

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİN KARASULARININ
ELEKTROFENTON YÖNTEMİ İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

FETHULLAH BAYAT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2013

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİN KARASULARININ
ELEKTROFENTON YÖNTEMİ İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

FETHULLAH BAYAT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ANATOLİ DİMOGLO

GEBZE

2013



GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/06/2013 tarih ve 2013/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02/07/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Fethullah BAYAT 'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

:

Prof.Dr.Anatoli DİMOĞLO

ÜYE

:

Doç.Dr.Nihal BEKTAŞ

ÜYE

:

Yrd.Doç.Dr.Tuba ÖZTÜRK

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, Çanakkale Ezine’de bulunan 3 fazlı üretim prosesi ile üretim yapan fabrikadan kaynaklanan zeytin karasuyunun elektrofenton prosesiyle arıtılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan ön deney çalışmaları sırasında (belirli oranlarda seyreltme yapılarak yapılan çalışmalar dahil) ve analizler sonucunda optimum pH değerinin 3 ve optimum kimyasal dozlarının sırasıyla 80 mL 5000 mg/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 80 mL 5000 mg/L Fe^{+2} (elektrofenton yöntemi ile daha önce elde edilen) ve 20 ml hacmen %50 lik H_2O_2 olduğu belirlenmiştir. Bu dozlama ile KOİ 96000 mg/L’den 9280 mg/L’ye, lignin-tannin ise 4800 mg/L’den 160 mg/L’ye indirilmiştir. Bu değerlerdeki giderme verimleri ise ham suya göre sırasıyla %90,3 ve %96,6 oranlarında tespit edilmiştir.

Bu dozlama ile AKM için ise 80 ± 2 giderme verimi elde edilerek 7 g/L den 1,28’e kadar indirilmiştir. Çamur konsantrasyonu ise ilk analizde 37,8 g/L iken son yüksek verimin gerçekleştiği analiz sonucunda ise 17,4 g/L’ye kadar indirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zeytin Karasuyu, Fenton Prosesi, Maliyet Analizi.

SUMMARY

In this study, treatability of olive mill wastewater induced from the factory where is in Ezine region Çanakkale province and which is operated with 3 phases production process has been researched by using electro-fenton process. According to the results of the analysis and the preliminary experimental work (including the studies performed at certain rates of dilution), optimum pH value of 3 and chemical dosages have been determined as 80 mL 5000 mg/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 80 mL 5000 mg/L Fe^{+2} (previously obtained from the electro-fenton method) and 20 ml of a 50% by volume have been identified as H_2O_2 dosing. By dosing with the chemicals, COD concentration have been decreased from 96000 mg/L to 9280 mg/L. The lignin-tannin concentration have also been diminished from 4800 mg/L to 160 mg/L. Removal efficiencies of these values were 90.3% and 96.6% respectively.

Removal efficiency for suspended solids have also been determined as 80 ± 2 % by decreasing from 7 g/L to 1.28 g/L. While the sludge concentration was 37.8 g/L in the first analysis, the concentration have been reduced to 17.4 g/L with the results of high efficiency occurred analysis which was the last one.

Keywords: Olive Mill Wastewater, Fenton Process, Cost Analysis.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bana maddi ve manevi olarak her türlü desteği sağlayan tez danışmanım Sayın Prof.Dr.Anatoli DİMOGLO ve tüm bölüm hocalarıma,

Çalışma süresince, bana akademik deneyimlerini aktaran ve her konuda yardımlarını esirgemeyen Ar. Gör. Ercan GÜRBULAK, Ar. Gör. Mesut TEKBAŞ, Ar. Gör. Murat EYVAZ'a ve Ar. Gör. Emin Ender ÇELEBİ'ye,

Deneysel çalışmaların yürütülmesi için gerekli ekipmanların ve numunelerin temininde bana yardımcı olan Sn. Arş. Gör. Özge TÜRKAY, arkadaşım Tuğba DİNÇER'e ve ayrıca Sn Ar. Gör. Dr. Mahir İNCE'ye,

Ülkemizde beni seven ve GYTE'de yüksek lisans yaptığımı bilen manevi olarak desteklerini esirgemeyen tüm büyüklerim ve arkadaşlarıma,

Hayatım boyunca, her zaman eksikliğini hiç hissettirmeyen yanımda olan, bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan annem Sabiha BAYAT, babam İzzettin BAYAT, çok sevdiğim kardeşim Feyzullah BAYAT'a ve dayım Mehmet Zeki KOBULAN'a,

Özellikle her sıkıntı ve mutlu anımda yanımda olan tüm ilim öğrenme çalışmalarımda maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevdiğim eşim Suzan BAYAT'a,

Sonsuz saygı ve sevgimle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Zeytinyağı Atıksuyu Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar	5
2.2. Fenton Prosesi Etkileyen Faktörler	7
2.2.1. Fenton Prosesine pH Etkisi	8
2.2.2. Demir İyonu Konsantrasyonu	8
2.2.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu	9
2.2.4. Fenton Prosesine Sıcaklık Etkisi	9
2.2.5. Kirletici Konsantrasyonu	9
2.2.6. Tamponlayıcı Tipi ve Reaksiyon Zamanı	10
2.3. Zeytinyağı Üretim Prosesleri	10
2.3.1. Kesikli Üretim Prosesi	10
2.3.2. Sürekli Üretim Prosesi	11
2.3.2.1. Üç-Fazlı Üretim Prosesi	11
2.3.2.2. İki-Fazlı Üretim Prosesi	11
2.3.2.3. Süzme Prosesi	12
2.4. Zeytin Karasularının Kirlilik Özellikleri	13
2.5. Serbest Radikaller ve Antioksidanlar	16
2.6. Fenolik Bileşikler	17
2.6.1. Tanninler	17
2.6.2. Ligninler	18
2.7. Zeytin Karasuyundaki Fenolik Bileşikler	19

	<u>Sayfa</u>
2.8. Arıtma Proseslerinde Demir Sülfatın Kullanılması	20
2.9. Faraday Kanunları	21
2.10. Elektrofenton Proses	23
2.11. Çalışmanın Amacı	23
3. MATERYAL ve METOD	25
3.1. Materyal	25
3.1.1. Zeytin Karasuyunun Temini	25
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.2. Metot	27
3.2.1. Bazı Analitik Metotlar	27
3.2.2. Lignin-Tannin Ölçüm Yöntemi	27
3.2.3. $[Fe^{+2}]$ Ölçüm Yöntemi	27
3.2.3.1. Gravimetrik Yöntem ile $[Fe^{+2}]$ Ölçüm Yöntemi	28
3.2.3.2. Fe Kit ile $[Fe^{+2}]$ Ölçüm Yöntemi	28
3.2.3.3. ICP ile $[Fe^{+2}]$ Ölçüm Yöntemi	28
3.2.4. UV_{254} Ölçüm Yöntemi	29
3.2.5. VIS_{400} Ölçüm Yöntemi	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu	30
4.2. Elektrofenton Deneyinden Elde Edilen Bulgular	31
4.2.1. $[Fe]$ Belirlenmesi ve Seyreltme ile Fenton Sonrası Sonuçlar	31
4.2.2. Fenton Yöntemi ile Daha Önce Belirlenen Optimum $[Fe]$ İle Bu Çalışmadaki $[Fe]$ 'nin Karşılaştırılması	36
4.2.3. Optimum Demir Miktarının Belirlenmesi	39
4.2.4. Optimum Hidrojen Peroksit Miktarının Belirlenmesi	43
4.2.5. Elektrofenton Prosesi Maliyet Hesabı	48
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	50
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>kısaltmalar</u>	
F	: Faraday Sabiti
g	: Gram
g/L	: Gram/Litre
I	: Akım Şiddeti
µm	: Mikrometre
µl	: Mikrolitre
ml	: Mililitre
M	: Molarite
nm	: Nanometre
pH	: Asitlik Değeri
°C	: Celsius Sıcaklık Derecesi
t	: Zaman
UV	: Ultraviolet Işığ
z	: İyon Yüğü
AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
COD	: Chemical Oxygen Demand
ICP	: Inductively Coupled Plasma (İndüktif Eşleşmiş Plazma)
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
UV ₂₅₄	: 254 nm’de absorblanan organik madde konsantrasyonu (Abs Cinsinden)
Vis ₄₀₀	: 400’nm’de absorblanan organik madde konsantrasyonu (Abs Cinsinden)
ZKS	: Zeytin Karasuyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Bazı tanninlerin kimyasal yapıları.	17
2.2: Lignini oluşturan bileşiklerin kimyasal yapıları.	17
2.3: Basitleştirilmiş lignin yapısı.	18
2.4: Elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi.	20
2.5: Birden fazla elektrolit çözeltiden aynı elektrik akımı geçmesi ile oluşan tepkime (Faraday Kanunu).	21
4.1: Farklı demir konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı seyreltme oranlarında, ZKS'ndaki KOİ giderim verimi.	31
4.2: Farklı demir konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı seyreltme oranlarında, ZKS'ndaki Lignin-Tannin giderim verimi.	32
4.3: Farklı demir konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı seyreltme oranlarında, ZKS'nda ki AKM giderim verimi.	33
4.4: Farklı demir konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı seyreltme oranlarında, ZKS'nda ki UV ₂₅₄ giderim verimi.	33
4.5: Farklı demir konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı seyreltme oranlarında, ZKS'nda ki VİS ₄₀₀ Giderim Verimi.	34
4.6: İlk çalışmada ki Ham ZKS'na Fenton sonrası yapılan dalga boyu taraması (5000 mg/L demir konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılmıştır).	35
4.7: Optimum FeSO ₄ dozunun belirlenmesi.	36
4.8: Hidrojen Peroksit miktarı sabit tutularak Demir (Fe ⁺²) miktarına bağlı olarak Fenton sonrası giderim verimleri.	39
4.9: Demir miktarına bağlı gerçekleşen Fenton sonrası giderim verimleri.	42
4.10: Hidrojen Peroksit miktarı değiştirilmesiyle Fenton sonrası giderim verimleri.	44
4.11: Hidrojen Peroksit'e bağlı gerçekleşen Fenton sonrası giderim verimleri.	46
4.12: Ham ZKS'ye sırasıyla Demir, Hidrojen Peroksit ve NaOH ilavesi sonrası oluşan görüntüler.	47

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Bir ton zeytinin işlenmesiyle oluşan ürünler.	11
2.2: Zeytinyağı üretim prosesleri.	12
2.3: Bir Ton Zeytinin işlenmesine Bağlı Olarak Proseste Madde ve Enerji Dengesi, Girdi ve Çıktı Analizleri.	13
2.4: Presleme ve 3 fazlı üretimden çıkan karasuyun karakteristikleri.	14
3.1: Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.	24
3.2: Deneylerde Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler.	25
4.1: Ham Zeytin Karasuyu Karakterizasyonu.	29
4.2: Filtrelenmiş Zeytin Karasuyu Karakterizasyonu.	29
4.3: İlk yapılan deneysel çalışmada üretilen demirin farklı seyreltme oranlarına bağlı olarak pH değişimi ve konsantrasyonları.	30
4.4: İlk yapılan deneysel çalışmada ZKS'nin farklı seyreltme oranlarına bağlı olarak elektrofenton reaksiyonu öncesi deneysel sonuçlar.	31
4.5: Demir Miktarına Fenton Prosesinin Etkisi.	37
4.6: Fenton Prosesine Demirin Etkisi (pH=3 ve Sıcaklık =32 °C).	38
4.7: Fenton Prosesinin Demir Sülfat Miktarına Etkisi.	40
4.8: FeSO ₄ Miktarına Fenton Reaksiyonu Etkisi (pH=3 ve Sıcaklık =30 °C).	41
4.9: Hidrojen Peroksit Miktarına Fenton Etkisi.	43
4.10: Fenton Prosesinin Hidrojen Peroksite Etkisi (pH=3 ve Sıcaklık =34 °C).	44
4.11: Hidrojen Peroksit Miktarına Bağlı Olarak Yapılan Çalışma Aşamalarının İçerikleri.	45
4.12: Hidrojen Peroksit Miktarına Bağlı Olarak Çalışılan Fenton Prosesi sonuçları (pH=3 ve Sıcaklık =38 °C).	46

1. GİRİŞ

Dünya çapındaki zeytinyağı üretimi yılda yaklaşık 10 ile 30 milyon m³ olarak tahmin edilmektedir [El-Abbasi et al., 2012b]. Dünya zeytinyağı üreticisi ülkeler arasında Türkiye, yıllık ortalama 120 bin ton zeytinyağı üretimiyle beşinci büyük üretici konumundadır ve toplam dünya zeytinyağı üretiminin %5'ini karşılamaktadır [IOC, 2011]. Ülke ekonomisinde çok önemli bir yere sahip olan zeytincilik sektöründe, zeytin ve zeytin yağı üretimi esnasında pirina ve karasu gibi katı ve sıvı yan ürünler oluşmaktadır [Oktav vd., 2001].

Zeytinden zeytinyağı elde edilirken santrifüjleme esnasında açığa çıkan karasuyun içerisinde, askıda katı madde, organik madde, polisakkaritler, aminoasitler, yağ asitleri, polialkoller ve polifenolik maddeler bolca bulunmaktadır [Tezcan Ün vd., 2005], [Hazırbulan, 2006]. Karasuyun karakterizasyonu, zeytinin olgunluğuna, türüne, üretildiği bölgeye, hasat edilme zamanına, iklimsel şartlara, üretim miktarına ve teknolojisine bağlı olarak farklılık göstermektedir [Çelikkalkan, 2002], [Çetin, 2004], [Paraskeva and Diamadopoulos, 2006].

Genellikle, karasuyun BOİS değeri 12000 – 63000 mg/L, KOİ değeri 80000 - 200000 mg/L [Boari and Mancini, 1990], [Tsonis and Girigeropoulos, 1993], [Scioli and Vollaro, 1997] ve fenol değeri 500-24000 mg/L [Paraskeva and Diamadopoulos, 2006] arasında değişmektedir. Bu değerler evsel atıksudaki değerlerden 200 - 400 kat daha fazladır [Cossu et al., 1993]. Yüksek oranda organik maddenin bulunması, karasuyun arıtımını güçleştirmekte [Al-Malah et al., 2000] ve arıtma maliyetini artırmaktadır.

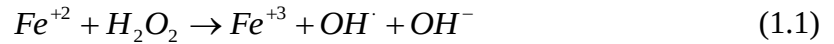
Özellikle, fenolün, 10g/L'lik konsantrasyon ile zehirliliğe ve antibakteriyel aktiviteye yol açtığı rapor edilmektedir [Al-Malah et al., 2000]. Kaybolan fenoliklerin yaklaşık % 53'ü karasuda (sıvı atık), % 45'i pirinada (katı atık) bulunmaktadır [He et al., 2011]. Karasu yüksek kirletici özelliğe sahip olduğundan AKM değeri 1-9 g/L, [Paraskeva and Diamadopoulos, 2006]; [Vlyssides et al., 1996]. Bu atıksuların arıtımında fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorbsiyonu, hava ile sıyırma) etkili olmasına rağmen kirleticilerin bir ortamdan başka bir ortama transferi söz konusu olduğundan tercih edilmemektedir.

Biyolojik prosesler, ekonomik olmasına rağmen atıksuda kalıcı ve toksik özellikteki organik maddelerin bulunması halinde görevini yerine getirememektedir. Ekonomik özelliğe sahip elektrofenton prosesi, ekonomik olmasının yanında aynı zamanda bir ileri oksidasyon prosesisidir.

Bunun için, özellikle biyolojik arıtmadan önce organik yük ve toksisiteyi azaltmak için ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Hidroksil radikalleri seçici olmayıp tüm organik maddeler ile reaksiyona girerler ve son ürün olarak CO₂ ve H₂O oluştururlar [Martinez et al., 2003], [Çatalkaya vd., 2004].

Yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiş fenton, bir oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lerden sonrasına rastlamaktadır [Gürtekin ve Şekerdağ, 2008].

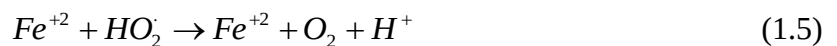
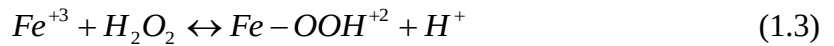
Fenton proses, asidik şartlar altında Fe⁺² iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



Demir iyonu, H₂O₂'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe⁺³ iyonunun H₂O₂ ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.

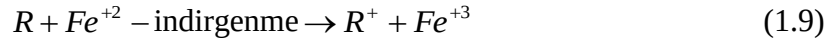
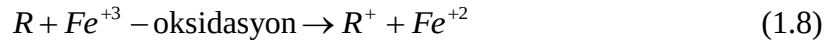




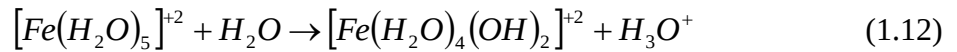
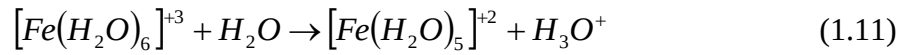
Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



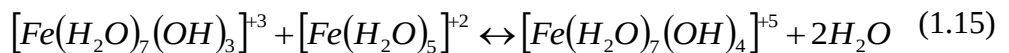
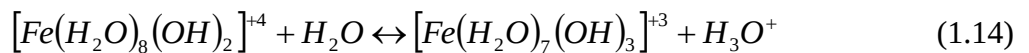
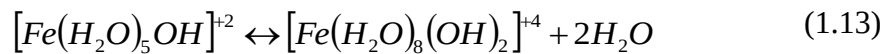
Organik serbest radikaller Fe^{+3} ile okside edilebilir, Fe^{+2} ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir.



Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona girerler.



pH 3 ve 7 arasında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.



Bu kompleksler, Fenton prosesin koagölasyon kabiliyetini meydana getirmektedir [Neyens and Baeyens, 2003].

Fenton proses, genel olarak dört asamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagölasyon ve çöktürmedir [Bidga, 1995]. Fenton proses H_2O_2/Fe^{+2} oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Fe^{+2} miktarının H_2O_2 ’den fazla olması halinde arıtımda oksidasyon yerine kimyasal koagölasyon etkili olmaktadır [Gürtekin ve Şekerdağ, 2008].

- Fenton prosesin başlıca avantajları şunlardır:
- Hem demir hem de hidrojen peroksitin ucuz olması.
- Homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması.
- Prosesin teknolojik olarak basit olması.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Zeytinyağı Atıksuyu Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar

Zeytinyağı üretimi sırasında sıvı yan ürün olarak açığa çıkan karasuyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri üretim yerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, ürünün o yıl var veya yok olmasına, üretim metotlarına bağlı olarak değişiklikler göstermektedir [Vlyssides et al., 1996].

Fenton proses, kağıt endüstrisinde triazin herbisit, kloroasetanilit herbisit, klorofenoksiasetat herbisit ve metil parathion parçalanmasında değerlendirilmiştir. Tam parçalanma yaklaşık olarak 30 dakika içinde tamamlanmaktadır [Chiron et al., 2000].

Çamur şartlandırmada Fenton ile yapılan ön oksidasyon sonucu, filtre kekinin kuru ve organik katı muhtevasında % 20 azalma, çamur hacminde % 30 azalma ve çamur kekinin kuru katı muhtevasında % 30 artış elde edilmiştir [Neyens and Baeyens, 2003].

Pestisit oksidasyonunda işlemlerinde katı atık sızıntı suyunun arıtımında Fenton prosesin bir ön arıtma kademesi olarak kullanıldığı çalışmada % 60 KOİ giderme verimi elde edilmiştir [Lopez et al., 2004]. Aynı şekilde pestisit oksidasyonu işlemi için koagülasyonla ön arıtılmış katı atık sızıntı suyuna Fenton benzeri prosesin uygulanmasıyla % 80 KOİ giderme verimi elde edilmiştir [Rivas et al., 2004].

Zeytinyağı üretimi sonrasında açığa çıkan atık suyun miktarı üretim türüne bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Geleneksel (kesikli) üretim yapan tesislerde açığa çıkan su miktarı 50kg su/100 kg zeytin; sürekli üretim yapan tesislerde ise 110kg su/100 kg zeytin'dir.

Oluşan atık sular, karasu olarak tanımlanmakta olup, süspanse katı maddeleri, polifenoller, lipidleri, çözünmüş mineral tuzları gibi kirletici özelliği yüksek olan maddeleri içermektedir [Oktav vd., 2001].

Zeytinyağı karasuyunun yüksek konsantrasyonda organik madde içermesi, uzun zincirli yağ asitlerinin ve fenolik bileşikler gibi biyolojik parçalanabilirliği zor organik bileşiklerin varlığı, fitotoksik özelliği olan çeşitli fenol ve polifenol bileşiklerin bulunması gibi sebepler arıtılabilirliğini güçleştirmektedir.

Zeytin endüstrisi atık suyu arıtımında karşılaşılan diğer önemli bir sorun ise zeytinyağı üretiminin mevsimsel ve işletmelerin geniş bir bölgeye dağınık yerleşmiş küçük işletmeler olmasıdır. Bu durumda her bir işletmenin kompleks arıtma tesisini kurması ve işletmesi pahalı ve zor bir iştir. İşletmelerin arazide dağınık olması, merkezi arıtma kurulmasına olanak vermemektedir.

Bu nedenle işletme atık sularının kolay ve basit bir arıtma yöntemi ile arıtılması gerekliliği doğmaktadır [Ergüder vd., 2000], [Kavaklı ve Civan, 1999], [Samsunlu vd., 1998], [İnan vd., 2002].

Literatür çalışmalarında; karasuyun arıtımı, bertaraf edilmesi veya zararlarının azaltılması ile ilgili pek çok çalışmaya rastlanılmaktadır [Casa et al., 2003]. Atık suyun arıtılması amacıyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır.

Ancak, sezonluk oluşan bu atık suyun arıtılabilmesi için ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem tam anlamıyla ortaya konamamıştır. Fiziksel ve kimyasal arıtma konusunda kısıtlı ölçüde başarı elde edilebilmiştir. İçerdiği fenolik maddelerin anti bakteriyel etki göstermesi sebebiyle biyolojik arıtılabilirliği de zor olmaktadır [Coşkun ve Akbaş, 2001]. Karasuyun arıtımı için pek çok yöntem geliştirilmiştir.

Termal yöntemler (buharlaştırma ve yakma), lagünde buharlaştırma ya da sulama amaçlı kullanma, flotasyon/çökeltim, ultrafiltrasyon, membran filtrasyon ve ters osmoz, anaerobik ve aerobik biyolojik arıtma, adsorpsiyon, kimyasal ve elektrokimyasal arıtma yönelik çalışmalara rastlanılmaktadır [Vitolo et al., 1999], [Oktav, 2001]. [Al-Malah et al., 2000] yaptıkları çalışmada, karasuya önce santrifüjleme ve filtrasyon gibi işlemler uygulamışlar, daha sonra aktif hale getirilmiş kilden geçirmek suretiyle adsorpsiyona tabi tutmuşlardır. Bu işlem sonrasında elde edilen giderim verimleri fenol için % 81, organik madde için % 71 oranında giderim sağlanabileceği rapor edilmektedir.

Koagulant olarak kirecin kullanıldığı bir çalışmada ise, organik maddelerin önemli oranda azaldığı ve özellikle *o-difenol* 'lerin belirgin olarak giderilebileceği rapor edilmektedir [Aktas vd., 2003].

Bir diğer kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, ferriklorür, alüm, ferrosülfat + kireç, ferrosülfat + kireç + anyonik polielektrolit, sülfürik asit, kireç + anyonik polielektrolit ayrı ayrı denenerek, % 50 oranında KOİ ve % 90 AKM giderimi elde edilmiştir [Samsunlu vd., 1998].

Bol ve ucuz olmasından dolayı çoğu çalışmada koagülant olarak Ca(OH)_2 tercih edilmekte olup bu maddenin kullanılması ile ilgili bir kısım çalışmada, [Oktav vd., 2001], %26 KOİ ve %39 AKM giderme verimi, [Lolos et al., 1994], % 28 AKM, % 77 yağ-gres giderme verimi, [Tsonis et al., 1989] % 20-30 KOİ giderme verimi, [Aktaş vd., 2001] %42–46 KOİ, % 29–47 toplam katı madde, % 41–53 uçucu katı madde, % 95–96 yağgres, % 63-74 polifenol, % 61–80 azot giderme verimleri elde etmişlerdir.[Mitrakas et al, 1996] yükseltgen madde olarak H_2SO_4 kullanıldığında, karasuda % 47 yağ-gres ve % 68 KOİ giderme elde edilmiştir.

Karasuyun elektrokimyasal yöntemler ile giderim çalışmasında, 10 saat süre ile elektroliz deneyleri yapılarak % 93 KOİ, % 80.4 TOC, % 80.4 uçucu katı madde, ve % 99.4 toplam fenol giderimi sağlamıştır.

Ancak söz konusu çalışmada elektrokimyasal yöntemin çok pahalı olduğu rapor edilmektedir [İmprolive, 2002], [İsrailides et al, 1997], [Sengül vd., 2003]. Afyon alkoloidleri endüstrisi için yapılan laboratuvar ölçekli havasız çamur reaktör + havalı ardışık kesikli reaktör sistemlerinde iki kademeli biyolojik olarak arıtılmış, yüksek KOİ, koyu renk ve biyolojik parçalanamayan organik kirleticilere Fenton oksidasyonu prosesinin uygulanmasıyla optimum şartlarda % 90 KOİ ve % 95 renk giderme verimi elde edilmistir. Fenton oksidasyonu prosesi çıkış suları KOİ ve renk açısından alıcı ortam deşarj standartlarını sağlamıştır [Aydın ve Sarıkaya, 2002].

Asit kraking işleminden geçirilen karasuda fenton prosesi uygulanarak, bu proses için optimum pH değeri 3 ve optimum koagülant dozları sırasıyla FeSO_4 ve H_2O_2 için 5000 mg/L ve 6000 mg/L olarak bulunmuştur. Bu dozlarda ham suya göre KOİ’de %96 ve fenolde %99,6 oranında giderme verimleri elde edilmiştir [Kılıç vd., 2009].

2.2. Fenton Prosesi Etkileyen Faktörler

Fenton prosesi etkileyen faktörler; pH, sıcaklık, demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonu ile atıksuyun ihtiva ettiği organik ve inorganik kirleticilerin miktarıdır.

Bu faktörler oksidasyon sunucunu önemli ölçüde etkilemektedir. Daha önce yapılan çalışmalar bu parametrelerin sonucu ne kadar etkilediğini ve önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

Reaksiyon süresinin atıksuyun özelliklerine demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleşen reaksiyon sonrasına kadar çok fark olmadığı fakat zamanın değişken olduğu çalışmaları sonucunda ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada hidrojen peroksit miktarının fazla olması demir konsantrasyonuna bağlı olarak reaksiyonun hızlı ve erken sürede bitmesini sağlıyor.

2.2.1. Fenton Prosesine pH Etkisi

Fenton prosesle kirlenmelerin parçalanmasında işletme pH'ı etkin bir parametredir [Lin and Lo, 1997], [Kang and Hwang, 2000]. Fenton prosesle yapılan çalışmalarda, çoğunlukla optimum pH olarak 3 bulunmuştur [Neyens and Baeyens, 2003]. Daha düşük pH'larda $[Fe^{+2}(H_2O)]^{+2}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilmektedir. pH>4 olması halinde Fe^{+2} komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır [Gürtekin ve Şekerdağ, 2008]. Ayrıca % giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir.

2.2.2. Demir İyonu Konsantrasyonu

Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızı artmaktadır. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde ise yani kullanılan hidrojen peroksit konsantrasyonu ile tamamen yükseltgenecek miktardan fazla ise parçalanma hızı oldukça azdır. Atık suyun kirlilik derecesi ne olursa olsun demir konsantrasyonu arttıkça eklenen demir miktarının verimsiz olduğu noktaya kadar lignin/tannin,koi,akm vb.giderimi hızlanır. Bu özellik Fenton reaksiyonunun karakteristik bir özelliğidir.

Fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır [Gürtekin ve Şekerdağ, 2008].

2.2.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu

Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır [Kang and Hwang, 2000]. Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit konsantrasyonu durumunda hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Aynı zamanda fazla hidrojen peroksit konsantrasyonu KOİ'nin artmasına da neden olmaktadır [Gürtekin ve Şekerdağ, 2008].

2.2.4. Fenton Prosesine Sıcaklık Etkisi

Fenton proste etkin parametrelerden biri de sıcaklıktır. Yapılan bir çalışmada 30 °C sıcaklık optimum olarak bulunmuştur [Lin and Lo, 1997]. Sıcaklığın 10 °C'dan 40 °C'ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği, 40 °C üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması gerektiği tavsiye edilmiştir [Rivas et al., 2001]. Ancak yaptığım bu çalışmada tüm reaksiyonlarda sıcaklığın <40 °C'nin altında olduğu ölçülmüştür.

2.2.5. Kirletici Konsantrasyonu

Genellikle, daha düşük kirletici konsantrasyonu uygundur. Endüstriyel atıksular için çoğu zaman Fenton prosesle oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir [Gürtekin ve Şekerdağ, 2008].

Fenton proste, seyreltme ile yapılan çalışmada istenilen verim sağlanması için zaman kaybını önlemek ve seyreltme işleminden doğacak hatalara meydan verilmemesi için ham ZKS ile çalışması daha uygundur.

Fenton prosesle *p*-klorofenolün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı çalışmada, *p*-klorofenolün parçalanma ürünü olan klor iyonunun 50 mM olması halinde Fenton prosesle *p*-klorofenolün parçalanma veriminin oldukça azaldığı bulunmuştur [Kwon et al., 2004].

2.2.6. Tamponlayıcı Tipi ve Reaksiyon Zamanı

pH ayarlamada kullanılan tamponlayıcının tipi de önemlidir. En yüksek oksidasyon verimini asetat tamponu verirken, en az verim fosfat ve sülfat tamponu ile edilmektedir [Benitez et al., 2001].

Fakat bu çalışmada çöktürme işlemi Derişik NaOH ile yapıldığından tamponlayıcı kullanılmamıştır.

Fenton sonrası Derişik NaOH ile optimum pH = 3 'e ayarlanarak 3 fazın oluşması sağlanmıştır. Zaman olarak oksidasyon kısa zamanda gerçekleştiği için fenton prosesi kullanışlı ve tercih edilen bir yöntemdir.

2.3. Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Günümüzde zeytinyağı üretiminde çeşitli ülkelerde kullanılan yöntemler; kesikli (geleneksel pres) üretim prosesi ile sürekli üretim prosesleri (3-fazlı üretim prosesi ve 2-fazlı üretim prosesi) ve süzme prosesi olarak sıralanabilir [Improlive, 2002].

Zeytinyağı üretimi tamamen fiziksel metotlarla yapılmakta, herhangi bir kimyasal madde kullanılmamaktadır. Zeytinyağı üretimi; zeytinlerden yaprakları ayırma ve yıkama, zeytinlerin kırılması, yoğurma ve temel işlem olarak yağ çıkarma işlemlerinden oluşur [Dinçer, 2013].

2.3.1. Kesikli Üretim Prosesi

Geleneksel presleme prosesidir. Bu yöntemde yağ, hidrolik presler kullanılarak çıkartılır. Presleme prosesinde zeytinler, su ile yıkanır, ezilerek öğütülür ve su ilavesi ile yoğrulur. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek, yağı ve vejetasyon suyu (karasu) ayrılır.

Son olarakta, düşey santrifüj veya dekantörlerle yağ ve su kısmı ayrılır. Katı faz ise pirina olarak elde edilir [Demichelli and Bontoux, 1996], [Sengül vd., 2003]. Presleme prosesinde oluşan atığın hacmi daha azdır fakat kirlilik yükü 2 fazlı

prosesten daha fazladır [Oktav ve Şengül, 2003]. Tablo 2.1’ de üretim prosesleri farklılığı ile oluşan ürün miktarlarının değişimi verilmiştir.

2.3.2. Sürekli Üretim Prosesi

Bu üretim prosesi, yağın santrifüjlenerek ayrılması esasına dayanır ve üretim; besleme, yıkama, kırma ve hamur hazırlama ünitelerinden oluşmaktadır. Sürekli (kontinü) üretim yapan sistemde, presin yerini santrifüj (dekantör) almıştır ve sürekli çalışmayı sağlamaktadır [Hazırbulan, 2006]. Üretim sırasında kullanılan dekantöre bağlı olarak iki proses tanımlanabilir:

- Proses suyu gerektiren ve üretim sonucunda üç faz (yağ, karasu ve pirina) oluşturan 3-fazlı proses
- Proses suyu gerektirmeyen ve üretim sonucunda sadece iki faz (yağ ve pirina) oluşturan 2-fazlı proses

2.3.2.1. Üç-Fazlı Üretim Prosesi

Üç-fazlı üretim prosesinde, proses suyu kullanılmaktadır. Proses sonrasında yağ, atık su (karasu) ve katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu proseste önemli miktarlarda proses suyu eklenmektedir. Bu sebeple, büyük hacimlerde (pres prosesinden üç kat fazla) atıksu oluşmaktadır [Masghouni and Hassairi, 2000].

2.3.2.2. İki-Fazlı Üretim Prosesi

Bu üretim sisteminde proses suyu eklenmez. Proses sonrasında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşur. Bu sistem ekolojik olarak oldukça caziptir, çünkü sıvı faz (karasu) oluşmamaktadır. Karasuyun büyük bir bölümü pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz % 50-60 su, % 2-3 yağ içermektedir [Masghouni and Hassairi, 2000].

Tablo 2.1: 1 ton zeytinin işlenmesiyle oluşan ürünler.

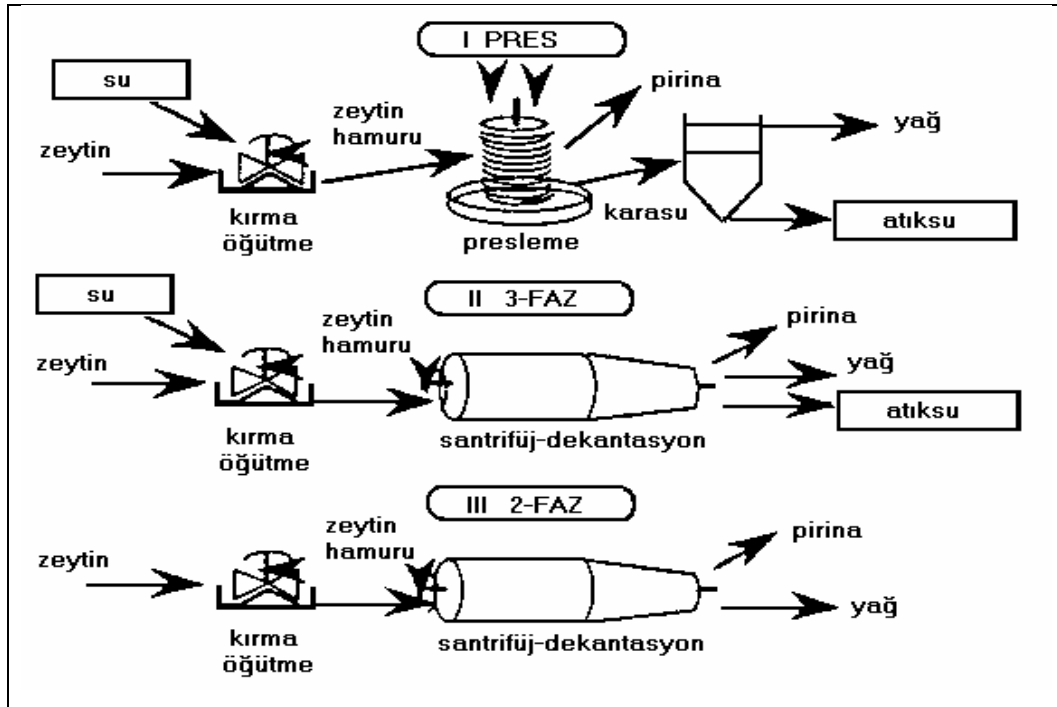
	Yağ	Pirina	Karasu
Geleneksel presleme yöntemi	200 kg	400 kg	600 L
3 fazlı üretim yöntemi	200 kg	500-600 kg	1000-1200 L
2 fazlı üretim yöntemi	200 kg	800-950 kg	-

2.3.2.3. Süzme Prosesi

Yağ ve metal arasındaki yapışma, su ve metal arasındakinden daha farklıdır. Bu prensip, yağ üretiminde kullanılan süzme prosesinin temelini oluşturmaktadır. Kullanılan metal tabaka zeytin hamuruna daldırılmakta, bu tabaka yağ ile ıslanmakta ve tabaka üzerinde bulunan boşluklar yağ ile dolmaktadır [Hazırbulan, 2006].

Bu metotta çok sayıda metal tabaka kullanılmakta, kullanılan bu sistem “Sinoles sistemi” olarak bilinmektedir. 5120 levhadan oluşan 6000 m² yüzey alanına sahip bir makina, 7–8 dakikada 350kg hamuru işleyebilmektedir. Ancak bu yöntem tek başına kullanılamaz, pres veya santrifüj yöntemlerinin kombinasyonu olarak kullanılabilir [Improlive, 2002].

Tablo 2.2: Zeytinyağı üretim prosesleri.



2.4. Zeytin Karasularının Kirlilik Özellikleri

Zeytin üretimi yapıldıktan oluşan atıklar, presleme işleminden oluşan zeytin öz suyu ve pirina (zeytin katı atıkları ve zeytin çekirdeği) ve olarak sınıflandırılabilir.

Pirina, yağı alınmak üzere pirina yağı çıkaran işletmelere gönderilir ve burada solvent ekstraksiyonu ile yağı ayrılır. Arta kalan yağsız pirina esas olarak lignin ve selüloz içermekte olup, yüksek ısıl değere sahiptir. Yağsız pirina, kompostlanabilir ve yakılabilir [Sengül vd., 2003].

Karasuyun bazı temel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir [Tezcan vd., 2006].

- koyu kahverenk
- zeytinyağına özgü bir koku
- yüksek derecede organik kirlilik
- pH değeri 3–5,9 aralığında (hafifçe asidik)
- yüksek miktarda polifenol içeriği
- yüksek miktarda katı madde içeriği

Zeytin yağı üretiminde prosesin türüne bağlı olarak oluşan atık su miktarı, enerji ve diğer özellikler (Tablo 2.3)'te verilmektedir.

Tablo 2.3: Bir Ton Zeytinin işlenmesine Bağlı Olarak Proseste Madde ve Enerji Dengesi, Girdi ve Çıktı Analizleri.

Üretim Prosesi	Girdiler	Girdi miktarları	Çıktılar	Çıktı Miktarları
Geleneksel Pres Prosesi	Zeytin Yıkama Suyu Enerjisi	1L 0.1-0.12m ³ 40-63 kWh	Yağ Katı atık(%25 su + % 6 yağ Karasu(%88su)	~200 kg ~400 kg ~600 kg
3-Fazlı Dekantör	Zeytin Yıkama Suyu, Dekantörü Temizleme Suyu, Yağdaki Safsızlıkları Yıkama Suyu Enerji	1t 0.1-0.12 m ³ 0.5-1 m ³ ~10L 90-117kWh	Yağ Katı atık (%50 su + %4 yağ) Atık su (%94 su + %1 yağ)	200 kg 500-600 kg 1000-1200 kg
2-Fazlı Dekantör	Zeytin Yıkama Suyu Enerji	1t 0.1-0.12 <90-117 kWh	Yağ Katı atık (%60 su + % 3 yağ)	200 kg 800-950 kg

Karasu; asidik pH ve yüksek organik madde içeriğine sahiptir. Ayrıca, askıda katı madde (AKM), pektinler, seker, fenol bileşikleri ve bitkisel yağları da yüksek miktarlarda içermektedir [Sengül, 1991]. İki fazlı dekantör sisteminin kullanılması ile oluşan zeytin özsuyunun kirlilik problemleri önemli ölçüde azaltılabilmektedir [Şengül vd., 2003].

Karasuya karakteristik koyu kahverengi veren düşük molekül ağırlıklı fenolik bileşikler ve bu bileşiklerin polimerizasyonundan kaynaklanan lignin-tannin ve türevi bileşiklerdir [Neifar et al., 2012].

Tablo 2.4: Presleme ve 3 fazlı üretimden çıkan karasuyun karakteristikleri.

Parametre	Presleme Yöntemi	3 Fazlı Üretim Yöntemi
1. Toplam Katı Madde (TS), g/L	99.70±28.85	63.5±24.4
2. Toplam Askıda katı Madde (TSS), g/L	4.51±3.27	2.8±2.2
3. Toplam Uçucu Katı Madde (TVS), g/L	87.20±27.57	57.37±21.96
4. Kül, g/L	9.69±2.58	6.13±2.44
5. Toplam Organik Karbon (TOC), g/L	64.11±10.79	39.82±6.47
6. Toplam Kjeldahl Azotu (TKN), g/L	1.15±0.21	0.76±0.13
7. Toplam Fosfor (P2O5), g/L	0.87±0.14	0.53±0.084
8. pH	4.50±0.60	4.8±0.8
9. BOİ5, g/L	68.71±12.64	45.5±8.2
10. KOİ, g/L	158.18±32.63	92.5±17.5
11. Özgül Ağırlık, g/cm3	1.05±0.06	1.048±0.033
12. İletkenlik, mmhos/cm	18.00±5.00	12±4
13. Toplam Şeker, g/L	25.86±8.30	16.06±5.92
14. Yağlar, g/L	2.80±1.03	1.64±0.64
15. Polialkoller, g/L	4.75±1.77	3.19±1.22
16. Gliserin, g/L	0.10±0.04	0.062±0.023
17. Toplam Protein, g/L	28.30±9.95	17.91±6.88
18. Organik Asitler, g/L	4.88±2.41	3.21±1.23
20. Toplam Fenolik Bileşikler, g/L	17.15±4.55	10.65±4.08
21. Fenolik Asitler, g/L	0.48±0.18	0.28±0.1
22. Tannin, g/L	6.74±2.94	4.01±1.54
23. Pektin, g/L	3.25±1.42	2.15±0.76
24. Potasyum (K2O), g/L	3.77±0.39	2.37±0.21
25. Sodyum (Na2O), mg/L	405.81±95.30	243±62
26. Kalsiyum (CaO), mg/L	382.11±51.40	271±34
27. Demir (FeO), mg/L	48.32±7.64	32±5
28. Magnezyum (MgO), mg/L	74.00±17.29	50±9
29. Silis (SiO2), mg/L	28.62±4.40	18±4
30. Toplam Sülfür, mg/L	101.43±14.27	63±12
31. Toplam Klorür, mg/L	219.48±43.21	124±23
32. Manganez, mg/L	18.24±2.02	12±2
33. Çinko, mg/l	19.68±3.89	12±3
34. Bakır, mg/L	10.50±1.34	6±1

Karasuda yüksek kirlilik yüküne sahip, parçalanmaya dayanıklı, miktarları 10 g/l' yi aşan antimikrobiyal ve fitotoksik etkideki fenolik bileşikler, uzun zincirli yağ asitleri ve lignin-tannin gibi biyolojik parçalanabilirliği zor organik bileşiklerin mevcudiyeti karasuyun arıtılabilirliğini güçleştirmektedir [Ginos et al., 2006], [Neifar et al., 2012].

Endüstriyel atıksukaların arıtılmasında fizksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; Kimyasal arıtım [Ginos et al., 2006], kimyasal-biyolojik arıtım [Bressan et al., 2004], aerobik arıtım [Tziotzios et al., 2007], anaerobik arıtım [Azbar et al., 2009], kompostlaştırma [Zenjari et al., 2006], membran [El-Abbasi et al., 2012b], fenton [Lucas et al., 2013], adsorpsiyon [Baransi et al., 2012], oksidasyon [Lafi et al., 2010], ozonlama [Karageorgos et al., 2006] ve elektrokimyasal arıtım [Inan vd., 2004], [Khoufi et al., 2007], [Un et al., 2008] karasuya uygulanmış yöntemlerdir.

Ülkemizde çok önemli geçim kaynağına sahip zeytincilik sektörünün en önemli sorunu üretim sonrası oluşan atıklardır. Bu atıkları giderim için çok yöntem kullanılmış olmasına rağmen, uygun maliyetli ve verimli bir arıtma prosesi henüz belirlenememiştir.

Ters osmoz ve ultrafiltrasyon gibi arıtma yöntemlerin uygulanması yüksek giderme verimi sağlamaktadır fakat bu proseslerin de yüksek maliyet gibi dezavantajları vardır. Ayrıca bu yöntemler, problemin ancak kısmi çözümünü sağlayabilmektedir. Bu proseslerin ardından biyolojik arıtımın yapılması gerektirmektedir [Paraskeva and Diamadopoulos, 2006].

2.5. Serbest Radikaller ve Antioksidanlar

Bir ya da daha fazla sayıda eşleşmemiş elektrona sahip atom ya da moleküllere “serbest radikaller” denir. Serbest radikaller, eşleşmemiş elektronları bulunması sebebiyle yüksek oranda reaktif ve kararsız durumdadır. Kararlı duruma geçmek isteyen serbest radikaller, kararlı halde bulunan bir atom veya molekülle elektron alışverişine girerek, onların kimyasal yapılarını değiştirip kararsız hale getirme eğilimindedirler [Gökınar vd., 2006].

Biyolojik sistemlerde en önemli serbest radikaller oksijenden türeyenlerdir. Süperoksit radikali ($O_2^{\cdot-}$), hidrojen peroksit (H_2O_2), hidroksil radikali ($HO^{\cdot}$), singlet

oksijen (O₂) ve hipokloröz asit (HOCl) oksijenden türeyen bazı reaktif oksijen türleridir [Öztan, 2006].

Reaktif oksijen türleri proteinlere, enzimlere, lipitlere, karbonhidratlara ve DNA'ya saldırarak hasarlara neden olmaktadır. Bu hasarlar, yaşlanma, kalp rahatsızlığı, diyabet ve kanser gibi birçok hastalığa sebep olmaktadır [Şahin ve Candan, 2009].

Reaktif oksijen türlerine karşı görev yapan savunma sistemlerine antioksidan savunma sistemleri denir. Antioksidanlar, yiyecek veya vücutta bulunduğu zaman, oksidasyonu önemli derecede engelleyen veya geciktiren maddelerdir.

Gıdaların bozunmasını önlemek ve gıdanın besin değerini korumak amaçlı gıdacılar, sentetik gıda koruyucu antioksidanları kullanırlar. Antioksidanlar, reaktif oksijen türlerinin ve dejeneratif hastalıkların neden olduğu zararlara karşı vücudu koruması sebebiyle de sağlık uzmanlarının ilgi odağıdır [Yıldız, 2007].

2.6. Fenolik Bileşikler

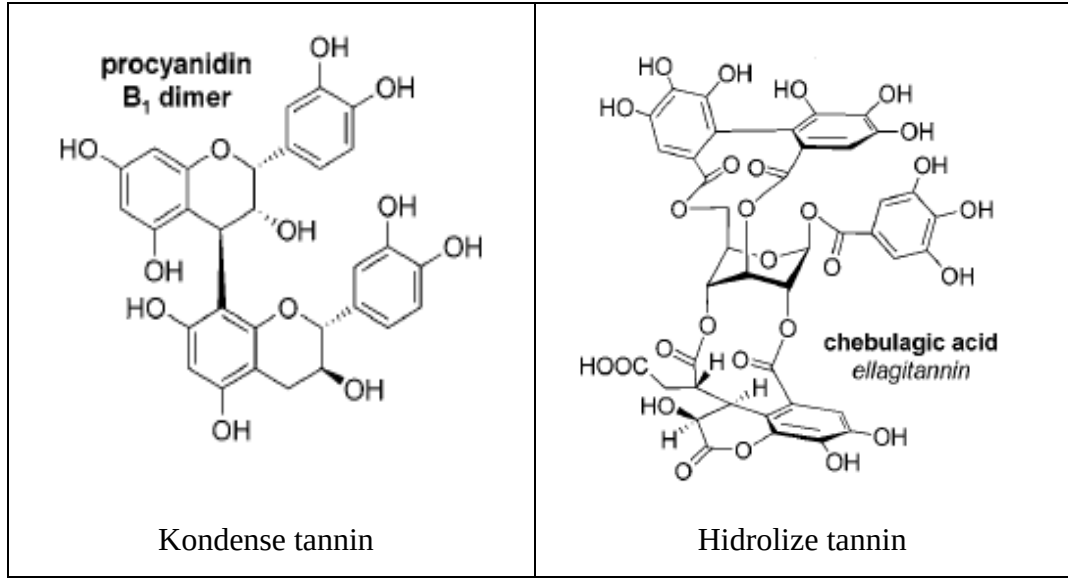
Bitki fenolikleri, basit fenolikler, fenolik asitler, kumarinler, flavonoidler, stilbenler, hidrolize ve kondense tanninler, lignanlar ve ligninleri kapsar [Stalikaş, 2009]. Yaklaşık 8000 türü bulunan ve “fenolikler” olarak adlandırılan bu bileşiklerin ortak özelliği; yapısal olarak, bir aromatik halkaya bağlı hidroksil grubu içermeleridir [Stalikaş, 2007].

Fenolik bileşikler bitkilerin normal gelişimi sırasında sentezlenen ikincil metabolitlerdir [Naczka and Shahidi, 2004].

2.6.1. Tanninler

Polimerik yapıdaki yüksek molekül ağırlığına sahip tanninler kondense ve hidrolize tanninler olarak ikiye ayrılabilir. Kondense tanninler polimerik flavonoidlerdir. Hidrolizlenebilir tanninler gallik asit ve benzer bileşiklerin karbonhidratlara esterlenmiş yapılarıdır [Yıldız, 2007].

Şekil 2.1’de hidrolize ve kondense tannin yapılarına birer örnek verilmiştir.

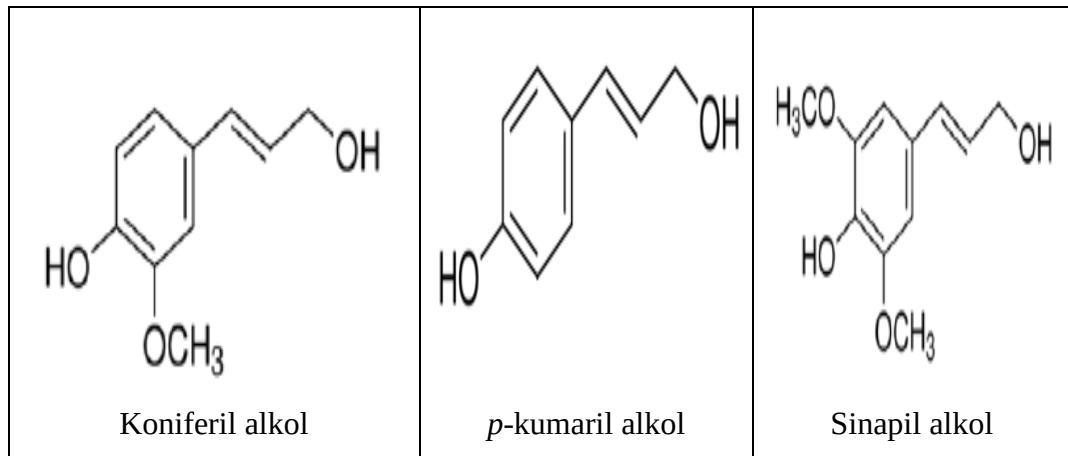


Şekil 2.1: Bazı tanninlerin kimyasal yapıları.

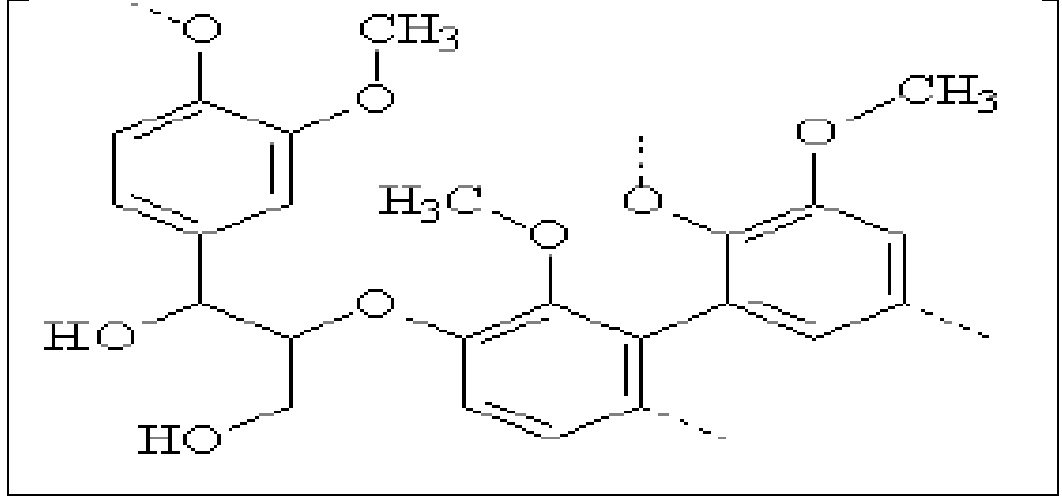
2.6.2. Ligninler

Ligninin temel birimi fenil propan olarak adlandırılmaktadır. Fenil propan üyeleri çok çeşitli tarzlarda birbirlerine bağlanarak lignin yapıyı meydana getirirler [Kurtuluş, 2010]. Lignin, karmaşık bir yapıya sahiptir. Üç farklı fenolik bileşik olan p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol birimlerinden oluşur.

Bu bileşiklerin kimyasal yapıları (Şekil 2.2)’de, basitleştirilmiş lignin yapı da (Şekil 2.3)’te gösterilmiştir [Akkiriş, 2012].



Şekil 2.2: Lignini oluşturan bileşiklerin kimyasal yapıları.



Şekil 2.3: Basitleştirilmiş lignin yapısı.

2.7. Zeytin Karasuyundaki Fenolik Bileşiler

Fenolik bileşikler, atık olarak doğal ortama ulaştığında çevreyi kirlетici özellik taşımaktadır. Fakat insanlar için faydalı, doğal birer antioksidandır. Bunlar iltihaplı bağırsak sendromları, kanser, alzheimer, kalp ve damar hastalıkları gibi bazı hastalıklara ve vücut dokusunu oksidatif strese karşı koruyucu olarak insan beslenmesinde önemli rol oynarlar [Boskou et al., 2006], [Chun et al., 2005].

Fenolik bileşikler, zeytin karasuyunda 0,5 ile 24 g/L aralığında değişen konsantrasyonlarda bulunmaktadır [Niaounnakis and Halvadakis, 2006].

Zeytin karasuyunda bulunan başlıca fenolik bileşikler; oleuropin, hidroksitirozol, tirozol, rutin, kuersetin, kafeik [Obied et al., 2007], vanilik ve o- ve p-koumarik asittir [Brenes et al., 1999] ve bu bileşikler iyi birer antioksidan kaynağıdır [Visioli et al., 1999]. Zeytin endüstrisi atık suyunda 50'den fazla biyofenolikler ve ilişkili bileşikler teşhis edilmiştir [Obied et al., 2007]. Bunlar genel olarak fenolik alkoller, fenolik asitler, sekoiridoidler ve flavanoidler olarak sınıflandırılabilir [He et al., 2011].

Zeytinyağı üretimi sırasında, zeytin meyvesindeki fenolik bileşiklerin % 98'i atık olarak kaybolmaktadır [Obied et al., 2005]. Kaybolan fenoliklerin yaklaşık % 53'ü karasuda, % 45'i pirinada bulunmaktadır [He et al., 2011].

Hidroksitirozol, yüksek antioksidan aktivitesine sahiptir ve endüstriyel sentetik antioksidanlardan daha aktif olduğu kanıtlanmıştır. Bu ortodifenoller serbest

radikalleri süpürücü etkiye sahiptir ve yapay koşullarda, düşük yoğunluklu proteinlerin oksidasyonunu engellemekte ve oksidatif hasara karşı koruma kazandırmaktadır [Sannino et al., 2012].

Zeytinyağı endüstrisi atıkları, uzun zamandır çevreye olumsuz etkileri nedeniyle zararlı bir atık olarak gözükmektedir. Fakat bu görüş değişmektedir. Karasudaki biyolojik aktif bileşiklerin kazanımı, problemli bu atığa değer katmak için geçerli bir alternatiftir [Azaizet et al., 2012].

Yapılan epidermatolojik çalışmalarla Akdeniz beslenme düzeninde tüketilen zeytinyağı, bazı kanser (kolon ve meme kanseri) türleri, ateroskleroz ve koroner kalp hastalıklarının oranını düşürmesiyle ilişkilendirilmiştir. Zeytin ve yan ürünlerindeki doğal fenoller, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrileri için potansiyel hedef olarak kabul edilmektedir [El-Abbasi et al., 2012].

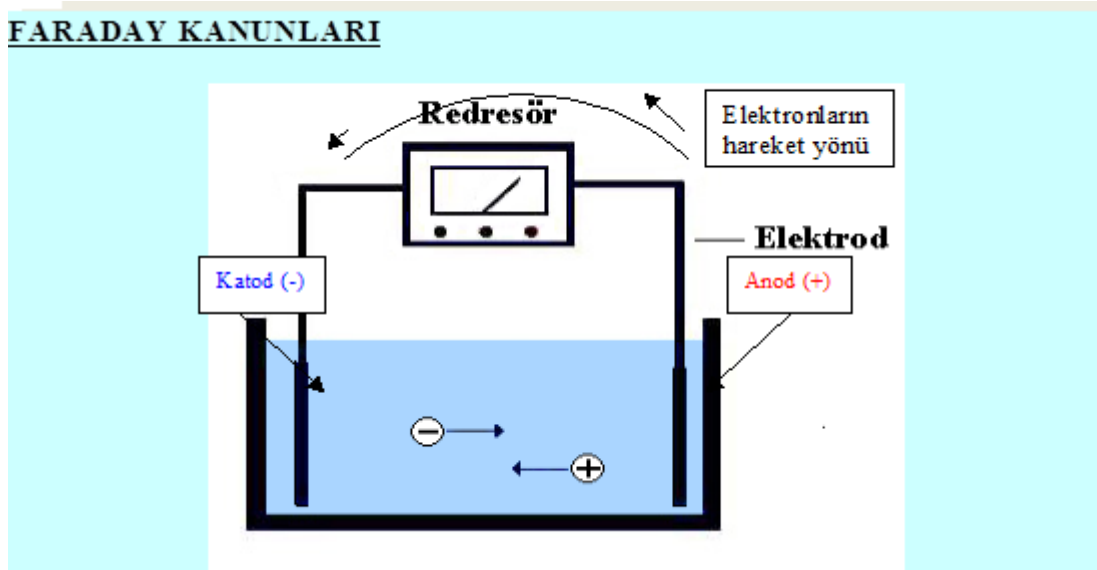
2.8. Arıtma Proseslerinde Demir Sülfatın Kullanılması

Arıtma proseslerinde kimyasal reaksiyonların en önemli parçası olan çöktürme öncesi işlemlerde en çok kullanılan iki kimyasaldan biri Demir Sülfattır. Demir Sülfat ülkemizde sanayinin işlemesi sayesinde kolay ulaşabileceğimiz bir kimyasaldır. Geniş pH aralığında çalışıldığından arıtma proseslerinde önemli bir yer tutmaktadır.

Atıksyun niteliklerine dayalı olarak 5-10 pH aralığında yüksek verim vermektedir.

Arıtma proseslerinde koagülasyon ünitelerinde kougülant madde olarak kullanılmaktadır. Ülkemizde deşarj edilen atık suların sahip olduğu özelliklere bağlı olarak, demir sülfat ile yapılan çalışmalarda %85 verimli sonuçlar elde edilir. Demir Sülfat, geniş pH aralığına sahip özelliği ile Alüminyum Sülfattan daha çok tercih edilmektedir.

2.9. Faraday Kanunları



Şekil 2.4: Elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi.

M. Faraday (1833), çeşitli elektroliz tepkimelerini inceleyerek, iki genelleştirme ortaya çıkarmıştı.

- Elektrotlarda ayrılarak serbest hale geçen madde miktarı, çözeltiliden geçen elektrik miktarı ile doğru orantılıdır.

$$\Delta m = k_e \cdot I \cdot t \quad (2.1)$$

Δm : Elektrotta ayrılan maddenin gram miktarı

k_e : Orantı faktörü; elektrotta ayrılan madde cinsine bağlı bir sabit olup, “Elektrokimyasal ekivalent” adını alır.

I : Amper cinsinden akım şiddeti

t : Saniye cinsinden elektroliz süresi

$$\Delta m = \bar{E}_k \cdot I \cdot t / F \quad (2.2)$$

F : Faraday Sayısı (96500 kulon)

$\bar{E}_k$: Kimyasal ekivalent (eşdeğer)

$$\bar{E}_k : A \text{ (atom ağırlığı) } / Z \text{ (valansı)} \quad (2.3)$$

Z : Yük

$$\Delta m = A \cdot I \cdot t / 96500 \cdot Z \quad (2.4)$$

$$\Delta m = k_e \cdot Q \quad (2.5)$$

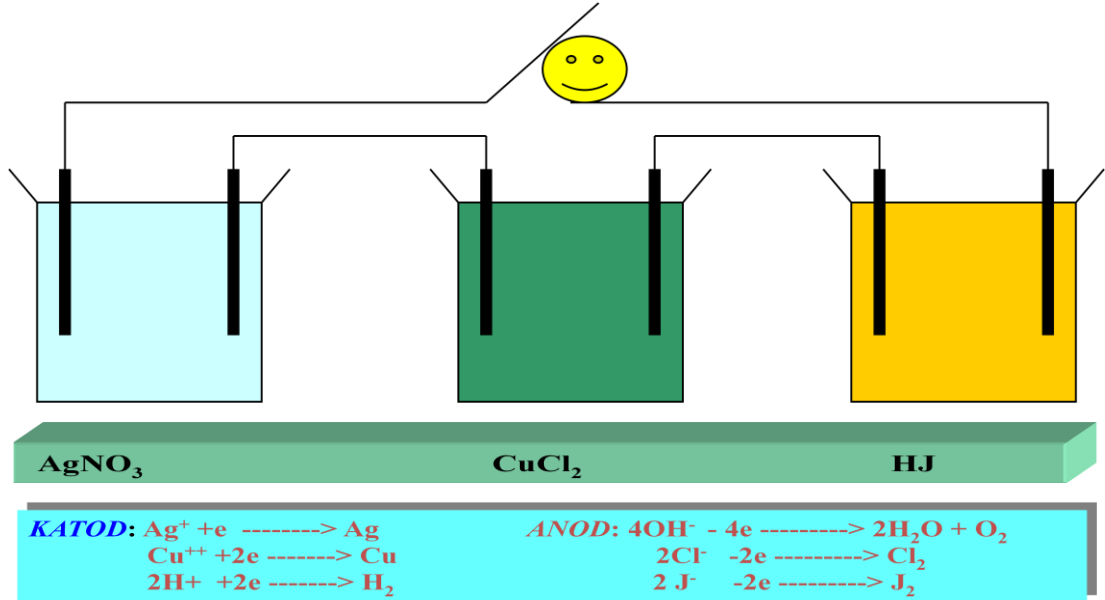
Q : Elektrik miktarı

$$Q = I \cdot t / 96500 \quad (2.6)$$

$$\bar{E}_k = F \cdot k_e \quad (2.7)$$

• Aynı elektrik miktarı birden fazla farklı elektrolit çözeltilerden geçtiği takdirde, elektrotlarda bir ekivalent sayıda maddenin ayrılması için 96496 amper * saniye (ya da kulona $\cong$ 96500 kulon) ihtiyaç vardır.

Bu miktara 1 Faraday denir.



Şekil 2.5: Birden fazla elektrolit çözeltilerden aynı elektrik akımı geçmesi ile oluşan tepkime (Faraday Kanunu).

$$q_{k_{e1}} : q_{k_{e2}} : q_{k_{e3}} = k_{e1} : k_{e2} : k_{e3} = \bar{E}_{k1} : \bar{E}_{k2} : \bar{E}_{k3} \quad (2.8)$$

q k_{e1} – Elektrotlarda ayrılan madde miktarı (q- kulon)

2.10. Elektrofenton Proses

Elektrokimyasal proses, iki oksidasyon faaliyetine sahiptir: direkt ve indirekt oksidasyon. Direkt oksidasyon anodik yüzeylerde meydana gelirken, indirekt oksidasyon elektrokimyasal proseslerde oluşan güçlü oksidantlarla gerçekleşmektedir [Lin and Chang, 2000].

Elektrofenton prosesinde, katodik oksijenin indirgenmesi ile elektrokimyasal hidrojen peroksit oluşturulur ve Fe^{+2} iyonunun ilave edilmesi ile oksidasyon gerçekleştirilir.



Bu reaksiyon, süperoksit anyonik radikal ($O_2^{\cdot-}$) ve hidroperoksit radikal ($HOO^{\cdot}$) oluşumunu içeren kompleks bir reaksiyondur.

Elektrofenton diğer kimyasal proseslere göre hidroksil radikallerinin daha kontrollü üretimi gibi bir avantaja sahiptir [Gürtekin ve Şekerdağ, 2008].

Hidrojen peroksitin sürekli üretimi ve Fe^{+3} iyonunun katalitik indirgenmesinden dolayı Fe^{+2} iyonlarının birlikte oluşması daha fazla hidroksil radikali üretimini sağlar. Reaktifin minimize edilmesi, işletme maliyetinde azalma sağlar ve böylece bu teknolojinin ekonomik fizibilitesi artar [Gürtekin ve Şekerdağ, 2008].

2.11. Çalışmanın Amacı

Zeytinden zeytinyağı elde edilirken üretim sonucunda açığa atıksu (Karasu) çıkmaktadır. Karasu içinde; polisakkaritler, aminoasitler, yağ asitleri, polialkoller ve polifenolik maddeler bolca bulunur.

Karasu içindeki organik madde miktarına bağlı olarak koyu bir renge sahiptir. Hem fenolik ve lignin-tannin türü maddelerin hem de sahip olduğu koyu rengin giderilmesi gerekmektedir. Benim bu çalışmamda Lignin-tannin giderimi ve 254 nm ile 400 nm'de absorblanan organik madde miktarına bağlı olarak giderimi, AKM giderimi, KOİ giderimi bulunarak zeytin karasuyunun elektrofenton yöntemiyle

arıtılabilirliği incelenmiştir. Daha önce benzeri yapılan çalışmalarla karşılaştırarak uygunluğunu incelemektir.

Bu nedenle bu deneyde, karasuya elektrofenton yöntemi uygulanarak arıtılabilirliği amaçlanmıştır. Bunun için, elektrofenton ile üretilen Fe^{+2} ile standart $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ile ayrı ayrı konsantrasyonlarda atıksuya ilave edilerek (hidrojen peroksit miktarı sabit) en yüksek verimin hangi demir konsantrasyonunda gerçekleştiği belirlendi. Daha sonra en yüksek verimin sağlandığı demir miktarı sabit alınarak en yüksek verimin hangi hidrojen peroksit miktarıyla sağlandığı belirlendi.

3. MATERİYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Zeytin Karasuyunun Temini

Deneylerde kullanılan zeytin karasuyu, TARİŞ Zeytin ve Zeytinyağı Tarım Satış Kooperatifleri Birliği'ne bağlı 200 ton/gün üretim kapasitesine sahip, Çanakkale Ezine'de bulunan 3 fazlı üretim prosesi ile üretim yapan fabrikadan, 2012 sezonunda temin edilmiştir. Karasu, plastik kaplara doldurularak -18°C'de saklanmıştır.

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan cihaz, araç ve gereçler, temin edildikleri markalar ile kimyasal maddeler (Tablo 3.1) ve (Tablo 3.2)'de gösterilmektedir.

Tablo 3.1: Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Madde Adı	Marka
NaOH	Riedel-de Haen
HCl	Sigma Aldrich
Na ₂ SO ₄	Riedel-de Haen
H ₂ SO ₄	Merck
HgSO ₄	Sigma Aldrich
Ag ₂ SO ₄	Sigma Aldrich
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	Sigma Aldrich
K ₂ Cr ₂ O ₇	Sigma Aldrich
Ferroun indikatörü	Merck
Hidrojen Peroksit	Sigma Aldrich
Sodyum karbonat	Merck
TanniVer® 3 - Tannin-Lignin reaktifi	Hach
Sodyum karbonat çözeltisi - Tannin-Lignin reaktifi	Hach

Tablo 3.2: Deneylerde Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler.

Adı	Marka
ICP	Shimadzu
UV-Visible spektrofotometre	Hach Lange - DR 5000
Ultrasonik banyo	Bandelin
Analitik terazi	Denver
Mikrofiber cam filtre - 90 mm	Whatman GF/F
Selüloz asetat filtre - 0,45 µm	Sartorius stedim
Santrifüj	Hettich
Termoreaktör	Stuart
Doğru akım güç kaynağı	Pasific
Manyetik karıştırıcı	Heidolph
Etüv	Ecocell
Multimetre (pH - iletkenlik)	Hach
Orbital çalkalayıcı	Heidolph
Otomatik pipetler	Eppendorf
Süzme seti	Sartorius stedim

3.2. Metot

3.2.1. Bazı Analitik Metotlar

pH Ölçümü: pH, elektrometrik metoda göre (Standart Metot 4500 H+) Hach Lange marka pH metre ile ölçülmüştür [APHA, 1998].

İletkenlik Ölçümü: İletkenlik, elektrometrik olarak (Standart Metot 2520 B) Hach Lange marka cihaz ile ölçülmüştür [APHA, 1998].

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Ölçüm Yöntemi: KOİ ölçümleri için Kapalı Reflux Titrimetrik Metot (Standart Metot 5220-C) uygulanmıştır [APHA, 1998].

3.2.2. Lignin-Tannin Ölçüm Yöntemi

Lignin-Tannin ölçümleri, Hach marka hazır çözeltiler kullanılarak kolorimetrik metot (Standart Metot 5550-B) ile yapılmıştır [APHA, 1998].

25 ml numune üzerine 0,5 ml tanniver çözeltisi ardından 5 ml sodyum karbonat çözeltisi ilave edilmiştir. Aynı işlemler şahit numune için saf suya uygulanmıştır. Karışımlar 30 dakika bekletildikten sonra Hach Lange marka spektrofotometrede, 10 ml'lik küvetler ile 720 nolu Tannin-Lignin programı seçilerek ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. $[\text{Fe}^{+2}]$ Ölçüm Yöntemi

Elektrofenton prosesinde elde edilen Fe^{+2} konsantrasyonun belirlenmesi için ve yapılan deneylerin sonucunda hata oluşmasını engellemek için 3 (üç) yöntemle demir konsantrasyonu belirlenmiştir.

Bu yöntemler şunlardır:

- Gravimetrik Yöntem.
- Fe Kit.
- ICP.

3.2.3.1. Gravimetrik Yöntem ile $[\text{Fe}^{+2}]$ Ölçüm Yöntemi

Elektrofenton prosesinden elde edilen demir çözeltisi kaba filtreden süzildükten sonra 2 (iki) ayrı 250 ml'lik behere 100'er ml alınıp pH'ı 8,5 olana kadar Derişik NaOH ilave edilmiş ve demirin çökmesi sağlanmıştır. Daha sonra oluşan çökelti darası alınmış kaba filtreden geçirilerek 101°C'de etüvde 1 (bir) saat bekletildikten sonra desikatörde soğutuldu ve tartıldı. Tartım sonrası sonuçlar kaydedilmiştir. Demirin molekül ağırlığı bilindiğinden çöken bileşiğin molekül ağırlığı na bölünüp tartım sonucuyla elde edilen çökeleğin miktarı ile çarpılıp yapılan hesaplama sonucunda demir konsantrasyonu belirlenmiştir.

3.2.3.2. Fe Kit ile $[\text{Fe}^{+2}]$ Ölçüm Yöntemi

Elektrofenton prosesinden elde edilen ve 8 (sekiz) kat seyreltilmiş demir çözeltisinden 1 ml alınıp 1000 ml'ye tamamlandı. 10 ml'lik küvete 10 ml alınıp Hach Lange marka spektrofotometrede kayıtlı demir numarası seçilip sıfırlandı.Daha sonra ticari olarak satılan hazır demir kit 10 ml alınan numuneye ilave edildi ve sonuçlar kayıt altına alınarak yapılan seyreltme faktörü ile çarpılıp demir konsantrasyonu belirlenmiştir.

3.2.3.3. ICP ile $[\text{Fe}^{+2}]$ Ölçüm Yöntemi

1 µl demir çözeltisi numunesi alınıp 100 ml ye tamamlandı. Hazır konsantrasyonu belli olan demir çözeltisi ile ICP cihazına verilip cihaz tarafından okunan sonuç kaydedilmiş ve seyreltme oranı ile çarpılıp demir konsantrasyonu belirlenmiştir.

3.2.4. UV₂₅₄ Ölçüm Yöntemi

UV₂₅₄ ölçümleri, ilk önce deiyonize suyu 10 mm'lik quartz küvete kondu ve kapak kapatılıp sıfırlandı. Bu işlemden sonra elektrofenton yönteminden sonra atıksuyun kaba filtreden süzülüp çamuru ayrıldıktan sonra 0,45 µm'lik selüloz asetat filtreden geçirildi.

Sonra seyreltilerek Hach Lange marka spektrofotometrede, tek dalga boyu 254 nm'ye ayarlandıktan sonra.10 mm'lik quartz küvete fitlerden geçirilen atık su okutularak ölçüm yapılmıştır.

<350 nm altında ki ışında ışının %90'ından fazlasını bloke eder.Bu nedenle quartz küvet kullanılır. Ayrıca UV ışını birçok aralığa ayrılır. Kısa dalga boylu olanı öldürücü (bakteri, virüs) etkiye sahiptir.

254 nm'de UV ışığı mikroorganizmanın DNA (Deoksirübonükleikasit) yapısını parçalar. DNA yapılarını Timin bileşiğini oluşturur. Bu o canlıları yok eder. Onların zarar verici mikro organizmalarını engeller. Örneğin; güneş yanığı deriyi öldürür.

Numuneden geçen UV ışını, numune içinde ki organik madde tarafından absorbe edilir. Bu veriler bize sonuçta ne kadar organik madde giderimi olduğu hakkında bilgi verir.

3.2.5. VIS₄₀₀ Ölçüm Yöntemi

VIS₄₀₀ ölçümleri, ilk önce deiyonize suyu 10 mm'lik glass küvete kondu ve kapak kapatılıp sıfırlandı. Bu işlemden sonra elektrofenton yönteminden sonra atıksuyun kaba filtreden süzülüp çamuru ayrıldıktan sonra 0,45 µm'lik selüloz asetat filtreden geçirildi.

Sonra seyreltilerek Hach Lange marka spektrofotometrede, tek dalga boyu 400 nm'ye ayarlandıktan sonra.10 mm'lik glass küvete fitlerden geçirilen atık su okutularak ölçüm yapılmıştır. 350 nm ve üzerinde glass küvet kullanılır.

Yapılan işlem sonucu, 400 nm'de ne kadar organik madde giderimi olduğu hakkında bize bilgi verir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu

KOİ, toplam fenol ve lignin-tannin ölçümleri belirlenen yöntemlerle, en az 3 tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır. Tablo 4.1’de ham zeytin karasuyunun, Tablo 4.2’de 0,45 µm gözenek çapına sahip filtreden geçirilmiş zeytin karasuyunun karakterizasyonu verilmiştir.

Tablo 4.1: Ham Zeytin Karasuyu Karakterizasyonu.

Parametreler	ZKS
pH	5,04±0,5
UV ₂₅₄ (Abs)	341,2±0,2
VİS ₄₀₀ (Abs)	73,6±0,2
Lignin-Tannin (g/L)	7,52±0,2
KOİ (g/L)	103,2±0,93
Renk (FAU) (40-400 nm)	<40

Tablo 4.2: Filtrelenmiş Zeytin Karasuyu Karakterizasyonu.

Parametreler	ZKS
pH	5,04±0,5
UV ₂₅₄ (Abs)	216±0,2
VİS ₄₀₀ (Abs)	20±0,1
Lignin-Tannin (g/L)	4,8±0,1
KOİ (g/L)	96±0,2
AKM (g/L)	7±0,1

4.2. Elektrofenton Deneyinden Elde Edilen Bulgular

Bu çalışmada, elektrofenton prosesinde %1'lik NaCl ve 3L H₂O karışımına güç kaynağından demir elektrotlara 2,2 Volt(V) ve 15 Amper(A) verilerek Fe⁺³'ten Fe⁺² ye indirgenmesi sağlanmış ve elde edilen Fe⁺² konsantrasyonu bulunarak 3L numune hazırlanmıştır. Proseste Fe⁺² 'nin pH'ı <2'de olması sağlanmıştır.

Tablo 4.3: İlk yapılan deneysel çalışmada üretilen demirin farklı seyreltme oranlarına bağlı olarak pH değişimi ve konsantrasyonları.

Demir çözeltisi	PH	mg/L
(Ham demir)Çalışma1(Fe ⁺²)	1,078	10000
(%50'lik) Çalışma2(Fe ⁺²)	1,382	5000
(%25'lik) Çalışma3(Fe ⁺²)	1,719	2500
(%12,5'luk) Çalışma4(Fe ⁺²)	1,992	1250

4.2.1. [Fe] Belirlenmesi ve Seyreltme ile Fenton Sonrası Sonuçlar

Fe⁺² ölçüm kiti, ICP ve Gravimetrik yöntemle yapılan analizler sonucunda Fe⁺²'nin konsantrasyonu 10000 mg/L olarak bulunmuştur.

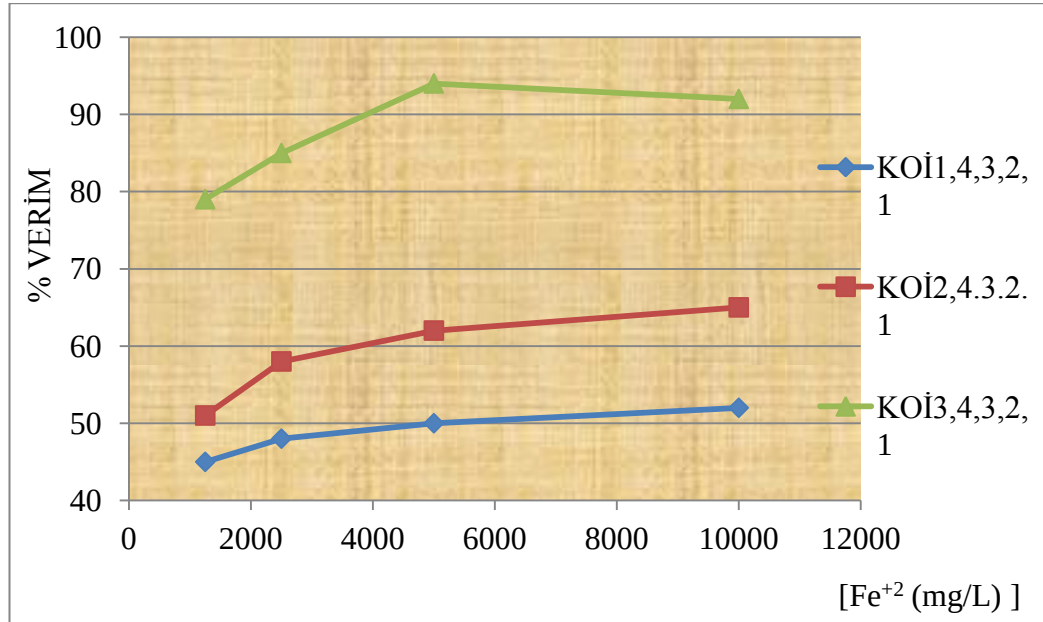
Üretilen 10000 mg/L'lik Fe⁺², ham zeytin karasuyuna direkt eklenmiştir. %50 oranında seyreltilen ZKS'ye ise 5000 mg/L, %12,5 oranında seyreltilen ZKS'ye ise 1250 mg/L ilave edilerek çalışmalar yürütülmüştür. % Giderim verimi hesaplanırken seyreltme oranları hepsinde aynı olduğu için seyreltme oranı ile çarpılmamış sonuçlar (Tablo 4.4)'te verilmiştir.

Bu verilerden yola çıkarak fenton sonrası giderim verimleri hesaplanmış ve şekiller oluşturulmuştur (Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5).

Tablo 4.4: İlk yapılan deneysel çalışmada ZKS'nin farklı seyreltme oranlarına bağlı olarak elektrofenton reaksiyonu öncesi deneysel sonuçlar.

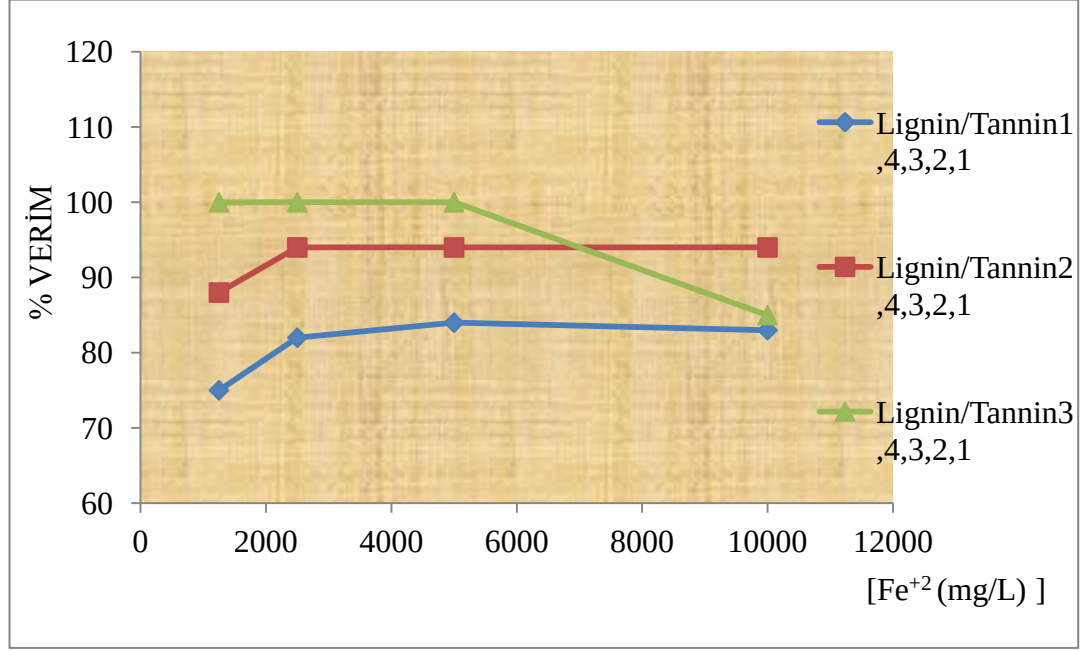
Zeytin Karasuyu	pH	KOI(g/L)	Lignin Tannin(g/L)	UV ₂₅₄ (Abs)	VİS ₄₀₀ (Abs)	AKM (g/L)
ZKS1 (Ham ZKS)	5,02	103,2	3,1	0,537	0,067	26,82
ZKS2 (%50'lik ZKS)	5,02	50,4	1,6	0,268	0,036	13,44
ZKS3 (%12,5'luk ZKS)	5,02	12,8	0,4	0,068	0,009	3,34

Farklı oranlardaki ZKS'nin üzerlerine hacmen % 20 si kadar Fe^{+2} ve hacmen %15'i kadar % 50'lik H_2O_2 hacmi sabit tutularak eklenmiştir. Yapılan fenton çalışması sonucunda Derişik NaOH ile pH 8-9 değerine sabitlenmiş ve en yüksek giderim verimi 5000 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonunda gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4,5)



Şekil 4.1: Farklı demir konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı seyreltme oranlarında, ZKS'nda ki KOİ giderim verimi.

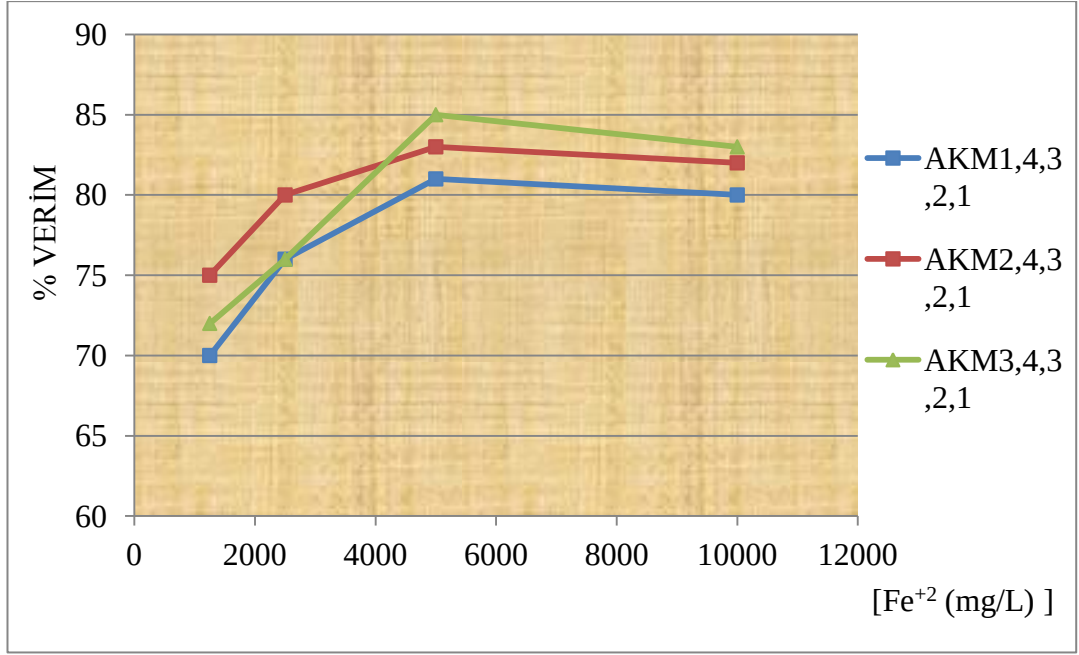
KOİ giderimi, 5000 mg/L de ham ZKS için %50 ,1/2(%50) oranında seyrettilen ZKS için %62 ve 1/8(%12,5) için ise %94 olduğu bulunmuştur.(Şekil 4.1). Aynı sıralama 1/1, 1/2, 1/8 oranında seyreltme sonucunda lignin-tannin için %84, %94, %100 (Şekil 4.2), AKM için %81, %83, %85 (Şekil 4.3), UV_{254} için %68, %68, %65 (Şekil 4.4) ve VIS_{400} için %76, %61, %44 (Şekil 4.5) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.2: Farklı demir konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı seyreltme oranlarında, ZKS'nda ki Lignin-Tannin giderim verimi.

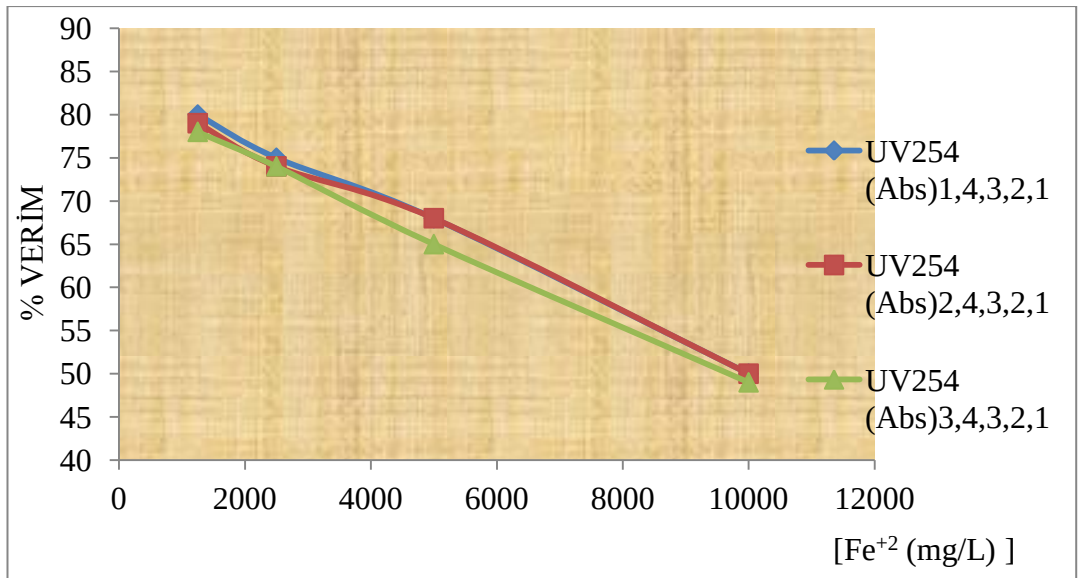
Seyreltme oranlarına bağlı olarak giderim verimin arttığı fakat daha sonra sabit veya azalmaya başladığı belirlenmiştir. Hidrojen peroksit miktarının demir miktarı için yeterli olmadığı sadece seyreltildikten sonra maksimum verimin sağlandığı (Şekil 4.2)'de verilmiştir.

Lignin-tannin, KOİ ve AKM için elde edilen verimler şekillerden incelendiğinde en yüksek verimin 8 kat seyreltilmiş ZKS ile çalışıldığında elde edildiği fakat ham ZKS ile çalışmanın hata payını ve seyreltme ile geçen zamanı da dikkate aldığımızda daha uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu ilk çalışmalardan elde edilen sonuçlara bağlı olarak tüm çalışmalarda ham ZKS kullanılmıştır.



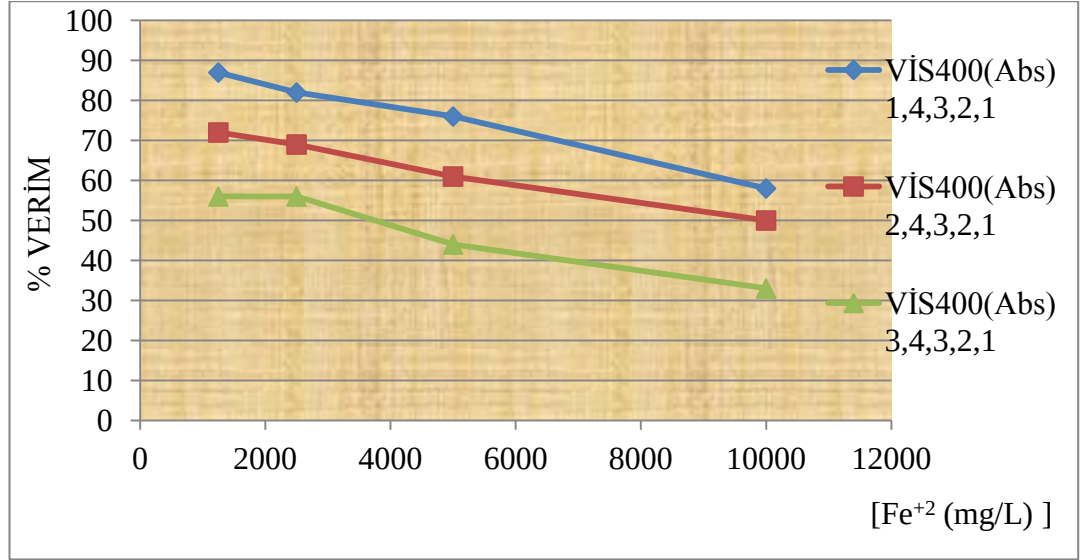
Şekil 4.3: Farklı demir konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı seyreltme oranlarında, ZKS'nda ki AKM giderim verimi.

Fenton sonrası en yüksek AKM giderim veriminin % 12,5 (1/8) oranında seyreltilmiş ZKS ile sağlandığı (Şekil 4.3)'te verilmiştir.



Şekil 4.4: Farklı demir konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı seyreltme oranlarında, ZKS'nda ki UV₂₅₄ giderim verimi.

Ham ZKS ile demir miktarının seyreltildiği bu çalışmada demir konsatrasyonu artırıldığında sabit hidrojen peroksit miktarının yetersiz kaldığı ve bu nedenle 254 nm’de giderim verimin düştüğü gözlenmiş olup veri olarak (Şekil 4.4)’te gösterilmiştir.

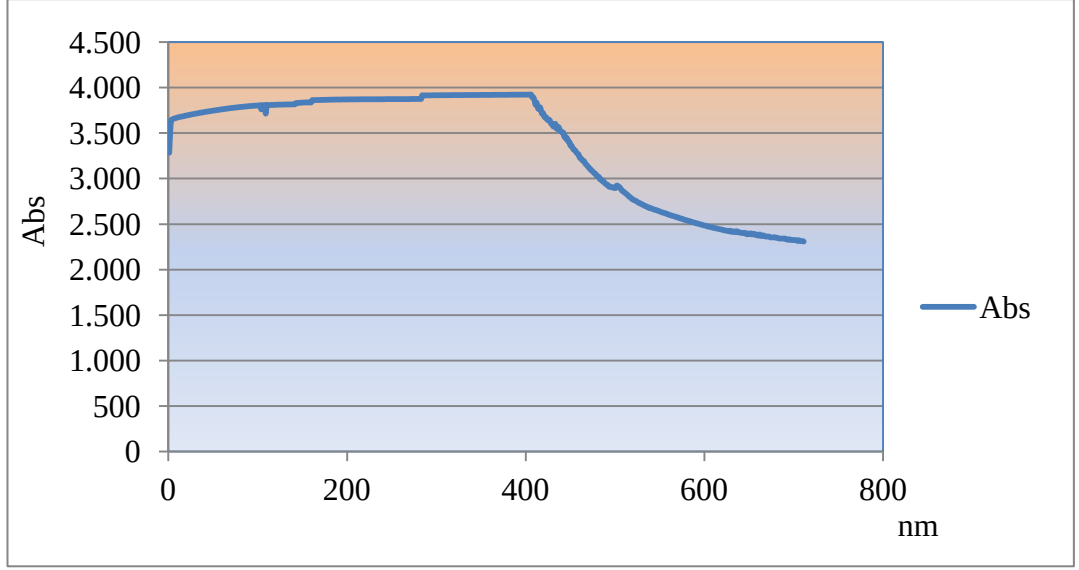


Şekil 4.5: Farklı demir konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı seyreltme oranlarında, ZKS’nda ki VİS₄₀₀ giderim verimi.

Seyreltme oranı arttıkça 400 nm’de absorblanan organik madde miktarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.5).

Demir konsatrasyonu artırıldığında sabit hidrojen peroksit miktarının yetersiz kaldığı ve bu nedenle 400 nm’de giderim verimin düştüğü gözlenmiş olup veri olarak (Şekil 4.5)’te gösterilmiştir.

Tüm verimler incelendiğinde seyreltme oranları arttıkça KOİ, AKM, lignin-tannin verimleri artış gösterirken 254nm ve 400 nm ‘de ise absorblanan organik madde miktarının azaldığı belirlenmiştir. KOİ veriminin artışı ile orantılı olarak 254nm ve 400nm’de absorblanan organik madde miktarının artması beklenirken azalışı ortamda ki inorganik karbon varlığından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar reaksiyonun doğruluğunu ortaya koymaktadır.



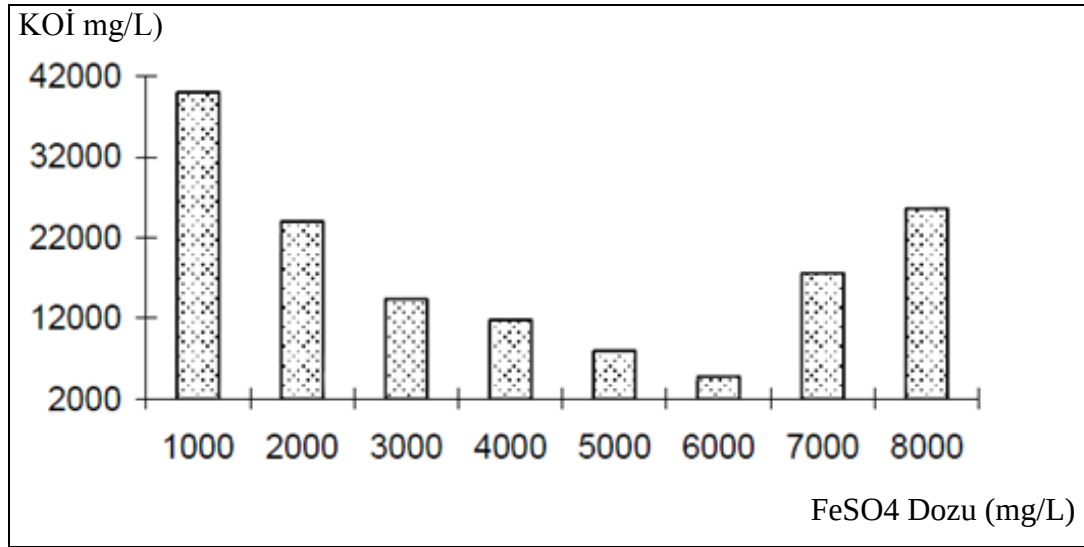
Şekil 4.6: İlk yapılan çalışmada Ham ZKS'na Fenton sonrası yapılan dalga boyu taraması (5000 mg/L demir konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılmıştır).

Ham ZKS'ye 5000 mg/L demir miktarından ilavesi ile çalışılan fenton reaksiyonu sonucu dalga boyu taraması yapılarak veriler belirlenmiş ve (Şekil 4.6)'da gösterilmiştir.

4.2.2. Fenton Yöntemi ile Daha Önce Belirlenen Optimum [Fe] İle Bu Çalışmadaki [Fe]'nin Karşılaştırılması

Yapılan seyreltme çalışmasından yola çıkarak seyreltmede ki hataların göz önünde bulundurularak seyreltme yapmadan ham ZKS ile çalışılmıştır. pH'ın etkisi göz önüne alınarak yapılan çalışmalar incelendiğinde maksimum verim, pH değerinin 3 mertebesinde olduğu belirlenmiştir. [Neyens and Baeyens], [Gürtekin ve Şekerdağ, 2008].

Aynı deney çalışmasının farklı yollardan yapıldığı ve aynı sonuçlar elde edildiği belirlenmiştir. Fakat en uygun giderim verimin hangi demir konsantrasyonunu ve hidrojen peroksit konsantrasyonunda olduğunu daha önce çalışılmıştır [Kılıç vd., 2009].



Şekil 4.7: Optimum FeSO₄ dozunun belirlenmesi.

Yukarıdaki şekilden de anlaşılacağı gibi en yüksek dozun 6000 mg/L olduğu belirlenmiştir [Kılıç vd., 2009]. Yukarıda ki sonuçların fenton öncesi asit kraking testi uygulanması ve jar testi sonucunda bu sonuca ulaşıldığı belirtilmiştir.

Bu çalışmada ise farklı olarak asit kraking ve jar testi uygulaması yapılmadan en yüksek verimin 5000 mg/L demir konsantrasyonunda gerçekleştiği belirlenmiştir.

Aynı zamanda bu konsantrasyonlarda demir ve demir süfat ile hidrojen peroksitin hangi miktarlarda kullanıldığında pH 3'te en yüksek verimin sağlandığı belirlenmiştir.

Hidrojen Peroksit Miktarı Sabit Tutularak Değişen $[Fe^{+2}]$ (5000mg/L) Miktarına Bağlı Olarak Yapılan Çalışma İçerikleri (Tablo 4.5)'te verilmiştir.

Tablo 4.5: Demir Miktarına Fenton Prosesinin Etkisi.

Ham ZKS	Ham ZKS pH ve Sıcaklık Değerleri	İlave Edilen $[Fe^{+2}]$ (5000 mg/L) $1 < pH < 2$	İlave edilen % 50'lik H_2O_2
50 ml	pH=5 Sıcaklık=18 °C	40 ml $[Fe^{+2}]$ pH=2,68 Sıcaklık=18°C	5 ml % 50'lik H_2O_2 pH=1,75 Sıcaklık=20 °C
50 ml	pH=5 Sıcaklık=19 C	60 ml $[Fe^{+2}]$ pH=1,82 Sıcaklık=15 °C	5 ml % 50'lik H_2O_2 pH=1,54 Sıcaklık=26 °C
50 ml	pH=5 Sıcaklık=20 °C	80 ml $[Fe^{+2}]$ pH=1,61 Sıcaklık=18 °C	5 ml % 50'lik H_2O_2 pH=1,43 Sıcaklık=32 °C

50 ml ham zeytin karasuyuna (5000mg/L konsantrasyonuna sahip demirden farklı demir miktarlarda ilave edilmesi ve 5ml sabit hacimdeki %50'lik hidrojen peroksitle reaksiyonu sonucunda oluşan pH değişimleri ile oluşan sıcaklık değişimleri (Tablo 4.5)'te verilmiştir. Tablo 4.5'te belirtildiği gibi en yüksek sıcaklık değerinin 80ml demir miktarına hidrojen peroksit ilavesi gerçekleştikten sonra ulaşıldığı gözlenmiştir.

Hidrojen Peroksit Miktarı Sabit Tutularak Değişen $[Fe^{+2}]$ (5000mg/L) Miktarına Bağlı Olarak Çalışılan Fenton Prosesi sonuçları (Tablo 4.6)'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Fenton Prosesine Demirin Etkisi (pH=3 ve Sıcaklık =32 °C).

[Fe ⁺²] ml	KOI (mg/L)	Lignin- Tannin (mg/L)	UV ₂₅₄ (Abs)	VIS ₄₀₀ (Abs)	AKM (g/L)
40 ml	30880	3120	169,1	14,7	1,88
60 ml	26240	2720	179,4	14,8	1,44
80 ml	19200	2640	160,8	13	1,66

Demir miktarı arttıkça absorblanan madde miktarı fazla değişmediği fakat KOİ, lignin-tannin ve Akm miktarının azaldığı gözlenmiş ve bu çalışmadan yararlanarak optimum demir miktarı belirlenmiştir. NaOH ile pH 3'te sabit olacak şekilde ilavesi sonrasında en yüksek giderimin 80ml demir miktarında gerçekleştiği belirlenmiştir (Tablo 4.6).

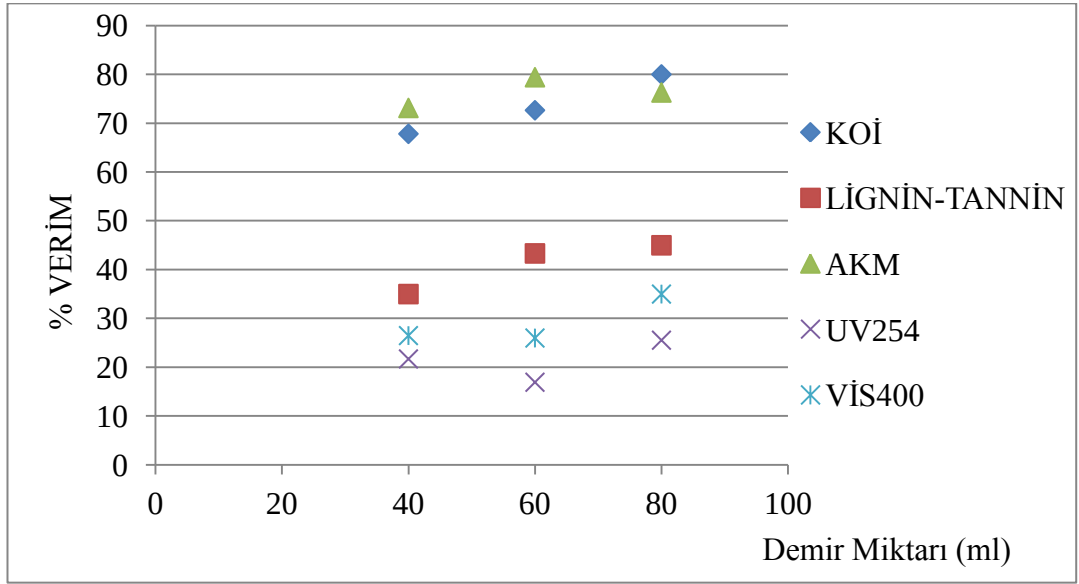
4.2.3. Optimum Demir Miktarının Belirlenmesi

Proseste en uygun işletme şartları, ham ZKS pH değeri (5,04±0,5),elektrofenton ile üretilen Fe⁺² nin pH'ı <2, FeSO₄.7H₂O da ki Fe⁺² nin pH'ı <2 de gerçekleştiği belirlenmiştir.

%50 lik H₂O₂ ilavesiyle sıcaklık yükselmesi gerçekleşmiş ve 1<pH<2 arasında sabit olduğu tüm deney çalışmalarında belirlenmiştir. Çünkü oksidasyon sonrası pH'ın düştüğü ve sıcaklığın yükseldiği belirlenmiştir.

Derişik NaOH ile pH'ın 3 te sabit kalması sağlandıktan sonra 0,45 µm'lik filtreden geçirildikten sonra elde edilen süzüntüden giderim veriminin hesaplanması için gerekli numune alınarak analizler yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda maksimum verimin hangi demir miktarı ve hidrojen peroksit miktarında sağlandığı belirlenmiştir. FeSO₄.7H₂O da ki Fe⁺² konsantrasyonu da 5000 mg/L olarak hazırlandı. Aynı reaksiyon ve şartlarda çıkan sonuçlar karşılaştırıldı (Tablo 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12).

Prosesin optimum reaksiyon süresi 25-30 dk ve sıcaklık değeri ise 25-40°C arasında olduğu belirlenmiştir. Bütün yapılan çalışmalarda sıcaklık değerinin 40°C'nin üzerine çıkmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8: Hidrojen Peroksit miktarı sabit tutularak Demir (Fe^{+2}) miktarına bağlı olarak Fenton sonrası giderim verimleri.

Eletrofenton ile elde edilen 5000 mg/L demir konsantrasyonundan 40 ml, 60 ml, 80 ml kullanılarak 50 ml ham ZKS ile reaksiyona sokulması ve üzerine 5 ml % 50'lik Hidrojen Peroksit sabit miktarı ile oksidasyonu sonucunda en yüksek verimin 80 ml demir miktarında elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 4.8).

Seyreltilerek yapılan çalışma ile ham ZKS ile yapılan çalışma karşılaştırıldığında çok büyük fark gözlenmediği bu nedenle ham zeytin karasuyu ile çalışmanın daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Hidrojen Peroksit Miktarı Sabit Tutularak Değişen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ da ki Fe^{+2} Konsantrasyonu Bağlı Olarak Yapılan Çalışma İçerikleri (Tablo 4.7)'de belirtilmiştir.

Tablo 4.7: Fenton Prosesinin Demir Sülfat Miktarına Etkisi.

Ham ZKS	Ham ZKS pH ve Sıcaklık değerleri	İlave Edilen [Fe^{+2}] (5000 mg/L) $1 < \text{pH} < 2$	İlave Edilen % 50'lik H_2O_2
50 ml	pH=5 15 °C	40 ml [Fe^{+2}] pH=2 Sıcaklık=17 °C	5 ml % 50'lik H_2O_2 pH=1,76 Sıcaklık=29 C
50 ml	pH=5 14 °C	60 ml [Fe^{+2}] pH=1,73 Sıcaklık=16 °C	5 ml % 50'lik H_2O_2 pH=1,61 Sıcaklık=28°C
50 ml	pH=5 18 °C	80 ml [Fe^{+2}] pH=1,62 Sıcaklık=14 °C	5 ml % 50'lik H_2O_2 pH=1,51 Sıcaklık=30 °C

Tablo 4.7'de belirtildiği gibi en yüksek sıcaklık değerinin 80ml demir miktarına hidrojen peroksit ilavesi gerçekleştikten sonra ulaşıldığı gözlenmiştir.

Demir sülfattan hazırlanan demir miktarı 40ml, 60 ml, 80 ml alınıp 50 ml hacme sahip ham ZKS ilavesi sonucunda pH ve sıcaklıkta meydana değişmeler ile hidrojen peroksit ilavesi sonrası meydana gelen değişmeler (Tablo 4.7)'de verilmiştir.

Hidrojen Peroksit Miktarı Sabit Tutularak Değişen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ta ki Fe^{+2} Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Çalışılan Fenton Prosesi sonuçları (Tablo 4.8) verilmiştir.

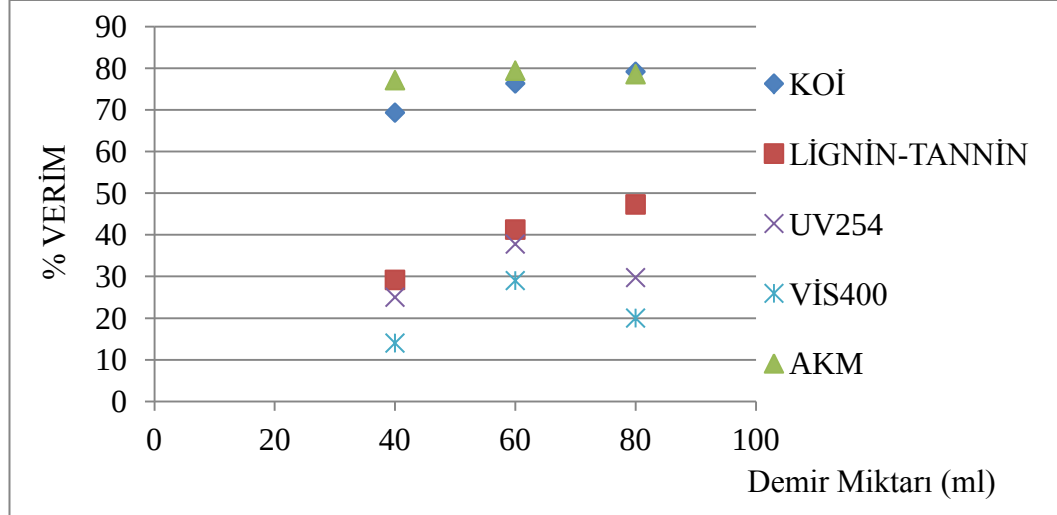
Tablo 4.8: FeSO_4 Miktarına Fenton Reaksiyonu Etkisi (pH=3 ve Sıcaklık =30 °C).

$[\text{Fe}^{+2}]$ ml	KOI(mg/L)	Lignin- Tannin(mg/L)	UV ₂₅₄ (Abs)	VİS ₄₀₀ (Abs)	AKM (g/L)
40 ml	29440	3400	162	17,2	1,6
60 ml	22720	2820	134,4	14,2	1,44
80 ml	20000	2530	151,8	16	1,50

Reaksiyon socunda demir miktarı arttıkça zeytin karasuyu içeriğindeki kirletici miktarının azaldığı ve bu çalışma sonucunda KOİ, AKM, lignin-tannin miktarının azaldığı (Tablo 4.8)'de verilmiştir.

Demir miktarı arttıkça absorblanan madde miktarı fazla değişmediği fakat KOİ, lignin-tannin ve AKM miktarının azaldığı gözlenmiş ve bu çalışmadan yararlanarak optimum demir miktarı belirlenmiştir. NaOH ile pH 3'te sabit olacak şekilde ilavesi sonrasında en yüksek giderimin 80ml demir miktarında gerçekleştiği belirlenmiştir (Tablo 4.8).

Hidrojen Peroksit Miktarı Sabit Tutularak Değişen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ta ki Fe^{+2} miktarına Bağlı Olarak Fenton Sonrası Giderim Verimleri (Şekil 4.9)'da belirtilmiştir.



Şekil 4.9: Demir miktarına bağlı gerçekleşen Fenton sonrası giderim verimleri.

Hidrojen Peroksit sabit miktarı ile oksidasyon sonucunda en yüksek verimin 80 ml demir miktarında elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 4.9).

4.2.4. Optimum Hidrojen Peroksit Miktarının Belirlenmesi

En yüksek verimin 80 ml demir miktarı ile gerçekleştiği belirlendikten sonra 80 ml demir miktarı yeni yapılan fenton reaksiyonunda sabit alınarak optimum hidrojen peroksit miktarı belirlenmeye çalışılmış ve yapılan çalışma sonucunda en yüksek verimin gerçekleştiği hidrojen peroksit miktarının 20 ml olduğu belirlenmiştir.

Proseste % 50'lik H_2O_2 kullanılmış olup giderim verimleri ile birlikte yapılan çalışmalar aşağıdaki tablo ve şekillerde belirtilmiştir.

Fe^{+2} (Demir) Miktarı Sabit Tutularak Değişen Hidrojen Peroksit Miktarına Bağlı Olarak Yapılan Çalışma Aşamalarının İçerikleri (Tablo 4.9)'da verilmiştir.

Tablo 4.9: Hidrojen Peroksit Miktarına Fenton Etkisi.

Ham ZKS	Ham ZKS pH ve Sıcaklık Değerleri	İlave Edilen [Fe ⁺²] (5000 mg/L) 1<pH<2	İlave Edilen % 50'lik H ₂ O ₂
50 ml	pH=5 20 °C	80 ml [Fe ⁺²] pH=1,61 Sıcaklık=18 °C	5 ml % 50'lik H ₂ O ₂ pH=1,43 Sıcaklık=32 °C
50 ml	pH=5 15 C	80 ml [Fe ⁺²] pH=1,71 Sıcaklık=17 °C	10 ml % 50'lik H ₂ O ₂ pH=1,38 Sıcaklık=33 °C
50 ml	pH=5 13 °C	80 ml [Fe ⁺²] pH=1,67 Sıcaklık=10 °C	20 ml % 50'lik H ₂ O ₂ pH=1,32 Sıcaklık=34°C

Reaksiyon sonrası pH'ın hızla düştüğü ve sıcaklığın yükseldiği belirlenmiş olup hidrojen peroksit miktarı arttıkça reaksiyon hızın arttığı gözlenmiştir. Reaksiyon sonrası en yüksek sıcaklığa 20ml hidrojen peroksit ilavesi sonrası ulaşıldığı belirlenmiştir.

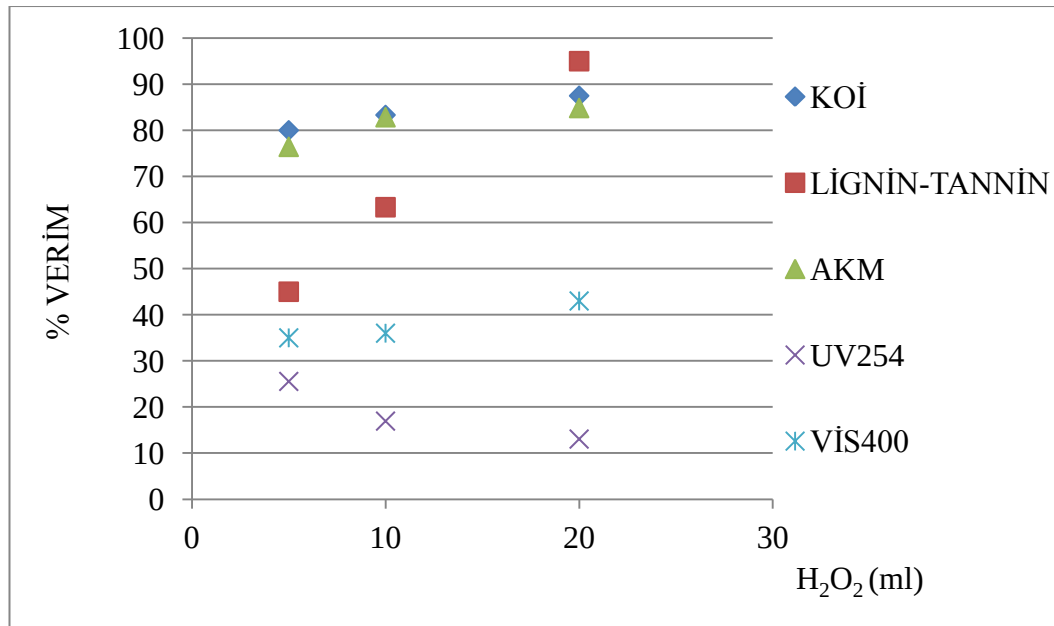
Elde edilen veriler (Tablo 4.9)'da verilmiştir.

Fe^{+2} (Demir) Miktarı Sabit Tutularak Değişen Hidrojen Peroksit Miktarına Bağlı Olarak Çalışılan Fenton Prosesi sonuçları (Tablo 4.10)'da verilmiştir.

Tablo 4.10: Fenton Prosesinin Hidrojen Peroksit Etkisi (pH=3 ve Sıcaklık =34 °C).

% 50'lik H_2O_2 ml	KOI(mg/L)	Lignin- Tannin(mg/L)	UV ₂₅₄ (Abs)	VİS ₄₀₀ (Abs)	AKM (g/L)
5 ml	19200	2640	160,8	13	1,66
10 ml	16000	1760	179,4	12,8	1,2
20 ml	12000	240	187,8	11,4	1,06

Hidrojen peroksit miktarı arttıkça parametre değerlerinin daha çok düştüğü gözlenmiştir. En yüksek giderimin 80ml demir miktarına 20ml hidrojen peroksitin reaksiyonu sonucunda ulaşılmıştır (Tablo 4.10).



Şekil 4.10: Hidrojen Peroksit miktarı değiştirilmesiyle Fenton sonrası giderim verimleri.

80 ml demir miktarı sabit alınarak yapılan çalışma sonucunda en yüksek giderim verimin 20 ml % 50'lik hacime sahip hidrojen peroksit ile gerçekleştiği (Şekil 4.10)'da verilmiştir.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ da ki Fe^{+2} Miktarı Sabit Tutularak Değişen Hidrojen Peroksit Miktarına Bağlı Olarak Yapılan Çalışma Aşamalarının İçerikleri (Tablo 4.11)'de verilmiştir.

Tablo 4.11: Hidrojen Peroksit Miktarına Bağlı Olarak Yapılan Çalışma Aşamalarının İçerikleri.

Ham ZKS	Ham ZKS pH ve Sıcaklık	İlave Edilen [Fe^{+2}] (5000 mg/L) $1 < \text{pH} < 2$	İlave Edilen % 50'lik H_2O_2
50 ml	pH=5 18 °C	80 ml [Fe^{+2}] pH=1,62 Sıcaklık=14 °C	5 ml % 50'lik H_2O_2 pH=1,51 Sıcaklık=27 °C
50 ml	pH=5 19 C	80 ml [Fe^{+2}] pH=1,65 Sıcaklık=16 °C	10 ml % 50'lik H_2O_2 pH=1,40 Sıcaklık=36 °C
50 ml	pH=5 19 °C	80 ml [Fe^{+2}] pH=1,61 Sıcaklık=17 °C	20 ml % 50'lik H_2O_2 pH=1,30 Sıcaklık=38 °C

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ da ki Fe^{+2} Miktarı Sabit Tutularak Hidrojen Peroksit Miktarına Bağlı Olarak Çalışılan Fenton reaksiyonlarındaki sıcaklık ve pH parametrelerinin değişimleri (Tablo 4.11)'de verilmiştir.

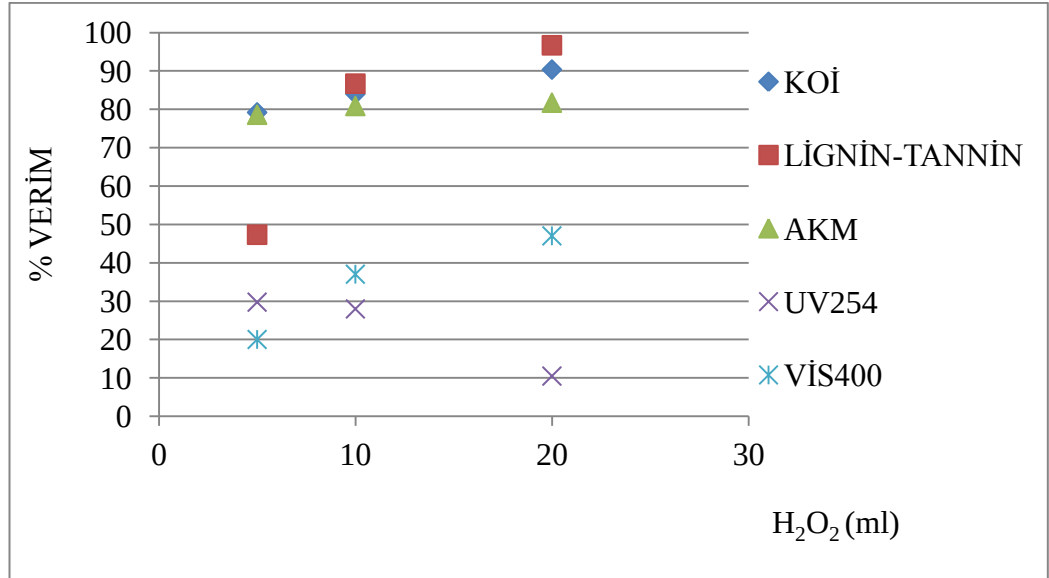
Tablode belirtildiği gibi en yüksek sıcaklık değerine 80ml demir miktarına 20 ml %50'lik hidrojen peroksit ilavesi sonrası oluşan reaksiyon sonrasında ulaşıldığı gözlenmiştir.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ da ki Fe^{+2} Miktarı Sabit Tutularak Değişen Hidrojen Peroksit Miktarına Bağlı Olarak Çalışılan Fenton Prosesi sonuçları (Tablo 4.12)'de verilmiştir.

Tablo 4.12: Hidrojen Peroksit Miktarına Bağlı Olarak Çalışılan Fenton Prosesi sonuçları (pH=3 ve Sıcaklık =38 °C).

% 50'lik H_2O_2 ml	KOI(mg/L)	Lignin- Tannin(mg/L)	UV ₂₅₄ (Abs)	VİS ₄₀₀ (Abs)	AKM (g/L)
5 ml	20000	2530	151,8	16	1,50
10 ml	15360	640	155,6	12,6	1,34
20 ml	9280	160	193,4	10,6	1,28

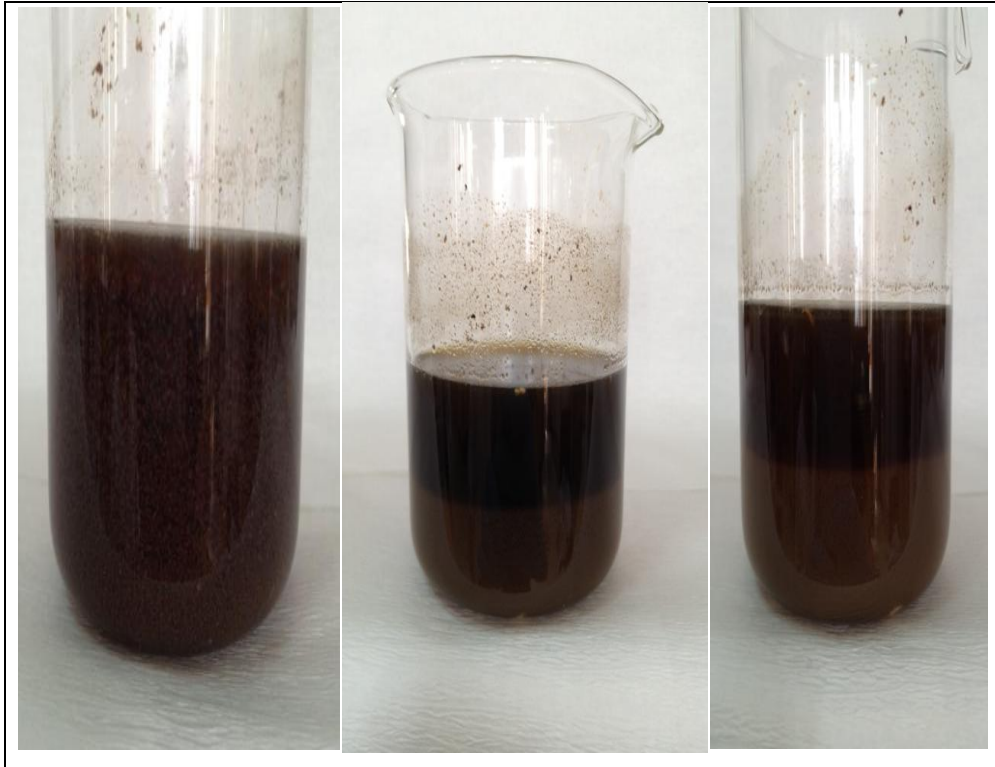
Parametrelerin verilerine bakıldığında değerlerin diğer yapılan fenton sonrası sonuçlara göre 254 nm, 400 nm'deki veriler hariç diğerlerinin çok azaldığı ve en yüksek giderimin 20ml hidrojen peroksit ile sağlandığı (Tablo 4.12)'de verilmiştir.



Şekil 4.11: Hidrojen Peroksit'e bağlı gerçekleşen Fenton sonrası giderim verimleri.

Bu çalışmada en yüksek verim belirlenmiş olup 80 ml hacime sahip $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ da ki Fe^{+2} Miktarı Sabit alınarak yapılan fenton reaksiyonu sonucunda optimum hidrojen peroksit miktarının 20 ml % 50'lik hacimde gerçekleştiği belirlenmiş olup (Şekil 4.11)'de verilmiştir.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ta ki Fe^{+2} Miktarı Sabit Tutularak Değişen Hidrojen Peroksit Miktarına Bağlı Olarak Çalışılan Fenton Sonrası Giderim Verimleri (Şekil 4.11)'de verilmiştir.



Şekil 4.12: Ham ZKS'ye sırasıyla Demir, Hidrojen Peroksit ve NaOH ilavesi sonrası oluşan görüntüler.

4.2.5. Elektrofenton Prosesi Maliyet Hesabı

Atıksu arıtmalarında en önemli parametrelerden biri proses maliyetidir. Elektrofenton prosesinde maliyet hesabı aşağıdaki eşitlik ile yapılır.

Maliyet = (Elektrik enerjisi ücreti $\times$ Elektrik enerjisi tüketimi) + (Elektrot materyali ücreti $\times$ Çözünen elektrot miktarı)

Demir elektrot kullanımında enerji tüketimi, $37,61 \text{ kWsa/m}^3$, reaktörde çözünen elektrot miktarı $2,64 \text{ kg/m}^3$,tür. Elektrik enerjisi ücreti, 2013 yılında Türkiye’de, 26,76 kuruş/kwsa’tir. Fe elektrotun kg’ı 2 TL’dir.

Gerekli hesaplamalar yapıldığında Fe anot kullanımında elektrik enerjisi maliyeti $10,06 \text{ TL/m}^3$, elektrot materyali maliyeti $5,28 \text{ TL/m}^3$ ’tür. Akımın daha iyi geçmesi ve kabloların ısınmaması için kalın kablo ve uçlar dahil 20 TL’dir. Bu değerler doğrultusunda 1 m^3 atıksuyun arıtım prosesi maliyeti 35,34 TL olarak hesaplanır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

En yüksek giderimin 5000 mg/L lik demirden (80ml) 4g/L Fe^{+2} miktarında ve bu miktara karşılık 20 ml % 50'lik H_2O_2 olduğu belirlendi. En yüksek giderimin sağlandığı bu miktarlarda ayrıca en yüksek çamur gideriminin de gerçekleştiği belirlenmiştir. Çamur miktarı ise ilk analizde 37,8 g/L iken son yüksek verimin gerçekleştiği analiz sonucunda ise 17,4 g/L'ye kadar indirilmiştir.

Sonuçta $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ da ki Fe^{+2} konsantrasyonundan elde edilen en yüksek giderim verimi %90,3 KOİ, %10,46 UV_{254} , %47 VIS_{400} , %97 Lignin/Tannin, %81,71 AKM olduğu elde edilmiştir.

Fe^{+2} konsantrasyonundan elde edilen en yüksek giderim verimi ise %87,5 KOİ, %13,05 UV_{254} , %43 VIS_{400} , %95 Lignin/Tannin, %84,85 AKM elde edilmiştir. Veriler incelendiğinde demir miktarı sabit alınıp yapılan çalışmada 254nm'deki absorblanan organik madde konsantrasyonun hidrojen peroksit miktarı arttıkça azaldığı gözlenmiştir.

Üretilen demir ile demir sülfattan hazırlanan çözeltilerden yapılan çalışma sonucunda demir sülfat ile yapılan fenton reaksiyonunun, üretilen demir ile yapılan fenton reaksiyonu karşılaştırıldığında giderim verimlerinin birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada üretilen demirin konsantrasyonun doğru hesaplandığını göstermektedir. Ayrıca atık suların ileri oksidasyonla arıtılması işlemlerinde demir sülfatın çok kullanılması ve geniş pH aralığında çalışmaya elverişli olması önemli bir özelliğini ortaya çıkarmaktadır.

Sonuç olarak arıtımı zor olan zeytin karasuyunun elektrofenton ile ön arıtımı sağlanmış aynı zamanda Lignin-Tannin bileşiklerin giderimi sağlanmış ve istenilen giderim veriminin elde edilmesi sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

Al-Malah K., Azam O. J., Abu-Lail N. I., (2000), "Olive Mills Effluent (OME) Wastewater Posttreatment Using Activated Clay", "Separation and Purification Technology", 20, 225-234.

Akkiriş M. C., (2012), "Mikroalga Metodu İle Tarımsal Atıklardaki Lignoselülozik Yapının Parçalanması", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

APHA., (1998), "Standard Methods for the Examination of Water and Waster", Eddition American Public Health Association, Washington D.C., USA, 20 ed.

Aydın A. F., Sarıkaya H. Z., (2002), "Biyolojik Proseslerle Arıtılmış Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu ile İleri Arıtımı", İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi. 1 (1).

Azaizeh., Hassan P., Halahlil F., Najami N., Brunner D., Faulstich M., Tafesh A., (2012), "Antioxidant Activity of Phenolic Fractions in Olive Mill Wastewater", Food Chem.

Azbar N., Tutuk F., Keskin T., (2009), "Biodegradation Performance of an Anaerobic Hybrid Reactor Treating Olive Mill Effluent under Various Organic Loading Rates", Int Biodeter Biodegr, 63 (6), 690-698.

Baransi., Katie., Dubowski Y., Sabbah I., (2012), "Synergetic Effect between Photocatalytic Degradation and Adsorption Processes on the Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater", Water Res, 46 (3), 789-798.

Benitez F. J., Acero J. L., Gonzales T., Garcia J., (2001), "Organic Matter Removal From Wastewaters of the Black Olive Industry by Chemical and Biological Procedures", Process Biochemistry, Spain.

Bidga R. J., (1995), "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment", Chemical Engineering Progress, 91 (12), 62-66.

Boari G., Mancini I. M., (1990), "Combined Treatments of Urban and Olive Mill Effluents in Apulia", Water Science&Technology, Italy, 22, 235-240.

Bressan M., Liberatore L., d'Alessandro N., Tonucci L., Belli C., Ranalli G., (2004), "Improved Combined Chemical and Biological Treatments of Olive Oil Mill Wastewaters", J Agr Food Chem, 52 (5), 1228-1233.

Boskou G., Salta F. N., S., Mylona A., Chiou A., Andrikopoulos N. K., (2006), "Antioxidant Capacity and Phenolic Profile of Table Olives from the Greek Market", Food Chem, 94 (4), 558-564.

Brenes M., García A., García P., Rios J. J., Garrido A., (1999), "Phenolic Compounds in Spanish Olive Oils", J Agr Food Chem, 47 (9), 3535-3540.

Casa R., A. Annibale D., Pieruccetti F., Stazi S. R., Giovanorozzi Sermani G., Lo Cascio B., (2003), "Reduction of the Phenolic Components in Olive-Mill Wastewaters by an Enzymatic Treatment and Its Impact on Durum Wheat (*Triticum durum* Desf.) Germinability", *Chemosphere*, 50, 959-966.

Chun S. S., Vattam D. A., Lin Y. T., Shetty K., (2005), "Phenolic Antioxidants from Clonal Oregano (*Origanum Vulgare*) with Antimicrobial Activity against *Helicobacter Pylori*", *Process Biochem*, 40 (2), 809-816.

Cossu R., Blakey N., Cannas P., (1993), "Influence of Codisposal of Municipal Solid Waste and Olive Vegetation Water on the Anaerobic Digestion of a Sanitary Landfill", *Water Science&Technology*, 27, 261-271.

Coşkun M. B., Akbas T., (2001), "Zeytinyağı İşletmelerindeki Atık Suların işletim içerisindeki Değerlendirilmesine Yönelik bir Uygulama Örneği, Ulusal-Sanayi Çevre Sempozyumu ve Sergisi".

Chiron S., Fernandez-Alba A., Garcia-Calvo E., (2000), "Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the art, *Water Research*", 2, 366-377.

Çatalkaya E. Ç., Bali U., Sengül F., (2004), "Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu", *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, 3, 31-41.

Çelikkalkan E., (2002), "Geleneksel Zeytinyağı Üretimi Proses Atıksularının Fizikokimyasal Ön Arıtımı", *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi*.

Çetin G., (2004), "Zeytin Karasuyunun Fenton Prosesi ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması", *Bitirme Çalışması, Uludağ Üniversitesi*.

Demicheli M., Bontoux., Survey L., (1996), "Current Activity on the Volarization of by- products from the Olive Oil Industry", *European Comission Joint Reasearch Centre, Final Report*.

Dinçer T., (2013), "Fenolik Bileşiklerin Elektrokoagülasyon İle Zeytin Karasuyundan Geri Kazanımı" *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*.

El-Abbasi., A., Hajar Kiai., Abdellatif Hafidi., (2012a), "Phenolic Profile Antioxidant Activities of Olive Mill Wastewater", *Food Chem*, 132 (1), 406-412.

El-Abbasi., A., Hafidi A., Khayet M., García-Payo MC., (2012b), "Integrated Direct Contact Membrane Distillation for Olive Mill Wastewater Treatment", *Desalination*.

Gürtekin E., Şekerdağ N., (2008), "Bir ileri Oksidasyon Prosesi : Fenton Proses", *Mühendislik Bilimleri Dergisi, Fırat Üniversitesi*, 14 (3) 229-236.

Ergüder T. H., Güven E., Demirer G. N., (2000), "An aerobic Treatment of Oil Mill Wastes in Batch Reactors", *Process Biochemistry*, 36, 243-248.

Ginos A., Manios T., Mantzavinos D., (2006), "Treatment of Olive Mill Effluents by Coagulation-Flocculation-Hydrogen Peroxide Oxidation and Effect on Phytotoxicity", J Hazard Mater, 133 (1-3), 135-142.

Gökpınar Ş., Koray T., Akçiçek E., Göksan Tolga., Durmaz Y., (2006), "Algal Antioksidanlar", Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, Suppl, Hydrobiology, 23 (1-1), 85-89.

He J., Alister-Briggs M., Lyster T., Jones G. P., (2011), "Stability and Antioxidant Potential of Purified Olive Mill Wastewater Extracts", Food Chem.

Inan H., Dimoglo A., Simsek H., Karpuzcu M., (2004), "Olive Oil Mill Wastewater Treatment by Means of Electro-Coagulation", Sep Purif Technol, 36 (1), 23-31.

Inan H., SİMSEK H., Karpuzcu M., Dimoglo A., (2002), "I.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları Çalıştayı", Edremit.IOC. "International Olive Council Market Newsletter", International Olive Council 2011 Report, Spain.

Israilides C. J., Mourafeti V., Karvouni G., (1997), "Olive Oil Wastewater Treatment With the Use of an Electrolysis System", Bioresource Technology, 61 (2), 163-170.

Kang Y. W., Hwang K., (2000), "Effect of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process", Water Research, 10, 2786-2790.

Karageorgos P., Coz A., Charalabaki M., Kalogerakis N., Xekoukoulotakis N. P., Mantzavinos D., (2006), "Ozonation of Weathered Olive Mill Wastewaters", J Chem Technol Biot, 81 (9), 1570-1576.

Kavaklı M., Civan Z., "Zeytin işletme Tesisleri Ham Proses Atık su Karakterizasyonu ve Arıtım Öneriler", Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri III, İstanbul.

Khoufi S., Aloui F., Sayadi S., (2006), "Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Combined Process Electro-Fenton Reaction and Anaerobic Digestion", Water Research, 10, 2007-2016.

Kılıç M., (2009), "Zeytin Karasuyunun Fenton Prosesi Kullanılarak Arıtılabilirliğinin Araştırılması", Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 14, Sayı 1, Uludağ Üniversitesi.

Kurtuluş M., (2010), "Lignoselülozik Materyallerden Termokatalitik İşlemle Suda Çözündürülen Polisakkaritlerin Moleküler Yapılarının İncelenmesi", Çukurova Üniversitesi.

Kwon B.G., Lee D. S., Kang N., Yoon J., (2004), "Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent", Water Research, 9, 2110-2118.

Lafi W. K., Al-Anber M., Al-Anber Z. A., Al-Shannag M., Khalil A., (2010), "Coagulation and Advanced Oxidation Processes in the Treatment of Olive Mill Wastewater (Omw)", Desalin Water Treat, 24 (1-3), 251-256.

Lin S. H., Chang C. C., (2000), "Treatment of Landfill Leachate by Combined Electro-Fenton Oxidation and Sequencing Batch Reactor Method", *Water Research*, 17, 4243-4249.

Lin S. H., Lo C. C., (1997), "Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater", *Water Research*, 2050-2056.

Lolos G., Skordilis A., Parissakis G., (1994), "Polluting Characteristics and Lime Precipitation of Olive Oil Mill Wastewater, *Journal of Environmental Science and Health*", Part A, *Environmental Science and Engineering*, 29, 1349-1356.

Lopez A., Pagano M., Volpe A., Pinto A.C., (2004), "Fenton's Pre-Treatment of Mature Landfill Leachate", *Chemosphere*, 54, 1005-1010.

Lucas M. S., J Beltrán H., Sanchez M. J., Garcia J., Peres J. A., (2013), "Treatment of High Strength Olive Mill Wastewater by Fenton's Reagent and Aerobic Biological Process", *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48 (8).

Mantzavinos D., Kaleogerakis N., (2013), "Treatment of Olive Mill Effluents:: Part I. Organic Matter Degradation by Chemical and Biological Processes--an Overview", *Environ Int*, 31 (2), 289-295.

Martinez N S. S., Fernandez J. F., Segura X. F., Ferrer A. S., (2003), "Pre-Oxidation of an Extremely Polluted Industrial Wastewater by the Fenton's Reagent", *Journal of Hazardous Materials B101*, 315-322.

Masghouni M., Hassairi M., (2000), "Energy Applications of Olive-Oil Industry by Products:-1. the Exhaust Foot Cake", *Biomass and Bioenergy*, 18, 257-262.

Mitrakas M., Papageorgiou G., Docoslis A., Sakellaropoulos G., (1996), "Evaluation of Various Pretreatment Methods for Olive Oil Mill Wastewaters", *European Water Pollution Control*, 6, 10-16.

Naczk., Marian., Shahidi F., (2004), "Extraction and Analysis of Phenolics in Food", *J Chromatogr A*, 1054 (1), 95-111.

Neifar., Mohamed., Jaouani A., Martínez J M., Penninckx J. M., (2012), "Comparative Study of Olive Oil Mill Wastewater Treatment Using Free and Immobilized *Coriolopsis Polyzona* and *Pycnoporus Coccineus*", *Journal of Microbiology*, 50 (5), 746-753.

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", 5, Pergamon.

Obied H. K., Allen M. S., Bedgood D. R., P. D. r, Robards K., Stockmann. R., (2005), "Bioactivity and Analysis of Biophenols Recovered from Olive Mill Waste", J Agr Food Chem , 53 (4), 823-837.

Obied H. K., Bedgood D. R., Prenzle P.D r., Robards K., (2007), "Bioscreening of Australian Olive Mill Waste Extracts: Biophenol Content, Antioxidant, Antimicrobial and Molluscicidal Activities", Food Chem Toxicol, 45 (7), 1238-1248.

Oktav E., Şengül F., Özer A., (2001), "Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Fizikokimyasal ve Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı", "Ulusal Sanayi-Çevre Sempozyumu ve Sergisi", Bildiriler Kitabı, 111-117, Muğla Üniversitesi.

Oktav E., Şengül F., (2003), "Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Distilasyon Yöntemiyle Arıtımı", Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi, 13 (3), 8-17.

Oktav E., Özer A., (2006), "Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Fiziksel Ön Arıtımı", "Ulusal Sanayi-Çevre Sempozyumu ve Sergisi", Bildiriler Kitabı, 111-117, Muğla Üniversitesi.

Öztan T., (2006), "Mor Havuç, Konsantresi, Şalgam Suyu, Nar Suyu Ve Nar Ekşisi Ürünlerinde Antioksidan Aktivitesi Tayini Ve Fenolik Madde Profilinin Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Paraskeva P., Diamadopoulos E., (2006), "Technologies for Olive Mill Wastewater (Omw) Treatment: A Review", J Chem Technol Biot, 81 (9), 1475-1485.

Quideau S., Deffieux D., Douat C. C., Pouységu L., (2011), "Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis", Angewandte Chemie International Edition, 50 (3), 586-621.

Rivas F. J., Beltran F.J., Gimeno O., Frades J., (2001), "Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Fenton's Reagent", J Agr Food Chem, 49 (4), 1873-1880.

Rivas F. J., Beltran., F. J., Carvalho F., Acedo B. Gimeno O., (2004), "Stabilized Leachates: Sequential Coagulation-Flocculation + Chemical Oxidation Process", Journal of Hazardous Materials, 1-2, 95-102.

Samsunlu A., Tünay O., Alp K., (1998), "Zeytinyağı Üretimi Atık Sularının Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliği", İstanbul Teknik Üniversitesi 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul.

Sannino., Filomena., De Martino A., Capasso R., El Hadrami I., (2012), "Valorisation of Organic Matter in Olive Mill Wastewaters: Recovery of Highly Pure Hydroxytyrosol", J Geochem Explor.

Scioli C., Vollaro L., (1997), "Use of Yarrowia Lipolytica to Reduce Pollution in Olive Mill Wastewaters", Water Research, 31 (10), 2520-2524.

Sengül F., Özer A., Çatalkaya E. Ç., Oktav E., Evcil H., Çolak O., Sager Y., (2003), "Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi", Dokuz Eylül Üniversitesi.

Stalikas., Constantine D., (2007), “Extraction, Separation, and Detection Methods for Phenolic Acids and Flavonoids”, Journal of Separation Science, 30 (18), 3268-3295.

Başak Ş., Serap., Candan F., (2009), “Lallemantia Canescens (L) Fisch & Mey Bitkisinin Ve Kallus Doku Kültürünün Antioksidan Aktivitesi”, İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi, c 6, (1).

Tezcan Ü., Ugur S., Altay U., Koparal A. S, Ögutveren B., (2005), “Yüksek KOİ içeren (97000 mg/L) Zeytinyağı Atıksuyunun Eektrokimyasal Yöntemle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi”, 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 256-263.

Tezcan Ü., Ugur S., Altay U., Koparal A. S., Ögutveren B., (2006), “Electrocoagulation of Olive Mill Wastewaters”, Sep Purif Technol, 52 (1), 136-141.

Tezcan Ü., Ugur S., Altay U., Koparal A. S, Ögutveren B., (2008), “Complete Treatment of Olive Mill Wastewaters by Electrooxidation”, Chem Eng J, 139 (3), 445-452.

Tutuk F., (2008), “Zeytin Karasuyunun Biyometana Dönüştürülmesinde Farklı Anaerobik Proses Konfigürasyonlarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi.

Tsonis S. P., Tsola V. P., Grigoropoulos S. G., (1989), “Systematic Characterization and Chemical Treatment of Olive Oil Mill Wastewater”, Toxicology and Environmental Chemistry, 20, 437-457.

Tsonis S. P., Girigeropoulos S. G., (1993), “Anaerobic Treatability of Olive Oil Mill Wastewater”, Water Science&Technology , 28, 35-44.

Tziotzios G., Michailakis S., Vayenas D. V., (2007), “Aerobic Biological Treatment of Olive Mill Wastewater by Olive Pulp Bacteria”, Int Biodeter Biodegr, 60 (4), 209-214.

Visioli F., Romani A., Mulinacci N., Zarini S., Conte D., Vincieri F. F., Galli C., (1999), “Antioxidant and Other Biological Activities of Olive Mill Waste Waters”, J Agr Food Chem, 47 (8), 3397-3401.

Vlyssides A. G., Bouranis D. L., Loizidou M., Karvouni G., (1996), “Study of a Demonstration Plant for the Co-Composting of Olive-Oil-Processing Wastewater and Solid Residue”, Bioresource Technol, 56 (2), 187-193.

Vitolo S., Petarca L., Bresci B., (1999), “Treatment of Olive Oil Industry Wastes”, Bioresource Technology, 67, 129-137.

Yıldız L., (2007), “Bazı Bitki Örneklerinde Antioksidan Kapasitenin Spektrofotometrik ve Kromatografik Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

Zenjari B., El Hajjouji H., Ait Baddi G., Bailly J. R., Revel J. C., Nejmeddine A., Hafidi M., (2006), “Eliminating Toxic Compounds by Composting Olive Mill Wastewater–Straw Mixtures”, J Hazard Mater, 138 (3), 433-437.

Web 1, (2002), <http://www.fiw.rwthachen.de/improlive/englisch/rsanfall/abwasser/anaerob.html>, (Eriřim Tarihi: 14/05/2013).

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Bingöl’de doğan Fethullah BAYAT ilk, orta ve lise eğitimini Kocaeli İli Dilovası İlçesinde tamamladı. 2003 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden Kimyager ünvanıyla lisans eğitimini bitirdi. 2006 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Öğretmenliği Eğitim Bilim Dalı’nda Yüksek Lisansını tamamladı. Özel sektörde; ilaç, boya, kozmetik firmalarında toplamda 3 yıl çalıştı. Yaklaşık 8 yıl Milli Eğitim’e bağlı okullarda ücretli öğretmenlik yaptı. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2002 yılından itibaren evli olup 3 çocuk babasıdır.