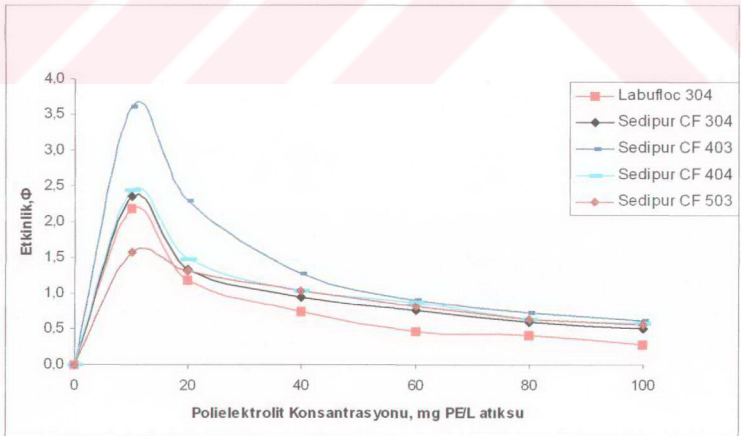
**Çizelge A.5 Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen çeşitli polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşılık gelen etkinlik değerleri ( $\Phi$ )**

P.E. tipi	P.E.miktarı (mg/L)					
	2	4	8	12	16	20
Labufloc 354	3,72	2,33	1,60	1,37	1,66	1,71
Ferrocryl Katyonik	3,20	1,86	1,70	1,88	1,78	1,56
Sedipur CF 304	0,46	0,68	0,94	1,06	1,39	1,32
Sedipur CF 403	0,11	0,58	1,69	1,88	1,62	1,37
Sedipur CF 404	2,44	1,38	1,94	2,13	1,95	1,68
Sedipur CF 503	0,32	1,25	2,24	2,14	1,84	1,63
Sedipur CF 604	1,96	2,46	2,42	2,91	2,70	2,29
Sedipur CF 803	2,58	1,63	1,27	1,98	2,50	2,34

**EK B. Polielektrolitlerin Lignin ve Aromatik Hidroksilli Bileşikleri  
Giderme Grafikleri**



Şekil B.1 Lagün atıksuyuna çözelti olarak ilave edilen polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşı etkinlik değerleri



Şekil B.2 Lagün atıksuyuna katı olarak ilave edilen polielektrolitlerin değişen miktarlarına karşı etkinlik değerleri

## EK C. Adsorbanların Fenolik Bileşik Giderme Çizelgeleri

Çizelge C.1 Bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonunun ve fenolik bileşik giderme veriminin pH göre değişimi

$$C_0 = 404,36 \text{ mg/L}$$

pH	2	5	7	8
Fenol kons. (mg/L)	256,90	299,35	330,42	232,78
% verim	36,47	25,97	18,29	42,43

Çizelge C.2 Sade bentonit, BTEA'lı bentonit ile DMA'lı bentonitin seyreltilmiş karasudaki adsorpsiyonu sonucu gram bentonit başına mg olarak adsorplanan fenolik bileşik miktarının değerleri

Seyreltme oranı	Fenol kons. (mg/L)	Sade Bentonit	Bentonit + 2,5mmol/L BTEA	Bentonit + 2,5mmol/L DMA
5/400	45,07	1,085	1,219	0,541
10/400	90,15	2,182	1,303	1,463
15/400	135,22	2,840	1,964	1,333
25/400	225,37	4,368	3,980	2,173
35/400	315,52	5,336	5,036	2,182
50/400	450,74	7,279	7,470	4,000
75/400	676,11	8,812	10,448	5,980



Çizelge C.3 TBA ile modifiye edilmiş ve kavrulmuş bentonit ile ham bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu % fenolik bileşik giderme verim değerleri

pH	TBA ile aktifleştirilmiş bentonit	Ham bentonit (%5.5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 'lü)	TBA ile aktifleştirilmiş ve kavrulmuş bentonit
2	24,90	38,06	7,54
4	22,83	32,67	12,63
5	21,47	27,94	15,28
6	22,82	26,34	15,92
8	41,73	41,12	34,40

Çizelge C.4 BTEA ve DMA ile işlenmiş ve kavrulmuş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik konsantrasyonu ve fenolik bileşik giderme verimi, %

Süre(saat)		Fenol kons. (mg/L)	% verim
	Sade karasu (başlangıç)	978,35	0,00
1	Bentonit	783,79	19,89
1	Kavrulmuş BTEA'lı bentonit	868,09	11,27
1	Kavrulmuş DMA'lı bentonit	827,99	15,37
2	Bentonit	783,06	19,96
2	Kavrulmuş BTEA'lı bentonit	857,80	12,32
2	Kavrulmuş DMA'lı bentonit	826,12	15,56
3	Bentonit	771,64	21,13
3	Kavrulmuş BTEA'lı bentonit	840,00	14,14
3	Kavrulmuş DMA'lı bentonit	823,01	15,88
24	Bentonit	731,65	25,22
24	Kavrulmuş BTEA'lı bentonit	788,91	19,36
24	Kavrulmuş DMA'lı bentonit	764,79	21,83

Çizelge C.5 BTEA ile modifiye edilmiş bentonitler ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu çözeltide kalan fenolik bileşik konsantrasyonları, mg/L  $C_0= 633,18$  mg/L

süre (saat)	20 g/L Ham bentonit	20g/L Modifiye bentonit	20g/L Modifiye kavrulmuş bentonit
0,5	523,13	523,13	533,06
1,0	518,63	519,38	524,25
2,0	513,38	500,06	522,38
3,0	519,00	508,88	515,06
24	432,94	423,94	

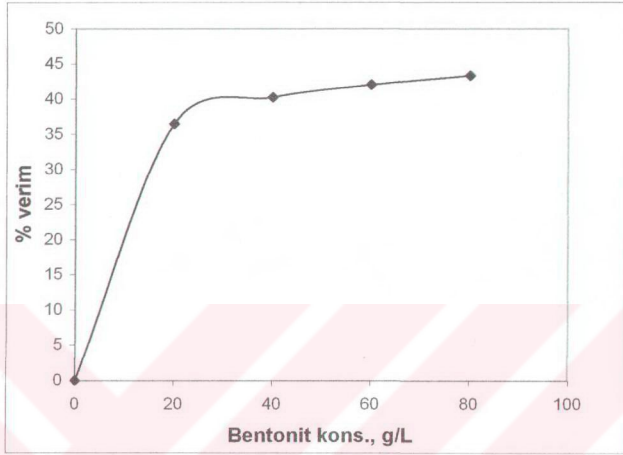
Çizelge C.6 BTEA ve DMA ile işlenmiş bentonitin karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verim değerleri, %

Süre (saat)	Ham $Na_2CO_3$ 'lü Bentonit	DMA ile modifiye $Na_2CO_3$ 'lü Bentonit	BTEA ile modifiye $Na_2CO_3$ 'lü Bentonit	$Na_2CO_3$ 'lü Bentonit + 20 mmol/L BTEA
1	2,89	4,65	2,98	23,93
2	5,70	6,72	7,16	25,35
3	9,30	7,03	7,22	27,05

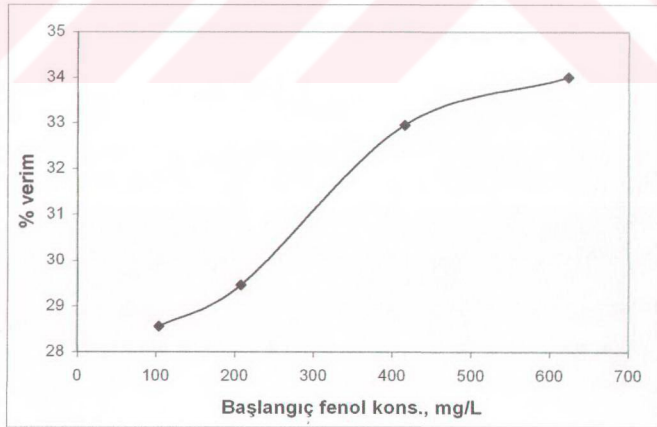
Çizelge C.7 Zamana göre desorpsiyon olan BTEA konsantrasyonları, mmol/L

süre (saat)	10g/L bentonit için	20g/L bentonit için
0,5	0,59	0,82
1,0	0,76	1,00
1,5	0,91	1,06
2,0	0,95	1,21

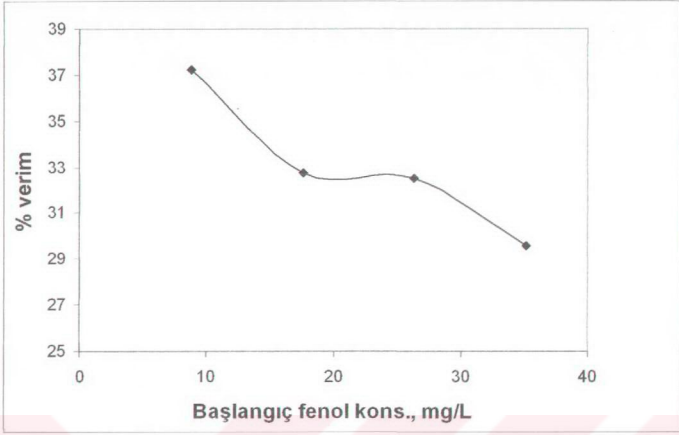
#### EK D. Adsorbanların Fenolik Bileşik Giderme Grafikleri



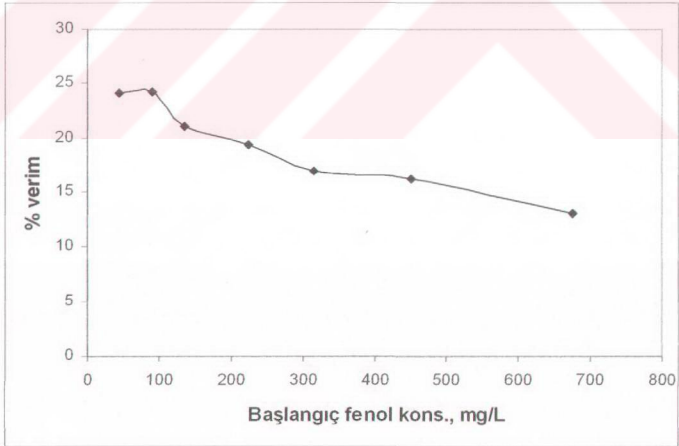
Şekil D. 1 Adsorpsiyon sonucu seyreltilmiş karasudaki fenolik bileşik giderme veriminin bentonit miktarı ile değişimi



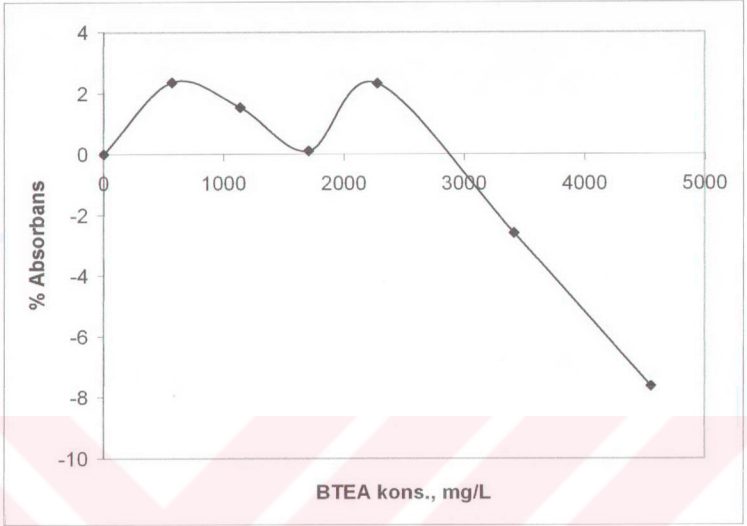
Şekil D. 2 pH 2'de bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonuna göre değişimi



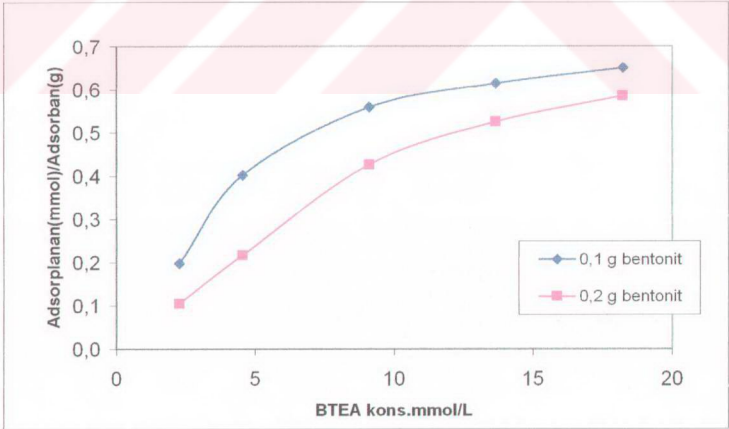
Şekil D. 3 pH 7'de bentonitin çok seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonuna göre değişimi



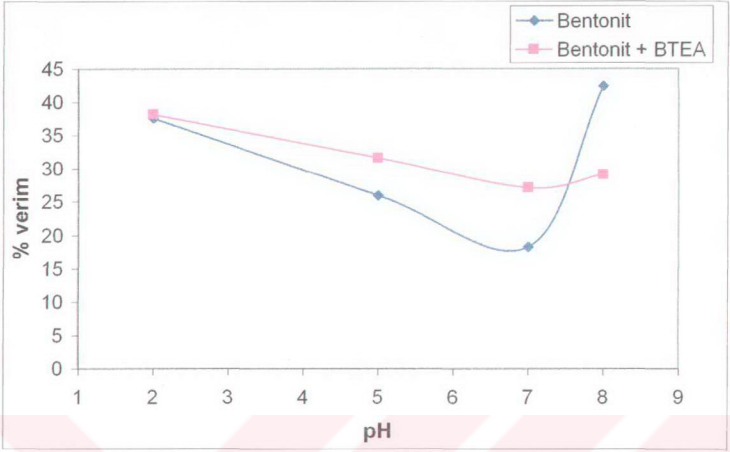
Şekil D. 4 pH 7'de bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonuna göre değişimi



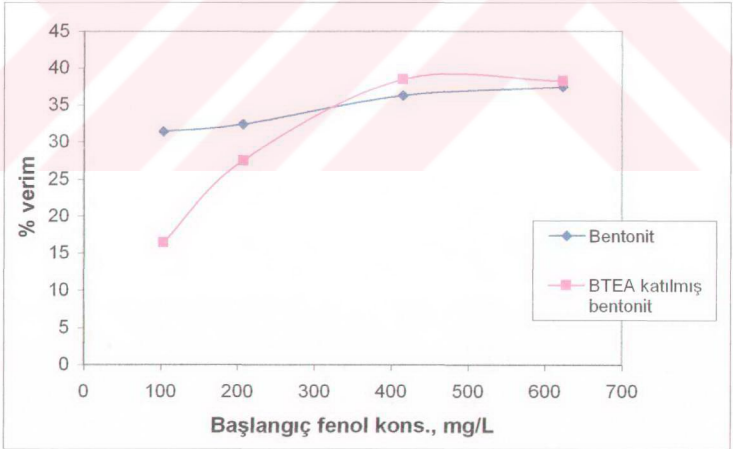
Şekil D. 5 BTEA miktarına karşı % absorpsiyon değerleri grafiği



Şekil D. 6 Çözeltideki BTEA miktarına (mmol) karşı gram bentonit başına mg olarak adsorplanan BTEA miktarları

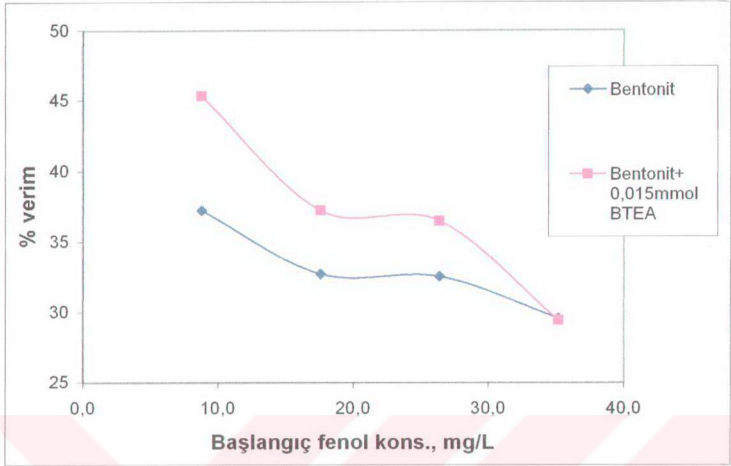


Şekil D. 7 BTEA'lı bentonit ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu pH'a karşı fenolik bileşik giderme verimleri

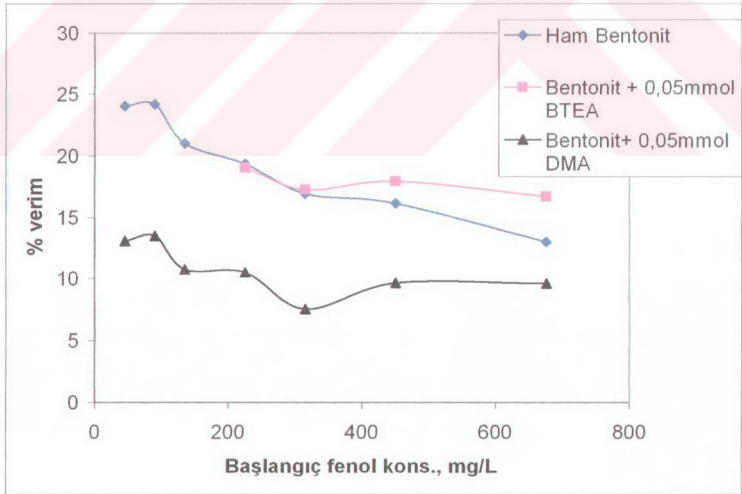


Şekil D. 8 pH 2'de BTEA'lı bentonit ile ham bentonitin fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonu ile değişimi

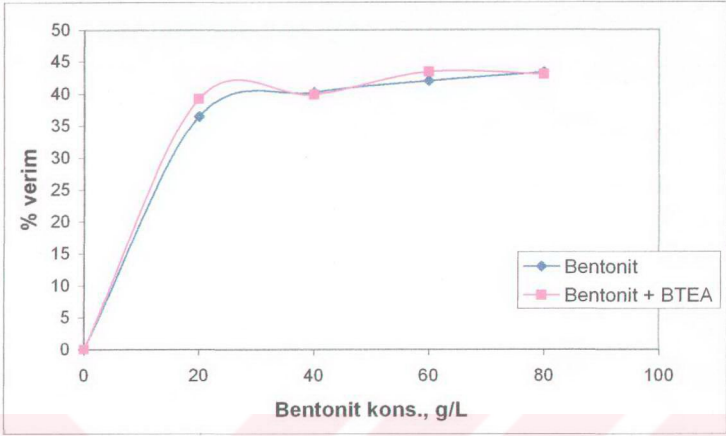




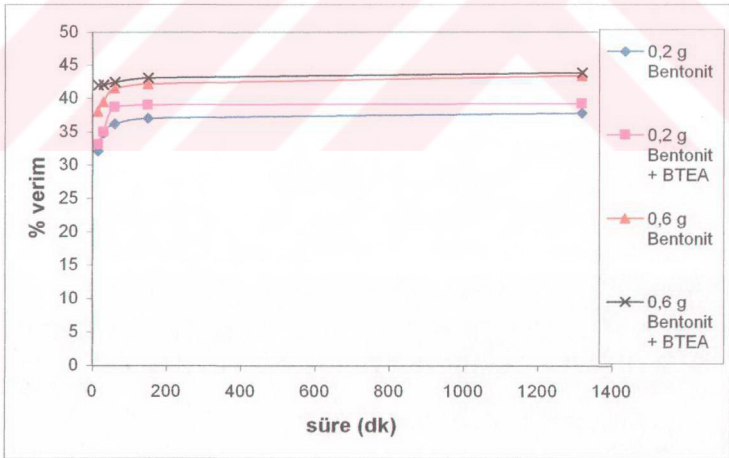
Şekil D. 9 pH 7'de BTEA'lü bentonit ile ham bentonitin fenolik bileşik giderme veriminin başlangıç fenol konsantrasyonu ile değişimi



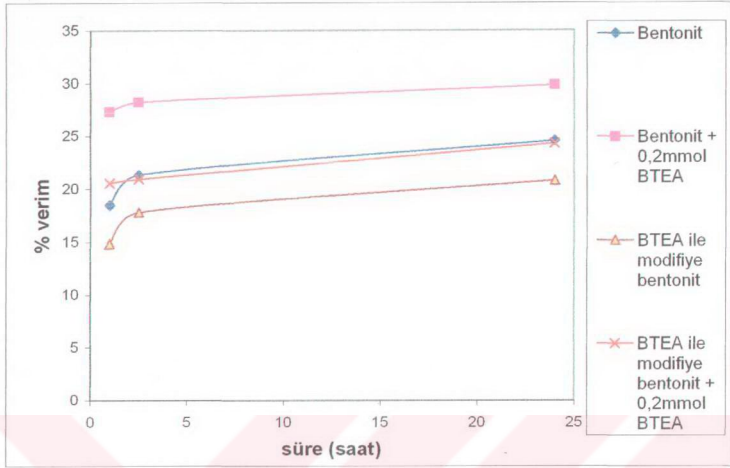
Şekil D. 10 Sade bentonit, BTEA'lü bentonit ile DMA'lü bentonitin seyreltilmiş karasudaki adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme verimleri, %



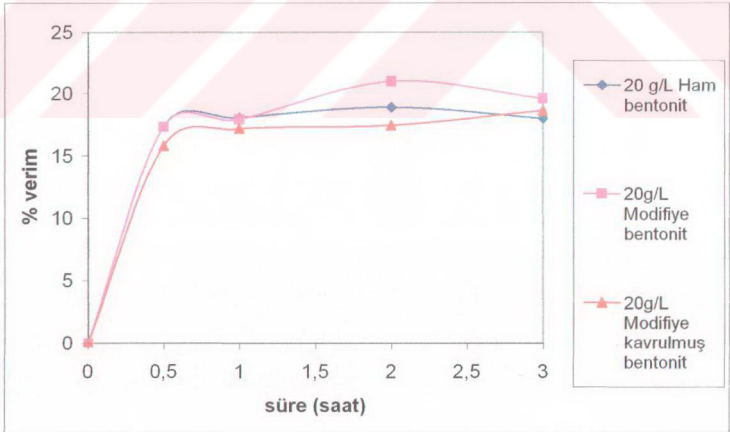
Şekil D. 11 Ham bentonit ile 0,15 mmol BTEA katılmış bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu değişen miktarlarına karşı fenolik bileşik giderme verimleri, %



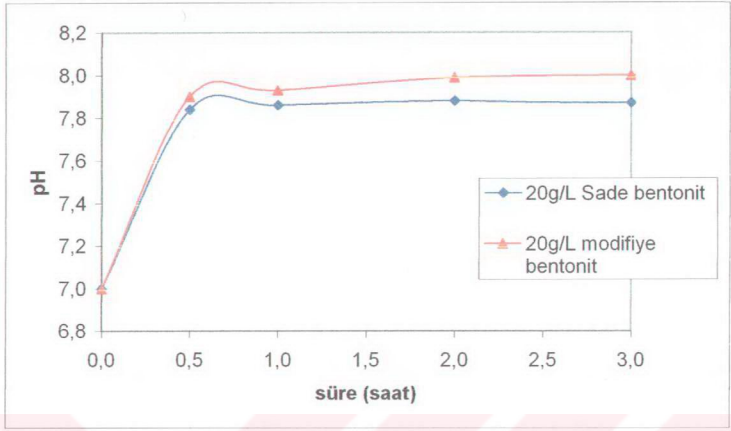
Şekil D. 12 BTEA'lü bentonit ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu % fenolik bileşik giderme verim değerlerinin zamana karşı grafiği



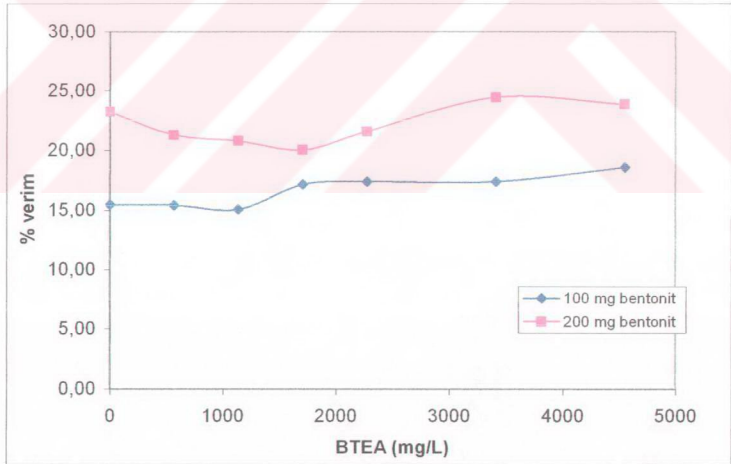
Şekil D. 13 Modifiye bentonit ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda adsorpsiyonu sonucu fenolik bileşik giderme veriminin değerlerinin zamana değişimi



Şekil D. 14 BTEA ile modifiye edilmiş bentonitler ile ham bentonitin seyreltilmiş karasuda fenolik bileşik giderme verim değerlerinin zamana karşı grafiği



Şekil D. 15 Adsorpsiyon ile zamana karşı pH'daki değişim grafiği



Şekil D. 16 Değişik konsantrasyonlarda BTEA emdirilmiş saf sudaki modifiye bentonitlerin karasudaki fenolik bileşik giderme verimlerinin BTEA miktarı ile değişimi

## KAYNAKLAR

- [1] İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Kağıt Sanayii Araştırma ve Uygulama Merkezi Kurulması Projesi, 1. ara raporu, Kağıt Sanayiine Bakış, Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, İstanbul, (1990)
- [2] Kağıt Sanayii ve SEKA Balıkesir Müessesesi, Tanıtım Yayını, Güzel Sanatlar Matbaası AŞ., (1993), s. 1-144
- [3] Kent, J.A., Riegel's Handbook of Industrial Chemistry, 9<sup>th</sup> Ed., Van Nostrand Reinhold, Newyork, (1992), s.216
- [4] Şengül, F., Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması, 9 Eylül Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, No:172, D.E.Ü. Müh-Mim. Fak. Basım Ünitesi, İzmir, (1991), s. 434-453
- [5] Ensari, M., İnce, Ö., Alakaya, G., Gözmen, B., Kağıt Fabrikalarındaki Atıksu Problemleri ve Çevre Kirlenmesi, Bitirme Çalışması, Balıkesir Üniversitesi, Necatibey Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Programı, Balıkesir, (1993), s. 24-39
- [6] Eroğlu, H., Kağıt ve Karton Üretimi Teknolojisi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Genel Yayın No:90, Fakülte Yayını No:6, Trabzon, (1985), s.535-569
- [7] Şengül, F., Atıksu Arıtımı Tesisleri Tasarımı Semineri, Sınai Eğitim ve Geliştirme Merkezi Genel Müdürlüğü (SEGEM), İzmit, (1985), s.17-29
- [8] Peavy, H. S., Rowe, D. R., Tchobanoglous, G., Environmental Engineering, International Ed., McGraw-Hill Book Company, Singapore, (1985), s.137
- [9] Comprehensive Polimer Science, The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers, Editors: Booth C., Price C., Vol 1, Pergoman Press, Oxford England, (1989), s.215-228
- [10] Titiz-Sargut, S., Sodyum Perborat Kristalizasyonuna Polielektrolitlerin Etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1997), s. 6-8

[11] Sayan, P., Polielektrolitlerin Borik Asit Kristalizasyonuna Etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1995), s. 8-11

[12] Gross, R.G., A Clarification of Important Matter, Chemische Fabrik, Stockhausen and CIE., Prestol özel bülteni, Krefelt, W.Germany, s.11-15

[13] Kavaklı, M., Zeytinyağ Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları ve Seçenekli Arıtım Çözüm Yaklaşımları, I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, Bildiriler Kitabı, Zeytinli/Edremit-Balıkesir, (2002), s. 109-120

[14] Boskou,D., History and Characteristics of the Olive Tree, Ed: D.Boskou. Olive Oil Chemistry and Technology, AOCS Pres.,(1996), s. 1-11

[15] Galli, E., Tomati, U., A Common Policy to Face the Problem Of Olive Oil Mill Wastes., Proceedings of the I. International Workshop on Environmental Problems in Olive Oil Production And Solutions, 07-09 June 2002, Zeytinli/Edremit, Balıkesir, Balıkesir Univ. Environ. Dept. , (2002), s. 121-130

[16] Oktav, E., Özer A., Zeytinyağı Endüstrisi Atıklarının Özellikleri ve Arıtım Alternatifleri, I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, Bildiriler Kitabı, Zeytinli/Edremit-Balıkesir, (2002), s. 51-65

[17] Şengül, F., Oktav, E., Çokay Çatakkaya, E., Zeytinyağı Üretim Prosesine Bağlı Olarak Oluşan Karasuyun Kirlilik Karakteristikleri ve Arıtım Teknolojileri, I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, Bildiriler Kitabı, Zeytinli/Edremit-Balıkesir, (2002), s. 35-49

[18] Vlyssides, A., Loizidou, M., Gimouhopoulos, K., Zorpas,A., "Olive Oil Processing Wastes Production and Their Characteristics in Relation to Olive Oil Extraction Methods, Fresenius Environ Bull., 7 ,(1998), s. 308-313

[19] Cegarra J.,Alburquerque J.A.,Gonzalvez J.,Garcia D.,A Survey of Olive -Mill Wastes in Spain :Feasibility of Composting .I st International Workshop on Environmental Problems in Olive Oil Production and Solutions, Zeytinli/Balıkesir, (2002), s. 149-153.

[20] Nergiz, C., Zeytinyağı Teknolojisini Oluşturan Sistemlerin Fenolik Bileşikler Yönünden Karşılaştırılması, Türkiye I. Zeytincilik Sempozyumu, Bursa, (2000), s. 227- 235

[21] Oktav, E., Şengül, F., Özer, A., Zeytinyağı Endüstri Atıklarının Fizikokimyasal ve Yöntemlerle Arıtımı, Ulusal Sanayi ve Çevre Sempozyumu, Bildiri Özetleri Kitabı, Mersin, (2001), s.19



[22] Lolos, G., Skardilis, A., Parissakis, G., Polluting Characteristics and Lime Precipitation of Olive Mill Wastewater, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering*, Vol. 29, (1994), s. 1349-1356

[23] Tsonis S. P., Tsola, V. P., Grigoropoulos, S. G., Systematic Characterization and Chemical Treatment of Olive Mill Wastewater, *Toxicology and Environmental Chemistry*, Vol. 20, (1989), s. 437-457

[24] Aktaş, E., İmre, S., Ersoy, L., Characterization and Lime Treatment of Olive Oil Mill Wastewater, *Water Research*, Vol. 9, (2001), s. 2336-2340

[25] Mitrakas, M., Papageorgiou, G., Docoslis, A., Sakellaropoulos, G., Evaluation of Various Pretreatment Methods for Olive Oil Mill Wastewater, *European Water Pollution Control*, Vol. 6, (1996), s. 10-16

[26] Beltran, F. J., Garcia-Araya, J. F., Frades, J., Alvarez, P., Gimeno, O., Effects of Single and Combined Ozonation with Hydrogen Peroxides or UV radiation on the Chemical Degradation and Biodegradability of Debittering Table Olive Industrial Wastewaters, *Water Research*, Vol. 33, (1999), s. 723-732

[27] Rozi, A., Malpei, F., Treatment and disposal of olive mill effluents, *International Biodeterioration Bio degradation*, Vol.38, (1996), s. 135-144

[28] Yetgin, F., Gökçay, C. F., Zeytinyağı Atıksularının Arıtılması, I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, *Bildiriler Kitabı, Zeytinli/Edremit-Balıkesir*, (2002), s. 77-96

[29] Koyuncu, İ., Topacık, D., Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında Membran Teknolojisi Uygulamalarının Değerlendirilmesi, I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, *Bildiriler Kitabı, Zeytinli/Edremit-Balıkesir*, (2002), s. 179-189

[30] Oktav, E., Şengül, F., Zeytinyağı Üretim Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *ODTÜ 1.Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, Ankara*, (2000), s.224-231.

[31] Uccella, N., Olive Biophenols: Novel Ethnic and Technological Approach, *Food Science & Technology*, Vol. 11, (2001), s.328-339

[32] Ceccon, L., Saccu, D., Procida, G., Cardinali, s., Liquid Chromatographic Determination of Simple Phenolic Compounds in Waste Waters from Olive Oil Production Plants, *Journal of AOAC International*, Vol.84, No.6,(2001), s.1739-1744



- [33] Garcia Garcia, I., Jimenez Pena, P.R., Bonilla Venceslada, J. L., Martin Martin, A., Martin Santos, M. A., Ramos Gomez, E., Removal of Phenol Compounds from Olive Mill Wastewater using *Phanerochaete Chrysosporium*, *Aspergillus Niger*, *Aspergillus Terreus* and *Geotrichum Candidum*, *Process Biochemistry*, Vol. 35, (2000), s.751-758
- [34] Greco,G., Toscano, G., Cioffi,M., Gianfreda, L., Sannino, F., Dephenolization of Olive Mill Waste-Waters by Olive Husk, *Water Research*, Vol. 33, No.3 (1999), s. 3046-3050
- [35] Viraraghavan, T., Alfaro, F. M., Adsorption of Phenol from Wastewater by Peat, Fly Ash and Bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 57, (1998), s. 9-70
- [36] Al-Malah, K., Azzam,M. O. J., Abu-lail, N. I., Olive Mill Effluent (OME) Wastewater Post-treatment using Activated Clay, *Separation and Purification Technology*, Vol. 20, (2000), s. 225-234
- [37] Shen, Y. H., Removal of Phenol from Water by Adsorption-Flocculation using Organobentonite, *Water Research*, Vol. 36, (2002), s. 1107-1114
- [38] Standart Methods for the Examination of Water and Waste Water, 15<sup>th</sup> Ed. Managing Editor Ann, M., Franson, H., APHA Washington DC., (1981) s. 536- 538
- [39] Glasl, H. *Deutsche Apoth. Zeitung*. 123 (42), (1979)
- [40] Yıldız, N., Çalmlı, A., Alteration of Three Turkish Bentonites by Treatment with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *TÜBİTAK, Turk J Chem*, Vol.26, (2002), s.393-401
- [41] Eyn-Young Hwang, Jong-Ryeul Kim, Jeong-Kun Chio, Hee-Chul Woo, Dae-Won Park, Performance of Acid Treated Natural Zeolites in Catalytic Degradation of Polypropylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.62, (2002), s. 351-364
- [42] Balcı, S., Dincel, Y., Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method, *Chemical Engineering and Processing*, Vol.41, (2002), s.79-85
- [43] Sabah, E., Turan, M., Çelik, M.S., Adsorption Mechanism of Cationic Surfactants onto Acid- and Heat-Activated Sepiolites, *Water Research*, Vol.36, (2002), s.3957-3964
- [44] Sabah, E., Turan, M., Çelik, M.S., Interaction of Pyridine Derivatives with Sepiolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.251, (2002), s.33-38

[45] Akyüz, S., Akyüz, T., FTIR-Spectroscopic Investigations of Surface and Intercalated 2-Amino Pyrimidine Adsorbed on Sepiolite and Montmorillonite, *Journal of Molecular Structure*, (2003), s.1-6

[46] Garg, V. K., Gupta, R., Kumar, R., Gupta, R. K., Adsorption of Chromium from Aqueous Solution on Treated Sawdust, *Bioresource Technology*, Vol. 92, (2004), s. 79-81

[47] Hayshi, J., Muroyama, K., Gomes, V. G., Watkinson, A. P., Fractal Dimensions of Activated Carbons Prepared from Lignin by Chemical Activation, *Letters to Editor*, Vol. Carbon 40, (2002), s. 617-636

[48] Zaman, A. A., Tsuchiya, R., Moudgil, B. M., Adsorption of a Low-Molecular-Weight Polyacrylic Acid on Silica, Alumina and Kaolin, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 256, (2002), s. 73-78

[49] Koumanova, B., Peeva-Antova, P., Adsorption of p-chlorophenol from Aqueous Solutions on Bentonite and Perlite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.A90, (2002), s. 229-234