İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ PROSES ATIKSULARININ FİZİKOKİMYASAL ÖN ARITIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Ela ÇELİKKALKAN

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

MAYIS 2002

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ PROSES ATIKSULARININ FİZİKOKİMYASAL ÖN ARITIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Ela ÇELİKKALKAN
(501001931)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Mayıs 2002

Tez Danışmanı :	**Prof.Dr. İzzet ÖZTÜRK**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Olcay TÜNAY (İ.T.Ü.)**
	Doç.Dr. Işıl BALCIOĞLU (B.Ü.)

MAYIS 2002

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, yüksek kirletici özelliği olan zeytinyağı endüstrisi üretim prosesi atıksularının demir sülfat, alum, demir-3-klorür gibi koagülantlar kullanılarak ve asit kraking yöntemi ile fenton oksidasyonu uygulanarak fizikokimyasal ön arıtımına çalışılmıştır.

Başta yüksek lisans tez çalışmamın hazırlanmasında, ilgi ve yardımlarını gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, sayın hocam Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK olmak üzere deneysel çalışmalarım sırasında benden bilgi ve yardımlarını esirgemeyen tüm hocalarıma, araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve Çevre Mühendisliği Laboratuarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Öğrenimimin bu aşamaya kadar gelmesi için çok büyük fedakarlıklarda bulunan, babam Mustafa ÇELİKKALKAN, annem Nurten ÇELİKKALKAN ve ablam Eda SEMİZ, kardeşim Seda ÇELİKKALKAN ile hiçbir konuda benden desteğini esirgemeyen nişanlım İnşaat Yüksek Mühendisi Barış ALTUN'a da ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

MAYIS 2002 Ela ÇELİKKALKAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
KISALTMALAR	**vi**
TABLO LİSTESİ	**vii**
ŞEKİL LİSTESİ	**viii**
ÖZET	**ix**
SUMMARY	**x**
1. GİRİŞ	**1**
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. ZEYTİN BİTKİSİ VE ÜRÜNLERİ	**3**
2.1 Coğrafik Özellikler	3
2.2 Tarihsel Önem ve Gelişim	4
3. ZEYTİNYAĞI ENDÜSTRİSİ VE OLUŞAN ATIKSULAR	**5**
3.1 Zeytinyağı Üretim Prosesleri	5
3.1.1 Zeytinyağı Pres Tesisleri	6
3.1.2 Yağ Rafinaj ve Hidrojenlendirme Tesisleri	8
3.2 Atıksu Karakterizasyonu	9
4. ZEYTİNYAĞI ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BERTARAFI İÇİN UYGULANAN YÖNTEMLER VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR	**16**
4.1 Uygulanan Bertaraf Yöntemleri	16
4.1.1 Sulama Suyu ve Gübre Olarak Kullanımı	16
4.1.2 Buharlaşma ve Sızma İçin Araziye Boşaltma	18
4.1.3 Buharlaşma İçin Lagünlere Vermek	18
4.1.4 Kompost Üretiminde Kullanmak	19

4.1.5 Katı Yakıt Elde Etmek 19
4.1.6 Tek Hücreli Protein Elde Etmek 19
4.1.7 Aerobik Biyolojik Arıtma 20
4.1.8 Fizikokimyasal Prosesler ile Arıtma 21
4.1.9 Termal Konsantrasyon 21
4.1.10 Anaerobik Biyolojik Arıtma 21
4.1.11 Evaporasyon Yöntemi 22

4.2 Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Arıtılması Konusundaki Deneysel Çalışmalar 23

4.2.1 Anaerobik Arıtılabilirlik Çalışmaları 23
4.2.2 Fizikokimyasal Arıtılabilirlik Çalışmaları 24

5. FENTON OKSİDASYONU 26

5.1 Fenton Prosesinde Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar 27

5.1.1 Redoks Reaksiyonları 27
5.1.2 Hidroksil Radikallerinin Reaksiyonları: 28
5.1.3 Koagülasyon Reaksiyonları 30

5.2 Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler 31

5.2.1 Demir Konsantrasyonunun Etkisi 31
5.2.2 Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkileri 31
5.2.3 Sıcaklığın Etkileri 32
5.2.4 pH'ın Etkisi 32
5.2.5 Reaksiyon Süresinin Etkileri 32

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN MALZEME, DÜZENEK VE YÖNTEMLER 34

6.1 Atıksu Kaynağı ve Özellikleri 34

6.2 Deneysel Çalışma Planı 35

6.3 Deneysel Düzeneği ve Analiz Yöntemleri 35

7. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ 37

7.1 $FeCl_3$ Kullanarak Kimyasal Çöktürme Uygulaması 37

7.2 Alum Kullanarak Kimyasal Çöktürme Uygulaması 38

7.3 $FeSO_4$ Kullanarak Kimyasal Çöktürme Uygulaması 39

7.4 Asit Kraking Uygulaması 41

7.5 İkinci Ham Atıksu Karakterizasyonu 42

7.6 Büyük Hacimlerde Asit Kraking Uygulaması ve Sonuçları 43

7.7 Fenton Oksidasyonu 43

7.8 Arıtım Maliyeti 48

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 50

KAYNAKLAR 52

EK A 55

ÖZGEÇMİŞ 59

KISALTMALAR

KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	: Askıda Katı Madde
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
Alum	: Aluminyum Sülfat
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
EDTA	: Etilen Diamin Tetra Asetik Asit

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 3.1.	Açığa Çıkan Atıksuyun Uygulanan İşlemlere Göre Dağılımı	10
Tablo 3.2.	Karasuyun Kirlilik Parametreleri	11
Tablo 3.3.	Klasik ve Sürekli Zeytinyağı Üretim Tesislerinden Çıkan Karasuların Bileşimleri	12
Tablo 5.1.	Bazı Oksidanlar Ve Oksidasyon Potansiyelleri	30
Tablo 6.1.	Ham Atıksudan Alınan Numune Karakterizasyonu	34
Tablo 7.1.	İkinci Ham Atıksudan Alınan Numune Karakterizasyonu	42
Tablo 7.2.	Asit Kraking Uygulanmış Atıksudan Alınan Numunenin Karakterizasyonu	43
Tablo 7.3.	pH=4'de H_2O_2/ Fe^{+2} Oranı 1'den Büyük Olan Fenton Oksidasyonu Uygulamalarının KOİ Sonuçları	44
Tablo 7.4.	pH=4'de Fe^{+2} /H_2O_2 Oranı 1'den Büyük Olan Fenton Oksidasyonu Uygulamalarının KOİ Sonuçları	45
Tablo 7.5.	Asit Kraking ve Fenton Oksidasyonu Uygulanmış Numunenin Karakterizasyonu	48
Tablo A.1.	Ph=3.35 İçin $FeCl_3$ Uygulaması Sonucunda Elde Edilen Fizikokimyasal Ön Arıtma Sonuçları	56
Tablo A.2.	Ph=3.35 İçin Alum Uygulaması Sonucunda Elde Edilen Fizikokimyasal Ön Arıtma Sonuçları	56
Tablo A.3.	Ph=3.35 İçin $FeSO_4$ Uygulaması Sonucunda Elde Edilen Fizikokimyasal Ön Arıtma Sonuçları	56
Tablo A.4.	Ph=7.8 İçin $FeSO_4$ Uygulaması Sonucunda Elde Edilen Fizikokimyasal Ön Arıtma Sonuçları	56
Tablo A.5.	Asit Kraking Uygulaması Sonucunda Elde Edilen Fizikokimyasal Ön Arıtma Sonuçları	57
Tablo A.6.	H_2O_2; Fe+2 Dozajları 3000;4500mg/lt Olan Değişik pH'lardaki Fenton Oksidasyonu Uygulamalarının KOİ Sonuçları	57
Tablo A.7.	Sabit Fe^{+2} Dozajları ve pH=4 Değeri İçin Değişen H_2O_2 Dozajlarında Fenton Oksidasyonu Uygulanmış Numunelerin KOİ Sonuçları	57
Tablo A.8.	Sabit H_2O_2 Dozajları Ve pH=4 Değeri İçin Değişen Fe^{+2} Dozajlarında Fenton Oksidasyonu Uygulanmış Numunelerin KOİ Sonuçları	57
Tablo A.9.	Birinci Ham Atıksudan Alınan Numune Karakterizasyonu	58
Tablo A.10.	İkinci Gelen Ham Atıksudan Alınan Numune Karakterizasyonu	58
Tablo A.11.	Büyük Hacimlerde Asit Kraking Uygulanmış Atıksudan Alınan Numunenin Karakterizasyonu	58

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 3.1	**:** Zeytinyağı İmalatı Akım Şeması	6
Şekil 3.2	**:** Rafinasyon İşlemi Genel Akım Şeması	9
Şekil 7.1	**:** pH=3.35 İçin KOİ ve KOİ Giderim Verimi'nin $FeCl_3$ Dozajına Bağlı Değişimi	38
Şekil 7.2	**:** pH=3.35 İçin KOİ ve KOİ Giderim Verimi'nin Alum Dozajına Bağlı Değişimi	39
Şekil 7.3	**:** pH=3.35 İçin KOİ ve KOİ Giderim Verimi'nin $FeSO_4$ Dozajına Bağlı Değişimi	40
Şekil 7.4	**:** pH=7.8 İçin KOİ ve KOİ Giderim Verimi'nin $FeSO_4$ Dozajına Bağlı Değişimi	41
Şekil 7.5	**:** KOİ ve KOİ Giderim Verimi'nin pH'a Bağlı Değişimi	42
Şekil 7.6	**:** Sabit H_2O_2 ve Fe^{+2} dozajında, KOİ ve KOİ Giderim Veriminin pH'a Bağlı Değişimi	45
Şekil 7.7	**:** Sabit pH ve Fe^{+2} dozajında, KOİ ve KOİ Giderim Veriminin H_2O_2 Dozajına Bağlı Değişimi	46
Şekil 7.8	**:** Sabit pH ve H_2O_2 dozajında, KOİ ve KOİ Giderim Veriminin Fe^{+2} Dozajına Bağlı Değişimi	47

ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ PROSES ATIKSULARININ FİZİKOKİMYASAL ÖN ARITIMI

ÖZET

Bu çalışmada, kuvvetli bir atıksu olan zeytinyağı üretim prosesi atıksularının fizikokimyasal ön arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle zeytinyağı endüstrisi atıksuları ve fizikokimyasal arıtma yöntemleri ile ilgili genel bilgi edinilmiş, daha sonra zeytinyağı endüstrisi atıksularına uygulanmış olan çeşitli arıtma teknikleri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda, $FeSO_4$, $FeCl_3$, Alum gibi koagülantların yanında asit kraking yöntemi uygulanarak atıksuyun KOİ ve yağ-gres giderim verimleri incelenmiştir. Daha sonra bu yöntemlerden hangisinin KOİ gideriminin daha iyi ve ekonomik olduğuna bakılarak fenton oksidasyonundan önce hangi yöntemin kullanılacağına karar verilmiştir.

Fizikokimyasal arıtılabilirlik çalışmaları sonunda asit kraking sonrası fenton oksidasyonu uygulanmasına karar verilmiştir. Asit kraking metodunda pH=1.75 için KOI giderim verimi %47 ve Fenton oksidasyonu sonunda toplam KOİ giderim verimi %91'dir.

Fizikokimyasal arıtma maliyetleri hesaplandığında, karasuyun toplam fizikokimyasal arıtma ve fenton oksidasyonu birim maliyeti 12 032 000 TL / m^3 (8,80 \$/m^3) olarak hesaplanmıştır. Bu maliyete atıksuyun arıtımı esnasında elde edilen sabunluk yağ dahil edilmemiştir.

Bu çalışma sonuçları incelendiğinde, önerilmiş olan ön arıtma işlemlerinin uygulanması sonucu zeytinyağı üretimi proses atıksularının evsel atıksularla birlikte arıtılmak üzere şehir kanalizasyon hattına deşarj edilebileceği görülmüştür.

PHYSICAL-CHEMICAL PRE TREATMENT OF OLIVE MILL EFFLUENTS

SUMMARY

In this study, the pre treatability of olive mill effluents were investigated by the physical-chemical treatment methods. For this purpose, firstly, the general informations on olive oil production industry were presented and then various treatment methods applicable for olive mill effluents were given.

In the experimental studies, the removals of chemical oxygen demand (COD) and oil and grease were investigated by applying lab scale chemical treatment with alum, $FeCl_3$ and $FeSO_4$ and/or acid cracking methods.

The appropriate pre-treatment technique was determined by considering the results of experimental studies. Fenton's oxidation has been chosen as the pre-treatment technique in the light of experimental studies. In the acid cracking method performed at pH=1.75, 47% COD removals were achieved. Total COD removals reached to about 91% by Fenton's Oxidation following acid cracking applications.

The operating cost of the proposed pre-treatment system (acid cracking + Fenton's Oxidation), in terms of chemicals used in the process, was estimated as about 8.8 \$ /m^3, excluding the cost of soap stock recovery.

The results of this study have demonstrated that the proposed pre-treatment method can provide an effluent quality that is almost appropriate to discharge into the central sewer systems.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Zeytinyağı üretimi Akdeniz Ülkeleri için büyük önem taşımaktadır. Akdeniz ülkelerinin yıllık zeytinyağı üretimi 1,4-1,8 milyon ton olup Türkiye'nin payı 150.000 ton civarındadır. Zeytinyağı üretimi genellikle Eylül-Şubat ayları arasında gerçekleştirilen mevsimlik bir prosestir. Zeytin bitkisi de genellikle iki yılda bir meyve verdiğinden üretim miktarı ayrıca zeytinin olduğu ve olmadığı yıllara göre de önemli farklılık gösterebilmektedir. Zeytinyağı imalat prosesi atıksularının kirlilik yükü, imalat prosesine bakılmaksızın işlenen zeytinin tonu başına 45-55kg$BOİ_5$ civarındadır. Diğer bir ifade ile işlenen zeytinin tonu başına takriben 1000 kişilik bir nüfustan gelebilecek seviyede bir organik kirlilik oluşmaktadır (Öztürk ve diğerleri, 1990).

Akdeniz ülkeleri için önemli endüstriyel aktivitelerden biri olan zeytinyağı üretimi sonrasında oluşan atıksular, organik madde, yağ ve gres içeriği bakımından oldukça yoğun kirliliğe sahiptir. Bu suların arıtımı oldukça zordur ve çevreye verilebilecek seviyeye gelene kadar birkaç kademeden oluşan, hem fiziksel-kimyasal hem de biyolojik arıtma uygulamalarından geçirilmesi gerekmektedir.

Zeytinyağı üretim prosesinin tipine göre atıksu karakteri değişkenlik gösterebilir, bu nedenle, arıtma tipinin seçiminden önce atıksuyun özelliklerinin iyi araştırılması gerekir. Kaynak bazında yapılan arıtılabilirlik çalışmaları, işletme esnasında oluşabilecek problemlerin önceden bilinmesine olanak sağlayacağından, problemli atıksular için önceden tedbir alınmasına imkan sağlayacaktır.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, zeytinyağı endüstrisi atıksularının karakterinin belirlenmesi ve organik yükünün oldukça yüksek olduğu bilinen bu atıksuların kanalizasyona deşarj standartlarına getirilerek, evsel atıksularla birlikte arıtılabilmesine imkan sağlanmasıdır.

Bu amaçla, öncelikle, zeytinyağı üretim prosesleri hakkında genel bilgi edinilmiştir. Zeytinyağı endüstrisi üretim prosesleri tanındıktan sonra karasuyun karakterizasyonu yapılmış ve fizikokimyasal yöntemler uygulanarak ön arıtımı incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda; çeşitli koagülantlarla kimyasal çöktürme, asit kraking yöntemi ve fenton oksidasyonu uygulanarak karasuda KOİ, AKM, UAKM giderme verimi araştırılmıştır.

Çalışmanın sonuçları tablo ve grafiklerle gösterilmiş ve deneysel çalışmaların sonuçları değerlendirilmiştir. Sonuçlar ve öneriler kısmında bundan sonra yapılabilecek çalışmalar konusunda öneriler sunulmuştur.

2. ZEYTİN BİTKİSİ VE ÜRÜNLERİ

Zeytinyağı üretim prosesi sonucu pirina ve "karasu" olmak üzere katı ve sıvı atıklar oluşur. Bu bölümde, zeytin bitkisi ve elde edilen ürünlerle ilgili genel bir değerlendirme yapılacaktır.

2.1 Coğrafik Özellikler

Zeytin ağacı genellikle Akdeniz iklim bölgesinde kışların yumuşak, ilk ve sonbaharların yağışlı, yazların kurak ve sıcak geçtiği, güneş ışınlarının bol miktarda bulunduğu yöreler ile daha çok 25^0 ve 45^0 kuzey enlemleri arasında bulunur. Zeytinin yetiştiği toprak nemli olmalıdır. Uygun şekilde sulandığı taktirde çok iyi ürün veren bir ağaçtır. Soğuğa dayanıklı değildir ve -12^0C sıcaklık en olumsuz koşuldur. Rüzgara dayanıklı bir ağaç olup güneye bakan yamaçlarda 400 m 'ye kadar olan rakımlarda yetişebilir ve kuraklığa da çok dayanıklıdır.

Zeytin ağacının çevresel koşullara uymakta gösterdiği üstünlük hayranlık vericidir. Avustralya, Güney Afrika ve Japonya'da bile zeytin üretimi yapılabilmesi, bu ağacın güneş ışıklarının uygun olduğu her yerde kök salabilme özelliğinden kaynaklanır (Kasırga, 1988).

Şu anda dünyada, kapladıkları alan 7 milyon hektardan fazla olan, 800 milyon verimli zeytin ağacı bulunmaktadır. Dünya çapındaki yenilebilir zeytin ve zeytinyağı sırasıyla 8 ve 1.6 milyon-ton olarak hesaplanmıştır. Akdeniz ülkeleri tek başına, yetiştirilen ve verimli olan alanın % 98'ini toplam zeytinyağı üretiminin ise % 97'sini sağlamaktadır (Sayadi ve diğerleri, 2000).

Akdeniz ülkelerinden zeytin yetiştiren ülkelerde, (Yunanistan, İtalya, Lübnan, Portekiz, İspanya, Suriye, Tunus ve Türkiye) yılda 30 milyon m^3 'den fazla zeytinyağı endüstrisi atıksuyu oluşmaktadır (Beccari ve diğerleri, 1996).

2.2 Tarihsel Önem ve Gelişim

Zeytin ağacının ilk olarak dünyanın hangi yöresinde var olduğu tam olarak bilinmemekle birlikte, büyük bir ihtimalle Akdeniz bölgesinin yabani zeytin ağacının vatanı olduğu tahmin edilmektedir. Neolitik ve Bronz çağdan kalma zeytin çekirdekleri arkeolojik bulgular sonucunda ortaya çıkmıştır. Sami ırkınca M.Ö. 3000 yıllarında zeytin ve zeytinyağı tüketildiğine dair bilgiler vardır. Homer zamanında M.Ö. 900'de zeytinyağı vücuda kutsal bir madde olarak sürülmekte idi ve M.Ö. 600'lerde Roma'lıların yetiştirdiği önemli ürünlerden birisi idi. Afrika'da yapılan C^{14} ile izleme çalışmaları sonucunda zeytin ağacının paleolitik çağda var olduğu anlaşılmıştır. Zeytin ağacının, Batı'ya Fenike'li tüccarlar tarafından Ortadoğu'dan M.Ö. 1100 yıllarında getirilmiş olabileceği yada Kartaca'nın M.Ö. 814'de kuruluşundan sonra Kartaca 'lı gemiciler tarafından taşındığı tahmin edilmektedir. M.Ö. 560 yılında ölen hukukçu Solon, zeytin ağacı dikilmesi ile igili kanunlar çıkarmıştır. M.Ö. 600 yılında, Karadeniz kıyısında kurulmuş Yunan kolonileri arasında ilk ticaret ilişkilerinin başlamasına zeytin neden olmuştur. Zeytin ağacının Güney Fransa'ya getirilmesi ise 25 yüzyıl kadar önce Yunan'lılar tarafından olmuş, daha sonra İtalya, Sardinya ve Sicilya'ya bu ağaç taşınmıştır. Ünlü bir Roma imparatoru birkaç hektar zeytin ağacı diken erkekleri askerlik hizmetinden muaf tutarak zeytin ağacına verdiği önemi göstermiştir. Zeytin ağacı, Roma'lıların Afrika'ya gelmelerinden önce de bu kıtada vardı ancak, Roma'lılar bu ağacın tüm Afrika'ya yayılmasına yardımcı oldular.

20. yüzyılda İspanya, ticari zeytin üretiminde dünya zeytin üretiminin % 38'ine sahip olarak birinci sırayı alırken onu % 20'lik bir üretimle İtalya ve Yunanistan takip etmektedir. Türkiye; Portekiz, Tunus, Fransa, Fas, Cezayir, Suriye, Yugoslavya, Ürdün, Birleşik Amerika, Kıbrıs, İsrail ve Arjantin diğer önemli zeytin üretici ülkeler arasında yer almaktadır (Kasırga, 1988).

3. ZEYTİNYAĞI ENDÜSTRİSİ VE OLUŞAN ATIKSULAR

3.1 Zeytinyağı Üretim Prosesleri

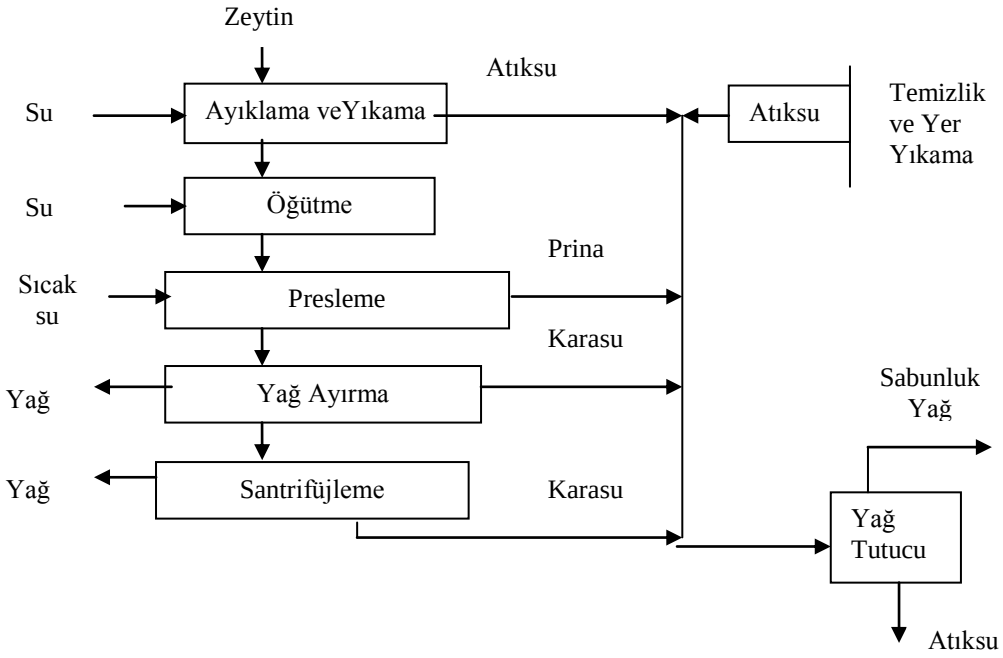
Zeytin, yetişmesi için gerekli olan uygun ekolojik ve iklimsel koşullara bağlı olarak, ülkemizde özellikle Ege ve Marmara Bölgeleri'ne özgü bir meyve olarak kabul edilmektedir. Bu bölgelerimizde yaygın olarak gerçekleştirilen "zeytincilik" ve elde edilen zeytinyağı yan ürünlerine de bağlı olarak , ülke ekonomisinde önemli bir sektördür (Akbatur, 1990).

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının bileşimi yağın çeşidine, ürünün hasat edilme zamanına ve üretim prosesinin şekline göre değişiklikler gösterir (Karapınar ve diğerleri, 1983).

Zeytinyağı üretiminde klasik ve sürekli olmak üzere iki yöntem mevcuttur (Şengül, 1991). Sürekli veya kesikli yöntemlerin her ikisinde de, prosese giren zeytinlerin ağırlıkça; % 20'si kadar zeytinyağı, % 30'u kadar katı atık ve % 50'si kadar da sıvı atık oluşur. Genellikle, zeytinyağı endüstrisi atıksuları, yüksek BOİ, KOİ, lipidler, pektinler, polisakkaritler ve polifenoller içerirler. Burada en büyük çevresel problem, atıksuya koyu rengini veren polifenoller, phytotoxic etki ve antibakteriyel aktivitedir (Capasso ve diğerleri, 1992, Cormenzana ve diğerleri, 1996). Ayrıca fenolik bileşiklerin, 2100 mg/lt konsantrasyonunda *metanojenik* bakterileri, 1100 mg/lt konsantrasyonunda *aerobik heterotrofları*, 21 mg/lt'de *nitrosomonasları*, 18 mg/lt'de *microtox*'ları inhibe ettiği bilinmektedir (Speece, 1996)

Klasik yöntemde yağ, hidrolik presler kullanılarak çıkartılır. Üretim kuru ve yaş sistem olmak üzere iki şekilde yapılır. Kuru sitemde yağ, disklerin yardımıyla mekanik olarak ekstrakte edilir. Yaş sistemde ise, keten torbalar kullanılarak birden çok kademede ekstraksiyon yapılır.

Sürekli yöntem , yağın santrifüjlenerek uzaklaştırılması esasına dayanır. Bu üretim sistemi besleme, yıkama, kırma ve hamur hazırlama adımlarından oluşur. Zeytinler besleme haznesinden yıkama haznesine taşınırken, özel bir seperatör tarafından yapraklarından temizlenir. Yıkama, hava ve su ile yapılır. Kırma işlemi gerek çekiçli kırıcı veya geleneksel taş kırıcı ile yapılabilir. Oluşturulan hamurun bileşimi % 20 yağ, % 25 katı madde ve % 55 zeytin suyu biçimindedir (Şengül, 1991). Sürekli üretim yöntemine ilişkin tipik akım şeması Şekil 3.1'de gösterilmiştir (Öztürk ve diğerleri, 1990).



Şekil 3.1 Zeytinyağı İmalatı Akım Şeması

Zeytinyağı sektörü kullanılan su miktarı, atıksu oluşumu ve üretim verimi açısından değerlendirildiğinde, genelde geleneksel veya "eski" olarak nitelendirilebilen üretim teknolojilerini kullanan tesislerin sayısının oldukça fazla olduğu görülmektedir.

3.1.1 Zeytinyağı Pres Tesisleri

Zeytinden presleme suretiyle ham zeytinyağının elde edildiği üretim tesisleri bu grupta yer almaktadır.

Bu tür tesislerde işlenecek olan zeytinler önce ayıklama ve yıkama işleminden geçirilerek, üzerlerindeki kir, toz gibi yabancı maddeler uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra öğütme işleminden geçirilen zeytinler, presleme işlemine tabi tutulmaktadırlar. Presleme için içleri öğütülmüş zeytinle dolu 25-30 kg'lık kumaş torbalar kullanılmaktadır. Sonuçta elde edilen ham zeytinyağı, bu torbaların yıkanmasında kullanılan sıcak su ve katı zeytin parçacıkları ile karışmış bir durumda, yağ-su ayırım havuzlarına alınmaktadır. Bu havuzlarda 3-4 saat süre ile bekletilen yağlı su, su ve yağ arasındaki yoğunluk farkından dolayı, iki faza ayrılmaktadır. Yüzeyde toplanan yağ kolayca sıyrılıp alınabilirken, alt fazı oluşturan su, başlıca atıksu kaynağını oluşturmaktadır.

Bu işlemler esnasında,ham zeytinyağı gibi ana bir ürünün yanında "prina" olarak adlandırılan katı; "karasu" olarak adlandırılan sıvı atıklar oluşur. Presleme işlemi ile ham zeytinyağının elde edilmesinden sonra kalan katı madde prinadır ve ortalama olarak % 20-25 su ve % 7-12 yağ içermektedir.

Presleme torbalarından alınan prinanın, 70 ^{0}C suda malaksasyon işlemine tabi tutularak, 2. defa presten geçirilmesi sonucunda, asiditesi yüksek ve düşük kalitede bir yağ elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen yağ, "zeytin artık yağı" olarak adlandırılmaktadır. Asiditesi çok yüksek olan zeytin artığı yağları, sabun üretiminde kullanılmaktadır. (Akbatur, 1990)

Zeytinyağı pres tesislerinde Şekil 3.1' de verilen teknolojiye göre, ayıklama ve yıkama ünitesinde zeytinler yıkanır ve iri zeytinler yemeklik olarak kullanılmak üzere ayrılır.

Öğütme ünitesinde, yıkanmış zeytinler valsli değirmen, sürekli çalışan çekiçli veya dişli öğütücülerle çekirdekleri çıkarılmadan ezilir ve öğütülür. Bu esnada bir miktar su da ilave edilir ve hamurun mekanik karıştırıcılarla homojen hale getirilmesi (malaksasyon) sağlanır.

Presleme ünitesinde, zeytin hamuru ölçülür kaplarla keten veya polietilen torbalara doldurulması suretiyle preslerin üzerine istiflenir. Genellikle her 5-6 torbada bir araya metal bir plaka konarak basıncın daha üniform dağıtılmasına çalışılır. Daha sonra 1 sefer kuru ve 2 sefer de torbalar arasına kaynar su verilmek suretiyle presleme yapılır. Bu işlem sonunda açığa çıkan yağ ve su karışımı yağ

ayırma havuzlarına verilir, torbalar içerisinde kalan çekirdekli posa ise prina olarak adlandırılır. Prinanın bünyesindeki % 7-12 nisbetindeki yağ istenirse distilasyon yoluyla alınarak sabun imalatında kullanılabilir.

Yağ-Ayırma ünitesinde, preslerden akan yağ-su karışımı yağ ayırma havuzlarına verilir. Burada 4 saat kadar bekletilip ham yağın sudan iyice ayrılarak üstte toplanması sağlanır ve müteakiben yağ sıyrılarak havuzdan alınır. Alt kısım ise yağ tutuculara verilir. Yağ tutucularda 3-4 saat dinlendirildikten sonra üstte toplanan yağ sabunluk yağ olarak ayrılır ve karasu kanala deşarj edilir.

Santrifüjleme ünitesinde ise, presleme sonucu elde edilen yağın safiyeti arttırılmak istenirse bu yağ santrifüjlü bir yağ ayırıcıdan geçirilir. Bu suretle üretilen yüksek safiyetli zeytinyağı özel kaplara doldurularak rafinerilere gönderilir veya bazen o halde de kullanılır (Öztürk ve diğerleri, 1990).

3.1.2 Yağ Rafinaj ve Hidrojenlendirme Tesisleri

Presleme işlemi sonucunda elde edilen ham zeytinyağının, yemeklik yağ olarak kullanılabilmesi için uygun asidite derecesi, tat, koku ve fiziko-kimyasal niteliklere sahip olması gerekmektedir. Bunun için rafinasyon işlemi uygulanmaktadır. Rafinasyon işlemi genel akım şeması Şekil 3.2'de verilmektedir.

Rafinasyon işlemi sonucunda, hem yağda bulunan partiküller, kir, fosfatlar, karbonhidratlar, proteinler, serbest yağ asitleri, boyalar gibi karakteristik bir tat ve koku oluşturan yabancı maddeler mümkün olduğunca uzaklaştırılabilmektedir.

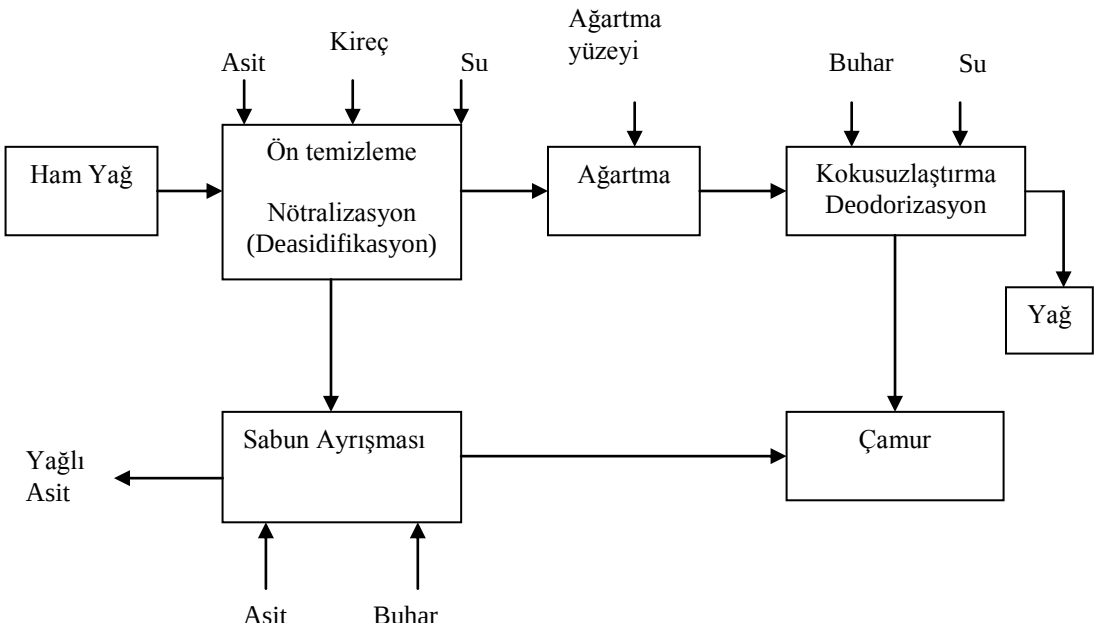
Rafinasyon işlemi aşağıdaki kademelerden oluşmaktadır.

-Ön temizleme
-Nötralizasyon (deasidifikasyon)
-İstenmeyen renklerin giderilmesi için ağartma
-İstenmeyen tat ve kokuya neden olan yabancı maddelerin uzaklaştırılabilmesi için buharlaştırma (deodorizasyon)

Nötralizasyonda, ham yağın içerisinde aşırı miktarda bulunan yağ asitlerini gidermek için iki proses kullanılmaktadır. Bunlar, yağ asitlerinin fraksiyonlu distilasyonunun yapıldığı fiziksel yöntem ile, konsantrasyon ve miktarların dikkatli

bir şekilde kontrol edildiği bir soda çözeltisinin kullanıldığı kimyasal yöntemden ibarettir. Karışım bir defa karıştırılıp ısıtıldıktan sonra, soğuması için bekletilir. Oluşan sabunumsu çözelti, yoğunluk farkından dolayı sudan ayrılır. Yağ, daha sonra üzerinde herhangi bir sabun kalıntısının bulunmaması için yıkanır. Ağartma işleminde yağ, ağartıcı kil veya aktif karbon üzerinden geçirilir.

Buharlaşma (deodorizasyon) işlemi, 190-200^{0}C sıcaklık, buhar kullanılarak gerçekleştirilir. Yağın soğuması esnasında vakum oluşturulması, sıcak yağın hava ile temas ederek hoş olmayan bir tat kazanmasını önlemek için gereklidir. (Akbatur, 1990)



Şekil 3.2 Rafinasyon İşlemi Genel Akım Şeması (Akbatur, 1990)

3.2 Atıksu Karakterizasyonu

Geleneksel yöntemle presleme yapılan zeytinyağı imalathanelerinde işlene zeytinin tonu başına 400 ila 500 litre su kullanılır. Presleme işlemi sonucu ayrıca işlenen zeytinin tonu başına 300 ila 350 litre sabunluk yağ ve 350 litre sıvı atık ortaya çıkar.

Bu suretle işlenen zeytinin tonu başına oluşan atıksu miktarı 750 ila 850 litreye ulaşır. Bu değerler oldukça üniversal olup ülkeden ülkeye çok az farketmektedir.

Üretim sonucu açığa çıkan atıksuyun çeşitli işlem kademelerine göre dağılımı için de Tablo 3.1' deki ortalama değerler esas alınabilir (Öztürk ve diğerleri, 1990).

Tablo 3.1 Açığa Çıkan Atıksuyun Uygulanan İşlemlere Göre Dağılımı (Öztürk ve diğerleri, 1990)

Uygulanan İşlem	Atıksu Hacmi (lt)	Atıksu %
Ayıklama ve Yıkama	50	6
Temizlik ve Yer Yıkama	80	10
Yağ Ayırma	640	80
Santrifüjleme	30	4
Toplam	800	100

Geleneksel imalathanelerden açığa çıkan ortalama uçucu katı madde (UKM) nisbeti % 15 civarındadır ve bu atıksular % 2 nisbetinde de inorganik madde ihtiva eder. Organik kısım şekerler, polifenoller, polialkoller, protein, lipidler ve pektinlerden oluşur. Uçucu organiklerin % 90'ı çözünmüş veya kolloidal formdadır. $BOİ_5$ ve KOİ konsantrasyonları sırası ile 100 ve 220 gr/lt değerlerine kadar çıkabilmektedir. İnorganik kısımdaki hakim madde potasyum olup değeri 10 gr/lt'yi aşabilir. Zeytinyağı imalatı sırasında açığa çıkan karasuyun tipik karakteristikleri Tablo 3.2'de gösterilmektedir (Öztürk ve diğerleri, 1990).

Ülkemizde, üretim proseslerinin klasik yada sürekli prosesler olmasına ve kullanılan suyun miktarına göre de atıksuyun kirletici özellikleri değişik değerlerde olabilir. Proses tipine göre çıkan karasuların bileşimleri Tablo 3.3'de gösterilmektedir (Şengül, 1991).

Tablo 3.3 Klasik ve Sürekli Zeytinyağı Üretim Tesislerinden Çıkan Karasuların Bileşimleri (Şengül, 1991)

Parametre	Klasik Yöntemde Oluşan Atılan Karasu	Sürekli Yöntemde Oluşan Atılan Karasu
pH	4.5-5	4.7-5.2
Toplam Katı Madde	%12	%3
Toplam Uçucu Katı Madde	%10.5	%2.6
Toplam Mineral Katı Madde	%1.5	%0.4
Askıda Katı Madde	%0.1	%0.9
Kimyasal Oksijen İhtiyacı KOİ (mg/lt)	120 000-130 000	40 000
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı $BOİ_5$ (mg/lt)	90 000-100 000	33 000
Şeker	%2-8	%1.0
Toplam Azot	%5-2	%0.28
Organik Asitler	%0.5-1	-
Polialkoller	%1-1.5	%1.0
Pektin, Tanin vb.	%1	%0.37
Polifenoller	%1-2.4	%0.5
Yağ	%0.03-10	%0.5-2.3

Zeytinyağı endüstrisi atıksularındaki en büyük sorun fenolik bileşiklerdir. Özellikle de, üretimde kullanılan zeytinlerin yaşı ve tipine bağlı olarak koyu kırmızıdan siyaha kadar farklı renk değişimleri bundan kaynaklanır. Bu görünen renk, molekül ağırlığı yüksek fenolik bileşiklerin varlığından kaynaklanır (Gonzalez ve diğerleri, 1990). Fenolik bileşikler zeytinyağı endüstrisi atıksularının 1/1000 seyreltilmesinde bile ölçülebilirler ve antibiyotikler de dahil olmak üzere birçok biyolojik aktiviteden sorumludurlar (Rodriguez ve diğerleri, 1988). Fenolik bileşikler antibakteriyel etkilerinden dolayı, zeytinyağı endüstrisi atıksularının hem aerobik hem anaerobik arıtımında büyük sorun teşkil ederler. Bu soruna çözüm bulmak için seyreltilmiş zeytinyağı endüstrisi atıksuyunda, bu suyun organik yükünü ve fenolik bileşiklerini azaltmak amacı ile aerobik ortamda yetişen mikroorganizma türleri yetiştirilmiştir (Martirani ve diğerleri, 1996).

Bunun dışında, zeytinyağı endüstrisi atıksularında başlıca kirletici parametre olan yağ ve gres parametresi, genel olarak yağ ve gres sınıfına girebilen serbest ve emülsiyon halinde bulunan çok çeşitli maddeleri içermektedir. Uygulanan ölçüm yöntemlerinde, spesifik bir madde veya madde gruplarının ölçümü yapılmayıp, benzer fiziksel karakteristiklere sahip madde gruplarının, herhangi bir çözücü içerisinde ortak çözünürlük özellikleri esasına dayanılarak kantitatif bir ölçüm yapılabilmektedir.

Sonuç olarak yağ ve gres parametresi kapsamında belirlenebilen madde grupları aşağıdaki gibidir:

-hidrokarbonlar,
-yağ asitleri,
-sabunlar,
-mumlar,
-katı ve sıvı yağlar

Yağ ve gresin tanımlanmasında; bu bileşenlerin polariteleri, biyolojik olarak ayrışabilirlikleri ve fiziksel karakteristikleri de dikkate alınmaktadır.

Gıda endüstrilerinden kaynaklanan atıksulardaki yağ ve gres, genellikle polar ve biyolojik olarak ayrışabilir yapıdadır. Bu durum, bitkisel veya hayvansal kökenli olabilen yağ ve gres içeren gıda endüstrisi atıksularının arıtımında, biyolojik arıtma proseslerinin kullanımına olanak sağlamaktadır.

Mineral kökenli yağ içeren atıksular ise, kısmen biyolojik olarak ayrışabilir yapıdadırlar ve biyolojik arıtma prosesleri ile tamamiyle giderilemezler. Yağ parametresi;

a-) Toplam Yağ: Şiddetlice karıştırılarak, homojen bir yapıya büründürülen atıksudaki yağ içeriği,

b-) Serbest Yağ: Atıksudan gravitasyonel ayırım gibi fiziksel yöntemlerle ayrılabilen yağ içeriği,

c-) Emülsiyon Halindeki Yağ: Atıksu içerisinde dağılmış çok küçük damlacıklar halinde bulunan yağ içeriği,

d-) Çözünebilir Yağ: Atıksudaki toplam yağ konsantrasyonundan, serbest ve emülsifiye yağ konsantrasyonlarının çıkarılması ile elde edilen farkın temsil ettiği yağ içeriği.

olarak bileşenlere ayrılabilir.

Zeytinyağı endüstrisi atıksularında yüksek konsantrasyonlardaki yağ ve gres parametresinin haricinde, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI_5), toplam askıda katı madde (TAM) polifenoller ve pH parametreleri de kirletici potansiyelleri açısından önem taşımaktadırlar.

İşlenecek zeytinlerin ilk olarak sıcak su ile yıkanmaları ve ayıklanmaları, askıda madde konsantrasyonu yüksek atıksu oluşumuna neden olmaktadır.

Presleme işlemini takiben elde edilen ham zeytinyağının sudan ayrıldığı yağ-su havuzlarında, yağ alındıktan sonra kalan alt fazı oluşturan "karasu" bu endüstrideki en önemli atıksu kaynağıdır.

Oluşan karasu miktarı 0.4-0.5 m^3 /ton zeytin ile 1.0-1.2 m^3 /ton zeytin değerleri arasında değişmektedir. Ham zeytinyağı elde edilmesi işleminden kaynaklanan kirlilik değeri ise 45-55 kg BOI/ton zeytindir.

Ham zeytinyağının rafinasyonu da, zeytinyağı endüstrisinde atıksu oluşumuna yolaçan diğer bir üretim prosesidir. Elde edilen işlenmiş yağın, yemeklik sıvı ve katı yağa çevrilmesi için uygulanan rafinasyon işleminden kaynaklanan atıksuyun miktar ve bileşimi birçok faktöre bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu faktörler; uygulanan proses tipi, proses sıcaklığı ve basıncı, kullanılan soğutma suyunun sertlik ve sıcaklığı, hammadde ve rafinasyon derecesi olarak sıralanabilir.

Konvansiyonel rafinasyon prosesinde; atıksu, esas nötralizasyon/sabun ayrışımı ve oluşan buharların yoğunlaştırılması esnasında oluşmaktadır. Buhar yoğunlaştırılması sonucunda oluşan atıksu miktarı oldukça fazla buna karşılık kirlilik değeri düşüktür. Nötralizasyon/sabun ayrışımı sonucunda oluşan atıksu ise, toplam atıksu miktarının yaklaşık % 5'ini oluşturmasına karşılık, kirlilik değeri yüksektir.

Ham yağ rafinasyonunda, buharla yoğunlaştırma işlemi sonucunda oluşan suyun sirkülasyonunun sağlanmadığı durumlarda üretilen ton ürün zeytinyağı başına, 10-25 m^3 atıksu oluşmaktadır. Yoğunlaştırılmış buhardan kaynaklanan suyun sirkülasyonunun sağlandığı durumlarda ise oluşan atıksu miktarı, ton ürün başına 10 m^3 değerinin altına indirilebilmektedir (Akbatur, 1990).

4. ZEYTİNYAĞI ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BERTARAFI İÇİN UYGULANAN YÖNTEMLER VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Uygulanan Bertaraf Yöntemleri

Karasuyun arıtımı amacıyla pek çok yöntem geliştirilmiştir. Toprağa sızdırma ve gübre olarak kullanma, kompost üretiminde kullanma, buharlaşma ve sızma için araziye boşaltma, lagünlerde buharlaştırma, katı yakıt elde etme,fizikokimyasal arıtma, aerobik biyolojik arıtma, anaerobik biyolojik prosesler yardımıyla biyogaz elde etmek, karasu çamurunun stabilizasyonu ve termal konsantrasyonu bugüne kadar karasu arıtımında ve bertaraf edilmesinde uygulanan yöntemlerdir (Kasırga, 1988).

4.1.1 Sulama Suyu ve Gübre Olarak Kullanımı

Zeytinyağı atık sularının sulama amaçlı kullanılmasına ilk olarak İtalya ve İspanya gibi ülkelerde gündeme gelmiştir. Fenolik toksik maddeleri içeren bu atıksuların doğrudan toprağa deşarjından önce, toksik özellikleri göz önüne alınmalı, kontrollü boşaltım yapılmalıdır. İtalyan bilim adamları, karasuyun, zeytin ağaçlarının yanı sıra mısır, ayçiçeği gibi bitkilerin yetiştiği arazilere de kontrollü olarak boşaltılabileceğini ileri sürmüşlerdir. İspanya'da yapılan bir araştırmada ise 1000 m^3/ hektar-yıl gibi yüksek miktardaki karasuyun boşaltıldığı topraklarda organik madde, toplam ve çözünmüş azot, fosfor, tuz, ağır metal içeriğinin arttığı gözlenmiştir. 100 m^3/hektar-yıl debisindeki atıksuyun boşaltıldığı topraklarda ise biyolojik olarak parçalanma gözlenmiştir (Demicheli, 1996).

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının tarımsal arazilerde sulama amaçlı kullanımı özellikle İtalya'da önem kazanmış ve 11 kasım 1996 tarih ve 547 sayılı kanunla yağ çıkarma fabrikalarının vejetasyon sularının boşaltılmasına ilişkin yeni hükümler ortaya konmuştur. Bu kanuna göre; geleneksel yağ çıkarma tesislerinden gelen

karasuyun tarımsal arazide kullanımı için yıllık olarak boşaltma/yayma limiti, hektar başına 50 m^3 olarak kabul edilmiştir. Bu değer sürekli üretim yapan tesisler için ise, hektar başına 80 m^3'tür. Karasuyun araziye boşaltılması işlemi, suların ve içindeki maddelerin araziye uygun bir şekilde dağılımı sağlanarak yapılmalıdır. Bunlara ek olarak karasuyun; su havzaları korunması alanlarına 33 metreden yakın mesafede bulunan alanlara, yerleşim alanlarına 200 metreden yakın mesafedeki arazilere, sebze yetiştirilen arazilere ve donmuş, karlı yada suya doygun arazilere verilmesi yasaktır (Oktav ve Şengül, 2000).

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının gübre olarak kullanılması için birçok çalışma yapılmıştır. **"Karasu",** bünyesinde ihtiva ettiği mineral nütirent maddelerden ötürü gübre olarak kullanılabilecek niteliklere sahiptir. **"Karasu"** dan elde edilen gübrenin olumlu yanları şunlardır.

-Zeytinyağı endüstrisi atıksuları yüksek miktarda potasyum içerirler.

-Bu sularda potasyum kadar olmamakla birlikte N, P ve Mg önemli sayılabilecek miktarda bulunur.

-Organik madde, mikrofloranın topraktaki gelişimini hızlandırır ve bu sayede toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerini daha iyi bir hale getirirken su ve mineral tuz tutma kapasitesi artmış olur.

Buna karşılık, bu gübrenin olumsuz yanları da mevcuttur.

-Toprakta çeşitli tuzların yüksek konsantrasyonlara ulaşmasına neden olur.

-Asiditesi yüksek, pH'ı düşüktür.

-Aşırı miktarlarda polifenoller mevcuttur. Bu organik moleküllerin büyük çoğunluğu fitotoksik olup bitkiler üzerinde olumsuz etkiler yaratabilirler.

Geçmişte yapılan çalışmalara göre **"karasu"** yun sulama suyu olarak kullanılması düşünüldüğünde aşağıdaki önlemlerin alınması gerekmektedir.

-Sulama, ağaçlardan belli bir mesafede yapılmalıdır.

-**"Karasu"** yüklemeleri klasik yağ fabrikaları için 30 m^3/ha-yıl, sürekli yağ fabrikaları için 100 m^3/ha-yıl değerlerini aşmamalıdır.

-Bu yükler, tedrici olarak zamana yayılarak uygulanmaktadır..

-Yıllık bitkiler söz konusu olduğunda sulama sonu ile tohum ekme zamanı arasında en az bir ay zaman bırakılmalıdır.

-Sulama, ürün tarlada yetişirken büyüme döneminde yapılmamalıdır.

-Aynı arazi üst üste iki yıldan fazla sulanmamalıdır (Kasırga, 1988).

4.1.2 Buharlaşma ve Sızma İçin Araziye Boşaltma

"Karasu", araziye hendekler yardımı ile veya püskürtme yöntemi ile verilebilir. Araziye verilecek miktar, zemin cinsine bağlıdır. Ortalama bir değer olarak 50-200 lt/m^2-günlük yüklemeler uygulanabilmektedir. Bu yöntemle bertarafın önemli bir sakıncası atıksuyun yeraltı suyu kirlenmesine yol açma riskidir.

4.1.3 Buharlaşma İçin Lagünlere Vermek

Yılın sadece belirli aylarında faaliyet gösteren gıda endüstrileri genellikle atıksularını lagünlere vererek buharlaştırıp bertarafı yoluna gitmektedir. Bu yöntem, İspanya'da Çevre Koruma Otoriteleri tarafından **"karasu"** yun alıcı ortama verilmesini önlemek maksadı ile uygulatılmıştır. Gerekli lagün hacimleri 2 ton zeytin için 1 m^3 olarak öngörülmüştür. Bu durumda İspanya'da 1 hektar zeytinlikten 2000 kg zeytin alındığı için hektar beşına 1m^3 lagün hacmi ayrılması yeterlidir. Lagünler, genellikle 0.5-1 m derinlikte inşa edildiği için yaz sonunda tüm suyun buharlaşması mümkün olabilir. Lagündeki su buharlaştıktan sonra elde edilen kuru artık madde mekanik bir kepçe ile toplanarak bileşimindeki yüksek potasyum ve fosfor nedeniyle gübre olarak değerlendirilir. İspanya'da La Mancha gibi bazı bölgelerde, zirai ve orman atıkları **"karasu"** ile birlikte kısmi fermantasyona uğratmak üzere lagünlere atılır. Neticede elde edilen organik gübrenin komposta çok yakın bir bileşimi vardır ve üzüm bağlarının gübrelenmesine çok yatkındır (Kasırga, 1988).

Bu yöntemle atıksuların bertarafına şu nedenlerle karşı çıkılmaktadır.

-Geniş alanlara ihtiyaç duyulması ve bu alanların yağ fabrikaları yakınında her zaman bulunamaması nedeni ile atıksuların lagünlere taşınması zorunluluğunun ortaya çıkması.

-Kötü koku, sinek ve böcek oluşumu.

-Sızma tehlikesi sonucunda yeraltı suyunun kirlenmesi.

4.1.4 Kompost Üretiminde Kullanmak

Kompost, evsel katı atıklarda bulunan organik maddenin aerobik-anaerobik olarak bozunması ile elde edilir. Kompost eldesinde bir alternatif zirai, orman ve evsel katı atıkların zeytinyağı endüstrisi atıksuları ile karıştırılması ile elde edilen komposttur. Buradaki maksat, kolaylıkla fermente olabilen maddelerin bulunduğu bir ortamda organizmaların büyümesini hızlandırmaktan ibarettir.

İspanya'da lagün çamurları ve zeytinyağı endüstrisi atıksuları ile elde edilen kompostun ticari değeri büyüktür ve seracılıkta geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bu şekilde elde edilen kompostta patojen bulunmamaktadır ve çöpten elde edilen kompostla rahatlıkla rekabet edebilir düzeydedir (Kasırga, 1988).

4.1.5 Katı Yakıt Elde Etmek

Katı yakıt elde etmek için, düşük yoğunluklu zirai atıklar veya orman atıkları kompostlama işleminde olduğu gibi fermente edilirler. Bu sayede, kolaylıkla kalıptan geçirilebilen homojen pelet ve briket yapımına uygun ürünler elde edilebilir. Presleme işlemi esnasında plastik bir yapıya sahip biyomasın oluşumu, zeytinyağı atıksularının, lignoselülozik bileşiklerin kısmen hidrolize olmasını sağlayan organizmaların büyümesine elverişli olmasından kaynaklanmaktadır.

İspanya'da Bailen kasabası, ortalama kalori değeri 18840 kj/kg olan katı yakıtı değerlendiren tesislere sahiptir. Kullanılan ham maddeler % 40 zeytinyağı atıksuları, % 40 orman biyoması ve % 20 evsel katı atıklardır. Buharlaştırma lagünlerinden elde edilen çamurların yüksek yağ oranı (% 10-20) ve organik madde içeriği dolayısıyla kalorilik değerleri de yüksektir (Kasırga, 1988).

4.1.6 Tek Hücreli Protein Elde Etmek

Zeytinyağı endüstrisi atıksularında bulunan organik maddeler indirgen veya indirgen olmayan şekerleri ihtiva ederler ve bunlar zeytinler iyi durumda ise toplam organik maddenin % 8'ine yakın bir bölümünü oluşturur.

İspanya'da İnstitute de la Grasa y sus Derivados tek hücreli protein eldesi için bir yöntem geliştirmiştir. Bu tek hücreli protein *Candida Utilis* mayasının gelişmesinde

yer almaktadır. Uygun pH, şeker ve mineral madde bileşimine sahip olduğu için zeytinyağı endüstrisi atıksuları bu prosesin oluşmasında uygun bir ortam oluşturur. Bu sayede, şekerler çözünemeyen proteinlere % 50 verimle dönüştürülebilir. Elde edilen proteinler, bünyelerindeki yüksek B vitamini ve aminoasitler nedeniyle hayvan yemi olarak kullanılır. Bu nedenle, soya unu ile rahatça kıyaslanabilirler. Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kirletici potansiyeli, şekerlerin ve diğer substansların çözünemeyen proteinlere dönüşümü ile % 60-70 oranında azaltılmış olur. Bu prosesin bir sakıncalı yanı, şeker bileşiklerinin zeytinlerin depolanması sürecinde çabuk bozulması ve böylece prosesten tam olarak yararlanılamamasıdır. Günümüz teknolojisinde mantarlar fermente edici madde olarak mayaların yerine kullanılır. Bunun nedeni, mantarların şekerli bileşikler dışında başka bileşikleri de metabolize etme özelliğine sahip olmasıdır. Bu durum organik bileşiklerin önemli bir kısmı giderilirken verimin artmasına yol açar ve çıkış suyu kalitesinde bir iyileşme ile sonuçlanır. Deneylerde kullanılan iki mantar türü *Aspergillus* ve *Geotrichum Candidum* 'dur. Geviş getiren hayvanlar için besin maddesi olarak kullanılan % 30 protein içerikli mantar biyoması bir yan ürün olarak elde edilmiştir (Kasırga, 1988).

4.1.7 Aerobik Biyolojik Arıtma

Aerobik biyolojik prosesler ile organik madde içeriği yüksek atıksuların arıtılması diğer proseslerle kıyaslandığında tercih edilmemektedir. Aerobik yöntemlerden aktif çamur prosesinde 1kg BOI'nin arıtılması için 1Kwh enerji gerekmekte, ayrıca atıksuda polifenollerin mevcudiyeti uygun miktarda mikroorganizma oluşumunu engellemektedir.

Aerobik arıtma ile ilgili bütün bu güçlüklere rağmen, **"karasu"** yun aerobik proseslerle arıtılması ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda; **"karasu",** aerobik koşullar altında tutulan bir lagünde arıtılmaya çalışılmıştır. Hidrolik bekleme süresinin 19 gün olduğu lagünde % 50 BOI ve % 33 toplam katı madde giderimi sağlanmıştır. Yeterli miktarda kirlilik gideriminin temini için aylar mertebesinde hidrolik bekleme süreleri söz konusudur (Kasırga, 1988).

4.1.8 Fizikokimyasal Prosesler ile Arıtma

"Karasu" yun koyu renginin giderilmesi için çeşitli koagülant maddeler kullanılmıştır. Alum, demir klorür, demir sülfat, kalsiyum klorür, bentonit ve asbest parçacıklarının renk giderimi konusunda bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Membran filtrasyon tekniğinin uygulanması ile 0.45 mikron gözenek çapında milipor filtreden geçirilen atıksuyun koyu renginde önemli bir açılma olmamıştır. Atıksu içindeki askıda katı maddelerin çökelmesi için en az 1 gün gerekir ve çamur hacmi toplam hacmin % 12'sine ulaşır. Çökelme olayını hızlandırmak için araştırıcılar değişik yöntemler uygulamıştır. Renk giderimi için uygulanan kimyasal maddeler çökeltme maksatlı olarak denendiğinde alınan sonuçlar tatmin edici olmaktan uzaktır. Kireç ve polielektrolitler kullanılarak **"karasu"** yun arıtılması birçok araştırıcı tarafından denenmiştir (Kasırga, 1988). Bu tür bir arıtma yöntemi ile % 60-70 kirlilik giderimi sağlanmakla birlikte, arıtılan atık maddelerin % 20'sine kadar ulaşan büyük miktarda çamur oluşumu sorun yaratmaktadır. **"Karasu"** yun 5 ve ona yakın pH değerini düşürerek daha iyi yağ ve çamur ayırımı sağlamayı amaçlayan asidifikasyon prosesi sonucunda 1mg/lt H_2SO_4 ilavesi yağ-su emülsiyonunu kırmakta ve daha iyi bir yağ giderimi sağlamaktadır. Bu değerin üzerindeki H_2SO_4 dozlaması ise olumsuz etki yaratmakta ve yağ-su emülsiyonunun tekrar oluşumuna neden olmaktadır. (Kasırga, 1988)

4.1.9 Termal Konsantrasyon

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının çok maksatlı buharlaştırıcılar ile buharlaştırılarak bertarafı konusu da araştırılmıştır. Bu yöntemin uygulanması ile zeytinyağı endüstrisi atıksuları hacimsel olarak % 75 azaltılabilir ve atıksuyun içinde % 0.1-3 oranında bulunan artık yağın kazanılması sağlanır. Buharlaştırılan ve sonra yoğunlaştırılarak tekrar elde edilen suyun zeytinyağı fabrikasında kullanılması mümkün olmaktadır.

4.1.10 Anaerobik Biyolojik Arıtma

Katı organik maddeler de dahil kompleks organik atıksuların mikroorganizmalarca anaerobik olarak ayrıştırılması başlıca üç safhada gerçekleştirilmektedir.

Hidroliz safhasında, çözünmüş ve katı organik maddeler hücre dışı enzimlerle daha basit maddelere, çok karbonlu yağ asitlerine, H_2 ve CO_2'e dönüştürülmektedir.

Asit üretimi safhasında, hidroliz sonucu oluşturulan ürünler asit bakterilerince H_2 ve astetata oksitlenmektedir.

Metan üretimi safhasında ise, gerek asetolastik metan bakterilerince asetatın parçalanması ve gerekse H_2 kullanan metan bakterilerince H_2 ile CO_2'in sentezi sonucu metan üretimi gerçekleşmektedir (Öztürk ve diğerleri, 1990).

Anaerobik biyolojik arıtma prosesi, zeytinyağı endüstrisi atıksularının arıtılması için uygulanan en uygun metotlardan biridir. Zeytinyağı üretim teknolojisi ve atıksuların nihai deşarjına bağlı olarak seçilebilecek çeşitli anaerobik arıtma prosesleri vardır. Yukarı doğru akımlı anaerobik reaktör ve anaerobik filtre seyreltilmiş atıksular (≤15kg KOI/m^3) için daha uygun olurken anaerobik aktif çamur prosesi konsantre atıksularda (30-80 kg KOI/m^3) tavsiye edilmektedir (Kasırga, 1988).

Anaerobik biyolojik arıtma proseslerinde ayrışma prosesine engel olabilecek ve mikroorganizmaların faaliyetlerini yavaşlatabilecek zararlı maddelerin, daha sonraki işletme safhasında olduğu gibi alıştırma safhasında da kontrolü gerekir. Biyoenerji proseslerindeki ayrışma prosesinin kararlılığının bozulması genellikle Toplam Uçucu Asit konsantrasyonunun artması ve müteakiben de pH' nın 6 civarına düşmesi ile kendini gösterir. Organik yük azaltılarak ve/veya NaOH, kireç, $NaHCO_3$ gibi kimyasal maddeler kullanılarak pH istenen değerlere ayarlanabilir (Öztürk ve diğerleri, 1990).

4.1.11 Evaporasyon Yöntemi

California Madera'daki orta ölçekli bir zeytinyağı işletmesinde atıksu arıtımı için evaporasyon yöntemi uygulanmıştır. Öncelikle, arıtılacak atıksuyun içindeki uçucu maddeler, kimyasal yöntemlerle nötralize edilmiş, daha sonra çökeltim uygulanarak, katı maddenin bir kısmı sudan ayrılmıştır. Ardından uygulanan membran filtrasyon prosesi ile elde edilen atığın katı madde miktarı % 60 civarındadır. Bu atık daha sonra kurutma alanlarında kurutularak pazarlanmıştır (Şengül ve diğerleri, 1996).

4.2 Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Arıtılması Konusundaki Deneysel Çalışmalar

4.2.1 Anaerobik Arıtılabilirlik Çalışmaları

Öztürk ve arkadaşlarının 1990 yılında yaptığı bir çalışmada, faydalı hacimleri 10,35 lt olan iki adet model Havasız Çamur Yataklı Reaktör setinden biri kullanılmıştır. Reaktörlerin iç çapı 12 cm, toplam yükseklikleri ise 130 cm olarak dizayn edilmiş. Üst kısımdaki çöktürme bölgesinde gaz-sıvı ayırıcı teşkil edilmiştir. Reaktör çıkışı batmış savak tarzında yapılmıştır. Sistemin ısıtılması, reaktörlerin etrafına sarılan polietilen hortumdan sıcak su dolaştırılmak suretiyle sağlanmıştır.

Çalışmanın 1. kısmında hidrolik bekleme süresi 1 günde sabit tutularak beslenen atığın KOİ'si 5000-18 000 mg/lt aralığında değiştirilmiş ve ortalama olarak % 75 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.

Çalışmanın 2. kısmında giriş KOİ'si 15 000-23 000 mg/lt, hidrolik bekleme süresi ise 0,83-2 gün aralığında değiştirilmiş ve sistem veriminin % 70'nin altına düştüğü gözlenmiştir. Deneysel çalışmaların tamamı süresince daima teorik maksimum değer olan 0,35 m^3 CH_4 / kg KOİ civarında bir metan üretimi gözlenmiştir. Reaktörde boyutları 3-8 mm arasında değişen aktif granüler çamur oluşmuştur (Öztürk ve diğerleri, 1990).

1981 yılında yapılan bir çalışmada, zeytinyağı üretimi sonucu ortaya çıkan atıksuyun anaerobik biyolojik metotlarla tasfiye edilebilirliği incelenmiş, organik maddelerin uzaklaştırılması amacıyla 37 ^0C' de ve değişik hidrolik bekletme sürelerinde çalışan üç reaktörlü ve sürekli bir sistem kullanılmıştır. Zeytinyağı üretiminden çıkan atıksuyun konvensiyonel anaerobik sistemler ile tasfiyesi sonucunda % 75-85 oranında $BOİ_5$ ile % 55-65 oranında yağ uzaklaştırılması sağlanmış ve değişik organik yükler altında üretilen gazın % 45-65' inin metan olduğu belirlenmiştir (Sur, 1981).

Isabel P. Marques'in 2000 yılında yaptığı bir çalışmada, % 83'ü ham atıksu olmak üzere ise KOİ'si 20-60 kg/m^3 olan zeytinyağı endüstrisi atıksularını yukarı akışlı bir anaerobik reaktörden geçirmek suretiyle % 70-80 KOİ verimi elde edilmiştir. Bu çalışma sırasında % 65-75'i metan gazı olmak üzere 1-3 m^3/m^3-gün

gaz elde edilmiş ve stabilize olmuş olan atıksu pH'ının da nötral pH değerlerinde olduğu görülmüştür (Marques, 2000).

Ergüder ve arkadaşlarının 1999 yılında yaptığı bir çalışmada, pirina ve karasu gibi zeytinyağı endüstrisi atıklarının anaerobik kesikli reaktörlerde arıtılabilirliği incelenmiş. Karasu ve pirinanın anaerobik arıtılabilirliğinin belirlenmesi için, biyokimyasal metan potansiyeli testleri yürütülmüş. Bu testlerle birlikte, değişik kimyasal oksijen ihtiyacı ve buna bağlı olarak metan gazı üretimine sahip zeytinyağı endüstrisi atıksularının, biyolojik ayrışabilirliği araştırılmış. Bu araştırmalar sonucunda zeytinyağı endüstrisi atıksularının, anaerobic arıtılmasında % 85-93 giderim verimine ulaşıldığı ve 1 lt atıksuyun arıtılması durumunda 57$\pm$ 1.5 lt metan gazı oluştuğu görülmüş (Ergüder ve diğerleri, 1999).

4.2.2 Fizikokimyasal Arıtılabilirlik Çalışmaları

Oukili ve arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan bir çalışmada, hidrojen peroksitli ortamda killi toprak ile zeytinyağı endüstrisi atıksularının koyu kahverengi rengine neden olan fenolik bileşiklerin giderilmesi incelenmiş. Bu çalışmanın amacı hidrojen peroksitli ortamda kil kullanarak fenol giderimi sırasında optimum fizikokimyasal parametrelerin belirlenmesidir. Hacimsel olarak % 0.5'lik hidrojen peroksit bulunan ortamda, ağırlık/hacim oranı % 7 olan killi toprak tozuna 24 saat maruz bırakılan atıksuda renk gideriminin oldukça iyi olduğu gözlenmiş. Bu şartlar altında, polifenollerde % 87 giderim, kimyasal oksijen ihtiyacında ise % 66 giderim olduğu belirlenmiş (Oukili ve diğerleri, 2001) .

Zeytinyağı ekstraksiyonu ile oluşan karasuyun miktarı geleneksel tesislerde 0.5, sürekli tesislerde 0.35 m^3/ton zeytin olarak belirlenmiştir. Atıksularda KOI, akm ve yağ-gres sırasıyla 60000-120000 mg/l, 17000-30000 mg/l, 1400-7800 mg/l düzeylerinde bulunmuştur. Arıtılabilirlik deneyleri her tür arıtma-uzaklaştırma uygulamaları için en önemli adımı oluşturan ön arıtma bazında ve kimyasal çalışma olarak gerçekleştirilmiştir. Denenen demir sülfat, demir klorür, alum ve kireç arasında en iyi kireç kullanımı ile alınmış ve KOI'de % 50'nin üstünde, AKM ve yağ-greste % 90 düzeyinde verim sağlanmıştır (Samsunlu ve diğerleri, 1998).

Deneysel çalışmalar kesikli ve sürekli çalışan tesislerden alınan numunelerde gerçekleştirilmiştir. Kesikli çalışan tesiste havuzda biriken ve bir haftalık bir kompoziti temsil eden atıksudan alınmıştır. Sürekli tesisin zeytin yıkama suyu oldukça kirli bir parti zeytinin yıkanması sırasında alınmıştır.karasu numunesi ise iki farklı zamanda alınmıştır. Analizler standart metodlara göre yürütülmüştür.

Arıtılabilirlik deneyleri jartest düzeninde yürütülmüştür. Yapılan birkaç basit çöktürme deneyinde sonuç alınamadığı görülmüş ve kimyasal arıtma uygulamalarına geçilmiştir.kimyasal arıtmada asit kraking uygulamasında 30 dakika hızlı karıştırma 2 saat bekletme uygulanmıştır.diğer kimyasal çöktürme uygulamalarında 15 dakika hızlı karıştırma, 30 dakika yumaklaştırma, iki saat çöktürme yapılmıştır. Deneylerde sülfürik asit, kireç, demir sülfat ve demir klorür ile alum denenmiş, yumaklaştırma yardımcısı olarak anyonik ve non iyonik polielektrolitler kullanılmıştır.

Zeytinyağı endüstrisi atıksularında yapılan diğer çalışmaların sonuçlarına örnekler verilecek olursa, fizikokimyasal arıtma yapılmış olan bir çalışmada, gözlenen giderim verimlerinin demir klorür için % 45, demir sülfat sonrası kireç uygulamasında % 54, demir sülfat sonrası kireç ve anyonik polielektrolit uygulamasında % 55, kireç sonrası anyonik polielektrolit uygulamasında % 54, sülfürik asit için % 49 değerlerinde olduğu görülmüştür (Samsunlu ve diğerleri, 1998).

5. FENTON OKSİDASYONU

Hidrojen peroksitin yararını artıran oksijen transferi özelliklerine sahip bir çok metal vardır. Bunlardan en yaygın olan demir; belirtilen şekillerde kullanıldığı zaman oldukça reaktif hidroksil radikallerinin üretimini sağlar. Bu sistemin reaktivitesi ilk olarak sistemin yaratıcısı olan H.J.H. tarafından 1894 yılında gözlemlenmiştir. Fentonun faydaları; 1930 yılında mekanizmasının ilk kez tanımlanmasına kadar onay görmemiştir. Bugün; Fenton Prosesi birçok toksik organik bileşiği de içinde bulunduran (fenoller, formaldehit, BTEX, boya maddesinden türeyen kompleks atıklar, pestisitler, odun, plastik katkıları ve kauçuk kimyasalları) çeşitli endüstriyel atıkların arıtımında kullanılmaktadır (www.h2o2.com).

Fenton oksidasyonu, demir (II) tuzları (genellikle $FeSO_4$) ve hidrojen peroksitin birlikte bulunduğu ortamlarda meydana gelmektedir. Bu ikiliye "Fenton Reagent" denilmektedir. Hidrojen peroksit ve demir (II) iyonları kuvvetli asit ortamda oldukça kararlıdırlar. Ancak, organik madde ve demir (II) iyonları bulunan kuvvetli asit bir ortamda hidrojen peroksit ilave edildiğinde kompleks bir redoks reaksiyonu meydana gelmektedir. Reaksiyonlar sonucu oluşan hidroksil radikaller doymamış boya molekülleri gibi organiklerle reaksiyona girmekte, böylece kromofor veya boya molekülünün kromojeni zarar görerek renk kaybolmaktadır. Oluşan ara ürünler ise demir iyonlarına tutunarak çökelmektedir (Gregor, 1994).

Proses: varolan etkileri ile birlikte; atıksularda, çamurlarda ve kirlenmiş zeminlerde aşağıdaki maksatlar için kullanılabilir.

- Zor ayrışan organik maddeleri parçalamak
- Toksisiteyi azaltmak
- Biyolojik ayrışabilirliğin arttırılması
- BOI, KOI giderimi
- Koku ve renk giderimi

Bu bölümde, Fenton prosesi'nin genel mekanizması ve onun performansını etkileyen parametreleri ele alınmaktadır.

Fenton oksidasyonunda genelde;

- Atıksuyun pH'ı 3-5 aralığına ayarlanır
- Demir katalizörü $FeSO_4$ çözeltisi şeklinde ilave edilir ve
- Yavaşça H_2O_2 ilave edilir. pH çok yüksekse, demir, $Fe(OH)_3$ şeklinde çöker ve H_2O_2'yi oksijene ayrıştırır ve tehlikeli bir durum yaratır.
- Reaksiyondan sonra nötralizasyon yapılarak çökelme için bırakılır.

Fenton prosesinin reaksiyon hızları genellikle $OH^{\bullet}$ üretim hızı ile sınırlanır. Tipik Fe: H_2O_2 oranları ağırlıkça 1:5-10'dur, fakat 25-50 mg/l' den düşük demir konsantrasyonları 10-24 saat gibi aşırı reaksiyon süreleri gerektirebilir. Fenton prosesi KOI'nin 500 mg/l'den büyük olduğu durumlarda bir ön arıtma aracı olarak oldukça etkilidir.

Proses fosfatlar, EDTA, formaldehit ve sitrik/oksalik asit gibi maddeler tarafından inhibe olur. Fenton prosesinin farklı atıksulara duyarlılığından dolayı, büyük ölçekli çalışmaya başlarken, reaksiyonun laboratuarda yapılacak arıtılabilirlik testleri aracılığı ile karakterize edilmesi önerilir (www.h2o2.com).

5.1 Fenton Prosesinde Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar

5.1.1 Redoks Reaksiyonları

Hem Fe (II)'nin hem de Fe (III)'ün H_2O_2 ile reaksiyonu sonucu hidroksil radikalleri ($OH^{\bullet}$) oluşur. Fe (II) ve H_2O_2'nin klasik reaksiyonuna Fenton oksidasyonu denir ve bu reaksiyonun sonucunda $OH^{\bullet}$ oluşur.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} \quad (5.1)$$

Fakat hidroksil radikalleri başka bir Fe^{2+} tarafından kullanılabilir.

$$OH^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (5.2)$$

H_2O_2'nin Fe (II) ile verdiği reaksiyonlar ise $OH^{\bullet}$ 'nin yanında hidroperoksil radikalini ($HO_2^{\bullet}$) de içerir.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe\text{-}OOH^{2+} + H^+ \quad (5.3)$$

$$Fe\text{-}OOH_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + Fe^{2+} \quad (5.4)$$

$$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \quad (5.5)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \quad (5.6)$$

$$H_2O_2 + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad (5.7)$$

Hidroksil radikali, H çıkararak ve doymamış C-C bağlarına eklenerek organik bileşiklerin çoğu ile reaksiyona girer.

$$RH + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (5.8)$$

$$R^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow ROH + OH^{\bullet} \quad (5.9)$$

$$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+} \quad (5.10)$$

Fenton reaksiyonları görüldüğü gibi; H_2O_2 organik maddelerin ve Fe(II)'nin oksidasyonunda kullanılır. Kuvvetli bir oksitleyici ile reaksiyona girdiğinde indirgeyici gibi davranır ve ayrışarak serbest oksijen oluşturur. Sonuç olarak, bu reaksiyonların mekanizması hidrojen perokside bağlı olarak çok karmaşıktır, reaksiyon şartları ve katalizör cinsi ile değişir. Fenton prosesi dört aşamadan ibarettir: pH azalması, oksidasyon, nötralizasyon, koagülasyon ve çökelme. Buna göre, organik maddeler oksidasyon ve koagülasyon adımlarında giderilmektedir.

5.1.2 Hidroksil Radikallerinin Reaksiyonları

Hidroksil radikali, bilinen en reaktif kimyasallardan biridir ve flor gazından sonra ikinci sırada yer alır. Tablo 5.1'de bazı kimyasalların reaktiflik dereceleri verilmiştir.

Hidroksil radikalinin suda dört çeşit kimyasal reaksiyonu vardır:

- Katılma :

$$OH^{\bullet} + C_6H_6 \rightarrow (OH)C_6H_6^{\bullet} \quad (5.11)$$

Hidroksil radikali, alifatik veya aromatik doymamış bir bileşik ve bir serbest radikal oluşturur.

Yukarıda örnek olarak siklohekzadienil radikali verilmiştir.

- Hidrojen çıkarılması :

$$OH^{\bullet} + CH_3OH \rightarrow {}^{\bullet}CH_2OH + H_2O \quad (5.12)$$

Organik serbest bir radikalin ve suyun oluşturduğu reaksiyonlardır.

- Elektron transferi :

$$OH^{\bullet} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + OH^{-} \quad (5.13)$$

Bu reaksiyonlarda daha yüksek valans derecesine sahip iyon, atom veya serbest radikaller oluşur.

- Radikal etkileşimi :

$$OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad (5.14)$$

Hidroksil radikali; başka bir hidroksil radikali veya farklı bir radikal ile, stabil bir ürün oluşturmak için reaksiyon verebilir.

Fenton prosesinin endüstriyel atıksu arıtımında uygulanmasında, reaksiyon şartları ayarlanarak ilk iki mekanizmanın (katılma ve hidrojen çıkarma) hakim olması sağlanır.

Tablo 5.1 Bazı oksidanlar ve oksidasyon potansiyelleri (Altın, 2001)

Oksidanlar	**Oksidasyon Potansiyeli Volt/NHE***
Flor (gaz halinde)	3.06
Serbest Hidroksil Radikali	2.80
Ozon	2.07
Hidrojen Peroksit	1.78
Permanganat (3≤pH≤11.5)	1.69
Permanganat (3<pH)	1.51
Hipoklorik Asit	1.49
Klor	1.36
Hipobromik Asit	1.33
Klor Dioksit	1.27
Oksijen (asit ortam)	1.23
Oksijen (bazik ortam)	0.40
Hipido Asit	0.99
Brom (sıvı)	1.07
İyot	0.54

*NHE: Hidrojen elektrotuna göre

5.1.3 Koagülasyon Reaksiyonları

$$[Fe(H_2O_6)]^{3+} + H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+ \quad (5.15)$$

$$[Fe(H_2O)_5OH]^{3+} + H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_3O^+ \quad (5.16)$$

Yukarıdaki reaksiyonlar ile oluşan kompleksler polimerize olurlar. Koagülasyon düşük pH değerlerinde meydana gelmektedir. (Altın, 2001)

$$2[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \rightarrow [Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + 2H_2O \quad (5.17)$$

$$[Fe_2(H_2O)_8]^{4+} + H_2O \rightarrow [Fe_2(H_2O)_7(OH)_3]^{3+} + H_3O^+ \quad (5.18)$$

$$[Fe_2(H_2O)_7(OH)_3]^{3+} + [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \rightarrow [Fe_3(H_2O)_5(OH)_4] + 2H_2O \quad (5.19)$$

5.2 Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

5.2.1 Demir Konsantrasyonunun Etkisi

Demirin yokluğunda, örneğin fenolik bir atıksuya H_2O_2 eklendiğinde hidroksil radikallerinin oluşumuna dair bir gösterge yoktur. (Fenol miktarında bir azalma görülmez) Demir konsantrasyonu arttığı zaman, fenol giderimi, demir konsantrasyonunun daha fazla artmasının verimde etkisinin olmadığı noktaya kadar hızlanır. Bu durum fenton prosesinin (her ne kadar farklı atıksu tipleri için aynı olmasa da) bir özelliğidir.

Bu durumu etkileyen çeşitli faktörler vardır:

- Minimum 3-15 mg/lt'lik bir demir konsantrasyonunda organik madde konsantrasyonuna bakılmaksızın bir reaksiyon başlar.
- Minimum sınır değerlerin üstündeki sabit Fe:substrat oranlarında, tipik olarak ağırlıkça 1 birim demir için 10-50 birim substrat, arzu edilen son ürünleri üretir.
- Demir dozajı H_2O_2 dozajına olan oranla da açıklanabilir. Tipik Fe:H_2O_2 oranı ise ağırlıkça 1 birim demir'e karşılık 5-25 birim H_2O_2'dir.

Fe (II) veya Fe (III) kullanılması durumlarında:

Birçok uygulama için, H_2O_2 ve organik madde çoksa demirin Fe (II)'mi yoksa Fe (III)'mü olduğu sorun olmadan katalitik döngü hızlıca başlar. Fakat, fenton prosesinde 10-25 mg/lt 'den düşük dozajlarda H_2O_2 kullanılacaksa Fe (II) kullanılması önerilir.

Reaksiyonun ileri safhalarında demirin geri dönüşümü mümkündür. Bunu yapmak için pH artırılabilir ya da demir flokları ayırılabilir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda katalizör olarak kullanılan demirin geri kazanımı ve yeniden kullanımına ilişkin gelişmeler vardır (www.h2o2.com).

5.2.2 Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkileri

Optimum hidrojen peroksit dozajının arıtılacak her atıksu tipi için laboratuar ortamında yapılacak testlerle belirlenmesi gerekmektedir. H_2O_2 dozajı arttırıldıkça KOİ giderimi de artar ancak toksisitede çok fazla bir değişiklik gözlenmez. Fakat

belli bir sınır değerini aştıktan sonra toksisitede hızlı bir düşüş gözlenir (www.h2o2.com).

5.2.3 Sıcaklığın Etkileri

Fenton prosesinde yürütülen reaksiyonun hızı sıcaklığın yükselmesi ile artar, 20^0C'nin altındaki sıcaklıklarda bu etki daha belirgindir. Buna rağmen; 40-50^0C'nin üstüne çıkan sıcaklıklarda, H_2O_2 kullanım verimi düşer. Bu durum H_2O_2'nin su ve oksijene ayrışmasından kaynaklanır. Pratik kullanımda, fenton prosesinin yaygın ticari uygulamaları 20-40^0C aralığında meydana gelir. Fenton prosesinin çok güçlü atıksulara uygulanmasında, 10-20 g/lt'nin üstündeki H_2O_2 dozajlarında büyük sıcaklık artışları gözlendiğinden, reaksiyon başlangıcında sıcaklıktaki yükselmeyi azaltmak için kontrollü H_2O_2 ilavesi gerekebilir. Sıcaklığın azaltılması sadece ekonomiklik açısından değil güvenlik açısından da önemlidir.

5.2.4 pH'ın Etkisi

Asidik koşullarda redoks sistemi daha iyi çalışmaktadır. pH değeri 3.5'ten düşük olduğunda, H_2O_2 ve Fe^{2+} kararlıdır. Fe^{2+} iyonları pH 4'ten yüksek olduğunda kararsızdır ve kolayca demir hidrokso kompleksleri üretmeye meyilli demir iyonları oluştururlar. Yüksek pH'ta H_2O_2, oksitleme yeteneği azaldığından kararsızdır. Fe^{2+} iyonları ve hidrojen peroksitin kararsızlığı redoks sistemini ve KOİ giderimini etkilemektedir.

5.2.5 Reaksiyon Süresinin Etkileri

Fenton reaksiyonunun tamamlanması için gerekli süre yukarıda bahsedilen değişkenlere ve daha çok katalizör dozu ile atıksuyun direncine bağlıdır. Az kirli atıksular için 30-60 dk. yeterli olurken, kompleks atıklar içeren çok kirli atıksular için birkaç saatlik reaksiyon süresi gerekli olmaktadır.

Reaksiyonların tamamlanıp tamamlanmadığını anlamak zordur. Kalan H_2O_2 birçok atıksu analizine girişim yapmaktadır. Kalan H_2O_2 pH yükseltilerek (7-10'a) giderilir. Renk değişimleri gözlenerek reaksiyonun tamamlandığına karar verilebilir. H_2O_2 eklendiğinde atıksuyun rengi koyulaşır ve reaksiyonlar tamamlanınca açık bir renk oluşur (www.h2o2.com).

Fenton oksidasyonu ile yapılan çalışmaların bazılarında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Fenton oksidasyonu pH=3.5 ve daha düşük değerlerde çok etkili olmaktadır. pH, 8-10 arası değerlerde fenton oksidasyonu değil demir ile koagülasyon meydana gelmektedir (Kang ve Chang, 1997).
- Renk giderimi, $FeSO_4$ konsantrasyonundan çok giriş hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağlıdır. $FeSO_4$ konsantrasyonu özellikle KOİ giderimi için önemlidir. Renk ve KOİ giderimi için en optimum $FeSO_4$/ H_2O_2 oranı 3:4'dür (Lin ve Chen, 1997).
- Renk giderimi, ortamın sıcaklığı artırılarak veya güneş ışığı eşliğinde artırılabilir.
- Ortalama olarak %88 KOİ ve %97 renk giderimi elde etmek mümkün olmaktadır (Kang ve Chang, 1997).
- Fenton oksidasyonu sırasında oluşan küçük ve çökelemeyen flokların çöktürülmesi için ortama PAC ilace edilmesi etkili olmaktadır (Lin ve Chen, 1997).
- Fenton oksidasyonunda oluşan çamura fenton çamuru denir ve bu çamurun bertarafı, üzerine adsorbe olan organikler sebebiyle problemli olmaktadır (Gregor, 1994).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN MALZEME, DÜZENEK VE YÖNTEMLER

6.1 Atıksu Kaynağı ve Özellikleri

Deneysel çalışmaların yürütülebilmesi için zeytinyağı üretimi yapan bir tesisten alınan Zeytinyağı Üretim Prosesi Atıksuları kullanılmıştır. Karasu adı verilen ve zeytinyağı üretimi esnasında oluşan bu atıksuyun organik yükü bir hayli yüksektir.

Deneysel çalışmalarda kullanılanılacak olan ham atık suyun karakterinin belirlenebilmesi için bu atık su ile bazı deneyler yapıldı, sonuçlar Tablo 6.1'de gösterildiği gibidir.

Tablo 6.1 Ham Atıksudan Alınan Numune Karakterizasyonu

KOİ (mg/lt)	48615
Adi Filtre Kağıdından Süzülmüş Atıksu KOİ'si (mg/lt)	24930
AKM (gr/lt)	12,6
UAKM (gr/lt)	11,4
Çökelme Sonrası Üst Fazın AKM'si (gr/lt)	6,76
Çökelme Sonrası Üst Fazın UAKM'si (gr/lt)	6,33
Asidite ($mgCaCO_3$/lt)	8880
TKN (mg/lt)	346
0,45 Mikrondan Süzülmüş Atıksu Rengi (Pt-Co)	114
Yağ-Gres (gr/lt)	12,008
Fosfor (mgP/lt)	144,5

6.2 Deneysel Çalışma Planı

Deneysel çalışmalara başlamadan önce; bu çalışmalar sırasında kullanılacak olan $FeSO_4$, $FeCl_3$, Alum, 6N NaOH, 1N NaOH, 6N H_2SO_4, 1N H_2SO_4, polielektrolit ve H_2O_2 gibi kimyasalların yanında KOİ, AKM, Yağ-Gres gibi deneylerde kullanılacak olan malzeme ve kimyasal maddeler temin edilmiştir.

Uygulanacak olan fizikokimyasal ön arıtma yöntemlerinde, kimyasal madde olarak $FeSO_4$, $FeCl_3$ ve Alum gibi koagülantların 250, 500, 750, 1000, 1500 ve 2000 mg/lt dozajlarında, asit kraking metodunda ise pH=1.5, 1.75, 2.0, 2.5, 3.0 ve 3.5 değerlerinde çalışılmasına karar verilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılacak olan alum ve demir sülfatın pH=3.35' de uygulanması durumunda, koagülasyona katkıları, elektrik yüklerinin kırılarak kendiliğinden çökemeyen kolloidal maddelerin çökebilir formlara dönüştürülmesi şeklindedir.

Fenton oksidasyonunun hangi yöntemden sonra uygulanacağına karar verebilmek için KOİ giderim verimi ve maliyeti açısından değerlendirmeler yapılarak asit kraking uygulamasından sonra fenton oksidasyonu tatbik edilmesine karar verilmiştir. Fenton oksidasyonunda optimum şartların belirlenebilmesi için dörtlü jar test aletinde çalışmalar yapılmıştır. Fenton oksidasyonu sonucunda elde edilen arıtılmış atıksularda demir tayini yapılamadığından verilen KOİ değerleri Fe^{+2} girişimli KOİ değerleridir.

6.3 Deney Düzeneği ve Analiz Yöntemleri

Deneysel çalışmalar sırasında kimyasal çöktürme ve fenton oksidasyonunda 500 ml'lik cam beherler kullanılmıştır. Dörtlü jartest aleti, 5 dakika hızlı karıştırma süresince 7 devir/dk hızında, 45 dakika süren yavaş karıştırma süresinde ise 3 devir/dk hızında çalıştırılmıştır. Çöktürme işleminin yapılabilmesi için imhoff konileri kullanılmış ve çöktürme süresi bitiminde oluşan duru fazın alınabilmesi için sifonlama yönteminden yararlanılmıştır. Sifonlama işlemi sırasında alt fazdan çökelti kaçmaması için çamur yüksekliğinin yaklaşık 1.5 cm üzerinden numune alınmamıştır.

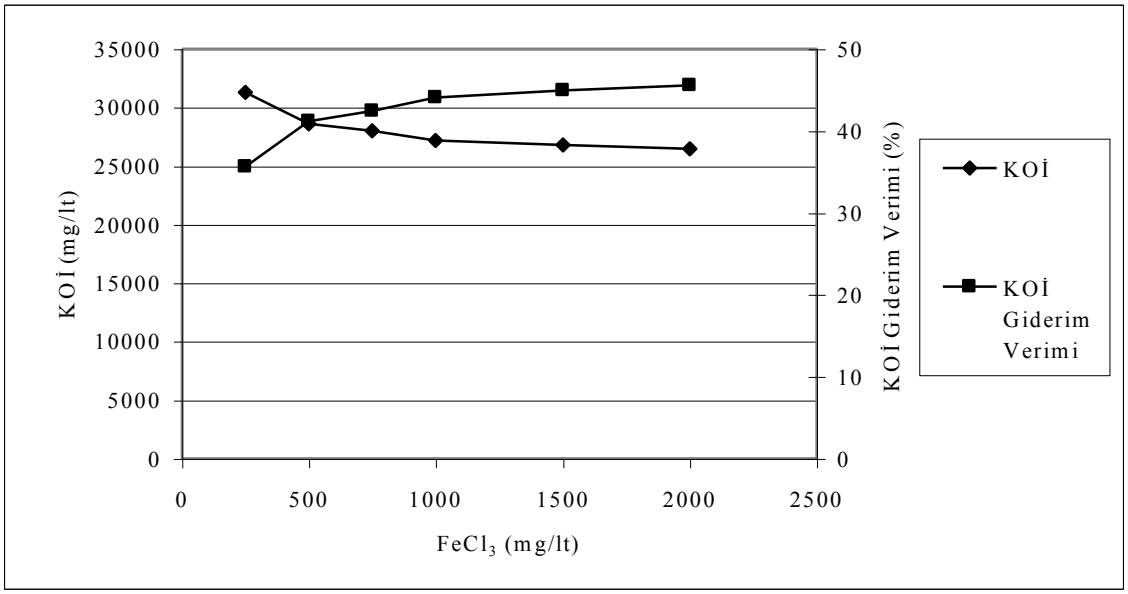
Arıtılmış atıksudan alınan numunelere KOİ, AKM, UAKM, Yağ-Gres deneyleri uygulanmıştır. Tüm analizler Standart Metodlar (APHA, 1989)'da belirtilen esaslara uygun olarak yapılmıştır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

7.1 $FeCl_3$ Kullanarak Kimyasal Çöktürme Uygulaması

$FeCl_3$'ün koagülant olarak kullanıldığı ön arıtma çalışmalarında atık suyun normal pH'ı olan pH=3,35'de farklı dozajlardaki $FeCl_3$ ilavesi yapıldıktan sonra 5 dakika hızlı karıştırma ardından 45 dakika yavaş karıştırma yapılmıştır ve yavaş karıştırmanın son 15 dakikasında 500ml'lik atıksu için 5 ml polielektrolit ilave edilmiştir. Yavaş karıştırma süresi bittiğinde iki saat imhoff konilerinde çökelmeye bırakılarak bu sürenin bitiminde en üstte yağdan oluşan ince bir tabaka, ortada duru faz ve en alta da çökelti olmak üzere üç ayrı faz oluştuğu gözlenmiştir. Ortadaki duru faz alınarak elde edilen atık su üzerinde KOİ, AKM ve UAKM parametrelerine bakılmıştır. Parametrelere bakılırken kullanılan deneylerde standart yöntemler izlenmiştir. $FeCl_3$ kullanılarak elde edilen sonuçlar Tablo A.1' deki gibidir.

$FeCl_3$ ile giderme uygulamasında 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000mg/L demir-3-klorür kullanılmış ve % 36-46 arasında değişen KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Her 500ml'lik atıksu için 72 ila 151ml çamur çöktü ve 3.2 ila 3.8 g/L arasında değişen AKM değerlerine rastlanmıştır. Demir-3-klorür dozajı ile KOİ ve KOİ giderim verimi arasındaki değişim Şekil 7.1'de görüldüğü gibidir

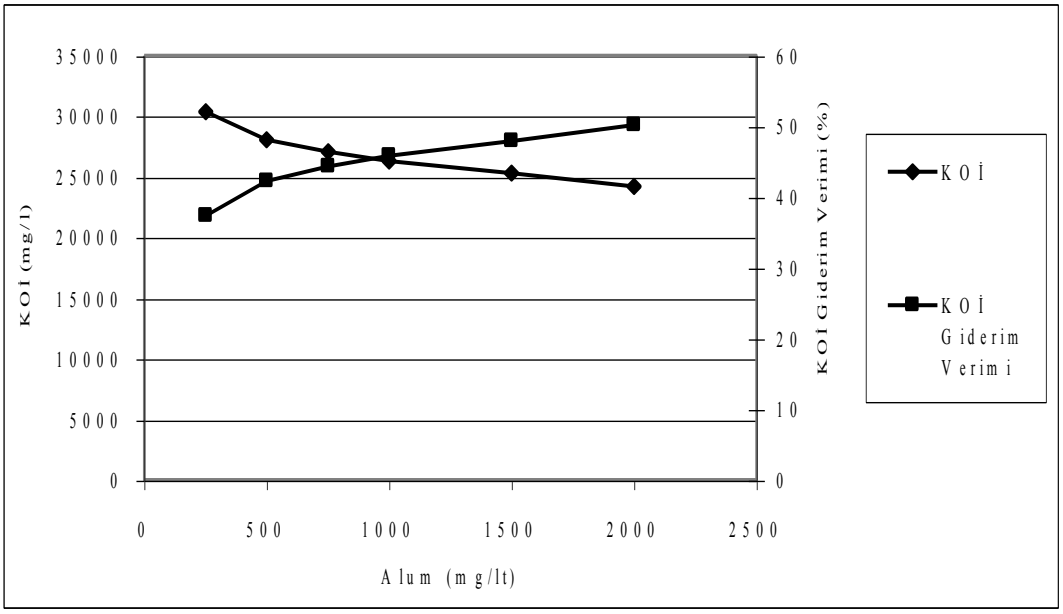


Şekil 7.1 pH=3.35 İçin KOİ ve KOİ Giderim Verimi'nin $FeCl_3$ Dozajına Bağlı Değişimi

7.2 Alum Kullanarak Kimyasal Çöktürme Uygulaması

Ön arıtmada kullanılan başka bir koagülant ise alum'dur. Atık suyun doğal pH'ı olan pH=3.35'de çalışılmış ve yine 5 dakika hızlı karıştırmanın ardından 45 dakika yavaş karıştırma süresi ve bu sürenin son 15 dakikasında polielektrolit ilavesi yapılmıştır. Bu işlemlerin ardından imhoff konilerinde 2 saatlik çökelme süresine bırakılarak bu sürenin sonunda çöken çamur hacmi okunduktan sonra alttaki çökelti ile üstteki ince yağ tabakası arasında kalan kısmen duru faz sifonlama yöntemi ile alınmıştır. Buradan alınan numunelere KOİ, AKM ve UAKM deneyleri uygulanmış ve sonuçlar Tablo A.2'de gösterilmiştir.

Alum ile giderme uygulamasında 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 mg/L alum kullanılmış ve % 37-50 arasında değişen KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Her 500 ml'lik atıksu için 168 ila 226 ml çamur çöktü ve 3.2 ila 3.5 g/L arasında değişen AKM değerlerine rastlanmıştır. Alum dozajı ile KOİ ve KOİ giderim verimi arasındaki değişim Şekil 7.2'de görüldüğü gibidir

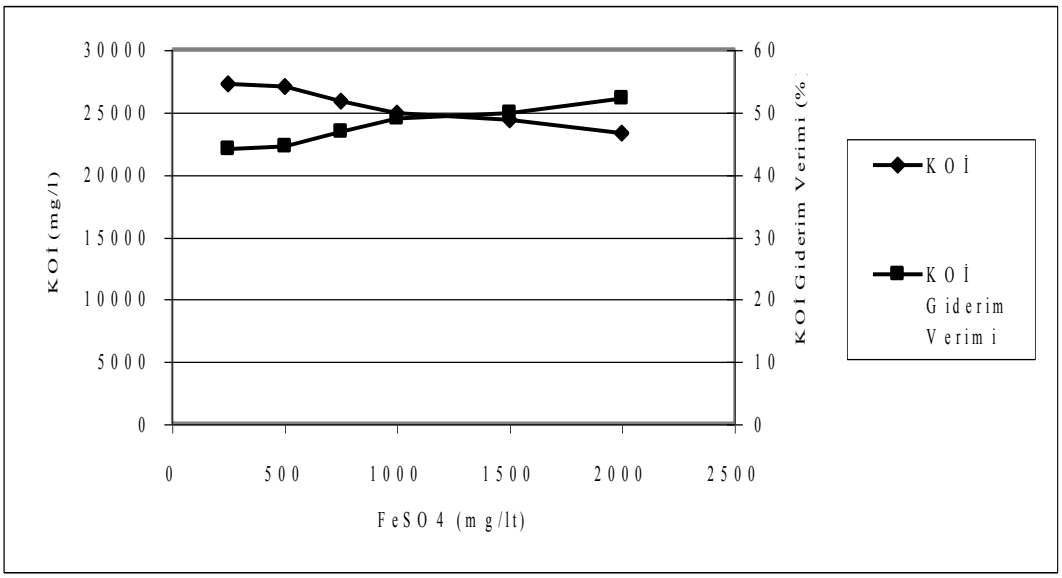


Şekil 7.2 pH=3.35 İçin KOİ ve KOİ Giderim Verimi'nin Alum Dozajına Bağlı Değişimi

7.3 $FeSO_4$ Kullanarak Kimyasal Çöktürme Uygulaması

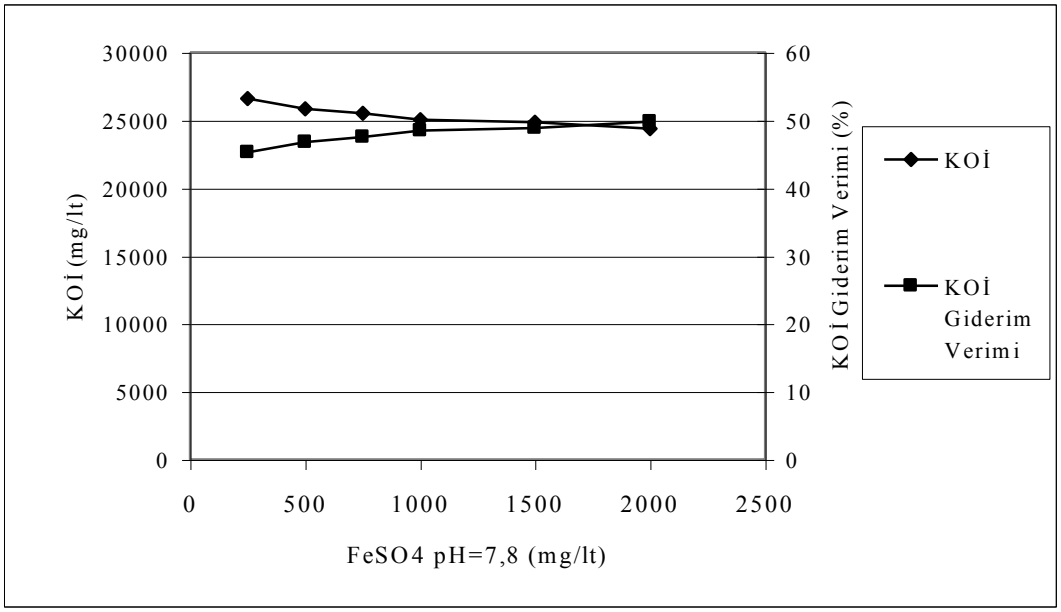
Demir sülfat'ın koagülant olarak kullanıldığı çalışmalarda iki ayrı pH'da ve farklı demir sülfat dozajlarında çalışılmıştır. Diğer çalışmalarda olduğu gibi 500ml'lik beherlerde ve 500ml atıksu örnekleri ile çalışılarak 5 dakika hızlı karıştırmayı takiben 45 dakika yavaş karıştırma yapılmış ve bu sürenin son 15 dakikasında polielektrolit ilave edilmiştir. Atıksuyun doğal pH'ında çalışıldığında koagülant ilavesi yapılarak anında hızlı karıştırmaya başlanmıştır. Demir sülfat'ın daha iyi çalıştığı bilinen yüksek pH'larda yapılacak olan çalışmalar için ise önce beherdeki atık suyun pH'ı 7.8 ($\pm$ 0,1)'e ayarlanmış sonra demir sülfat ilave edilerek diğer işlemler sırası ile uygulanmıştır. Atıksuyun pH'ının 7,8'e ayarlanması sırasında yaklaşık olarak 17ml 6N NaOH (Sodyum Hidroksit) harcanmıştır. Bu işlemler uygulanırken demir sülfat ilave edildiği anda atıksu renginin koyu kahverengiden siyaha yaklaştığı gözlenmiştir. Yavaş karıştırma bitiminde 2 saat imhoff konilerinde çökelmeye bırakılarak ortada kalan faz bu süre sonunda sifonlama yöntemi ile alınmıştır. Buradan alınan numunelerde yapılan KOİ, AKM ve UAKM deney sonuçları önce atık suyun normal pH'ında sonra da optimum pH'da yapılan çalışmalar olmak üzere sırası ile Tablo A.3'de ve Tablo A.4'de gösterilmiştir.

pH=3.35'de çalışıldığında, % 44-52 arasında değişen KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Her 500ml'lik atıksu için 120 ila 198 ml çamur çökmüş ve 2.3 ila 3.6 g/L arasında değişen AKM değerlerine rastlanmıştır. pH=3.35 için demir sülfat dozajı ile KOİ ve KOİ giderim verimi arasındaki değişim Şekil 7.3'de görüldüğü gibidir.



Şekil 7.3 pH=3.35 İçin KOİ ve KOİ Giderim Verimi'nin $FeSO_4$ Dozajına Bağlı Değişimi

pH=7.8'de çalışıldığında ise, atıksuyun pH'ının 7,8'e ayarlanması sırasında yaklaşık olarak 17ml 6N NaOH (Sodyum Hidroksit) harcanmış ve % 45-50 arasında değişen KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Her 500 ml'lik atıksu için 117 ila 195 ml çamur çöktü ve 2.4 ila 3.56 g/L arasında değişen AKM değerlerine rastlanmıştır. pH=7.8 için demir sülfat dozajı ile KOİ ve KOİ giderim verimi arasındaki değişim Şekil 7.4'de görüldüğü gibidir.



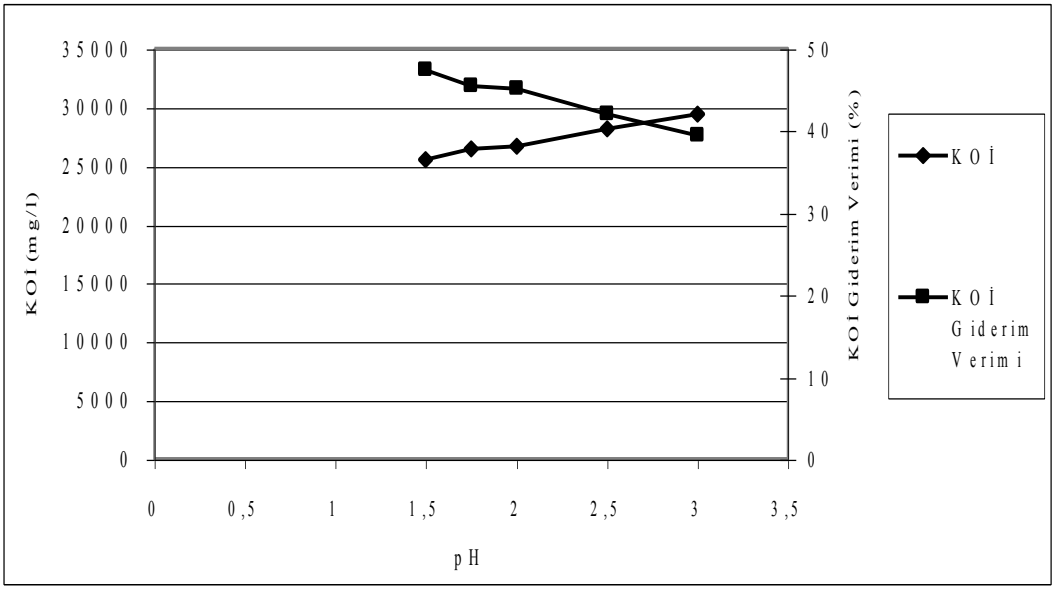
Şekil 7.4 pH=7.8 İçin KOİ ve KOİ Giderim Verimi'nin $FeSO_4$ Dozajına Bağlı Değişimi

7.4 Asit Kraking Uygulaması

Yağlı atık sular için uygulanan asit kraking yöntemi uygulanırken ise 500ml'lik beherlere alınan atıksuların pH'ı teker teker önceden karar verilen pH=1,5; 1,75; 2,0; 2,5; 3,0 ve 3,5 değerlerine getirilerek 5 dakika hızlı ve 45 dakika yavaş karıştırma yapıldı ve yavaş karıştırmanın son 15 dakikasında polielektrolit ilavesi yapılarak çökelmenin olması için yavaş karıştırma sonunda imhoff konilerinde 2 saatlik çökelmeye bırakılmıştır. Asit kraking uygulamasında pH'ı 1,5'a getirebilmek için 500ml atıksuya yaklaşık olarak 13ml; 1.75'e getirilebilmesi için 12.1ml; 2.0'a getirilebilmesi için 11.9ml; 2.5'e getirilebilmesi için 10,8ml ve 3.0'a getirilebilmesi için 6N H_2SO_4 (Sülfürik Asit) kullanılmıştır. pH=3.5 için ise bir iki damla 6N NaOH kullanılmıştır. Bu işlemler yapılırken atık su pH'ının düşürüldüğü anda rengin koyu kahverengiden kiremit rengine döndüğü gözlenmiştir. Asit kraking uygulamalarında diğer yöntemlerden farklı olarak altta yoğun bir çökelti ve üstte alta göre daha duru olan supernatant oluştuğu gözlenmiştir.

Asit kraking uygulanmış atıksudan alınan numunlerde % 31-47 arasında değişen KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Her 500ml'lik atıksu için 100 ila 125 ml çamur çökmüş ve 3.4 ila 4.2g/L arasında değişen AKM değerlerine rastlanmıştır.

Elde edilen bu değerler Tablo A.5' de gösterilmiştir. Asit Kraking sonrası elde edilen numunlerde KOİ, KOİ giderim verimi ve pH arasındaki değişim Şekil 7.5'de görüldüğü gibidir.



Şekil 7.5 KOİ ve KOİ Giderim Verimi'nin pH'a Bağlı Değişimi

Uygulanmış olan tüm fizikokimyasal ön arıtma seçeneklerinden hem KOİ giderim verimi hem de ekonomik olması açısından en uygun alternatif olarak asit kraking yöntemi seçilmiştir. Bundan sonra yapılacak olan çalışmanın büyük hacimlerde asit kraking uygulaması yapılarak elde edilen üst faza fenton oksidasyonu uygulanmasına karar verilmiştir.

7.5 İkinci Ham Atıksu Karakterizasyonu

Bu çalışmaların sonunda gelmiş olan atıksu örneği bittiği için yeni atıksu numunesi istenmiş ve gelen yeni atıksuya yapılan karakterizasyon deneyleri sonunda Tablo 7.1'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 7.1 İkinci Ham Atıksudan Alınan Numune Karakterizasyonu

KOİ (mg/lt)	58640
Amonyak (mg/lt)	4176
Ortofosfat (mg/lt)	1,15
AKM (gr/lt)	20,61
UAKM (gr/lt)	20,17
Yağ-Gres (gr/lt)	12,34

7.6 Büyük Hacimlerde Asit Kraking Uygulaması ve Sonuçları

Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan atıksu numunesinin karakterizasyonu yapıldıktan sonra fenton oksidasyonu yapılmak üzere 25 lt atıksuya asit kraking uygulaması yapılmıştır. 5 litrelik cam kaplarda ham atıksuyun pH'ı 1,75 ($\pm$0,05)'e getirilerek 5 dakika hızlı karıştırmanın ardından 45 dakika yavaş karıştırma yapılmış ve yavaş karıştırmanın son 15 dakikasında polielektrolit ilavesi yapılarak 2 saat çökelmeye bırakılmıştır. Bu işlemler sonucunda elde edilen üst fazdan sifonlama yöntemi ile alınan atıksular bir araya getirilerek oluşan karışımdan numune alınmış ve karakterizasyon deneyleri yapılmıştır. Yapılan bu deneylerin sonuçları ise Tablo 7.2'de görüldüğü gibidir.

Tablo 7.2 Asit Kraking Uygulanmış Atıksudan Alınan Numunenin Karakterizasyonu

KOİ (mg/lt)	15535
Amonyak (mg/lt)	5,04
Ortofosfat (mg/lt)	0,980
AKM (gr/lt)	4,01
UAKM (gr/lt)	3,79
Yağ-Gres (gr/lt)	1,328

7.7 Fenton Oksidasyonu

Asit kraking uygulandıktan sonra karakterizasyon yapılmış olan atıksuya fenton oksidasyonu uygulanmıştır. Fenton oksidasyonunun zeytinyağı endüstrisi atıksularında geçerli olan optimum dozajlarını bulabilmek için pH=4'de değişen H_2O_2 ve Fe^{+2} dozajlarında denemeler yapılarak işlemler tamamlandıktan sonra çökeltinin üstündeki fazdan alınan numunelerin KOİ'lerine bakılmıştır. pH'ın 4'e ayarlanabilmesi için her 250ml atıksuya 10-12ml 6N NaOH harcanmıştır. Fenton oksidasyonu yapılırken 250ml'lik numunelerin ilk önce pH'ı 4'e ayarlandı ve belirlenmiş dozdaki Fe^{+2} ilave edilmiş ve daha sonra da H_2O_2 çözeltisi ilave edilip pH'ı tekrar 4'e getirilerek 5 dakika hızlı ve 45 dakika yavaş karıştırmaya bırakılmıştır. Yavaş karıştırmanın son 15 dakikasında polielektrolit ilave edilerek süre sonunda 2 saatlik çökelmeye bırakılmıştır.

Fenton oksidasyonu uygulamalarında genellikle hidrojen peroksit demir (II)'den fazla kullanıldığından, ilk denemelerde H_2O_2; Fe^{+2} oranı 3;2 ve daha büyük oranlarda olmak üzere değişen konsantrasyonlarda denemeler yapılmıştır. Bu deneylerde kullanılan dozajlar ve oluşan süpernatanta KOİ deneyi yapılmasından elde edilen sonuçlar Tablo7.3'de görüldüğü gibidir.

Tablo 7.3 pH=4'de H_2O_2/ Fe^{+2} Oranı 1'den Büyük Olan Fenton Oksidasyonu Uygulamalarının KOİ Sonuçları

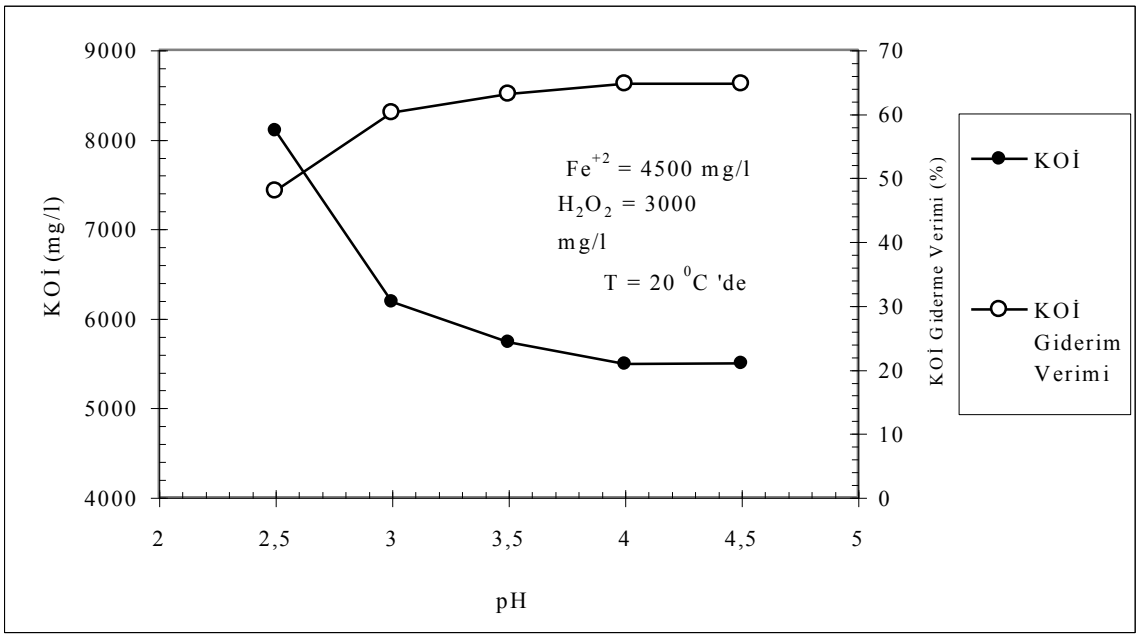
H_2O_2 (mg/lt)	Fe+2 (mg/lt)	H_2O_2/Fe+2	KOİ (mg/lt)	KOİ Giderim Verimi %
2000	1000	2;1	13260	15
2500	500	5;1	14140	9
3000	1000	3;1	12165	22
3000	2000	3;2	10050	35
4000	1000	4;1	10195	34
4000	2000	2;1	10050	35
5000	500	10;1	14745	5
6000	3000	2;1	9877	36

Hidrojen peroksitin demir (II)'den fazla kullanıldığı denemelerde, hidrojen peroksit ilavesinden sonra kahverengi köpükler oluşmaya başlamış ve bu köpükler çökelme süresinde de olduğu gibi kalmıştır. En fazla köpüklenmenin H_2O_2; Fe^{+2} dozajları 5000;500 olan yani oranı 10;1 olan denemede olduğu gözlenmiştir. Çökelme sonrasında da bu denemelerde özellikle de yüksek H_2O_2; Fe^{+2} oranına sahip olanlarda oran arttıkça süpernatant miktarının azalarak köpük miktarının artması nedeni ile numune almakta zorlanılmıştır. Bu uygulamadan alınan sonuçlar olumlu olmadığı için demir (II)'nin hidrojen peroksitten fazla dozajlarını uygulayarak yeni denemeler yapılmıştır. pH=4'de yapılan bu denemelerden elde edilen süpernatantdan alınan numunelere KOİ deneyleri yapılmış, bu KOİ sonuçları Tablo 7.4'de gösterilmiştir.

Tablo 7.4 pH=4'de Fe^{+2} /H_2O_2 Oranı 1'den Büyük Olan Fenton Oksidasyonu Uygulamalarının KOİ Sonuçları

H_2O_2 (mg/lt)	Fe+2 (mg/lt)	H_2O_2/Fe+2	KOİ (mg/lt)	KOİ Giderim Verimi %
1000	1500	2;3	7860	49
1500	3000	1;2	6440	59
2000	3000	2;3	5925	62
2000	6000	1;3	5840	62
3000	4500	2;3	5490	65
4000	6000	2;3	5265	66
5300	8000	2;3	4780	69

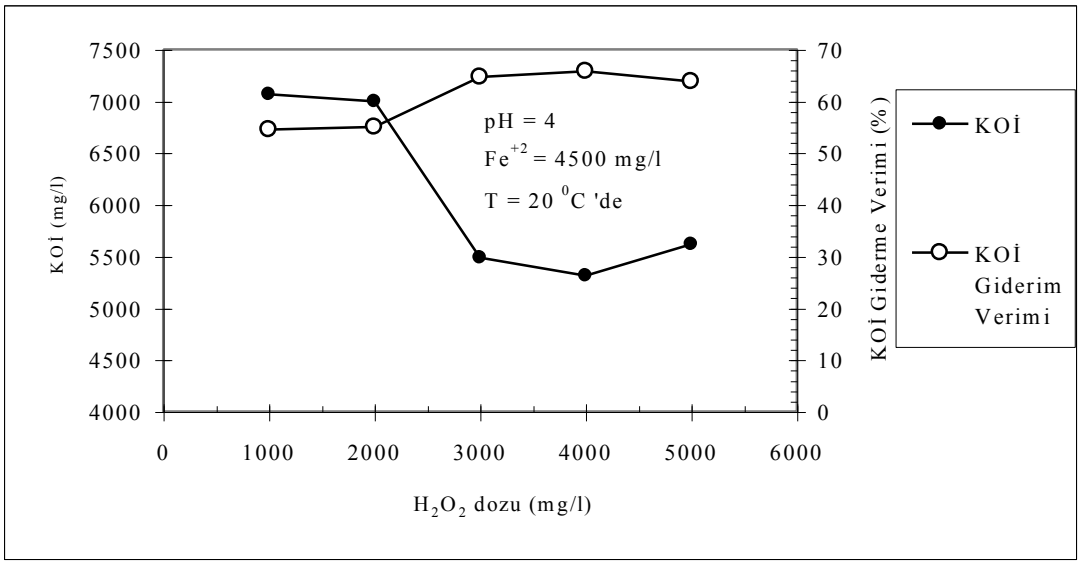
pH=4'de yapılan çalışmaların sonuçları incelenerek KOİ giderim verimleri ve kimyasal madde dozajları arasındaki bağıntılar göz önünde bulundurularak pH optimizasyonunda kullanılacak olan H_2O_2 ; Fe^{+2} dozajlarının 3000;4500mg/L olmasına karar verilmiştir. pH optimizasyonu yapılırken, değişen pH değerleri için H_2O_2 ; Fe^{+2} dozajlarının 3000;4500mg/L olması durumunda fenton oksidasyonu uygulanan atıksuyun üst fazından alınan numunelerin KOİ değerleri incelenmiştir. Bu değerler Tablo A.6' da görüldüğü gibidir. pH'ın optimum değerinin bulunması için yapılmış olan bu çalışmanın sonucunda elde edilmiş olan KOİ ve KOİ giderim veriminin pH'a bağlı değişimi Şekil 7.6'da gösterildiği gibidir.



Şekil 7.6 Sabit H_2O_2 ve Fe^{+2} dozajında, KOİ ve KOİ giderim veriminin pH'a bağlı değişimi

Sabit demir (II) ve hidrojen peroksit dozajlarında, değişen pH'larda uygulanan fenton oksidasyonu çalışmalarından sonra en iyi KOİ gideriminin pH=4'de olduğu görülmüştür. Bundan sonra uygulanacak olan çalışmalarda pH'ın değerinin pH=4 olmasına karar verilmiş ve hidrojen peroksitin optimum dozajının bulunabilmesi için demir(II) dozajı 4500mg/L' de sabit olmak üzere değişen hidrojen peroksit konsantrasyonlarında fenton oksidasyonu uygulanmıştır. Yapılan bu denemelerin sonuçları Tablo A.7' de gösterilmiştir.

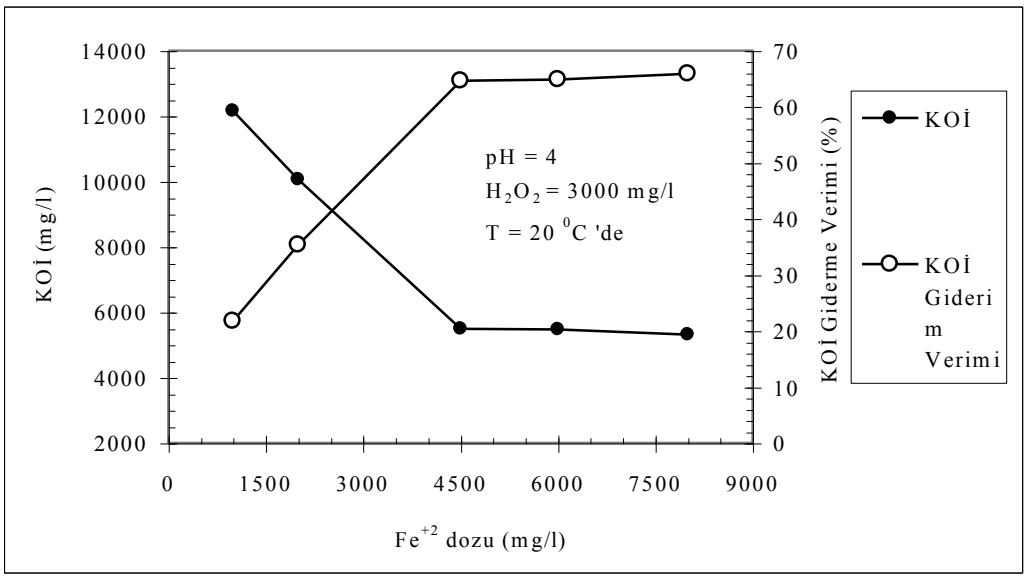
pH=4 değerinde optimum KOİ giderimi elde edildiğinden bundan sonraki denemelerde optimum H_2O_2 dozajının bulunabilmesi için pH değeri ve Fe^{+2} dozajı sabit tutularak değişik H_2O_2 dozajlarında çalışılmıştır. Bu çalışmaların sonuçlarından elde edilen KOİ, KOİ giderim verimi ve H_2O_2 dozajı arasındaki değişim Şekil 7.7'de görüldüğü gibidir.



Şekil 7.7 Sabit pH ve Fe^{+2} dozajında, KOİ ve KOİ giderim veriminin H_2O_2 dozajına bağlı değişimi

Hidrojen peroksitin değişen dozlarda uygulandığında 3000 mg/L 'den fazla uygulanması durumunda KOİ giderim verimi üzerinde çok etkili olmadığı görülmüştür. 4000 mg/L hidrojen peroksit uygulandığında 3000 mg/L uygulanan denemeye göre % 1'lik bir verim artışı olduğu gözlenmiştir. Aradaki 1000 mg/L'lik hidrojen peroksit konsantrasyonunun % 1'lik bir verim artışı için kullanılmamasına karar verilmiş ve buna bağlı olarak bundan sonraki çalışmalarda H_2O_2 dozajının 3000 mg/L olmasına karar verilmiştir. Fe^{+2}'nin optimum dozajının bulunabilmesi için

pH=4'de ve H_2O_2'nin 3000 mg/L'de sabit tutulduğu farklı Fe^{+2} dozajlarında denemeler yapılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen KOİ, KOİ giderim verimi ve Fe^{+2} dozajı arasındaki değişim Şekil 7.8'de görüldüğü gibidir.



Şekil 7.8 Sabit pH ve H_2O_2 dozajında, KOİ ve KOİ giderim veriminin Fe^{+2} dozajına bağlı değişimi

Şekil 7.8'de de görüldüğü gibi demir (II)'nin 4500mg/L'den fazla kullanılması KOİ giderimini fazla etkilememektedir. Bu nedenle, fenton oksidasyonunda KOİ gideriminin yanında ekonomik açıdan da optimum şartların sağlanabilmesi için Fe^{+2};H_2O_2 dozajlarının sırasıyla 4500;3000mg/L, pH 'ın ise pH=4 değerinde kullanılması uygun görülmüştür. İlk gelen ham atıksu karakterizasyonu Tablo A.9' da, ikinci gelen ham atıksu karakterizasyonu Tablo A.10' da ve asit kraking uygulanmış atıksuyun karakterizasyonu Tablo A.11' de gösterilmiştir. Yapılan bütün çalışmaların sonuçları ise Tablo 7.5' de gösterilmiştir. Asit kraking metodunda ve Fenton Oksidasyonu çalışmalarında bütün KOİ değerleri deneysel olarak bulunduktan sonra hacim düzeltmeleri yapılmıştır.

Tablo 7.5 Asit Kraking ve Fenton Oksidasyonu Uygulanmış Numunenin Karakterizasyonu

Parametre	Ham Atıksu	Asit Kraking Uygulanmış Atıksu	Fenton Oksidasyonu Uygulanmış Atıksu	Verim%
KOİ(mg/lt)	58640	15535	5490	90,6
AKM(gr/lt)	20,61	4,01	1,71	91,7
UAKM(gr/lt)	20,17	3,79	0,21	99,0
Yağ-Gres(gr/lt)	12,34	1,328	0,544	95,6
Ortofosfat (mg/lt)	1,15	0,980	0,58	49,6

7.8 Arıtım Maliyeti

Zeytinyağı üretimi proses atıksularının arıtımı oldukça zor ve pahalıdır. Bu çalışmada uygulanmış olan fizikokimyasal ön arıtma alternatifinin maliyet hesabı yapılacak olursa, ilk önce kullanılan kimyasalların toplam miktarları belirlenmelidir.

Kullanılan kimyasal maddelerden;

Hidrojen peroksit 3000 mg/L yani 3 kg/m^3 kullanıldı. Piyasada %50'lik hidrojen peroksit satılmakta ve bunun fiyatı ise 550 000 TL/kg'dır. Sonuç olarak, toplam 1 m^3 atıksu için 3.300.000 TL tutarında % 50'lik hidrojen peroksit kullanıldı.

Fe^{+2} dozajı ise 4500 mg/L'dir. Ancak 4500 mg/L demir (II) için, 22340 mg/L $FeSO_4$. $7H_2O$ kullanıldı. 1m^3 atıksu için kullanılan demir sülfat miktarı 22,340 kg/m^3 kadardır. $FeSO_4.7H_2O$'yun fiyatı ise 300 000 TL/kg'dır. Sonuç olarak, toplam 1 m^3 atıksu için 6.702.000 TL tutarında demir sülfat kullanıldı.

Kullanılan toplam 6N H_2SO_4 miktarı ise 1m^3 atıksu için yaklaşık 24,2 lt/ m^3 kadardır. 1m^3 atıksu için 7,435 kg/m^3 H_2SO_4 kullanıldı. Piyasada %98'lik H_2SO_4'ün fiyatı 78000 TL/kg olduğuna göre toplam da 1m^3 atıksu için kullanılan H_2SO_4 fiyatı 579 930 TL'dır.

6N NaOH ise fenton oksidasyonunda pH'ın yükseltilmesi için kullanıldı ve 1 m^3 atıksu için yaklaşık 22 lt/m^3 kadardır. 1 m^3 atıksu için kullanılan NaOH ağırlığı 5,28

kg'dır. Piyasada % 48'lik NaOH'ın fiyatı 132 000 TL/kg'dır. Buna göre 1m^3 atıksu için harcanan NaOH'ın fiyatı 1 450 000 TL'dir.

Bu hesaplar sonucunda 1 m^3 zeytinyağı endüstrisi atıksuyunun asit kraking sonrası fenton oksidasyonu ile fizikokimyasal ön arıtım maliyeti, sabunluk yağ üretiminden kazanılacak olan kar payı hariç, TL bazında verilecek olursa 12 032 000 TL'dır. Bu maliyet 2002 yılının mayıs ayı, Amerikan Doları Bazında verilecek olursa, 8,80 $'dır. Atıksu üretiminin hammaddeye bağlı maliyeti hesaplanacak olursa 1 ton zeytinden yaklaşık 800 litre kadar ham atıksu oluştuğu bilinmektedir. Bu durumda zeytinyağı üretiminde 1 ton zeytin kullanıldığında oluşan atıksuyun asit kraking ve fenton oksidasyonu yöntemleri ile arıtım maliyeti 9 624 000 TL/ ton-zeytin (7,04 $/ton-zeytin)' dir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın amacı kuvvetli bir atıksu olan zeytinyağı üretim prosesi atıksularının fizikokimyasal ön arıtılabilirliğinin incelenmesidir.

Bu amaçla öncelikle zeytinyağı endüstrisi atıksuları ve fizikokimyasal arıtma yöntemleri ile ilgili genel bilgi edinilmiş, daha sonra zeytinyağı endüstrisi atıksularına uygulanmış olan çeşitli arıtma teknikleri incelenmiştir. Bu bilgilerden de faydalanarak hangi kimyasal maddelerin ve yöntemlerin kullanılabileceği konusunda fikir edinilmiştir.

Deneysel çalışma kısmında, $FeSO_4$, $FeCl_3$, Alum gibi koagülantların yanında asit kraking yöntemi uygulanarak atıksuyun KOİ giderim verimi incelenmiş ve bu yöntemlerden hangisinin KOİ gideriminin daha iyi ve ekonomik olduğuna bakılarak fenton oksidasyonundan önce hangi yöntemin kullanılacağına karar verilmiştir.

KOİ giderim verimlerine bakıldığında, 2000 mg/L koagülant konsantrasyonu için $FeSO_4$'ün pH=3.35'de % 52, pH=7.8'de % 50, $FeCl_3$'ün pH=3.35'de % 46, Alum'un pH=3.35'de % 37-50 ve asit kraking yönteminin pH=1.5 için % 47 giderim verimi sağladığı görülmüştür. KOİ giderim verimi en yüksek olan koagülant demir sülfat olmasına rağmen, % 52 verimi sağlayan dozaj olan 2000 mg/L demir sülfat kullanımı büyük bir maliyet gerektirdiğinden ve diğer koagülantlar için de ancak dozajları arttırıldığında % 50'lere varan verimler elde edildiğinden dolayı KOİ giderimi açısından asit kraking uygun bulunmuştur. Bunun yanında çöktürme işlemi yapıldıktan sonra oluşan çamur hacimleri açısından düşünüldüğünde, aşağı yukarı aynı KOİ giderim verimi elde edilmesine rağmen, diğer yöntemlerde, her bir 500 ml atıksu için, 150 ila 225 ml çamur hacmi oluşurken asit kraking metodunda 100 ml çamur oluşmaktadır.

Tüm bu değerler göz önünde tutulduğunda, fenton oksidasyonundan önce asit kraking yönteminin tatbik edilmesi uygun bulunmuştur. Fenton oksidasyonu uygulamasında, diğer tüm denemelerde olduğundan daha duru bir üst faz elde

edilmiştir. Optimum şartlar Fe^{+2};H_2O_2 dozajları 4500;3000 mg/L ve pH=4 olarak belirlendikten sonra bu şartlar altında uygulanan fenton oksidasyonundan elde edilen üst fazdan alınan numunenin KOİ'sine bakılmış ve KOİ'de % 90,6 giderim verimi elde edildiği gözlenmiştir.

Bu çalışmaların sonunda elde edilen atıksuyun KOİ'si 58640 mg/L'den 5490 mg/L'ye, AKM'si 20,61 gr/lt'den 1,71 gr/lt'ye, UAKM'si 20,17 gr/lt'den 0,21 gr/lt'ye, yağ-gres'i 12,34 gr/lt'den 0,544 gr/lt'ye ve ortofosfat değeri ise 1,15 mg/L'den 0,58 mg/L değerlerine indirilmiştir. Ancak yapılan bu çalışmalar sonucunda SO_4' ün korunduğu ve olduğu gibi kaldığı düşünülürse, arıtılmış atıksuyun yaklaşık 15g/L konsantrasyonunda SO_4 içerdiği düşünülmektedir. Ancak asit kraking metodunda H_2SO_4 yerine derişik HCl kullanılırsa bu sorun nispeten azalacaktır. Hacimsel olarak 0,17 litre derişik H_2SO_4 yerine piyasada %38' lik olarak satılan derişik HCl asidinden 0,237 ml kullanılması yeterli olacaktır.

Fizikokimyasal ön arıtımı uygulanmış olan atıksuyun kanalizasyona deşarj edilerek biyolojik arıtmaya girmesi önerilebilir. Bunun için ufak bir hesap yapılacak olursa günde ortalama 1000 m^3 ön arıtılmış zeytinyağı endüstrisi atıksuyu KOİ'si 400 mg/L debisi 10000 m^3/gün olan bir kanalizasyona verilirse toplam KOİ'nin yaklaşık 865 mg/L olacağı görülür. Zeytinyağı endüstrisinden 2000 m^3/gün ön arıtılmış atıksu gelirse; yine aynı kanala deşarj durumunda 1250 mg/L değerinde bir KOİ oluşturacağı görülür.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda zeytinyağı üretimi proses atıksularının asit kraking ve fenton oksidasyonu yöntemleri ile arıtılabileceği görülmüştür. Ancak asit kraking uygulandıktan sonra anaerobik arıtma uygulanması veya hidrojen peroksit bulunan ortamda killi toprak ilavesi ile arıtma alternatifleri incelenerek en uygun yöntem bulunabilir. Arıtma çamurlarının ise önce kurutulmak üzere lagünlere verilmesi daha sonra buradan sıyrılarak alınan kurutulmuş çamurların sızdırmazlığı sağlanmış özel katı atık depolarına taşınması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Akbatur, N., 1990. Geleneksel zeytinyağı üretimi atıksularının arıtılabilirliğinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Altın, Z., 2001. Sızıntı suyunun havasız akışkan yataklı reaktör ve fenton prosesi ile arıtımı, *Lisans Bitirme Ödevi,* İTÜ İnşaat Fakültesi, İstanbul

Beccari, M., Bonemazzi, E., Majone, M. and Riccardi, C., 1996.Interactions between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive mill effluents, *Water Research*, **30**,183-189.

Capasso, R., Cristinzio, G., Evidente, A. and Scognamiglio, F., 1992. Isolation, spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable waste waters, *Phytochemistry*, **31**, 1425-1428.

Demicheli, M. and Bontoux, L., 1996. Survey current activity on the valorization of by products from the olive oil industry, European Commission Joint Research Centre, Final Report.

Ergüder, T.H., Güven, E. and Demirer, G.N., 1999. Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors, *Process Biochemistry*, **36**, 243- 248.

Gonzalez, D. M., Moreno, E., Sarmiento, J. Q. and Ramos-Cormenzana, A., 1990. Studies on antibacterial activity of waste waters from olive oil mills, *Chemosphere*, **20**, 423-432.

Gregor, K.H., 1994. Oxidative decolorization of textile waste water with advanced oxidation processes in chemical oxidation technologies for the nineties, volume 2, technomic publishing co. inc.

Kang, S.F. and Chang, H.M., 1997. Coagulation of textile secondary effluents with fenton's reagent, water science and technology, **36**, s. 215-222.

Karapınar, M. and Worgan, M.J.T., 1983. Bioprotein production from the waste products of olive oil exratction, *J. Chemical Technology Biotechnology*, **33**,185-188.

Kasırga, E., 1988. Zeytinyağı endüstrisi atıksularının biyolojik stabilizasyon yöntemi ile arıtılması ve kinetik model geliştirilmesi, *Doktora Tezi*, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir

Lin, S.H. and Chen, M.L., 1997. Purification of textile waste water effluents by a combined fenton process and ion exchange, desalination, 109, s. 121-130.

Martirani, L., Giardina, P., Marzullo, L. and Sannina, G., 1996. Reduction of phenol content and toxicity in olive mill wastewaters with the ligninolytic fungus Pleurotus ostreatus, *Water Research*, **30**, 1914-1918.

Marques, I.P., 2000. Anaerobic digestion treatment of olive mill wastewater for effluent re-use in irrigation, *Desalination*, **137**, 233-239.

Oktav, E. ve Şengül, F., 2000. Zeytinyağı üretimi atıksularının arıtım alternatifleri, I. Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, ODTÜ, Ankara,4-6 Ekim, s. 224-231.

Oukili, O., Chaouch, M. and Rafiq, M., 2001. Bleaching of olive mill waste water by clay in the presence of hydrogen peroxide, Elsevier, Paris, 26, s. 45-53.

Öztürk, İ., Ubay, G., Şakar, S., 1990. Zeytinyağı imalatı proses atıksularının havasız çamur yataklı reaktörlerde arıtımı ve biyoenerji geri kazanımı, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Deniz Bilimleri ve Çevre Araştırmaları Grubu, İTÜ İnşaat Fakültesi, İstanbul

Ramos-Cormenzana, A., Juarez-Jimenez, B. and Garcia-Pareja, P., 1996. Antimicrobial activity of olive mill waste waters and biotransformed olive oil mill waste water, Int Biodet Biodeg, 283-290.

Rodriguez, M. M., Perez, J., Ramos-Cormenzana, A. and Martinez, J., 1988. Effect of extracts obtained from olive oil mill wastewaters on Bacillus megaterium, *ATCC 33085. J. Appl. Bacteriol*, **64**, 219-226.

Samsunlu, A., Tünay, O., Öztürk, Z. Ve Alp, K., 1998. Zeytinyağı üretimi atıksularının karakterizasyonu ve arıtılabilirliği. 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, İTÜ, İstanbul, s. 93-99

Sayadi, S., Allouche, N., Jaoua, M. and Aloui, F., 2000. Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment, *Process Biochemistry*, **35**, 725-735.

Speece, R. E., 1996. Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters, Vanderbit University.

Sur, H. M., 1981. Anaerobic treatment of olive oil wastewater, *Master of Science Thesis*, Boğaziçi University, İstanbul

Şengül, F., 1991. Endüstriyel atıksuların özellikleri ve arıtılması, DEÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir

Şengül, F., Pınar, C. Ve Yıldırım, T., 1996. Çanakkale örneğinde zeytinyağı üretimi atıksularının arıtımı ve bertaraf seçenekleri, yerleşim ve çevre sorunları, Çanakkale ili bildiriler kitabı, İzmir

http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html

EK A

Tablo A.1 pH=3.35 İçin $FeCl_3$ Uygulaması Sonucunda Elde Edilen Fizikokimyasal Ön Arıtma Sonuçları

$FeCl_3$ dozajı (mg/L)	Çökelti Hacmi (ml/ 500ml)	KOİ (mg/lt)	KOİ Giderim Verimi %	AKM (gr/lt)	UAKM (gr/lt)
250	72	31295	36	3,834	3,561
500	120	28590	41	3,752	3,41
750	135	27985	42	3,456	3,214
1000	142	27185	44	3,489	3,251
1500	147	26785	45	3,236	3,018
2000	151	26480	46	3,562	3,296

Tablo A.2 pH=3.35 İçin Alum Uygulaması Sonucunda Elde Edilen Fizikokimyasal Ön Arıtma Sonuçları

Alum (mg/lt)	Çamur hacmi (mlt/500mlt)	KOİ (mg/lt)	KOİ Giderim Verimi %	AKM (gr/lt)	UAKM (gr/lt)
250	168	30425	37	3,56	3,21
500	172	28105	42	3,45	3,063
750	195	27085	44	3,61	3,25
1000	213	26340	46	3,24	2,85
1500	214	25320	48	3,29	2,91
2000	226	24210	50	3,41	3,001

Tablo A.3 pH=3.35 İçin $FeSO_4$ Uygulaması Sonucunda Elde Edilen Fizikokimyasal Ön Arıtma Sonuçları

$FeSO_4$ (mg/lt)	Çamur hacmi (mlt/500mlt)	KOİ (mg/lt)	KOİ Giderim Verimi %	AKM (gr/lt)	UAKM (gr/lt)
250	120	27245	44	3,61	3,25
500	150	27060	44	2,59	2,25
750	180	25865	47	2,82	2,45
1000	180	24850	49	2,65	2,32
1500	192	24390	50	2,28	2,1
2000	198	23285	52	2,3	2,01

Tablo A.4 pH=7.8 İçin $FeSO_4$ Uygulaması Sonucunda Elde Edilen Fizikokimyasal Ön Arıtma Sonuçları

$FeSO_4$ (mg/lt)	Çamur hacmi (mlt/500mlt)	KOİ (mg/lt)	KOİ Giderim Verimi %	AKM (gr/lt)	UAKM (gr/lt)
250	117	26590	45	3,56	3,21
500	143	25855	47	2,65	2,29
750	172	25490	48	2,46	2,24
1000	181	25030	49	2,82	2,46
1500	193	24850	49	2,38	2,12
2000	195	24390	50	2,42	2,1

Tablo A.5 Asit Kraking Uygulaması Sonucunda Elde Edilen Fizikokimyasal Ön Arıtma Sonuçları

Asit Kraking (pH)	Çamur Hacmi (mlt/500mlt)	KOİ (mg/lt)	KOİ Giderim Verimi %	AKM (gr/lt)	UAKM (gr/lt)
1,5	100	25555	47	3,45	3,21
1,75	120	26485	46	3,65	3,37
2	110	26670	45	3,84	3,51
2,5	115	28160	42	3,92	3,57
3	122	29460	39	4,18	3,89
3,5	125	33650	31	4,22	3,79

Tablo A.6 H_2O_2; Fe^{+2} Dozajları 3000;4500mg/lt Olan Değişik pH'lardaki Fenton Oksidasyonu Uygulamalarının KOİ Sonuçları

H_2O_2 (mg/lt)	Fe^{+2} (mg/lt)	pH	KOİ (mg/lt)	KOİ Giderim Verimi %
3000	4500	2,5	8095	48
3000	4500	3	6180	60
3000	4500	3,5	5735	63
3000	4500	4	5490	65
3000	4500	4,5	5495	65

Tablo A.7 Sabit Fe^{+2} Dozajları ve pH=4 Değeri İçin Değişen H_2O_2 Dozajlarında Fenton Oksidasyonu Uygulanmış Numunelerin KOİ Sonuçları

H_2O_2 (mg/lt)	Fe^{+2} (mg/lt)	H_2O_2/Fe+2	KOİ (mg/lt)	KOİ Giderim Verimi %
1000	4500	1;(4.5)	7067	55
2000	4500	2;(4.5)	6995	55
3000	4500	3;(4.5)	5490	65
4000	4500	4;(4.5)	5315	66
5000	4500	5;(4.5)	5618	64

Tablo A.8 Sabit H_2O_2 Dozajları ve pH=4 Değeri İçin Değişen Fe^{+2} Dozajlarında Fenton Oksidasyonu Uygulanmış Numunelerin KOİ Sonuçları

H_2O_2 (mg/lt)	Fe^{+2} (mg/lt)	H_2O_2/Fe+2	KOİ (mg/lt)	KOİ Giderim Verimi %
3000	1000	3;1	12165	22
3000	2000	3;2	10050	35
3000	4500	3;(4.5)	5490	65
3000	6000	3;6	5465	65
3000	8000	3;8	5160	67

Tablo A.9 Birinci Ham Atıksudan Alınan Numune Karakterizasyonu

KOİ (mg/lt)	48615
Adi Filtre Kağıdından Süzülmüş Atıksu KOİ'si (mg/lt)	24930
AKM (gr/lt)	12,6
UAKM (gr/lt)	11,4
Çökelme Sonrası Üst Fazın AKM'si (gr/lt)	6,76
Çökelme Sonrası Üst Fazın UAKM'si (gr/lt)	6,33
Asidite ($mgCaCO_3$/lt)	8880
TKN (mg/lt)	346
0,45 Mikrondan Süzülmüş Atıksu Rengi (Pt-Co)	114
Yağ-Gres (gr/lt)	12,008
Fosfor (mgP/lt)	144,5

Tablo A.10 İkinci Gelen Ham Atıksudan Alınan Numune Karakterizasyonu

KOİ (mg/lt)	58640
Amonyak (mg/lt)	4176
Ortofosfat (mg/lt)	1,15
AKM (gr/lt)	20,61
UAKM (gr/lt)	20,17
Yağ-Gres (gr/lt)	12,34

Tablo A.11 Büyük Hacimlerde Asit Kraking Uygulanmış Atıksudan Alınan Numunenin Karakterizasyonu

KOİ (mg/lt)	15535
Amonyak (mg/lt)	5,04
Ortofosfat (mg/lt)	0,980
AKM (gr/lt)	4,01
UAKM (gr/lt)	3,79
Yağ-Gres (gr/lt)	1,328

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Sivas'ta doğan Ela ÇELİKKALKAN, ilköğrenimini Mersin Namık Kemal İlkokulunda, orta öğrenimini Mersin Salim Yılmaz Lisesi'nde ve lise öğrenimini Mersin Tevfik Sırrı Gür Lisesi'nde tamamlamıştır. 1994 yılında K.T.Ü. Tıp Fakültesinde lisans eğitimine başlamış, 1996 yılında bu bölümden ayrılarak İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde ikinci kez lisans eğitimine başlamış ve 2000 yılında bu bölümden mezun olmuştur. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.