

Pomza Taşı ile Zeytin Endüstrisi Atıksularından (Karasu) Adsorpsiyonla KOİ Giderimi

Seda TÖZÜM*, Hüseyin Cahit SEVİNDİR

Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü / ISPARTA
Alınış tarihi: 10.06.2009, Kabul tarihi: 05.03.2010

Özet: Zeytin endüstrisi atıksuyu yüksek KOİ, BOİ ve fenol içeriğine sahiptir. Bu çalışmanın amacı yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı içeren (64640 mg/l) zeytin endüstrisi atıksularından, ham pomza kullanarak KOİ giderimini araştırmaktır. Kesikli kinetik çalışmalar adsorbent dozu, temas süresi gibi değişen deneysel şartlar altında yürütülmüştür. Organik madde adsorpsiyonu (KOİ), temas süresinin artmasıyla artmış, kullanılan adsorbent miktarının artmasıyla azalmıştır. Ham pomzanın maksimum adsorpsiyon kapasitesine 5 saatte ulaşılmıştır. Sıcaklık değerinin artmasıyla adsorpsiyon kapasiteleri artmıştır. Lineer ve non-lineer regresyon analizleri deneysel verilere en uygun kinetik modelleri belirlemek için kullanılmıştır ve elde edilen sonuçlar mukayese edilmiştir. Non-lineer regresyon metodunun kinetik parametrelerin hızını belirlemek için daha uygun bir metod olduğu bulunmuştur. Kolon çalışmasında ise, ham pomzanın adsorpsiyon kapasitesine, tane boyutu, yatak yüksekliği ve akış hızı gibi farklı adsorpsiyon parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. KOİ giderim veriminin, yatak yüksekliğinin artmasıyla arttığı fakat akış hızı ve tane boyutunun artmasıyla azaldığı bulunmuştur. Küçük tane boyutlu pomza, büyük tane boyutlu pomzadan daha iyi bir giderim verimi sağlamıştır. Küçük ve büyük partikül boyutu için, 15 dakikalık temas süresi sırasındaki KOİ giderimi sırasıyla %80 ve %70 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Zeytin Endüstrisi Atıksuyu, Adsorpsiyon, Pomza, Yüksek KOİ, Adsorpsiyon Kinetikleri, Kolon Çalışması

Removal of COD from Olive Mill Wastewater (Blackwater) with Adsorption onto Pumice Stone

Abstract: Olive mill wastewater is characterized by high values of COD, BOD, and phenolic content. The aim of this study was to investigate removal of chemical oxygen demand from olive mill wastewater using raw pumice. Batch kinetic studies were carried out under varying experimental conditions of contact time and adsorbent dosage. The adsorption of chemical oxygen demand increased with increasing contact time and decreased with increasing amount of adsorbent used. The maximum adsorption capacity for raw pumice was reached in 5 h. Adsorption capacity increased with increasing temperature. Linear and non-linear regression methods were compared to determine the best fitting of kinetic model to experimental data. Non-linear regression method was found to be the more appropriate method to determine the rate kinetic parameters.

In column studies, the effect of different adsorption parameters like flow rate, bed height and particle size on the adsorption capacity of the raw pumice was investigated. The percentage removal of COD was found to increase with increasing in bed height but decrease with increasing in both particle size and flow rate. For the small particle size and big particle size, the percentage removal during a contact time of 15 min were obtained as 80% and 70%, respectively.

Keywords: Olive Mill Wastewater, Adsorption, Pumice, High COD, Adsorption Kinetics, Column Study

Giriş

Zeytinyağı sağlık açısından ve yüksek besin değeri nedeniyle dünya çapında yaygın kullanıma sahip bir besin maddesidir. Buna paralel olarak da zeytinyağı pazarı oldukça hareketlenmiştir (Kestioğlu vd., 2002). Dünya zeytin üretiminin ve tüketiminin % 75'i Avrupa Birliği Ülkeleri olmak üzere, hemen hemen tamamına yakın bir kısmı Akdeniz ülkelerinde gerçekleştirilmektedir (FAOSTAT, 2007). Bu ülkeler arasında Türkiye dünya sofralık zeytin üretiminde ikinci ve yağlık zeytin ile zeytinyağı üretiminde ise İspanya, İtalya ve Yunanistan'dan sonra dördüncü büyük üretici konumundadır (Şengül vd., 2003).

Zeytinyağı üretimi kesikli ve sürekli yöntemlerle yapılmaktadır. Zeytinyağı üretiminde genellikle kullanılan klasik (baskılı) ve kontinü (sürekli) sistemlerde zeytinin temizlenmesi, ezilmesi, hamurunun sıkılması ve yağın karasudan ayrılması esastır. Ancak Klasik sistemde kullanılan taş değirmen ve pres yerine Kontinü sistemde metal değirmen, dövücüler ve

santrifüj yer almaktadır (Anonim, 2000). Her iki yöntemde de üretim sonucunda pirina ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır. Açığa çıkan atıksuyun miktarı üretim türüne bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Geleneksel (kesikli) üretim yapan tesislerde 100 kg zeytin başına yaklaşık 50 kg su; sürekli üretim yapan tesislerde ise 100 kg zeytin başına yaklaşık 110 kg su oluşmaktadır (Vitolo vd., 1999).

Zeytinyağı endüstrisi atıksuyu genellikle içerdiği renkli maddeler nedeniyle morumsu kahverengi hatta siyaha yakın renktedir. Bu nedenle ülkemizde halk arasında "karasu" diye adlandırılır. Doğu Akdeniz ülkelerinde de benzer olarak 'Black Water' adı kullanılır. Literatürde 'Olive Oil Mill Wastewater' veya 'Vegetation Water' ifadeleri kullanılmaktadır (Solmaz ve Üstün, 2002).

Zeytin endüstrisinde üretilen atıksuyun, endüstri zeytinlerinin ağırlığının (üç-fazlı zeytin endüstrisi için) 1.1-1.5 katı olduğu tahmin edilmektedir (Fiestas vd.,

1981; Borja vd., 1992). Bu atıksu yüksek derecede kirlilik içerir ve hem biyolojik oksijen ihtiyacı değerleri (BOİ) (Rosa'rio vd, 1999) hem de kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri (KOİ) (Balice vd., 1990), tipik bir evsel atıksudan 200-400 kat daha yüksektir (Cossu vd., 1993). Zeytinyağı üretimi atıksularının özellikleri, zeytinyağı üretim prosesine, depolama zamanına, vejetasyon suyunun kompozisyonuna göre değişmektedir. Vejetasyon suyunun kompozisyonu ise, zeytin türüne, zeytinlerin olgunluğuna, zeytin suyunun içeriğine, toprağı işleme, hasatlama zamanına, gübrelerin ve pestisitlerin varlığına, iklim şartlarına göre değişmektedir (Niaounakis ve Halvadakis, 2004).

Zeytinyağı üretimi atıksuları esas olarak zeytinde bulunan maddeleri içermektedir. Üretim kaynaklı ham proses atıksularının BOİ, KOİ, askıda katı madde, yağ ve gres parametreleri açısından çok konsantre olmaları ve fitotoksik özelliğe sahip olan çeşitli fenol ve polifenol bileşikleri içermeleri; söz konusu bu sektörün ham proses atıksularının önemli bir kirletici potansiyeline sahip olduklarını göstermektedir (Kavaklı, 2002).

Yasaların engellemelerine rağmen zeytin endüstrisi atıksuları, sık sık derelere ve toprağı arıtılmadan boşaltılmaktadır (Yeşilada vd., 1995). Bu durum, fototoksite problemlerine, kültürlerin yok olmasına, kötü kokulara, böceklerin artmasına, yeraltı suyunun kirlenmesine, havalandırmanın azalmasına, tuzluluğun artmasına ve toprağın permeabilitesinin azalmasına sebep olmaktadır (Ranalli, 1991).

Karasuyun arıtımı ve bertarafı için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Termal yöntemler (buharlaştırma ve yakma), lagünde buharlaştırma ya da sulama amaçlı kullanma, flotasyon/çökeltim, ultrafiltrasyon, membran filtrasyon ve ters osmoz, kimyasal ve elektrokimyasal arıtma, hayvan yemi olarak kullanma, elektroliz (Oktav, 2001), distilasyon (Oktav ve Özer, 2002), oksidasyon (Marques vd., 1996), biyolojik arıtım (Borja vd., 1992; Marques, 2001; Ammary, 2005), kireç (Aktas vd., 2001) ve kille (Al-Malah vd., 2000) arıtım uygulanan yöntemler arasında yer almaktadır.

Bu çalışmanın amacı, ham pomza kullanarak adsorpsiyonla, zeytinyağı üretim prosesi sonrasında açığa çıkan karasuyun kimyasal oksijen ihtiyacını azaltmaktır.

Materyal ve Metot

Kullanılan Adsorbent ve Numuneler

Deneysel çalışmalarda kullanılan atıksu numunesi, filtrelenmiş olarak Bursa'daki zeytinyağı üretimi yapılan bir tesisten iki farklı zamanda alınmıştır. Standart metotlara göre yapılan analizlerde kesikli çalışmalarda kullanılan zeytin atıksuyunun KOİ değeri 56000 mg/L, kolon çalışmasında kullanılan atıksuyun KOİ değeri ise 64640 mg/L ve pH değerleri 5 olarak bulunmuştur. Adsorbent olarak kullanılan pomza numunesi ise Isparta Gelincik köyünden temin edilmiştir. Pomza numunesi, çalışmalarda kullanılmadan önce 45 µm gözenek çaplı

elekten elenerek, birkaç kez distile suyla yıkandıktan sonra 80°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kolon çalışmalarında ise geçirimin kolay sağlanabilmesi için daha büyük tane boyutlu pomza numuneleri kullanılmıştır.

Kesikli Deneyler

Temas Süresinin Etkisi

Temas süresi, başlangıç KOİ değeri 56000 mg/L ve pH değeri 5 olan 20 ml atıksu numunesine 2'şer gr ham pomza numuneleri eklenerek farklı zaman aralıklarında (1-2-3-4-5-9 saat) 150 rpm'de 26 °C sıcaklıkta karıştırılarak araştırılmıştır. Çalkalamadan sonra numuneler 3000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiş ve alınan üst suyun KOİ değeri ölçülmüştür. Her temas süresi için çıkış değeri belirlenerek adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/M \quad (1)$$

Burada q_e pomza üzerine adsorplanan konsantrasyon (mg/g), M; kullanılan pomzanın ağırlığı (g), V; atıksu hacmi (ml), C_0 ; giriş konsantrasyonu (mg/l) ve C_e denge konsantrasyonu (mg/l) olarak tanımlanmaktadır (Akbal, 2005).

Adsorbent Dozunun Etkisi

Adsorbent dozunun etkisini belirlemek için, atıksu numunesine farklı miktarlardaki pomza numuneleri (0,5-1-1,5-2-3 g) eklenmiştir. Her örnek optimum temas süresinde (5 saat), 200 rpm'de ve 26 °C sıcaklıkta orbital karıştırıcıda karıştırılmıştır. Örnekler 5 saatlik temas süresi sonunda 3000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiş ve süzütüde KOİ değerleri ölçülmüştür. Adsorpsiyon kapasiteleri ise, denklem (1)'den hesap edilmiştir. Giderim veriminin en yüksek olduğu adsorbent dozu optimum doz olarak belirlenmiştir.

Kinetik Çalışmalar

Adsorpsiyon kinetik deneyleri, 20 ml zeytin endüstrisi atık suyuna, optimum adsorbent dozunda (2 g) pomza eklenerek yürütülmüştür. Pomza ve atıksu karışımı farklı sıcaklıklarda (10°C'den 40 °C'ye) ve sırasıyla her sıcaklık için 1-2-3-4-5-9 saat temas süresinde 200 rpm'de karıştırılmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında alınan örnekler, 3000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiş, süzütüdeki konsantrasyon değerlerinden, her zaman aralığı için adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

Kolon Çalışması

Kolon deneyleri, 30 cm yüksekliğinde ve 2 cm iç çapında olan cam bir kolonla yürütülmüştür. Kolonun alt kısmına pomza numunesinin kaçaklarını engellemek için cam yünü konulmuştur. Adsorpsiyon kırılma eğrilerini belirlemek için, akış hızının etkisi, tane boyutunun etkisi ve pomza yatak yüksekliğinin etkisi araştırılmıştır.

Akış Hızının Etkisi

Akış hızının etkisini belirlemek için, adsorpsiyon deneyleri iki farklı debide (2,3 ml/dk ve 4 ml/dk)

yürütülmüştür. Bu süreçte, pomza yatak yüksekliği (10 cm), ve pomza tane boyutu (<1mm) sabit tutulmuştur.

Pomza numunesi kolona yerleştirilerek 10cm uzunluğunda yatak yüksekliği elde edilmiştir. Daha sonra başlangıç KOİ konsantrasyonu 64640 mg/L olan zeytin endüstrisi atıksuyu peristaltik pompayla 2,3 ml/dk debide kolona verilmiştir. Kolon çıkışındaki kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonu belirli aralıklarla (15-240 dk) analiz edilmiştir.

Daha sonra aynı şekilde hazırlanmış olan cam kolona atıksu bu kez 4 ml/dk debide verilmiştir. Kolon çıkışındaki KOİ değerleri belirli aralıklarla (15-240 dk) analiz edilmiştir.

Tane Boyutunun Etkisi

Tane boyutunun etkisini belirlemek amacıyla iki farklı tane boyutundaki (<710µm ve <1mm) pomza numuneleri dolgu malzemesi olarak yerleştirilmiştir. Bu durum sırasında, yatak yüksekliği (10 cm) ve akış debisi (2,3 ml/dk) gibi parametreler sabit tutulmuştur. Kolon çıkışındaki KOİ değerleri belirli aralıklarla (15-240 dk) analiz edilmiştir.

Yatak Yüksekliğinin Etkisi

Yatak yüksekliğinin etkisini belirlemek için, iki farklı yatak yüksekliğinde (5 cm ve 10 cm) çalışılmıştır. Akış debisi olarak, elde edilen optimum debi 2,3 ml/dk ve pomza tane boyutu olarak ise elde edilen optimum tane boyutu kullanılmıştır. Kolon çıkışındaki KOİ değerleri belirli aralıklarla (15-240 dk) analiz edilmiştir.

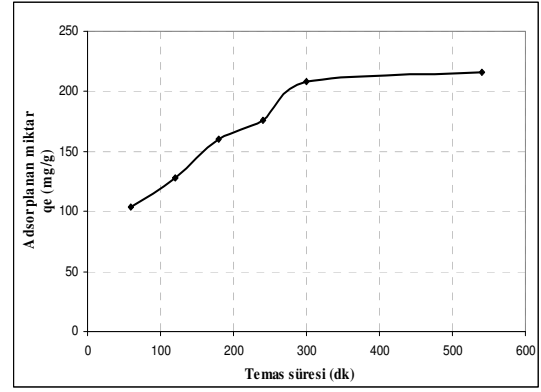
Bulgular

Temas Süresinin Etkisi

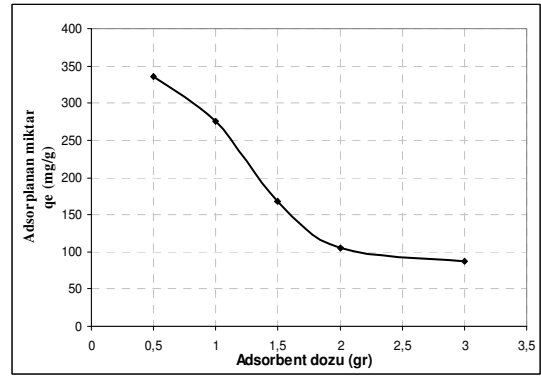
Temas süresine karşılık adsorplanan KOİ konsantrasyonları, ham pomza için Şekil 1'de verilmektedir. Sonuçlar, adsorplanma için gerekli zamanın yaklaşık 5 saat olduğunu göstermektedir. Şekil 1'den de görüldüğü gibi ilk periyotlarda adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve yaklaşık 5 saatten (300 dakika) sonra yavaşlamaktadır. Ham pomzanın denge zamanındaki maksimum adsorpsiyon kapasitesi 208 mg/g'dır.

Adsorbent Dozunun Etkisi

Adsorpsiyon dozunun organik maddenin adsorpsiyon miktarına etkisi Şekil 2' de gösterilmektedir. Adsorbent dozu 0,5 gramdan 3 grama arttığında, denge adsorpsiyon miktarı q_e , 336 mg/g'dan 80 mg/g'a azalmıştır. Adsorbent miktarının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesindeki bu azalma, adsorpsiyon prosesi sırasında doymamış adsorpsiyon yerlerinin kalmasıyla açıklanabilir (Hsu vd., 1997; Han vd., 2006). Adsorbent dozunun 2 gr olduğu durumda q_e değerinin 106 mg/g olduğu ve bundan daha yüksek pomza dozlarında hemen hemen değişmediği görülmektedir. Bu durum, atıksu içerisindeki adsorplanmayan moleküller ile adsorbente bağlanan moleküller arasında bir dengenin kurulmasından kaynaklanmaktadır (Achak vd., 2009). Bu sebeple optimum adsorbent dozunun 2gr olduğu tesbit edilmiştir.



Şekil 1. Ham pomza ile organik madde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Adsorbent dozu:2 gr, Atıksu pH: doğal pH=5, Sıcaklık 26°C)



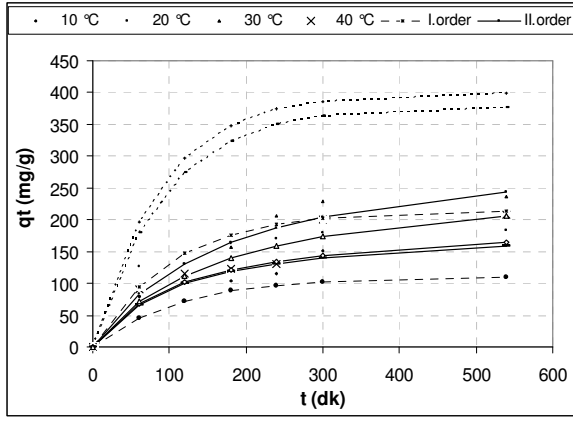
Şekil 2. Ham pomza ile organik madde adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi (Atıksu pH: doğal pH=5, Çalkalama Süresi 200 rpm'de 5 saat, Sıcaklık 26°C)

Kinetik Deneyle

Ham pomza ile organik madde (KOİ) adsorpsiyonu, Pseudo I. derece ve Pseudo II. derece kullanılarak araştırılmış, nonlineer ve lineer regrasyon analizi ile elde edilen parametreler karşılaştırılmıştır.

Şekil 3 ham pomzanın deneysel adsorpsiyon kapasitesini ve lineer analiz ile hesaplanan teorik adsorpsiyon kapasitesini, zamanın bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi temas süresinin ilk periyotlarında adsorpsiyon işlemi hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve 5 saatlik temas süresinden sonra yavaşlamaktadır.

Pseudo I. derece hız sabiti (k_1), Pseudo II. derece hız sabiti (k_2), dengedeki adsorplanan miktar (q_e) ve korelasyon katsayısı (R^2) ise Çizelge 1 de verilmiştir. Sonuçlar, çalışılan bütün sıcaklıklarda (10°C-40°C) Pseudo I. derece için belirlenen katsayıların düşük olduğunu göstermektedir. R^2 değerleri 10-20-30-40 °C için sırasıyla 0.7753, 0.8990, 0.8995, 0.6619 olarak belirlenmiştir. Deneysel verilere bağlı olarak hesaplanan en yüksek q_e değeri 400,13 mg/g olup bu değer 30°C'de elde edilmiştir.



Şekil 3. Ham pomza ile organik madde (KOİ) adsorpsiyonu için deneysel kinetikler ve lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. derece ve Pseudo II. derece kinetikleri (Çalkalama süresi 200 rpm'de 5 saat, Atıksu pH: doğal pH=5, Adsorbent Dozu=2 gr)

Çizelge 1. Ham pomza ile organik madde adsorpsiyonu için (sıcaklık/temas süresi) lineer regresyon analizi ile belirlenen Pseudo I. derece ve Pseudo II. derece kinetik sabitleri (k_1 ve k_2 , q_e :mg/g)

T (°C)	Deneysel q_e (mg/g)	Pseudo I. derece kinetik sabitleri			Pseudo II. derece kinetik sabitleri		
		k_1 (dk ⁻¹)	q_e , hesap (mg/g)	R^2	k_2 (dk ⁻¹)	q_e , hesap (mg/g)	R^2
10	160	0,00967	214,04	0,7753	0,000046	192,31	0,8621
20	184	0,00898	109,77	0,8990	0,000042	200,00	0,9017
30	236,80	0,01128	400,13	0,8995	0,000017	322,58	0,9461
40	208	0,01082	377,92	0,6619	0,000022	270,27	0,8194

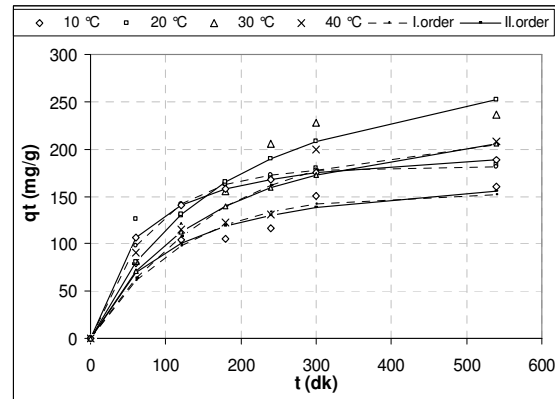
Şekil 4. deneysel verileri ve non-lineer metot kullanılarak tahmin edilen Pseudo I. derece ve Pseudo II. derece kinetiklerini göstermektedir.

Non-linear analiz ile elde edilen Pseudo I. derece hız sabiti (k_1 , dk⁻¹), Pseudo II. derece hız sabiti (k_2 , dk⁻¹) ve hesaplanan q_e değerleri Çizelge 2'de verilmektedir. Çizelge 2'de de görüldüğü gibi, Pseudo II. derece için hesaplanan R^2 değerlerinin de (0,9272-0,9924), Pseudo I.derece için hesaplanan R^2 değerlerinden (0,9182-0,9877) yüksek olduğu görülmektedir.

Non-linear analiz ile elde edilen sonuçlarla (Çizelge 2), lineer analiz ile elde edilen sonuçlar (Çizelge 1) mukayese edildiğinde, non-linear analiz ile hesaplanan R^2 değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Her ikisinde de q_e değerleri birbirlerine yakındır fakat non-linear analizi ile daha iyi bir uyum elde edilmiştir.

R^2 değerlerinin düşük olmasından da anlaşıldığı gibi deneysel q_e değerleri ile lineer grafikten elde edilip hesaplanan q_e değerleri de uyuşmamaktadır. Bu yüzden Pseudo I. derece kinetik modeli, ham pomza ile organik madde adsorpsiyonu için tanımlanamaz.

Pseudo II. derece kinetik modeline göre hesaplanan en yüksek q_e değeri ise 322,58 mg/g olup bu değer 30°C'de elde edilmiştir. Çizelge 1'den bütün sıcaklıklarda, Pseudo II için hesaplanan R^2 değerlerinin (0,8194-0,9461), Pseudo I için hesaplanan R^2 değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Teorik q_e değerleri, deneysel q_e değerlerine daha yakındır. Bu yüzden lineer çözüm için, Pseudo II. derece kinetik modelinin, ham pomza ile organik madde adsorpsiyonu (KOİ) için iyi bir korelasyon sağladığı söylenebilir.



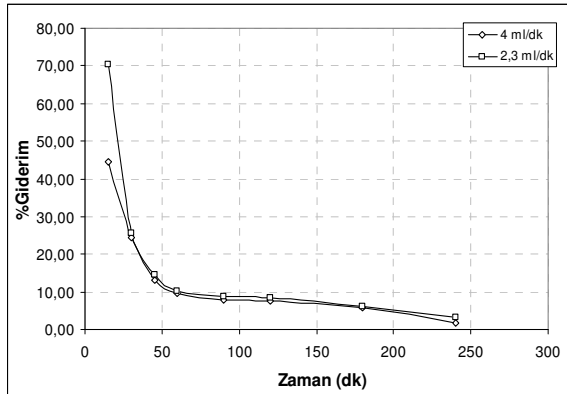
Şekil 4. Ham pomza ile organik madde (KOİ) adsorpsiyonu için deneysel kinetikler ve nonlineer analiz ile belirlenen Pseudo I. derece ve Pseudo II. derece kinetikleri (Çalkalama süresi 200 rpm'de 5 saat, Atıksu pH: doğal pH=5, Adsorbent Dozu=2 gr)

Çizelge 2. Ham pomza ile organik madde adsorpsiyonu için (sıcaklık/temas süresi) non-lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. derece ve Pseudo II. derece kinetik sabitleri (k_1 ve k_2 , q_e :mg/g)

T, °C	Ham pomza Deneysel q_e	Pseudo I. derece kinetik sabitleri			Pseudo II. derece kinetik sabitleri		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
10	160	0,0085	153,51	0,9400	0,000055	184,07	0,9595
20	184	0,0129	180,84	0,9877	0,000083	208,76	0,9924
30	236,80	0,0059	256,36	0,9837	0,000015	342,56	0,9753
40	208	0,0058	213,83	0,9182	0,000022	269,91	0,9272

Kolon Çalışması**Akış Hızının Etkisi**

Pomza ile KOİ giderimine, akış hızının etkisi Şekil 5'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon verimi, düşük akış debisinde (2,3 ml/dk) daha yüksektir. Bu durum, düşük akış debisinde adsorbatın tutulma zamanının daha fazla olmasıyla açıklanabilir. Eğer kolondaki çözünen maddenin tutulma zamanı verilen akış hızında adsorpsiyon dengesine ulaşabilmesi için yeterli değilse, çözünen madde denge meydana gelmeden önce kolondan ayrılır (Baral vd.,2009).

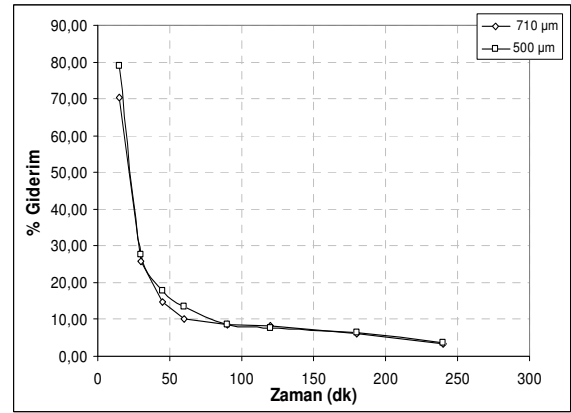
**Şekil 5.** Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderimine akış hızının etkisi (Atıksu pH: doğal pH=5, Yatak Yüksekliği: 10 cm, Pomza Tane Boyutu = <1mm)**Tane Boyutunun Etkisi**

Şekil 6, büyük boyutlu (<1mm) ham pomza ve küçük boyutlu (<710µm) ham pomza için KOİ giderim verimlerini zamanın bir fonksiyonu olarak göstermektedir.

Şekil 6'dan da görüldüğü gibi giderim verimleri, büyük boyutlu pomza için %70 ile % 2 arasında, küçük boyutlu pomza için %79,08 ile % 0,9 arasında değişmektedir. İlk 30 dakika içinde giderim çok hızlı gerçekleşmekte, yatak kapasitesi doymaya başladıktan sonra yavaşlamaktadır.

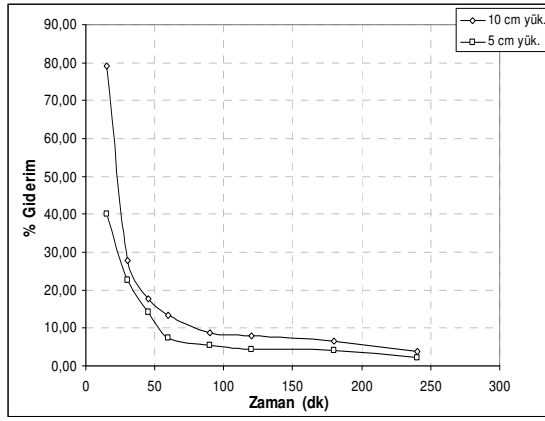
Büyük boyutlu ve küçük boyutlu ham pomzanın KOİ giderme verimleri karşılaştırıldığında, küçük boyutlu ham pomzanın daha iyi bir giderim verimine sahip olduğu görülmektedir.

Bu durum, tane boyutunun azalmasıyla yüzey alanının artmasından ve adsorplama için daha fazla bağlama yerlerinin mevcut olmasından kaynaklanmaktadır.

**Şekil 6 .** Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderimine pomza tane boyutunun etkisi (Atıksu pH: doğal pH=5, Akış Debisi=2,3 ml/dk, Yatak Yüksekliği= 10 cm)**Yatak Yüksekliğinin Etkisi**

Şekil 7, 5cm ve 10 cm yatak yüksekliği için KOİ giderim verimlerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi yatak yüksekliğinin artmasıyla KOİ giderim verimi artmıştır. KOİ giderim verimleri 5 cm ve 10 cm yatak yüksekliği için sırasıyla % 40 ve % 79 olarak bulunmuştur.

Yatak yüksekliğinin artmasıyla giderim verimindeki artma, adsorpsiyon yüzey alanının artmasıyla açıklanabilir (Baral vd., 2009). Aynı zamanda, daha az yatak yüksekliği daha az miktardaki adsorbentle ilişkilidir. Sonuç olarak, çözümlenen adsorbatı adsorplamak için yatağın daha az bir kapasiteye sahip olması beklenir (Babu ve Gupta, 2004).



Şekil 7. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderimine yatak yüksekliğinin etkisi (Atıksu pH: doğal pH=5, Akış Debisi=2,3 ml/dk, Pomza Tane Boyutu= <710µm)

Tartışma ve Sonuç

Mevcut çalışmada, adsorbent olarak ham pomza kullanılarak zeytin endüstrisi atıksularından organik madde (KOİ) adsorpsiyonu araştırılmıştır. Temas süresini belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda, maksimum adsorbent kapasitesine 5 saatte ulaşıldığı belirlenmiştir. Denge zamanındaki maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 208 mg/g'dır. Adsorbent dozunu belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda, adsorbent miktarının artmasıyla, birim adsorbent başına adsorplanan miktarın azaldığı bulunmuş ve maksimum adsorbent dozunun 2 gr olduğu tespit edilmiştir. Adsorbent miktarının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesindeki bu azalma, adsorpsiyon prosesi sırasında doymamış adsorpsiyon yerlerinin kalmasıyla açıklanabilmektedir. Sıcaklığın etkisini belirlemek için yapılan kinetik deneylerde elde edilen sonuçlar lineer ve non-lineer olarak çözülmüştür. Lineer ve non-lineer regrasyon analizleri kullanılarak, Pseudo I.derece ve Pseudo II.derece kinetik modelleri ile deneysel veriler değerlendirilmiş ve mukayese edilmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) artmakta ve 40°C'de azalmaktadır.

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30°C sıcaklıkta 236,80 mg/g olarak bulunmuştur. Lineer ve non-lineer çözümler elde edilen Pseudo II.derece R^2 değerlerinin Pseudo I.derece R^2 değerlerinden yüksek olduğu belirlenmiştir. Teorik q_e değerleri, deneysel q_e değerlerine daha yakındır. Bu yüzden Pseudo II. derece kinetik modelinin, ham pomza ile organik madde adsorpsiyonu (KOİ) için iyi bir korelasyon sağladığı söylenebilir. Lineer ve non-lineer analizle elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında ise, non-lineer analiz, lineer analizden daha yüksek bir R^2 değeri ortaya koymuştur. Adsorpsiyon kapasiteleri birbirlerine yakındır fakat non-lineer analizi ile daha iyi bir uyum elde edilmiştir. Kolon çalışmaları, akış hızı, yatak yüksekliği ve pomza tane boyutunun, KOİ giderimi verimini etkilediğini göstermiştir. KOİ' nin kolondaki maksimum giderimi, 500 µm tane boyutunda (< 710 µm), 10 cm yatak yüksekliğinde ve 2,3 ml/dk akış debisinde % 79,08 olarak bulunmuştur. KOİ giderim veriminin yatak yüksekliğinin artmasıyla arttığı ancak akış hızının ve tane boyutunun artmasıyla azaldığı bulunmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nde sunulmuş olan "Pomza ile Zeytin Atıksularından (Karasu) Adsorpsiyonla Kirleticilerin Giderimi" adlı tez çalışmasının özetidir. Bu tez SDÜ Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri, 1624-YL-08 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tez çalışmasında kullanılan pomza numunelerini sağladığı için Süleyman Demirel Üniversitesi, Pomza Araştırma ve Uygulama Merkezine teşekkür ederim.

Kaynaklar

- Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S., Mandi, L. 2009. Low Cost Biosorbent "Banana Peel" For the Removal of Phenolic Compounds From Olive Mill Wastewater: Kinetic and Equilibrium Studies. *Journal of Hazardous Materials.*, 166, 117-125.
- Akal Solmaz, S.K., Üstün, G.E. 2002. Zeytinyağı Üretiminden Kaynaklanan Karasuyun Özellikleri ve Arıtma Seçenekleri. *Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, Bildiriler Kitabı, 07-09 Haziran Zeytinli-Edremit*, 321-330.
- Akbal, F. 2005. Sorption of Phenol and 4-Chlorophenol Onto Pumice Treated With Cationic Surfactant. *Environmental Management.*, 74, 239-244.
- Aktas, E.S., Imre, S., Ersoy, L. 2001. Characterization and Lime Treatment of Olive Mill Wastewater. *Water Research.*, 35, 2336-2340.
- Al-Malah, K., Azzam, M.O.J., Abu-Lail, N.I., 2000. Olive Mills Effluent (OME) Wastewater Post-Treatment Using Activated Clay, *Separ. Purif. Technol.*, 20, 225-234.
- Ammary, B.Y. 2005. Treatment of Olive Mill Wastewater Using An Anaerobic Sequencing Batch Reactor, *Desalination*, 177, 157-165.
- Anonim, "Improvements of Treatments and Validation of the Liquid Waste From the Two-Phase Olive Oil Extraction". *Final Report, Project Improlive, FAIR-CT 96-1420, FAO.2000*
- Babu, B.V., Gupta, S., Modeling and Simulation of Fixed bed Adsorption Column: Effect of Velocity Variation, *Birla Institute of Technology & Science.*
- Balice, V., Carrieri, C., Cera, O. 1990. Caratteristiche analitiche delle acque divegetazione. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 67, 9-16.
- Baral, S.S., Das, N., Ramulu, T.S., Sahoo, S.K., Das, S.N., Roy Chaudhury, G. 2009. Removal of Cr(VI) by Thermally Activated Weed *Salvinia*

- Cucullata* in a Fixed-Bed Column, Journal of Hazardous Materials., 161, 1427–1435.
- Borja-Padilla, R., Martin, A., Maestro, R., Alba, J. and Fiestas, J.A. 1992. Enhancement of the Anaerobic Digestion of Olive Mill Waste Water By Removal of Phenolic Compounds Inhibitors. Process Biochemistry, 27, 231-237.
- Cossu, R., Blakey, N., Cannas, P. 1993. Influence of Co-Disposal of Municipal Solid Waste and Olive Vegetation Water On the Anaerobic Digestion of A Sanitary Landfill. Water Sci. Technol. 27, 261–271.
- FAOSTAT: Food and Agricultural Organization of the United Nations Statistics Division, 2007. ProdSTAT: crops: Olive Oil (19 April 2007)—Based On 2005 data, online at: <http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx>.
- Fiestas Ros de Ursinos, J.A., 1981. Proc. of Seminaire International Sur La Valorisation Des Sous Produits De L'olivier, FAO, Monastir, Tunisie, December 1981, 93–110.
- Han, R.P., Zou, W.H., Zhang, Z.P., Shi, J., Yang, J.J. 2006. Removal of Copper(II) and Lead(II) From Aqueous Solution By Manganese Oxide Coated Sand. I. Characterization and Kinetic Study, Journal of Hazardous Materials., 137, 384–395.
- Hsu, Y.C., Chiang, C.C., Yu, M.F. 1997. Adsorption Behaviors of Basic Dyes On Activated Clay, Separation and Purification Technology., 32, 2513–2534.
- Kavaklı, M. 2002. Zeytinyağ Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları ve Seçenekli Arıtım Çözüm Yaklaşımları. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, Bildiriler Kitabı, 07-09 Haziran Zeytinli-Edremit, 109-120.
- Kestioğlu, K., Yonar, T., Solmaz, S., 2002. Zeytin Karasuyunun Çevresel Etkileri ve Bertaraf Koşullarının Araştırılması, Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, Bildiriler Kitabı, 07-09 Haziran Zeytinli-Edremit, 315-320.
- Marques, I. 2001. Anaerobic Digestion Treatment of Olive Mill Wastewater For Effluent Re-Use in Irrigation. Desalination, 137, 233–239.
- Marques, P.A.S.S., Rosa', M.F., Mendes, F., Collares Pereiral, M., Blanc, J., Malato, S. 1996. Wastewater Detoxification of Organic And İnorganic Toxic Compounds With Solar Collectors, Desalination, 108, 213–220.
- Niaounakis, M., and Halvadakis, CP., 2004. *Olive-mill Waste Management – Literature Review and Patent Survey*. Typothito-George Dardanos, Athens.
- Oktav, E. 2001. Zeytinyağı Üretimi Atıklarının Değerlendirilmesi. Ulusal Katı Atık Kongresi, Bildiriler Kitabı, 18-21 Nisan 2001, 23-31.
- Oktav, E., Özer, A. 2002. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Özellikleri ve Arıtım Alternatifleri, Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, Bildiriler Kitabı, 07-09 Haziran Zeytinli-Edremit, 51-65.
- Ranalli, A. 1991. El Efluente De Las Almazaras: Propuestas Para Su Utilizacion Y Depuracion Con Referencias A La Normativa İtaliana (primera parte). *Olivae* 37, 30–39.
- Rosa' rio, L., Ana, R., Bernardo, M., Gerardo, A.C., Anto' nio, G. 1999. Biodegradation of Olive Mill Wastewaters (OMW) by Strains of *Scopulariopsis* spp. İsolated From OMW-Contaminated Habitats. *Toxicol. Environ. Chem.* 72, 127–134.
- Şengül, F., Özer, A., Çatalkaya, E., Oktav, E., Evcil, H., Çolak, O., Sağer, Y. 2003. Zeytin Karasuyu Arıtım Projesi. EBSO Projesi Kapsamındaki Zeytinyağı İşletmeleri İçin Durum Tespiti, Karasu Karakterizasyonu, Karasu Arıtılabilirlik Çalışmaları ve Sonuçları
- Vitolo, S., Petarca, L., Besci, B. 1999. Treatment of Olive Oil Industry Wastes. *Bioresource Technology*, 67, 129-137.
- Yeşilada, O., Fiskin, K., Yesilada, E. 1995. the use of White Rot Fungus *Funalia Trogii* (Malatya) For the Decolourization and Phenol Removal From Olive Mill Wastewater. *Environ. Technol.* 16, 95–100.