



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİN KARASUYUNUN İLERİ ARITMA YÖNTEMLERİ İLE EKONOMİK
ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Melike YALILI KILIÇ

Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2011
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Melike YALILI KILIÇ tarafından hazırlanan ‘‘Zeytin Karasuyunun İleri Arıtma Yöntemleri İle Ekonomik Arıtılabilirliğinin Araştırılması’’ adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof.Dr. Kadir KESTİOĞLU

Başkan: Prof.Dr. Kadir KESTİOĞLU
Uludağ Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye: Prof.Dr. Ayşe FİLİBELİ
Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON
İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye: Doç. Dr. Seval Kutlu AKAL SOLMAZ
Uludağ Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye: Yrd.Doç.Dr. Taner YONAR
Uludağ Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Kadri ARSLAN
Enstitü Müdürü
27/12/2011

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
 - kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı
- beyan ederim.**

27.12.2011
Melike YALILI KILIÇ

ÖZET

Doktora Tezi

ZEYTİN KARASUYUNUN İLERİ ARITMA YÖNTEMLERİ İLE EKONOMİK ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Melike YALILI KILIÇ

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Kadir KESTİOĞLU

Bu çalışmada, Bursa'da faaliyet gösteren, zeytin ve zeytinyağı üretimi yapan ve kısa adı Marmarabirlik olan S.S. Marmara Zeytin Tarım Satış Kooperatifleri Birliği'nden kaynaklanan atıksuların, fiziko-kimyasal arıtmayla ön arıtımı gerçekleştirildikten sonra, ultrafiltrasyon, ters osmoz, adsorpsiyon ve homojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri ile laboratuvar ve pilot ölçekli sistemlerde arıtılabilirlikleri araştırılmıştır. Bu amaçla Marmarabirlik Zeytinyağı Fabrikası'ndan alınan numunenin karakterizasyonu tespit edilmiş ve daha sonra bu numuneler fabrikaya kurulan pilot ölçekli atıksu arıtma tesisinde asit kraking, kimyasal arıtma, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve ileri oksidasyon yöntemleriyle arıtılmıştır. İlave olarak laboratuvar ölçekte ultrafiltrasyon çıkış suları üzerinde yüksek pH'ta ozonlama, O₃/UV, H₂O₂/UV ve O₃/H₂O₂/UV prosesleri denenmiş ve bu yöntemlerin laboratuvar ve pilot ölçekte verdikleri arıtma verimleri karşılaştırılmıştır. Zeytin karasuyunun arıtımında en uygun maliyetle, en yüksek arıtma veriminin elde edileceği arıtma alternatif ve/veya alternatifleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Seçilen yöntem ve/veya yöntemlerin ilk kuruluş, işletme ve bakım maliyetleri ortaya konulmaya çalışılmış ve uygulanan atıksu arıtma tesisi akım şeması boyutlandırılmıştır.

Pilot ölçekli atıksu arıtma tesisinde, asit kraking ve kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında, KOİ'de %85, AKM'de %99, yağ-greste %97, fenolde ise %92 oranlarında giderme verimleri alınmıştır. Fiziko-kimyasal olarak arıtılan karasuyun, ultrafiltrasyon ünitesinden geçirildikten sonra ters osmoz prosesiyle arıtılması neticesinde KOİ %99,8 oranında giderilmiştir. Bu prosesin ilk yatırım maliyeti 172 920 €, işletme maliyeti ise 7,26 €/m³.atıksu'dur. Ayrıca ultrafiltrasyondan geçirilen atıksular, pilot ölçekli tesiste 3 saat süreyle aktif karbon içeren adsorpsiyon ünitesinde arıtılmış ve arıtma neticesinde KOİ 80 mg/L değerine kadar indirilerek, deşarj kriteri sağlanmıştır. Adsorpsiyonla arıtım işleminin ilk yatırım maliyeti 249 720 €, işletme maliyeti ise GAC rejenere edilirse 10,22 €/m³.atıksu, GAC rejenere edilmezse 15,12 €/m³.atıksu'dur. Yapılan deneysel çalışmalarda, H₂O₂/UV prosesinde optimum pH değerinin 3 ve H₂O₂ dozunun 800 mg/L olduğu belirlenmiş ve pilot ölçekte KOİ 1 088 mg/L değerine indirilmiştir. Bu proses için EE/M değeri, 68,47 kW.sa/kg KOİ olarak bulunmuş ve bu tip bir tesisin ilk yatırım ve işletme maliyetleri sırasıyla, 205 440 € ve 6,93 €/m³.atıksu olarak hesaplanmıştır (Q=100 m³/gün). O₃/UV prosesi için ise, optimum pH değerinin 12 olduğu, pilot ölçekte KOİ'nin 1 128 mg/L değerine indirildiği ve EE/M değerinin 71,91 kW.sa/kg KOİ olduğu belirlenmiştir. Aynı debi değeri için bu prosese ait bir tesisin ilk yatırım maliyetinin 293 040 € ve işletme maliyetinin 6,79 €/m³.atıksu olacağı hesaplanmıştır. Ozonlama prosesi için ise, optimum pH değerinin 12 olduğu, pilot ölçekte KOİ'nin 1 184 mg/L değerine indirildiği ve EE/M değerinin 2,37 kW.sa/kg KOİ olduğu belirlenmiştir. Aynı debi değeri için bu prosese ait bir tesisin ilk yatırım maliyetinin 247 920 € ve işletme maliyetinin 9,51 €/m³.atıksu olacağı hesaplanmıştır. O₃/H₂O₂/UV prosesi ile yapılan deneysel çalışmalarda, optimum pH'm 3 ve H₂O₂ dozunun 700 mg/L olduğu belirlenmiş ve pilot ölçekte KOİ 716 mg/L değerine kadar indirilmiştir. Bu proses için EE/M değerinin, 61,53 kW.sa/kg/KOİ olduğu ve bu prosesin aynı debi değeri için ilk yatırım maliyetinin 293 040 €, işletme maliyetinin 7,15 €/m³.atıksu olacağı hesaplanmıştır.

Yapılan bu tez çalışması ile, fiziko-kimyasal arıtmayı takiben mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyondan geçirilen karasuda ters osmoz ünitesiyle deşarj kriterinin sağlandığı ve bu prosesin uygulanabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, bu çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda, Türk Patent Enstitüsü'ne başvurulmuş ve 7 yıl süreliğine Patent alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, arıtılabilirlik, fiziko-kimyasal arıtma, ileri oksidasyon prosesleri, pilot ölçek, ters osmoz, ultrafiltrasyon, zeytin karasuyu.

2011, xv + 195 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF ECONOMIC TREATABILITY OF OLIVE OIL MILL WASTEWATER BY ADVANCED TREATMENT METHODS

Melike YALILI KILIÇ

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Kadir KESTİOĞLU

In this study, treatability of olive oil mill wastewater has been investigated on S.S. Marmara Olive Agricultural Sales Cooperatives Union (Marmarabirlik) wastewaters, which produces olive and olive oil and located in Bursa, by using physico-chemical, membrane filtration, adsorption and homogeneous photochemical oxidation processes both laboratory scale and pilot scale treatment. For this purpose, Marmarabirlik olive oil mill wastewater samples were characterized and treatability studies were carried out on these wastewater samples by acid cracking, chemical treatment, ultrafiltration, reverse osmosis, adsorption and advanced oxidation methods in a pilot scale wastewater treatment plant established in the factory. In addition, ozonation at high pH, O₃/UV, H₂O₂/UV and O₃/H₂O₂/UV processes were tested on effluent from ultrafiltration in laboratory scale. On the other hand, the treatment efficiencies of these methods in both laboratory and pilot scale were compared. The treatment alternative(s) which obtain(s) the maximum treatment efficiency and the optimum cost in olive oil mill wastewater treatment were determined. According to design of proposed flow charts, capital, operational and maintenance costs of these methods were calculated.

COD, SS, oil-grease and phenol removal efficiencies were determined as 85%, 99%, 97%, 92%, respectively in acid cracking and chemical treatability works in pilot scale wastewater treatment plant. COD of physico-chemically treated wastewater was removed 99,8% by reverse osmosis followed by ultrafiltration in olive oil mill wastewater. The capital cost and operational cost of this process were estimated as 172 920 € and 7,26 €/m³.wastewater, respectively. Also, olive mill wastewater was treated in adsorption unit which consists of activated carbon after ultrafiltration for 3 hours in pilot scale. As a result of this treatment process, COD was reduced to 80 mg/L and discharge criteria was accomplished. The capital cost of this process was estimated as 249 720 € and operational cost was estimated as 10,22 and 15,12 €/m³.wastewater according to regeneration of GAC, respectively. Optimum pH value and H₂O₂ dosage for H₂O₂/UV process was found to be as 3 and 800 mg/L, respectively in laboratory studies and effluent COD was found as 1 088 mg/L in pilot scale treatment plant. EE/M value of this process was determined as 68,47 kW.h/kg COD and capital and operational costs of this process (for 100 m³ per day) were calculated as 205 440 € and 6,93 €/m³.wastewater, respectively. In O₃/UV process, optimum pH value was found to be as 12 and COD effluents were accomplished as 1 128 mg/L in pilot scale. EE/M value of this process was determined as 71,91 kWh/kg COD. Capital and operational costs of O₃/UV process (for 100 m³ per day) were calculated as 293 040 € and 6,79 €/m³.wastewater, respectively. In ozonation process, optimum pH value was found to be 12 and COD effluents were accomplished as 1 184 mg/L in pilot scale. EE/M value of this process was determined as 2,37 kWh/kg COD. Capital and operational costs of ozonation process (for 100 m³ per day) were calculated as 247 920 € and 9,51 €/m³.wastewater, respectively. In O₃/H₂O₂/UV process, optimum pH and H₂O₂ dosage were found to be 3 and 700 mg/L, respectively. COD effluent was observed as 716 mg/L in pilot scale. EE/M value of this process was determined as 61,53 kWh/kg.COD. Capital and operational costs of O₃/H₂O₂/UV process (for 100 m³ per day) were calculated as 293 040 € and 7,15 €/m³.wastewater, respectively.

The result of this study is that reverse osmosis followed by ultrafiltration and microfiltration on olive oil mill wastewater which is pretreated by physico-chemical treatment processes, is applicable and has obtained the discharge criteria. According to the results obtained in this study, it was taken a Patent from Turkish Patent Institute.

Key words: Adsorption, treatability, physico-chemical treatment, advanced oxidation processes, pilot plant, reverse osmosis, ultrafiltration, olive oil mill wastewater.

2011, xv + 195 pages.

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışmasının gerçekleştirilmesi sırasında, bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman destek olan, yol gösteren ve anlayışla yaklaşan danışman hocam Prof.Dr. Kadir KESTİOĞLU'na,

Tez izlemelerimde beni ilgiyle dinleyen, bilgilerini ve tecrübelerini aktaran sevgili hocalarım, Prof.Dr. İdil ARSLAN ALATON'a ve Doç.Dr. Seval K.A. SOLMAZ'a,

Laboratuvar çalışmalarında bilgileriyle bana her zaman destek olan, pilot ölçekli tesisin kurulmasında, işletilmesinde ve her türlü sorunun çözülmesinde çok büyük katkılarından dolayı değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Taner YONAR'a,

Deneysel çalışmaların yürütülmesindeki katkılarından dolayı Çevre Yük. Müh. Gonca KAYA'ya, pilot ölçekli tesisin işletilmesinde çalışan arkadaşlarım Yrd.Doç.Dr. Berna KIRIL MERT'e ve Çevre Müh. Kübra KESKİN'e,

Tez çalışmama maddi destek sağlayan Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı'na, pilot ölçekli tesisin fabrikaya kurulmasına izin veren Marmarabirlik Fabrikası'na, tez çalışmalarımın bir kısmını yurtdışında tamamlamama olanak sağlayan ve doktora araştırma bursundan yararlandığım Yükseköğretim Kurulu'na,

Yurtdışındaki çalışmalarımı tamamlayabilmemi sağlayan ve bölüm laboratuvar imkanlarını sunan Cincinnati Üniversitesi Çevre ve İnşaat Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. Dionysios D. DIONYSIOU'a ve oradaki deneylerin yürütülmesinde her türlü desteğini gördüğüm arkadaşım Xuexiang HE'ye,

Bugünlere gelmemde emekleri çok olan, maddi ve manevi açıdan destek veren ailemin değerli bireyelerine, çalışmam süresince her zaman yanımda olan ve bana anlayışla yaklaşıp, her koşulda destekleyen sevgili eşim İlker KILIÇ'a teşekkür ederim.

Melike YALILI KILIÇ
27/12/2011

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Zeytin ve Zeytinciliğin Dünya ve Türkiye'deki Durumu	5
2.2. Zeytinin Hazırlanması ve İşlenmesi	9
2.2.1. Yaprak Ayırma	9
2.2.2. Yıkama	9
2.2.3. Kırma	10
2.2.4. Yoğurma (Malaksasyon)	11
2.2.5. Dekantasyon	11
2.2.6. Seperasyon	12
2.3. Zeytinyağı ve Üretim Prosesleri	13
2.3.1. Kesikli Üretim Prosesi (Geleneksel Presleme Prosesi)	15
2.3.2. Sürekli Üretim Prosesi	16
2.3.2.1. Üç Fazlı Üretim Prosesi	16
2.3.2.2. İki Fazlı Üretim Prosesi	16
2.3.3. Süzme Prosesi	17
2.4. Zeytinyağı Üretim Proseslerinin Karşılaştırılması	19
2.5. Zeytinyağı Üretiminde Oluşan Atıklar	21
2.5.1. Pirina ve Kullanım Alanları	21
2.5.2. Karasu ve Çevresel Etkileri	26
2.6. Zeytin Karasuyunun Arıtma Metotları	32
2.6.1. Zeytin Karasuyunun Fiziksel Metotlarla Arıtılması	33
2.6.1.1. Sedimentasyon	33
2.6.1.2. Flotasyon	33
2.6.1.3. Santrifüj	34
2.6.1.4. Filtrasyon	34
2.6.1.5. Lagünlerde Buharlaştırma	35
2.6.1.6. Vakumlu Buharlaştırma	37
2.6.1.7. Distilasyon	38
2.6.2. Zeytin Karasuyunun Kimyasal Metotlarla Arıtılması	40
2.6.3. Zeytin Karasuyunun Biyolojik Metotlarla Arıtılması	42
2.6.3.1. Aerobik Arıtma	42
2.6.3.2. Anaerobik Arıtma	44
2.6.3.3. Kompostlaştırma	48
2.6.3.4. Karasuyun Biyoremediasyonu	50
2.6.4. Buharlaştırma, Hidroliz, Oksidasyon, Ultrafiltrasyon (EHO) Metodu	53
2.6.5. Karasuyun Sulama ve Gübre Amaçlı Kullanımı	54
2.6.6. İleri Arıtma Metotları	57
2.6.6.1. Elektrokimyasal Metotlar	57

2.6.6.2. Adsorpsiyon Metodu	59
2.6.6.3. Membran Prosesleri	62
2.6.6.4. İleri Oksidasyon Prosesleri	68
2.6.6.4.1. Fotokimyasal Olmayan Homojen İOP'leri	69
2.6.6.4.2. Fotokimyasal Homojen İOP'leri	72
2.6.6.4.3. İleri Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Faktörler	80
2.6.6.4.4. İleri Oksidasyon Prosesleri İle Organik Maddelerin Oksitlenme Mekanizmaları	84
2.6.6.4.5. İleri Oksidasyon Proseslerinin Zeytin Karasuyuna Uygulanması	86
2.6.7. Zeytin Karasuyunun Arıtımında Kullanılan Diğer Metotlar	95
2.7. Zeytin Karasuyunun Arıtımında Çeşitli Ülkelerdeki Genel Durum	95
2.7.1. İspanya	96
2.7.2. İtalya	96
2.7.3. Yunanistan	97
2.7.4. Türkiye	98
2.7.5. Tunus	98
2.7.6. Portekiz	98
2.7.7. Fransa	99
3. MATERYAL ve YÖNTEM	100
3.1. Materyaller	100
3.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonunun Belirlenmesi	100
3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar	103
3.1.3. O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Denemelerinde Kullanılan Fotokimyasal Reaktör	103
3.1.4. Ozon Reaktörünün Kullanılması	104
3.1.5. Pilot Ölçekli Zeytin Karasuyu Arıtma Tesisinin Kurulması ve İşletilmesi	105
3.1.6. Tyrosol Giderimine Yönelik Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Düzenek	113
3.2. Yöntemler	114
3.2.1. Kalıntı Hidrojen Peroksitin Belirlenmesi	114
3.2.2. KOİ Gideriminin Enerji Maliyet Hesabı	114
3.2.3. Tyrosol Giderimine Yönelik Deneysel Çalışma Yöntemi	116
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	117
4.1. Asit Kraking	117
4.2. Kimyasal Arıtılabilirlik Çalışmaları	120
4.2.1. Alüm ve FeCl ₃ ile Yapılan Kimyasal Arıtılabilirlik Çalışması	121
4.3. Mikrofiltrasyon, Ultrafiltrasyon ve Ters Osmoz Pilot Arıtma Ünitelerinin Çalıştırılması	126
4.4. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Laboratuvarda Yapılan İleri Oksidasyon Çalışmaları	128
4.4.1. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Yapılan H ₂ O ₂ /UV Prosesi	129
4.4.1.1. pH'nin ve H ₂ O ₂ Dozunun H ₂ O ₂ /UV Prosesi Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi	129
4.4.2. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Yapılan O ₃ /UV Prosesi	132
4.4.3. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Yapılan O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi	135
4.4.3.1. pH'nin ve H ₂ O ₂ Dozunun O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi	135
4.5. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Laboratuvarda Yapılan Adsorpsiyon	137

Prosesi	
4.6. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Pilot Ölçekte Yapılan İleri Oksidasyon Çalışmaları	139
4.6.1. H ₂ O ₂ /UV Prosesi	140
4.6.2. O ₃ /UV Prosesi	141
4.6.3. Yüksek pH'ta Ozonlama Prosesi	142
4.6.4. O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi	143
4.7. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Pilot Ölçekte Yapılan Adsorpsiyon Prosesi	146
4.8. Karasuda Bulunan Tyrosol Model Kirletici İle Fotokimyasal Oksidasyon Çalışmaları	148
4.8.1. Kontrol Deneylelerinin Yapılması	150
4.8.2. pH Optimizasyonu	151
4.8.3. Tyrosolün Giriş Konsantrasyonunun Etkisinin Belirlenmesi	152
4.8.4. Farklı Oksidant Konsantrasyonlarının Tyrosol Giderimi Üzerine Etkisinin Belirlenmesi	154
4.8.5. Çeşitli Tuzların Etkisinin Belirlenmesi	155
4.8.6. Tampon Çözeltinin Etkisinin Belirlenmesi	156
4.8.7. Kalıntı Oksidant Miktarlarının Belirlenmesi	157
4.9. En Uygun Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şemasının Oluşturulması	158
4.10. Önerilen Zeytin Karasuyu Arıtma Tesisinin Boyutlandırılması	159
4.10.1. Dengeleme Tankının Boyutlandırılması	159
4.10.2. Asit Kırakım Tankının Boyutlandırılması	160
4.10.3. Hızlı Karıştırma Tankının Boyutlandırılması	160
4.10.4. Yavaş Karıştırma Tankının Boyutlandırılması	161
4.10.5. Kimyasal Çöktürme Tankının Boyutlandırılması	161
4.10.6. Yağ Sıyırma Ünitesinin Boyutlandırılması	162
4.10.7. Basınçlı Kum Filtresi	162
4.10.8. Ultrafiltrasyon Ünitesi	163
4.10.9. Ters Osmoz Ünitesi	163
4.11. Zeytin Karasuyu Arıtma Tesisi Maliyet Hesabı	163
5. SONUÇLAR	169
KAYNAKLAR	176
ÖZGEÇMİŞ	193

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A ⁰	Angstrom
Al	Alüminyum
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	Alüm
C	Karbon
Ca	Kalsiyum
Ca(OH) ₂	Kalsiyum hidroksit
Cl ₂	Klor
ClO ₂	Klordioksit
cm	Santimetre
Co	Kobalt
CO ₂	Karbondioksit
CO ₃ ⁻²	Karbonat
Cu	Bakır
D	Dalton
Fe	Demir
Fe ⁺³	Ferrüz iyonu
FeCl ₃	Demir (III) klorür
Fe(OH) ₂	Demir (II) hidroksit
FeSO ₄	Demir (II) sülfat
H	Hidrojen
ha	Hektar
HCl	Hidroklorik asit
HCO ₃ ⁻	Bikarbonat
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
H ₃ O ⁺	Hidronyum iyonu
HOCl	Hipoklorik asit
HO ₂ [·]	Hidroperoksit radikali
H ₂ S	Hidrojen sülfür
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
IrO ₂	İridyum Oksit
K	Potasyum
Kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
kmol	Kilomol
KMnO ₄	Potasyum permanganat
kW	Kilowatt
L	litre
m	Metre
M	Molar
m ³	Metreküp
Mg	Magnezyum
mJ	Milijul
Mn	Mangan

mM	Milimolar
MPa	Milipaskal
N	Azot
Na	Sodyum
NaCl	Sodyum klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
nm	Nanometre
NO ₃ ⁻	Nitrat
O ₂	Oksijen
O ₂ ⁻	Süperoksit iyonu
O ₃	Ozon
O(1D)	Tek oksijen radikali
OH ⁻	Hidroksil iyonu
HO [·]	Hidroksil radikali
P	Fosfor
PbO ₂	Kurşun dioksit
Pt	Platin
Q	Debi
sa	Saat
Si	Silisyum
SnO ₂	Kalay dioksit
SO ₄ ⁻²	Sülfat
Ti	Titanyum
t	ton
VUV	Vakum ultraviyole
W	Watt
Zn	Çinko
μ	Mikron
%	Yüzde

Kısaltmalar

AB
AKM
BET
BOİ
CDEO
DAF
EE/M
EE/O
FAO
GAC
İOP
KOİ
MF
M.Ö.
NF

Açıklama

Avrupa Birliği
Askıda katı madde
Brunauer, Emmett, Teller
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
Elmas elektrooksidasyonu
Çözünmüş hava flotasyonu
Birim kirletici kütlesi başına elektrik enerjisi sarfıyatı
Birim kirletici debisi başına elektrik enerjisi sarfıyatı
Gıda ve Tarım Örgütü
Granül Aktif Karbon
İleri Oksidasyon Prosesleri
Kimyasal oksijen ihtiyacı
Mikrofiltrasyon
Milattan önce
Nanofiltrasyon

PAC	Poli alüminyum klorür
PMS	Peroksimonosülfat
PS	Persülfat
RH	Organik madde
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SKKY	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TAKM	Toplam askıda katı madde
T.C.	Türkiye Cumhuriyeti
TDS	Toplam çözünmüş katı
TO	Ters osmoz
TOK	Toplam organik karbon
TUIK	Türkiye İstatistik Kurumu
UAF	Yukarı akışlı anaerobik filtre
UASB	Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak reaktör
UF	Ultrafiltrasyon
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Zeytin tanesinin kısımları	6
Şekil 2.2. Zeytin işleme üretim akış şeması	13
Şekil 2.3. Kesikli yöntemin akım şeması	15
Şekil 2.4. Üç fazlı yöntemin akım şeması	16
Şekil 2.5. İki fazlı yöntemin akım şeması	17
Şekil 2.6. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin (presleme, 3 fazlı ve 2 fazlı) akım şeması	18
Şekil 2.7. Fenolik bileşenlerin kimyasal yapıları	29
Şekil 2.8. Vakumlu evaporatörler ile karasuyun arıtımı	38
Şekil 2.9. EHO yönteminin akım şeması	54
Şekil 2.10. Karasuyun membran prosesi ile arıtıldığı bir tesisin akım şeması	62
Şekil 2.11. Osmoz ve ters osmoz oluşumu	67
Şekil 2.12. İtalya’da karasuyun arıtımında kullanılan arıtma akım şeması	97
Şekil 3.1. Ham karasuyun genel görünümü	100
Şekil 3.2. Marmarabirlik üretim akım şeması	102
Şekil 3.3. O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV ve O ₃ /H ₂ O ₂ /UV denemelerinde kullanılan laboratuvar ölçekli ileri oksidasyon düzeneği	104
Şekil 3.4. Ozonlama denemelerinde kullanılan düzenek	105
Şekil 3.5. Pilot ölçekli zeytin karasuyu arıtma tesisinin genel görünümü	110
Şekil 3.6. Pilot ölçekli zeytin karasuyu arıtma tesisi akım şeması	111
Şekil 3.7. Yurtdışı çalışmalarında kullanılan UV düzeneği	113
Şekil 4.1. Laboratuvar ölçekte yapılan asit kreaking işleminde oluşan yağlar	117
Şekil 4.2. Alümlle yapılan kimyasal arıtmada pH optimizasyonunda elde edilen sonuçlar	121
Şekil 4.3. Alümlle yapılan kimyasal arıtmada doz optimizasyonunda elde edilen sonuçlar	122
Şekil 4.4. FeCl ₃ ile yapılan kimyasal arıtmada pH optimizasyonunda elde edilen sonuçlar	122
Şekil 4.5. FeCl ₃ ile yapılan kimyasal arıtmada doz optimizasyonunda elde edilen sonuçlar	123
Şekil 4.6. Kimyasal arıtma sonunda elde edilen numune	125
Şekil 4.7. Ultrafiltrasyon ünitesi çıkışında elde edilen numune	126
Şekil 4.8. Ters osmoz ünitesi çıkışında elde edilen numune	128
Şekil 4.9. H ₂ O ₂ /UV prosesinde pH optimizasyonunda elde edilen sonuçlar (CH ₂ O ₂ = 600 mg/L, C _{O_{KOİ}} = 3 568 mg/L, UVdozu = 16 W.sa)	130
Şekil 4.10. H ₂ O ₂ /UV prosesinde doz optimizasyonunda elde edilen sonuçlar	132
Şekil 4.11. O ₃ /UV prosesinde elde edilen sonuçlar	133
Şekil 4.12. Ozonlama prosesinde elde edilen sonuçlar	133
Şekil 4.13. O ₃ /H ₂ O ₂ /UV prosesinde pH optimizasyonunda elde edilen sonuçlar	136
Şekil 4.14. O ₃ /H ₂ O ₂ /UV prosesinde doz optimizasyonunda KOİ gideriminde elde edilen sonuçların şematik gösterimi	137
Şekil 4.15. Adsorpsiyon prosesinde pH optimizasyonunda KOİ’de elde edilen sonuçlar	138
Şekil 4.16. Langmuir izoterm grafiği	139
Şekil 4.17. Pilot ölçek UF çıkış sularında uygulanan H ₂ O ₂ /UV prosesinde Θ=1 sa, Θ=2 sa ve Θ=3 sa sonunda elde edilen çıkış suları	140

Şekil 4.18. Pilot ölçek UF çıkış sularında uygulanan O ₃ /UV prosesinde $\Theta=2$ sa ve $\Theta=3$ sa sonunda elde edilen çıkış suları	141
Şekil 4.19. Pilot ölçek UF çıkış sularında uygulanan yüksek pH'ta ozonlama prosesinde $\Theta=2$ sa ve $\Theta=3$ sa sonunda elde edilen çıkış suları	142
Şekil 4.20. Pilot ölçek UF çıkış sularında uygulanan O ₃ /H ₂ O ₂ /UV prosesinde $\Theta=2$ sa ve $\Theta=3$ sa sonunda elde edilen çıkış suları	143
Şekil 4.21. Adsorpsiyon prosesi sonucunda elde edilen numune	147
Şekil 4.22. Karanlık koşullarda tyrosolün ayrışımı	151
Şekil 4.23. Tyrosol gideriminde pH'ın etkisi ($C_{\text{tyrosol}}=0,05$ mM, $C_{\text{oksidant}}=2$ mM)	152
Şekil 4.24. Tyrosolün farklı giriş konsantrasyonlarında ve farklı proseslerde UV dozuyla değişimi a) $C_{\text{tyrosol}}=0,05$ mM, b) $C_{\text{tyrosol}}=0,2$ mM, c) $C_{\text{tyrosol}}=1$ mM, $C_{\text{oksidant}}=2$ mM, pH=6,8	153
Şekil 4.25. Farklı oksidant konsantrasyonlarının UV ışığı altında tyrosol giderimi üzerine etkisi ($C_{\text{tyrosol}}=0,05$ mM, $C_{\text{toplam oksidant}}=2$ mM, pH=6,8)	155
Şekil 4.26. Tuzların tyrosol giderimi üzerine etkisi a) PS b) H ₂ O ₂ c) PMS, $C_{\text{tuz}}=1$ mM, $C_{\text{oksidant}}=2$ mM, $C_{\text{tyrosol}}=0,05$ mM, pH=6,8	156
Şekil 4.27. Farklı konsantrasyonlardaki tampon çözeltinin tyrosol giderimi üzerine etkisi a) PS b) H ₂ O ₂ c) PMS	157
Şekil 5.1. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar neticesinde Türk Patent Enstitüsü tarafından verilen İncelemesiz Patent örneği	174

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Zeytin meyvesinin kimyasal bileşimi	6
Çizelge 2.2. Dünyada zeytin üretimi	7
Çizelge 2.3. Türkiye’de zeytin üretimi	8
Çizelge 2.4. Farklı kırma sistemleri ve 3-fazlı dekantörden elde edilen yağlara ait bazı özellikler	11
Çizelge 2.5. Zeytinyağı bileşenleri	14
Çizelge 2.6. Sürekli üretim prosesinin kesikli üretim prosesine göre avantaj ve dezavantajları	19
Çizelge 2.7. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri	20
Çizelge 2.8. Kesikli ve 3-fazlı üretim proseslerinde oluşan karasuyun karakteristik özellikleri	20
Çizelge 2.9. Üretim teknolojisine bağlı olarak bir ton zeytinin işlenmesiyle proseste madde ve enerji dengesi, girdi ve çıktı analizi	21
Çizelge 2.10. Pirinanın genel özellikleri	22
Çizelge 2.11. Değişik zeytinyağı işleme sistemlerinden elde edilen pirinanın kompozisyonu	23
Çizelge 2.12. Yakıt olarak kullanılacak pirinanın özellikleri	24
Çizelge 2.13. Zeytin karasuyunun kimyasal bileşimi	28
Çizelge 2.14. Zeytin karasuyunun karakterizasyonu	30
Çizelge 2.15. SKKY zeytinyağı fabrikası atıksuları için Tablo 5.5.’te belirlenen deşarj kriterleri	30
Çizelge 2.16. Aerobik bakterilerle karasuyun ön arıtımı	48
Çizelge 2.17. Değişik anaerobik arıtma çalışmalarının kıyaslanması	48
Çizelge 2.18. Karasuyun ön arıtma ve biyolojik arıtma metotlarıyla arıtımına yönelik literatürde yapılan çalışmalar	52
Çizelge 2.19. Karasuyun gübre amaçlı kullanım özellikleri	55
Çizelge 2.20. NF ve TO membranlarının giderme verimlerinin karşılaştırılması	66
Çizelge 2.21. Osmonics firmasının karasuyun DS5 isimli NF membranı ile doğrudan arıtılması için uygulama örneği	67
Çizelge 2.22. Suda bulunan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri	69
Çizelge 2.23. Fotokimyasal spektral sınırlar	75
Çizelge 2.24. UV/Oksidasyon arıtma prosesinin verimini etkileyen faktörler	84
Çizelge 2.25. Karasuyun ön arıtma ve ileri arıtma metotlarıyla arıtımı	92
Çizelge 2.26. Zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan metotlarla elde edilen giderme verimleri	94
Çizelge 3.1. Zeytinyağı üretim prosesi ham atıksu karakterizasyonu	100
Çizelge 3.2. Pilot ölçekli atıksu arıtma tesisinde kullanılan UV lambaların özellikleri	109
Çizelge 4.1. Laboratuvar ölçekte yapılan asit kraking işlemi sonucunda elde edilen sonuçlar	118
Çizelge 4.2. Pilot ölçekte yapılan asit kraking işlemi sonucunda elde edilen sonuçlar	119
Çizelge 4.3. Laboratuvar ölçekte FeCl ₃ ile yapılan kimyasal arıtmada elde edilen sonuçlar	124
Çizelge 4.4. Pilot ölçekte FeCl ₃ ile yapılan kimyasal arıtmada elde edilen	124

sonuçlar	
Çizelge 4.5. Ultrafiltrasyon ünitesinde elde edilen sonuçlar	126
Çizelge 4.6. Ters osmoz ünitesinde elde edilen sonuçlar	128
Çizelge 4.7. H ₂ O ₂ /UV prosesinde fenol gideriminde elde edilen sonuçlar (Θ=180 dak.)	132
Çizelge 4.8. O ₃ /UV ve ozonlama proseslerinde fenol gideriminde elde edilen sonuçlar (Θ=180 dak.)	134
Çizelge 4.9. O ₃ /H ₂ O ₂ /UV prosesinde fenol gideriminde elde edilen sonuçlar (Θ=180 dak.)	137
Çizelge 4.10. Langmuir izotermi hesap değerleri (pH=7)	138
Çizelge 4.11. Pilot ölçekte işletilen H ₂ O ₂ /UV prosesinde elde edilen giderme verimleri	140
Çizelge 4.12. Pilot ölçekte işletilen O ₃ /UV prosesinde elde edilen giderme verimleri	141
Çizelge 4.13. Pilot ölçekte işletilen yüksek pH'ta ozonlama prosesinde elde edilen giderme verimleri	142
Çizelge 4.14. Pilot ölçekte işletilen O ₃ /H ₂ O ₂ /UV prosesinde elde edilen giderme verimleri	143
Çizelge 4.15. Pilot ölçek ve laboratuvar ölçekte yapılan çalışmalarda elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri	144
Çizelge 4.16. Laboratuvar ve pilot ölçekte çalıştırılan ileri oksidasyon deneylerinde elde edilen sonuçlar	145
Çizelge 4.17. Laboratuvar ve pilot ölçekte ham atıksu değerlerine göre elde edilen verimler	145
Çizelge 4.18. Pilot ölçekli atıksu arıtma tesisindeki arıtılabilirlik çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçlar	148
Çizelge 4.19. Kalıntı oksidant miktarları	158
Çizelge 4.20. Dengeleme tankı tasarım değerleri	160
Çizelge 4.21. Asit kraking tankı tasarım değerleri	160
Çizelge 4.22. Hızlı karıştırma tankı tasarım değerleri	161
Çizelge 4.23. Yavaş karıştırma tankı tasarım değerleri	161
Çizelge 4.24. Kimyasal çöktürme tankı tasarım değerleri	162
Çizelge 4.25. Yağ sıyırma ünitesinin tasarım değerleri	162
Çizelge 4.26. Ultrafiltrasyon ünitesinin tasarım değerleri	163
Çizelge 4.27. Ters osmoz ünitesinin tasarım değerleri	163
Çizelge 4.28. Zeytin karasuyu arıtma tesisinde kullanılan ekipmanlar	165
Çizelge 4.29. Zeytin karasuyu arıtma tesisi ilk yatırım maliyeti	166
Çizelge 4.30. Zeytin karasuyu arıtma tesisinde yer alan arıtma alternatiflerine göre hesaplanan ilk yatırım ve işletme maliyetleri	167
Çizelge 4.31. Zeytin karasuyu arıtma tesisinde yer alan arıtma alternatiflerinde kullanılan kimyasalların maliyetleri	167
Çizelge 4.32. Kimyasalların birim fiyatları	167
Çizelge 4.33. Zeytin karasuyu arıtma tesisinde yer alan arıtma alternatiflerinin yedek parça maliyeti	168

1. GİRİŞ

Dünyadaki en eski doğal bileşenlerden birisi olan zeytinyağının tarihi, 8 000 yıl kadar önce ilk defa Orta Doğu'da Suriye ve İran Bölgeleri'nde zeytin ağacının ekilmesine dayanmaktadır. Zeytinyağı, zeytinin çeşidine, yetiştiği bölgenin iklim özelliklerine ve toprak yapısına bağlı olarak değişik aroma, renk ve tatlarda olabilmektedir. Dünyada zeytinyağının ve zeytinin yıllık üretim miktarlarının sırasıyla; $2,5 \cdot 10^6$ ve $1 \cdot 10^6$ ton dolaylarında olduğu tahmin edilmektedir (Arvanitoyannis ve ark. 2007). Dünyadaki toplam zeytinyağı üretiminin %80 – 84'lük kısmı AB ülkeleri tarafından karşılanırken, %97'lik kısmı ise sadece Akdeniz Bölgesindeki ülkeler tarafından karşılanmaktadır (Paraskeva ve Diamadopoulou 2006). Uluslararası Zeytinyağı Konseyi'nin 2008 - 2009 hasat dönemi verilerine göre, dünya zeytinyağı üretiminde %40,12 oranı ile İspanya birinci sırada yer alırken, %19,54 oranı ile İtalya ikinci sırada, %12,91 oranı ile Yunanistan üçüncü sırada, %5,58 oranı ile Tunus dördüncü sırada ve %5,55 oranı ile Türkiye beşinci sırada yer almaktadır (Anonim 2011a). Bu beş büyük üretici ülkeden sonra gelen diğer üretici ülkeler Portekiz, Fas ve Cezayir şeklinde sıralanabilir. Akdeniz Bölgesi dışında zeytinin üretildiği bölgeler Orta Doğu, Amerika, Arjantin ve Avustralya'dır (Paraskeva ve Diamadopoulou 2006).

Zeytincilik sektörü, Türk ekonomisinde çok önemli bir yer tutmaktadır. Dünya sofralık zeytin üretiminde ikinci sırada yer alan ülkemizde zeytin ve zeytinyağı üretimi, özellikle Ege, Marmara ve Akdeniz Bölgeleri'nde yoğunlaşmıştır. Mevcut zeytinliklerin %75'i engebeli, besin maddeleri yönünden nispeten fakir topraklarda, %25'i ise düz ve hafif meyilli arazilerde bulunmaktadır. Zeytin engebeli yörelerde tek başına yetiştirilmekte iken, düz arazilerde ise incir, şeftali, antepfıstığı gibi diğer ürünlerle iç içe yetiştirilmektedir (Anonim 1997).

Zeytinyağı üretiminde kullanılan yöntemler, kesikli üretim prosesi (geleneksel presleme) ve sürekli üretim prosesleridir (2 fazlı üretim prosesi ve 3 fazlı üretim prosesi). Bu yöntemler içinde karasu, geleneksel presleme yönteminde ve 3 fazlı üretim prosesinde oluşmaktadır. 2 fazlı üretim prosesinde üretim boyunca proses suyu eklenmediğinden, proses sonrasında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşmakta ve

karasuyun büyük bir bölümü pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. 3 fazlı üretim prosesinde ise, üretim sisteminde proses suyu kullanıldığı için, proses sonunda yağ, pirina ve karasu olmak üzere üç faz meydana gelmektedir. Üretim şekline bağlı olarak geleneksel yöntemde hacimsel olarak daha az, ancak daha yoğun kirliliğe sahip karasu oluşumu söz konusudur (Azbar ve ark. 2002, Şengül ve ark. 2003). Geleneksel üretim yapan tesislerde 100 kg zeytin başına 50 kg su açığa çıkarken, sürekli üretim yapan tesislerde 110 kg su oluşmaktadır (Vitolo ve ark. 1999).

Zeytin ve zeytinyağı üretimi esnasında açığa çıkan iki önemli yan ürün pirina (katı atık) ve karasudur (sıvı atık). Ekonomik olarak değerlendirilebilen pirina, zeytin katı atıkları ve zeytin çekirdeğinden oluşmaktadır ve yağı alındıktan sonra yakıt olarak kullanılabilir. Yüksek kirletici özelliklere sahip olan zeytin karasuyu ise, çevreye gelişigüzel bırakılmakta ve doğada istenmeyen çevresel koşulların oluşmasına neden olmaktadır. Karasu arıtılmadan doğrudan alıcı ortama bırakıldığında, doğal sular renklenir, sucul yaşam tehdit edilir, yüzey ve yer altı suyu kirliliği meydana gelir, kötü kokular oluşur, toprak kalitesi ve bitki büyümesi değişir. Bu nedenlerden dolayı, karasuyun arıtılmadan doğrudan doğaya deşarj edilmesine izin verilmez ve bu sorun özellikle Akdeniz ülkeleri için acil olarak çözülmesi gereken bir konudur.

Her zeytinyağı işletmesinin atıksu karakteri, zeytinin yetiştirildiği bölgenin toprak ve iklim özelliklerine, işletmede kullanılan suyun kimyasal özelliklerine bağlı olarak büyük farklılıklar göstermektedir. Karasu, kahveden siyaha çalan koyu rengi, keskin kokusu, asidik pH değeri (3 – 5,9), 220 g/L mertebelerine varan KOİ değeri, 80 g/L değerlerinde fenolik madde içeriği, 20 g/L toplam katı madde içeriği ve düşük biyolojik ayrışabilirlik gibi tipik karakteristik özelliklere sahiptir (Azbar ve ark. 2004a). Karasuda organik madde genel olarak, polisakkaritler, şekerler, polifenoller, polialkoller, proteinler, organik asitler ve yağdan oluşmaktadır (Vlyssides ve ark. 1996). Karasuyun yüksek organik madde içeriği, parçalanmaya dayanıklı fenolik bileşikler ve yağ asitlerini içermeleri, üretimin Kasım – Şubat döneminde yapılması, üretim yapan işletmelerin küçük (10 – 100 m³/gün debili) ve geniş bir alanda dağınık yerleşmeleri atıksuyun arıtımında karşılaşılan güçlüklerdir (Ergüder ve ark. 2000, Mantzavinos ve Kalogerakis 2005). Karasuyun arıtımı için Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY)

Tablo 5.5'e göre 2 saatlik/24 saatlik kompozit numune için deşarj kriterleri, KOİ için 250/230 mg/L, yağ-gres için 60/40 mg/L, pH için 6-9 ve renk için 280/260 Pt-Co olmalıdır (Anonim 2004). SKKY'nde fenol için herhangi bir kriter belirtilmemiştir, ancak toksik etkisi nedeniyle fenolün de giderilmesi önemli ve gereklidir. Yüzbinler mertebesinde olan KOİ değerinin 250/230 mg/L değerlerine indirilmesi, klasik fiziko-kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleriyle mümkün olamamaktadır. Yüzeysel sulara deşarj kriterlerinin sağlanabilmesi açısından mevcut kasik arıtma yöntemlerine ek olarak ileri arıtma yöntemlerinin de uygulanma gereği bulunmaktadır. Ancak ileri arıtma yöntemlerinin karasu arıtımında yer alması, arıtma maliyetini arttırmaktadır. Zeytinyağı üretici işletmelerin küçük çaplı olmaları ve sezonluk çalışmaları, karasuyun arıtımında yüksek maliyetli arıtma yöntemlerini uygulamalarını sınırlandırmakta ve hatta kurulan arıtma tesislerini işletilemez hale getirmektedir. Bu nedenle genelde uygulanan yöntem, karasuyun kanalizasyon deşarj kriterlerine kadar arıtılmasıdır.

Zeytin karasuyunun arıtımında karşılaşılan bu sorunun aşılması için tüm dünyada çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Son zamanlarda ülkemizde de T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı ile zeytin üretici birlikleri ve belediyeler arasında işbirliği yapılarak karasu arıtımı üzerinde yoğun olarak çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Ancak ekonomik ve uygulanabilir bir sonuca henüz ulaşılammıştır. Literatür incelendiğinde zeytin karasuyunun arıtımı için yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunun laboratuvar ölçekte olduğu, pilot ölçekte yapılan çalışmaların ise yeterli sayıda olmadığı görülmektedir (Aresta ve ark. 2003, Del Bubba ve ark. 2004, Dhouib ve ark. 2006, Gernjak ve ark. 2004, Herouvim ve ark. 2011, Khoufi ve ark. 2007a, Khoufi ve ark. 2007b, Khoufi ve ark. 2009, Nieto ve ark. 2009).

Zeytin karasuyunun arıtımında geleneksel arıtma yöntemlerinin kirlilikleri deşarj kriterlerine ulaştırmada yetersiz kalması, kaliteli suyun temininin zorlaşması, karasuyun artan arıtma maliyetleri, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımlarına ulaşma konusunda araştırmalara yöneltmiştir. Bu araştırmalar karasuyun deşarj kriterlerine kadar arıtılabilmesi için ileri arıtma yöntemlerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. İleri arıtma yöntemleri, daha az işletim problemlerine sahip, işletimi kolay ve daha

yüksek arıtma verimini sağlaması bakımından, son yıllarda karasuyun arıtımında kullanılan yöntemler arasında ön plana çıkmıştır

Yapılan bu doktora çalışması, zeytin karasuyunun arıtımında gerçek boyutta uygulamaya dönük ve Türkiye’de ilk olma özelliğini taşımaktadır. Bu kapsamda çalışmanın birinci ayağında, Bursa’da faaliyet gösteren, zeytin ve zeytinyağı üretimi yapan ve kısa adı Marmarabirlik olan S.S. Marmara Zeytin Tarım Satış Kooperatifleri Birliği’nden kaynaklanan atıksuların, fiziko-kimyasal arıtımayla ön arıtımı gerçekleştirildikten sonra, ileri arıtma yöntemleri ile laboratuvar ve pilot ölçekli sistemlerde arıtılabilirlikleri araştırılmıştır. Bu amaçla Marmarabirlik Zeytinyağı Fabrikası’ndan alınan numunenin karakterizasyonu tespit edilmiş ve daha sonra bu numuneler fabrikaya kurulan pilot ölçekli atıksu arıtma tesisinde asit kraking, kimyasal arıtma ve ileri arıtma yöntemleriyle arıtılarak, zeytin karasuyunun arıtımında en uygun maliyetle, en yüksek arıtma veriminin elde edileceği arıtma alternatif ve/veya alternatifleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Seçilen yöntem ve/veya yöntemlerin ilk yatırım ve işletme maliyetleri ortaya konulmaya çalışılmış ve uygulanan atıksu arıtma tesisi akım şeması boyutlandırılmıştır. Çalışmanın diğer ayağı ABD’de gerçekleştirilmiş olup, zeytin karasuyunda bulunan en önemli fenolik bileşiklerden tyrosolün, ileri oksidasyon prosesleri ile giderilmesi araştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Zeytin ve Zeytinciliğin Dünya ve Türkiye'deki Durumu

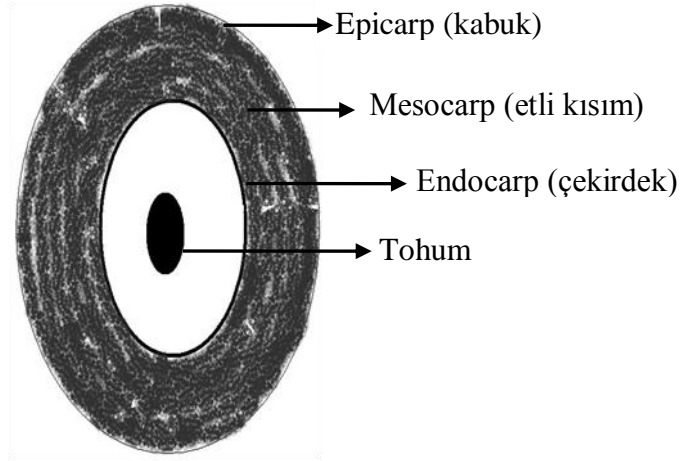
Zeytin ağacının ilk ortaya çıktığı yer kesin olarak kanıtlanmamış olmakla birlikte, Mezopotamya, Girit, Siklat Adaları ve Ege Denizi Adaları olarak kabul edilmektedir. Zeytin ağacına ilişkin bugün elimizdeki en eski veri, Ege Denizi'ndeki Santorini Adası'nda yapılan arkeolojik çalışmalara dayanmaktadır. Bu çalışmalarda, 39 bin yıllık zeytin yaprağı fosilleri ortaya çıkarılmıştır. Kuzey Afrika'daki Sahra Bölgesi'nde gerçekleştirilen arkeolojik araştırmalarda ise, M.Ö. 12 bin yılına ait zeytin ağacı bulgularına rastlanmıştır (Kaya ve Kurucu 2011).

Zeytin, zeytingiller ailesinden 35 türü bulunan bir bitki cinsidir. Zeytinin ana yurdu Anadolu'dur. Yayılma alanı ise Türkiye, Yunanistan, İtalya, Kuzey Afrika, Portekiz, İspanya ve Güney Fransa'dır. Zeytin ağacı genellikle eğimli, kireçli ve zayıf topraklarda, sulanmayan yerlerde yetiştiği için, ülkemiz büyük bir zeytin üretim potansiyeline sahiptir (Kavaklı 2002).

Zeytin ağacı, genellikle rakımı düşük coğrafyalarda yetişir. Ancak denizden 1 000 metre yükseklikte de, zeytin tarımı yapılabilmektedir. Türkiye'de, 800 hatta 1 000 metreye kadar zeytin yetişmektedir. Zeytin, özellikle 400 metrenin altındaki alçak alanlarda, daha verimli olur. Zeytin ağacı için, yetiştirilmeye elverişli coğrafya; yazları sıcak, kışları ılıman geçen iklimlerdir. Zeytin, suyu sever, ama susuzluğa da dirençlidir. Aynı ölçüde verimli olamasa bile, zeytin ağacı, kendisini, bölgenin iklim yapısına uydurmayı başarır (Anonim 2011b).

Zeytin meyvesi, epicarp (kabuk), mesocarp (etli kısım) ve endocarp (çekirdek) olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır (Şekil 2.1.). Literatürde epicarp olarak tanımlanan zeytin tanesinin dış tarafındaki epidermis tabaka, zeytinin ilk dönemlerinde yeşil olup, zeytinin çeşidine ve olgunlaşmasına bağlı olarak mordan kahverengiye – siyaha dönen renkler alabilir. Mesocarp (etli kısım), zeytinin çeşidine ve olgunluğuna göre değişmekle birlikte, genellikle %3 – 7,5 oranlarında şeker ve %15 – 30 oranlarında yağ içermektedir. Endocarp adı verilen çekirdek, serttir ve lifli ligninden oluşmaktadır.

Çekirdek, bünyesinde tohumu barındırır ve meyve ağırlığının %3'ünü ve toplam meyve yağının %2 – 4'ünü kapsar. Zeytinin farklı bölümlerinin kimyasal kompozisyonu Çizelge 2.1.'de verilmiştir. Zeytin tanesinin ağırlığı 2 – 12 g arasında değişmektedir. Zeytin kompozisyonu, su (%50), yağ (%22), şeker (%19,1), selüloz (%5,8), protein (%1,6) ve külden (%1,5) oluşmaktadır (Niaounakis ve Halvadakis 2006).



Şekil 2.1. Zeytin tanesinin kısımları (Niaounakis ve Halvadakis 2006)

Çizelge 2.1. Zeytin meyvesinin kimyasal bileşimi (Improlive 2002)

Bileşenler	Etli kısım (%)	Çekirdek (%)	Tohum (%)
Su	50-60	9,3	30
Yağ	15-30	0,7	27,3
Azotlu Bileşikler	2-3	3,4	10,2
Şeker	3-7,5	41	26,6
Selüloz	3-6	38	1,9
Mineraller	1-2	4,1	1,5
Polifenoller	2,25-3	0,1	0,5-1
Diğer bileşenler	-	3,4	2,4

Dünya zeytinciliğinin merkezi olan Akdeniz Havzası'nın kuzeydoğusunda yer alan Türkiye, zeytin kültürü ve yetiştiriciliğinde dünyanın sayılı ülkeleri arasındadır (Özdestan ve ark. 2011). Türkiye, dünya zeytin ağaç varlığında ve dane zeytin üretiminde İspanya, İtalya ve Yunanistan'dan sonra dördüncü sırada yer almaktadır (Anonim 2011f). Dünyada olduğu gibi, Türkiye'de de üretilen zeytinlerin yaklaşık %65 – 70'i yağlık, %30 – 35'i sofralık olarak işlenmektedir (Anonim 2011g). Türkiye'de zeytin yetiştiriciliği 81 ilin 37'sinde, 843 ilçenin 290'ında, yaklaşık 400 bin işletmede,

toplam tarım alanlarının yaklaşık %3,6'sında, toplam meyve alanlarının %9,7'sinde ve yaklaşık 700 bin hektar alanda yapılmaktadır. Bu alanlar üzerinde yaklaşık 137 milyon ağaç varlığı ile 1 421 302 ton ham dane üretimi yapıldığı düşünülmektedir (Kaya ve Kurucu 2011).

Türkiye'de ve dünyada zeytincilik karşılaştırılırsa, ağaç başına verim İspanya'da 25 kg, İtalya'da 30 kg iken, ülkemizde 9 – 10 kg civarındadır. Hatta olgun bir zeytin ağacından 15 – 20 kg zeytin elde edilebilmektedir. Ortalama 5 kg zeytinden 1 L zeytinyağı çıkarıldığı düşünülürse, bir zeytin ağacı yılda ortalama 3 – 4 L zeytinyağı üretebilmektedir. En fazla yağ içeren meyvelerden biri olan zeytin, ağırlığının %20 – 30'u kadar yağ içermektedir (Duran 2006).

Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) verilerine göre (Çizelge 2.2.), dünyadaki önemli zeytin üreticilerinin başında İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye ve Tunus'un geldiği görülmektedir (Anonim 2011f). Bunların yanı sıra son yıllarda Avustralya, Yeni Zelanda, Çin, Hindistan, Japonya ve Arjantin gibi ülkelerde de zeytin üretimine başlanmıştır. Dünyada son verilere göre yaklaşık 9 milyon hektar alanda, 900 milyon zeytin ağacından, yaklaşık 16 milyon ton dane zeytin üretilmekte, 1,7 milyon tonu sofralığa işlenmekte, geri kalanı yağlığa ayrılarak, ortalama 2,5 – 3 milyon ton zeytinyağı elde edilmektedir (Göğüş ve ark. 2009).

Çizelge 2.2. Dünyada zeytin üretimi (Anonim 2011f)

Yıllar	İspanya	İtalya	Yunanistan	Türkiye	Tunus	Fas	Portekiz
2008	5 570 730	3 473 600	2 300 000	1 464 250	1 183 000	765 380	345 800
2007	6 140 250	3 249 800	2 313 060	1 075 850	998 000	659 100	212 245
2006	5 679 020	3 415 680	2 425 150	1 766 750	1 218 000	631 210	373 400
2005	4 021 720	3 774 810	2 583 190	1 200 000	1 050 000	750 000	211 873
2004	5 200 030	4 534 230	2 204 020	1 600 000	650 000	500 000	312 124
2003	7 553 570	3 546 130	2 050 260	850 000	1 400 000	830 100	244 238
2002	4 414 910	3 231 300	2 577 640	1 800 000	350 000	455 200	240 000
2001	6 762 600	3 016 200	2 350 030	600 000	150 000	420 000	271 000
2000	4 943 800	2 821 000	2 502 000	1 800 000	550 000	400 000	260 000

Türkiye İstatistik Kurumu (TUIK) 2010 yılı verilerine göre (Anonim 2011g), Türkiye 157 milyon adet ağaç sayısına sahip iken, 375 000 ton sofralık, 1 040 000 ton yağlık

olmak üzere, toplamda 1 415 000 ton zeytin üretimi gerçekleştirmiştir (Çizelge 2.3.). Özellikle son yıllarda yapılan desteklemeler ile Türkiye zeytin ağacı varlığında önemli artışlar sağlanmıştır.

Çizelge 2.3. Türkiye’de zeytin üretimi (Anonim 2011c)

Yıllar	Ağaç sayısı (1000)			Üretim (ton)		
	Toplam	Meyve veren	Meyve vermeyen	Toplam	Sofralık	Yağlık
1996	89 740	83 200	6 540	1 800 000	435 000	1 365 000
1997	95 730	85 780	9 950	510 000	200 000	310 000
1998	93 450	85 850	7 600	1 650 000	430 000	1 220 000
1999	95 500	87 130	8 370	600 000	240 000	360 000
2000	97 770	89 200	8 570	1 800 000	490 000	1 310 000
2001	99 000	90 000	9 000	600 000	235 000	365 000
2002	101 600	91 700	9 900	1 800 000	450 000	1 350 000
2003	102 750	92 250	10 500	850 000	350 000	500 000
2004	107 100	94 950	12 150	1 600 000	400 000	1 200 000
2005	113 180	96 625	16 555	1 200 000	400 000	800 000
2006	129 265	97 773	31 492	1 766 749	555 749	1 211 000
2007	144 327	104 218	40 109	1 075 854	455 385	620 469
2008	151 629	106 138	45 491	1 464 248	512 103	952 145
2009	153 722	109 126	44 596	1 290 654	460 013	830 641
2010	157 204	111 447	45 757	1 415 000	375 000	1 040 000

Zeytin, genetik özelliğinin yanı sıra kültürel işlemlerin tam olarak uygulanamayışı nedeniyle, periyodisite (bir yıl ürün verme-diğer yıl az verme ya da vermeme) gösterir. Ürünün periyodisiteye eğilimi, üretici ülkelerin yetiştirme politikalarında zeytinin yer aldığı öneme göre değişen unsurlardan biridir. Türkiye’nin zeytin üretiminde periyodisitenin etkisi çok fazladır. Ülke koşullarında kültürel işlemlerin yetersizliğinden kaynaklanan nedenlerle periyodisiteye eğilim artmaktadır (Göğüş ve ark. 2009). Zeytin ağacında görülen periyodisiteden, zeytin üretimi yıllara göre inişli çıkışlı bir grafik izlemekte ve doğal olarak zeytinyağı üretimi de etkilenmektedir. Zeytinyağı üretiminde büyük yükselişler ve düşüşler olmasına rağmen, var ve yok yılları ayrı ayrı incelendiğinde üretimde son yıllarda artış gözlenmektedir. Yeni teknolojiyle donatılmış, rafine zeytinyağı işleme ve zeytin sıkma tesislerinin devreye girmesi ile üretimde ve kalitede artış sağlanmıştır (Şengül ve ark. 2003).

2.2. Zeytinin Hazırlanması ve İşlenmesi

Türkiye koşullarında Kasım ayında olgunlaşmaya başlayan zeytinler, Şubat ayına kadar toplanır ve zeytin toplama dönemini takiben zeytinyağı işleme sezonu başlar. Hasat edilen ve işletmeye getirilen zeytin, yağ ayırma işlemlerine girmeden önce, bazı ön hazırlama işlemlerine tabii tutulmak zorundadır. Bu işlemlerin temel amacı, yağı ayrılacak olan zeytinin yaprak, toprak, taş vb. her türlü yabancı maddeden temizlenmesi ve temel işlem aşamalarına hazır hale getirilmesidir. Bu işlemlerin gerekliliği iki açıdan önemlidir. Birincisi elde edilecek yağın yabancı maddelerin etkilerine maruz kalmasını ve dolayısıyla kimyasal yapısının etkilenmesini önlemek, ikincisi ise temel işlem makinelerinin çalışması sırasında makinelere gelecek zararları engellemektir.

Doğru zamanda ve metotla hasat edilen ve hazırlanan zeytinlere sırasıyla, kırma, yoğurma, sıvı faz ayırma, yağın sudan ve tortudan ayrılması işlemleri uygulanır.

2.2.1. Yaprak Ayırma

Yaprak ayırma olarak bilinen birinci hazırlık işleminde, yaprak vb. hafif yabancı maddeler daha çok basınçlı hava ya da vakum ile zeytinden uzaklaştırılırlar. Bunun için hasat sonrası işletmeye getirilen zeytinler taşıyıcı bant veya helezonla taşınırken veya boşaltılırken ön temizlemeye tabii tutulurlar. Boşaltma bölgesinde yeterli güce ve hava akışı debisine sahip fanlarla, üfürme olabileceği gibi daha çok emme prensibi ile hava akımı oluşturularak hafif olan yaprak vb. maddelerin zeytinden uzaklaştırılması ve belli bir bölgede toplanması sağlanır.

2.2.2. Yıkama

Zeytin yıkama olarak bilinen ikinci hazırlık işleminde, çamur, taş vb. yabancı maddelerin uzaklaştırılması için, yerine göre basınçlı su yerine göre de akış halindeki hareketli su kullanılmaktadır. Bu yöntemle hem zeytinlerin tanelerine yapışmış toprak ve çamurun ıslatılarak kolayca zeytinden ayrılması sağlanır, hem de sudan ve zeytinden çok daha ağır olan taşların su tankının dibine çökmesiyle uzaklaştırılması sağlanır. Bu

işlemlerden geçen zeytin yabancı maddelerden arındırılmış olarak temel işlem basamaklarına hazırlanır. Genellikle yıkamadan çıkan zeytinler doğrudan kırıcıya verilir. Ancak zeytinin cinsine, yıkamanın ve kırıcının çalışma prensibine bağlı olarak zeytinlerin üzerinde biriken su damlacıkları kırma işlemi için yeterinden fazla olabilir. Eğer böyle bir durum oluşursa, fazla olan bu su damlacıkları zeytinlerin elekli titreştirme tablalarında iletilmesi ile atılabileceği gibi, gerektiğinde santrifüj sepetlerde döndürülerek daha hızlı bir şekilde uzaklaştırılmaları da sağlanabilir (Göğüş ve ark. 2009).

2.2.3. Kırma

Kırma aşamasında amaç, zeytinin etli kısmında bulunan küçük boyuttaki çok sayıda hücrenin yırtılması ve bu sayede yağ damlalarının açığa çıkmasıdır. Bunun için kırıcının, hem parçalayarak boyutu küçültme ve bu sayede yağ akış alanını arttırma, hem de kesme ile ulaşılamayan yağ hücrelerini delme ya da yırtma işlevleri olması gerekir. Zeytinlerin kırılması için ilk çağlarda taş kırıcılar kullanılmaktayken, yıllar içerisinde taş kırıcıların yerini metal kırıcılar almıştır. Her iki kırıcı tipinde de zeytinlere fiziksel bir kuvvet uygulanır. Metal kırıcılar çekiçli, merdane, bıçak ve pimli olmak üzere değişik tiplerde olabilirler. En yaygın kullanılan metal kırıcı tipi çekiçli olanıdır. Zeytin kırmada kullanılan mekanik kırıcıların, zeytin olarak giren ve hamur olarak çıkan malzemenin sıcaklığında önemli artışlara neden olduğu tespit edilmiştir. Taş kırıcılarda meydana gelen sıcaklık artışı 4 – 5 °C iken, metal kırıcılarda bu artış 10 – 15 °C arasındadır. Bu sıcaklık artışının nedeni, çekirdek ve parçacıklarının kısa bir zamanda ve yüksek hızlarda kırılması esnasında ısı halinde açığa çıkan enerjidir. Bu açığa çıkan ısı ise, hızla hamura yayılmaktadır. Bu durumun kalite parametreleri (asitlik, peroksit vb.) açısından belirgin bir farklılık yaratmasa da, özellikle fenolik madde miktarında pozitif yönde önemli değişikliklere neden olduğu görülmüştür (Çizelge 2.4.). Metal kırıcı duyuşal değerlerde önemli bir farklılığa neden olmasa da, acılık değerlerinin yükselmesine neden olmuştur (Göğüş ve ark. 2009).

Çizelge 2.4. Farklı kırma sistemleri ve 3-fazlı dekantörden elde edilen yağlara ait bazı özellikler (Di Giovacchino ve ark. 2002)

Kırma metodu	Serbest asitlik (%)	Peroksit (meq O₂/kg)	Duyusal değerlendirme	Toplam fenol (mg/L)	Acılık
Taş kırıcı	0,23	11,5	7,4	133	1,8
Metal kırıcı	0,23	11,7	7,2	247	2,4

2.2.4. Yoğurma (Malaksasyon)

Zeytin kırıldıktan sonra ikinci işlem olarak zeytin hamurunun yoğurulması/karıştırılması gerekmektedir. Bu aşamada temel amaç, yağ damlacıklarının hücrelerden ayrılmasını ve serbest kalan bu damlacıkların birleşerek daha büyük yağ damlacıkları oluşturmasını ve bu büyük yağ taneciklerinin de hamurdan daha kolay ayrılmasını sağlamaktır (Göğüş ve ark. 2009).

Kırıcılardan sonra yer alan malaksörlerde, kırılmış zeytinler, sıcak su ile ısıtılarak hamur haline getirilir. Sıcak su kazanında, ısıtma bölmelerine pompa ile sıcak su pompalanır. Malaksör ısınması ile zeytin hamuru homojen hale gelir. Yoğurma işleminin sağladığı avantajlar, hamurun yağ açısından zenginleşmesi, yağın daha iyi alınması, homojen bir karışım elde edilmesi gibi kalite açısından olduğu kadar, nicelik açısından da önemlidir. Yoğurma esnasında sıcaklık yükseltildiğinde yağ verimi artmaktadır. Maksimum sıcaklık 25 – 30 °C'dir. Karıştırıcılar daha çok metalik bir silindir içinde yavaşça dönen bıçaklardan (20 devir/dakika) oluşmaktadır (Kaya 2009).

2.2.5. Dekantasyon

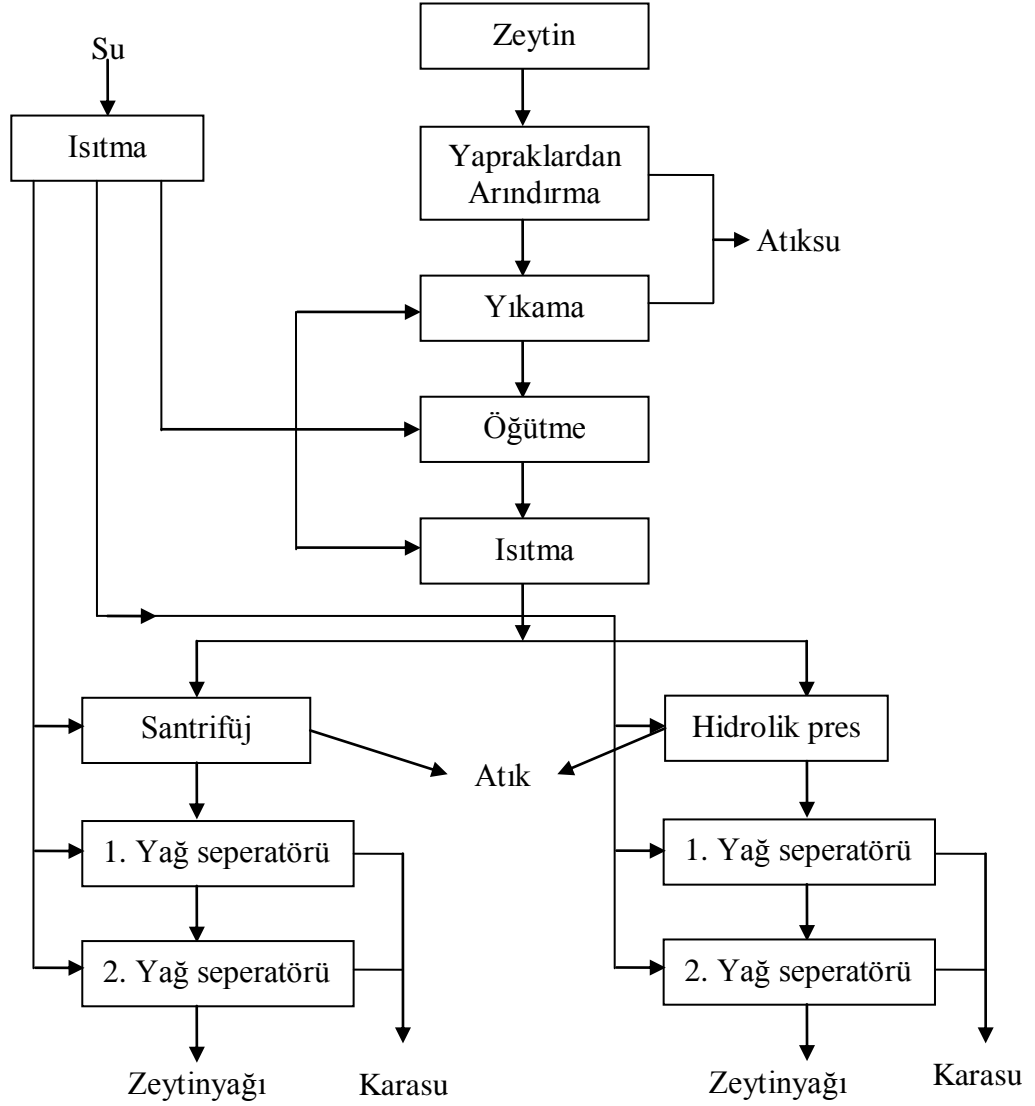
Üçüncü ve en önemli işlem olan sıvı faz ayırma işleminin temel amacı, yoğurma ile olgunlaştırılmış hamurda bulunan yağın alınmasıdır. Dakikada 3 000 – 4 000 devir hızla çalışan yatay dekantörlerde, sulu hamura santrifüj kuvveti uygulanarak, yağ, zeytin özsuğu ve pirina ayrılır. Dekantör içinde katedilen yolu uzatarak, bu şekilde sıvıların veya zeytin pastasının tamburun içerisinde kalış süresini arttırmak mümkündür. Bu, zeytinin özelliklerine ve kalitesine bağlı olmaktadır. Pirinada kalan yağ miktarını asgariye düşürmek açısından koniğin cidarları boyunca karşı akımda lavaj (pirinadaki

atık yağ miktarının azalması) yapmak mümkündür. Bu da zeytinin özelliklerine ve kalitesine göre yapılır. Tamburun iç kısmında, konik kısım boyunca bir cihaz yerleştirilmiş bulunmaktadır. Bu cihaz sayesinde pirinanın dışarı çıkmadan önce karşı akımda lavajı yapılır (Mermertaş 2004).

2.2.6. Seperasyon

Seperasyon işleminde, yağ içinde kalması muhtemel posa, zeytin özsuyu gibi maddelerin tamamen temizlenmesi için santrifüj işlemi yapılarak, yemeklik zeytinyağı elde edilir. Santrifüj sonunda posa, zeytin özsuyu gibi elde edilen maddeler pirina muhtevasına verilir. Bu işlemlerin birbiri ardına uygulanmasının en önemli özelliği, yağ asidinin düşürülmesinin sağlanmasıdır (Mermertaş 2004).

Zeytin işleme akım şeması Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Zeytin işleme üretim akış şeması (Mermertaş 2004)

2.3. Zeytinyağı ve Üretim Prosesleri

Zeytinyağı, zeytin (*Olea europaeae L.*) ağacının olgun meyvelerinden hiç bir kimyasal işlem uygulanmadan mekanik yolla elde edilen, oda sıcaklığında sıvı olan, berrak, yeşilden sarıya değişen renkte, kendine özgü tat ve kokuda, doğal olarak tüketilebilen önemli bir bitkisel kaynaklı yağdır (Göğüş ve ark. 2009).

Zeytinyağı, %99 oranında major bileşenler (sabunlaşan maddeler) ve %1 oranında minör bileşenlerden (sabunlaşmayan maddeler) meydana gelir (Çizelge 2.5.). Yağ asitleri ile gliseritler zeytinyağının major bileşenlerini oluştururken, alfa tokoferol, steroller, fenolik bileşenler, hidrokarbonlar, triterpenik alkoller, alifatik alkoller, fosfolipitler, renk vericiler ve aroma bileşenleri minör bileşenlerini oluşturur (Anonim 2011c). Diğer yemeklik yağlarla karşılaştırıldığında, zeytinyağında tekli doymamış yağ asitlerinden oleik asidin çok yüksek miktarlarda bulunduğu görülmüştür (Anonim 2011d). Oleik asit, palm yağında %36 – 44, ayçiçek yağında %14 – 39,4, susam yağında %34,4 – 45,5, soya yağında %17 – 30, kanola yağında %51 – 70, mısır özü yağında %20 – 42,2, pamuk yağında %14,7 – 21,7, zeytinyağında ise %65 – 85 oranında bulunmaktadır (Anonim 2011e).

Çizelge 2.5. Zeytinyağı bileşenleri (Anonim 2011c)

Major Bileşenler (%99) (Sabunlaşan Maddeler)	Minör Bileşenler (%1) (Sabunlaşmayan Maddeler)
Yağ Asitleri Oleik Asit (%56 – 83) Linoleik Asit (%3,5 – 20) Palmitik Asit (%7,5 – 20) Stearik Asit (%0,5 – 5.0) Linolenik Asit (%< 1,5)	Alfa Tokoferol (Vit E) (12 – 150 mg/kg)
Gliseritler OOO POO OOL POL SOO	Steroller (180 – 260 mg/100 g yağ) Beta-sitosterol (%96) Campasterol (%3) Stigmasterol (%1)
	Fenolik Bileşenler (30 – 500 mg/kg) Tyrosol ve Hidroksityrosol
	Hidrokarbonlar (mg/100 g yağ) Squalen (136 – 708) Beta-karoten (3 – 36)
	Triterpenik Alkoller (255 mg/100 g yağ) Siklo – artenol
	Alifatik Alkoller (290 mg/100 g yağ)
	Fosfolipitler (40 – 135 mg/kg)
	Renk Vericiler Klorofiller (1 – 10 mg/kg) Feofitinler (0,2 – 24 mg/kg)
	Aroma Bileşenleri (250 – 500 mg/kg)

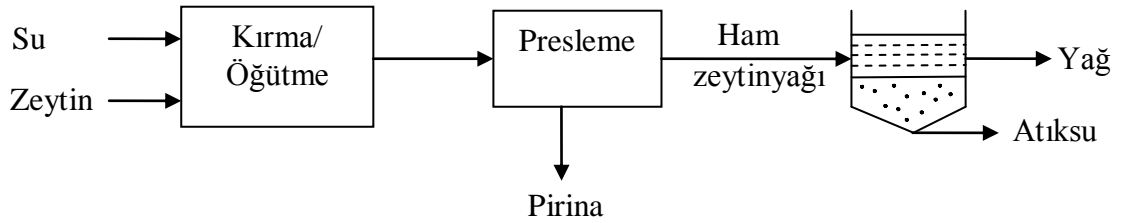
Zeytinyağı üretiminde kullanılan yöntemler;

- Kesikli (Geleneksel Presleme) Üretim Prosesi
- Sürekli Üretim Prosesleri
 - A) 2-Fazlı Üretim Prosesi
 - B) 3-Fazlı Üretim Prosesi
- Süzme Prosesi olarak sıralanabilir (Improlive 2002).

2.3.1. Kesikli Üretim Prosesi (Geleneksel Presleme Prosesi)

Kesikli üretim prosesinde (geleneksel presleme prosesi), zeytinler proses suyu ilavesiyle yıkanmakta, ezilerek öğütülmekte ve sıcak suyla yoğurulmaktadır. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek, yağ fazı ayrılmaktadır. Presleme sonucunda oluşan sıvı atık, zeytin özsuğu, kalıntı yağ ve prosese eklenen ilave suyu içermektedir. Son olarak düşey santrifüj veya dekantörlerle ayırma işlemi yapılarak yağ elde edilmektedir. Katı faz ise pirina olarak açığa çıkmaktadır. Kesikli üretim prosesinin akım şeması Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.

Kesikli üretim prosesinde az miktarda su kullanılmasına rağmen, yüksek miktarda kirlilik içeren atıksu oluşmaktadır. Oluşan atıksuyun BOİ konsantrasyonu 90 – 100 g/L, KOİ konsantrasyonu 120 – 130 g/L, pH değeri 4,5 – 5 arasında değişmektedir (Azbar ve ark. 2004a).



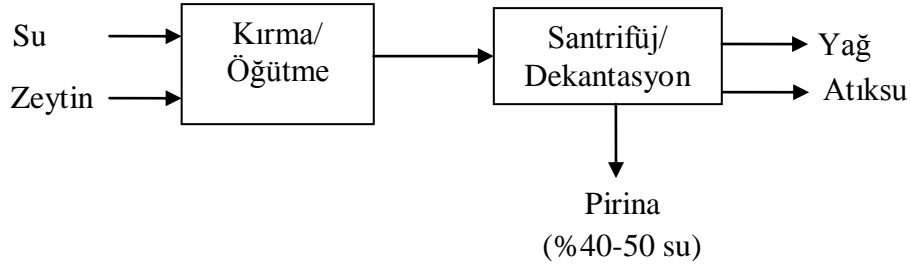
Şekil 2.3. Kesikli yöntemin akım şeması (Azbar ve ark. 2004a)

2.3.2. Sürekli Üretim Prosesi

Sürekli üretim yapılan proseslerde, geleneksel presin yerini santrifüj (dekantör) sistemler almaktadır. Bu yöntemde üretim sırasında kullanılan dekantöre bağlı olarak iki proses tanımlanmaktadır.

2.3.2.1. Üç Fazlı Üretim Prosesi

3-fazlı üretim prosesinde, proses suyu kullanılmakta ve proses sonucunda yağ, atıksu (karasu) ve katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır (Şekil 2.4.). Bu processte önemli miktarlarda proses suyu kullanıldığından, geleneksel yöntemde göre üç kat daha fazla atıksu oluşmaktadır (Masghouni ve Hassairi 2000). Oluşan atıksuyun kirlilik yükleri; $BOI_5=5 - 48$ g/L, $KOI=45 - 60$ g/L, $pH=4,7 - 5,2$ şeklinde ifade edilebilir (Oktav ve Özer 2002). Bu sistemin dezavantajları, fazla su tüketimi (70 – 80 L/100 kg zeytin) ve yüksek miktarda karasu oluşturmasıdır (Kavaklı 2002).

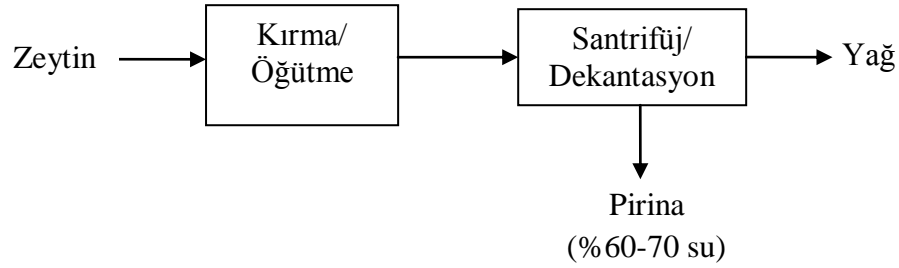


Şekil 2.4. Üç fazlı yöntemin akım şeması (Azbar ve ark. 2004a)

2.3.2.2. İki Fazlı Üretim Prosesi

2-fazlı üretim prosesinde, üretim esnasında proses suyu kullanılmamakta, işlem sonrasında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşmaktadır (Şekil 2.5.). Bu proses sonucunda karasu oluşmadığından, sistem ekolojik olarak oldukça caziptir. Karasuyun büyük bir bölümü pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz %50 – 60 oranında su, %2 – 3 oranında ise yağ içermektedir (Masghouni ve Hassairi 2000). İki fazlı üretim sisteminde kullanılan yatay santrifüjler, üç fazlı üretim sisteminde kullanılanların modifiye edilmiş halidir. Eğer yeni toplanmış taze zeytin kullanılacaksa,

su ilavesine gerek yoktur. 1 000 kg zeytinin işlenmesi sonucu 800 kg katı atık oluşmaktadır. Bu katı kısımda %60 su, %2,5 yağ bulunmaktadır (Oktav ve Özer 2002). Oluşan atıksuyun kirlilik düzeyi $KOI=10 - 15$ g/L değeri ile ifade edilebilir. Zeytin özsuyu ile birlikte sistemden uzaklaşırken, doğal antioksidan olan ve suda çözünen polifenollerin çoğu yağın içinde kalmakta, böylece üretilen yağ da, üç fazlı sistemin yağına göre daha dayanıklı olmaktadır (Kaya 2009).



Şekil 2.5. İki fazlı yöntemin akım şeması (Azbar ve ark. 2004a)

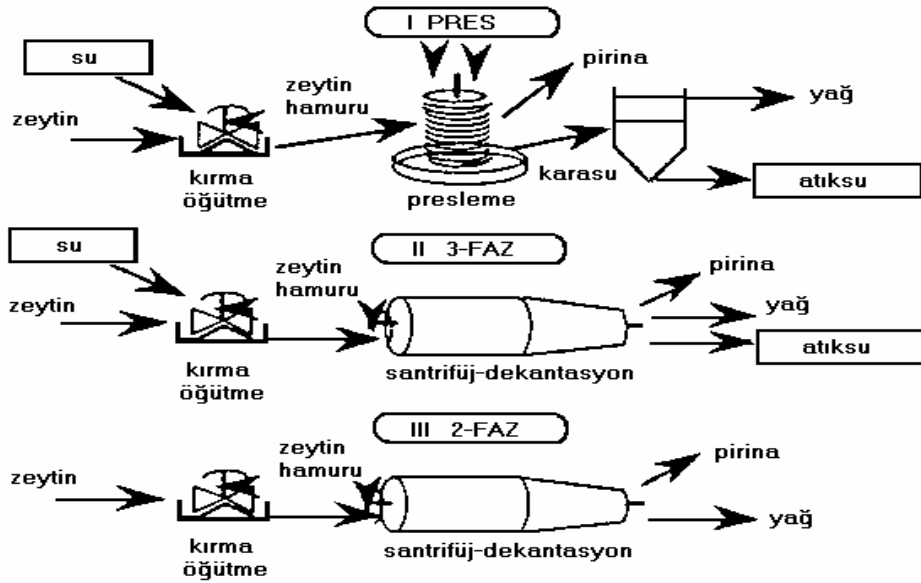
2.3.3. Süzme Prosesi

Yağ ve metal arasındaki yapışma, su ve metal arasındakinden daha farklıdır. Bu prensip yağ üretiminde kullanılan süzme yönteminin temelini oluşturmaktadır. Kullanılan metal tabaka zeytin hamuruna daldırılarak yağ ile ıslatılmakta ve tabaka üzerinde bulunan boşluklar yağ ile dolmaktadır. Bu metotta çok sayıda metal tabaka kullanılmakta olup, bu sistem “Sinoles Sistemi” olarak bilinmektedir. 5 120 levhadan oluşan, 6 000 m² yüzey alanına sahip bir makine, 7 – 8 dakikada 350 kg hamuru işleyebilmektedir. Ancak bu yöntem tek başına kullanılmaz, pres ve santrifüj yöntemlerinin kombinasyonu olarak kullanılabilir (Oktav ve Özer 2002).

Zeytindeki fenolik bileşiklerin bir kısmı zeytinyağı üretimi esnasında zeytinyağında kalırken, diğer kısmı atıksuda kalır. Atıksudaki miktar, zeytinyağı elde etmede kullanılan teknolojiye göre farklılık gösterir. Fenolik bileşikler suda çözünebilir bileşiklerdir. Zeytinyağı ve atıktaki fenolik bileşik miktarını etkileyen başlıca faktörler şunlardır:

- Zeytinin kırıcıda ezilerek veya parçalandıktan sonra elde edilen hamurun inceliği arttıkça, yağa geçen fenolik bileşik miktarı artmaktadır.
- Yoğurma süresindeki artış, yağdaki fenolik bileşik miktarını artırırken, işlem sıcaklığındaki artış azalmaktadır.
- Dekantasyon sırasındaki zeytin hamuruna ilave edilen suyun miktarı arttıkça atıksudaki fenolik bileşik miktarı artar. Üç fazlı dekantörlü sistemlerde daha çok su kullanıldığından, yağda kalan fenolik bileşik miktarı %40 – 50 civarından daha az olmaktadır. Yeni geliştirilen iki fazlı dekantörlü sistemlerde ise, zeytin hamuruna dekantöre girmeden önce su ilave edilmemekte ve dekantörden iki ürün (yağ-sulu pirina) elde edildiğinden, karasu pirinada kalmakta ve çevreye daha az su bırakılmaktadır. Bu da daha az fenolik bileşiğin suda çözünmesine ve çevrenin daha az kirlenmesine neden olmaktadır (Kaya 2009).

Şekil 2.6.'da zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin (presleme, 3 fazlı ve 2 fazlı) akım şeması (Şengül ve ark. 2003)

2.4. Zeytinyağı Üretim Proseslerinin Karşılaştırılması

Zeytinyağı üretim proseslerinde oluşan karasu miktarı ve kirlilik özellikleri, üretim yöntemine göre farklılıklar göstermektedir. 2-fazlı üretim prosesinde, proses suyu kullanılmadığından, su ve enerji tasarrufu sağlandığından avantajlı olan tek prostestir. Dikey santrifüj ve su tankı gereksinimi azalması nedeniyle, yatırım maliyetleri daha azdır. Ayrıca oluşan atıksu hacmi ve kirlilik yükü düşüktür. İlave olarak, elektrik tüketiminde azalma ve atıksu uzaklaştırmadaki kolaylık ta bu prosesin avantajları arasında yer alır. 3-fazlı üretim sisteminde oluşan atıksu hacmi ve oluşan kirlilik yükü, 2-fazlı sisteme kıyasla daha yüksektir. Pres sisteminde oluşan atıksu hacmi daha az olmakla beraber, oluşan kirlilik yükü 2-fazlı sistemden daha fazladır (Demicheli ve Bontoux 1996, Kavaklı 2002). Kesikli yöntemde, 1 ton zeytin için 0,4 – 0,5 m³ atıksu oluşurken, sürekli yöntemde (2 ve 3-fazlı) 1 – 1,5 m³ atıksu oluşmaktadır (Şengül ve ark. 2002). Sürekli üretim prosesinin kesikli üretim prosesine olan avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.6.'da özet olarak verilmiştir.

Çizelge 2.6. Sürekli üretim prosesinin kesikli üretim prosesine göre avantaj ve dezavantajları (Şengül ve ark. 2003)

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

Çizelge 2.7.'de zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin su kullanımları ve bu proseslerde oluşan atıksu özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.7. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri (Demicheli ve Bontoux 1996)

Proses Tipi	Proses Suyu (L)	Isı Enerjisi (MJ*)	Atıksu Karakteristikleri	
			Hacim (L)	KOİ (g/kg)
Kesikli proses	0-40	3,3	40-50	90-130
3-fazlı proses	50-70	5,8	90-110	60-90
2-fazlı proses	0	0	5-10	10-15

*100 kg zeytin için

Kesikli ve 3-fazlı üretim proseslerinde oluşan karasuyun karakteristik özellikleri Çizelge 2.8.'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Kesikli ve 3-fazlı üretim proseslerinde oluşan karasuyun karakteristik özellikleri (Arvanitoyannis 2008)

Parametre	Kesikli Yöntemde Oluşan Atıksu	Sürekli Yöntemde Oluşan Atıksu
pH	4,5-5	4,7-5,2
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (g/L)	90-100	33
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (g/L)	120-130	35-45
Toplam Katı Madde (%)	12	3
Toplam Uçucu Katı Madde (%)	10,5	2,6
Askıda Katı Madde (%)	0,1	0,9
Şeker (%)	2-8	1
Toplam Azot (%)	5-2	0,28
Pektin, Tanin (%)	1	0,37
Polifenoller (%)	1-2,4	0,5
Yağ ve gres (%)	0,03-10	0,5-2,3

Üretim teknolojisine bağlı olarak bir ton zeytinin işlenmesiyle proseste madde ve enerji dengesi, girdi ve çıktı analizi Çizelge 2.9.'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Üretim teknolojisine bağlı olarak bir ton zeytinin işlenmesiyle proseste madde ve enerji dengesi, girdi ve çıktı analizi (Galli ve Tomati 2002)

Üretim Prosesi	Giren	Girdi Miktarı	Çıkan	Çıktı Miktarı
Kesikli Üretim Prosesi	Zeytin	1 t	Yağ	~ 200 kg
	Yıkama suyu	0,1 – 0,12 m ³	Katı atık (%25 su + %6 yağ)	~ 400 kg
	Enerji	40 – 63 kW/sa	Atıksu (%88 su)	~ 600 L
Üç Fazlı Üretim Prosesi	Zeytin	1 t	Yağ	~ 200 kg
	Yıkama suyu	0,1 – 0,12 m ³	Katı atık (%50 su + %4 yağ)	~ 500-600 kg
	Dekantör suyu	0,5 – 1 m ³	Atıksu (%94 su + %1 yağ)	~ 1 000-1 200 L
	Yağdaki safsızlıkları yıkama suyu	~10 L		
	Enerji	90 – 117 kW/sa		
İki Fazlı Üretim Prosesi	Zeytin	1 t	Yağ	~ 200 kg
	Yıkama suyu	0,1 – 0,12 m ³	Katı atık (~%60 su + %3 yağ)	800-950 kg
	Enerji	<90 – 117 kW/sa		

2.5. Zeytinyağı Üretiminde Oluşan Atıklar

Zeytincilik sektörü ülkemiz tarım sektörü içinde hem ekonomik hem de sosyal açıdan büyük önem taşımaktadır. Zeytinyağı üretimi esnasında herhangi bir kimyasal madde kullanılmaması, bu sektörün çevreye zararlı olmadığını düşündürse de, üretim sonrasında oldukça yüksek miktarlarda yan ürün oluşturur. Üretim teknolojisine bağlı olarak, her 100 kg zeytinden 35 kg katı atık (pirina) ve 55 – 200 L sıvı atık (karasu) meydana gelir (Niaounakis ve Halvadakis 2006).

2.5.1. Pirina ve Kullanım Alanları

Zeytinyağı fabrikalarının bir yan ürünü olan pirina, zeytin çekirdeği ve posasından oluşur ve Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütle çeşididir. Zeytinin ortalama olarak %35 – 45'i ham pirinadır. Pirinanın, üretim teknolojisine göre değişen oranlarda yağ içermesi ve yakıt olarak kullanılabilmesi nedenleriyle, ekonomik olarak değeri

yüksektir (Bayram ve Dumanoglu 2002). Pirinanın genel özellikleri Çizelge 2.10.'da verilmiştir.

Çizelge 2.10. Pirinanın genel özellikleri (İlten ve Vardar 2002)

Parametreler	Demirbaş 1997	Zabaniotou ve ark. 2000*	Masghouni ve Hassairi 2000	Zanzi ve ark. 2001
C (%)	50	44,3	38,6-44,2	49,5
H (%)	6,2	5,82	4,8-5,9	6,3
N (%)	1-6	0	1,7	0,5
O (%)	42,2	49,85	27,3-33,1	43,7
Kül (%)	3-6	3,9	6,6	2,8
Nem (%)	19	21,5	9,1	10,6
Isıl Değer (kcal/kg)	-	4916	4182	-

*zeytin çekirdeği

Pirina, işleme özelliklerine bağlı olarak yaş bazda yaklaşık %4 – 5'e varan oranlarda yağ, %25 – 60 arasında nem içermektedir (Çizelge 2.11.). Presli sistemden elde edilen pirina, 2-fazlı ve 3-fazlı sistemlere göre daha çok yağ, daha az su içermektedir. 2-fazlı ve 3-fazlı sistemlerin yüksek su içeriği, kurutmanın zor olmasına ve daha çok enerjiye ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Bu da birim maliyeti arttırmaktadır. Presli sistemden elde edilen pirinanın daha az nem ve daha çok yağ içermesinden dolayı, pirina yağı işletmelerinde bu pirina tercih edilmektedir (Göğüş ve ark. 2009).

Çizelge 2.11. Değişik zeytinyağı işleme sistemlerinden elde edilen pirinanın kompozisyonu (Vlyssides ve ark. 2004a)

Özellik	Presli sistem	3-fazlı sistem	2-fazlı sistem
Nem (%)	27,2	50,23	56,8
Yağ (%)	8,72	3,89	4,65
Protein (%)	4,77	3,43	2,87
Toplam şeker (%)	1,38	0,99	0,83
Selüloz (%)	24,1	17,37	14,54
Hemi-selüloz (%)	11	7,92	6,63
Kül (%)	2,36	1,7	1,42
Lignin (%)	14,1	10,21	8,54
Toplam azot (%)	0,71	0,51	0,43
Fosfor (P ₂ O ₅ cinsinden) (%)	0,07	0,05	0,04
Fenolik maddeler (%)	1,14	0,326	2,43
Potasyum (K ₂ O cinsinden) (%)	0,54	0,39	0,32
Kalsiyum (CaO cinsinden) (%)	0,61	0,44	0,37
Toplam karbon (%)	42,9	29,03	25,37
Karbon azot (C/N) oranı	60,7	57,17	59,68
Karbon fosfor (C/P) oranı	588,7	552,9	577,2

Pirinanadan elde edilen en önemli ürün pirina yağıdır. Bu yağ kozmetik ve sabun endüstrisinde kullanılabilirdiği gibi, uygun şartlarda işlendikten sonra rafine edilerek yemeklik pirina yağı üretimi amacıyla da kullanılabilir. Yağı alınmış pirina kükürt içermemesi ve düşük kül yüzdesi nedeniyle yenilenebilir enerji kaynağı olarak dikkat çeken atık bir maddedir. Enerji üretiminde verimli ve uygun bir şekilde yağsız pirina kullanımı, hem temiz enerji üretimi için alternatif bir yakıt, hem de atıkların değerlendirilmesi bağlamında çözüm sağlamaktadır. Günümüzde yağı alınmış pirina, enerji üretiminin yanı sıra hayvan yemi, gübre, biyogaz, aktif karbon ve fenolik bileşiklerin üretiminde de kullanılabilir (Göğüş ve ark. 2009).

Yağsız pirina; yakıt, hayvan yemi ve gübre olarak değerlendirilebilir, fenolik bileşenlerin üretiminde ve aktif karbon eldesinde kullanılabilir.

Yakıt Olarak Değerlendirilmesi

Yağı alınmış pirina, kükürt içermemesi ve düşük kül yüzdesi nedeniyle yenilenebilir enerji kaynağı olarak bir çok ülkede kullanılmaktadır. Türkiye’de de Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, alternatif enerji çeşitlerinden olan ve biyokütle kapsamında ele alınan

pirinanın, yakıt olarak kullanılabilceğini belirtmiştir. Böylelikle pirinanın doğrudan evsel ısınma ve sanayide enerji kaynağı olarak kullanılması ile ülke ekonomisine kazandırılması sağlanmıştır. Sanayide, özellikle zeytinyağı ve/veya pirina yağı rafinerilerinde, kendi atıklarını değerlendirdikleri için ekonomik açıdan oldukça önemli kazançlar elde edilmektedir. Günümüzde pirina, elektrik üretiminde, sıcak su ve buhar imalinde, kireç ocaklarında, merkezi kalorifer sistemlerinde ve sanayi kuruluşlarında buhar üretiminde ve kızgın yağların ısıtılmasında yakıt olarak kullanılmaktadır. Ayrıca pirina bazı yörelerde evsel ısınma amaçlı olarak da kullanılmaktadır (Göğüş ve ark. 2009). Yakıt olarak kullanılacak pirinanın özellikleri Çizelge 2.12.'de verilmiştir.

Çizelge 2.12. Yakıt olarak kullanılacak pirinanın özellikleri (Gemici 2002)

Parametre	Değer
Nem, %	20
Kül, %	2,97
Yağ, %	2,5
Karbon, %	45,3
Oksijen, %	27,6
Hidrojen, %	5,9
Azot, %	1,85
Toplam kükürt, %	0,15
Alt ısı değeri, kcal/kg	4 480
Üst ısı değeri, kcal/kg	4 847

Hayvan Yemi Olarak Değerlendirilmesi

Ham pirinadan hayvan yemi üretmek için ilk önce, çok yüksek olan asitliğinin ayarlanması ve yağının alınması gerekmektedir. Yağı alınmış ve asitliği düzenlenmiş katı pirina, hayvan yemi fabrikalarına gönderilerek buralarda hayvan yemi olarak üretilmektedir. Hayvan yemi olarak tercih edilmesinin en büyük nedeni ucuz olmasıdır. Ancak, protein bakımından fakir olması ve yüksek miktarda selüloz içermesi ise en büyük dezavantajdır (Göğüş ve ark. 2009). Besin değeri olarak 1,6 kg pirina 1 kg kepeğe karşılık gelmektedir (İlten ve ark. 2000).

Gübre Olarak Değerlendirilmesi

Gübre olarak değerlendirme bir çok endüstri atığına önerilen başlıca değerlendirme yöntemidir. Bu yöntemin en önemli getirisi, atığın taşıdığı yüksek miktardaki besleyici bileşenleri toprağa doğal yollarla kazandırmaktır. Ham pirinada nem (%50), azot (%0,96), fosfor (%0,56) ve toplam organik karbon (%60,45) vardır. Bu bileşenler, pirinanın havasız ortamda fermantasyonu ile zenginleştirilmesinden elde edilen humus benzeri ürün ile toprağa kazandırılmaktadır. Havasız ortamda fermantasyonu sırasında pirinanın bir başka değerlendirme yöntemi olan biyogaz da elde edilmektedir. Böylelikle biyogaz ve gübre aynı işletmede elde edilmektedir. Gübre olarak değerlendirilmesinin en büyük avantajı, doğal olması, yüksek azot içeriği, toprağa kolayca ve doğrudan yayılabilesidir. Ancak koku problemi ve su kaynaklarını kirletmesi riskinden dolayı, bir çok ülkede kullanımı kısıtlanmıştır. Ayrıca dikkatli kullanılmadığında, ağaç köklerini yakma olasılığı da bulunmaktadır (Göğüş ve ark. 2009).

Yapılan çalışmalarda, fitotoksik olmayan ve organik madde içeriği yüksek olan kompostlanmış pirinanın bahçe bitkilerinin yetiştirilmesinde ve toprağın güçlendirilmesine ihtiyaç duyulan arazilerde kullanılabileceği belirtilmiştir (Riffaldi ve ark. 1993, Paredes ve ark. 2001, Rosa ve ark. 2001). Özel tesis ve teknoloji gerektirmesi ve kokusundan dolayı pirina, ülkemizde hayvan yemi olarak kullanılmamaktadır.

Fenolik Bileşenlerin Üretiminde

Pirina, oleuropein, hydroxytyrosol, tyrosol, fenolik asit ve flavonoid açısından oldukça zengindir. 100 g kuru yağsız pirinada, yaklaşık 0,27 – 0,29 g polifenol (oleuropein, hydroxytyrosol, tyrosol ve tokoferol) ve flavonoid (apigenin, quersetin, luteolin vb), 70 – 79,3 g selüloz, 3,54 – 4,75 g kül, 107,1 – 195,4 mg polialkol (mannitol) bulunmaktadır. Tüm bunlar pirinanın yüksek miktarda antioksidan içerdiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca doğal ve ucuz bir kaynak olması da oldukça önemlidir (Göğüş ve ark. 2009).

Aktif Karbon Elde Edilmesinde

Pirinadan piroliz yoluyla aktif karbon elde edilmesi, özellikle son yıllarda yaygınlaşmıştır. Pirinadaki yüksek lignin içeriğinden dolayı diğer biyomaslara göre piroliz yoluyla aktif karbon elde edilmesinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Sabit veya akışkan yataklı reaktörler kullanılarak yüksek sıcaklıklarda sıvı veya gaz yakıt ile aktif karbon eldesi pirinanın pirolizi sonucunda gerçekleştirilmiştir (Zabaniotou ve ark. 2000, Zanzi ve ark. 2001).

2.5.2. Karasu ve Çevresel Etkileri

Zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan diğer yan ürün olan karasuyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri,

- i) vejetasyon suyunun kompozisyonuna,
- ii) zeytinyağı üretim teknolojisine
- iii) depolama zamanına göre değişiklik göstermektedir.

- i) Vejetasyon suyunun kompozisyonu;
 - Zeytinin çeşidine
 - Zeytinin olgunluğuna
 - Zeytinin su içeriğine
 - Zeytinin yetiştiği toprağın özelliklerine
 - Hasat zamanına
 - Pestisit ve gübrelerin varlığına
 - İklim koşullarına

bağlıdır.

- ii) Zeytinyağı üretim teknolojilerinde kullanılan ekipmanların farklı olması, proste ihtiyaç duyulan su miktarının farklı olmasına, bu da oluşan karasu miktarının farklı olmasına neden olmaktadır.

- iii) Organik bileşiklerin aerobik ve anaerobik fermantasyonu, karasuyun kompozisyonunda değişikliğe neden olur. Fermantasyon ile asidite yükselir, askıda katılar çökeler (Niaounakis ve Halvadakis 2006).

Karasu,

- Koyu kahverengi-menekşe tonlarından siyaha çalan rengi,
- Yoğun kokusu,
- Yüksek organik kirliliği (220 g/L mertebelerine varan KOİ içeriği),
- Asidik karakteri (3 – 6 arasında değişen pH değeri),
- Yüksek elektriksel iletkenliği,
- Yüksek polifenol içeriği (0,5 – 2,4 g/L),
- Yüksek katı madde içeriği

ile karakterize edilir (Niaounakis ve Halvadakis 2006).

Karasu, değerli iz elementler, potasyum, fosfor gibi elementler ve organik bileşikler içermektedir. Karasuyun yapısında bulunan organik bileşiklerin başında şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller, karasuya koyu rengi veren taninler gelmektedir (Oktav ve Özer 2002). Polifenolik maddeler zeytin karasuyuna fitotoksik ve antimikrobiyal özellikler kazandırmakta ve değerli antioksidanlar olarak bilinmektedir (Nergiz 2000). Diğer taraftan karasu, içerdiği aromatik bileşikler, basit ve kompleks şekerlerden dolayı, yüksek enerji kaynağı potansiyeline sahiptir (Göğüş ve ark. 2009). Zeytin karasuyunun kimyasal bileşimi Çizelge 2.13.'de verilmiştir.

Çizelge 2.13. Zeytin karasuyunun kimyasal bileşimi (Kaya 2009)

Bileşen	Konsantrasyon (%)		
	En Yüksek	En Düşük	Orta
Su	94,15	82,4	83,4
Organik Madde	16,55	3,96	14,8
Yağlar	2,30	0,03	0,02-1
Organik Azot	2,40	0,06	1,2-2,4
Toplam Şeker	8,00	0,10	2-8
Organik Asitler	1,50	0,20	0,5-1
Pektinler ve Taninler	1,50	0,20	0,5-1,3
Polifenoller	2,40	0,13	0,5-1
Mineral Maddeler*	7,20	0,40	1,8

* Mineral Maddeler: P, K, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Zn, Co, Cu, Si, Cl

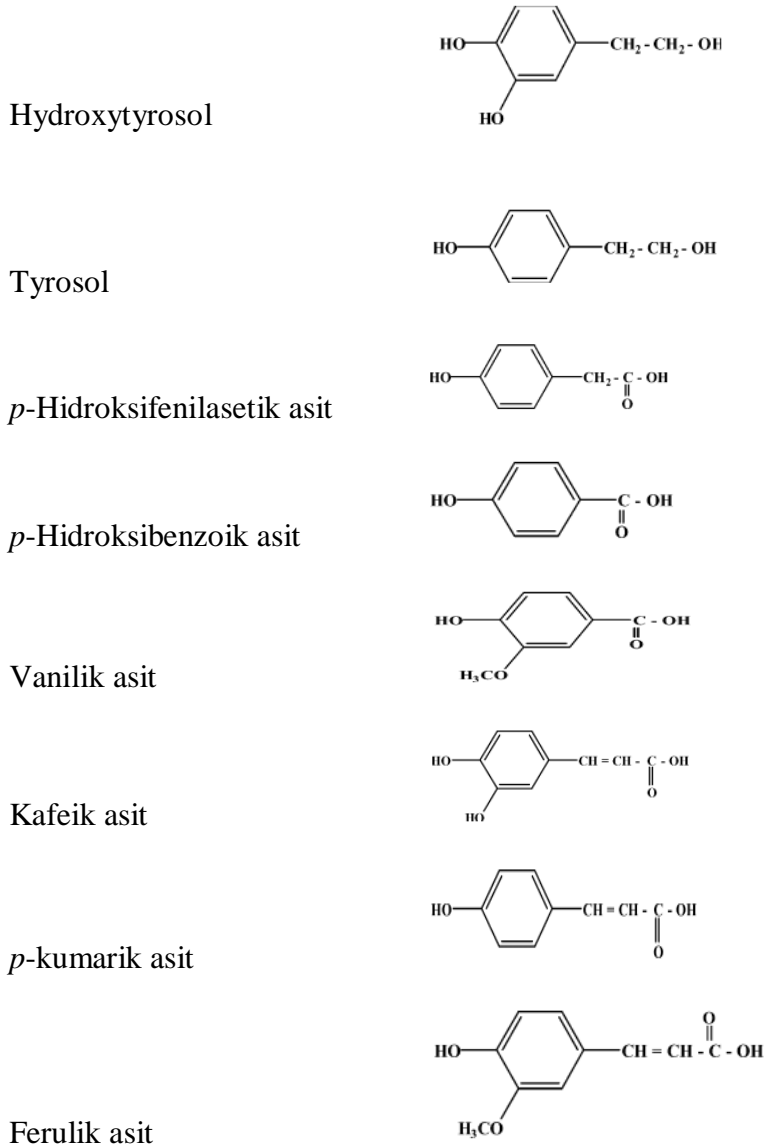
Zeytin ve zeytinyağının minör bileşenleri içerisinde yer alan fenolik bileşenler, zeytin karasuyunda da bulunmaktadır. Karasu esas olarak zeytinde bulunan maddeleri içermektedir. Karasuda bulunan fenolik bileşikler, tyrosol, hydroxytyrosol, protocatechuik asit, syringic asit, gallik asit, *p*-kumarik asit, kafeik asit, ferulik asit, vanilik asit ve vanilindir (Sayadi ve ark. 2000). Zeytindeki fenolik bileşenlerin miktarı;

- Zeytinin cinsine,
- İklim koşullarına,
- Gelişme koşullarına,
- Zeytin işleme yöntemine,
- Olgunlaşma durumuna,
- Depolama koşullarına bağlı olarak değişmektedir.

Zeytin olgunlaştıkça fenolik madde miktarı artmaktadır. Fenolik bileşenlerin miktarı;

- Salamura siyah zeytinde 16,40 g/kg,
- Salamura yeşil zeytinde 4,48 g/kg,
- Siyah zeytin salamurasında 0,93 g/L
- Yeşil zeytin salamurasında 1,36 g/L
- Zeytinyağında 100 – 800 mg/kg,
- Zeytinyağı karasuyunda ise 2 – 10 g/kg arasında değişmektedir (Alkın 2003).

Karasuda bulunan fenolik bileşenlerin kimyasal yapıları Şekil 2.7.'de gösterilmiştir (Azabou ve ark. 2007).



Şekil 2.7. Fenolik bileşenlerin kimyasal yapıları (Azabou ve ark. 2007)

Karasuyun çok yüksek konsantrasyonlarda BOİ, KOİ, AKM, yağ ve gres ve fitotoksik özelliği olan çeşitli fenol ve polifenol bileşikleri içermeleri, bu atıksuların önemli bir kirletme potansiyeline sahip olduklarını göstermektedir. Çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen karasu karakterizasyonu Çizelge 2.14.'te verilmiştir.

Çizelge 2.14. Zeytin karasuyunun karakterizasyonu

Parametre (g/L pH hariç)	Andreozzi ve ark. 1998	Azzam ve ark. 2004	İnan ve ark. 2004	Bressan ve ark. 2004	Ahmadi ve ark. 2005	Kestioğlu ve ark. 2005	Bettazzi ve ark. 2006
pH	5,09	4,5	4,6	4,9-5,5	5,38	4,7	4,4-4,8
KOİ	102,5	320	48,5	60-180	167-181	186	262,8- 301,6
AKM	9,8	21,78	1,78	-	36-39	65	-
Fenol	0,95	3,1	-	4-5	-	9,7	9,6-10,6
Yağ-gres	-	-	-	-	-	35	-
Top.-N	121,8	-	-	-	0,08	0,67	-
Top.-P	6,2	-	-	-	5,2	0,18	-

Oldukça yoğun kirlilik içeren karasuyun karakterizasyonunu, SKKY Tablo 5.5’de verilen deşarj kriterlerine (Çizelge 2.15.) kadar indirebilmek için çeşitli arıtma kombinasyonlarının uygulanması gerekmektedir.

Çizelge 2.15. SKKY zeytinyağı fabrikası atıksuları için Tablo 5.5.’te belirlenen deşarj kriterleri (Anonim 2004)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/L	250	230
Yağ ve Gres	mg/L	60	40
pH	-	6-9	6-9
Renk	Pt-Co	280	260

Çizelge 2.15. incelendiğinde fenol için herhangi bir kriterin olmadığı görülmektedir. Ancak toksik etkisi nedeniyle fenolün de karasudan giderilmesi ve arıtma yöntemlerinin fenol dikkate alınarak uygulanması önemli ve gereklidir.

Zeytinyağı üretiminde ortaya çıkan karasuyun bilinçsizce alıcı ortamlara deşarjı çevre açısından son derece zararlıdır. Zeytinyağı endüstrisi atıksularının çevresel etkileri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

i. Nehir yataklarında biriken askıda katı maddeler, gerekli oksijenin mikroorganizmalara ulaşmasını engeller. Bu anaerobik mikroorganizmalar organik maddenin anaerobik

olarak fermantasyonunu gerçekleştirir ve bu durum sonucunda da kötü kokulu gazlar ortaya çıkar.

ii. Atıksu içindeki lipitler, suyun yüzeyinde atmosferle teması engelleyen geçirimsiz bir film tabakası oluşturarak sudaki mikroorganizmalara oksijenin geçişini engeller, su ve toprakta bitki büyümesini azaltır ve erozyona neden olur.

iii. Asit, polifenol ve metalik iyonlar gibi suda çözülmüş maddeler suyun çözülmüş oksijen kapasitesini bir miktar da olsa azaltır.

iv. Karasuda polifenolun olması, biyolojik arıtım süreçlerini gerçekleştiren floranın gelişimini engeller.

v. Zeytin kabuğunda bulunan tanenler zeytinyağının öğütülmesi sırasında atıksuda kalırlar. Tanenler bitki, hayvan ya da insanlar için zararlı olmamasına rağmen, sucul ortamlara deşarjı suyu koyu siyah-kahverengi renge boyar.

vi. Önemli miktarda indirgenmiş şeker içeren karasuyun doğal sulara doğrudan deşarj edilmesi sonucunda, mikroorganizmaların sayısında büyük bir artış olur. Bu nedenle sudaki çözülmüş oksijen tükenir ve böylece suda yaşayan diğer canlılara düşen oksijenin payı azalır. Bu da, ekosistemde dengesizliğe neden olur. Diğer bir benzer süreç, yüksek fosfor içeriği ile sonuçlanabilir. Fosfor doğal sularda alglerin büyümesini ve artışını hızlandırarak ötrofikasyon oluşumuna neden olur. Fosfor, azot ve karbon bileşikleri gibi karbondioksit ve atmosferik azot gibi bozunma ürünlerine dönüşmeyerek depolanır. Atıksuda besinlerin böylesine büyük miktarda bulunması, patojenlerin çoğalması ve sulara bulaşması için mükemmel bir ortam sağlar. Böylece su ile etkileşim içinde olan insanlar ve su yaşamı için kötü sonuçlar ortaya çıkar.

vii. Atıksu toprağın katyon değişim kapasitesini bozan birçok organikler, mineraller ve asitler içerir. Bu da mikroorganizmaların yıkımına, toprak-hava ve hava-su dengesinin bozulmasına ve bunun sonucunda toprak verimliliğinin azalmasına neden olur.

viii. Buharlaşma havuzlarından atıksuyun anaerobik fermentasyonu nedeniyle metan ve diğer kötü kokulu gazlar (hidrojen sülfid gibi) yayılır. Bu önemli bir koku problemi yaratır. Ayrıca bu havuzlarda böcekler ortaya çıkar ve bunlar hastalık taşıyıcı olduklarından, insan ve hayvan sağlığını olumsuz yönde etkileyecek sonuçlar ortaya çıkar.

ix. Fenolik bileşikler ve organik asitler zeytin ağaçlarında fitotoksik etkiye neden olur. Fenoller, organik ve inorganik bileşikler nehir ve derelerde doğal dezenfeksiyon sürecini engeller (Tezcan n ve ark. 2005).

2.6. Zeytin Karasuyunun Arıtma Metotları

Karasuyun arıtımında karşılaşılan en büyük sorun, organik madde içeriğinin yüksek, biyolojik parçalanabilirliğinin az olmasıdır. Ayrıca arıtılmadan toprağa verildiğinde, topraktaki ağır metallerin çözündürülerek yer altı sularına taşınma olasılığı bulunmaktadır. Bu sebeple karasuyun arıtılması ve bertaraf edilmesi, önemli evre problemleri arasında yer almaktadır.

Karasuyun kirletici etkisinin yok edilmesi veya azaltılması için, hem ülkemizde hem de dünyada laboratuvar düzeyinde ve gerçek boyutta bir çok çalışma yapılmakta ve farklı arıtma teknolojileri geliştirilmektedir. Bugüne kadar karasu arıtımında ve bertaraf edilmesinde uygulanan yöntemler, 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 olarak sıralanabilir (Kasırga 1988, şengül ve ark. 2002).

Zeytinyağı üretiminde herhangi bir kimyasal madde kullanılmamasına rağmen, oluşan karasuyun kirletici özelliği oldukça yüksektir. Yüzbinler mertebesinde KOİ konsantrasyonuna sahip olan karasuyun, alıcı ortama deşarj edilebilmesi tekli arıtma

yöntemleriyle gerçekleştirilememekte, kombine arıtma yöntemlerinin uygulanmasını gerektirmektedir. Literatürde karasuyun arıtımında kullanılan yöntemlerden bazı örnekler şu şekilde sıralanabilir: Aerobik biyolojik arıtma (Fadil ve ark. 2003, Tziotzios ve ark. 2007), anaerobik biyolojik arıtma (Ergüder ve ark. 2000), aerobik arıtma+Fenton oksidasyonu (Kotsou ve ark. 2004), kimyasal arıtma (Aktaş ve ark. 2001, Oktav ve Şengül 2003, De Rosa ve ark. 2005, Sarika ve ark. 2005, Ginos ve ark. 2006), kimyasal+biyolojik arıtma (Bressan ve ark. 2004), arazide arıtım (Kocaer ve ark. 2004), elektrokoagülasyon (İnan ve ark. 2004, Tezcan Ün ve ark. 2006), adsorpsiyon (Al Malah ve ark. 2000, Azzam ve ark. 2004), ileri oksidasyon prosesleri (Canizares ve ark. 2007, Özdemir ve ark. 2010), membran prosesler (Paraskeva ve ark. 2007), elektro-Fenton (Khoufi ve ark. 2004), elektroFenton+anaerobik arıtma (Khoufi ve ark. 2006), kompostlaştırma (Vlyssides ve ark. 1996).

2.6.1. Zeytin Karasuyunun Fiziksel Metotlarla Arıtılması

2.6.1.1. Sedimentasyon

Sedimentasyon, en basit ve en çok kullanılan fiziksel ön arıtma ünitesidir (Al Malah 2000). Karasudaki organik maddelerin büyük bir çoğunluğu askıda formdadır. Sedimentin veya çamurun giderilmesiyle BOİ₅'te önemli oranda azalma sağlanmaktadır. Sedimentasyonda yaklaşık 10 gün sonra iki faz meydana gelir. Bunlardan biri düşük KOİ içerikli supernatant, diğeri ise yüksek KOİ içerikli çökelmiş çamurdur. Yapılan bir çalışmada, karasuyun sedimentasyonu 650 m³ hacminde konik biçimli bir havuzda gerçekleştirilmiş, atıksuyun KOİ'si %68 ve çamurun KOİ'si %32 oranında giderilmiştir (Georgacakis ve Dalis 1993, Niaounakis ve Halvadakis 2006).

2.6.1.2. Flotasyon

Flotasyon, bir sıvı fazdan katı ve sıvı partikülleri ayırma işlemidir. Bunun için sıvı faza genellikle hava verilir. Flotasyon işleminde hava kabarcıklarının katı partiküllere tutunmasıyla yüzdürmeleri sağlanmaktadır.

Çözünmüş hava flotasyonu (DAF), karasudan AKM'leri gidermek için kullanılan bir ön arıtma işlemidir. Karasuyun yüksek konsantrasyonda AKM içeriği, DAF teknolojisinin verimini azaltmaktadır. DAF ünitesinde AKM'nin yanı sıra KOİ giderimi de olmaktadır, ancak santrifüj uygulamasındaki kadar yüksek değildir. Asitlendirilmiş karasuda maksimum %30 KOİ giderimi ve %30 yağ geri kazanımı gerçekleştirilmektedir. DAF ünitesinde yağ geri kazanımı olmasına rağmen, bu ünite pratikte fizibil değildir (Mitrakas ve ark. 1996).

2.6.1.3. Santrifüj

Mitrakas ve ark. (1996) santrifüj prosesinin ayırma etkinliğini araştırmışlar ve karasudaki yağları geri kazanmak ve KOİ konsantrasyonunu azaltmak için kimyasal madde ilave etmişlerdir. Çalışmada karasuyun orijinine göre ham atıksudan santrifüjle KOİ giderimi %70'e, yağ geri kazanımı ise %30 – 50 değerlerine çıkmıştır. Karasuyun pH değeri H₂SO₄ ile 2'ye indirilmiş ve daha sonra santrifüj uygulanmıştır. Bu işlemler sonucunda, %47 oranında yağ ve gres, %68 oranında KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

2.6.1.4. Filtrasyon

Karasudaki katı ve kolloidal madde oranının yüksek olmasına rağmen, filtre pres küçük ölçekli fabrikalarda nadiren kullanılmaktadır. Literatürde filtrasyon işlemi karasuyun arıtılmasında ön arıtma olarak kullanılmış ve iyi sonuçlar alınmıştır (Bradley ve Baruchello 1980, Velioğlu ve ark. 1987, Niaounakis ve Halvadakis 2006). Mitrakas ve ark. 1996'nın kullandığı filtre pres işlemi ile karasuyun fizikokimyasal karakteristiklerinin (askıda katılar, yağlar) filtreleri tıkadığı, bu nedenle verimin düştüğü ve pratik açıdan bu prosesin uygun olmadığı görülmüştür. Santrifüj işlemine göre KOİ giderimi bu proseste daha yüksek olmuştur (Bradley ve Baruchello 1980, Niaounakis ve Halvadakis 2006).

2.6.1.5. Lagünlerde Buharlaştırma

Karasuyun lagünlerde buharlaştırılmasında, güneş enerjisi ile buharlaşma daha hızlı gerçekleşir ve böylelikle karasuyun kurumması sağlanır. Ayrıca, uzun periyotlarda karasu doğal biyolojik yollarla kısmen parçalanır. Bölgenin iklim şartlarına bağlı olarak pratikte bu teknik 7 – 8 aylık bir periyodu kapsar (Niaounakis ve Halvadakis 2006).

Lagünlerin işletimi kolaydır, ancak birtakım dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Yüksek arazi maliyeti,
- AKM için ön arıtma gereksinimi,
- Yüzen yağ tabakasının ön arıtım gerektiren bir sorun olarak görülmesi,
- Yeraltı suyunun kirletilme riskinin bulunması,
- Koku ve sinek problemi yaratabilmesi,
- Oluşabilecek fitotoksisite yüzünden alanın ileride tarım amaçlı kullanılamaması,
- Küçük hacimlerde istenmeyen taşmaların gerçekleşebilmesi,
- Zeytinyağı atıksuyu üretiminin yılın soğuk zamanına rastlaması,
- Buharlaşma dışında çok düşük düzeyde biyolojik arıtım olması.

Düzgün bir tasarım yapılır, tam sızdırmazlık sağlanır, doğru hacim seçilir, hem işletme sırasında hem de lagünün kullanımı sonrasındaki dönem planlanırken fitotoksisite dikkate alınır, arazinin pahalı olmadığı yerlerde lagünleme uygun bir seçenek olacaktır (Yetgin ve Gökçay 2002).

Karasuyun lagünlere boşaltılması ile ilgili deneysel sonuçlar, bu prosesin uygulamada herhangi bir zorluğunun olmadığını göstermiştir. 1 m²'lik alana, 1 m³ karasuyun deşarjı kabul edilebilir bir değerdir. Büyük lagünlerde, anaerobik fermantasyon sonucunda yoğun asetik asit kokusu oluşur, ancak bu koku 100 metre mesafeden sonra algılanmamaktadır.

Lagünleme, kirlilik kontrolü ve karasuyun güneşle kurutulmasından sonra gübre olarak bertarafında, diğer arıtmalardan önce tüm yıl boyunca yük dengesinin sağlanması amacıyla kullanılmaktadır. Lagünleme ile, 2-4 ay sonra KOİ konsantrasyonunda %25-30'dan %75-80'e varan oranlarda azalma görülmektedir. Lagünlerin inşası sırasında dikkat edilmesi gereken noktalar aşağıdaki gibi sıralanabilir (Niaounakis ve Halvadakis 2006).

- Her kampanya döneminde oluşan karasu miktarı,
- Bölgenin iklimi,
- Zeminin hidrolojisi,
- Doğal sulara olan yakınlık,
- Yaşam alanlarına olan mesafe.

Zeytinyağı üretimi, yılın belli zamanlarında yapılmaktadır. Bu tür endüstrilerde genellikle atıksuların lagünlere verilip buharlaştırılarak arıtılması yoluna gidilmektedir. Bu yöntem, İspanya'da Çevre Koruma Otoriteleri tarafından karasuyun alıcı ortamlara verilmesini önlemek amacıyla uygulanmaktadır. Genellikle lagün hacimleri 2 ton zeytin için 1 m³ olarak öngörülmektedir. 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 (Şengül ve ark. 2003).

Çoğu Akdeniz ülkesinde karasu lagünlere verilmekte olup, lagünler geçirimsiz tabaka ile oluşturulmakta ve toprak alıcı ortam vazifesi görmektedir (Escolano Bueno 1975). Gerçekten de karasu arıtımı için lagünlere verme ilk akla gelen proseslerden birisidir. 1970'lerin sonlarından beri, karasuyun nehirlere bertarafı İspanya'da ana problem olmuştur. Bu nedenle 1981 yılında İspanya Hükümeti, karasuyun nehirlere deşarjını yasaklamıştır ve lagünlerin inşa edilip, zeytinyağı fabrikalarının işletim yaptıkları dönemlerde karasuyun bu lagünlere verilerek buharlaştırılmasının sağlanması için mali destek sağlamıştır. Yaklaşık 1 000 adet lagün inşa edilmiş ve bu sayede nehirlerin su kalitesi yükselmiştir. Ancak, lagünlerin çevresinde koku, böceklenme, sızma ve

çamurlanma gibi ciddi anlamda çevresel problemler meydana gelmiştir. Yine de, lagünlerde en büyük problem yetersiz kapasitedir (Niaounakis ve Halvadakis 2006).

İspanya'da geliştirilen yeni buharlaştırma prosesleri doğal hava ile karasuyun buharlaştırılması prensibine dayanmaktadır. Bu sistemde, üzerine özel delikler açılmış olan plakalardan karasu spreylenebilir. Böylece karasuyun hava ile temas yüzeyi artırılarak, panellerin etrafını çevreleyen hava sayesinde karasu buharlaşmaktadır. Bu sistemin tek enerji ihtiyacı geri devir pompalarından gelmektedir. 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 ve rüzgar ile kokunun taşınmamasına da özen gösterilmelidir (Rozzi ve Malpei 1996).

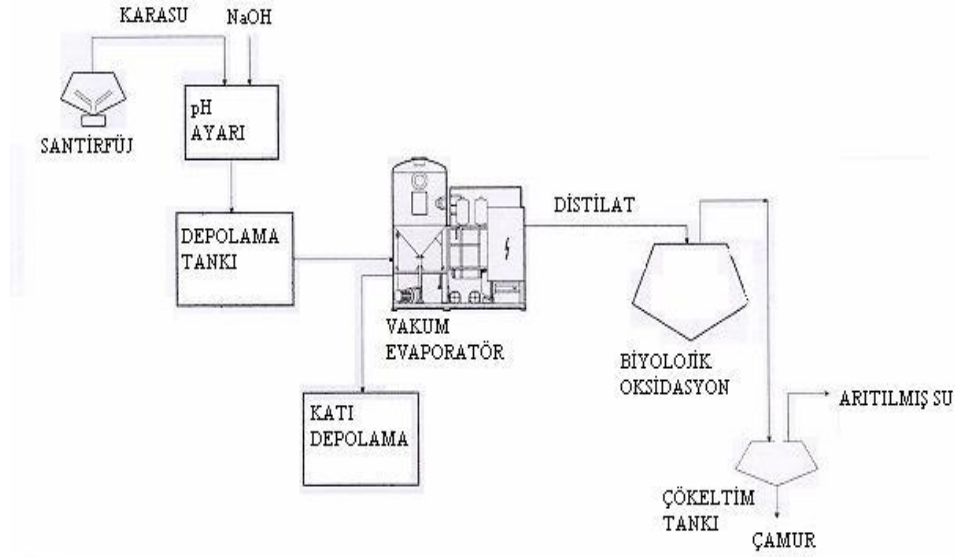
Portekiz'de yapılan bir çalışmada ise, karasuyun arıtımında buharlaştırma panelleri kullanılmıştır. Yüksek kirliliğe sahip atıksuların arıtımında uygulanan bu teknoloji, plakaların üzerinden geçen su filmi ile yarı doygun hava akımı arasındaki kütle transferi esasına dayanmaktadır. 30° eğimli plakalardan oluşan sistemde, etkili bir katı-sıvı faz ayrımı gözlenmiştir. Sıcaklık, rüzgar gibi doğal faktörler sayesinde ayrılan sıvı kısım buharlaşmış, katı kısım ise plakaların üzerinde kalmıştır. Katı kısmın plakalardan sıyrılarak gübre amaçlı değerlendirilmesi mümkündür (Şengül ve ark. 2003).

Türkiye'de zeytinyağı üretiminin turistik değeri olan yerlerde olduğu göz önüne alınırsa, ülkemizdeki kontinü tesisler için yerel iklim verileri ve arazi fiyatları ile bir ekonomik analizinin yapılması gerekmektedir (Yetgin ve Gökçay 2002).

2.6.1.6. Vakumlu Buharlaştırma

Vakumlu buharlaştırma, karasuyun bertarafında kullanılan arıtma alternatiflerinden bir diğeridir. İtalya'da 1997 yılında yapılan bir çalışmada, karasu arıtımında vakumlu buharlaştırma yöntemi uygulanmıştır (Şekil 2.8.). Vakumlu evaporatör 38 °C sıcaklıkta ve 5 kPa basınçta çalışmaktadır. Vakumlu evaporatörlerde genellikle sürekli üretilen distilat ve otomatik deşarj edilen kesikli konsantrat olmak üzere iki akım

oluşmaktadır. Distilasyon esnasında zayıf asitlerin su ile birlikte distile edilmelerini engellemek için, sodyum hidroksit kullanılarak atıksu nötralize edilmektedir. Distilasyon verimi %90'dır. Distilat renksiz, ancak KOİ değeri 3 000 – 4 000 mg/L olup, ileri arıtmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Distilasyon işleminden sonra, C:N:P oranının (azot ve fosfor eklenmesiyle) ayarlanması ve ayrıca pH kontrolü sonrasında biyolojik arıtım gerekmektedir. Böylelikle arıtılmış su deşarj standartlarını sağlayacaktır. Konsantrat pirina ile karıştırılabilir ve bu karışımın yağlı olması nedeniyle yakılabilir ya da içeriğindeki %14 protein ve %5 potasyum varlığıyla, hayvan yemi üretiminde veya gübre olarak kullanılabilir. Bu sistemin inşa edilmesi kolaydır, ön veya ileri arıtım seçeneklerinde de kolaylıkla kullanılabilir (Azbar ve ark. 2004a).



Şekil 2.8. Vakumlu evaporatörlerle karasuyun arıtımı (Şengül ve ark. 2003)

2.6.1.7. Distilasyon

Distilasyon işleminde, karasuyun organik ve inorganik madde içeriği ve su muhtevası buharlaştırma yapılarak konsantre hale getirilmektedir. Suyun buharlaştırılması için gereken enerji doğal ya da yapay yollardan sağlanabilir. Bu yöntemde sıvı kısım ve konsantre hale getirilmiş olan katı kısım bertaraf edilmelidir. Katı kısım, yüksek konsantrasyonda potasyum içermektedir. Bu nedenle hayvan yemi olarak kullanılması kısıtlanmıştır. Oluşan katı kısım, distilasyon düzeneğine enerji sağlamak amacıyla yakıt olarak da kullanılabilir. Fakat bu proses sonrası açığa çıkan gaz emisyonları hava

kirliliğine neden olmaktadır. Ayrıca oluşan koku, bu yöntemin dezavantajıdır. Sıvı kısım olan distilat, tamamen saf bir sıvı değildir, uçucu yağ asitleri ve alkoller gibi uçucu bileşenleri içermektedir. Bu bileşenler, distilatta 3 – 5 g/L yüksek KOİ içeriğine neden olmaktadır (Göğüş ve ark. 2009).

Literatürde karasuyun distilasyon yöntemiyle arıtılması çalışmalarına çok fazla rastlanmamaktadır. Vitolo ve ark. (1999) karasuyun arıtımı için distilasyon yöntemini kullanmışlardır. Elde edilen distilatın KOİ konsantrasyonu istenen deşarj standartlarını sağlayamadığı için, bu suyun distilasyonu takiben biyolojik arıtma yöntemlerinden birisi ile arıtılması önerilmiştir. Ayrıca, distilasyon düzeneğinde kalan katı fazın, bu düzeneğe enerji sağlamak amacıyla yakılması mümkün olabilmektedir.

Laboratuvar ölçekli yapılan bir başka çalışmada, distilasyon yönteminin sürekli üretimden gelen zeytinyağı üretimi atıksularına uygulanabilirliğini incelenmiştir (Oktav ve ark. 2001). KOİ konsantrasyonu 96 000 mg/L olan karasu numunesinden 600 ml alınarak, distilasyon işlemi uygulanmıştır. İlk 50 ml, ikinci 50 ml ve son 400 ml'lik distilattan numuneler alınarak KOİ değerleri ölçülmüştür. Sırasıyla %26, %74 ve %87 KOİ giderme verimleri elde edilmiştir.

Oktav ve Şengül (2003), sürekli yöntemle göre zeytinyağı üretimi yapan bir tesisten kaynaklanan ve 92 000 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip olan karasuda, distilasyon yöntemini uygulamışlardır. Ham atıksuda uygulanan distilasyon ile KOİ %93 oranında giderilmiş, pH'ı 2'ye indirildikten sonra uygulanan distilasyon ile KOİ giderim verimi %98'e çıkmış, pH'ı 10'a çıkarıldıktan sonra uygulanan distilasyon ile KOİ giderim verimi %95 olmuştur. İki kademeli kimyasal çökeltimden geçirilmiş karasuda uygulanan distilasyon ile maksimum %99 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

2.6.2. Zeytin Karasuyunun Kimyasal Metotlarla Arıtılması

Kimyasal pıhtılaştırma, atıksuda elektrostatik yükleri sebebiyle bir araya gelemeyen kolloid maddelerin, kimyasal madde ilavesiyle bir araya getirilmesi olayıdır. Kimyasal çöktürme ise, atıksularda çözünmüş halde bulunan, toksik etki yapan maddelerin, kimyasal madde ilavesiyle suda çözünmeyen bileşikler haline getirilip çöktürülmesidir. Genel olarak kimyasal arıtmada $FeCl_3$, H_2SO_4 , HCl , $Ca(OH)_2$, $FeSO_4$, alüm gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Aktaş ve ark. 2001, Kestioğlu 2001). Kimyasal arıtma büyük miktarda inorganik karasu bileşenlerini giderirken, organik kirliliklerin giderilmesinde çok verimli değildir (Zouari 1998, Şengül ve ark. 2002).

Samsunlu ve ark. (1998) karasuda yaptıkları kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, ferriklorür, alüm, ferrosülfat+kireç, ferrosülfat+kireç+anyonik polielektrolit, kireç+anyonik polielektroliti ayrı ayrı deneyerek, KOİ'de %50, AKM'de %90 oranında giderme verimi elde etmişlerdir. Kompleks oluşturan demir ve kireç ile birlikte fenolik adsorbant olarak sentetik reçine ve hidrojen peroksit kullanılan bir başka çalışmada, %50 civarında KOİ gideriminin yanı sıra, %50 renk giderimi de kısa sürede sağlanmıştır (Zouari 1998).

Kireç kullanılarak yapılan kimyasal arıtma çalışmalarında, Lolos ve ark. (1994) %28 AKM ve %77 yağ-gres, Tsonis ve ark. (1989) %20 – 30 KOİ, Aktaş ve ark. (2001) %42 – 46 KOİ, %29 – 47 toplam katı madde, %41-53 uçucu katı madde, %95 – 96 yağ-gres, %63 – 74 polifenol ve %61 – 80 azot, Oktav ve Şengül (2003) %13 KOİ, %31 AKM ve %14 yağ-gres giderme verimi elde etmişlerdir. Yapılan bir başka kimyasal çöktürme çalışmasında kireç kullanıldığında, KOİ giderme verimi %13 iken, HCl kullanıldığında KOİ giderme verimi %38'e ulaşmıştır (Oktav ve ark. 2003).

Zeytin karasuyunun çitosan kullanılarak hava flotasyonu ile arıtılabilirliğini araştıran Meyssami ve Kasaeian (2005), hava flotasyonu deneylerinde, 100 ppm çitosan konsantrasyonu, 3 L/dak. hava akış oranı, 45 saniye havalandırma süresi, 20 °C sıcaklık ve $pH=6$ 'da %95 oranında KOİ giderme verimi sağlamışlardır.

Üç farklı karasu üzerinde doğrudan flokülasyonu uygulayan Sarika ve ark. (2005), dört katyonik ve iki anyonik polielektrotun verimini test etmişlerdir. Üç katyonik ve bir anyonik polielektrot minimum 2,5 – 3 g/L dozajlarında uygulandığında, TAKM, KOİ ve BOİ'yi gidermede etkili oldukları belirlenmiştir. Diğer polielektrotların ise yüksek dozajlarda (7 g/L) uygulandığında verimli olmadıkları görülmüştür. Kireç ve demir (III) klorür ile karşılaştırıldığında, TAKM'yi giderdikleri, ancak KOİ üzerinde etkili olmadıkları belirlenmiştir.

Evcil (2005) tarafından yapılan çalışmada, karasu örneklerinde HCl, Ca(OH)₂ ve zeolit kullanılarak koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme deneyleri gerçekleştirilmiştir. HCl ile yapılan asit kraking sonucunda %48 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir. Asit krakingin ardından 10 ay süreyle çökelmeye bırakılan karasuda, KOİ giderme verimi %68 oranına çıkmıştır. Asit kraking ve santrifüj işlemleri sonucunda ise, KOİ giderme verimi %60,3 oranında kalmıştır. Ca(OH)₂ ile yapılan çalışmada yeterli düzeyde giderme verimi alınamamıştır (%23,5 oranında KOİ giderme verimi alınmıştır). Ancak, asit kraking, kireçle arıtma ve santrifüj işlemleri sonucunda KOİ giderme verimi %73,5 oranına çıkmıştır. Zeolit ile yapılan çalışma sonucunda, %38,3 oranında KOİ giderme verimi sağlanmıştır. Asit krakingin ardından zeolit uygulamasıyla ise, KOİ giderme verimi %68,8'e yükselmiştir.

Karasu örneklerinde kireç+kasyonik polielektrolit ve demirsülfat+kasyonik polielektrolit ile kimyasal arıtma gerçekleştiren Ginos ve ark. (2006), KOİ'de %10-40, toplam fenolde %30-80 oranlarında giderme verimi elde etmişlerdir. Organik madde giderimini artırmak için Fenton uygulaması sonucunda da, KOİ giderimi %60'a kadar çıkmıştır.

Karasuda yapılan bir başka çalışmada, asit kraking işlemi sonucunda KOİ %53, AKM %91, fenol %31 oranlarında giderilmiştir. Asit kraking çıkışına Chitosan, SDS (Sodyum dodesil sülfat) ve FeCl₃ ile yapılan kimyasal arıtma sonucunda, pH=6'da, 50 mg/L Chitosan, 0,6 g/L SDS ve 2 500 mg/L FeCl₃ dozlarında, KOİ'de %68 oranında giderme verimi elde edilmiştir. Bu arıtılabilirlik çalışmasına göre, karasuyun KOİ değeri 128 000 mg/L'den 19 200 mg/L değerine %85'lik bir verimle indirilebilmiştir (Yalılı Kılıç ve ark. 2009).

2.6.3. Zeytin Karasuyunun Biyolojik Metotlarla Arıtılması

Çevre dostu, güvenilir ve uygun maliyetli olan biyolojik arıtmada, organik madde ve inorganik nütrientlerin giderimi sağlanmaktadır. Mikroorganizmaların atıksuya adaptasyonları ve fenolik maddelerin mikroorganizmaları inhibe etmemesi, biyolojik arıtmada üzerinde önemle durulması gereken konulardır (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006).

Zeytin karasuyunun zeytin öz suyunun seyrelmiş kısmı olması nedeniyle, biyolojik olarak kolayca parçalandığı kabul edilmektedir. Fakat karasudaki polifenol ve lipidlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şeker ve uçucu asitlere göre daha düşüktür. Bu yüzden karasuyun biyolojik arıtımı, kirliliklerin hızla parçalanmasını gerektirdiğinden oldukça zor olmaktadır (Göğüş ve ark. 2009).

2.6.3.1. Aerobik Arıtma

Aerobik biyolojik prosesler, aerobik mikroorganizmaların oksijen varlığında kirlilikleri okside ederek parçalanması esasına dayanır. Organizmalar kirlilikleri kullanarak biyomas ve çamur gibi yeni hücreler üretirler. Aerobik prosesler genellikle atıksudaki düşük konsantrasyonlarda bulunan çözünmüş ve koloidal haldeki kirlilikleri arıtırlar. Aerobik proseslerin etkili işletilmesi 1 g KOİ/L gibi düşük konsantrasyonlarda mümkündür. Yüksek konsantrasyonlardaki kirlilikler, yüksek alıkonma sürelerinde ve yüksek geri devir oranlarında arıtılabilir. Bu nedenle karasuyun aerobik biyolojik arıtımı, yüksek KOİ ve fenol içeriği nedeniyle genellikle tercih edilmemektedir. Aerobik biyolojik arıtma sonunda ortaya çıkan çamurun çok fazla olması bu sistemin dezavantajıdır (Rozzi ve Malpei 1996).

Fenoller, bazı mikroorganizmalar tarafından aerobik ve anaerobik koşullarda zararsız hale getirilebilmektedir. Bazı aerobik bakteri ve funguslar, fenollerini karbon ve enerji kaynağı olarak değerlendirip, belirli konsantrasyonlara kadar parçalayabilmektedirler (Göğüş ve ark. 2009).

Aerobik mikroorganizmaların, oksijen varlığında, kirlilikleri yükseltgeyerek parçalaması temeline dayanan aerobik arıtma, karasudaki kirlenici fraksiyonunun bozunmasını sağlar ve çıkış suyundaki toksisiteyi azaltır (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006). Aerobik arıtmada, genellikle atıksuda küçük miktarlarda bulunan çözünmüş ve koloidal haldeki kirlilikler giderilmektedir (İkizoğlu ve Haskök 2005).

Aerobik arıtma ile karasuda 24 saatte elde edilen %80 mertebesindeki KOİ giderme veriminin önemli düzeyde olduğu ifade edilmiştir (Scioli ve Vollaro 1997). Ancak bu verimin laboratuvar koşullarında ve özel bakteri kullanımı ile gerçekleştiği belirtilmektedir. Tüketilen oksijenin suya aynı hızda verilebilmesi için, %20 – 25 gibi yüksek verimli difüzörler veya saf oksijen kullanılması gerekmektedir (Oktav ve Özer 2002).

Karasuyun *Geotrichum*, *Aspergillus* ve *Candida tropicalis* mikroorganizmalarıyla aerobik arıtımının gerçekleştirildiği bir çalışmada, *Geotrichum*, *Aspergillus* ve *C.tropicalis* mikroorganizmalarıyla sırasıyla, KOİ’de %55, %52,5, %62,8 ve polifenollerde ise %46,6, %44,3 ve %51,7 oranlarında giderme verimi sağlanmıştır (Fadil ve ark. 2003).

Santrifüj ile ön arıtmadan geçen karasuyun tek hücreli maya ve mantarlarla biyolojik ayrışabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, kesikli reaktörde biyokütle kullanılarak, 35 °C sıcaklık ve pH=4,5’da karasuyun aerobik bozunması ile %86 KOİ, %70 toplam fosfor giderme verimine ulaşılmıştır (Caffaz ve ark. 2007).

Karasuyun aerobik arıtımının laboratuvar ve pilot ölçekte denendiği bir başka çalışmada ise, fenolik madde maksimum %82 – 90 ve KOİ %86 – 91 oranlarında giderilmiştir (Tziotziou ve ark. 2007).

Ergül ve ark. (2009) karasuyu seyreltmeden ve nütrient eklemeyen, *Trametes versicolor* mantarını kullanarak biyolojik olarak arıtmaya çalışmışlar ve %78 oranında toplam fenollerini gidermişlerdir.

2.6.3.2. Anaerobik Arıtma

Anaerobik mikroorganizmalarla gerçekleştirilen bu proses, hidroliz, asitojen ve metanojen olmak üzere üç ana adımdan oluşmaktadır. Anaerobik organizmalar tarafından parçalanan organik bileşikler, metan, CO₂ ve H₂S'e dönüşürler. Anaerobik arıtma, karasu arıtımında kullanılan diğer metotlar içinde en çok kullanılan arıtmadır. Düşük enerji gereksinime sahip olan bu metotta, az çamur üretilir ve oluşan metan gazı enerji üretiminde kullanılır. Anaerobik proses boyunca birden çok organizma çeşidi kullanılmaktadır. Bu da proses kontrolünün daha kolay olmasını sağlamaktadır. (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006).

Anaerobik proses, KOİ derişimi 1 500 mg/L'den büyük atıksuların arıtılmasında, düşük miktarda atık çamur oluşturması (aerobik arıtıma göre 20 kat daha az), işlem sırasında açığa çıkan gazların (biyogaz) kullanılabilmesi ve az yer işgal etmesi nedeniyle günümüzde sıkça kullanılmaktadır. Karasu arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler sadece pilot ölçeklidir, gerçek uygulaması yoktur. Yapılan deneysel çalışmalarda, anaerobik ve aerobik arıtım alternatiflerinin, zeytinyağı üretimi atıksularında da kullanılabilirdiği görülmüştür. Anaerobik aktif çamur prosesiyle, yukarı akışlı anaerobik çamur yatak reaktörler (UASB) kıyaslandığında, ikisinin de aynı sonuçları verdiği ortaya konmuştur. İki prosesin de sadece karasuyun ön arıtımı amacıyla kullanıldığı, sonrasında aerobik biyolojik arıtmanın gerektiği görülmüştür (Improlive 2002).

Karasuyun arıtımında pek çok anaerobik proses kullanılabilir. Anaerobik lagünleme, anaerobik kontakt proses, UASB ve anaerobik filtreler bu prosesler arasında yer almaktadır.

Karasuyun anaerobik arıtımı için öncelikle seyreltme yapmak gerekmektedir. Çünkü bu su 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).

Zeytin karasuyunun kesikli reaktörlerle anaerobik arıtımının incelendiği bir çalışmada, anaerobik prosesler sonucunda KOİ %85 – 93 oranlarında giderilebilmiştir (Ergüder ve ark. 2000).

Seyreltilmiş karasuyun UASB, yukarı akışlı anaerobik filtre (UAF) ve hibrit tipi anaerobik reaktörlerde arıtılabilirliğinin araştırılması sonucunda, maksimum %89, ortalama %60 – 65 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Filibeli ve Büyükkamacı 2002).

Azbar ve ark. (2009) zeytin karasuyunun laboratuvar ölçekte, anaerobik biyolojik arıtımını incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar, 0,45 ve 32 kg KOİ/m³-gün arasındaki değerlerde, 11 farklı organik yükleme yapılarak, 477 gün deneme süresi boyunca takip edilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda, %50 – 94 KOİ, %39 – 80 toplam fenol, %0 – 54 renk, %19 – 87 AKM giderme verimleri elde edilmiştir.

Maksimum giderme verimini sağladıkları zaman bile, tek başına aerobik veya anaerobik prosesler deşarj kriterlerine ulaşamamaktadırlar. Bu nedenle biyolojik arıtmayla kombine edilmiş sistemler üzerine de çalışmalar yapılmaktadır.

Karasuyun arıtımı için, ozonlama, aerobik arıtma, aerobik arıtma+ozonlama ve ozonlama + aerobik arıtma yöntemleri uygulanmış ve ozonlamada KOİ'de %17 – 28 oranlarında, aerobik arıtmada KOİ'de %81 – 88 oranlarında giderim sağlanmıştır. Birleşik halde uygulanan her iki sistemde de KOİ giderme veriminin %82 olduğu bulunmuştur (Benitez ve ark. 1999).

Karasuyun fiziksel ve kimyasal ön arıtmadan sonra anaerobik biyolojik arıtımı Beccari ve ark. (1999) tarafından araştırılmıştır. Fiziksel metotlarda sedimentasyon, santrifüj, filtrasyon ve ultrafiltrasyon (UF) prosesleri denenmiştir. Ön arıtma olarak uygulanan UF prosesiyle %100 oleik asit, %60 polifenol ve %65 KOİ giderme verimleri sağlanmıştır. Kireç ile ön arıtmadan geçirilen karasuyun anaerobik ayrıştırılmasının incelendiği bir başka çalışmada da, %91 KOİ, %98 lipit ve %63 fenol giderme verimleri elde edilmiştir (Beccari ve ark. 2001).

Zeytin karasuyu ve çeşitli atıkların birlikte biyolojik olarak ayrışabilirliğinin incelendiği çalışmalarda, Angelidaki ve ark. (2002) zeytin karasuyu ve domuz gübresinin anaerobik ayrışması sonucunda %75'den fazla KOİ, %75 – 100 oranlarında basit fenolik bileşiklerin giderildiğini, Gizgis ve ark. (2006) karasu ve evsel atıksuyun anaerobik ve aerobik biyolojik arıtımı ile %75 – 95 oranlarında AKM giderildiğini, Boukchina ve ark. (2007) karasuyun, evsel atıksu ve evsel çamur ile arıtıldığında, %70 – 85 KOİ giderildiğini gözlemişlerdir.

Yüksek kirlilik içeren zeytin karasuyunun toksik etkilerini azaltmak için katalitik oksidasyon ve sonrasında biyolojik arıtma uygulayan Bressan ve ark. (2004), oksidasyon ile %80 – 90 oranında, biyolojik arıtma ile %90'nın üzerinde KOİ giderimi, Khoufi ve ark. (2007c) anaerobik biyolojik arıtımından önce uyguladıkları elektrokoagülasyon ve çökeltme ile %43 KOİ, %76,2 fenol, %75 bulanıklık, %71 AKM, %90 renk giderme verimleri elde ederken, Khoufi ve ark. (2006) elektro-Fenton prosesi ile %66 oranında polifenolik bileşikleri gidermişler ve anaerobik arıtma ile atıksuyun toksisitesini %66,9 oranında düşürmüşlerdir.

Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ve aerobik biyolojik arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmalarda, Beltrán-Heredia ve ark. (2001) Fenton prosesiyle %32 oranında KOİ, Fenton prosesinden sonra uygulanan aerobik arıtma ile %73 – 84 oranlarında KOİ, ozonlama ile %27 oranında KOİ, ozonlamadan sonra uygulanan aerobik biyolojik arıtmayla %70 oranında KOİ giderimi, Kotsou ve ark. (2004) biyolojik arıtma öncesinde uyguladıkları kimyasal oksidasyon ile %41 toplam fenol, %85 basit fenolik bileşikler ve %70 oranında KOİ giderimi sağlamışlardır.

Fenton prosesi ve biyolojik arıtma ile karasuyun arıtılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, gallic asitle oluşturulan sentetik çözeltide Fenton prosesiyle %80 toplam fenol ve %40 KOİ giderimi, kumarik asitle oluşturulan çözeltide %36 toplam fenol ve %20 KOİ giderimi elde edilmiştir. Aerobik kesikli reaktörde ise, %86 KOİ ve %70 toplam fenol giderimi sağlanmıştır (Bettazzi ve ark. 2006).

Zeytin karasuyunun arıtımında yapılan bir çalışmada, pilot ölçekte elektro-Fenton, anaerobik biyolojik arıtma ve ultrafiltrasyon kombinasyonu denenmiştir (Khoufi ve ark. 2009). Ön arıtma olarak uygulanan anaerobik biyolojik arıtma ile 4,5 günde %75 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Elektro-Fenton prosesi ile %50 KOİ, %95 fenolik bileşiklerin giderimi sağlanmıştır. Son arıtma olarak uygulanan ultrafiltrasyon ile toksik olmayan anaerobik atıkların ve polifenollerin tamamı giderilmiştir.

Karasuyun anaerobik biyolojik arıtmadan sonra membran prosesler denenerek arıtılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, 8,9 g KOİ/L-G organik yükleme oranı ve 3,75 gün hidrolik bekleme süresi sonunda, %72 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. %80'e varan KOİ giderimleri < 3,5 g KOİ/L-gün olan organik yükleme oranıyla sağlanmıştır. Membran prosesler sonucunda permeatın KOİ değeri 0,1 g/L bulunmuştur (Stamatelatos ve ark. 2009).

Yapılan bir çalışmada iki farklı zeytin karasuyunda biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri denenmiştir (Afify ve ark. 2009). Biyolojik arıtmada *Aspergillus wentii*, *Aspergillus niger*, *Pleurotus ostreatus* gibi farklı tür mantarlar kullanılmıştır. %10 oranında seyreltilmiş karasuda *A. wentii*, *Pleurotus ostreatus* ve *A. niger* mantarlarının KOİ ve fenolik bileşikleri giderme verimleri sırasıyla, %62,2 – 80,9, %59,3 – 79,6, %40 – 72,9'dur. İleri arıtmada ise, H₂O₂/UV ve Fenton prosesleri tannik asitle oluşturulan çözeltilerde denenmiştir. 40 dak. Sonunda, 0.55 M H₂O₂ dozunda, %74.4 oranında fenol bileşikleri giderilmiştir.

Çizelge 2.16'da çeşitli araştırmacılar tarafından aerobik bakterilerle karasuda yapılan ön arıtma işlemlerinde elde edilen organik madde ve fenol giderim verimleri özetlenmiştir.

Çizelge 2.16. Aerobik bakterilerle karasuyun ön arıtımı
(Paraskeva ve Diamadopoulou 2006)

Referans	Kültür	Organik madde giderimi	Fenol giderimi
Lanciotti ve ark. 2005	<i>Yarrowia lipolytica</i>	%20-40 KOİ	Evet
Nerud ve ark. 2005	<i>Ganoderma australe</i> <i>Pleurotus spp.</i>	%29 KOİ	%35-40
Fadil ve ark. 2003	<i>Geotrichum spp.</i> <i>Aspergillus spp.</i> <i>Candida tropicalis</i>	%55 KOİ %52,5 KOİ %62,8 KOİ	%46,6 %44,3 %51,7
Quarantino ve ark. 2003	<i>Panus tigrinus</i>		%70
Tsioulpas ve ark. 2002	<i>Pleurotus spp.</i>		%69-76
Garrido-Hoyos ve ark. 2002	<i>Aspergillus terreus</i>	%66 KOİ	
Fountoulakis ve ark. 2002	<i>Pleurotus ostreatus</i>		%64-67
Yesilada ve ark. 1998	<i>Coriolus versicolor</i> <i>Funalia trojii</i>	%63 %70	%90 %93
D'Annibale ve ark. 1998	<i>Lentinula edodes</i>	%73-80 TOK	max. %88,5

Yapılan incelemeler sonrasında değişik anaerobik arıtma çalışmaları kıyaslanmış ve sonuçlar Çizelge 2.17.'de verilmiştir.

Çizelge 2.17. Değişik anaerobik arıtma çalışmalarının kıyaslanması (Improlive 2002)

	Fiestas 1981	Spinosa 1982	Steggmans 1992	Rozzi 1986a	Rozzi 1986b	Rindone 1991
Arıtma prosesi	Kontakt proses	UASB reaktör	UASB reaktör	Klasik reaktör	UASB reaktör	Dolgu yatak reaktör
Giriş suyu	33-42 g BOİ/L	4-6 g BOİ/L	26,7 g BOİ/L	20-65 g BOİ/L	5-25 g BOİ/L	45-50 g BOİ/L
Hacimsel yükleme	1,2-1,5 kg BOİ/m ³ - gün	15-20 kg KOİ/m ³ - gün	1,59 kg KOİ/m ³ -gün	20-65 kg KOİ/m ³ - gün	5-21 kg KOİ/m ³ - gün	-
Arıtma verimi	%80-85 BOİ	%70 KOİ	%55,9 KOİ	%80-85 KOİ	%70-80 KOİ	%45-55 KOİ
Gaz üretimi	700 L/kg BOİ	-	50-100 L/kg KOİ	550 L/kg KOİ	8 000 L/m ³ -gün	300-600 L/kg KOİ
Metan gazı içeriği	%70	-	%70	%50-70	%70-80	%84

2.6.3.3. Kompostlaştırma

Ko-kompostlama (birlikte kompostlama), karasuyun bir katı faz ile birlikte arıtımını içermekte olup, yeni ve umut verici bir yöntemdir. Bu yöntemle organik materyalin tamamı toprak düzenleyicisine dönüştürebilmektedir. Katı faz dolgu maddesi olarak

görev yapmakta, sıvı kısım ise sürekli olarak verilmekte ve nemlilik ile besin kaynağı olarak çalışmaktadır. Bunun sonucunda azot açısından zenginleşmekte ve kompost yığımından ortaya çıkan ısı sonucunda da suyu uçurulmaktadır. Katı faz için, evsel katı atıklar, arıtma tesisi çamuru, kümes atıkları, zeytin çekirdekleri kullanılabilir. Bu prosesin avantajı, toplam organik maddenin geri kazanımı, ucuz maliyet ve verimli toprak eldesidir (Vlyssides ve ark. 1998). Ayrıca lagünlerde elde edilen karasu çamuru ile bilinen klasik kompostlama da uygulanabilir ve aynı avantajlar elde edilebilir. Kompostlamanın her iki çeşidinin de başarılı olduğu görülmüştür. Kompost, 30-100 m³/ha/yıl dozla tarımda gübre olarak kullanılabilir. Kompost bazı durumlarda sentetik gübreden daha yararlı olabilmektedir (Yetgin ve Gökçay 2002).

Kompostlaştırma işlemi sonrasında CO₂, 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 (Şengül ve ark. 2003).

Kompostlama için optimum şartlar %40 – 60 nemlilik, 45 – 65 °C sıcaklık (optimum 60 °C), uygun havalandırma ve C/N oranı < 30/1 olarak bildirilmektedir (Vlyssides ve ark. 1996). Ayrıca kompostta selülozca zengin yüksek miktarda organik madde bulunmasının, tuzluluğun (dolayısıyla elektiriksel iletkenlik) düşük olmasının, azotun tutulabilmesi için pH kontrolünün başarılı bir kompostlama için gerekli olduğu, olabildiğince düşük elektiriksel iletkenliğe sahip “adsorban-taşıyıcı” maddeler kullanmanın yararlı olacağı ifade edilmektedir. Bu taşıyıcı maddelerin seçiminde, atıksuyu tutma kapasitesi, azot içeriği gibi bazı diğer özellikler de dikkate alınmalıdır (Yetgin ve Gökçay 2002).

Karasu ve pirinanın kompostlanabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, pH, elektiriksel iletkenlik, toplam C ve N, humik maddeler, fenoller, uçucu asitler, lipitler, P ve K değerleri, maya, fungi, heterotrofik, selülozik ve nitritleyici bakteriler, fitotoksik parametreler 120 günlük stabilizasyon prosesi boyunca izlenmiştir. Çalışmada, kompostlama sisteminin performansı, başlangıç materyalinin fiziko-kimyasal

karakteristikleri ve son ürün rapor edilmiştir. Kompostlama işleminin, organik maddelerde yüksek düzeyde değişime yol açtığı, organik karbon, toplam azot, C/N oranını ve biyolojik olarak kolayca ayrışabilen lipidlerin miktarını düşürdüğü belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada, başlangıç materyalinin ve mikrobiyolojik popülasyonun kaliteli metabolik aktivitesi de gözlenmiştir. Çalışmanın sonucunda kompostlamanın zeytinyağı üretim tesislerinden oluşan yan ürünlerin geri kazanımı için düşük maliyetli ve uygun bir yöntem olabileceği önerilmiştir (Filippi ve ark. 2002).

2.6.3.4. Karasuyun Biyoremediasyonu

Biyoremediasyon, zararlı maddeleri daha az zararlı maddelere dönüştürmede mikroorganizmaların kullanıldığı bir arıtma prosesidir. Bakteriler, funguslar ve mayalar yaşamlarını devam ettirebilmek için nutrientlere ihtiyaç duyarlar. Böylelikle büyümeleri için gerekli enerjiyi sağlamak üzere, doğada bulunan organik bileşikleri parçalarlar. Biyoremediasyon, aerobik ya da anaerobik şartlarda gerçekleşir. Aerobik şartlar altında, mikroorganizmalar atmosferik oksijeni kullanarak yaşayabilirler. Anaerobik şartlar altında ise, mikroorganizmalar ihtiyaç duydukları enerjiyi topraktaki kimyasal bileşiklerden sağlarlar (Arvanitoyannis 2008).

Son yıllarda bir çok araştırmacı, karasuyun biyoremediasyonunda mikroorganizmaları kullanmışlardır. Çalışmalarında enzim ve biyomas üretimiyle birlikte, KOİ konsantrasyonunda azalma gerçekleşmiştir. *Candida tropicalis* ve *Yarrowia lipolytica* gibi maya türleri ile *Azotobacter vinelandii*, *Pseudomonas spp.*, *Sphingomonas spp.*, *Ralstonia spp.* gibi bakteri türleri, karasuyun aerobik biyolojik ayrıştırılabilirliğinde ve detoksifikasyonunda kullanılabilir (Ehaliotis ve ark. 1999, Di Gioia ve ark. 2001a, 2001b, Arvanitoyannis 2008).

Karasuyun yeniden kullanımını sağlayacak biyoarıtım sistemlerinin açıklandığı ve her sistem için daha sonraki olası kullanımlarının tartışıldığı bir çalışmada (Ramos-Cormenzana ve ark. 1996, Göğüş ve ark. 2009), bioremediasyon sistemleri;

- Gübre veya toprak Őartlandiricisi,
- Yenebilir mantarlar iÇin büyüme ortamı,
- AÇık havuzlarda algler iÇin büyüme ortamı,
- Biyopolimerik maddelerin eldesi, özellikle polisakkarit ve biyolojik olarak ayrışabilen plastiklerin retimi,
- Biyoenerji kaynağı,
- İlaŐ kaynağı olarak kullanılabilir.

Karasuyun n arıtma ve biyolojik arıtma yöntemleriyle arıtımına yönelik literatürde yapılan ŐalıŐmalar Çizelge 2.18.'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.18. Karasuyun ön arıtma ve biyolojik arıtma metotlarıyla arıtımına yönelik literatürde yapılan çalışmalar

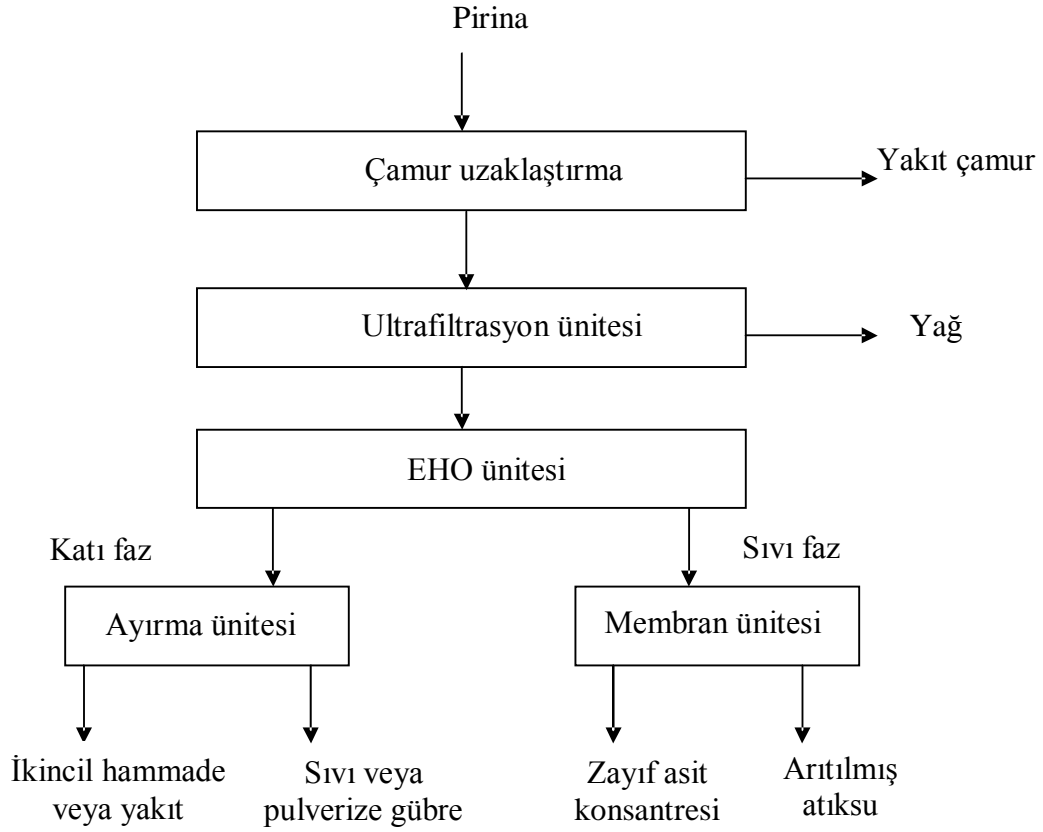
Uygulanan Yöntemler	Verim	Açıklama	Referans
Fiziksel Ön Arıtma+Anaerobik Arıtma	UF prosesiyle %99,9 oleik asit, %60,2 polifenol ve %65 KOİ giderimi sağlanmıştır. Ön+Anaerobik arıtmada, %64,4-85 KOİ giderilmiştir	Sedimentasyon, santrifüj, filtrasyon, ultrafiltrasyon prosesleri denenmiştir.	Beccari ve ark. 1999
Ozonlama, Aerobik Arıtma, Aerobik Arıtma+Ozonlama, Ozonlama+Aerobik Arıtma	Ozonlama ile %28 KOİ giderimi, aerobik arıtma ile %88 KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir.	İki prosesin birleşik uygulaması sonucu %82 KOİ giderimi sağlanmıştır.	Benitez ve ark. 1999
H ₂ O ₂ /UV, Fenton prosesi Foto-Fenton prosesi, Anaerobik Arıtma	İleri oksidasyon prosesleriyle %80-90 KOİ giderimi elde edilmiştir.	%90 KOİ biyolojik arıtma ile giderilmiştir.	Benitez ve ark. 2001a
Kimyasal Oksidasyon+ Aerobik Arıtma	Aerobik biyolojik arıtma ile %70 KOİ ve %90 fenol giderimi sağlanmıştır.	Kimyasal oksidasyon olarak Fenton ve ozonlama kullanılmıştır.	Beltrán Heredia ve ark. 2001
Oksidasyon+Aerobik Arıtma	Kimyasal arıtma ile %80-90, biyolojik arıtma ile %90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.	Katalitik oksidasyon ve biyolojik arıtmayı Araştırmışlardır.	Bressan ve ark. 2004
Kimyasal Oksidasyon+ Aerobik Arıtma	%41 ve %85 toplam ve basit fenol, %70 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir.	Biyolojik arıtmada Aspergillus niger bakterisi kullanılmıştır.	Kotsou ve ark. 2004
İleri Oksidasyon+ Aerobik Arıtma	%60 fenol ve %23 KOİ Fenton prosesiyle, %86 KOİ ve %70 fenol aerobik arıtma ile giderilmiştir.	Fenton prosesi ve biyolojik arıtma ile karasuyun arıtılabilirliği araştırılmıştır.	Bettazzi ve ark. 2006
Elektro-Fenton+ Sedimentasyon+ Anaerobik Arıtma	Elektro-Fenton+sedimentasyon ile %53 KOİ, %77 AKM, %78 polifenol, %92 yağ giderimi sağlanmıştır.	Toksisitenin ön arıtma ile azaltılmasıyla biyolojik arıtmanın performansı arttırılmıştır.	Khoufi ve ark. 2006
Fizikoelektrokimyasal Arıtma+ Anaerobik Arıtma	Elektrokimyasal arıtma ile KOİ %43, renk %90, fenol %76, bulanıklık %75, AKM %71 oranında giderilmiştir.	Anaerobik arıtma ile %70 KOİ giderimi elde edilmiştir.	Khoufi ve ark. 2007c

2.6.4. Buharlaştırma, Hidroliz, Oksidasyon, Ultrafiltrasyon (EHO) Metodu

Karasuyun arıtımı için, bir Alman-Yunan ortaklığı olarak yürütülen bir proje kapsamında, EHO Yöntemi uygulanmıştır. EHO Yöntemi, buharlaştırma, hidroliz ve oksidasyon kademelerinden oluşmaktadır. Atıksu içeriğindeki bileşikler, kontrollü olarak ısı verilmesi ile önce hidrolize edilir ve daha sonra hava ile okside edilir. Proses aşağıda belirtilen adımları kapsamaktadır:

- Çamurun giderimi: Çamurun yağ ekstraksiyonu veya yakıt olarak kullanımı mümkündür.
- Kalıntı yağlı bileşiklerin atıksudan uzaklaştırılması için, seramik ultrafiltrasyon membran ünitesinin kullanımı.
- EHO ünitesinde, karasudaki fitotoksik etki oluşturan bileşiklerin uzaklaştırılması ve konsantratın yağ ekstraksiyonu veya yakıt olarak kullanımı veya gübre eldesinde kullanımı.
- Permeatın membran ünitesinden geçirilerek arıtılması ve arıtılmış suyun üretime geri döndürülmesi veya daha fazla arıtım için başka bir arıtma ünitesine gönderilmesi.

Şekil 2.9.'da EHO prosesinin akım şeması görülmektedir. Projenin Yunan grubu tarafından, ortalama 1 400 tonluk bir zeytinyağı üretimi için kurulan bir pilot tesis, üç bileşenden oluşmaktadır: Çamur tasfiye ünitesi, Ultrafiltrasyon ünitesi (seramik membran), EHO ünitesi. Pilot tesisin ilk yatırım maliyeti 14 milyon Euro olup, yıllık işletme maliyeti yaklaşık olarak 1 milyon Euro'dur. Tesisten elde edilen yağ ve gübrenin satışından elde edilen kazanç ise, 1,8 milyon Euro'dur (Şengül ve ark. 2003).



Şekil 2.9. EHO yönteminin akım şeması (Şengül ve ark. 2003)

2.6.5. Karasuyun Sulama ve Gübre Amaçlı Kullanımı

Karasuyun doğrudan araziye uygulanmasında, düşük pH değeri, yüksek tuz konsantrasyonu ve polifenoller nedeniyle fitotoksik etkiye sahip olması, olumsuz özelliği, başta potasyum olmak üzere bazı bitki besin elementlerine sahip olması ve toprağa organik madde sağlaması gibi temel özellikleri de olumlu yönlerini oluşturmaktadır (Oruç 2011).

Karasuyun yüksek miktarda organik madde içermesi, sodyum, potasyum, fosfor ve magnezyum gibi elementlerce zengin olması ve toprakta mikrobiyolojik olarak ayrışabilir bir özellik taşıması, karasuyun tarımsal alanlarda kullanılabileceğini ortaya koymaktadır (Telli Karaman 2002).

Karasu sulamada kullanıldığında, tarım için ucuz bir kaynak elde edilmiş olur. Ancak sulama mevsimine kadar uzun süre depolanma gereği ve genelde soğuk ve yağışlı mevsimde üretiliyor olmaları dezavantajdır. Karasu evsel atıksu ile karıştırılarak, 3 – 4 yıl aralıklarla yaklaşık olarak 5 L karasu için 1 m² alanın sulanmasında kullanılabilir (Mermertaş 2004).

Karasuyun olumlu özelliklerinin yanında, pH değerinin düşük, tuz derişiminin ise yüksek olması ve ayrıca özellikle bitkilere ve mikroorganizmalara zehir etkisi yapabilecek düzeylerde polifenoller içermesi, karasuyun sıvı gübre olarak doğrudan kullanılmasında önemli bazı sakıncaların olduğunu göstermektedir. Bu nedenle sulamada uygulanan karasu miktarı, klasik yağhane atıkları için 30 m³/ha-yıl, sürekli fabrikalar için ise 100 m³/ha-yıl geçmemelidir. Aynı toprak üst üste iki yıldan fazla olacak şekilde karasu ile sulanmamalıdır (Şengül ve ark. 2000). Karasuyun gübre amaçlı kullanım özellikleri Çizelge 2.19.'da verilmiştir.

Çizelge 2.19. Karasuyun gübre amaçlı kullanım özellikleri (Kavaklı 2002)

Parametre	Pres Sistemi		3 Faz Sistemi	
	%	30 m ³ /ha (kg/ha)	%	30 m ³ /ha (kg/ha)
Organik Madde	10	3 000	2,5	750
Azot (N)	0,2	60	0,06	18
Fosfor (P ₂ O ₅)	0,1	30	0,02	6
Potasyum (K ₂ O)	0,4	120	0,15	45
Magnezyum(Mg)	0,02	61	0,05	15
Polifenoller	0,5-1	300	0,5	150
pH	4,5-5	-	4,7-5,2	-

Karasuyun sulama amaçlı kullanımı konusunda, İtalya ve İspanya gibi ülkeler çalışmışlardır. Karasu, fitotoksik olan fenolik bileşikler ve organik asitler içerdiğinden, düşük pH ve tuzluluk değeri yüksek olduğundan, doğrudan toprağa deşarjı kontrollü olarak yapılmalıdır. İtalyan bilim adamları, karasuların tarım topraklarına gübre olarak belli hacimlerde uygulandığında, sadece zeytin ağaçlarına değil, aynı zamanda bağlara, mısır ve ayçiçeği üretimine de, olumlu etki yaptığını göstermişlerdir.

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. Ancak, 19 Temmuz 2005 tarih ve 166 sayılı İtalyan Resmi Gazetesi'nde yayınlanan yeni yasa ile uygulama, 8 saatlik çalışmada, 4 ton ve daha az zeytin sıkın tesisler için kısıtlanmıştır.

İspanya'da yapılan bir araştırmada ise, 1 000 m³/ha/yıl gibi yüksek miktardaki karasuyun boşaltıldığı topraklarda, organik madde, toplam ve çözünmüş azot, fosfor, tuz ve ağır metal içeriğinin arttığı gözlenmiştir. Karasu 100 m³/ha/yıl gibi düşük hacimlerde araziye uygulandığında ise, toprağın biyolojik çürütücü gibi çalışıp, karasuyu arıttığı belirlenmiştir (Şengül ve ark. 2003).

Karasuyla sulanan toprağın kirlilikleri giderme kapasitesini belirlemeye yönelik yapılan bir çalışmada, killi toprakların absorblama/adsorplama kapasitelerinin çok iyi düzeyde olduğu ve ilk sızmada %99'un üzerinde nutrient ile %99 oranında fenolün giderildiği belirtilmiştir. Ancak ikinci sızmadan sonra, sızıntıda fenol konsantrasyonu arttığı için, toprağın anyonları tutma kapasitesi azalmıştır (Zenjari ve Nejmeddine 2001).

Kocaer ve ark. (2002) tarafından yürütölen bir tarım toprağının bazı kirleticileri tutma konulu lizimetre çalışmasında, kolonlara tuzluluk seviyesini azaltmak amacıyla, çeşme suyu ile 10 kat seyreltilmiş karasudan 100 m³/ha ilave edilerek sızıntı suyunun bazı özellikleri tayin edilmiştir. Ön çalışma niteliğindeki çalışma sonuçlarına göre, kullanılan tınlı toprağın, karasuyun organik ve inorganik kirliliği azaltmada oldukça etkili olduğu ve karasudaki bitki besin elementlerinin (N-P-K) büyük oranda toprağın üst tabakasında tutulacağı belirtilmiştir.

2.6.6. İleri Arıtma Metotları

2.6.6.1. Elektrokimyasal Metotlar

Elektrokimyasal yöntemler, redoks yöntemleridir. Bu proseslerde sıvı ortamdan elektriksel akım geçirilmekte ve elektrolitlerde oluşan hidrojen ve oksijen gazları kolloidlere yapışarak bunları sıvı yüzeyine doğru çıkarmaktadır. Yüzeyde toplanan kolloidler ise sıyrıcılar tarafından alınmaktadır. Elektrokimyasal yöntemler, zeytin karasuyundan toksik bileşiklerin giderilmesi için, ön arıtım olarak kullanılabilirler (İnan ve ark. 2002, İkizoğlu ve Haskök 2005, Hanafi ve ark. 2011). Genellikle anot olarak SnO₂, PbO₂, Pt, Pt-Ti, katot olarak çelik, elektrolit tuzu olarak NaCl, Na₂SO₄, H₂SO₄ 0.2 – 2 N konsantrasyonlarda kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Niaounakis ve Halvadakis 2006):

- Yüksek enerji maliyeti,
- Oluşması muhtemel toksik organoklorlu yan ürünlerin karasuyun deşarjından önce giderilme gerekliliği,
- Yüksek konsantrasyonlarda kullanılan elektrolit tuzunu gidermek için ileri arıtma gerekliliği (Arıtılmış karasu denize deşarj ediliyorsa, karasuyun tuzluluğu problem yaratmamaktadır),
- Kalifiye eleman ihtiyacı.

Zeytin karasuyunun elektroFenton prosesiyle gideriminin araştırıldığı bir çalışmada, fenolik bileşiklerde %78 oranında giderme verimi elde edilmiştir (Khoufi ve ark. 2004).

Zeytin karasuyunda iletken elmas elektrooksidasyonu (Conductive Diamond Electrooxidation), ozonlama ve Fenton proseslerinin denendiği çalışmada, CDEO ile KOİ ve TOK tamamen giderilmiş, ozonlama ve Fenton oksidasyonu ile %70 oranında KOİ giderimi sağlanmıştır (Canizares ve ark. 2007).

Karasu seyreltikten sonra elektroliz yönteminin uygulandığı bir çalışmada, bir saatten az bir süre içinde %90 TOK giderimi ve %99 fenol giderimi sağlanmıştır (Oktav ve Özer 2002).

Karasuyun elektrokimyasal yöntemle arıtıldığı çalışmalarda, Titanyum-Platinyum'un anot, paslanmaz çeliğin katot olarak kullanıldığı bir yöntemde, 1 ve 10 saat süre ile elektroliz yapılmış, sırasıyla %41 – 93 KOİ, %20 – 80,4 TOK, %50 – 99,4 toplam fenol giderimi sağlanmıştır. Ortalama enerji ihtiyacı 1 saatlik elektroliz süresi için 1,273 kwsa/kg giderilen KOİ, 10 saat için ise 12,3 kwsa/kg giderilen KOİ'dir. Bu sonuçlar, elektroliz yönteminin karasuyun tamamen oksitlenmesi için uygun bir yöntem olmadığını göstermektedir (İsrailides ve ark. 1999, Şengül ve ark. 2002). Titanyum-Tantal-Platinyum-İridyum'un anot olarak kullanıldığı bir başka çalışmada, 8 saatlik sürede KOİ'de %71 oranında giderim gözlenmiştir (Giannis ve ark. 2007). Titanyum-Tantal-Platinyum-İridyum anotlarıyla kısa arıtma süresinde fenollerin tamamının giderildiği, uzun arıtma süresinde KOİ'nin %40 oranında giderildiği bulunmuştur (Gotsi ve ark. 2005).

Karasuyun elektrokimyasal yöntemler uygulanarak arıtıldığı çalışmalarda (Tezcan Ün ve ark. 2006), kimyasal olarak H₂O₂ ve PAC, elektrot olarak da demir ve alüminyum kullanılmıştır. KOİ giderim verimi %62 – 86, yağ-gres ve bulanıklık verimleri %100 oranlarında elde edilmiştir. Laboratuvar ölçekli elektrokimyasal deneylerde, başlangıç KOİ konsantrasyonu 41 000 mg/L'den %100 giderme verimiyle 167 mg/L'ye indirilmiş, %100 yağ-gres, %100 fenol ve %100 bulanıklık giderme verimleri sağlanmıştır (Tezcan Ün ve ark. 2008).

Elektrokimyasal yöntem uygulanarak karasuyun arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmada, %51 KOİ, %95 renk giderme verimlerinin olduğu gözlenmiştir (İnan ve ark. 2002).

Karasuyun Al ve Fe elektrotları kullanılarak elektrokoagülasyon tekniği ile arıtıldığı bir çalışmada, Fe elektrodu kullanıldığında lignin, fenol, KOİ ve renk giderimlerinin sırasıyla %55, %80, %65 ve %80 oranlarında, Al elektodu kullanıldığında ise, %49, %70, %35 ve %90 oranlarında olduğu bulunmuştur (Uğurlu ve ark. 2006). Alüminyum

elektrotları ile %76 KOİ, %91 fenol ve %95 renk (Adhoum ve Monser 2004), alüminyum elektrotları ile %52 KOİ, demir elektrotları ile %42 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (İnan ve ark. 2004).

Zeytin karasuyunun arıtımında elektrokimyasal oksidasyonun uygulanabilirliği, 1 300 mg/L KOİ değerine sahip olan karasuda denenmiştir. Karasuyun oksidasyonu Ti/IrO₂ anod kullanılarak 80 °C sıcaklıkta ve 5 mM NaCl varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu prosesle KOİ %30, renk ve fenoller ise tamamen giderilmiştir (Chatzisyneon ve ark. 2009).

2.6.6.2. Adsorpsiyon Metodu

Adsorpsiyon, yüzeylerde veya ara kesitlerde madde derişimlerinin artması veya birikimi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon işlemleri, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı ve sıvı-katı gibi herhangi iki faz arasındaki ara kesitte meydana gelmektedir. Konsantre edilen kirliliğe “Adsorbat”, adsorbent faza ise “Adsorbant” denilmektedir (Kestioğlu 2011).

Adsorpsiyon prosesi süresince, çözeltilerdeki kirlenici unsurlar adsorbent tarafından tutularak çözeltilerden uzaklaştırılır. Adsorbe olan moleküllerin çoğu porların iç yüzeyindeki geniş alana adsorbe olurken, çok azı partikülün dış yüzeyinde adsorbe olur. Kirlenicinin çözeltilerinden adsorbente transferi, adsorbent tarafından adsorplanan kirlenicinin konsantrasyonunun çözeltilerdeki konsantrasyonu ile dengeye ulaşınca kadar sürer ve dengeye ulaşıldığında transfer olayı durur.

Adsorpsiyon hızını ve adsorbe olan miktarı etkileyen parametreler, karıştırma hızı adsorbentin karakteristikleri, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbat moleküllerinin boyutu, pH ve sıcaklıktır (Hazırbulan 2006).

Karasuya renk veren bileşenler (genellikle tannik asit), biyolojik olarak ayrışamayan bileşikler, bakterisitler ve biyolojik arıtımı inhibe edici bileşikler adsorpsiyon yöntemiyle giderilmektedir. Adsorpsiyon genellikle diğer arıtma metotlarıyla kombine halde uygulanmaktadır (Niaounakis ve Halvadakis 2006).

Adsorpsiyon prosesinin avantajları;

- Alan ihtiyacının düşük olması,
- Koku oluşmaması,
- Su kirliliği oluşturmaması,
- Adsorbent maliyetinin düşük olmasıdır.

Adsorpsiyon prosesinin dezavantajları;

- Sınırlı verim,
- İşletme maliyeti,
- Kaliteli eleman ihtiyacıdır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri arasında en yaygın olarak kullanılanlar, Langmuir, Freundlich izotermi ve BET (Brunauer, Emmett, Teller) izotermidir. Adsorplama teknolojisinde kullanılan BET ve Langmuir izotermi teorik bulgulara, Freundlich izotermi ise deneysel bağıntılara dayanmaktadır. BET izotermi birçok adsorplama tabakalarını içermesine rağmen, Langmuir izoterminde tek tabaka adsorplananın bulunduğu kabul edilir (Kestioğlu 2011).

Günümüzde yüzey yapılarına, kimyasal özelliklerine, göre farklı adsorbantlar kullanılmaktadır. En yaygınları aktif karbon olmakla beraber, doğal zeolit, bentonit, kil, montmorillonittir (Stokes ve Evans 1997).

En çok kullanılan adsorbantlardan biri olan aktif karbonun yüzey alanı, 500 – 1 500 m²/g arasında değişmektedir ve adsorplama kapasitesi çok yüksektir. Aktif karbonun yeniden kullanımının mümkün olmaması ve yakılmak zorunda olması aktif karbon için bir dezavantajdır. Isıtma değerinin çok yüksek olması aktif karbonun problemsiz yakılabilmesini sağlar (Niaounakis ve Halvadakis 2006).

Curi ve ark. 1979 karasudaki koyu rengi gidermek için aktif karbon adsorpsiyonunu denemişler, ancak KOİ ya da fenolde herhangi bir değişikliğe dair bilgi vermemişlerdir (Niaounakis ve Halvadakis 2006). Improlive (2002) tahminlerine göre, karasudaki organik bileşikler %60 – 80 oranlarında aktif karbon ile adsorbe edilirler.

Aktif karbon zeytin çekirdeğinden ve solvent ekstrakte edilmiş zeytin pulpundan üretilir. Zeytin pulpunun yaklaşık %90'ı ağaç olup, lignoselülozik madde açısından oldukça zengindir. Bu maddenin aktif karbon yapımında kullanılmasıyla, katı atıkların azalması sağlandığı gibi, fenolik maddelerle kontamine olan çevrelerin temizlenmesi için yararlı bir madde oluşumu da sağlanır. Aktif karbon karasudaki fenol ve KOİ'nin gideriminde oldukça etkilidir.

Çöktürme, santrifüj ve filtrasyonla ön arıtımı yapılan karasuya aktif karbonla adsorpsiyonun uygulandığı bir çalışmada, maksimum adsorplama kapasitesi 4 saatten az bir sürede elde edilmiş ve aktif karbon konsantrasyonu 24 g/L'de maksimum fenol giderimi %94, organik madde giderimi %83 oranında sağlanmıştır (Azzam ve ark. 2004).

Aktif kil, adsorpsiyon prosesinde kullanılan düşük maliyetli ve yeni bir adsorbanttır. Al Malah ve ark. (2000) tarafından gerçekleştirilen ve çöktürme, santrifüj ve filtrasyon proseslerinin ön arıtma olarak uygulandığı karasuyun arıtımı çalışmasında, ileri arıtma olarak aktif kille adsorpsiyon denenmiştir. Hazırlanan aktif killer, farklı oranlarda 50 ml karasu örneklerine katılmış ve 4 saatlik deneme süresi sonucunda, %81 fenol ve %71 KOİ giderimi elde edilmiştir (Al Malah ve ark. 2000).

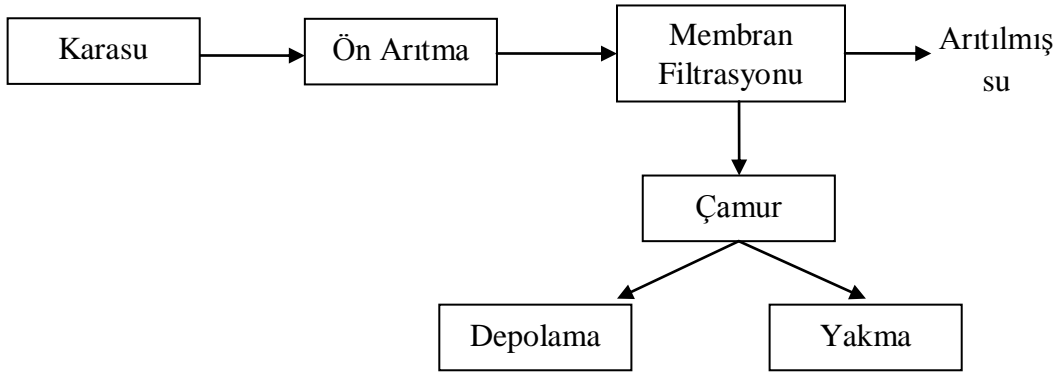
Zeytin karasuyunu arıtmak için kireçle çökeltme, pilot ölçekli membran filtrasyonu ve aktif karbonla adsorpsiyon prosesleri araştırılmıştır. Kireçle çökeltme işlemiyle %71 fenol, %39 KOİ, %88 BOİ giderme verimleri elde edilmiş, ancak AKM değerinde artış gözlenmiştir. Kireçle çökeltme ve aktif karbon ile adsorpsiyon proseslerinde toplam organiklerin ve fenollerin maksimum giderimleri sırasıyla, %100 ve %80 oranlarında elde edilmiştir (El-Shafey ve ark. 2007).

2.6.6.3. Membran Prosesleri

Filtrasyon, büyüklüklerine bağlı olarak bir veya daha çok partikül boyutundaki bileşiklerin sıvılardan veya gazlardan ayrılması işlemidir. Membran prosesler bu uygulamayı daha da genişleterek, çözünmüş maddelerin de sıvılardan ve gazlardan ayrılmasını mümkün hale getirmiştir. Membran teknolojisi, 1950'li yıllarda su kıtlığı yaşanan bölgelerde yeni teknolojilerin aranmaya başladığı sırada ortaya çıkmıştır (Buros 1989).

Membran proseslerin kullanımını 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 arıtmadan geçirilmesi gerekmektedir (Rozzi ve Malpei 1996).

Membran proseslerde üç faz söz konusudur. Bunlar, besleme, süzüntü ve konsantre akımlarıdır. Arıtma işlemi, I. fazdaki bir bileşenin, membran tarafından belli bir oranda tutulması esasına dayanmaktadır. Membrandan geçen akım süzüntü, geçemeyen akım ise konsantre akımı olarak adlandırılmaktadır. Membrandan süzüntü tarafına doğru bir geçişin olması için bir sürücü kuvvetin uygulanması gerekmektedir. Membranlarda oluşan konsantrat, yakma ya da katı atık depolama alanına gönderilerek bertaraf edilebilir (Şekil 2.10.) (Şengül ve ark. 2003).



Şekil 2.10. Karasuyun membran prosesi ile arıtıldığı bir tesisin akım şeması (Improlive 2002)

Membranlar sürücü kuvvet tipine göre, basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farklılığı olmak üzere dört ana grupta toplanmaktadır. Çevre Mühendisliğinde, en çok uygulama alanı bulan yöntem basınç uygulamalı olanlarıdır. Bunlar boşluk büyüklüklerine göre;

- Mikrofiltrasyon (MF)
- Ultrafiltrasyon (UF)
- Nanofiltrasyon (NF)
- Ters Osmoz (TO) olarak gruplandırılmaktadır.

Düşük alana ihtiyaç duyan membran proseslerde, kimyasal madde kullanılmamaktadır. Sürekli işletme halinde olabilmesi, modüler olarak kullanılabilmesi, çok yüksek konsantrasyonlarda uygulanabilmesi, taşınabilir olması, herhangi bir inşaat gerektirmemesi ve maliyetinin gün geçtikçe daha da aşağılara çekilmesi, membran proseslerin avantajları arasında yer almaktadır (Koyuncu ve Topacık 2002, Coskun ve ark. 2010).

Mikrofiltrasyon Membranları

Mikrofiltrasyon (MF) membranı, askıda katı maddeleri ve bazı kolloid malzemeleri besleme suyundan ayıran bir prostedir. MF membranlarının diğer bir uygulama alanı, NF ve TO membranları öncesinde ön arıtma olarak kullanılmasıdır. Ayrıca MF membranları, karasuda fotokatalitik oksidasyonun öncesinde ön arıtma olarak ta kullanılabilir (Vigo ve Cagliari 1999). MF membranları, membran direnci düşük olduğu için, düşük basınç altında işletilmekte ve ortalama olarak 2 bara kadar olan basınçlarda çalıştırılmaktadırlar. MF'nun gözenek çapı 0,1 – 10 µm arasındadır. MF membranında, filtre genelde yaklaşık %80 gözenek yoğunluğu ve üniform gözenek büyüklüğü ile ince polimer filminden yapılmıştır (Kırıl Mert 2009).

Zeytin karasuyunda fiziksel ve kimyasal ön arıtmadan sonra mikrofiltrasyon (MF) prosesi uygulanmıştır. Fiziksel arıtma+MF ile KOİ %48, TOK %55,6, AKM %85, yağ ve gres %75 oranında giderilmiştir. Kimyasal arıtma+MF ile atıksudaki AKM %98,

TOK %75,4, KOİ %74,2 ve yağ-gres %94 oranında giderilmiştir (Oktav Akdemir ve Ozer 2006).

Ultrafiltrasyon Membranları

Ultrafiltrasyon membranları (UF), 0,1 – 0,01 µm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. Membranlardaki ayırma işlemi partikül boyutlarına bağlı olmakla birlikte, molekül ve kolloid şekilleri, membran ve tutulan maddeler arasındaki ilişkilere de bağlıdır. UF’de de MF’de olduğu gibi sadece porlu membranlar kullanılır.

UF membranları da MF membranları gibi çapraz akışlı olarak işletilmektedir. Çapraz akış ile membranın devamlı suretle temizlenmesi ve kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanmaktadır. UF membranlarıyla 1 – 10 bar basınç farkı arasında çalışılır. Membranda basınç artırıldığı zaman akı da artar, ancak konsantrasyon polarizasyonunun etkisi akıyı sınırlamaktadır. Bunun nedeni, sınır tabakası içinde, membran üst düzeyinde çözünen maddelerin birikmesidir. Bu durum daha sonra membran yüzeyinin tıkanmasına neden olmaktadır (Koyuncu 2001). Ultrafiltrasyon membranları için tipik molekül ayırma sınırı yaklaşık 1 000 – 100 000 D (Dalton) = kg/kmol arasındadır (Kaleli 2006).

Karasuyun ultrafiltrasyonu sırasında, membranın tıkanması performansı etkilemektedir. Tıkanıklık nedeniyle, permeat akışı azalır ve verim düşer. Bu nedenle membranın yıkanması ve temizlenmesi gerekir. Bu da maliyeti arttırır. Membranın tıkanması, membranın karakteristiğine, besleme çözeltisinin özelliklerine ve işletme koşullarına (basınç, sıcaklık ve akış oranı) bağlıdır (Niaounakis ve Halvadakis 2006).

Karasuyun UF ile arıtılmasının araştırıldığı bir çalışmada, pilot ölçekli deneysel bir düzenek oluşturularak, polimerik ve seramik olmak üzere iki değişik membran türü denenmiştir (Mameri ve ark. 2000). Polimerik membrandaki KOİ giderme verimi %85-90 seviyelerinde gerçekleşirken, seramik membranda %50 oranında elde edilmiştir.

Santrifüjle ön arıtımı gerçekleştirilen karasuyun, daha sonra flat-sheet türü UF membranda arıtımı Turano ve ark. (2002) tarafından gerçekleştirilmiştir. Santrifüj ve ultrafiltrasyon kombinasyonunun birlikte uygulandığı bu çalışmada, KOİ %90 oranında giderilmiştir.

UF prosesinin kullanıldığı bir başka çalışmada, filtrasyon ön arıtma olmadan doğrudan ham atıksuya uygulanmış ve %89,5 KOİ giderme verimi sağlanmıştır (Oktav Akdemir ve Ozer 2008). Drouiche ve ark. (2004) ise UF sistemi ile %94 oranında KOİ giderimi elde etmişler ve UF+H₂O₂/UV prosesiyle de KOİ değeri 52 mg/L'ye ve TOK değeri 17 mg/L'ye indirilmiştir.

İtalya'da karasuyun doğrudan ultrafiltrasyon membranları ile arıtılıp, evsel atıksular ile 16 birim evsel atıksu/1 birim karasu oranında karıştırıldıktan sonra, biyolojik olarak arıtılabilirliği üzerine çalışılmıştır. Önce UF ile arıtılan atıksularda %65 – 70 arasında BOİ₅ ve KOİ giderimi sağlanmıştır. UF ile arıtılan karasuyun evsel atıksu ile karıştırıldıktan sonra üç ay boyunca yapılan çalışma sonuçlarında, KOİ giderme verimi %85 – 92 aralığında bulunmuştur (Borsani ve Ferrando 1996).

Nanofiltrasyon Membranları

Nanofiltrasyon (NF), özellikle sulu çözeltilerdeki organik maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılır, boşluk çapı açısından ters osmoz ve ultrafiltrasyon arasında yer alırlar. Ters osmozda 150 D (kg/kmol) değerinden daha büyük molekül ağırlıklı organik maddeler tutulabilir. Bu ayırma sınırı (MWCO) nanofiltrasyon membranları için 200 D (kg/kmol) değerinin üstündedir. Daha yoğun ve ince olmasına rağmen, daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu direçten dolayı, MF ve UF'den daha yüksek basınçlarda işletilirler. Gözenek çapı 0,0005 – 0,007 µm boyutunda olan NF membranları ile 10 – 20 bar arasında çalışılır. NF, ters osmoz (TO) gibi yüksek oranda filtrasyon yapamaz, ancak kirliliklerin ayırımında ters osmozla aynı miktarda enerji ihtiyacı yoktur. NF membranları, ters osmozdan daha düşük basınçlarda işletilmekte olup, ters osmozdan daha düşük kalitede su vermektedirler (Koyuncu ve Topacık 2002, Kaleli 2006, Niaounakis ve Halvadakis 2006).

Nanofiltrasyon membranlarının önemli ve farklı bir özellikleri iyon seçici olmalarıdır. Bir değerlikli iyonlar membrandan büyük oranda geçerler. Fakat sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar önemli oranda tutulurlar. Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçebilirliği önemli oranda anyonun değerliğine bağlılık gösterir (Barlas 2002). Çizelge 2.20’de NF ve TO membranları için, değişik iyonların giderilme verimlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Çizelge 2.20’den de görüleceği üzere, nanofiltrasyon membranları ile iki değerlikli iyonların giderimi tek değerlikli iyonların giderimine göre daha yüksek olmaktadır (Koyuncu ve Topacık 2002).

Çizelge 2.20. NF ve TO membranlarının giderme verimlerinin karşılaştırılması (Koyuncu ve Topacık 2002)

Çözünen madde	TO, %	NF, %
Tek değerlikli iyonlar (Na, K, Cl, NO ₃)	> 98	< 50
Çift değerlikli iyonlar (Ca, Mg, SO ₄ , CO ₃)	> 99	> 90
Bakteri ve virüsler	> 99	> 99
Mikro boyutlu maddeler (MW>100)	> 90	> 50
Mikro boyutlu maddeler (MW<100)	0-99	0-50

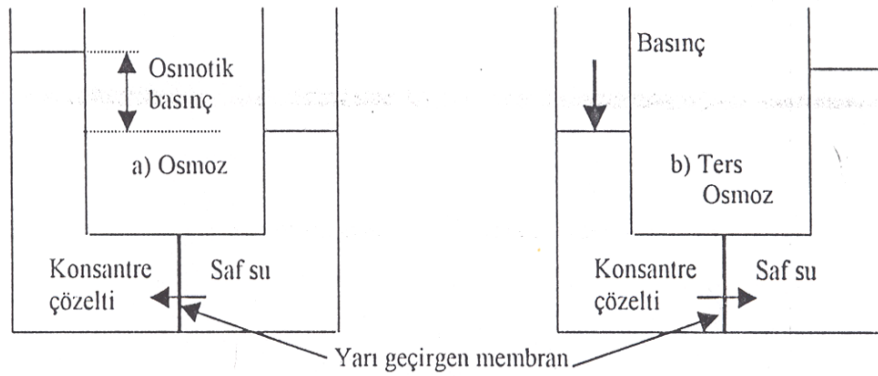
Nanofiltrasyon membranlarının ters osmoz membranlarına göre daha büyük boşluk çapına sahip olması, NF membranlarının karasuyun doğrudan arıtılmasında kullanılmasını mümkün kılmaktadır. En büyük membran üreticilerinden biri olan Osmonics firmasının, karasuyun DS5 isimli NF membranı ile doğrudan arıtılmasını sağlayan uygulaması mevcuttur. Çizelge 2.21.’de bu sistem ile arıtılan atıksuyun arıtma verimleri görülmektedir. Besleme akımının KOİ değerinin 9 000 mg/L dolaylarında olması, NF tesisinde arıtılan atıksuyun seyreltilmiş olduğunu göstermektedir. NF tesisine oluşan konsantre akımı, evaporasyon ile giderilmektedir (Koyuncu ve Topacık 2002).

Çizelge 2.21. Osmonics firmasının karasuyun DS5 isimli NF membranı ile doğrudan arıtılması için uygulama örneği (Koyuncu ve Topacık 2002)

Parametre	Besleme akımı	Süzüntü akımı	Verim
Bakteri (N/ml)	108	0	100
AKM (mg/L)	1 090	0	100
KOİ (mg/L)	8 950	705	92
BOİ ₅ (mg/L)	5 970	500	92
Yağ ve gres (mg/L)	150	0	100
TDS (mg/L)	10 000	3 000	70

Ters Osmoz Membranları

Osmoz olayı, suyun yarı geçirgen bir membran ile ayrılması sonucu meydana gelir (Şekil 2.11.). Farklı konsantrasyonlardaki (veya saf çözücü ve çözelti) iki çözelti yarı geçirgen membran ile ayrıldığı zaman, osmotik basınç yükselir. Örneğin, biri çözücü için geçirgen olmasına rağmen çözeltiliye karşı geçirgen olmayabilir. Su osmotik basınç ile osmotik denge sağlanana kadar, saf su tarafından konsantre çözelti kısmına doğru akar. Konsantre çözelti kısmına basınç uygulanması durumunda ise su, konsantre çözelti tarafından saf su tarafına doğru geçmektedir. Bu olay, yani suyun daha fazla konsantre olan çözeltiliden, yüksek basınç ile seyreltilmiş az konsantre çözeltiliye doğru akması “Ters Osmoz” olarak adlandırılır (Kırıl Mert 2009).



Şekil 2.11. Osmoz ve ters osmoz oluşumu (Kırıl Mert 2009)

Ters osmoz 0,0001 – 0,001 μm ($1 - 10 \text{ A}^0$) arasındaki partiküllerin tutulmasında ekonomik olmaktadır (Scott 1995). TO membranlarında 20 – 100 bar arasında değişen

yüksek basınçların uygulanması gerekmektedir. Son yıllarda membran üretiminde meydana gelen gelişmelerle birlikte düşük basınçlı TO membranları da kullanılmaya başlanmıştır. Uygulanan basınç, besleme suyuna bağlı olarak 7 bara kadar düşürülebilmektedir (Kaleli 2006).

Ters osmoz membranları ile iyi kalitede su alınmaktadır. Ters osmoz, genel olarak aşağıdaki amaçlar için kullanılır :

- Tuz giderimi ile proses suyu eldesinde,
- Deniz suyundan içme suyu eldesinde,
- Atıksulardan, sorun yaratan iyonların uzaklaştırılmasında.

Canepa ve ark. (1988) karasuyun arıtımı için laboratuvar ölçekte ultrafiltrasyon ve ters osmozdan oluşan bir kombine sistem oluşturmuşlar ve %99 oranında KOİ giderme verimi elde etmişlerdir. Bu entegre sistem, kimyasal madde veya termal enerji ilave edilmeden karasuyun arıtımını sağlamış ve yaklaşık %70 dolaylarında iyi kalitede su geri kazanımı sağlanmıştır ya da bu su sulama amaçlı kullanılabilir.

UF+NF, UF+TO proseslerinin uygulanmasıyla Paraskeva ve ark. (2007) tarafından karasu arıtmaya çalışılmıştır. UF prosesi sonucunda yüksek molekül ağırlıklı askıda katı maddeler ayrılmıştır. Karasudaki mevcut fenoller ise, NF ile %95 oranında giderilmiştir. Karasuyun arıtımında en yüksek verime UF+TO ile ulaşılmıştır.

2.6.6.4. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin (HO[·]) üretilmesi prensibine dayanan, ortam sıcaklığı ve basınçlı su arıtma işlemleri olarak ifade edilmektedir. Hidroksil radikali (HO[·]), ozon (O₃) ve hidrojen peroksitten (H₂O₂) daha hızlı reaksiyona giren ve büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltan, güçlü, seçici olmayan kimyasal oksidanttır (Lorraine ve Glaze 1992). Çizelge 2.22.'den de görülebileceği gibi pek çok ileri oksidasyon prosesinde temel oksidasyon radikali olarak kullanılan HO[·] radikali, yüksek

termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir. İOP'de, oksidantın oksidasyon potansiyeli ve temas süresine bağlı olarak tam mineralizasyon gerçekleşmektedir. O₃, O₃/H₂O₂, Vakum UV (VUV), H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (Ultrasound/H₂O₂, Ultrasound/O₃ vb), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip, radikal üretimi yapan prosesler olduğu belirtilmektedir (Legrini ve ark. 1993, Zhou ve Smith 2002, Gogate ve Pandit 2004a, Gogate ve Pandit 2004b, Yonar 2005).

Çizelge 2.22. Suda bulunan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Anonim 1998)

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
(HO [•])	2,80
O(1D)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Perhidroksi Radikali	1,70
Permanganat İyonu	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

2.6.6.4.1. Fotokimyasal Olmayan Homojen İOP'leri

HO[•] radikalinin üretimine dayanan İOP'leri, UV ışınlarının olmadığı durumlarda da gerçekleşebilmektedir. Fotokimyasal olmayan homojen İOP'lerinin başında, yüksek pH'ta ozonlama, ozon/hidrojen peroksit prosesi ve Fenton prosesi gelmektedir. Ayrıca elektron-demeti irradyasyonu (electron-beam irradiation), kavitasyon (cavitation), ıslak oksidasyon (wet air oxidation), sonokimyasal oksidasyon ve termal olmayan plazmada (non-thermal plasma) bu prosesler içinde yer alabilir (Legrini ve ark. 1993).

Yüksek pH'ta Ozonlama (pH>11)

Ozonun, OH⁻ iyonlarıyla olan tam reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Staehelin ve Hoigne (1982), ozonlama prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini göstermişlerdir. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu HO[·] radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin parçalanması, ozon ve hidrosit iyonunun zincir reaksiyon başlatması ve radikal-radikal çifti proseslerinin gerçekleşmesi ve HO[·] radikalinin yakalanması reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve/veya mikro kirleticilerin de HO[·] radikallerince reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile ilgili olacak şekilde kirletici maddenin, hem ozonla hem de HO[·] radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise (pH > 10,3), karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Arslan 2000, Yonar 2005).

Ozon – Hidrojen Peroksit Prosesi (O₃/H₂O₂)

Hidrojen peroksit su içerisinde ozon molekülleri ile çok yavaş reaksiyona girerken, hidrojen peroksitin sudaki reaksiyonu sonucu oluşan HO₂⁻, moleküler ozon ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Glaze ve ark. (1987) yaptıkları çalışmalarda, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve HO[·] radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H₂O₂ aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedirler. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



şeklinde verilebilir (Arslan 2000).

Sonuç olarak, düşük konsantrasyonlarda bile HO_2^- iyonları başlangıç ozon parçalanması ve $HO\cdot$ radikallerinin oluşumunda çok etkilidir. Ozon tarafından tüketilen HO_2^- iyonları (2.2) denkleminde göre değişen kimyasal denge sonucunda tekrar üretilir. Daha yüksek pH değerlerinde daha fazla H_2O_2 , HO_2^- iyonlarına ayrışır. Bunun sonucunda, ozon parçalanma oranı, pH değerlerinin artmasıyla artacaktır. Daha sonra, hidroksil radikalleri oluşur, bu durumu radikal zincir reaksiyonlarının yayılması ve yüksek pH koşullarındaki ozonlamada meydana gelen benzer mekanizmalarla kirleticilerin oksidasyonu takip eder (Zhou ve Smith 2002).

Fenton Reaksiyonu

Fenton reaktifi, 100 yıldan fazla bir süre önce keşfedilmiş, ancak toksik organiklerin oksitlenmelerinde kullanılmaları ile ilgili uygulamalar, 1960'lı yılların sonlarına doğru başlamıştır. Fenton reaksiyonu, atıksulardaki pek çok zararlı organik bileşiklerin gideriminde kullanılmakta olup, oldukça etkilidir. En büyük avantajı, kirleticilerin tam olarak parçalanmaları, CO_2 , su ve inorganik tuzlar gibi zararsız ürünlere dönüşmeleridir (Neyens ve Baeyens 2003). Bununla birlikte ultraviyole ışıklara ihtiyaç duyulmaması, $HO\cdot$ radikalinin oluşumu için özel kimyasal maddeler gerektirmemesi, oksidant olarak kullanılan demirin hem kolay elde edilebilir, hem de toksik etki yapmaması ve ucuz olması prosesin diğer avantajlarıdır (Turhan 2006). Prosesin en önemli dezavantajları, asidik şartlar altında ($pH < 4,5$) reaksiyonun gerçekleşmesi ve nötralizasyonun gerekliliği ile demir iyonlarının çöktürülerek ortamdaki uzaklaştırılma gerekliliğidir (Arslan 2000). Fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyon proseslerini birleştirmiş olmasından dolayı çift arıtım etkisine sahiptir (Kang ve ark. 2002).

Fenton prosesinde, demir iyonları ile hidrojen peroksit asidik koşullar altında organik madde içeren sulu bir sisteme ilave edildiğinde, aşağıda verilen redoks reaksiyonları meydana gelir (Walling 1975).



Oluşan HO· radikalleri ortamdaki organik maddelerle (RH) reaksiyona girer ve yeni organik kirleticilerin oluşumunu sağlar.



Daha sonra üç ayrı reaksiyonun oluşması söz konusudur. Bunlar;



veya



veya



2.6.6.4.2. Fotokimyasal Homojen İOP'leri

Fotokimyasal oksidasyon teknolojileri, organik kirleticinin oksidasyonunda, fotokimyasal koşullarda üretilen HO· radikalini kullanır. Fotokimyasal oksidasyon terimiyle tanımlanan ışık enerjisi, fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinin genel bileşenlerinden birisidir. Kullanılan fotokimyasal oksidasyon teknolojisinin tipi OH· radikalinin üretiminde kullanılan UV radyasyonuna (100 – 400 nm) veya görünür ışık radyasyonuna (400 – 700 nm) bağlıdır.

Fotokimyasal oksidasyon teknolojilerini genel olarak 4 gruba ayırmak mümkündür. Bunlar; 1. Vakum UV fotolizi (VUV) 2. UV/oksidasyon prosesleri 3. Foto-Fenton prosesleri 4. Uyarımlı fotokimyasal oksidasyon prosesleri'dir (Yonar 2005).

Ozon – UV Prosesi (O₃/UV)

O₃/UV prosesi, ozon moleküllerini aktive etmek için UV fotonlarının kullanımı ile gerçekleşir. Bu proses sonucunda HO[•] radikalleri meydana gelir (Zhou ve Smith 2002). Ozon moleküllerinin absorpsiyonu 253,7 nm dalga boyunda maksimum olduğu için, ışık kaynağı olarak genellikle kuvars bir kolla sarılmış orta basınçlı civa lambalar kullanılır. Bu lambalar 200 – 280 nm dalga boyunda ultraviyole ışık üretirler.

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek HO[•] radikalinin oluşumunu sağlar. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



Oksijen radikallerini oluşturmak amacıyla, UV ile aktive edilen ozon molekülleri arasında reaksiyon mekanizması başlar. Bu reaksiyondan sonra, oksijen radikalleri su ile tepkimeye girerek HO[•] radikallerini oluşturur.

Ozonun nemli havadaki fotolizinden HO[•] aşağıdaki şekilde oluşmaktadır:



Peyton ve Glaze (1988), ozonun UV ile fotolizi sonucunda H₂O₂'nin ortaya çıktığını gözlemlemiştir.



Oluşan H_2O_2 , iki adet $HO\cdot$ radikali oluşturmak için daha sonra fotoliz olabilir. Bu duruma alternatif olarak, ilk önce su içerisinde ayrışabilir ve sonra O_3/H_2O_2 prosesinde meydana geldiği gibi $HO\cdot$ radikalleri oluşturmak için ozon ile birlikte zincirleme bir reaksiyon serisine katılabilir. H_2O_2 'in fotolizi çok yavaş olduğu için, ikinci yol ozon parçalanması için nötr pH aralığında daha baskındır. Böylece, O_3/UV prosesi reaksiyon mekanizmaları bakımından O_3/H_2O_2 prosesiyle benzerdir ve artan organik parçalanma oranı ozonun parçalanmasını katalize eden H_2O_2 ile açıklanabilir. Burada dikkatle üzerinde durulması gereken, bu yol ile H_2O_2 'nin üretiminin endüstride kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden çok daha az verimli olmasıdır. Ayrıca, O_3/UV prosesinin O_3/H_2O_2 prosesinden çok daha pahalı olması beklenmelidir (Zhou ve Smith 2002).

O_3/UV prosesi ile organik bileşiklerin artan oksidasyon oranına diğer reaksiyon mekanizmalarının da katkı sağlayabileceği belirtilmektedir. UV ışınlaması bazı organik bileşiklerin doğrudan uyarılmasına olanak sağlayabilir (Peyton ve Glaze 1982, Zhou ve Smith 2002). Uyarılan bileşikler ozon molekülleri ile reaksiyona girerek değişik parçalanabilir ürünleri oluştururlar. Böylece bu mekanizmanın verimliliği yüksek ozon konsantrasyonu ile artırılabilir. Normal koşullarda, ozonun kendisi UV ışığını absorbe edecek ve UV enerjisi için organik bileşikler ile rekabet edecektir.

Hidrojen Peroksit – UV Prosesi (H_2O_2/UV)

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık, diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100 – 1 000 nm'dir. 1 000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Tüm fotonların dalga boyu sınırları Çizelge 2.23.'den de görüleceği üzere spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Bolton 2001a).

Çizelge 2.23. Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton 2001a)

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kJ/einstein)
Yakın infrared	700 – 1 000	10 000 – 14 286	120 – 171
Görünür ışık	400 – 700	14 286 – 25 000	171 – 299
Ultraviyole			
UV-A	315 – 400	25 000 – 31 746	299 – 380
UV-B	280 – 315	31 746 – 35 714	380 – 427
UV-C	200 – 280	35 714 – 50 000	427 – 598
Vakum-UV (VUV)	100 – 200	50 000 – 100 000	598 – 1 196

UV ışınlanması altında, H₂O₂'nin fotolizi sonucunda iki adet HO· radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir H₂O₂ parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar (Crittenden ve ark. 1999).



H₂O₂'nin bu parçalanma-oluşma döngüsü Benitez ve ark. (1996)'nın belirttiği gibi, arıtma süresince sabite yakın bir H₂O₂ konsantrasyonunu ifade etmek için kullanılmıştır. Daha öncekilerde görüldüğü gibi H₂O₂, HO· radikalleri için işe yarayıcı bir rol oynar. Burada dikkat edilmesi gereken durum, aşırı H₂O₂ dozunun radikal parçalanmalarını engelleyebilir olmasıdır. Diğer taraftan da yeterli H₂O₂, hidroksil üretimini hızlandıran UV'yi absorbe edebildiğinden gerekli bir unsurdur (Zhou ve Smith 2002).

Ozondan farklı olarak H₂O₂, 200 – 300 nm dalga boyları aralığında düşük molar absorblama kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, su içerisindeki askıda katı maddeler ve organik bileşikler ile UV'yi absorblama rekabetine dayanıklı değildir. Organik bileşikler aktive olduktan sonra, daha hızlı bir şekilde H₂O₂ ile reaksiyona girebilirse,

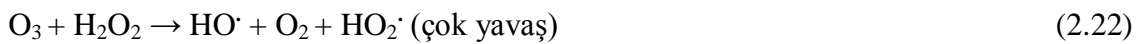
H₂O₂/UV prosesinde baştan sona parçalanmaya daha fazla katkı sağlaması beklenebilir (Zhou ve Smith 2002).

Düşük basınçlı civa buharlı UV lambaları, (254 nm'lik pik emisyonu sahip) tipik olarak UV radyasyonu üretmek amacıyla kullanılırlar. Ancak bu lambalar bir UV/H₂O₂ prosesi için en iyi seçenek olmayabilir. Bunun nedeni, H₂O₂'nin 254 nm'deki maksimum absorpsiyonunun düşük olmasıdır. H₂O₂'nin maksimum absorpsiyonu 220 nm'de gerçekleşir. Düşük basınçlı civa lambalarının kullanılması durumunda, lambaların düşük molar absorpsiyon kapasitesinden dolayı, yeterli HO• radikalini üretimi için kullanılacak H₂O₂ miktarının artırılması gerekmektedir. Buna karşın, yüksek H₂O₂ harcamasından dolayı proses mali açıdan daha az verimli hale gelmektedir. Bu sınırlamanın üstesinden gelebilmek için, bazı fotokimyasal oksidasyon teknolojisi üreticileri, yüksek hassasiyetli, orta basınçlı geniş bant UV lambaları kullanırken, diğerleri de H₂O₂'nin absorpsiyon karakteristiğine uyacak şekilde ayarlanabilen xenon lambaları kullanmaktadırlar (Yonar 2005).

Ozon/Hidrojen Peroksit/UV Prosesi (O₃/H₂O₂/UV)

Ozonun kullanımı ile HO• radikalini oluşumu pH değerinin artması ile birlikte artmaktadır. Bu prosese ilave olarak UV ışığının da ortamda kullanılması HO• radikalini oluşumuna ayrı bir katkı yapmaktadır. Bu proses, ilave olarak hidrojen peroksitin de ortama katılması sonucu daha iyi hale gelmektedir (Yonar 2005). Prosesin temel reaksiyon kademeleri şöyledir:

O₃/H₂O₂/UV prosesinde meydana gelen HO• radikalleri ile organik kirleticiler fotookside ve mineralize olurlar. UV ışınlanması altındaki elektron transferiyle H₂O₂ ozonun parçalanmasını başlatır ve bu reaksiyon sonucunda HO• radikalleri üretilir (Huang ve ark. 1993, Zayas ve ark. 2007). Bu proseste aşağıda verilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Domenech ve ark. 2001):





Ortamdaki ozona UV ışığının ilave edilmesi durumunda ozondaki süperoksit iyonu ayrılmakta ve ortamda suyun da etkisi ile hidrojen peroksit oluşmaktadır.



Bu prosesin bir diğer açıklaması da Contreras ve ark. (2001) tarafından yapılmıştır. Yazarlara göre, proses hızlı ve tam mineralizasyonu sağlayan çok güçlü bir prostestir.



Organik kirliliklerin ozonla meydana gelen reaksiyonları, hidrojen peroksitin ilave edilmesiyle oluşan HO· radikallerinin etkisiyle birlikte oksidatif parçalanma oranlarını arttırmaktadır. Bu proses HO· radikallerinin fotokimyasal olarak oluşumunu hızlandırmaktadır. O₃/H₂O₂/UV prosesi endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılmakta olup, bu proses ile ilgili kurulan pilot ölçekli reaktörler işletilmektedir (Legrini ve ark. 1993).

Vakum Ultraviyole Prosesi (VUV)

UV spektrumu 3 banda ayrılır: UV-A (315 – 400 nm), UV-B (280 – 315 nm) ve UV-C (200 – 280 nm). Bu bantlardan, UV-A ve UV-C çevresel proseslerde en yaygın kullanılan bantlardır. UV-A radyasyonu, uzun dalga radyasyonu, yakın-UV radyasyonu veya siyah ışık (black light) olarak da adlandırılmaktadır. Pek çok UV-A lambası 365 nm pik emisyonu, bazıları da 350 nm pik emisyon değerine sahiptir. UV-C radyasyonu da, kısa dalga radyasyonu olarak adlandırılmakta olup, su ve atıksuların dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır. Düşük basınçlı civa buharı lambalarının spektral çıkışı, 254 nm ve %5 – 10'luk kısmı da 285 nm olduğundan dolayı dezenfeksiyon amacıyla kullanılmaktadırlar.

Sıklıkla dalga boyunu 200 nm'nin altında tutmaya yarayan sıvı silika veya sodyum baryum camıyla kaplı germisidal lambalar, 185 nm dalga boyunda atmosferik oksijenin ozona formasyonuna neden olurlar. Buna karşın, bazı fotokimyasal uygulamalarda, yüksek kaliteli kuvars malzemeler 185 nm dalga boyunda radyasyon yayarak düşük dalga boyunda yüksek enerji oluşumu avantajına sahip olurlar (fotonların 1 molu, 254 nm'de 471 kJ'e eşit enerji yayarken, aynı şekilde 185 nm'de de 647 kJ'e eşittirler). Unkroth ve ark. (1997) göre, genel olarak, civa buharlı lambaların kuantum büyümesi, pek çok fotokimyasal reaksiyon için oldukça düşüktür. Buna karşın, bazı uygulamalar için, eksimer lazeri gibi radyasyon kaynakları daha etkilidir ve eksimer lazerleri klasik UV radyasyon kaynaklarının bir alternatifi olarak geliştirilmiştir (Yonar 2005).

Vakum ultraviyole, güçlü derecede ışınımı absorbe eden havayı içinde bulunduran ultraviyole spektral alanından oluşmaktadır. Bir çok banttan oluşan ultraviyole spektral alanında, VUV'u oluşturan bant 100 – 200 nm dalga boyu aralığındadır (Bolton 2001a) ve daha kısa dalga boylu spektroskopik çalışmalar vakum ya da absorbe edilmeyen gazlar içerisinde yapılmalıdır. VUV alanındaki hareket, kimyasal bağların homolizindeki pek çok duruma olanak sağlar (Legrini ve ark. 1993).

Çevre mühendisliğindeki VUV uygulamaları, yoğunlaşmış ve gaz fazındaki organik bileşiklerin parçalanması ile yakından ilgilidir. Örneğin kloro ve/veya floro

hidrokarbonlar böyle bir prosedür ile kolaylıkla oksidatif olarak parçalanabilir (Legrini ve ark.1993).

VUV fotokimyasal prosesleri, 172 ± 12 nm dalga boyunda, 1 000 W gücünde Xe excimer lambalarının geliştirilmesiyle atıksu arıtımında daha sıklıkla kullanılır hale gelmiştir.

190 nm'lik dalga boyundan daha düşük UV dalga boylarındaki yüksek enerji, suyu fotolize ederek OH· ve ·H radikallerinin artışına neden olmaktadır (Gonzalez ve ark. 1994). Bunun yanı sıra hedef maddenin fotohomolizi için de kullanıldığı durumlarda, suyun VUV fotolizi maddeyi parçalamak veya çözmek için saldırıda bulunan OH· radikallerini yüksek verimlilikte üretir.



Foto-Fenton Prosesi

Foto-fenton proses, Fe^{+2} , H_2O_2 ve UV ışınının kombinasyonundan meydana gelmektedir. Fenton reaksiyonunda oluşan Fe^{+3} iyonu, UV ışığı varlığında reaksiyona girerek tekrar bir HO· radikali oluşturur (Eşitlik 2.34). Teoride 2.17 ve 2.34 reaksiyonlarının kombinasyonu gereği bir mol H_2O_2 'ten iki mol HO· radikali oluşmaktadır.



Foto-Fenton prosesi, fenton prosesine göre daha hızlıdır. En önemli üstünlüğü, 180-400 nm dalga boyları arasında çalışılabilir olmasıdır (Parsons 2004).

Foto-fenton proses, fenton prosese göre daha fazla HO· radikali üretir ve organik kirleticinin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırır. Fotokimyasal

olarak Fe⁺²'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe⁺³'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle, daha az Fe⁺²/Fe⁺³ iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır.



Fenton proseslerin verimliliğine etki eden başlıca faktörler; atıksuyun pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç Fe⁺², Fe⁺³ ve H₂O₂ konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarlarıdır (Arslan Alaton ve Gürses 2004).

2.6.6.4.3. İleri Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Faktörler

pH'in Etkisi

İOP'de pH'in etkisi, prosesin tipine göre değişim göstermektedir. Örneğin, H₂O₂/UV prosesinde düşük pH değerleri (pH=2,5 – 3,5) tercih edilmekte olup, gerçek pH değeri kirleticinin pKa değerine bağlıdır. H₂O₂/UV prosesinde, düşük pH değerlerinde, karbonat ve bikarbonat iyonları gibi radikallere avcı etkisinde bulunan iyonik maddeler, ayrışma hızlarını olumsuz yönde etkilemeyecektir (Gogate ve Pandit 2004b). O₃/UV prosesinde ise, işletme pH değerlerinin nötral veya zayıf bazik seviyelerde olmasının, yüksek giderim verimliliklerine neden olabileceği bazı çalışmalarda ortaya konmuştur (Mansilla ve ark. 1997, Azbar ve ark. 2004b, Kestioglu ve ark. 2005, Yonar ve ark. 2005). Ozonun alkali çözeltiler içerisinde kısa ömürlü olması, suda daha hızlı dekompoze olmasını ve HO[·] radikali oluşumunu hızlandırılmasını sağlamaktadır (Yonar 2005).

Ozonlama prosesi için yüksek pH değerlerinde (pH > 11,5) Staehlin ve Hoigne (1982) tarafından yapılan bir çalışmada, ozonlama prosesinin mekanizmasının değişim gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu HO[·] radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin parçalanması, ozon ve hidroksit iyonunun zincirleme reaksiyon başlatması ile gerçekleşmektedir. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile de alakalı olacak şekilde kirletici maddenin hem ozonla hem

de HO[•] radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise (pH > 10,3), karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Arslan 2000, Yonar 2005). Ozonla yapılan çalışmalarda işletme pH değerinin 10'dan büyük olduğu görülmektedir (Arslan ve Akme Mehmet Balcioglu 2000, Arslan-Alaton ve ark. 2002a, Arslan-Alaton ve Caglayan 2005, Arslan-Alaton ve Koyunluoglu 2007).

Fenton prosesinde sistemin pH'ının kirliliklerin ayrışmasında oldukça etkili olduğu belirtilmektedir (Sedlak ve Andren 1991, Lin ve Lo 1997, Kang ve Hwang 2000, Nesheiwat ve Swanson 2000, Benitez ve ark. 2001b). Yapılan çalışmaların çoğunda optimum işletme pH'ının 3 olduğu ifade edilmiştir (Venkatadri ve Peters 1993, Tang ve Huang 1996, Kwon ve ark. 1999, Benitez ve ark. 2001b). Düşük pH değerlerinde (pH < 2,5), (Fe(II) (H₂O))⁺² iyonu oluşur ve oluşan bu ürünün hidrojen peroksitle reaksiyon hızı çok düşüktür. Ayrışma verimi düştüğü için, oluşan reaktif HO[•] radikallerinin miktarı azalır (Gogate ve Pandit 2004a). Ek olarak, çok düşük pH değerlerinde, HO[•] radikallerinin hidrojen iyonları ile olan avcı etkisi de olumsuz etki teşkil etmekte (Tang ve Huang 1996) ve ayrıca Fe⁺³ iyonlarının hidrojen peroksit ile reaksiyona girmesi de engellenmektedir. Fenton prosesleri, demirin düşük pH ortamında suda daha iyi çözünmesi nedeniyle, asidik pH değerlerinde etkilidir ve Fe⁺²/Fe⁺³/H₂O₂ sistemi pH = 2,8 – 3 arasında maksimum katalitik aktiviteye sahiptir (Pignatello 1992). Fenton prosesinde pH > 4 olması durumunda, çözeltideki serbest demir türlerinin azalması nedeniyle, ayrışma hızı azalır. Bunun muhtemel nedeni, serbest radikallerin oluşumunu inhibe eden tamponla, Fe⁺² komplekslerinin oluşumu ve ayrıca ferrik oksihidroksitlerin çökmesidir. Ayrıca HO[•] radikalının oksidasyon potansiyeli artan pH değeriyle azalmaktadır (Kwon ve ark. 1999).

Foto-fenton prosesi için de işletme pH'ı önemli bir parametredir ve ayrışma hızını etkilemektedir. Foto-fentonla yapılan çalışmaların çoğunda kuvvetli asidik koşulların (pH=2,8) denendiği görülmektedir. Asidik koşullar altında, avcı etkisinde bulunan karbonat ve bikarbonat gibi iyonların etkileri hissedilmeyecektir (Gogate ve Pandit 2004b).

Sıcaklığın Etkisi

Ortam sıcaklığı İOP'leri için genellikle oda sıcaklığı olarak ön görülmektedir. Gogate ve Pandit (2004b), tarafından yapılan bir çalışmada, homojen fotokimyasal oksidasyon prosesi için sıcaklığın normal sıcaklık değerlerinde kullanılması gerektiği bildirilmektedir. Hidrojen peroksit kullanılan proseslerde, hidrojen peroksidin 50 °C'nin üzerine çıkılmaya başlandıkça bozunmaya başladığı, 70 °C'nin üzerindeyse tamamen bozunarak su ve oksijene ayrıştığı belirtilmektedir (Yonar 2005).

Ozonlama prosesinde, sıcaklığın artmasıyla ozonun çözünürlüğünün azaldığı belirtilmiştir. Bu nedenle reaksiyondaki mevcut ozon miktarındaki azalış, kirliliğin ayrışma hızını azaltır (Beltran ve ark. 1994). Ancak, Meijers ve ark (1995) yaptıkları bir çalışmada, diuronun parçalanmasının sıcaklığın 5 °C'den 20 °C'ye artmasıyla birlikte arttığını belirlemişlerdir. Benzer bir sonuç Wu ve Wang (2001) tarafından azo boyar maddeler için de bulunmuştur.

Fenton ve fenton benzeri prosesler için, optimum çalışma sıcaklığının 30 °C olduğu Lin ve Lo (1997) tarafından ifade edilmiştir. Rivas ve ark. 2001a'ya göre ise, ortam sıcaklığının 10 – 40 °C arasında kullanılmasının ayrışma üzerinde etkili olmadığı, ancak sıcaklığın ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle 40 °C'nin üstüne çıkması durumunda, hidrojen peroksidin ayrışması hızlanmaya başlayacağından, soğutmanın yapılması tavsiye edilmektedir.

Reaktör Özellikleri ve Kullanılan Kimyasallar

Fotokimyasal oksidasyon proseslerinde kullanılacak lamba türü, dalga boyu ve ışık şiddeti dağılımı reaktör tasarımında önemli rol oynayan faktörlerdir. Homojen prosesler için dalga boyunun minimum 254 nm olması gerekmektedir (Yonar 2005). Ozonlama prosesinde statik mikserlerin kullanılmasının, ozon absorpsiyon hızının ve gaz-sıvı karışımını mükemmel derecede sağladığı bildirilmektedir (Martin ve Galey 1994). Fenton prosesinde, korozyon oluşma problemi nedeniyle reaktörün aside karşı koruyucu olması gerekmektedir. Bununla birlikte reaktörler, asit, baz, demir sülfat ve hidrojen

peroksitin ilave edilebileceği pompaların bulunduğu basınçlı olmayan karıştırılabilir türden olmalıdır (Gogate ve Pandit 2004a).

Ozonlama proseslerinde, ozonun kısmi basıncı arttığında, ayrışma hızı artar. Ozonun hem üretiminin hem de suya karışan miktarının üretilen miktara göre az olmasından dolayı, kısmi basınç artışlarının uygulanabileceği veya statik mikserlerle karışımın arttırılabileceği bildirilmektedir (Glaze 1987). Hidrojen peroksitin kullanıldığı sistemlerde, dozlama işlemlerinin graviteli sistemlerle yapılmasının faydalı olacağı Gogate ve Pandit (2004a) tarafından bildirilmektedir. Ayrıca hidrojen peroksidin kullanımı esnasında dozajın önceden çok iyi belirlenmesi ve fazla tüketimle hidrojen peroksitin hidroksil radikali ile olabilecek olan reaksiyonlarından kaçınılması gerektiği bildirilmektedir (Arslan 2000, Yonar 2005).

Fenton reaksiyonlarında demir iyonları ile H_2O_2 'in başlangıç konsantrasyonları önemlidir. Genel olarak demir iyonlarının ve H_2O_2 'in konsantrasyonları arttığında, kirleticinin ayrışma hızı artar (Lin ve Lo 1997, Kwon ve ark. 1999, Lin ve ark. 1999, Kang ve Hwang 2000, Benitez ve ark. 2001b, Rivas ve ark. 2001a). Ancak H_2O_2 aşırı miktarda ortama katılırsa, hidroksil radikallerine avcı etkisinde bulunur ve arıtmanın verimi düşer. Ayrıca, kalıntı H_2O_2 girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olur. Bu nedenle H_2O_2 'in aşırı miktarı istenmez (Lin ve Lo 1997). Fenton prosesi biyolojik oksidasyondan önce ön arıtma olarak kullanılırsa, H_2O_2 bir çok mikroorganizmaya zararlı etkide bulunacak ve arıtma verimini etkileyecektir (Ito ve ark. 1998). Bu nedenle, Fenton reaksiyonlarında deneye başlamadan önce H_2O_2 miktarına laboratuvar ölçekte yapılan test sonuçları ile karar verilmelidir.

Fotokimyasal prosesler için bir diğer önemli faktör ise, bulanıklılıktır. Bulanıklılık da suyun içerisinde UV ışığının hem penetrasyonuna engel olmakta, hem de UV lambayı çevreleyen kuvars veya pyrex kılıfları kaplayarak kirlenmelerine neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı bulanıklılık proses öncesinde dikkatle incelenmeli ve kuvars kılıfların kirlenmesi durumunda temizliği için gerekli tedbirler önceden alınmalıdır (Yonar 2005).

Organik ve İnorganik Bileşenlerin Etkisi

Su ortamında bulunan iyonik türler, kirleticilerin adsorpsiyon yolu ile radikallerce ayrışmasının engellenmesine neden olabildikleri gibi, UV ışığının suya geçişine ve radikallerin organiklerle reaksiyona girme hızından daha yüksek bir hızla reaksiyon vermelerine ve arıtma veriminin düşmesine neden olabilmektedirler. Arıtma verimini azaltan organik ve inorganik bileşenler ve ilgili konsantrasyonları Çizelge 2.24.'te verilmiştir (Yonar 2005).

Çizelge 2.24. UV/Oksidasyon arıtma prosesinin verimini etkileyen faktörler (Yonar 2005)

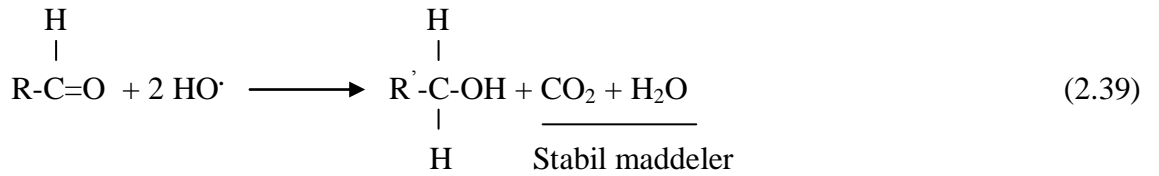
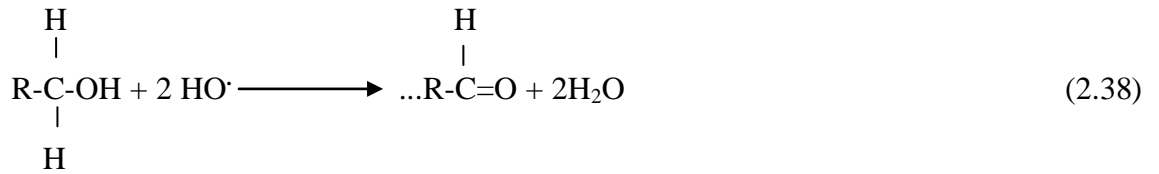
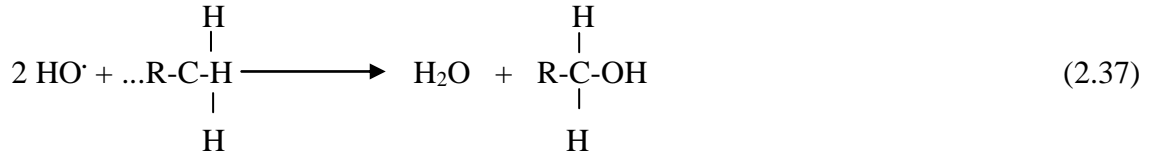
Arıtmayı Etkileyen Faktörler	İlgili Konsantrasyonlar (mg/L)
UV girişimi yapanlar:	
Nitrat (NO_3^-)	> 10
Nitrit (NO_2^-)	> 10
Fosfat (PO_4^{3-})	> %1
Klorür iyonu (Cl^-)	> %1
KOI	> 1 000
Fe^{+3}	> 50
Hidroksil radikali tutucular:	
Klorür iyonu (Cl^-)	> 1 000
Nitrit (NO_2^-)	> 10
Karbonatlar ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$)	> 300
Sülfür (SO_3^{2-})	> hedef kirleticiler
Sülfür (S^{2-})	> hedef kirleticiler
Çökelekler:	
Kalsiyum (Ca^+)	> 50
Ferrüz iyonu (Fe^{+3})	> 50
Magnezyum (Mg)	>1 000

2.6.6.4.4. İleri Oksidasyon Prosesleri İle Organik Maddelerin Oksitlenme Mekanizmaları

İleri Oksidasyon Proseslerinde organiklerin oksitlenmesi iki kademede gerçekleşmektedir. Birinci kademede, hidroksil radikali üretilmekte, ikinci kademede ise üretilen bu hidroksil radikallerinin organik maddeleri oksitlemesi ve kimyasal dekompozisyon gerçekleşmektedir. Bu durum aşağıda basitçe formüle edilmiştir (Benitez 2000).

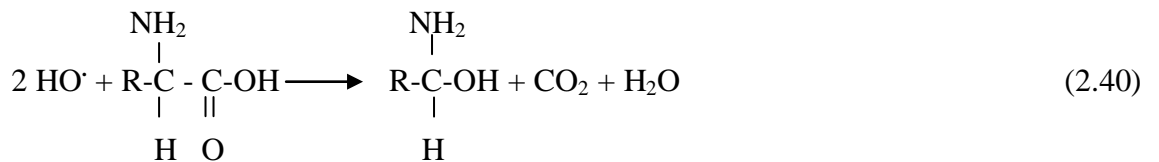


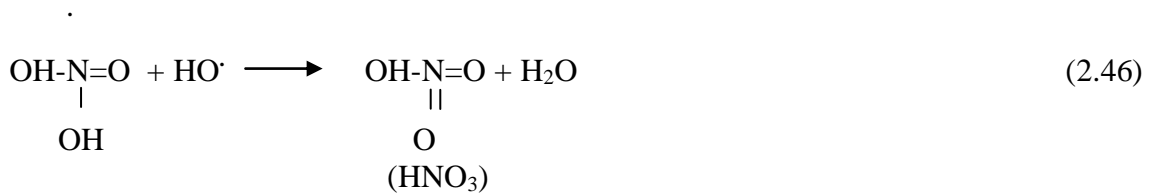
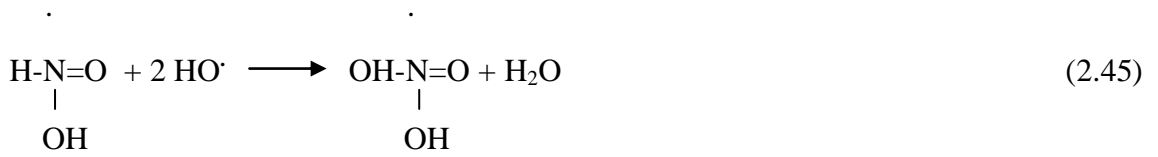
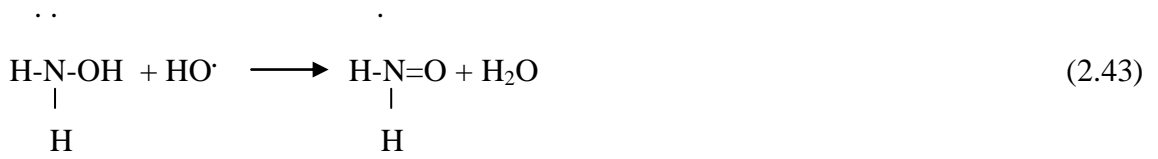
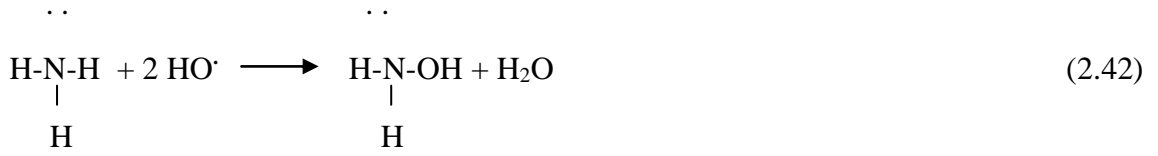
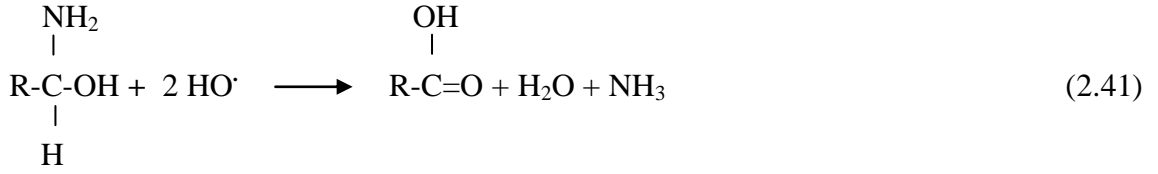
Organik maddelerin hidroksil radikalince ayrışması aşağıda verilmiştir (Yonar, 2005):



Karbonlu madde hidroksil radikali ile birlikte birinci kademede karbona bağlı hidrojenin elektronunu alıp su oluşturur. İkinci kademede karbonlu maddeyi parçalar ve hidroksit iyonu teşkil eder ve bu iyon karbona bağlanır. Sonraki kademelerde aynı mekanizmayı devam ettirerek karbonlu maddeler karbondioksit ve suya dönüşerek stabil hale gelirler.

Proteinli ve azotlu maddelerin parçalanmasına ilişkin reaksiyon sistematiği aşağıda verilmiştir:





Yukarıda da görüldüğü gibi azotlu maddeden hidroksil radikali elektron kopararak, dolayısı ile azotu yükseltgeyerek stabil hali olan nitrat formuna kadar yükseltir, bu arada ortamın pH'ı düşer.

2.6.6.4.5. İleri Oksidasyon Proseslerinin Zeytin Karasuyuna Uygulanması

Zeytin karasuyu, oldukça yüksek oranda organik madde (220 g/L mertebelerine varan KOİ içeriği), parçalanmaya dayanıklı fenolik bileşenler (0,5 – 2,4 g/L), yağlı maddeler, katı maddeler, yoğun koku, koyu renk ve asidik pH (pH=3 – 6) ile karakterize edilirler

(Niaounakis ve Halvadakis 2006). Yüzbinler mertebesinde olan KOİ'nin ortama deşarj edilebilmesi tek bir arıtma yöntemiyle gerçekleştirilememekte, kombine arıtma yöntemlerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Böylelikle alıcı ortam deşarj standartlarının daha güvenilir bir şekilde sağlanması söz konusu olacaktır.

İOP'leri, kirleticileri tam olarak parçaladıkları, CO₂, su ve inorganik maddelere dönüştürdükleri ve ortam sıcaklıklarında çalıştıkları için, atıksu arıtımında uygulanan ve ilgi çeken proseslerdir. Son yıllarda zeytin karasuyunun arıtımında İOP'lerinin kullanımına yönelik yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır.

Zeytin karasuyunun ozonlama prosesiyle arıtılabilirliğinin araştırıldığı çalışmalarda, Paraskeva ve Diamadopoulos (2006) %18 – 20 KOİ ve %76 fenol, Karageorgos ve ark. (2006) %10 – 60 KOİ ve %50 – 90 fenol giderimi elde etmişlerdir.

p-hidrobenzoik asitin kesikli bir reaktörde ozonla ayrışabilirliği farklı pH değerlerinde (2, 5, 7 ve 9), farklı sıcaklıklarda (10, 20, 30 ve 40 °C) ve farklı ozon kısmi basınçlarında (0,1 – 0,39 kPa) Benitez ve ark. (2000) tarafından incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda artan basınç, sıcaklık ve pH değerlerinde fenolik asitin ayrışabilirliğinin arttığı görülmüştür.

Fenolik asitler biyolojik arıtmaya karşı direnç gösteren önemli kirletici gruplarındanr. Sinamik asit, *p*-coumaric asit, kafeik asit ve ferulik asitin karışımından oluşan bir sulu çözeltide ozonlama çalışılmıştır (Amat ve ark. 2003). Biyolojik ayrışabilirlikte meydana gelen değişiklikler respirometre ile ölçülmüştür. Ozonlamanın 3 – 5 dakikasındaki optimum ozon dozu ile, biyolojik ayrışabilirlik max düzeyde gerçekleşmiş ve KOİ konsantrasyonu başlangıç değerinin yarısına inmiştir. Daha fazla yapılan ozonlamanın biyolojik ayrışabilirliği arttırmadığı ve hatta prosesi olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Benzer sonuçlar gerçek karasu örneklerinde de elde edilmiştir. Bu durum oldukça yüksek oranda biyolojik olarak ayrışabilir olan benzaldehidlerin oluşumuyla açıklanabilir.

Karasuda bulunan yedi adet fenolik asitin (kafeik asit, *p*-coumarik asit, vanilik asit, 3,4,5-trimethoxybenzoik asit, veratrik asit, *p*-hydroxy-benzoik asit ve protocatchuik asit) ozonla ayrışabilirlikleri, farklı sıcaklıklar (10 – 40 °C), farklı pH değerleri (2 – 9) ve farklı ozon kısmi basınçlarında (0,25 – 0,79 kPa) yarı sürekli reaktörde Benitez ve ark. (1997a) tarafından çalışılmıştır. Sıcaklık, pH ve ozon kısmi basıncı fenolik asit ayrışabilirliği ile korele edilmiştir. Fenolik asitlerin ayrışabilirliklerinin sırası; kafeik asit > *p*-coumarik asit > vanilik asit > 3,4,5-trimethoxybenzoik asit = veratrik asit > *p*-hydroxy-benzoik asit > protocatchuik asit şeklindedir.

Bettazzi ve ark. (2007) zeytin karasuyunun arıtımında ozonlama, Fenton prosesi ve kireçle koagülasyonun uygulanabilirliğini araştırmışlardır. pH=12'de kireçle koagülasyonda fenolde %37 ve KOİ'de %26, pH=12'de ozonla oksidasyon sonucunda ise, fenolde %91 ve KOİ'de %19 giderme verimi elde etmişlerdir. Deneysel sonuçlarda ozonla giderilen fenolden daha düşük giderme verimine sahip Fenton prosesinde ise, KOİ gideriminin %60'a ulaştığı görülmüştür.

Karasuyun İOP'leri ile arıtılabilirlik çalışmalarında (Kestioğlu ve ark. 2005), asitle parçalamanın ardından uygulanan kimyasal koagülasyonda %95 KOİ ve %91 toplam fenol giderimi elde edilmiştir. İOP'de H₂O₂/UV ve O₃/UV proseslerinin uygulanmasıyla ise, %99 oranında KOİ ve toplam fenol giderimi sağlanmıştır. Paraskeva ve Diamadopoulos (2006), O₃/UV ve H₂O₂/UV İOP'de, %99 KOİ ve fenol giderimi sağlamışlardır. H₂O₂/UV ile %95 renk ve %90 KOİ giderimi sağlanmıştır (Bedoui ve ark. 2008). O₃/H₂O₂/UV ile %80-90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Beltran ve ark. 1999).

Karasuyun hidrojen peroksit ile oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada, TOK gideriminin %100 olduğu bulunmuştur (Erkonak ve ark. 2008).

İOP'leri ile zeytin karasuyunda bulunan 4 fenolik asidin (kafeik asit, kumarik asit, siringik ve vanilik asit) arıtımı araştırılmıştır. UV ışınlarıyla 60 dakikalık reaksiyon süresinde, 20 °C'de ve pH=9'da kafeik asit %81, kumarik asit %57, siringik asit %40 ve vanilik asit %23 oranında giderilmiştir. O₃/UV prosesinde ise, 60 dakikalık reaksiyon

süresinde ve pH=7'de kafeik asit, kumarik asit, sirinik asit %100 ve vanilik asit %99 oranında giderilmiştir (Benitez ve ark. 1997b).

Karasuyun UV, H₂O₂/UV, Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile arıtılabilirliğinin araştırıldığı çalışmada (Benitez ve ark. 2001a), yalnız UV ışınları tarafından fotokimyasal oksidasyon ile %35 KOİ giderimi elde edilmiştir. HO• radikallerinin etkisiyle KOİ giderimi %41 – 76 oranlarına kadar arttırılmıştır. H₂O₂/UV prosesi ile aromatik bileşiklerde %20 – 52 oranlarında giderim elde edilmiştir.

Eroğlu ve ark. (2009) zeytin karasuyunun ön arıtımında, ozon ve Fenton reaktifleri ile kimyasal oksidasyon, UV ve kil ya da zeolit ile adsorpsiyonu denemişlerdir. Ozon ve Fenton reaktifleri ile kimyasal oksidasyon sonucunda, %90 renk giderimi elde etmişlerdir.

Islak hava oksidasyonu, oksidasyonda yüksek sıcaklık ve basınçta oksijen kullanılmasıdır. Karasu için sentetik evsel atıksuyla 1/10 oranında seyreltme yapılmış, 180 °C sıcaklıkta, 7 MPa basınçta, %30 KOİ ve %80 fenol giderimi gözlenmiştir (Paraskeva ve Diamadopoulou 2006). Karasuyun yüksek sıcaklık (453 K) ve basınçta (7 MPa) ıslak hava oksidasyonu ile arıtıldığı bir çalışmada (Rivas ve ark. 2001b), atıksuyun oksidasyondan önce nötralizasyonunun KOİ'nin ayrışması için olumlu etki ettiği gözlenmiştir.

Karasuda ıslak H₂O₂ katalitik oksidasyon ile 1 ve 3 saat reaksiyon süresi sonunda, sırasıyla %97 ve %95 polifenol giderimi elde edilmiştir. 3 ve 4,5 saat reaksiyon süresi sonunda da %78 ve %87 KOİ giderimleri elde edilmiştir (Giardono ve ark. 2007). Islak H₂O₂ katalitik oksidasyon prosesinde katalizör olarak metal organik iskelet (MOF) kullanılmış ve polifenollerde %96 giderim sağlanmıştır (De Rosa ve ark. 2005).

Fenton prosesinde, HO• radikali üreten Fe⁺² iyonları ve H₂O₂ kullanılmaktadır. Fe⁺² iyonları ve H₂O₂ asidik koşullar altında organik maddeyi parçalamaktadır. Bu süreçte demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonu, pH ve reaksiyon süresi önemli parametrelerdir. Foto-Fenton prosesi ise, UV veya güneş ışığı ile geliştirilmiş bir

prosestir ve karasuda fenolik maddeleri giderebilmektedir (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006).

Zeytin karasuyu koagülasyon ve İOP'leri ile arıtmaya çalışılmış, koagülant olarak çitosan kullanılmıştır (Rizzo ve ark. 2008). İOP'lerinde, Fenton ve foto-Fenton denenmiştir. Koagülasyonda, pH=4,3'te, 400 mg/L çitosan dozunda, TAKM'de %81 giderim verimi sağlanmıştır. Organik madde giderimi Fenton prosesinde 1 saatte %85, foto-Fenton prosesinde ise 1 saatte %95 oranında elde edilmiştir.

Kimyasal oksidasyon denemelerinde, havalandırma, katalitik havalandırma, $KMnO_4$ 'le oksidasyon, HOCl ile oksidasyon, H_2O_2 ile oksidasyon ve Fenton reaktifi ile oksidasyon denemeleri yapılmıştır. Fenton prosesiyle %70 KOİ giderimi sağlanmıştır (Oktav ve Şengül 2003).

Andreozzi ve ark. (2008) zeytin karasuyunda santrifüj-ozonlama, santrifüj-solar foto-Fenton, santrifüj-solar foto-Fenton-ozonlama prosesleriyle, KOİ'de en yüksek %74 oranında giderme verimi elde etmişlerdir.

Karasuda Fenton prosesiyle %60 KOİ, %40 BOİ ve %100 oranında fenol giderme verimleri elde edilmiştir (Vlyssides ve ark. 2004b). Fenton prosesi için optimum pH=2,5 – 3, T=293 – 323 K, $CH_2O_2=0,2 – 1$ M, $CFe(3)=0,01 – 0,1$ M bulunmuş ve bu şartlar altında KOİ giderimine pozitif etki edilmiştir (Rivas ve ark. 2001c). Fenton reaksiyonlarında, Fe konsantrasyonu 0,5 mol/L ve reaksiyon süresi 4 saatten fazla olduğunda %65 KOİ giderimi elde edilmiştir (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006).

Zeytin karasuyunun asitle parçalama ve polielektrolit ile ön arıtımından sonra Fenton prosesi kullanılarak arıtılabilirliği araştırılmıştır. Asitle parçalama uygulanmış atıksuda AKM %97, KOİ %73 oranında giderilmiştir. Asitle parçalanmış örneğe katyonik polielektrolit eklendikten sonra uygulanan Fenton prosesiyle, KOİ gideriminin %73'den %89'a çıktığı görülmüştür (Gömeç ve ark. 2007).

Zeytin karasuyunun solar foto-Fenton prosesleriyle arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmada ise, %85 KOİ ve %100 fenol giderme verimleri elde edilmiştir (Gernjak ve ark. 2004).

Zeytin karasuyundaki KOİ giderimini laboratuvar ölçekli Fenton prosesi ile incelemiştir (Lucas ve Peres 2009). pH=3,5'da, 30 °C sıcaklıkta, $H_2O_2/Fe^{+2} = 15$ M oranında, $H_2O_2/KOİ = 1,75$ ağırlık oranında, %70 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir. Doğruel ve ark. (2009) ise, KOİ=40 000 mg/L, TOK=13 500 mg/L ve fenol=1 670 mg/L olan karasuda Fenton oksidasyonu ile pH=3 – 4,6'da, %46 – 63 fenol, %40 – 50 KOİ giderme verimi sağlamışlardır. Marco ve Peres (2009) ise, Fenton prosesi ile pH=3,5 ve $H_2O_2/Fe^{+2}=15$ oranında %97 KOİ giderimi, Fenton sonrası kireçle nötralizasyon işlemi sonucunda da, %99 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir.

Karasuyun ön arıtma ve ileri arıtma metotlarıyla arıtımına yönelik yapılan çalışmalar Çizelge 2.25.'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.25. Karasuyun ön arıtma ve ileri arıtma metotlarıyla arıtımı

Uygulanan Yöntemler	Verim	Açıklama	Referans
Kimyasal Arıtma+ Fenton Prosesi	Asitle parçalama ile %38 KOİ giderimi, kireç ile %13 KOİ giderimi sağlanmıştır. %70 KOİ giderimi $H_2O_2/FeSO_4=0,5$ mg/L dozunda Fenton prosesiyle elde edilmiştir.	Kimyasal arıtma işlemlerinden asitle parçalamada pH=2’de, kireçle koagülasyonda pH= 10’da çalışılmıştır.	Oktav ve ark. 2003
Ultrafiltrasyon+ H_2O_2/UV	UF prosesiyle %94 KOİ giderimi, UF+ H_2O_2/UV prosesi ile KOİ değeri 52 mg/L’ye ve TOK değeri 17 mg/L’ye indirilmiştir.	H_2O_2/UV prosesi 190-350 nm’de, 100 mmol/dm ³ H_2O_2 dozunda denenmiştir.	Drouiche ve ark. 2004
Kimyasal Koagülasyon+ Çökeltme+ Fenton Oksidasyonu	Fenton prosesiyle %60 KOİ, %40 BOİ ve %100 fenol giderimi elde edilmiştir.	pH=2.5’da 120 dak. KOİ 80 250 mg/L’den 30 000 mg/L’ye indirilmiştir.	Vlyssides ve ark. 2004b
Santrifüj+Çöktürme+ Filtrasyon+Adsorpsiyon	%83 KOİ, %94 fenol giderimleri adsorpsiyon ile elde edilmiştir.	Adsorpsiyonda 24 g/L aktif karbon kullanılarak 4 saatten daha az deneme yapılmıştır.	Azzam ve ark. 2004
Fizikokimyasal Arıtma+ İleri Oksidasyon Prosesleri	Asitle parçalama ile %38 KOİ, kimyasal arıtmada %95 KOİ, ileri oksidasyonun iki yönteminde de pH=2-9’da $H_2O_2=500$ mg/L dozunda %99 KOİ giderimi sağlanmıştır.	Fizikokimyasal arıtmada asitle parçalama ve kimyasal koagülasyon yapılmıştır. İleri oksidasyon prosesinde H_2O_2/UV ve O_3/UV denenmiştir.	Kestioğlu ve ark. 2005
Kimyasal Arıtma+ Fenton Prosesi	Kimyasal arıtmada %40 KOİ, %80 fenol giderilmiş, %60 KOİ giderimi Fentonla sağlanmıştır.	Kimyasal arıtmada kireç, demir, magnezyum ve alüminyum tuzları ve anyonik, katyonik polielektrolit kullanılmıştır.	Ginos ve ark. 2006

Çizelge 2.25. Karasuyun ön arıtma ve ileri arıtma metotlarıyla arıtımı (devam)

Fiziksel ve Kimyasal Arıtma+Mikrofiltrasyon	Fiziksel arıtmada %35 KOİ, kimyasal arıtmada %49 KOİ, fiz. arıtma+MF ile %48 KOİ, kim.arıtma+MF %74 KOİ giderimi elde edilmiştir.	Fiziksel ve kimyasal arıtmalardan sonra ayrı ayrı MF prosesi uygulanmış ve en iyi verim kimyasal arıtmadan sonra uygulanan MF prosesinden sağlanmıştır.	Oktav Akdemir ve Ozer 2006
Fiziksel Arıtma+İleri Oksidasyon Prosesleri	Kireç ile koagülasyon sonucu fenol %37, KOİ %26 giderilmiş, ozonlama ile %91 fenol, %19 KOİ giderilmiş ve Fenton prosesi ile %60 KOİ giderilmiştir.	Karasuyun arıtımında ozonlama, Fenton prosesi ve kireçle koagülasyonun uygulanabilirliği araştırılmıştır.	Bettazzi ve ark. 2007
Asitle parçalama+ Kimyasal Arıtma+Fenton Prosesi	Asitle parçalama+kimyasal arıtma ile %73 KOİ, Fenton prosesi ile pH=3'de $Fe^{+2}/H_2O_2=1$ oranında %89 KOİ giderimi elde edilmiştir.	Kimyasal arıtmada 5 ppm anyonik ve 10 ppm kationik polielektrolit kullanılmıştır. Kationik polielektrolit kullanılan suya Fenton prosesi uygulanmıştır.	Gömeç ve ark. 2007
Kireçle Çökeltme+ Filtrasyon+Adsorpsiyon	Kireçle çökeltme ile %71 fenol, %39 KOİ, %88 BOİ giderimi, adsorpsiyon prosesiyle toplam organiklerin ve fenollerin giderimleri sırasıyla %99,7 ve %80'dir.	Karasuyu arıtmak için kireçle çökeltme, membran ve aktif karbon ile adsorpsiyon prosesleri araştırılmıştır.	El Shafey ve ark. 2007
Koagülasyon+Süzme+ Filtrasyon+Adsorpsiyon	pH=5'te, T=32 °C'de, 6 saatlik UV ışınları altında, 2,75 g H_2O_2/g KOİ/L şartlarında %95 renk ve %90 KOİ giderimi sağlanmıştır.	UV ışınları altında H_2O_2 'nin bozunmasıyla oluşan hidroksil radikalleri, karasudaki organik maddeleri gidermede başarılı olmuştur.	Bedoui ve ark. 2008

Çizelge 2.25. Karasuyun ön arıtma ve ileri arıtma metotlarıyla arıtımı (devam)

Koagülasyon+İleri Oksidasyon	Koagülasyonda, pH=4,3 ve 400 mg/L çitosan dozunda TAKM'de %81, Fenton prosesiyle 2 saatte %85 KOİ, foto-Fenton prosesiyle 1 saatte %95 KOİ giderimi elde edilmiştir.	Koagülant olarak çitosan kullanılmıştır. İleri oksidasyon proseslerinde fotokataliz, Fenton ve foto-Fentonu denemişlerdir.	Rizzo ve ark. 2008
Elektrokimyasal oksidasyon	%30 KOİ giderimi, %100 renk ve fenol giderimi elde edilmiştir.	T=80 °C'ta, Ti/IrO ₂ anod ve 5 mM NaCl kullanılmıştır.	Chatzisyneon ve ark. 2009

Zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan yöntemlerle elde edilen giderme verimleri Çizelge 2.26.'da özet halinde verilmiştir.

Çizelge 2.26. Zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan metotlarla elde edilen giderme verimleri (Paraskeva ve Diamadopoulou 2006)

Arıtma Yöntemleri	Giderme Verimleri	Teknoloji
Fizikokimyasal arıtma	% 30-50 KOİ	Santrifuj, filtrasyon, koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon
Anaerobik arıtma	% 60-80 KOİ (Θ=2-5 gün)	Seyreltme, pH ayarı, nutrient ilavesi
Fizikokimyasal ön arıtma+ Anaerobik arıtma	% 50-70 KOİ, > %90 fenol	Ön arıtma: filtrasyon, koagülasyon, GAC adsorpsiyonu, ozonlama
Aerobik+anaerobik arıtma	% 40-60 KOİ, %60-90 fenol, toksisite giderimi	Aerobik mikroorganizmalarla ön arıtma
Aerobik arıtma	% 58-84 KOİ	Aktif çamur ve yapay sulak alan teknolojileri
Kombine biyolojik arıtma	%90 KOİ, %90 fenol	2-3 kademeli arıtma yöntemi
Anaerobik arıtma+atık arıtımı	% 75-90 KOİ	Çeşitli atıklarla (domuz gübresi, evsel atıksu, evsel çamur, mezbaha atıkları) biyolojik arıtma
Oksidasyon ve İOP	% 40-99 KOİ	O ₃ /H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /UV, ıslak hava oksidasyonu, fenton oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon
Kombine prosesler	% 80-99 KOİ	Oksidasyon/biyolojik arıtma kombinasyonu, membran prosesler

2.6.7. Zeytin Karasuyunun Arıtımında Kullanılan Diğer Metotlar

Çeşitli arıtma proseslerinin uygun olup olmadığına karar vermekte önemli olan bazı faktörler; zeytinyağı üretim sistemi, karasuyun diğer atıksularla seyreltilmesi, depolama, karasuyun evsel atıksu kirlilik yükleriyle belli oranda seyreltilmesi olarak sıralanabilir. Karasuyun arıtımı ve uzaklaştırılması, doğrudan işletmede veya merkezi bir tesiste yapılabilir. Genelde, merkezi atıksu arıtma tesisleri, daha pahalı atıksu taşıma maliyetleri içermekle beraber, çalıştırılmaları çok daha kolay ve ekonomik olacaktır (Rozzi ve Malpei 1996, Şengül ve ark. 2003).

Literatürde karasuyun kısmen veya tamamen arıtımı için çeşitli metotlar denenmiştir. Scioli ve Vollaro (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, karasuyun arıtımı için *Yarrowia lipolytica* ATCC 20255 mayası kullanılmıştır. Bu mayanın 24 saatte KOİ'de %80 azalma gösterdiği belirlenmiştir. Fermantasyon reaktöründe 22,45 g/L biyomas ve lipaz enzimi elde edilmiştir. Bu proses boyunca yağ ve gres, fenol ve karbonhidratlar giderilmiştir.

Karasudan fenol giderimi için yapılan bir başka çalışmada, düşük molekül ağırlıklı fenollerin enzimatik giderimi ve mikrobiyal polifenoloksidazın (*Trametes versicolor laccase*) kullanımı test edilmiştir. Her iki enzimatik sistemler fenol polimerizasyonu ile ilgili aktiviteleri olmalarına rağmen, zeytin kabuğu olası uygulamalar açısından karasudan daha fazla ilgilidir. Bunun nedeni, zeytinyağı fabrikalarında düşük maliyetle geniş kullanım alanı bulmasının yanı sıra, iyi enzimatik aktivite ve belirginliktir (Greco Jr. ve ark. 1999).

2.7. Zeytin Karasuyunun Arıtımında Çeşitli Ülkelerdeki Genel Durum

Karasuyun arıtımı için hem ekonomik hem de başarıyla uygulanabilen bir alternatif metot henüz geliştirilememiştir. Lagünlerde depolama ve buharlaştırma en fazla kullanılan karasu bertaraf seçeneğidir. Bu metotta karasu üretim sezonu boyunca yaklaşık 3 ay kadar lagünlerde depolanmakta ve sıvı faz yaz döneminde buharlaştırılmaktadır. Bu bertaraf seçeneğinin en önemli dezavantajı uçucu organik

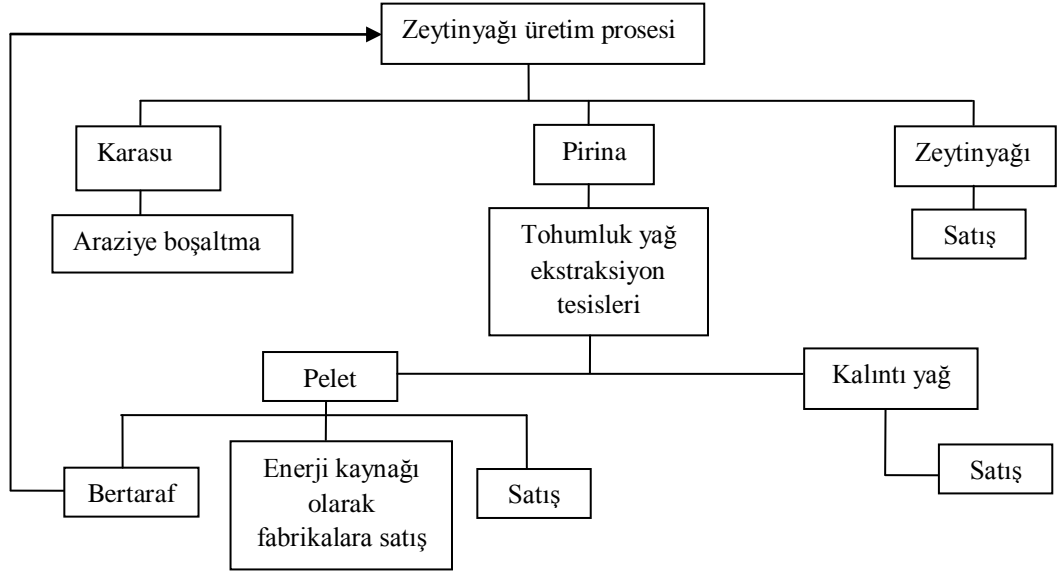
bileşikler nedeniyle koku yaratması ve sinek problemidir. Zeytinyağı üretimi yapan çeşitli ülkelerde atık yönetimi konusunda yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmeye çalışılmıştır.

2.7.1. İspanya

İspanya'da yıllık zeytinyağı üretiminin %75 – 80'lik kısmı 1 700 adet zeytin fabrikasının bulunduğu Andalusia Bölgesi'nden karşılanmaktadır. Zeytin fabrikalarının büyük bir çoğunluğu 1980 yılına kadar geleneksel pres sistemini ve karasuyun arıtımı için buharlaştırma havuzlarını kullanıyorlardı. 1980'li yılların başında 3-fazlı sistemi kullanmaya başlamışlardır. 1982'de karasuyun nehirlere deşarjı bir yasayla yasaklanmış ve depolama havuzlarının inşası için mali destek sağlanmıştır. Yaklaşık 100 adet depolama havuzu inşa edilmiştir. Bu havuzlar sayesinde su kalitesi artmış, ancak koku problemi nedeniyle hava kalitesinde düşme yaşanmıştır. 1992'de, Andalusia Bölgesi'nde 2-fazlı üretim tekniği tanıtılmıştır. Günümüzde, İspanya'daki hemen hemen tüm fabrikalar 2-fazlı üretim tekniği kullanmaktadır. 2-fazlı üretim tekniğinden az da olsa karasu oluşumu söz konusudur. Zeytin fabrikaları su geri kazanımı yapmaya başladıkları için, buharlaştırma havuzlarının büyük bir kısmının kapatılacağı beklenmektedir (Niaounakis ve Halvadakis 2006). Ancak, 2-fazlı üretim sisteminden açığa çıkan pirinanın miktarı yıllık 4 milyon tonun üzerine çıkmıştır ve pirinanın bertarafı için çözüm yolları aranmaktadır (Alburquerque ve ark. 2004). Bunlardan biri, pirinanın kurutmadan sonra yakıt olarak kullanılmasıdır. Bugün 800 000 ton pirina ihraç edilmektedir (Sousa 2003).

2.7.2. İtalya

İtalya'da 5 000 – 6 000 adet zeytin fabrikası hala presleme yöntemine göre zeytinyağı elde etmektedir. Zeytincilik sektöründen kaynaklanan atıkların bertarafı ve/veya geri kazanımı için, özel yönetmeliği olan tek zeytinyağı üretici ülkesi İtalya'dır. Atıkların araziye boşaltılması, 11.11.1996 tarihli ve 574 no'lu yasa gereği zorunludur. Zeytin karasuyunun arıtımı için İtalya'da uygulanan tipik arıtma şeması Şekil 2.12.'de gösterilmiştir (Niaounakis ve Halvadakis 2006).



Şekil 2.12. İtalya’da karasuyun arıtımında kullanılan arıtma akım şeması (Niaounakis ve Halvadakis 2006)

2.7.3. Yunanistan

Yunanistan’daki 2 786 adet zeytin fabrikasının %70’i 3-fazlı santrifüj tipine göre, geri kalanı ise, ya klasik tipte ya da bunların kombine halde uygulanması ile işletim yapmaktadırlar. 2-fazlı santrifüj sistemini uygulayan çok az sayıda fabrika bulunmaktadır. Bazı zeytinyağı üreticileri bu teknolojiyi kullanmışlar, ancak 2-fazlı üretim teknolojisinin dezavantajlarından dolayı daha sonra kullanmaktan vazgeçmişlerdir.

Yunanistan’da zeytin karasuyunun deşarjı konusunda herhangi bir özel düzenleme bulunmamaktadır. Zeytinyağı üretici birlikleri kendi çevresel düzenlemelerini kullanmakta olup, araştırma projelerinin sonuçlarına ve yerel tecrübelerine göre farklı atık yönetim yaklaşımlarını uygulamaktadırlar. Günümüzde, Lesvos Adası’nda karasuyun deşarj edilmeden evvel kireçle ön arıtılması şart koşulmuştur. Ancak, bu çözüm yaklaşımı uygulanamamıştır ve zeytin fabrikalarına karasuyun arıtımı için iki yıllık bir uzatma süresi verilmiştir. Chios Adası’nda, bir sezonluk üretimden açığa çıkan karasuyun tamamını alabilecek büyüklükte açık havuzların inşa edilmesine karar verilmiştir. Adadaki 14 fabrikadan 12’si atıksularını bu havuzlara vermektedirler.

Ülkenin diğer bölgelerinde, karasuyun arıtımı ve bertarafı için lagünler yaygın olarak kullanılmaktadır (Niaounakis ve Halvadakis 2006).

2.7.4. Türkiye

Türkiye’de zeytin karasuyunun deşarjı konusunda herhangi bir özel düzenleme bulunmamaktadır. Su kaynaklarının kirlenmeye karşı korunması konusunda SKKY görev almakta, hem alıcı ortamın korunması hem de arıtılmış karasuda olması gerekli deşarj standartlarını belirlemektedir. Karasuyun güvenli bir şekilde deşarjında en büyük temel engel, zeytin fabrikalarının küçük ve geniş bir coğrafik alanda dağınık yerleşmeleridir. Pirina ile ilgili olarak ise, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2003’ün başında, kurutulmuş pirinanın zeytin fabrikalarında yakılmasına izin vermiştir (Azbar ve ark. 2004a).

2.7.5. Tunus

Karasuyun deşarjı ile ilgili Tunus’ta genel olarak yapılan işlem, karasuyun fabrikadan merkezi bir noktaya iletilmesi ve oradan da lagünlere deşarj edilmesidir. Burada önemli ve gerekli olan, lagün tabanının yalıtılması ve karasuyun yeraltı sularına bulaşmasının engellenmesidir. Bu sayede lagünde buharlaşmayla karasuyun hacmi azalmaktadır. Yakın zamanda Tunus’un Stax Bölgesi’nde, 50 hektarlık alana, 40 000 m³ depolama kapasitesinde dört lagünden oluşan yeni bir tesis inşa edilmiştir. 1 ton karasuyun depolanması için gereken maliyet 7 Tunus Dinarı = 8,96 TL (1 Tunus Dinarı 1,28 TL olarak alınmıştır) olarak belirlenmiştir (Skerratt ve Ammar 1999).

2.7.6. Portekiz

Portekiz’de bulunan yaklaşık 1 000 adet fabrika geleneksel yönteme göre üretim yapmaktadır. Ancak son yıllarda bir kaç fabrika sürekli yönteme geçmiştir. 1997 yılında Çevre Bakanlığı ile Tarım Bakanlığı zeytincilik sektörünü ele almışlar ve aralarında anlaşma imzalamışlardır. Üniversiteden teknik desteğin alındığı bu anlaşma gereği, sektörün karakterizasyonu kapsamlı bir şekilde incelenmiş, karasuyun arıtımı için

teknik çözümler üzerinde çalışılmış ve bu konuda maliyet-kar analizi yapılmıştır. Netice itibariyle, yeni bir yönetmelik oluşturulmuştur. Bu yönetmelikte karasuyun sulama amaçlı kullanımı ve pirinanın atık olarak sınıflandırılmaması gerektiği ifade edilmiştir.

Karasuyun sulama amaçlı kullanımı konusunda İtalya'daki uygulamalara benzer şekilde bazı kısıtlamalar vardır. Karasuyun tarımsal amaçlı toprak uygulamasında limit, geleneksel pres sistemi için 50 m³/ha-yıl, 3-fazlı santrifüj sistemi için ise 80 m³/ha-yıl'dır. Ayrıca, içme suyu kaynağından 300 metre ve yerleşim yerinden 200 metre mesafeye kadar karasu uygulamasına yasak getirilmiştir (Niaounakis ve Halvadakis 2006).

2.7.7. Fransa

Fransa'da 25 000'den fazla zeytin çiftliği ve 152 adet fabrika ve kooperatif bulunmaktadır. Araziye boşaltma, Fransa'da yaygın olarak uygulanan bir işlemdir. Bunun dışında buharlaştırma havuzlarının da inşa edilmesi, karasu için alternatif bertaraf sistemleri olarak görülmektedir. Buharlaştırma havuzlarının inşa maliyetinin %30'una kadarlık olan kısmını, Su Ajansı ve diğer yetkili otoriteler karşılamaktadır (Niaounakis ve Halvadakis 2006).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonunun Belirlenmesi

Bu doktora tezi kapsamında, Bursa ilinde bulunan ve sürekli (kontinü) yöntemle zeytinyağı üretimi yapan Marmarabirlik Fabrikası'nın atıksuları kullanılmıştır. Kullanılan atıksuyun karakterizasyonu Çizelge 3.1.'de verilmiş, genel görünümü Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar distile deiyonize su ile hazırlanmıştır. Çalışma boyunca deneyler üç tekrarlı olarak yapılmış ve sonuçlar standart sapmalarıyla birlikte tablolarda ya da grafiklerde verilmiştir.

Çizelge 3.1. Zeytinyağı üretim prosesi ham atıksu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
KOİ	mg/L	128 000 ± 1 000
AKM	mg/L	36 300 ± 492
Yağ-gres	mg/L	8 920 ± 199
Fenol	mg/L	3 440 ± 151
TOK	mg/L	26 400 ± 400
pH	-	4,91
Elektriksel iletkenlik	mS/cm	7,84



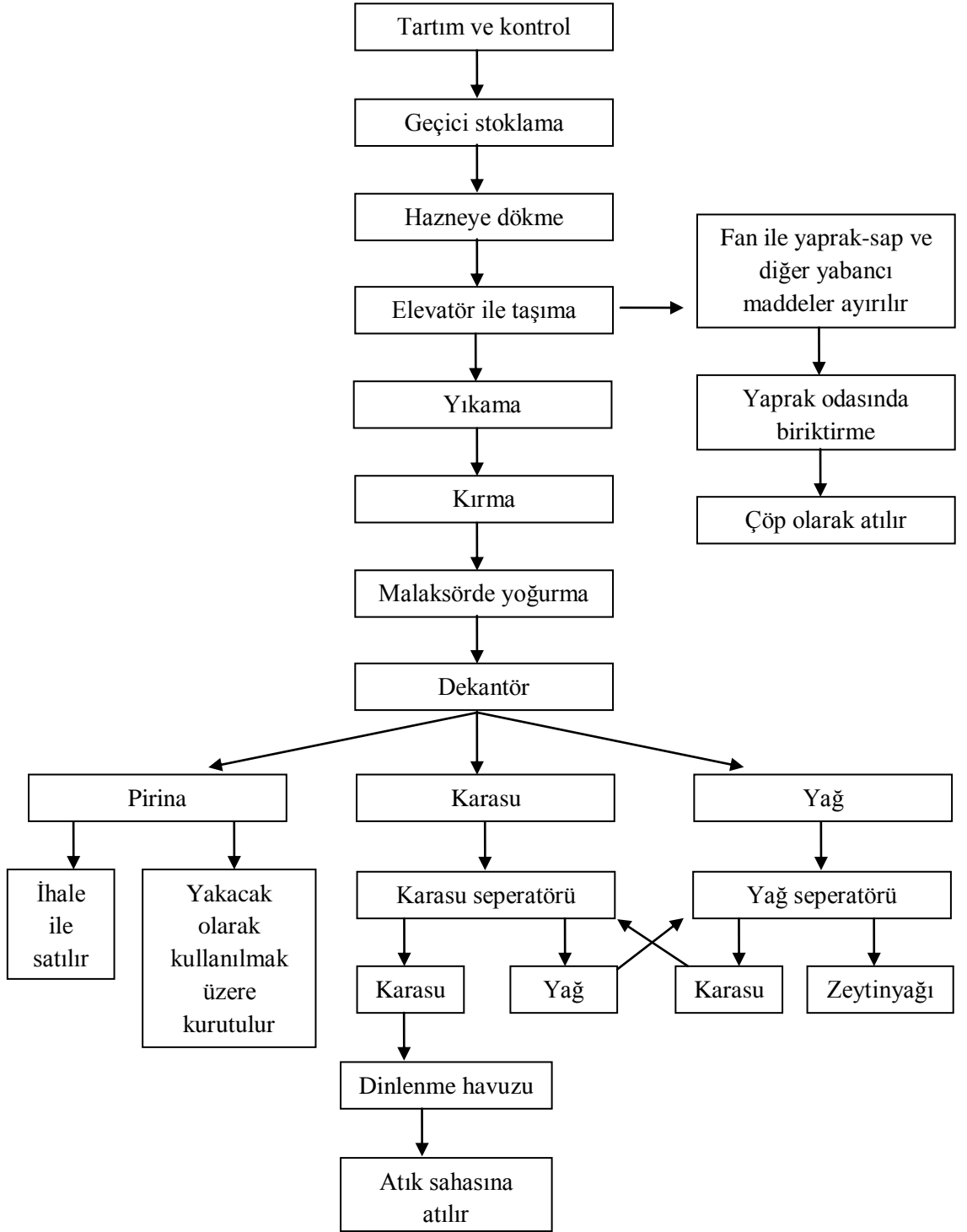
Şekil 3.1. Ham karasuyun genel görünümü

Marmarabirlik'in idare merkezi Bursa olup, Güney Marmara Bölgesi'nde ortaklarının ürettikleri zeytinleri sofralık zeytin, zeytinyağı ve zeytin ezmesi olarak işleyerek, yurtiçi ve yurtdışı piyasalarda pazarlamaktadır.

Marmarabirlik, 403 dönüm toplam alan içinde, 136 dönüm kapalı alanı ve 70 400 ton depolama ve olgunlaştırma kapasitesi ile bu arazi üzerinde kurulu modern tesislerinde, hijyenik ortamda yaklaşık 150 ton/gün kapasiteli zeytin ambalajlanması ve 220 ton/gün zeytinyağı üretim ve dolumu yaparak Türk ekonomisine katma değer sağlayan çok önemli bir sanayi kuruluşudur (Anonim 2011d).

Marmarabirlik'te zeytinlerin fabrikaya gelmesinden başlayıp, zeytinyağının üretilmesine kadar olan aşamada meydana gelen prosesler ve atık ürünler Şekil 3.2.'deki akım şemasında gösterilmiştir. Proses akım şemasında belirtilen işlemler kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Yağlık olarak alınan ham zeytinler tartılır.
2. Gelen zeytinler ön stoklama sahasına indirilir.
3. İşlenmek üzere seçilen zeytinler hazneye dökülür.
4. Zeytinler elevatör ile yıkama tankına taşınır.
5. Fan ile elevatör üzerindeki zeytinin yaprak, sap ve çöpleri ayrılır. Yaprak odasında biriken çöpler, daha sonra atılır.
6. Zeytinler yıkama haznesinde yıkanır.
7. Kırma makinesinde kırılır ve hamur haline getirilir.
8. Hamur haline gelen zeytinler malaksörde yoğrulur. Yoğrulma işlemi yağın kolay ayrılmasını sağlar. Bu işlem 45-50 °C'de 40 dakika sürer.
9. Yoğurulmuş hamur, su ile dekantöre pompalanır.
10. Dekantörde yağ, karasu ve pirinaya ayrılır.
11. Yağ separatöründen yağ alınır. Karasu içinde kalan yağlar ayrıştırılmak üzere karasu seperatörüne gider. Karasu seperatöründen alınan yağ tekrar yağ seperatörüne verilir.
12. Seperatörden çıkan zeytinyağı bekletme tanklarına alınır (Anonim 2011d).



Şekil 3.2. Marmarabirlik üretim akım şeması (Anonim 2011d)

3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Kimyasal ön arıtma işlemlerinde, Merck marka demir (III) klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Bu tuzlar distile deiyonize su ile %10'luk stok çözelti şeklinde hazırlandıktan sonra deneylerde kullanılmıştır. Deneylerde gerekli olan pH ayarlamaları için Merck marka NaOH ve H_2SO_4 (%95-97) kullanılmıştır. İleri oksidasyon ünitelerinde kullanılan H_2O_2 stok çözeltisi de (%35 w/w) Merck marka olup, her zaman +4 °C'de saklanmıştır. Yurtdışında yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar; hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30 w/w, Fisher), Oxone[®] (Monopersülfat, Sigma Aldrich), sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, %98, Fisher), sodyum klorür (NaCl, %99,7, Fisher), sodyum sülfat (Na_2SO_4 , %100,2, Fisher), potasyum nitrat (KNO_3 , %99+, Fisher), dipotasyum fosfat (K_2HPO_4 , %99, Fisher), monopotasyum fosfat (KH_2PO_4 , %99,5, Fisher) ve tyrosoldur (4-Hydroxyphenethyl alkol, %98, Sigma Aldrich). Bu kimyasalların hazırlanmasında ultra saf su (MilliQ) kullanılmıştır.

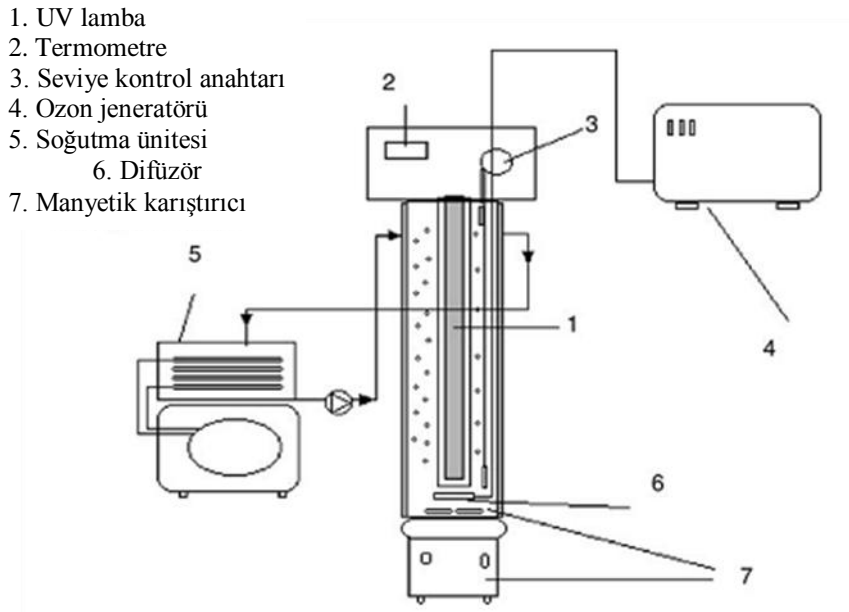
3.1.3. O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Denemelerinde Kullanılan Fotokimyasal Reaktör

Pilot ölçek UF çıkış sularında, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ denemeleri Şekil 3.3.'te gösterilen, laboratuvarında mevcut ileri oksidasyon düzeneğinde kesikli olarak yürütülmüştür. Sistemde Philips TUV 16 model düşük basınçlı UV lamba kullanılmıştır. Lambanın maksimum dalga boyu 254 nm'dir. 16 W'lık lambanın çapı 1,6 cm ve boyu 28 cm'dir. Lamba, boyu 40 cm, çapı 4 cm olan saf kuvars kılıfın içerisinde, net hacmi 1,5 L olan reaktöre yerleştirilerek kullanılmıştır. Reaktör gövdesi 316-Ti paslanmaz çelik malzemeden imal edilmiştir. Reaktörün iç çapı 7,8 cm, boyu 41 cm'dir.

Fotokimyasal sıcaklık çift cidarlı olarak imal edilen reaktörde kontrol edilmiştir. Reaktörün istenilen sabit sıcaklıkta (22 ± 1 °C) tutulabilmesi için termostat ve thermocouple kontrolünde sürekli olarak deneysel çalışmalar boyunca etil alkol çözeltisi devir daim ettirilmiştir. Deneysel çalışmalarda soğutma suyu ve atıksu hiçbir şekilde temas

ettirilmemiştir. Reaktörün içerisindeki karışım bir manyetik karıştırıcı yardımı ile sağlanmış ve deney boyunca hiç kapatılmamıştır.

Deneyde kullanılan atıksuyun pH ayarı ve hidrojen peroksit ilavesi ayrı bir kaptan yapıldıktan sonra reaktöre ilave edilmiş, daha sonra UV lambalar çalıştırılmış ve denemeler başlatılmıştır. Ozon ilavesi bulunan denemelerde de ozon jeneratörü ve UV lamba eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. Analizi yapılacak atıksu numuneleri doğrudan reaktörün içerisinde 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 ve 180 dakika sonunda, 20 ml'lik numuneler halinde alınmıştır. Fazla hidrojen peroksitin giderilmesi amacıyla MnO_2 ilave edilmiş (Balcioglu ve Arslan 1997, Azbar ve ark. 2004b) ve 1 saat beklemeye bırakılmıştır. Daha sonra numuneler santrifüjlenmiş ve 0,45 μm gözenek çaplı filtre kağıdından süzülerek analizlenmiştir.

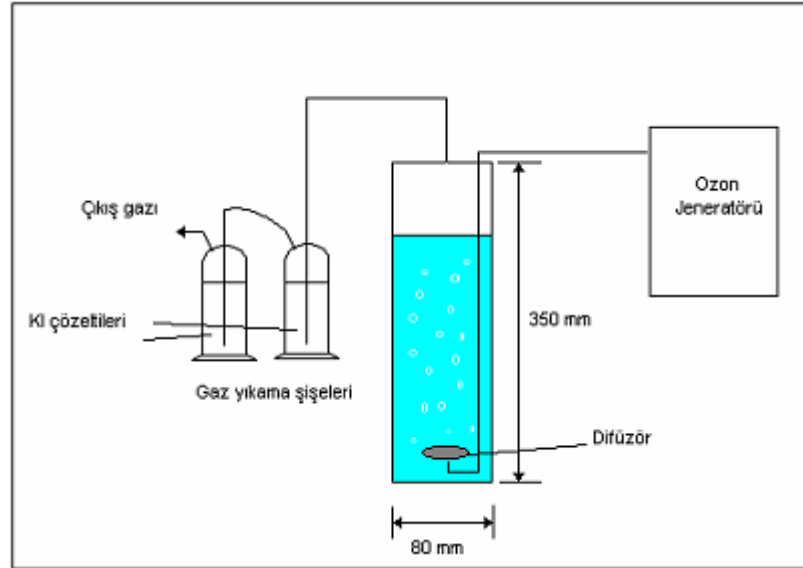


Şekil 3.3. O_3/UV , H_2O_2/UV ve $O_3/H_2O_2/UV$ denemelerinde kullanılan laboratuvar ölçekli ileri oksidasyon düzeneği

3.1.4. Ozon Reaktörünün Kullanılması

Ozonlama denemelerinde Şekil 3.4.'te verilen cam düzenek kullanılmıştır. Reaktörün iç çapı 8 cm ve boyu 35 cm'dir. Reaktör içerisinde 1,5 L hacimde atıksu konularak

deneysel çalışmalar yapılmıştır. Opal 200 model, hava akımıyla ozon üretim kapasitesi 200 mg/sa olan ozon jeneratörü kullanılmıştır. Aynı ozon jeneratörü O₃/UV ve O₃/H₂O₂/UV denemelerinde de fotokimyasal reaktöre entegre edilmek suretiyle kullanılmıştır. Ozonlama denemeleri de kesikli olarak yürütülmüştür. Atıksuyun pH'ı önceden ayarlandıktan sonra reaktöre konmuş ve ozon üretici çalıştırılarak denemeler yapılmıştır. Ozon, reaktör içerisindeki atıksuya sıkıştırılmış camdan üretilmiş bir difüzör yardımıyla iletilmiştir. Ozon jeneratörünün saatlik debisi 60 L/sa olacak şekilde sabitlenmiş ve bu şekilde tüm deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Ozon jeneratörünün saatlik ozon üretim kapasitesi iometrik titrasyon yöntemiyle 0,208 g O₃/saat olarak belirlenmiştir (IOA 1987). Toplam uygulanan ozon dozu 0,38 mg O₃/mg KOİ_o olarak belirlenmiştir. Tüm bağlantılar Teflon borular kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.4. Ozonlama denemelerinde kullanılan düzenek

3.1.5. Pilot Ölçekli Zeytin Karasuyu Arıtma Tesisinin Kurulması ve İşletilmesi

Pilot ölçekli zeytin karasuyu arıtma tesisi Marmarabirlik Fabrikası'na kurulmuş ve fabrikada 3-fazlı zeytinyağı üretimi esnasında meydana gelen karasu, arıtma tesisine borular aracılığıyla gönderilmiştir. Şekil 3.5.'te genel görünümü verilen pilot ölçekli zeytin karasuyu arıtma tesisinin akım şeması Şekil 3.6.'da gösterilmiştir.

Pilot ölçekli arıtma tesisinde, atıksuların dengelenmesi, düşük pH değerinde asitlendirilerek yumaklaşma sağlanması ve yağ ayırıcı üniteye alınarak yağlı çamurun atıksudan uzaklaşması sağlanmaktadır. Ardından yağ alınarak kısmen arıtılan sular $FeCl_3$ kullanılarak kimyasal arıtmaya tabi tutulmaktadır. Kimyasal arıtma çıkış suları ultrafiltrasyon ünitesine verilmektedir. Ultrafiltrasyon çıkış suları da ters osmoz, adsorpsiyon, ozon, ultraviyole-hidrojen peroksit-ozon sistemlerine yönlendirilmektedir. Şekil 3.5.'e göre; terfi pompası vasıtasıyla ve seviye kontrol rölesi kontrolünde zeytin karasuyunun dengeleme tankına alımıyla proses başlar. Asit dozaj pompası ile karasu asit kraking tankına iletilir ve bu noktada sülfürik asit dozlanarak pH metre yardımıyla pH 2 – 3 aralığına ayarlanır. Asit kraking tankı çıkışında elde edilen süzüntü suyu ise tekrar dengeleme tankına geri döngü yaptırılır. Asitle muamele olan atıksular kendi akışı ile yavaş karıştırma tankına alınır ve bu tankta 30 dakika bekleme süreli, 30 – 45 dev/dak hızında karışım sağlayan yavaş karıştırıcı vasıtasıyla yavaş karıştırma işlemi yapılır. Yavaş karıştırma tankını yine kendi akışı ile terk eden sular termostat kontrollü 60 – 70 °C ısıtmalı yağ ayırma tankında ısıtıcı rezistanslar vasıtasıyla ısıtma uygulanarak, yağ ayırma işlemine tabi tutularak, yağ ayırma veriminin artması sağlanmaktadır. Burada asit kraking işlemi ile suda bulunan yağların sudan ayrılması sağlanmaktadır. Yağlı çamurlar ise, yağlı çamur depolama tankına gönderilmektedir. Bu tanktan sonra süzüntü sularının, dengeleme tankına geri döngü yapılmak suretiyle tekrar işleme alınması sağlanır. Yağ ayırma tankında yağlı çamurundan ayrılan sular daha iyi kaliteye yükseltmek için tekrar kimyasal arıtma uygulaması amacıyla ayrı bir hızlı karıştırma tankına alınır. Bu tanka, dozaj pompaları vasıtasıyla sodyum hidroksit ve demir (III) klorür dozlanır. Hızlı karıştırma tankında 5 dakika bekleme süreli 80 – 100 dev/dak hızında karışım sağlayan hızlı karıştırıcı vasıtasıyla hızlı karıştırma işlemi yapılır. Hızlı karıştırma tankında sodyum hidroksit ve demir (III) klorür ile muamele olan atıksular, kendi akışı ile yavaş karıştırma tankına alınır. Bu işlem yavaş karıştırma tankında, 30 dakika bekleme süreli, 30 – 45 dev/dak hızında karışım sağlayan yavaş karıştırıcı vasıtasıyla yapılır.

Kimyasal ilavesi ile oluşan taneciklerin çökmesi için bekleme süresi 2 – 4 saat aralıkta olan çöktürme tankına çamur terfi pompası vasıtasıyla alınarak çökeltim tankı sıyrıcısı ile, altta çamur üstte duru su tabakasının oluşması sağlanır. Kimyasal çöktürme

tankından çıkan durultulmuş sular, hidrofor vasıtasıyla basınçlı kum filtresinden geçirilirler. Basınçlı kum filtresi 3 m³/sa kapasiteli olup, antrasitten oluşmaktadır. Kum filtresi çıkış suları, ultrafiltrasyon ünitesine verilmeden önce, 10 mikron gözenek çapına sahip, 3 m³/sa kapasiteli torba filtreden geçirilir. Torba filtrenin yerleştirildiği ünite, 120 cm uzunluğunda, 30 cm çapındadır. Bu ünite, ultrafiltrasyon öncesi ön arıtma olarak kullanılır. Daha sonra atıksular ultrafiltrasyon ünitesine sevk edilerek, bu ünite vasıtasıyla kirliliklerin giderimi sağlanır. Ultrafiltrasyon ünitesinde, Norit AquaFlex'in hidrofilik, spiral-wound PVC membranları kullanılmıştır. Ünite, 8 inch iç çapında, 2 m uzunluğundadır. Torba filtrenin yerleştirildiği ünite ve ultrafiltrasyon ünitesi paslanmaz çelikten imal edilmiştir.

Ultrafiltrasyon işleminin ardından su kalitesinin üst seviyeye çıkartılması için, ultrafiltrasyon çıkış suları ters osmoz ünitesine sevk edilir (A). Ters osmoz, suyun içindeki istenmeyen tüm mineralleri sudan ayıran, saf su ve içme suyu teminine yönelik olarak kullanılan membran filtrasyon prosesinin adıdır. Bu sistemler çapraz akışlı olarak çalışırlar. Bilinen anlamda filtrasyon prosesi değildir. Çünkü membran üzerinde suyun geçişine izin veren gözenekler son derece ufaktır (Yaklaşık 1 mm'nin 2 000 000'da biri delik çapı). Böyle ufak bir gözenekten sadece su molekülleri ve bazı çok ufak inorganik moleküller geçebilmektedir. Diğer moleküller ise konsantre su fazında sistemden dışarı atılır. Bu işlem sonrası rafine edilen su pH ayarı yapıldıktan sonra deşarj olarak çıkış yapmaktadır. Ters osmoz ünitesinde kullanılan membranlar, kompozit poliamid PA malzemedен yapılmış ve Pure Aqua, USA'dan alınmış, kuyu suyu membranlarıdır. Membranların iç çapı 4 inch, uzunlukları 21 inch'tir. Membranların maksimum işletme sıcaklıkları 4,4 – 43 °C, basınçları ise 2 – 20 bardır.

Ters osmoz işlemine alternatif olarak, ultrafiltrasyon çıkış suları hidrojen peroksit dozaj pompası vasıtasıyla ultraviyole/hidrojen peroksit tankına yönlendirilebilir (B) ve bu tankta ultraviyole/hidrojen peroksit uygulanabilir. Bu işlem sonrası rafine edilen su, pH ayarı yapıldıktan sonra deşarj olarak çıkış yapmaktadır.

Ters osmoz işlemine bir diğer alternatif olarak, ultrafiltrasyon çıkış suları ultraviyole/ozon tankına yönlendirilebilir (C) ve bu tankta ultraviyole/ozon

uygulanabilir. Bu işlem sonrası rafine edilen su, pH ayarı yapıldıktan sonra deşarj olarak çıkış yapmaktadır.

Ters osmoz işlemine bir diğer alternatif olarak, ultrafiltrasyon çıkış suları ozon tankına yönlendirilebilir (D) ve bu tankta ozonlama uygulanabilir. Bu işlem sonrası rafine edilen su, pH ayarı yapıldıktan sonra deşarj olarak çıkış yapmaktadır.

Ters osmoza bir diğer alternatif olarak, ultrafiltrasyon çıkış suları hidrojen peroksit dozaj pompası vasıtasıyla ultraviyole/ozon/hidrojen peroksit tankına yönlendirilebilir (E) ve bu tankta ultraviyole/ozon/hidrojen peroksit uygulanabilir. Bu işlem sonrası rafine edilen su, pH ayarı yapıldıktan sonra deşarj olarak çıkış yapmaktadır.

Ters osmoz işlemine bir diğer alternatif olarak, ultrafiltrasyon işlemi çıkış suları aktif karbon içeren adsorpsiyon ünitesine yönlendirilebilir (F) ve bu üniteye adsorpsiyon işlemine tabi tutulabilir. Bu işlem sonrası rafine edilen su, pH ayarı yapıldıktan sonra deşarj olarak çıkış yapmaktadır.

Yağ ayırma sonucu kimyasal çöktürme tankı tabanında oluşan kimyasal çamurlar yağlı çamurlar içeriğinde bulunan zeytinyağının ayrılarak çamur terfi pompası vasıtasıyla geri kazanıma yönlendirilebilmesi amacıyla çamur yoğunlaştırma tankına alınır. Bir miktar yoğunlaşan çamurlar su miktarının azaltılması için filtre pres ünitesine iletilir ve bu üniteye filtrelenir. Sonrasında filtre pres ünitesinden çıkan süzüntü suları da dengeleme tankına geri döngü yapılır ve tekrar işleme alınır.

Pilot ölçekli atıksu arıtma tesisi ileri oksidasyon düzeneğinde kullanılan ozon jeneratöründeki ozon, %90 – 95 saflıkta oksijenden elde edilmekte ve soğutma işlemi, ozon jeneratörü içinde kapalı devre sağlanmaktadır. Ozon Jeneratörü, PLC kontrollü olup, suda çözülmüş ozon gazı düzeyi ayarlanabilmekte ve otomatik olarak tanktaki minimum ve maksimum ozon seviyeleri kontrol edilebilmektedir. Jeneratör 10 g/sa kapasiteli olup, kademe ayarlıdır ve tüplü tip ozon reaktörü içermektedir. Ozon jeneratörü beslemesi 220 V, 50 Hz.'tir. Ozon üretimi Corona Discharge yöntemi ile

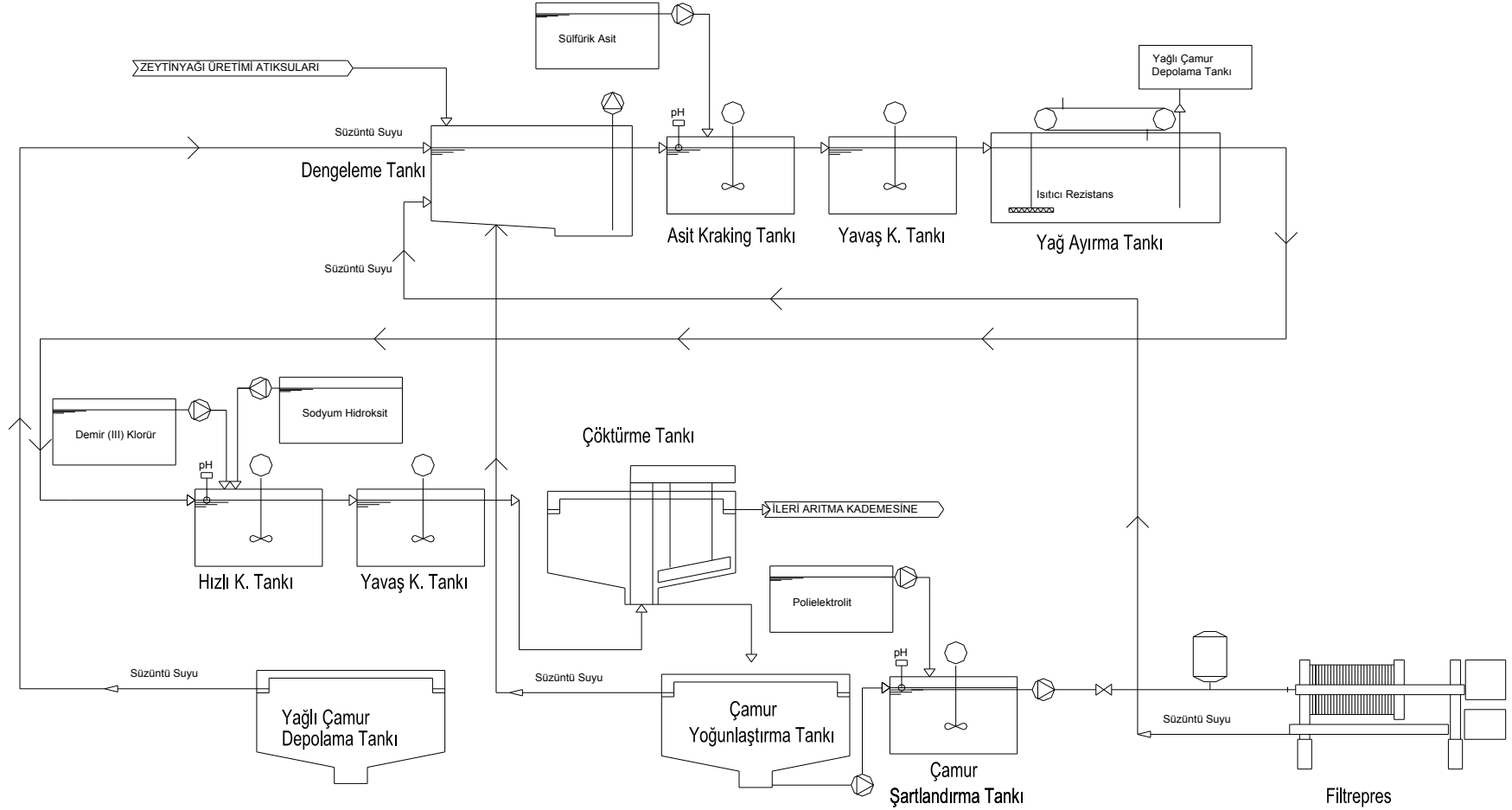
gerçekleştirilmektedir. Pilot ölçekli atıksu arıtma tesisinde kullanılan UV lambaların özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Pilot ölçekli atıksu arıtma tesisinde kullanılan UV lambaların özellikleri

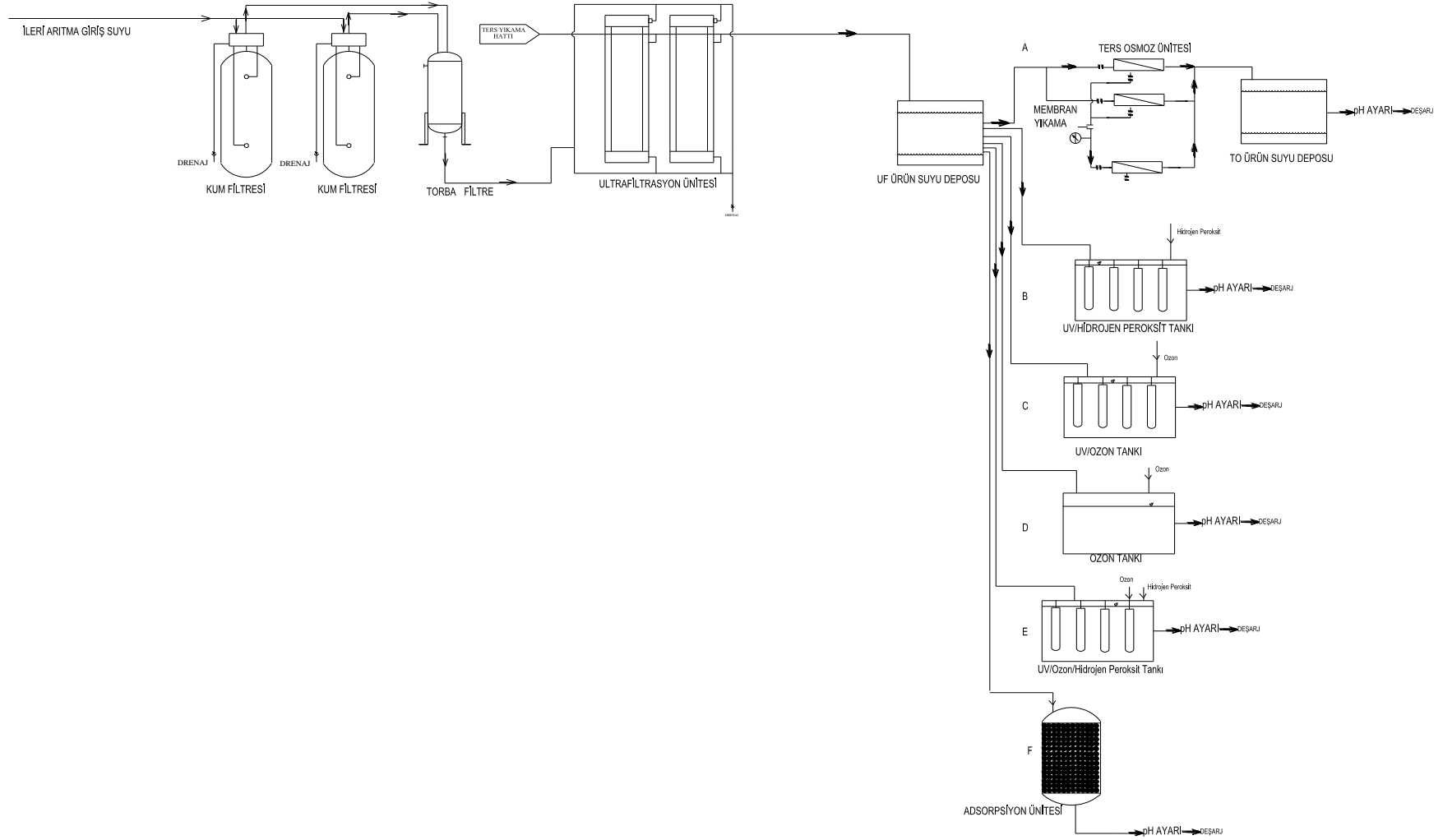
Genel Bilgiler	
Reaktör adedi	2
Hacim	53 L
İşletme basıncı	2 – 8 bar
Transmisyon oranı	%95
Bağlantı çapı	3”, Flanşlı
Paslanmaz Çelik Gövde	
Adet	2 X 1
Gövde uzunluğu	162 cm
Gövde çapı	20,4 cm
Gövde malzemesi	SS 316 Paslanmaz Çelik
Ultraviyole Lamba	
(Quartz cam kılıf içinde)	
Adet	2 X 2
Lamba gücü	750 Watt
Toplam lamba gücü	3 kW
Lamba modeli	orta basınçlı yüksek verimli amalgam UV lamba
UV dozajı	30 000 mikrowatt/cm ²
Dalga boyu	254 nm
UV lamba ömrü	9 000 saat
Lamba Devre Dışı Alarm Sistemi	
mevcut	
Elektrik Bilgileri	
Elektrik ihtiyacı	220 V/50 Hz/1 Ph



Şekil 3.5. Pilot ölçekli zeytin karasuyu arıtma tesisinin genel görünümü



Şekil 3.6. Pilot ölçekli zeytin karasuyu arıtma tesisi akım şeması



Şekil 3.6. Pilot ölçekli zeytin karasuyu arıtma tesisi akım şeması (devam)

3.1.6. Tyrosol Giderimine Yönelik Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Düzenek

Yurtdışında yapılan deneyler, Şekil 3.7.'de gösterilen UV düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Ahşaptan imal edilen bu düzenek, 0,94 m uzunluğunda, 0,53 m genişliğinde, 0,51 m derinliğindedir. Düzenekte 254 nm'lik pik emisyonu sahip, 15 W'lık iki adet UV lamba (Sankyo Denki, Japonya) kullanılmıştır. Lambalar 1'er cm aralıkla düzeneğin tavanına monte edilmiştir. İç ortam havasını homojenize etmek amacıyla arka yüzeye metal fan yerleştirilmiştir. Düzeneğin tavanından 0,43 m aşağıya monte edilen rafta, 0,1 m kalınlığındaki portatif sürgülü bir kapak vasıtasıyla deneyler kontrol edilmiştir. UV kaynağı ile raf arasındaki mesafe 0,43 m'dir. Numune 95 mm çapında 17 mm yüksekliğinde Fisher marka petri kaplarında hazırlanmış ve düzeneğin alt tabanına yerleştirilen manyetik karıştırıcının üstüne konulmuştur. Deneylerde numuneler eşit ışık şiddetine sahip ($0,1 \text{ mW/cm}^2$) noktaya yerleştirilerek, tüm deneylerin üç tekrarlı yapılması sağlanmıştır.



Şekil 3.7. Yurtdışı çalışmalarında kullanılan UV düzeneği

3.2. Yöntemler

Deneyleerde pH ölçümleri, PT-10 Sartorius marka pH metre cihazı ile yapılmıştır. Askıda katı madde, Standart Metotlar'da verilen 2540B yöntemi ile, KOİ, Standart Metotlar'da tanımlanan Kapalı Geri Akışlı, Titrimetrik Metot ile, yağ ve gres, Standart Metotlar'da verilen kısmi gravimetrik metot ile, TOK ölçümleri, Standart Metotlar'da verilen yüksek sıcaklıkta yakma yöntemi (5310 B) ile belirlenmiştir (APHA, AWWA, WEF 1998). Fenol ölçümleri Dr. Lange Kitleri kullanılarak (0,05 – 5 mg/L) UV – Spektrofotometrede (Hachlange Dr 5000) analiz edilmiştir.

3.2.1. Kalıntı Hidrojen Peroksitin Belirlenmesi

KOİ denemelerinden önce numunelerde hidrojen peroksit kalıntısının gözlenmesi için, Merck Merckoquant Peroxide Test kağıtları kullanılmıştır. MnO_2 ile muamelenin ardından test kağıtları üzerinde herhangi bir değişim gözlenmedikten sonra, KOİ ölçümleri yapılmıştır.

3.2.2. KOİ Gideriminin Enerji Maliyet Hesabı

Pek çok ileri oksidasyon prosesi elektrik enerjisi tüketen (UV lambalar gibi) ünitelerle donatılmaktadırlar. Bu nedenle bu prosesleri enerji-duyarlı prosesler olarak adlandırmak da mümkündür. Bu proseslerin elektrik enerjisi tüketimlerinin arıtma verimiyle ve dolaylı olarak da arıtma maliyetleri ile ilişkilendiren genel bir matematiksel ifadenin kullanımı önemlidir. Bunun için iki tanımlama uluslararası düzeyde kabul görmüştür. Birincisi birim giderilen kirleticinin kütesine karşılık harcanan elektrik enerjisinin ifadesi olan, birim kütle başına elektrik enerjisi sarfiyatı (EE/M), ikincisi ise birim arıtılan hacim başına sarf edilen elektrik enerjisi miktarıdır (EE/O) (Bolton 2001b, Yonar 2005).

EE/M değerinin hesaplanmasına ilişkin formülasyonlar kesikli işletilen reaktör sistemleri için aşağıdaki şekilde verilmiştir (Yonar 2005);

$$EEM = \frac{P \cdot t \cdot 10^6}{V (C_i - C_f)} \text{ (Kesikli Reaktörler)}$$

Burada;

P: İOP'de kullanılan kurulu güç (kW),

t: reaksiyon veya bekleme süresi (sa),

C_i: kirleticinin sistemdeki giriş konsantrasyonu (mg/L),

C_f: kirleticinin sistemdeki çıkış konsantrasyonu (mg/L),

V: reaktör hacmi (L),

EE/O değerinin hesaplaması da aynı şekilde kesikli olarak işletilen reaktör sistemleri için aşağıdaki şekilde verilmiştir;

$$EEO = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \log(C_i / C_f)} \text{ (Kesikli Reaktörler)}$$

Burada;

P: İOP'de kullanılan kurulu güç (kW),

t: reaksiyon veya bekleme süresi (sa),

C_i: kirleticinin sistemdeki giriş konsantrasyonu (mg/L),

C_f: kirleticinin sistemdeki çıkış konsantrasyonu (mg/L),

V: reaktör hacmi (L),

EE/M değeri daha çok küçük debili ve yüksek kirletici konsantrasyonlarına sahip atıksular, EE/O değeri ise yüksek debi ve düşük kirletici konsantrasyonlarına sahip atıksular için uygulanmaktadır. Bu çalışma kapsamında arıtılabilirliği araştırılan zeytin karasuyunun kirliliği oldukça yüksek ve atıksu debisi küçük olduğundan, EE/M değerlerinin hesaplanmasını sağlayan denklem esas alınmıştır.

3.2.3. Tyrosol Giderimine Yönelik Deneysel Çalışma Yöntemi

UV ışık şiddeti, KI/KIO₃ aktinometrisi (Rahn ve ark. 2003), ferrioksalat aktinometrisi (Murov ve ark. 1993) ve kalibre edilmiş radyometre (IL 1700, UV Process Supply, ABD) kullanılarak belirlenmiştir. UV dozunun hesaplanmasında, “ışık şiddeti × ışınlama zamanı” esas alınmıştır. Deneysel, pH 6,8’de, 10 mM fosfat tamponu kullanılarak üç tekrarlı olarak oda sıcaklığında yürütülmüştür. Deneysel pH ayarı, 10 mM K₂HPO₄ ve 10 mM KH₂PO₄ kullanılarak hazırlanan fosfat tampon çözeltisi ile yapılmıştır. UV lambalar deneysel başlamadan önce en az yarım saat süreyle ısıtılmıştır. Bütün stok çözeltiler taze olarak hazırlanmış ve kullanılmıştır. Numunedeki tyrosolün giriş konsantrasyonuna bağlı olarak UV sisteminde numunenin kalma süresi 35-142 dakika arasında değişmiştir. Deneysel başında belli bir miktar saf su petri kabına konulmuş, ardından istenen giriş konsantrasyonundaki tyrosol ve oksidant dozlanmış ve pH ayarı yapıldıktan sonra petri kabı, manyetik karıştırıcının üstüne konularak deney başlatılmıştır. Deney süresince homojenliği sağlamak için numune sürekli olarak karıştırılmıştır. Belli aralıklarla 0,1 ml alınan numuneye 0,1 ml metanol ilave edilerek hidroksil veya sülfat radikallerinin oluşumu engellenmiştir (Choi ve ark. 2007). Numuneler 0,25 ml insertlere konulduktan sonra, insertler 2 ml’lik vial şişelere yerleştirilmiş ve HPLC’de (Agilent 1100 Series, ABD) analiz edilmiştir. HPLC’de kullanılan kolon C18 (3.9 mm x 150 mm; Nova-Pak) olup, sıcaklık 25 °C’de tutulmuştur. Akış oranı 0,32 ml/dak, enjekte edilen miktar 20 µl’dir. Mobil faz 80:20% v/v of su:metanol’den oluşmaktadır. Kalıntı H₂O₂ miktarı Allen ve ark. 1952’nin, kalıntı PS/PMS miktarları ise Liang ve ark. 2008’nin belirledikleri yöntemle tespit edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Asit Kraking

Zeytin karasuyu yoğun olarak yağ içermesi nedeniyle, arıtılabilirlik çalışmalarının başında asit kraking işlemi uygulanmıştır. Bunun için öncelikle laboratuvar ölçekte, ham karasu örneklerinde H_2SO_4 ile asit kraking işlemi yapılmış ve karasuyun pH değeri 4,91'den 1'e indirilmiştir. Daha sonra karasudaki yağların kolayca üst fazdan sıyrılması için sıcak levha üzerinde 60 – 70 °C'ye kadar ısıtma gerçekleştirilmiş ve sıcaklık termometre yardımıyla ölçülmüştür. Isıtma işleminden sonra, karasuda bulunan yağlar üst tarafa toplanmıştır (Şekil 4.1.). Daha sonra üst sıvı fazdan yağlar sıyrılmış ve numune soğumaya bırakılmıştır. Soğuma gerçekleştikten sonra, numunede analizler yapılmıştır. Laboratuvar ölçekte yapılan asit kraking işlemi neticesinde elde edilen verimler Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde, KOİ'de %66, AKM'de %89, yağ-greste %96 ve fenolde %18 oranında giderme verimleri alındığı görülmektedir.



Şekil 4.1. Laboratuvar ölçekte yapılan asit kraking işleminde oluşan yağlar

Çizelge 4.1. Laboratuvar ölçekte yapılan asit kriting işlemi sonucunda elde edilen sonuçlar

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	Giderme verimi (%)
KOİ	mg/L	128 000	43 200 ± 624	66
AKM	mg/L	36 300	4 000 ± 180	89
Yağ-gres	mg/L	8 920	320 ± 36	96
Fenol	mg/L	3 440	2 810 ± 110	18
pH	-	4,91	1	-

Literatürde Kestioğlu ve ark. (2005) tarafından ham karasuda yapılan fizikokimyasal arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında uygulanan asit kriting işlemi neticesinde, pH değeri 2'nin altına indirilmiş ve KOİ'de %38, toplam fenolde %23, yağ-greste %99 oranında giderme verimleri elde edilmiştir. Evcil (2005) tarafından yapılan bir başka çalışmada, karasu örneklerinde HCl ile asit kriting işlemi uygulanmış ve karasuyun pH değeri 2'ye indirilmiştir. Bu işlem sonucunda %48 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir. Yalılı Kılıç ve ark. (2009) tarafından karasuda asit kriting işleminin uygulandığı bir başka çalışmada, H₂SO₄ kullanılarak karasuyun pH değeri 1,3'e indirilmiş ve bu işlem sonucunda KOİ'de %53, AKM'de %91, fenolde ise %31 oranlarında giderim elde edilmiştir. Kiril Mert ve ark. 2010 tarafından H₂SO₄ kullanılarak yapılan asit kriting işlemi neticesinde, pH değeri 2'nin altına indirilmiş ve bu işlemle KOİ'de %46, fenolde %37, yağ-greste %94, AKM'de %92 oranlarında verim alınmıştır.

Literatürde asit kriting yapılan çalışmalarda elde edilen KOİ giderim verimleri ile, laboratuvar ölçekte yapılan asit kriting işlemi sonucunda elde edilen KOİ giderim verimleri arasında oldukça yüksek oranda farklılık bulunmaktadır. Bunun nedeninin asit kriting işlemi sonrasında yağ ayırma ünitesinde uygulanan ısıtma işlemi olduğu düşünülmektedir. Literatürde asit kriting yapılan çalışmaların hiç birinde, asit kriting işleminden sonra ısıtma işlemi uygulanmamıştır. Bu çalışmada yapılan asit kriting işleminden sonra yağ sıyırma ünitesinde ısıtmanın uygulanması ile karasudan yağ ayırma veriminin artması sağlanmakta ve bu da çalışmaya orijinallik katmaktadır.

Buradan yola çıkılarak, laboratuvar ölçeğinde ham karasuda H₂SO₄ ile yapılan asit kraking işleminden elde edilen verime göre, pilot ölçekli arıtma tesisinde uygulama yapılmıştır. Ancak pilot ölçekli tesiste asit kraking işlemi pH=2 – 3’de yapılmıştır. Bunun nedeni, pH değerinin 4,91’den 1’e indirilmesi için gereken asit miktarı ile, 2 – 3’e indirilmesi için gereken asit miktarı arasında oldukça yüksek oranda farkın bulunmasıdır. Bu miktarın sisteme getirdiği maliyet, laboratuvarında küçük ölçekte yapılan çalışmalarda önemli düzeyde olmayabilir, ancak pilot ölçekte ve gerçek saha uygulamalarında ciddi maliyetlere neden olabilmektedir.

Pilot ölçekte, 8 m³ kapasiteli dengeleme tankında kirlilikler dengelendikten sonra karasu, asit kraking tankına alınmıştır. Burada teknik H₂SO₄ ilavesiyle karasuyun pH değeri 4,91’den 2 – 3’e düşürülmüş ve asitle muamele edilen atıksular kendi akışı ile yavaş karıştırma ünitesine alınarak, yavaş karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Buradan sonra karasu numuneleri, yağların üst sıvı fazdan kolayca ayrılması için, üç bölmeli olarak yapılan yağ ayırma ünitesine alınmıştır. Bu ünite, laboratuvar ölçeğinde yapıldığı gibi 60 – 70 °C’ye kadar ısıtma gerçekleştirilmiş ve yağlar manuel olarak üst fazdan toplanmıştır. Asit kraking işlemi sonucunda karasu numunelerinde yapılan analizlerin sonucu Çizelge 4.2.’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Pilot ölçekte yapılan asit kraking işlemi sonucunda elde edilen sonuçlar

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	Giderme verimi (%)
KOİ	mg/L	128 000	35 200 ± 730	73
AKM	mg/L	36 300	3 700 ± 190	90
Yağ-gres	mg/L	8 920	440 ± 34	95
Fenol	mg/L	3 440	2 710 ± 75	21
TOK	mg/L	26 400	7 150 ± 92	73
pH	-	4,91	2-3	-

Çizelge 4.2. incelendiğinde, pilot ölçekte yapılan asit kraking işlemi sonucunda KOİ 128 000 mg/L’den 35 200 mg/L’ye %73’lük verimle, AKM 36 300 mg/L’den 3 700 mg/L’ye %90’lık verimle, yağ-gres 8 920 mg/L’den 440 mg/L’ye %95’lik verimle, fenol 3 440 mg/L’den 2 710 mg/L’ye %21’lik verimle indirilmiştir.

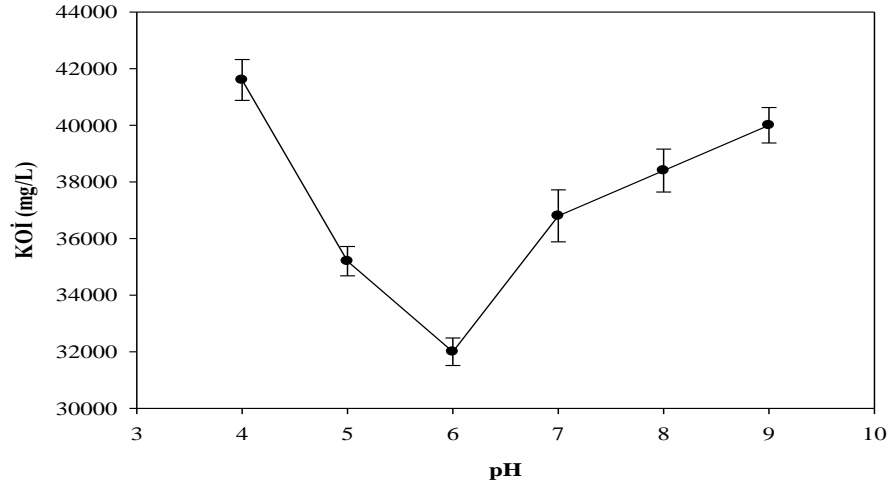
Pilot ölçekli çalışma kapsamında elde edilen KOİ giderme verimi, hem laboratuvar ölçekte yapılan asit kriting işlemi sonucunda elde edilen sonuca göre, hem de literatürde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara oranla daha yüksek bulunmuştur. Bunun bir nedeninin, literatürde karasuda asit kriting işleminin uygulandığı çalışmaların hepsinin laboratuvar ölçekte olmaları ve gerçek saha uygulamalarının bulunmaması olabilir. Ancak her zaman ve koşulda pilot ölçekte yapılan çalışmalarda elde edilen verimler laboratuvar ölçekte elde edilen verimlerden yüksek olmayabilir. Bazı durumlarda laboratuvar ölçekte yapılan çalışmalarda daha iyi verimler alınabilir. Burada çalışmanın yapıldığı gündeki atmosferik koşullar, reaktör özellikleri, akım koşulları ve atıksuyun karakterizasyonu etkili olabilir. Diğer bir nedeni ise, ham karasuyun pH değerinin asit kriting işlemi ile hangi pH değerine kadar indirildiğidir. Örneğin, asit kriting işleminde H₂SO₄'in kullanıldığı çalışmalardan birinde pH değeri 1,3'e indirilerek KOİ'de %53 oranında verim alınırken (Yalılı Kılıç ve ark. 2009), diğer çalışmada pH değeri 2'nin altına indirilerek KOİ'de %38 oranında verim alınmıştır (Kestioğlu ve ark. 2005). Diğer bir neden olarak ise, bu pilot ölçekli çalışmada asit kriting işlemi sonrasında uygulanan ısıtma işlemi olabileceği düşünülmektedir. Isıtma işlemi ile, yağların üst faza çıkması sağlanmakta ve yağların sıyrılması neticesinde KOİ değerinde, ısıtma işleminin uygulanmadığı duruma göre daha fazla düşüş sağlanmaktadır. Bu çalışmada laboratuvar ölçekte yapılan asit kriting işleminde elde edilen verimler ile, pilot ölçekte yapılan asit kriting işleminde elde edilen verimler arasında farklılık söz konusudur. Özellikle KOİ'de elde edilen giderim verimi, pilot ölçekte daha yüksek bulunmuştur. Diğer parametreler için elde edilen giderim farklılıkları önemsenmeyecek düzeydedir.

4.2. Kimyasal Arıtılabilirlik Çalışmaları

Asit kriting işlemi uygulanan ve yağı sıyrılan karasu numunelerinde, laboratuvar ölçekte alüm ve FeCl₃ ile kimyasal arıtılabilirlik çalışması gerçekleştirilmiştir. %10'luk alüm ve %10'luk FeCl₃ ile yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında, 1 litrelik beherlere 500 ml atıksu konmuş, 5 dakika hızlı karıştırma (80 – 100 dev/dak), 30 dakika yavaş karıştırma (30 – 45 dev/dak) yapılan atıksu numuneleri 2 saat dinlendirilmiştir. Atıksuyun pH'ı 1 N NaOH ve 1 N H₂SO₄ ile ayarlanmıştır.

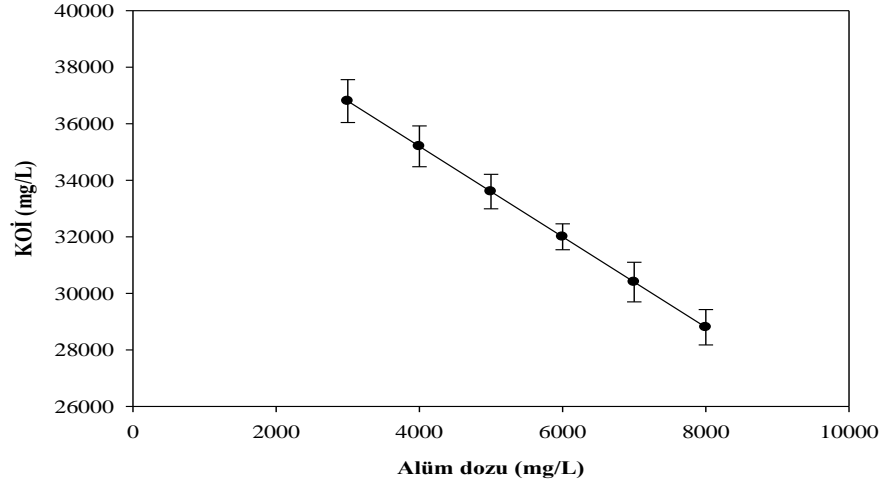
4.2.1. Alüm ve FeCl₃ ile Yapılan Kimyasal Arıtılabilirlik Çalışması

Optimum pH değerinin belirlenmesi aşamasında, atıksuyun pH'ı 4, 5, 6, 7, 8 ve 9'a ayarlanmış ve 2 000 mg/L %10'luk alüm dozlanmıştır. Yukarıda belirtildiği şekilde yapılan kimyasal arıtma sonucunda üst sıvı fazda KOİ parametresi analizlenmiş ve bulunan sonuçlar Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



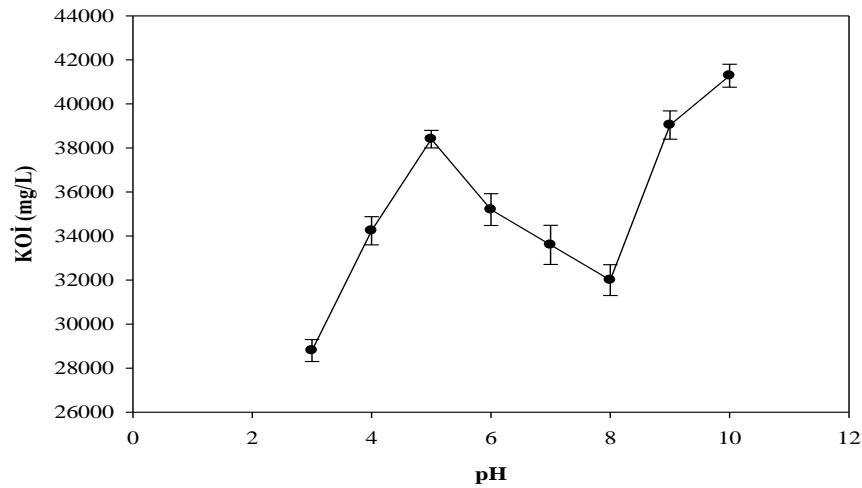
Şekil 4.2. Alümlle yapılan kimyasal arıtmada pH optimizasyonunda elde edilen sonuçlar

Yukarıdaki şekilden alümlle yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, en yüksek KOİ gideriminin pH=6'da gerçekleştiği görülmektedir. Alümlle yapılan optimum dozun belirlenmesi çalışmasında, asit kraking çıkışından alınan numunenin pH değeri 1 N NaOH ile 6'ya ayarlanmış ve 3 000 mg/L, 4 000 mg/L, 5 000 mg/L, 6 000 mg/L, 7 000 mg/L ve 8 000 mg/L %10'luk alüm dozlanarak, aynı şekilde kimyasal arıtma yapılmıştır. Üst sıvı fazda KOİ parametresi analizlenerek, elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.'te gösterilmiştir. Bu şekilden, en yüksek KOİ gideriminin 8 000 mg/L alüm dozunda elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.3. Alümlü yapılan kimyasal arıtmada doz optimizasyonunda elde edilen sonuçlar

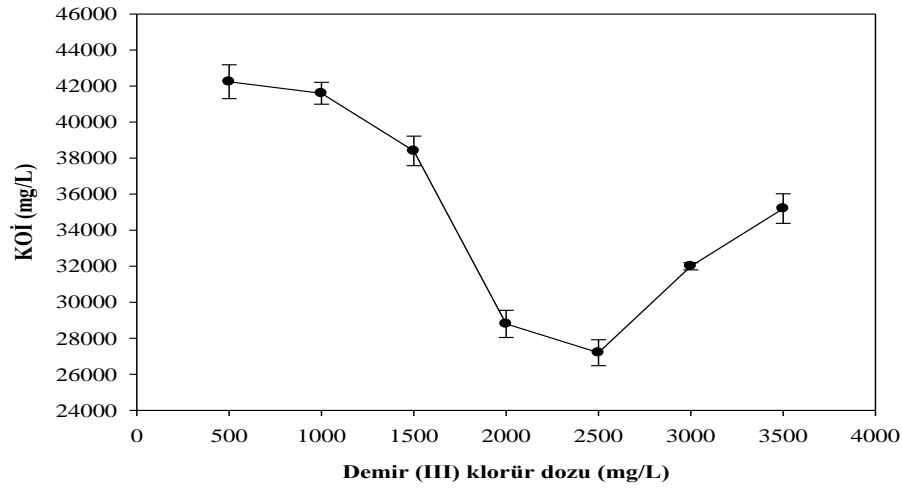
Alümlü yapılan kimyasal arıtmaya alternatif olarak $FeCl_3$ ile de kimyasal arıtma yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. $FeCl_3$ ile yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, optimum pH değerinin belirlenmesinde, atıksuyun pH'ı 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10'a ayarlanmış ve 2 000 mg/L %10'luk $FeCl_3$ dozlanmıştır. Yukarıda belirtildiği şekilde yapılan kimyasal arıtma sonucunda üst sıvı fazda KOİ parametresi analizlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. $FeCl_3$ ile yapılan kimyasal arıtmada pH optimizasyonunda elde edilen sonuçlar

Yukarıdaki şekilden $FeCl_3$ ile yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, en yüksek KOİ gideriminin pH=3'te gerçekleştiği görülmektedir. $FeCl_3$ ile yapılan optimum dozun

belirlenmesi çalışmasında, asit kraking çıkışından alınan numunenin pH değeri 1 N NaOH ile 3'e ayarlanmış ve 500 mg/L, 1 000 mg/L, 1 500 mg/L, 2 000 mg/L, 2 500 mg/L, 3 000 mg/L ve 3 500 mg/L %10'luk FeCl₃ dozlanarak, aynı şekilde kimyasal arıtma yapılmıştır. Üst sıvı fazda KOİ parametresi analizlenerek, elde edilen sonuçlar Şekil 4.5.'te gösterilmiştir. Bu şekil incelendiğinde, en yüksek KOİ gideriminin 2 500 mg/L FeCl₃ dozunda elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.5. FeCl₃ ile yapılan kimyasal arıtma doz optimizasyonunda elde edilen sonuçlar

Laboratuvar ölçekte alüm ve FeCl₃ ile yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarının sonuçları karşılaştırıldığında, pH=6'da 8 000 mg/L alüm dozunda elde edilen KOİ giderme verimi %33 iken, pH=3'te 2 500 mg/L FeCl₃ dozunda elde edilen KOİ giderme verimi %37 oranındadır. Bu iki verim değerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ancak, koagülant dozları arasında oldukça yüksek miktarda fark bulunmaktadır. Kimyasal arıtmada 2 500 mg/L FeCl₃ kullanılması durumunda, hem daha az çamur oluşacak, hem de çamurun bertarafı daha kolay olacak ve bertaraf maliyeti düşecektir. Ayrıca daha iyi giderim verimi sağlanacaktır. Bu bakımdan, 2 500 mg/L FeCl₃ dozu optimum koagülant dozu olarak uygun bulunmuş ve pilot ölçekli tesiste yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında da bu koagülant dozu kullanılmıştır.

Laboratuvar ölçekte 2 500 mg/L FeCl₃ ile yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3.'te verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde, AKM'de %69, yağ-greste %44, fenolde ise %88 oranında verim alındığı görülmektedir.

Çizelge 4.3. Laboratuvar ölçekte FeCl₃ ile yapılan kimyasal arıtmada elde edilen sonuçlar

Parametre	Birim	Değer	Giderme Verimi (%)
KOİ	mg/L	27 200 ± 721	37
AKM	mg/L	1 250 ± 167	69
Yağ-gres	mg/L	180 ± 20	44
Fenol	mg/L	332 ± 4,5	88

Pilot ölçekli arıtma tesisinde asit kraking işlemi uygulanan karasulara, laboratuvar ölçekte yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışması sonucunda belirlenen FeCl₃ ile kimyasal arıtma yapılmıştır. Atıksuyun kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında, pH=3'te 2 500 mg/L dozunda FeCl₃ kullanılmıştır. Atıksuyun pH'ını 3'e yükseltmek için %25'lik NaOH kullanılmıştır. FeCl₃'ün ilavesinden sonra atıksu, 120 devir/dak. hızla 5 dakika hızlı, 30 devir/dak. hızla 30 dakika yavaş karıştırılmıştır. Daha sonra atıksu 1 saat çökmeye bırakılmış ve iyi bir çökeltme gözlenmiştir. Kimyasal arıtma sonunda atıksuda yapılan analizlerin sonucu Çizelge 4.4.'te verilmiş ve elde edilen numune Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Pilot ölçekte FeCl₃ ile yapılan kimyasal arıtmada elde edilen sonuçlar

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	Giderme verimi (%)
KOİ	mg/L	35 200	18 880 ± 430	46
AKM	mg/L	3 700	200 ± 10	95
Yağ-gres	mg/L	440	240 ± 5	45
Fenol	mg/L	2 710	284 ± 6,5	90
TOK	mg/L	7 150	4 700 ± 20	34
pH	-	2-3	3	-

Çizelge 4.4.'e göre; pilot ölçekte kimyasal arıtma neticesinde, KOİ'de %46, AKM'de %95, yağ-greste %45 ve fenolde %90 oranlarında giderme verimleri elde edilmiştir. Pilot ölçek kimyasal arıtma çıkış sonuçları ile laboratuvar ölçek kimyasal arıtma çıkış sonuçları karşılaştırıldığında, pilot ölçekte elde edilen verimlerin laboratuvar ölçekte elde edilen verimlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Laboratuvar ölçekte yapılan çalışmalar pilot ölçekli çalışmalara ön hazırlık mahiyetindedir ve pilot ölçekte yapılan çalışmalar gerçek saha uygulamalarına daha yakın sonuçlar vermektedir.



Şekil 4.6. Kimyasal arıtma sonunda elde edilen numune

Literatürde karasuda alüm veya FeCl_3 ile yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışma sayısı yok denecek kadar azdır. Bu çalışmaya benzer şekilde Kestioglu ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, karasuda ilk olarak asit kreaking uygulanmış, karasuyun pH değeri 2'nin altına indirilmiş ve asit kreaking ardından alüm ve FeCl_3 ile koagülasyon yapılmıştır. pH=8'de, 6 000 mg/L alüm dozunda uygulanan koagülasyon sonucunda KOİ'de %94, fenolde %91 oranlarında giderme verimleri alınırken, pH=8'de 3 000 mg/L FeCl_3 dozunda uygulanan koagülasyon sonucunda KOİ'de %95, fenolde %90 oranlarında giderme verimleri alınmıştır. Yalılı Kılıç ve ark. (2009) tarafından yapılan bir başka çalışmada, asit kreaking işleminin ardından uygulanan kimyasal arıtmada, FeCl_3 ile birlikte Chitosan ve SDS (Sodyum dodesil sülfat) kullanılmış ve KOİ'de %85 oranında verim alınmıştır. Bu çalışmada FeCl_3 dışında iki farklı koagülantın kullanılmasının da alınan verim üzerinde etkileri söz konusudur. Yapılan bu pilot ölçekli arıtılabilirlik çalışmasında asit kreaking ardından uygulanan FeCl_3 ile koagülasyon neticesinde ham suya göre KOİ'de %85, fenolde %92 oranlarında verim alınmıştır. Elde edilen bu verimler, literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında çok farklılık göstermemektedir. Çalışmalarda KOİ'de elde edilen %10'luk verim farkının, karasuyun karakterinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Arıtılabilirlik çalışmalarında aynı yöntemler uygulansa bile, aynı verimlerin alınması söz konusu

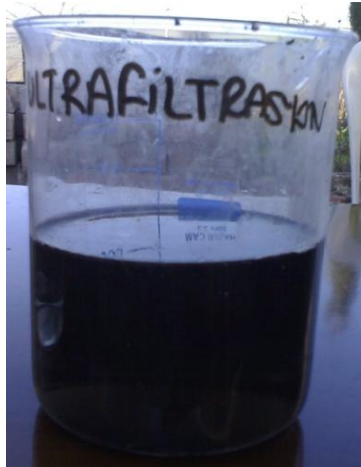
olmayabilir. Atıksuyun karakteri, mevsimsel etkiler, atmosferik koşullar, reaktör özellikleri, analiz şartları, analizi yapan kişi vb. alınan verim üzerinde etki edebilir.

4.3. Mikrofiltrasyon, Ultrafiltrasyon ve Ters Osmoz Pilot Arıtma Ünitelerinin Çalıştırılması

Kimyasal çöktürme çıkış suları, basınçlı kum filtresinden geçirildikten sonra, torba filtreden geçirilmiş ve daha sonra ultrafiltrasyon ünitesine verilerek, kirliliklerin azaltılması sağlanmıştır. Ultrafiltrasyon ünitesi çıkışında elde edilen atıksu Şekil 4.7.'de gösterilmiş ve bu atıksu numunelerinde yapılan analizlerin sonucu Çizelge 4.5.'te verilmiştir. Bu çizelgeye göre, ultrafiltrasyondan geçirilen karasuda, KOİ %81, AKM %100, yağ-gres %100 ve fenol %96 oranlarında giderilmiştir.

Çizelge 4.5. Ultrafiltrasyon ünitesinde elde edilen sonuçlar

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	Giderme verimi (%)
KOİ	mg/L	18 880	3 568 ± 124	81
AKM	mg/L	200	-	100
Yağ-gres	mg/L	240	-	100
Fenol	mg/L	284	11,4 ± 0,13	96
TOK	mg/L	4 700	815 ± 15	83



Şekil 4.7. Ultrafiltrasyon ünitesi çıkışında elde edilen numune

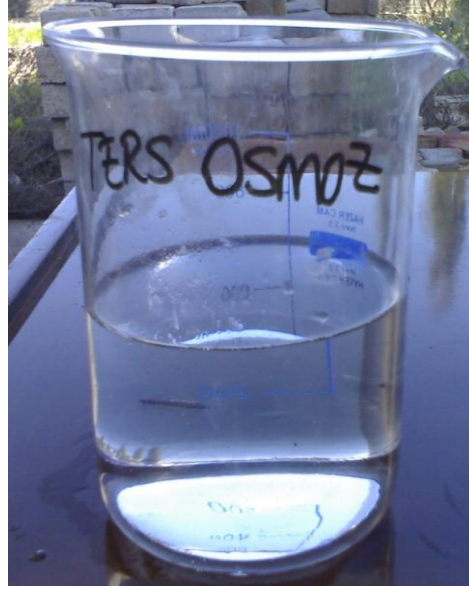
Drouiche ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada, 30 000 mg/L KOİ değerine sahip olan karasuda uygulamış oldukları ultrafiltrasyon prosesi ile KOİ değerini 1 800 mg/L'ye kadar indirmişler ve %94 oranında verim elde etmişlerdir. Ultrafiltrasyon prosesinin kullanıldığı bir başka çalışmada, filtrasyon ön arıtımı olmaksızın doğrudan ham atıksuya uygulanmış ve %90 oranında KOİ giderme verimi sağlanmıştır (Oktav Akdemir ve Ozer 2008). Pilot ölçekli deneysel bir düzeneğin kullanıldığı bir başka çalışmada, polimerik membran türü ile KOİ'de %85-90 seviyelerinde verim alınmıştır (Mameri ve ark. 2000). Santrifüjle ön arıtımı yapılan karasuyun, flat-sheet türü ultrafiltrasyon membrandan geçirilmesiyle ise, KOİ %90 oranında giderilmiştir (Turano ve ark. 2002).

Bu çalışmada elde edilen %81 oranındaki KOİ giderme veriminin, literatürdeki çalışmalarda elde edilen verimlere yakın olduğu görülmektedir. Ultrafiltrasyon membranları, askıda katıları gidermede başarılı iken, çözünmüş organik maddeleri giderme açısından zorlanmaktadır (Oe ve ark. 1996). Dolayısıyla KOİ'de elde edilen giderim verimi, AKM'de elde edilen giderim verimine oranla düşük kalmıştır.

Ultrafiltrasyon ünitesinin ardından karasu numunelerinin kalitesini iyileştirmek için ultrafiltrasyon çıkış suları ters osmoz ünitesinden geçirilmiştir. Ters osmoz ünitesi çıkışında elde edilen numune Şekil 4.8.'de gösterilmiş ve atıksu numunelerinde yapılan analizlerin sonucu Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Karasuyun ultrafiltrasyondan sonra ters osmoz prosesiyle arıtılması neticesinde, KOİ konsantrasyonu 256 mg/L'ye düşmüştür. SKKY Tablo 5.5.'de verilen zeytinyağı ve sabun üretimi ile katı yağ rafinasyonunu içeren gıda sanayileri için KOİ deşarj kriteri 250 mg/L, yağ-gres deşarj kriteri ise 60 mg/L'dir. Bu tabloya göre fenol için herhangi bir kriter belirtilmemiştir. Yağ-gres kriteri zaten ultrafiltrasyon ünitesi çıkışında sağlanmıştır. KOİ ise, ultrafiltrasyon ünitesinden sonra ters osmozla %93 oranında giderilmiş ve 256 mg/L değerine kadar indirilmiştir. Bu değer SKKY'nin istediği deşarj kriterini sağladığı söylenebilir. 6 mg/L'lik bir fark kabul edilebilir bir değerdir. Fenolde elde edilen verim ise, %97'dir. Ters osmoz çıkış suları renksiz, tuzlardan arınmış ve çok düşük konsantrasyonda fenol içermektedir. Bu haliyle ters osmoz çıkış suları, yeniden kullanılabilir özellik taşımaktadır.

Çizelge 4.6. Ters osmoz ünitesinde elde edilen sonuçlar

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	Giderme verimi (%)
KOİ	mg/L	3 568	256 ± 14	93
AKM	mg/L	-	-	-
Yağ-gres	mg/L	-	-	-
Fenol	mg/L	11,4	0,331 ± 0,003	97



Şekil 4.8. Ters osmoz ünitesi çıkışında elde edilen numune

4.4. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Laboratuvarda Yapılan İleri Oksidasyon Çalışmaları

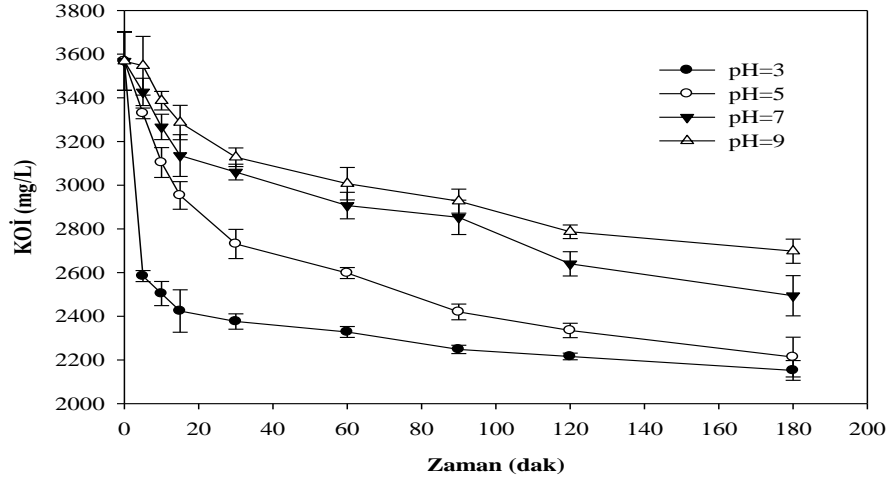
Pilot ölçekli zeytin karasuyu arıtma tesisi ultrafiltrasyon çıkış suları üzerinde, hem laboratuvarda hem de pilot ölçekli sistemde ileri oksidasyon prosesleriyle (H_2O_2/UV , O_3/UV , yüksek pH'ta ozonlama, $O_3/H_2O_2/UV$) denemeler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmiştir. Laboratuvarda yapılan denemelerde, optimum pH değerleri ve H_2O_2 dozları belirlenmiş, belirlenen bu pH değerleri ve H_2O_2 dozları pilot ölçekte yapılan denemelerde doğrudan atıksuya uygulanmıştır.

4.4.1. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Yapılan H₂O₂/UV Prosesi

4.4.1.1. pH'm ve H₂O₂ Dozunun H₂O₂/UV Prosesi Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi

Ultrafiltrasyon çıkış sularında laboratuvarında mevcut ileri oksidasyon düzeneğinde ilk olarak H₂O₂/UV prosesi uygulanmıştır. Öncelikle bu proseste pH optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiş, daha sonra doz optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bunun için atıksuyun pH değeri 3, 5, 7 ve 9'a ayarlanmış ve 600 mg/L H₂O₂ ilave edilerek sistem çalıştırılmıştır. Materyal ve Yöntem Bölümü'nde açıklandığı şekilde deney yapılmıştır. Bu proseste yapılan pH optimizasyon çalışmasında elde edilen sonuçlar Şekil 4.9.'da gösterilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, asidik pH değerlerinde prosesin giderim veriminin, bazik pH değerlerine göre daha iyi seyrettiği görülmektedir. pH optimizasyon çalışmasında, bu proses için optimum pH değerinin 3 olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu pH değeri, literatürde yapılan çalışmalarda belirtilen aralıklara çok yakındır (Arslan ve Akmehmet Balcioğlu 1999, Azbar ve ark. 2004b, Kestioğlu ve ark. 2005, Muruganandham ve Swaminathan 2006, Yonar ve ark. 2006, Zayas ve ark. 2007, Garcia ve ark. 2007).

Bu proseste en yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği pH değeri olan 3 değeri, H₂O₂ dozunun bu proses üzerindeki etkisinin belirlenmesi çalışmasında ve pilot ölçekli H₂O₂/UV çalışmasında esas alınmıştır.



Şekil 4.9. H₂O₂/UV prosesinde pH optimizasyonunda elde edilen sonuçlar (CH₂O₂= 600 mg/L, Co_{KOI} = 3 568 mg/L, UVdozu = 16 W.sa)

Asidik pH değerinden bazik pH değerine doğru gidildiğinde, H₂O₂/UV prosesinin verimi azalmaktadır. Bunun nedeni bazik pH değerlerinde ortamda görülmeye başlayan alkalinitedir. Yüksek pH değerlerinde suda bulunan karbonat ve bikarbonat alkalinitesi, hidroksil radikallerine avcı etkisinde bulunmaktadır. Yani, hidroksil radikallerinin organik maddeyle reaksiyona girmesini engelleyerek, kendileri hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmektedirler. Sudaki karbonat ve bikarbonat iyonları, hidroksil radikalleri ile aşağıda verilen reaksiyonlar gereği CO₃⁻ radikalini oluştururlar. Bu radikal hidroksil radikalinden daha az reaktiftir (Andreozzi ve ark. 1999).



Ayrıca, zayıf bir asit olan H₂O₂'in düşük pH değerlerinde oldukça stabil olması, yüksek pH'larda ise hidroperoksit (HO₂⁻) ve hidrojen (H⁺) iyonlarına (pKa=11,8) dissosiyasyonu nedeniyle, alkali ortamda organik madde ile reaksiyona girecek HO[·] radikallerinin üretiminin artan pH ile azalması beklenmektedir. Öte yandan, HO₂⁻ molar ekstnsiyon katsayısının (240 M⁻¹cm⁻¹), H₂O₂ (19.6 M⁻¹cm⁻¹)'inkinden yaklaşık olarak 10 kat fazla olması, HO₂⁻ anyonlarının daha fazla UV-C ışığı absorblamasına ve radikal

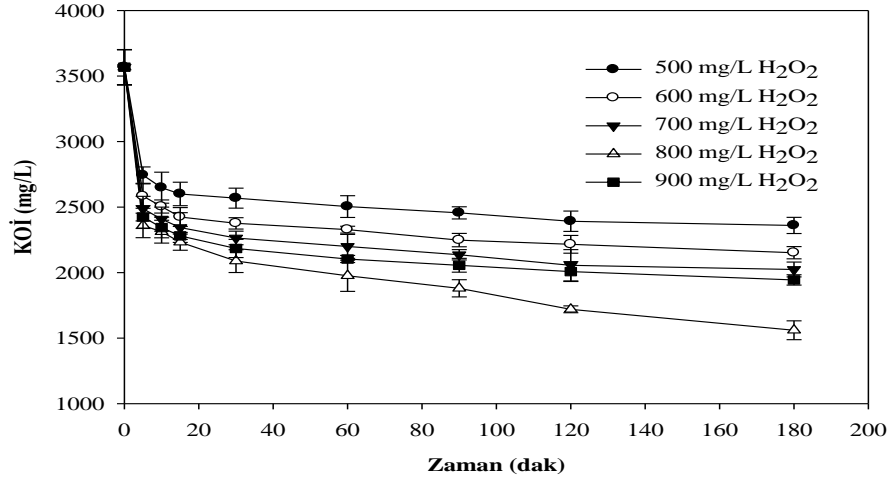
üretimi için gerekli olan H₂O₂'in UV-C absorpsiyon oranının azalmasına da neden olur (Arslan-Alaton ve Erdinç 2006).

H₂O₂/UV prosesinde pH optimizasyonunun ardından ikinci aşamada, optimum H₂O₂ dozu belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için ultrafiltrasyon çıkış sularının pH değeri 3'e ayarlandıktan sonra, 500 mg/L, 600 mg/L, 700 mg/L, 800 mg/L ve 900 mg/L dozlarında H₂O₂ ilave edilerek benzer şekilde sistem 3 saat boyunca çalıştırılmıştır. Yapılan deney neticesinde, elde edilen KOİ giderimleri en yüksek KOİ gideriminin 800 mg/L H₂O₂ dozunda elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.10.). Şekil 4.10.'dan H₂O₂ dozları arasında, KOİ giderme verimi açısından çok büyük farklılık görülmemekle birlikte, H₂O₂'nin dozu arttıkça, KOİ giderme veriminin de arttığı, ancak H₂O₂ dozu 900 mg/L'ye yükseltildiğinde, KOİ gideriminin azaldığı açıkça görülmektedir.

H₂O₂/UV prosesinde H₂O₂ dozunun fazlası giderme verimi üzerinde olumsuz etkiler yaratır. Bunun nedeni, hidroksil radikalleri ile fazla H₂O₂'in reaksiyonu sırasında meydana gelen HO₂' radikalleridir (Denklem 4.3). Bu radikalın oksidasyon potansiyeli hidroksil radikaline göre daha düşüktür ve bu nedenle prosesin verimi olumsuz olarak etkilenmektedir (Azbar ve ark. 2004b).



Giderim verimleri açısından incelendiğinde, 500, 600, 700, 800 ve 900 mg/L'lik H₂O₂ dozlarında elde edilen giderme verimleri sırasıyla, %34, %40, %43, %56, %46 oranlarındadır. Bu oranlar ileri oksidasyon proseslerinde elde edilen giderme verimleri için oldukça düşük sayılmaktadır. Bu çalışmada KOİ giderimi zamanla artmaktadır, ancak istenen düzeyde değildir. Giderim verimini arttırmak için, deneysel düzenekte süreyi arttırma ya da daha güçlü lambalarla çalışma yoluna gidilebilir. Yine bu süreçte 180 dakika sonunda elde edilen fenol giderimleri Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Fenol giderme verimleri aynı H₂O₂ dozları için, sırasıyla %71, %73, %74, %76, %75 olarak elde edilmiştir. 3 saat sonunda TOK değeri 327 mg/L'ye indirilebilmiş ve %60 oranında giderme verimi alınmıştır.



Şekil 4.10. H₂O₂/UV prosesinde doz optimizasyonunda elde edilen sonuçlar

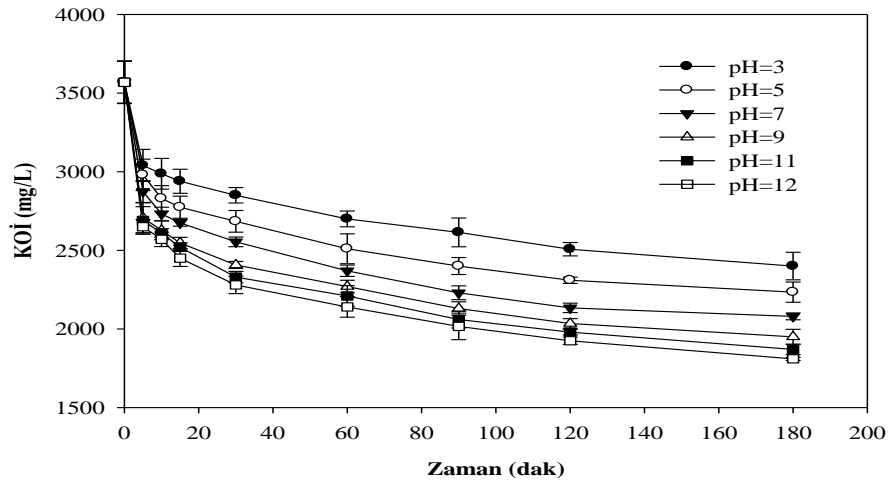
Çizelge 4.7. H₂O₂/UV prosesinde fenol gideriminde elde edilen sonuçlar (Θ=180 dak.)

H ₂ O ₂ Dozu (mg/L)	Fenol (mg/L)
500	3,25 ± 0,017
600	3,075 ± 0,027
700	3,01 ± 0,036
800	2,76 ± 0,096
900	2,9 ± 0,02

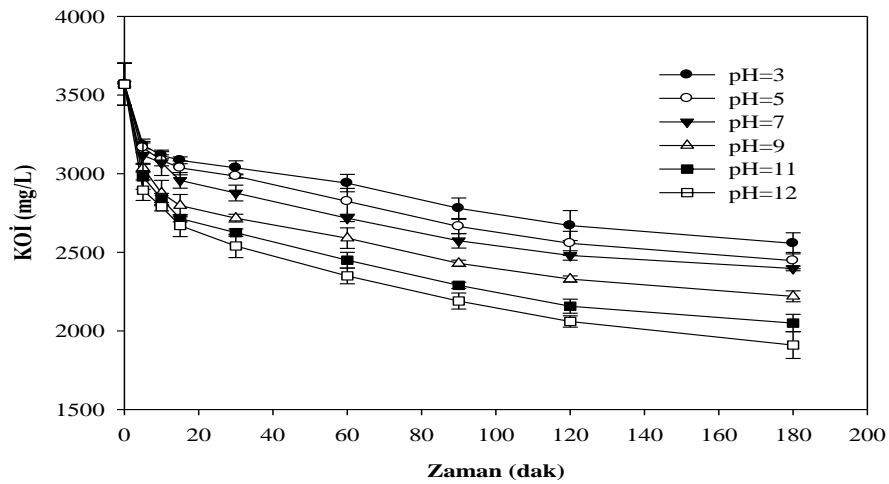
4.4.2. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Yapılan O₃/UV Prosesi

Homojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri içerisinde yer alan bir diğer proses, O₃/UV prosesidir. Bu processte ultrafiltrasyon çıkış suları üzerinde laboratuvarında mevcut ileri oksidasyon düzeneğinde, pH'nın sistem üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için atıksuyun pH değeri 3, 5, 7, 9, 11 ve 12'ye ayarlanmış ve sistem 3 saat boyunca çalıştırılmıştır. Daha önceki bölümde anlatıldığı gibi deney yapılmıştır. Ozon jeneratörünün saatlik debisi 60 L/sa olacak şekilde sabitlenmiş ve bu şekilde tüm deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Ozon jeneratörünün saatlik ozon üretim kapasitesi iodometrik titrasyon yöntemiyle 0,208 g O₃/sa olarak belirlenmiştir (IOA 1987). Ozon çıkış konsantrasyonu ozonlama denemelerinin yapıldığı düzenekte %2 KI çözeltisi bulunan gaz yıkama şişeleri vasıtasıyla belirlenmiştir. Toplam uygulanan ozon dozu 0,38 mg O₃/mg KOİ₀ olarak belirlenmiştir.

Deney sonunda bazik pH değerlerinde elde edilen giderme verimlerinin asidik pH değerlerinde elde edilen giderme verimlerine oranla daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.11.). O₃/UV prosesine ilave olarak, aynı koşullarda suya sadece ozon verilerek te benzer denemeler gerçekleştirilmiş ve elde edilen bulgular Şekil 4.12.'de grafiğe aktarılmıştır. Benzer şekilde bu proste de bazik pH değerlerine doğru gidildiğine elde edilen verim değeri yükselmektedir. Bu iki proses elde edilen verimler açısından karşılaştırıldığında ise, ozonlama prosesinde elde edilen verimlerin O₃/UV prosesinde elde edilen verimlere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, O₃/UV prosesinde sisteme ilave edilen UV ışığının etkisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.11. O₃/UV prosesinde elde edilen sonuçlar



Şekil 4.12. Ozonlama prosesinde elde edilen sonuçlar

Elde edilen sonuçlar irdelendiğinde, O₃/UV prosesinde, pH=11 ve pH=12 değerlerinde elde edilen KOİ giderim verimlerinin birbirine çok yakın olduğu, aralarında sadece %1'lik bir fark bulunduğu görülmektedir. pH=11'de %48, pH=12'de ise %49 oranında giderim verimi alınmıştır. Aynı pH değerlerinde ozonlama prosesinde verimlerin daha düşük olduğu görülmektedir.

Literatürde ozonla yapılan deneysel çalışmalarda, bazik pH değerlerinde elde edilen giderme verimlerinin daha yüksek olduğu belirtilmektedir (Chiron ve ark. 2000, Azbar ve ark. 2004b, Muthukumar ve Selvakuma 2004, Eremektar ve ark. 2007, Sarayu ve ark. 2007). Staehelin ve Hoigne (1982) yaptıkları çalışmada bu prosesin verimliliğinin artan pH değerlerinde ozon dekompozisyonuna bağlı olarak hidroksil radikali üretiminin de artacağını işaret etmektedirler. Fenol ve benzoik asidin O₃, O₃/UV ve O₃/H₂O₂ prosesleri ile gideriminin araştırıldığı bir çalışmada, her iki madde için ozon yüksek pH (9 – 12) aralığında istenilen verimliliği sağlarken, O₃/UV ve O₃/H₂O₂ prosesinin 3 – 7 pH aralığında daha yüksek hızlarda verimlilik sağladığı bildirilmiştir. Proseslerin fenol ve benzoik asit için genel giderim verimlerinin %10 ile %100 arasında değiştiği ifade edilmiştir (Mokrini ve ark. 1997). Arslan Alaton ve ark. (2002b) reaktif boya banyosu çıkış sularında ozonla yaptıkları çalışmada pH=7'de, pH=3 ve pH=11'e göre daha fazla TOK giderim verimi elde etmişlerdir.

O₃/UV ve ozonlama proseslerinde 180 dakika sonunda alınan fenol giderim verimleri Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. O₃/UV ve ozonlama proseslerinde fenol gideriminde elde edilen sonuçlar (Θ=180 dak.)

pH	O ₃ /UV Prosesi Fenol (mg/L)	Ozonlama Prosesi Fenol (mg/L)
3	7,45 ± 0,026	7,65 ± 0,03
5	5 ± 0,04	5,6 ± 0,05
7	3,6 ± 0,046	4,1 ± 0,087
9	3,36 ± 0,02	3,95 ± 0,036
11	3,18 ± 0,026	3,55 ± 0,062
12	3,08 ± 0,03	3,45 ± 0,026

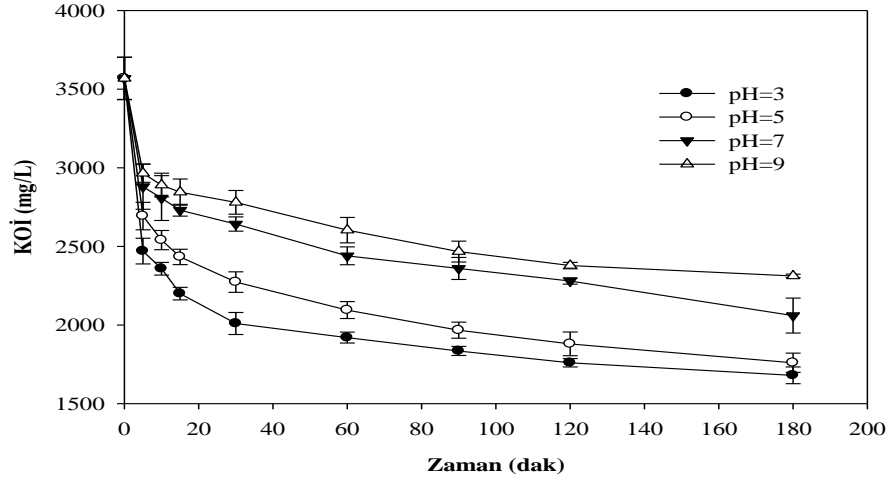
Elde edilen sonuçlar neticesinde en yüksek KOİ ve fenol giderme verimlerinin her iki proses için de pH=12'de, sırasıyla O₃/UV prosesinde %49 ve %73 oranlarında olduğu, ozonlama prosesinde ise %46 ve %70 oranlarında olduğu tespit edilmiştir. 3 saat sonunda O₃/UV prosesinde TOK değeri 344 mg/L'ye indirilebilmiş ve %58 oranında giderme verimi alınırken, ozonlama prosesinde 401 mg/L'ye indirilebilmiş ve %51 oranında giderme verimi alınmıştır.

4.4.3. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Yapılan O₃/H₂O₂/UV Prosesi

İleri oksidasyon prosesleri içinde önemli bir yer tutan bir diğer proses, O₃/H₂O₂/UV prosesidir. Bu proste diğer proseslerden farklı olarak, hidroksil radikalının oluşumunda hem ozonun hem de hidrojen peroksitin etkisi söz konusudur. Bu prosesi etkileyen temel unsurlar, H₂O₂/UV prosesindeki gibi pH ve H₂O₂'in dozudur.

4.4.3.1. pH'ın ve H₂O₂ Dozunun O₃/H₂O₂/UV Prosesi Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi

O₃/H₂O₂/UV prosesi için de optimum pH değerinin, diğer ileri oksidasyon proseslerinde olduğu gibi etkili olduğu bilinmektedir (Weavers ve ark. 1997, Prado ve Esplugas 1999). Bu nedenle ultrafiltrasyon çıkış sularında laboratuvarında mevcut ileri oksidasyon düzeneğinde pH'ın O₃/H₂O₂/UV prosesi üzerindeki etkisini ortaya koymak için, öncelikle pH optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bunun için atıksuyun pH değeri 3, 5, 7 ve 9'a ayarlanmış ve 500 mg/L H₂O₂ ilave edilerek sistem 3 saat boyunca çalıştırılmıştır. Yapılan bu pH optimizasyon çalışmasında elde edilen sonuçlar Şekil 4.13.'de gösterilmiştir. Yapılan deneysel çalışma sonuçlarına göre O₃/H₂O₂/UV prosesi için, optimum pH değerinin 3 olduğu belirlenmiştir. Bu sistem üzerinde asidik pH değerlerinde elde edilen verim, bazik değerlere oranla daha yüksek olmuştur. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, O₃/H₂O₂/UV prosesi için etkili pH aralığının 3-7 olduğu belirtilmektedir (Legrini ve ark. 1993, Azbar ve ark. 2004b, Gogate ve Pandit 2004b, Zayas ve ark. 2007) ve bu çalışma bulgusu literatür ile yakınlık arz etmektedir.



Şekil 4.13. $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde pH optimizasyonunda elde edilen sonuçlar

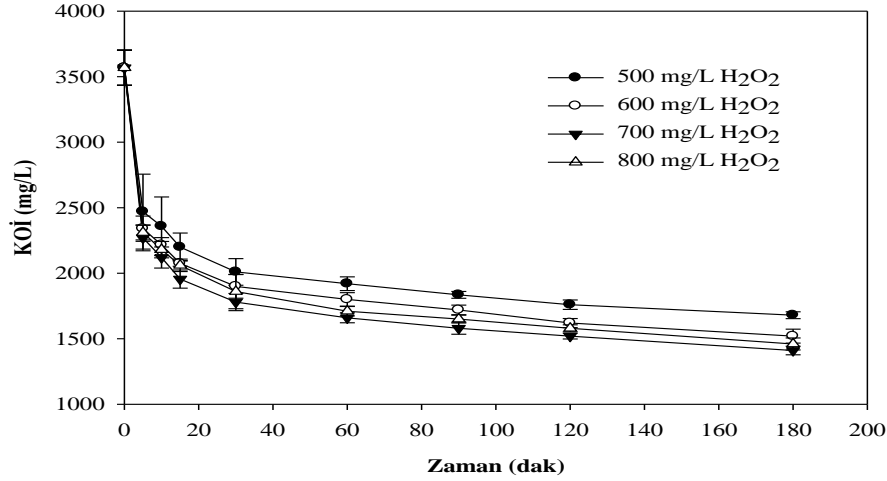
Prosesin verimi asidik pH değerlerinden bazik pH değerlerine doğru gidildiğinde azalmaktadır ve bunun nedeni daha önce ifade edildiği gibi alkalinite kaynaklıdır.

Bu proste pH=3 ile pH=5'te elde edilen verimler birbirine yakındır, ancak en yüksek KOİ gideriminin elde edildiği pH değeri olan 3 değeri, H_2O_2 dozunun sistem üzerindeki etkisini belirleme çalışmasında esas alınmıştır.

H_2O_2 dozunun $O_3/H_2O_2/UV$ prosesi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için, atıksuyun pH değeri 3'e ayarlanmış ve 500 mg/L, 600 mg/L, 700 mg/L ve 800 mg/L dozlarında H_2O_2 ilave edilerek aynı şekilde sistem 3 saat boyunca çalıştırılmıştır. Çalışmanın sonunda, en yüksek KOİ giderimi 700 mg/L H_2O_2 dozunda elde edilmiştir (Şekil 4.14.). Bu proste 600, 700 ve 800 mg/L'lik H_2O_2 dozlarında elde edilen giderimler birbirine çok yakın bir seyir izlemiştir. 800 mg/L dozunda KOİ giderimi 700 mg/L dozunda elde edilen verime oranla %1 daha düşüktür. H_2O_2/UV prosesine benzer şekilde görülen bu durum, H_2O_2 'in fazlasının sistem üzerinde yarattığı olumsuz etkiden kaynaklanmaktadır.

500, 600, 700 ve 800 mg/L dozlarının sistem üzerinde bekleme süresi farklılığı yaratmadığı görülmektedir. Giderim verimleri açısından incelendiğinde, 180 dakika sonunda bu dozlarda elde edilen verimler %53, %57, %60 ve %59 oranlarındadır. Yine bu proste 180 dakika sonunda elde edilen fenol giderimleri Çizelge 4.9.'da verilmiştir.

Bu proses sonucunda pH=3 ve 700 mg/L H₂O₂ dozunda, KOİ'de %60, fenolde ise %79 oranlarında giderme verimleri elde edilmiştir. 3 saat sonunda TOK değeri 310 mg/L'ye indirilebilmiş ve %62 oranında giderme verimi alınmıştır.



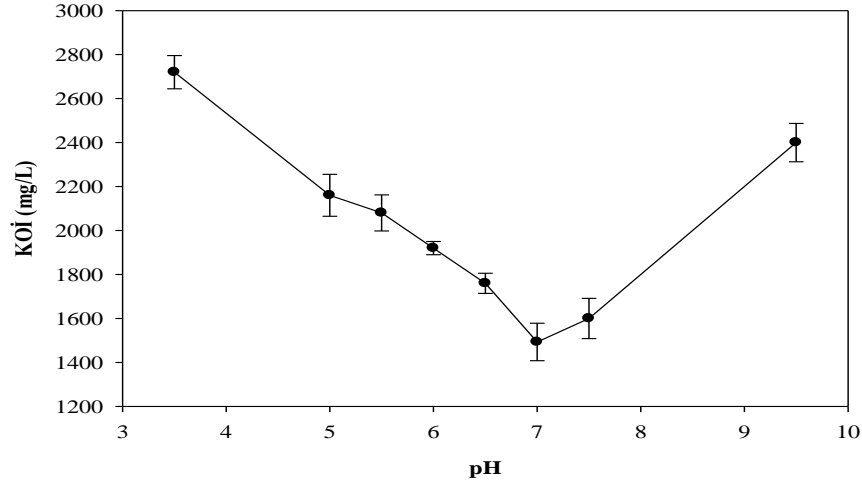
Şekil 4.14. O₃/H₂O₂/UV prosesinde doz optimizasyonunda KOİ gideriminde elde edilen sonuçların şematik gösterimi

Çizelge 4.9. O₃/H₂O₂/UV prosesinde fenol gideriminde elde edilen sonuçlar (Θ=180 dak.)

H ₂ O ₂ Dozu (mg/L)	Fenol (mg/L)
500	2,86 ± 0,02
600	2,7 ± 0,062
700	2,4 ± 0,02
800	2,51 ± 0,026

4.5. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Laboratuvarında Yapılan Adsorpsiyon Prosesi

Pilot ölçek ultrafiltrasyon çıkış sularında, laboratuvarında 0,3 - 0,5 mm boyutunda Merck marka GAC ile adsorpsiyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Bunun için öncelikle pH optimizasyon çalışması yapılmıştır. 1 L'lik beherlere 500 ml atıksu konmuş, her bir numunenin pH değerleri 3,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 9'a ayarlanmış, 5 g/L GAC ilave edilmiş ve 24 saat sürekli olarak 80 devir/dak hızla karıştırılmıştır. Karıştırma sonucunda 2 saat dinlendirilen numuneler Whatman GF/C 55 mm süzgeç kağıdından süzülerek KOİ analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.15.'de gösterilmiştir. Bu şekilden de görüleceği üzere optimum pH değeri 7 olarak bulunmuştur.

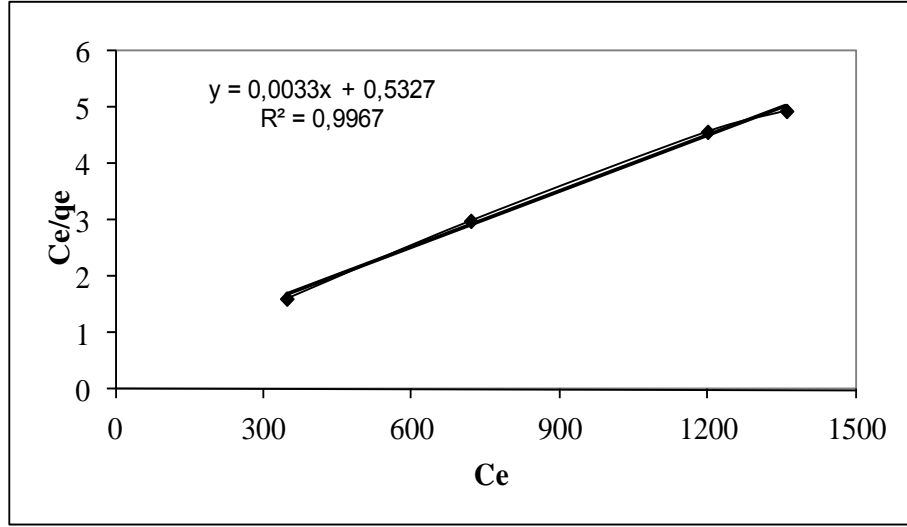


Şekil 4.15. Adsorpsiyon prosesinde pH optimizasyonunda KOİ’de elde edilen sonuçlar

Optimum pH’ın belirlenmesinin ardından, ultrafiltrasyon çıkış sularının pH değeri 7’e ayarlanmış ve her bir behere sırasıyla 7,5; 10; 12,5; 15 g/L GAC ilave edilerek aynı şekilde adsorpsiyon prosesi uygulanmıştır. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen KOİ değerlerinden hareketle (Çizelge 4.10.) lineerize edilmiş Langmuir İzoterm grafiği çizilmiştir (Şekil 4.16.). Bu grafikten yararlanarak karasuyun adsorpsiyonu için adsorplama kapasite değeri $Q^0 = 303$ mg KOİ/g GAC olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.10. Langmuir izotermi hesap değerleri (pH=7)

GAC miktarı (g/L)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Co - Ce	qe = (Co - Ce)/w	Ce/qe
7,5	3 568	1 360 ± 87,6	2 208	294,4	4,95
10	3 568	1 200 ± 60	2 368	236,8	4,58
12,5	3 568	720 ± 27,8	2 848	227,84	3
15	3 568	347 ± 8,1	3 221	214,74	1,62



Şekil 4.16. Langmuir izoterm grafiği

$$y = 0,0033x + 0,5327$$

$$(C_e / q_e) = 1 / (Q^\circ \cdot b) + 1 / (Q \cdot C_e)$$

$$R^2 = 0,9967$$

$$Q^\circ = 303 \text{ mg KOİ / g GAC}$$

4.6. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Pilot Ölçekte Yapılan İleri Oksidasyon Çalışmaları

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında, pilot ölçekli atıksu arıtma tesisi UF çıkış suları üzerinde pilot ölçekte bulunan ileri oksidasyon düzeneğinde Yüksek pH'ta Ozonlama, O₃/UV, H₂O₂/UV ve O₃/H₂O₂/UV prosesleri ile arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu proseslerde uygulanan pH değerleri ve H₂O₂ dozları, pilot ölçek UF çıkış sularında laboratuvarında mevcut ileri oksidasyon düzeneğinde kesikli olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonucunda tespit edilen optimum pH değerleri ve H₂O₂ dozlarıdır. UF çıkış sularının pH değerleri H₂O₂/UV ve O₃/H₂O₂/UV proseslerinde 3'e, Yüksek pH'ta Ozonlama ve O₃/UV proseslerinde ise 12'e ayarlanmıştır. pH değerlerinin ayarlanmasında teknik H₂SO₄ ve NaOH kullanılmıştır. H₂O₂/UV prosesinde optimum H₂O₂ dozu 800 mg/L iken, O₃/H₂O₂/UV prosesinde 700 mg/L olup, bu proseslerde %35'lik H₂O₂ (w/w) kullanılmıştır. O₃/UV, H₂O₂/UV ve

O₃/H₂O₂/UV proseslerinde 4 adet orta basınçlı yüksek verimli amalgam UV lamba (4x750 Watt) kullanılmıştır. Bütün prosesler 3 saat süreyle çalıştırılmış, 2. ve 3. saat sonunda alınan numuneler laboratuvara götürülerek benzer şekilde analizlenmiştir.

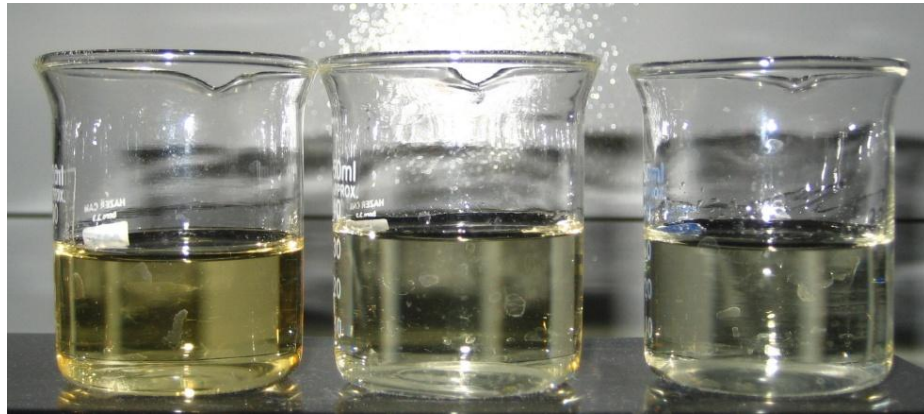
4.6.1. H₂O₂/UV Prosesi

Pilot ölçekte işletilen H₂O₂/UV prosesinde $\Theta=1$ saat, $\Theta=2$ saat ve $\Theta=3$ saat sonunda alınan numunelerde elde edilen giderme verimleri Çizelge 4.11.'de verilmiş ve proses sonucunda elde edilen numuneler Şekil 4.17.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11. Pilot ölçekte işletilen H₂O₂/UV prosesinde elde edilen giderme verimleri

Parametre	$\Theta=1$ sa	$\Theta=2$ sa	$\Theta=3$ sa	Giderme Verimi (%) ($\Theta=3$ sa)
KOİ (mg/L)	1 215 ± 49,2	1 136 ± 59,2	1 088 ± 13,1	69,5
Fenol (mg/L)	3,4 ± 0,02	3,14 ± 0,03	2,48 ± 0,02	78
TOK (mg/L)	217,6 ± 2,8	185,6 ± 3,2	172 ± 2,6	79

Çizelge 4.11. incelendiğinde, prosesin 3 saat işletilmesi sonucunda KOİ, fenol ve TOK'da sırasıyla %69,5, %78 ve %79 oranlarında giderme verimlerinin elde edildiği görülmektedir.



$\Theta=1$ sa

$\Theta=2$ sa

$\Theta=3$ sa

Şekil 4.17. Pilot ölçek UF çıkış sularında uygulanan H₂O₂/UV prosesinde $\Theta=1$ sa, $\Theta=2$ sa ve $\Theta=3$ sa sonunda elde edilen çıkış suları

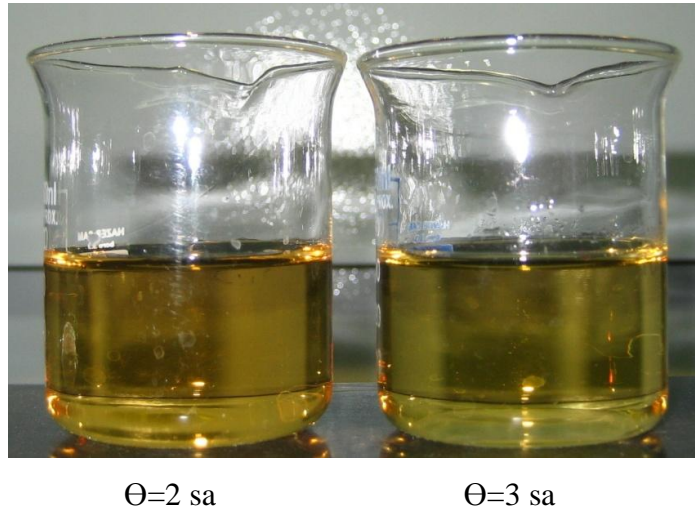
4.6.2. O₃/UV Prosesi

Pilot ölçekte işletilen O₃/UV prosesinde $\Theta=2$ saat ve $\Theta=3$ saat sonunda alınan numunelerde elde edilen giderme verimleri Çizelge 4.12.'de verilmiş ve numuneler Şekil 4.18.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. Pilot ölçekte işletilen O₃/UV prosesinde elde edilen giderme verimleri

Parametre	$\Theta=2$ sa	$\Theta=3$ sa	Giderme Verimi (%) ($\Theta=3$ sa)
KOİ (mg/L)	1 300 ± 36,05	1 128 ± 38,03	68
Fenol (mg/L)	3,26 ± 0,04	2,8 ± 0,03	75
TOK (mg/L)	231,6 ± 3,8	214,4 ± 2,3	74

Çizelge 4.12. incelendiğinde, prosesin 3 saat işletilmesi sonucunda KOİ, fenol ve TOK'da sırasıyla %68, %75 ve %74 oranlarında giderme verimlerinin elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.18. Pilot ölçek UF çıkış sularında uygulanan O₃/UV prosesinde $\Theta=2$ sa ve $\Theta=3$ sa sonunda elde edilen çıkış suları

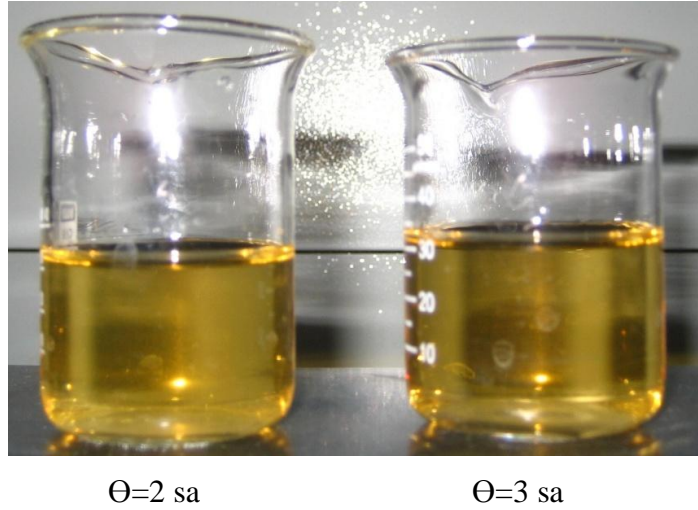
4.6.3. Yüksek pH'ta Ozonlama Prosesi

Pilot ölçekte işletilen yüksek pH'ta ozonlama prosesinde $\Theta=2$ saat ve $\Theta=3$ saat sonunda alınan numunelerde elde edilen giderme verimleri Çizelge 4.13.'te verilmiş ve çıkış numuneleri Şekil 4.19.'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. Pilot ölçekte işletilen yüksek pH'ta ozonlama prosesinde elde edilen giderme verimleri

Parametre	$\Theta=2$ sa	$\Theta=3$ sa	Giderme Verimi (%) ($\Theta=3$ sa)
KOİ (mg/L)	$1\,380 \pm 72,1$	$1\,184 \pm 61,2$	67
Fenol (mg/L)	$3,44 \pm 0,02$	$3,096 \pm 0,009$	73
TOK (mg/L)	$262,8 \pm 4,4$	$247,2 \pm 0,9$	70

Çizelge 4.13. incelendiğinde, prosesin 3 saat işletilmesi sonucunda KOİ, fenol ve TOK'da sırasıyla %67, %73 ve %70 oranlarında giderme verimlerinin elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.19. Pilot ölçek UF çıkış sularında uygulanan yüksek pH'ta ozonlama prosesinde $\Theta=2$ sa ve $\Theta=3$ sa sonunda elde edilen çıkış suları

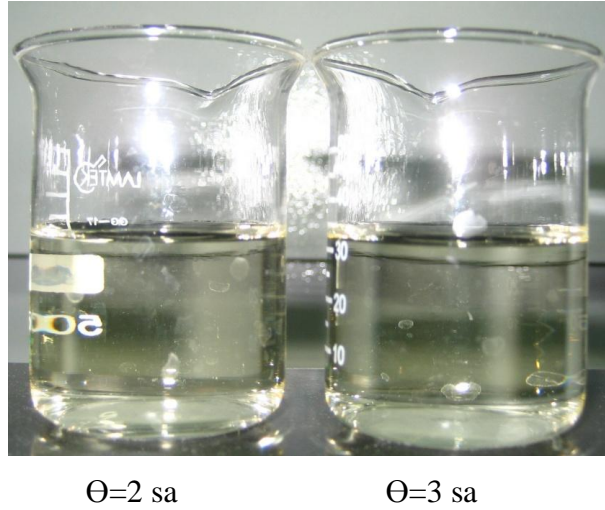
4.6.4. O₃/H₂O₂/UV Prosesi

Pilot ölçekte işletilen O₃/H₂O₂/UV prosesinde $\Theta=2$ saat ve $\Theta=3$ saat sonunda alınan numunelerde elde edilen giderme verimleri Çizelge 4.14.'te verilmiş ve numuneler Şekil 4.20.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.14. Pilot ölçekte işletilen O₃/H₂O₂/UV prosesinde elde edilen giderme verimleri

Parametre	$\Theta=2$ sa	$\Theta=3$ sa	Giderme Verimi (%) ($\Theta=3$ sa)
KOİ (mg/L)	728 ± 29,2	716 ± 29,4	80
Fenol (mg/L)	2,16 ± 0,04	2,16 ± 0,04	81
TOK (mg/L)	171,6 ± 8,7	156,4 ± 2,4	81

Çizelge 4.14. incelendiğinde, prosesin 3 saat işletilmesi sonucunda KOİ, fenol ve TOK'da sırasıyla %80, %81 ve %81 oranlarında giderme verimlerinin elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.20. Pilot ölçek UF çıkış sularında uygulanan O₃/H₂O₂/UV prosesinde $\Theta=2$ sa ve $\Theta=3$ sa sonunda elde edilen çıkış suları

Yapılan çalışmalar sonucunda bulunan değerlere göre ileri oksidasyon sistemlerinin EE/M değerleri (kW.sa/kg KOİ) Bolton ve ark. (2001b)'nın ortaya koydukları formülasyona göre, hem pilot ölçekli tesis için hem de laboratuvar ölçekli tesis için ayrı

ayrı hesaplanmış ve Çizelge 4.15.'te verilmiştir. Pilot ölçekte 750 W'lık 4 adet lambayla, laboratuvar ölçekte ise 16 W'lık tek bir lambayla çalışmalar gerçekleştirilmiş ve her iki sistem de 3 saat süreyle çalıştırılmıştır.

Çizelge 4.15. Pilot ölçek ve laboratuvar ölçekte yapılan çalışmalarda elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri

	Proses Adı	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Verim (%)	EE/M (kW.sa/kg KOİ)
Pilot ölçek	H ₂ O ₂ /UV	3 568	1 088	69,5	68,47
	O ₃ /UV	3 568	1 128	68,4	71,91
	Ozonlama	3 568	1 184	67	2,37
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	3 568	716	79,9	61,53
Laboratuvar ölçek	H ₂ O ₂ /UV	3 568	1 560	56,3	15,94
	O ₃ /UV	3 568	1 810	49,3	20,48
	Ozonlama	3 568	1 910	46	2,41
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	3 568	1 410	60,5	16,68

Çizelge 4.15. incelendiğinde, en yüksek EE/M değerinin her iki ölçekte de en düşük giderim verimin alındığı O₃/UV prosesinde olduğu görülmektedir.

Laboratuvar ve pilot ölçekte çalıştırılan ileri oksidasyon proseslerinde elde edilen giderme verimleri birbirleriyle karşılaştırılarak, Çizelge 4.16.'da verilmiştir. Yine laboratuvar ve pilot ölçekte bu proseslerde elde edilen verimler ham atıksu değerlerine göre hesaplanarak Çizelge 4.17.'de verilmiştir.

Çizelge 4.16. Laboratuvar ve pilot ölçekte çalıştırılan ileri oksidasyon deneylerinde elde edilen sonuçlar

Prosesler	Lab. Ölçek					
	KOİ (mg/L)	Giderme Verimi (%)	Fenol (mg/L)	Giderme Verimi (%)	TOK (mg/L)	Giderme Verimi (%)
H ₂ O ₂ /UV	1 560	56	2,76	76	327	60
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	1 410	60	2,4	79	310	62
Yüksek pH'ta Ozonlama	1 910	46	3,45	70	401	51
O ₃ /UV	1 810	49	3,08	73	344	58
Prosesler	Pilot Ölçek					
	KOİ (mg/L)	Giderme Verimi (%)	Fenol (mg/L)	Giderme Verimi (%)	TOK (mg/L)	Giderme Verimi (%)
H ₂ O ₂ /UV	1 088	69,5	2,48	78	172	79
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	716	80	2,16	81	156,4	81
Yüksek pH'ta Ozonlama	1 184	67	3,096	73	247,2	70
O ₃ /UV	1 128	68	2,8	75	214,4	74

Çizelge 4.17. Laboratuvar ve pilot ölçekte ham atıksu değerlerine göre elde edilen verimler

Prosesler	KOİ Giderme Verimi (%)		Fenol Giderme Verimi (%)		TOK Giderme Verimi (%)	
	Lab. Ölçek	Pilot Ölçek	Lab. Ölçek	Pilot Ölçek	Lab. Ölçek	Pilot Ölçek
H ₂ O ₂ /UV	99	99	100	100	99	99
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	99	99	100	100	99	99
Yüksek pH'ta Ozonlama	99	99	100	100	99	99
O ₃ /UV	99	99	100	100	99	99

Çizelge 4.17.'den de görüleceği üzere pilot ölçekte elde edilen giderme verimleri, laboratuvar ölçekte elde edilen giderme verimlerine göre daha yüksektir. Her iki ölçekte de en yüksek giderme verimleri, O₃/H₂O₂/UV prosesinde elde edilmiştir. Pilot ölçekte yapılan O₃/H₂O₂/UV prosesinde ultrafiltrasyon çıkış sularına göre KOİ, fenol ve TOK'da sırasıyla, %80, %81 ve %81 oranlarında giderme verimleri elde edilmiştir. Yine bu proseste pilot ölçekte elde edilen verimler ham atıksu değerlerine göre KOİ, fenol ve TOK'da sırasıyla %99, %100 ve %99 oranlarındadır ve KOİ parametresi 716 mg/L değerine kadar indirilebilmiştir. Ancak bu değer SKKY'de verilen deşarj kriterine (KOİ=250 mg/L) ulaşmada yetersiz kalmaktadır.

4.7. Pilot Ölçek UF Çıkış Sularında Pilot Ölçekte Yapılan Adsorpsiyon Prosesi

Pilot ölçek ultrafiltrasyon çıkış sularında yapılan bir diğer arıtma işlemi, aktif karbonla adsorpsiyondur. Adsorpsiyon işlemi, 55 cm çapında, 0,24 m² alana sahip, FRP kompozit malzemeden yapılmış tankın içinde gerçekleştirilmiştir. Bu ünite de Jacobi marka, 0,5 - 1 mm boyutunda GAC kullanılmıştır. Tankın yatak yüksekliği 95 cm olup, yatak genişliği %40'tır. Tankta kullanılan çakıl yerli malzeme olup, media 135 kg, GAC 95 kg'dır. Ultrafiltrasyon çıkış suları ileri oksidasyon ünitelerine benzer şekilde adsorpsiyon ünitesinde de 3 saat süreyle tutulmuştur. Bu süre sonunda KOİ 80 mg/L değerine, fenol ise 0,008 mg/L değerine kadar indirilmiş ve elde edilen numune Şekil 4.21.'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon ünitesiyle, ultrafiltrasyon çıkış KOİ değerine göre (3 568 mg/L) %98 oranında, ham atıksu fenol değerine göre (11,4 mg/L) %100 oranında giderme verimi alınırken, ham atıksu KOİ değerine (128 0000 mg/L) göre %100 oranında, ham atıksu fenol değerine göre (3 440 mg/L) %100 oranında giderme verimi alınmıştır.

Bu çalışmada elde edilen giderme verimleri literatürde adsorpsiyonla yapılan çalışmalarda elde edilen verimlerle uyum göstermektedir. Azzam ve ark. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, çöktürme, santrifüj ve filtrasyonla ön arıtımı gerçekleştirilen karasuya aktif karbonla adsorpsiyon uygulanmıştır. Çalışmada, Canning Chemicals, England ürünü, 50 – 150 µm boyutunda, 800 m²/g yüzey alanına sahip toz aktif karbon kullanılmıştır. Maksimum adsorplama kapasitesi 4 saatten az bir sürede elde edilmiş ve aktif karbon konsantrasyonu 24 g/L'de maksimum fenol giderimi %94, organik madde giderimi %83 oranında sağlanmıştır. Yine aynı yazarlar tarafından aynı ön arıtma işlemlerinin yapıldığı karasuda, adsorpsiyon ünitesinde aktif kil kullanılmıştır. 4 saatlik deneme süresi sonucunda %81 fenol ve %71 KOİ giderimi elde edilmiştir (Al Malah ve ark. 2000).



Şekil 4.21. Adsorpsiyon prosesi sonucunda elde edilen numune

Yapılan bütün deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ise, Çizelge 4.18.'de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.18. Pilot ölçekli atıksu arıtma tesisindeki arıtılabilirlik çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçlar

Proses	Ünite Bazında Giriş pH Değerleri	Elektriksel İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	AKM (mg/L)	Yağ-gres (mg/L)	Fenol (mg/L)	TOK (mg/L)
Ham karasu	4,91	7,84	128 000	36 300	8 920	3 440	26 400
Asit kraking	2-3	-	35 200	3 700	440	2 710	7 150
Kimyasal arıtma	3	-	18 880	200	240	284	4 700
Ultrafiltrasyon	3	-	3 568	-	-	11,4	815
Ters osmoz	3	-	256	-	-	0,331	-
Adsorpsiyon	7	-	80	-	-	0,008	-
UF Çıkış Sularında Pilot Ölçekte Uygulanan İOP'leri							
H ₂ O ₂ /UV	3	-	1 088	-	-	2,48	172
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	3	-	716	-	-	2,16	156,4
Yüksek pH'ta Ozonlama	12	-	1 184	-	-	3,096	247,2
O ₃ /UV	12	-	1 128	-	-	2,8	214,4
UF Çıkış Sularında Lab. Ölçekte Uygulanan İOP'leri							
H ₂ O ₂ /UV	3	-	1 560	-	-	2,76	327
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	3	-	1 410	-	-	2,4	310
Yüksek pH'ta Ozonlama	12	-	1 910	-	-	3,45	401
O ₃ /UV	12	-	1 810	-	-	3,08	344

4.8. Karasuda Bulunan Tyrosol Model Kirletici İle Fotokimyasal Oksidasyon Çalışmaları

Karasuda bulunan tyrosol, yurtdışında yapılan deneysel çalışmalarda model kirletici olarak seçilmiştir. Bunda en büyük etken, tyrosolün karasuda bulunan en önemli iki fenolik bileşikten birisi olması ve literatürde tyrosolün oksidasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların (Miranda ve ark. 2002, Azabou ve ark. 2007, Gimeno ve ark. 2007, Najjar ve ark. 2007, Gimeno ve ark. 2008) diğer fenolik bileşiklerle kıyaslandığında çok az sayıda olmasıdır. Tyrosol, karasuda serbest ya da birleşik halde bulunan fenolik

bileşiklerden birisidir. Karasuda fenolik maddelerin içeriği ürüne göre değişiklik göstermesine rağmen, tyrosol ve hydroxytyrosolün serbest formları toplam fenolik maddelerin %30'unu oluşturur (Miro'-Casas ve ark. 2003). Toksik etkileri ve biyolojik arıtmaya karşı direnç göstermeleri nedeniyle, fenolik bileşiklerin karasudan giderilmesi ve arıtma yöntemlerinin bu bileşenler dikkate alınarak uygulanması önemli ve gereklidir (Hamdi ve ark. 1992, Sayadi ve ark. 2000). Geleneksel arıtma metotlarına göre önemli avantajları olan İOP'leri, organik maddelerin mineralizasyonunu sağladıkları ve daha az zararlı yan ürünler oluşturdukları için bu bileşenlerin giderimi için uygun arıtma alternatifleri olabilirler (Zhou ve Smith 2002). İOP'lerinde yüksek oksitleyici özelliğe sahip olan ozon, hidroksil, sülfat radikalleri meydana gelmekte ve bu radikaller hedef kirleticileri oksitlemektedirler. Yurtdışında tyrosolün giderimine yönelik yapılan çalışmalarda H₂O₂/UV, Na₂S₂O₈/UV (Sodyumpersülfat/UV) ve KHSO₅/UV (Peroksimonosülfat/UV) prosesleri denenmiştir.

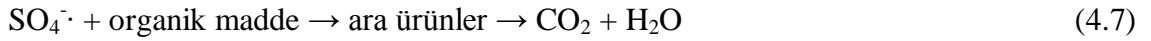
Persülfat (PS), kirlenmiş topraklarda ve yeraltı sularında organik maddelerin arıtımı için kullanılan alternatif bir oksitleyicidir. Persülfat iyonları (S₂O₈⁻²), çok güçlü oksidant olan sülfat radikallerinin (SO₄^{-•}) oluşumu için termal veya kimyasal olarak geçiş metal iyonları ile aktive edilebilirler (Anipsitakis ve Dionysiou 2004b). Persülfat, ayrıca ısı veya UV ile de aktive edilebilir. Persülfat iyonlarının UV ile aktivasyonu sonucunda SO₄^{-•} radikalleri meydana gelir (Denklem 4.4). Yüksek oranda çözünürlükleri ve kararlılıkları, düşük maliyetleri ve zararsız son ürünleri ile persülfat oksidasyonu, kirlenmiş suların arıtımı için İOP'leri arasında umut vadeden bir oksidasyon çeşididir (Rastogi 2008).



Peroksimonosülfat (PMS), PS gibi güçlü bir oksitleyicidir. PMS, genellikle hidrojen peroksitten daha hızlı oksitleme gücüne sahiptir ve hidrojen peroksitten termodinamik olarak daha kuvvetli ve kinetik olarak da daha reaktif bir üçlü tuzdur (Betterton ve Hoffmann 1990). PMS, organik sentezde oksidant olarak kullanıldığında, hidrojen peroksit ve persülfattan daha etkili bir oksidanttır (Kennedy ve Stock 1960). Sülfat radikalleri hidroksil radikallerinden daha yüksek yarılanma ömrüne sahiptir (Neta ve

ark. 1977, Liang ve ark. 2004). Serbest radikallerin ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) yüksek oksidasyon kapasiteleri, sülfat radikal bazlı proseslerin zor parçalanabilen organik bileşiklerin ayrışmasında etkilerinin yüksek olmasına neden olmaktadır.

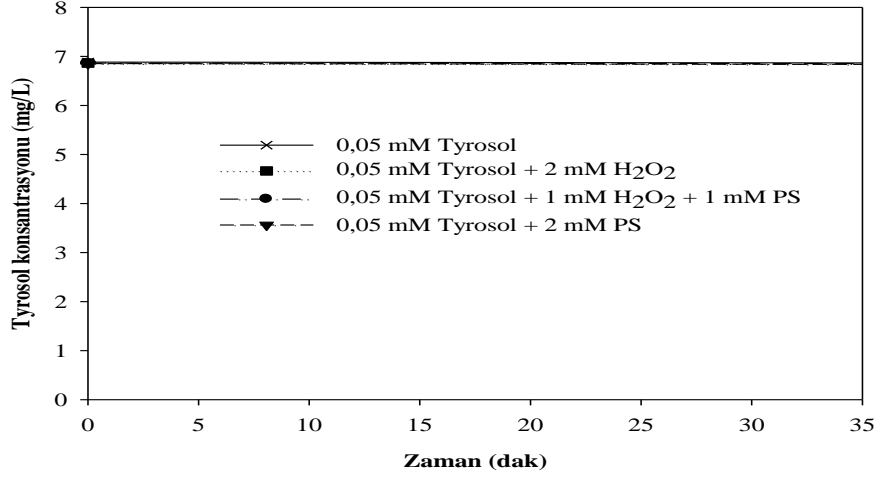
PS/UV ve PMS/UV prosesleri, spesifik kirleticilerin arıtımında son yıllarda kullanılmaya başlanmış, yüksek giderim verimlerinin elde edilebildiği İOP'dir. PMS/UV prosesi PMS'nin ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) UV ışığı altında, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ve OH^{\cdot} oluşumuna dayanmaktadır (Denklem 4.5).



PMS'in sulu çözeltilerde bozunması $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ve OH^{\cdot} oluşumu için en önemli adımdır. Yüksek oksidasyon potansiyeline sahip $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (3,1 V) ve OH^{\cdot} (2,7 V) oluşumu, bu prosesin etkinliğini arttırmaktadır. Bununla birlikte denklem 4.6'da görüldüğü üzere, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ su ile reaksiyona girerek daha fazla OH^{\cdot} oluşumunu sağlamaktadır. Ancak bu reaksiyonun hız sabiti oldukça düşüktür ($k < 60 \text{ l/M.s}$) ve $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 'nin tüketimine sebep olmamaktadır. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 'nin tüketildiği ana reaksiyonlar, organik maddelerle girdiği oksidasyon reaksiyonlarıdır (İmren ve ark. 2010).

4.8.1. Kontrol Deneylerinin Yapılması

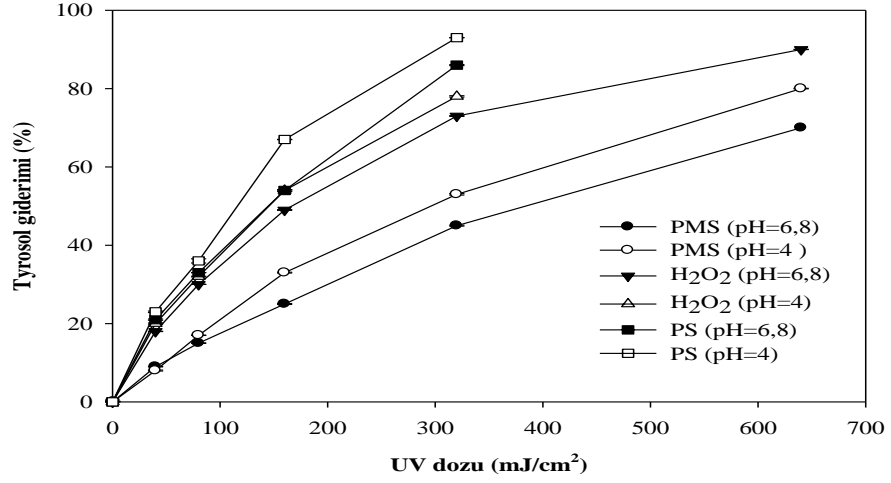
Karanlık koşullarda tyrosolün ne kadarının ayrıştığını tespit etmek amacıyla, 0.05 mM giriş tyrosol konsantrasyonunda, 2 mM oksidant varlığında, 640 mJ/cm^2 UV dozunda deneyler yapılmıştır. Bu amaçla, HPLC vial şişelerine yalnızca 0.05 mM tyrosol; 0.05 mM tyrosol + 2 mM H_2O_2 ; 0.05 mM tyrosol + 2 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (PS); 0.05 mM tyrosol + 1 mM H_2O_2 + 1 mM PS konulmuş ve analizlenmiştir. Şekil 4.22.'de 35 dakika boyunca tyrosolün karanlık koşullarda hemen hemen hiç ayrışmadığı görülmektedir. Azabou ve ark. (2007)'nin yaptığı çalışmada da benzer şekilde karanlık koşullarda tyrosolün ayrışmasının önemli düzeyde olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.22. Karanlık koşullarda tyrosolün ayrışımı

4.8.2. pH Optimizasyonu

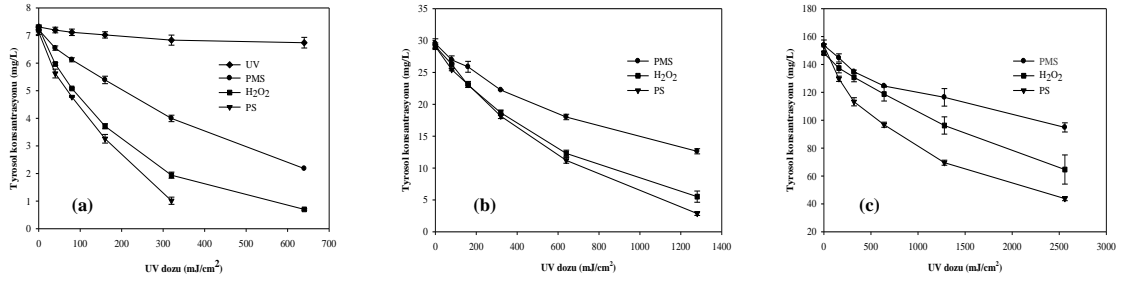
pH optimizasyon çalışmasında gerçekleştirilen deneylerde tyrosolün giriş konsantrasyonu 0.05 mM alınmış, pH 4 – 6,8 değerlerinde değiştirilmiş ve 10 mM konsantrasyonunda fosfat tampon çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 4.23.'de pH optimizasyonu sonucunda, H₂O₂/UV, PS/UV ve PMS/UV proseslerinde elde edilen tyrosol giderim verimleri gösterilmiştir. Şekil 4.23. incelendiğinde, PS/UV prosesinde pH=4 ve 6,8'de, H₂O₂/UV prosesinde ise pH=4'te tyrosolün 320 mJ/cm² UV dozunda tamamıyla giderildiği görülmektedir. pH değerinin artmasıyla birlikte, tyrosolün giderimi azalmaktadır. Ancak, pH=4 ve pH=6,8'de elde edilen tyrosol giderim verimleri açısından çok büyük farklılıklar görülmemektedir. Karasuyun pH değeri 4,5-5,5 aralığında değişmesine rağmen, tyrosolün çeşitli İOP'leri ile gideriminin araştırıldığı bu çalışmada sentetik su kullanılmıştır, gerçek atıksu kullanılmamıştır. Ayrıca, pH değerinin asidik koşullara getirilmesi için gerekli olan asit sarfiyatını önlemek ve nötr koşullarda elde edilecek giderim verimlerini görmek için, bundan sonraki deneyler nötr şartlarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.23. Tyrosol gideriminde pH'nın etkisi ($C_{\text{tyrosol}}=0,05 \text{ mM}$, $C_{\text{oksidant}}=2 \text{ mM}$)

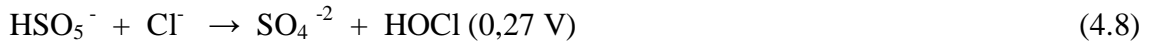
4.8.3. Tyrosolün Giriş Konsantrasyonunun Etkisinin Belirlenmesi

Tyrosolün giriş konsantrasyonunun tyrosol ayrışma oranı üzerine etkileri pH=6,8'de incelenmiş H₂O₂/UV, PS/UV ve PMS/UV proseslerinde ve sonuçlar Şekil 4.24.'de gösterilmiştir. Yapılan bu deneylerde, 0,05 mM, 0,2 mM ve 1 mM giriş konsantrasyon değerlerinde çalışılmıştır. Şekil 4.24.a'da oksidant kullanılmadan yalnızca UV varlığında, 0,05 mM giriş konsantrasyonunda, 640 mJ/cm² UV dozunda, tyrosol %9 oranında giderilebilmiştir. Bu UV dozunda, H₂O₂/UV ve PMS/UV proseslerinde tyrosol sırasıyla %90 ve %70 oranlarında giderilirken, PS/UV prosesinde tyrosol gözlenmemiştir. Bunun anlamı, 320 mJ/cm² UV dozunda tyosolün tamamen giderilmesidir. Giriş konsantrasyon değeri 0,2 mM ve 1 mM değerlerine yükseltildiğinde, max. tyrosol giderimi PS/UV prosesinde 1 280 mJ/cm² UV dozunda %90 iken, 2 560 mJ/cm² UV dozunda %71, PMS/UV prosesinde 1 280 mJ/cm² UV dozunda %57 iken, 2 560 mJ/cm² UV dozunda %38 olmuştur (Şekil 4.24.b. ve c). Üç farklı oksidantın kullanımında tyrosol giderme verimleri PS > H₂O₂ > PMS şeklindedir.



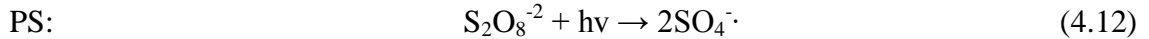
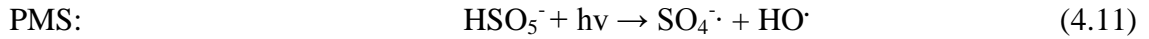
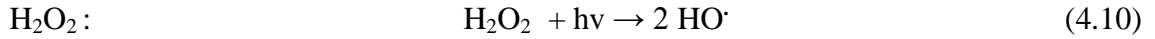
Şekil 4.24. Tyrosolün farklı giriş konsantrasyonlarında ve farklı proseslerde UV dozuyla değişimi **a)** $C_{\text{tyrosol}}=0,05$ mM, **b)** $C_{\text{tyrosol}}=0,2$ mM, **c)** $C_{\text{tyrosol}}=1$ mM, $C_{\text{oksidant}}=2$ mM, pH=6,8

Aynı oksidantlarla 2,4-diklorofenolün ayrışımının incelendiği bir çalışmada (Anipsitakis ve Dionysiou 2004a), 254 nm dalga boyunda bu oksidantların absorbanslarının sırası, $PS > PMS > H_2O_2$ şeklindedir. PMS ve H_2O_2 'in 254 nm'de absorbans değerleri birbirine çok yakındır. Bu çalışmaya göre, 2,4-diklorofenolün H_2O_2 ile ayrışma hızı, PMS ile olan ayrışma hızından biraz daha yavaştır. Bunun sebebi, PMS/UV prosesinde 2,4-diklorofenolün ayrışımı esnasında Cl^- iyonlarının oluşumu ve Cl^- iyonlarının aşağıda verilen reaksiyonlar gereği PMS ile reaksiyona girmesi ve organik maddeleri parçalayan $^{\cdot}OCl$ iyonlarının oluşumu olarak gösterilebilir (Anipsitakis ve ark. 2006).



Yang ve ark. (2010) tarafından yapılan bir başka çalışmada, AO7 boyasının PS/UV H_2O_2 /UV ve PMS/UV prosesleri ile ayrışımı araştırılmıştır. 254 nm dalga boyunda yapılan çalışmada, ayrışma verimliliği sırasıyla $PS > H_2O_2 > PMS$ şeklinde bulunmuştur.

Sülfat ve hidroksil radikalleri, UV ışığı altında, H₂O₂, PS ve PMS varlığında, 3-5'te verilen reaksiyonlar gereği oluşurlar (Gimeno ve ark. 2007). Sülfat ve hidroksil radikalleri çok güçlü oksitleyiciler olmalarına rağmen, sülfat radikalleri hidroksil radikallerinden daha güçlüdür (Anipsitakis ve Dionysiou 2004a). Tyrosolün ayrışımının incelendiği bu çalışmada en yüksek verim PS/UV prosesinde elde edilmiştir. PMS/UV ile oluşan sülfat radikalleri tyrosolün ayrışımı için PS/UV ile oluşan sülfat radikalleri kadar yüksek oksitleyici güce sahip olamamıştır. Çünkü PS/UV prosesinde iki adet sülfat radikali oluşurken, PMS/UV prosesinde hem sülfat radikali hem de hidroksil radikali oluşmaktadır.



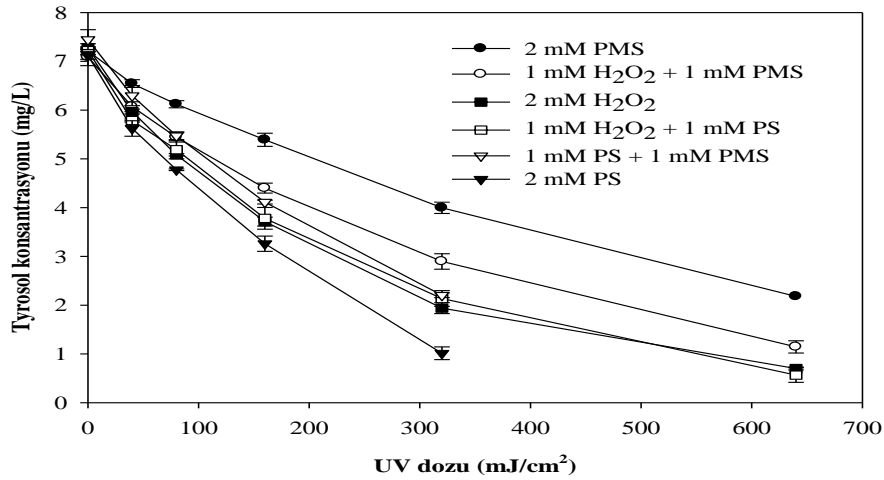
Yapılan bütün diğer deneylerde giriş tyrosol konsantrasyonu 0,05 mM seçilmiştir. Daha yüksek giriş konsantrasyonlarının kullanılması, tyrosolün ayrışımı için daha yüksek UV dozlarını gerektirecek ve bu da daha fazla zaman harcanmasına neden olacaktır.

4.8.4. Farklı Oksidant Konsantrasyonlarının Tyrosol Giderimi Üzerine Etkisinin Belirlenmesi

UV ışığı altında farklı oksidant konsantrasyonlarının tyrosol giderimi üzerine etkilerinin incelendiği bu aşamada, %50 oranında iki farklı oksidant ve 10 mM konsantrasyonunda fosfat tampon çözeltisi kullanılmıştır ve toplamda kullanılan oksidant miktarı 2 mM'dır. Tyrosol gideriminde, H₂O₂/PS (%50/%50) veya H₂O₂/PMS (%50/%50) kullanıldığında elde edilen verim, PS ya da PS/PMS (%50/%50) kullanıldığında elde edilen verime göre daha düşüktür (Şekil 4.25.). Daha yüksek tyrosol giderme verimleri, sadece PS ile ya da PS/PMS (%50/%50) ile elde edilmiştir. Bu proseslerde tyrosolün tamamen giderilmesinin nedeni, hem PS hem de PMS'te oluşan sülfat radikalleridir.

Sülfat radikalleri ve hidroksil radikalleri güçlü oksitleyicilerdir (Anipsitakis ve Dionysiou 2003, Liang ve ark. 2004), standart redoks potansiyeli (E⁰) PS için 2,01 V

(Liang ve ark. 2009), PMS için 1,82 V ve H₂O₂ için 1,776 V'tur (Betterton ve Hoffmann 1990). Ayrıca bu oksidantların O-O bağları da mevcuttur. Bu bağlar arasındaki mesafe H₂O₂, KHSO₅ ve (NH₄)₂S₂O₈ için sırasıyla, 1,453 Å, 1,46 Å ve 1,497 Å'dur (Flanagan ve ark. 1984). PS, PMS ve H₂O₂'e oranla daha kolay parçalanır (Anipsitakis ve Dionysiou 2004a). PS'ta bağ enerjisi 33,5 kcal/mol iken (Kolthoff ve Miller 1951), H₂O₂'te 51 kcal/mol'dür (Kerr 1966). PMS için herhangi bir değer mevcut değildir.



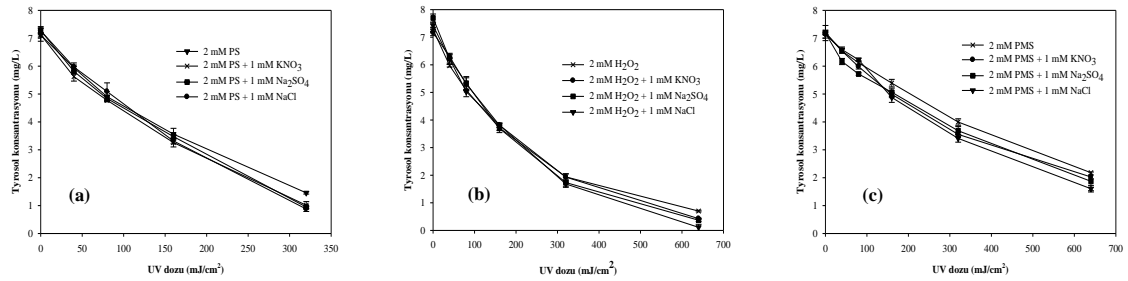
Şekil 4.25. Farklı oksidant konsantrasyonlarının UV ışığı altında tyrosol giderimi üzerine etkisi ($C_{\text{tyrosol}}=0,05$ mM, $C_{\text{toplam oksidant}}=2$ mM, pH=6,8)

4.8.5. Çeşitli Tuzların Etkisinin Belirlenmesi

Tyrosolün giderimi üzerine çeşitli tuzların (NaCl, Na₂SO₄, KNO₃) etkisinin belirlenmesine yönelik yapılan deneylerde, kullanılan tuz konsantrasyonu 1 mM'dır ve sonuçlar Şekil 4.26.'da gösterilmiştir. Tyrosol PS/UV prosesinde 320 mJ/cm² UV dozunda tamamen giderilmiştir (Şekil 4.26.a). Yani tyrosolün PS/UV ile giderimi, H₂O₂/UV ve PMS/UV ile olan gideriminden daha yüksektir. Bu çalışmada oksidant olarak kullanılan PMS'in tyrosolü oksitleme gücü, H₂O₂ ve PS'in oksitleme gücünden daha düşük olmasına rağmen, oksidantların yanında tuzların kullanılması durumunda, tyrosol giderilebilmiştir. Ancak tuzların UV sistemine ilave edilmesinin tyrosol giderimi üzerinde çok önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. PS/UV prosesine Cl⁻ iyonları ilave edildiği zaman elde edilen verim, Cl⁻ iyonları ilave edilmediği zamanki duruma göre biraz daha yavaş gerçekleşmiş ve giderim 320 mJ/cm² UV dozunda

tamamlanmıştır. PS/UV prosesine nitrat ve sülfat iyonlarının ilave edilmesi, tyrosol giderimi üzerinde %1-2 oranında etki etmiştir. H₂O₂/UV ve PMS/UV proseslerine klorür, sülfat ve nitrat iyonlarının ilave edilmesi durumunda, tyrosol giderimi 640 mJ/cm² UV dozunda H₂O₂/UV prosesinde %4-9 oranında, PMS/UV prosesinde ise %1-7 oranında artmıştır.

pH, tuzların varlığında organik maddelerin parçalanması için önemli bir faktördür. Tyrosol gideriminin incelendiği bu çalışma nötral şartlarda (pH=6,8) gerçekleştirildiğinden, sisteme tuzların ilave edilmesi tyrosol giderimi üzerinde önemli derecede etkiye sahip olamamıştır. Wang ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada, farklı pH değerlerinde klorür, nitrat ve sülfat iyonlarının varlığında 2-klorofenol ve 2-nitrofenolün fotokatalitik giderimi araştırılmıştır. Çalışma sonunda, inhibisyonun pH ve tuzlara bağlı olduğu belirlenmiştir. Klorür iyonlarının pH=3'te inhibisyon etkisi önemliyken, nitrat iyonlarının inhibisyon etkisi çok az etkili olmuş, sülfat iyonlarının inhibisyon etkisi ise önemli olmamıştır. Klorür iyonları pH=3'te, 2-klorofenol ve 2-nitrofenolün giderimini azaltmış, pH=7 ve pH=9'da giderim önemli derecede etkilenmemiştir.

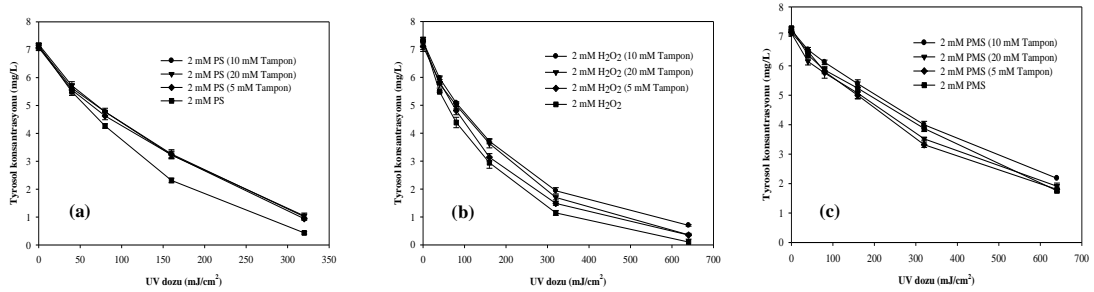


Şekil 4.26. Tuzların tyrosol giderimi üzerine etkisi
a) PS b) H₂O₂ c) PMS, C_{tuz}=1 mM, C_{oksidant}=2 mM, C_{tyrosol}=0,05 mM, pH=6,8

4.8.6. Tampon Çözeltinin Etkisinin Belirlenmesi

Fosfat tampon çözeltinin konsantrasyon farklılığının tyrosol giderimi üzerindeki etkisini tespit etmek amacıyla, tampon çözeltinin konsantrasyonu 0, 5, 10 ve 20 mM olarak değiştirilmiş ve her üç proseste de benzer şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. PS/UV prosesi için tampon çözeltinin konsantrasyon farklılığının tyrosol giderimi üzerine önemli etkisinin olmadığı belirlenmiştir (Şekil 4.27.a.). Tampon çözeltinin

konsantrasyonunun değiştirilerek sisteme ilave edilmesi ya da hiç ilave edilmemesi, H₂O₂/UV ve PMS/UV proseslerini çok az oranda etkilemiştir (Şekil 4.27.b. ve c.). Ek olarak, tampon çözeltinin sisteme ilave edilmediği durumda tyrosol gideriminin arttığı belirlenmiştir. Bu artış oranı PS/UV prosesinde diğer proseslere göre daha yüksek olmuştur. Bunun sebebi olarak, bu proseslerin çıkış pH değerleri olarak gösterilebilir. Sisteme tampon çözelti eklenmediği durumda, PS/UV prosesindeki pH düşüşü, H₂O₂/UV ve PMS/UV proseslerine göre daha fazla olmuştur (pH değerleri verilmemiştir). Elde edilen deney sonuçları incelendiğinde, tampon çözeltinin konsantrasyonunun değiştirilmesinin tyrosol giderimi üzerinde önemli oranda etki etmediği görülmüştür.



Şekil 4.27. Farklı konsantrasyonlardaki tampon çözeltinin tyrosol giderimi üzerine etkisi **a) PS b) H₂O₂ c) PMS**

4.8.7. Kalıntı Oksidant Miktarlarının Belirlenmesi

Kalıntı H₂O₂, PS ve PMS miktarlarının tespit edilmesi amacıyla, seçilen bir deney koşulunda (H₂O₂ = 2 mM, PS= 2 mM ve PMS=2 mM, giriş tyrosol konsantrasyonu 0,05 mM, pH=6,8) daha önce yapılan deneylere benzer şekilde deneyler yapılmıştır. Kalıntı PMS miktarı 640 mJ/cm² UV dozunda, kalıntı PS ve H₂O₂ miktarlarından daha düşüktür, ancak 2 560 mJ/cm² UV dozunda birbirlerine çok yakındır (Çizelge 4.19.). Bu çizelgeden kalıntı oksidant miktarlarının tyrosol giderimini etkilediği sonucuna varılabilir ve daha yüksek kalıntı oksidant miktarları, daha yüksek oranda tyrosol giderimini sağlar.

Çizelge 4.19. Kalıntı oksidant miktarları

UV Dozu (mJ/cm ²)	Kalıntı PS (mM)	Kalıntı H ₂ O ₂ (mM)	Kalıntı PMS (mM)
0	2,0049 ± 0	2,0002 ± 0.0116	2,0030 ± 0
160	1,9539 ± 0	1,9288 ± 0.0075	1,9042 ± 0,0257
640	1,9028 ± 0	1,8750 ± 0.0112	1,7631 ± 0,0277
1 280	1,7666 ± 0,0167	1,7249 ± 0.0092	1,6502 ± 0,0296
2 560	1,4942 ± 0	1,4823 ± 0.0138	1,4526 ± 0

Yurtdışında karasudaki fenolik bileşiklerden birisi olan tyrosolün giderimine yönelik yapılan çalışmalarda, 254 nm dalga boyu ve H₂O₂, PS ve PMS oksidantları kullanılmıştır. Bu deneysel çalışmalarda, hidroksil ve sülfat radikallerinin her ikisi de tyrosolü yüksek verimlerle gidermiş olup, giderme verimi UV dozuna ve başlangıç tyrosol konsantrasyonuna bağlıdır. PS/UV prosesinde elde edilen verimler, H₂O₂/UV ve PMS/UV proseslerinde elde edilen verimlere göre daha yüksek olmuştur. Tyrosolün başlangıç konsantrasyonu arttırıldığında, daha iyi verim alınabilmesi için daha yüksek UV dozlarına ihtiyaç duyulduğu belirlenmiştir. Ayrıca, tampon çözeltinin konsantrasyonunun değiştirilmesinin ve farklı tuzların (Na₂SO₄, NaCl, KNO₃) sistemde kullanılmasının her üç prosesi de önemli düzeyde etkilemediği ortaya konmuştur.

4.9. En Uygun Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şemasının Oluşturulması

Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, arıtılabilirliği araştırılan karasu için en uygun atıksu arıtma tesisi akım şemasının oluşturulmasında, arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda elde edilen verimler ile o akım şemasında yer alan arıtma ünitelerinin ilk yatırım ve işletme maliyetleri göz önüne alınır. Bu çalışmada amaç, uygulanabilir karasu arıtma tesisi akım şemasının oluşturulması ve rantabil işletilebilirliğinin ortaya konmasıdır.

Bu çalışmada fiziko-kimyasal arıtmadan geçirilen karasu numunesi, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membran sistemleriyle arıtılmış ve daha sonra Şekil 3.6.'da A, B, C, D, E ve F alternatifleriyle gösterilen ünitelerde tek tek arıtılabilirlikleri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar incelendiğinde, fiziko-kimyasal arıtma+MF+UF'dan sonra uygulanan İOP'leri ile yeterli verim alınamamış ve SKKY'nin istediği deşarj

kriterlerine ulaşılamamıştır. Fiziko-kimyasal arıtma+MF+UF'dan sonra uygulanan adsorpsiyon prosesi ile KOİ 80 mg/L değerine kadar indirilmiş ve SKKY'nin istediği (KOİ=250 mg/L) KOİ deşarj kriterinin oldukça altına inilmiştir. Diğer taraftan fiziko-kimyasal arıtma+MF+UF'dan sonra uygulanan ters osmoz prosesi ile KOİ 256 mg/L değerine kadar indirilmiştir. Bu değer SKKY'nin istediği değere oldukça yakındır ve 6 mg/L'lik bir fark söz konusudur. Bu farkın yapılan deneysel çalışmalardaki hatalardan kaynaklı olabileceği düşünölmekte olup, bu fark önemsiz düzeyde kabul edilebilir. Fiziko-kimyasal arıtma+MF+UF+TO ünitelerinden oluşan arıtma tesisinin ilk yatırım maliyeti 172 920 € ve işletme maliyeti 7,26 €/m³ atıksu olarak hesaplanmıştır. Diğer arıtma alternatifleri içinde ilk yatırım maliyeti en düşük olan arıtma alternatifi budur.

Çalışma sonunda karasuyun arıtılabilirliği için, Şekil 3.6.'da A alternatifi ile gösterilen fiziko-kimyasal arıtma+MF+UF+TO ünitelerinden oluşan akım şemasının en uygun atıksu arıtma tesisi akım şeması olduğu belirlenmiştir.

4.10. Önerilen Zeytin Karasuyu Arıtma Tesisinin Boyutlandırılması

Zeytin karasuyu arıtma tesisinin boyutlandırılmasında günlük debi 100 m³ olarak kabul edilmiştir.

4.10.1. Dengeleme Tankının Boyutlandırılması

Arıtma tesisinin boyutlandırılmasında dengeleme tankına kadar maksimum debi değerine göre, dengeleme tankından sonra ortalama debi değerine göre boyutlandırma yapılmaktadır. Arıtma tesisinde maksimum debi 08:00 ile 16:00 saatleri arasında 8 saat boyunca gelmektedir ve tesisten 24 saat boyunca homojen olarak çıkmaktadır. Bu veriler kapsamında yapılan boyutlandırma neticesinde elde edilen dengeleme tankı tasarım değerleri Çizelge 4.20.'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Dengeleme tankı tasarım değerleri

Parametre	Birim	Değer
Ortalama debi	m ³ /gün	100
Hacim	m ³	150
Alan	m ²	60
Tank sayısı	adet	1
Tank derinliği	m	3
Su derinliği	m	2,6
Tankın eni	m	6
Tankın boyu	m	10

4.10.2. Asit Kreaking Tankının Boyutlandırılması

Arıtma tesisinde dengeleme tankından sonra yer alan ilk ünite asit kreaking tankıdır. Asit kreaking tankının tasarımı hızlı karıştırma tankının tasarımı ile aynı şekilde yapılır. Asit kreaking tankının tasarım değerleri Çizelge 4.21.'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Asit kreaking tankı tasarım değerleri

Parametre	Birim	Değer
Debi	m ³ /gün	100
Hacim	m ³	0,5
Bekleme süresi	dak	5
Alan	m ²	1
Tankın eni	m	1
Tankın boyu	m	1
Su derinliği	m	0,8
Tankın derinliği	m	1
Hız gradyanı	s ⁻¹	800
Karıştırıcı gücü	kW	0,37
Palet alanı	m ²	0.075
Palet sayısı	adet	1

4.10.3. Hızlı Karıştırma Tankının Boyutlandırılması

Hızlı karıştırma tankının tasarım değerleri Çizelge 4.22.'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Hızlı karıştırma tankı tasarım değerleri

Parametre	Birim	Değer
Debi	m ³ /gün	100
Hacim	m ³	0,5
Bekleme süresi	dak	5
Alan	m ²	1
Tankın eni	m	1
Tankın boyu	m	1
Su derinliği	m	0,8
Tankın derinliği	m	1
Hız gradyanı	s ⁻¹	800
Karıştırıcı gücü	kW	0,37
Palet alanı	m ²	0.075
Palet sayısı	adet	1

4.10.4. Yavaş Karıştırma Tankının Boyutlandırılması

Yavaş karıştırma tankı tasarım değerleri Çizelge 4.23. 'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Yavaş karıştırma tankı tasarım değerleri

Parametre	Birim	Değer
Debi	m ³ /gün	100
Bekleme süresi	dak	30
Hacim	m ³	2,1
Alan	m ²	2,6
Tankın derinliği	m	1
Su derinliği	m	0,8
Tankın eni	m	1,6
Tankın boyu	m	1,6
Hız gradyanı	s ⁻¹	45
Karıştırıcı gücü	W	3,11
Palet alanı	m ²	0,024
Paletin rölatif hızı	m/s	0,6

4.10.5. Kimyasal Çöktürme Tankının Boyutlandırılması

Kimyasal çöktürme tankı tasarım değerleri Çizelge 4.24. 'de verilmiştir.

Çizelge 4.24. Kimyasal çöktürme tankı tasarım değerleri

Parametre	Birim	Değer
Debi	m ³ /sa	4,2
Yüzeysel hidrolik yük	m ³ /m ² .sa	0,8
Tank yüzey alanı	m ²	6
Su derinliği	m	1,5
Tank hacmi	m ³	9
Bekleme süresi	sa	2,2
Tank çapı	m	3
Savak uzunluğu	m	10
Savak yükü	m ³ /m.sa	0,42

4.10.6. Yağ Sıyırma Ünitesinin Boyutlandırılması

Yağ sıyırma ünitesi geri devirli olarak tasarlanmış ve tasarım değerleri Çizelge 4.25.'de verilmiştir.

Çizelge 4.25. Yağ sıyırma ünitesinin tasarım değerleri

Parametre	Birim	Değer
Debi	m ³ /gün	100
Geri devir debisi	m ³ /gün	80
Alan	m ²	4,2
Tankın yüksekliği	m	2
Tankın eni	m	1,2
Tankın boyu	m	3,5
Tankın hacmi	m ³	8,4
Bekleme süresi	sa	2
Hidrolik yüzey yükü	m ³ /m ² .sa	1,8
A/S	kg hava/kg KM	0,003

4.10.7. Basınçlı Kum Filtresi

Basınçlı kum filtresi 2 m uzunluğunda, 50 cm çapında, 6 adet asıl + 2 adet yedek olmak üzere toplam 8 adet olarak tasarlanmıştır.

4.10.8. Ultrafiltrasyon Ünitesi

Ultrafiltrasyon ünitesinde, Norit xFlow 4'' 5 m³/sa kapasiteli 2 adet asıl + 2 adet yedek olmak üzere toplam 4 adet membran kullanılacaktır. Ultrafiltrasyon ünitesinin tasarım değerleri Çizelge 4.26.'da verilmiştir.

Çizelge 4.26. Ultrafiltrasyon ünitesinin tasarım değerleri

Parametre	Birim	Değer
Birim filtre membran alanı	m ²	3,6
Birim membran boyu	m	1,015
Permeat kollektörünün iç çapı	mm	16,3
Birim kapasite	m ³ /sa	5

4.10.9. Ters Osmoz Ünitesi

Ters osmoz ünitesinde, KOCH marka, membran tipi TFC-HF, modeli 4040-HF olan 16 adet asıl + 4 adet yedek olmak üzere toplam 20 adet membran kullanılacaktır. Ters osmoz ünitesinin tasarım değerleri Çizelge 4.27.'de verilmiştir.

Çizelge 4.27. Ters osmoz ünitesinin tasarım değerleri

Parametre	Birim	Değer
Aktif membran alanı	m ²	6,9
Birim membran boyu	m	1,016
Modül çapı	mm	101,6
Birim kapasite	m ³ /gün	6,6

4.11. Zeytin Karasuyu Arıtma Tesisi Maliyet Hesabı

Bu çalışmada arıtılabilirliği araştırılan zeytin karasuyu arıtma tesisi, fiziksel arıtma, kimyasal arıtma, ultrafiltrasyon, ters osmoz, ileri oksidasyon ve adsorpsiyon ünitelerinden oluşmaktadır. Türkiye'de zeytinyağı üretimi yapan işletmeler genellikle küçük debili (10 – 100 m³/gün debili) işletmelerdir. Zeytin karasuyu arıtma tesisinin boyutlandırılmasında günlük debi değeri 100 m³ kabul edilmiştir ve bu arıtma tesisinde kullanılan ekipmanlar Çizelge 4.28.'de verilmiştir.

Bu çalışmada incelenen tüm proseslere ait ilk yatırım maliyeti Çizelge 4.29.'da, arıtma tesisinde yer alan arıtma alternatiflerine göre hesaplanan ilk yatırım ve işletme maliyetleri Çizelge 4.30.'da, bu arıtma alternatiflerinde kullanılan kimyasalların maliyetleri Çizelge 4.31.'de, kimyasalların birim fiyatları Çizelge 4.32.'de, bu arıtma alternatiflerinin yedek parça maliyeti Çizelge 4.33.'de verilmiştir.

Maliyet hesaplarında, arıtma tesisi ömrü 30 yıl kabul edilmiş, mekanik aksamın 10 yılda bir, TO membranlarının her yıl, UV lambaların üç yılda bir yenilendiği, aktif karbon rejenerasyonunun her yıl yapıldığı varsayılmıştır. Isıtıcılı yağ ayırma tankında ısıtmadan kaynaklanan maliyet ve çamur bertaraf maliyeti hesaplanmamıştır. Hesaplamalarda bir zeytin sezonunun 3 ayda tamamlandığı kabul edilmiştir.

Çizelge 4.28. Zeytin karasuyu arıtma tesisinde kullanılan ekipmanlar

Proses Adı	Ekipman adı	Adet
Fiziko-kimyasal ön arıtma	Dengeleme tankı karıştırıcısı	1
	Dengeleme tankı terfi pompası	1
	Asit dozaj pompası	2
	Asit depo tankı	1
	pH metre	3
	Asit kreaking tankı karıştırıcısı	1
	Hızlı karıştırma tankı karıştırıcısı	1
	Yavaş karıştırma tankı karıştırıcısı	2
	Isıtıcı rezistans	1
	Yağ sıyırıcısı	1
	Sodyum hidroksit dozaj pompası	2
	Sodyum hidroksit hazırlama tankı	1
	Sodyum hidroksit hazırlama tankı karıştırıcısı	1
	Demir (III) klorür dozaj pompası	1
	Demir (III) klorür hazırlama tankı	1
	Demir (III) klorür hazırlama tankı karıştırıcısı	1
	Çamur terfi pompası	1
	Çökeltim tankı sıyırıcısı	1
	Yağlı çamur depolama tankı	1
	İleri arıtma	Hidrofor
UF ürün suyu deposu		1
Terfi pompası		6
TO ürün suyu deposu		1
Çamur Bertarafı	Çamur yoğunlaştırıcı sıyırıcısı	1
	Yoğun çamur pompası	1
	Polielektrolit dozaj pompası	1
	Polielektrolit hazırlama tankı	1
	Polielektrolit karıştırıcı	1
	Çamur şartlandırma karıştırıcısı	1
	Şartlandırma çamur pompası	1
	Filtrepres	1
	Drenaj pompası	1

Çizelge 4.29. Zeytin karasuyu arıtma tesisi ilk yatırım maliyeti

	İlk yatırım maliyeti (€*)
Yatırım maliyeti	
Havuz inşaatları	14 000
Bina inşaatları	13 000
Kiralamalar	5 000
Elektrik	1 000
Mekanik maliyeti	
Fiziksel ünitelere ait ekipmanlar (Dengeleme tankı)	8 500
Kimyasal ünitelere ait ekipmanlar (Asit kraking, yağ ayırma ve kimyasal arıtma)	27 000
İleri arıtma ünitelerine ait ekipmanlar (Kum filtrasyonu, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon)	35 000
İleri arıtma alternatif hatları:	
H ₂ O ₂ /UV	44 100
O ₃ /UV	117 100
Ozonlama	79 500
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	117 100
Adsorpsiyon (Kolon ve aktif karbon maliyeti)	81 000
Ters osmoz (Membran ve sistem maliyeti)	17 000
Borulama	5 000
Taşıma ve kiralama	2 500
Elektrik maliyeti	
Otomasyon	7 500
Kablolama	3 000
Sensorler ve switchler	3 600
Ara toplam A	580 900
Diğer maliyetler	
Mühendislik maliyeti (Ara toplam A'nın %5'i)	29 045
Giderler	2 000
Kar (Ara toplam A'nın %15'i)	87 135
Ara toplam B	699 080
KDV (Ara toplam B'nin %18'i)	125 834,4
Ana toplam	824 914,4

*1 €=2,5 TL alınmıştır.

Çizelge 4.30. Zeytin karasuyu arıtma tesisinde yer alan arıtma alternatiflerine göre hesaplanan ilk yatırım ve işletme maliyetleri

Arıtma alternatifleri	İlk yatırım maliyeti (€)	İşletme maliyeti (€/m³)
A Alternatifi (Fiziko-kimyasal arıtma+ MF+UF+TO)	172 920	7,26
B Alternatifi (Fiziko-kimyasal arıtma+ MF+UF+ H ₂ O ₂ /UV)	205 440	6,93
C Alternatifi (Fiziko-kimyasal arıtma+ MF+UF+O ₃ /UV)	293 040	6,79
D Alternatifi (Fiziko-kimyasal arıtma+ MF+UF+Ozonlama)	247 920	9,51
E Alternatifi (Fiziko-kimyasal arıtma+ MF+UF+O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	293 040	7,15
F Alternatifi (Fiziko-kimyasal arıtma+ MF+UF+Adsorpsiyon)	249 720	10,22

*: GAC'nun rejenere edildiği kabul edilmiştir.

Çizelge 4.31. Zeytin karasuyu arıtma tesisinde yer alan arıtma alternatiflerinde kullanılan kimyasalların maliyetleri

Arıtma alternatifleri	Kimyasal maliyeti (€/m³)
A Alternatifi (Fiziko-kimyasal arıtma+ MF+UF+TO)	4,96
B Alternatifi (Fiziko-kimyasal arıtma+ MF+UF+H ₂ O ₂ /UV)	5,4
C Alternatifi (Fiziko-kimyasal arıtma+ MF+UF+O ₃ /UV)	4,96
D Alternatifi (Fiziko-kimyasal arıtma+ MF+UF+Ozonlama)	8
E Alternatifi (Fiziko-kimyasal arıtma+ MF+UF+O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	5,35
F Alternatifi (Fiziko-kimyasal arıtma+ MF+UF+Adsorpsiyon)	7,02

Çizelge 4.32. Kimyasalların birim fiyatları

Kimyasal adı	Birim	Fiyat (€)
Hidrojen peroksit	kg	0,55
Sülfürik asit	kg	0,85
Sodyum hidroksit	kg	0,75
Demir (III) klorür	kg	0,074
Elektrik	kWsa	0,087
GAC	kg	0,58

Çizelge 4.33. Zeytin karasuyu arıtma tesisinde yer alan arıtma alternatiflerinin yedek parça maliyeti

Yedek parça maliyeti	Fiyat (€/m³)
Fiziksel ve kimyasal üniteler	0,05
Mikrofiltrasyon (Kum filtresi dahil)	0,05
Ultrafiltrasyon	0,44
H ₂ O ₂ /UV	0,33
O ₃ /UV	0,6
Ozonlama	0,28
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	0,6
Ters osmoz	1,1
Adsorpsiyon (Aktif karbon rejenere edilmezse)	6,9
Adsorpsiyon (Aktif karbon rejenere edilirse)	2

Hesaplamalarda mekanik aksamın 30 yıl boyunca bozulmadığı varsayılmıştır.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Bursa'da faaliyet gösteren bir zeytinyağı üretim tesisinden kaynaklanan atıksuların, fiziko-kimyasal arıtmadan sonra ultrafiltrasyondan geçirilerek, homojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri ile laboratuvar ve pilot ölçekli tesislerde arıtılabilirliği araştırılmıştır. Zeytinyağı üretimi yapan fabrikaya, pilot ölçekli atıksu arıtma tesisi kurulmuş ve bu tesis 5 m³/gün debiye göre tasarlanmıştır. Pilot ölçekli arıtma tesisi, dengeleme tankı, asit kraking tankı, yavaş karıştırma tankı, yağ sıyırma ünitesi, kimyasal arıtma, kum filtresi, torba filtre, ultrafiltrasyon, ters osmoz, ileri oksidasyon ve adsorpsiyon ünitelerinden oluşmaktadır. Yapılan bu çalışmanın ardından elde edilen sonuçlar aşağıda özet olarak verilmiştir.

Asit kraking ve ısıtma işlemi sonucunda, KOİ 128 000 mg/L'den 35 200 mg/L'ye %73'lük verimle, AKM 36 300 mg/L'den 3 700 mg/L'ye % 90'lık verimle, yağ ve gres 8 920 mg/L'den 440 mg/L'ye %95'lik verimle, fenol ise 3 440 mg/L'den 2 710 mg/L değerine %21'lik verimle giderilmiştir.

Asit kraking işleminden sonra uygulanan kimyasal arıtmada 2 500 mg/L dozunda FeCl₃ kullanılmıştır. Bu işlem sonucunda KOİ, AKM, yağ ve gres ve fenol sırasıyla, %46, %95, %45 ve %90 oranlarında giderilmiştir. Ham suya göre giderme verimleri, KOİ, AKM, yağ ve gres ve fenolde sırasıyla, %85, %100, %97, %92 oranlarında elde edilmiştir.

Kimyasal arıtmayı takiben uygulanan ultrafiltrasyon prosesi sonucunda, karasuda AKM ile yağ ve gres tamamen giderilirken, KOİ %81 ve fenol ise %96 oranlarında giderilmiştir.

Ultrafiltrasyondan geçirilen karasuyun kirlenici konsantrasyonu ters osmoz ünitesinde düşürülmeye çalışılmış ve ters osmoz ünitesiyle, KOİ 256 mg/L, fenol ise 0,331 mg/L değerine kadar indirilebilmiştir. Bu değerlerde elde edilen giderme verimleri KOİ için %93, fenol için ise %97'dir. Fiziko-kimyasal arıtmadan sonra ultrafiltrasyondan geçirilen karasu, ters osmoz ünitesiyle arıtılırsa (Şekil 3.5.) (A alternatifi), bu sistemin

ilk yatırım maliyeti 172 920 € ve işletme maliyeti 7,26 €/m³.atıksu olarak hesaplanmıştır.

Ultrafiltrasyondan geçirilen karasu, granül aktif karbon içeren adsorpsiyon ünitesinde 3 saat süreyle tutulmuş ve bu arıtma neticesinde KOİ 80 mg/L değerine kadar indirilmiş ve elde edilen atıksu berrak olarak çıkmıştır. Bu değerle sağlanan KOİ giderme verimi ham suya göre %100 oranındadır. Fiziko-kimyasal arıtmadan sonra ultrafiltrasyondan geçirilen karasu, granül aktif karbon içeren adsorpsiyon ünitesiyle arıtılırsa (Şekil 3.5.) (F alternatifi), bu sistemin ilk yatırım maliyeti 249 720 € ve işletme maliyeti granül aktif karbon rejenere edilmezse 15,12 €/m³.atıksu, granül aktif karbon rejenere edilirse 10,22 €/m³.atıksu olarak hesaplanmıştır.

Ultrafiltrasyon çıkış sularının hem laboratuvar hem de pilot ölçekli ileri oksidasyon ünitelerinde arıtılabilirlikleri, H₂O₂/UV, O₃/UV, ozonlama ve O₃/H₂O₂/UV prosesleriyle incelenmiştir. Her iki ölçekte de sistem 3 saat süreyle işletilmiştir. Laboratuvar ölçekte yapılan H₂O₂/UV prosesinde, optimum pH değeri 3, optimum H₂O₂ dozu 800 mg/L olarak bulunmuştur. Bu optimum değerlerde elde edilen giderme verimleri KOİ'de %56, fenolde %76 ve TOK'da %60'tır. Pilot ölçekli arıtma tesisinde bu proses uygulandığında, aynı pH değeri ve H₂O₂ dozunda elde edilen verimler KOİ, fenol ve TOK'da sırasıyla, %69,5, %78, %79 oranlarındadır. Bu proses için hesaplanan EE/M değerleri, laboratuvar ölçek için 15,94 kW.sa/kg KOİ, pilot ölçek için 68,47 kW.sa/kg KOİ'dir. Fiziko-kimyasal arıtmadan sonra ultrafiltrasyondan geçirilen karasu, H₂O₂/UV prosesine arıtılırsa (Şekil 3.5.) (B alternatifi), bu sistemin ilk yatırım maliyeti 205 440 € ve işletme maliyeti 6,93 €/m³.atıksu olarak hesaplanmıştır.

Laboratuvar ölçekte yapılan O₃/H₂O₂/UV prosesinde, optimum pH değeri 3, optimum H₂O₂ dozu 700 mg/L olarak bulunmuştur. Bu optimum değerlerde elde edilen giderme verimleri KOİ'de %60, fenolde %79 ve TOK'da %62'dir. Pilot ölçekli arıtma tesisinde O₃/H₂O₂/UV prosesinde, aynı pH değeri ve H₂O₂ dozunda elde edilen verimler KOİ, fenol ve TOK'da sırasıyla, %80, %81, %81 oranlarındadır. Bu proses için hesaplanan EE/M değerleri, laboratuvar ölçek için 16,68 kW.sa/kg KOİ, pilot ölçek için 61,53 kW.sa/kg KOİ'dir. Fiziko-kimyasal arıtmadan sonra ultrafiltrasyondan geçirilen karasu,

O₃/H₂O₂/UV prosesiyle arıtılırsa (Şekil 3.5.) (E alternatifi), bu sistemin ilk yatırım maliyeti 293 040 € ve işletme maliyeti 7,15 €/m³.atıksu olarak hesaplanmıştır.

Laboratuvar ölçekte yapılan O₃/UV prosesinde, optimum pH değeri 12 olarak bulunmuştur. Bu pH değerinde çalıştırılan O₃/UV prosesinde, KOİ'de %49, fenolde %73 ve TOK'da %58 oranlarında verim alınmıştır. Pilot ölçekli arıtma tesisinde O₃/UV prosesinde, aynı pH değerinde elde edilen verimler KOİ, fenol ve TOK'da sırasıyla, %68, %75, %74 oranlarındadır. Bu proses için hesaplanan EE/M değerleri, laboratuvar ölçek için 20,48 kW.sa/kg KOİ, pilot ölçek için 71,91 kW.sa/kg KOİ'dir. Fiziko-kimyasal arıtmadan sonra ultrafiltrasyondan geçirilen karasu, O₃/UV prosesiyle arıtılırsa (Şekil 3.5.) (C alternatifi), bu sistemin ilk yatırım maliyeti 293 040 € ve işletme maliyeti 6,79 €/m³.atıksu olarak hesaplanmıştır.

Laboratuvar ölçekte yapılan yüksek pH'ta ozonlama prosesinde, optimum pH değeri 12 olarak bulunmuştur. Bu optimum pH değerinde çalıştırılan bu proseste, KOİ'de %46, fenolde %70 ve TOK'da %51 oranlarında verim alınmıştır. Pilot ölçekli arıtma tesisinde yüksek pH'ta ozonlama prosesinde, aynı pH değerinde elde edilen verimler KOİ, fenol ve TOK'da sırasıyla, %67, %73, %70 oranlarındadır. Bu proses için hesaplanan EE/M değerleri, laboratuvar ölçek için 2,41 kW.sa/kg KOİ, pilot ölçek için 2,37 kW.sa/kg KOİ'dir. Fiziko-kimyasal arıtmadan sonra ultrafiltrasyondan geçirilen karasu, ozonlama prosesiyle arıtılırsa (Şekil 3.5.) (D alternatifi), bu sistemin ilk yatırım maliyeti 247 920 € ve işletme maliyeti 9,51 €/m³.atıksu olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar Türk Patent Enstitüsü tarafından patentlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, Türk Patent Enstitüsü'ne başvurulmuş ve 7 yıl süreliğine İncelemesiz Patent alınmıştır (Şekil 5.1.).

Yapılan bu çalışmada incelenen arıtma alternatiflerinin verdikleri verimler ile ilk yatırım ve işletme maliyetleri dikkate alındığında, zeytin karasuyu için en uygun arıtma alternatifinin KOİ deşarj kriterini sağlayan fiziko-kimyasal arıtma+MF+UF+TO olduğu görülmektedir. Günlük 100 m³ debisi olan ve sürekli yonteme göre zeytinyağı üretimi yapan bir işletmenin, 1 ton zeytin işlemek için 1 ton su kullandığı, ortalama olarak 5 kg

zeytinden 1 L zeytinyağı ürettiği ve zeytinyağının litresini 8 TL'ye (3,2 €) sattığı varsayılırsa, yıllık geliri 6 400 000 €'dur. Bu tesis atıksularını arıtmak için fiziko-kimyasal arıtma+MF+UF+TO ünitelerinden oluşan bir arıtma tesisini, 172 920 €'ya kuracak ve 7,26 €/m³.atıksu işletme maliyeti olacaktır. Sistemin kendisini 5 yılda amorti ettiği varsayılırsa, işletme sahibinin zeytinyağının litre fiyatını 9 TL'den (3,6 €) satması durumunda, bu arıtma tesisini rahatlıkla kurabileceği ve işletebileceği düşünülmektedir.

İlave olarak, zeytin karasuyu arıtma tesisinde yer alan yağ sıyırma ünitesinde günlük 848 kg atık yağ geri kazanımı gerçekleştirilmektedir. Bu atık yağın satılması durumunda sisteme ek gelir kazancı sağlanmış olacaktır. Ege Zeytin-Zeytinyağı İhracatçıları Birliği'nin rafine pirina yağı ihracat raporu günümüz verilerine göre ortalama satış fiyatları baz alındığında (2,3 \$/kg), atık yağdan sağlanan gelir 14,24 €/m³ olacaktır. Satış fiyatları yıllara göre değiştiğinden, elde edilen atık yağ geliri de yıllara göre değişecektir ancak, bu sistemin işletilmesinde 1 m³ atıksu başına 7 € civarında bir kazanç sağlanmış olacaktır. Yapılan bu hesaplamalarla, sadece arıtma tesisinden geri kazanılan atık yağın satılması durumunda bile, işletme maliyetinin rahatlıkla karşılandığı ve bu açıdan işletmenin kara geçeceği görülmektedir.

Sonuç olarak yapılan bu çalışmayla, zeytinyağı üretiminden kaynaklanan karasuyun, asit kreaking ve kimyasal arıtmayla ön arıtımı gerçekleştirildikten sonra, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz üniteleriyle arıtımı neticesinde SKKY'de KOİ için verilen deşarj kriteri sağlanmaktadır. Bu sistemin ilk yatırım maliyetinin yüksek olması ve zeytinyağı üretici işletmelerinin küçük olması, uygulama aşamasında çeşitli sorunlar yaratabilmektedir. Ülkemizde yürürlükte olan SKKY Tablo 5.5.'te karasuyun deşarjı için KOİ değeri olarak verilen 250 mg/L'nin altına, günümüzdeki teknik bilgilerle ekonomik ve pratik olarak arıtmak imkansız gibi görünmektedir. Diğer yandan içerdiği çok yüksek organik kirlilik yükü nedeniyle, zeytin karasuyu üretim dönemlerinde çevresindeki sucul ortamlara ve araziye gelişigüzel boşaltılmamalıdır. Sosyoekonomik ve teknolojik sebeplerle, karasuyun arıtımı çözülmesi kompleks bir problem olarak durmaktadır. İtalya'da arazide yapılan uygulamalarda olumlu sonuçların alınması üzerine, 12 Kasım 1996'da alınan bir kararla karasuyun ilgili belediyelerle işbirliği yapılarak ve gerekli koruma şartlarına özen gösterilerek araziye klasik sistem atığı için

50 m³/hektar, kontinü sistem için ise 80 m³/hektar düzeylerinde uygulanmasına izin verilmiştir. İsrail’de ise karasu örneklerinde KOİ değerinin 100 000 – 200 000 mg/L arasında değişebildiği ve kanalizasyon sistemine deşarj için KOİ = 2 000 mg/L sınır değeri olarak verilmektedir (Oruç 2011). Bu nedenle bizim ülkemizde de karasu için verilen deşarj standartlarının acil olarak yeniden gözden geçirilmesi gerektiği düşünölmektedir.

İlave olarak, karasuda bulunan en önemli fenolik bileşiklerden birisi olan tyrosolün giderimine yönelik sentetik hazırlanan suda H₂O₂, PS ve PMS oksidantları ile yapılan ileri oksidasyon çalışmalarımda, hidroksil ve sülfat radikalleri tyrosolü yüksek verimlerle gidermiş olup, en iyi verim PS/UV prosesinde elde edilmiştir. Tyrosolün giderilme verimi UV dozuna ve başlangıç tyrosol konsantrasyonuna bağılıdır. Sentetik suda yapılan bu çalışmaların gerçek karasuda tekrarlanması ile daha sağlıklı sonuçların alınacağı düşünölmektedir.



T.C.
TÜRK PATENT ENSTİTÜSÜ

İNCELEMESİZ PATENT

No: TR 2009 08959 B

*Bu patent, 551 Sayılı Patent Haklarının Korunması Hakkında Kanun Hükmünde Kararname uyarınca 25.11.2009 tarihinden itibaren 7 yıl süre ile **incelemesiz** olarak verilmiştir.*


Salih BEKTAŞ
Enstitü Başkanı a.
Patent Dairesi Başkanı

TÜRK PATENT | ● | ENSTİTÜSÜ

Şekil 5.1. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar neticesinde Türk Patent Enstitüsü tarafından verilen İncelemesiz Patent örneği

(12) İNCELEMESİZ PATENT

(21) Başvuru Numarası
a **2009/08959**

(22) Başvuru Tarihi
2009/11/25

(43) Başvuru Yayın Tarihi
2010/09/21

(11) Başvuru Yayın No.
TR 2009 08959 A2

(45) Patent Belgesinin Veriliş Tarihi
2011/08/22

(51) Buluşun tasnif sınıfları

C02F 9/04

A23L 1/30

(30) Rüçhan Bilgileri (32) (33) (31) (74) Vekil

HAKAN ÖZCAN (DESTEK PATENT A.Ş.)

POLARIS PLAZA AHİ EVRAN CAD. NO:1 KAT:17 D:70
MASLAK/İSTANBUL

(71) Patent Sahibi

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

Uludağ Üniversitesi Rektörlüğü Görükle BURSA TÜRKİYE

(72) Buluşu Yapanlar

KADİR KESTİOĞLU

T.C. Uludağ Üniversitesi Rektörlüğü Görükle
Kampüsü Nilüfer BURSA TÜRKİYE

TANER YONAR

T.C. Uludağ Üniversitesi Rektörlüğü Görükle
Kampüsü Nilüfer BURSA TÜRKİYE

(54) Buluş Başlığı

Zeytin karasuyu arıtımı için bir proses.

(57) Özet

Buluş, öncelikle karasuyun asit kraking işlemine tabi tutulması, karasuyun koagülasyon ve flokülasyon tanklarında (3, 5, 6) hızlı karıştırma ve yavaş karıştırma işlemlerine tabi tutulması, karıştırma işlemlerinin ardından suların yağ ayırma tankında (4) yağ ayırma işlemine tabi tutulması işlem adımlarını içeren; zeytinden zeytin yağı eldesi sonrası çıkan karasuyun herhangi bir biyolojik yaşama bağlı olmaksızın arıtılması için bir proses ile ilgilidir.

Şekil 5.1. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar neticesinde Türk Patent Enstitüsü tarafından verilen İncelemesiz Patent örneği (devam)

KAYNAKLAR

- Adhoum, N., Monser, L. 2004.** Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing*, 43: 128-1287.
- Afify, A.S., Mahmoud, M.A., Emara, H.A., Khadega, I.A. 2009.** Phenolic compounds and COD removal from olive mill wastewater by chemical and biological procedures. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(2): 1087-1095.
- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E., Mehranian, M., 2005.** Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 123: 187-195.
- Aktaş, E., Imre, S., Ersoy, L. 2001.** Characterization and lime treatment of olive oil mill wastewater. *Water Research*, 35(9): 2336-2340.
- Alburquerque, J.A., Gonzalez, J., Garcia, D., Cegarra, J. 2004.** Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology*, 91: 195-200.
- Alkın, E. 2003.** Zeytin meyvesinde bulunan hidroksitirozolün özellikleri ve insan sağlığı üzerine etkileri. Türkiye I. Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu, 02-03 Ekim 2003, Çiğli-İzmir.
- Allen, A.O., Hochanadel, C.J., Ghormley, J.A., Davis, T.W. 1952.** Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation, *Decomposition of Water and Aqueous Solutions*, 56, 575-586.
- Al Malah, K., Azzam, M.O.J., Abu Lail, N.I. 2000.** Olive mill effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Separation and Purification Technology*, 20: 225-234.
- Amat, A.M., Arques, A., Beneyto, H., Garcia, A., Miranda, M.A., Segui, S. 2003.** Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study. *Chemosphere*, 53: 79-86.
- Andreozzi, R., Longo, G., Majone, M., Modesti, G. 1998.** Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): study of ozonation coupled with anaerobic digestion, *Water Research*, 32(8): 2357-2364.
- Andreozzi, R., Caprio, V. Insola, A., Marotta, R. 1999.** Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53: 51-59.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Soma, I.D., Giudice, R.L., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A. 2008.** Effect of combined physico-chemical processes on the phytotoxicity of olive mill wastewaters. *Water Research*, 42(6-7): 1684-1692.
- Angelidaki, I., Ahring, B.K., Deng, H., Schmidt, J.E. 2002.** Anaerobic digestion of olive oil mill effluents together with swine manure in UASB reactors. *Water Science and Technology*, 45(10): 213-218.
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D. 2003.** Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. *Environmental Science and Technology*, 37: 4790-4797.
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D. 2004a.** Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54: 155-163.

- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D. 2004b.** Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environmental Science and Technology*, 38: 3705-3712.
- Anipsitakis, G., Dionysiou, D.D., Gonzalez, M.A. 2006.** Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. implications of chloride ions. *Environmental Science and Technology*, 40: 1000-1007.
- Anonim, 1997.** Zeytin Raporu, Meyvecilik Alt Komisyon Raporu, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyon Raporu, Yayın No: DPT: 2469 - ÖİK: 516.
- Anonim, 2004.** Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği. 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.
- Anonim, 2011a.** International olive council. No: 115 - 2011, <http://www.internationaloliveoil.org> – (Erişim tarihi: 02.08.2011).
- Anonim, 2011b.** Ulusal zeytin ve zeytinyağı konseyi. www.uzzk.org – (Erişim tarihi: 15.08.2011).
- Anonim, 2011c.** Zeytincilik araştırma istasyonu müdürlüğü. www.zae.gov.tr – (Erişim tarihi: 12.08.2011).
- Anonim, 2011d.** www.marmarabirlik.com.tr – (Erişim tarihi: 12.08.2011).
- Anonim, 2011e.** http://www.eryag.com.tr/bitkisel_yaglar_hakkinda.asp – (Erişim tarihi: 12.08.2011).
- Anonim 2011f.** Gıda ve Tarım Örgütü. www.fao.org – (Erişim tarihi: 12.08.2011).
- Anonim, 2011g.** Türkiye İstatistik Kurumu. www.tuik.gov.tr - (Erişim tarihi: 12.08.2011).
- Anonim, 2011h.** <http://ozonjeneratoru.com/statik-mikser.htm> - (Erişim tarihi: 12.08.2011).
- APHA, AWWA, WEF 1998.** Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. American Public Health Association, Washington D.C., USA.
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Narracci, M., Tommasi, I. 2003.** A technology for the treatment of olive-mill waste water in a continuously fed plant. *Environmental Chemistry Letters*, 1: 13-18.
- Arslan, I., Akmehmet Balcioglu, I. 1999.** Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted fenton's reagent. *Chemosphere*, 39(15): 2767-2783.
- Arslan, I. 2000.** Treatment of reactive dye-bath effluents by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes. *Ph.D. Thesis*, Institute of Environmental Sciences, Bogazici University, Istanbul.
- Arslan, I., Akmehmet Balcioglu, I. 2000.** Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and aminochlorotriszine dyes. *Desalination*, 130: 61-71.
- Arslan-Alaton, I., Kornmüller, A., Jekel, M.R. 2002a.** Ozonation of exhausted reactive dye-bath analogues: the use of atrazine as an OH[•] probe compound. *Ozone Science and Engineering*, 24: 413-428.
- Arslan Alaton, I., Akmehmet Balcioglu, I., Bahnemann, D.W. 2002b.** Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, 36: 1143-1154.
- Arslan Alaton, I., Gürses, F. 2004.** Penisilin prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun fenton-benzeri ve foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, 1(14): 11-16.

- Arslan-Alaton, I., Caglayan, A.E. 2005.** Ozonation of procaine penicillin g formulation effluent part I: process optimization and kinetics. *Chemosphere*, 59: 31-39.
- Arslan-Alaton, İ., Erdinç, E. 2006.** Tekstil endüstrisinde kullanılan bir noniyonik yüzey aktif maddenin biyolojik ve fotokimyasal arıtılabilirliği. *Su ve Çevre Teknolojileri Dergisi*, 6:
- Arslan-Alaton, I., Koyunluoglu, S. 2007.** Ozonation of two commercially important biocidal finishing agents. *Ozone: Science and Engineering*, 29: 335-342.
- Arvanitoyannis, I.S., Kassaveti, A., Stefanatos, S. 2007.** Olive oil waste treatment: a comparative and critical presentation of methods, advantages & disadvantages. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47: 187-229.
- Arvanitoyannis, I. 2008.** Waste management for the food industries. Academic Press, Amsterdam, 1071 pp.
- Azabou, S., Najjar, W., Ghorbel, A., Sayadi, S. 2007.** Mild photochemical synthesis of the antioxidant hydroxytyrosol via conversion of tyrosol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 4877-4882.
- Azbar, N., Turan, İ., Cevilan, I. 2002.** Karasuyun kentsel arıtma tesisleri üzerindeki etkisi ve ön arıtma gerekliliğinin değerlendirilmesi. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.
- Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., Ozer, A. 2004a.** A review of waste management options in olive oil production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34: 209-247.
- Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K. 2004b.** Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55: 35-43.
- Azbar, N., Tutuk, F., Keskin, T. 2009.** Biodegradation performance of an anaerobic hybrid reactor treating olive mill effluent under various organic loading rates. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(6): 690-698.
- Azzam, M.O.J., Al-Malah, K.I., Abu-Lail, N.I. 2004.** Dynamic post-treatment response of olive mill effluent wastewater using activated carbon. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, A39(1): 269-280.
- Balcioglu, I.A., Arslan, I. 1997.** Treatment of textile waste water by heterogeneous photocatalytic oxidation processes. *Environmental Technology*, 18: 1053-1059.
- Barlas, H. 2002.** Suların arıtımında ileri teknolojiler. İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ders Notları, İstanbul.
- Bayram, A., Dumanoglu, Y. 2002.** Pirinanın yakıt olarak kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.
- Beccari, M., Majone, M., Riccardi, C., Savarese, F., Torrisi, L. 1999.** Integrated treatment of olive oil mill effluents: effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability. *Water Science and Technology*, 40(1): 347-355.
- Beccari, M., Majone, M., Petrangeli Papini, M., Torrisi, L. 2001.** Enhancement of anaerobic treatability of olive oil mill effluents by addition of Ca(OH)₂ and bentonite without intermediate solid/liquid separation. *Water Science and Technology*, 43(11): 275-282.
- Bedoui, A., Sindi, K., Bensalah, N. 2008.** Treatment of refractory organics contained in actual agroindustrial wastewaters by UV/ H₂O₂. *Research Article*, 36(4): 373-379.

- Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., Acedo, B. 1994.** Advanced oxidation of atrazine in water. Part I: ozonation. *Water Research*, 28(10): 2153-2164.
- Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., Frades, J., Alvarez, P., Gimeno, O. 1999.** Effects of single and combined ozonation with H₂O₂ or UV radiation the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Research*, 33(3): 723-732.
- Beltrán-Heredia, J., Torregrosa, J., García, J., Domínguez, J.R., Tierno, J.C. 2001.** Degradation of olive mill wastewater by the combination of fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Science and Technology*, 44(5): 103-108.
- Benitez, E.J., Beltran-Heredia, J., Acero, R.L., Gonzalez, T. 1996.** Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: ozone/UV radiation and H₂O₂/UV radiation. *Water Research*, 30(7): 1597-1604.
- Benitez, F.J., Beltra'n-Heredia, J., Acero, J.L., Pinilla, M.L. 1997a.** Ozonation kinetics of phenolic acids present in wastewaters from olive oil mills. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 36: 638-644.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J.L., Pinilla, M.N. 1997b.** Simultaneous photodegradation and ozonation plus UV radiation of phenolic acids. Major pollutants in agro-industrial wastewaters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70: 253-260.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Acero, J.L. 1999.** Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 639-646.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Peres, J.A., Dominguez, J.R. 2000.** Kinetics of *p*-hydroxybenzoic acid photodecomposition and ozonation in a batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*, B73: 161-178.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, T., Garcia, J. 2001a.** Organic matter removal from wastewaters of the black olive industry by chemical and biological procedures. *Process Biochemistry*, 37: 257-265.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J., Leal, A.I. 2001b.** The role of hydroxyl radicals for the decomposition of *p*-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, 35(5): 1338-1343.
- Bettazzi, E., Morelli, M., Caffaz, S., Caretti, C., Azzari, E., Lubello, C. 2006.** Olive mill wastewater treatment: an experimental study. *Water Science and Technology*, 54(8): 17-25.
- Bettazzi, E., Caretti, C., Caffaz, S., Azzari, E., Lubello, C. 2007.** Oxidative processes for olive mill wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 55(10): 79-87.
- Betterton, E.A., Hoffmann, M.R. 1990.** Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueous hydrogen sulfide by peroxymonosulfate. *Environmental Science and Technology*, 24: 1819-1824.
- Bolton, J.R. 2001a.** Ultraviolet applications handbook, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada, 40 p.
- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A. 2001b.** Figures of merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric and solar driven systems. *Pure Appl. Chem.*, 73(4): 627-637.
- Borsani, R., Ferrando, B. 1996.** Ultrafiltration plant for olive vegetation waters by polymeric membrane batteries. *Desalination*, 108: 281-286.

- Bradley, R.M., Baruchello, L. 1980.** Primary wastes in the olive oil industry. *Eff. Wat. Treat. J.*, 20(4), 176-177.
- Bressan, M., Liberatore, L., D'alessandro, N., Tonucci, L., Belli, C., Ranali, G. 2004.** Improved combined chemical and biological treatments of olive oil mill wastewaters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 1228-1233.
- Boukchina, R., Choi, E., Kim, S., Yu, Y.B., Cheung, Y.J. 2007.** Strategy for olive mill wastewater treatment and reuse with a sewage plant in an arid region. *Water Science and Technology*, 55(10): 71-78.
- Buros, O.K. 1989.** Desalting practices in the United States, *Journal of American Water Works Association*, 81(11), 38-42.
- Caffaz, S., Caretti, C., Morelli, M., Lubello, C., Azzari, E. 2007.** Olive mill wastewater biological treatment by fungi biomass. *Water Science and Technology*, 55(10): 89-97.
- Canepa, P., Marignetti, N., Rognoni, U., Calgari, S. 1988.** Olive mills wastewater treatment by combined membrane processes. *Water Research*, 22(12): 1491-1494.
- Canizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M.A., Saez, C. 2007.** Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere*, 67: 832-838.
- Chatzisyneon, E., Dimou, A., Mantzavinos, D., Katsaounis, A. 2009.** Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1.The case of Ti/IrO₂ anode. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3): 268-274.
- Chiron S., A. Fernandez-Alba, A.Rodriguez, E.G. Calvo 2000.** Pesticide chemical oxidation: state-of-the-Art. *Water Research*, 34(2): 366-377.
- Choi, H., Antoniou, M.G., Pelaez, M., de la Cruz, A.A., Shoemaker, J.A., Dionysiou, D.D. 2007.** Mesoporous nitrogen-doped TiO₂ for the photocatalytic destruction of the cyanobacterial toxin microcystin-LR under visible light irradiation, *Environmental Science and Technology*, 41: 7530-7535.
- Contreras, S., Rodriguez, M., Chamarro, E., Esplugas, S., Casado, J. 2001.** Oxidation of nitrobenzene by UV/O₃: the Influence of H₂O₂ and Fe(III) experiences in a pilot plant. *Water Science and Technology*, 44: 39-46.
- Coskun, T., Debik, E., Manav Demir, N. 2010.** Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination*, 259: 65-70.
- Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W., Gren, S.A. 1999.** A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research*, 33(10): 2315-2328.
- Curi, K., Velioglu, S.G., Diyanmandoglu, V. 1979.** Treatment of olive oil production wastes. Treatment and disposal of liquid and solid industrial wastes. Proc. 3rd Turkish German Environmental Engineering Symp., July 1979, Istanbul, Turkey.
- D'Annibale, A., Crestini, C., Vinciguerra, V., Sermanni, G.G. 1998.** The biodegradation of recalcitrant effluents from an olive mill by a white-rot fungus. *Journal of Biotechnology*, 61: 209-218.
- Del Bubba, M., Checchini, L., Pifferi, C., Zanieri, L., Lepri, L. 2004.** Olive mill wastewater treatment by a pilot-scale subsurface horizontal flow (SSF-h) constructed wetland. *Annali di Chimica*, 94(12): 875-887.
- Demirbaş, A. 1997.** Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel*, 76(5): 431-434.
- De Rosa, S., Giordano, G., Granato, T., Katovic, A., Siciliano, A., Tripicchio, F. 2005.** Chemical pretreatment of olive oil mill wastewater using a metal-organic framework catalyst. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 8306-8309.

- Demicheli, M., Bontoux, L. 1996.** Survey on current activity on the valorization of by-products from the olive oil industry, European Commission Joint Research Centre, Final Report.
- Dhouib, A., Aloui, F., Hamad, N., Sayadi, S. 2006.** Pilot-plant treatment of olive mill wastewaters by phanerochaete chrysosporium coupled to anaerobic digestion and ultrafiltration. *Process Biochemistry*, 41: 159-167.
- Di Gioia, D., Fava, F., Bertin, L., Marchetti, L. 2001a.** Biodegradation of synthetic and naturally occurring mixtures of mono-cyclic aromatic compounds present in olive mill wastewaters by two aerobic bacteria. *Appl Microbiol Biotechnology*, 55(5): 619-26.
- Di Gioia, D., Bertin, L., Fava, F., Marchetti, L. 2001b.** Biodegradation of hydroxylated and methoxylated benzoic, phenylacetic and phenylpropenoic acids present in olive mill wastewaters by two bacterial strains. *Research in Microbiology*, 152(1): 83-93.
- Di Giovacchino, L., Sestili, S., Di Vincenzo, D. 2002.** Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104: 587-601.
- Doğruel, S., Ölmez-Hancı, T., Kartal, Z., Arslan-Alaton, İ., Orhon, D. 2009.** Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater. *Water Research*, 43(16): 3974-3983.
- Domenech, X., Jardim, W.F., Litter, M. 2001.** Elimination of pollutants by heterogeneous photocatalysis. Latin-American Cooperation CYTED. Science and Technology for the Development. Buenos Aires, Argentina, Chapter 1: 15 p.
- Drouiche, M., Le Mignot, V., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Pauss, A., Mameri, N. 2004.** A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV/H₂O₂ techniques. *Desalination*, 169: 81-88.
- Duran, M. 2006.** Zeytin/Zeytinyağı Sektör Raporu, İzmir.
- Ehaliotis, C., Papadopoulou, K. Kotsou, M., Mari, I., Balis, C. 1999.** Adaptation and population dynamics of azotobacter vinelandii during aerobic biological treatment of olive-mill wastewater. *Fems Microbiology Ecology*, 30(4), 301-311.
- El-Shafey, E.I., Correia, P.F.M., de Carvalho, J.M.R. 2007.** An integrated process of olive mill wastewater treatment. *Separation Science and Technology*, 40: 2841-2869.
- Eremektar, G., Selcuk, H., Meric, S. 2007.** Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: effect of preozonation. *Desalination*, 211: 314-320.
- Ergüder, T.H., Güven, E., Demirer, G.N. 2000.** Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochemistry*, 36: 243-248.
- Ergül, F.E., Sargın, S., Öngen, G., Sukan, F.V. 2009.** Dephenolisation of olive mill wastewater using adapted *Trametes versicolor*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(1): 1-6.
- Erkonak, H., Söğüt, O.O., Akgün, M. 2008.** Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation. *Journal of Supercritical Fluids*, 46: 142-148.
- Eroğlu, E., Eroğlu, E., Gündüz, U., Yücel, M. 2009.** Treatment of olive mill wastewater by different physicochemical methods and utilization of their liquid effluents for biological hydrogen production. *Biomass and Bioenergy*, 33: 701-705.
- Escolano Bueno, A. 1975.** Test on removal of waste liquid from olive oil extraction (alpechin) by disposal in ponds or lagoons for percolation and evaporation. *Grasas y Aceites*, 26(6): 387-396.

- Evcil, H. 2005.** Pretreatment of olive oil mill wastewater. *Master of Science Thesis*, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Environmental Science Program, Dokuz Eylül University, İzmir.
- Fadil, K., Chahlaoui, A., Ouahbi, A., Zaida, A., Borja, R. 2003.** Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 51: 37-41.
- Filippi, C., Bedini, S., Levi-Minzi, R. Cardelli, R., Saviozzi, A. 2002.** Co-composting of olive oil mill by-products: chemical and microbiological evaluations. *Compost Science & Utilization*, 10(1): 63-71.
- Filibeli, A. Büyükkamacı, N. 2002.** Karasuyun anaerobik biyolojik yöntemlerle arıtılabilirliğinin değerlendirilmesi. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.
- Flanagan, J., Griffith, W.P., Skapski, A.C. 1984.** The active principle of caro's acid, HSO₅⁻: X-Ray crystal structure of KHSO₅.H₂O. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 23: 1574-1575.
- Fountoulakis, M.S., Dokianakis, S.N., Kornaros, M.E., Aggelis, G.G., Lyberatos, G. 2002.** Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Water Research*, 36(19): 4735-4744.
- Galli, E., Tomati, U. 2002.** A common policy to face the problem of olive oil mill wastes. Proceedings of the 1. International Workshop on Environmental Problems in Olive Oil Production and Solutions, 07-09 June 2002, Zeytinli/Edremit, Balıkesir.
- Garcia, J.C., J.L. Oliveira, A.E.C. Silva, C.C. Oliveira, J. Nozaki, N.E. de Souza 2007.** Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 105-110.
- Garrido Hoyos, S.E., Martinez Nieto, L., Camacho Rubio, F., Ramos Cormenzana, A. 2002.** Kinetics of aerobic treatment of olive mill wastewater (OMW) with *Aspergillus terreus*. *Process Biochemistry*, 37: 1169-1176.
- Gemici, Z. 2002.** Pirinanın yakıt olarak kullanılmasının çevreye etkileri ve yasal çerçevesi. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.
- Georgacakis, D., Dalis, D. 1993.** Controlled anaerobic digestion of settled olive-oil wastewater. *Bioresource Technology*, 46(3), 221-226.
- Gernjak, W., Maldonado, M.I., Malato, S., Caceres, J., Krutzler, T., Glaser, A., Bauer, R. 2004.** Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-fenton. *Solar Energy*, 77: 567-572.
- Giannis, A., Kalaitzakis, M., Diamadopoulos, E. 2007.** Electrochemical treatment of olive mill wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82: 663-671.
- Giardano, G., Perathoner, S., Centi, G., de Rosa, S., Granato, T., Katovic, A., Siciliano, A., Tagarelli, A., Tripicchio, F. 2007.** Wet H₂O₂ catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cupillared clay catalysts. *Catalysis Today*, 124: 240-246.
- Gimeno, O., Carbajo, M., Lo'pez, M.J., Melero, J.A., Beltra'n, F., Rivas, F.J. 2007.** Photocatalytic promoted oxidation of phenolic mixtures: An insight into the operating and mechanistic aspects. *Water Research*, 41: 4672-4684.

- Gimeno, O., Fernandez, L.A., Carbajo, M., Beltran, F., Rivas, F.J. 2008.** Photocatalytic ozonation of phenolic wastewaters: Syringic acid, tyrosol and gallic acid. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 43: 61-69.
- Ginos, A., Manios, T., Mantzavinos, D. 2006.** Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–H₂O₂ oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, B133: 135-142.
- Gizgis, N., Georgiou, M., Diamadopoulos, E. 2006.** Sequential anaerobic/aerobic biological treatment of olive mill wastewater and municipal wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81: 1563-1569.
- Glaze, W.H. 1987.** Drinking-water treatment with ozone. *Environmental Science and Technology*, 21(3): 224-230.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B. 2004a.** A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8: 501-551.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B. 2004b.** A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8: 553-597.
- Gonzalez, M.G., Oliveros, E., Worner, M., Braun, A.M. 1994.** Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 5: 225-246.
- Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P., Mantzavinos, D. 2005.** Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Research*, 39(17): 4177-4187.
- Göğüş, F., Özkaya, M.T., Ötleş, S. 2009.** Zeytinyağı. Eflatun Yayınevi, Ankara, 274 s.
- Gömeç, Ç.Y., Erdim, E., Turan, I., Aydin, A.F., Ozturk, I. 2007.** Advanced oxidation treatment of physicochemically pre-treated olive mill industry effluent. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42(6): 741-747.
- Greco Jr., G., Toscano, G., Cioffi, M., Gianfreda, L., Sannino, F. 1999.** Dephenolisation of olive mill wastewaters by olive husk. *Water Research*, 33(13): 3046-3050.
- Hamdi, M. 1991.** Effects of agitation and pretreatment on the batch anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, 36(2): 173-178.
- Hamdi, M., Gareia, J.L., Ellouz, R. 1992.** Integrated biological process for olive mill wastewater treatment. *Bioprocess Engineering*, 8: 79-84.
- Hanafi, F., Belaoufi, A., Mountadar, M., Assobhei, O. 2011.** Augmentation of biodegradability of olive mill wastewater by electrochemical pre-treatment: Effect on phytotoxicity and operating cost. *Journal of Hazardous Materials*, 190: 94-99.
- Hazırbulan, S. 2006.** Zeytin karasuyunun ileri oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak arıtılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Muğla.
- Herouvim, E., Akrotos, C.S., Tekerlekopoulou, A., Vayenas, D. 2011.** Treatment of olive mill wastewater in pilot-scale vertical flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 37: 931-939.
- Huang C.P., Dong, Ch., Tang, Z. 1993.** Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13: 361-377.
- İmren, C., Ölmez-Hancı, T., Tünay, O., Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, İ. 2010.** Peroksimonosülfat (okson)/UV-C fotokimyasal prosesi ile dimetil ftalatın giderimi. İ.T.Ü. 12. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 16-18 Haziran 2010, İstanbul.

- IOA, 1987.** Iodometric method for the determination of ozone in a process gas. Standardisation Committee-Europe, 001/87 (F), Brussels.
- Israilides, C.J., Vlyssides Mourafeti, V.N., Karvouni, G. 1999.** Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology*, 61(2): 163-170.
- Ito, K., Jian, W., Nishijima, W., Baes, A.U., Shoto, E., Okada, M. 1998.** Comparison of ozonation and AOPS combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents. *Water Science and Technology*, 38(7): 179-186.
- İkizoğlu, E., Haskök, S. 2005.** Zeytin karasuyunun fiziksel, kimyasal ve ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı. *Su ve Çevre Teknolojileri Dergisi*, 4: 36-40.
- İlten, N., Alkan, M., Demirbaş, Ö. 2000.** Pirinanın yakıt olarak değerlendirilmesi. Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü V. Ulusal Sempozyumu, 19-21 Haziran 2000, Elazığ.
- İlten, N., Vardar, N. 2002.** Balıkesir ili'nde pirina üretim kapasiteleri ve pirinanın yakıt olarak değerlendirilmesi. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.
- Improlive, 2002.** <http://www.fiw.rwth-aachen.de/cms/index.php?id=349> (Erişim tarihi: 05.08.2011).
- İnan, H., Şimşek, H., Karpuzcu, M., Dimoglo, A. 2002.** Elektrokimyasal yöntemler ile zeytinyağı endüstrisi karasuyunun arıtılabilirliği. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.
- İnan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H., Karpuzcu, M. 2004.** Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Separation and Purification Technology*, 36: 23-31.
- Kaleli, B. 2006.** Atıksuların ileri arıtımında membran proseslerinin kullanımının araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Kang, Y.W., Hwang, K.-Y. 2000.** Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34(10): 2786-2790.
- Kang, S.F., Liao, C.H., Chen, M.C. 2002.** Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, 46: 923-928.
- Karageorgos, P., Coz, A., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D. 2006.** Ozonation of weathered olive mill wastewaters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81: 1570-1576.
- Kasırğa, E. 1988.** Zeytinyağı endüstrisi atıksularının anaerobik biyolojik stabilizasyon yöntemi ile arıtılması ve kinetik model geliştirilmesi, *Doktora Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Kavaklı, M. 2002.** Zeytinyağ üretiminden kaynaklanan çevre sorunları ve seçenekli arıtım çözüm yaklaşımları. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.
- Kaya, G. 2009.** Zeytin karasuyunun pilot ölçekli tesislerde fiziko-kimyasal ve ileri arıtma yöntemleriyle arıtılabilirliğinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.
- Kaya, Ü., Kurucu, Y. 2011.** Zeytin ağaç sayımında yüksek çözünürlüklü uydu görüntülerinin kullanımı. *Zeytin Bilimi*, 2(1): 1-11.
- Kennedy, R.J., Stock, A.M. 1960.** The oxidation of organic substances by potassium peroxymonosulfate. *The Journal of Organic Chemistry*, 25(11): 1901-1906.

- Kerr, J.A. 1966.** Bond dissociation energies by kinetic methods. *Chemical Reviews*, 66(5): 465-500.
- Kestioglu, K. 2001.** Endüstriyel atıksu arıtma tesisi boyutlandırma kriterleri, Vipaş AŞ., Bursa, 355 s.
- Kestioglu, K., Yonar, T., Azbar, N. 2005.** Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*, 40: 2409-2416.
- Kestioglu, K. 2011.** Çevre mühendisliğinde fiziksel ve kimyasal temel işlemler, Uluçev, Bursa, 435 s.
- Khoufi, S., Aouissaoui, H., Penninckx, M., Sayadi, S. 2004.** Application of electro-fenton oxidation for the detoxification of olive mill wastewater phenolic compounds. *Water Science and Technology*, 49(4): 97-102.
- Khoufi, S., Alouni, F., Sayadi, S. 2006.** Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Research*, 40: 2007-2016.
- Khoufi, S., Feki, F., Aloui, F., Sayadi, S. 2007a.** Pilot-plant results of the electro-fenton treatment of olive mill wastewaters followed by anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 55(12): 67-73.
- Khoufi, S., Feki, F., Aloui, F., Sayadi, S. 2007b.** Pilot-plant results of the electro-fenton treatment of olive mill wastewaters followed by anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 55(12): 259-265.
- Khoufi, S., Feki, F., Sayadi, S. 2007c.** Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 142: 58-67.
- Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S. 2009.** Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48: 643-650.
- Kırıl Mert, B. 2009.** Deri sanayi atıksularından membran teknolojisi ile Cr (III) geri kazanımının araştırılması. *Doktora Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.
- Kırıl Mert, B., Yonar, T., Yalılı Kilic, M., Kestioglu, K. 2010.** Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, fenton and fenton-like oxidations processes. *Journal of Hazardous Materials*, 174: 122-128.
- Kocaer, F.O., Uçaroğlu, S., Başkaya, H.S., Özgümüş, A. 2002.** Bir tarım toprağının karasudaki kirleticileri tutma kapasitesi. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli-Edremit-Balıkesir.
- Kocaer, F.O., Uçaroğlu, S., Başkaya, H.S. 2004.** Karasuyun arazide arıtım yöntemiyle bertarafı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 9(2): 69-77.
- Kolthoff, I.M., Miller, I.K. 1951.** The chemistry of persulfate. I. the kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *Chemical Society*, 73: 3055-3059.
- Kotsou, M., Kyriacou, A., Lasaridi, K., Pilidis, G. 2004.** Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with fenton's reagent for the processing of green table olive wastewater. *Process Biochemistry*, 39: 1653-1660.
- Koyuncu, İ. 2001.** Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi. *Doktora Tezi*, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Koyuncu, İ., Topacık, D. 2002.** Zeytinyağı endüstrisi atıksularının arıtılmasında membran teknolojisi uygulamalarının değerlendirilmesi. 1. Zeytinyağı Üretiminde

Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.

Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J. 1999. Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*, 33(9): 2110-2118.

Lanciotti, R., Gianotti, A., Baldi, D., Agrisani, R., Suzzi, G., Mastrocola, D., Guerzoni, M.E. 2005. Use of *Yarrowia lipolytica* strains for the treatment of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, 96: 317-322.

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93: 671-698.

Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L. 2004. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE.I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple. *Chemosphere*, 55: 1213-1223.

Liang, C., Huang, C., Mohanty, N., Kurakalva, R.M. 2008. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO, *Chemosphere*, 73: 1540-1543.

Liang, C., Su, H.-W. 2009. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48: 5558-5562.

Lin, S.H., Lo, C.C. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31(8): 2050-2056.

Lin, S.H., Lin, C.M., Leu, H.G. 1999. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*, 33(7): 1735-1741.

Lolos, G., Skardilis, A., Parissaki, G. 1994. Polluting characteristics and lime precipitation of olive mill wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering*, 29(7): 1349-1356.

Loraine, G.A., Glaze, W.H. 1992. Destruction of vapour phase halogenated methanes by means of ultraviolet photolysis. Proceedings of the 47th industrial waste conference, 11-13 May 1992, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA.

Lucas, M.S., Peres, J.A. 2009. Removal of COD from olive mill wastewater by fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 1253-1259.

Mameri, N., Halet, F., Droiche, M., Grib, H., Pauss, A., Piron, D., Belhocine, D. 2000. Treatment of olive mill washing water by ultrafiltration. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78(3): 590-595.

Mansilla, H.D., Yeber, M.C., Freer, J., Rodriguez, J., Baeza, J. 1997. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Water Science and Technology*, 35(4): 273-278.

Mantzavinos, D., Kalogerakis, N. 2005. Treatment of olive mill effluents part I. organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview. *Environment International*, 31: 289-295.

Marco, S.L., Peres, J.A. 2009. Treatment of olive mill wastewater by a combined process: fenton's reagent and chemical coagulation. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44(2): 198-205.

Martin, N., Galey, C. 1994. Use of static mixer for oxidation and disinfection by ozone. *Ozone Science and Engineering*, 16(6): 455-473.

Masghouni, M., Hassairi, M. 2000. Energy applications of olive-oil industry by-products: I. the exhaust foot cake. *Biomass and Bioenergy*, 18: 257-262.

- Meijers, R.T., Oderwald-Muller, E.J., Nuhn, P.A.N.M., Kruithof, J.C. 1995.** Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation. *Ozone Science and Engineering*, 17(6): 673-686.
- Mermertaş, E. 2004.** Respirometrik yöntemle zeytin karasuyunun biyolojik yöntemle arıtılabilirliğinin araştırılması. *Bitirme Tezi*, U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa.
- Meysami, B., Kasaeian, A.B. 2005.** Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. *Bioresource Technology*, 96: 303-307.
- Miranda, M.A., Marín, M.L., Amat, A.M., Arques, A., Seguí, S. 2002.** Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewater with solar light Part III. Tyrosol and *p*-hydroxyphenylacetic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35: 167-174.
- Miro-Casas, E., Covas, M-I., Fito, M., Farre-Albadalejo, M., Marrugat, J., de la Torre, R. 2003.** Tyrosol and hydroxytyrosol are absorbed from moderate and sustained doses of virgin olive oil in humans. *European Journal of Clinical Nutrition*, 57: 186-190.
- Mitrakas, M., Papageorgiou, G., Docoslid, A., Sakellaropoulos, G. 1996.** Evaluation of various treatment methods for olive oil mill wastewater, *European Water Pollution Control*, 6: 10-18.
- Mokrini, A., Ousse, D., Esplugas, S. 1997.** Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, 35(4): 95-102.
- Murov, S.L., Carmichael, I., Hug, G.L. 1993.** Handbook of photochemistry, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 330-336.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M. 2006.** Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes—a comparative study. *Separation and Purification Technology*, 48: 297-303.
- Muthukumar M., Selvakuma, N. 2004.** Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. *Dyes and Pigments*, 62: 221-228.
- Najjar, W., Azabou, S., Sayadi, S., Ghorbel, A. 2007.** Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants Part I. Reactivity of tyrosol over (Al-Fe)PILC. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74: 11-18.
- Nergiz, C. 2000.** Zeytinyağı teknolojisi oluşturan sistemleri fenolik bileşikler yönünden karşılaştırılması. Türkiye 1. Zeytincilik Sempozyumu, 6-9 Haziran 2000, Bursa.
- Nerud, F., Zervakis, G., Baldrian, P., Ehaliotis, C., Ntougias, S., Merhautova, V. 2005.** Treatment of olive mill wastewaters by white rot fungi and radical generating reactions. *Proc. 3rd Eur. Bioremediation Conf.*, Chania, Greece.
- Nesheiwat, F.K., Swanson, A.G. 2000.** Clean contaminated sites using Fenton's reagent. *Chemical Engineering Progress*, 96(4): 61-66.
- Neta, P., Madhavan, V., Zemmel, H., Fessenden, R.W. 1977.** Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 99(1): 163-164.
- Neyens, E., Baeyens, J. 2003.** A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, B98: 33-50.
- Niaounakis, M., Halvadakis, C.P. 2006.** Olive processing waste management: literature review and patent survey. Elsevier, Amsterdam, 498 pp.
- Nieto, L.M., Hodaifa, G., Vives, S.R., Casares, J.A.G., Driss, S.B., Grueso, R. 2009.** Treatment of olive-mill wastewater from a two-phase process by chemical oxidation on an industrial scale. *Water Science and Technology*, 59(10): 2017-2027.

- Oe, T., Koide, H., Hirokawa, H., Okukawa, K. 1996.** Performance of membrane filtration system used for water treatment. *Desalination*, 106(1-3): 107-113.
- Oktav, E., Şengül, F., Özer, A. 2001.** Zeytinyağı endüstrisi atıksularının fizikokimyasal ve kimyasal yöntemlerle arıtımı. Ulusal Sanayi ve Çevre Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, 25-27 Nisan 2001, Mersin.
- Oktav, E., Özer, A. 2002.** Zeytinyağı endüstrisi atıksularının özellikleri ve arıtım alternatifleri. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.
- Oktav, E., Şengül, F. 2003.** Zeytinyağı üretimi atıksularının distilasyon yöntemiyle arıtımı. *SKKD*, 13(3): 8-17.
- Oktav, E., Çokay Çatalkaya, E., Şengül, F. 2003.** Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(3): 11-21.
- Oktav Akdemir, E., Ozer, A. 2006.** Application of microfiltration process to the treatment of olive oil mill wastewater. *Electronic Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry*, ISSN:1579-4377, 1338-1348.
- Oktav Akdemir, E., Ozer, A. 2008.** Application of a statistical technique for olive oil mill wastewater treatment using ultrafiltration process. *Separation and Purification Technology*, 62: 222-227.
- Oruç, N. 2011.** Zeytinyağı fabrikası atığı karasu ekolojik sorun değil-ekolojik gübre olabilir. Ulusal Zeytin Kongresi, 22-25 Şubat 2011, Akhisar.
- Özdemir, C. Tezcan, H., Sahinkaya, S., Kalip, E. 2010.** Pretreatment of olive oil mill wastewater by two different applications of fenton oxidation processes. *Clean – Soil, Air, Water*, 38(12): 1152-1158.
- Özdestan, Ö., Öztürk Güngör, F., Alpözen, E., Güven, G., Üren, A. 2011.** Farklı yörelerde yetiştirilen Gemlik zeytinlerinden elde edilen sofralık siyah zeytinlerin biyojen aminlerinin belirlenmesi. *Zeytin Bilimi*, 2(1): 13-19.
- Paraskeva, P., Diamadopoulos, E. 2006.** Review technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81: 1475-1485.
- Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G. 2007.** Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination*, 213: 218-229.
- Paredes, C., Bernal, M.P., Roig, A., Cegarra, J. 2001.** Effects of olive mill wastewater addition in composting of agroindustrial and urban wastes. *Biodegradation*, 12: 225-234.
- Parsons, S. 2004.** Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing, London, 356 p.
- Peyton, G.R., Glaze, W.H. 1982.** Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation 2. natural trihalomethane precursors. *Environmental Science and Technology*, 16: 454-458.
- Peyton, G.R., Glaze, W.H. 1988.** Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. photolysis of aqueous ozone. *Environmental Science and Technology*, 22: 761-767.
- Pignatello, J.J. 1992.** Dark and photo-assisted iron (+3) catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 26(5): 944-951.

- Prado, J., Esplugas, S. 1999.** Comparison of different advanced oxidation processes involving ozone to eliminate atrazine. *Ozone Science and Engineering*, 21: 39-52.
- Quarantino, D., Federici, F., D'Annibale, A., Cascella, F., Fenice, M. 2003.** Different biological pre-treatments and olive mill wastewater de-phenolation by *Panus tigrinus*. *Proc. 2nd Eur. Bioremediation Conf.*, Chania, pp. 543-546.
- Rahn, R.O., Stefan, M.I., Bolton, J.R., Goren, E., Shaw, P.-S., Lykke, K.R. 2003.** Quantum yield of the iodide-iodate chemical actinometer: dependence of wavelength and concentration, *Photochemistry and Photobiology*, 78(2), 146-152.
- Ramos-Cormenzana, A., Juárez-Jiménez, B., Garcia-Pareja, M.P. 1996.** Antimicrobial activity of olive mill wastewaters (alpechin) and biotransformed olive oil mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38(3-4), 283-290.
- Rastogi, R. 2008.** Sulfate radical-based environmental friendly chemical oxidation processes for destruction of 2-chlorobiphenyl (PCB) and chlorophenols (CPs). MS. Thesis, College of Engineering and Applied Science, University of Cincinnati, ABD.
- Riffaldi, R., Levi-Minzi, R., Saviozzi, A., Vanni, G., Scagnozzi, A. 1993.** Effect of the disposal of sludge from olive processing on some soil characteristics: laboratory experiments. *Water, Air and Soil Pollution*, 69: 257-264.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Frades, J., Buxeda, P. 2001a.** Oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research*, 35(2): 387-396.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Acedo, B. 2001b.** Wet air oxidation of wastewater from olive oil mills. *Chemical Engineering Technology*, 24(4): 415-421.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Frades, J. 2001c.** Treatment of olive oil mill wastewater by fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 1873-1880.
- Rizzo, L., Lofrano, G., Grassi, M., Belgiorno, V. 2008.** Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 63: 648-653.
- Rosa, M.F., Bartolomeu, M.L., Baeta-Hall, L., Saagua, M.C., Anselmo, A. 2001.** Olive oil husk composting in static aerated pile plants in: Proceedings of the international conference on biological processing of waste: A Product-Oriented Perspective (Spanish Waste Club, ed.). Sevilla, Espana, 2001, 419-425.
- Rozzi, A., Malpei, F. 1996.** Treatment and disposal of olive mill effluents, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38: 135-144.
- Samsunlu, A., Tünay, O., Öztürk, İ., Alp, K. 1998.** Zeytinyağı üretimi atıksularının karakterizasyonu ve arıtılabilirliği. 6. *Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu*, 03-05 Haziran 1998, İTÜ, İstanbul.
- Sarayu K., Swaminathan, K., Sandhya, S. 2007.** Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation. *Dyes and Pigments*, 75: 362-368.
- Sarika, R., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D. 2005.** Treatment of olive mill effluents Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes. *Environment International*, 31: 297-304.
- Sayadi, S., Allouche, N., Jaoua, M., Aloui, F. 2000.** Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment. *Process Biochemistry*, 35: 725-735.
- Scioli, C., Vollarò, L. 1997.** The use of *yarrowia lipolytica* to reduce pollution in olive mill wastewaters. *Water Research*, 31(10): 2520-2524.

- Scott, K. 1995.** Handbook of industrial membranes. Elsevier Science Publishers, 1st Edition, 945 s.
- Sedlak, D.L., Andren, A.W. 1991.** Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environmental Science and Technology*, 25(4): 777-782.
- Skerratt, G. Ammar, E. 1999.** The application of reedbed treatment technology to the treatment of effluents from olive oil mills. Final Report, Project Number: 066599003ZH010, Tunisia.
- Sousa, M. 2003.** IMPEL Olive Oil Project Report – CMA & NOA. Number Project 2003/3, Project Manager: Mendez Miguel, Rome, Nov. 2003; number of pages, report: 33 and annexes: 61. European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law (IMPEL) (<http://europa.eu.int/comm/environment/impel>).
- Stamatelatos, K., Kopsahelis, A., Blika, P.S., Paraskeva, C.A., Lyberatos, G. 2009.** Anaerobic digestion of olive mill wastewater in a periodic anaerobic baffled reactor (PABR) followed by further effluent purification via membrane separation technologies. *Society of Chemical Industry*, 84(6): 909-917.
- Stahelin, J., Hoigne, J. 1982.** Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 16(10): 676-681.
- Stokes, S.R., Evans, F.D. 1997.** *Fundamentals of interfacial engineering*, WileyVCH.
- Şengül, F., Oktav, E., Çokay, E. 2000.** Zeytinyağı üretimi atıksularının arıtımı ve yan ürünlerin değerlendirilmesi. GAP-ÇEVRE Kongresi, 16-18 Ekim 2000, Şanlıurfa.
- Şengül, F., Oktav, E., Çokay Çatalkaya, E. 2002.** Zeytinyağı üretim prosesine bağlı olarak oluşan karasuyun kirlilik karakteristikleri ve arıtım teknolojileri. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.
- Şengül, F., Özer, A., Çokay Çatalkaya, E., Oktav, E., Evcil, H., Çolak, O., Sağer, Y. 2003.** Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi, DEÜ, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Tang, W.Z., Huang, C.P. 1996.** 2,4,-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environmental Technology*, 17(2): 1371-1378.
- Telli Karaman, H. 2002.** Zeytin karasuyu ve tarım alanlarında değerlendirilmesi. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı. 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.
- Tezcan Ün, Ü., Uğur, S., Koparal, A.S., Bakır Öğütveren, Ü. 2005.** Yüksek KOİ içeren (97000 mg L^{-1}) zeytinyağı atıksuyunun elektrokimyasal yöntemle arıtılabilirliğinin incelenmesi. 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 24-26 Kasım 2005, 256-263.
- Tezcan Ün, Ü., Uğur, S., Koparal, A.S., Bakır Öğütveren, Ü. 2006.** Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 52: 136-141.
- Tezcan Ün, Ü., Altay, Ü., Koparal, A.S., Bakır Öğütveren, Ü. 2008.** Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. *Chemical Engineering Journal*, 139: 445-452.
- Tsioulpas, A., Dimou, D., Iconomou, D., Aggelis, G. 2002.** Phenolic removal in olive oil mill wastewater by strains of *Pleurotus* spp. in respect to their phenol oxidase (laccase) activity. *Bioresource Technology*, 84: 251-257.

- Tsonis, S.P., Tsola, V.P., Grigoropoulos, S.G. 1989.** Systematic characterization and chemical treatment of olive mill wastewater. *Toxicology and Environmental Chemistry*, 20(1): 437-457.
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabrò, V., Iorio, G. 2002.** An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *Journal of Membrane Science*, 209: 519-531.
- Turhan, G.T. 2006.** Azo boyarmaddelerinin fotokimyasal prosesler ile giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya.
- Tziotzios, G., Michailakis, S., Vayenas, D.V. 2007.** Aerobic biological treatment of olive mill wastewater by olive pulp bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 60: 209-214.
- Uğurlu, M., Kula, İ., Gürses, A. 2006.** Removal of some organic compounds and color from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Fresenius Environmental Bulletin*, 15(10): 1256-1265.
- Unkroth, A., Wagner, V. Sauerbrey, R. 1997.** Laser-assisted photochemical wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 35: 181-188.
- Velioglu, S.G., Curi, K., Camillar, S.R. 1987.** Laboratory experiments on the physical treatment of olive oil wastewater. *Int. J. Dev. Technology*, 5(1): 49-57.
- Venkatadri, R., Peters, R.W. 1993.** Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent and titanium dioxide assisted photocatalysis. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10(2): 107-149.
- Vigo, F., Cagliari, M. 1999.** Photocatalytic oxidation applied to olive mill wastewaters treatment. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 76(9), 345-353.
- Vitolo, S., Petarca, L., Bresci, B. 1999.** Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource Technology*, 67: 129-137.
- Vlyssides, A.G., Bouranis, D.L., Loizidou, M., Karyouni, G. 1996.** Study of a demonstration plant for the co-composting of olive-oil-processing wastewater and solid residue. *Bioresource Technology*, 56(2-3): 187-193.
- Vlyssides, A.G., Loizidou, M., Gimouhopoulos, K., Zorpas, A. 1998.** Olive oil processing wastes production and their characteristics in relation to olive oil extraction methods. *Fresenius Environ Bulletin*, 7: 308-313.
- Vlyssides, A.G., Loizides, M., Karlis, P.K. 2004a.** Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *Journal of Cleaner Production*, 12: 603-611.
- Vlyssides, A.G., Loukakis, H.N., Karlis, P.K., Barampouti, E.M.P., Mai, S.T. 2004b.** Olive mill wastewater detoxification by applying pH related fenton oxidation process. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13(6): 501-504.
- Walling, C. 1975.** Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8: 125-131.
- Wang, K.H., Hsieh, Y.H., Chou, M.Y., Chang, C.Y. 1999.** Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21: 1-8.
- Weavers, L.K., Hua, I., Hoffmann, M.R. 1997.** Degradation of triethanolamine and chemical oxygen demand reduction in wastewater by photoactivated periodate. *Environmental Research*, 69: 1112-1119.
- Wu, J., Wang, T. 2001.** Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Research*, 35(4): 1093-1099.

- Yahli Kılıç, Kestiöglu, K., Kaya, G. 2009.** Physico-chemical treatability of olive mill wastewater (OMW). *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3): 271-276.
- Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X., Niu, R. 2010.** Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 552-558.
- Yesilada, O., Sik, S., Sam, M. 1998.** Biodegradation of olive mill wastewater by *Coriolus versicolor* and *Funalia trojii*: effects of agitation, initial COD concentration, inoculum size and immobilization. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 14: 37-42.
- Yetgin, F., Gökçay, C.F. 2002.** Zeytinyağı atıksularının arıtılması. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.
- Yonar, T. 2005.** Fotokimyasal oksidasyon yöntemiyle organik kirliliklerin giderilmesi ve bu yöntemin küçük yerleşim bölgelerinden kaynaklanan atıksulara uygulanması. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.
- Yonar, T., Kaplan Yonar, G., Kestioglu, K., Azbar, N. 2005.** Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Coloration Technology*, 121: 258-264.
- Yonar, T., K. Kestiöglu, N. Azbar 2006.** Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67: 223-228.
- Zabaniotou, A.A., Kalogiannis, G., Kappa, E., Karabellas, A.J. 2000.** Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics. *Biomass and Bioenergy*, 18: 441-420.
- Zanzi, R., Sjöström, K., Brörnbom, E., 2001.** Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperatures. *Biomass and Bioenergy*, January 2001.
- Zayas, P.T., Geissler, G., Hernandez, F. 2007.** Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Sciences*, 19: 300-305.
- Zenjari, B. Nejmeddine, A. 2001.** Impact of spreading olive mill wastewater on soil characteristics: laboratory experiments. *Agronomie*, 21: 749-755.
- Zhou, H., Smith, D.W. 2002.** Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1: 247-264.
- Zouari, N. 1998.** Olive oil mill effluent by physical and chemical treatment prior to anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73: 297-303.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Melike YALILI KILIÇ
Doğum Yeri : Bursa
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Bursa Çelebi Mehmet Lisesi - 1996
Lisans : Uludağ Üniversitesi - 2001
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi - 2005

Çalıştığı Kurum ve Yıl : Uludağ Üniversitesi - 2002

İletişim (e-posta) : myalili@uludag.edu.tr

Yayımları* :

Akal Solmaz, S.K., Yalılı, M. 2002. Bursa'nın içme suyu meselesi ve bazı çözüm önerileri. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 11(42): 36-39.

Yalılı, M., Akal Solmaz, S.K. 2004. Su temini tesislerinin tarihsel gelişimi sürecinde Bursa ili. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 9(1): 171-181.

Kestioğlu, K., Yalılı, M., Yonar, T., Takır, Ö. 2004. Sızıntı sularının fiziko-kimyasal ve adsorpsiyon yöntemleri ile arıtılabilirliğinin araştırılması : Bursa örneği. İTÜ 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu EKK 2004, 2-4 Haziran 2004, İstanbul.

Kestioğlu, K., Yalılı, M., Naharcı, B. 2005. Yüksek KOİ içeren tekstil atıksularının fizikokimyasal, ozon/UV ve adsorpsiyon yöntemleriyle arıtılabilirliğinin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 10(1): 23-32.

Kestioğlu, K., Yalılı, M. 2006. Yüksek KOİ içerikli tekstil atıksularının kimyasal çökeltim ve adsorpsiyon yöntemleriyle arıtılabilirliği. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 15(59): 27-31.

Yalılı, M., Kestioğlu, K., Kırıl Mert, B. 2006. Sızıntı sularının evsel atıksularla birlikte arıtılabilirliğinin respirometrik yöntemle izlenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(1): 65-73.

Yalılı, M., Akal Solmaz, S.K., Kestioğlu, K. 2006. Bursa su kaynakları potansiyeli ve kullanıcı faktörü. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(2): 1-13.

Yahlı Kılıç, M., Kestioğlu, K., Yonar, T. 2007. Landfill leachate treatment by the combination of physicochemical methods with adsorption process. *Journal of Biological and Environmental Science*, 1(1): 37-43.

Kırıl Mert, B., Kestioğlu, K., Yahlı, M. 2007. Türkiye'deki mevcut su kaynakları potansiyelinin kirlilik açısından değerlendirilmesi. III. Ulusal Su Mühendisliği Sempozyumu, 10-14 Eylül 2007, Gümüşdör/İzmir.

Kırıl Mert, B., Kestioğlu, K., Yahlı Kılıç, M. 2008. Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal arıtma sonrası evsel atıksularla birlikte arıtılabilirliğinin respirometrik yöntemle araştırılması. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 17(66): 39-46.

Akal Solmaz, S.K., Yahlı Kılıç, M., Başkaya, H.S. 2008. Bursa'da su ve su kullanıcısı faktörü. *Bursa Defteri*, 31-32: 111-116.

Yahlı Kılıç, M., Kestioğlu, K. 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(1): 67-80.

Yahlı Kılıç, M., Kestioğlu, K. 2008. Bursa-Hamitler düzenli katı atık depolama sahası sızıntı sularında arıtılabilirlik çalışmaları. Blacksea International Environmental Symposium BIES'08, August 25-29, 2008, Giresun/Turkey.

Yahlı Kılıç, M., Akal Solmaz, S.K., Üstün, G.E., Kestioğlu, K. 2008. Su temini yönünden Bursa ili su kaynaklarının bugünü ve geleceği. Blacksea International Environmental Symposium BIES'08, August 25-29, 2008, Giresun/Turkey.

Kılıç, İ., Şimşek, E., Yahlı Kılıç, M., Yashoğlu, E. 2008. Bursa bölgesinde bir tavukçuluk işletmesinden kaynaklanan kirletici gaz emisyonlarının havalandırma oranı yardımıyla belirlenmesi. Blacksea International Environmental Symposium, August 25-29, 2008, Giresun/Turkey.

Kılıç, İ., Şimşek, E., Yahlı Kılıç, M., Arıcı, İ. 2008. Hayvansal işletmelerden kaynaklanan sera gazı emisyonları ve küresel ısınma üzerine etkilerinin değerlendirilmesi. Çevre Sorunları Sempozyumu, 14-17 Mayıs 2008, Kocaeli.

Yahlı Kılıç, M., Kestioğlu, K., Aydınalp, C. 2008. Atıksuların sulama suyu olarak kullanım olanaklarının değerlendirilmesi. Su Tüketimi, Arıtma, Yeniden Kullanım Sempozyumu, 3-4-5 Eylül 2008, İznik, Bursa.

Kırıl Mert, B., Yonar, T., Yahlı Kılıç, M., Kestioğlu, K. 2009. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, fenton and fenton-like oxidations processes. *Journal of Hazardous Materials*, 174: 122-128.

Yahlı Kılıç, M., Kırıl Mert, B., Kestioğlu, K. 2009. Deri atıksularının arıtımında kimyasal arıtma ve adsorpsiyon yöntemlerinin uygulanması. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 21(2): 95-101.

Yahlı Kılıç, M., Kestioğlu, K., Kaya, G. 2009. Physico-chemical treatability of olive mill wastewater (OMW). *SDU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3): 271-276.

Yahlı Kılıç, M., Kırıl Mert, B., Kestioğlu, K. 2009. Zeytin karasuyunun fenton prosesi kullanılarak arıtılabilirliğinin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14(1): 23-29.

Yahlı Kılıç, M., Kaya, G., Kestioğlu, K. 2009. Kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma yöntemlerinin zeytin karasuyunun arıtımında uygulanabilirliğinin incelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14(2): 183-198.

Yahlı Kılıç, M., He, X., Kestioğlu, K., Dionysiou, D.D. 2010. Degradation of tyrosol present in olive mill wastewater by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide, persulfate or peroxymonosulfate: implications of hydroxyl and sulfate radicals. The 16th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil, November 15-18, 2010, San Diego, California, USA.

He, X., Yahlı Kılıç, M., Kestioğlu, K., Mezyk, S., Dionysiou, D.D. 2010. Degradation of antibiotics and phenolic compounds in the presence of free radicals. The 240th ACS National Meeting & Exposition, Chemistry of AOP Radicals During Water and Wastewater Treatment, August 22-26, 2010, Boston, MA.

Akal Solmaz, S.K. Yahlı Kılıç, M., Üstün, G.E. 2011. Bursa ili su kaynaklarının mevcut durumunun değerlendirilmesi. 1. Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü KÇKK 2011, 17-20 Kasım 2011, Tekirdağ.