



**ZEYTİN KARASUYUNUN İLERİ  
OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE ARITIMI**

**Cemre Nur BALCI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Doç. Dr. Gül KAYKIOĞLU  
2021**

**T.C.**  
**TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ZEYTİN KARASUYUNUN İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE  
ARITIMI**

**Cemre Nur BALCI**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: Doç. Dr. Gül KAYKIOĞLU**

**TEKİRDAĞ-2021**

**Her hakkı saklıdır.**

Bu tez NKÜBAP tarafından NKUBAP.06.YL.20.248 numaralı proje ile desteklenmiştir.



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZEYTİN KARASUYUNUN İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE ARITIMI

**Cemre Nur BALCI**

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gül KAYKIOĞLU

Zeytinyağı üretimi sonrası oluşan ve arıtmaksızın alıcı ortamlara deşarj edilmesinin ciddi çevresel tehlikelere sebep olabileceği bilinen atıksuyun arıtımı için ülkemizde uygulanan yaygın bir metot bulunmamaktadır. Zeytin karasuyu olarak adlandırılan bu atıksu yüksek miktarda organik maddeler, yağ-gres ve fenolik maddeler içermektedir. Yapılan bu çalışmada zeytin karasuyunun arıtımında çeşitli ön arıtma ve nihai arıtma alternatifleri uygulanmıştır. Ön arıtma uygulaması olarak asit ile parçalama (AP, pH 2'nin altında) ve kireç ile çöktürme (KÇ, 12,5 pH), nihai arıtma uygulaması olarak ise Fenton, Fenton sonrası UVC ve Fenton sonrası ultrases (US) denemeleri gerçekleştirilmiştir. Ön arıtma çalışmaları sonucunda kireç ile çöktürme uygulamasının asit kullanılarak yapılan parçalama işleminden daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Bu iki yöntemin KOİ, yağ-gres, TOK ve fenolik maddelerin giderim verimleri kireç ile ön çöktürme için sırasıyla %52, %99,7, %42 ve %13 olarak asit ile parçalanma için ise sırasıyla %43, %89, %30, %0,30 olarak tespit edilmiştir.

KÇ+Fenton ve AP+Fenton uygulamalarında belirlenen optimum şartlarda KOİ, yağ-gres ve TOK giderim verimleri sırasıyla %75, %99,3, %62 ve %66, %99,4, %42 olarak belirlenmiştir. Buna göre, Fenton uygulamasından önce KÇ ön arıtma uygulaması, AP'ya göre daha başarılı sonuçlar vermiştir. KÇ+Fenton+UV ve KÇ+Fenton+US uygulamaları ile elde edilen KOİ giderme verimleri sırasıyla %78 ve %90 olmaktadır. Aynı şekilde AP+Fenton+UV ve AP+Fenton+US için KOİ giderme verimleri sırasıyla %54 ve %77 olarak belirlenmiştir. US uygulamasının KOİ giderme verimleri açısından daha başarılı sonuçlar verdiği görülebilmektedir. Bununla birlikte, KÇ+Fenton+US ve AP+Fenton+US uygulaması sonucunda KOİ, yağ-gres ve TOK giderme verimleri sırasıyla %90, %98,5, %67 ve %77, %98,4 ve %64 olarak belirlenmiştir.

En iyi giderme veriminin elde edildiği KÇ+Fenton+US uygulaması sonucunda KOİ konsantrasyonunun 10.600 mg/L olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen atıksu, yağı giderilmiş ve anaerobik arıtma tesisine verilmeye uygun hale getirilmiş olmakla birlikte, uygulanan proseslerin ön arıtım sistemi olarak değerlendirilmesinin nihai arıtma tesisi için avantajlar sağlayabileceği öngörülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Fenton, Ultrases, UVC, Kireç ile çöktürme, Asit ile parçalama

2021, 75 sayfa

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

### **TREATMENT OF OLIVE MILL WASTEWATER WITH ADVANCED OXIDATION METHODS**

**Cemre Nur BALCI**

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Gül KAYKIOĞLU

There is no common method applied in our country for the treatment of wastewater, which is formed after olive oil production and is known to cause serious environmental hazards if it is discharged to receiving environments without treatment. This wastewater, which is called olive black water, contains high amounts of organic substances, oil-grease and phenolic substances. In this study, various pre-treatment and final treatment types were applied in the treatment of olive black water. In the pre-treatment system, acid digestion (AD, below pH 2) and precipitation with lime (LP, 12.5 pH ) processes were applied, and in the final treatment systems, the Fenton process and UVC ray contact after Fenton and ultrasound after Fenton were applied. As a result of the pre-treatment studies, it has been determined that the precipitation with lime is more successful than the crushing using acid. The removal efficiencies of COD, oil-grease, TOC and phenolic substances obtained at the end of pre-treatments by lime precipitation and acid cracking were 52%, 99.7%, 42%, 13% and 43%, 89%, 30%, 0.30% was determined, respectively. In LP+Fenton and AD+Fenton applications under the optimum conditions, COD, oil-grease and TOC removal efficiencies were determined as 75%, 99.3%, 62% and 66%, 99.4%, 42%, respectively. Accordingly, LP pre-treatment application before Fenton application gave more successful results than AD pre-treatment. COD removal efficiencies by LP+Fenton+UV and LP+Fenton+US applications are 78% and 90%, respectively. Likewise, the COD removal efficiencies by AD+Fenton+UV and AD+Fenton+US were determined as 54% and 77%, respectively. It can be seen that US application gives more successful results in terms of COD removal efficiencies. However, as a result of LP+Fenton+US and AD+Fenton+US applications, the COD, oil-grease and TOC removal efficiencies were determined as 90%, 98.5%, 67% and 77%, 98.4%, 64%, respectively. As a result of LP+Fenton+US application, where the best removal efficiency was obtained, it was determined that the COD concentration was 10.600 mg/L. Although the wastewater obtained as a result of the study has been degraded and made suitable for delivery to the anaerobic treatment plant, it is anticipated that the evaluation of the applied processes as a pre-treatment system may provide advantages for the final treatment plant.

**Key words:** Fenton, Ultrasound, UVC, Lime precipitation, Acid digestion

**2021, 75 pages**

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGE DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİL DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR</b> .....	<b>x</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Problemin Tanımı .....	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı.....	1
<b>2. TEORİK BİLGİLER VE KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	<b>3</b>
2.1. Zeytin ve Zeytin Yağı .....	3
2.2. Dünyada ve Ülkemizde Zeytin ve Zeytinyağı Sektörü.....	3
2.3. Zeytinyağı Üretim Prosesleri .....	6
2.3.1. Klasik Pres Prosesi (Kesikli Üretim Prosesi ) Geleneksel Yöntem.....	6
2.3.2. Santrifüj Prosesi (Sürekli Üretim Prosesi).....	7
2.3.2.1. Üç Fazlı Sistem .....	7
2.3.2.2. İki Fazlı Sistem .....	8
2.4. Zeytin İşleme ve Zeytinyağı Üretim Tesisleri Atıkları.....	8
2.4.1. Atıksu.....	8
2.4.2. Hava Emisyonları .....	9
2.4.3. Katı Atıklar .....	9
2.5. Karasuyun Karakteristik Özellikleri .....	9
2.6. Zeytin Karasularının Arıtılması .....	10
2.6.1. Fiziksel - Fizikokimyasal arıtım prosesleri .....	10
2.6.2. Kimyasal arıtım prosesleri.....	10
2.6.2.1. Kimyasal çökeltim .....	10
2.6.2.2. Kimyasal Oksidasyon .....	11
2.6.3. Biyolojik arıtım prosesleri .....	11
2.6.4. İleri arıtım prosesleri.....	12
2.7. İleri oksidasyon prosesleri .....	12
2.7.1. Homojen Prosesler.....	13

2.7.1.1. Fenton Prosesleri.....	13
2.7.1.2. Ozonlama (O <sub>3</sub> ) .....	13
2.7.1.3. Ozon / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve Ozon / UV Prosesi .....	14
2.7.1.4. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fotoliz Prosesi .....	14
2.7.1.5. Ultrases (US).....	15
2.7.2. Heterojen Prosesler .....	15
2.7.2.1. Heterojen Fotokataliz .....	15
2.8. Literatür özetleri .....	16
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>19</b>
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Atıksu.....	19
3.2. Analitik Yöntemler .....	22
3.3. Ön çöktürme .....	23
3.4. Asit ile Parçalama .....	23
3.5. Kireç ile Çöktürme .....	24
3.6. Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> ) .....	25
3.6.1. Asitle Parçalama + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> .....	25
3.6.2. Kireçle Çöktürme + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> .....	27
3.7. Ön Arıtma+Fenton+UV Denemeleri .....	28
3.8. Ön Arıtma+Fenton+US Denemeleri.....	29
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>30</b>
4.1. Ön Arıtma Sonuçları.....	30
4.1.1. Asit ile Parçalama .....	30
4.1.2. Kireç ile Çöktürme .....	31
4.2. İleri Oksidasyon Prosesleri .....	32
4.2.1. Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Fe <sup>+2</sup> ).....	32
4.2.1.1. Asit ile Parçalama + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> .....	32
4.2.1.2. Kireçle Çöktürme + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> .....	35
4.2.2. Asitle Parçalama + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> + UV .....	38
4.2.3. Kireçle Çöktürme + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> + UV .....	40
4.2.4. Asitle Parçalama + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> + US .....	42
4.2.5. Kireçle Çöktürme + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> + US .....	44
4.3. Ön Arıtma Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	46
4.4. İleri Oksidasyon Denemeleri Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	50

4.4.1. Fenton Denemeleri ( $H_2O_2+Fe^{+2}$ ).....	51
4.4.2. AP+Fenton+UV ve KÇ+Fenton+UV Deneme Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	53
4.4.3. AP+Fenton+US ve KÇ+Fenton+US Deneme Sonuçlarının Karşılaştırılması .....	55
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>57</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>59</b>





## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dünya zeytinyağı üretimi (bin ton) .....	5
Çizelge 2.2. Türkiye Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi .....	6
Çizelge 2.3. Zeytinyağı endüstrisinin atıksularının alıcı ortama deşarj standartları .....	9
Çizelge 3.1. Ham atıksu karakterizasyonu .....	20
Çizelge 4.1. Asitle parçalama uygulaması sonunda elde edilen analiz sonuçları.....	31
Çizelge 4.2. Kireçle çöktürme işleminde elde edilen renk ve KOİ değerleri ve giderim verimleri .....	31
Çizelge 4.3. Kireçle çöktürme işleminde elde edilen yağ-gres, TOK ve Fenolik maddeler ölçüm sonuçları ve giderme verimleri .....	32
Çizelge 4.4. Asitle parçalama ön işleminin ardından Fenton uygulaması sonucunda elde edilen renk ve KOİ parametreleri .....	33
Çizelge 4.5. Asitle parçalama ön işleminin ardından Fenton uygulaması sonucunda elde edilen renk ve KOİ parametreleri .....	34
Çizelge 4.6. 35,48 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve 16,12 g/L Fe <sup>+2</sup> uygulaması sonucunda elde edilen atıksuya ait analiz sonuçları ve giderme verimleri .....	35
Çizelge 4.7. Kireçle çöktürme ön işleminin ardından Fenton uygulaması sonucunda elde edilen renk ve KOİ parametreleri .....	36
Çizelge 4.8. Kireçle çöktürme ön işleminin ardından Fenton uygulaması sonucunda elde edilen renk ve KOİ parametreleri .....	37
Çizelge 4.9. 45,61 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve 18,80 g/L Fe <sup>+2</sup> uygulaması sonucunda elde edilen atıksuya ait analiz sonuçları ve giderme verimleri .....	38
Çizelge 4.10. Asitle Parçalama + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> uygulamasından sonra yapılan UV denemelerinde elde edilen renk ve KOİ analiz sonuçları ve giderme verimleri .....	39
Çizelge 4.11. Asitle parçalama + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> 'nin ardından UV (150 dakika) uygulaması ile elde edilen atıksuya ait analiz sonuçları ve giderme verimleri .....	40
Çizelge 4.12. Kireçle çöktürme+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> uygulamasının ardından yapılan UV denemelerinde elde edilen renk ve KOİ analiz sonuçları ve giderme verimleri .....	41
Çizelge 4.13. Kireçle çöktürme + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> 'nin ardından UV (210 dakika) uygulaması ile elde edilen atıksuya ait analiz sonuçları ve giderme verimleri .....	42
Çizelge 4.14. Asitle Parçalama + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> uygulamasından sonra yapılan US denemelerinde elde edilen renk ve KOİ analiz sonuçları ve giderme verimleri .....	43
Çizelge 4.15. Asitle parçalama + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> 'nin ardından US (210 dakika) uygulaması ile elde edilen atıksuya ait analiz sonuçları ve giderme verimleri .....	44
Çizelge 4.16. Kireçle çöktürme + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> uygulamasından sonra yapılan US denemelerinde elde edilen renk ve KOİ analiz sonuçları ve giderme verimleri .....	45

Çizelge 4.17. Kireçle çöktürme + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> 'nin ardından US (150 dakika) uygulaması ile elde edilen atıksuya ait analiz sonuçları ve giderme verimleri .....	46
Çizelge 4.18. Ön arıtma uygulamalarının giderme verimleri açısından karşılaştırılması .....	48
Çizelge 4.19. Optimum çalışma koşullarında elde edilmiş numunelerin analiz sonuçları .....	51



## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan pres prosesi .....	7
Şekil 2.2. Zeytinyağı üretiminde kullanılan 3-fazlı üretim prosesi .....	8
Şekil 2.3. Zeytinyağı üretiminde kullanılan 2-fazlı üretim prosesi .....	8
Şekil 3.1. Deneysel çalışma planı .....	21
Şekil 3.2. Renk ölçümünün yapıldığı spektrofotometre .....	23
Şekil 3.3. Deneysel çalışmada kullanılan santrifüj cihazı .....	24
Şekil 3.4. Asitle parçalama pH ayarlama .....	24
Şekil 3.5. Kireçle çöktürme pH ayarlaması .....	25
Şekil 3.6. Asitle parçalama sonrası Fenton uygulaması .....	26
Şekil 3.7. Kireçle çöktürme işlemi .....	28
Şekil 3.8. UV reaktörü .....	28
Şekil 3.9. Ultrasonik su banyosu .....	29
Şekil 4.1. Sabit $Fe^{+2}$ (16,12 g/L) ve farklı dozlarda $H_2O_2$ uygulamaları sonucunda elde edilen KOİ giderme verimleri .....	33
Şekil 4.2. Sabit $H_2O_2$ (35,48 g/L) ve farklı konsantrasyonlarda $Fe^{+2}$ uygulamaları sonucunda elde edilen KOİ giderme verimleri .....	35
Şekil 4.3. Sabit $Fe^{+2}$ (16,12 g/L) ve farklı dozlarda $H_2O_2$ uygulamaları sonucunda elde edilen KOİ giderme verimleri .....	36
Şekil 4.4. Sabit $H_2O_2$ (45,61 g/L) ve farklı konsantrasyonlarda $Fe^{+2}$ uygulamaları sonucunda elde edilen KOİ giderme verimleri .....	37
Şekil 4.5. Asitle Parçalama + $H_2O_2/Fe^{+2}$ uygulamasından sonra yapılan UV denemesi ile elde edilen KOİ giderme verimleri .....	39
Şekil 4.6. Kireçle çöktürme + $H_2O_2/Fe^{+2}$ uygulamasından sonra yapılan UV denemesi ile elde edilen KOİ giderme verimleri .....	41
Şekil 4.7. Asitle Parçalama + $H_2O_2/Fe^{+2}$ uygulamasından sonra yapılan US denemesi ile elde edilen KOİ giderme verimleri .....	43
Şekil 4.8. Kireçle çöktürme + $H_2O_2/Fe^{+2}$ uygulamasından sonra yapılan US denemesi ile elde edilen KOİ giderme verimleri .....	45
Şekil 4.9. Ön arıtma uygulamalarına ait renk analiz sonuçlarının birbirleri ile mukayesesi .....	48
Şekil 4.10. Ön arıtma uygulamalarına ait KOİ analiz sonuçlarının birbirleri ile mukayesesi .....	49
Şekil 4.11. Ön arıtma uygulamalarına ait yağ-gres analiz sonuçlarının birbirleri ile mukayesesi .....	49
Şekil 4.12. Ön arıtma uygulamalarına ait TOK analiz sonuçlarının birbirleri ile mukayesesi .....	50

Şekil 4.13. Ön arıtma uygulamalarına ait fenolik maddeler analiz sonuçlarının birbirleri ile mukayesesi .....	50
Şekil 4.14. Fenton uygulamaları sonrası atıksu parametreleri mukayesesi .....	52
Şekil 4.15. UV uygulamaları sonrası atıksu parametreleri mukayesesi .....	53
Şekil 4.16. US uygulamaları sonrası atıksu parametreleri mukayesesi .....	55



## SİMGELER VE KISALTMALAR

KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
AKM	: Askıda katı madde
FeCl <sub>3</sub>	: Demir(III) klorür
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
Ca(OH) <sub>2</sub>	: Kalsiyum hidroksit
FeSO <sub>4</sub>	: Demir (II )sülfat
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen peroksit
CH <sub>4</sub>	: Metan
H <sub>2</sub> S	: Hidrojen sülfür
CO <sub>2</sub>	: Karbondioksit
NH <sub>3</sub>	: Amonyak
İOP	: İleri oksidasyon prosesleri
OH•	: Hidroksil radikalleri
UV	: Ultraviyole ışınları
O <sub>3</sub>	: Ozon
H <sub>2</sub> O	: Su
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup>	: Fenton prosesi
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup>	: Foto-Fenton prosesi
UV–VIS	: UV-absorpsiyon spektrumu
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum dioksit
ZnO	: Çinko oksit
AP	: Asit ile parçalama
KÇ	: Kireç ile çöktürme
US	: Ultrases

## TEŞEKKÜR

Bu Tez Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından, “NKUBAP.06.YL.20.248” proje numarası ile desteklenmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yaptığı katkılardan, her türlü desteğinden ve emeğinden dolayı çok değerli tez danışmanım Doç. Dr. Gül KAYKIOĞLU’ na, yardımlarını ve bilgi birikimini benimle paylaşmaktan mutluluk duyan değerli hocalarım Prof. Dr. Elçin GÜNEŞ ve Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ’ e, hayatım boyunca benden maddi manevi desteğini esirgemeyen, her daim yanımda olan aileme ve atıksu temini konusunda çalışmama yardımcı olan Hoşköy Yağhanesi – Efek Yağ işletmesine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2021

Cemre Nur BALCI

Çevre Mühendisi

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Problemin Tanımı

Sezonluk üretim sonucu oluşan ve yüksek miktarda kirletici özelliğe sahip organik maddeler, yağ-gres ve fenolik maddeler içeren zeytin karasuyunun arıtımı dünyada olduğu gibi ülkemizde de büyük bir sorun teşkil etmektedir. İçerisinde yer alan önemli kirletici maddeler sebebiyle bertaraf edilmesi çok zor olan zeytin karasuyunun arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj edilmesi önemli çevresel problemler yaratabilmektedir. Ülkemizde bulunan zeytinyağı üretim tesisleri çoğunlukla küçük işletmeler olup, oluşan zeytin karasuları biriktirme havuzlarında toplanmakta ve diğer yağ üretim sezonuna kadar buharlaşması beklenmektedir. Bu durum da zeytin karasuyunun hem toprağı hem de yeraltı sularını kirletme riski oluşturmaktadır. Zeytin karasularının arıtılması ya da farklı bir ürün olarak geri kazanılması üzerine çok sayıda çalışma yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda zeytin karasuyunun nihai arıtımı için belirlenmiş ve yayın olarak kullanılan bir yöntem bulunmamakta olup, üzerinde daha fazla çalışma yapılması gereken zor bir atıksudur.

Bu çalışmada, zeytin karasuyunun KOİ ve yağ-gres gibi yüksek konsantrasyona sahip parametrelerin azaltılabilmesi için laboratuvar şartlarında farklı ön arıtma uygulamalarının ardından Fenton, Fenton+UV ve Fenton+Ultras (US) uygulanmış ve giderme verimleri değerlendirilmiştir. Böylece daha önce endüstriyel atıksu uygulamalarında yaygın olarak kullanılmayan US'in giderme verimlerine etkisi ortaya konulmuştur.

## 1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Çalışmanın amacı, zeytin karasuyunda yüksek konsantrasyonlarda bulunan ve arıtılmadan alıcı ortamlara verilmesi durumunda önemli çevresel etkilere sebep olabilecek KOİ ve yağ-gres parametrelerini en aza indirmek ve zeytinyağı üretim tesislerinde büyük problem arz eden atıksuyun uygulanabilinir sistemlerle bertarafını sağlamaktır.

Zeytin karasuyunun arıtılması amacıyla biyolojik arıtma yöntemleri, fiziko-kimyasal arıtma yöntemleri, membran sistemler ve ileri oksidasyon prosesleri (İOP) denenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Son yıllarda etkin su yönetimi yaklaşımları çerçevesinde, özellikle atıksuların geri kazanımı ve tekrar kullanımının sağlanabilmesi için ileri arıtma teknolojilerine olan ilgi artmaktadır. İOP, hem yüksek giderme verimi elde edilebilmesi hem de daha az işletme problemlerine sahip olması sebebiyle, diğer ileri arıtma teknolojilerine göre öne çıkmaktadır.

Atıksu içerisindeki organik maddelerin oksidatif olarak parçalanması esasına dayanan İOP'nde, bu işlem çoğunlukla güçlü ve seçici olmayan bir oksidan olan hidroksil radikali (OH•) üretilerek gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda, zeytin karasuyunun arıtımı için çeşitli İOP (Ozon (O<sub>3</sub>), Ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ozon/UV, Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>), Foto-Fenton (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>)vb.) uygulanmıştır. UV uygulaması ile Fenton proseslerinin kombinasyonundan oluşan ileri oksidasyon uygulamasının yanında, atıksu arıtımında yenilikçi bir teknoloji olan US ile birlikte kullanımı çok yaygın değildir. US uygulaması ile atıksu içerisinde çok sayıda mikroskobik kabarcığın iç-dış basınç farkıyla çökmesinin (patlamasının) sonucunda, su molekülleri herhangi bir kimyasal madde veya ışık şiddetine gerek kalmadan parçalanarak, başta OH• olmak üzere, birçok radikal gruplar oluşturabilmektedir.

Yapılan çalışmada, zeytin karasuyunun asitle parçalama (AP) ve kireçle çöktürme (KÇ) ön arıtma uygulamalarından sonra Fenton, Fenton+UV ve Fenton +US ile KOİ, renk, yağ-gres, TOC ve fenolik maddeler dikkate alınarak giderme verimleri belirlenerek, UV ve US uygulamalarının giderme verimlerine etkileri değerlendirilmiştir.

Çalışmanın 2. bölümde konu ile ilgili teorik bilgiler ve literatür araştırmaları derlenmiş, 3. bölümde laboratuvar şartlarında yapılmış olan deneysel çalışmalar için kullanılan materyal ve metot bilgileri verilmiş, 4. bölümde deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ve tespit edilen bulgular üzerine yapılan tartışmalar sunulmuş, son bölüm olan 5. bölümde ise sonuç ve önerilere yer verilmiştir.



## 2. TEORİK BİLGİLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Zeytin ve Zeytin Yağı

Doğanın ilk ağacı olarak tanımlanan zeytin, zeytingiller familyasından olup Akdeniz ve Marmara ikliminde, sıcak havayı seven, en kötü toprak koşullarında bile yetişebilen, meyvesi yenebilen bir ağaçtır. Öncelikle yeşil olan zeytin olgunlaştıkça siyah ve parlak bir meyveye dönüşüp, bu meyve etli ve yağlıdır. Diğer bitkisel yağlara kıyasla önemli üstünlüklere sahip olan zeytinyağı, zeytin meyvesinin çekirdeği ve etli kısmından elde edilmektedir [1].

Yazları sıcak ve kışları ılıman geçen ortamlarda yetişen, 15°C sıcaklığın üzerindeki bölgelerde meyve veren, akdeniz iklim şartlarını seven zeytinin hasadı kasım ve mart ayları arasında yapılır. Akdeniz ülkeleri bu sebepten dolayı tüm dünya genelindeki zeytin ve zeytinyağı üretiminin önemli bir kısmını üstlenmektedir [2].

Türkiye’de 90, dünyada ise yaklaşık 1.257 adet zeytin çeşidi bulunmaktadır. Zeytin çeşitlerinden: Memecik, Ayvalık, Edremit, Kilis, Nizip, Kalambezi, Saurani, Çelebi, Çekişte, Sarı Haşebi, Gemlik, Erkence gibi olanları yağ oranı bakımından yüksek olan zeytin çeşitleridir. Bu zeytin çeşitleri ülkemizde genellikle yağlık olarak kullanılmaktadır. Zeytinyağı sadece fiziksel işlemler kullanılarak üretilen, oda koşullarında sıvı fazda olan, rengi ise yeşil ve sarı aralığında olan bir bitkisel yağ çeşididir. Kendine özgü tat ve kokuya sahip olan zeytinyağı üretim sürecinde kimyasal katkı kullanılmamaktadır. Yapısında yüksek miktarda oleik asit içeren zeytinyağı Akdeniz mutfağında önemli bir yere sahiptir. Doğal olarak tüketilebilen zeytinyağına tadı ve insan sağlığına yararlarından dolayı son yıllarda büyük oranda ilgi gösterilmektedir. Zeytin meyvesinin ağırlıkça yaklaşık %18-31’i zeytinyağıdır [3].

Zeytinyağı ağırlıkça %40’ı zeytin özsuğu, %20’si zeytinyağı ve %30’u çekirdek ve kabuktan oluşan bileşenlerin birbirinden ayrılmasıyla elde edilmektedir. Zeytinyağı üretiminde oldukça fazla su tüketimine ihtiyaç duyan bir endüstridir [4].

### 2.2. Dünyada ve Ülkemizde Zeytin ve Zeytinyağı Sektörü

Dünya çapında 2012 sezonu yıllık zeytin dane üretimi yaklaşık olarak 16.584.857 tondur. Zeytin üretiminin büyük bir kısmı Akdeniz havzasında yapılmaktadır. En büyük üretim değerine sahip olan İspanya 2012 yılı hasat sezonunda 3.626.600 ton zeytin dane üretimi yapmış ve İtalya 2.992.330 ton zeytin dane üretimi ile 2. sırada yer almıştır. Ülkemiz 2.100.000 ton zeytin dane üretimi yapan Yunanistan’ı takip ederek 1.820.000 ton dane miktarı ile dünya

lkeleri arasında 4. sırada yer almıştır. Takibinde Suriye ve Tunus lkeleri 2012 yılında sırasıyla 1.095.043 ton, 963.000 tonluk zeytin dane üretiminde bulunmuşlardır. Sofralık zeytin üretimi gibi zeytinyağı üretiminde de Akdeniz havzası dünyada önemli çoğunluğu sağlamıştır. Zeytinyağı üretimi yapan lkeler; İspanya, İtalya, Yunanistan, Tunus, Türkiye, Suriye ve Fas olarak sıralanmıştır. %5'lik zeytinyağı üretimi yapan Türkiye ise dünya çapında beşinci sırada yer almaktadır [5].

Zeytin üretiminin büyük bir kısmı Akdeniz havzasında yaklaşık %90'lık bir oranla geriye kalan kısım ise Latin Amerika bölgesinde gerçekleştirilmektedir. Zeytin üreticiliğı dünya üzerinde 9 milyon hektar alan üzerinde yapılmakta olup yaklaşık 900 milyon zeytin ağacı bulunmaktadır. Bu ağaçlardan yaklaşık 17 milyon ton dane zeytin elde edilmektedir. Başlıca zeytinyağı üretici lkeler Çizelge 2.1'de verilmiştir. Bu lkeler sırasıyla, İspanya, İtalya, Yunanistan, Portekiz, Türkiye, Tunus ve Suriye'dir. Zeytinyağı üretiminde Avrupa Birliğı ülkelerin payı ortalama %68 seviyelerinde olup, değışkenlik göstermektedir. İspanya %64 zeytinyağı üretim oranı ile AB lkeleri arasında ilk sırayı almış onu İtalya ve Yunanistan takip etmektedir. Bunların yanı sıra son yıllarda Avustralya, Japonya ve Arjantin gibi ülkelerde de zeytin üretimine başlanılmıştır. Zeytin, genetik özelliğinin yanı sıra kültürel işlemlerin tam olarak uygulanamayışı nedeniyle alternans (bir yıl ürün verme-diğeri yıl az/yok verme) gösterir [6].

Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre; 2016/17 sezonunda zeytin dikim alanı 846.061 ha'dır. 2007/08 sezonunda 774.370 hektar olan zeytin dikili alanlarımız sürekli artmış olup kullanılabilir tarım alanlarının % 2,3 'ne ulaşmıştır [7]. Çizelge 2.2'de Türkiye'deki zeytin ve zeytinyağı üretimi verilmiştir.

Çizelge 2.1. Dünya zeytinyağı üretimi (bin ton)

<b>Zeytinyağı üretimi</b>	<b>2014/15</b>	<b>2015/16</b>	<b>2016/17</b>	<b>2017/18*</b>	<b>2018/19**</b>
AB ülkeleri	1.434,5	2.324,0	1.752,0	2.183,0	2.212,0
İspanya	842,2	1.403,3	1.290,6	1.256,2	1.550,0
İtalya	222,0	474,6	182,6	428,9	270,0
Yunanistan	300,0	320,0	195,0	346,0	240,0
Portekiz	61,0	109,1	69,4	134,8	130,0
<b>Diğer UZK ülkeleri</b>	<b>855,5</b>	<b>668,0</b>	<b>649,5</b>	<b>950,0</b>	<b>660,5</b>
Tunus	340,0	140,0	100,0	280,0	120,0
Türkiye	160,0	150,0	178,0	263,0	193,6
Fas	120,0	130,0	110,0	140,0	145,0
Cezayir	69,5	82,0	63,0	82,5	76,5
Arjantin	30,0	24,0	24,0	43,5	20,0
Ürdün	23,0	29,5	20,0	20,5	20,5
Filistin	24,5	21,0	19,5	19,0	17,0
<b>UZK üyesi olmayan Ülkeler</b>	<b>168,0</b>	<b>184,5</b>	<b>189,5</b>	<b>181,5</b>	<b>181,5</b>
<b>TOPLAM</b>	<b>2.458,0</b>	<b>3.176,5</b>	<b>2.561,0</b>	<b>3.314,5</b>	<b>3.049,0</b>

Kaynak: Uluslararası Zeytin Konseyi, Kasım 2018 \*Tahmin \*\*Öngörü Nisan 2019 itibariyle[6]

Çizelge 2.2. Türkiye Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi

Sezonlar	Ağaç Başına Zeytin Danesi (Kg)	Elde Edilen Zeytin (Ton)	Yemekliğe Ayrılan Zeytin (Ton)	Yağlığa Ayrılan Zeytin (Ton)	Elde Edilen Zeytinyağı (Ton)	1kg. Zeytinyağı için Zeytin Miktarı (Kg)
2008/09	10,6	1.464.248	512.103	952.145	159.366	5,9
2009/10	11,7	1.290.654	460.013	830.641	169.752	4,8
2010/11	9,7	1.415.000	375.000	1.040.000	158.384	6,5
2011/12	9,7	1.750.000	550.000	1.200.000	191.000	6,2
2012/13	9,7	1.820.000	480.000	1.340.000	195.000	6,8
2013/14	6,7	1.676.000	390.000	1.286.000	160.000	8,0
2014/15	12,5	1.768.000	438.000	1.330.000	190.000	7,0
2015/16	11,7	1.700.000	400.000	1.300.000	175.000	7,4
2016/17	9	1.730.000	430.000	1.300.000	175.000	7,4
2017/18	13,4	2.100.000	460.000	1.640.000	263.000	6,25
2018/19*	9,9	1.500.467	423.644	1.074.789	193.613	5,6

Kaynak: Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi \* Öngörü [6]

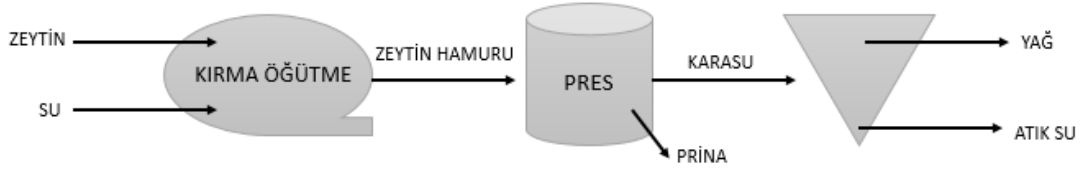
### 2.3. Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Zeytinyağı üretiminde kullanılan temel metotlar, kesikli (klasik pres prosesi) ve sürekli üretim (santrifüj proses) prosesleridir.

#### 2.3.1. Klasik Pres Prosesi (Kesikli Üretim Prosesi ) Geleneksel Yöntem

Zeytinlerin sıkılması amacıyla mekanik ya da hidrolik presler kullanılmaktadır. Kuru ve yaş sistemler olarak iki şekilde uygulanabilmektedir. Yağ, kuru sistemde diskler yardımıyla mekanik olarak çıkarılırken, yaş sistemde ise farklı tipte torbalar (kıl, çuval, plastik vb.) kullanılarak birden fazla defa sıkıştırma ve parçalama yapılarak çıkarılabilmektedir. Bu işlem Şekil 2.1'de gösterilmiştir. İlk aşamadan sonra sıcak su ile yıkama yapılmakta, böylece çıkarılan yağ miktarı arttırılabilmektedir. Oluşan yağ su karışımı birbiri ile bağlantılı özel

havuzlarda toplanıp bekletildikten sonra ayrılabilir. Geride kalan posaya ise pirina adı verilmektedir.



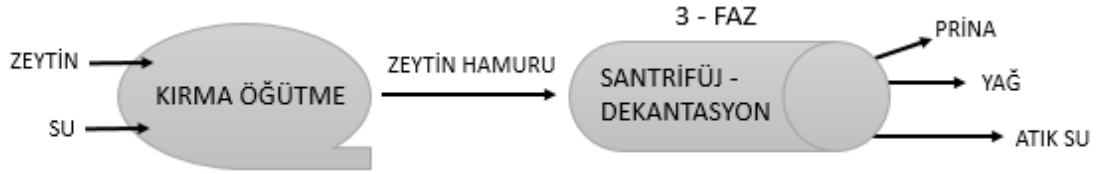
Şekil 2.1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan pres prosesi

### 2.3.2. Santrifüj Prosesi (Sürekli Üretim Prosesi)

Zeytinyağının santrifüjlenerek ayrılması esasına dayanmaktadır. Ayırım, birbirine karışmayan katı ve sıvı maddelerin özgül ağırlıklarındaki farkını esas almaktadır. Karasuyun bileşimi işletme koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Santrifüj kapasitesi fazla zorlandığında normal şartlarda yağda kalacak olan bazı maddeler karasuya geçebilmektedir. Hamura hiç su eklenmediğinde iki fazlı sistem oluşmakta, fazla su eklendiğinde ise seyreltik bir karasuyu çıkmaktadır. Kullanılan santrifüje (dekantöre) bağlı olarak 2-fazlı ve 3-fazlı sistemler mevcut olup, su harcamaları farklı olmaktadır.

#### 2.3.2.1. Üç Fazlı Sistem

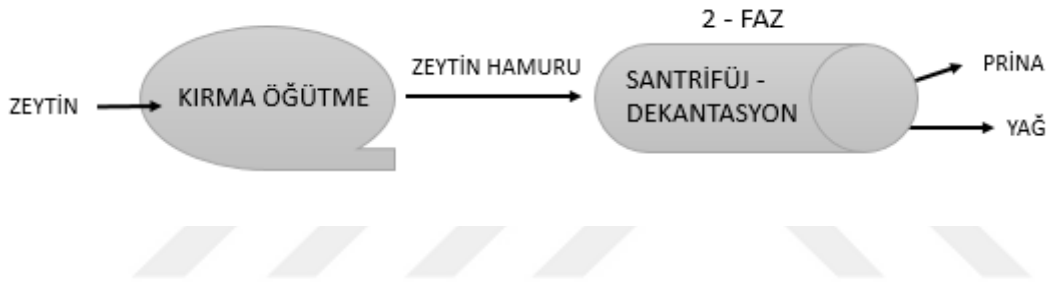
Proses sonrasında yağ, atıksuyu (karasuyu) ve katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu işlem Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Bu proseste önemli miktarda proses suyu kullanılmaktadır. Bu sebeple, büyük hacimlerde (pres prosesinden 3 kat fazla) atıksuyu oluşmaktadır. Fazla su tüketimi (70-80 L/100 kg zeytin) ve yüksek miktarlarda karasuyu oluşması 3- fazlı sistemin dezavantajları arasında yer almaktadır. 3-fazlı sistemin olumsuzluklarını gidermek amacıyla 2-fazlı sistem geliştirilmiştir.



Şekil 2.2. Zeytinyağı üretiminde kullanılan 3-fazlı üretim prosesi

### 2.3.2.2. İki Fazlı Sistem

3- fazlı sisteme göre daha gelişmiş santrifüjler kullanılmaktadır. Eğer yeni toplanmış taze zeytin kullanılacaksa, su ilavesine gerek olmamaktadır. İki fazlı sistem Şekil 2.3'te gösterilmiştir. 1000 kg zeytinin işlenmesi sonucu 800 kg katı atık oluşmaktadır. Bu katı kısımda % 60 su, % 2,5 yağ bulunmaktadır.



Şekil 2.3. Zeytinyağı üretiminde kullanılan 2-fazlı üretim prosesi

## 2.4. Zeytin İşleme ve Zeytinyağı Üretim Tesisleri Atıkları

### 2.4.1. Atıksu

Zeytin karasuyu asidik özelliklere sahip olup, organik yükünü şeker, tanen, pektin, lignin, fenoller ile lipidler oluşturmaktadır. Karasu içerisinde bulunan organik maddeler nedeni ile  $200 \times 10^3$  mg/L gibi çok yüksek düzeylerinde Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değerine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı zeytin karasuyunun doğal alanlara deşarjı büyük sorun teşkil etmektedir. Zeytinyağı atıksularının arıtımı ile ilgili Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde zeytin karasuyu için parametreler KOİ, yağ-gres ve pH olarak verilirken; 2011 yılında karasuda önemli bir sorun teşkil eden renk parametresi de yönetmelik kapsamına girmiştir [8]. Yönetmelikte belirtilen karasu için deşarj standartları Çizelge 2.3.'te verilmektedir.

Çizelge 2.3. Zeytinyağı endüstrisinin atıksularının alıcı ortama deşarj standartları

Parametre	Birim	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	mg/L	250	230
Yağ ve gres	mg/L	60	40
pH	-	6-9	6-9
Renk	Pt-Co	280	260

#### 2.4.2. Hava Emisyonları

Zeytinlerin teslimatı, depolaması, temizlenmesi, hazırlanması, nakliyesi ve iç mekan taşınımları sırasında yağ ve kuru toz oluşabilmektedir. Solvent ekstraksiyonu uygulanması durumunda, sızıntılar ve nakliye sırasında atmosfere solvent (hekzan) karışabilmektedir.

#### 2.4.3. Katı Atıklar

1000 kg zeytinin işlenmesi sonucu 800 kg katı atık oluşmaktadır. Bu katı kısımda % 60 su, % 2,5 yağ bulunmaktadır.

#### 2.5. Karasuyun Karakteristik Özellikleri

Zeytinyağı üretimi yıl içerisinde sezonluk olarak yapılmakta olup, kasım ayında başlayıp 2-3 ay gibi kısa bir sürede tamamlanmaktadır. Buna rağmen oluşan atıksu miktarı ve atıksuyun kirlilik potansiyeli oldukça yüksek ve arıtılması oldukça zordur. İşletmelerin birbirleriyle yakın bölgelerde olmayışı ve çoğunun küçük çaplı işletmeler olmaları karasuyun bertarafını zorlaştırmaktadır. Bu sebeple, işletmeler zeytin karasuyunu toprağa veya yeraltı suyuna direkt deşarj edebilmekte ve bölgede çevresel etkileri büyük olabilmektedir. Yaşanan çevre problemleri sonucunda zeytin karasuyunun arıtımına verilen önem giderek artmıştır. Zeytin karasuyunun içerisindeki organik madde fazlalığı, üretimin sezonluk yapılması, fenolik bileşenler ve yağ asitleri sebebiyle arıtımında güçlük çekilmektedir. Bu atıksu çözünmüş veya çözünmemiş halde katı maddeler, polifenoller ve çözünmüş mineral tuzları gibi yüksek kirlletici özelliğe sahip organik maddeleri de içeriğinde bulundurmaktadır. Asidik karakterli bu

atıksuyun pH değeri 4,6 – 5,8, AKM değeri 6.000 – 69.000 mg/L, KOİ değeri 37.000 – 318.000 mg/L ve BOİ değeri 15.000 – 135.000 mg/L aralıklarındadır [9].

## **2.6. Zeytin Karasularının Arıtılması**

Karasuyun yüksek kirletici etkisinin azaltılabilmesi için alternatif arıtım teknolojileri denenmeye devam edilmektedir. Karasuyun arıtımında kullanılan prosesler fiziksel-fiziko-kimyasal, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım prosesleri olarak sınıflandırılabilir.

### **2.6.1. Fiziksel – Fizikokimyasal arıtım prosesleri**

Zeytin karasuyunun geçirimsiz havuzlarda bekletilerek depolanması ve buharlaştırılması zeytinyağı üreticilerinin uyguladığı en yaygın yöntemdir. Bunun yanı sıra zeytin karasuyu arıtımında bazı fiziksel arıtma yöntemleri de kullanılmaktadır. Karasu içerisindeki çözünmeyen maddeler ile askıdaki katı maddelerin fiziksel olarak çökmesi gravite ile çökme prensibidir. Karasu içerisindeki yağın geri kazanılması için de kullanılan santrifüj ile arıtımda ise üç farklı faz oluşumunun sağlanması için zeytin karasuyu santrifüjlenir. Karasuyun içeriğindeki yağ en üstte birikir, en alt fazda ise çözünmeyen katı maddeler ayrılır. Orta faz, karasuyun organik maddesinin başlangıca göre düştüğü kısımdır.

Fiziko-kimyasal olarak adlandırılan yöntemler, atıksuya çökmeyi sağlayan bir reaktif eklenerek bir kimyasal reaksiyon aracılığıyla çözünmüş kimyasalların çözünmeyen katı haline dönüşmesiyle uygulanan prosestir. Bu yöntemle karasuya kimyasal madde eklenerek çöktürme ve kimyasal oksidasyon işlemleri yapılır [10].

### **2.6.2. Kimyasal arıtım prosesleri**

#### **2.6.2.1. Kimyasal çökeltim**

Karasuya kimyasal ekleyerek arıtma prensibine dayanan bu yöntemde genellikle genellikle  $\text{Ca(OH)}_2$  bileşiği kullanılmıştır.  $\text{Ca(OH)}_2$  bileşiğinin yanı sıra  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  gibi kimyasal bileşenler de kullanılmaktadır.  $\text{Ca(OH)}_2$  bileşiğinin kullanıldığı çeşitli çalışmalarda %20 ile %46 arasında değişen KOİ giderme verimleri elde edilmiştir [1,11-13]. Zeytin karasuyunun asitlendirilerek arıtılması üzerine yapılan çalışmalar da bulunmakta olup, bu çalışmalarda pH değerinin  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilavesiyle 2'ye getirilmesi ile %20 ile %68 arasında değişen KOİ giderim verimleri elde etmişlerdir [1,14].



### 2.6.2.2. Kimyasal Oksidasyon

Zeytin karasuyu için kullanılan kimyasal oksidasyon prosesleri genellikle ozonlama ve ilerioksidasyon teknikleridir. Kimyasal oksidasyon teknikleriyle hidroksil radikaller açığa çıkartılarak KOİ ve fenol giderimi sağlanmaktadır. Beltran ve ark. [15] ozon, hidrojen peroksit ve UV kullanarak yapmış oldukları bir kombinasyon çalışması ile %80-%90 arasında KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Beltran (1999) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise fenton reaktifi kullanılarak 50 mg/L FeSO<sub>4</sub> ve 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle %70 KOİ giderimi elde edilmiştir [31].

### 2.6.3. Biyolojik arıtım prosesleri

Karasuyun yağlı bir yapıda olması ve yüksek KOİ değerlerine sahip olması sebebiyle biyolojik arıtmada sorun yaratmaktadır. İçeriğindeki polifenol ve lipitlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, uçucu asitlere ve şekerlere göre daha düşük olması bu sorunun başlıca sebebi olarak görülmektedir. Aerobik arıtma tesislerinde, KOİ, BOİ ve fenolik bileşik oranlarının fazla olması dezavantaj olarak değerlendirilmektedir. Aerobik proseslerin organik maddelerin düşük olduğu ortamlarda daha etkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, aerobik arıtmadan önce mutlaka bir ön arıtmanın uygulanması gerekmektedir. Aynı zamanda aerobik arıtma sonucu oluşan çamurun bertarafı için uygulanması gereken proseslerin işletmesi zor ve maliyet açısından fazla ücret gerektirmesi sebebiyle aerobik arıtmadan kaçınılmaktadır [16-17].

Biyolojik arıtmada diğer bir seçenek olan anaerobik arıtım ise yüksek organik madde varlığında hızlı çalışma prensibine sahip olmasından dolayı daha uygun bir seçenek olmaktadır. Anaerobik prosesler asit üretimi, hidroliz ve metan üretimi olmak üzere üç adımda gerçekleşmektedir. Organik maddeler, oksijensiz ortamda yaşayan mikroorganizmalar ile son ürün olan CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> ve NH<sub>3</sub> gibi ürünlere dönüşmektedir. Anaerobik arıtımın bir başka avantajı da biyogaz üretimi olmaktadır. Bunun yanı sıra çamur miktarının az oluşu, düşük maliyetli oluşu ve işlenmesinin daha kolay olması gibi üstünlükleri de bulunmaktadır. Ancak, karasuyun içerisinde bulunan yüksek fenolik madde konsantrasyonu mikroorganizmaların inhibibe olmasına sebep olmakta, sistemin verimini düşürmektedir. Bu nedenle, fenolik madde gideriminin yapılabileceği bir ön arıtma sisteminin oluşturulması veya seyretme yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir [4].

#### 2.6.4. İleri arıtım prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon proseslerinde, atıksu içerisindeki organik maddeler zararsız bir forma dönüştürülerek arıtılabilmektedir. Böylece klorlu organik bileşikler, pestisitler, deterjanlar, boyalar, gibi birçok organik kirletici içeren, biyolojik olarak parçalanamayan ve toksik içeriğe sahip atıksuların arıtımını gerçekleştirebilmektedir. Bazı metallerin ve birçok organik kirletici içeren atıksuların gideriminde ileri oksidasyon proseslerinin etkili yöntemler olduğu yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir. Su içerisindeki organik ve inorganik kirletici maddeleri okside etmek amacıyla hidroksil radikallerinin (OH•) kullanıldığı sistemlere ileri oksidasyon prosesleri denilmektedir [18-19].

Oksidan gücü açısından kuvvetli olan OH• doğal ve sentetik bileşiklerin dayanıklılığını kırarak parçalanmasını sağlamaktadır [18-19].

Kalıcı organiklerin giderimi için yapılan İOP; ozonlama (O<sub>3</sub>), UV fotolizi, Fenton, hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gibi yöntemler veya bu yöntemlerle yapılan çeşitli kombinasyonlardır. Toksik içeriği bulunan ve biyolojik olarak parçalanamayan maddelerin ileri oksidasyon yöntemleri ile zararsız formlara dönüşümleri sağlanmaktadır [2].

#### 2.7. İleri oksidasyon prosesleri

Su arıtımını sağlamak için gerekli hidroksil radikallerin (OH•) üretilmesi temeline dayanan ileri oksidasyon prosesleri, biyolojik olarak parçalanamayan veya toksik içeriğe sahip olan kirleticilerin son adım olarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüşmesini sağlamaktadır. Reaksiyon süresi daha kısa tutularak parçalanması daha kolay ara ürünlere dönüştürmek için de ileri oksidasyon prosesleri uygulanmaktadır [20].

İleri oksidasyon prosesleri çifte etkide bulunan klor gibi dezenfektan işlevi de bulunmaktadır. İOP nadiren de olsa dezenfeksiyon için de kullanılmaktadır [21-23]

İleri oksidasyon yöntemleri, yüksek verime sahip, seçici, geniş kullanım alanlarına sahip, hızlı, su kalitesindeki değişkenlere karşı esnektir. Ancak yüksek enerji ihtiyacı, yüksek işletme maliyeti ve reaktif kimyasal maddelerin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ozon) kullanılmasından dolayı özel güvenlik gereksinimi gibi durumlar sistemin dezavantajları olarak sayılmaktadır [24].

### 2.7.1. Homojen Prosesler

Homojen prosesler genellikle morötesi (UV) ışınım emen bileşiklerin parçalanmasında kullanılırlar. Atıksudan organik kirleticilerin giderilmesi için, ozon veya hidrojen peroksit gibi kimyasal oksitleyicilerin kullanıldığı ve çözünmüş karbonlu bileşiklerin yakıldığı oksidasyon prosesleri gereklidir. Günümüzde çok çeşit oksidasyon prosesleri bulunmasına rağmen ticari olarak en yaygın ileri oksidasyon prosesleri içerisinde ozonlama (O<sub>3</sub>), Ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi, Ozon/UV prosesi, Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>) prosesi ile Foto-Fenton (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>) oksidasyonu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotolizi yer almaktadır. Ticarileşme potansiyeli olabilen bir diğer yöntemde ultrasestir.

#### 2.7.1.1. Fenton Prosesleri

Fenton proseslerinin amacı toksik etkinin giderilmesi, biyolojik degradasyonun artırılması, renk ve koku içeriğinin gideriminin sağlanmasıdır. Fenton reaktifi ile OH• üretimi, Fe<sup>+2</sup> tuzlarına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in eklenmesiyle meydana gelmektedir [25]. Oluşan hidroksil radikalleri atıksudaki birçok kirletici maddeyi okside ederek giderim sağlamaktadır. Fenton proseslerinde OH• oluşumunu gösteren reaksiyon denklem (2.1)'de verilmiştir.



Atıksularda demirin bol miktarda bulunduğu düşünülürse atıksu arıtımı için bu reaktif oldukça cazip bir oksidasyon sistemi olmaktadır.

UV–VIS (UV-absorpsiyon spektrumu) ışınlamasının 300 nanometreden daha yüksek olduğu dalga boylarında, Fenton reaksiyonunun oksitleyici kapasitesi artmaktadır. Fenton prosesinde UV ışınmasının kullanılmasıyla oluşan sistem foto-Fentondur. Fenton reaksiyonu Fe<sup>+2</sup>, OH•'nin katalitik etkisiyle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in degradasyonu sonucu oluşturmasıdır.

#### 2.7.1.2. Ozonlama (O<sub>3</sub>)

Ozon ile boyar madde reaksiyonu iki ayrı şekilde meydana gelmektedir [26]. Atıksuyun pH değeri 5-6 civarında olduğu zaman, ozon genellikle O<sub>3</sub> yapısında bulunmakta ve boyar maddenin ihtiva ettiği çift bağ ile reaksiyona girerken seçici davranmaktadır. pH değerinin 8'den büyük olduğu durumlarda ise ozonun degradasyona uğraması sonucu OH• meydana gelmekte ve bu OH• çift bağlar ile reaksiyona girerken seçici davranmamaktadır.

### 2.7.1.3. Ozon / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Ozon / UV Prosesi

Ozon / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozonun hidrojen peroksiti ve hidrojen peroksitinde OH• meydana getirme sürecini kapsayan prosestir. Atıksu kapasitesi yüksek atıksuların arıtımında O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi daha avantajlı olabilmektedir [27]. Ozonlu çözeltiye hidrojen peroksit eklenmesiyle OH• oluşumu dolayısıyla O<sub>3</sub> oranı artmaktadır. pH artışı ve sulu çözeltiye H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin eklenmesi daha yüksek oranda OH• radikalleri üretimi ile sonuçlanabilmektedir [25].

O<sub>3</sub> / UV prosesi etkili bir oksidasyondur. Su içinde toksik ve sıcaklığa dayalı organiklerin yok edilmesi için uygun bir ileri arıtım metottur. Fotokimyasal bakış açısından ozonun absorpsiyon spektrumu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'den çok daha yüksek bir absorpsiyon kesiti sağlamaktadır. İlgili reaksiyon denklemleri Denklem 2.2 ve 2.3'te verilmiştir.



### 2.7.1.4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fotoliz Prosesi

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in UV ışınına maruz kalması sonucunda pek çok kimyasal madde ile tepkime verdiği bilinen hidroksil radikalleri oluşmaktadır (Denklem 2.4). Oluşan hidroksil radikalleri de atıksuda giderim sağlamaktadır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kuvvetli yükseltgen özelliğe sahip bir kimyasaldır. Güçlü bir yükseltgen modül UV ışınları tarafından degradasyona uğratıldığı zaman oluşturduğu serbest radikallerin enerjisi oldukça yüksektir.



Etkili giderim için en uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun tespiti önemlidir. Düşük H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda yeterli miktarda hidroksil radikali üretilemeyeceğinden giderim verimi düşük olmaktadır. Yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde de, fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oluşan hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek, hidroksil radikallerini tüketmesi sonucunda giderme verimi düşebilmektedir.

### 2.7.1.5. Ultrases (US)

Ultrasonik saçılım, kavitasyon oluşumu kullanılarak uygulanan bir prostestir. Ses titreşimleri yoluyla kimyasal reaksiyonlarda yüksek enerji fazlalığı üretilir ve bu sayede kimyasal reaksiyonların devam edebilmesi için gerekli olan durumlar oluşmuş olur. Sıvı içerisinde kabarcık oluşması, oluşan bu kabarcıkların büyüyerek çökmeleri olayı kavitasyonu oluşturur [28].

Su molekülünün kimyasal madde veya ışık şiddetine gerek duymadan, parçalanarak özellikle hidroksil radikali olmak üzere birçok radikal oluşturması; bir akışkan üzerinde meydana getirilen ses dalgalarının oluşturduğu mikro kabarcıkların, kısa bir zaman diliminde yüksek miktarda enerji oluşturarak büyüüp çökmesi sonucunda gerçekleşmektedir. Oluşan bu radikaller organik maddeyi oksitlerken çamur meydana getirmemektedir [26].

Ultrases yönteminin başarılı olması;

- Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığa,
- Uygulanan frekansa,
- Ortamda bulunan çözülmüş gazlara ve çözücünün fiziksel özelliklerine (viskozite, buhar basıncı, yüzey gerilimi gibi) bağlıdır.

Bu yöntem ozon, hidrojen peroksit ve UV ışımaya ile yöntemleri ile de birlikte kullanılabilir.

### 2.7.2. Heterojen Prosesler

Heterojen prosesler sıklıkla tercih edilen proseslerdir. Bu tip ileri oksidasyon uygulamalarında katalizör kullanılarak bileşiklerin parçalanması sağlanır. Kullanılan katalizörler sayesinde enerji üretimi gerçekleşir. Katalizör seçiminde genellikle yarı iletken olanları tercih edilir. Heterojen proseslerde katalizör kullanılmasından dolayı daha hızlı gerçekleşmektedir. Maliyeti düşük ve uygulama aşamasının kolay olmasından dolayı sıklıkla tercih edilmektedir [29-30].

#### 2.7.2.1. Heterojen Fotokataliz

Fotokatalitik oksidasyon,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  gibi yarı iletken fotokatalizörler kullanılarak organik kirleticilerin parçalanması prosesidir. Fotokatalitik oksidasyon prensibi temel olarak

bir enerjik ışık kaynağı ve oksijen gibi yükseltgen maddeler kullanılarak organik kirleticilerin parçalanması işlemidir. En çok tercih edilen fotokatalizör ise  $TiO_2$ 'dir [32].

Heterojen fotokataliz prosesinin temel ana mekanizması 4 farklı aşamaya ayrılabilir [24]:

- Reaktiflerin yüklü fazdan fotokatalizörün yüzeyine difüzyonu,
- En az bir reaktifin adsorpsiyonu,
- $TiO_2$  yüzeyinde adsorplanan fazın fotokatalitik reaksiyonu,
- $TiO_2$ 'un yüzeyinden ürün(lerin) desorpsiyonu.

## 2.8. Literatür özetleri

Literatürde zeytin karasuyunun arıtımı üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu bölümde zeytin karasuyunun ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı üzerine yapılmış olan çalışmalara ait literatür özeti sunulmuştur.

İleri oksidasyon yöntemlerinin kullanıldığı ve Lobato ve arkadaşlarının [33] yapmış oldukları çalışmada, zeytinyağı üretimi yapan bir fabrikadan temin ettikleri atıksu üzerinde iletken elmas, ozonlama ve Fenton oksidasyonu yöntemleri denenmiştir. Kullandıkları atıksuya ait KOİ değeri yaklaşık  $3.000 \text{ mg/m}^3$ 'tür. Lobato ve arkadaşları yüksek akım değerine sahip iletken elmas yöntemini kullanarak atıksuyun tamamen mineralleşmesini sağlamışlar ve Ozon ve Fenton proseslerine göre daha başarılı giderme verimleri elde etmişlerdir. Bunun yanı sıra, iletken elmas yönteminde harcanan enerjinin ozonlama yönteminden daha düşük olduğunu belirlemişlerdir.

Panizza ve Cerisola [34] yaptıkları çalışmada, gerçek bir zeytin karasuyu arıtımına elektrokimyasal oksidasyonunun uygulanabilirliğini, paralel plaka elektrotları kullanılarak galvanostatik elektroliz gerçekleştirerek incelenmişlerdir. Karışık bir titanyum ve rutenyum oksiti ( $Ti/TiRuO_2$ ) anot olarak ve paslanmaz çeliği de katot olarak kullanmışlardır. Klorür konsantrasyonunun ve uygulanan akımın KOİ, aromatik içerik ve rengin uzaklaştırılmasındaki etkisini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlar ile, atıksuyun renginin giderildiği ve KOİ ve aromatik içeriğin tamamen elimine edildiği etkili bir elektrokimyasal oksidasyonun sağlandığını tespit etmişlerdir. Aromatik içeriğin tamamen uzaklaştırılması gerekli enerji tüketiminin KOİ giderimi için gerekli olan enerji ihtiyacından düşük olduğunu kanıtlamışlardır.

Kotsou ve arkadaşları[35] yaptıkları çalışmada, yeşil sofralık zeytin suyunun arıtılması için Fenton reaktifi ile kombine edilmiş aerobik biyolojik arıtma ve kimyasal oksidasyon sistemlerini uygulamışlardır. Uygulanan prosesler sonucunda, %70 oranında KOİ, %41 oranında toplam fenolik bileşiklerin giderildiği belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmada *Aspergillus niger* bakterisi kullanılmıştır. Bakteri teması süresi 2 gün olarak uygulanmıştır. Kimyasal uygulama aşamasında ise farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının KOİ ve fenol redüksiyonu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Kimyasal oksidasyon adımının ana etkisi, toplam fenolik bileşiklerin biyolojik arıtılması sırasında kalıcı fenolik bileşiklerin ortadan kaldırılması olduğuna karar vermişlerdir. CaO ile pıhtılaşma sürecin etkinliğini önemli ölçüde arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda sofralık zeytin işleme atıksularının *A. niger* ile aerobik arıtımı, bu tür atıksuların organik ve fenolik yüklerinin azaltılmasında etkili bir yöntem olduğunu belirlemiştir.

Rizzo ve arkadaşları[36], zeytinyağı atıksularının arıtımında kitosan koagülasyonu ve ileri oksidasyon proseslerini çalışmışlardır. Zeytin karasularının ön arıtımı amacıyla doğal organik pıhtılaştırıcı olarak kitosan kullanılmıştır. İleri oksidasyon prosesi olarak ise fotokataliz, Fenton ve foto-Fenton yöntemlerini kullanmışlardır. Kitosan ile yaptıkları ön arıtım çalışmasında %81 oranında AKM giderimi elde etmişlerdir. Fenton ve foto-Fenton proseslerinde sırasıyla %81 ve %93 oranında KOİ giderimi elde etmişlerdir. TiO<sub>2</sub> fotokataliz denemelerinde önemli bir organik madde giderimi belirleyememişlerdir. Bu çalışma sonucunda, kitosan ile gerçekleştirilmiş olan pıhtılaştırma sonucunda yüksek AKM giderme verimi elde edilmiş ve üretilen organik çamurun tekrar kullanım potansiyelinin bulunması avantaj olarak değerlendirilmiştir. Bunun yanı sıra, ardından uygulanan ileri oksidasyon yöntemleri ile organik maddenin gideriminde yüksek verimler elde edilebilmektedir. Ancak, kitosan, geleneksel pıhtılaştırıcılara kıyasla oldukça pahalıdır. Bu sebeple, bitki tohumlarından (örneğin, *Moringa Oleifera*) elde edilenler gibi ucuz maddeler ile çalışmalar yapılması gerektiği önerilmiştir.

Lafi ve ark. [37], yüksek KOİ miktarına sahip olan zeytin karasuyunun tek aşamalı O<sub>3</sub> ve iki aşamalı O<sub>3</sub> / UV prosesleri kullanarak arıtımı sonucu düşük verim elde etmelerinden dolayı, biyolojik ve UV / O<sub>3</sub> işleminin bir kombinasyonu denemişlerdir. Uygulanan bu yöntem ile KOİ konsantrasyonunun da ciddi azalma belirlenmiş olup, yaklaşık %91 oranında KOİ giderime verimi elde etmişlerdir.

Çalışmalarında Fenton prosesi kullanan Kallel ve ark. [38], 3 saatlik bir reaksiyon süresi sonunda yaklaşık %50'ye varan KOİ ve fenolik madde giderimi elde etmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu, pH ve organik madde konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisini incelemişler ve en uygun deney koşulunun pH 2-4 aralığında, 9,5 molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklendiğinde olduğu sonucuna varmışlardır. Bu çalışma sonucunda uyguladıkları Fenton prosesinin klasik bir biyolojik arıtma ile birleştirilerek alternatif bir çözüm yöntemi olabileceği sonucuna varmışlardır.

Kyriacou ve ark. [39] çalışmalarında sofralık zeytin işleme tesisinden aldıkları atıksuyu kullanmışlardır. Çalışmalarında oluşturdukları kombine bir sistem olan biyoremediasyon ve ileri oksidasyon sistemlerini kullanmışlardır. Uyguladıkları kombine çalışmanın biyolojik arıtım aşamada % 66 - % 86 aralığında değişen bir KOİ giderim verimi, % 65 oranında ise fenolik madde giderimi elde etmişlerdir. İleri oksidasyon sistemi olarak kullandıkları elektrokimyasal adıma pH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonun etki ettiğini tespit etmişlerdir. Laboratuvarda uyguladıkları elektrokimyasal proseste % 2,5 oranında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanmışlar, KOİ ve fenolik maddelerin giderim verimini % 96 olarak tespit etmişlerdir. Aynı çalışmayı pilot bir tesiste % 1,6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranıyla denemişler ve % 75 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. 360 mg/L konsantrasyonunda Ca(OH)<sub>2</sub> ilavesi ile yapılan kombine işlem sonrasında ise % 98 oranında genel bir KOİ giderim verimi elde ettikleri sonucuna ulaşmışlardır.

Çalışmalarında 3 ayrı ileri oksidasyon yöntemini kullanan Chatzisyneon ve arkadaşları [40], atıksuyun KOİ, pH ve renk parametreleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. İleri oksidasyon sistemleri olarak ise UV heterojen fotokatalizini, ıslak hava oksidasyonunu ve elektrokimyasal oksidasyon sistemlerini tercih etmişler bu proseslerin çevre üzerindeki etkisini de baz almışlardır. Bu 3 ileri oksidasyon sistemlerinin çevresel ayak izini tahmin etmek için yaşam döngüsü değerlendirme metodolojisini kullanmışlardır. Sonuç olarak, ileri oksidasyon proseslerin çevresel sürdürülebilirliğinin, enerji gereksinimleriyle güçlü bir şekilde ilişkili olduğunu ve toplam çevresel etkilerinin UV heterojen fotokatalizi, ıslak hava oksidasyonu ve elektrokimyasal oksidasyon olarak sırasıyla azaldığını tespit etmişlerdir.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, zeytinyağı üretimi sırasında oluşan zeytin karasuyunun arıtılması için çeşitli ön arıtma uygulamaları ve ileri oksidasyon prosesleri uygulanmıştır. Uygulanan tüm prosesler değerlendirilerek, çalışılan atıksu arıtımı için en uygun arıtma şartları proseslerin giderim verimlerine göre tespit edilmeye çalışılmıştır.

Ön arıtma kategorisinde denenen prosesler; ön çöktürme, asit ile parçalama ve kireç ile çöktürme işlemleridir. İleri oksidasyon prosesleri ise; Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}$ ), Fenton sonrası UV ( $H_2O_2/Fe^{+2}+UV$ ) ve Fenton sonrası ultrases ( $H_2O_2/Fe^{+2}+US$ ) denemesidir. Şekil 3.1’de deneysel çalışma planı verilmiştir.

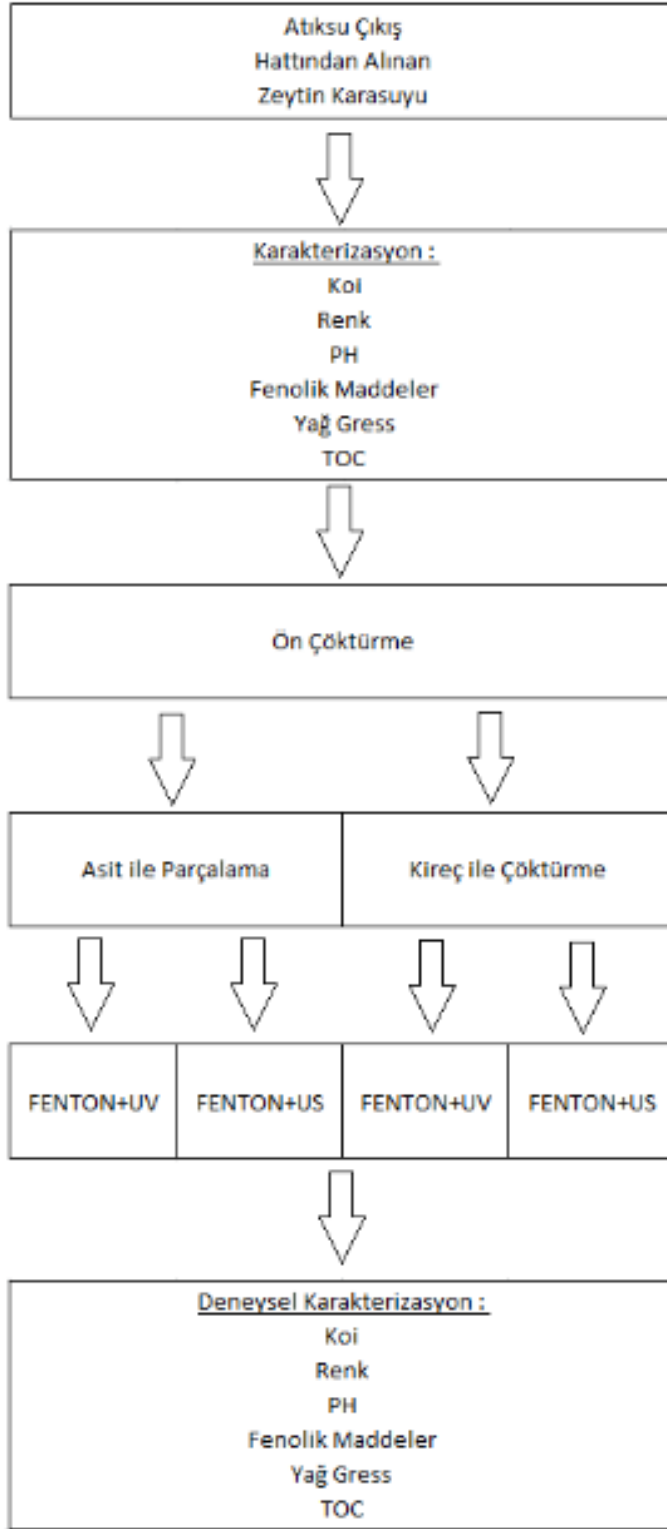
#### 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Atıksu

Atıksu numunesi, zeytinyağı üretimi yapan Tekirdağ ili Hoşköy mahallesi yağhanesinde bulunan ve dönemsel çalışan bir yağ firmasının atıksu çıkış hattından alınmıştır. Bu firmada zeytinyağı, zeytin meyvesinin üç fazlı olarak adlandırılan sistem kullanılarak sıkma işleminden geçirilmesiyle elde edilmektedir. Firmaya hasat döneminde gelen zeytinler şebeke suyu ile birlikte kırma makinesine alınmaktadır. Oluşan zeytin hamuru presleme sisteminden geçirildikten sonra içerisindeki pirina olarak adlandırılan katı kısım ayrılmaktadır. Ayırma kabına alınan sıvı kısmın üst fazından yağ elde edilip, alt kısmında biriken karasu ise bertaraf için tesisten uzaklaştırılmaktadır.

Atıksu numunesi deneysel çalışmalara başlanmak üzere laboratuvar şartlarında standart metodlara göre korunarak buzdolabında ( $+4^{\circ}C$ ) muhafaza edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan ham zeytin karasuyu karakterizasyonu Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Ham atıksu karakterizasyonu

<b>Parametre</b>	<b>Tesis çıkış suyu</b>
pH	4
Toplam renk ( $m^{-1}$ )	1.200
KOİ (mg/L)	106.000
Yağ-Gress (mg/L)	12.300
TOK (mg/L)	35.800
Fenolik Maddeler, $UV_{254}$ (ABS)	132



Şekil 3.1. Deneysel çalışma planı

### 3.2. Analitik Yöntemler

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta ve Merck marka kullanılmıştır. Atıksuyun pH değerleri 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1N NaOH kullanılarak ayarlanmıştır.

Zeytin karasuyunun karakterizasyonu için KOİ, renk, yağ-gres, TOK ve fenolik maddeler standart metotlara göre belirlenmiştir [41].

Bakiye H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin KOİ deneylerinde girişim yapabilme ihtimaline karşı mangandioksit (MnO<sub>2</sub>) eklenmiştir.

Tüm pH ölçümleri Hanna markalı HI83141 üretim numaralı portatif pH metre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) parametresi ölçümü TNKÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarında standart metotlara göre analiz edilmişlerdir [41]. Toplam organik karbon (TOK analizleri Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Laboratuvarda, TOK-L CPH/CPN marka SSM 5000 A model TOK cihazı ile yapılmıştır [41].

Tüm renk ölçümleri Thermo Spectronic Hellios Aquamate 2500E 9423 AQA 112519 üretim numaralı spektrofotometrede yapılmıştır (Şekil 3.2). Renk ölçüm metodu, RES, 436 nm, 525 nm ve 620 nm dalga boylarında yapılmıştır. Farklı dalga boylarında elde edilen ABS değerleri kaydedilerek aşağıdaki formüle (Denklemler 3.1) göre RES değerleri hesaplanmıştır.

$$RES(\lambda) = (A \div d) \times f \quad (3.1)$$

A :  $\lambda$  dalga boyunda su numunesindeki absorban

d : Küvet kalınlığı (mm)

f : Spektral Absorbans değerini m<sup>-1</sup> biriminde elde etmek için faktör, f=1000

RES( $\lambda$ ):  $\lambda$  dalga boyu renklilik sayısı(RES) değeri (m<sup>-1</sup>) [42].

Fenolik madde tayini, Shimadzu UV-2401 cihazı kullanılarak 200nm-700nm arasında tarama yapılarak, 254 nm (UV<sub>254</sub>) ölçüm sonucu ile karakterize edilmiştir [43]. Tüm fenolik madde analizinde kullanılan atıksular 200 kat seyreltilmiş olup, elde edilen ABS değerleri 200 ile çarpılmıştır.



Şekil 3.2. Renk ölçümünün yapıldığı spektrofotometre

### 3.3. Ön çöktürme

Zeytin karasuyu hiçbir işleme tabi tutulmadan önce 48 saat boyunca dinlendirilmiş, çamurun çökmesi sağlanmıştır. Sonrasında gerçekleştirilen adımlarda kullanılan atıksu, çöktürme işleminin sonucunda üst fazdan alınmıştır.

### 3.4. Asit ile Parçalama

Asitle parçalama işleminde sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ilavesi yapılarak karasuyun pH değeri 2'nin altına getirilmiş, oluşan flokların çöktürülmesi sağlanmıştır (Şekil 3.4). Flokların çökmesi için 1 saat beklenmiş, üst fazdan numune alınıp Şekil 3.3.'de gösterilen santrifüj cihazı kullanılarak 7 dakika 4.000 rpm hızında santrifüj işlemi uygulanmıştır.



Şekil 3.3. Deneylerde kullanılan santrifüj cihazı



Şekil 3.4. Asitle parçalama pH ayarlama

### 3.5. Kireç ile Çöktürme

Kireçle çöktürme için optimum pH belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için, ön çöktürme uygulanmış karasu numunesinin pH değeri kireç ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) kullanılarak 9, 10, 10,5, 11 ve 12,5 değerlerine getirilmiştir (Şekil 3.5). Tüm numuneler 5 dakika hızlı (120 rpm), 55 dakika yavaş (50 rpm) karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Ardından karasu numuneleri 1 saat süresince katı maddelerin çökmesi için bekletilmiştir. Hazırlanan numunelerin 1 saat bekletilmesinden sonra çamur miktarı ölçülmüş, üst fazlardan numune alınarak analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Kireçle çöktürme pH ayarlaması

### 3.6. Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}$ )

Fenton prosesi, asitle parçalama ve kireçle çöktürme sonucu elde edilmiş olan atıksulara ayrı ayrı uygulanmıştır. Fenton uygulamasında işletme şartlarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için yapılan tüm denemelerde pH değeri 3 olarak sabitlenmiştir. Bilindiği üzere, Fenton oksidasyonunda asidik şartlarda  $H_2O_2$  parçalanarak  $OH\cdot$  oluşturur. pH'ın 4'ten yukarı değerlerinde bu parçalanma azalır ve daha yüksek pH'larda  $Fe^{+2}$  iyonları  $Fe(OH)_2$  olarak çökmektedir [44]. Optimum değeri tespit edilen parametreler;  $H_2O_2$  dozu,  $Fe^{+2}$  dozu ve reaksiyon süresidir. Diğer parametrelerin optimizasyonu yapılırken önceki aşamada optimum değeri tespit edilen parametreler sabit tutulmuştur. Tüm Fenton denemeleri jar test düzeneğinde yapılmış, çalışma şartları hızlı karıştırma (120 rpm) için 5 dakika, yavaş karıştırma (45 rpm) için 30 dakika olarak belirlenmiştir. Karıştırma işlemlerinin ardından tüm numuneler 1 saat boyunca bekletilmiş olup, oluşan flokların çökmesi sağlanmıştır. Daha sonra  $Fe(OH)_3$ 'ün çökmesi ve  $H_2O_2$ 'nin bozunarak  $O_2$  ve  $H_2O$ 'ya dönüşmesi için pH 7-8'e getirilmiş ve 30 dakika bekletilmiştir [45]. Son olarak santrifüj uygulaması (7 dakika - 4000 rpm) yapılarak, elde edilen üst fazdaki sulara planlanan analizler gerçekleştirilmiştir.

#### 3.6.1. Asitle Parçalama + $H_2O_2/Fe^{+2}$

Asit ile parçalama ön işleminin ardından Fenton uygulaması yapılmıştır.  $H_2O_2/Fe^{+2}$  uygulamalarında optimum işletme şartları ( $H_2O_2$  dozu,  $Fe^{+2}$  dozu ve reaksiyon süresi) belirlenmiştir. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemlerinin ardından 1 saat süreyle çökeltme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çökeltme işleminin ardından pH değeri 1 N NaOH çözeltisi kullanılarak pH 7-8 değerinin üzerine çıkarılmış ve böylece oluşan  $Fe(OH)_2$  floklarının çökmesi sağlanmıştır. Başlangıçta pH ve  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu sabit tutulmuş ve optimum  $H_2O_2$

belirlenmiştir. Literatürdeki çalışmalar dikkate alınarak  $Fe^{+2}$  ve  $H_2O_2$  için optimum dozların belirlenmesinde pH 3 değerinde sabit tutulmuştur.

İlk denemede, pH 3 ve  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  12 gram /150 mL numune) 16,12 g/L olarak sabit tutulurken numunelere sırasıyla (%35 lik  $H_2O_2$  10-12- 14- 16-18- 20 mL /150 mL numune) 25,34 g/L, 30,41 g/L, 35,48 g/L, 40,54 g/L, 45,61 g/L ve 50,68 g/L  $H_2O_2$  ilave edilmiş ve optimum  $H_2O_2$  değeri tespit edilmiştir. Jar test düzeneğinde yapılan denemelerde, sırasıyla 5 dakika 120 rpm ve 30 dakika 45 rpm uygulanmış ve 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra pH ayarlaması yapıp 30 dakika bekletildikten sonra numuneler santrifüjlenip gerekli analizler gerçekleştirilmiştir.

Sonraki adımda, bir önceki adımda belirlenmiş olan optimum  $H_2O_2$  değeri kullanılarak, optimum  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu tespit edilmeye çalışılmıştır. Atıksuyun pH değeri 3'e ayarlanmış ve önceki denemede en iyi giderme verimi elde edilen  $H_2O_2$  değeri (%35 lik  $H_2O_2$  14 mL) 35,48 g/L'de sabit tutulup  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu sırasıyla ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  6-8-10-14-16-18 gram /150 mL numune ) 8,06 g/L, 10,74 g/L, 13,43 g/L, 18,80 g/L, 21,49 g/L ve 24,17 g/L olacak şekilde ilave edilmiştir. Bu denemeler jar test düzeneğinde 5 dakika 120 rpm ve 30 dakika 45 rpm olarak yapılmış ve 1 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). pH ayarlaması yapıldıktan sonra 30 dakika daha bekletilen numuneler santrifüjlendikten sonra gerekli analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Asitle parçalama sonrası Fenton uygulaması



### 3.6.2. Kireçle Çöktürme + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>

Kireçle çöktürme ön işleminden sonra Fenton uygulamasında optimum işletme şartlarının (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu, Fe<sup>+2</sup> dozu ve reaksiyon süresi) belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için öncelikle, belirlenen optimum pH (pH 12.5) dikkate alınarak yaklaşık 8 litre hacimli kireçle çöktürülmüş atıksu elde edilmiştir (Şekil 3.7). Denemeler jar test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

Başlangıçta pH değeri 3'e ayarlanıp Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu sabit tutularak optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> değeri belirlenmeye çalışılmıştır. Sabit Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 12 gram /150 mL numune) 16,12 g/L olarak sabit tutulurken numunelere sırasıyla (%35 lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 12- 14- 16- 18 mL/150 mL numune) 30,41 g/L, 35,48 g/L, 40,54 g/L ve 45,61 g/L olacak şekilde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiş ve optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> değeri tespit edilmiştir. Denemeler jar test düzeneğinde 5 dakika 120 rpm ve 30 dakika 45 rpm olarak gerçekleştirilmiş ve 1 saat bekletilmiştir. Sonrasında pH ayarlaması yapıp 30 dakika bekletildikten sonra üst fazdan alınan numuneler santrifüjlenip gerekli analizler yapılmıştır.

Sonraki adımda, bir önceki adımda belirlenmiş olan optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> değeri kullanılarak, optimum Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu tespit edilmeye çalışılmıştır. Atıksuyun pH değeri 3'e ayarlanmış ve önceki denemede en iyi giderme verimi elde edilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> değeri (%35 lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 18 mL/150 mL numune) 45,61 g/L olarak sabit tutularak Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu sırasıyla (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 10- 12- 14- 16- 18 gram /150 mL numune ) 13,43 g/L, 16,12 g/L, 18,80 g/L, 21,49 g/L ve 24,17 g/L olacak şekilde ilave edilmiş ve optimum Fe<sup>+2</sup> değeri tespit edilmiştir. Denemeler jar test düzeneğinde 5 dakika 120 rpm ve 30 dakika 45 rpm olarak uygulanıp, 1 saat bekletilmiştir. pH ayarlaması yapıp 30 dakika bekletildikten sonra üst fazdan alınan numuneler santrifüjlenip gerekli analizler yapılmıştır.



Şekil 3.7. Kireçle çöktürme işlemi

### 3.7. Ön Arıtma+Fenton+UV Denemeleri

UV denemeleri, 250 mL hacimli mezür içerisinde yerleştirilen 14 Watt'lık UV-C lamba kullanılarak hazırlanmış reaktörde yürütülmüştür. Reaktörde numune hacmi 200 mL'dir. Reaktörün altında 250 rpm hızında karıştırma yapan manyetik karıştırıcı bulunmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan UV reaktörü Şekil 3.8'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. UV reaktörü

Optimum şartlarda asit ile parçalama ve kireçle çöktürme ön işlemlerinin ardından yapılan Fenton uygulamasında elde edilen numunelere UV uygulaması yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin KOİ ve renk ölçümleri yapıp giderim verimleri belirlenmiştir.

### 3.8. Ön Arıtma+Fenton+US Denemeleri

Ultrases (US) denemeleri, Bandelin firmasından temin edilen RK 100 H model 35 kHz ve 80 watt güçte ultrasonik su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik su banyosuna ait görsel Şekil 3.9’da verilmiştir.

Optimum şartlarda asit ile parçalama ve kireçle çöktürme ön işlemlerinin ardından yapılan Fenton uygulamasında elde edilen numunelere US uygulaması yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin KOİ ve renk ölçümleri yapıp giderim verimleri ve en uygun temas süresi belirlenmiştir. US denemeleri için hazırlanmış olan atıksu numuneleri 10 mL hacimli kapaklı deney tüplerine konularak US cihazının içerisinde yerleştirilmiş ve belirli zaman aralıklarında (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 345, 360 dak) çıkarılan tüplerde gerekli analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9. Ultrasonik su banyosu

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmada zeytin karasularının ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılması farklı ön arıtma ve ileri oksidasyon metodları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ön arıtma yöntemi olarak asit ile parçalama ve kireçle çöktürme uygulanmıştır. İleri oksidasyon yöntemi olarak Fenton ( $H_2O_2+Fe^{+2}$ ) tercih edilmiş ve UV (ultraviyole) ve US (ultrases) uygulamalarının giderme verimlerine olası etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Optimum dozların belirlenmesinde ve giderme verimlerinin karşılaştırılmasında KOİ ve renk parametreleri dikkate alınmış, en iyi giderme verimi elde edilen dozlardaki numuneler de TOK, yağ-gres ve fenolik maddeler belirlenmiştir.

### 4.1. Ön Arıtma Sonuçları

Ham karasudan öncelikle katı maddelerin ayrılabilmesi için ön çöktürme işlemi uygulanmıştır. Ön çöktürme sonunda elde edilen atıksuda yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ön çöktürme işlemi sonrasında atıksuyun yaklaşık %20’si kadar çamur elde edilmiştir. Ön çöktürme uygulanmış atıksuya asit ile parçalama ve kireçle çöktürme ön arıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

#### 4.1.1. Asit ile Parçalama

Asitle parçalama uygulaması pH’ının 2 değerinin altına düşürülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu uygulama sonucunda elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Buna göre, KOİ değeri 60.500 mg/L olarak belirlenmiş olup, toplam KOİ giderme verimi %43 olmuştur. Asitle parçalama sonucunda ölçülen yağ-gres değeri 1400 mg/L olarak belirlenmiş olup, toplam yağ-gres giderme verimi %89 olmuştur. TOK değeri 25.100 mg/L ve giderme verimi %30’dur. Fenolik maddeler  $UV_{254}$  değeri 131 ABS ve giderme verimi %0,3’tür.

Çizelge 4.1. Asitle parçalama uygulaması sonunda elde edilen analiz sonuçları

Parametre	Ön çöktürme uygulanmış atıksu	Asit ile parçalama	Giderme Verimi
Toplam renk (m <sup>-1</sup> )	1.200	1.100	% 8,4
KOİ (mg/L)	106.000	60.400	% 43
Yağ-Gress (mg/L)	12.300	1.400	% 89
TOK (ppm)	35.800	25.100	% 30
Fenolik Maddeler, UV <sub>254</sub> (ABS)	132	131	% 0,3

#### 4.1.2. Kireç ile Çöktürme

Kireç kullanılarak yapılan işlemden sönmüş kireç olarak adlandırılan Ca(OH)<sub>2</sub> kullanılmıştır. Kireç ile ön çöktürme işleminde pH optimizasyonu yapılmıştır. Bunun için ön çöktürme uygulanmış olan atıksuyun pH değeri 9, 10, 11, 11,5 ve 12,5 olarak kireç kullanılarak ayarlanmış ve KOİ ve renk parametreleri bazında giderme verimleri değerlendirilmiştir. Kireçle çöktürme sonucunda elde edilen renk, KOİ değerleri ve giderme verimleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Buna göre, en iyi giderme veriminin elde edildiği pH değeri 12,5 olarak belirlenmiştir. Kullanılan kireç konsantrasyonu 85 g/L’dir ve bundan sonraki çalışma adımlarında 12,5 olarak belirlenen pH değeri dikkate alınmıştır. Hazırlanan numunelere yapılan hacimsel ölçümler sonucunda karasuyun 1 saat bekletilmesinden sonra çamur miktarı %40 olarak, 24 saat bekletilmesinden sonra çamur miktarı %30 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2. Kireçle çöktürme işleminde elde edilen renk ve KOİ değerleri ve giderim verimleri

pH	Toplam Renk (m <sup>-1</sup> )	KOİ (mg/L)	KOİ Giderim Verimi
9	3400	56.800	% 46
10	5700	65.600	% 38
11	4800	56.500	% 47
11,5	7900	53.900	% 49
<b>12,5</b>	<b>2300</b>	<b>51.300</b>	<b>% 52</b>

Kireç ile çöktürme sonucunda tespit edilen en verimli değer olan pH 12,5'te yapılan ölçümler sonucunda yağ-gres değeri 38 mg/L olarak belirlenmiş olup, toplam yağ-gres giderme verimi %99 olmuştur. TOK değeri 20.800 mg/L ve giderme verimi %42'dir. Fenolik maddeler UV<sub>254</sub> değeri 115 ABS ve giderme verimi %13'dur. Çizelge 4.3.'te kireç ile çöktürme sonucu elde edilen yağ-gres, TOK ve Fenolik maddeler ölçüm sonuçları ve giderme verimleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Kireçle çöktürme işleminde elde edilen yağ-gres, TOK ve Fenolik maddeler ölçüm sonuçları ve giderme verimleri

Parametre	Ham atıksu	Kireç ile çök. pH 12,5	Giderme Verimi
Yağ-Gress (mg/L)	12.300	38	% 99
TOK (mg/L)	35.800	20.700	% 42
Fenolik Maddeler, UV <sub>254</sub> (ABS)	132	115	% 13

## 4.2. İleri Oksidasyon Prosesleri

Zeytinyağı üretimi sonucunda oluşan karasuyun ileri oksidasyon yöntemleri kullanılarak arıtılması için temel oksidasyon prosesi olarak Fenton uygulaması seçilmiş UV (ultraviyole) ve US (ultrases) uygulamalarının giderme verimlerine olası etkileri değerlendirilmiştir. Çalışmada ön arıtım sonrası elde edilen atıksuya Fenton, Fenton sonrası UV ışını ve Fenton sonrası US prosesleri uygulanmıştır. Uygulanan tüm ileri arıtım prosesleri sonrasında değerlendirme parametreleri ölçümü yapılmadan önce alınan numuneler 4 dakika boyunca 4000 rpm hızında santrifüjlenmiştir.

### 4.2.1. Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Fe<sup>+2</sup>)

Fenton denemelerinde Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu optimizasyonu yapılmıştır. Bir diğer parametrenin optimizasyonu yapılırken önceki parametre diğer çalışmada tespit edilen optimum değerde sabit tutulmuştur.

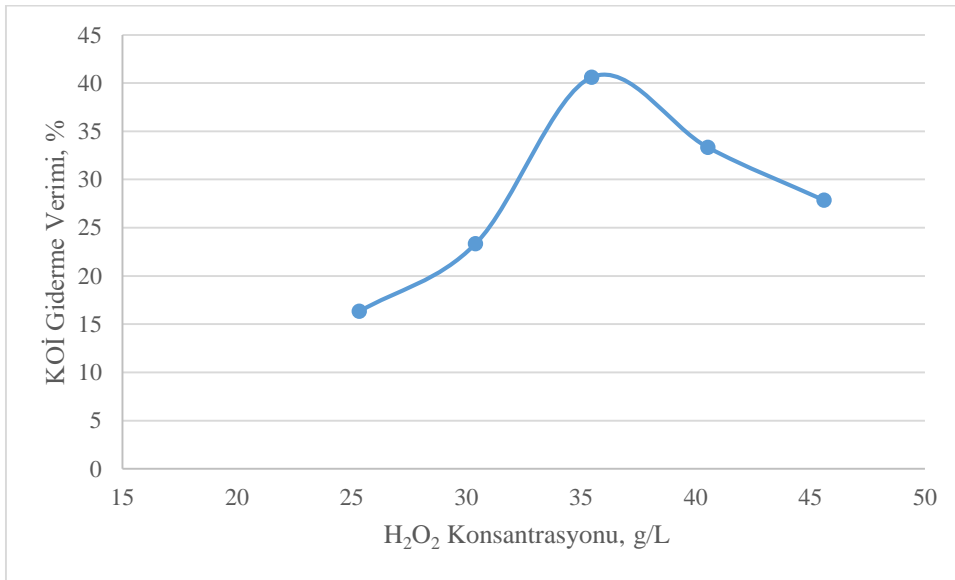
#### 4.2.1.1. Asit ile Parçalama + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>

Optimum FeSO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun belirlenmesi için, 6 adet 500 mL lik erlene 150 mL asitle parçalama sonucu elde edilmiş numune alınmıştır. 12 g FeSO<sub>4</sub>, (Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu

16,12 g/L) sabit tutulmuş, farklı miktarlarda (10 mL, 12 mL, 14 mL, 16 mL, 18 mL ve 20 mL) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiştir. Çizelge 4.4. ve Şekil 4.1.'de elde edilen renk ve KOİ parametrelerine ait ölçüm sonuçları ve giderme verimleri verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları incelendiğinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun artması ile birlikte KOİ giderme verimlerinde artış görülmüştür. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 36 g/L değerine ulaştığında %41 ile en iyi KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Bu konsantrasyonun üzerinde KOİ giderme verimi azalmıştır (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.4. Asitle parçalama ön işleminin ardından Fenton uygulaması sonucunda elde edilen renk ve KOİ parametreleri

FeSO <sub>4</sub> dozu (sabit;12 g)	Fe <sup>+2</sup> kons.(sabit 16,12 g/L)	Renk (m-1)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderme verimi
10	25,34	7.000	50.600	% 16
12	30,41	6.500	46.400	% 23
14	35,48	7.100	35.900	% 41
16	40,54	6.700	40.300	% 33
18	45,61	6.400	43.600	% 28



Şekil 4.1. Sabit Fe<sup>+2</sup> (16,12 g/L) ve farklı dozlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulamaları sonucunda elde edilen KOİ giderme verimleri

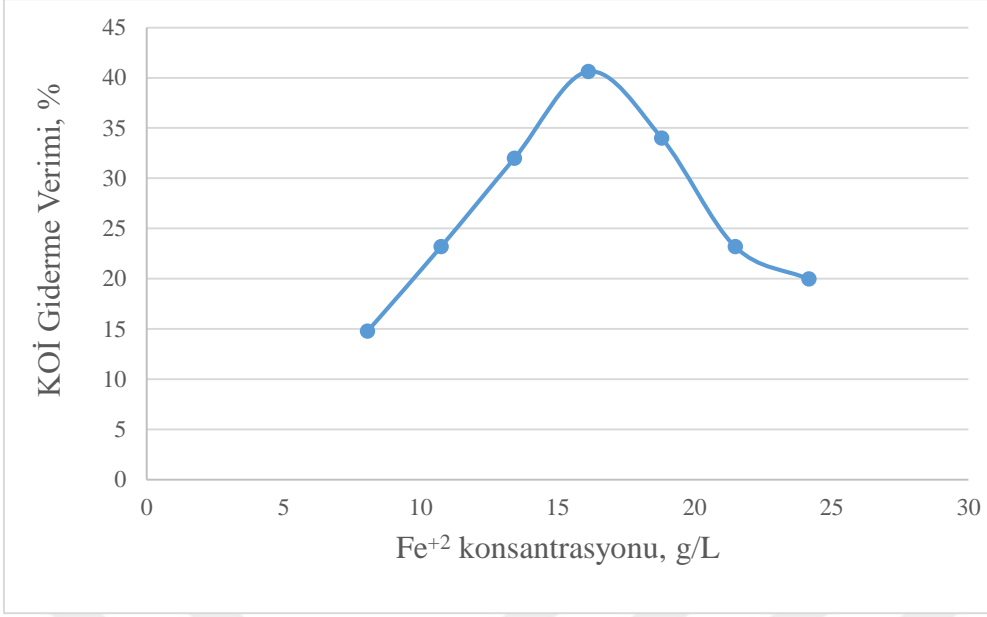
FeSO<sub>4</sub> için optimum doz belirlenmesi çalışmasında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 35,48 g/L sabit tutulmuş, Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 8,06 g/L, 10,74 g/L, 13,43 g/L, 18,80 g/L, 21,49 g/L, 24,17

g/L olacak şekilde uygulanmıştır. Bu çalışma sonucunda  $Fe^{+2}$  konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak KOİ giderme verimi artmış, 16,12 g/L  $Fe^{+2}$  uygulamasından fazla miktarlarda  $Fe^{+2}$  kullanımı ile giderme verimi doğru orantılı olarak azalma göstermiştir. Buna göre; asitle parçalama ön işleminin ardından uygulanmış olan Fenton denemelerinde elde edilen optimum dozlar  $H_2O_2$  için 35,48 g/L ve  $Fe^{+2}$  için 16,12 g/L olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.6.'da belirlenen optimum şartlardaki analiz sonuçları ve giderme verimleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. Asitle parçalama ön işleminin ardından Fenton uygulaması sonucunda elde edilen renk ve KOİ parametreleri

<b><math>H_2O_2</math> dozu (sabit; 14 mL) <math>FeSO_4</math> Dozu (g)</b>	<b><math>H_2O_2</math> kons. (sabit; 35,48 g/L) <math>Fe^{+2}</math> kons. ( g/L)</b>	<b>Renk (<math>m^{-1}</math>)</b>	<b>KOİ (mg/L)</b>	<b>KOİ Giderme Verimi</b>
6	8,06	6.800	51.500	% 15
8	10,74	9.500	46.500	% 23
10	13,43	9.600	41.100	% 32
12	16,12	7.100	35.900	% 41
14	18,80	7.900	39.900	% 34
16	21,49	6.600	46.500	% 23
18	24,17	6.400	48.400	% 20





Şekil 4.2. Sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35,48 g/L) ve farklı konsantrasyonlarda Fe<sup>+2</sup> uygulamaları sonucunda elde edilen KOİ giderme verimleri

Çizelge 4.6'ya göre; toplam renk değeri 7.100 m<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. KOİ için giderme verimi %41 iken, yağ-gres için giderme verimi %95 olarak belirlenmiştir. TOK giderme verimi %17 bulunmuştur. Fenolik maddeler UV<sub>254</sub> değeri 458 ABS olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.6. 35,48 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 16,12 g/L Fe<sup>+2</sup> uygulaması sonucunda elde edilen atıksuya ait analiz sonuçları ve giderme verimleri

AP + FENTON	Değer	Giderme Verimi
Toplam Renk (m <sup>-1</sup> )	7.100	-
KOİ (mg/L)	35.900	% 41
Yağ-gres (mg/L)	71	% 95
TOK (mg/L)	20.900	% 17
Fenolik maddeler, UV <sub>254</sub> (ABS)	458	-

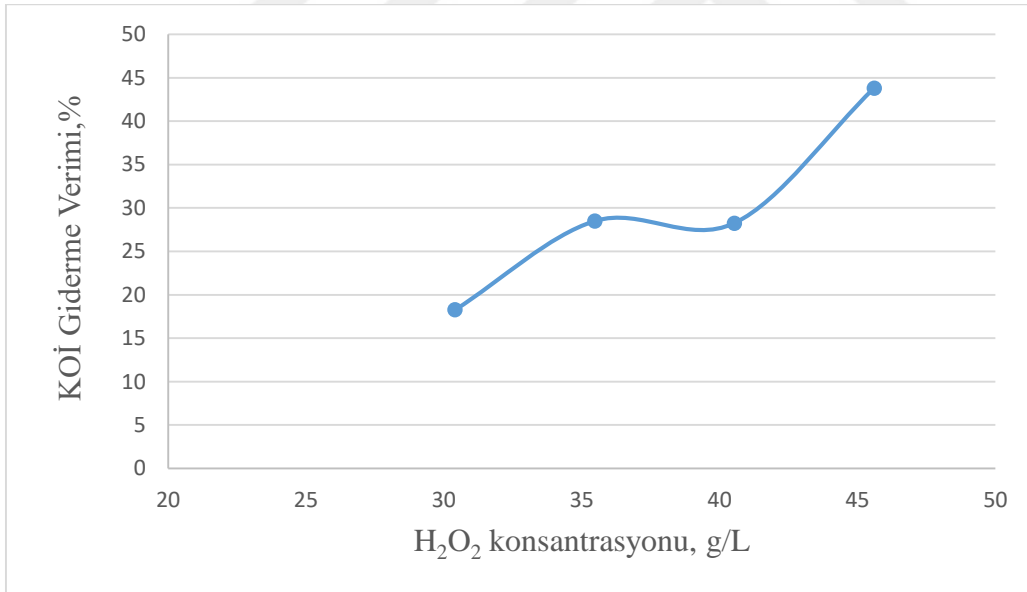
#### 4.2.1.2. Kireçle Çöktürme + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>

Kireçle çöktürme uygulanmış zeytin karasuyuna H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> uygulaması yapılmıştır. Bunun için; 6 adet 500 mL'lik erlene 150 mL kireçle çöktürme sonucu elde edilmiş numune alınmıştır. 12 g FeSO<sub>4</sub>, (Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 16,12 g/L) sabit tutulmuş, farklı miktarlarda (12 mL, 14 mL, 16 mL ve 18 mL) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiştir. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemlerinin

ardından 1 saat süreyle çökeltme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çökeltme işleminin ardından pH değeri 1 N NaOH çözeltisi kullanılarak pH 7-8 değerinin üzerine çıkarılmış ve böylece oluşan Fe(OH)<sub>2</sub> floklarının çökmesi sağlanmıştır. Çizelge 4.7. ve Şekil 4.3.'te elde edilen renk ve KOİ parametrelerine ait ölçüm sonuçları ve giderme verimleri verilmiştir.

Çizelge 4.7. Kireçle çöktürme ön işleminin ardından Fenton uygulaması sonucunda elde edilen renk ve KOİ parametreleri

FeSO <sub>4</sub> dozu (sabit: 12g) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu (mL)	Fe <sup>+2</sup> kons. (sabit 16,12 g/L) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.(g/L)	Renk (m <sup>-1</sup> )	KOİ (mg/L)	KOİ Giderme Verimi
12	30,41	6.200	58.000	% 18
14	35,48	6.200	50.800	% 28
16	40,54	7.900	50.900	% 28
18	45,61	6.700	39.900	% 44



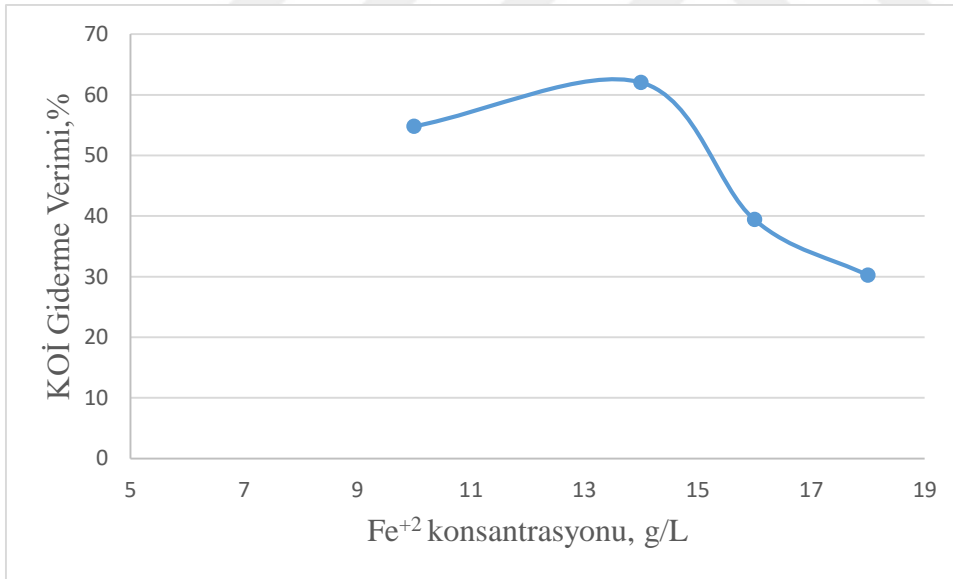
Şekil 4.3. Sabit Fe<sup>+2</sup> (16,12 g/L) ve farklı dozlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulamaları sonucunda elde edilen KOİ giderme verimleri

Kireçle çöktürme ön işleminin ardından Fenton uygulamasında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak KOİ giderme verimlerinde artış belirlenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda en iyi KOİ giderme verimi 18 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (45,61 g/L) uygulaması durumunda elde edilmiştir. Daha fazla miktarlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulamalarında ciddi taşmalar

gözlemlenmiş olduğundan, uygulanan maksimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı daha fazla arttırılamamıştır. FeSO<sub>4</sub> için optimum doz belirlenmesi sırasında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 45,61 g/L olarak sabit tutulmuş, FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ise farklı konsantrasyonlar (13,43 g/L, 18,80 g/L, 21,49 g/L ve 24,17 g/L) için denemeler yapılmıştır.

Çizelge 4.8. Kireçle çöktürme ön işleminin ardından Fenton uygulaması sonucunda elde edilen renk ve KOİ parametreleri

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu (sabit: 18 mL), FeSO <sub>4</sub> dozu (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons. (sabit 45,61 mg/L) Fe <sup>+2</sup> kons. (mg/L)	Renk (m <sup>-1</sup> )	KOİ (mg/L)	KOİ Giderim Verimi
10	13,43	7.700	32.100	% 55
14	18,80	6.700	26.900	% 62
16	21,49	11.100	43.000	% 39
18	24,17	6.600	49.500	% 30



Şekil 4.4. Sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (45,61 g/L) ve farklı konsantrasyonlarda Fe<sup>+2</sup> uygulamaları sonucunda elde edilen KOİ giderme verimleri

Çalışma sonuçlarına göre; 13,43 g/L Fe<sup>+2</sup> uygulaması sonucunda %54,8 KOİ giderme verimi elde edilmiş iken, 18,80 g/L Fe<sup>+2</sup> uygulaması sonucunda %62 KOİ giderme verimi elde edilmiş Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Uygulanan Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu arttıkça KOİ giderme

verimi 21,49 g/L için %39,4; 24,17 g/L için %30,2'ye düşmüştür. Renk parametresi de 18,80 g/L Fe<sup>+2</sup> uygulamasında 6.700 m<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

Zeytin karasuyunun kireç ile çöktürme ön işleminin ardından uygulanan Fenton çalışması için gerekli olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>+2</sup> optimum uygulama konsantrasyonları 45,61 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 18,80 g/L Fe<sup>+2</sup> belirlenmiştir. Çizelge 4.9'da optimum şartlarda elde edilen analiz sonuçları ve giderme verimleri gösterilmiştir. Çizelge 4.9'a göre; toplam renk değeri 6.100 m<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. KOİ için giderme verimi %62 iken, yağ-gres için giderme verimi belirlenememiştir. TOK giderme verimi %35 bulunmuştur.

Çizelge 4.9. 45,61 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 18,80 g/L Fe<sup>+2</sup> uygulaması sonucunda elde edilen atıksuya ait analiz sonuçları ve giderme verimleri

KP + FENTON	Değer	Giderme Verimi
Toplam Renk (m <sup>-1</sup> )	6.700	-
KOİ (mg/L)	26.900	% 62
Yağ-gres (mg/L)	90	*
TOK (ppm)	13.500	% 35
Fenolik maddeler, UV <sub>254</sub> (ABS)	399	**

\* referans aralığının altında olmasından dolayı değer tespit edilemedi.

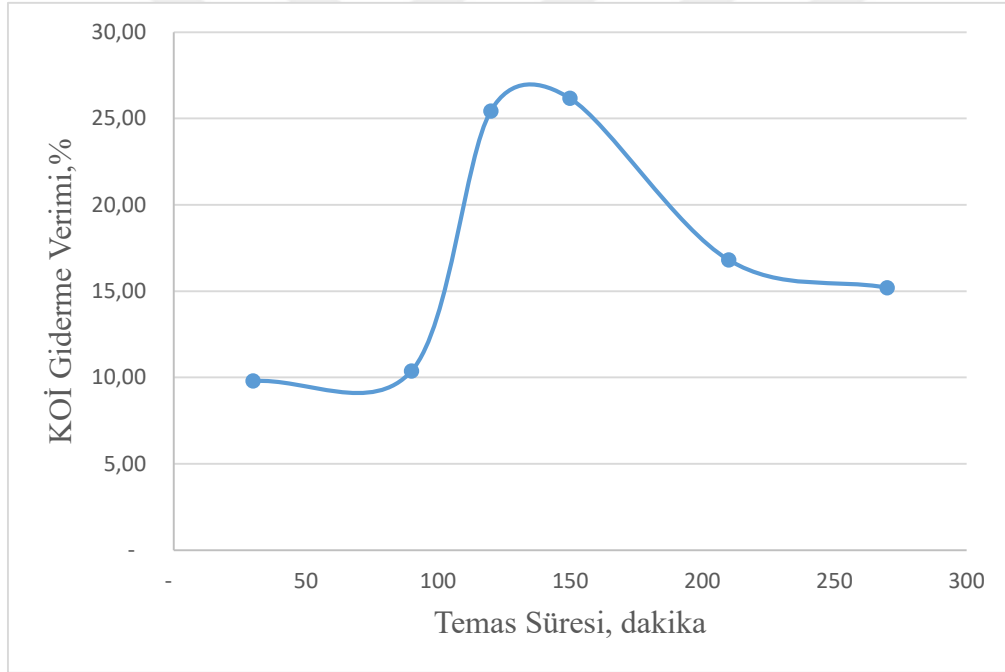
\*\*verim tespit edilemedi.

#### 4.2.2. Asitle Parçalama + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> + UV

Asitle parçalama ön işlemi yapılmış olan zeytin karasuyuna Fenton uygulanmış ve optimum doz belirlemesi gerçekleştirilmiştir. Asitle parçalama ön işleminin ardından uygulanmış olan Fenton denemelerinde elde edilen optimum dozlar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için 35,48 g/L ve Fe<sup>+2</sup> için 16,12 g/L olarak belirlenmiştir. Sonraki adımda; optimum şartlarda Fenton uygulanmış olan atıksuya UV uygulaması yapılmıştır. Belirlenen optimum şartlarda asitle parçalama ve Fenton uygulanmış olan atıksu, 250 mL'lik mezür içerisine alınmış ve mezür karıştırıcı üzerine yerleştirilip (250 rpm) içerisine daldırılan UVC lambası ile optimum temas süresi belirlenmiştir. Çizelge 4.10'da belirli zaman aralıkları (0, 30, 60, 90, 120, 150, 210, 270 dakika) ile alınan numunelerin renk ve KOİ parametrelerine ait ölçüm sonuçları ve giderme verimleri verilmiştir.

Çizelge 4.10. Asitle Parçalama + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> uygulamasından sonra yapılan UV denemelerinde elde edilen renk ve KOİ analiz sonuçları ve giderme verimleri

Numune Alma Süresi (dk)	Toplam Renk m <sup>-1</sup>	KOİ (mg/L)	KOİ Giderim Verimi
0	9.000	65.500	-
30	10.900	59.100	% 10
90	9.000	58.700	% 10
120	8.400	48.900	% 25
150	7.800	48.400	% 26
210	7.500	54.500	% 17
270	7.300	55.600	% 15



Şekil 4.5. Asitle Parçalama + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> uygulamasından sonra yapılan UV denemesi ile elde edilen KOİ giderme verimleri

Asitle parçalama + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> + UV denemelerinde elde edilen renk ve şekil 4.5'te gösterilen KOİ analiz sonuçlarına göre, 30 dakika ve 90 dakika UV uygulamasının giderme verimine önemli katkılar sağlanamadığı, giderme veriminin yaklaşık %10 seviyelerinde kaldığı görülmektedir. 120 dakikalık temas süresi sonunda giderme verimi %25'e, 150 dakikalık temas süresi sonunda %26'ya yükselmiştir. 210 ve 270 dakikalık temas süreleri sonunda ise KOİ giderme verimleri sırasıyla %17 ve %15 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, Asitle

parçalama + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> + UV denemelerinde en iyi KOİ giderme verimi elde edilen temas süresi 150 dakika olarak belirlenmiştir. 150 dakikalık temas süresi sonunda elde edilen atıksu numunelerde yağ-gres, TOK ve fenolik maddeler de analiz edilmiş ve analiz sonuçları ve elde edilen giderme verimleri Çizelge 4.11’de verilmiştir. Çizelge 4.11’e göre; yağ-gres analiz sonuçları referans aralığından küçük olması sebebiyle belirlenememiştir (referans değeri >10mg/L). TOK parametresi 13.900 mg/L olarak belirlenmiş ve giderme verimi %34 olmuştur.

Çizelge 4.11. Asitle parçalama + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>,nin ardından UV (150 dakika) uygulaması ile elde edilen atıksuya ait analiz sonuçları ve giderme verimleri

Parametre	UV-C (150 dak)	Giderme Verimi (%)
Yağ-Gress (mg/L)	*	*
TOK (mg/L)	13.892	% 34
Fenolik Maddeler, UV <sub>254</sub> (ABS)	395,8	**

\* referans aralığının altında olmasından dolayı değer tespit edilemedi. <10

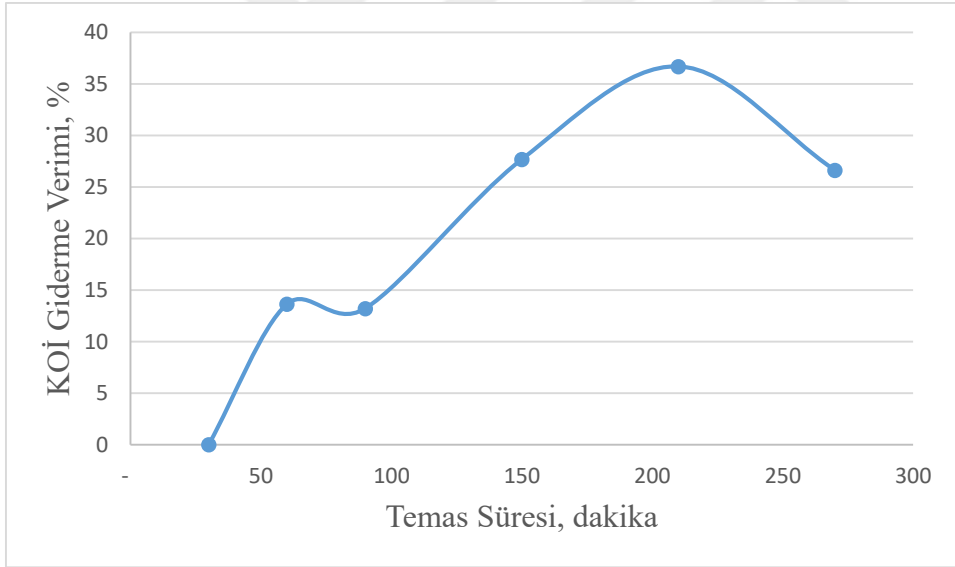
\*\*verim tespit edilemedi.

#### 4.2.3. Kireçle Çöktürme + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> + UV

Kireçle çöktürme ön işlemi yapılmış olan zeytin karasuyuna Fenton uygulanmış ve optimum doz belirlemesi gerçekleştirilmiştir. Kireçle çöktürme ön işleminin ardından uygulanmış olan Fenton denemelerinde elde edilen optimum dozlar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için 45,61 g/L ve Fe<sup>+2</sup> için 18,80 g/L olarak belirlenmiştir. Sonraki adımda; optimum şartlarda Fenton uygulanmış olan atıksuya UV uygulaması yapılmıştır. Belirlenen optimum şartlarda kireçle çöktürme ve Fenton uygulanmış olan atıksu, 250 mL’lik mezür içerisine alınmış ve mezür karıştırıcı üzerine yerleştirilip (250 rpm) içerisine daldırılan UVC lambası ile optimum temas süresi belirlenmiştir. Çizelge 4.12.’de belirli zaman aralıkları (0, 30, 60, 90, 120, 150, 210, 270 dakika) ile alınan numunelerin renk ve KOİ parametrelerine ait ölçüm sonuçları ve giderme verimleri verilmiştir.

Çizelge 4.12. Kireçle çöktürme+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> uygulamasının ardından yapılan UV denemelerinde elde edilen renk ve KOİ analiz sonuçları ve giderme verimleri

Numune Alma Süresi (dk)	Renk ( m <sup>-1</sup> )	KOİ (mg/L)	KOİ Giderim Verimi %
0	5.700	36.300	
30	32.200	36.300	0
60	25.100	31.300	% 14
90	20.600	31.500	% 13
150	12.500	26.200	% 28
210	9.700	23.000	% 37
270	3.300	26.600	% 27



Şekil 4.6. Kireçle çöktürme + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> uygulamasından sonra yapılan UV denemesi ile elde edilen KOİ giderme verimleri

Kireçle çöktürme + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> uygulamasının ardından UV denemelerinde elde edilen renk ve KOİ analiz sonuçlarına (Şekil 4.6) göre, ilk 30 dakika UV uygulaması sonucunda KOİ giderimi belirlenememiş iken, temas süresindeki artışa bağlı olarak KOİ giderme verimlerinde artış gözlemlenmiştir. Temas süresi 210 dakika olması durumunda KOİ giderme verimi %37 olarak belirlenmiş ve 270 dakika sonunda yapılan analiz neticesinde KOİ giderme veriminin tekrar %27 oranına gerilediği görülmüştür. Bu sonuçlara göre, kireçle çöktürme+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>

uygulamasının ardından UV denemelerinde en iyi KOİ giderme verimi elde edilen temas süresi 210 dakika olarak belirlenmiştir. 210 dakikalık temas süresi sonunda elde edilen atıksu numunelerde yağ-gres, TOK ve fenolik maddeler de analiz edilmiş ve analiz sonuçları ve elde edilen giderme verimleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Çizelge 4.13'e göre; yağ-gres analiz sonuçları referans aralığından küçük olması sebebiyle belirlenememiştir (referans değeri >10mg/L). TOK parametresi 10.700 mg/L olarak belirlenmiş ve giderme verimi %21 olmuştur.

Çizelge 4.13. Kireçle çöktürme + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>'nin ardından UV (210 dakika) uygulaması ile elde edilen atıksuya ait analiz sonuçları ve giderme verimleri

Parametre	UV-C 210 dk	Giderme Verimi
Yağ-Gress (mg/L)	*	*
TOK (ppm)	10.700	% 21
Fenolik Maddeler, UV <sub>254</sub> (ABS)	394	**

\* referans aralığının altında olmasından dolayı değer tespit edilemedi.

\*\*verim tespit edilemedi.

#### 4.2.4. Asitle Parçalama + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> + US

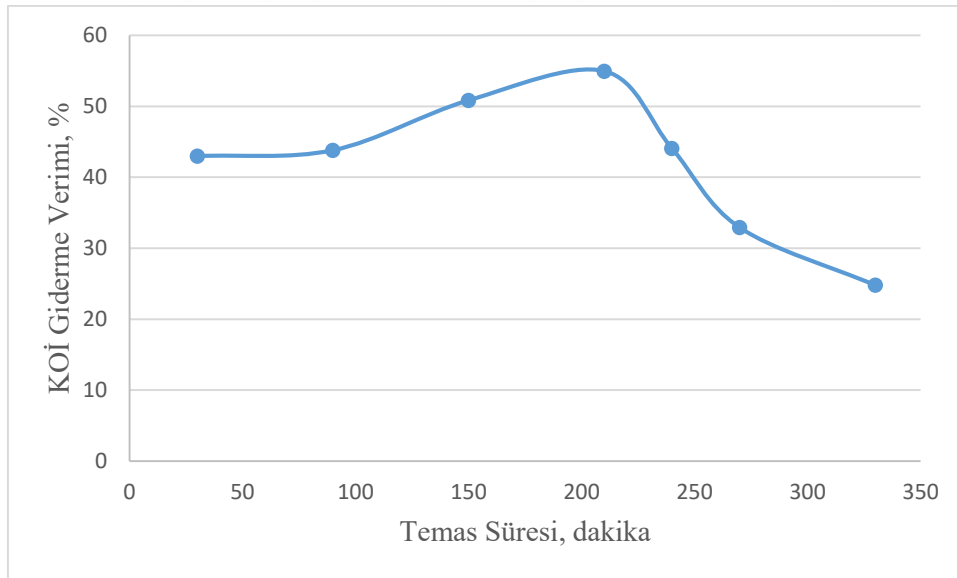
Asitle parçalama ön işlemi yapılmış olan zeytin karasuyuna Fenton uygulanmış ve optimum doz belirlemesi gerçekleştirilmiştir. Asitle parçalama ön işleminin ardından uygulanmış olan Fenton denemelerinde elde edilen optimum dozlar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için 35,48 g/L ve Fe<sup>+2</sup> için 16,12 g/L olarak belirlenmiştir. Sonraki adımda; optimum şartlarda Fenton uygulanmış olan atıksuya US uygulaması yapılmıştır. Belirlenen optimum şartlarda asitle parçalama ve Fenton uygulanmış olan atıksu, 10 mL hacimli deney tüplerine alınmıştır. Deney tüpleri, içerisi distile su ile dolu olan ultrasonik su banyosuna yerleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında deney tüpleri ultrasonik su banyosundan çıkarılarak renk ve KOİ analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.14'te belirli zaman aralıkları (0, 30, 90, 150, 210, 240, 270, 330 dakika) ile alınan numunelerin renk ve KOİ parametrelerine ait ölçüm sonuçları ve giderme verimleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Çizelge 4.14'e göre, KOİ giderme verimi temas süresi 30 dakika olması durumunda %43 olarak belirlenmiş, temas süresinin artmasına bağlı olarak KOİ giderme verimi artış göstermiştir. 210 dakika sonra alınan numunede KOİ giderme verimi %55 ile en yüksek seviyeye ulaşmış olup, bundan sonra temas süresindeki artışla birlikte giderme verimi azalış göstermiştir. Temas süresi 330 dakikaya ulaştığında giderme verimi %25 olarak belirlenmiştir.



Asitle Parçalama +  $H_2O_2/Fe^{+2}$  uygulamasının ardından US uygulamasında elde edilen analiz sonuçlarına göre en yüksek KOİ giderimine ulaşılmış olan temas süresi olan 210 dakika optimum temas süresi olmuştur.

Çizerge 4.14. Asitle Parçalama +  $H_2O_2/Fe^{+2}$  uygulamasından sonra yapılan US denemelerinde elde edilen renk ve KOİ analiz sonuçları ve giderme verimleri

Numune Alma Süresi (dk)	Renk $m^{-1}$	KOİ (mg/L)	KOİ Giderim Verimi
0	6.700	54.200	-
30	8.300	30.900	% 43
90	8.000	30.500	% 44
150	6.900	26.600	% 51
210	5.600	24.400	% 55
240	6.000	30.300	% 44
270	5.300	36.350	% 33
330	7.400	40.800	% 25



Şekil 4.7. Asitle Parçalama +  $H_2O_2/Fe^{+2}$  uygulamasından sonra yapılan US denemesi ile elde edilen KOİ giderme verimleri

210 dakikalık temas süresi sonunda elde edilen atıksu numunelerinde yağ-gres, TOK ve fenolik maddeler de analiz edilmiş ve analiz sonuçları ve elde edilen giderme verimleri Çizelge 4.15’de verilmiştir. Çizelge 4.15’e göre; yağ-gres parametresi 200 mg/L olarak belirlenmiş olup, giderme verimi tespit edilememiştir. TOK parametresi 13.000 mg/L olarak belirlenmiş ve giderme verimi %38 olmuştur.

Çizelge 4.15. Asitle parçalama + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>,nin ardından US (210 dakika) uygulaması ile elde edilen atıksuya ait analiz sonuçları ve giderme verimleri

Parametre	Ultrases 210 dakika	Giderme Verimi
Yağ-Gress (mg/L)	200	*
TOK (ppm)	13.000	% 38
Fenolik Maddeler, UV <sub>254</sub> (ABS)	245	**

\* bir önceki aşamadan yüksek çıkmasından dolayı değer tespit edilemedi.

\*\*verim tespit edilemedi.

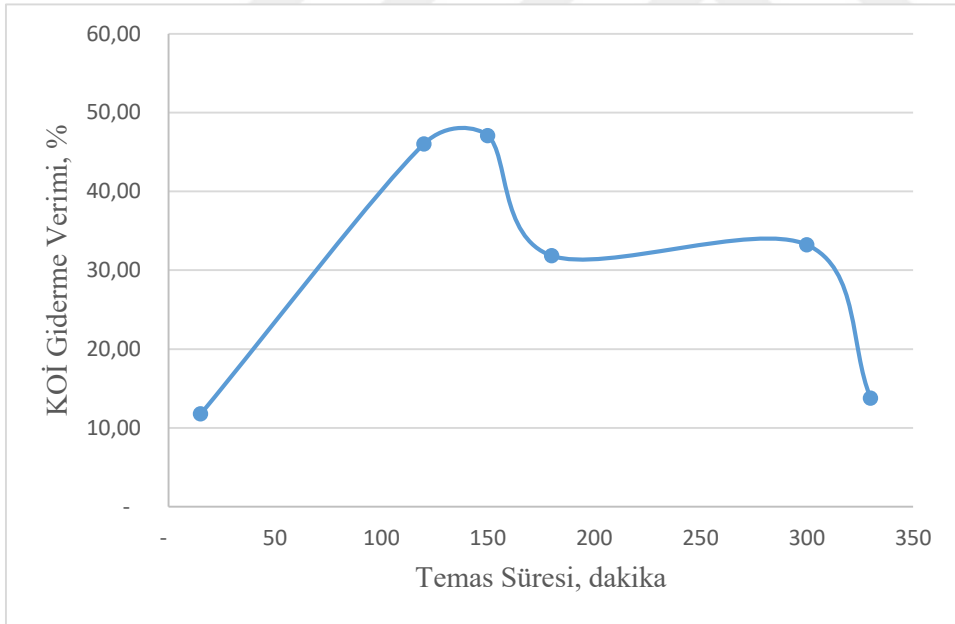
#### 4.2.5. Kireçle Çöktürme + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> + US

Kireçle çöktürme ön işlemi yapılmış olan zeytin karasuyuna Fenton uygulanmış ve optimum doz belirlemesi gerçekleştirilmiştir. Kireçle çöktürme ön işleminin ardından uygulanmış olan Fenton denemelerinde elde edilen optimum dozlar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için 45,61 g/L ve Fe<sup>+2</sup> için 18,80 g/L olarak belirlenmiştir. Sonraki adımda; optimum şartlarda Fenton uygulanmış olan atıksuya US uygulaması yapılmıştır. Belirlenen optimum şartlarda asitle parçalama ve Fenton uygulanmış olan atıksu, 10 mL hacimli deney tüplerine alınmıştır. Deney tüpleri, içerisi distile su ile dolu olan ultrasonik su banyosuna yerleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında deney tüpleri ultrasonik su banyosundan çıkarılarak renk ve KOİ analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.16’da belirli zaman aralıkları (0, 15, 120, 150, 180, 300, 330 dakika) ile alınan numunelerin renk ve KOİ parametrelerine ait ölçüm sonuçları ve giderme verimleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Çizelge 4.16’ya göre, KOİ giderme verimi temas süresi 15 dakika olması durumunda %12 olarak belirlenmiş, temas süresinin artmasına bağlı olarak KOİ giderme verimi artış göstermiştir. 150 dakika sonra alınan numunede KOİ giderme verimi %47 ile en yüksek seviyeye ulaşmış olup, bundan sonra temas süresindeki artışla birlikte giderme verimi azalış göstermiştir. Temas süresi 330 dakikaya ulaştığında giderme verimi %14 olarak belirlenmiştir. Kireçle çöktürme + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> uygulamasının ardından US uygulamasında elde edilen analiz

sonuçlarına göre en yüksek KOİ giderimine ulaşılmış olan temas süresi olan 150 dakika optimum temas süresi olmuştur.

Çizelge 4.16. Kireçle çöktürme + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> uygulamasından sonra yapılan US denemelerinde elde edilen renk ve KOİ analiz sonuçları ve giderme verimleri

Numune Alma Süresi (dk)	Renk m <sup>-1</sup>	KOİ (mg/L)	KOİ Giderim Verimi
0	7.680	20.100	-
15	9.040	17.800	% 12
120	7.580	10.900	% 46
150	7.320	10.600	% 47
180	8.080	13.700	% 32
300	6.960	13.500	% 33
330	8.600	17.400	% 14



Şekil 4.8. Kireçle çöktürme + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> uygulamasından sonra yapılan US denemesi ile elde edilen KOİ giderme verimleri

150 dakikalık temas süresi sonunda elde edilen atıksu numunelerinde yağ-gres, TOK ve fenolik maddeler de analiz edilmiş ve analiz sonuçları ve elde edilen giderme verimleri Çizelge 4.17’de verilmiştir. Çizelge 4.17’ye göre; yağ-gres parametresi 190 mg/L olarak belirlenmiş

olup, giderme verimi tespit edilememiştir. TOK parametresi 12.000 mg/L olarak belirlenmiş ve giderme verimi %10 olmuştur.

Çizelge 4.17. Kireçle çöktürme + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>,nin ardından US (150 dakika) uygulaması ile elde edilen atıksuya ait analiz sonuçları ve giderme verimleri

Parametre	Ultras 150dk	Giderme Verimi
Yağ-Gres (mg/L)	190	*
TOK (ppm)	12.000	% 10
Fenolik Maddeler, UV <sub>254</sub> (ABS)	230	**

\* bir önceki aşamadan yüksek çıkmasından dolayı değer tespit edilemedi.

\*\*verim tespit edilemedi.

### 4.3. Ön Arıtma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Ön arıtma işlemlerinde, asit ile parçalama uygulamasında pH değeri 2'nin altına ininceye kadar sülfürik asit ilavesi, kireç ile çöktürme uygulamasında ise pH değeri 12,5 olana kadar sönmüş kireç ilavesinde bulunulmuştur. Ön arıtım çalışmalarına ait renk analiz sonuçları Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.10'da verildiği gibi, ön arıtma uygulamaları arasında KOİ giderme verimlerinin karşılaştırması yapıldığında, asit ile parçalama uygulamasından sonra % 43, kireç ile çöktürme uygulamasında ise % 52 giderme verimi elde edilmektedir. Yağ-Gres parametresi için asit ile parçalamada %89, kireç ile çöktürme de ise %99,9 giderme verimi elde edilmiştir. Yağ-Gres parametresi analiz sonuçları Şekil 4.11'de gösterilmiştir. TOK gideriminde de asit ile parçalamada %30, kireç ile çöktürme uygulamasında %42 verim elde edilmiş, analiz sonuçları Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Ön arıtma çalışmalarına ait fenolik maddeler analiz sonuçlarının birbirleri ile karşılaştırması ise Şekil 4.13'de yapılmıştır. KOİ, Yağ-Gres ve TOK parametreleri için en iyi giderme verimi kireç ile çöktürme uygulamasında elde edilmiştir. Ancak renk parametresi için aynı durum söz konusu olmamıştır. Asit ile parçalamada %8 renk giderimi elde edilmiş iken, kireç ile çöktürme uygulaması sonrasında renk parametresinde azalma gözlenmemiştir. Bu durumun atıksuyun pH değerinin yüksek olmasından ileri geldiği öngörülmektedir. Ön arıtma uygulamalarının giderme verimlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çalışmada, zeytin karasularına yapılan asitle parçalama uygulamasının KOİ giderim verimi %43'tür. Literatürde ise KOİ giderim verimleri %15,0 ile %72,5 aralığında olduğu

görülmüştür [46-48]. Bu literatür değerlendirmesine göre elde edilen sonuç bazı verim değerlerinden yüksek bazılarında ise düşük olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan bu çalışmada; kireç ile çöktürme işleminde elde edilen en yüksek KOİ giderim verimi %52 olarak hesaplanmıştır. Literatürde yapılan bazı incelemeler sonucunda zeytin karasuyuna uygulanan kireçle çöktürme prosesi sonrasında KOİ giderim verimlerinin %38,9 ile %56,3 arasında değerler aldığı görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen KOİ giderim veriminin literatürün tespit ettiği aralıkta olduğu görülmüştür [47, 49].

Çalışmada; asitle parçalama işleminde elde edilen en yüksek TOK giderim verimi %30 olarak hesaplanmıştır. Literatürde [1] yapılan bazı incelemeler sonucunda zeytin karasuyuna uygulanan asitle parçalama prosesi sonrasında TOK giderim verimlerinin %15,4 olduğu görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen TOK giderim veriminin literatürden yüksek olduğu görülmüştür.

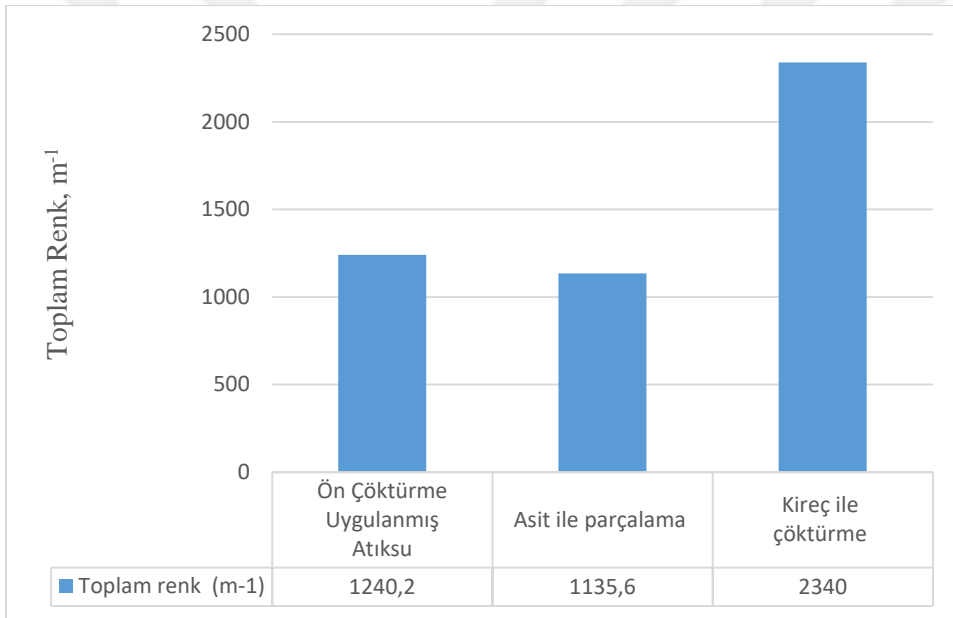
Bu çalışmada; kireç ile çöktürme işleminde elde edilen en yüksek TOK giderim verimi %42 olarak hesaplanmıştır. Literatürde [1] yapılan bazı incelemeler sonucunda zeytin karasuyuna uygulanan kireçle çöktürme prosesi sonrasında TOK giderim verimlerinin %19,2 olduğu görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen TOK giderim veriminin literatürden yüksek olduğu görülmüştür [1].

Ön arıtma uygulamalarının genel değerlendirmesi yapıldığında, giderim verimlerine göre kireç uygulamasının diğer ön arıtma işlemine göre daha iyi bir performans gösterdiği görülmektedir. Fakat kireç sonucunda oluşan çamur atığının fazlalığı da dikkate alınması gerekmektedir.

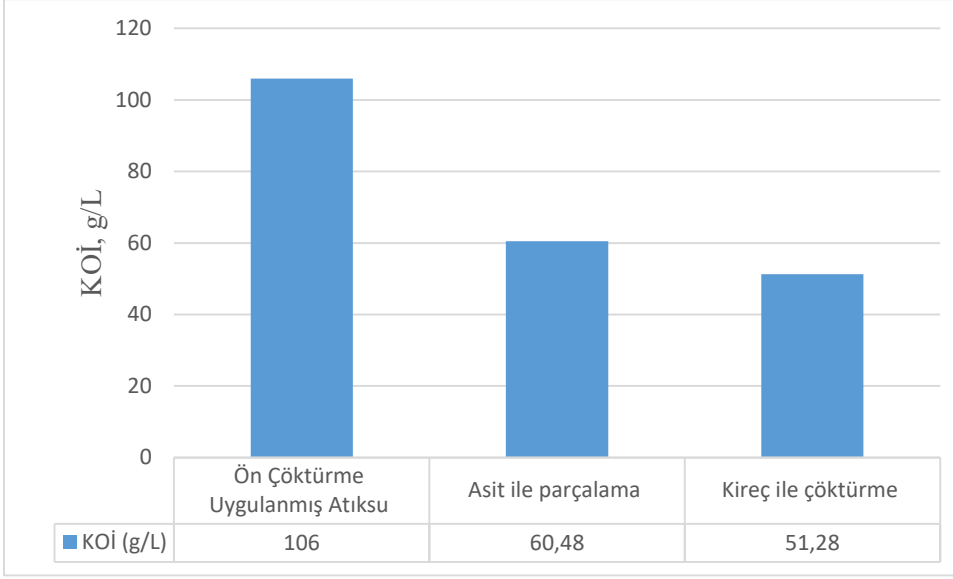
Çizerge 4.18. Ön arıtma uygulamalarının giderme verimleri açısından karşılaştırılması

Parametre	Ham atıksu	Asit ile parçalama	AP Giderme Verimi	Kireç ile çöktürme (pH 12,5)	KÇ Giderme Verimi
Renk ( $m^{-1}$ )	1.300	1.100	% 8,4	2.300	*
KOİ (mg/L)	106.000	60.500	% 42,9	51.300	% 52
Yağ-Gress (mg/L)	12.300	1.400	% 88,5	38	% 99,6
TOK (mg/L)	35.800	25.000	% 29,8	20.700	% 42
Fenolik Maddeler UV <sub>254</sub> (ABS)	132	131	% 0,3	115	% 13

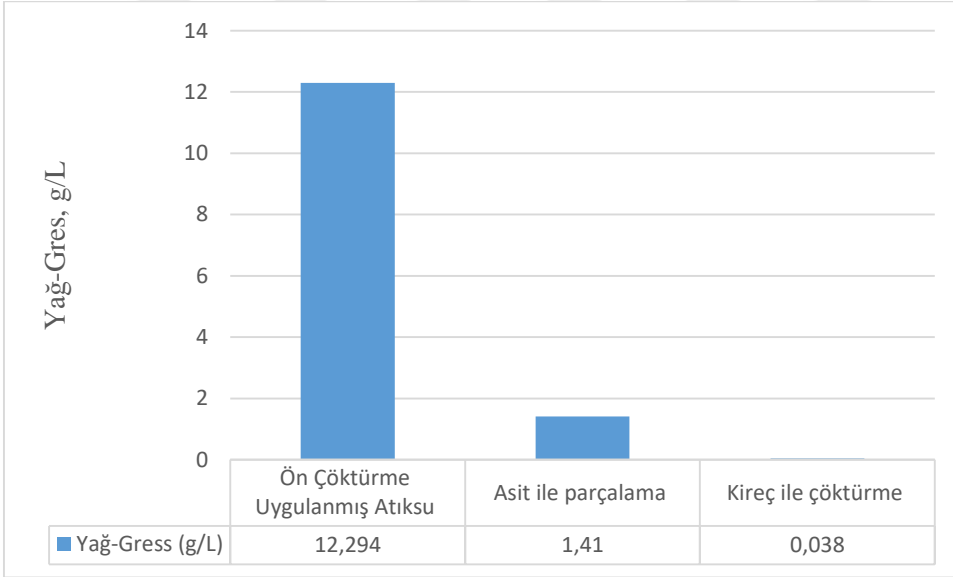
\*ile işaretli olan kısımda giderim verimi hesaplanamamıştır



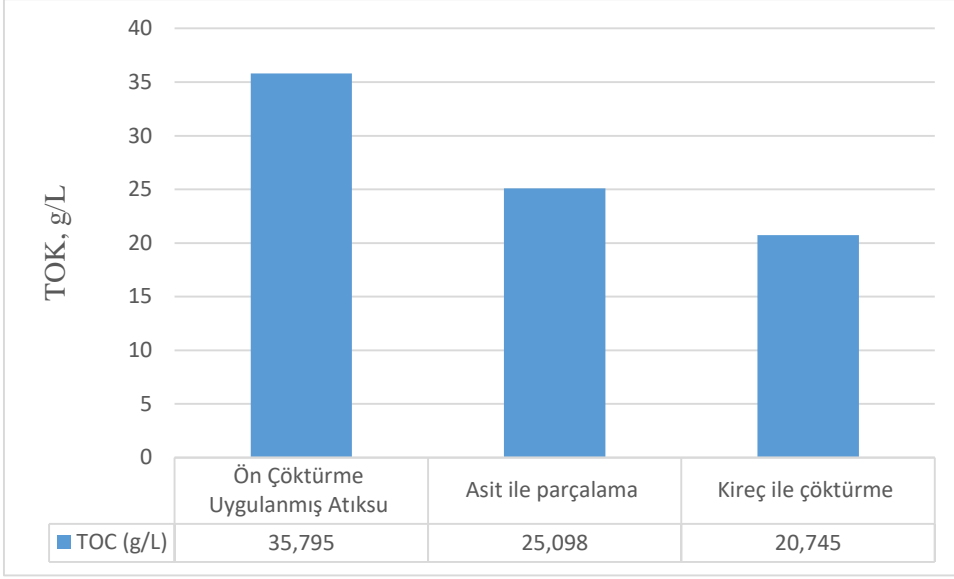
Şekil 4.9. Ön arıtma uygulamalarına ait renk analiz sonuçlarının birbirleri ile mukayesesi



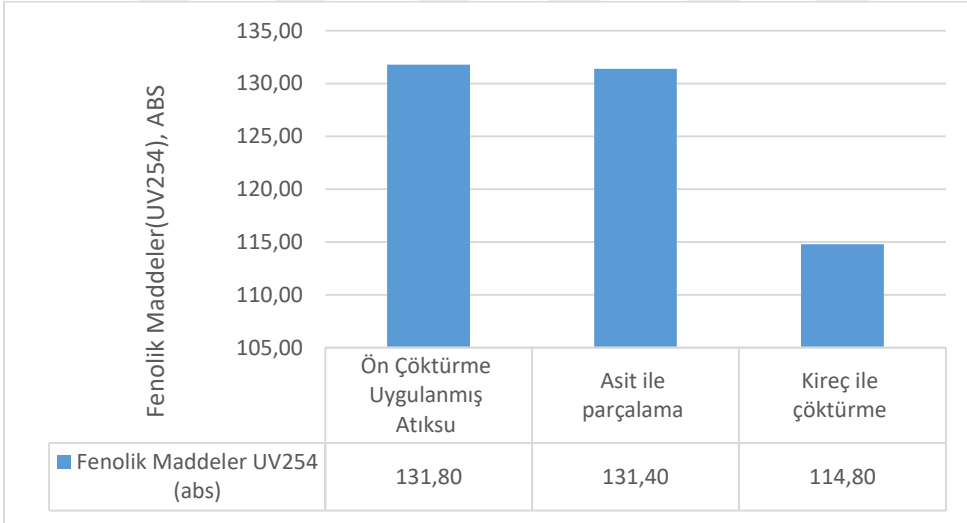
Şekil 4.10. Ön arıtma uygulamalarına ait KOİ analiz sonuçlarının birbirleri ile mukayesesi



Şekil 4.11. Ön arıtma uygulamalarına ait yağ-gres analiz sonuçlarının birbirleri ile mukayesesi



Şekil 4.12. Ön arıtma uygulamalarına ait TOK analiz sonuçlarının birbirleri ile mukayesesi



Şekil 4.13. Ön arıtma uygulamalarına ait fenolik maddeler analiz sonuçlarının birbirleri ile mukayesesi

#### 4.4. İleri Oksidasyon Denemeleri Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Zeytin karasuyunun ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılması üzerine yapılmış olan tüm uygulamaların optimum çalışma şartlarında elde edilmiş olan analiz sonuçları Çizelge 4.19.'da verilmiştir.



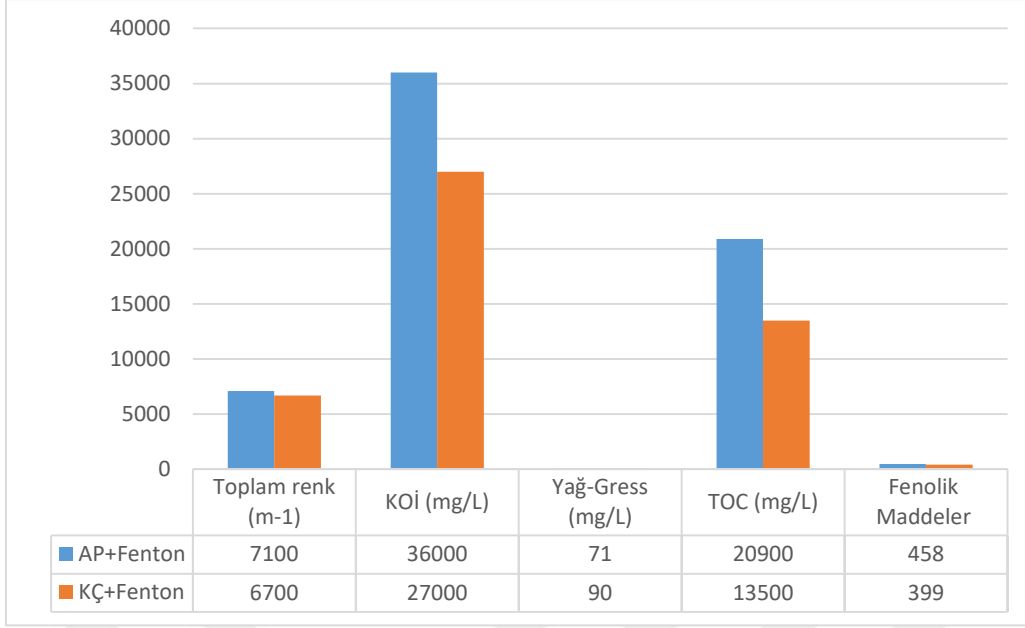
Çizelge 4.19. Optimum çalışma koşullarında elde edilmiş numunelerin analiz sonuçları

Parametre	Ham atıksu	AP	AP+ Fenton	AP+ Fenton +UV	AP+ Fenton +US	KÇ	KÇ+ Fenton	KÇ+ Fenton +UV	KÇ+ Fenton +US
Toplam renk ( $m^{-1}$ )	1.300	1.100	7.100	7.800	5.600	2.300	6.700	9.700	7.300
KOİ (mg/L)	106.000	60.500	35.900	48.400	24.400	51.300	27.000	23.000	10.600
Yağ-Gress (mg/L)	12.300	1.400	71	*	200	38	90	*	190
TOK (mg/L)	35.800	25.000	20.900	13.900	13.000	20.700	13.500	10.700	12.000
Fenolik Maddeler, UV <sub>254</sub> (ABS)	132	131	458	396	245	115	399	394	231

\* referans aralığının altında olmasından dolayı değer tespit edilemedi.

#### 4.4.1. Fenton Denemeleri ( $H_2O_2+Fe^{+2}$ )

Çalışmada ön çöktürme işlemi uygulanmış ve sonrasında iki farklı ön arıtma (asitle parçalama ve kireçle çöktürme) yapılmış olan atıksulara  $H_2O_2+Fe^{+2}$  uygulaması yapılmıştır. Asitle parçalama (AP) +  $H_2O_2+Fe^{+2}$  ve kireçle çöktürme (KÇ) +  $H_2O_2+Fe^{+2}$  denemeleri sonrasında elde edilen analiz sonuçları Şekil 4.14'te mukayese edilmiştir.



Şekil 4.14. Fenton uygulamaları sonrası atıksu parametreleri mukayesesi

AP+Fenton ve KÇ+Fenton uygulamalarının sonunda renk parametresinde ön arıtma uygulaması ile kıyaslandığında önemli artış belirlenmiştir. AP+Fenton uygulamasında renk  $7.100 \text{ m}^{-1}$  olarak belirlenmiş iken, KÇ+Fenton uygulamasında  $6.700 \text{ m}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu durumun en önemli sebebinin Fenton uygulaması sonucunda çökmemiş olan  $\text{Fe}^{+2}$  iyonundan ileri gelebileceği tahmin edilmektedir [50].

AP+Fenton için KOİ değeri  $35.900 \text{ mg/L}$ , KÇ+Fenton için ise  $26.900 \text{ mg/L}$  olarak belirlenmiştir. Kireçle çöktürme uygulamasında daha iyi bir KOİ çıkışı değeri elde edilmiştir.

Yağ-Gress parametresi AP+Fenton uygulamasında  $1.400 \text{ mg/L}$  değerinden  $71 \text{ mg/L}$ 'ye azalırken, KÇ+Fenton uygulamasında  $38 \text{ mg/L}$ 'den  $90 \text{ mg/L}$ 'ye yükselmiştir. Her iki uygulamada yağ-gress parametresi bakımından birbirine yakın sonuçlar elde edilmesine rağmen, AP+Fenton uygulamasında nisbeten daha iyi bir sonuç elde edilmiştir.

TOK parametresi AP+Fenton uygulamasında  $20.900 \text{ mg/L}$ , KÇ+Fenton uygulamasında  $13.500 \text{ mg/L}$  belirlenmiştir. Kireçle çöktürme sonrasında Fenton uygulamasında daha iyi bir giderim elde edildiği görülmektedir.

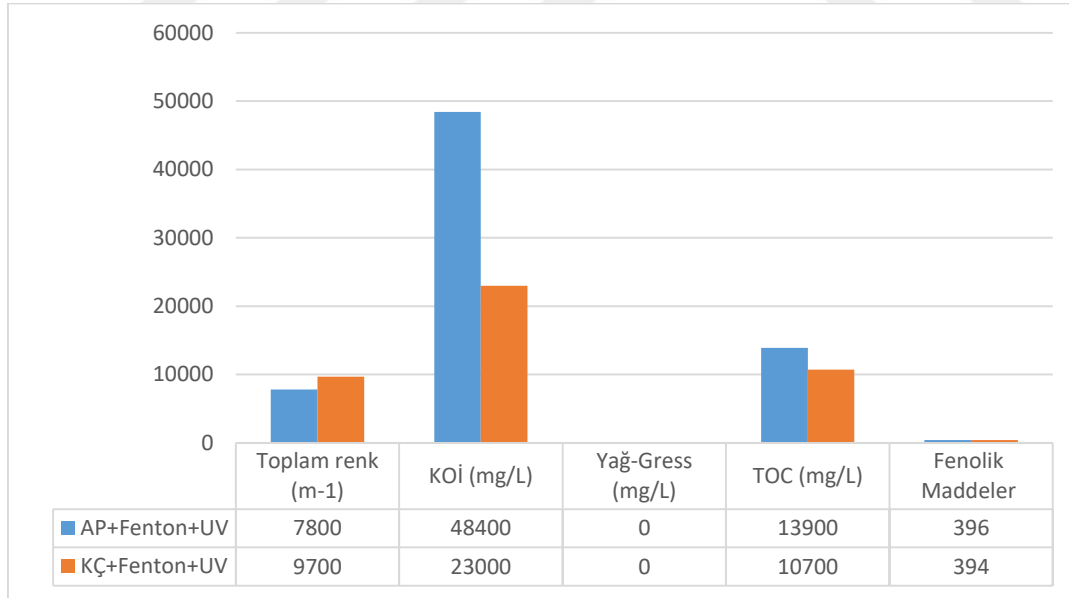
Fenolik maddeler  $\text{UV}_{254}$  sonuçları incelendiğinde AP+ Fenton uygulamasında 458 ABS değeri elde edilmiş iken, KÇ+Fenton uygulamasında 399 ABS olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, yalnızca asitle parçalama ya da kireçle çöktürme uygulamalarında elde edilen  $\text{UV}_{254}$

değerlerinden yüksek olarak belirlenmiştir. Bunun sebebinin ise Fenton prosesi reaksiyon süresi boyunca numune ısınının yükselmesi ve yükselen sıcaklık sebebi ile fenolik maddelerde artış oluşması olarak açıklanabilir [51].

Çalışmada; ön arıtma sonrası uygulanan Fenton işlemlerinden işleminde elde edilen optimum KOİ giderim verimleri %75 ile %66 aralığında, optimum TOK giderim verimleri %42 ile %62 aralığında hesaplanmıştır. Literatürde yapılan bazı incelemeler sonucunda zeytin karasuyuna uygulanan ön arıtma sonrası Fenton prosesinde KOİ giderim verimlerinin %53 ile %30 aralığında, TOK giderim verimlerinin %32 ile %29 aralığında olduğu görülmektedir [52]. Bu çalışmada elde edilen KOİ ve TOK giderim veriminin literatürden yüksek olduğu görülmüştür.

#### 4.4.2. AP+Fenton+UV ve KÇ+Fenton+UV Deneme Sonuçlarının Karşılaştırılması

Bu çalışmada, ön çöktürme işlemi uygulanmış ve sonrasında iki farklı ön arıtma (asitle parçalama ve kireçle çöktürme) yapılmış olan atıksulara Fenton sonrası UV teması uygulanmıştır. AP+Fenton+ UV ve KÇ+Fenton+ UV denemeleri sonrasında elde edilen analiz sonuçları Şekil 4.15'te değerlendirilmiştir.



Şekil 4.15. UV uygulamaları sonrası atıksu parametreleri mukayesesi

AP+Fenton+UV ve KÇ+Fenton+UV uygulamalarının sonunda renk parametresinde ön arıtım + Fenton uygulaması ile kıyaslandığında düşük oranlı artış saptanmıştır. AP+Fenton+UV uygulamasında renk  $7.800 \text{ m}^{-1}$  olarak belirlenmiş iken, KÇ+Fenton+UV uygulamasında  $9.700$

$m^{-1}$  olarak belirlenmiştir. UV uygulaması altında,  $H_2O_2$ 'nin fotolizi sonucunda iki adet hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir  $H_2O_2$  parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar [53]. Renk parametresindeki artışın sebebinin  $H_2O_2$ 'nin UV ışını ile teması sonucu oluşturduğu reaksiyonlar olduğu tahmin edilmektedir.

Nanopartikül kullanılarak zeytin karasuyunda fotokatalitik bozulma ve renk giderimi yapılan bir araştırmasında ise; nanokompozit metaryeli 0,5 g/L oranında alınarak (pH :5), 30 mL/L  $H_2O_2$  ve 24 saat UV uygulanan prosesin renk gideriminin %95-99 oranında olduğu görülmüştür [54].

AP+Fenton+UV için KOİ değeri 48.387 mg/L, KÇ+Fenton+UV için ise 23.000 mg/L olarak belirlenmiştir. Kireçle çöktürme sonrası Fenton uygulamasında daha iyi bir KOİ çıkış değeri elde edilmiştir.

Yapılan çalışmada UV teması sonrası KOİ giderim verimi %78-%54 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Literatür bilgilerine göre Foto-Fenton prosesi %79,5 KOİ; %88,3 Fenolik bileşik giderimi elde edilmiştir [55]. Yapılan çalışma literatür bilgileriyle kıyaslandığında, elde edilen giderme veriminin yapılan diğer çalışmalara göre düşük kaldığı görülmüştür.

Yağ-Gress parametresi AP+Fenton+UV, KÇ+Fenton+UV uygulamalarında ölçüm referans değeri olan 10 mg/L'nin altında kaldığı için tespit edilememiştir.

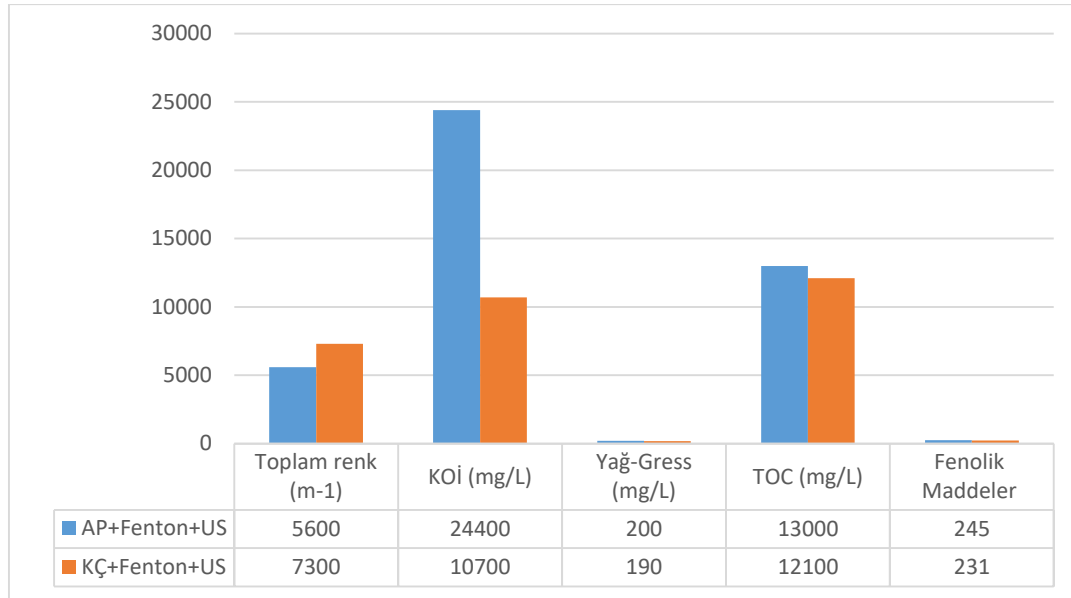
TOK parametresi AP+Fenton+UV uygulamasında 13.900 mg/L, KÇ+Fenton+UV uygulamasında 10.700 mg/L belirlenmiştir. Kireçle çöktürme sonrasında Fenton uygulamasında daha iyi bir giderim elde edildiği görülmektedir.

Fenolik maddeler  $UV_{254}$  sonuçları incelendiğinde AP+ Fenton+UV uygulamasında 396 ABS değeri elde edilmiş iken, KÇ+Fenton+UV uygulamasında 394 ABS olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, ön arıtma sonrası uygulanan Fenton prosesinden daha düşük değerlerdir.  $UV_{254}$  uygulaması fenolik maddelerin azsa olsa ( yaklaşık %14 - %1 civarında) bir miktar azalmasına sebep olduğu görülmektedir.

Yapılan literatür araştırmalarına göre zeytin endüstrisi atıksuyuna 30 mL/L  $H_2O_2$  ilave edilip güneş ışığına bırakılan çalışmada yedi gün sonucunda %87 renk ve %99,5 oranında fenol giderimi gerçekleştiği gözlemlenmiştir [56].

#### 4.4.3. AP+Fenton+US ve KÇ+Fenton+US Deneme Sonuçlarının Karşılaştırılması

Çalışmada ön çöktürme işlemi uygulanmış ve sonrasında iki farklı ön arıtma (asitle parçalama ve kireçle çöktürme) yapılmış olan atıksulara Fenton uygulaması sonrası US teması yapılmıştır. AP + Fenton + US ve KÇ + Fenton + US denemeleri sonrasında elde edilen analiz sonuçları Şekil 4.16'da değerlendirilmiştir.



Şekil 4.16. US uygulamaları sonrası atıksu parametreleri mukayesesi

AP+Fenton+US uygulamalarının sonunda renk parametresinde ön arıtma + Fenton ile kıyaslandığında önemli azalış tespit edilirken KÇ+Fenton+US uygulamalarının sonunda renk parametresinde ön arıtma + Fenton uygulaması ile kıyaslandığında önemli artış belirlenmiştir. AP+Fenton+US uygulamasında renk 5.600 m<sup>-1</sup> olarak belirlenmiş iken, KÇ+Fenton+US uygulamasında 7.300 m<sup>-1</sup>'dir.

AP+Fenton+US için KOİ değeri 24.400 mg/L, KÇ+Fenton+US için ise 10.600 mg/L olarak belirlenmiştir. Kireçle çöktürme uygulamasında daha iyi bir KOİ çıkış değeri elde edilmiştir.

Çam [57] tarafından yapılan çalışmada ultrases uygulaması sonrası KOİ giderim verimi %90 - %77 olarak tespit edilmiştir. Yapılan literatür araştırmasında zeytin karasuyunda ultrases Fenton metodu için 20 kHz ultrasonik frekans altında optimum pH 3,5 seviyesinde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 7,5 mL/L, Fe<sup>+2</sup> iyonu konsantrasyonu 14,5 g/L ve reaksiyon süresi 20 dakika olarak uygulanan çalışmada renk giderim veriminin %70,6; KOİ giderim veriminin %91,3

olduğu bilgisine ulaşılmıştır. Yapılan çalışmanın literatür değerlerine çok yakın bir sonuç verdiği görülmüştür.

Yağ-Gress parametresi AP+Fenton+US uygulamasında 71 mg/L değerinden 200 mg/L'ye, K+Fenton+US uygulamasında 90 mg/L'den 190 mg/L'ye yükselmiştir. Her iki uygulamada yağ-gress parametresi bakımından birbirine yakın sonuçlar elde edilmesine rağmen, K+Fenton+US uygulamasında nispeten daha iyi bir sonuç elde edilmiştir.

TOK parametresi AP+Fenton+US uygulamasında 13.000 mg/L, K+Fenton+US uygulamasında 12.000 mg/L belirlenmiştir. Kireçle ktrme sonrasında Fenton uygulamasında daha iyi bir giderim elde edildiği görülmektedir.

Fenolik maddeler UV<sub>254</sub> sonuçları incelendiğinde AP+ Fenton + US uygulamasında 245 ABS değerini elde edilmiş iken, K+Fenton+US uygulamasında 231 ABS olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, ön arıtma sonrası uygulanan Fenton prosesinden daha düşük değerlerdir. UV<sub>254</sub> uygulaması fenolik maddelerin az da olsa bir miktar azalmasına sebep olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmada ultrases uygulaması sonrası renk giderim verimleri dalgalanmalarından dolayı hesaplanamamış ve literatür ile kıyaslanamamıştır. Yapılan bir literatür araştırmasına göre Orta Karadeniz Bölgesi'nde bulunan maya endüstrisinden temin edilen anaerobik arıtım giriş atıksuyunun sonoliz ve sonokataliz yöntemleriyle renk ve KOİ giderimi araştırılmıştır. Araştırmada başarılı bir KOİ verimi elde edilemese de, renk verimi %31,0 ila %16,2 arasındadır [58].

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada zeytinyağı üretimi işlemleri sonucunda oluşan ve yüksek organik kirliliğe sahip zeytin karasuyunun arıtılması amacıyla farklı ön arıtma yöntemleri, Fenton uygulaması ve UV ve US uygulamaları sonucunda giderim verimleri değerlendirilmiştir.

Ön arıtma prosesleri olarak kullanılan asitle parçalama ve kireçle çöktürme uygulamaları neticesinde elde edilen KOİ giderme verimleri sırasıyla %43 ve %52 olarak belirlenmiş olup en yüksek giderme veriminin kireç ile çöktürme prosesi ile elde edildiği tespit edilmiştir.

Uygulanan ön arıtma işlemlerinin ardından Fenton uygulaması gerçekleştirilmiş, AP+Fenton için optimum dozlar  $H_2O_2$  için 35,48 g/L ve  $Fe^{+2}$  için 16,12 g/L olarak belirlenmiştir. KÇ+Fenton için optimum dozlar 45,61 g/L  $H_2O_2$  ve 18,80 g/L  $Fe^{+2}$  olarak belirlenmiştir. Ham atıksu dikkate alınarak elde edilen toplam KOİ giderme verimleri AP+Fenton ve KÇ+Fenton için sırasıyla %66 ve %75 olup, KOİ parametresi dikkate alındığında KÇ+Fenton uygulamasının daha başarılı olduğu ifade edilebilmektedir.

Fenton uygulaması sonucunda gerçekleştirilen AP+Fenton ve KÇ+Fenton sonrası UV denemelerinde en uygun temas süresi sırasıyla 150 dakika ve 210 dakika olarak bulunmuş olup, ham atıksu konsantrasyonları dikkate alındığında elde edilen KOİ giderme verimleri %54 ve %78 olmuştur. KÇ+Fenton+UV uygulaması daha başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Fenton uygulaması sonucunda gerçekleştirilen AP+ Fenton ve KÇ+ Fenton sonrası US denemelerinde en uygun temas süresi sırasıyla 210 dakika ve 150 dakika olarak bulunmuş olup, ham atıksu konsantrasyonları dikkate alındığında elde edilen KOİ giderme verimleri %77 ve %90 olmuştur. KÇ+ Fenton+US uygulaması daha başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Zeytin karasuyunun arıtılmasında kullanılan yöntemlerden biri olan Fenton prosesi, yenilikçi yöntemlerden olan UV ve US ile birlikte uygulanmış olup, KOİ giderim verimleri bazında karşılaştırıldığında hem asitle parçalama hem de kireçle çöktürme ön işleminin ardından US uygulamasının daha iyi giderme verimleri elde edilmesine sebep olduğu ifade edilebilmektedir.

US uygulaması ile atıksu içerisinde çok sayıda mikroskobik kabarcığın iç-dış basınç farkıyla çökmesinin (patlamasının) sonucunda, su molekülleri herhangi bir kimyasal madde

veya ışık şiddetine gerek kalmadan parçalanarak, başta OH• olmak üzere, birçok radikal gruplar oluşturur. Bu kuvvetli radikaller, atıksu içerisindeki mevcut organik maddeleri oksitlerken minimum çamur oluştururlar.

Fenton+Ultras ses uygulamasında Fenton ve Fenton + UV uygulamasında olduğu gibi OH• oluşturulmaktadır. Ortamdaki fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ile elde edilen OH• yeniden bağlanabilmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in radikal oksitleme etkisi sonucunda hidroperoksil radikali (•HO<sub>2</sub>) oluşabilmektedir. •HO<sub>2</sub> radikali, OH• radikaline göre daha az reaktiftir. Bu durum da giderme verimlerinin azalmasına sebep olabilmektedir. Dolayısıyla uzun süren uygulamalar sonucu ortamda OH• radikali konsantrasyonu artmakta ve giderme verimi azalmaktadır.

Sonuç olarak, Fenton uygulamasının ardından US uygulaması ile daha az kimyasal madde sarfiyatı yapılarak aynı giderme verimleri elde edilebilmektedir.

Uygulanan prosesler sonrası elde edilen atıksu parametreleri değerlendirildiğinde, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde tam arıtma ile sonlanan tesislerin kanala deşarj limiti olan 4.000 mg/L değerini aştığı tespit edilmiştir. Bu atıksuyun arıtımında büyük bir sorun olan yağ miktarı yapılan çalışma ile yüksek oranda giderilmiş olup, anaerobik arıtmaya uygun hale getirilmiştir. Çalışmada uygulanan kireç ile çöktürme işlemi sonrası Fenton+US prosesi zeytinyağı üretim tesislerinde uygulanıp, bölgeye özel olarak kurulabilecek ve tüm bölge tesislerinin atıksu kapasitesini karşılayabilecek olan anaerobik arıtma tesislerinde tam arıtım gerçekleştirilebilir. Bu sayede atıksu biogaz üretiminde kullanılarak ülke ekonomisine katkıda bulunulmuş olunur. Toplu arıtım sağlanacak anaerobik arıtım tesislerinden uzak olan işletmeler için ise ultras ses sisteminden sonra oluşturulacak çöktürme havuzlarında tam arıtım gerçekleştirilmesi mümkün olduğu belirlenmiştir.



## KAYNAKLAR

- [1] T. Coşkun, “Zeytin karasularının fizikokimyasal ve membran proseslerle arıtımı,” Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [2] E. S. Sarıca, “Zeytinyağı üretim atıksularının biyolojik arıtılabilirliğine Fenton bazlı oksidasyon proseslerinin etkisi,” Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, 2019.
- [3] M. İ. Menekşe, “Zeytin karasuyunun elektro ileri oksidasyon teknikleri ile oksidasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2019.
- [4] E. Ünal, “Zeytin işleme ve zeytinyağı üretim tesisleri atıklarının entegre yönetiminin araştırılması,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017.
- [5] Zeytindostu.org.tr, Erişim Adresi: <https://zeytindostu.org.tr/zeytin/dunyada-zeytincilik> [Erişim tarihi: 29 Kasım 2021]
- [6] T.C. Ticaret Bakanlığı Esnaf, Sanatkarlar ve Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü, “2019 Yılı Zeytin ve Zeytinyağı Raporu,” Türkiye, Rap. 04, 2020
- [7] Zeytin Kooperatifi, Erişim Adresi: <http://koop.gtb.gov.tr/data/> [Erişim tarihi: 19 Ekim 2019]
- [8] Su Kirliliği Ve Kontrol Yönetmeliği, Resmî Gazete Tarihi: 31.12.2004 Resmî Gazete Sayısı: 25687.
- [9] S. Kul, “Zeytin karasuyunun elektrooksidasyon yöntemi ile arıtımının incelenmesi,” Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2015.
- [10] A. Ç. Uzun, “Zeytin karasuyunun ardışık kesikli anaerobik reaktörler ile arıtılabilirliğinde uygun ön arıtım metodunun belirlenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 2015.
- [11] G. Lolos, A. Skordilis ve G. Parissakis, “Polluting characteristics and lime precipitation of olive mill wastewater,” *Journal of Environmental Science and Health*, vol. 29, pp. 1349–1356, 1994.
- [12] S.P. Tsonis, S.G. Girigeropoulos, “Anaerobic treatability of olive oil mill wastewater,” *Water Science&Technology*, 28, 35-44, 1993.
- [13] E.S. Aktaş, S. İmre ve L. Ersoy, “Characterization and lime treatment of olive oil mill wastewater,” *Water Research*, vol. 35, pp. 2336–2340, 2001.
- [14] M. Mitrakas, G. Papageorgiou, A. Docoslis, ve G. Sakellaropoulos, “Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastwwaters,” *European Water Pollution Control*, vol. 6, pp. 10–19, 1996.

- [15] F. J. Beltran, J. F. Garcia-Araya, J. Frades, P. Alvarez, ve O. Gimeno, "Effects of single and combined ozonation with hydrogen proxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters," *Water Research*, vol. 33, pp. 723–732, 1999.
- [16] A. Rozzi ve F. Malpei, "Treatment and disposal of olive mill effluents," *Int. Biodeter. Biodeg.*, vol. 38, pp. 135–144, 1996.
- [17] M.Y. Kılıç, G. Kaya ve K. Kestioglu, "Kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri ile zeytin karasuyunun arıtımına yönelik bir envanter çalışması," *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 14, pp. 2, 2009.
- [18] L. Ge, B. Shao, Q. Liang, D. Huang, Z. Liu, Q. He, T. Wu, S. Luo, Y. Pan, C. Zhao, J. Huang, Y. Hu "Layered double hydroxide based materials applied in persulfate based advanced oxidation processes: Property, mechanism, application and perspectives", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 424, Part C, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127612>, 2022.
- [19] Y. Gunes, I. Bayraktar, T. Olmez-Hanci, G. Kaykioglu, "Treatment of textile dye bath wastewater with ozone, persulfate and peroxymonosulphate oxidation" *Desalination and Water Treatment*, 107, 296–304, 2018.
- [20] E. Gürtekin, N. Şekerdağ "İleri oksidasyon prosesi: Fenton prosesi," *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, c. 14, s. 3, ss. 229–236, 2008.
- [21] Y. Deng ve R. Zhao, "Advanced oxidation processes (aops) in wastewater treatment", *Current Pollution Reports*, 1, 167-176, 2015.
- [22] U.-H. Cho, N.-H. Seo, "Oxidative stress in Arabidopsis thaliana exposed to cadmium due to hydrogen peroxide accumulation", *Plant Science*, 168, 113–120, 2005.
- [23] H. Ikai, K. Nakamura, M. Shirato, T. Kanno, A. Iwasawa, K. Sasaki, Y. Niwano, M. Kohno, "Photolysis of Hydrogen Peroxide, an Effective Disinfection System via Hydroxyl Radical Formation", *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 54, 12, 5086-5091, 2010.
- [24] J.M., Herrmann, "Heterogeneous photoCatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalyst Today*, 53, 115-129, 1999.
- [25] N. Daneshvar, A. Aleboyeh, A.R. Khataee, "The evaluation of electrical energy per order (EEo) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model", *Chemosphere*, 59, 6, 761-767, 2005.
- [26] N. H. İnce, G. Tercanlı, R. K. Belen, ve I. G. Apikyan, "Ultrasound as A Catalyzer of Aqueous Reaction Systems: The State of Art and Environmental Applications. *Applied Catalysis B*," *Environmental*, vol. 29, pp. 167–176, 2001.
- [27] I. Arslan ve I. Akmehmet Balcioglu, "Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and aminochlorotriszine dyes," *Desalination*, vol. 130, pp. 61–71, 2000.

- [28] M. Yıldız, “Gibberellik asit’in fenton prosesleri ile gideriminin araştırılması,” Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2013.
- [29] J. Blanco, P. Fernandez, S. Malato, “Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview”, *Journal of Solar Energy Engineering*, 129, 4-15, 2007.
- [30] S. Malato, “Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water”, Editorial CIEMAT, Madrid, Spain, 1999.
- [31] H. Tezcan, “Zeytinyağı atıksularının Fenton prosesi ile arıtılması,” Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2010.
- [32] G. Doğdu Okçu, H. E. Ökten ve A. Yalçuk, “Fotobiyokataliz yöntemi kullanılarak pestisit giderimi-derleme çalışması,” *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, c. 8, s. 2, ss. 675–688, 2019.
- [33] P. Canizares, J. Lobato, R. Paz, M. A. Rodrigo, ve C. Saez, “Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater,” *Chemosphere*, vol. 67, pp. 832–838, 2007.
- [34] M. P. Panizza ve G. Cerisola, “Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes,” *Water research*, vol. 40, pp. 1179–1184, 2006.
- [35] M. Kotsou, A. Kyriacou, K. Lasaridi, ve G. Pilidis, “Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with Fenton’s reagent for the processing of green table olive wastewater,” *Process Biochemistry*, vol. 39, pp. 1653–1660, 2004.
- [36] L. Rizzo, G. Lofrano, M. Grassi, ve V. Belgiorno, “Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes,” *Separation and Purification Technology*, vol. 63, pp. 648–653, 2008.
- [37] W. K. Lafi, B. Shannak, M. Al-shannag, Z. Al-anber, ve M. Al-hasan, “Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation,” *Separation and Purification Technology*, vol. 70, pp. 141–146, 2009.
- [38] M. Kallel, C. Belaid, R. Boussahel, ve M. Ksibi, “Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, pp. 550–554, 2009.
- [39] A. Kyriacou, K. E. Lasaridi, M. Kotsou, C. Balis, ve G. Pilidis, “Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive processing wastewater,” *Process Biochemistry*, vol. 40, pp. 1401–1408, 2005.
- [40] E. Chatzisyneon, S. Foteinis, D. Mantzavinos, ve T. Tsoutsos, “Life cycle assessment of advanced oxidation processes for olive mill wastewater treatment,” *J. Clean. Prod.*, vol. 54, pp. 229–234, 2013.
- [41] APHA, “Standard methods for the examination of water and wastewater,” American Public Health Association, 21. baskı, Washington, DC: 2005.

- [42] M. P. Polat, "Atıksularda renk ölçüm metotlarının karşılaştırılması," Yüksek Lisans Tezi, Hasan Kalyoncu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep, 2018.
- [43] D. İ. Çifçi ve S. Meriç, "Textile wastewater treatment by uv/Fenton-like oxidation process using Fe-Cu doped pumice composite," *Environ Res. Tec.*, vol. 4, pp. 206–218, 2021.
- [44] C. Özdemir, S. Şahinkaya ve M. Onüçyıldız, "Treatment of pesticide wastewater by physicochemical and Fenton processes," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 5, pp. 3795–3804, 2008.
- [45] T. Mandal, S. Maity, D. Dasgupta ve S. Datta, "Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment," *Desalination*, vol. 250, pp. 87–94, 2010.
- [46] N. Azbar, T. Keskin ve E.C. Çatalkaya, "Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent (ome) by chemical pretreatment using batch systems," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 38, pp. 379–383, 2008.
- [47] Ç. Y. Gömeç, E. Erdim, İ. Turan, A. F. Aydın ve İ. Öztürk, "Advanced oxidation treatment of physico-chemically pre-treated olive mill industry effluent," *Journal of Environmental Science and Health Part B*, vol. 42, pp. 741–747, 2007.
- [48] B. Mert Kiril, T. Yonar, M. Y. Kılıç ve K. Kestioglu, "Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 174, pp. 122–128, 2010.
- [49] E.I. El-Shafey, P. F. M. Correia ve J. M. R. Carvalho, "An Integrated process of olive mill wastewater treatment," *separation science and technology*, vol. 40, pp. 2841–2869, 2005.
- [50] Z. B. Gönder, "Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı," Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004.
- [51] M. Sakac, A. Torbica, I. Sedej ve M. Hadnadev, "Influence of breadmaking on antioxidant capacity of gluten free breads based on rice and buckwheat flours," *Food Research International*, vol. 44, pp. 2806–2813, 2011.
- [52] A. Kırmacı, "Zeytin karasuyunun kimyasal arıtma ve ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak arıtılabilirliğinin araştırması," Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2019.
- [53] C. J. Crittenden, S. Hu, D. W. Hand ve S. A. Gren, "A kinetic model for h<sub>2</sub>o<sub>2</sub>/uv process in a completely mixed batch reactor," *Water Research*, vol. 33, pp. 2315–2328, 1999.
- [54] M. Uğurlu, M.H. Karaoğlu, and İ. Kula, "UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Sep. Nanopartikül kullanılarak zeytin karasuyunda fotokatalitik bozulma ve renk giderimi," *Ekoloji* 19, vol. 77, pp. 97–106, 2010.

- [55] W. Gernjak, M.I. Maldonado, S. Malato, J. Caceres, T. Krutzler A. Glaser ve R. Bauer, "Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO<sub>2</sub> photoKatalysis and solar photo-Fenton," *Solar Energy*, vol. 77, pp. 567–572, 2004.
- [56] M. Uğurlu ve İ. Kula, "Decolourization and Removal of Some Organic Compounds from Olive Mill Wastewater by Advanced Oxidation Processes and Lime Treatment," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 14, pp. 319–325, 2007.
- [57] Ş. N. Çam, "Zeytin karasuyunda ultrases Fenton oksidasyon yöntemi ile renk ve KOİ gideriminin araştırılması," Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2017.
- [58] D. Ildırar, "Maya endüstrisi atıksuyunun ultrases ile koyu renginin giderilmesi," Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum, 2014.

