

ELEKTROKİMYASAL ÖN ARITIMA TABİ TUTULAN VE TUTULMAYAN KARASUDA, FENOL VE LİGNİN BİLEŞİKLERİNİN ADSORPSİYONU

Mehmet UĞURLU, İbrahim KULA, Ali İmran VAİZOĞULLAR

Özet - Bu çalışmada, zeytin karasuyunda fenol ve lignin gibi bileşenlerin giderilmesine çalışıldı. Deneylede, elektrokimyasal ön arıtıma (20volt ve 20dak.) tabi tutulan ve tutulmayan iki farklı karakterdeki atık su örnekleri kullanıldı. Adsorbent olarak, aktif karbon, ham ve aktive edilmiş sepiyolit mineralleri seçildi. Deneylede, süre ve pH'nın giderime etkisi incelendi. Buna göre; ön arıtımı yapılan karasuda fenol ve lignin konsantrasyonu belirgin oranda azalma gösterdi. Ayrıca, her iki atıksu örneği için adsorpsiyon bir saatlik sürede dengeye ulaşırken, aktif karbon ile maksimum verim sağlandı. Bunun yanında aktif sepiyolitinde belirgin bir adsorpsiyon etkinliği gösterdiği ve aktif karbona alternatif olarak kullanılabilceği görüldü. pH'nın giderime etkisi incelendiğinde, genel olarak ön arıtıma tabi tutulan karasuda düşük pH, ham suda ise yüksek pH'da fenol ve lignin gibi kirletici bileşenlerin daha gazla giderildiği görüldü.

Anahtar Kelimeler - Karasu, lignin, fenol, adsorpsiyon

Abstract - In this study, it was to investigate the feasibility of the removal of lignin and phenol from olive mill effluents. In the experiments, as electrochemically pre-treated (20 v, 20 min.) and untreated two different olive mill wastewater samples were used. Activated carbon, activated and inactivated sepiolite minerals were used as absorbents. The effects of time and pH on the removal of organic pollutants were investigated in experiments. The results from the experiments show that phenol and lignin concentration decreased considerable in pre-treated samples. In addition, while the adsorption reached at 1 hour for both waste water samples, maximum yield was obtained with activated carbon. In addition to this, it was found that activated sepiolite shows clearly adsorption effect. It was seen that activated sepiolite can be used instead of activated carbon.

M.Uğurlu, İ.Kula ve A.İ.Vaizoğullar, Muğ.Ü.Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, MUĞLA

When the effect of pH on the removal was investigated, it was found that phenol and lignin concentrations were removed in the pre-treated samples more than untreated samples at lower pH. Although it was observed that phenol and lignin concentrations in untreated samples were decreased at high pH values

Key Words - Olive mill wastewater, lignin, phenol, adsorption

I. GİRİŞ

Zeytin yağı üretimi, en fazla Akdeniz'e kıyı olan ülkelerde gerçekleştirilmekte ve bu ülkeler atık suyun oluşturduğu kirlilik problemleriyle daha fazla karşılaşmaktadırlar. Üretilen yağa paralel olarak yaklaşık yılda 10 milyon m³ atık su oluşmaktadır. Sıkma ve santrifüjleme prosesinde açığa çıkan atık su karasu olarak adlandırılır ve kimyasal kirliliğin yanısıra belirgin bir renk kirliliği oluşmaktadır[1,2]. Bileşiminde, çözünmüş halde polifenoller, şekerler, yağ asitleri, polyaloller ve azotlu bileşikler bolca bulunmaktadır. Özellikle, fenolün, 10g/L'lik konsantrasyon ile zehirliğe ve antibakteriyel aktiviteye yol açtığı rapor edilmektedir[3]. Son yıllarda, biyolojik ve diğer metotlarının yanında elektrokimyasal metotlarla atık su arıtımına yönelik çalışmalar yoğun şekilde yapılmaktadır. Bu çalışmaların bir kısmında; organik kirleticilerin ve metal iyonlarının atık sularda uzaklaştırılabileceği[4], elektrokimyasal reaktör kullanarak tekstil atık sularından bazı azo boyaların oluşturduğu renkliliğin giderilebileceği [5], çeşitli poliaromatik organik bileşikler ihtiva eden endüstriyel atık sularda renklilikte belirgin bir azalmanın gerçekleştirildiği rapor edilmektedir[6].

Literatür çalışmalarında, çok sayıda organik bileşiği bünyesinde bulunduran zeytin karasuyunda, biyolojik (aerobik veya anaerobik) ve fizikokimyasal metotların (adsorpsiyon, buharlaştırma, membran filtrasyonu, flocculation, coagulation vb.) kullanılmasına yönelik yayınlar olmasına karşın, doğrudan elektrokoagülasyon metodunun kullanıldığı çalışmalara pek rastlanılmamaktadır. Zeytin karasuyunun elektro oksidasyon yöntemler ile temizlenmesine yönelik

çalışmada, verimin yüksek olmasına karşın arıtım maliyetinin bir hayli yüksek olabileceği ve yöntemin ön arıtım için tercih edilmesinin daha uygun olduğu rapor edilmektedir[7]. Sunulan bu çalışmada; yukarıda belirtilen hususlar göz önüne alınarak, doğrudan ve elektrokimyasal ön arıtıma tabi tutulan karasuda örneklerinde fenol ve lignin gibi çözünmüş bileşenlerin giderim oranları incelendi. Adsorbent olarak, aynı tane boyutuna sahip ham sepiyolit, 120°C'de aktive edilmiş sepiyolit ve aktif karbon kullanıldı. Ayrıca, her üç adsorbentın performansları ile elektrokimyasal ön arıtımın giderime ne oranda katkı sağladığı farklı süre ve pH'larda incelendi.

II. MATERYAL VE METOD

II.1 Atık Su Örneklerinin Alınması

Bu çalışmada; Muğla ilinde küçük ölçekli ve kesikli yöntemlerle zeytin yağı üretimi yapan işletmelerde proses esnasında oluşan ve arıtıma uğramadan direk çevreye verilen veya depolanan karasuda örnekleri kullanılmıştır. Deneyler için kullanılacak atık su örneği yeterli miktarda alınarak Muğla Üniversitesi çevre laboratuvarına getirildi. Hemen yapılacak analizler için 5,0°C'de daha sonra yapılacak analizler için ise daha düşük sıcaklıkta muhafaza edildi. Deneylerde kullanılan karasuya ait analiz sonuçları Tablo 1'de verilmektedir.

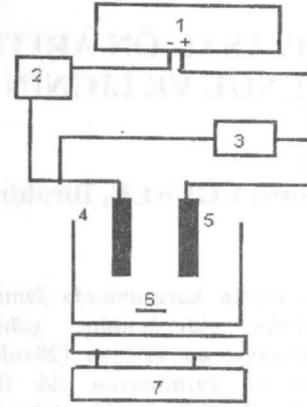
Tablo 1. Çevreye deşarj edilen atık su analiz sonuçları

Parametre	Değer
Renk	Siyah
pH (ortalama)	5,0-5,5
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (g/L)	110,0
Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) (g/L)	27,0
Fenol (mg/L)	19,48
Lignin (g/L)	20,6
Yoğunluk (25°C)(g/mL)	0,96
İletkenlik (µS/cm)	7072,0

II.2 Elektroliz Deneyleri

Elektrokimyasal ön işleme için 3 cm x 4,0 cm x 0,1cm ebatlarında demir plaka elektrot olarak kullanıldı. Her işlemden önce, demir elektrot, yüzeyindeki safsızlıkların giderilmesi amacıyla, %15'lik HCl çözeltisi içerisinde 2 dakika bekletildi. Her bir denemede 125'er mL karasuda alınarak elektroliz hücresine konuldu. Karıştırma manyetik olarak yapıldı ve destek elektroliti olarak 0,2g NaCl kullanıldı. Potansiyel ve akım kaynağı olarak sabit akım ve voltaj özelliklerine sahip Topward Dual-Tracking DC Power Supply (6303D) marka güç kaynağı ve Keithley 2010 Multimetre kullanıldı. Anot-katod arası mesafe 2,0 cm de sabit tutuldu. Tüm deneyler 20 volt ve 20 dak sürede gerçekleştirildi. Elektrokimyasal işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 1'de verilmiştir. Her bir deney sonucunda elektro kimyasal işleme tabi tutulmuş örnek filtre edildi ve daha sonra

yapılacak adsorbsiyon deneylerinde kullanılmak üzere ön arıtıma tabi tutulmuş karasuda olarak ayrı kapta toplandı.



Şekil 1. Elektroliz deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek

1. Güç kaynağı
2. Dijital ampermetre
3. Dijital voltmetre
4. Anot
5. Katot
6. Manyetik bar
7. Manyetik karıştırıcı

II.3 Kullanılan Adsorbentlerin Temini ve Hazırlanması

II.3.1 Sepiyolit

Çalışmamızda, Eskişehir merkez ilçedeki işletme atölyelerinden *Türk taciri* olarak da bilinen kahve renkli sepiyolit kullanıldı. Kullanılan sepiyolit kimyasal analiz sonuçları çizelge 2.3'te verilmektedir.

Tablo 2 . 3 Sepiyolit (Türk taciri) kimyasal analizi [8].

Bileşenler	Ağırlıkça %
SiO ₂	56,906
MgO	27,524
Al ₂ O ₃	0,085
Fe ₂ O ₃	0,043
CaO	1,399
MnO ₂	0,002
TiO ₂	0,008
Na ₂ O	0,019
K ₂ O	0,013
H ₂ O	14,00

Kaba ve ince toz safsızlıkları uzaklaştırılan işleme atıkları değirmende öğütüldü. Daha sonra ASTM standartlarına sahip elekler kullanılarak kesikli sarsmalı elek analizi ile farklı tane boyutlarına ayrıldı. Ham sepiyolit doğrudan kullanılırken, aktifleştirilmiş sepiyolit 120 °C ve 1 saat

sürede etüvde ısıtıldıktan sonra kullanıldı. Aktif karbon ise herhangi bir ön işleme tabi tutulmada kullanıldı.

II.4 Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

Tüm deneylerde, ön arıtıma tabi tutulan ve tutulmayan ham atık su örneklerinden 100ml ve 2'er gram adsorbent kullanıldı. Adsorpsiyon deneyleri belirli hız ve sıcaklığa ayarlı (Nüve marka) çalkalayıcıda gerçekleştirildi. pH'nın etkisinin incelendiği deneylerde ise atık suyun pH'sı NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak ayarlandı. Deneyler sonucunda örnekler süzülerek, lignin ve fenol konsantrasyonları standart atık su analiz metodlarına göre Dr. Lange spektrofotometresi yardımıyla kolorimetrik olarak belirlendi[9].

II.5 Fenol Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

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

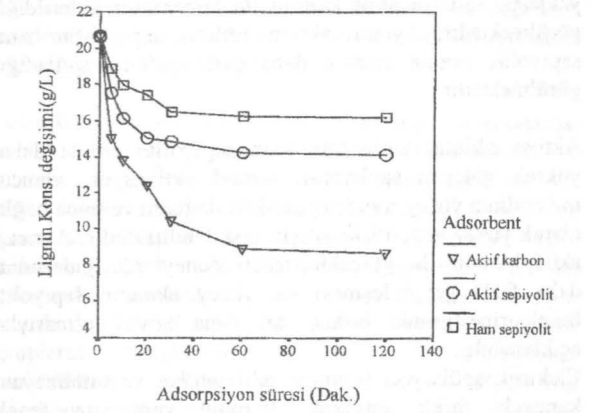
II.6 Lignin Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Yaklaşık 20°C' deki karasuda ve saf suyun 50 mL'lik miktarları üzerine hızlı bir şekilde 1,0 mL folinfenol reaktifinden ilave edildi. Daha sonra 10,0 mL karbonat-tartarat reaktifinden ilave edilerek 30 dakika renk oluşumu için beklenildi. Daha sonra saf su ile hazırlanan numune standart alınarak 700 nm dalga boyunda her bir numune için absorbans ölçümü yapıldı. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla lignin konsantrasyonları belirlendi. Elde edilen sonuçlar folinfenol reaktifinin indirgelediği madde miktarı olarak belirlendi [9].

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

III.1 Sürenin Etkisi

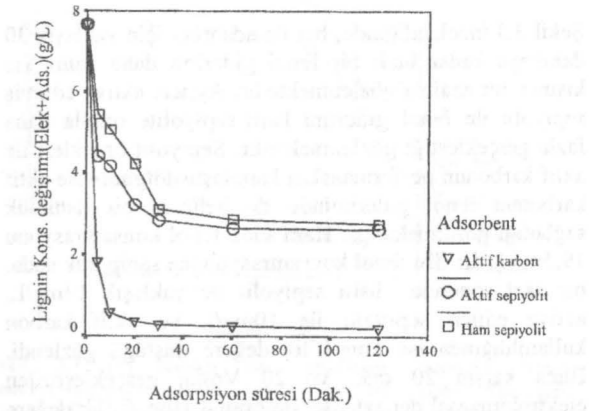
Elektrokimyasal ön işleme tabi tutulan ve tutulmayan karasuda örnekler alınarak, ham sepiyolit, aktif sepiyolit ve aktif karbon ile farklı sürelerde ayrı ayrı adsorpsiyon deneylerinde gerçekleştirildi. Daha sonra karasuda çözünmüş halde bulunan lignin ve fenol gibi kirletici bileşenlerin konsantrasyon değişimleri incelendi. Ön işleme tabi tutulmayan karasuda, farklı süreler için lignin konsantrasyonundaki değişimler şekil 3.1'de grafik edildi.



Şekil 3.1. Ön arıtıma tabi tutulmayan karasuda, lignin konsantrasyonunun zamana göre değişimi (pH:5.5, Ads.Sic:25°C, katı/sıvı oranı:1g/50ml ve tane boyutu: 0.075mm)

Şekil 3.1 incelendiğinde ham ve aktive edilmiş sepiyolit benzer davranışlar göstermekte olduğu ve aktive edilmiş sepiyolit daha fazla giderim sağladığı görülmektedir. En fazla giderimin aktif karbon ile sağlandığı yine bu şekilde görülmektedir. Bu adsorbent ile bir saat sonunda lignin konsantrasyonu yaklaşık 20g/L' den, 9g/L'ye düştüğü tespit edildi.

Karasuda, 20 volt ve 20 dak sürede elektrokimyasal ön arıtıma tabi tutularak lignin konsantrasyonunda meydana gelen değişimler incelendi. Bu işlem sonucunda, lignin konsantrasyonunun 20g/L'den yaklaşık 7,6g/L'ye düştüğü gözlemlendi. Daha sonra bu konsantrasyona sahip atık su örnekleri alınarak, farklı süreler için her üç adsorbent ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Zamana bağlı olarak lignin giderim oranındaki değişimler Şekil 3.2'de grafik edildi.

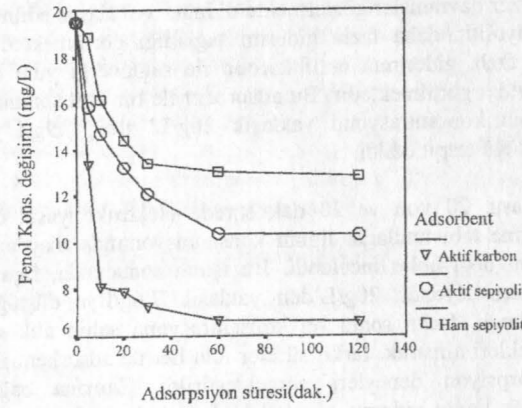


Şekil 3.2. Ön arıtıma tabi tutulan karasuda, lignin konsantrasyonunun zamana göre değişimi (pH:5.5, Ads.Sic:25°C, katı/sıvı oranı:1g/50ml ve tane boyutu: 0.075mm)

Şekil 3.2 incelendiğinde, ön arıtım yapılan karasuda lignin konsantrasyonu başlangıçta 7,6g/L'ye sahipken, 30 dak sonunda ham ve aktive edilmiş sepiyolit ile

yaklaşık 3g/L'ye aktif karbon ile tamamının giderildiği görülmektedir. Ayrıca, aktive edilmiş sepiyolit ham sepiyolite oranla kısmen daha fazla giderim sağladığı görülmektedir.

Aktive edilmiş sepiyolit ham sepiyolite oranla daha yüksek giderim sağlama, termal aktivasyon sonucu mineralinin yüzey morfolojisindeki değişim ve buna bağlı olarak yüzey alanındaki artışla ilişkilendirilebilir. Ayrıca, aktif karbon ile gerçekleştirilen deneylerde giderimin daha fazla gerçekleşmesi ise yüzey alanının sepiyolit örneklerine oranla birkaç kat daha büyük olmasıyla açıklanabilir. Elektrokoagülasyon işlemine tabi tutulan ve tutulmayan karasuda farklı sürelerde ligninin yanı sıra fenol konsantrasyonundaki değişimlerde incelendi. Ön arıtıma tabi tutulmayan örneklerde, fenol giderim oranındaki değişim şekil 3.3'de, ön arıtıma tabi tutulan örneklerdeki değişimler ise şekil 3.4'de grafik edildi.

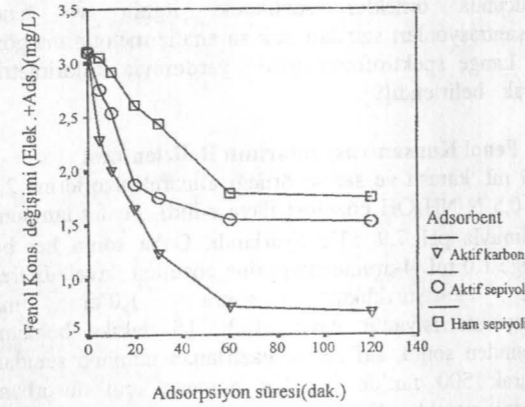


Şekil 3.3 Ön arıtıma tabi tutulmayan karasuda, fenol konsantrasyonunun zamana göre değişimi (pH:5.5, Ads.Sıc:25°C, katı/sıvı oranı:1g/50ml ve tane boyutu: 0.075mm)

Şekil 3.3 incelendiğinde, her üç adsorbent için yaklaşık 30 dakikaya kadar hızlı bir fenol giderimi daha sonra ise kısmen bir azalma gözlenmektedir. Ayrıca, aktive edilmiş sepiyolit ile fenol giderimi ham sepiyolite oranla daha fazla gerçekleştiği gözlenmektedir. Sepiyolit örnekleri ile aktif karbonun performansları karşılaştırıldığında ise aktif karbonun fenol gideriminde de belirgin bir üstünlük sağladığı görülmektedir. Ham suda fenol konsantrasyonu 19,5mg/L dir. Bu fenol konsantrasyonuna sahip atık suda, bir saat sonunda ham sepiyolit ile yaklaşık 13mg/L, aktive edilen sepiyolit ile 10mg/L ve aktif karbon kullanıldığında ise 6mg/L'lik değere düştüğü gözlemlendi. Buna karşın 20 dak. ve 20 Volta gerçekleştirilen elektrokimyasal deneylerde, bu oran 3.10mg/L'lik değere düştüğü görüldü.

Benzer çalışmalar ve aynı atık su örnekleri kullanılarak gerçekleştirilen elektroliz deneylerinde, elektroliz sürdürüldükçe bu oranın çok daha düşük olabileceği literatür çalışmalarında belirtilmektedir. Ancak yine bu çalışmalarda süre ve enerji tüketimi dikkate alındığında

elektrokimyasal işlemin devamı maliyeti artıracak rapor edilmektedir[6,11]. Yukarıda belirtilen hususlar göz önüne alındığında, elektrokimyasal arıtımı sürdürmek yerine belli ön arıtmadan sonra adsorpsiyon ile fenol konsantrasyonu azaltılmaya çalışıldı. Buna göre; her üç adsorbent ile ön arıtıma tabi tutulan karasuda, fenol konsantrasyonunda meydana gelen değişimler incelendi ve elde edilen sonuçlar şekil 3.4'te grafik edildi.



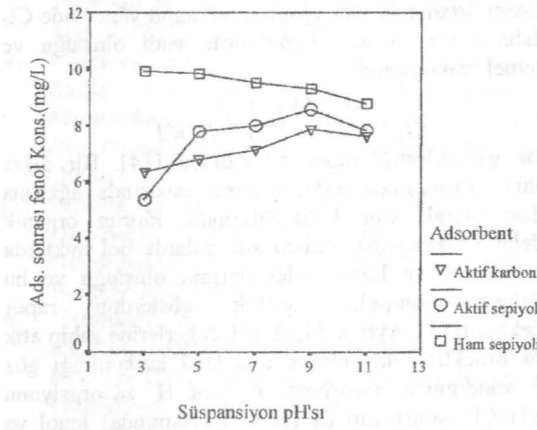
Şekil 3.4 Ön arıtıma tabi tutulan karasuda, fenol konsantrasyonunun zamana göre değişimi (pH:5.5, Ads.Sıc:25°C, katı/sıvı oranı:1g/50ml ve tane boyutu: 0.075mm)

Şekil 3.4'de, bir saat sonunda başlangıçtaki fenol değeri 3.10mg/L'iken, ham sepiyolit ile 1.89mg/L, aktive edilmiş sepiyolit ile 1.55mg/L ve aktif karbon ile de 0.70mg/L'ye düştüğü görülmektedir. Ayrıca, bu şekilden görüldüğü üzere, yüksek organik yüke ve kirliliğe sahip atık sularda adsorpsiyon yönteminin doğrudan değil de, belirli ön arıtım işleminden sonra uygulanmasının daha verimli olabileceği söylenebilir. Aktive edilmiş sepiyolit, ham sepiyolite oranla daha yüksek fenol giderimi sağlama, daha önce ifade edildiği üzere termal aktivasyon sonucu mineralinin yüzey morfolojisindeki değişime ve buna bağlı olarak yüzey alanındaki artışa bağlanabilir. Gerek aktif karbon ve gerekse sepiyolit örneklerinin kullanıldığı tüm deneylerde, adsorpsiyonun 60 dak sonunda dengeye ulaştığı gözlenmektedir. Bilindiği üzere kısa sürede gerçekleşen adsorpsiyonlar fiziksel karakterli tutunmalar olarak tanımlanmaktadır[10]. Karasuda bulunan fenol ve lignin bileşiklerinin kısa sürede sepiyolit örneklerine ve aktif karbon yüzeyine tutunmuş olması, etkileşiminin fiziksel karakterli olduğunu düşündürmektedir.

III.2 pH'nın Etkisi

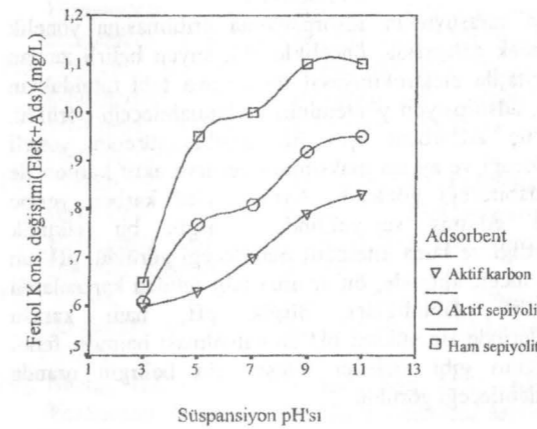
Ön arıtıma tabi tutulan ve tutulmayan karasuda, seyreltik NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak farklı pH'lara sahip karasu örnekleri elde edildi. Daha sonra bu örneklerde her üç adsorbent ile ayrı ayrı adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Haam karasu örnekleri için fenol konsantrasyonundaki değişimler şekil 3.5'de, ön

arıtımı yapılan örneklere ait değişimler ise şekil 3.6'da grafik edildi.



Şekil 3.5 Ön arıtıma tabi tutulmayan karasuda, fenol konsantrasyonunun pH'ya göre değişimi (Ads Süresi:1 saat, Ads.Sıc:25°C, katı/sıvı oranı:1g/50ml ve tane boyutu: 0.075mm)

Ön arıtıma tabi tutulmayan karasu örneklerinde, fenol konsantrasyonu artan pH'da ham sepiyolit ile azalma gösterirken, aktif sepiyolit ve karbon kullanıldığında pH=3'te maksimum azalma daha sonra artmanın gerçekleştiği gözlemlendi. Buna göre aktif sepiyolit ve karbon ile yaklaşık pH=9'a kadar kısmi bir artış ve daha sonra ise azalma gözlemlendi (şekil 3.5).



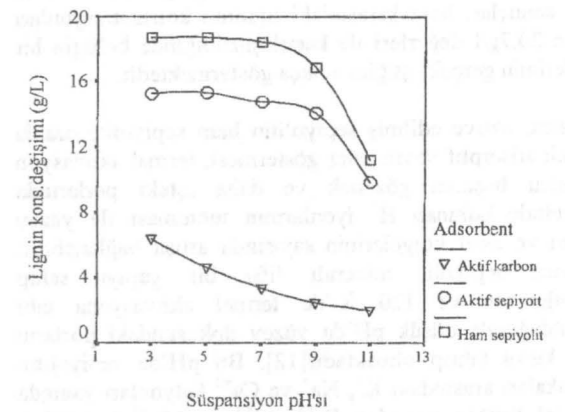
Şekil 3.6 Ön arıtıma tabi tutulan karasuda, fenol konsantrasyonunun pH'ya göre değişimi (Ads Süresi:1 saat, Ads.Sıc:25°C, katı/sıvı oranı:1g/50ml ve tane boyutu: 0.075mm)

Elektrokimyasal ön arıtıma tabi tutulan karasuda yapılan adsorpsiyon işleminde ise en fazla fenol giderimi pH 3'de gerçekleşmektedir (0,6mg/L) (Şekil 3.6). Artan pH ile tüm adsorbentler benzer eğilimler göstermekte ve pH 9'da sabitleşme eğilimi gözlenmektedir. En fazla fenol giderimi sırasıyla, aktif karbon, aktif sepiyolit ve ham sepiyolit ile gerçekleşti. Buna karşın şekil 3.5 incelendiğinde karasuda aynı pH değerlerinde aktif sepiyolit ve aktif karbon ile yaklaşık 5mg/L değerine ulaşabileceği görülmektedir. Bu sonuçlardan, karasuda

bulunan fenol ve lignin gibi bileşenlerin doğrudan adsorpsiyonu yerine, ön arıtmadan sonra adsorpsiyonunun daha uygun olabileceği görüldü

Adsorbent olarak sepiyolit kullanıldığı çalışmalarda; molekül kristal yapısında bulunan koordinasyon ve zeolitik su moleküllerinin küçük moleküller ile yer değiştirmekte olduğu ve kristal yapıdaki Mg²⁺ iyonları ve koordine olmuş su moleküllerinin adsorplanan türle hidrojen bağları oluşturduğu belirtilmektedir. Yine bu çalışmada, terahedral silika tabakasındaki oksijen atomlarının zayıf elektron taşıyıcı olmaları ve bu grupların molekülün dış yüzeyine adsorplanan moleküllerle etkileşime girmeleri sepiyolit adsorpsiyonunu etkileyen faktörler olduğu rapor edilmektedir[12].

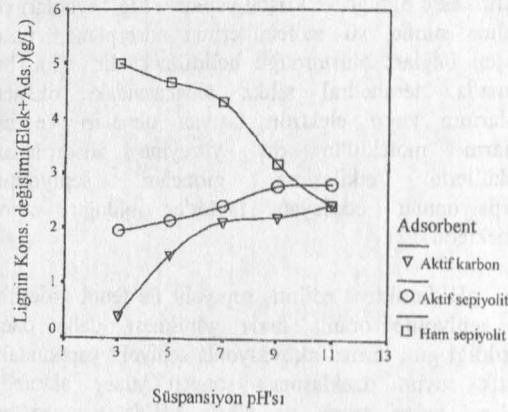
Düşük pH'da aktive edilmiş sepiyolit ile fenol giderimi ham sepiyolite oranla fazla görülmesi, daha önce belirtildiği gibi termal aktivasyonla sepiyolit yapısındaki zeolitik suyun uzaklaşması sonucu yüzey alanında meydana gelen artma ve düşük pH'da magnezyum atomları ile buna bağlı su moleküllerinin çözeltideki H⁺ iyonları ile yer değiştirmesi sonucu yüzeyin pozitif yük kazanmasıyla ilişkilendirilebilir. Ayrıca benzer çalışmalarda sepiyolit asit muamelesiyle iyon değişim kapasitesinin ve 10 °A'dan daha küçük porların sayısının azaldığı buna karşın 10 ila 50 °A çapa sahip porların arttığı belirtilmektedir[12,13]. Sunulan bu çalışmada asit muamelesi sonucu fenol gideriminin lignine oranla daha yüksek gerçekleşmesi, fenolün adsorbent yüzeyine tutunmasının yanında iç kısımlarındaki porlarında giderimde belirgin bir etkinlik gösterdiği tahmin edilmektedir.



Şekil 3.7 Ön arıtıma tabi tutulmayan karasuda, lignin konsantrasyonunun pH'ya göre değişimi (Ads Süresi:1 saat, Ads.Sıc:25°C, katı/sıvı oranı:1g/50ml ve tane boyutu: 0.075mm)

Ön arıtıma tabi tutulmayan ve farklı pH'larda ligninin giderimi incelendiğinde, her iki sepiyolit örneklerinde yaklaşık pH 9'a kadar sabitlik, daha sonra ise konsantrasyonda hızlı bir azalma gözlenmektedir (şekil 3.7). Buna karşın aktif karbon kullanıldığında artan pH

ile lignin konsantrasyonu lineer bir azalma göstermektedir. Ayrıca, aktif karbonun diğer adsorbentlere oranla daha fazla giderim sağlandığı da bu şekilde görülmektedir. Lignin konsantrasyonundaki azalmanın tüm adsorbentler için yüksek pH'da gerçekleştiği görülmektedir.



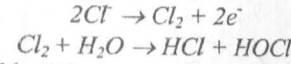
Şekil 3.8 Ön arıtıma tabi tutulan karasuda, lignin konsantrasyonunun pH'ya göre değişimi (Ads Süresi:1 saat, Ads.Sıc:25°C, katı/sıvı oranı:1g/50ml ve tane boyutu: 0.075mm)

Şekil 3.8'de ön arıtıma tabi tutulan karasuda pH'daki artışa bağlı olarak, her üç adsorbentin farklı şekilde etkilendiği görülmektedir. Ham sepiyolit ile pH 7'ye kadar yavaş daha sonra hızlı bir şekilde azalırken, aktive edilmiş sepiyolit ve aktif karbondaki tersi durum gözlenmektedir. Ayrıca, bu şekilde maksimum lignin konsantrasyonu ham sepiyolit ile pH:11'de 2g/l'iken, aktive edilmiş sepiyolit için pH:3'te 2 g/L ve aktif karbon için ise yaklaşık 0.4g/L değerine düştüğü gözlenmektedir. Bu sonuçlar, ham karasudaki ligninin konsantrasyonları olan 20.7g/l değerleri ile karşılaştırıldığında belirgin bir giderimin gerçekleştiğini açıkça göstermektedir.

Ayrıca, aktive edilmiş sepiyolit ham sepiyolite oranla farklı adsorptif davranışlar göstermesi, termal aktivasyon sonucu boşalan gözenek ve daha içteki porlarında çözeltide bulunan H⁺ iyonlarının tutunması ile yüzey alanı ve aktif bölgelerinin sayısında artışa bağlanabilir. Ayrıca sepiyolit minerali lifsi bir yapıya sahip olduğundan ve 120 °C'de termal aktivasyona tabi tutulduğunda düşük pH'da yüzey dokusundaki porların bir kısmı tahrip olmaktadır[12]. Bu pH'da sepiyolit tabakaları arasındaki K⁺, Na⁺ ve Ca²⁺ katyonları yanında kristal örgüde yer alan Fe³⁺, Al³⁺ ve Mg²⁺ katyonları çözeltideki H⁺ ile yer değiştirebilmektedir[12,13]. Her iki sepiyolit örneği için yukarıda kısaca belirtilen farklılıklar lignin adsorpsiyon karakterini etkilediği tahmin edilmektedir.

Düşük pH'da elektrokimyasal ön arıtıma tabi tutulan karasuda örneklerinde, genel olarak fenol ve lignin bileşiklerinin daha fazla giderildiği görülmektedir. Tüm

deneylerde gözlenen bu durum, elektrokimyasal arıtımda verim artışının güçlü bir şekilde iletkenliğe bağlı olduğu ve çözelti ortamında klor iyonlarının, anod yüzeyinde Cl₂ ve daha sonra su ile hypoklorür asidi oluştuğu ve muhtemel reaksiyonun



şekilde gerçekleştiği rapor edilmektedir[14]. Bir diğer literatür çalışmasında kağıt üretimi esnasında ağartma maddesi olarak klor kullanıldığında, klorun organik maddelerle reaksiyonu sonucu atık sularda bol miktarda klorlu fenolik ve lignin bileşiklerinin oluştuğu ve bu maddelerin non-polar özellik gösterdiği rapor edilmiştir[15]. Ayrıca düşük pH değerlerine sahip atık karasuda örnekleri elde etmek için HCl kullanıldığı göz önüne alındığında, adsorbent yüzeyine H⁺ adsorpsiyonu yanında Cl⁻ iyonlarının da (çözelti ortamında) fenol ve lignin molekülleri ile etkileştikleri tahmin edilmektedir. Bu ve yukarıda kısaca ifade edilen literatür verileri göz önüne alındığında elektrokimyasal işlem sonrası ve asit kullanılmasına bağlı oluşan karasuda örneklerinde, non-polar karakterdeki klorlu fenolik ve lignin bileşikleri bol miktarda mevcuttur. Düşük pH değerlerinde fenol ve lignin konsantrasyonundaki gözlenen azalma, karasuda oluşan klorlu fenolik ve lignin bileşenlerinin adsorbent yüzeyine daha fazla adsorplanmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

IV. SONUÇ

Zeytin karasuyunun adsorpsiyonla arıtılmasına yönelik yapılacak çalışmada, öncelikle atık suyun belirli zaman ve voltajda elektrokimyasal ön arıtıma tabi tutulduktan sonra, adsorpsiyon yönteminin kullanılabilirliği görüldü. Her üç adsorbent için bir saatlik sürenin yeterli olabileceği ve ayrıca maksimum verimin aktif karbon ile sağlanabileceği gözlemlendi. Ayrıca, aktif karbon yerine aktive edilmiş sepiyolitinde belirgin bir etkinlik gösterdiği ve buna alternatif olabileceği görüldü. pH'nın etkisi incelendiğinde, ön arıtıma tabi tutulan karasularda mümkün olabildiğince düşük pH, ham karasuda örneklerinde ise yüksek pH'da çalışılması halinde, fenol ve lignin gibi kirletici bileşenlerin belirgin oranda giderilebileceği görüldü.

KAYNAKLAR

- [1]. Şengül, F., Oktav, E. ve Çatalkaya, E.Ç. Zeytinyağı Üretim Prosesine Bağlı Olarak Oluşan Karasuyun Kirlilik Karakteristikleri ve Arıtım Teknolojileri. I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, Edremit, Türkiye, 35-49 (2002).
- [2]. Al-Malah, K., Azzam, M.O.J. and Abu Lail, N.I. Olive Mills Effluent (OME) Wastewater Post-Treatment Using Activated Clay. Separation and Purification Technology, 20;225-234 (2000).

- [3]. Juttner, K., Galla, U. and Schmieder, H., *Electrochemical Approaches To Environmental Problems In The Process Industry*. Elektrochemica Acta, 45;2575-2594.(2000)
- [4]. Vlyssides, A.G., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, A.A. and Zarpas, A.A., *Testing An Electrochemical Method For Treatment Of Textile Dye Wastewater*. Waste Management, 20;569-574 (2000)
- [5]. Panizza, M.G.C. and Cerisola G. *Electrochemical Treatment Of Wastewater Containments Polyaromatic Organic Pollutants*. Wat. Res. 34;2604-2608 (2000)
- [6]. Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N. and Karvouni, G., *Olive Oil Wastewater Treatment With The Use of an Electrolysis System*. Bioresource Technology, 61;163-170(1997)
- [7]. Javier B.F., Acero, J.L., Gonzalez, T. and Garcia, J. *Organic Matter Removal From Wastewaters Of The Black Olive Industry By Chemical And Biological Procedures*. Process biochemistry, 37;257-265. (2001).
- [8]. Çeşitli, H., *Eskişehir Sepiyolitinin Yüzey Asit-Baz Özellikleri*. Doğa TU Muh.ve Çev.Dergisi, 13(2), 213-227.1989
- [9]. APHA, AWWA, WPCF., *Standards Methods For The Examination Of Water And Wastewater* 15. The Edition, USA 5:54-67(1980)
- [10]. Sözbilir, M., *Yüzey Aktif Maddelerin Aktif Karbon Yüzeyindeki Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi*. Yük. Lis. Tezi, Erzurum.9-10(1997)
- [11]. Uğurlu, M., *Kağıt Endüstrisi Atık Sularının Adsorpsiyon ve Elektrokimyasal Metotlarla Arıtılması*, Atatürk Üniversitesi Doktora Tezi Erzurum (2001)
- [12]. Sabah, E., *Çeşitli Amin Türleri Kullanılarak Sepiyolit Adsorpsiyon Mekanizmasının Açıklanması* Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 245(1998)
- [13]. Sabah, E. ve Çalik, M.S., *Sepiyolit Oluşumu, Özellikleri ve Kullanım Alanları*. 4-55, İstanbul. (1998)
- [14]. Sheng, H.L Ching, T.S. and Sun, M.C., *Saline Wastewater Treatment By Electrochemical Method*. Wat. Res. 32;4;1059(1998)
- [15]. Fisher, R.P., Douglas A., and Wiegand, P., *Asseriments Of The Significance Of Discharge Of Chlorinated Phenolic Compounds From Bleached Kraft Pulp Mills*, 107-117.(1996)