T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİNYAĞI ATIKSULARININ FENTON PROSESİ İLE ARITILMASI

Hayrünnisa TEZCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Konya, 2010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİNYAĞI ATIKSULARININ FENTON PROSESİ İLE ARITILMASI

Hayrünnisa TEZCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez …/…/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr Ali TOR — **(Üye)**

Yrd.Doç.Dr. Mehmet KILIÇ — **(Üye)**

Doç.Dr.Celalettin ÖZDEMİR

(Danışman)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZEYTİNYAĞI ATIKSULARININ
FENTON PROSESİ İLE ARITILMASI

Hayrünnisa TEZCAN
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR
2010, 87 Sayfa

Bu çalışma kapsamında, zeytinyağı endüstrisine ait atıksudaki KOİ ve Fenol parametrelerinin fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan atıksu Kilis ili sınırları içerisinde faaliyet gösteren ve zeytinyağı üretimi yapan bir işletmeden temin edilmiştir. Ham atıksuya uygulanan fenton oksidasyonu işlemi sonucunda istenen KOİ ve Fenol gideriminin elde edilmesi için optimum pH, H_2O_2, $FeSO_4$ (Modifiye fenton için demir tozu) miktarları belirlenmiş ve KOİ ile Fenol giderimi araştırılmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda zeytinyağı tesisi atıksuyunda optimum pH 4.5, 1500 mg/l $FeSO_4$, 1750 mg/L H_2O_2 dozlarında KOİ giderim verimi % 82,3 ve Fenol Giderim verimi % 62 olarak bulunmuştur. Modifiye fenton prosesinde ise optimum pH 3, 2000 mg/l Demir Tozu, 2000 mg/L H_2O_2 dozlarında KOİ giderim verimi % 80,5 ve Fenol Giderim verimi % 62,2 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Zeytinyağı Endüstrisi, Karasu, KOİ, Fenol, Fenton,Oksidasyon

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

TREATMENT OF OLIVE OIL WASTEWATER USING FENTON PROCESS

Hayrünnisa TEZCAN

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Celalettin ÖZDEMİR

2010, 87 Page

In this study, with fenton oxidation process, the treatment of parameter of KOI and phenole in wastewater relating to olive oil industries is investigated. The wastewater used in this study is provided from a workshop producing olive oil in Kilis. In order to attain KOI and phenole removal wanted at the end of the fenton process that is applied to raw wastewater, optimum quantity of pH, H_2O_2, $FeSO_4$ (iron powder for modified fenton) is determined and KOI and phenole removal is searched. At the end of the study of optimization, in the wastewater of olive oil mill, optimum pH 4.5 is in the dosage of 1750 mg/L H_2O_2, for removal of KOI and phenole; optimum dosage of $FeSO_4$ is 1500 mg/ L and , and under these conditions, for KOI parameter removal efficiency is oftained as 82,3% and phenole parameter removal efficiency is oftained as 62% . The modified fenton process, optimum pH 3 is in the dosage of 2000 mg/L H_2O_2, for removal of KOI and phenole; optimum dosage of $FeSO_4$ is 2000 mg/ L and , and under these conditions, for KOI parameter removal efficiency is oftained as 80,5% and phenole parameter removal efficiency is oftained as 62,2% .

The keywords: Industry of olive oil, glaucoma,COD, Phenole, fenton, oxidation,

ÖNSÖZ

Bu çalışmada öncelikle bana üstün tecrübe ve bilgisiyle ışık tutan çalışmalarım sırasında bilgi ve hoşgörüsü ile yanımda olan, benden her konuda desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Celalettin ÖZDEMİR'e saygılarımı sunarım.

Laboratuar ve literatür çalışmaları sırasında bana her konuda yardımcı olan ve destek veren hocam Ars.Grv. Serkan ŞAHİNKAYA'ya ve Uzm. Erkan KALIPÇI'ya teşekkürü bir borç bilirim;

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini ve ilgilerini benden hiç esirgemeyen; bütün öğrenim hayatım boyunca özellikle yüksek lisans eğitimimde tez yazımım sırasında desteklerini daima hissettiğim çok kıymetli ve sevgili aileme özellikle çok teşekkür ediyorum, iyi ki varsınız…

Hayrünnisa TEZCAN
Çevre Mühendisi
Konya, 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET……...……...……i

ABSTRACT……..……..……....ii

ÖNSÖZ……...……..……..iii

İÇİNDEKİLER ……..……..iv

SİMGELER……..……..……..….vii

ŞEKİL LİSTESİ…….…….....viii

ÇİZELGELER LİSTESİ…….…….....x

1. GİRİŞ.....1

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI…….…....……..…3

2.1.Zeytinyağı Endüstrisi……..……3

2.2.Türkiye'de Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi ……..…4

2.3.Zeytinyağı Üretim Prosesleri ve Kirletme Potansiyelleri……..…….5

2.3.1. Kesikli Üretim Prosesi (Geleneksel Pres) 6

2.3.2. Sürekli Üretim Prosesi.....6

2.3.2.1. Üç Fazlı Üretim Prosesi 7

2.3.2.1. İki Fazlı Üretim Prosesi 7

2.3.3. Süzme Prosesi 7

2.3.4.Kirletme Potansiyelleri 9

2.4. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Kirlilik Özellikleri……..…9

2.5. Zeytin Karasuyunun Arıtımında Uygulanan Yöntemler……...14

2.5.1.Karasuyun Fiziksel Yöntemlerle Arıtımı 15

2.5.1.1. Karasuyun Adsorpsiyon Yöntemi İle Arıtımı.....16

2.5.1.2. Karasuyun Sulama ve Gübre Amaçlı Kullanımı 16

2.5.1.3. Buharlaştırma, Hidroliz, Oksidasyon, Ultrafiltrasyon Yöntemi…….17

2.5.1.4. Membran Filtrasyon Prosesi 17

2.5.1.5.Elektroliz Yöntemi 17

2.5.1.6.Karasuyun Doğal Yolla Buharlaştırılması 18

2.5.1.7.Karasuyun Distilasyon Yöntemi ile Arıtımı 19

2.5.2. Karasuyun Biyolojik Yöntemlerle Arıtımı 20
2.5.2.1.Karasuyun Aerobik Biyolojik Arıtımı 20
2.5.2.2.Karasuyun Anaerobik Biyolojik Arıtımı..... 21
2.5.2.3.Kompostlaştırma 23
2.5.3. Karasuyun Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı 23
2.5.3.1.Kimyasal Çökeltim..... 23
2.5.3.2.Kimyasal Oksidasyon 24
2.6. Fenton Oksidasyonu İle Arıtım Yönteminin Genel Esasları……..24
2.6.1. Fenton prosesinde oluşan kimyasal reaksiyonlar……...……26
2.6.1.1. Redoks Reaksiyonları..... 26
2.6.1.2.Koagülasyon Reaksiyonları 28
2.6.2. Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler 28
2.6.2.1.pH Etkisi 29
2.6.2.2. Sıcaklığın Etkisi..... 29
2.6.2.3. Demir Sülfat Miktarının Etkisi 29
2.6.2.4. Hidrojen Peroksit Miktarının Etkisi 30
2.6.2.5. Demir İyonu Türünün Etkisi..... 30
2.6.2.6. Reaksiyon Zamanının Etkisi..... 31
2.6.2.7. UV ışınlarının etkisi……..……31
2.6.3. Fenton oksidasyonunun modifikasyonları……...31
2.6.4. Fenton Oksidasyonu ile KOİ Giderimi Uygulama Örnekleri...32
3. MATERYAL VE METOT……..……..35
3.1.Çalışmalarda Kullanılan Atıksu ve Özellikleri…….…….....35
3.2. Fenton Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları……..……..…38
3.2.1. Fenton Prosesi……..……...39
3.2.1.1.Optimizasyon Çalışması……..……39
3.2.1.2. Fenton Oksidasyonu Uygulaması……..…….39
3.2.2. Modifiye Fenton Prosesi…….……40
3.2.2.1.Optimizasyon Çalışması……..……40
3.2.2.2.Fenton Oksidasyonu Uygulaması……..……..…41
3.3.Analizler ve Kullanılan Yöntemler……..…….43

4. DENEY SONUÇLARI…….……..…….....46
4.1.Ham Atıksu Numunesi ile Yapılan Çalışmalar……..…...47
4.1.1. Fenton Prosesi…….....47
4.1.1.1.Fenton Prosesi İçin Uygun pH Seçimi……..…..47
4.1.1.2. Fenton Prosesi İçin Uygun $FeSO_4$ Miktarının Belirlenmesi…….52
4.1.1.3. Fenton Prosesi İçin Uygun H_2O_2 Miktarının Belirlenmesi……..55
4.1.1.4. Fenton Prosesi İçin Belirlenen Optimum Dozlarda KOİ ve Fenol Giderim Verimlerinin Zamana Bağlı Değişimi ……59
4.2.Modifiye Fenton Prosesi……...62
4.2.1.1.Modifiye Fenton Prosesi İçin Uygun pH Seçim.....62
4.2.1.2. Modifiye Fenton Prosesi İçin Uygun Demir Tozu Miktarının Belirlenmesi……..……66
4.2.1.3. Modifiye Fenton Prosesi İçin Uygun H_2O_2 Miktarının Belirlenmesi…….……..70
4.2.1.4. Modifiye Fenton Prosesi İçin Belirlenen Optimum Dozlarda KOİ ve Fenol Giderim Verimlerinin Zamana Bağlı Değişimi……...…73

5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....77

KAYNAKLAR…….……82

SİMGELER

AKM : Askıda Katı Madde

AKR : Ardısık Kesikli Reaktör

BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı

°C : Santigrat derece

cm : Santimetre

DAS : Demir amonyum sülfat

dk : Dakika

EF : Elektro fenton

Fe^{0} : Demir Tozu

Fe^{+2} : Demir +2 değerlikli

Fe^{+3} : Demir +3 değerlikli

$FeSO_4$: Demir sülfat

FSR : Fenton çamuru yeniden işleme

g : Gram

H_2SO_4 : Sülfürikasit

H_2O_2 : Hidrojen peroksit

K_2Cr_2 : Potasyum dikromat

Kg : Kilogram

KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı

kWh : Kilowatt saat

L : Litre

mg : Miligram

MnO_4 : Manganat

NaCl : Sodyum Klorür

NaOH : Sodyum Hidroksit

OH- : Hidroksil

Ti-P t : Titanyum-Platin

TKM : Toplam katı madde

TOK : Toplam organik karbon

UASB : Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak reaktör

SKKY : Su Kirliliği Kontrolü ve Yönetmeliği

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin akım şemaları 5
Şekil 2.2. Zeytinyağı atık suyu (karasu) 12
Şekil 3.1. İş akış şeması 37
Şekil 3.2. Jar testi düzeneği 42
Şekil 3.3. Fenton Prosesi Jar test düzeneği çalışma mekanizması 42
Şekil 3.4. Çalışmalarda kullanılan KnF Neuberger marka Vakum Filtre Düzeneği 44
Şekil 3.5. Çalışmalarda kullanılan FC6S Velp Scientifica marka jar testi düzeneği 45
Şekil 4.1. pH Değerine Göre Çıkış KOİ Değerleri (Fenton Prosesi) 49
Şekil 4.2. pH Değerine Göre KOİ Giderim Verimleri 50
Şekil 4.3. pH Değerine Göre Çıkış Fenol Değerleri 51
Şekil 4.4. pH Değerine Göre Fenol Giderim Verimleri 51
Şekil 4.5. Dozlanan $FeSO_4$ Miktarına Göre Çıkış KOİ Değerleri 53
Şekil 4.6. Dozlanan $FeSO_4$ Miktarına Göre KOİ Giderim Verimleri 54
Şekil 4.7. Dozlanan $FeSO_4$ Miktarına Göre Çıkış Fenol Değerleri 54
Şekil 4.8. Dozlanan $FeSO_4$ Miktarına Göre Fenol Giderim Verimleri 55
Şekil 4.9. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre Çıkış KOİ Değerleri 57
Şekil 4.10. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre KOİ Giderim Verimleri 57
Şekil 4.11. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre Çıkış Fenol Değerleri 58
Şekil 4.12. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre Fenol Giderim Verimleri 58
Şekil 4.13. Optimum Dozlara Göre, Çıkış KOİ Miktarının Zamana Bağlı Değişimi 60
Şekil 4.14. Optimum Dozlara Göre KOİ Giderim Verimlerinin Zamana Bağlı Değişimi 60
Şekil 4.15. Optimum Dozlara Göre, Çıkış Fenol Miktarının Zamana Bağlı Değişimi 61
Şekil 4.16. Optimum Dozlara Göre Fenol Giderim Verimlerinin Zamana Bağlı Değişimi 61
Şekil 4.17. pH Değerine Göre Çıkış KOİ Değerleri (Modifiye Fenton Prosesi) 63
Şekil 4.18. pH Değerine Göre KOİ Giderim Verimleri 64
Şekil 4.19. pH Değerine Göre Çıkış Fenol Değerleri 65
Şekil 4.20. pH Değerine Göre Fenol Giderim Verimleri 65

Şekil 4.21. Dozlanan Demir Tozu Miktarına Göre Çıkış KOİ Değerleri 67
Şekil 4.22. Dozlanan Demir Tozu Miktarına Göre KOİ Giderim Verimleri 68
Şekil 4.23. Dozlanan Demir Tozu Miktarına Göre Çıkış Fenol Değerleri 69
Şekil 4.24. Dozlanan Demir Tozu Miktarına Göre Fenol Giderim Verimleri 69
Şekil 4.25. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre Çıkış KOİ Değerleri 71
Şekil 4.26. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre KOİ Giderim Verimleri 72
Şekil 4.27. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre Çıkış Fenol Değerleri 72
Şekil 4.28. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre Fenol Giderim Verimleri 73
Şekil 4.29. Optimum Dozlara Göre, Çıkış KOİ Miktarının Zamana Bağlı Değişimi 74
Şekil 4.30. Optimum Dozlara Göre KOİ Giderim Verimlerinin Zamana Bağlı Değişimi 75
Şekil 4.31. Optimum Dozlara Göre, Çıkış Fenol Miktarının Zamana Bağlı Değişimi 75
Şekil 4.32. Optimum Dozlara Göre Fenol Giderim Verimlerinin Zamana Bağlı Değişimi 76

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Sürekli (santrifüj) üretim prosesinin pres teknolojisine kıyasla avantaj ve dezavantajları 8
Çizelge 2.2. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri 9
Çizelge 2.3. Bir ton zeytinin işlenmesine bağlı olarak proseste madde ve enerji dengesi, girdi ve çıktı analizi 10
Çizelge 2.4. Zeytinyağı üretimi atıksularının (karasu) kirlilik karakteristiklerine ilişkin literatür verilerinin özeti 11
Çizelge 2.5. Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuların bileşimleri 13
Çizelge 2.6. Fenton Prosesinin Avantajları ve Olumsuzlukları 25
Çizelge 3.1. Zeytinyağı endüstrisi atıksularının alıcı ortama desarj standartları 38
Çizelge 3.2. Ham atıksu numunesinin karakteristiği 38
Çizelge 4.1. pH Değerine Göre KOİ Giderimi ve Giderim Verimi (Fenton Prosesi) 48
Çizelge 4.2. pH Değerine Göre Fenol Giderimi ve Giderim Verimi 49
Çizelge 4.3. KOİ gideriminin $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi 52
Çizelge 4.4. Fenol gideriminin $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi 53
Çizelge 4.5. KOİ gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi 56
Çizelge 4.6. Fenol gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi 56
Çizelge 4.7. Optimum dozlarda zamana bağlı olarak KOİ ve Fenol giderimleri 59
Çizelge 4.8. pH Değerine Göre KOİ Giderimi ve Giderim Verimi (Modifiye Fenton prosesi) 63
Çizelge 4.10. KOİ gideriminin Demir Tozu konsantrasyonuna bağlı olarak Değişimi 66
Çizelge 4.11. Fenol gideriminin Demir Tozu konsantrasyonuna bağlı olarak Değişimi 67
Çizelge 4.12. KOİ gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi 70
Çizelge 4.13. Fenol gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi 71
Çizelge 4.14. Optimum dozlarda zamana bağlı olarak KOİ ve Fenol giderimleri 74

1. GİRİŞ

Akdeniz ve Ege Bölgesinde var olmuş tüm medeniyetlerde zeytin ağacının izleri bulunmaktadır. Zeytin ağacı iyi yetişme şartlarını Akdeniz iklim kuşağında bulmuştur. Bitkinin bu özelliğinden dolayı Akdeniz ülkeleri, Dünya zeytin ve zeytinyağı üretiminde ilk sıralarda yer almışlardır. Ancak, yan ürünlerin uygun, ekonomik ve verimli bir şekilde değerlendirilmemesi sektörün gelişiminde olumsuz etkisi olan bir kriterdir (Öcal,2005).

Akdeniz ülkeleri olan Yunanistan, İtalya, Lübnan, Portekiz, İspanya, Suriye, Tunus ve Türkiye' de yıllık 11 milyon ton zeytinden ortalama 1,7 milyon ton zeytinyağı elde edilmektedir. Bu ülkeler, üretim sonucunda kirlilik parametreleri çok yüksek değere sahip ve "Karasu" olarak bilinen zeytinyağı atık suları ile karşı karşıya kalmışlardır. Zeytinyağı atık suları (Karasu) yüksek organik madde, askıda katı madde, fenol ve yağ – gres içermektedir (Evcil,2005).

Üretimin son 35 yılda önemli ölçüde artması ile birlikte, üretim yapılan işletmelerin küçük ve üretim yapılan bölgelerin her yanına dağılmış durumda olması, atık suların direkt olarak toprağa veya yer altı suyuna boşaltılması, zeytinyağı üretiminden kaynaklanan çevresel etkileri ön plana çıkarmıştır.

Zeytinyağı fabrikalarından kaynaklanan atıksuların yüksek organik madde ve kararlı bileşikler içermesi nedeni ile arıtılması çok uzun uğraş gerektirir. Zeytin çekirdeğinden kaynaklanan toksik organik maddeler, bakterileri inhibe edici özelliğe sahip olduklarından direkt olarak biyolojik arıtma prosesine uygulanması olanaksızdır. Zeytinyağı proses atıksularının bertarafında ana problem, çevre ile dost ve ekonomik olarak uygun çözümlerin üretilmesidir. Ayrıca, zeytinyağı proses atıksuları genellikle, finansal kaynağı az olan ve birbirinden çok uzakta kurulmuş, küçük işletmelerden oluşur. Bu nedenle merkezi bir arıtma tesisi kurulması ve işletilmesi ekonomik olarak uygun olmamaktadır. İki yılda bir, 3 ila 5 ay süren kısa hasat sezonundan dolayı, sürekli olarak atıksu temin edilemediği için laboratuar ve pilot ölçekli arıtabilirlik çalışmalarının gerçekleştirilmesinde problem yaşanmakta ve dolayısı ile araştırmalar çok uzun sürmektedir. Zeytinyağı proses atıksuları, çevresel açıdan bakıldığında önemli bir yere sahiptir. Daha önce bahsedildiği gibi, zeytinyağı

fabrikalarından kaynaklanan atıksular yüksek miktarda organik madde, askıda katı madde ve lipid içerirler. Birçok bilim adamı verimli çalışan ve ekonomik açıdan uygun arıtma seçenekleri oluşturmak için çalışmışlardır. Bu amaca ulaşmak için, kimyasal, mekanik, fiziksel, biyolojik ve termal metot alternatifleri ve bunların kombinasyonlarını test etmişlerdir. Fenolik bileşikler, biyolojik aktiviteyi engelleyen ve biyolojik sistemlerin kullanılmasını sınırlayan önemli kirleticilerden biridir. Bu nedenle fenolik maddeler içeren atıksuların biyolojik arıtıma tabi tutulmadan önce ön arıtma işleminden geçirilmesi gerekir. Geleneksel katı-sıvı ayırma teknikleri, zeytinyağı proses atıksularının yapısındaki değişken katı madde içerikleri nedeni ile uygun değildir (Tunca, 2004).

Bu çalışma kapsamında, Kilis ilinde bulunan ve üç fazlı zeytinyağı üretimi yapan fabrikaya ait dekantör ünitesi çıkışından temin edilen ham atıksu numunesinin Fenton prosesi ile KOİ ve Fenol giderimi incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Zeytinyağı Endüstrisi

Dünya zeytinyağı üretiminde İspanya, İtalya, Yunanistan gibi Akdeniz ülkeleri başı çekmektedir. Ancak, üretim prosesi sonrasında açığa çıkan ve yüksek kirletici özelliklerine sahip olan atıksu (karasu), bu ülkeler için acilen çözümü gereken bir sorundur. Karasu; organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres içeriği oldukça yüksek olan bir atıktır. Bu nedenle, karasuyun arıtımı ve bertaraf edilmesi, önemli çevre problemleri arasında yer almaktadır. Yüksek kirlilik içeren karasuyun arıtımı için pek çok arıtma yöntemi geliştirilmiş ve denenmiştir. Karasuyun çevreye verilecek seviyeye gelene kadar birkaç kademeden oluşan, hem fiziksel-kimyasal, hem de biyolojik arıtma ünitelerinden ve proseslerinden geçirilmesi gerekmektedir (İTO Raporu,2001).

Zeytinyağı üretiminde bir yan ürün olarak ortaya çıkan "karasu" zeytinden zeytinyağı elde etme esnasında oluşan bir üründür. Bileşimi, içerisindeki yağ ve etrafa yaydığı koku sebebiyle çevre açısından önemli bir kirlilik potansiyeli oluşturmaktadır. Bu karasuların bilinçsizce göl, akarsu ve denizlere verilmesi (deşarjı), çevreye son derece zararlıdır. AB'de üzerinde durulan önemli konuların başında çevrenin korunması gelmektedir. Bu nedenle zeytinyağı üretimi sırasında oluşan karasuyun ve pirinanın çevreyi kirletmeden arıtımı ve bertarafı Türkiye açısından çok önemli bir problem oluşturmaktadır. Türkiye'nin AB'deki zeytinyağı üreticisi ülkelerle rekabetinde gelecekte büyük bir engel teşkil edecektir. Akdeniz ve Ege Bölgesinde var olmuş tüm medeniyetlerde zeytin ağacının izleri bulunmaktadır. Zeytin ağacı zahmetli büyümekle birlikte, uzun ömürlü bir ağaç olup, olgun bir zeytin ağacından 15-20 kg. zeytin elde edilmektedir. Ortalama 5 kg. zeytinden 1 L. zeytinyağı çıkarıldığı düşünülürse, 1 zeytin ağacı yılda ortalama 3 L ya da 4 L. zeytinyağı üretebilmektedir. En fazla yağ içeren meyvelerden biri olan zeytin, ağırlığının %20-30'u kadar yağ içermektedir. Ekim alanının kuzey veya güney yarım kürenin hangi bölgesinde olduğuna bağlı olarak, zeytin ağacının çiçek verme mevsimi Nisan ile Haziran aylarına rastlamaktadır. Yeşil zeytinler, Ağustos

sonundan Kasım başına kadar ki süre içinde olgunlaşır; Kasım ile Mart ayları arasındaki dönem ise zeytinin hasat mevsimidir (İTO Raporu,2001)

Zeytinyağı endüstrisi atıksuları (karasu), İtalya, İspanya, Yunanistan gibi Akdeniz ülkelerinde yüzyıllardan beri önemli bir kirlilik kaynağı olmuştur. Ancak, üretimin son 35 yılda önemli ölçüde artması, üretim yapılan işletmelerin küçük ve üretim yapılan bölgelerin her yanına dağılmış durumda olması, atıksuların direk olarak toprağa veya yeraltı suyuna boşaltılması nedeniyle çevresel etkileri son yıllarda ön plana çıkmıştır. Bu nedenle, günümüzde karasuyun arıtımına verilen önem, geçmişe göre giderek artmıştır. Üretim sonrasında açığa çıkan karasuyun organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres içeriği oldukça yüksektir(Rozzi ve diğerleri, 1996).

Zeytinyağı üretiminde kesikli (pres) ve sürekli (santrifüj) olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Her iki yöntemde de üretim sonucunda pirina ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır (Oktav ve diğerleri, 2001). Sıvı atık olarak açığa çıkan karasuyun konsantrasyonu, üretim prosesine ve işletim koşullarına bağlı olarak büyük değişimler göstermektedir. Genellikle zeytinyağı üretimi sırasında açığa çıkan atıksu miktarı 0.5-1.5 m^3/ton zeytin olmaktadır. Karasuyun arıtımında yaşanan güçlüklerin en önemli nedenleri; bu suyun yüksek organik madde ve polifenoller gibi toksik maddeleri içermesi, sezonluk üretim yapılması ve bir üretim sezonunun 3-4 ay kadar sürmesidir. Karasuyun yapısında bulunan organik bileşiklerin başında şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller, karasuya koyu rengi veren taninler bulunmaktadır (Sekerratt G.,1999).

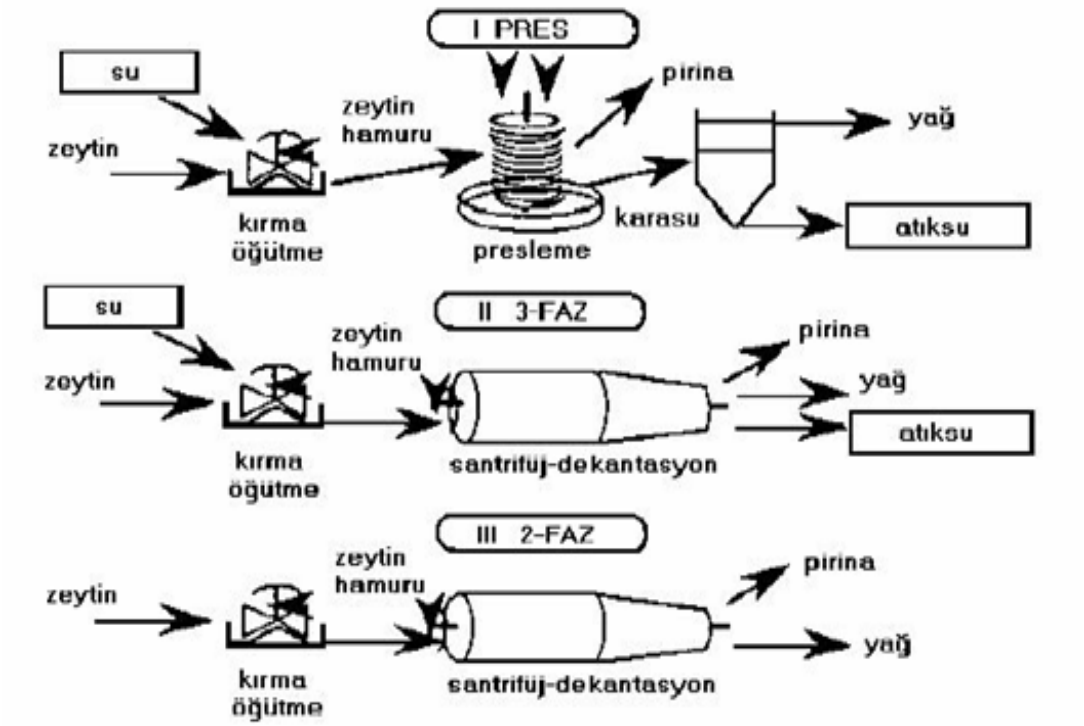
2.2.Türkiye'de Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi

Ülkemiz zeytinciliği 0.8 milyon hektarlık zeytin arazisi, 95 milyon zeytin ağacı ile önemli bir tarım, sanayi, ticaret ve istihdam alanıdır. Türkiye bulunduğu coğrafi konum ve Akdeniz iklimi özellikleriyle İspanya, İtalya, Yunanistan ve Tunus gibi diğer Akdeniz ülkeleriyle birlikte dünyanın önde gelen zeytin ve zeytinyağı üreticilerindendir. Türkiyede Ege, Marmara, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgesinde zeytin ağacı yetiştirilmektedir. Bu ağaçların %75'i Ege, %9.3'ü

Marmara, %14'ü Akdeniz, %1.7'si Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde bulunmaktadır. Türkiye, ortalama 99 bin ton zeytinyağı üretimi ile dünya üretiminin % 4.6'sını, 36.4 bin ton ihracatla ise dünya ihracatının % 10'unu karşılamaktadır. Türkiye dünya zeytinyağı üretiminde 5. sıradadır. Zeytin ve zeytinyağı üretimi daha çok Ege ve Marmara bölgesinde gerçekleşmektedir. Aydın, İzmir, Muğla, Balıkesir, Manisa ve Çanakkale üretimin gerçekleştiği başlıca illerimizdir (Şengül ve diğerleri, 2003).

2.3.Zeytinyağı Üretim Prosesleri ve Kirletme Potansiyelleri

Günümüzde zeytinyağı üretiminde çeşitli ülkelerde kullanılan yöntemler; kesikli (geleneksel pres) üretim prosesi ile sürekli üretim prosesleri (3-fazlı üretim prosesi ve 2-fazlı üretim prosesi) ve süzme prosesi olarak sıralanabilir (Improlive, 2002).Şekil 1'de zeytinyağı üretim prosesleri verilmiştir(Demicheli ve diğerleri,1996).



Şekil 2.1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin akım şemaları

2.3.1. Kesikli üretim prosesi (Geleneksel pres)

Geleneksel üretim prosesidir. Bu yöntemde yağ, hidrolik presler kullanılarak çıkartılır. Presleme prosesinde zeytinler, su ile yıkanır, ezilerek öğütülür ve su ilavesi ile yoğrulur. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek, yağı ve vejetasyon suyu (karasu) ayrılır. Son olarak da, düşey santrifüj veya dekantörlerle yağ ve su kısmı ayrılır. Katı faz ise pirina olarak elde edilir (Demichelli ve diğerleri, 1996). Pres prosesinde oluşan atıksuyun $BOİ_5$ konsantrasyonu 90-100 g/L, KOİ konsantrasyonu 120-130 g/L, pH değeri 4.5-5.0 arasında değişmektedir. Zeytinyağı üretimi yapan çoğu ülkede bu atıksular yaz aylarında yapay sızdırma tanklarında depolanmakta, böylece buharlaşması veya sızdırılması sağlanmaktadır. Sonuçta oluşan katı kısmın nem içeriği %25, yağ içeriği %6 civarındadır. Bu kısım sıcak hava tanklarında veya açık tanklarda kurutulmaktadır. Katı kısımda bulunan yağ, hekzan ile serbest hale getirilmektedir. Bu prosesten kalan katı kısım yakıt olarak kullanılarak, proseste kullanılan suyun ısıtılması sağlanabilir (Improlive, 2000).

2.3.2. Sürekli üretim prosesi

Bu üretim prosesi, yağın santrifüjlenerek ayrılması esasına dayanır ve üretim; besleme, yıkama, kırma ve hamur hazırlama ünitelerinden oluşmaktadır. Sürekli (kontinü) üretim yapan sistemde, presin yerini santrifüj (dekantör) almıştır ve sürekli çalışmayı sağlamaktadır. Üretim sırasında kullanılan dekantöre bağlı olarak iki proses tanımlanabilir:

a) Proses suyu gerektiren ve üretim sonucunda üç faz (yağ, karasu ve pirina) oluşturan 3-fazlı proses,

b) Proses suyu gerektirmeyen ve üretim sonucunda sadece iki faz (yağ ve pirina) oluşturan 2-fazlı proses (Şengül ve diğerleri, 2003). Bu prosesler aşağıda kısaca açıklanmaktadır:

2.3.2.1. Üç fazlı üretim prosesi

Bu üretim sisteminde proses suyu kullanılmaktadır. Proses sonrasında yağ, atıksu (karasu) ve katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu proseste önemli miktarlarda proses suyu eklenmektedir. Bu sebeple, büyük hacimlerde (pres prosesinden üç kat fazla) atıksu oluşmaktadır (Masghouni ve diğerleri, 2000).

2.3.2.2. İki fazlı üretim prosesi

Bu sistemde üretim boyunca proses suyu eklenmez. Proses sonrasında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşur. Bu sistem ekolojik olarak oldukça caziptir, çünkü sıvı faz (karasu) oluşmamaktadır. Karasuyun büyük bir bölümü pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz % 50-60 su, % 2-3 yağ içermektedir. 2-fazlı üretim sisteminde kullanılan yatay santrifüjler, 3 fazlıda kullanılanların modifiye edilmiş halidir. Eğer yeni toplanmış taze zeytin kullanılacaksa, su ilavesine gerek yoktur. 1000 kg zeytinin işlenmesi sonucu 800 kg katı atık oluşmaktadır. Bu katı kısımda yaklaşık % 60 su, % 2.5 yağ bulunmaktadır (Masghouni ve diğerleri, 2000).

2.3.3. Süzme prosesi

Yağ ve metal arasındaki yapışma, su ve metal arasındakinden daha farklıdır. Bu prensip, yağ üretiminde kullanılan süzme prosesinin temelini oluşturmaktadır. Kullanılan metal tabaka zeytin hamuruna daldırılmakta, bu tabaka yağ ile ıslanmakta ve tabaka üzerinde bulunan boşluklar yağ ile dolmaktadır. Bu metotta çok sayıda metal tabaka kullanılmakta, kullanılan bu sistem “Sinoles sistemi” olarak bilinmektedir. 5120 levhadan oluşan 6000 m^2 yüzey alanına sahip bir makina, 7-8 dakikada 350 kg hamuru işleyebilmektedir. Ancak bu yöntem tek başına kullanılamaz, pres veya santrifüj yöntemlerinin kombinasyonu olarak kullanılabilir. Zeytinyağı üretim proseslerinde oluşacak atıksuyun miktarı ve kirlilik özellikleri, tesiste uygulanan yönteme ve teknolojiye bağlı olarak farklılıklar gösterir. Çizelge 2.1’de, sürekli (santrifüj) üretim prosesinin, kesikli (pres) üretim prosesine kıyasla avantaj ve dezavantajları özetlenmektedir (Improlive, 2000).

Çizelge 2.1. Sürekli (santrifüj) üretim prosesinin pres teknolojisine kıyasla avantaj ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Sürekli proses	Daha yüksek ilk yatırım maliyeti
Daha az işçi	
Aynı günde üretimi gerçekleştirme imkanı	
Daha fazla üretim	
Daha iyi kalite kontrolü	
Daha az oda ve yer gereksinimi	
Geliştirilmiş proses kontrolü ve otomasyon	

Çizelge 2.2'de zeytinyağı üretiminde kullanılan farklı proseslerin su kullanımları ve atıksu özellikleri verilmektedir (Demichelli ve diğerleri,1996). 2 fazlı santrifüj prosesi, proses suyu gereksinimi olmadığından, su ve enerji gereksinimi yönünden avantajlı olan tek prosestir. Oluşan düşük atıksu hacmi ve çok düşük kirlilik yükü sebebiyle, bu proses avantajlıdır. Bu prosesin diğer ilave avantajları; elektrik tüketiminde azalma ve atıksu uzaklaştırmadaki kolaylık olarak sıralanabilir. 3 (üç) fazlı üretim sisteminde oluşan atıksu hacmi ve oluşan kirlilik yükü, 2 (iki) fazlı sisteme kıyasla daha yüksektir. Pres sisteminde oluşan atıksu hacmi daha az olmakla beraber, oluşan kirlilik yükü, üç fazlı sistemden daha fazladır.

Çizelge 2.2. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri

Proses Tipi (100 kg zeytin için)	Proses Suyu(L)	Isı Enerjisi (MJ)	Atıksu Karakteristikleri	
			Hacim (L)	KOİ (g/Kg)
Kesikli (Pres)	0-40	3.3	40-50	90-130
Sürekli (2-fazlı)	0	0	5-10	10-15
Sürekli (3-fazlı)	50-70	5.8	90-110	60-90

2.3.4. Kirletme potansiyelleri

- **Geleneksel Sıkma Yöntemi**

1 ton zeytin başına 0,6 m^3 atıksu çıkmaktadır.

KOİ = 90 – 130 g / L

- **İki Fazlı Sürekli Sistem**

1 ton zeytin başına 0,1 m^3 atıksu çıkmaktadır.

KOİ =10 –15 g / L

•Üç Fazlı Sürekli Sistem

1 ton zeytin başına 1,0 –1,2 m^3 atıksu çıkmaktadır.

KOİ = 40 – 220 g / L

2.4. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Kirlilik Özellikleri

Zeytinyağı üretiminde bilinen iki yöntem bulunmaktadır. Bunlar klasik (pres prosesi) ve sürekli (santrifüj prosesi) üretim prosesleri olarak sınıflandırılır. Karasuyun bileşimi; uygulanan üretim teknolojisine, üretim miktarına ve kullanılan zeytin hammaddesine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Klasik ve sürekli yöntemlerle zeytinyağı üretiminde oluşan madde ve enerji dengesi girdi ve çıktıları Çizelge 2.3'te verilmektedir (Şengül ve diğerleri, 2003).

Zeytin üretiminden oluşan atıklar, presleme işleminden oluşan pirina (zeytin katı atıkları ve zeytin çekirdeği) ve zeytin öz suyu olarak sınıflandırılabilir. Pirina, yağı alınmak üzere pirina yağı çıkaran işletmelere gönderilir ve burada solvent

ekstraksiyonu ile yağı ayrılır. Arta kalan yağsız pirina esas olarak lignin ve selüloz içermekte olup, yüksek ısıl değere sahiptir. Yağsız pirina, kompostlanabilir ve yakılabilir. Kaliforniya'da zeytinyağı endüstrisinde prosesin ısıl gereksinimini karşılamak üzere, pirina ve zeytin çekirdekleri yakılmaktadır. İtalya'da pirina pelet haline getirilip, yakıt olarak kullanılmaktadır. Zeytinyağı üretimi yapılan tesislerde pirina preslenip, kurutulduktan sonra kazanlarda yakılabilmektedir (Samsunlu ve diğerleri, 1998).

Çizelge 2.3. Bir ton zeytinin işlenmesine bağlı olarak proseste madde ve enerji dengesi, girdi ve çıktı analizi

Üretim prosesi	**Girdiler**	**Girdi Miktarları**	**Çıktılar**	**Çıktı Miktarları**
Geleneksel pres Prosesi	Zeytin Yıkama suyu Enerji	1 L 0.1-0.12 m^3 40-63 kWh	Yağ, Katı atık (%25 su + % 6 yağ) Karasu (% 88 su)	~200 kg ~ 400 kg ~ 600 L
3-Fazlı Dekantör	Zeytin Yıkama suyu, Dekantörü temizleme suyu, Yağdaki safsızlıkları yıkama suyu Enerji	1 t 0.1 – 0.12 m^3 0.5-1 m^3 ~10 L 90 – 117 kWh	Yağ Katı atık (%50 su + % 4 yağ) Atıksu (% 94 su + % 1 yağ)	200 kg 500-600 kg 1000-1200 L
2-Fazlı Dekantör	Zeytin Yıkama suyu Enerji	1 t 0.1-0.12 < 90-117 kWh	Yağ Katı atık (%60 su + % 3 yağ)	200 kg 800-950 kg

Her zeytinyağı işletmesinin atıksu karakteri, zeytininin yetiştirildiği bölgenin toprak ve iklim özelliklerine, ayrıca işletmede kullanılan suyun kimyasal özelliklerine bağlı olarak büyük farklılıklar göstermektedir. Çizelge 2.4'de zeytin karasuyunun kirletici parametrelerinin aralıkları verilmiştir (Improlive, 1998).

Çizelge 2.4. Zeytinyağı üretimi atıksularının (karasu) kirlilik karakteristiklerine ilişkin literatür verilerinin özeti

Parametre	Birim	Pompei (1974)	Fiestas (1981)	Steegmans (1992)	Hamadi (1993)	Andreozzi (1998)
pH		-	4,7	5,3	3-5,9	5,09
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(g/L)	195	-	108,6	40-220	121,8
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ)	(g/L)	38,44	-	41,3	23-100	-
Toplam Katı Madde (TKM)	(g/L)	-	1-3	19,2	1-20	102,5
Organik katı madde	(g/L)	-	-	16,7	-	81,6
Yağ vegres	(g/L)	-	-	2,33	1-23	9,8
Poli Fenoller	(g/L)	17,5	3-8	0,002	5-80	6,2
Uçucu Organik Asitler	(g/L)	-	5-10	0,78	0,8-10	0,96
Toplam Azot	(g/L)	0,81	0,3-0,6	0,6	0,3-1,2	0,95

- **Zeytin Bitki Özsuyu (Karasu),** dünyanın pek çok yerinde büyük bir problem oluşturmaktadır. Çoğu ülkede tarıma dayalı endüstriyel atıkların, kanalizasyona, nehirlere ve atıksulara deşarjında kısıtlamalar bulunmaktadır. Bazı ülkelerde, belli miktarlardaki zeytin karasuyu zeytin üretim alanlarına sulama amaçlı verilmektedir. Karasu değerli iz elementleri ve potasyum, fosfor vb. ile organik bileşikleri içerir. Atıksulardaki bazı bileşenler değerli antioksidantlardır. Son zamanlarda, karasu ilaçlarda da kullanılmaktadır.
- **Zeytin Katı Atıkları ve Zeytin Çekirdeği,** zeytinin üretiminde presleme esnasında oluşmaktadır. Zeytin katı atıkları ve zeytin çekirdeği ısıtma, yapı malzemesi yada aktif mangal kömürü olarak kullanılabilmektedir.
- **Ham Zeytin Keki,** zeytinlerin ilk olarak klasik ve sürekli yöntemler ile preslenmesinden sonra geriye kalan kalıntıdır. Kekin içerisinde azda miktarda da olsa yağ bulunmaktadır. Eğer elde edilen bu keke başka bir işlem uygulanmayacaksa, ham zeytin keki genellikle ısıtma, hayvan yemi ve zeytin üretimi için kullanılabilmektedir.

- **Tükenmiş Zeytin Keki,** ham zeytin kekinin solvent ekstraksiyonuna tabi tutlması sonucu oluşam kalıntıdır. Bu kek de; ısıtma hayvan yemi ve zeytin üretimi için kullanılabilmektedir.
- **Çekirdeği Ayrılmış Zeytin Keki,** işlenmiş kekten, içerisinde kalan parçalanmış zeytin tohumlarının çıkarılması sonucu oluşan kektir. Bu kek de; ısıtma hayvan yemi ve zeytin üretimi için kullanılabilmektedir.
- **Sulu Pirina,** tüm işlemlerden önce kekin içerisinden parçalanmış zeytin tohumlarının çıkarılması sonucu oluşan keke sulu pirina adı verilir (Şengül ve diğerleri, 2003).

Zeytinyağı üretiminden oluşan atıksu (karasu), aşağıdaki tipik özelliklere sahiptir (Skerratt-Ammar , 1998)

• Koyu kahverengi – menekşe tonlarında ve hatta siyah renkte,
• Kuvvetli zeytin yağı kokusuna sahip,
• KOİ/$BOİ_5$ oranı 2,5 – 5 arasında ve KOİdeğeri 220 g/L'ye kadar çıkabilen,
• pH'ları 3 – 5,9 arasında değişen asidik,
• Yüksek polifenol içeriği (3 – 80 g/L),
• Yüksek katı madde içeriği (20 g/L'ye kadar),
• Lipidler,
• Pektik bileşikler,
• Önemli miktarda potasyum, magnezyum ve fosfat tuzları
• Karbonhidratça zengin



Şekil 2.2. Zeytinyağı atık suyu (karasu)

- **Karasu;** asidik pH ve yüksek organik madde içeriğine sahiptir. Ayrıca, askıda katı madde (AKM), pektinler, şeker, fenol bileşikleri ve bitkisel yağları da yüksek miktarlarda içermektedir. Diğer taraftan, bu tür atıksular içerdiği aromatik bileşikler, basit ve kompleks şekerlerden dolayı, yüksek enerji kaynağı potansiyeline sahiptirler. Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuların bileşimleri Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuların bileşimleri (Şengül, 1991)

Parametre	**Klasik Yöntemle Atılan Karasu**	**Sürekli Yöntemle 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 (mg /L)	120 000-130 000	40 000
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	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 ve gres	% 0.03 – 10	% 0.5 – 2.3

2.5. Zeytin Karasuyunun Arıtımında Uygulanan Yöntemler

Zeytinyağı üretimi sonrasında açığa çıkan atıksuyun miktarı üretim türüne bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Oluşan atıksular, karasu olarak tanımlanmaktadır. Karasu; süspanse katı maddeleri, polifenolleri, lipidleri, çözünmüş mineral tuzları gibi kirletici özelliği yüksek olan maddeleri içermektedir (Oktav ve diğerleri, 2001).

Zeytinyağı üretimi sırasında oluşan bu atıksuların pH'ı asidik olup, organik madde içeriği yüksektir. Karasu; askıda katı madde, şeker, fenol ve bitkisel yağ içeriği açısından zengindir. Zeytinyağı üretimi sırasında sıvı yan ürün olarak açığa çıkan karasu, çevre kirliliği yaratması nedeniyle ayrı bir öneme sahiptir. Üretim sırasında zeytin hammaddesi dışında herhangi bir madde kullanılmamasına rağmen, oluşan karasuyun; organik madde içeriği çok yüksektir.

Karasuyun kirletici etkisinin yok edilmesi veya azaltılması için bugüne kadar pek çok çalışma yapılmış, farklı arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Karasuyun arıtımı ve bertarafı amacıyla çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Toprağa sızdırma ve gübre olarak kullanma, kompost üretiminde kullanma, buharlaşma ve sızma için araziye boşaltma, lagünlerde buharlaştırma, katı yakıt elde etmek, fizikokimyasal arıtma, kimyasal arıtma, aerobik biyolojik arıtma, anaerobik biyolojik arıtma, karasu çamurunun stabilizasyonu, fermentasyona tabi tutularak değerli son ürünlere dönüştürme, tek hücre proteini elde etmek, buharlaştırmak, membran prosesler ile arıtmak, bugüne kadar karasu arıtımında ve bertaraf edilmesinde uygulanan yöntemler olarak sıralanabilir (Kasırga, 1998).

Karasuların uygun toplama havuzlarında depolanıp, birkaç ay tutulması ve buharlaştırılması, karasuların bertaraf edilmesinde en çok uygulanan yöntemlerinden birisidir. Bu uygulama İspanya'da yaygındır. Karasuyun arıtımı için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Termal yöntemler (buharlaştırma ve yakma), lagünde buharlaştırma ya da sulama amaçlı kullanma, flotasyon/çökeltim, ultrafiltrasyon, membran filtrasyon ve ters osmoz, anaerobik ve aerobik biyolojik arıtma, kimyasal ve elektokimyasal arıtma, hayvan yemi olarak kullanma, adsorpsiyon, elektroliz uygulanan yöntemler arasında yer almaktadır (Oktav, 2001).

Karasuyun anaerobik olarak arıtılmasında, anaerobik doldur-boşalt tipi çürütücüler, yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler kullanılmaktadır (Şengül ve diğerleri, 1996).

Karasu ile yapılan bir kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, ferriklorür, alüm, ferrosülfat+kireç, ferrosülfat+kireç+anyonik polielektrolit, sülfürik asit, kireç+anyonik polielektrolit ayrı ayrı denenerek, % 50 mertebesinde KOİ ve % 90 mertebesinde AKM giderimi elde edilmiştir (Samsunlu ve diğerleri, 1998).

Geleneksel yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden açığa çıkan karasuyun kirlilik karakteristiği oldukça yüksektir (100-200 gr KOİ/L). Distilasyon yöntemi gibi proses sonrasında konsantre katı kısmın oluştuğu yöntemler, bu tür atıksular için uygundur. Ultrafiltrasyon ve ters osmoz ise atıksuyun yüksek tuz konsantrasyonu nedeniyle uygun değildir. Sürekli yöntemde oluşan atıksu daha seyreltik haldedir. Zeytinyağı üretimindeki son teknolojik gelişmeler sayesinde atıksu miktarı, atıksuyun pirina içinde yer alması sayesinde sıfıra inmektedir. Bu üretim tekniği avantajlı gibi görünse de, sulu pirinanın yakılması için gereken enerji oldukça yüksektir (Rozzi ve diğerleri, 1996).

2.5.1. Karasuyun fiziksel yöntemlerle arıtımı

Zeytinyağı endüstrisi atıksuları (karasu), yüksek konsatrasyonlardaki KOİ, BOİ ve Fenol içeriğiyle karakterize edilebilir. Karasuyun fiziksel arıtımı amacıyla pek çok yöntem kullanılmaktadır. Santrifüjleme, çökeltim, filtrasyon, adsorpsiyon, buharlaştırma, distilasyon, havalandırma bu su için uygulanabilecek fiziksel ve fizikokimyasal arıtım yöntemleridir. Al-Malah ve arkadaşları, 2000, yaptıkları çalışmada karasuya önce santrifüjleme ve filtrasyon gibi işlemler uygulamışlar, daha sonra aktif hale getirilmiş kilden geçirmek suretiyle adsorpsiyona tabi tutmuşlardır. Bu işlem sonrasında elde edilen giderme verimleri fenol için % 81, organik madde için % 71'tir.

2.5.1.1. Karasuyun adsorpsiyon yöntemi ile arıtımı

Adsorpsiyon yöntemi, suda bulunan çözünmüş organik kirliliklerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Zeytinyağı endüstrisi atıksularına renk veren bileşenler, biyolojik olarak ayrışamayan bileşikler, bakteriler ve biyolojik arıtımı inhibe edici bileşikler adsorpsiyon yöntemiyle aktif karbonla giderilebilmektedir, ancak aktif karbonun yeniden kullanımı mümkün değildir. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan aktif karbon yakılacağı için, çok fazla katı atık oluşacaktır. Ayrıca bu atıkların yanması sonrasında oluşan yanma gazları da kirli olacaktır. Ayrıca yetişmiş personele ihtiyaç vardır. Tüm bunlar adsorpsiyon metodunun dezavantajları arasında yer almaktadır (Samsunlu ve diğerleri, 1998).

2.5.1.2. Karasuyun sulama ve gübre amaçlı kullanımı

Zeytinyağı atıksularının sulama amaçlı kullanımı hususu; İtalya, İspanya gibi ülkelerde gündeme gelmiştir. Karasu, fenolik toksik maddeleri içermektedir. Doğrudan toprağa deşarjından önce, toksik özellikleri göz önüne alınmalı, kontrollü boşaltım yapılmalıdır. İtalyan bilim adamları, karasuların tarım topraklarına belli hacimlerde verildiğinde, sadece zeytin ağaçlarına değil, aynı zamanda bağlara, mısır ve ayçiçeği üretimine de, gübre olarak olumlu etki yaptığını göstermişlerdir (Şengül ve diğerleri, 2000).

Özellikle İtalya'da karasuyun tarımsal arazilerde sulama amaçlı kullanımı konusu önem kazanmıştır. 11 Kasım 1996 tarih ve 547 sayılı kanunla yağ çıkarma fabrikalarının vejetasyon sularının boşaltılmasına ilişkin yeni hükümler ortaya konmuştur. (İtalyan Cumhuriyeti Resmi Gazetesi, 1996).

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. Karasu 100 m^3/hektar/yıl gibi düşük hacimlerde araziye verildiğinde ise, toprağın biyolojik çürütücü gibi çalışıp, karasuyu arıttığı belirlenmiştir (Demicheli, 1996).

2.5.1.3. Buharlaştırma, hidroliz, oksidasyon, ultrafiltrasyon (eho) yöntemi

Buharlaştırma, hidroliz ve oksidasyon kademelerinden oluşmaktadır. Atıksu içeriğindeki bileşikler, kontrollü bir ısı verilmesi ile önce hidrolize edilir ve daha sonra hava ile okside edilir (Improlive, 2000).

2.5.1.4. Membran filtrasyon prosesi

Klasik biyolojik atıksu arıtma yöntemleri, arıtılacak olan endüstriyel atıksu yüksek toksisiteye sahipse veya biyolojik olarak ayrışamayan atıkları içeriyorsa, yetersiz kalmaktadır. Böyle durumlarda kimyasal veya fiziksel prosesler kullanılarak, klasik arıtmanın eksiği giderilmelidir. Karasuyun arıtımında, kaba filtrasyondan sonra, membran filtrasyon yöntemi (ters ozmoz veya ultrafiltrasyon) kullanılabilir. Membran filtrasyonda atıksu iki faza ayrılır. Ön arıtımdan geçirilmiş karasu, membran filtrasyon ünitesinden geçirildikten sonra; permeat (arıtılmış su) ve çamur (konsentrat veya retentat) elde edilir. Çamur; düzenli depolama alanına veya yakma tesisine gönderilebilir (Şengül ve diğerleri, 2003).

Membran proseslerin kullanımı kısıtlayan en önemli unsur, konsantrasyon faktörünün sınırlayıcılığıdır. Atıksular, distilasyon prosesine kıyasla daha az konsantre olurlar. Bunun yanında oluşan son ürünlerin (katı ve sıvı kısım) bertaraf edilmeden önce başka işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Sıvı kısmın, KOİ konsantrasyonunun kabul edilebilir değerlerin üzerinde olması nedeniyle son arıtımdan geçirilmesi gerekmektedir (Improlive, 2000).

2.5.1.5. Elektroliz yöntemi

Elektroliz yöntemi, anotta titanyum/platinyum, katotta ise paslanmaz çeliğin kullanıldığı bir elektrolitik oksidasyon metodudur. Bu metodun zeytinyağı endüstrisi atıksuları için kullanımı hala laboratuvar ölçeklidir. Laboratuar ölçekli oluşturulan kesikli sistemde, 10 saat süre ile elektroliz yapılmış, sırasıyla % 93 KOİ, % 80.4 TOK, % 80.4 uçucu katı madde, % 99.4 toplam fenol giderimi sağlanmıştır. Bu yöntemin en önemli dezavantajı çok pahalı olmasıdır. 3 saatte 4.73 kWh/kg enerji

gerekmektedir. 10 saatlik elektroliz süresi için 15 kWh/kg enerji ihtiyacı bulunmaktadır. Bu da 1 m^3 su için 15000 kWh elektrik tüketimi demektir. Distilasyon prosesinde bile teorik 700 kwh/m^3 civarında enerji ihtiyacı olması, elektroliz yönteminin karasuyun tamamen oksitlenmesi için uygun bir yöntem olmadığını göstermektedir (Şengül ve diğerleri, 2003).

Zeytinyağı üretimi sonrasında açığa çıkan karasu, elektro-kimyasal metotla da arıtılmıştır. Bu yöntemde, Ti/Pt anot, paslanmaz çelik 304 katot olarak kullanılmıştır. Bu teknikte % 4'lük NaCl çözeltisi atıksuya elektrolit olarak eklenmiş ve bu karışım elektrolitik hücrelerden geçirilmiştir. Yüksek oksitleme yeteneğine sahip kimyasallar oluşmuş (klor, oksijen, hidroksil radikalleri ve diğer oksidantlar) ve organik bileşikler karbondioksit ve suya oksitlenmiştir. Laboratuvar ölçekli oluşturulan kesikli sistemde deneyler yapılmıştır. 1 ve 10 saat süre ile, 0.26 A/cm^2'de elektroliz yapılmış, sırasıyla % 41- 93 KOİ, % 20 – 80.4 TOK, %1 – 80.4 uçucu katı madde, % 50 – 99.4 toplam fenol giderimi sağlanmıştır. Ortalama enerji ihtiyacı 1 saatlik elektroliz süresi için 1.273 kwh/kg giderilen KOİ, 10 saat için ise 12.3 kwh/kg giderilen KOİ'dir. Bu sonuçlar, elektroliz yönteminin karasuyun tamamen oksitlenmesi için uygun bir yöntem olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, elektroliz yöntemi, karasuyun toksik bileşenlerinin giderilmesi için, bir ön arıtım yöntemi olarak kullanılabilir (Israilides ve diğerleri, 1997).

2.5.1.6. Karasuyun doğal yolla buharlaştırılması (lagünlerde buharlaştırma)

Zeytinyağı üretimi, yılın belli zamanlarında yapılmaktadır. Bu tür agro-endüstrilerde genellikle atıksuların lagünlere verilip buharlaştırılarak arıtılması yoluna gidilmektedir. Bu yöntem, İspanya'da Çevre Koruma Otoriteleri tarafından karasuyun alıcı ortamlara verilmesini önlemek amacıyla uygulanmaktadır. Lagün hacimleri 2 ton zeytin için 1 m3 olarak öngörülmüştür (Kasırga, 1998).

Geniş alanlara ihtiyaç duyulması ve bu tür alanların her zaman yağ fabrikalarının yakınında bulunamaması nedeniyle, atıksuların lagünlere taşınma sorunu ortaya çıkmış, ayrıca atıksuyun sızma olasılığı sonucunda, yeraltı suyunun kirlenme riski oluşmuştur. Bu sebeple karasuyun lagünlerde buharlaştırılmasına

zamanla karşı çıkılmıştır. Akdeniz ülkelerinin çoğu, proses sonrasında açığa çıkan karasuyu buharlaşma lagünlerine boşaltmaktadırlar. Lagünleme yönteminde KOİ giderme verimi düşük, alan gereksinimi yüksek, maliyeti düşüktür. İspanya'da geliştirilen yeni buharlaşma prosesleri doğal hava ile karasuyun buharlaştırılması prensibine dayanmaktadır. Karasu, üzerinde özel delikler açılmış plakalardan spreylenmektedir. Bu sayede hava ile temas yüzeyi artmakta, panellerin etrafını çevreleyen hava sayesinde su buharlaşmaktadır. Bu sistemin enerji ihtiyacı geri devir pompalarıyla sınırlıdır. Hava koşullarının yağışlı olması durumunda bu yöntem uygun değildir. Oluşabilecek koku sorunu da bir diğer dezavantajdır. Karasuyun oldukça güçlü ve istenmeyen kokusu nedeniyle tesisler yerleşim yerlerinden uzağa inşa edilmeli, rüzgar ile kokunun taşınmamasına da dikkat edilmelidir (Rozzi&Malpei, 1996).

2.5.1.7. Karasuyun distilasyon yöntemi ile arıtımı

Distilasyon ve buharlaştırma işlemlerinde karasuyun organik ve inorganik madde içeriği, su muhtevası buharlaştırma suretiyle konsantre hale getirilmektedir. Suyun buharlaştırılması için gereken enerji doğal ya da yapay yollardan sağlanabilir. Bu yöntemlerin önemli dezavantajları oluşacak emisyonların arıtımıyla ilgilidir. İlk problem konsantre hale getirilmiş olan katı kısmın bertarafıdır. Bu kısmın hayvan yemi olarak kullanılması, yüksek potasyum içeriği nedeniyle kısıtlanmıştır. Oluşan katı kısım, distilasyon düzeneğine enerji sağlamak amacıyla, yakıt olarakda kullanılabilir. Fakat proses sonrası açığa çıkacak olan gaz emisyonlarının hava kirliliği yaratma ihtimali gözönüne alınmalıdır. İkinci bir problem de sıvı kısım olan distilatla ilgilidir. Distilat tamamen saf bir sıvı değildir, uçucu yağ asitleri ve alkoller gibi uçucu bileşenleri içermektedir. Bu bileşenler distilatta 3-5 g/L gibi yüksek KOİ içeriğine neden olmaktadır. Bu nedenle distilasyon prosesinden geçen atıksuyun deşarjından veya yeniden kullanılmasından önce ilave arıtım yapılması gerekmektedir (Şengül ve diğerleri, 2003).

2.5.2. Karasuyun biyolojik yöntemlerle arıtımı

Karasu, zeytin özsuyunun seyrelmiş kısmı olması nedeniyle, biyolojik olarak kolayca parçalanabilir kabul edilebilir. Fakat karasuyun içeriğindeki polifenol ve lipidlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şeker ve uçucu asitlere göre daha düşüktür. Bu nedenle, karasuyun biyolojik arıtımı, kirliliklerin hızla parçalanmasını gerektirdiğinden ve arıtma tesisinin ekonomi açısından küçük olması gerektiğinden, oldukça zor olmaktadır (Rozzi&Malpei, 1996).

2.5.2.1. Karasuyun aerobik biyolojik arıtımı

Aerobik biyolojik prosesler, aerobik mikroorganizmaların, oksijen varlığında, kirlilikleri okside ederek parçalaması esasına dayanırlar. Organizmalar kirlilikleri kullanarak biomas ve çamur gibi yeni hücreler üretirler. Aktif çamur, damlatmalı filtre gibi aerobik prosesler genellikle atıksuda düşük konsantrasyonlarda bulunan çözünmüş ve kolloidal haldeki kirlilikleri arıtırlar. Prosesin etkili işletilmesi 1g KOİ/L gibi düşük konsantrasyonlarda mümkündür. Yüksek konsantrasyonlarda ki kirlilikler ise ancak yüksek alıkonma sürelerinde ve yüksek geri devir oranlarında arıtılabilir. Bu nedenle karasuyun aerobik biyolojik arıtımı, yüksek KOİ ve fenol içeriği nedeniyle, uygun değildir. Bunun yanı sıra, aerobik biyolojik arıtım sonrasında çok yüksek miktarlarda çamur oluşmaktadır. Ham atıksuyun KOİ konsantrasyonu 50 gr/L gibi oldukça yüksek değerlerde olduğundan, proses sonrası oluşacak çamur miktarı yaklaşık olarak arıtılan atıksu hacmine eşittir (Demichelli&Bontoux, 1996).

Zeytinyağı üretimi atıksuları, fenol bakımından zengin olup, biyolojik ayrışmayı inhibe etmekte ve belli ölçüde ekotoksisite göstermektedir. Bu nedenle karasuyun biyolojik arıtımı için fenolün eliminasyonu gereklidir. Karasuyun fenolik içeriği, bu konuda çalışan kişileri, aromatik bileşenleri giderebilen organizmaları kullanmaya yöneltmiştir. Garcia ve diğerlerinin,2000, yapmış olduğu bir çalışmada karasuyun yapısında bulunan fenolü giderebilen değişik mantar türleri kullanılmıştır. Fenol giderimi, karasuyun içeriğinde bulunan organik maddelerin tüketimiyle ilgilidir. Bu durum, fenolü diğer mevcut diğer organik bileşiklerden ayırıp giderebilecek organizma türlerinin seçimini gerektirmektedir. Kullanılacak olan

organizmalar sırasıyla Phanerochaete chrysosporium, Aspergillus niger, Aspergillus terreus olmalıdır. Aerobik arıtma ile elde edilen %80 mertebesindeki KOI gideriminin 24 saatlik bir reaktörde gerçekleştirilmesi, yöntemin umut verici olduğunu gösterir (Scioli&Vollaro,1997). Ancak bu verimin laboratuvar koşullarında ve özel bakteri kullanımı ile gerçekleştiğini belirtmek gerekir. Tüketilen oksijenin suya aynı hızda verilebilmesi için, % 20-25 gibi yüksek verimli difüzörler veya saf oksijen kullanılması gerekir.

2.5.2.2. Karasuyun anaerobik biyolojik arıtımı

Anaerobik arıtım teknolojileri, KOİ derişimi 1500 mg/L'den büyük atıksuların arıtımında kullanılması, düşük miktarda atık çamur oluşturması (aerobik arıtımdan 20 kat az), proses sırasında açığa çıkan gazların kullanılabilmesi ve az yer işgal etmesi nedenleri ile, günümüzde sıkça kullanılmaktadır. Ancak, zeytinyağı üretimi atıksularının arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler sadece pilot ölçeklidir, gerçek uygulaması yoktur. Yapılan deneysel çalışmalarda, anaerobik ve aerobik arıtım alternatiflerinin, zeytinyağı üretimi atıksularında da kullanılabildiği görülmüştür. Anaerobik aktif çamur prosesiyle, UASB reaktörler kıyaslandığında, ikisinin de aynı sonuçları verdiği, sadece karasuyun ön arıtımı amacıyla kullanıldığı, sonrasında aerobik biyolojik arıtımın gerektiği görülmüştür (Improlive, 2002).

Karasuyun anaerobik arıtımı için öncelikle seyreltme yapmak gerekmektedir. Çünkü bu suyun içeriğindeki aromatik bileşenler ve lipidler metan bakterileri üzerinde toksik etki yaratmaktadır. Karasuyun *Aspergillus niger* ile ön arıtımı, bu suyun toksik etkisini azaltmakta, metan bakterilerinin daha iyi çalışmasını sağlamaktadır. (Hamdi, 1991).

Anaerobik biyolojik prosesler, oksijensiz ortamda organik maddelerin özel organizmalarca parçalanması esasına dayanır. Bu organizmaların büyüme hızları aerobik ortamda yaşayan organizmalardan daha yüksektir. Ayrıca anaerobik proses boyunca birden çok organizma çeşidi kullanılmaktadır. Bu da proses kontrolünün daha kolay olmasını sağlamaktadır.

Karasuyun arıtımında pek çok anaerobik proses kullanılabilmektedir: Anaerobik lagünleme, anaerobik kontakt prosesi, yukarı akışlı anaerobik çamur yatak

reaktör (UASB), anaerobik filtreler bu prosesler arasında yer almaktadır (Rozzi&Malpei, 1996)

Anaerobik Lagün

Anaerobik lagünleme, karasuyun diğer bir arıtma metodu ile arıtımından önce, yıl boyunca depolandığı bir metot olarak kullanılmaktadır. Bu metot ile ulaşılan arıtma verimleri % 20-30 ile, % 75-80 arasında değişirken, karasuyun alıkonma süresi 2-4 ay olmaktadır. Bu yöntemde lagünlerin üzerinin örtülerek, biyogaz elde edilmesi mümkün olmasına rağmen, literatürde bu konuda yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır (Ergüder ve diğerleri, 1999).

Anaerobik Kontakt Prosesi

Anaerobik kontakt prosesi, anaerobik aktif çamur sistemi olarakda tanımlanabilir. Yapılan literatür çalışmasında, hacimsel yükleme değerinin L= 2-4 kg KOİ / m^3.gün, hidrolik bekleme süresinin t hidrolik= 20-25 gün arasında olduğu durumlarda, % 80-85 KOİ giderme verimleri elde edilmiştir (Rozzi&Malpei, 1996).

Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Reaktör (UASB)

UASB reaktörler karasudan çok daha düşük kirlilik konsantrasyonlarına (3-6 kg KOİ/m^3) sahip atıksuların arıtımı için kullanılmaktadır. Bu nedenle karasuyun bu reaktörlerde arıtılması için, yüksek oranlarda seyreltilmesi gerekmektedir. İtalya'da pilot ve laboratuvar ölçekli yapılan çalışmalarda karasu 5 kg KOİ / m^3 değerine kadar seyreltilmiş, bu değer kademeli olarak 15 kg KOİ / m^3 değerine ulaşılana kadar arttırılmıştır. Karasu, azot bakımından yetersiz olduğu için, alkali kimyasal ilavesi de yapılmıştır. Maksimum KOİ giderme verimi % 70-75 olarak bulunmuştur. Bu reaktörde çamurun çok iyi çökelebildiği gözlenmiştir (Evcil,2005).

Anaerobik Filtreler

İtalya'da yürütülen laboratuvar ölçekli çalışmalarda, karasuyun anaerobik biyolojik arıtımı için anaerobik filtreler kullanılmıştır. Anaerobik filtreler, içinde doğal veya sentetik dolgu malzemesinin bulunduğu, bu malzeme üzerinde bakterilerin sabit biofilm formunda büyüdüğü bir ortamdır. Bu filtrelerin en önemli

avantajı, proses kontrolünün kolay olması ve değişken yükleme değerlerinin sorun yaratmamasıdır. Yapılan ilk çalışmada 1 haftadan kısa bir sürede, 9-18 kg KOİ / m^3 yükleme değerinde % 60-65 giderme verimi elde edilmiştir. Yine de, dolgu malzemesinin üst kısımlarında tıkanma olma ihtimali nedeniyle, bu proses çok uygun görünmemektedir. İtalya'da yapılan bir başka çalışmada, plastik dolgu malzemesiyle doldurulan 2 m^3 hacmindeki anaerobik filtre kullanılmıştır. 3-4 kg KOİ / m^3 yükleme değerinde, 3-4 günlük hidrolik bekleme süresinde, % 80 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Rozzi&Malpei, 1996).

2.5.2.3. Kompostlaştırma

Kompostlaştırma işlemi sonrasında CO_2, su buharı, mineraller ve stabilize olmuş organik madde oluşmaktadır. Bu nedenle, kompostlaştırma işlemi, karasuyun geri kullanımı için pratik ve ekolojik bir yöntemdir. Bu sayede karasu ve pirinanın, herhangi bir fitotoksik etkisi olmaksızın, organik gübre olarak kullanılması sağlanmaktadır (Monteoliva-Sanchez ve diğerleri, 1996). Ancak bu gübrenin pazarlanmasının olabilirliği hiç incelenmemiştir.

2.5.3. Karasuyun kimyasal yöntemlerle arıtımı

2.5.3.1. Kimyasal çökeltim

Karasuyun kimyasal arıtımı amacıyla kullanılan kimyasal bileşiklerden bazıları $FeCl_3$, H_2SO_4, HCl ve $Ca(OH)_2$'dir. Yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak genellikle $Ca(OH)_2$ kullanılmıştır. Lolos ve arkadaşları (1994), % 28 AKM, % 77 yağ-gres giderme verimi, Tsonis ve arkadaşları (1989) % 20-30 KOİ giderme verimi, Aktas ve arkadaşları (2001) % 42–46 KOİ, % 29–47 toplam katı madde, % 41–53 uçucu katı madde, % 95–96 % yağ-gres, % 63-74 polifenol, % 61–80 azot giderme verimleri elde etmişlerdir.

Mitrakas ve diğerleri, 1996, yaptıkları çalışmada karasuyun pH seviyesini H_2SO_4 ilavesiyle 2'ye getirmişler, asidik hale getirilmiş bu suyu santrifüjleyerek yağ-

gres ve KOİ giderme verimlerini incelemişlerdir. Bu işlemler sonrasında, % 47 yağ-gres ve % 68 KOİ giderme verimleri elde edilmiştir.

2.5.3.2. Kimyasal Oksidasyon

Hidroksil radikallerini açığa çıkararak KOİ ve fenol gideriminin sağlandığı ozonlama veya ileri oksidasyon teknikleri, karasu için de kullanılabilmektedir. Beltran ve arkadaşları 1999 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, ozon, hidrojen peroksit ve UV kombinasyonunu kullanmışlar, % 80 – 90 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir. Fenton Reaktifinin kullanıldığı bir başka kimyasal oksidasyon çalışmasında ise, 50 mg/L $FeSO_4$ ve 100 mg/L H_2O_2 ilavesi sonrasında % 70 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Beltran, 1999).

2.6. Fenton Oksidasyonu İle Arıtım Yönteminin Genel Esasları

Fenton metodu, 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından keşfedilmiş bir metottur. Fe^{2+} ve hidrojen peroksit (H_2O_2) arasındaki reaksiyonu açıklamıştır. Zincirleme reaksiyonlar sonucu hidroksil radikallerinin meydana geldiğini belirtmiştir. Oluşan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitleme gücüne sahiptirler. Hidrojen peroksit ferro iyonu sistemi “Fenton reaktifi” olarak bilinmektedir (Spetch ve diğerleri,1996). Atıksu arıtma tekniği olarak kullanılan Fenton prosesi, atıksu içerisinde oksitlenebilir formda bulunan maddelerin gideriminde, giderilen madde türüne bağlı olarak etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Fenton reaksiyonu, atıksu için tanımlanan KOİ, toksisite ve renk gibi kolektif parametrelerin gideriminde ve biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılmasında etkili olabilmektedir.

Fenton metoduyla yapılan arıtma işlemi aşağıdaki sırada gerçekleşmektedir (Kang ve diğerleri, 2000).

- Başlangıçta asidik koşullar sağlanır. Bunun için uygun pH aralığı 2-5 arasındadır.
- Önce Fe^{2+} tuzları, sonra hidrojen peroksit ilave edilerek, hidroksil radikalleri oluşturulur. Oksidasyonla organik yüksek moleküllü

maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşür. Fe^{2+} bu esnada Fe^{3+} 'e yükseltgenir.

- Reaksiyondan sonra, kireç veya sodyum hidroksit ile nötralizasyon yapılarak ortam pH'ı Fe^{3+} floklarının en uygun çökelebilme aralığı olan pH= 7- 8'e getirilir.
- Nötralizasyon sonrasında ortamdaki Fe^{3+} floklarının yeterince çökebilmesinin temin edildiği bir bekleme süresinin sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılır.

Bu yöntem, oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin avantajlarına sahip olmakla beraber, sudaki oksijen miktarını da arttırmaktadır. Çizelge 2.6. da Fenton metodunun avantajları ve olumsuzlukları verilmiştir.

Çizelge 2.6. Fenton Prosesinin Avantajları ve Olumsuzlukları

Avantajları	**Olumsuzlukları**
İlk yatırım maliyeti düşük	İlave kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtma için zehirlilik azalması	Çamurun bertaraf maliyeti
Farklı prosese uygulanabilirliği	Polimerizasyon reaksiyonları potansiyeli
Toksik ve dayanıklı bileşiklerin kısmen esnekliği	Normal kimyasal reaksiyonların devam etmesi
Ani başlatma süresi	Potansiyel korozyon problemleri
Düşük hidrolik bekleme süresi (1-2)	Köpük kontrolü
Kimyasal olarak inert çamur üretimi	Özel emniyet düşünceleri

Fenton reaksiyonu sadece KOİ, renk ve toksikliğin indirgenmesi açısından avantaj sağlamaktadır. Fakat "Fenton Çamuru" denilen çamurun oluşmasından dolayı problem oluşmaktadır. Fenton çamuru arıtılan veya rengi giderilen atıksudan kolayca ayrıştırılmakta fakat adsorbe edilen organik maddeler nedeni ile serbestçe boşaltılamamaktadır. Bu sorunu önlemek için Peroxid – Chemie GmbH şirketi Fe^{3+}

çamuru üretmeyen bir sistem geliştirmiştir (Fenton çamuru yeniden işleme sistemi-FSR). Bu sistemde, arıtılacak fabrika atıkları bir reaktöre pompalanmakta ve burada pH değeri 2 ile 4 arasına ayarlanmaktadır. Buna ek olarak, hidrojen peroksit ve Fe^{2+} solüsyonu reaktöre eklenmekte ve böylece OH^- köklerinin oluşması sağlanmaktadır. Bu şekilde organik kimyasal maddeler daha hafifi moleküllere veya (oksidasyonun tamamlanmasından sonra) CO_2 ve H_2O'ya dönüştürülmektedirler. Fenton reaksiyonu sırasında Fe^{2+}'nin ana bölümü Fe^{3+}'e oksitlenmekte ve sonraki nötrleştirmede pH=7-8 değerinde $Fe(OH)_3$ olarak çökelmektedir. Çamur bir tampon tank aracılığı ile bir ayırma ünitesine akmakta (çöktürme tankı. santrifüj. vb.)ve burada arıtılan su ayrıştırılıp sistemden dışarı atılmaktadır. Ayrıştırıcı koyulaştırılan çamur tampon tankına geri akmakta ve çamurun yoğunlaşması sağlanmaktadır. Bu yoğunlaştırılan çamurun küçük bir kısmı pH: 1 değerinde elektroliz ünitesinde yeniden işlenip, indirgen Fe^{3+} solüsyonu Fenton reaktörüne geri gönderilmektedir.

2.6.1. Fenton prosesinde oluşan kimyasal reaksiyonlar

Fenton reaksiyonu iki prosese ayrılabilir. İlk proses düşük pH değerinde (pH=3) başlangıç reaksiyonudur. İkinci proses yüksek pH değerinde (pH=7-8) gerçekleşen koagülasyondur. Fenton yöntemindeki kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

2.6.1.1. Redoks reaksiyonları

Fenton oksidasyonu reaksiyonunun temeli yüksek oksitleme kapasitesine sahip OH radikallerinin oluşumudur. Fenton reaksiyonunun mekanizması oldukça komplekstir ve kararlı sonuçlar alabilmek için optimum şartlar korunmalıdır. Fe^{2+} ve hidrojen peroksidin redoks reaksiyonları asidik koşullarda daha kararlıdır. Fenton oksidasyonu için en uygun değer olan pH 3-4 değeri sürekli kontrol edilerek stabil kalması sağlanmalıdır (Kang ve diğerleri,2000; Neyens ve diğerleri, 2003). Ferrus ve hidrojen peroksidin redoks reaksiyonları asidik koşullarda daha kararlıdır. Organik maddelerin ve ferrus iyonlarının var olduğu bir su ortamına hidrojen peroksit

verildiğinde aşağıdaki kompleks reaksiyonlar meydana gelir (Walling ve diğerleri, 1971).

$Fe^{2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3} + OH^{-} + HO$

$R\text{-}H + HO \rightarrow R + H_2O$

$R + H_2O_2 \rightarrow ROH + HO$

$Fe^{2} + HO \rightarrow Fe^{3} + OH^{-}$

Fenton oksidasyonu, reaksiyon esnasında yüksek oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikallerinin oluşumunu destekleyen ve aşağıdaki denklemle ifade edilen kimyasal mekanizmalar içermektedir (Chamarro ve diğerleri,2001).

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} + OH^{*}$ (1)

Ortamdaki Fe^{2+} hidroksil radikallerinin diğer bir reaksiyonuyla Fe^{3+}'e yükseltgenir

$RH + OH^{*} \rightarrow R^{*} + H_2O$ (2)

$R^{*} + Fe^{3+} \rightarrow R^{+} + Fe^{2+}$ (3)

$Fe^{2+} + OH^{*} \rightarrow OH^{-} + Fe^{3+}$ (4)

Fe^{3+} 'ün katalitik etkisiyle aşağıda belirtilen hidroksil ve hidroperoksil radikal oluşum mekanizmaları ile hidrojen peroksit bozunur.

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe\text{-}OOH^{2+} + H^{+}$ (5)

$Fe\text{-}OOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{*}$ (6)

$Fe^{2+} + HO_2^{*} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-}$ (7)

$Fe^{3+} + HO_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + O_2$ (8)

$OH^{*} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{*}$ (9)

2.6.1.2. Koagülasyon reaksiyonları

Organik maddelerin parçalanarak ürünlere dönüşmesi renk giderimi açısından da avantaj sağlamaktadır. Demir iyonları suya verildiği zaman hidroksil iyonları ile ferrik hidroksi kompleksleri oluşturur ve aşağıdaki koagülasyon reaksiyonları meydana gelir. (Kuo, 1992).

$$[Fe\ (H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+ \quad (10)$$

$$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_2O \rightarrow [Fe\ (H_2O)_4\ (OH)_2]4+ + H_3O^+ \quad (11)$$

$$2[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \rightarrow [Fe_2\ (H_2O)_8\ (OH)_2]^{4+} + 2\ H_2O \quad (12)$$

$$[Fe_2\ (H_2O)_8\ (OH)_2]^{4+} + H_2O \rightarrow [Fe_2\ (H_2O)_7\ (OH)_3]^{3+} + H_3O^+ \quad (13)$$

$$[Fe:(H;O)_7(OH)_3]^{3+} + [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \rightarrow [Fe_3(H_2O)_5(OH)_4]^{5+} + 2\ H_2O \quad (14)$$

2.6.2. Fenton prosesine etki eden faktörler

Sıcaklık, pH, demir sülfat ve hidrojen peroksit miktarlarındaki değişiklikler Fenton prosesinin arıtma verimliliğini etkileyen parametrelerdir.

2.6.2.1. pH etkisi

Asidik koşullarda redoks sistemi daha iyidir. Bazik bölgede verimin düşmesi; sulu Fe^{2+} iyonunun Fe^{3+} kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi seklinde açıklanır. pH değeri 3.5'tan düşük olduğu zaman, hidrojen peroksit ve Fe^{2+} daha kararlıdır. Fe^{2+} iyonları pH değeri 4'den yüksek olduğunda kararsızdır ve kolayca demir hidrokso kompleksleri üretmeye meyilli demir iyonları oluştururlar. Yüksek pH değerlerinde hidrojen peroksit, oksitleme yeteneği azaldığından kararsızdır (Buxton ve diğerleri,1988). Fe^{2+} iyonları ve hidrojen peroksidin kararsızlığı redoks sistemini etkilemektedir. $FeSO_4$ ilavesi ile pH değerinde düşme meydana gelir. Bunun sebebi içerisinde serbest halde H_2SO_4 bulundurmasıdır. H_2O_2

ilavesi ile pH'da daha büyük bir düşme meydana gelir. Organik maddelerin organik asitlere parçalanması da pH'nın düşmesine yol açar (Alnaizy ve diğerleri,2000). pH'ın değişimi sık sık kontrol edilerek reaksiyonun istenen düzeyde yürümesi sağlanmalıdır. pH'da düşme meydana gelmiyorsa H_2O_2'nin reaksiyonu inhibe edici tepkimelere meylettiği ifade edilebilir.

2.6.2.2. Sıcaklık etkisi

Yüksek sıcaklıkta giderim düşük sıcaklıktakinden daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık hidrojen peroksidin dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalır. Reaksiyon ilerleyen safhalarda sıcaklığın yükselmesine neden olabilir. Bu H_2O_2 dozunun 10-20 mg/L değerlerini aştığı durumlarda meydana gelir. Sıcaklığın 40-50 ^oC'nin üstüne çıkması H_2O_2'yi H_2O ve O_2'ye bozunduracağından oksidasyon verimliliği düşer. Fenton uygulaması için optimum sıcaklık aralığı 20-40 °C'dir (Maletzky ve diğerleri, 1998).

2.6.2.3. Demir sülfat miktarının etkisi

Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından Fenton Reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Demir sülfat dozunun artması veya azalması giderme veriminde etkilidir. Daha yüksek dozaj, daha iyi etki demektir. Demir sülfat dozunun artması, redoks reaksiyonunun tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olur. Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hızı artmaktadır. Ancak öyle bir konsantrasyona ulaşılır ki bundan sonra ilave edilen demir iyonu verimi artırıcı etkide bulunamaz (Bali, 2003). Tespit edilen bu konsantrasyon, organikleri içeren atıksu numunesi için Fenton uygulamasındaki optimum demir dozunu ifade eder.

2.6.2.4. Hidrojen peroksit miktarının etkisi

Hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında giderme verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür. Arıtılmış suda hidrojen peroksit kalması girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır. Yüksek miktarda hidrojen peroksidin suda bulunması, yüksek KOİ demektir (Ancı, 2000).

Hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında renk giderme verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür (Yang ve diğerleri, 1998). Ağır kirlilik yüküne sahip kirli sularda başlangıçtaki demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır. Ancak artan oksidan konsantrasyonu arıtımı belli bir değere kadar olumlu etkilerken; belli bir konsantrasyondan sonra aşırı H_2O_2'nin OH. Radikalleri ile reaksiyona girerek (denklem 15) oksidasyon verimini önemli derecede düşürdüğü gözlemlenmiştir. (Buxton ve diğerleri, 1988).

$$H_2O_2 + {}^{*}OH \rightarrow HO_2{}^{*} + H_2O \qquad (15)$$

Yukarıda verilen reaksiyona göre oluşan $HO_2{}^{*}$ serbest radikali de zincir reaksiyonlarını devam ettirir, ancak OH^{*} radikaline göre daha düşük bir oksidan potansiyeline sahiptir. Bu nedenle arıtım performansını, başka bir deyişle KOİ giderim verimini arttırmak için H_2O_2 konsantrasyonunun uygun (optimum) bir değere ayarlanması çok önemlidir (Tuhkanen, 2005). Ayrıca arıtılmış suda hidrojen peroksit kalması KOİ analizlerine pozitif girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır (Acarbacan , 2002).

2.6.2.5. Demir iyonu türünün etkisi

Ortamda reaksiyon için yeteri kadar organik madde ve H_2O_2 bulunması durumunda katalitik dönüşüm zinciri derhal baslar. Reaksiyonları katalizlemek için Fe^{2+} veya Fe^{3+} tuzlarının olması bu durumda önem arz etmez. Ancak düşük hidrojen peroksit konsantrasyonların da (örneğin 10-25 mg/L H_2O_2 değerinden küçük) Fe^{2+}'nin daha başarılı olduğu gözlemlenmiştir (Pignatello, 1992).

2.6.2.6. Reaksiyon zamanının etkisi

Reaksiyon zamanı atıksudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir. Reaksiyonun tamamlandığını belirlemek zordur. Genelde reaksiyonun tamamlanabilmesi için, düşük organik içerikli atıksularda 1 saatin altında basarı sağlanırken, çok yüksek organik içerikli atıksularda 10-24 saat gibi yüksek süreler beklenebilmektedir (Montaser ve diğerleri,2001).

2.6.2.7. UV ışınlarının etkisi

UV ısınlarının fenton uygulamasına olan pozitif etkileri literatürde birçok Çalışma da belirtilmiştir. Bir örnek olarak, farklı ısın yoğunluklarında fenton uygulaması yapılmış olan bir çalışmada EQ 1023-4Z H.Peschl, cıva orta basınç lambası kullanılarak 160 kW/m^3'lük UV ışın yoğunluğunda TOK gideriminde %70'lik bir verim elde edilmiştir. Aynı deney karanlıkta tekrarlandığında verimin %17 mertebesinde kaldığı gözlemlenmiştir (Suri ve diğerleri,1993). Buradan açıkça UV ışınlı ortamın Fenton reaksiyonunun verimini artırdığı görülmektedir. Demir katalizör bulunmasa dahi UV ışınları H_2O_2'den hidroksil radikalleri oluşmasını sağlayabilmektedir (Ruppert ve diğerleri,1993).

2.6.3. Fenton oksidasyonunun modifikasyonları

Son yıllarda Fenton prosesinin verimini artırmak ve maliyeti azaltmak amacıyla bir takım modifikasyonlar geliştirilmiştir. Bunlar:

- Foto-Fenton (FF)
- Elektro-Fenton (EF)

Foto-Fenton Prosesi: Fenton oksidasyonunun bu modifikasyonunda katalizör olarak UV ışınları kullanılmaktadır. Bu sistemde UV ışınları Fenton reaksiyonlarına hız kazandırmakta ve Fe^{+3} türlerinin fotoindirgenmesi sonucu Fe^{+2}

miktarının artmasına yardımcı olmaktadır (Brillas ve diğerleri,2003). Maksimum absorpsiyon dalga boyunun 400 nm'den daha düşük olması nedeniyle aşağıdaki reaksiyon UV ışınlarının mevcudiyeti halinde gerçekleşmektedir (Reaksiyon 16) (Xie ve diğerleri,2000).

$$Fe^{+3} + h\nu + H_2O \rightarrow Fe^{+2} + OH^{*} + H^{+} \quad (16)$$

Elektro-Fenton Prosesi: Fenton prosesinin ikinci modifikasyonu elektro-Fenton (EF) olarak adlandırılmaktadır ve üç farklı türü mevcuttur.

- EF-H_2O_2: Bu türde katot üzerinde oksijenden iki elektron indirgenmesiyle elde edilen H_2O_2 ve sisteme ilave edilen Fe^{+2} kullanılmaktadır.
- EF-Feox: Bu türde sistemin Fe^{+2} ihtiyacı anot tarafından demirin oksidasyonu yoluyla üretilmekte ve H_2O_2 sisteme dışarıdan verilmektedir.
- Fenton çamuru yeniden işleme (FSR): Bu sistem bir Fenton reaktörü ve demir hidroksit çamurunun demir iyonlarına indirgendiği bir elektrolit hücreden oluşmaktadır (Chou ve diğerleri,1999).

EF uygulamalarının en önemli avantajı düşük çamur miktarı ve kimyasal ihtiyacı olmakla birlikte uygun elektrod seçimi ve enerji ihtiyacı önemli konulardır.

2.6.4. Fenton Oksidasyonu ile KOİ Giderimi Uygulama Örnekleri

Literatür incelendiğinde Fenton oksidasyonunun pek çok kirletici parametrenin arıtımı için kullanılmış olduğu görülmektedir.

Meriç, S. ve diğ.,(2004), sentetik atıksudan toksisiteye neden olan RB5 (Reactive Black 5) uzaklaştırmak için Fenton oksidasyonunu kullanmışlardır. Çalışmaları sırasında belirledikleri optimum koşullar altında %71-88 KOİ giderimi ve % 99 renk giderimi sağlamışlardır.

Aydın A.F. ve diğ.,(2002), yüksek KOİ, koyu renk ve biyolojik olarak parçalanamayan afyon alkoloidleri endüstrisi atıksuları için Fenton Oksidasyonun uygulanabilirliğini araştırmışlar ve Fenton oksidasyonu ile %90 KOİ giderimi, %95 renk giderimi sağlamışlardır

Tekin H. ve diğ., (2005), ilaç atıksuyunun biyolojik parçalanabilirliğini arttırmak amaçlı Fenton oksidasyonunu ön arıtım olarak kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada Fenton oksidasyonu sonucu %45-65 değerleri arasında KOİ giderim verimi elde etmişlerdir

Bae Kini ve ark., (1997), çöp sızıntı sularının arıtımında, aktif çamur sisteminde amonyağı nitrifikasyon ve denitrifikasyonla giderdikten sonra, KOİ giderimi için Fenton metodunu uygulamışlardır.

Fenton ayıracıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir (Kang ve diğerleri,1997).

Benatti ve ark., (1984) yaptıkları çalışmalarda Response surface metodunu kullanarak kimyasal atıksuyun Fenton oksidasyonuyla optimizasyon çalışmalarını yapmışlardır; hidrojen peroksit ve demir varlığında pH= 4 değerinde sürekli kontrol altında tutularak, [KOİ]:[H_2O_2]= 1:9 ve [H_2O_2]: [Fe^{2+}]= 4.5:1 oranlarında %92.3 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir.

Kank ve ark. (2000) yılında tekstil atıksularında renk giderimi için fenton metodu denemişlerdir. Optimum pH 3,5 ta Fe^{+2} dozu 20 mg/L ve H_2O_2 dozu 100mg/L olarak kullanmışlar 30 dk reaksiyon süresi sonunda renk giderimi %96 olmasına rağmen KOİ giderim verimi %36 olarak kalmıştır.

Huang ve ark. (1999) yılında petrokimyasal atıksularda fenton ve elektro-fenton yönteminin uygulanabilirliğini araştırmışlar ve sonuçları mukayese etmişlerdir. Çalışmalar neticesinde iki fenton uygulamasında da Optimum pH=3,5 Fe^{+2} dozu =1200 mg/L ve H_2O_2 dozu = 600mg/L olarak kullanılmıştır. Klasik fenton uygulamasında KOİ giderim verimi %35 elektro-fenton uygulamasında ise KOİ giderim verimi %86 olarak bulunmuştur.

Lau ve ark (2001) yılında yaptıkları çalışmalarında klasik fenton yöntemiyle sızıntı sularının arıtılabilirliğini araştırmışlardır. 1g KOİ basına 0,28 g Fe^{+2} ve 0,18 g H_2O_2 kullanılmasını önermişlerdir. Ayrıca optimum Fe^{+2} dozu =300 mg/L ve H_2O_2 dozu = 200 mg/L olarak bulmuşlardır. Bu şartlar altında fenton uygulamasında KOİ girişi 15700 mg/L iken KOİ çıkısı 447 mg/L kadar düşmüştür.

Sheu ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmalarda üretim sırasında kostik kullanan bir Olefin tesisi atıksuyunun arıtımı incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde

edilen optimum pH= 1,8-2,4 optimum reaksiyon süresi 50 dk optimum sıcaklık 90^0C optimum Fe^{+2} dozu =200 mg/L ve H_2O_2 /KOİ oranı = 1/1 olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında KOİ giderme verimi % 99,5 elde edilmiştir.

Martinez ve ark. 2003 yılında yaptıkları çalışmada KOİ değeri oldukça yüksek (362000 mg/L) ilaç atıksuyuna ön arıtma olarak Fenton prosesini uygulamışlardır. İyonları Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının yanında sıcaklık parametresini de optimize ettiklerinde KOİ giderimin de % 56,4 verim elde etmişlerdir.

Lau ve ark. (2001) anaerobik olarak arıtılmış sızıntı sularından Fenton koagülasyon prosesi ile organik madde giderimini araştırmışlardır. Çalışmada sızıntı suyunun anaerobik arıtımında reaktör olarak yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı kullanılmıştır. Bu şekilde arıtılan atıksuya Fenton prosesi ile ileri arıtım uygulamışlardır. 200 mg/L H_2O_2 ve 300 mg/L $FeSO_4$ ile anaerobik olarak arıtılan atıksuda kalan KOİ ' nin % 70'i giderilmiştir. Fenton oksidasyonu ile KOİ' nin % 14' ü giderilirken, koagülasyonla geriye kalan % 56'sının azaldığını tespit etmişlerdir.

Huang ve ark. 2001 yılında yaptıkları çalışmalarda yüksek kirlilik içeren bir atıksuyun elektro-fentonla arıtımını incelemişler ve çalışmalar sonucunda %98 lik bir KOİ giderim verimi elde etmişlerdir

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışmalarda Kullanılan Atıksu ve Özellikleri

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği üzerine yapılmış olan bu çalışmada Kilis ilinde faaliyet gösteren zeytinyağı fabrikasına ait dekantör ünitesi çıkışından temin edilen ham atıksu numunesi kullanılmıştır.

Zeytin toplanması sonbaharın sonu ve kış aylarının yağışlı ve çamurlu günlerinde yapıldığından daneler kirli ve ıslak olmaktadır. Kilis yöresinde genellikle sırıkla hasat yapıldığından yere düşen daneler kirlenir ve yerden toplanırken yaprak, filiz, taş ve toprakla beraber alınır. Gerek kirlenen danelerin temizlenmesi ve gerekse yabancı maddelerin arınabilmesi yıkama işlemi ile mümkündür. Zeytinleri yıkamada basınçlı su, titreşim elekli su içerisine hava vererek, zeytinleri hareket halinde tutan hidrofönematik tip çeşitli makineler kullanılmaktadır. Tesise getirilen zeytin meyvelerinin, önce içerisinde bulunan yabancı maddeler ayıklanır. Meyveler, içerisindeki taş vs. gibi ağır maddeler zeytinin ilerlediği, özel kıvamlı hazneden suyun dibine iner. Biriken ağır maddeler makinenin çalışması durdurulduktan sonra el tahrikli helezon yardımı ile dışarı atılır. Zeytin yıkama haznesinden geçerek ön kısımda bulunan vibrasyonlu eleğe gelir. Bu kısımda zeytin sudan ayrılarak besleme helezonu bunkerine dökülür.

Kırıcı haznesine helezonlu konveyör vasıtası ile iletilen zeytinler özel dizayn edilmiş çekiçler tarafından ezilmeye ve yanmaya maruz kalmadan parçalanarak kırılır. Kırılan zeytinler dağıtıcı helezon vasıtasıyla isteğe bağlı olarak malaksör karıştırıcının sağ ve sol gözlerine iletilir.

Malaksör, yatay karıştırıcı aralarında geçiş bağlantıları olan her bir 0.8 m^3 hacme sahip 2 şerli sıralı 6 gözden meydana gelmektedir. Zeytin hamuru bir gözden diğerine karıştırıcılar vasıtasıyla aktarılmaktadır. Hamur karıştırıcı helezonlar vasıtasıyla homojen hale gelir. Gözler etrafında bulunan su ceketleri içerisinde oluşan 35-38 ^oC su vasıtasıyla hamur ısıtılır. Ayrışma yoğunluğuna 35-45 dakikada ulaşmaktadır. Bu işlem yağ verimini artırmak amacıyla yapılır. Sistem kapalı

sistemdir, dışarıya buhar atılması söz konusu değildir. Hamur pompası, malaksör gözlerinden hamur geçiş haznesi vasıtasıyla zeytin hamurunun dekantöre sevki yapılır.

Dekantöre alınan hamur, tambur devrinin 300 devir/dakika çıkarması ile sistem santrifüj kuvvetler sonucunda yağ veriminin en yüksek düzeyde tutarak prinayı, suyu ve zeytinyağını birbirinden özgül ağırlıklarından faydalanarak ayrıştırılır. Hamur pompası ile iletilen hamur flowmetreden gelen 35-45 ^{o}C su ile beraber dekantör tamburu içerisine gelir. Su, tambur arkasındaki geçiş kanalından dekantörün alt haznesine oradan da dekantörün yanında bulunan vibrasyonlu eleğe gönderilir. Tamburun ön kısmında monte edilmiş olan şanzıman tambur ile iç helezon arasında belli bir devir farkı yaratarak prinanın sistemden dışarı atılmasını sağlamaktadır.

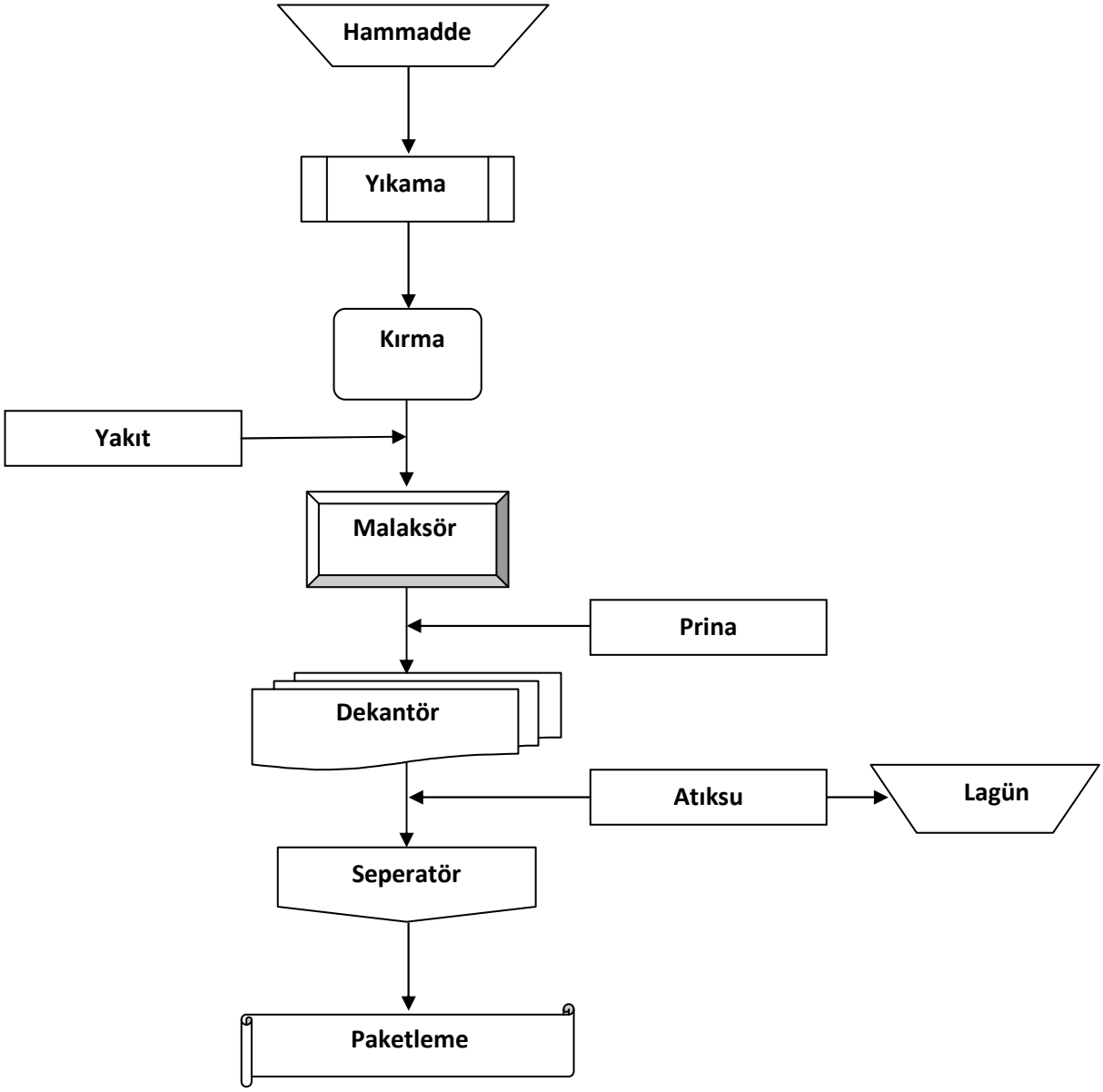
Yağ ve suyun içindeki tortuların tutulduğu elek kısmı ile suyun ve yağın toplanıp sevk edildiği 2 adet hazneden oluşmaktadır. Elek kısmına inen su içindeki tortular, özel dizayn edilmiş elek sacında tutulur. Su buradan alt hazneye inmekte ve alt kısımdaki geçiş kanalındaki sistem dışına tahliye edilmektedir. Yağ ise aynı şekilde, elek sacı üzerinde tortular tutulduktan sonra alt hazneye inmektedir. Buradan yağ pompası vasıtasıyla mikromize tortuları ayrıştırmak üzere separatöre sevk edilir. Elek sacında kalan tortular titreşim sonucunda yatay helezonlu konveyör içerisine dökülerek sistemden dışarı çıkarılır. Vibrasyonlu eleğin ön kısmında bulunan, aspiratör yardımı ile yağın buharı sistem dışına atılır. Prina, helezonlu konveyörler yardımıyla, bina dışına sevk edilip, orada yığın haline getirilir. Zeytin yağı içerisinde mikromize tortular bu sistemde santrifüj kuvvetler sonucunda ayrıştırılır. Ayrışma sonucu oluşan zeytinyağı tenekelere konularak satışa hazır hale getirilmektedir.

Sistem manuel çalışmaktadır ve kullanılan ekipmanlar iki faza uyumludur. Dekantör hem iki hemde üç fazlı çalışma özelliğine sahiptir. Malaksör, gözleri her biri 750 kg zeytin hamuru alma kapasitesine sahip 8 gözlü malaksördür. Fabrikanın ortalama çalışma süresi 2,5 ay, vardiya sayısı 3/gün, çalışma süresi 24 saat/gün ve işleme miktarı 3,33 ton/saat dir.

Prosesten oluşan karasu, taban ve yanları geçirimsiz bir tabaka ile kaplanmış, yan duvarları 1/3 oranında eğimli, max. Su derinliği 1,5 m olacak şekilde tasarlanmış lagüne gönderilmektedir (geçici depolama). Burada proses sıvı atıkları sıcaklığın

etkisi ile bir miktar buharlaşmaktadır. Bu sistemi yalnızca üretim sırasında çıkan atıksuların arıtılması amacı ile kullanılmaktadır. Evsel nitelikli diğer atıksular ise mevcut kanalizasyon sistemine verilmekte ve hiçbir arıtıma tabi tutulmamaktadır.

Çalışmalarda kullanılan atıksu lagüne verilmeden, dekantör ünitesi çıkışından temin edilmiştir. Çalışmalarda arıtma verimleri arasında kıyaslama yapabilmek için fenton oksidasyonun da, Fenton Reaktifi olarak $FeSO_4$ ve demir tozu kullanılarak arıtma çalışmaları yapılmıştır. Fenton oksidasyonun KOİ ve Fenol giderimine uygulanabilirliği bu ham atıksu numunesi üzerinde incelenmiştir.



Şekil 3.1. İş akış şeması

Çizelge 3.1. Zeytinyağı endüstrisi atıksularının alıcı ortama desarj standartları

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	250	230
YAĞ VE GRES	(mg/L)	60	40
pH	-	6-9	6-9

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Gıda sanayi atıksularının alıcı ortama desarj standartları Tablo 5.5: Sektör: Gıda Sanayii (Zeytinyağı ve Sabun Üretimi, Katı Yağ Rafinasyonu)

Çizelge 3.2. Ham atıksu numunesinin karakteristiği

Parametre	**Ölçüm Değeri**
pH	4,85
KOİ, mg/L	75936
Fenol, mg/L	290
TKM, mg/L	43364

3.2.Fenton Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları

Özellikleri belirlenen numunelere yapılacak olan Fenton uygulamaları ile optimizasyon çalışması hedeflenmiştir. İlk çalışmada Fenton Reaktifi olarak $FeSO_4$ ve H_2O_2 kullanılmış, ikinci çalışmada ise Modifiye Fenton çalışılmış, Fenton Reaktifi olarak Demir Tozu ve H_2O_2 kullanılarak arıtma verimleri arasında kıyaslama yapılmıştır.

3.2.1. Fenton prosesi

3.2.1.1. Optimizasyon çalışması

Karakterizasyon çalışması tamamlandıktan sonra Fenton oksidasyonu uygulanarak optimizasyon çalışması yapılmıştır. Literatürde Fenton uygulamalarında laboratuvar ölçekli çalışmalarda pH, $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozları için optimizasyon çalışmalarının yapıldığı bildirilmektedir. Bu çalışma kapsamında optimizasyon denemeleri aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

- ✓ ***pH optimizasyonu:*** Literatürden elde edilen bilgiye göre Fenton oksidasyonu için belirlenen optimum pH, 2.5-4 aralığındadır. Bu çalışmada ilk aşamada, optimum pH belirlemesi için sabit $FeSO_4$ ve Hidrojen peroksit (H_2O_2) dozlamaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre optimum pH belirlenmiştir.
- ✓ ***$FeSO_4.7H_2O$ Tuzu optimizasyonu:*** H_2O_2 dozu sabit tutularak her bir reaktöre farklı miktarlarda $FeSO_4$ uygulanarak oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Çökelme sonunda üst faz alınmış KOİ ve fenol analizleri yapılmıştır. Her bir $FeSO_4$ dozu için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile bir optimum doz belirlenmiştir.
- ✓ ***H_2O_2 dozu optimizasyonu:*** Bir önceki aşamada belirlenen optimum $FeSO_4$ dozu sabit tutularak her reaktöre farklı miktarlarda H_2O_2 dozlanmış ve aynı işlem sırası takip edilerek optimum H_2O_2 dozu belirlenmiştir.

3.2.1.2. Fenton oksidasyonu uygulaması

Fenton oksidasyonu için fenton reaktifi olarak $FeSO_4.7H_2O$ tuzu kullanılmış ve H_2O_2'in stok çözeltisi hazırlanmıştır. Fe^{2+} kaynağı olarak $FeSO_4.7H_2O$ tuzu tartılıp direk eklenmiştir ve H_2O_2 kaynağı olarak da %35'lik H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır. Dozlama $FeSO_4.7H_2O$ ile yapılmış, ancak eklenen miktar istenen Fe^{2+} miktarını sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. Çökelme öncesi pH ayarlamalarında ise 1

N NaOH ve 1 N H_2SO_4'den yararlanılarak nötralizasyon yapılmıştır. Deneyler jar test düzeneğinde (Şekil 3.2) ham atıksu numunesi için 500 ml'lik cam beherlerde 500 ml sıvı hacminde gerçekleştirilmiştir. Fenton oksidasyonu uygulaması şematik olarak Sekil 3.3'de görülmektedir ve sırasıyla aşağıdaki işlemlerden oluşmaktadır.

- ✓ pH ayarlaması
- ✓ Sisteme $FeSO_4.7H_2O$ ilavesi
- ✓ Sisteme H_2O_2 ilavesi
- ✓ Hızlı karıstırma (90 dk süreyle 90 devir/dk)
- ✓ Yavas karıstırma (5 dk süreyle 30 devir/dk)
- ✓ pH ayarlaması (7-8'e)
- ✓ Çökeltme (60 dk. süreyle)

3.2.2. Modifiye fenton prosesi

3.2.2.1. Optimizasyon çalışması

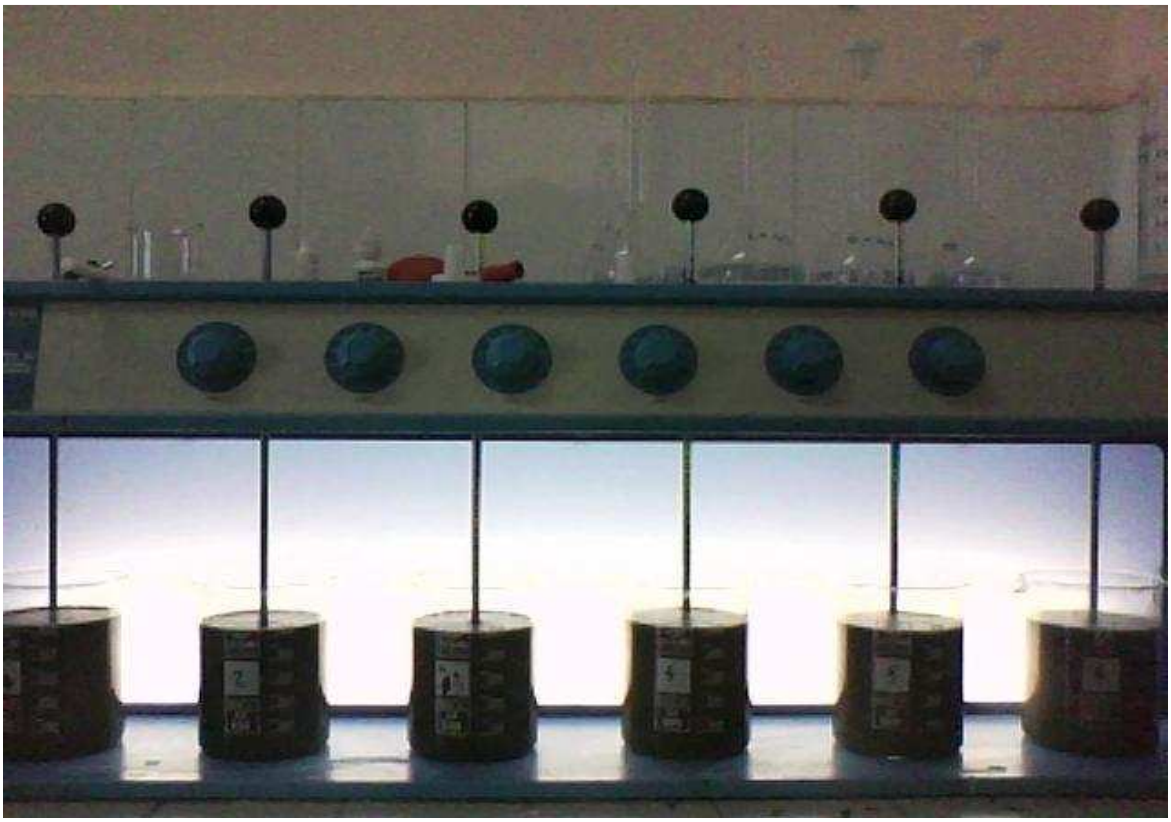
Karakterizasyon çalışması tamamlandıktan sonra Fenton oksidasyonu uygulanarak optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında optimizasyon denemeleri aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

- ✓ ***pH optimizasyonu:*** Literatürden elde edilen bilgiye göre Fenton oksidasyonu için belirlenen optimum pH, 2.5-4 aralığındadır. Bu çalışmada ilk aşamada, optimum pH belirlemesi için sabit Demir Tozu ve H_2O_2 dozlamaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre optimum pH belirlenmiştir.
- ✓ ***Demir Tozu optimizasyonu:*** H_2O_2 dozu sabit tutularak her bir reaktöre farklı miktarlarda Demir Tozu uygulanarak oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Çökelme sonunda üst faz alınmış KOI ve fenol analizleri yapılmıştır. Her bir Demir Tozu dozu için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile bir optimum doz belirlenmiştir.
- ✓ ***H_2O_2 dozu optimizasyonu:*** Bir önceki aşamada belirlenen optimum Demir Tozu sabit tutularak her reaktöre farklı miktarlarda H_2O_2 dozlanmış ve aynı işlem sırası takip edilerek optimum H_2O_2 dozu belirlenmiştir.

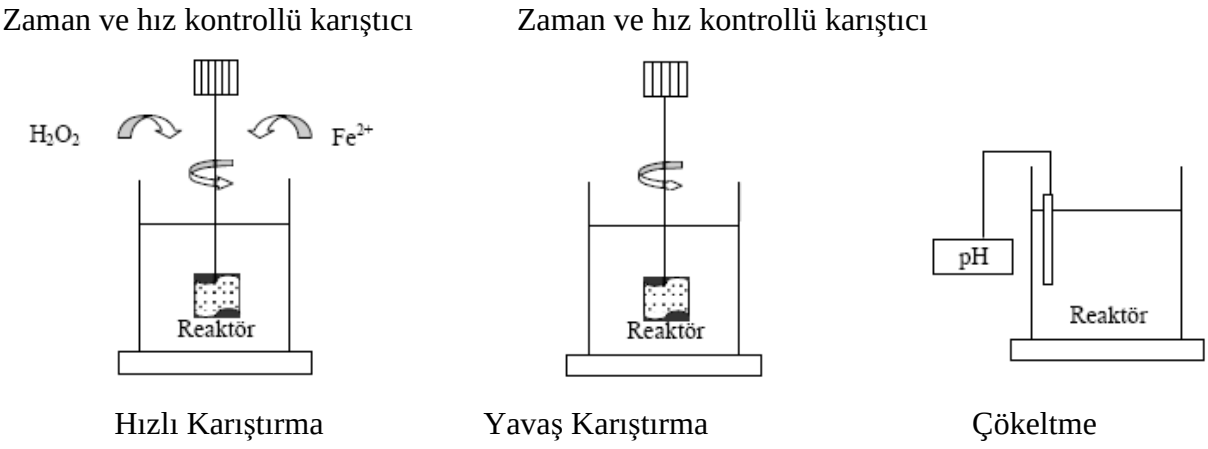
3.2.2.2. Fenton oksidasyonu uygulaması

Fenton oksidasyonu için fenton reaktifi olarak Demir Tozu kullanılmış ve H_2O_2'in stok çözeltisi hazırlanmıştır. Demir Tozu tartılıp direk eklenmiştir ve H_2O_2 kaynağı olarak da %35'lik H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır. Çökelme öncesi pH ayarlamalarında ise 1 N NaOH ve 1 N H_2SO_4'den yararlanılarak nötralizasyon yapılmıştır. Deneyler jar test düzeneğinde (Şekil 3.2) ham atıksu numunesi için 500 ml'lik cam beherlerde 500 ml sıvı hacminde gerçekleştirilmiştir. Fenton oksidasyonu uygulaması şematik olarak Şekil 3.3.'de görülmektedir ve sırasıyla aşağıdaki işlemlerden oluşmaktadır.

- ✓ pH ayarlaması
- ✓ Sisteme Demir Tozu ilavesi
- ✓ Sisteme H_2O_2 ilavesi
- ✓ Hızlı karıştırma (90 dk süreyle 90 devir/dk)
- ✓ Yavaş karıştırma (5 dk süreyle 30 devir/dk)
- ✓ pH ayarlaması (7-8'e)
- ✓ Çökeltme (60 dk. süreyle)



Şekil 3.2. Jar testi düzeneği



Şekil 3.3. Fenton Prosesi Jar test düzeneği çalışma mekanizması

3.3. Analizler ve Kullanılan Yöntemler

Arıtmada elde edilen verimleri ve isletme şartlarını takip etmek amacıyla KOİ ve Fenol analizleri yapılmıştır. KOİ analizleri titrimetrik metotla yapılmış olup, fenol analizleri için hazır kit kullanılmıştır.

Analizlerde kullanılan kimyasallar ve cihazlar şöyledir:

Ferroin İndikatörü: Pipet yardımıyla 10 ml ferroin alınarak üzerine 10 ml safsu eklenmiştir.

$K_2Cr_2O_7$ (Digestion) Çözeltisi: 250 ml safsu üzerine Önceden 103 ^{0}C'de iki saat süreyle kurutulmuş ve etüvde bekletilmiş $K_2Cr_2O_7$ den 2,4525 g tartılmış ve eklenmiştir. Daha sonra üzerine 83,5 ml derişik H_2SO_4 ilave edilip 500 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır.

Asit Çözeltisi: 5,06 g Ag_2SO_4 tartılarak 500 ml ye derişik H_2SO_4 ile tamamlanmıştır. 1-2 gün karıştırıcıda karıştırılarak bekletilmiştir.

Demir Amonyum Sülfat Çözeltisi:19,6 g Demir Amonyum Sülfat ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6(H_2O)$ tartılarak balon jojeye alınmıştır. Biraz safsu ile seyreltildikten sonra üzerine 20 ml H_2SO_4 ilave edilip 500 ml ye safsu ile tamamlanmıştır.

Peroksit (H_2O_2) Çözeltisi: %35 saflıkta ki H_2O_2 'den 25 ml alınıp üzerine 25 ml safsu eklenerek çözelti hazırlanmıştır.

6N H_2SO_4 Çözeltisi: Derişik sülfürik asitten 42 ml alınarak 250 ml'ye safsu ile tamamlanmıştır.

0,1N H_2SO_4 Çözeltisi: Derişik sülfürik asitten 0,7 ml alınarak 250 ml'ye safsu ile tamamlanmıştır.

6N NaOH Çözeltisi: 60 g NaOH tartılıp 250 ml saf su ile çözülmüştür.

0,1N NaOH Çözeltisi: 1 g NaOH tartılıp 250 ml saf su ile çözülmüştür.

Fenol Kiti: Fenol analizleri için, Lange marka LCK 346, 5-200 mg/L phenole kiti kullanılmıştır.

Spektrofotometre: Fenol ölçümleri, HACH lange DR 2800 marka spektrofotometre ile ölçülmüştür.

pH Metre : pH ayarlamaları ve nötralizasyon işlemleri için pH ölçümü, HACH marka HQ 40d Multiparameter ile gerçekleştirilmiştir.

Vakum Filtre Düzeneği: Fenton oksidayon uygulamasından sonra KOİ ve Fenol ölçümleri için artımı gerçekleştirilen karasu, KnF Neuberger marka Vakum Filtre ile süzülmüştür.



Şekil 3.4. Çalışmalarda kullanılan KnF Neuberger marka Vakum Filtre Düzeneği

Karıştırıcı: Deneylerde Velp Scientitifica marka karıştıcı kullanılmıştır.

Isıtıcı: KOİ ölçümleri için Velp Scientitifica, ECO 8 ve ECO 25 Thermoreactor kullanılmıştır.

Hassas Terazi: Tartımlarda Sartorius TE214 S marka hassas terazi kullanılmıştır.

Jar Testi: FC6S Velp Scientifica marka jar testi cihazı ile fenton oksidasyon uygulaması gerçeklestirilmistir.(Şekil 3.5.) Cihaz farklı devirlerde zaman ayarlı olarak çalıştırılabilmektedir.



Şekil 3.5. Çalışmalarda kullanılan FC6S Velp Scientifica marka jar testi düzeneği

4. DENEY SONUÇLARI

Zeytinyağı üretimi sırasında ilave kimyasal madde kullanılmamaktadır. Ancak oluşan atıksular yoğun bir kirletici potansiyeline sahiptir.

Zeytinyağı üretimi sırasında sıvı yan ürün olarak açığa çıkan karasuyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri üretim yerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, ürünün o yıl var veya yok olmasına, üretim metadlarına bağlı olarak değişiklikler göstermektedir (Vlyssides ve diğerleri, 1996).

Karasu, yüksek kirlilik içeriği nedeniyle, önlem alınması ve giderilmesi gereken çevre problemleri arasında yeralmaktadır (Vitolo ve diğerleri,1999).

Zeytinyağı üretiminin son yıllarda önemli ölçüde artması, üretim yapılan işletmelerin küçük ve üretim yapılan bölgelerin her yanına dağılmış durumda olması, atıksuların direk olarak toprağa veya yeraltı suyuna boşaltılması nedeniyle çevresel etkileri son yıllarda ön plana çıkmıştır. Bu nedenle, günümüzde karasuyun arıtımına verilen önem geçmişe göre giderek artmıştır (Rozzi&Malpei, 1996). Bu suyun arıtımında karşılaşılan güçlükler; atıksuyun yüksek organik madde içeriği, sezonluk üretim yapılması, fenolik bileşenler ve yağ asitlerini içermesiyle ilişkilidir (Ergüder et al., 2000). Zeytinyağı endüstrisi atıksuları, süspanse halde katıları, polifenolleri, çözünmüş mineral tuzları gibi kirletici özelliği yüksek olan organik maddeleri içermektedir. Bu tür atıksuların BOİ seviyeleri 15000-135000 mg/l, KOİ seviyeleri 37000-318000 mg/l, AKM seviyeleri 6000-69000 mg/l, pH değerleri 4.6-5.8 arasında değişmektedir (Oktav ve diğerleri, 2001).

Fenton prosesi, atıksu içerisinde oksitlenebilir formda bulunan maddelerin gideriminde, giderilen madde türüne bağlı olarak etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Fenton reaksiyonu, biyolojik arıtıma uygun olmayan endüstrilerde atıksudaki KOİ'nin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Aydın, 2002).

Tüm veriler ışığında zeytinyağı üretimi yapan tesisten alınacak atıksu numunesi ile karakterizasyon çalışmasıyla birlikte Fenton prosesinin uygunluğu araştırılacaktır. Bu amaçla, optimum pH, optimum demir ve hidrojen peroksit dozunun tespiti yapılacaktır. İlk çalışmada Fenton Reaktifi olarak $FeSO_4$ ve H_2O_2 , ikinci çalışmada ise Fenton Reaktifi olarak Demir Tozu ve H_2O_2 kullanılarak arıtma verimleri arasında kıyaslama yapılacaktır.

4.1. Ham Atıksu Numunesi ile Yapılan Çalışmalar

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği üzerine yapılmış olan bu çalışmada Kilis ilinde faaliyet gösteren zeytinyağı fabrikasına ait dekantör ünitesi çıkışından temin edilen ham atıksu numunesi kullanılmıştır.

4.1.1. Fenton prosesi

4.1.1.1. Fenton prosesi için uygun pH seçimi

$FeSO_4$ ile gerçekleştirilen fenton prosesi için uygun pH seçiminde pH 2-4.5 arasında çalışmalar yapılmıştır. Ham atıksuyun pH'ı 4.85 dir. Her bir numuneye 4,964 g $FeSO_4.7H_2O$ (2000 mg/ L Fe^{2+}) ilave edilerek 5 dk 90 rpm de karıştırılıp 2000 mg/L H_2O_2 ilave edilmiş ve 90 dk 90 rpm de hızlı karıştırma işlemi uygulanmıştır. pH 7.5 (7-8 aralığı)'a getirilerek 5 dk 30 rpm de yavaş karıştırma işlemi uygulanmış ve 30 dk süreyle çökelmeye bırakılmıştır. Çökelme işlemi tamamlandıktan sonra kalıntı H_2O_2 gidermek için, her bir numuneden 25 ml alınarak daha önce 0,1 g tartılan MnO_4 ile karıştırılmıştır. MnO_4'in biraz çökelmesi beklenerek, vakumlu filtre düzeneğinden geçirilip süzülmüştür. KOİ ve Fenol ölçümleri yapılmıştır. KOİ ölçümleri Dikromat reflux titrimetrik metodla yapılmıştır. Bu metod da süzülen numuneler 1/200 oranında seyreltilip her bir numuneden 2,5 ml alınıp tüplere konulmuştur. Üzerine 1,5 ml potasyum dikromat çözeltisi ve 3,5 ml asit çözeltisi ilave edilip 150 ^oC de 120 dk ısıtılmıştır. Isıtıcıdan alınan numumelerin üzerine 2 damla ferroin indikatörü damlatılarak, demir amonyum sülfat çözeltisi ile titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Demir amonyum sülfat çözeltisinin günlük standardizasyonu yapılmıştır.

* <u>*Standardizasyon:*</u> 5 ml standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi alınıp üzerine 10 ml saf su eklenmiştir. Demir amonyum sülfat (DAS) ile 0.10-0.15 ml (2-3 damla) ferroin indikatörü kullanılarak titre edilmiştir ve aşağıdaki formülde harcanan $K_2Cr_2O_7$ değeri yerleştirilerek DAS'ın molaritesi hesaplanmıştır.

$$\text{DAS'ın Molaritesi} = \frac{\text{ml Sarfiyat,}(K_2Cr_2O_7)}{\text{Titrasyon için Kullanılan ml (DAS)}}$$

Aşağıdaki denklem yardımıyla KOİ hesabı yapılmıştır.

$$\textbf{KOİ mg/L} = \frac{(\mathbf{A}-\mathbf{B})\times\mathbf{M}\times\mathbf{8000}}{\textbf{ml numune}}$$

A= Şahit numune için kullanılan demir amonyum sülfat çözeltisi miktarı, ml

B= Numune için kullanılan demir amonyum sülfat çözeltisi miktarı, ml

M= Demir amonyum sülfat çözeltisinin molaritesi

Fenol analizleri hazır kitler ile spekrofotometre ile ölçülmüştür.

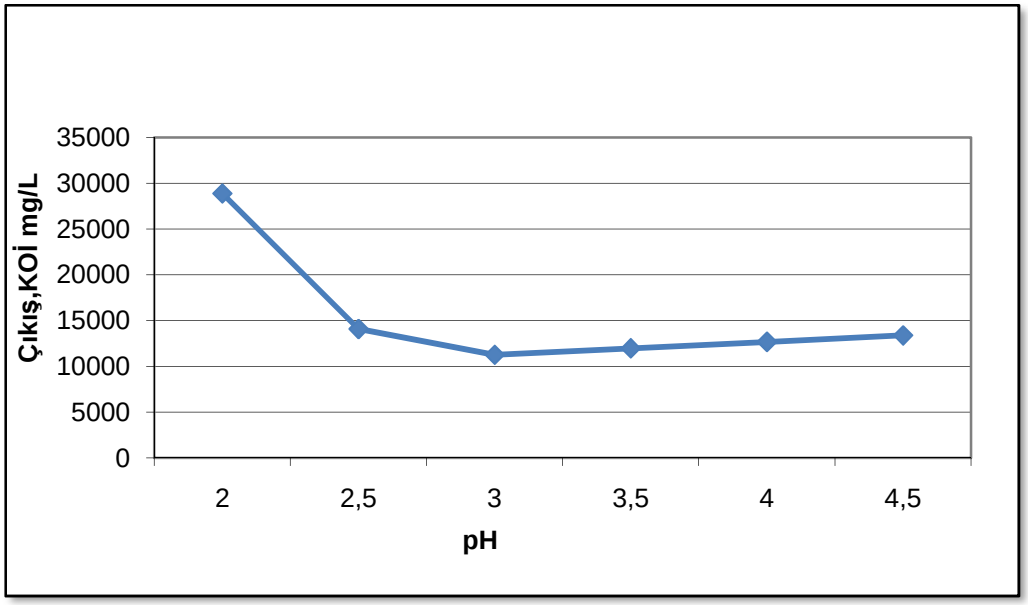
Çizelge 4.1. pH Değerine Göre KOİ Giderimi ve Giderim Verimi

pH	**Ham Atıksu KOİ, mg/L**	**Çıkış KOİ, mg/L**	**KOİ Giderim Verimi,%**
2	75936	28865	61,2
2.5	75936	14080	81,4
3	75936	11265	85,1
3.5	75936	11970	84,2
4	75936	12670	83,3
4.5	75936	13380	82,3

Çizelge 4.2. pH Değerine Göre Fenol Giderimi ve Giderim Verimi

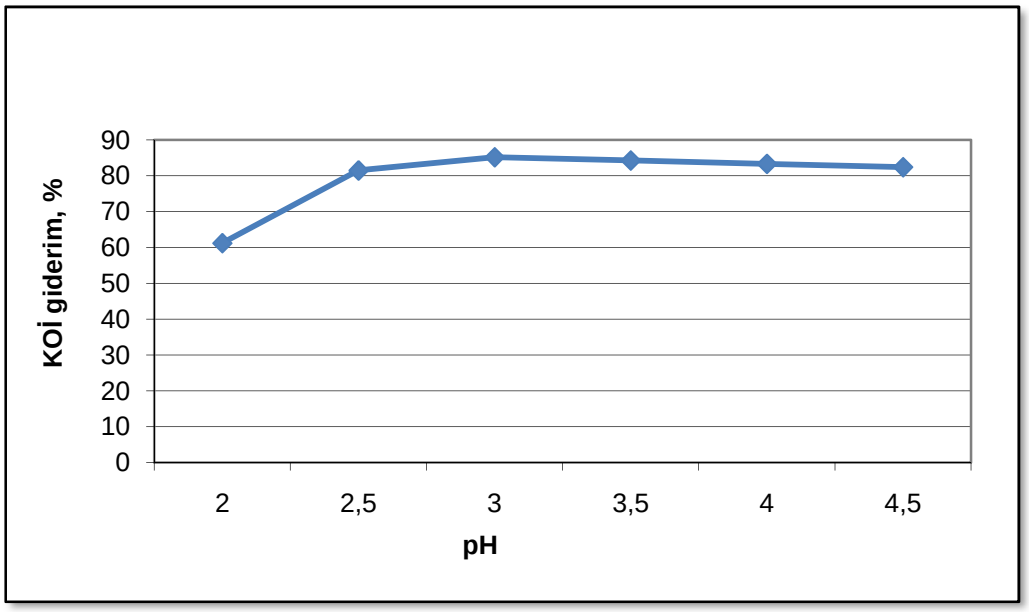
pH	Ham Atıksu Fenol, mg/L	Çıkış Fenol, mg/L	Fenol Giderim Verimi,%
2	290	157	46,1
2.5	290	112	61,3
3	290	104	64,1
3.5	290	106	63,4
4	290	108	62,7
4.5	290	110	62

Çizelge 4.1 ve 4.2 de görüldüğü gibi pH etkisinin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerden de görüldüğü gibi KOİ ve Fenol giderimi, pH 3 değerine kadar artmakta ve burada bir kırılma meydana gelmektedir.. pH 3 ten sonra pH arttıkça giderim verimlerinde azalma gözlemlenmiştir.



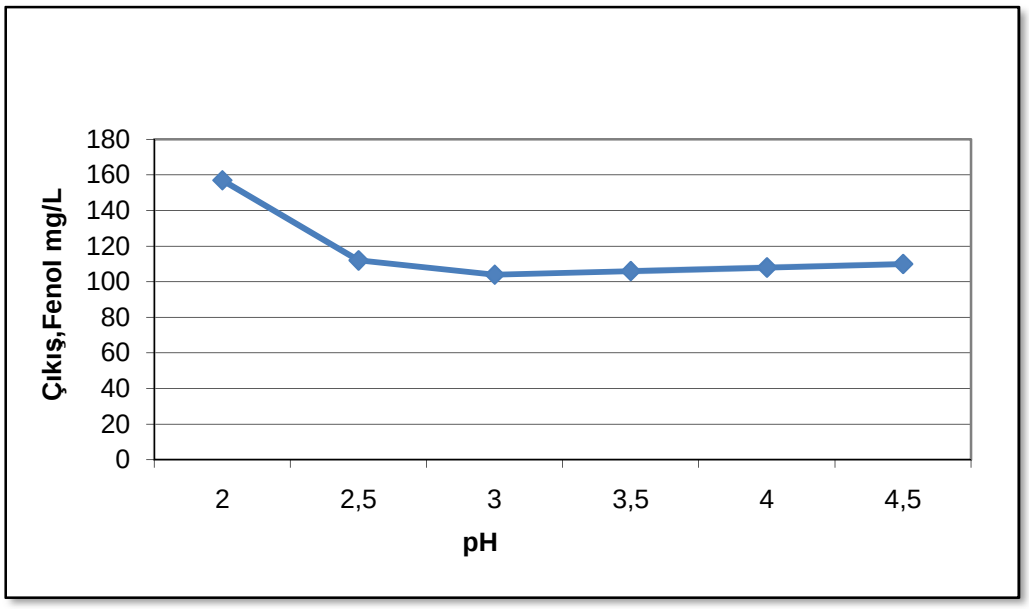
Şekil 4.1. pH Değerine Göre Çıkış KOİ Değerleri

Şekil 4.1. de görüldüğü gibi çıkış KOİ değerleri pH 3 de en az değere ulaşmış pH artmaya başladıkça KOİ değeride artmıştır. En yüksek verim pH 3 de elde edilmektedir, fakat arıtmanın işletme maliyetleri ve kullanılan kimyasallar düşünüldüğünde optimum pH 4.5 olarak seçilmiştir.

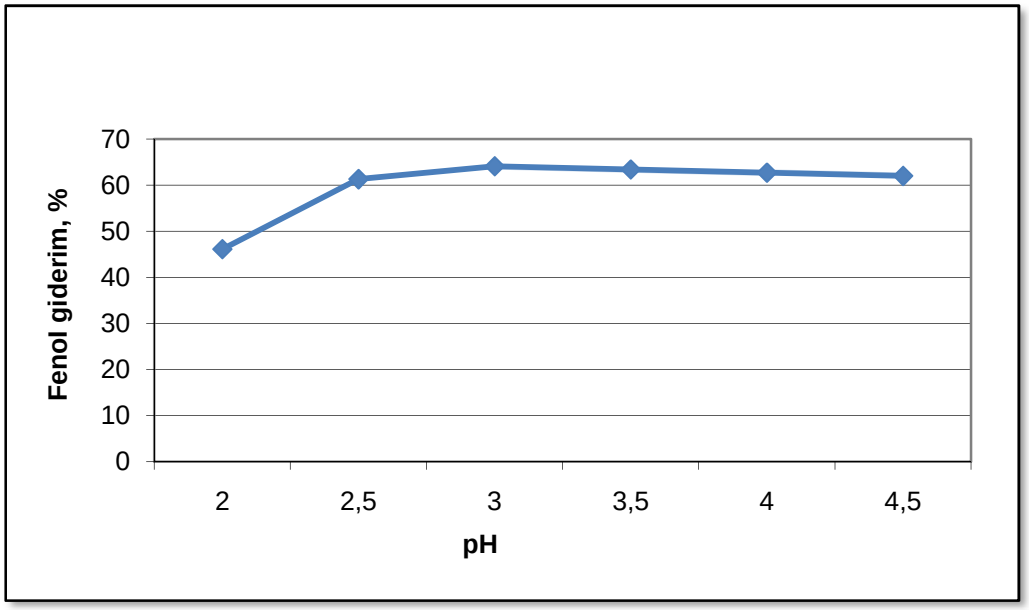


Şekil 4.2. pH Değerine Göre KOİ Giderim Verimleri

Şekil 4.2'de de görüldüğü gibi 2000 mg/L H_2O_2 ve 2000 mg/L $FeSO_4$ dozlarında pH 2 de verim % 61,2 , pH 2.5 de verim % 81,4 , pH 3 de verim % 85,1 , pH 3.5 de verim % 84,2 , pH 4 de verim % 83,3 ve pH 4.5 de verim % 82,3 olarak görülmüş olup pH değerinin pH 3 'e kadar artıp en yüksek verime ulaştığı ve burada kırılma gerçekleşip pH arttıkça azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Atıksu numunesinin pH'ı 4.85 olduğu için pH'ı ayarlamak ve sonra da nötralize etmek için harcayacağımız asit/bazı hesaba katarak, optimum pH 4.5 olarak alınmıştır.



Şekil 4.3. pH Değerine Göre Çıkış Fenol Değerleri



Şekil 4.4. pH Değerine Göre Fenol Giderim Verimleri

Şekil 4.3 ve 4.4 de görüldüğü gibi pH 3 de fenol giderim verimi maksimuma ulaşmıştır. pH 3 de fenol giderme verimi % 64,1 dir. pH 4.5 de ise fenol giderme verimi % 62 dir. Arıtmanın işletme maliyetleri ve kullanılan kimyasallar düşünüldüğünde optimum pH 4.5 olarak seçilmiştir.

4.1.1.2. Fenton prosesi için uygun $FeSO_4$ miktarının belirlenmesi

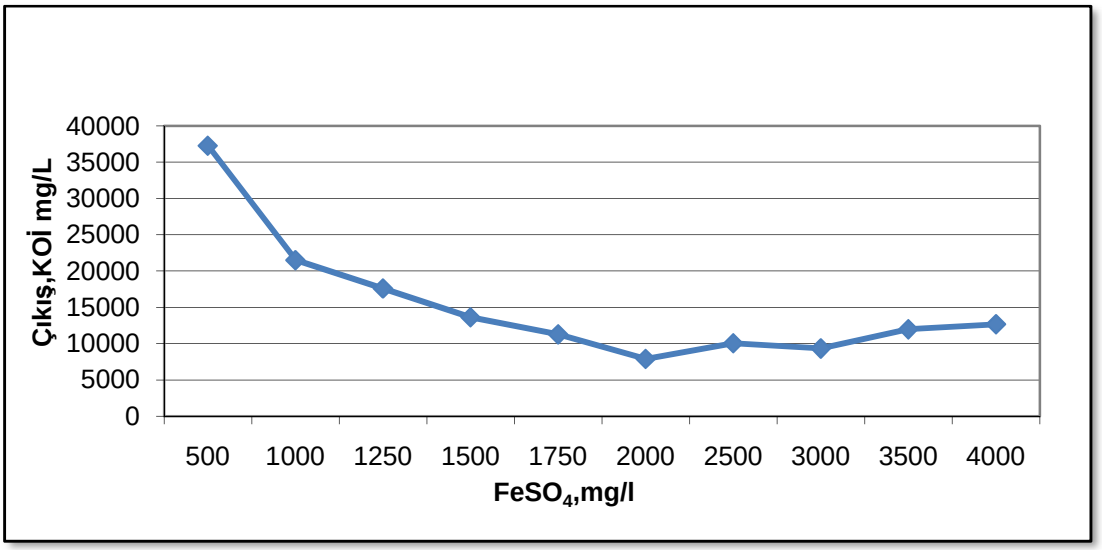
Uygun $FeSO_4$ miktarının belirlenmesinde optimum pH degeri 4.5 ve H_2O_2 dozu 2000 mg/L'de sabit tutularak farklı $FeSO_4$ dozları ile çalışılmıştır. 500 mg/L - 4000 mg/L arasında değişen miktarlarda $FeSO_4$ ilave edilmiştir. Arıtma sonrasında KOİ ve Fenol değerleri aşağıda Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. KOİ gideriminin $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=4.5, H_2O_2 =2000 mg/L)

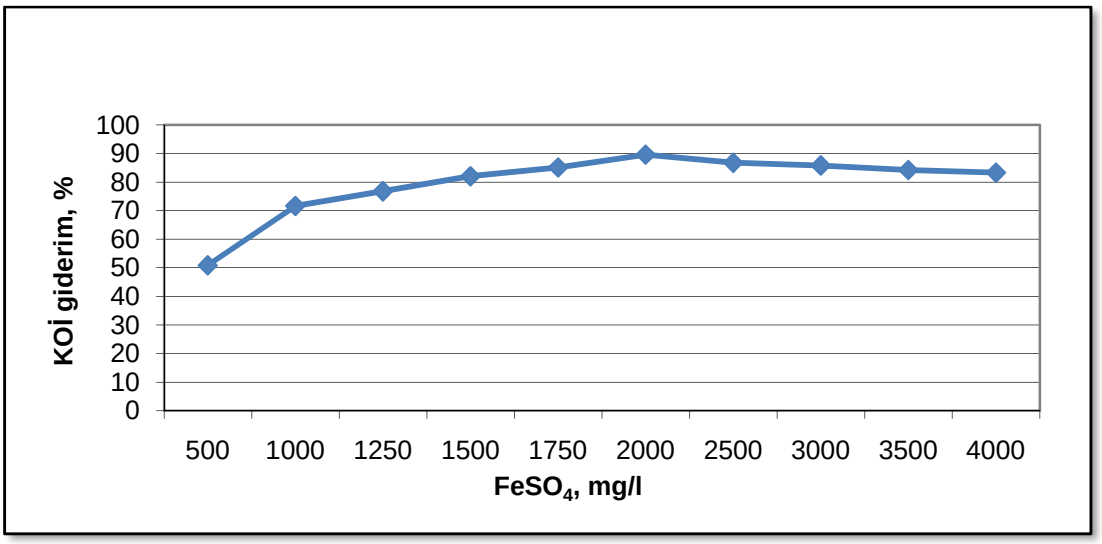
Dozlanan Fe^{+2}, mg/L	**Ham atıksu KOİ, mg/L**	**Çıkış KOİ, mg/L**	**KOİ giderim verimi, %**
500	75936	37275	50,9
1000	75936	21500	71,7
1250	75936	17600	76,8
1500	75936	13620	82,1
1750	75936	11265	85,2
2000	75936	7885	89,6
2500	75936	10035	86,8
3000	75936	9320	85,8
3500	75936	11970	84,2
4000	75936	12670	83,3

Çizelge 4.4. Fenol gideriminin $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=4.5, H_2O_2 =2000 mg/L)

Dozlanan Fe^{+2}, mg/L	**Ham atıksu Fenol, mg/L**	**Çıkış Fenol, mg/L**	**Fenol giderim verimi, %**
500	290	179	38,2
1000	290	134	53,8
1250	290	122	57,8
1500	290	110	61,8
1750	290	104	64,1
2000	290	94	67,5
2500	290	101	65,1
3000	290	103	64,4
3500	290	106	63,2
4000	290	108	62,6

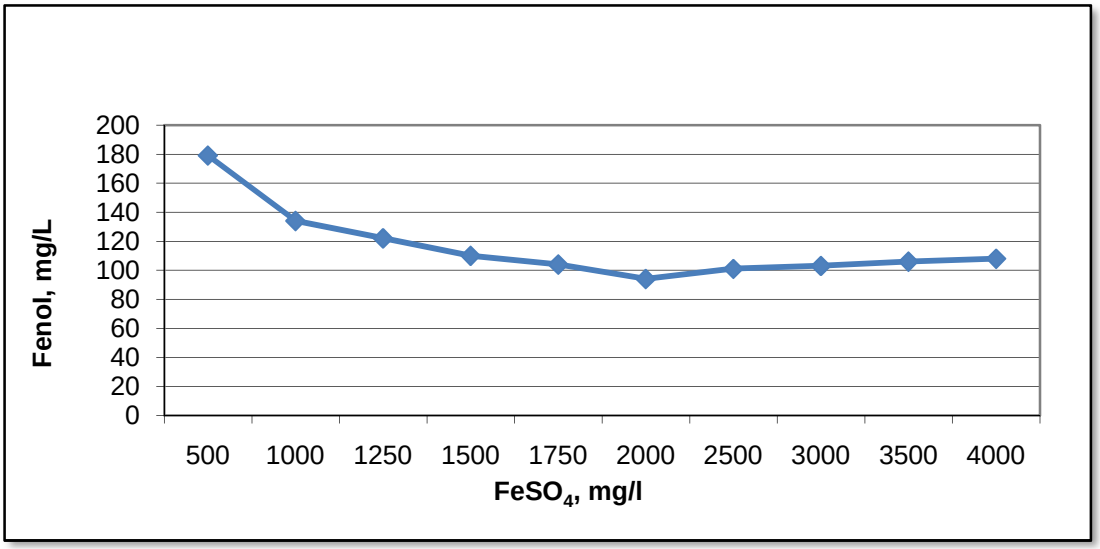


Şekil 4.5. Dozlanan $FeSO_4$ Miktarına Göre Çıkış KOİ Değerleri

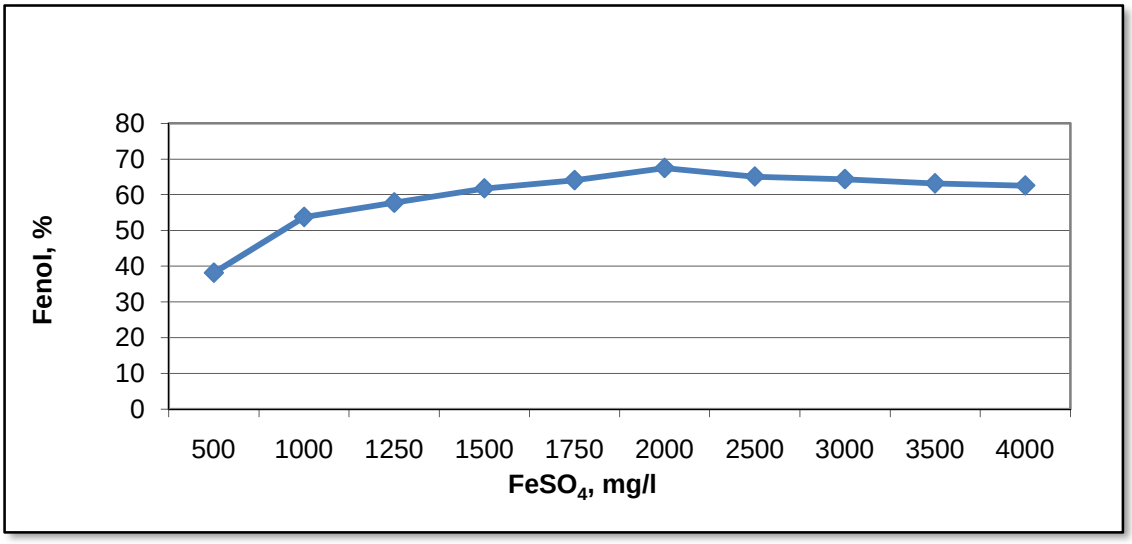


Şekil 4.6. Dozlanan $FeSO_4$ Miktarına Göre KOİ Giderim Verimleri

Çizelge 4.3 ile Şekil 4.5 ve 4.6 da görüldüğü gibi 2000 mg/L H_2O_2 dozunda ve pH = 4.5 değerinde $FeSO_4$ konsantrasyonunda, KOİ değerlerine bakıldığında $FeSO_4$ miktarı artışında 500 mg/L' den 2000 mg/L' ye kadar KOİ giderim veriminin arttığı görülmektedir. 2000 mg/L' den 4000 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalar da ise KOİ giderim verimi giderek düşmektedir. Bu şartlar altında, en yüksek KOİ giderimi 2000 mg/L $FeSO_4$ dozunda % 89,6 ile iyi bir verim elde edilmiştir. Optimum doz olarak uygulanabilirlik ve ekonomik şartlar dikkate alınmış ve % 82,1 verim elde edilen 1500 mg/L $FeSO_4$ optimum doz olarak seçilmiştir.



Şekil 4.7. Dozlanan $FeSO_4$ Miktarına Göre Çıkış Fenol Değerleri



Şekil 4.8. Dozlanan $FeSO_4$ Miktarına Göre Fenol Giderim Verimleri

Çizelge 4.4 ile Şekil 4.7 ve 4.8 de görüldüğü gibi 2000 mg/L H_2O_2 dozunda ve pH = 4.5 değerinde $FeSO_4$ konsantrasyonunda, Fenol değerlerine bakıldığında $FeSO_4$ miktarı artışında 500 mg/L' den 2000 mg/L' ye kadar Fenol giderim veriminin arttığı ve burada kırılma gerçekleştiği görülmektedir. 2000 mg/L' den 4000 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalar da ise Fenol giderim verimi giderek düşmektedir. Bu şartlar altında, en yüksek Fenol giderimi 2000 mg/L $FeSO_4$ dozunda % 67,5 verim elde edilmiştir. Burada da optimum doz olarak uygulanabilirlik ve ekonomik şartlar dikkate alınmış ve % 61,8 verim elde edilen 1500 mg/L $FeSO_4$ optimum doz olarak seçilmiştir.

4.1.1.3. Fenton prosesi için uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi

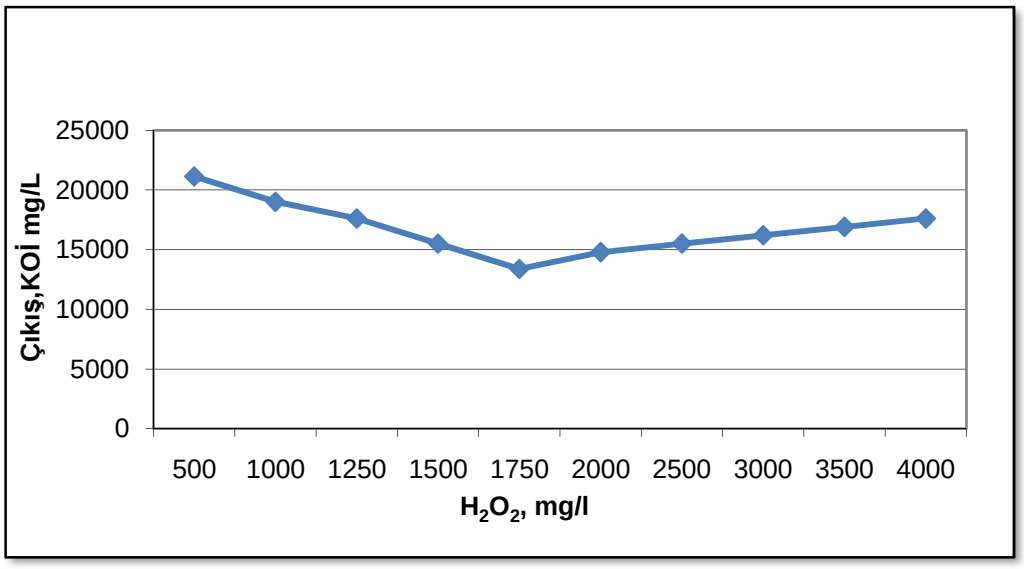
Uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda optimum pH 4.5 ve optimum $FeSO_4$ dozu 1500 mg/L' de sabit tutularak farklı H_2O_2 dozları ile çalışılmıştır. 500 mg/L - 4000 mg/L arasında değişen miktarlarda H_2O_2 ilave edilmiştir. Arıtma sonrasında KOİ ve Fenol değerleri aşağıda Çizelge 5 ve Çizelge 6 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. KOİ gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=4.5, $FeSO_4$=1500 mg/L)

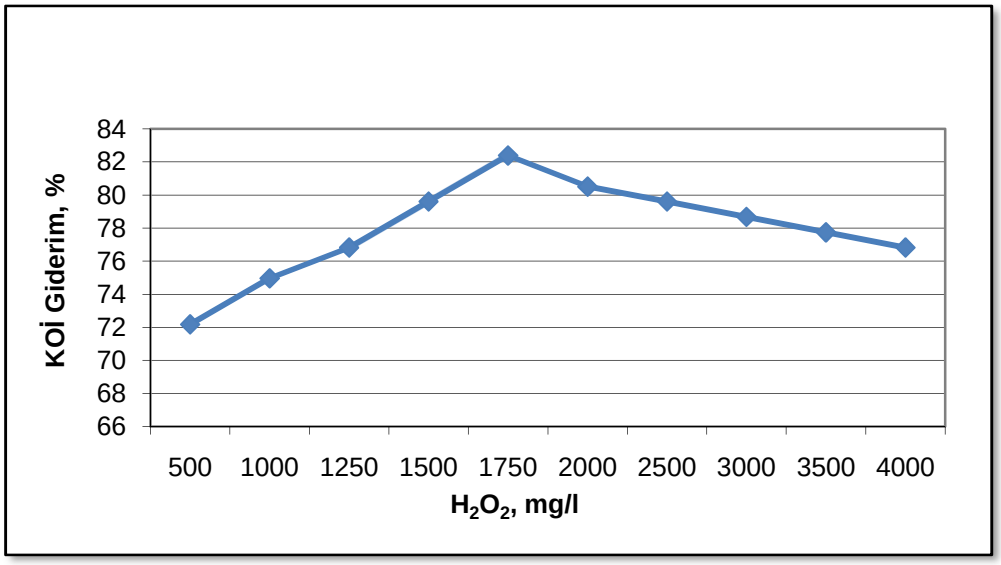
Dozlanan H_2O_2, mg/L	**Ham atıksu KOİ, mg/L**	**Çıkış KOİ, mg/L**	**KOİ giderim verimi, %**
500	75936	21120	72,2
1000	75936	19000	75
1250	75936	17600	76,8
1500	75936	15490	79,6
1750	75936	13380	82,3
2000	75936	14785	80,5
2500	75936	15500	79,6
3000	75936	16200	78,7
3500	75936	16900	77,7
4000	75936	17600	76,8

Çizelge 4.6. Fenol gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=4.5, $FeSO_4$=1500 mg/L)

Dozlanan H_2O_2, mg/L	**Ham atıksu Fenol, mg/L**	**Çıkış Fenol, mg/L**	**Fenol giderim verimi, %**
500	290	132	54,3
1000	290	126	56,5
1250	290	122	57,8
1500	290	116	59,9
1750	290	110	62
2000	290	114	60,6
2500	290	116	59,9
3000	290	118	59,2
3500	290	120	58,5
4000	290	122	57,8



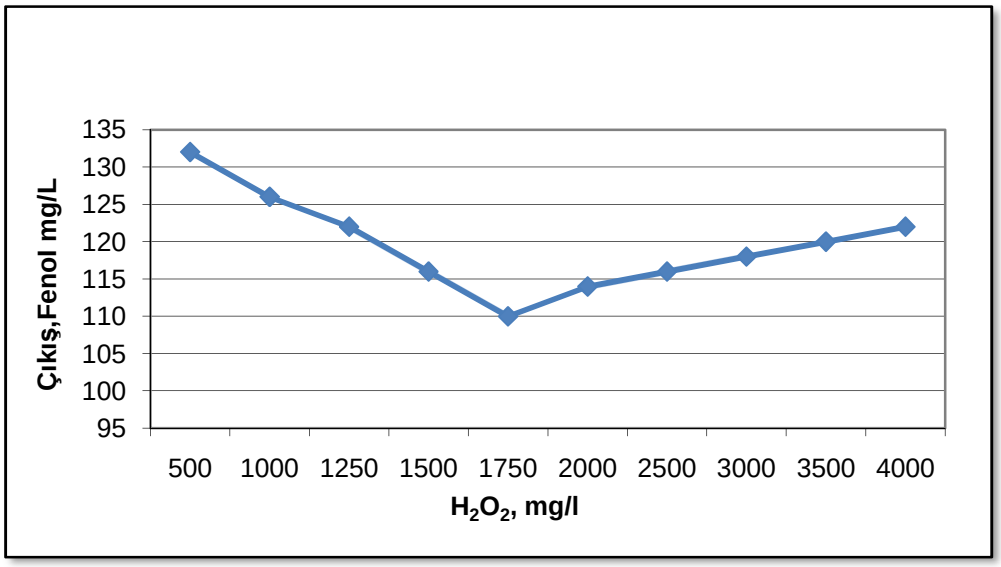
Şekil 4.9. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre Çıkış KOİ Değerleri



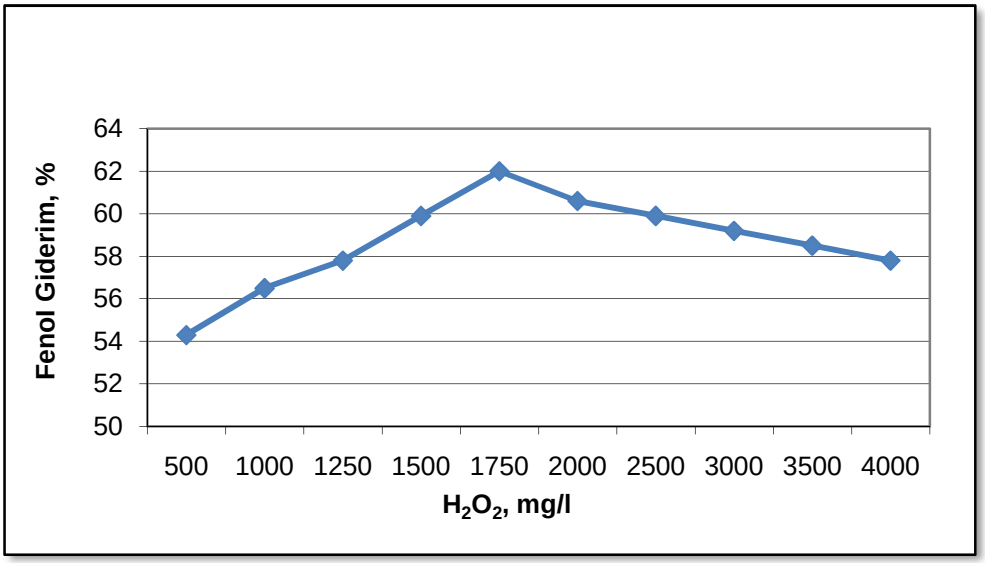
Şekil 4.10. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre KOİ Giderim Verimleri

Çizelge 4.5 ile Şekil 4.9 ve 4.10 da görüldüğü gibi 1500 mg/L $FeSO_4$ dozunda ve pH 4.5 değerinde H_2O_2 konsantrasyonunda, KOİ değerlerine bakıldığında H_2O_2 miktarı artışında 500 mg/L' den 1750 mg/L' ye kadar KOİ giderim veriminin arttığı görülmektedir. 1750 mg/L' den 4000 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalarda ise KOİ giderim verimi giderek düşmektedir. Bu şartlar altında, en yüksek KOİ giderimi 1750 mg/L H_2O_2 dozunda % 82,3 elde edilmiştir.

Optimum doz olarak uygulanabilirlik ve ekonomik şartlar dikkate alınmış ve % 82,3 verim elde edilen 1750 mg/L H_2O_2 optimum doz olarak seçilmiştir.



Şekil 4.11. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre Çıkış Fenol Değerleri



Şekil 4.12. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre Fenol Giderim Verimleri

Çizelge 4.6 ile Şekil 4.11 ve 4.12 de görüldüğü gibi 1500 mg/L $FeSO_4$ dozunda ve pH = 4.5 değerinde H_2O_2 konsantrasyonunda, Fenol değerlerine bakıldığında H_2O_2 miktarı artışında 500 mg/L' den 1750 mg/L' ye kadar Fenol giderim veriminin arttığı ve burada kırılma gerçekleştiği görülmektedir. 1750 mg/L'

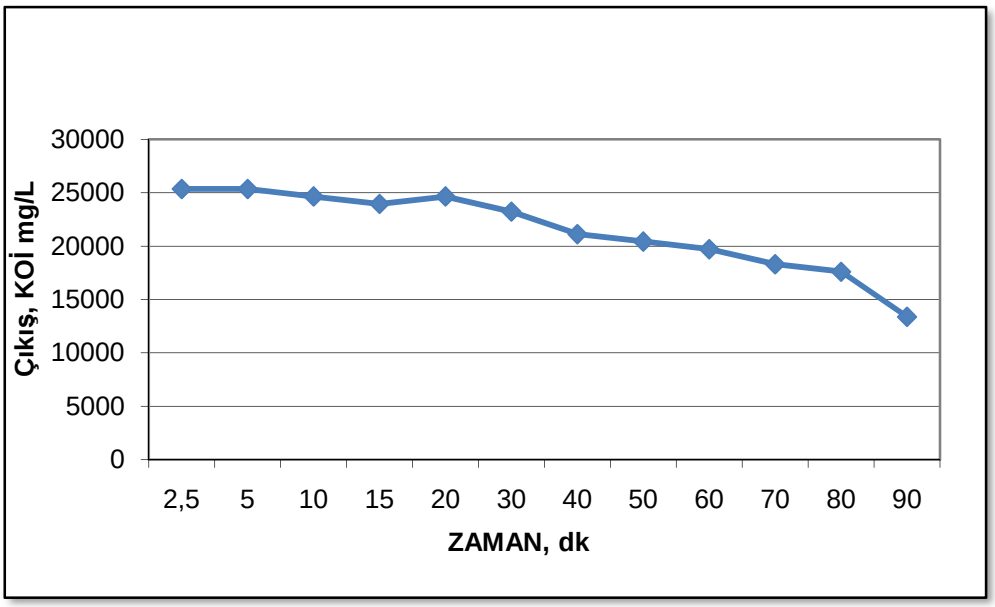
den 4000 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalarda ise Fenol giderim verimi giderek düşmektedir. Bu şartlar altında, en yüksek Fenol giderimi 1750 mg/L H_2O_2 dozunda % 62 verim elde edilmiştir. Bu doz optimum doz olarak kabul edilmiştir.

4.1.1.4. Fenton prosesi için belirlenen optimum dozlarda KOİ ve fenol giderim verimlerinin zamana bağlı değişimi:

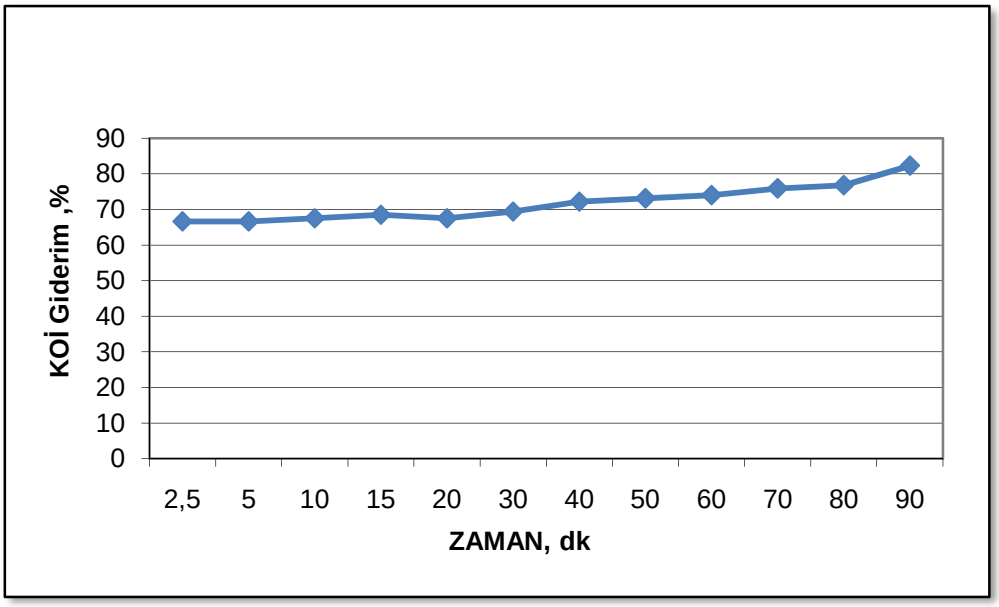
$FeSO_4$ ile gerçekleştirilen fenton prosesi için uygun pH, $FeSO_4$ ve H_2O_2 miktarları belirlenmiştir. Bu çalışmada belirlenen uygun dozlarla çalışılmıştır. pH 4,5 'a getirilerek 1500 mg/L $FeSO_4$ dozlanmış ve 5 dk 90 rpm de karıştırılmıştır. Daha sonra 1750 mg/L H_2O_2 dozlaması yapılarak 90 rpm de 2,5 dk dan başlayarak 90 dk kadar numuneler alınmıştır. Arıtım sonrası KOİ ve Fenol giderim verimleri ve çıkış konsantrasyonları Çizelge 7 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Optimum dozlarda zamana bağlı olarak KOİ ve Fenol giderimleri (pH = 4,5 , $FeSO_4$=1500 mg/L, H_2O_2=1750 mg/L ve 90 dk,90 rpm)

Zaman,dk	KOİ Çıkış, mg/L	KOİ giderim verimi,%	Fenol Çıkış, mg/L	Fenol giderim verimi,%
2,5	25345	66,6	184,5	36,3
5	25345	66,2	184	36,5
10	24640	67,5	180	38
15	23940	68,5	176,5	39,1
20	24640	67,5	180	38
30	23230	69,4	175,5	39,4
40	21120	72,2	170	41,3
50	20420	73,1	161	45
60	19710	74	151	48
70	18300	75,9	135	53,4
80	17600	76,8	132	54,5
90	13380	82,3	110,5	62

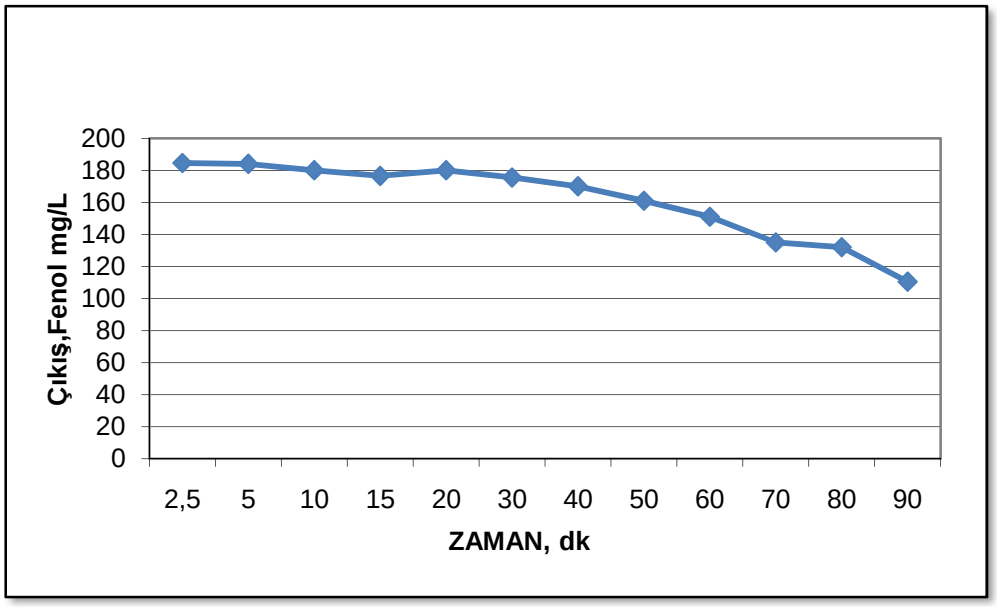


Şekil 4.13. Optimum Dozlara Göre, Çıkış KOİ Miktarının Zamana Bağlı Değişimi

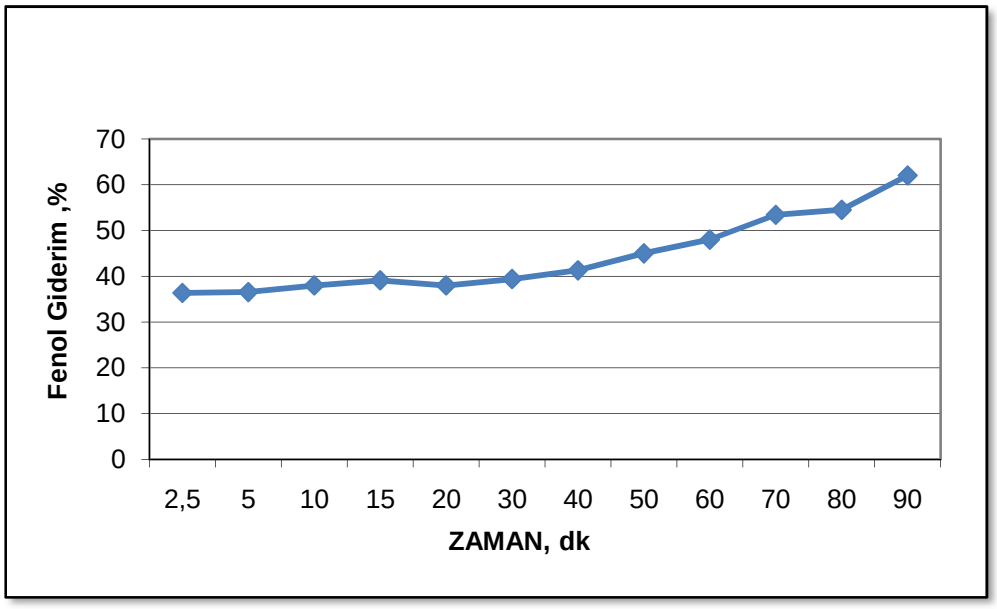


Şekil 4.14. Optimum Dozlara Göre KOİ Giderim Verimlerinin Zamana Bağlı Değişimi

Şekil 4.13 ve 4.14 de görüldüğü gibi reaksiyon süresi boyunca zamanla KOİ giderim verimleri artmakta KOİ konsantrasyonu azalmaktadır. Reaksiyonun 90. dakikasında optimum dozlara bağlı %82,3 ile en yüksek giderim verimine ulaşıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.15. Optimum Dozlara Göre, Çıkış Fenol Miktarının Zamana Bağlı Değişimi



Şekil 4.16. Optimum Dozlara Göre Fenol Giderim Verimlerinin Zamana Bağlı Değişimi

Şekil 4.15 ve 4.16 da görüldüğü gibi reaksiyon süresi boyunca zamanla Fenol giderim verimleri artmakta Fenol konsantrasyonu azalmaktadır. Reaksiyonun 90. dakikasında optimum dozlara bağlı % 62 ile en yüksek giderim verimine ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

4.1.2. Modifiye fenton prosesi

4.1.2.1. Modifiye fenton prosesi için uygun pH seçimi

Demir Tozu (Fe^0) ile gerçekleştirilen fenton prosesi için uygun pH seçiminde pH 2-4.5 arasında çalışmalar yapılmıştır. Ham atıksuyun pH'ı 4.85 dir. Her bir numuneye 1000 mg Demir Tozu (2000 mg/ L Fe^0) (toz halinde) ilave edilerek 5 dk 90 rpm de karıştırılıp 2000 mg/L H_2O_2 ilave edilmiş ve 90 dk 90 rpm de hızlı karıştırma işlemi uygulanmıştır. pH 7.5 (7-8 aralığı) 'a getirilerek 5 dk 30 rpm de yavaş karıştırma işlemi uygulanmış ve 30 dk süreyle çökelmeye bırakılmıştır. Çökelme işlemi tamamlandıktan sonra kalıntı H_2O_2 gidermek için, her bir numuneden 25 ml alınarak daha önce 0,1 g tartılan MnO_4 ile karıştırılmıştır. MnO_4'in biraz çökelmesi beklenerek, vakumlu filtre düzeneğinden geçirilip süzülmüştür. KOİ ve Fenol ölçümleri yapılmıştır. KOİ ölçümleri Dikromat reflux titrimetrik metodla yapılmıştır. Bu metod da süzülen numuneler 1/200 oranında seyreltilip her bir numuneden 2,5 ml alınıp tüplere konulmuştur. Üzerine 1,5 ml potasyum dikromat çözeltisi ve 3,5 ml asit çözeltisi ilave edilip 150 ^oC de 120 dk ısıtılmıştır. Isıtıcıdan alınan numunelerin üzerine 2 damla ferroin indikatörü damlatılarak, demir amonyum sülfat çözeltisi ile titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Demir amonyum sülfat çözeltisinin günlük standardizasyonu yapılmıştır.

* *Standardizasyon:* 5 ml standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi alınıp üzerine 10 ml saf su eklenmiştir. Demir amonyum sülfat (DAS) ile 0.10-0.15 ml (2-3 damla) ferroin indikatörü kullanılarak titre edilmiştir ve aşağıdaki formülde harcanan $K_2Cr_2O_7$ değeri yerleştirilerek DAS'ın molaritesi hesaplanmıştır.

$$\text{DAS'ın Molaritesi} = \frac{\text{ml Sarfiyat,}(K_2Cr_2O_7)}{\text{Titrasyon için Kullanılan ml (DAS)}}$$

Aşağıdaki denklem yardımıyla KOİ hesabı yapılmıştır.

KOİ mg/L = ——————

A= Şahit numune için kullanılan demir amonyum sülfat çözeltisi miktarı, ml

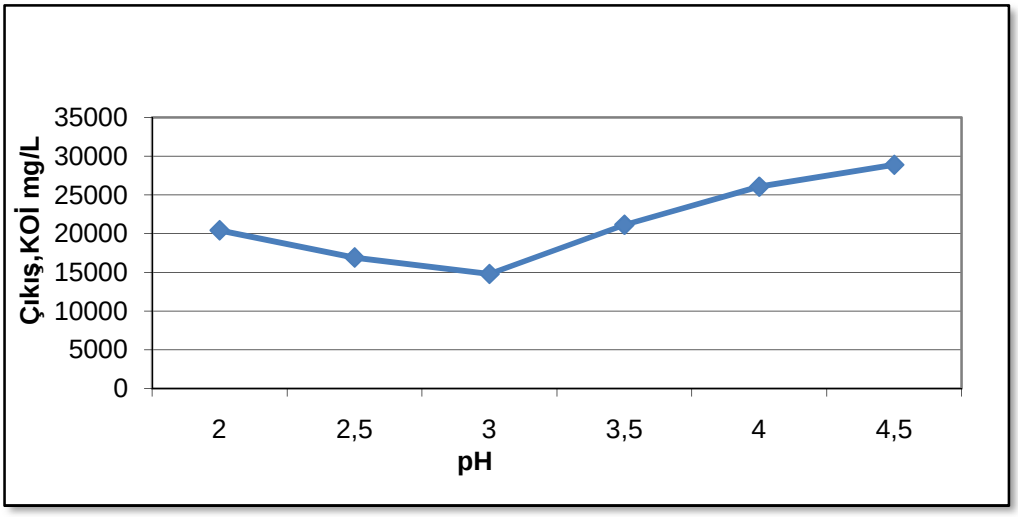
B= Numune için kullanılan demir amonyum sülfat çözeltisi miktarı, ml

M= Demir amonyum sülfat çözeltisinin molaritesi

Fenol analizleri hazır kitler ile spekrofotometre ile ölçülmüştür.

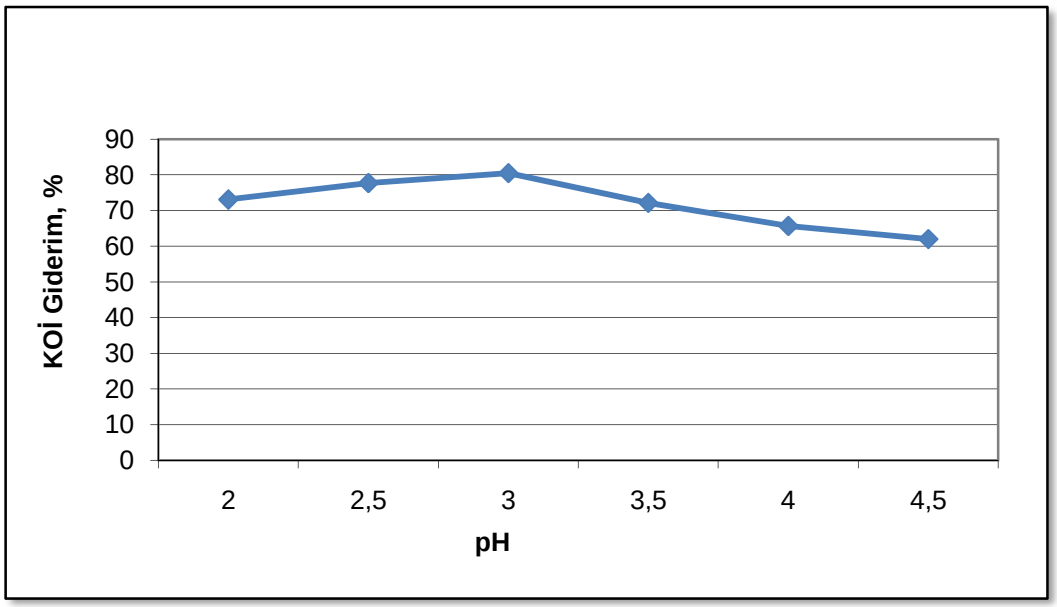
Çizelge 4.8. pH Değerine Göre KOİ Giderimi ve Giderim Verimi

pH	Ham Atıksu KOİ, mg/L	Çıkış KOİ, mg/L	KOİ Giderim Verimi,%
2	75936	20415	73,1
2.5	75936	16900	77,7
3	75936	14785	80,5
3.5	75936	21120	72,1
4	75936	26050	65,7
4.5	75936	28865	62



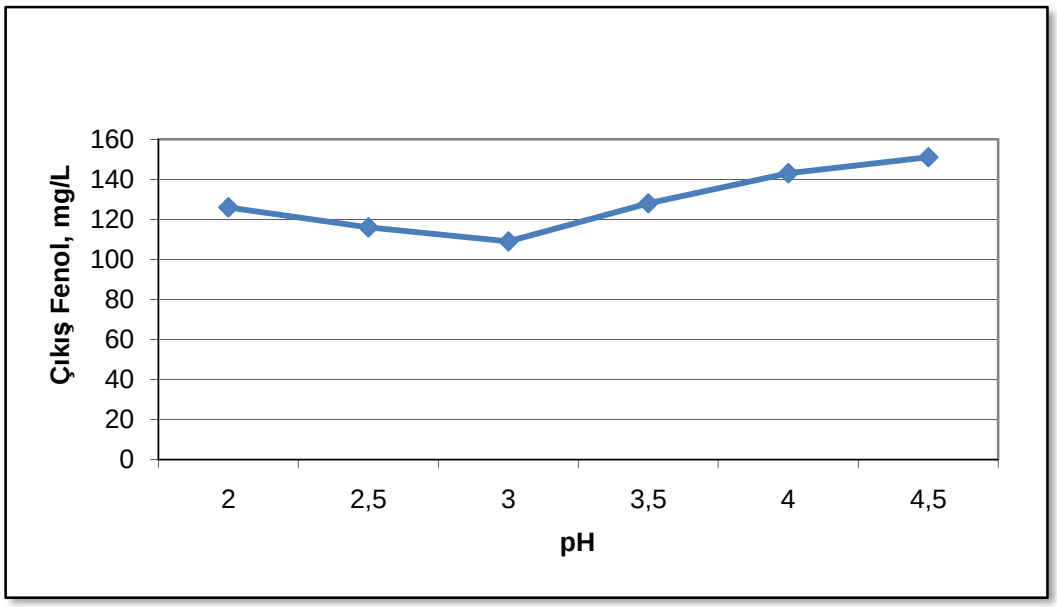
Şekil 4.17. pH Değerine Göre Çıkış KOİ Değerleri

Şekil 4.17 de görüldüğü gibi çıkış KOİ değerleri pH 3 de en az değere ulaşmış pH artmaya başladıkça KOİ değeri de artmıştır. En yüksek verim pH 3 de elde edilmektedir, optimum pH 3 olarak seçilmiştir.

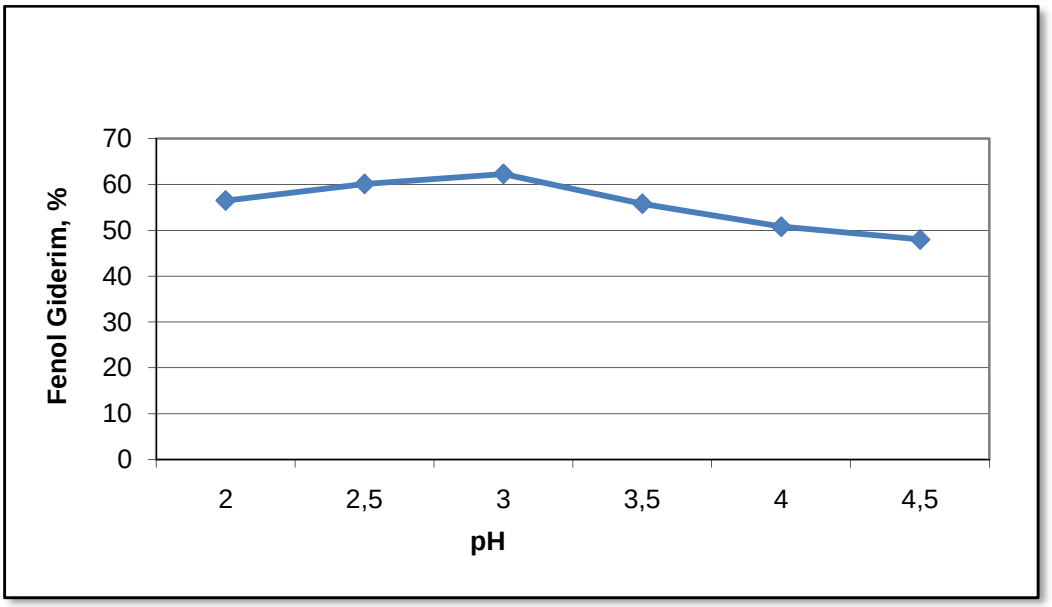


Şekil 4.18. pH Değerine Göre KOİ Giderim Verimleri

Şekil 4.18'de de görüldüğü gibi 2000 mg/L H_2O_2 ve 2000 mg/L Demir Tozu dozlarında pH 2 de verim % 73,1 , pH 2.5 de verim % 77,7 , pH 3 de verim % 80,5 , pH 3.5 de verim % 72,1 , pH 4 de verim % 65,7 ve pH 4.5 de verim % 62 olarak görülmüş olup pH değerinin pH 3 'e kadar artıp en yüksek verime ulaştığı ve burada kırılma gerçekleşip pH arttıkça azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Ham atıksu numunesinin pH'ı 4.85 olduğu göz önüne alınarak, maksimum verimle diğer verimler arasında çok fazla giderim farkı olduğu için optimum pH, 3 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.19. pH Değerine Göre Çıkış Fenol Değerleri



Şekil 4.20. pH Değerine Göre Fenol Giderim Verimleri

Şekil 4.19 ve 4.20 de görüldüğü gibi pH 3 de fenol giderim verimi maksimuma ulaşmıştır. pH 2 de fenol giderme verimi % 56,5 dir. pH 2.5 da fenol giderme verimi % 60,1 ,pH 3 de fenol giderme verimi % 62,3 ,pH 3.5 da fenol giderme verimi % 55,8 , pH 4 de fenol giderme verimi % 50,8 ve pH 4.5 de fenol

giderme verimi % 48 dir. Giderim verimleri ve arıtmanın işletme maliyetleri de göz önünde tutularak optimum pH 3 olarak seçilmiştir.

4.1.2.2. Modifiye fenton prosesi için uygun demir tozu miktarının belirlenmesi

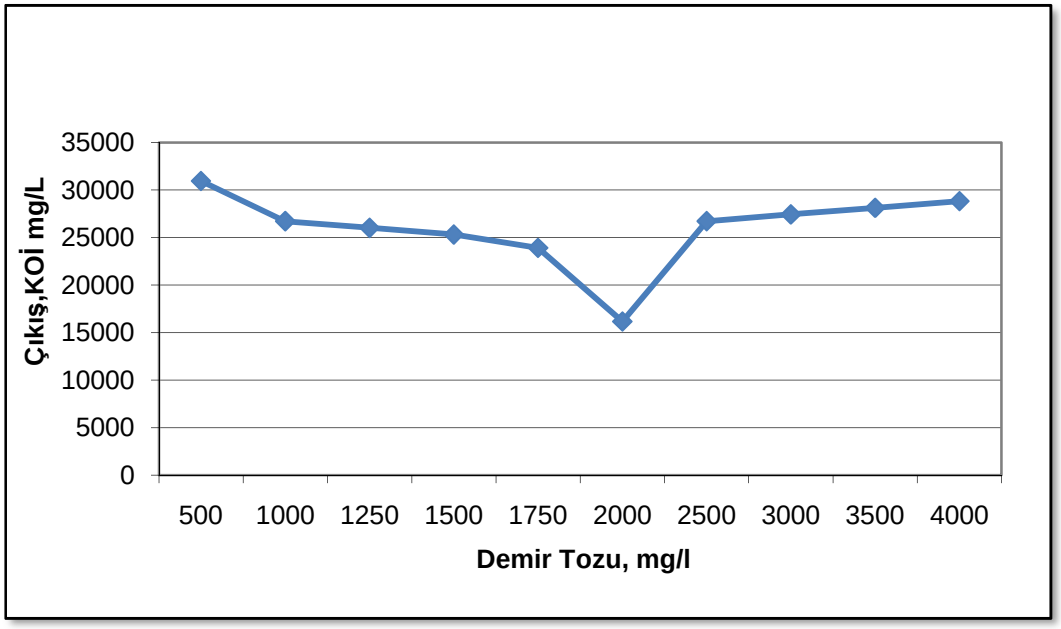
Uygun Demir Tozu miktarının belirlenmesinde optimum pH değeri 3 ve H_2O_2 dozu 2000 mg/L'de sabit tutularak farklı Demir Tozu dozları ile çalışılmıştır. 500 mg/L - 4000 mg/L arasında değişen miktarlarda Demir Tozu ilave edilmiştir. Arıtma sonrasında KOİ ve Fenol değerleri aşağıda Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. KOİ gideriminin Demir Tozu konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=3, H_2O_2 =2000 mg/L)

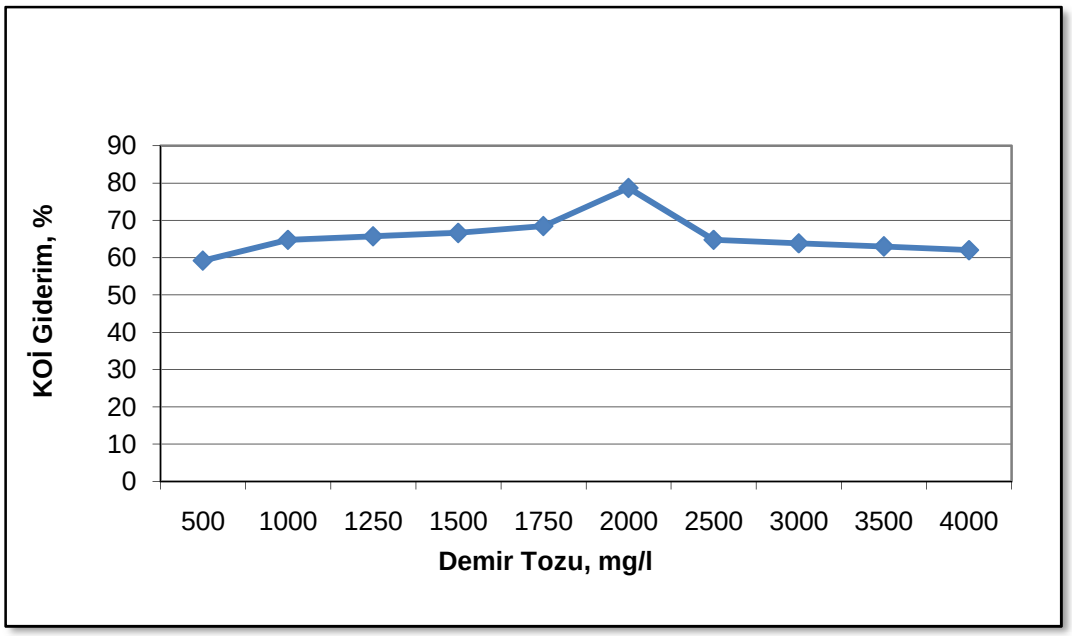
Dozlanan Demir Tozu, mg/L	Ham atıksu KOİ, mg/L	Çıkış KOİ, mg/L	KOİ giderim verimi, %
500	75936	30980	59,2
1000	75936	26750	64,7
1250	75936	26050	65,7
1500	75936	25345	66,6
1750	75936	23940	68,4
2000	75936	16190	78,6
2500	75936	26750	64,7
3000	75936	27460	63,8
3500	75936	28160	63
4000	75936	28865	62

Çizelge 4.11. Fenol gideriminin Demir Tozu konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=3, H_2O_2 =2000 mg/L)

Dozlanan Demir Tozu, mg/L	Ham atıksu Fenol, mg/L	Çıkış Fenol, mg/L	Fenol giderim verimi, %
500	290	160	45,7
1000	290	145	50
1250	290	143	50,8
1500	290	141	51,5
1750	290	136	53
2000	290	114	60,8
2500	290	145	50
3000	290	147	49,3
3500	290	149	48,7
4000	290	151	48

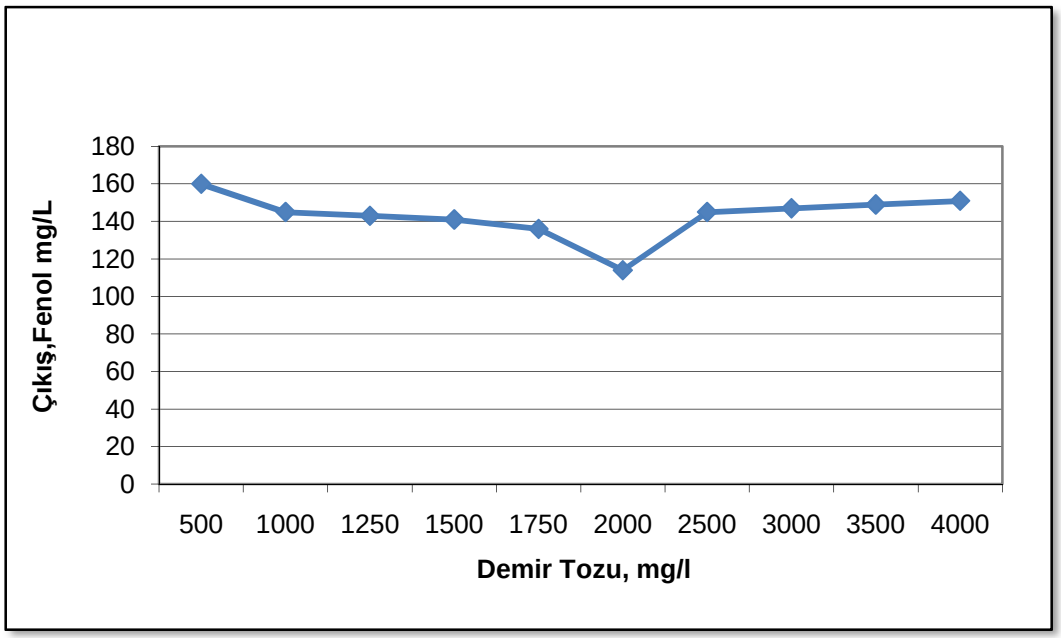


Şekil 4.21. Dozlanan Demir Tozu Miktarına Göre Çıkış KOİ Değerleri

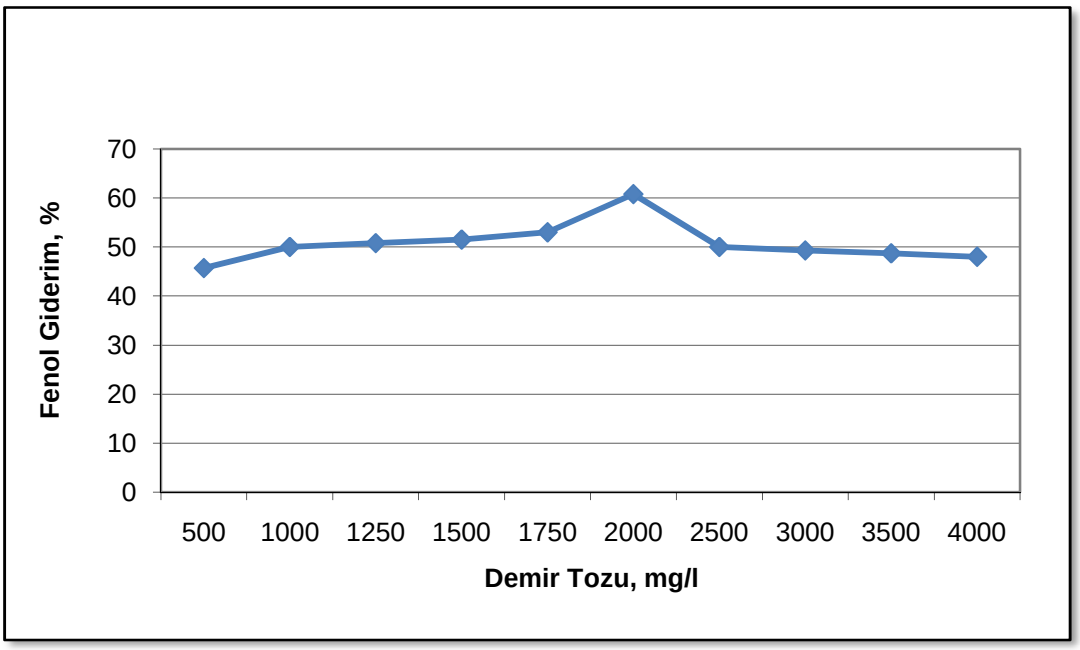


Şekil 4.22. Dozlanan Demir Tozu Miktarına Göre KOİ Giderim Verimleri

Çizelge 4.10 ile Şekil 4.21 ve 4.22 de görüldüğü gibi 2000 mg/L H_2O_2 dozunda ve pH 3 değerinde Demir Tozu konsantrasyonunda, KOİ değerlerine bakıldığında Demir Tozu miktarı artışında 500 mg/L' den 2000 mg/L' ye kadar KOİ giderim veriminin arttığı görülmektedir. 2000 mg/L' den 4000 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalarda ise KOİ giderim verimi giderek düşmektedir. Bu şartlar altında, en yüksek KOİ giderimi 2000 mg/L Demir Tozu dozunda % 78,6 ile elde edilmiştir. Tüm verimler dikkate alınarak en yüksek verim olan 2000 mg/L optimum doz olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.23. Dozlanan Demir Tozu Miktarına Göre Çıkış Fenol Değerleri



Şekil 4.24. Dozlanan Demir Tozu Miktarına Göre Fenol Giderim Verimleri

Çizelge 4.11 ile Şekil 4.23 ve 4.24 de görüldüğü gibi 2000 mg/L H_2O_2 dozunda ve pH 3 değerinde Demir Tozu konsantrasyonunda, Fenol değerlerine bakıldığında Demir Tozu miktarı artışında 500 mg/L' den 2000 mg/L' ye kadar Fenol giderim veriminin arttığı ve burada kırılma gerçekleştiği görülmektedir. 2000 mg/L' den 4000 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalarda ise Fenol giderim verimi giderek düşmektedir. Bu şartlar altında, en yüksek Fenol giderimi 2000 mg/L Demir Tozu dozunda % 60,8 verim elde edilmiştir. Burada da tüm fenol giderme verimleri göz önünde tutularak, optimum doz olarak uygulanabilirlik ve ekonomik şartlar dikkate alınmış ve % 60,8 verim elde edilen 2000 mg/L Demir Tozu dozu optimum doz olarak seçilmiştir.

4.1.2.3. Modifiye fenton prosesi için uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi

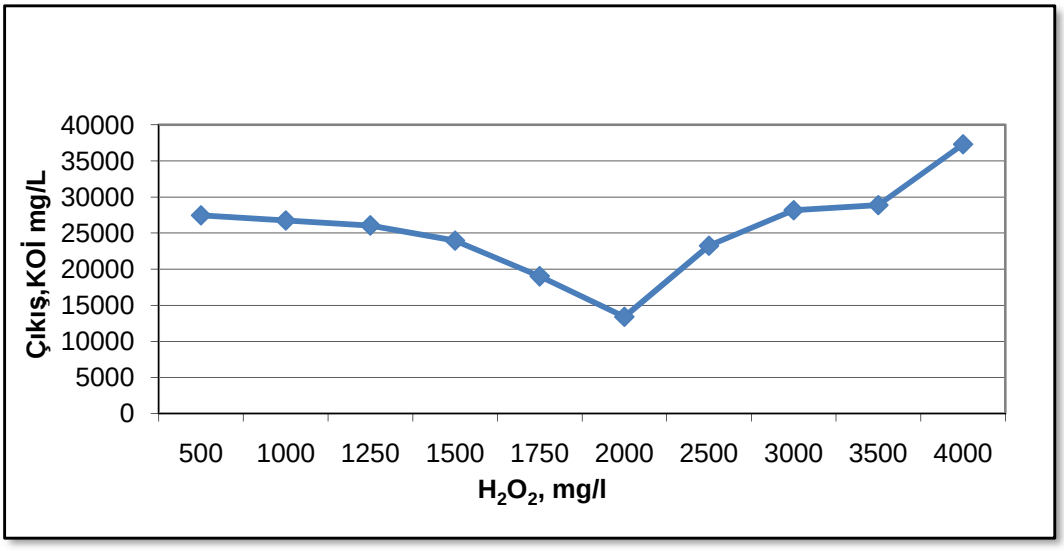
Uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda optimum pH 3 ve optimum Demir Tozu dozu 2000 mg/L' de sabit tutularak farklı H_2O_2 dozları ile çalışılmıştır. 500 mg/L - 4000 mg/L arasında değişen miktarlarda H_2O_2 ilave edilmiştir. Arıtma sonrasında KOİ ve Fenol değerleri aşağıda Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. KOİ gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=3, Demir Tozu=2000 mg/L)

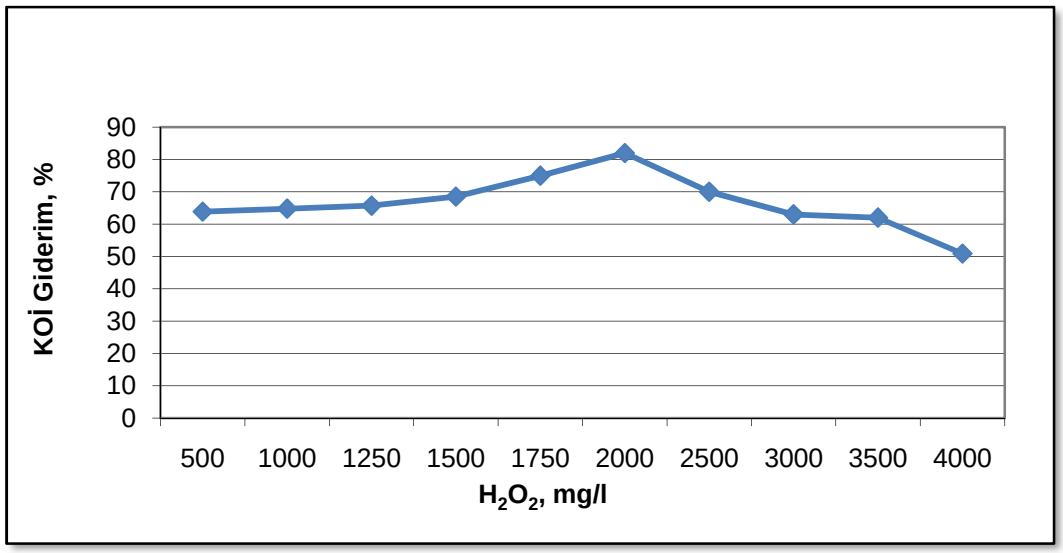
Dozlanan H_2O_2, mg/L	**Ham atıksu KOİ, mg/L**	**Çıkış KOİ, mg/L**	**KOİ giderim verimi, %**
500	75936	27460	63,8
1000	75936	26750	64,7
1250	75936	26050	65,7
1500	75936	23940	68,5
1750	75936	19000	75
2000	75936	13380	82
2500	75936	23230	70
3000	75936	28160	63
3500	75936	28865	62
4000	75936	37310	50,8

Çizelge 4.13. Fenol gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=3, Demir Tozu=2000 mg/L)

Dozlanan H_2O_2, mg/L	**Ham atıksu Fenol, mg/L**	**Çıkış Fenol, mg/L**	**Fenol giderim verimi, %**
500	290	147	49,3
1000	290	145	50
1250	290	143	50,8
1500	290	136	53
1750	290	122	58
2000	290	106	63,4
2500	290	133	54,1
3000	290	149	48,7
3500	290	151	48
4000	290	176	39,2

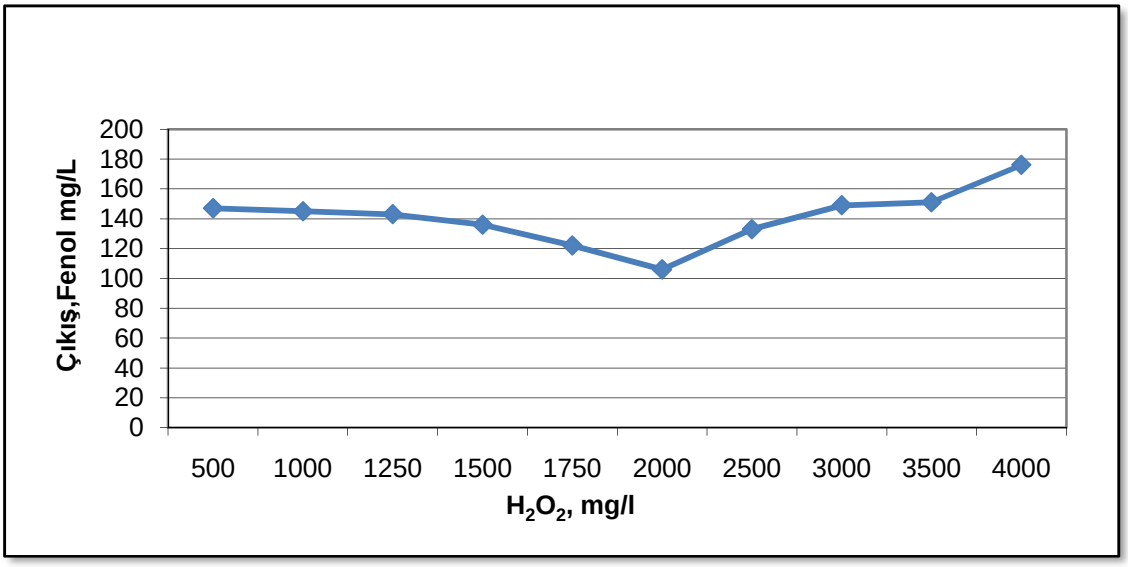


Şekil 4.25. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre Çıkış KOİ Değerleri

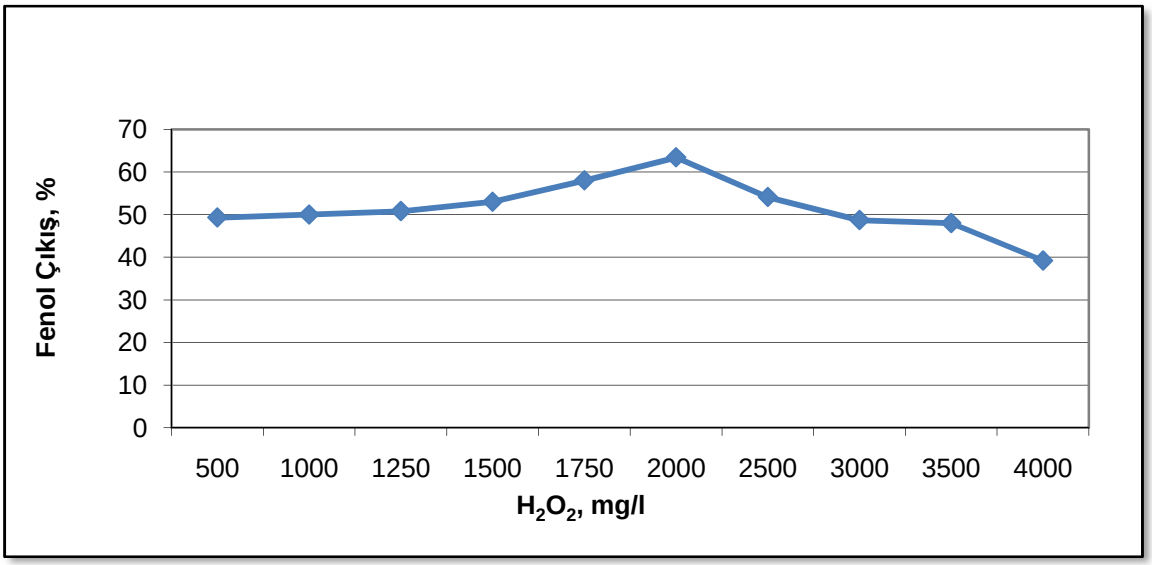


Şekil 4.26. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre KOİ Giderim Verimleri

Çizelge 4.12 ile Şekil 4.25 ve 4.26' da görüldüğü gibi 2000 mg/L Demir Tozu dozunda ve pH 3 değerinde H_2O_2 konsantrasyonunda, KOİ değerlerine bakıldığında H_2O_2 miktarı artışında 500 mg/L' den 2000 mg/L' ye kadar KOİ giderim veriminin arttığı görülmektedir. 2000 mg/L' den 4000 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalar da ise KOİ giderim verimi giderek düşmektedir. Bu şartlar altında, en yüksek KOİ giderimi 2000 mg/L H_2O_2 dozunda % 82 elde edilmiştir. Optimum doz olarak uygulanabilirlik ve ekonomik şartlar dikkate alınmış ve % 82 verim elde edilen 2000 mg/L H_2O_2 optimum doz olarak seçilmiştir.



Şekil 4.27. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre Çıkış Fenol Değerleri



Şekil 4.28. Dozlanan H_2O_2 Miktarına Göre Fenol Giderim Verimleri

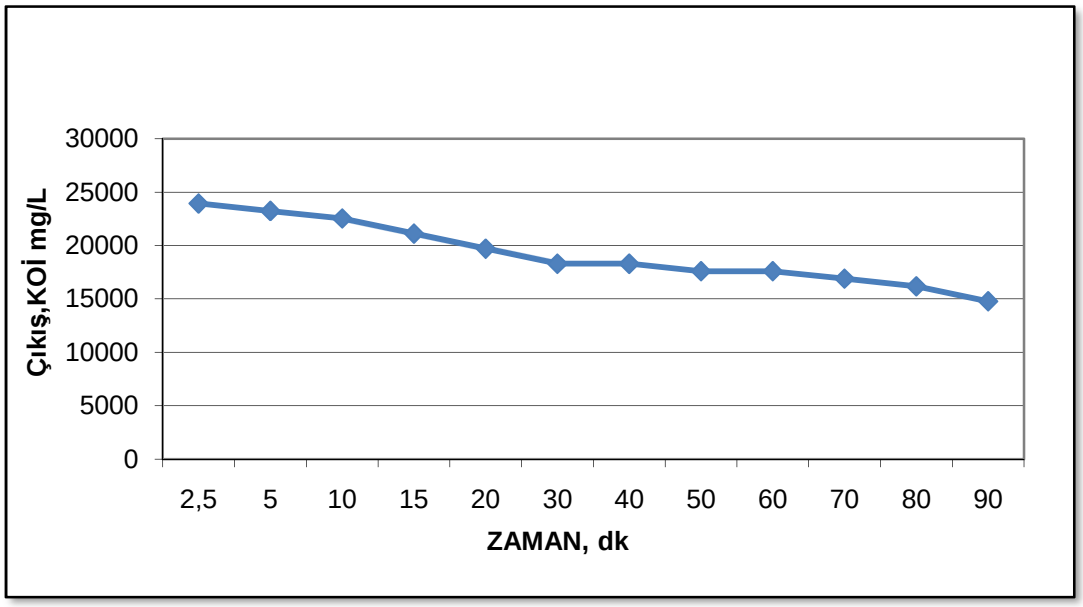
Çizelge 4.13 ile Şekil 4.27 ve 4.28 de görüldüğü gibi 2000 mg/L Demir Tozu dozunda ve pH 3 değerinde, H_2O_2 konsantrasyonunda Fenol değerlerine bakıldığında H_2O_2 miktarı artışında 500 mg/L' den 2000 mg/L' ye kadar Fenol giderim veriminin arttığı ve burada kırılma gerçekleştiği görülmektedir. 2000 mg/L' den 4000 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalarda ise Fenol giderim verimi giderek düşmektedir. Bu şartlar altında, en yüksek Fenol giderimi 2000 mg/L H_2O_2 dozunda % 63,4 verim elde edilmiştir. Bu doz optimum doz olarak kabul edilmiştir.

4.1.2.4. Modifiye fenton prosesi için belirlenen optimum dozlarda KOİ ve fenol giderim verimlerinin zamana bağlı değişimi:

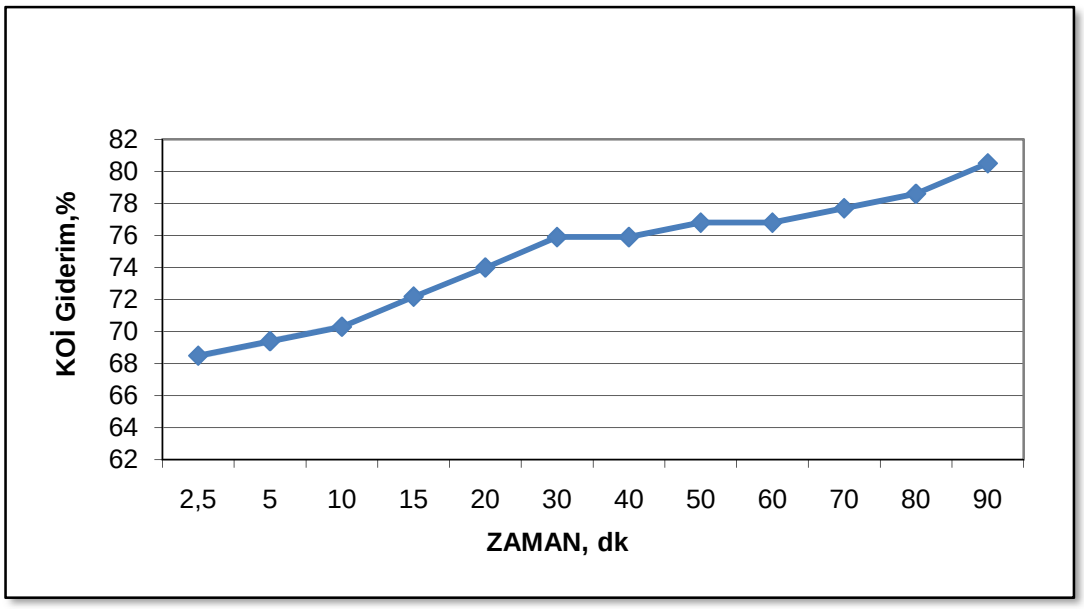
Demir Tozu ile gerçekleştirilen fenton prosesi için uygun pH, Demir Tozu ve H_2O_2 miktarları belirlenmiştir. Bu çalışmada belirlenen uygun dozlarla çalışılmıştır. pH 3 'e getirilerek 2000 mg/L Demir Tozu dozlanmış ve daha sonra 2000 mg/L H_2O_2 dozlaması yapılarak 90 rpm de 2,5 dk dan başlayarak 90 dk kadar numuneler alınmıştır. Arıtım sonrası KOİ ve Fenol giderim verimleri ve çıkış konsantrasyonları Çizelge 4.14 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.14. Optimum dozlarda zamana bağlı olarak KOİ ve Fenol giderimleri (pH = 3, Demir Tozu=2000 mg/L, H_2O_2=2000 mg/L ve 90 dk,90 rpm)

Zaman,dk	KOİ Çıkış, mg/L	KOİ giderim verimi,%	Fenol Çıkış, mg/L	Fenol giderim verimi,%
2,5	23935	68,5	139	52
5	23230	69,4	135	53,5
10	22530	70,3	128	55,9
15	21120	72,18	127	56,2
20	19710	74	126	56,5
30	18300	75,9	125	56,9
40	18300	75,9	124	57,2
50	17600	76,8	117	59,6
60	17600	76,8	117	59,6
70	16900	77,7	115	60,34
80	16190	78,6	113	61,03
90	14785	80,5	109,5	62,24

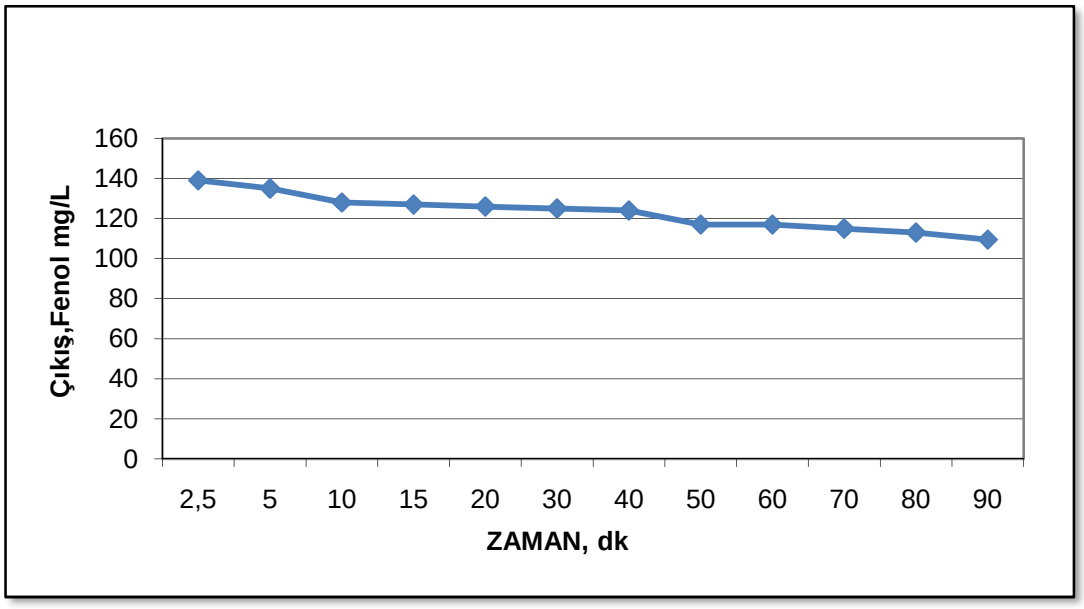


Şekil 4.29. Optimum Dozlara Göre, Çıkış KOİ Miktarının Zamana Bağlı Değişimi

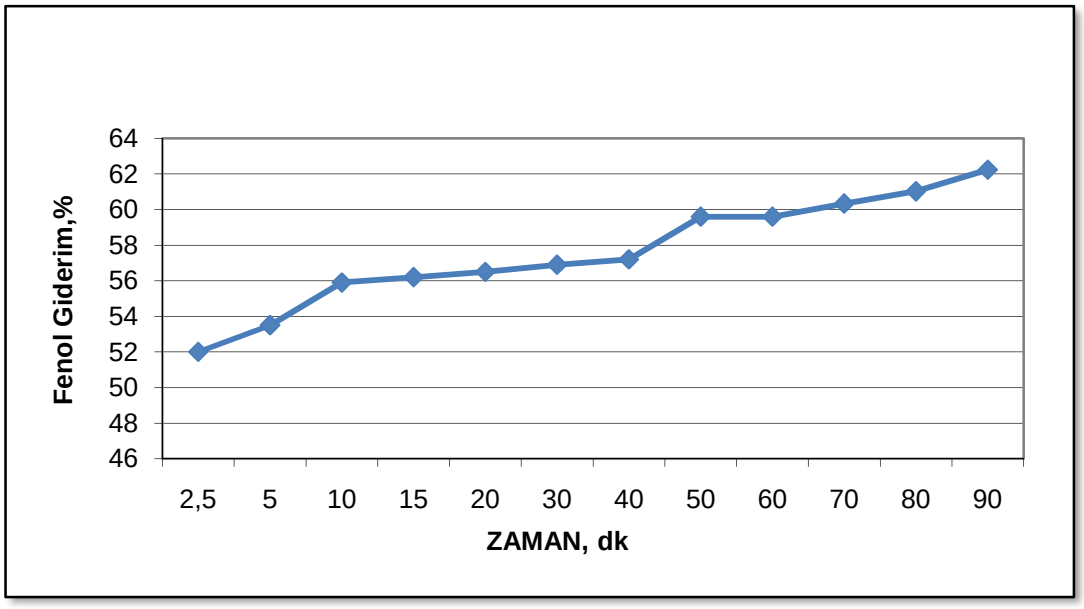


Şekil 4.30. Optimum Dozlara Göre KOİ Giderim Verimlerinin Zamana Bağlı Değişimi

Şekil 4.29 ve 4.30 da görüldüğü gibi reaksiyon süresi boyunca zamanla KOİ giderim verimleri artmakta KOİ konsantrasyonu azalmaktadır. Reaksiyonun 90. dakikasında optimum dozlara bağlı % 80,5 ile en yüksek giderim verimine ulaşıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.31. Optimum Dozlara Göre, Çıkış Fenol Miktarının Zamana Bağlı Değişimi



Şekil 4.32. Optimum Dozlara Göre Fenol Giderim Verimlerinin Zamana Bağlı Değişimi

Şekil 4.31 ve 4.32 de görüldüğü gibi reaksiyon süresi boyunca zamanla Fenol giderim verimleri artmakta Fenol konsantrasyonu azalmaktadır. Reaksiyonun 90. dakikasında optimum dozlara bağlı % 62,2 ile en yüksek giderim verimine ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bilindiği üzere dünya zeytin üretiminde önemli bir paya sahip olan Türkiye, üretiminin büyük bir kısmını ihraç etmektedir. Zeytinyağı üretimi sırasında oluşan atıkların alıcı ortamlara arıtılmadan verilmesi ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır.

Organik kirlilik yükü bakımından çok büyük değerlere sahip olan karasuyun zeytinyağı üretim tesisleri yakınlarındaki araziye veya sucul ortamlara verilmesi sonucunda kirlilik yükü dışında sıvı atığın asidik karaktere sahip olması ve tuzluluk düzeyini gösteren elektrik geçirgenliğinin de yüksek olması, verildikleri alıcı ortamlardaki canlı hayatı olumsuz yönde etkilemektedir. Bu anlamda ülkemizde özellikle zeytinyağı üretiminin yoğun olduğu havzalarda büyük kirlilik baskısı meydana gelmektedir.

Ülkemizde irili ufaklı 2000'e yakın işletme faaliyet göstermekte olup, genellikle Eylül ve Şubat ayları arasında yapılan zeytinyağı üretimi, geleneksel olarak zeytinlerin pres makinelerinde sıkıştırılması ya da sürekli katı-sıvı santrifüj yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Her iki yöntem sonucunda da katı (küspe) ve sıvı (karasu) olmak üzere iki tip atık oluşmaktadır. Zeytin karasuyu polifenol ve çeşitli toksik kimyasal maddeler içermenin yanı sıra 50.000-220.000 mg/l gibi çok yüksek KOİ değerine sahiptir.

Diğer taraftan zeytinyağı üretimi sonucu oluşan karasuyun karakteristik özelliği nedeni ile yüksek miktarda organik madde içermesinden dolayı, bu atıksuların arıtılmasında teknik ve ekonomik zorluklarla karşılaşılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, Kilis ili sınırları içerisinde faaliyet gösteren ve zeytinyağı üretimi yapan bir işletmeye ait olan atıksu çalışılmıştır.

Yapılan çalışmalarda arıtma verimleri arasında kıyaslama yapabilmek için fenton oksidasyonunda, Fenton Reaktifi olarak $FeSO_4$ ve Demir Tozu kullanılarak arıtma çalışmaları yapılmıştır. Fenton oksidasyonun KOİ ve Fenol giderimine uygulanabilirliği bu ham atıksu numunesi üzerinde incelenmiştir. Fenton prosesi; demir sülfat/demir tozu ve hidrojen peroksitin birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerini oluşturması esasına

dayanmaktadır. Fenton prosesi sırasında Fe^{2+}/ Fe^{0} ve H_2O_2 reaksiyonunun kararlılığı oldukça önemlidir. Reaksiyonun kararlılığı pH'a bağlıdır.

Ham atıksuya uygulanan, $FeSO_4$ la gerçekleştirilen Fenton prosesi sonucunda KOİ ve Fenol giderimleri için uygun pH, $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozları belirlenmiştir. Bu çalışmada öncelikle 2000 mg/L $FeSO_4$ ve 2000 mg/L H_2O_2 dozlarında pH 2, 2.5, 3, 3.5, 4 ve 4.5 değerlerinde KOİ ve Fenol giderimi açısından uygun pH değeri araştırılmıştır. KOİ gideriminde pH 2 de verim % 61,2 , pH 2.5 de verim % 81,4 , pH 3 de verim % 85,1 , pH 3.5 de verim % 84,2 , pH 4 de verim % 83,3 ve pH 4.5 de verim % 82,3 olarak görülmüştür. pH 3 de fenol giderme verimi % 64,1 dir. pH 4.5 de ise fenol giderme verimi % 62 dir. KOİ ve Fenol giderimlerinde pH değerlerinin pH 3 'e kadar artıp en yüksek verime ulaştığı ve burada kırılma gerçekleşip pH arttıkça verimlerin azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Atıksu numunesinin pH'ı 4.85 olduğu için pH'ı ayarlamak ve sonra da nötralize etmek için harcayacağımız asit/bazı hesaba katarak, optimum pH 4.5 olarak alınmıştır. Optimum olarak belirlenen bu değer, literatürde verilen değerler ile uyum sağlamaktadır. Uygun $FeSO_4$ miktarının belirlenmesi amacı ile 2000 mg/L H_2O_2 miktarı ve belirlenen optimum pH 4.5 değeri sabit tutularak değişen $FeSO_4$ konsantrasyonlarında fenton prosesinin verimi izlenmiştir. 500-4000 mg/L konsantrasyonlarında 10 farklı $FeSO_4$ konsantrasyonu uygulanmıştır. 2000 mg/L H_2O_2 dozunda ve pH 4.5 değerinde $FeSO_4$ miktarları için KOİ ve Fenol giderimi incelendiğinde FeSO4 konsantrasyonu 500 mg/L' den 2000 mg/L' ye kadar giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. 2000 mg/L' den 4000 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalarda ise KOİ ve Fenol giderim verimleri giderek düşmektedir. Bu şartlar altında, en yüksek KOİ giderimi 2000 mg/L $FeSO_4$ dozunda % 89,6 ve en yüksek Fenol giderimi 2000 mg/L $FeSO_4$ dozunda % 67,5 olarak elde edilmiştir. Optimum doz olarak uygulanabilirlik ve ekonomik şartlar dikkate alınmış ve KOİ gideriminde % 82,1 verim, Fenol gideriminde % 61,8 verim elde edilen 1500 mg/L $FeSO_4$ optimum doz olarak seçilmiştir. Uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda optimum pH 4.5 ve optimum $FeSO_4$ 1500 mg/L' de sabit tutularak H_2O_2 miktarının belirlenmesi için 500-4000 mg/L arasında değişen 10 farklı konsantrasyon ile çalışılmıştır. KOİ ve Fenol giderimi incelendiğinde H_2O_2 miktarının 500 mg/L' den 1750 mg/L' ye kadar arttığı görülmektedir. 1750 mg/L'

den 4000 mg/L’ ye kadar yapılan dozlamalarda ise KOİ ve Fenol giderim verimleri giderek düşmektedir. Bu şartlar altında, en yüksek KOİ giderimi 1750 mg/L H_2O_2 dozunda % 82,3, en yüksek Fenol giderimi 1750 mg/L H_2O_2 dozunda % 62 verim elde edilmiştir. Optimum doz olarak uygulanabilirlik ve ekonomik şartlar dikkate alınmış ve 1750 mg/L H_2O_2 optimum doz olarak seçilmiştir. Optimum dozlar belirlendikten sonra pH 4.5 da, 1500 mg/L $FeSO_4$, 1750 mg/L H_2O_2 dozlarında ve 90 dk reaksiyon süresinde KOİ giderim verimi % 82,3 ve Fenol Giderim verimi % 62 olarak bulunmuştur.

Modifiye Fenton prosesinde ise KOİ ve Fenol giderimleri için uygun pH, Demir Tozu ve H_2O_2 dozları belirlenmiştir. Bu çalışmada öncelikle 2000 mg/L Demir Tozu ve 2000 mg/L H_2O_2 dozlarında pH 2, 2.5, 3, 3.5, 4 ve 4.5 değerlerinde KOİ ve Fenol giderimi açısından uygun pH değeri araştırılmıştır. KOİ ve Fenol giderimlerinde pH değerlerinin pH 3 ‘e kadar artıp en yüksek verime ulaştığı ve burada kırılma gerçekleşip pH arttıkça verimlerin azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. pH 3 de KOİ giderim verimi % 80,5 ve Fenol giderim verimi % 62,3 olarak elde edilmiştir. Optimum pH 3 olarak seçilmiştir. Optimum olarak belirlenen bu değer, literatürde verilen değerler ile uyum sağlamaktadır. Uygun Demir Tozu miktarının belirlenmesi amacı ile 2000 mg/L H_2O_2 miktarı ve belirlenen optimum pH 3 değeri sabit tutularak değişen Demir Tozu konsantrasyonlarında fenton prosesinin verimi izlenmiştir. 500-4000 mg/L konsantrasyonlarında 10 farklı Demir Tozu konsantrasyonu uygulanmıştır. 2000 mg/L H_2O_2 dozunda ve pH 3 değerinde Demir Tozu miktarları için KOİ ve Fenol giderimi incelendiğinde Demir Tozu konsantrasyonu 500 mg/L’ den 2000 mg/L’ ye kadar giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. 2000 mg/L’ den 4000 mg/L’ ye kadar yapılan dozlamalarda ise KOİ ve Fenol giderim verimleri giderek düşmektedir. Bu şartlar altında, en yüksek KOİ giderimi 2000 mg/L Demir Tozu dozunda % 78,6 ve Fenol Giderimi 2000 mg/L Demir Tozu dozunda % 60,8 ile elde edilmiştir. Tüm verimler dikkate alınarak en yüksek verim olan 2000 mg/L optimum doz olarak kabul edilmiştir. Uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda optimum pH 3 ve optimum Demir Tozu 2000 mg/L’ de sabit tutularak H_2O_2 miktarının belirlenmesi için 500-4000 mg/L arasında değişen 10 farklı konsantrasyon ile çalışılmıştır. KOİ ve Fenol giderimi incelendiğinde H_2O_2 miktarının 500 mg/L’ den 2000 mg/L’ ye kadar arttığı

görülmektedir. 2000 mg/L' den 4000 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalarda ise KOİ ve Fenol giderim verimleri giderek düşmektedir. Bu şartlar altında, en yüksek KOİ giderimi 2000 mg/L H_2O_2 dozunda % 82, en yüksek Fenol giderimi 2000 mg/L H_2O_2 dozunda % 63,4 verim elde edilmiştir. Optimum doz olarak uygulanabilirlik ve ekonomik şartlar dikkate alınmış ve 2000 mg/L H_2O_2 optimum doz olarak seçilmiştir. Optimum dozlar belirlendikten sonra pH 3 de, 2000 mg/L Demir Tozu, 2000 mg/L H_2O_2 dozlarında ve 90 dk reaksiyon süresinde KOİ giderim verimi % 80,5 ve Fenol Giderim verimi % 62,24 olarak bulunmuştur.

Karasuyun arıtımı ve fenton oksidasyonun da yapılan araştırmalar incelendiğinde, Hidroksil radikallerini açığa çıkararak KOİ ve fenol gideriminin sağlandığı ozonlama veya ileri oksidasyon teknikleri, karasu için de kullanılabilmektedir. Beltran ve diğerleri,(1999) yılında yapmış oldukları bir çalışmada, ozon, hidrojen peroksit ve UV kombinasyonunu kullanmışlar, % 80 – 90 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir (Beltran ve diğerleri, 1999). Fenton reaktifinin kullanıldığı bir başka kimyasal oksidasyon çalışmasında ise, 200 mg/L $FeSO_4$ ve 250 mg/L H_2O_2 ilavesi sonrasında % 57 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Oktav ve diğerleri, 2001). Şengül ve diğerleri, (2003) yılında yapmış oldukları çalışmada farklı zeytinyağı fabrikalarından gelen atıksuların kimyasal olarak arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Kimyasal çöktürmede koagülant olarak kireç kullanıldığında, KOİ giderme veriminin %13 iken, HCl kullanımında verimin %38'e ulaştığını gözlemlemişlerdir. Kimyasal oksidasyon çalışmalarında ise oksidant olarak; $KMnO_4$, NaOCl, H_2O_2 ve Fenton Reaktifi kullanımı ve %70'e varan KOİ giderme verimlerine ulaşmışlardır.

Mert ve diğerleri,(2008) yılında yapmış oldukları çalışmada, Karasu numunelerinde, asitle parçalama, fizikokimyasal arıtılabilirlik çalışmalarını farklı koagülant dozlarında denenmişler, KOİ, AKM, fenol giderim verimleri incelemişler ve her bir koagülant için optimum dozlar belirlemişlerdir. Kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında en uygun giderme verimleri; 8000 mg/L alüm dozunda %69 KOİ, %74 fenol ve %87 AKM, 8000 mg/L demir(III) klorür dozunda %80 KOİ, %79 fenol ve %91 AKM ve 6000 mg/L $Ca(OH)_2$ dozunda %80 KOİ, %85 fenol ve %86 AKM olarak bulmuşlardır.

Beltran ve diğerleri,(1999) yılında yapmış oldukları çalışmada kimyasal oksidasyon denemelerinde havalandırma, katalitik havalandırma, $KMnO_4$ ile oksidasyon, HOCl ile oksidasyon, H_2O_2 ile oksidasyon, Fenton Reaktifi ile oksidasyon denemeleri yapılmıştır. Fenton Reaktifi İle oksidasyon çalışmasında, en güçlü oksidantlardan biri olan hidroksil radikallerin etkisi ile %70 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

Fenton reaktifi olarak $FeSO_4$ kullanılan fenton prosesinde pH 4.5, 1500 mg/l $FeSO_4$, 1750 mg/L H_2O_2 dozlarında ve 90 dk reaksiyon süresinde KOİ giderim verimi % 82,3 ve Fenol Giderim verimi % 62 olarak bulunmuştur. Modifiye fenton prosesinde ise pH 3, 2000 mg/l Demir Tozu, 2000 mg/L H_2O_2 dozlarında ve 90 dk reaksiyon süresinde KOİ giderim verimi % 80,5 ve Fenol Giderim verimi % 62,24 olarak bulunmuştur. Buna göre Fenton prosesinin uygulandığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar, zeytinyağı endüstrisi atıksularında KOİ ve Fenol gideriminde fenton reaktifi olarak $FeSO_4$ kullanılan fenton prosesinin, Modifiye fenton prosesine göre arıtılabilirliğinin daha iyi sonuçlar sağlayacağını göstermektedir. Bu sonuç daha önce yapılan kimyasal oksidasyon denemelerini destekler niteliktedir.

Giderim sonucu elde edilen değerler Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği kapsamında; çıkış suyu değerlerini sağlamamaktadır. Ancak bu çalışmada çok iyi giderim verimleri elde edilmiştir. Fenton Prosesi uygulanan zeytinyağı atıksuyuna deşarj standartlarını sağlaması için ileri bir arıtım uygulanmalıdır. Fenton Prosesinden çıkan değerler Biyolojik arıtım öncesi bir ön arıtım niteliğindedir.

Zeytin Karasuyunun bertarafında; kimyasal çöktürme (koagülasyon/flokülasyon/çöktürme (kireç, demir klorür, alüminyum sülfat)), kimyasal oksidasyon/ elektrokoagülasyon, adsorpsiyon, filtrasyon (membran teknolojileri) gibi metodlar uzun vadede arıtım için uygun olan ve yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir.

KAYNAKLAR

1. Acarbacan, Ş., 2002, Reaktif boyar maddeleri içeren atıksuların Fenton prosesi ile renk giderimi, Yüksek lisans tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
2. Al-Malah, K., Azzam, O.J., Abu-Lail, N.I., 2000, "Olive Mill Effluent (OME) wastewater posttreatment using activated clay." Seperation and Purification Technology, Vol 20, pp. 225-234.
3. Alnaizy R., Akgerman A., 2000,"Advanced Oxidation of Phenolic Compounds", Advances in Environmental Research, 4, 233-244.
4. Anonim. Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Su Kirliligi ve Kontrolü Yönetmeligi Tablo 5.5: Sektör: Gıda Sanayii (Zeytinyağı ve Sabun Üretimi, Katı Yağ Rafinasyonu)
5. Aydın, A.F., 2002,"Afyon alkolloidleri endüstrisi atıksularının biyolojik prosesler ve fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı", Doktora tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
6. Bae , J.H.; Kim, F and Chang, H.M., 1997,"Treatment of Land fiel Leachotes Ammonic Removal Via nitrification and denitricication and furter COD Followed bye activated sludge." Water Science and Technology ,36 (12), 341- 349.
7. Bali U., Çokay Ç.E., Şengül F., 2003,"Photochemical Degradation of Phenol in Aqueous Solutions:A Comparative Study", Environmental Health A, Vol. A38, No: 10, pp. 2259-2277.
8. Beltran. F.J., Garcia- Araya, J.F., Frades, J., Alvarez, P., Gimeno, O. ,1999, "Effects of single and combined ozonation with hydrogen proxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters", Water Research, Vol. 33, pp. 723-732.
9. Brillas E., Banos M.A., Garrido J.A. 2003," Mineralization of Herbicide 3,6-dichloro-2-Methoxybenzoic Acid in Aqueous Medium By Anodic Oxidation, Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton" Electrochimica Acta 48, 1697-1705.
10. Chamarro E, Marco A, Espluga, S, 2001,"Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability", Water Research, 35 (4), 1047-1051.

11. Chou S., Huang Y.-H., Lee S.-N., Huang G-H. Ve Huang C. 1999,"Treatment of High Strength Hexamine-Containing Wastewater by Electro-Fenton Method", Wat. Res. 33(3), 751 – 759.

12. Demichelli M., Bontoux, L.,1996, Survey Current Activity on the Valorization of By-Products fron the Olive Oil Industry, European Commission Joint Research Centre, Final Report.

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

14. Evcil,H., 2005 ,"Pretreatment of olive oil mill wastewater", Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi,Çevre Mühendisliği Bölümü Anabilimdalı, İzmir.

15. Garcia, I. G., Pena, P. R. J., Venceslada, J. L. B., Martin, A. M., Santos, M. A. M., Gomez, E. R., 2000,"Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *phanerochaete chrysosporium, aspergillus niger, aspergillus terreus and geotrichum candidum.*" Process Biochemistry, Vol. 35,pp. 751-758.

16. Hamdi, M.,1991, " Effects of agitation and pretreatment on the batch anaerobic digestion of olive mill wastewater", Bioresource Technology, Vol 36, pp. 173-178.

17. Huang Y.H., Chen C.C., Huang G.H. and Chou S.S., 2001, "Comparison of a Novel ElctroFenton Method with Fenton's Reagent in Treating a Highly Contaminated Wastewater", Wat. Sci. Tech. 43 (2), 1724.

18. http://www.fiw.rwthachen.de/improlive/englisch/rsanfall/abwasser/anaerob.html"

19. Improlive ,2000, "Investments of Treatment and Validation of Liquid-Solid Waste from the Two Phase Olive Oil Extraction", Final Report Improlive, FAIR CT96- 1420.

20. Israilides, C.J., Vlyssides, Mourafeti, V.N., Karvouni, G.,1997," Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system", Bioresource Technology, Vol 61, Issue 2, pp. 163-170.

21. İTO Raporu ,2001, Zeytin- Zeytinyağı Sektör Araştırması, İzmir.

22. İtalyan Cumhuriyeti Resmi Gazetesi 547/96 Sayılı Kanunun Tam Metni, İtalya,1996.

23. Kang ;S. And Chang ;H.,1997, “Coagulatıon of textile secondary effluents with Fenton’s reagent”, Water science and technology 36 (12) . 215-222.

24. Kang, Y.W.; Hwang, K.Y., 2000, “effect of reaction conditions on the oxsidation efficiancy in the Fenton process”,Water research, 34 (10); 2786-2790.

25. Kuo W.G., 1992, “Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent”, Water Res., 26, 881-886.

26. Kasırga E.,1998,”Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Biyolojik Stabilizasyon Yöntemi ile Arıtılması ve Kinetik Model Geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, İzmir.

27. Lau i.W.C., Wang, P. ve Fang, H.H.P., 2001, “Organic removal of anaerobically treated leachate by fenton coagulation”, Journal of Environmental Engineering, 666-689.

28. Lau I.W.C., Wang P. and Fang H.H.P., 2001, Organic Removal of Anaerobically Treated Leachate by Fenton Coagulation. Journal of Environmentel Engineering July 2001, 666669.

29. Lolos, G., Skordilis, A., & Parissakis, G., 1994 ,“ Polluting characteristics and lime precipitation of olive mill waste water”, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering, Vol. 29, pp. 1349- 1356.

30. Maletzky P., Bauer R., 1998,”The Photo-Fenton Method-Degradation of Nitrogen Containing Organic Compounds”, Chemosphere, 37, 5, 899–909.

31. Martinez, N.SS.,Fernandez. JF,. Segura XF, Ferrer. AS, 2003 “Prooxsidation of an expremely polluted industrial wastewater bye the fenton’s reagent”, Journal of hazardous materials, 101(3)-318,322.

32. Mashouni, M., Hassairi, M.,2000, “ Energy applications of olive – oil industry by- products: 1. The exhaust foot cake”, Biomass and Bioenergy, Vol.18, pp. 257-262.

33. Mitrakas, M., Papageorgiou, G., Docoslis, A., Sakellaropoulos, G., 1996 ,“Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastwwaters.” , European Water Pollution Control, Vol. 6, pp. 10-16.

34. Monteoliva-Sanchez, M., Incerti, C., Ramos-Cormenzana, A., Paredes, C., Roig, A., Cegarra, J., 1996, "The study of the aerobic bacterial microbiota and the biotoxicity in various samples of olive oil mill wastewaters (alpechin) during their composting process", International Biodeterioration & Biodegradation, 53, 211-214.

35. Montaser Y.G., Georg H., Roland M., Roland H.,2001, "Photochemical Oxidation of Pchlorophenol by UV/H_2O_2 and Photo-Fenton Process: A Comparative Study", Waste Management, 21, 1, 41-47

36. Oktav, E., Şengül, F., 2000, "Zeytinyağı Endüstrisi Arıtılabilirliği Üzerine Bir Çalışma" İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu 2000, Bildiriler Kitabı, s. 51-58, ISBN 975-561-186-X, İstanbul.

37. Oktav, E., Şengül, F., Özer, A. "Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Fizikokimyasal ve Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı" Ulusal Sanayi ve Çevre Sempozyumu, Bildiri Özetleri Kitabı, s. 19, 25-27 Nisan 2001, Mersin.

38. Oktav, E., "Zeytinyağı Endüstrisi Atıklarının Değerlendirilmesi" Ulusal Katı Atık Kongresi Bildiriler Kitabı, s. 23-31, 18-21 Nisan 2001.

39. Oktav, E., Çatalkaya, E., Şengül, F.,2003,"Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı", D.E.Ü. Fen ve Mühendislik Dergisi, s 11-21, Ekim 2003.

40. Öcal, A., 2005, "Zeytinyağı Atık Suyu ve Pirinanın Bitki Yetiştirilmesinde Kullanım Olanaklarının Anlaşılması", Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

41. Pignatello J.J.,1992,"Dark and Photoassisted Fe^{+3} Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide", Env. Science Tech., 26, 944-951.

42. Rozzi,A., Malpei, F., 1996," Teratment and Disposal of Olive Mill Effluents", International Biodeterioration & Biodegradation, pp. 135-144.

43. Samsunlu A., Tünay O., Öztürk Z., Alp K.,1998,Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliği, İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu'98 Bildiriler Kitabı, s 93-99, İstanbul.

44. Scioli, C., Vollaro, L , 1997,“ The use of Yarowia Lipolytica to Reduce Pollution in Olive Mill Wastewaters ”, *Water Res.*, Vol.31, No.10, pp.1550-2524.

45. Sekerratt G., Ammar E. ,1999, “The application of redbed treatment technology to the treatment of effluents from olive oil mills”, Final report, 1999, Project number:066599003ZH010, Staffordshire University, center for environmental technology, UK.

46. Sheu S.H. ve Weng H.S., 2001, “Treatment of Olefin Plant Spent Caustic by Combination of Neutraization and Fenton Reaction.” Wat. Resi 35 (8), 2017-2021.

47. Spetch, M. L., Cheng, K., MacDonald, S. E. ,1996, “Learning the configuration of a landmark array, I: Touch-screen studies with pigeons and humans.” Journal of Comparative Psychology, 110, 55–68.

48. Suri, R.P.S, Liu, J., Hand, D.W., 1993,"Heterogenous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water", Wat. Environ. Res., 65, 665-673.

49. Şengül, F., 1991,”Endüstriyel Atıksularının Özellikleri ve Arıtılması”, Bölüm 8, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.

50. Şengül, F.,1993, “Çevre Kimyası” Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İzmir.

51. Şengül, F., Pınar C., Yıldırım T., 1996, “Çanakkale Örneğinde Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Arıtımı Ve Bertaraf Seçenekleri, Yerleşim ve Çevre Sorunları” Çanakkale İli Bildiriler Kitabı, İzmir.

52. Şengül, F., Oktav, E., Çokay, E.,2000,’’Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Arıtımı ve Yan Ürünlerin değerlendirilmesi’’, GAP-ÇEVRE Kongresi,Bildiriler Kitabı,. Cilt 2, s.713-722, 16-18 Ekim 2000, Şanlıurfa

53. Şengül, F., Oktav, E., Çokay Çatalkaya, E.,2002, “Zeytinyağı Üretim Prosesine Bağlı Olarak Oluşan Karasuyun Kirlilik Karakteristikleri ve Arıtım Teknolojileri” I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslar Arası Çalıştayı,. Bildiriler Kitabı (Basımda), 7-9 Haziran 2002, Balıkesir.

54. Şengül, F., Özer, A., Çokay, E., Oktav, E., Evcil, H. 2003, "Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi", İzmir.

55. Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S., S., Balta, T., H., Ceribası, I., H., Sanin, F., D., Dilek, F., B. ve Yetiş, Ü., 2005, "Use of Fenton oxidation tı improve biodegradability of a Pharmaceutical wastewater", journal of hazardous materials, volume 136 (issue 2), pages 258265.

56. Tunca, A. N., 2004 ,"Biological and physical-chemical treatment of olive oil mill wastewaters", Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi,Çevre Mühendisliği Bölümü Anabilimdalı, İzmir.

57. Vitolo, S., Petarca, L., Bresci, B. , 1999, " Treatment of Olive Oil Industry Wastes", Bioresource Technology, v. 67, s. 129-137.

58. Vlyssides, A.G., Bouranis, D.L., Loizidou, M., Karvouni, G. 1996, "A Study of Demonstration Plant Fort he Co-Composting of Oive Oil Processing Wastewater and Solid Residue", Bioresource Technology, v. 56, s. 187-193

59. Walling, C. ve Kato, S., 1971, "Oxidation of alcohols by Fenton's reagent effect of copper ion", Journal of American Chemical Society, 93(17), 4275-4283.

60. Walling, C. ve Kato, S., 1971, "The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion" J. Am. Chem. Soc., 93, 4275-4281.

61. Xie Y., Chen F., He J., Zhao J. Ve Wang. H., 2000., "Photoassisted Degradation of Dyes in the Presence of Fe^{+3} and H_2O_2 Under Visible Irradiation". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 136, 235-240.

62. Yang M, Hu J, Ito K.,1998, "Characteristics of Fe^{2+}/H_2O_2/UV Oxidation Process", Environ.Technol., 19, 183-191.