

## KOKU OLUŞUMUNA NEDEN OLAN UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN ZEOLİT ADSORBSİYONU İLE GİDERİMİ

Cansu ÇELİK<sup>1</sup>, Yetkin DUMANOĞLU<sup>1(\*)</sup>, Melik KARA<sup>1</sup>, Hasan ALTIOK<sup>1</sup>, Abdurrahman BAYRAM<sup>1</sup>, Mustafa ODABAŞI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Buca/İzmir

### ÖZET

Üretim faaliyetleri sırasında kokuya neden olan gazlar oluşmaktadır. Kokunun oluştuğu faaliyetlerin başlıcaları deri, bira, maya endüstrisi, kümes hayvanları yetiştiriciliği, atıksu arıtma tesisleri ve rendering tesisleridir. Kokuların rahatsız edici boyutlarda olması ve şikayetlerin artmasıyla “Koku Oluşturan Emisyonların Kontrolü Hakkında Yönetmelik” yürürlüğe girmiş ve kokulu gazlar için sınır değerler belirlenmiştir. Sınır değerlerin aşılması, oluşan kokunun çeşitli teknikler kullanılarak giderilmesini gerektirmektedir.

Çalışma kapsamında, kokulu gazların bileşiminde bulunan uçucu organik bileşiklerin (UOB) zeolit adsorbsiyonu ile giderimi deneysel olarak incelenmiştir. Üç adet koku kaynağı (tavuk altlığı, balık yemi ve yoğunlaştırıcı çıkışı arıtma çamuru) seçilmiştir. Kokulu gazların bileşiminde bulunan UOB’in karakterize edilmesi ve koku seviyelerinin ölçümü amacıyla adsorbsiyon kolonunun girişi ve çıkışında Nalophan torbalar kullanılarak eşzamanlı örneklemeler yapılmıştır. Koku konsantrasyonlarını belirlemek amacı ile örnekler olfaktometre cihazında analizlenmiştir. Gazlardaki UOB’in kompozisyonunu belirlemek amacı ile, Tenax tüplerine alınan örnekler gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) cihazı kullanılarak analizlenmiştir.

GC-MS analizleri sonucunda, spektral kütüphane taramaları kullanılarak 122 adet UOB belirlenmiştir. Bileşikler, hidrokarbonlar (HC), Cl, N, O ve S içeren UOB’ler olarak gruplandırılmıştır. Tavuk altlığı örneklerinde baskın olarak HC, O ve S içeren UOB’ler bulunmuştur. Balık yemi örneklerinde çoğunlukla HC ve O içeren UOB’lere rastlanmıştır. Arıtma çamurunda gözlenen bileşik grupları ise HC, O ve S yoğunlukludur.

İncelenen 122 adet UOB’nin 69 tanesinin zeolit adsorbsiyonu ile giderim verimi %100 olarak bulunmuş, kalan 53 bileşiğin ise giderim verimi %37 ile %99 arasında değişmiştir. Tavuk altlığı, balık yemi ve arıtma çamuru için giriş koku konsantrasyonları sırası ile 12 000 KB/m<sup>3</sup>, 8 500 KB/m<sup>3</sup>, 8 000 KB/m<sup>3</sup>, çıkış konsantrasyonları ise 50 KB/m<sup>3</sup>, 48 KB/m<sup>3</sup>, 38 KB/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiş ve giderim verimleri %99.4 ile %99.6 arasında değişmiştir. Çalışmanın sonuçları, incelenen üç farklı kaynaktaki koku seviyelerinin zeolit adsorbsiyonu ile etkin bir şekilde azaltılabileceğini göstermektedir.

### ANAHTAR SÖZCÜKLER

Zeolit, Koku Giderimi, Uçucu organik bileşikler, Olfaktometri.

(\*) yetkin.dumanoglu@deu.edu.tr

## ABSTRACT

Odorous gases are released during the production in many industries. Major activities that cause odor problem are, leather, brewery, yeast industries, poultry farming, waste water treatment facilities and rendering facilities. As a result of disturbing effect of odors and increasing number complaints, "Control of Odorous Emissions Regulation" has been promulgated and limit values are specified for odorant gasses. The activities having odor concentrations exceeding the limit values require the removal of odors using various techniques.

The removal of volatile organic compounds in odorant gasses with zeolite adsorption was investigated in this study. Three odor sources (poultry litter, fish feed and industrial wastewater treatment plant sludge). Concurrent gas samples (duplicate for each odor source) were collected using Nalophan bags from the inlet and outlet of the adsorption column to characterize the volatile organic compounds in odorant gasses and to measure the odor levels. Gas samples were analyzed using an olfactometer to measure the odor concentrations. Gas samples collected using Tenax tubes were analyzed with a Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GC-MS).

As a result of the GC-MS analysis, 122 VOCs were specified using spectral library scans. These compounds were categorized as hydrocarbons (HC), Cl, N, O, and S containing VOCs. Samples taken for poultry litter contained dominantly HC's and O and S containing VOCs. For the samples taken for fish feed, HC's and oxygenated VOC's were the leading compounds. Samples from sludge mainly included HCs, O and S containing compounds.

Sixty nine of 122 investigated VOCs had 100% removal efficiency with zeolite adsorption. For the remaining 53 compounds removal efficiency varied between 37% and 99%. The inlet odor concentrations for poultry litter, fish feed and treatment sludge were 12000 OU/m<sup>3</sup>, 8500 OU/m<sup>3</sup>, 8000 OU/m<sup>3</sup> as respectively while outlet concentrations were 50 OU/m<sup>3</sup>, 48 OU/m<sup>3</sup>, 38 OU/m<sup>3</sup>, respectively and the removal efficiencies varied between 99.4% and 99.6%. The results of this research showed that odor levels from three investigated sources can be effectively reduced with zeolite adsorption.

## KEYWORDS

Zeolite, Odor Removal, Volatile Organic Compounds, Olfactometry.

## 1. GİRİŞ

Koku, insanda koku alma duyusunu harekete geçiren ve kokunun algılanmasına neden olan uçucu maddelerin yarattığı etkidir (KOEKY, 2013). Koku, gelişen endüstriyel faaliyetler ile birlikte hava kirliliğinin artması ve özellikle sanayi bölgesi yakınlarında yaşayan insanlarda hava kalitesi bilincinin oluşmaya başlaması itibariyle kirletici bir parametre olarak kabul edilmektedir (Yılmaz, 2016). Evsel ve endüstriyel nitelikli birçok atıksu arıtma tesisi, hayvan üretim çiftlikleri, maya ve bira gibi çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu koku oluşumu gözlemlenmektedir.

Atıksu arıtma tesislerinde genellikle koku, organik maddenin biyolojik olarak ayrışması sonucu oluşan gazlardan kaynaklanmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde kanalizasyon içinde mikrobiyolojik faaliyetlerle oluşan H<sub>2</sub>S (hidrojen sülfür), merkaptan/disülfür gibi organik sülfür bileşikleri ve proteinlerin parçalanması sonucu ortaya çıkan amonyak kokunun baş nedenidir (Envirotek, 2013). Endüstriyel kaynaklardan yayılan kokulu maddeler hem inorganik hem de organik bileşikler kapsamaktadır (Akyüz, 2016). Bu kokuların çevre ve insanlar üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Etkilerin bazıları, bulantı, uykusuzluk, baş ağrısı, iştahsızlık, solunum problemleri ve anlamsız davranışlardır. Bu etkiler, kokulu gazların atmosfere verilirken belirli giderim yöntemleri kullanılarak giderilmesi/azaltılması gerektiğini göstermiştir (Lebrero vd., 2014).

Kokulu gazlar atmosfere verilirken önlenmeli, belli standartlara yani insan sağlığı için zararsız miktarlara indirgenmeli ve giderme yöntemleri kullanılarak kontrol altına alınmalıdır. Önleme, minimize etme ve gidermek için bazı yöntemler kullanılmaktadır. Önleme için, kum tutucu ve ayırma ünitelerinin sık temizlenmesi, yeterli hava ile karıştırılması gibi yöntemler kullanılmakta, minimizasyon aşamasında, kokunun hafifletilmesinde tampon bölge, maskeleye ve nötralize eden maddeler gibi metotlar kullanılmakta, son olarak da giderim kısmında ise fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler bulunmaktadır. Bilinen temel koku giderim metotları, biyofiltreler, biyofiltreler, kimyasal yıkayıcılar, termal oksidasyon, ozonlama ve adsorpsiyondur (Lebrero vd, 2014; Topal ve Arslan Topal, 2013).

Adsorbsiyon, sabit yatağa yerleştirilen bir adsorban ile moleküller arası çekim kuvvetlerinden yararlanarak koku yapıcı maddelerin tutulmasıdır. Adsorban olarak aktif karbon, silica gel, zeolit gibi maddeler kullanılmaktadır. Bu proses özellikle hidrokarbonlar, merkaptanlar veya diğer oksijenli organik bileşikler için uygundur (Lebrero vd, 2014). Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme, adsorbsiyon ve buna bağlı moleküller elek yapısı çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur (Gülen vd, 2012).

Çalışmanın amacı, zeolit adsorbsiyonu ile koku gideriminin incelenmesidir. Çalışma kapsamında üç adet koku kaynağı seçilmiştir. Bunlar; tavuk altlığı, balık yemi ve yoğunlaştırıcı çıkışı arıtma çamurudur. Deneysel çalışma için pilot ölçekli bir adsorbsiyon kolonu kullanılmıştır. Kokulu gazların bileşiminde bulunan uçucu organik bileşiklerin (UOB) karakterize edilmesi ve koku seviyelerinin ölçümü amacıyla adsorbsiyon kolonunun girişi ve çıkışında Nalophan torbalar kullanılarak eş zamanlı kokulu gaz örneklemeleri (her koku kaynağı için iki tekrarlı) yapılmıştır. Kokulu gaz örneklerindeki koku konsantrasyonları olfaktometre ile ölçülmüştür. Numunelerdeki UOB'lerin seviye ve kompozisyonunu belirlemek amacı ile Tenax tüplere alınan örnekler GC-MS cihazında analizlenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Kaynaklar

İncelenmek üzere üç adet koku kaynağı seçilmiştir. Bunlar; tavuk altlığı, balık yemi ve yoğunlaştırıcı çıkışı arıtma çamurudur. Tavuk altlığı numunesi tavuk ve horoz üretim çiftliğinden alınmıştır (Şekil 1). Yer sisteminde altlık materyali olarak kaba odun talaşı, saman, hızar talaşı, kağıt kırpıntıları, ayçiçeği kabuğu, çeltik kavuzu, taze fındık cürufu, mısır silajı, kum,

kopmostlanmış altlık, çam kabuğu, parçalanmış mısır koçanı, diatomit ve ponza kullanılmaktadır (Şekeroğlu vd., 2013). Balık unu, soya küspesi, buğday unu, mısır unu, mısır gluteni, buğday gluteni, pamuk tohumu küspesi, ayçiçeği tohumu küspesi ve balık yağı, balık yemini oluşturan ve sıklıkla kullanılan hammaddelerdir (Şekil 1). Koku kaynaklarından üçüncüsü olan yoğunlaştırıcı çıkışı arıtma çamuru numunesi deri endüstrisi yoğunluklu karma organize sanayi atıksu arıtma tesisinden alınmıştır (Şekil 1).



(a) Tavuk-Horoz Altlığı



(b) Balık yemi

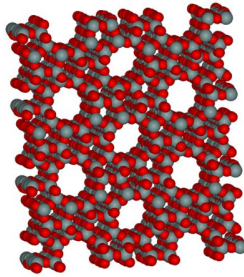


(c) Arıtma çamuru

Şekil 1. Reaktörde kullanılan koku kaynakları

## 2.2. Zeolit ile koku giderimi

Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır (Gülen vd., 2012). Zeolit mineralinin bağ yapısı Şekil 2.'de verilmiştir.

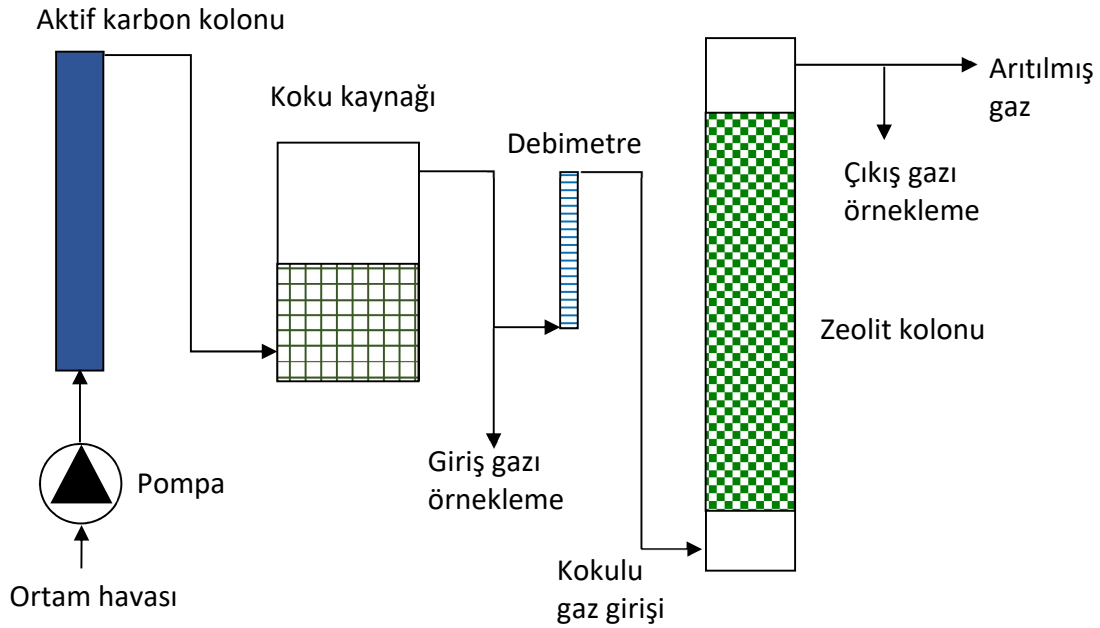


Şekil 2. Zeolit minerali.

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur (Zaitan vd., 2016).

Bu tez kapsamında zeolit, koku oluşumuna sebep olan bileşiklerin tutulmasında adsorban madde olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kokulu gazlar pilot ölçekli bir zeolit adsorbsiyon kolonundan geçirilmiştir. Pilot ölçekli kurulan kolon sisteminde aktif karbondan geçirilen dış ortam havası teflon boru yardımıyla koku kaynağının bulunduğu kolona gönderilmiştir. Koku

kaynağı kolonunun çıkış hattından teflon boru yardımı ile kaynaktan oluşan kokulu hava fitreden geçirilerek debimetreye verilmiştir. Debimetreye verilmeden önce vana yardımıyla Nalophan torbaya giriş numunesi alınmıştır. Filtre kullanılmasının amacı kaynaktan gelebilecek partiküllerin debimetreye ulaşmasını önlemektir (Şekil 3).



Şekil 3. Zeolit ile adsorbsiyonda kullanılan düzenek.

Debimetre 900-1 000 L/sa'e ayarlanarak kokulu hava adsorbsiyon kolonuna gönderilmiştir. Zeolit mineralinin arasından geçen kokulu hava içerisindeki bileşikler zeolit yüzeyinde adsorblanarak giderilmiştir. Reaktör giriş ve çıkışından Nalophan torbalara koku numunesi alınmıştır.

Örnekleme sonrasında koku birimi cinsinden bileşiminin belirlenmesi için gazlar olfaktometreye Nalophan torbalar içerisinde verilmiştir. GS/MS analizinden önce Nalophan torbalardaki giriş ve çıkış numuneleri 0,5 L/dk debiyle 10 dk süreyle adsorban tüplere (Tenax) alınmıştır.

### 2.3. Koku ölçümü ve uçucu organik bileşiklerin analizi

Reaktör giriş ve çıkışından alınan örneklerde koku ölçümü Olfaktometre cihazı, UOB analizi ise Thermal Dersorber-GC/MS cihazı ile yapılmıştır.

**Koku ölçümü.** Koku ölçümünde kullanılan Olfaktometre, bilgisayar ile kontrol edilebilen, 4 panel üyesi ve bir deney lideri ile çalışan yarı-otomatik bir cihazdır. Nalophan torbadan debimetre vasıtası ile ilk karıştırma ünitesine hava numunesi çekilmiştir. Kokulu hava debisi, ince ayar vanası tarafından kontrol edilmiş ve kokusuz hava ile seyreltilmiştir. Panelin %50'si tarafından eşik değer saptanmasında kokusuz hava ile değişik oranlarda seyreltilen numune panelistlere verilmiş ve evet/hayır tekniği (İlk koku hissedildiğinde butona basılarak) kullanılmıştır. Prosedür, dört panelist için eş zamanlı olarak uygulanmıştır. Cihazda elde edilen ölçüm sonuçları otomatik olarak



bilgisayara aktarılmış tüm hesaplamalar bilgisayar programı ile yapılmıştır. Bu işlemler sonucu koku konsantrasyonları ( $\text{KB}/\text{m}^3$ ) belirlenmiştir (VDI 3882, 2011; Atımtay ve Güvener, 2004).

**Uçucu organik bileşiklerin analizi.** UOB'lerin örneklenmesinde kullanılan Tenax tüpler 10 dakika boyunca  $240^\circ\text{C}$ 'de  $40 \text{ mL}/\text{dk}$  helyum akımı kullanılarak temizlenmiş ve örneklemeye hazırlanmıştır. UOB'lerin örneklenmesinde kullanılan Tenax tüpler örneklemeye kadar, iki tarafı kapalı olarak içerisinde aktif karbon ve silika jel bulunan vidalı kapaklı saklama kapları içerisinde saklanmıştır. Örnekleme sonrası tüpler aynı kaplara konulup bir buzdolabı yardımıyla uygun saklama koşullarında ( $4^\circ\text{C}$ ) laboratuvara getirilmiş ve GC-MS cihazında analiz edilene kadar laboratuvarında aynı koşullarda saklanmıştır.

Örnekler, kütle seçici dedektörü ve termal desorberi (TD) (Tekmar, Aerotrap 6000) bulunan bir gaz kromatografi sistemi (GC) (Agilent 6890N GC, Agilent 5973 inert MSD) ile analiz edilmiştir. Örnekler 10 dakika boyunca  $240^\circ\text{C}$ 'de  $40 \text{ mL}/\text{dk}$  helyum akımı kullanılarak desorblanmıştır. Desorbsiyon sırasında iç tuzak sıcaklığı  $35^\circ\text{C}$ 'de tutulmuştur. Daha sonra tuzak 1 dakika boyunca  $240^\circ\text{C}$ 'de desorblanmış ve  $250^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika boyunca ısıtılmıştır. Fırın valfi ve transfer hattı sıcaklıkları  $200^\circ\text{C}$  de tutulmuştur. Kromatografik kolon olarak HP5-MS ( $30 \text{ m}$ ,  $0,25 \text{ mm}$ ,  $0,25 \mu\text{m}$ ), taşıyıcı gaz olarak ise helyum kullanılmıştır ( $1 \text{ mL}/\text{dk}$  debi ve  $36 \text{ cm}/\text{s}$  doğrusal hızda). Split oranı  $1:40$ , inlet sıcaklığı ise  $240^\circ\text{C}$ 'de tutulmuştur. Fırın sıcaklığı  $40^\circ\text{C}$ 'de başlatılıp  $3 \text{ dk}$  bu sıcaklıkta tutulmuş,  $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'lık bir artış hızıyla  $120^\circ\text{C}$ 'ye yükseltilmiş,  $5 \text{ dk}$  bu sıcaklıkta tutulmuş, sonra  $30^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'lık artış hızıyla  $240^\circ\text{C}$ 'ye yükseltilmiş ve  $3 \text{ dk}$  bu sıcaklıkta tutulmuştur. Termal desorber sistemini kalibre etmek için analizlenen bileşiklerin bir bölümünü içeren bir standart karışımından metanol ile seyreltilerek altı seviyeli ( $1, 3, 5, 7, 10$  ve  $25 \mu\text{g}/\text{mL}$ ) kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Analizlenmesi hedeflenen bileşiklerin büyük bir çoğunluğu için analitik standart maddeler mevcut olmadığı için bu bileşikler, kendilerine benzer bileşiklerin (fizikokimyasal özellikleri ve kütle spektrometresindeki iyonizasyon paternleri çok benzer olan ve aynı grup içerisinde bulunan bileşikler) standartları kullanılarak yarı kantitatif olarak analizlenmiştir. GC-MS analizleri sonucunda, spektral kütüphane taramaları kullanılarak 122 adet UOB belirlenmiştir.

### 3. SONUÇLAR

#### 3.1. Koku konsantrasyonları

Kokulu gazların konsantrasyonları olfaktometrik yöntem ile belirlenmiştir. İncelenmek üzere üç adet koku kaynağı seçilmiştir. Bunlar; tavuk altlığı, balık yemi ve yoğunlaştırıcı çıkışı arıtma çamurudur. Deneysel çalışmalarda, kokulu gazlar zeolit ile doldurulmuş pilot ölçekli bir reaktörden geçirilmiştir. Koku seviyelerinin ölçümü amacıyla reaktörün girişi ve çıkışında Nalophan torbalar kullanılarak eşzamanlı gaz örnekleme (her koku kaynağı için iki tekrarlı) yapılmıştır. Koku ölçümünde elde edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tavuk altlığı, balık yemi ve arıtma çamuru için giriş koku konsantrasyonları sırası ile  $12\,000 \text{ KB}/\text{m}^3$ ,  $8\,500 \text{ KB}/\text{m}^3$ ,  $8\,000 \text{ KB}/\text{m}^3$ 'dür. Örneklerin zeolit dolu reaktörden geçirilmesi sonucunda reaktör çıkışında ölçülen koku konsantrasyonları ise  $50 \text{ KB}/\text{m}^3$ ,  $48 \text{ KB}/\text{m}^3$ ,  $38 \text{ KB}/\text{m}^3$  olarak belirlenmiştir. Zeolit ile koku giderimi pilot çalışmasında giriş ve çıkış koku konsantrasyonları karşılaştırıldığında, koku gideriminin tavuk altlığında %99,6, balık yeminde %99,4 ve arıtma çamurunda %99,5 oranında olduğu görülmüştür.

**Tablo 1.** Olfaktometrik yöntem ile belirlenen giriş ve çıkış konsantrasyonları

Koku Konsantrasyonu (KB/m <sup>3</sup> )	Koku Kaynağı		
	Tavuk Altlığı	Balık Yemi	Aritma Çamuru
Reaktör Girişi	12 000	8 500	8 000
Reaktör Çıkışı	50	48	38

Koku konsantrasyonunun en yoğun olduğu numune tavuk altlığıdır. Balık yemi ve arıtma çamuru koku konsantrasyonları birbirine yakındır. Tüm koku kaynakları için zeolit ile giderim uygulanması sonucunda çıkış konsantrasyonları oldukça düşüktür. En yüksek koku giderimi tavuk altlığında, onu takiben arıtma çamuru ve en düşük balık yeminde gözlenmiştir.

### 3.2. Kokulu gazların bileşiminde bulunan uçucu organik bileşikler ve konsantrasyonları

GC-MS cihazında kokulu gaz içinde bulunan UOB belirlenmiş ve konsantrasyonları ölçülmüştür. GC-MS analizleri sonucunda, spektral kütüphane taramaları kullanılarak 122 adet UOB belirlenmiştir. Bu bileşikler Cl-UOB (klorlu), HC-UOB (hidrokarbon), N-UOB (azotlu), O-UOB (oksijenli), S-UOB (kükürtlü) gruplarına ayrılmış ve konsantrasyonları Tablo 2.'de verilmiştir.

Tavuk altlığından alınan örneklerde baskın olarak HC, O ve S içeren UOB'ler bulunmuştur. En yüksek konsantrasyona sahip bileşikler sırasıyla methyl ethyl ketone (1 204 µg/m<sup>3</sup>), sec-butyl alcohol (707 µg/m<sup>3</sup>), dimethyl disulfide (347 µg/m<sup>3</sup>), alpha-pinene'dir (197 µg/m<sup>3</sup>). Balık yemi örneklerinde çoğunlukla HC ve O içeren UOB'lere rastlanmıştır. En yüksek konsantrasyona sahip bileşikler acetic acid (156 µg/m<sup>3</sup>), propionic acid (127 µg/m<sup>3</sup>), butanoic acid'tir (111 µg/m<sup>3</sup>). Arıtma çamurunda gözlenen başlıca bileşik grupları ise HC'lardır. Bu bileşikler 1,2,3-trimethylbenzene (172 µg/m<sup>3</sup>), 1-ethyl-2-methylbenzene (123 µg/m<sup>3</sup>) ve o-propyltoluene'dir (104 µg/m<sup>3</sup>).

Kokulu gaz örneklerinin zeolit ile temas etmesinden sonra, kolon çıkışında alınan örneklerde Toplam UOB konsantrasyonlarında büyük oranda azalma gözlenmiştir. Tavuk altlığı reaktör girişi koku örneğinde 90 adet UOB bileşiği tespit edilmişken, reaktör çıkışında tespit edilen bileşik sayısı 51'e düşmüştür. Kokulu gazda en yüksek konsantrasyona sahip bileşiklerin konsantrasyonunda (methyl ethyl ketone, sec-butyl alcohol, disulfide,dimethyl) ortalama %99 oranında azalma görülmüştür. Diğer kokulu gaz örneklerinde de tavuk altlığına benzer şekilde UOB konsantrasyonlarında azalma görülmüştür. Tespit edilen bileşik sayısı balık yeminde 84'den 42'ye; arıtma çamurunda 90'dan 53'e düşmüştür. Her iki kokulu gaz örneğinde de yüksek konsantrasyona sahip bileşiklerde ortalama %98 oranında azalma görülmüştür.

**Tablo 2.** Farklı koku kaynakları için adsorbsiyon kolonu giriş ve çıkışında ölçülen UOB konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

UOB Konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Türü	Koku Kaynağı					
		Tavuk Altlığı		Balık Yemi		Aritma Çamuru	
		Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
cis-1,2-Dichloroethene	Cl	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	6,86	t.e.
Tetrachloroethylene	Cl	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	0,45	0,02
alpha-Chloroacetophenone	Cl	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	0,53	t.e.
Hexane	HC	t.e.	t.e.	65,31	35,53	6,09	22,88
methyl-Cyclopentane	HC	0,22	0,08	20,48	0,25	0,11	0,18
Cyclohexane	HC	0,37	0,45	6,17	1,93	1,69	3,80
Toluene	HC	1,32	0,72	2,15	0,43	2,65	0,85
Octane	HC	0,70	t.e.	5,27	0,02	2,99	0,05
Phenylethyne	HC	1,23	0,18	0,07	t.e.	2,34	1,90
Nonane	HC	0,23	0,05	1,90	0,04	56,30	0,11
alpha-Pinene	HC	197,36	0,05	2,08	0,17	0,73	0,09
2,6-dimethyl-Octane	HC	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	16,73	t.e.
Camphene	HC	6,96	t.e.	0,37	0,02	t.e.	t.e.
1-ethyl-2-methyl-Benzene	HC	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	123,37	t.e.
1,3,5-trimethyl-Benzene	HC	t.e.	0,04	0,31	t.e.	41,96	0,03
3-methyl-Nonane	HC	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	17,96	0,02
beta.-Pinene	HC	11,80	0,03	0,44	0,06	0,37	0,07
1,2,3-trimethyl-Benzene	HC	0,28	0,16	0,86	0,08	172,04	0,16
n-Decane	HC	t.e.	0,05	0,73	t.e.	54,99	0,08
DELTA.3-Carene	HC	18,62	t.e.	0,37	t.e.	t.e.	t.e.
sec-Butylbenzene	HC	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	22,95	t.e.
1,2,4-Trimethylbenzene	HC	0,10	0,03	0,21	t.e.	67,74	0,07
dl-Limonene	HC	6,78	0,03	7,24	0,06	t.e.	t.e.
butyl-Cyclohexane	HC	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	9,87	t.e.
Indane	HC	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	7,87	0,02
1,3-diethyl-Benzene	HC	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	18,15	t.e.
m-Propyltoluene	HC	0,08	t.e.	t.e.	t.e.	58,13	0,07
1,2-Dimethyl-4-ethylbenzene	HC	0,12	t.e.	0,29	t.e.	44,13	t.e.
o-Propyltoluene	HC	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	103,92	t.e.
n-Undecane	HC	0,16	0,09	0,53	0,05	30,05	0,07
1,2,3,4-Tetramethylbenzene	HC	t.e.	t.e.	0,09	t.e.	16,65	0,05
Naphthalene	HC	0,19	0,06	0,56	0,05	17,37	0,06
Isolongifolene	HC	0,89	0,03	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
Caryophyllene	HC	0,39	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
alpha.-Amorphene	HC	2,11	0,07	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
Trimethylamine	N	15,08	0,79	t.e.	t.e.	7,83	0,02
Nitromethane	N	t.e.	t.e.	0,49	t.e.	t.e.	t.e.
Pyridine	N	t.e.	t.e.	1,22	0,02	0,31	0,10
Pyrrrole	N	4,56	0,04	0,41	t.e.	0,19	0,05
N,N-Dimethylformamide	N	8,74	14,73	t.e.	t.e.	19,49	4,52
2,6-dimethyl-Pyridine	N	1,17	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
2,5-Dimethylpyrazine	N	1,09	t.e.	4,24	t.e.	t.e.	t.e.
1-nitro-Pentane	N	0,21	t.e.	0,38	t.e.	0,49	t.e.
Phenyl isocyanate	N	0,20	t.e.	t.e.	t.e.	0,32	0,34
Benzonitrile	N	4,28	0,36	0,91	0,22	6,95	5,26
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine	N	0,10	t.e.	1,84	t.e.	t.e.	t.e.
Benzoyl cyanide	N	0,35	t.e.	t.e.	t.e.	0,44	1,01
Ethanol	O	8,05	0,17	0,20	0,03	1,39	0,08
Acetone	O	59,49	0,51	4,12	1,39	32,26	1,87
Formic acid	O	4,98	t.e.	0,12	t.e.	17,64	t.e.
n-Propanol	O	116,61	0,09	2,07	t.e.	29,32	0,06
Isobutanal	O	t.e.	t.e.	14,23	0,04	t.e.	t.e.
2,3-Butanedione	O	91,24	0,25	2,79	0,29	0,83	0,20



**Tablo 2. (Devam)**

UOB Konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Türü	Koku Kaynağı					
		Tavuk Altlığı		Balık Yemi		Aritma Çamuru	
		Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
Methyl ethyl ketone	O	1 204,00	1,64	7,14	t.e.	18,35	t.e.
sec-Butyl alcohol	O	707,49	0,25	0,84	t.e.	5,85	t.e.
Isobutyl alcohol	O	25,60	0,06	1,83	0,19	39,23	0,15
Acetic acid	O	t.e.	t.e.	156,41	2,79	0,52	t.e.
Isovaleraldehyde	O	8,07	t.e.	26,11	t.e.	3,20	t.e.
Methyl isopropyl ketone	O	119,74	t.e.	0,52	t.e.	0,21	t.e.
n-Butanol	O	123,72	0,55	10,32	1,47	29,77	2,82
2-methyl-Butanal	O	2,11	t.e.	15,18	t.e.	0,92	t.e.
1-Methoxy-2-propanol	O	t.e.	t.e.	0,36	t.e.	11,75	0,10
3-Methyl-2-butanol	O	47,36	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
Methyl propyl ketone	O	53,23	0,04	2,30	t.e.	1,15	t.e.
2,3-Pentanedione	O	4,26	t.e.	3,49	t.e.	t.e.	t.e.
n-Pentanal	O	0,14	0,06	12,58	0,07	1,03	0,10
2-Pentanol	O	35,59	1,62	0,60	t.e.	t.e.	t.e.
3-Hydroxy-2-butanone	O	149,98	0,79	1,58	t.e.	0,92	t.e.
Methyl butyrate	O	2,62	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
Isopentyl alcohol	O	52,64	0,04	1,16	t.e.	4,18	t.e.
2-Methyl-1-butanol	O	17,30	0,01	0,55	t.e.	12,02	t.e.
Propionic acid	O	t.e.	t.e.	127,40	0,60	0,84	0,20
Methyl sec-butyl ketone	O	14,20	t.e.	t.e.	t.e.	0,15	t.e.
1-Pentanol	O	2,44	t.e.	15,43	t.e.	0,91	t.e.
Isobutyric acid	O	t.e.	t.e.	18,81	t.e.	0,58	t.e.
Hexanal	O	0,33	0,08	20,22	0,11	0,24	0,13
Butanoic acid	O	t.e.	t.e.	111,40	0,41	1,39	t.e.
Furfural	O	0,23	0,06	0,60	t.e.	0,19	t.e.
trans-2-Hexenal	O	t.e.	t.e.	0,12	t.e.	t.e.	t.e.
2,5-Furandione	O	0,17	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
Pentanoic acid	O	t.e.	t.e.	31,97	0,11	0,52	t.e.
n-Hexanol	O	2,86	t.e.	5,15	0,02	0,47	t.e.
2-methyl-Butanoic acid	O	t.e.	t.e.	20,60	0,01	0,37	t.e.
2-Heptanone	O	10,07	t.e.	9,63	t.e.	0,27	t.e.
Cyclohexanone	O	0,88	1,31	0,51	0,37	8,87	0,18
n-Heptanal	O	0,11	0,03	2,85	0,05	0,27	0,07
2-Acetylfuran	O	7,87	t.e.	0,33	t.e.	t.e.	t.e.
Butyrolactone	O	t.e.	t.e.	1,42	t.e.	t.e.	t.e.
gamma-Valerolactone	O	t.e.	t.e.	0,29	t.e.	t.e.	t.e.
Benzaldehyde	O	7,59	0,99	8,23	0,63	12,41	8,77
1-octen-3-ol	O	5,28	t.e.	7,35	t.e.	t.e.	t.e.
3-Octanone	O	9,49	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
Phenol	O	54,17	0,84	1,56	0,39	14,59	4,96
Hexanoic acid	O	0,20	t.e.	2,59	0,20	0,28	t.e.
n-Octanal	O	0,10	0,05	0,99	0,06	0,44	0,15
Eucalyptol	O	t.e.	t.e.	2,04	0,01	t.e.	t.e.
2-Ethylhexanol	O	0,76	t.e.	t.e.	0,29	t.e.	t.e.
Benzeneacetaldehyde	O	7,26	0,38	0,63	0,15	13,30	7,72
Acetophenone	O	25,63	1,30	1,68	0,58	35,30	21,00
2-hydroxy-1-phenyl-Ethanone	O	1,09	0,69	0,58	0,67	4,84	8,69
L-Fenchone	O	11,05	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
2-Nonanone	O	3,84	t.e.	1,89	t.e.	0,57	t.e.
Nonanal	O	0,38	0,13	1,34	0,38	0,65	0,56
Beta.-Thujone	O	0,54	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
Camphor	O	9,91	0,02	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
1-Phenyl-1,2-propanedione	O	1,12	t.e.	t.e.	t.e.	1,48	t.e.
Decanal	O	0,17	0,09	0,26	0,13	0,34	0,56
3(2H)-Benzofuranone	O	0,19	t.e.	t.e.	t.e.	0,43	t.e.
2-Coumaranone	O	0,32	0,07	0,08	t.e.	0,65	t.e.

**Tablo 2. (Devam)**

UOB Konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Türü	Koku Kaynağı					
		Tavuk Altlığı		Balık Yemi		Arıtma Çamuru	
		Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
Methanethiol	S	2,80	0,00	0,11	t.e.	0,42	0,01
Dimethyl sulfide	S	14,51	t.e.	0,05	t.e.	58,77	0,02
Carbon disulfide	S	0,09	t.e.	t.e.	t.e.	5,33	1,65
Disulfide, dimethyl	S	347,41	0,03	4,47	t.e.	46,62	0,08
3-methyl-Thiophene	S	0,47	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
2-(methylthio)-Ethanol	S	1,74	t.e.	t.e.	t.e.	0,07	t.e.
2,4-Dithiapentane	S	1,36	t.e.	t.e.	t.e.	0,35	t.e.
S-Methyl thiobutyrate	S	0,10	t.e.	2,08	t.e.	t.e.	t.e.
dimethyl Trisulfide	S	34,55	t.e.	1,03	t.e.	30,85	0,01
<b>Toplam UOB</b>		<b>3 701,30</b>	<b>30,25</b>	<b>793,28</b>	<b>50,38</b>	<b>1 493,43</b>	<b>102,11</b>

t.e.: tespit edilemedi

Tablo 3’de reaktör giriş ve çıkışında alınan numunelerde ölçülen toplam Cl, HC, N, O ve S-UOB konsantrasyonları verilmiştir. O’li, S’lü ve HC’lu bileşiklerin tavuk altlığı numunesinde giriş gazında yoğun olarak bulunduğu gözlenmiştir. Cl’lu uçucu organik bileşikler ise giriş ve çıkışta tespit edilmemiştir.

Cl’lu uçucu organik bileşikler balık yemi numunesinde girişte ve çıkışta gözlenmemiştir. Balık yemi numunesinde giriş gazında yoğun olarak HC’lar ve O’li uçucu organik bileşikler bulunmuştur.

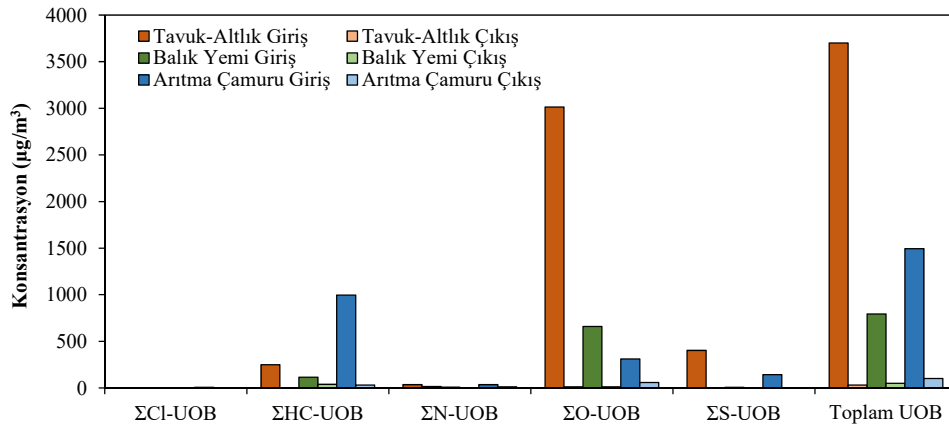
Arıtma çamurunda Cl’lu bileşiklere de az miktarda rastlanmıştır. Arıtma çamurunda ise giriş gazında yoğun olarak HC’lar, O’li ve S’lü uçucu organik bileşikler gözlemlenmiştir. Elde edilen bu değerler kapsamında zeolit ile UOB giderim veriminin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir.

Toplam UOB’ler için tavuk altlığı giriş konsantrasyonu balık yemi ve arıtma çamuruna göre daha fazladır. En az UOB içeriği bulunun numune balık yemidir. Çıkış konsantrasyonlarında en fazla UOB giderimi tavuk altlığı numunesinde gözlemlenmiştir. Balık yemi numunesinde bulunan UOB’ler arıtma çamurunda bulunanlara göre daha fazla giderilmiştir.

**Tablo 3.** Değişik UOB gruplarına (klorlu, hidrokarbon, azotlu, oksijenli ve kükürtlü) göre giriş ve çıkış konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Konsantrasyon ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Tavuk Altlığı		Balık Yemi		Arıtma Çamuru	
	Reaktör girişi	Reaktör çıkışı	Reaktör girişi	Reaktör çıkışı	Reaktör girişi	Reaktör çıkışı
$\Sigma\text{Cl-UOB}$	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	7,84	0,02
$\Sigma\text{HC-UOB}$	250,0	2,2	115,6	38,7	996,3	30,6
$\Sigma\text{N-UOB}$	35,8	15,9	9,5	0,2	36,0	11,3
$\Sigma\text{O-UOB}$	3 013	12	660	11	311	58
$\Sigma\text{S-UOB}$	403,0	0,03	7,7	t.e.	142,4	1,8
<b>Toplam UOB</b>	<b>3 701</b>	<b>30</b>	<b>793</b>	<b>50</b>	<b>1 493</b>	<b>102</b>

Zeolit kolonunun giriş ve çıkışından alınan numunelerindeki farklı UOB gruplarına ait toplam konsantrasyonların değişimi Şekil 4'te verilmiştir. Tavuk altlığı giriş gazında O'li uçucu organik bileşikler yoğun olarak gözlenmiştir. Balık yemi ve arıtma çamuru giriş gazında da O'li uçucu organik bileşikler bulunmaktadır. Arıtma çamuru giriş gazında yoğun olarak gözlenen bileşikler ise HC'lardır. Tavuk altlığında O'liler kadar olmasa da S'lü UOB'ler gözlenmiştir. Giriş gazında Cl'lu organik bileşiklere az miktarda sadece arıtma çamuru numunesinde rastlanmıştır. Çıkış konsantrasyonları oldukça azdır.



Şekil 4. Değişik UOB gruplarına (klorlu, hidrokarbon, azotlu, oksijenli ve kükürtlü) göre giriş ve çıkış konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

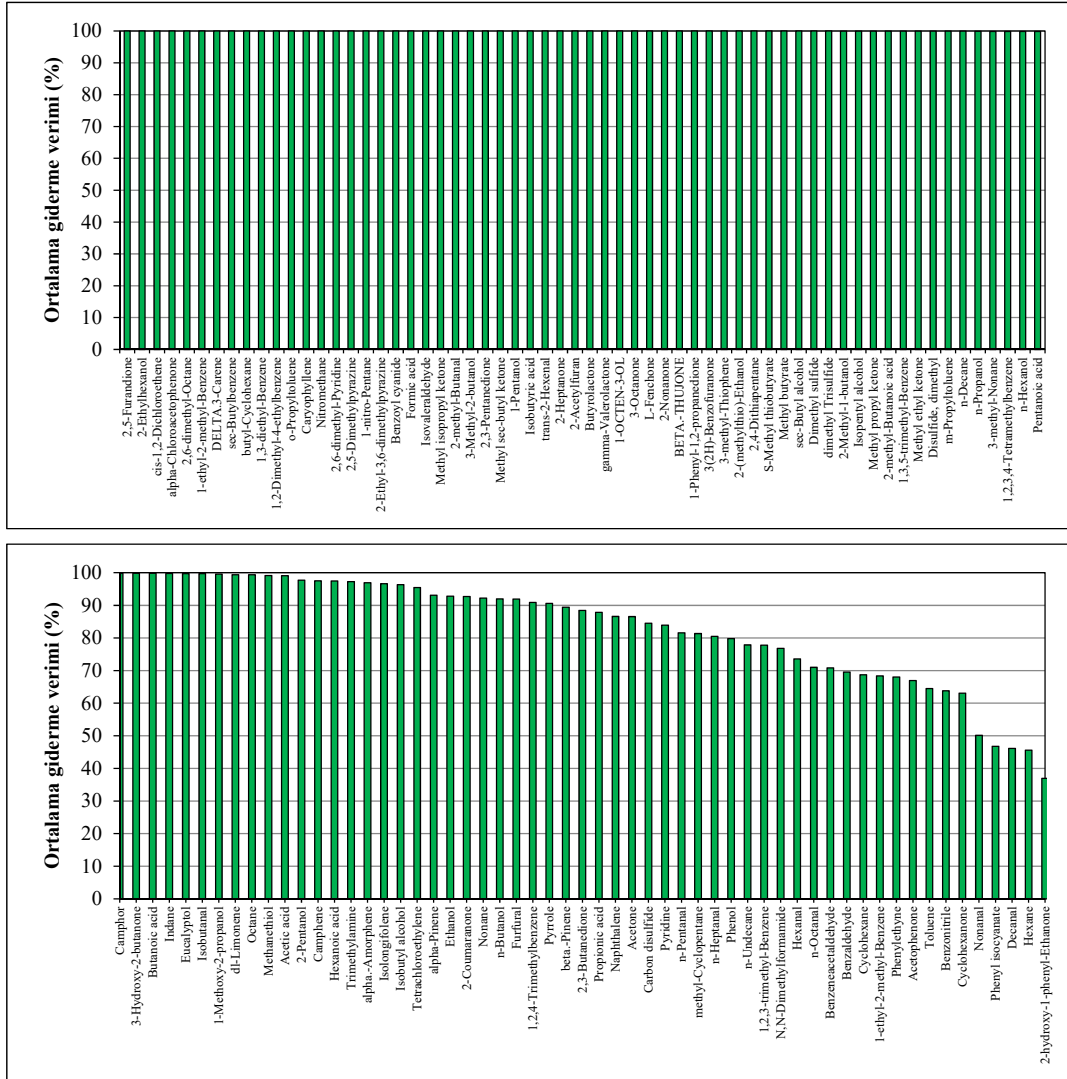
Tespit edilen UOB bileşiklerinin zeolit ile ortalama giderme verimleri Şekil 5'te verilmiştir. Bileşiklerden 69 tanesinde zeolit adsorbsiyonu sonucu %100 giderim gözlemlenmiştir. Bunlara ek olarak 29 tanesinde %80-99 arası giderim, 21 tanesinde %37-80 arasında giderim gerçekleşmiştir. O'li uçucu organiklerden 2-hydroxy-1-phenyl-ethanone %37 ile en az giderilen bileşiktir. Bunun yanında O'li uçucu organiklerden de decanal az giderilen bileşiklerdendir.

#### 4. SONUÇ DEĞERLENDİRME

Birçok faaliyet sonucu havaya salınan kokulu gaz bileşikleri günümüzde önemli problemlerden birisidir. Çalışma kapsamında, belirlenen bazı endüstrilerden kaynaklanan kokulu bileşiklerinin arıtımı üzerinde çalışılmıştır. Arıtım yöntemi olarak zeolit adsorbsiyonu kullanılmıştır.

Reaktör girişinden alınan numuneler incelendiğinde, en yüksek koku konsantrasyonunun tavuk altlığı numunesinde olduğu belirlenmiştir. Reaktörün çıkışından alınan numunelerde de üç koku kaynağı için de % 100'e yakın verim elde edilmiştir.

GC-MS cihazında ise uçucu organik bileşikler incelenmiş ve giriş numunelerinde toplamda 122 bileşik gözlemlenmiştir. 122 bileşik klorlu, hidrokarbon, azotlu, oksijenli ve kükürtlü uçucu organikler olmak üzere 5 grup halinde belirlenmiştir. En fazla rastlanan grup oksijenli uçucu organiklerdir ve tavuk altlığı numunesinde tespit edilmiştir.



Şekil 5. Zeolitin çeşitli UOB'ler için giderim verimleri.

Reaktör çıkışından alınan örneklerde analizlenen 122 bileşik içinde 69 tanesinin %100 olarak giderildiği gözlemlenmiştir. Bu da bileşiklerin %56,56'sının tamamen giderildiği anlamına gelmektedir. Bu bileşiklerden bazıları; methyl ethyl ketone, sec-butyl alcohol, disulfide ve dimethyl'dir. Örneğin; methyl ethyl ketone bileşiği giriş numunesinde  $1204 \mu\text{g}/\text{m}^3$  iken çıkışta  $1,64 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak belirlenmiştir, sec-butyl alcohol ise girişte  $707 \mu\text{g}/\text{m}^3$  iken çıkışta  $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak bulunmuştur.

Bu sonuçlara bağlı olarak zeolit adsorbsiyonun çalışılan kokulu gazların etkin bir şekilde arıtımında kullanılabileceği gözlemlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Akyüz, F., 2016. Endüstriyel Kokular ve Etkileri. *Turkchem Dergisi* 50, 14-18.
- Atımtay, A., Güvener M., 2004. Koku ölçüm yöntemleri. *LIFE Projesi-Eğitim Semineri*, 1-2 Nisan 2004, ODTÜ Ankara, 30 sayfa.
- Dinçer, F., 2007. *Characteristics And Chemistry Of Odors From Selected Industrial Facilities In İzmir*. Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye, 160 sayfa.
- Envirotek (Arıtım teknolojileri), 2013. [http://www.envirotek.com.tr/docs/Envirotek\\_koku\\_ARITIM\\_2013.pdf](http://www.envirotek.com.tr/docs/Envirotek_koku_ARITIM_2013.pdf), erişim: Mayıs 2017.
- Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S., 2012. Zeolitlerin kullanım alanları. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi* 2, 63-65.
- KOEKY, 2013. Koku Oluşturan Emisyonların Kontrolü Yönetmeliği. T.C resmi gazete. Sayı:28712.
- Lebrero, R., Bouchy, L., Stuetz, R., Muñoz, R., 2014. Odor Assessment And Management In Wastewater Treatment Plants: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41, 915-950.
- ODOR-LIFE web sayfası, 2017. Kılavuz C
- [www.odor-life.metu.edu.tr/tr/html/Kilavuz%20C.doc](http://www.odor-life.metu.edu.tr/tr/html/Kilavuz%20C.doc), erişim: Mayıs 2017.
- Şekeroğlu, A., Eleroğlu, H., Sarıca, M., Camcı, Ö., 2013. Yerde Üretimde Kullanılan Altılık Materyalleri ve Altılık Yönetimi Araştırması. *Tavukçuluk Araştırma Dergisi* 10, 25-34.
- Topal, M., Arslan Topal, E.I., 2013. Koku kontrol yöntemleri ve yasal mevzuat. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi* 3, 30-36.
- VDI 3881, 2011. *Olfactometry, Odor Threshold Determination, Sampling*. Verein Deutscher Ingenieure (VDI)-Kommission Reinhaltung der Luft, Düsseldorf.
- Yılmaz, M., 2016. *Gıda Fermantasyon Sektöründen Kaynaklanan Koku Emisyonlarının Biyofiltre Sistemi Kullanılarak Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 127 sayfa.
- Zaitan, H., Manero, M., H., Valdés, H., 2016. Application of high silica zeolite ZSM-5 in a hybrid treatment process based on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination. *Journal of Environmental Sciences* 41, 59-68.