



**ZEYTİN KARASUYUNUN ARITIMINDA İLERİ
OKSİDASYON PROSESLERİNİN UYGULAMALARI**

HURİYE ÇALIŞKAN



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZEYTİN KARASUYUNUN ARITIMINDA İLERİ OKSİDASYON
PROSESLERİNİN UYGULAMALARI**

HURİYE ÇALIŞKAN

Doç. Dr. Melike YALILI KILIÇ

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2018

TEZ ONAYI

Huriye ÇALIŞKAN tarafından hazırlanan “Zeytin karasuyunun arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulamaları” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Melike YALILI KILIÇ

Başkan: Doç. Dr. Melike YALILI KILIÇ

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye: Doç. Dr. Taner YONAR

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Saadet HACISALİHOĞLU

Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali BAYRAM

Enstitü Müdürü

21.6.2018

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

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

beyan ederim.

30/05/2018

HURİYE ÇALIŞKAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZEYTİN KARASUYUNUN ARITIMINDA İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİNİN UYGULAMALARI

HURİYE ÇALIŞKAN

Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Melike YALILI KILIÇ

Zeytinyağı üretim sürecinde oluşan karasu içerdiği yüksek organik içerik sebebiyle geleneksel metotlar ile arıtımı engelleyen özellikler sergilemektedir. Yapılan bu çalışmada karasu arıtımında kullanılan İOP'nin literatürdeki uygulamaları incelenmiş, maliyet analizleri değerlendirilmiş ve uygulanabilirlik yönleriyle öne çıkan prosesler belirlenmiştir. Maliyet değerlendirmeleri genellikle yatırım ve işletim maliyetleri baz alınarak değerlendirilmiş ve İOP'nin temel prensipleri de çalışmada detaylandırılmıştır. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda İOP'nin ön arıtım mekanizmaları ile entegre çalışması durumu öne çıkmaktadır. Ön arıtma metotları olarak kimyasal koagülasyon-flokülasyon prosesleri ağırlıklı olarak kullanılmıştır. Uygulanan H_2O_2/UV , O_3/UV , O_3 , $O_3/H_2O_2/UV$ prosesleri için yakın giderim verimleri görülmekte olup, işletme ve yatırım maliyetleri açısından bu proseslerin yüksek seviyelerde kaldığı görülmüştür. Giderim verimleri, maliyet analizleri baz alındığında Fenton/Foto fenton proseslerinin yüksek tercih edilebilirliğe sahip olması sonucu dikkat çekmektedir.

Anahtar Kelimeler: Zeytin karasuyu, ileri oksidasyon prosesleri, ön arıtım prosesleri

ABSTRACT

MSc Thesis

APPLICATIONS OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR THE TREATMENT OF OLIVE OIL MILL WASTEWATER

HURİYE ÇALIŞKAN

Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Tecnology

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Melike YALILI KILIÇ

Danışman: Doç. Dr. Melike YALILI KILIÇ

Olive oil wastewater that formed in the olive oil production process, has high organic content that inhibit purification by traditional methods. In this study, the literary applications of AOP used in olive mill wastewater treatment have been examined, cost analysis has been evaluated and prominent processes have been determined . Cost estimates are generally based on investment and operating costs and the basic principles of AOPs are detailed in the study. As a result of literature studies, the situation of integrating AOP with pre-treatment mechanisms comes to the forefront. Generally chemical coagulation-flocculation processes have been used as pre-treatment methods. Near removal efficiencies have been observed for the applied H_2O_2 / UV, O_3 / UV, O_3 , O_3 / H_2O_2 / UV processes and these processes have high operation and investment costs. When the cost and removal efficiency are evaluated, the Fenton / Photo fenton processes have high preference.

Key Words: Olive oil mill wastewater, advanced oxidation processes, pre-treatment processes

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sırasındaki zorlu ve uzun süreçte bana yol gösteren, desteğini esirgemeyen, sabır ve anlayışla yaklaşan danışmanım, kıymetli hocam Doç. Dr. Melike YALILI KILIÇ'a , yüksek lisans çalışmalarımın başlangıcında gösterdiği destek için Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU'na ve tüm bölüm hocalarına,

Hayatımın her anında yanımda olan, sevgilerini, inançlarını, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen anneme, babama ve ailemin tüm bireylerine, her koşulda beni destekleyen, tez süresince teşvik eden, anlayış gösteren sevgili eşim Yasin ÇALIŞKAN'a teşekkür ederim.

Huriye ÇALIŞKAN

30/05/2018



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1.Zeytin ve Zeytinyağı	3
2.2. Zeytinciliğin Dünyada ve Türkiye'deki Durumu	4
2.3. Zeytinin Hazırlanması ve Zeytinyağı Üretim Prosesleri.....	10
2.3.1. Ön İşlemler.....	11
2.3.2. Zeytin Hamuru Hazırlama.....	11
2.3.3. Katı-Sıvı Faz Ayrımı.....	12
2.4. Zeytinyağı Üretiminden Çıkan Atıkların Özellikleri	15
2.5. Zeytin Karasuyunun Arıtımında Kullanılan Yöntemler	19
2.5.1. Zeytin Karasuyunun Fiziksel Metotlarla Arıtılması	19
2.5.2. Zeytin Karasuyunun Kimyasal Metotlarla Arıtılması.....	22
2.5.3. Zeytin Karasuyunun Biyolojik Metotlarla Arıtılması	23
2.5.3.1. Anaerobik Arıtma.....	24
2.5.3.2. Aerobik Arıtma.....	25
2.5.4.Zeytin Karasuyunun Doğrudan Toprağa Uygulanması	26
2.5.5. Zeytin Karasuyunun İleri Arıtma Metotlarıyla Arıtılması	27
2.5.5.1. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	27
2.5.5.1.1. Fotokimyasal Olmayan Homojen İOP'leri.....	29
2.5.5.1.2. Fotokimyasal Homojen İOP'leri.....	32
2.6. İleri Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Faktörler	37
3. LİTERATÜRDE KARASU ARITIMINDA İOP UYGULAMALARI	40
4. MALİYET DEĞERLENDİRMELERİ.....	74

5. SONUÇ	81
KAYNAKLAR	86
ÖZGEÇMİŞ	93



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
Al	Alüminyum
Al ₂ (SO ₄)	Alüminyun sülfat
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	Alüm
Ca	Kalsiyum
Ca(ClO) ₂	Kalsiyum hipoklorit
Co	Kobalt
Cl ⁻	Klorür
CO ₂	Karbondioksit
Fe	Demir
Fe ⁺³	Ferrüz iyonu
FeCl ₃	Demir (III) klorür
Fe(OH) ₂	Demir (II) hidroksit
Fe ₂ O ₃	Demir (III) oksit
FeSO ₄	Demir (II) sülfat
H	Hidrojen
HCO ₃ ⁻	Bikarbonat
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
HO [·]	Hidroksil radikali
HO ₂ [·]	Hidroperoksit radikali
HO ₂ ⁻	Hidrojen peroksit iyonu
Kcal	Kilokalori
Kg	Kilogram
kWh	Kilowatt saat
m	Metre
m ³	Metreküp
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
NaOH	Sodyum hidroksit

NO_2^-	Nitrit
NO_3^-	Nitrat
nm	Nanometre
O_2	Oksijen
O_2^-	Süperoksit iyonu
O_3	Ozon
OH^-	Hidroksil iyonu
PO_4^{-3}	Fosfat
sa	Saat
S^{-2}	Sülfür
SO_3^{-2}	Sülfit
ZrO_3	Zirkonat
%	Yüzde

Kısaltmalar

Açıklama

AB	Avrupa Birliği
AKM	Askıda katı madde
ABD	Amerika Birleşik Devleti
AİD	Alt ısıt değeri
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BMP	Biyokimyasal metan potansiyeli
ÇOK	Çözülmüş organik karbon
GAC	Granül aktif karbon
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
İEEO	İletken elmas elektrokimyasal oksidasyon
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
NP	Nano partikül
RH	Organik madde
SKKY	Su kirliliği kontrol yönetmeliği
TAKM	Toplam askıda katı madde

TF	Toplam fenol
TİK	Toplam inorganik karbon
TKOİ	Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı
TO	Ters osmoz
TOK	Toplam organik karbon
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UF	Ultrafiltrasyon
UV	Ultraviyole
UZK	Uluslar arası zeytin konseyi
VUV	Vakum ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Zeytin dalı	3
Şekil 2.2. Türkiye zeytin üretim bölgeleri	8
Şekil 2.3. Zeytinyağı ayırma prosesleri	14
Şekil 3.1. Çalışmada uygulanan arıtma adımlarının şematik gösterimi	42
Şekil 3.2. Pilot ölçekli zeytin karasuyu arıtma tesisi akım şeması	47
Şekil 3.3. UV/H ₂ O ₂ prosesi için reaktör kurulumu	53
Şekil 5.1. Literatürde öne çıkan arıtma işlemleri özet akım şeması gösterimi.....	84
Şekil 5.2. Çalışma sonucu önerilen akım şemasının özet gösterimi.....	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Zeytin ana kısımlarının bileşimleri	4
Çizelge 2.2. Dünya zeytin üretimi	5
Çizelge 2.3. Dünya zeytinyağı üretimi.....	6
Çizelge 2.4. Dünya zeytinyağı tüketimi.....	7
Çizelge 2.5. Türkiye zeytin ağacı ve üretim miktarları.....	7
Çizelge 2.6. 2017 yılı Türkiye yağlık zeytin üretimi	9
Çizelge 2.7. 2017 yılı Türkiye sofralık zeytin üretimi.....	10
Çizelge 2.8. Ayırma işlemlerinin avantajları ve dezavantajları	13
Çizelge 2.9. Zeytinyağı üretim proseslerine göre yaklaşık girdi-çıkı verileri	15
Çizelge 2.10. 2-fazlı proseslere ait farklı tip atıksu-katı atık karışımlarının karakteristikleri	17
Çizelge 2.11. Pres ve 3-fazlı proseslere ait atıksuların karakteristikleri.....	18
Çizelge 2.12. SKKY zeytinyağı üretimi atıksuları için deşarj kriter	19
Çizelge 2.13. Çeşitli oksidanların oksidasyon potansiyelleri	28
Çizelge 2.14. İOP'nin sınıflandırılması	29
Çizelge 2.15. O ₃ ve H ₂ O ₂ 'nin fotolizinden oluşan OH.....	34
Çizelge 2.16 Çeşitli İOP'lerinin işletme maliyetlerinin karşılaştırılması.....	35
Çizelge 2.17.UV/Oksidasyon arıtma prosesinin verimini etkileyen faktörler	39
Çizelge 3.1. Michael ve ark.(2014) tarafından kullanılan karasu numunesinin karakterizasyonu	40
Çizelge 3.2. Michael ve ark.(2014) tarafından yürütülen çalışmada pH durumuna göre giderim oranları.....	40
Çizelge 3.3. Ioannou Ttofa ve ark.(2017) tarafından kullanılan karasu numunesinin ana nitel özellikleri.....	41
Çizelge 3.4. Ioannou Ttofa ve ark.(2017) tarafından yürütülen çalışmada optimum koşullardaki giderim oranları	42
Çizelge 3.5. Koagülasyon-flokülasyon, solvent ekstraksiyonu ve foto-fenton prosesleri uygulanan karasu numunesinin özellikleri.....	43
Çizelge 3.6. Rizzo ve ark.(2008) tarafından yürütülen çalışmaya ait karasu numunesinin özellikleri.....	44
Çizelge 3.7. Adsorbsiyon ve biyolojik ön arıtım sonrası foto-fenton uygulanan karasu numunesinin özellikleri.....	44

Çizelge 3.8. Farklı foto-fenton prosesi çalışmalarının kıyaslanması	45
Çizelge 3.9. Bursa’da kurulan pilot tesise ait karasu numunesinin özellikleri.....	48
Çizelge 3.10. Yalılı Kılıç ve ark.(2013) tarafından yürütülen çalışmada karasuyun asit kraking, koagülasyon, ultrafiltrasyon sonrası giderim verimleri	48
Çizelge 3.11. Pilot ölçekteki KOİ, Fenol ve TOK giderimi sonrası değerler	49
Çizelge 3.12. Kestioğlu ve ark.(2005b) tarafından yürütülen çalışmada kullanılan karasu numunesinin özellikleri.....	50
Çizelge 3.13. Farklı ön arıtım metotlarına göre KOİ ve toplam fenol giderimleri	51
Çizelge 3.14. Uğurlu ve Kula (2007) tarafından yürütülen çalışmaya ait karasu numunesinin özellikleri.....	52
Çizelge 3.15. UF ve UV/H ₂ O ₂ kombine prosesinin incelendiği karasu numunesinin özellikleri.....	54
Çizelge 3.16. Lafi ve ark.(2009) tarafından yapılan çalışmadaki karasuyun özellikleri.....	54
Çizelge 3.17. Lafi ve ark.(2009) tarafından yapılan çalışmada tek ve kombine arıtma prosesleri için giriş KOİ (KOİ ₀)ve çıkış KOİ (KOİ _ç) ve %KOİ giderim verimleri.....	56
Çizelge 3.18. Farklı O ₃ /UV, H ₂ O ₂ / UV, O ₃ / H ₂ O ₂ / UV Prosesleri çalışmalarının kıyaslanması.....	57
Çizelge 3.19. Amaral-Silva ve ark.(2016) tarafından yürütülen çalışmadaki karasu numunesinin özellikleri.....	58
Çizelge 3.20. İspanya’nın Jaen ve Granada bölgelerinden alınan ve oksidasyon deneylerinde kullanılan karasuyun karakterizasyonu	59
Çizelge 3.21. Alver ve ark.(2015) tarafından yürütülen çalışmada kullanılan karasuyunkarakterizasyonu.....	60
Çizelge 3.22. Lucas ve Perez (2009) tarafından kullanılan karasuyun karakterizasyonu.....	61
Çizelge 3.23. Fenton ile anaerobik arıtma kombinasyonunun seçildiği çalışmada kullanılan karasuyun karakterizasyonu	62
Çizelge 3.24. Farklı Fenton prosesine ait çalışmaların kıyaslanması	63
Çizelge 3.25. KOİ ve polifenol değerleri üzerinde santrifüjleme, filtrasyon ve ozonlamanın etkisi.....	64
Çizelge 3.26. Andreozi ve ark.(2008) tarafından yürütülen çalışmaya ait özet sonuçlar.....	64
Çizelge 3.27. İspanyanın Jaen bölgesinden alınan karasuyun karakterizasyonu.....	65
Çizelge 3.28. Rui Martin ve ark.(2015) tarafından kullanılan karasuyun karakterizasyonu.....	66
Çizelge 3.29. (İEEO), Ozonlama ve Fenton oksidasyonu proseslerine ait özet giderim verimleri.....	67

Çizelge 3.30. Nogueira ve ark.(2015) tarafından yürütülen çalışmada kullanılan karasuyun karakterizasyonu	67
Çizelge 3.31. Badawy ve ark.(2009) tarafından yürütülen çalışmada kullanılan karasuyun karakterizasyonu	68
Çizelge 3.32. Foto-fenton ve UV/TiO ₂ prosesleri ile ön arıtım sonrası karasu karakterizasyonu.....	69
Çizelge 3.33. Karasuyun ön arıtma ve ileri arıtma metotlarıyla arıtımı	71
Çizelge 4.1. Yalılı Kılıç ve ark. (2013) tarafından çalışılan proseslere ait yatırım ve işletme maliyetleri.....	75
Çizelge 4.2. Kestioğlu ve ark.(2005b) tarafından yürütülen çalışmada kullanılan arıtma metoduna göre maliyetler.....	76
Çizelge 4.3. Reaktantlara bağlı maliyetler	77
Çizelge 4.4. Literatürde uygulanan İOP'ne ait maliyet değerlendirmeleri özet tablo	79

1.GİRİŞ

Ülkemizde Ege, Marmara, Akdeniz ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinde yaygın şekilde yetiştirilen zeytin, Olea europa olarak bilinen zeytin ağacının meyvesidir. Zeytin içeriğinde ortalama %40 su, %20-35 oranında yağ bulundurmakta, %1-2 meyve kabuğu (epikarp), %63-86 meyve eti (mesokarp), %10-30 meyve çekirdeği (endokarp) ve %2-6 oranında çekirdek içermektedir. Zeytindeki yağın büyük kısmı mesokarp kısmında bulunmakta ve meyvenin içeriğindeki lipoproteinlerin emülgatör aktivitesi göstermeleri sebebiyle de mevcut su ile kısmi emülsiyon halinde bulunmaktadır (Yemişcioğlu ve ark. 2000).

TÜİK verilerine göre, ülkemizdeki zeytin ağacı varlığı 2000’li yılların başında 100 milyon adet iken son dönemlerdeki dikimlerin etkisi ile 2014/15 sezonunda yaklaşık 169 milyon adet, 2016/2017 sezonu için ise 174 milyon adete yükselmiştir. Son 10 yılın zeytinyağı üretim ortalaması da yaklaşık 170 bin ton ve sofralık zeytin üretim ortalaması ise 527 bin tona yükselmiştir. Türkiye’ de yaklaşık 320 bin zeytinci aile işletmesi bulunmakta, bunun % 14’ü Tarih Zeytin ve Zeytinyağı Birliği, Güneydoğubirlik ve Marmarabirlik ortaklarından oluşmaktadır. Dünyada son yıllardaki sağlıklı ve dengeli beslenme alışkanlıkları, uzun bir ömre olan ilgi sonucu insanların zeytin ve zeytinyağı tüketimleri artmıştır. Zeytin ve zeytinyağı Akdeniz’i simgeleyen kültürün bir parçası olmasının yanında üretici ülkeler için ekonomik ve sosyal açıdan oldukça önemli ürünlerden biridir.

Zeytinyağı üretiminde kesikli ve sürekli olmak üzere iki yöntem mevcuttur. Kesikli üretim prosesi yağın hidrolik presler kullanılarak çıkarıldığı klasik üretim prosesidir. Bu sistem besleme, ham madde depolama, temizleme, kabuk kırma ve ezme, kurutma-kavurma, sıkma, filtrasyon/dekantasyon bölümlerinden oluşmaktadır. Oluşan hamurun bileşimi ise %20 yağ, %25 katı madde ve %55 zeytin öz suyu barındırmaktadır (Şengül 1991).

Sürekli üretim prosesi ise besleme, yıkama, kırma ve hamur hazırlama bölümlerinden oluşmaktadır. Bu proseste presin yerine santrifüj (dekantör) bulunmaktadır. Kullanılan dekantöre göre de iki proses mevcut olup ilki proses suyu gerektiren ve üretim sonunda üç faz oluşturan (yağ, atıksu, prina) diğeri ise proses suyu gerektirmeden üretim

bittiğinde iki faz (yağ ve prina) oluşturan prosestir (Demicheli ve Bontoux 1996, Oktav ve ark. 2003).

Zeytinyağı üretimi esnasında oluşan ve organik madde yönünden oldukça zengin olan karasuyun özellikleri zeytinyağı üretiminde kullanılan teknolojiye göre farklılık gösterse de içeriğinde bulunan organik maddeler, polifenoller, polisakkaritler, karbonhidratlar, azot, şeker, yağ ve gres gibi maddeler önemli kirleticileri oluşturmaktadır. Karasuyun BOİ değerleri 15000-135000 mg/L, KOİ 37000-318000 mg/L, AKM 6000-69000 mg/L ve pH ise 4,6-5,8 seviyeleri arasında değişkenlik göstermektedir (Şengül ve ark. 1996, Oktav ve ark. 2003).

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde zeytinyağı üretimine ait deşarj kriterleri 2 saatlik kompozit numune için KOİ 250 mg/L, yağ ve gres 30 mg/L, pH ise 6-9 limitleri arasında belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında, literatürde zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan İleri Oksidasyon Prosesleri geniş ölçekte incelenmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.İncelenen çalışmalarda zeytin karasuyunun arıtım maliyeti belirlenerek uygulanabilir yöntemlerin oluşturulması sağlanmaya çalışılmıştır.

2.KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Zeytin ve Zeytinyağı

Yenilebilir zeytinin 5000-6000 yıl öncesi Bronz çağın başlarından beri varolduğu görülmektedir. Antik mezarlarda bulunan yazılı tabletler, zeytin çekirdekleri ve ağaç parçaları baz alındığında zeytinin kökeninin günümüz güney Türkiye, Suriye, Lübnan, Filistin ve İsrail'in bulunduğu doğu Akdeniz kıyıları boyunca izi sürülebilmektedir. 6000'den fazla yıldır ekili zeytin Akdeniz uygarlıklarıyla birlikte geliştirilmiş ve günümüzde Akdeniz havzasında 23 milyon dönümden (9,4 milyon hektar) fazla alanda üretilmektedir (Vossen 2007).

Şekil 1'de görülen zeytin meyvesi, oval şekilli sert çekirdekli bir meyve olup, 2-3 cm (genişlik ve uzunluk) ebatlarında ve %3-6,5 oranlarında çekirdeğe sahiptir. Zeytin özünde epikarp ya da kabuk, mesokarp ya da meyve eti ve endokarp ya da çekirdek olmak üzere 3 ana kısımdan oluşmaktadır. Epikarp (kabuk) vaks ile kaplanmıştır ve büyüme sürecinde kabuk rengi açık yeşilden mora ve kahverengi ya da siyaha döner. Yumuşak, etli mesokarp, toplam meyve ağırlığının %84-90'ını içerirken, tohum veya çekirdeği içeren endokarp (çekirdek)meyve ağırlığının %13-30'u aralığında değişiklik gösterebilir.Zeytin meyvesinin ağırlığı 2-14 g aralığındayken bazı türlerin ağırlığı 20 g kadar da olabilmektedir (Boskou ve ark. 2006, Niaounakis ve ark. 2006, Ghanbari ve ark. 2012). Zeytini oluşturan ana kısımların bileşimleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Zeytin dalı

Zeytin ağacı (*olea europaea*), zeytin yağı ve sofralık zeytin üretimi için yaygın şekilde yetiştirilmekte olup, önemli bir ekonomik etkiye sahiptir. Zeytin gelişirken çok sayıda fiziksel ve kimyasal değişiklikler oluşmakta olup bu değişikliklerin çoğu sofralık zeytin

ve zeytinyağı için oldukça önemlidir. Bu değişiklikleri bitki çeşidi, meyve olgunluğu, sulama şekli ve çevresel faktörlerler (coğrafi bölge, toprak kalitesi, yetiştiricilik tipi, yağışlar vb.) etkilemektedir. Örneğin, yağ asidi ve fenolik profildeki değişiklikler zeytinyağının kalitesini, duyuşsal ve besinsel özelliklerini etkilemektedir (Menz ve ark. 2010).

Çizelge 2.1. Zeytin ana kısımlarının bileşimleri (Azbar ve ark. 2004a)

Bileşenler	Posa (%)	Çekirdek (%)	Tohum (%)
Su	50-60	9,3	30
Yağ	15-30	0,7	27,3
Azot içeren bileşikler	2-5	3,4	10,2
Şeker	3-7,5	41	26,6
Selüloz	3-6	38	1,9
Mineraller	1-2	4,1	1,5
Polifenoller (aromatik bileşikler)	2-2,25	0,1	0,5-1
diğerleri	-	3,4	24

2.2. Zeytinciliğin Dünyada ve Türkiye'deki Durumu

Dünyada zeytin yetiştiriciliğinin %90'lık kısmı Akdeniz havzasında, geriye kalan bölümü ise Latin Amerika ülkelerinde yapıldığı görülmektedir. Dünyada yaklaşık 9 milyon hektarlık alanda 900 milyon zeytin ağacından yaklaşık olarak 17 milyon ton dane zeytin üretilmektedir. Dünyada sofralık zeytin üretiminin son beş yıllık sezon ortalamasına bakıldığında 2,87 milyon ton civarında olduğu görülmektedir. Dünyada en büyük zeytin üretici ülkeleri sıralandığında ise, İspanya, İtalya, Yunanistan, Tunus, Suriye ve Türkiye'dir. Üretimde AB ülkelerinin oranı yıllara göre farklılık gösterirken ortalama % 65 seviyelerindedir. AB ülkeleri arasında başı İspanya çekmekte olup onu İtalya ve Yunanistan takip etmektedir. İspanya'nın AB üretimdeki payı ise % 55 mertebelerindedir. Ayrıca son yıllarda Avustralya, Japonya ve Arjantin gibi ülkelere de zeytin üretimine başlanılmıştır (Anonim 2016).

Dünya sofralık zeytin üretimi Çizelge 2.2.'de sunulmuş olup, Türkiye Dünya sofralık zeytin üretiminde 3.sıra konumundadır.

Çizelge 2.2. Dünya zeytin üretimi (Anonim 2017a)

Zeytin üretimi (bin ton)	2012/13	2013/14	2014/15	2015/16	2016/2017	2017/2018 (öngörü)
Mısır	453	400	450,5	335,5	500	650
İspanya	491	572,2	555,6	601	596,1	521,5
Cezayir	175	208	233,5	221	293	280
Türkiye	410	430	390	397	400	455
Yunanistan	197	130	249	194	180	235
İtalya	76	69,3	42	66	39,9	48
Suriye	134	120	75	150	190	100
Fas	100	120	100	120	110	120
Peru	57,5	110	40,5	56	71	70
İran	48	67,5	68	60,5	75,5	70
Arjantin	60	140	120	73	95	105
AB ülkeleri toplam	780,7	793,9	868,1	886,5	837,5	826,5
Dünya genel toplamı	2512,5	2660,5	2581,0	2576,5	2829,5	2953,0

Dünyada zeytin yağı üretim miktarları Çizelge 2.3.'de verilmiştir. Çizelge 2.3'e göre AB ülkeleri arasında zeytinyağı üretiminde en büyük hacmin İspanya'ya ait olduğu görülmektedir. İspanya'yı İtalya ve Yunanistan takip etmektedir. Uluslararası Zeytin Konseyi'nden (UZK) alınan bu bilgilere göre ülkemiz için 2017-2018 yılı için zeytinyağı üretimi 287 bin ton olarak öngörülmüştür.

Çizelge 2.3. Dünya zeytinyağı üretimi (Anonim 2017a)

Zeytin yağı üretimi (bin ton)	2012/13	2013/14	2014/15	2015/16	2016/2017	2017/2018 (öngörü)
İspanya	618,2	1781,5	842,2	1403,3	1286,6	1090,5
Fransa	5,1	4,8	1,9	5,4	2,8	4,5
Yunanistan	357,9	132,0	300	320	195	300
İtalya	415,5	463,7	222,0	474,6	182,3	320
Portekiz	59,2	91,6	61,0	109,1	69,4	78,8
AB ülkeri toplam	1461,5	2482,5	1434,5	2324,4	1747,6	1805,2
Türkiye	195	135	160	150	177	287
Tunus	220,0	70,0	340,0	140	100	220
Suriye	175,0	180,0	105,0	110	110	100
Fas	100,0	130,0	120,0	130	110	140
Cezayir	66,0	44,0	69,5	82	63	80
Arjantin	17,0	30,0	30	24	21,5	37,5
Dünya genel toplamı	2401,5	3252,0	2458	3176,5	2539	2894

Dünyada zeytinyağı tüketim verileri değerlendirildiğinde, AB ülkelerinin üretim miktarlarıyla orantılı olacak şekilde ilk sırada aldığı görülmektedir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Dünya zeytinyağı tüketimi (bin ton), (Anonim 2017a)

Ülke	2012 / 13	2013 / 14	2014 / 15	2015 / 16	2016 / 17	2017 / 18 (öngörü)
AB	1621,4	1730,9	1604,7	1615,0	1463,1	1549
ABD	287,0	301,5	295	321	315	315
Türkiye	150,0	105,0	125	116	155	170
Suriye	160,5	170,5	126,0	104	110	100
Fas	129,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0
Avustralya	37,0	37,0	37,0	42	45	45
Brezilya	73,0	72,5	66,5	50	59,5	60
Toplam	2989,0	3075,5	2916	2979,5	2803	2954

TÜİK verilerine göre ülkemizde bulunan zeytin ağacı ve kullanım amacına göre adetleri Çizelge 2.5.'de verilmiştir. Türkiye'de üretilen zeytinlerin önemli miktarının zeytinyağı eldesinde kullanıldığı görülmektedir.

Çizelge 2.5. Türkiye zeytin ağacı ve üretim miktarları (Anonim 2017b)

Ağaç Sayısı (Bin)				Üretim (Ton)		
Yıl	Toplam	Meyve Veren	Meyve Vermeyen	Toplam	Sofralık	Yağlık
2012	157 061	120 821	36 240	1 820 000	480 000	1 340 000
2013	167 030	129 161	37 869	1 676 000	390 000	1 286 000
2014	168 997	140 712	28 285	1 768 000	438 000	1 330 000
2015	171 992	144 760	27 232	1 700 000	400 000	1 300 000
2016	173 785	147 430	26 355	1 730 000	430 000	1 300 000
2017	174 594	148 263	26 331	2 100 000	460 000	1 640 000

Ülkemizde zeytin üretim bölgelerinin haritalandırılması Şekil 2.2’de, 2017 yılına ait yağlık zeytin üretimine ait veriler Çizelge 2.6.’da, sofralık zeytin üretimine ait veriler ise Çizelge 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.2.Türkiye zeytin üretim bölgeleri (Savran, 2017)

Çizelge 2.6. 2017 yılı Türkiye yağlık zeytin üretimi (Anonim 2017b)

Bölge	Ürün adı	Yıl	Toplu meyveliklerin alanı (dekar)	Üretim (ton)	Ağaç başına ortalama verim (kg)
Antalya	Zeytin (Yağlık)	2017	110 028	70 290	28
Aydın	Zeytin (Yağlık)	2017	1 282 169	392 196	22
Balıkesir	Zeytin (Yağlık)	2017	690 143	221 436	26
Gaziantep	Zeytin (Yağlık)	2017	399 010	15 435	2
Hatay	Zeytin (Yağlık)	2017	418 835	139 554	14
Manisa	Zeytin (Yağlık)	2017	345 889	145 666	31
Mersin	Zeytin (Yağlık)	2017	260 908	105 478	22
Muğla	Zeytin (Yağlık)	2017	949 040	196 180	13
Çanakkale	Zeytin (Yağlık)	2017	304 889	61 722	14
İzmir	Zeytin (Yağlık)	2017	865 582	164 756	11

Çizelge 2.6. ve Çizelge 2.7.'deki 2017 yılına ait veriler değerlendirildiğinde zeytinin en çok Ege, Akdeniz kıyıları, Marmara ve Güneydoğu Anadolu Bölgesinin batı kesimlerinde yetiştiği görülmektedir. Yağlık zeytin üretiminde Aydın başı çekerken, sofralık zeytin üretiminde Bursa önemli bir paya sahiptir.

Çizelge 2.7. 2017 yılı Türkiye sofralık zeytin üretimi (Anonim 2017b)

Bölge	Ürün adı	Yıl	Toplu meyveliklerin alanı (dekar)	Üretim (ton)	Ağaç başına ortalama verim (kg)
Adana	Zeytin (Sofralık)	2017	47 887	4809	6
Antalya	Zeytin (Sofralık)	2017	56 028	3845	3
Aydın	Zeytin (Sofralık)	2017	253 430	63 182	14
Balıkesir	Zeytin (Sofralık)	2017	129 180	32 764	15
Bursa	Zeytin (Sofralık)	2017	435 938	92 706	8
Hatay	Zeytin (Sofralık)	2017	90 891	7640	3
Manisa	Zeytin (Sofralık)	2017	644 055	121 066	9
Mersin	Zeytin (Sofralık)	2017	123 827	37 391	15
Osmaniye	Zeytin (Sofralık)	2017	85 802	6678	3
İzmir	Zeytin (Sofralık)	2017	105 174	24 752	16

2.3. Zeytinin Hazırlanması ve Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Zeytin meyvesi, zeytin endüstrisinde zeytinyağı üretiminin başlamasında ilk adımı oluşturmaktadır. Proses verimi ve yağın kalitesinde hasat alma ve taşıma oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Zeytinlerin yağ değirmeni için optimum koşullara eriştiği düşünüldüğünde zeytinden yağ eldesi için gerekli adımlara geçilebilmektedir.

2.3.1. Ön İşlemler

Zeytinyağı üretiminde sonraki adımın belirlenebilmesi için giren zeytin meyvesinin karakterinin bilinmesi gerektiğinden meyve kabul süreci oldukça önemli bir aşamadır. Meyve havuzlarının nasıl yönetileceğinin planlanması açısından görsel değerlendirme yapılmalıdır.

Zeytinin temizlenmesi aşamasında zeytinden daha düşük yoğunluktaki yabancı maddeler, zeytin dalları ve yaprakları temizlenir. Bu temizlik meyvelerin üzerinden hava akımı geçirilmesiyle sağlanır. Zeytinler sonra yıkanır, temizlenir ve ambar silosunda öğütülünceye kadar muhafaza edilir. Uzun beklemler sonrasında meyveler kendiliğinden hidroliz, enzimatik aktivite ya da mikroorganizma gelişimiyle yağın kalitesini azaltacak bazı değişimler gösterir (Camera ve ark. 1978, Uceda ve ark. 2006). Depolama sürecinin negatif etkilerini azaltmak için yüksek maliyetli oluşu endüstriyel uygulamayı kısıtlasa da hasat sonrası düşük sıcaklıkta depolama gibi teknikler uygulanmaktadır (Garcia ve ark. 1996, Uceda ve ark. 2006).

2.3.2. Zeytin Hamuru Hazırlama

Zeytin hamuru hazırlama meyve öğütme ve hamur yoğurma olmak üzere iki aşamaya ayrılabilir. Meyve öğütmenin ana amacı, bitki dokularını kırarak mezokarp hücreleri içinde ihtiva edilen yağ damlacıklarını serbest bırakmaktır. Pres sisteminde genellikle taş değirmenler kullanılmış ve silindirik ya da kesik koni şeklinde taşlar granit taban üzerinde döndürülmüştür. Günümüzde ise bu sistem bazı avantajlara sahip olsa da düşük kapasitesi ve büyük alan gerekliliği sebebiyle kullanılmamaktadır.

Günümüzde ezme işlemi metal öğütücüler ile yapılır ve çekiçli öğütücüler tek ya da çift elek ile donatılmıştır. Disk öğütücüler meyve ezmenin bitiricileri olarak kullanılır. Bu aşama optimal olmayan ezme seviyesi, bu adıma su eklenmesi hatta küçük boyutta elek kullanılmasıyla üretilen emülsiyonları önlemek için oldukça önemlidir. Öte yandan ezme seviyesi iyi proses verimi elde edilmesi için esastır.

Zeytin hamurunun malaksasyonu (yoğurma), meyve öğütme sırasında açığa çıkan yağ damlacıklarının grup yağ damlacıkları oluşturarak hamurdan daha kolay ayrılmasını sağlamak için uygulanır. Yağlı faz mekanik malaksasyon ile büyük damlalar içindeki yağ birleşimini arttırıp, yağ/su emülsiyonunu kırarak ayrılmayı sağlamaktadır. Isıtma ile

yağ viskoziteyi düşürüp, yağ damlacıklarının grup haline gelmesine yardımcı olarak zeytin hamuru yoğurma süreci geliştirilebilirken hamur içindeki enzimatik aktivite arttırılır. Bu işlem, eğik kanatlar ya da spiral şekilli parçalar ile hamuru karıştırıp kesme etkisi veren termo-mikser kurulu tek ya da daha fazla malaksasyon konteynerında gerçekleştirilir.

Deneysel sonuçlara göre yoğurma zamanının sıcaklıkla ilişkili olduğu görülmüştür. Minimum zamanın 60-90 dakika aralığında olduğu söylenilebilir (Uceda ve ark. 2006).

2.3.3. Katı-Sıvı Faz Ayrımı

Zeytin ve oluşturulan zeytin hamuru yağ, su ve kuru madde olmak üzere üç ana komponentten oluşmaktadır. Bu aşamadaki amaç yağı diğer bileşenlerden ayırmaktır.

Doğal süzme yönteminin çok yavaş olması ve fermente parçacıklar ve meyve-su karışımının yağ ile uzun süre temasta kalması sebebiyle yağ kalitesi açısından en kötü metot olduğu düşünülmektedir (Vossen 2005).

Hızlı bir ayrılma sağlamak amacıyla hiçbir basınç veya güç uygulanmayan, seçici filtrasyon olarak bilinen bu yöntem ile en iyi kalitedeki yağ üretilmektedir. Bu sistem öğütme ve yoğurma işlemleri sonrası görülen serbest yağın ekstraksiyonu işlemidir. Arta kalan yağ sıkma veya santrifüj sistemi ile ekstarkte edilmektedir. Seçici filtrasyon zeytin hamurundaki sıvı faz ile paslanmaz çelik plaka arasındaki yüzey gerilimindeki farklılıklara dayanır. Yağ daha düşük bir yüzey gerilimine sahiptir ve metal yüzeyle zeytin hamuru temas ettiğinde metal yüzey yağ filmi ile kaplanır. Bu prensip 20. yüzyılın sonlarında Miguel Prado y Lisboa, Marques de Alcapulco tarafından tanımlanmıştır (Uceda ve ark. 2006). Fakat, seçici filtrasyon prosesinin işletilmesi oldukça karışıktır ve elde edilen kalite farkı için harcanan eforun değmeyeceği düşünülmektedir (Vossen 2005).

Pres sistemi (kesikli), hamur katmanlarını kolayca yığın hale getirmekte ve basınç altında yağ ve meyve-su karışımını keçe filtre boyunca iterek katı parçacıkların ayrılmasını sağlamaktadır. Bu proseste filtrenin temiz tutulması büyük problem yaratmaktadır.

Santrifüj dekantörler yatay eksen etrafında yaklaşık 3000 rpm ile döner ve yağı, meyve-su ve katıdan ayırmak için gerekli gücü oluştururlar. Paslanmaz çelik silindirin içinde

sürekli akışı sağlayan bir burgu bulunur ve oldukça verimli bir sistemdir. Üç fazlı dekantör ya da horizontal santrifujde suda çözünür bileşenleri (polifenoller) seyreltmek için proses ekstra su gerektirir. Bu proseste hamur üç ayrı faza ayrılır (yağ, atıksu ve katı kısım) ve yüksek miktarda atıksu oluşturur.

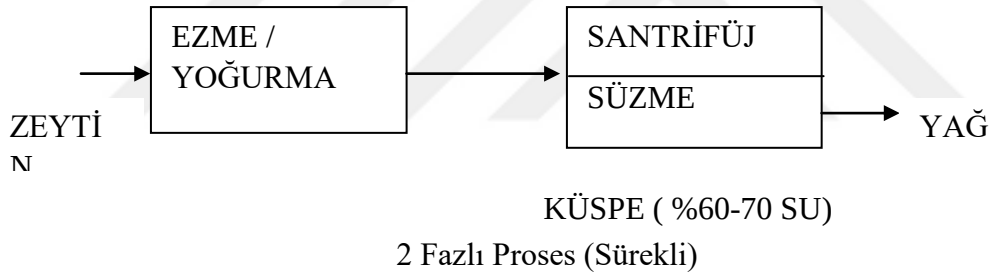
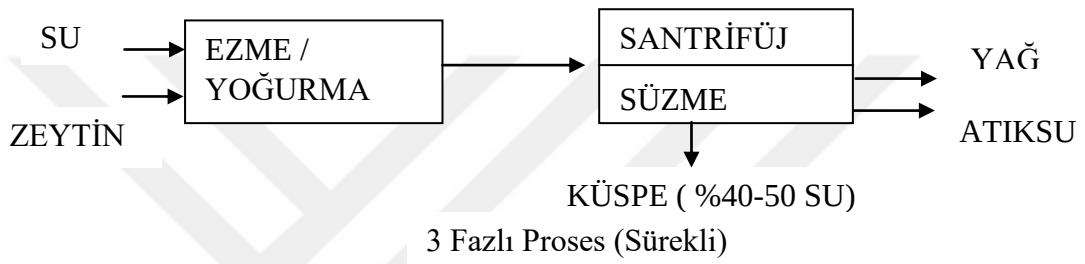
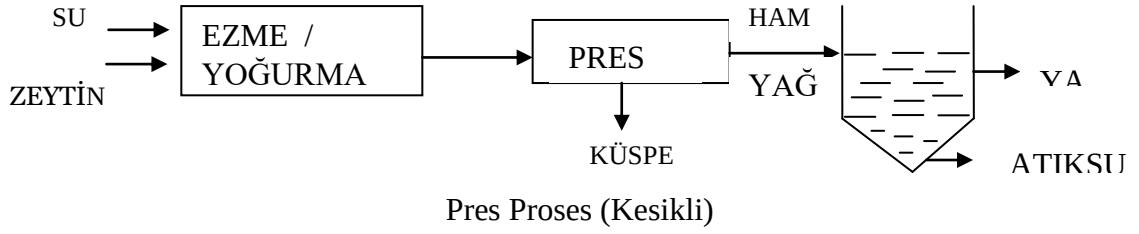
İki fazlı sistem dekantör, çoğu durumda ilave su gerektirmez, düşük miktarda atıksu oluşturur ve en önemlisi yağdaki polifenol içeriği seyreltilmez. Zeytin çeşidi ve meyve olgunluğu dekantör tipi seçimini etkileyebilir.

Dünyadaki yağların büyük çoğunluğu santrifuj dekantörler ile yapılır ve eğilim iki fazlı sistem yönündedir. Belirtilen tüm bu yöntemlerin avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.8.'de verilmiştir:

Çizelge 2.8. Ayırma işlemlerinin avantajları ve dezavantajları (Vossen 2005).

Sistem	Avantajları	Dezavantajları
Pres	Düşük enerji kullanımı, düşük maliyet, nispeten daha kuru pirina üretimi	Düşük kapasite, fazla işçilik, filtrelerin temizliğinin zorluğu, daha fazla hamur ve yağın oksijen ile teması
Seçici filtrasyon	Dekantör sisteme göre daha fazla yağ elde edilmesi, eşsiz kaliteli yağ eldesi	Temziliğin ve iyi bakım yapılmasının zorluğu, yağın sadece yarısı çıkartılır, kalite harcanan efor değmeyebilir
3 fazlı dekantör	Nispeten daha kuru pirina, 2 fazlı sisteme göre ekstraksiyon verimini yönetmek daha kolay, devamlı akış	Fazla su kullanımı, suyu ısıtmak için fazla enerji tüketimi, bazı yağlara çok fazla polifenol kaçması, çok fazla atıksu çıkması, iki dikey santrifüj ihtiyacı
2 fazlı dekantör	Karasu oluşmaması, yağın yüksek oranda polifenol içermesi, az su tüketimi, sadece bir dikey santrifüj ihtiyacı	Sıvı oranı yüksek pirina oluşumu, ekstarksiyon veriminin belirlenmesinin zorluğu

Zeytinyağı ayırma prosesleri Şekil 2.3.'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.3. Zeytinyağı ayırma prosesleri (Demicheli ve ark. 1996, Azbar ve ark. 2004a)

Zeytinyağı üretiminde kullanılan pres, 3-fazlı ve 2-fazlı prosesler için yaklaşık girdi-çıktı verileri Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Zeytinyağı üretim proseslerine göre yaklaşık girdi-çıktı verileri (Anonim 2000, Azbar ve ark. 2004a)

Üretim Prosesi	Girdi	Girdi Miktarı	Çıktı	Çıktı Miktarı (kg)
Geleneksel pres prosesi	Zeytin	1 ton	Yağ	~ 200
	Yıkama suyu	0,1 - 0,12 m ³	Katı atık (%25 su + %6 yağ)	~ 400
	Enerji	40-063 kWh	Atıksu (%88 su + katı madde ve yağ)	~ 600
3-fazlı proses	Zeytin	1 ton	Yağ	200
	Yıkama suyu	0,1 - 0,12 m ³	Katı atık (%50 su + %4 yağ)	500 - 600
	Dekantör için kaynak suyu	0,5 - 1 m ³	Atıksu (%94 su + %1 yağ)	1000 - 1200
	Saf olmayan yağ işlemleri için su	~ 10 L		
	Enerji	90 - 117 kWh		
2 - fazlı proses	Zeytin	1 ton	Yağ	200
	Yıkama suyu	0,1 - 0,12 m ³	Katı + atıksu (%60 su + %3 yağ)	800 - 950
	Enerji	< 90 - 117 kWh		

2.4. Zeytinyağı Üretiminden Çıkan Atıkların Özellikleri

Zeytinyağı üretimi zeytin kabuğundan meydana gelen katı kalıntılar ve zeytin karasuyu olarak adlandırılan sıvı kalıntılar olan yan ürünlerin miktarlarına göre karakterize edilir (Caputo ve ark. 2003). Zeytin kabuğu 14-18 MJ/kg aralığındaki oldukça yüksek ısı değeriyle karakterize edilirken, zeytin karasuyu kentsel atıksu kirlilik seviyesinden 25-80 kat daha büyük olan biyolojik ve kimyasal kirlilik akışı gösterir (Schmidt ve ark. 2000, Raggi ve ark. 2000, Caputo ve ark. 2003). Zeytinyağı üretiminde oluşan

karasuyun karakterizasyonunu üretim prosesi etkilemektedir. Karasu genel olarak aşağıda belirtilen özelliklere sahiptir:

- Yoğun koyu kahveden siyaha doğru bir renk
- Zeytine özgü güçlü, asidik bir koku
- Yüksek organik içerik (KOI değeri üç fazlı sistemde 250 g/L) ve KOI/BOI₅ oranı 2,5 - 5 arasında olup düşük biyodegradasyon göstermektedir
- pH değeri 3-5,9 aralığında olup asidik karakter göstermektedir.
- Yüksek konsantrasyonda fenolik bileşikler barındırmaktadır (80 g/L'ye kadar)
- Yüksek katı madde içeriği (toplam katı 20 g/ L'ye kadar)

2 fazlı proses için atıksu özellikleri Çizelge 2.10'da, geleneksel pres prosesi ve 3-fazlı sürekli prosese ait atıksu kompozisyonları ise Çizelge 2.11'de verilmiştir.

Çizelge 2.10. 2-fazlı proseslere ait farklı tip atıksu-katı atık karışımlarının karakteristikleri (Anonim 2000, Azbar ve ark. 2004a)

Parametreler	Atıksu-Katı Atık Karışımı	Çekirdeksiz Karışım Atık	Yağsızlaştırılmış Çekirdeksiz Karışım Atık	400°C’de Kurutulmuş Karışım Atık
pH	5,3 – 5,8	4,87	5,00	5,80
Kül, % ağırlıkça	7,10 – 7,46	7,65	9,12	-
Yağlar, % ağırlıkça	4,34	7,18	6,38	12,48
Proteinler,% ağırlıkça	13,56 -14,80	9,44	8,65	15,96
Şekerler, % ağırlıkça	1,30 – 2,31	1,48	1,21	1,87
Taninler, % ağırlıkça	1,25 – 2,70	2,18	2,61	1,33
Nitrojen, % ağırlıkça	2,48 – 3,16	2,10	1,96	3,08
Alt Isıl Değeri (AID) kcal kg ⁻¹	27,61	15,04	22,45	-

Çizelge 2.11. Pres ve 3-fazlı proseslere ait atıksuların karakteristikleri (Şengül 1991, Azbar ve ark. 2004a)

Parametre	Geleneksel Pres Proses	3-Fazlı Proses
pH	4,5 – 5,0	4,7 – 5,2
Toplam Katılar, %	12	3
Uçucu Askıda Katı Madde, %	10,5	2,6
İnorganik Askıda Katı, %	1,5	0,4
Askıda Katı Madde, %	0,1	0,9
Kimyasal Oksijen İhtiyacı,(g/L)	120 – 130	40
Biyolojik Oksijen İhtiyacı (g/L)	90 – 100	33
Şekerler, %	2 – 8	1,0
Toplam Nitrojen, %	5 – 2	0,28
Polialkoller, %	1,0 – 1,5	1,0
Pektin, Tanin, %	1	0,37
Polifenoller, %	1,0 – 2,4	0,5
Yağ ve Gres, %	0,03 – 10	0,5 – 2,3

Zeytin karasuyunun arıtımının zorlukları başlıca yüksek organik yükü, mevsimsel işletim, yüksek karasal saçılım, uzun zincirli yağ asitleri ve fenolik bileşikler gibi biyolojik parçalanması zor olan organik bileşiklerin varlığıyla ilişkilidir (Tezcan Ün ve ark. 2006). Zeytin karasuyu içerdiği yüksek organik içeriği ve buna bağlı yüksek arıtım maliyetleri sebebiyle dünyanın birçok bölgesinde ciddi çevresel endişe kaynağıdır. Bu atıksuların içinde bulunan potasyum, fosfor ve diğer eser elementlerin tarımda kullanılabilmesi için çalışmalar ve araştırmalar mevcuttur. Ancak, arıtılmayan atıksuların içerisinde bulunan lipitler, tuzluluk ve fenolik bileşikler uzun vadede toprak ve bitkiler üzerinde olumsuz etkiler yaratacağından, doğrudan tarım faaliyetlerinde kullanılmaması gerekliliği unutulmamalıdır.

Karasu alıcı ortama deşarj edilebilmesi için SKKY Tablo 5.5’de (Çizelge 2.12.) gerekli kriterler belirtilmiştir. Bu kriterleri sağlayabilmek için çeşitli arıtma yöntemlerinin uygulanması gereklidir.

Çizelge 2.12. SKKY zeytinyağı üretimi atıksuları için deşarj kriterleri (Anonim 2004)

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

2.5. Zeytin Karasuyunun Arıtımında Kullanılan Yöntemler

Zeytin karasuyunu arıtmak amacıyla birçok farklı prosesler önerilmektedir. Bunlar arasında gölleme ya da doğrudan tarım alanlarına sulama, kompostlama, fiziko-kimyasal metotlar (flokülasyon, koagülasyon, filtrasyon, açık buharlaştırma göletleri ve yakma), ultrafiltrasyon/ters osmoz, kimyasal ve elektrokimyasal arıtma, sayılabilir. Aerobik aktif çamur ve anaerobik parçalama gibi biyolojik arıtma yöntemleri de zeytin karasuyu arıtımında kullanılmaktadır (Tezcan Ün ve ark. 2006).

2.5.1. Zeytin Karasuyunun Fiziksel Metotlarla Arıtılması

Seyreltme, buharlaştırma, sedimentasyon, filtrasyon ve santrifüj gibi basit fiziksel yöntemler atıksu arıtımında kullanılmıştır. Fakat bu yöntemlerden hiçbirisi tek başına zeytin karasuyundaki organik yük ve toksisiteyi kabul edilebilir değerlere düşürmede yeterli değildir (Paraskeva ve ark. 2006).

Nispeten büyük miktarlarda katı maddeler içeren karasuda yüksek verimli bir arıtma için pektinler, proteinler, yağlar ve taninlerden oluşan askıda ve kolloidal kısımların giderimi için literatürde santrifüj, filtrasyon, kil adsorpsiyonu ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi çalışmalar bulunmaktadır.

Buharlaştırma

Pratikte Akdeniz ülkelerinde düşük yatırım gereksinimi ve iklim şartlarının uygunluğu sebebiyle en yaygın bertaraf yöntemi açık havada depolama havuzlarında buharlaştırmadır. Avantajlarının yanında, geniş alan gerektirmesi, kötü koku oluşturmaları, sızma ve böceklerin çoğalması gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır.

Karasuyun buharlaştırılmasıyla çamur üretilmektedir. Buharlaştırma havuzlarında üretilen çamurun çoğunluğu, tarımda ya da yağ içeriğinden dolayı bir ısı kaynağı olarak kullanılabilecek olmasına rağmen, düzenli depolama alanlarına bırakılmaktadır (Roig ve ark. 2006).

Filtrasyon

Karasu içindeki askıda ve koloidal katılar filtrasyon yöntemi ile giderilebilmektedir. Karasuda bulunan askıda ve koloidal madde oranı yüksek olmasına rağmen, filtre pres metodu küçük ölçekli işletmelerde yaygın olarak kullanılmamaktadır. Literatürde filtrasyon işlemi karasuyun arıtımında ön arıtma metodu olarak kullanılmış ve iyi sonuçlar alındığı görülmüştür (Bradley ve Baruchello 1980, Velioğlu ve ark. 1987, Niaounakis ve Halvadakis 2006).

Santrifüj

Santrifüj, zeytinyağının üretim döngüsünde atıkların ön arıtımında ekonomik olarak kullanılabilir ve bu nedenle mikrofiltrasyon gibi diğer tekniklere tercih edilir. Ayrıca santrifüj işleminin basitliği ve prosesin sadece mekanik olarak gerçekleşebilme imkanı (herhangi bir kimyasal değişim olmadan) diğerlerine göre bu tekniğin bir avantajı olarak sayılmaktadır (Turano ve ark.2002). Turano ve ark.(2002) tarafından yürütülen çalışma askıda katıların giderildiği bir ön santrifüj adımı ve santrifüj süpernatantının ultrafiltrasyonunu (UF) içeren adımlardan oluşmaktadır. Santrifüj ve UF kombinasyonu yaklaşık %90'lık bir KOİ azaltması sağlamıştır.

Seyreltme

Su ile seyreltme, genellikle atık su arıtma tekniği olarak kabul edilmemesine rağmen, küçük ölçekli zeytin değirmenleri tarafından benimsenecek ucuz bir düşük bütçeli teknoloji olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle, sulama suyu ile seyreltme de Komilis

ve ark.(2005) tarafından bir karasuyun arıtımında ön-arıtma tekniği olarak görülmüştür. Yüksek oranda su ile seyreltme, seyreltmenin düşük bir oranda tutulduğu zamana kıyasla fitotoksisiteyi düşürdüğü yalpan çalışmada belirlenmiştir.

Sedimentasyon

Sedimentasyon en basit ve fiziksel arıtma teknikleri arasında en çok kullanılan metottur (Al Malah 2000, Yalılı Kılıç 2011). Khoufi ve ark.(2007) yürüttükleri çalışmada elektrokoagülasyondan sonra, askıda katı maddelerin atık sudan ayrılması gerekliliği sebebiyle çökeltme işlemi kullanmıştır. Çalışmada önerilen ön arıtma prosesi çoğu fenolik bileşiğin polimerize edildiği bir ön elektrokoagülasyon aşamasından oluşmakta olup bunu bir çökeltme aşaması takip etmektedir. 3 gün boyunca uygulanan çökeltme işleminden sonra sırasıyla% 76.2 fenolik bileşikler, % 75 bulanıklık ve % 71 AKM, giderimi elde edilmiştir.

Lagünlerde Buharlaştırma

Küçük ve dağınık zeytin değirmeni işletmeleri için en yaygın arıtma ve bertaraf yöntemi lagünlerde doğal buharlaşmadır (Kavvadias ve ark 2010, Diamantis ve ark. 2013). Bununla birlikte lagün performansı, atıksu karakteristiklerinden önemli ölçüde etkilenmektedir ve atıksu içerisindeki katılar ve organikler buharlaşma oranını azaltmaktadır (Jarboui ve ark. 2009, Diamantis ve ark. 2013). Ek olarak, bunlar genellikle geniş derinlikte tasarlanırlar, böylece atıksu buharlaşmasının alana ulaşması zordur. Bu nedenle, karasuyun komşu topraklara, yeraltı sularına, yüzey su kütlelerine ve / veya okyanusa yasadışı olarak ulaşması yaygın bir uygulamadır. Geleneksel açık buharlaşma havuzlarının bir başka önemli problemi tüm yıl boyunca rahatsız edici kokuların oluşmasıdır (Lagoudianaki ve ark. 2003, Diamantis ve ark. 2013). Bununla birlikte, havuzlarda meydana gelen potansiyel biyobozunma mekanizmalarına ve ayrıca sera gazlarının daha fazla üretilmesine ek olarak, anaerobik çürütme yoluyla elde edilebilecek yararlı enerjinin kaybı da göz önünde bulundurulmalıdır (Diamantis ve ark. 2013).

Membran Teknolojisi

Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters osmoz (TO) prosesleri karasuyun şaflaştırılmasında kullanılmaktadır (Akdemir ve ark. 2009,

Castello ve ark. 2010, Coşkun ve ark.2010, Cassano ve ark. 2011, Zirehpour ve ark. 2012). Membran prosesleri atıksu arıtımındaki uygulanabilirlikleri sebebiyle son dönem araştırmalarda önemli bir başlık halini almıştır. Düşük kurulum ve işletme maliyetleri membran proseslerinin kullanımının tercih edilmesini sağlamaktadır. MF ve UF esas olarak ilk arıtımda, NF ve TO ise son arıtımda kullanılmaktadır (Coşkun ve ark. 2010, Zirehpour ve ark. 2012).

Karasuyun içerdiği yüksek AKM içeriği sonrasında uygulanan membran filtrasyon işlemleri için, membrandaki şiddetli kirlenmeyi önleyebilen bir ön arıtma işlemini gerekli kılmaktadır. Fiziksel- fiziko-kimyasal ve biyolojik metotlar ya da bunların kombinasyonu gibi farklı ön arıtma metotları uygulanmaktadır. Süzme işlemi, tek başına ya da diğer yöntemler ile kombinasyon halinde katı içeriği azaltmak için uygulanan en yaygın yöntemdir (Bazzarelli ve ark. 2015).

Bazzarelli ve ark.(2015) yaptıkları çalışmada takip eden MF ve UF prosesleri için karasuyun daha uygun olmasını sağlamak ve tüm AKM gideriminin giderilmesinin uygulanan ön arıtım ile bağlantılı olduğunu göstermiştir.

2.5.2. Zeytin Karasuyunun Kimyasal Metotlarla Arıtılması

Kireç, alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), demir klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve demir sülfat (Fe_2SO_4) gibi maddeler koagülant olarak karasu arıtımında kullanılmaktadır. Ayrıca inorganik maddeler ile koagülasyon karasu arıtımında bir ilgi uyandırır da, inorganik koagülant ve poli-elektrolitlerin birlikte kullanımıyla ön şartlandırmaya ilişkin bilgi eksikliği göze çarpmaktadır (Ginos ve ark. 2006).

Kireç kimyasal arıtmada kullanılan alüminyum sülfat, demir klorür, magnezyum sülfat gibi kimyasallara göre daha ucuz ve kolay temin edilebilmektedir. Aktaş ve ark. (2001) tarafından kireç kullanılarak yapılan arıtma sonucunda atıksu numunelerinin KOİ değerlerinde pres metoduyla %41,5 , santrifüj metoduyla ise %46,2 oranında giderme verimi elde etmişlerdir. Diğer parametrelerdeki giderim değerleri ise pres ve santrifüj metodu için sırasıyla toplam katı madde %29,3-46,9, uçucu katılar %41,2-53,2, yağ-gres %94,9-95,8, polifenol %73,5-62 , uçucu fenoller %38,4-32, nitrojenli bileşikler %60,5-80,1 şeklindedir.

Boukhoubza ve ark.(2009) tarafından yürütülen kimyasal arıtma çalışmasında öncelikle numunelerin pH değerleri 12'ye ulaşana kadar farklı konsantrasyonlarda kireç ilave edilmiştir. %1'lik kireç konsantrasyonunda KOİ %72, AKM %73 ve polifenoller %60 oranında giderilmiştir. Kireç konsantrasyonu %2 olarak uygulandığında KOİ, AKM ve polifenollerde sırasıyla %71, %59 ve %63 giderim sağlanmıştır. Koagülasyon ile kirleticilerin gideriminde kirecin önemli bir kapasiteye sahip olduğu görülmektedir. Ancak %10 ve %15 gibi yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında KOİ verimi sırasıyla %50 ve %28 oranlarına düşmektedir. Çalışmanın devamında %6'lık kireç uygulanan karasuya farklı konsantrasyonlarda kalsiyum hipoklorit ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) ilave edilmiş ve etkileri değerlendirilmiştir. ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$)'in artan konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ veriminin %13,3-97,2 ve AKM giderim veriminin de %15,25-98,1 aralığında arttığı görülmüştür.

Azbar ve ark. (2008) karasu üzerine yaptıkları çalışmada asit kraking sonrasında elde edilen numuneleri kullanmışlardır. Alum, demir klorür ve demir sülfat koagülantları öncesinde yapılan çalışmalar sonucu belirlenen optimum pH değeri olan 7'e uygulanmıştır. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunun artmasıyla KOİ (%24-27), TOK (%31-35) veya toplam fenol konsantrasyonlarının (%17-19) gideriminde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Renk giderimi açısından en iyi kimyasalın $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ olduğu görülmüştür. Alüminyum tuzu konsantrasyonu 0,5 g/L'den 6g/L'ye yükseltildiğinde KOİ giderimindeki artış sırasıyla (%21, %32, %47) iken, toplam fenol gideriminde önemli ölçüde değişim gözlemlenmemiştir (%18, %25 ve %27). Toplam fenol gideriminde en iyi sonuç demir sülfat kullanıldığında elde edilmiştir (%36, %42 ve %53). Demir sülfat dozunun arttırılmasıyla TOK giderimi sırasıyla %27i %34 ve %26 iken KOİ giderimi %40, %39,7 ve %30 ve renk giderimi %40, %30 ve %31 şeklindedir.

2.5.3. Zeytin Karasuyunun Biyolojik Metotlarla Arıtılması

Kimyasal çöktürme, adsorbsiyon, buharlaştırma, ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı ile ana kirleticilerin gideriminde yüksek verim elde edildiği görülmektedir (Kestioğlu ve ark. 2005a, Belaid ve ark. 2006, Chiavola ve ark. 2014). Fakat tek başına bu prosesler atıksu deşarjı veya yeniden kullanımı için daha dar gereksinimleri

karşılayabilmektedir. Fiziksel ve kimyasal sistemlerin biyolojik prosesler ile kombinasyonu daha etkili görülmektedir (Bettazzi ve ark. 2006, Chiavola ve ark. 2014).

Lignin benzeri bir yapıya sahip fenoller gibi kompleks bileşikler parçalayabilme kapasiteleri sebebiyle zeytin karasuyunun arıtımı için en uygun organizma olarak beyaz-çürük mantar (Phanerochaete türleri ve Pleurotus türleri gibi) kullanılmaktadır (Beldrian 2006, Aytar ve ark. 2013, Nogueria ve ark. 2015). Karasuyun biyota toksisitesinin neden olduğu sınırlamaların üstesinden gelmek için mantarla temas etmeden önce bir seyreltme adımı veya ön işleme tabi tutulması gerekmektedir (Scott ve ark. 1995, Mantzavinos ve ark. 2005, Nogueria ve ark. 2015).

Biyolojik arıtma metotları ile BOİ ve KOİ konsantrasyonları düşürülebilmekte, organik ve fosfor, azot ve amonyum bileşikler gibi inorganik askıda katı maddelerin giderimine olanak sağlanmaktadır. Anaerobik arıtma her ne kadar yüksek giderim verimi, daha az çamur üretme (üretilen çamur miktarı aerobik arıtmaya göre 20 kat daha düşüktür), düşük alan gereksinimi gibi avantajlara sahip olsa da hem anaerobik hem aerobik prosesler arıtmada kullanılabilir (Caputo ve ark. 2002). Biyolojik arıtma metotları çevre dostu, güvenilir ve düşük maliyetli olarak kabul edilir (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006).

2.5.3.1. Anaerobik Arıtma

Anaerobik arıtma, aerobik mikroorganizmalara göre daha düşük büyüme oranına sahip bakteri ve bir dizi mikroorganizma tarafından yürütülmektedir. Anaerobik prosesin ana adımları hidroliz, asitojen, metojen ve son olarak en önemli adım olarak kabul edilen anaerobik evredir.

Anaerobik arıtma prosesi arıtma metotları arasında en popüler metottur. Anaerobik arıtmada enerji ihtiyacı düşüktür, az çamur üretilir ve son aşamada enerji üretiminde kullanılan metan gazı oluşturarak enerji geri kazanımına olanak verir (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006).

Ergüder ve ark.(2000) tarafından yapılan çalışmada karasuyun anaerobik arıtılabilirliğini belirlemek için Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) testleri yürütülmüştür. BMP testlerinde farklı KOİ konsantrasyonlarına sahip karasu

numunelerinin metan gazı üretimleri incelenmiştir. Sonuçlar anaerobik arıtma ile yüksek giderim verimlerinin elde edilebildiğini (%85,4-%93,4) ve 1L karasudan anaerobik arıtım ile $57,1 \pm 1,5$ l metan gazı oluşabildiğini göstermiştir. Numunelerin günlük gaz üretiminin maksimum olduğu değere ulaşması için geçen iklimlendirme süresi KOİ değeri en düşük olan numunede en kısa sürede olduğu ve yine bu numunede KOİ gideriminin maksimum olduğu görülmüştür (%93,4).

Azbar ve ark.(2008) yaptıkları çalışmada yüksek konsantrasyonda fenolik bileşik içeren karasuyun arıtımını kimyasal ön işlemlerin ardından uygulanan anaerobik biyolojik arıtma ile incelemişlerdir. Karasuya asit kraking ve takiben koagülasyon-flokülasyon prosesleri sırasıyla alüm, demir sülfat ve demir klorür koagülantları kullanılarak uygulanmıştır. Yapılan çalışmada karasuyun biyolojik olarak parçalanabilirliğinin uygulanan ön arıtma ile arttırıldığı görülmüştür. Karasuyun kimyasal ön arıtma sonrası parçalanmasında alum kullanımıyla biyogaz üretiminde %80'in üzerinde artış gözlemlenmiştir. Karasu arıtımında en fazla biyogaz üretimi ve anaerobik parçalanabilirlikte artış ön arıtmada alüm kullanıldığında sağlanmıştır.

2.5.3.2.Aerobik Arıtma

Aerobik biyolojik arıtma yüksek verimliliklere ulaşmasına rağmen sürekli olarak sağlanan mekanik havalandırmanın yüksek maliyeti sebebiyle sınırlanmaktadır (Tziotzios ve ark. 2007, Hamdi 1996). Spesifik herhangi bir tür eklenmeden karasuda doğal olarak bulunan mikroorganizmaların kullanımıyla ön arıtma olarak aerobik arıtmanın kullanımı mevcut çalışmalarda raporlanmaktadır. Yüksek oranlarda polifenol ve organik madde giderim oranlarına ulaşan bu teknik birçok araştırmacı tarafından uygulanmıştır (El Hajjouji ve ark. 2008, Michailides ve ark. 2011, Gonzalez ve Cuadras 2015). Gonzalez ve Cuadras (2015) tarafından yürütülen çalışmada karasuyun anaerobik olarak arıtılmasına, aerobik ön arıtmanın etkisi incelenmiştir. Havalandırma işlemi herhangi bir aerobik bakteri ilave edilmeden, enjekte edilen hava ile karasuda bulunan aerobik mikroorganizmaların büyümelerinin aktive edildiği kesikli modda (parti halinde) yürütülmüştür. Havalandırmadaki ilk günün sonunda polifenol konsantrasyonları %56 azalmıştır. Artan şekilde havalandırma işlemine devam edildiğinde %7 ile %10 aralığında günlük giderim ile 7.günde doruk değere ulaşarak %90'lık bir polifenol giderimi gözlenmiştir. Havalandırma işleminin 5 ve 7.günlerinde

Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (TKOİ) sırasıyla %18 ve %21 oranlarında azalmıştır. Çalışmada aerobik olarak ön arıtılmış atıksuya anaerobik arıtım uygulandığında elde edilen sonuçlar neticesinde ekonomik olarak fizibil bir çalışma olduğu ve bu şartlarda yatırımın geri dönüş süresinin 6 yılı bulmayacağı belirtilmiştir.

2.5.4.Zeytin Karasuyunun Doğrudan Toprağa Uygulanması

Pek çok araştırmacı karasuyu doğrudan toprağa uygulamış, pozitif ve negatif etkiler gösteren organik bir gübre olarak test etmişlerdir. Potasyum kaynağı yüksek besin konsantrasyonu ve toprak iyonlarını harekete geçirme potansiyeli gibi olumlu etkilerin yanı sıra, yüksek mineral tuz içeriği, düşük pH ve fitotoksik bileşiklerin özellikle de polifenollerin varlığı gibi olumsuz etkileri de bulunmaktadır (Parades ve ark. 1999, Roig ve ark. 2006).

Lagünlerde Depolama

Depolama alanları, atık bertarafının en yaygın şeklidir ve atık yönetimi hiyerarşisinin son aşamasıdır. Diğer arıtma / bertaraf alternatiflerinden göreceli olarak daha ucuz olan düzenli depolama alanları, yalnızca ABD, Avustralya, İngiltere ve Finlandiya gibi sanayileşmiş ülkeler tarafından değil, aynı zamanda gelişmekte olan ülkeler tarafından da kullanılmaktadır. Dünyanın birçok yerinde düzenli depolama alanları azalırken, kapanan binlerce tesise ilave diğerleri de önümüzdeki 10–30 yılda kapanmış olacaktır (Laner ve ark. 2012, Diamantis ve ark. 2013).

Sızıntı suyu üretimi ve yönetimi, düzenli depolama alanlarının çevre işleyişi ile ilgili önemli sorunlardan biridir (Tatsi ve Zouboulis 2002, Diamantis ve ark. 2013). Depolama-sızıntı sorunlu olması nedeniyle (yüksek COD, tuzluluk ve yüksek COD / BOD oranına bağlı olarak düşük biyo-bozunabilirlik vb.) deşarj edilmeden önce arıtılmalıdır. En yaygın ve uygun maliyetli tedavi metodu, gerekli ön arıtma ile birleştirilmiş aktif çamurdur (Renou ve ark. 2008, Diamantis ve ark. 2013).

Depolama lagünündeki atık su, tüm yıl boyunca işletilen kompakt bir anaerobik çürütücüye beslenir. Çürütücü tercihen mezofilik koşullar altında çalıştırılan biyokütle geri dönüşümü (temas işlemi) ile sürekli karıştırılmış bir tank reaktörüdür. Anaerobik çürütücüye beslenmeden önce, karasu su ile istenen KOİ konsantrasyonlarına

seyreltilir. Seyreltme suyu, depolama sahasının yeraltı suyu izleme kuyularından elde edilir. Anaerobik atık, ya tek başına ya da depolama sahası sızıntı devridaimiyle birlikte, atık topraklarına ya da atık madde şeklinde atılır (pompalanır) (Diamantis ve ark. 2013).

2.5.5. Zeytin Karasuyunun İleri Arıtma Metotlarıyla Arıtılması

2.5.5.1.İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) bütünüyle organik substratların fotoliz ya da hidroksil radikali reaksiyonu ile organik radikallerin oluştuğu oksidatif parçalanma reaksiyonlarına dayanır. Daha sonra bu radikal ara ürünler, çözülmüş oksijen tarafından ve peroksil radikalleri ile peroksitlerin liderliğinde tam parçalanma reaksiyonunu pekiştirmek ve sonunda da mineralizasyonu tamamlamak için hapsedilirler. Organik kirleticilerin UV ışınları ve oksidantların (H_2O_2 , O_3 vb.) birleşimi ile oksidasyonu çoğu durumda hidroksil radikallerinin oluşumu ve onu izleyen reaksiyonu ifade etmektedir. Yaygın olan oksidantların oksidasyon potansiyelleri Çizelge 2.13'de verilmiştir ve Flor'dan sonra en güçlü oksitleyicinin 2.8 V ile hidroksil radikali olduğu görülmektedir (Legrini ve ark. 1993).

Çizelge 2.13. Çeşitli oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Hager ve ark. 1990, Legrini ve ark. 1993)

Oksidan	Oksidasyon potansiyeli (V)
Flor	3,03
Hidroksil radikali	2,80
Oksijen atomu	2,42
Ozon	2,07
Hidrojen peroksit	1,78
Peroksit radikali	1,70
Permanganat	1,68
Hipobrom asidi	1,59
Klor dioksit	1,57
Hipokloröz asit	1,49
Hipiodik asit	1,45
Klor	1,36
Brom	1,09
İyot	0,54

Hidroksil radikali (HO[•]), ozon (O₃) ve hidrojen peroksit (H₂O₂)'e göre daha hızlı reaksiyona giren, arıtma maliyetlerinin yanında sistem boyutunu da düşüren kuvvetli, seçici olmayan kimyasal oksidanttır (Loraine ve Glaze 1992, Yalılı Kılıç 2011).

İleri oksidasyon proseslerine ait sınıflandırma Çizelge 2.14.'de verilmiştir:

Çizelge 2.14. İOP'nin sınıflandırılması (Litter ve Quici 2010)

Fotokimyasal Olmayan İOP'leri	Fotokimyasal İOP'leri	
	Proses	Işınlama Dalga Boyu Aralığı (λ/nm)
Alkali ozonlama (O ₃ / HO [•])	Vakum ultraviyole su fotolizi(VUV)	< 190
Hidrojen peroksit ile ozonlama (O ₃ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂	< 280
Fenton prosesi (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	UV/O ₃	280-315
Elektrokimyasal oksidasyon	Foto-fenton (PF)	UV-Vis 450'e kadar
γ-radyoliz ve elektron-demeti irradyasyonu	Sıfır değerlikli demir+UV	UV aralığı
Termal olmayan plazma	TiO ₂ kullanılarak heterojen fotokataliz(HP)	UV : 380-400'e kadar

2.5.5.1.1.Fotokimyasal Olmayan Homojen İOP'leri

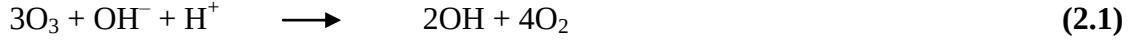
Işık enerjisi kullanılmadan hidroksil radikallerinin oluşması için dört tane iyi bilinen metot mevcuttur. Yöntemlerden ikisi ozon içeren reaksiyonlardır. Ozunun kullanıldığı bu iki yöntemin birinde, katalist olarak Fe²⁺ iyonları kullanılmaktadır. Bu yöntemler; yüksek (pH >8,5)'da ozonlama, ozon ile hidrojen peroksit, ozon+katalist ve fenton prosesidir (Munter 2001).

Yüksek pH'da Ozonlama

pH arttıkça ozonun sudaki ayrışma oranı da artar. Örneğin pH =10'da ozonun sudaki yarı ömrü 1 dakikadan daha az olabilmektedir.

Hidroksit iyonları ve ozon arasındaki reaksiyon süper-oksit anyon radikali O₂⁻ ve hidrojen peroksit radikalinin HO₂ oluşumuna yol açar. Ozon ve süper oksit anyon radikali arasındaki reaksiyon ile hızlı şekilde ayrışarak OH[•] radikali veren ozonid anyon

radikali O_3^- oluşur. Özetle denklem 2.1’de görüleceği üzere üç ozon molekülü iki $OH\cdot$ radikali oluşturur (Gottschalk ve ark. 2000, Munter 2001) :



Ozon - Hidrojen Peroksit Prosesi (O_3/H_2O_2)

Ozon su ve atıksu arıtımında, tek başına kullanımına göre daha verimli olması adına farklı proses ve ajanlar ile kullanılabilir. Çalışmalar hidrojen peroksitin atıksu arıtımında ozonun organik madde giderim verimliliğini arttırdığını göstermektedir (Glaze ve ark. 1987).

O_3/H_2O_2 prosesinde H_2O_2 hidroperoksit iyonu ile (HO_2^-) denklem (2.2) ve (2.3)’de belirtildiği gibi ayrışmasını başlatmaktadır (Pedit ve ark. 1997, U.S. EPA 2001) :



Reaksiyon (2.3)’ün ürünleri $OH\cdot$ formunu oluşturmak için (2.4.a) , (2.4.b) ve (2.5.a) - (3.5.d) reaksiyonlarına girerler:



H_2O_2 ve O_3 arasındaki $OH\cdot$ iyonunu oluşturan tüm reaksiyonlar ise;



ile özetlenebilir (Glaze ve ark. 1987,U.S. EPA 2001).

Fenton Prosesi (Fe⁺²/H₂O₂)

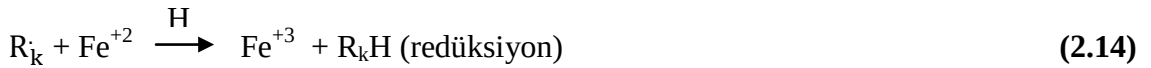
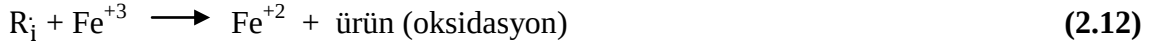
Fe⁺² ile H₂O₂ 'nin karanlık reaksiyonu fenton reaksiyonu olarak bilinir (EPA 2001). Yapılan çalışmalar H₂O₂ ve Fe⁺²'nin kombinasyonu olan Fenton reaksiyonunun çok çeşitli organik maddeler için oldukça etkili bir oksidant olduğunu göstermektedir. Bu proses aşağıda belirtilen (2.7) ve (2.8) denklemlerini içermektedir (Walling 1975) :



HO[·] radikalleri ve organik maddelerin (RH) reaksiyonu ile üç tip olası radikalın oluştuğu varsayılır, R_i, R_j, R_k .



Sonrasında da sırasıyla oksidasyon (redoks zincirini ilerletmek için Fe⁺² iyonunun yeniden oluştuğu), dimerizasyon ve redüksiyon reaksiyonlarının oluşması söz konusudur.



Fenton prosesi için pH oldukça önemli bir parametredir. Klasik fenton prosesi pH 3 civarında en etkilidir (Walling 1975, Pignatello 1992, U.S. EPA 2001). Prosesin yüksek pH değerlerinde de yürütülebilmesine karşın genel olarak beklenen şey pH'ın artmasıyla (pH 6'ya kadar) reaksiyon hızının azalmasıdır. Ek olarak pH'ın 3'ten 6 ya çıkarılması demir türlerinin çözünürlüğünü azaltır dolayısıyla, bu da Fenton prosesi için kullanılabilir demir miktarını azaltır ve proses önemli çamur oluşumu problemi ile sonuçlanır (Lipczynska-Kochany ve ark. 1995, U.S. EPA 2001).

Güneysu (2009) tarafından yapılan çalışmada karasu örneklerinin farklı yöntemler ile arıtımı incelenmiştir. Oksijen gazıyla 10 bar basınç ve 95 °C sıcaklıkta yapılan ıslak

oksidasyon denemelerinde KOİ'de en fazla % 24 giderim elde edilirken, hidrojen peroksit ilavesiyle yapılan denemelerde ise giderim oranı KOİ' de % 48, yağ greste ise % 96,7 olarak hesaplanmıştır.

Fenton prosesiyle ıslak oksidasyonun entegrasyonu sonucu ise KOİ' de giderim oranı % 88 olarak hesaplanmıştır.

2.5.5.1.2. Fotokimyasal Homojen İOP'leri

Organik kirleticilerin ozon ya da hidrojen peroksit ile oksidasyonu çoğu durumda organiklerin CO₂ ve H₂O'ya kadar oksidasyonu ile sona ermez. Bazı reaksiyonlarda çözeltideki ara oksidasyon ürünleri ilk kirletici kadar hatta daha fazla toksik olabilir. Sadece ozon ya da hidrojen peroksit oksidasyonuna duyarsız kirleticilerin oksidasyonu reaksiyona UV ışınlarının takviyesi ile tamamlanabilir (Munter 2001).

Fotokimyasal ileri oksidasyon genellikle UV ışınlarının kullanılması ile organik bileşiklerin parçalandığı proseslerdir. Çoğu organik bileşik 200-400 nm aralığındaki UV enerjisini absorblar ve doğrudan fotoliz ya da kimyasal oksidantlar ile daha reaktif olduğundan ayrışır. İleri oksidasyon prosesleri arasında H₂O₂ 'in UV fotolizi ve Foto-Fenton reaksiyonu (asidik pH koşulları altında Fe⁺² katalizörlüğünde H₂O₂ 'in UV fotolizi) en verimli, uygulanabilir ve kinetik olarak en avantajlı çeşitleridir (Alaton 2007, Doğan 2012).

UV Hidrojen Peroksit Prosesi (UV/ H₂O₂)

H₂O₂'nin UV fotolizi ile OH· Oluşumu denklem (2.15) ile gösterilebilir:



Ayrıca HO₂⁻ , H₂O₂ ile asit- baz dengesi kurulu durumda, 254 nm dalga boyunun UV ışınımını absorblar (Munter 2001) :



254 nm pik emisyonlu düşük basınçlı civa buharlı UV lambaları genellikle UV radyasyonu üretmesi için kullanılır fakat bu lambalar H₂O₂ tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu 220 nm civarında gerçekleştiğinden ve H₂O₂'in 245 nm'deki molar absorpsiyon katsayısı düşük olduğundan UV/ H₂O₂ prosesi için iyi bir seçenek olmayabilir. Eğer düşük basınçlı civa buharlı lambalar kullanılırsa

düşük molar absorpsiyon katsayısından dolayı gerekli OH[·] üretmek için ortama yüksek konsantrasyonda H₂O₂ gereklidir. Fakat H₂O₂'nin yüksek konsantrasyonları OH[·]'in uzaklaşmasına ve UV/H₂O₂ prosesinin daha az etkili olmasına sebep olur. Bu sınırlamanın üstesinden gelebilmek için bazı İOP teknolojisi satıcıları H₂O₂ ya da farklı bir fotolitik hedefin absorpsiyon karakterine uyacak şekilde spektral çıkışı ayarlanabilen, yüksek yoğunluklu, orta basınçlı, geniş bantlı UV lambaları kullanırlar (U.S. EPA 1998).

UV Ozon Prosesi (UV/O₃)

(2.18), (2.19) ve (2.20) reaksiyonlarında görüldüğü gibi ozonun sudaki UV fotolizi hidrojen peroksit oluşturur ve oluşan hidrojen peroksit HO[·] oluşturmak için UV ışınımı ya da ozon ile reaksiyon verir (U.S. EPA 1988) :



Ozonun nemli havadaki fotolizinden HO[·] oluşumu (2.21) ve (2.22)'de verilmiştir:



şeklindedir.

Ozon 254 nm dalga boyunda UV radyasyonunu kolayca adsorblar. Bilinen düşük basınç civa lambaları kendi UV enerjilerinin %80'inden fazlasını bu dalga boyunda oluştururlar. Hidrojen peroksitin fotokimyasal ayrılması OH[·] radikallerinin oluşumu için kavramsal olarak en kolay yöntem olmasına rağmen, hidrojen peroksitin 254 nm'deki ($\epsilon_{254nm} = 18.6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) düşük moleküler absorptivitesi çözeltideki OH[·] radikali verimini sınırlamaktadır. Çizelge 2.15. ozon fotolizinin UV/H₂O₂'e göre daha fazla radikal verdiğini göstermektedir.(Munter 2001) :

Çizelge 2.15. O₃ ve H₂O₂'nin fotolizinden oluşan OH[•] (Techcommentary 1996, Munter 2001)

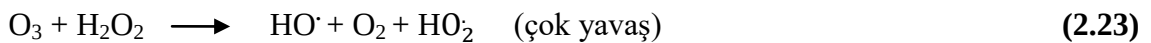
Oksidan	ϵ_{254nm} M ⁻¹ cm ⁻¹	Stokiometri	Her foton yükü başına oluşan OH [•]
H ₂ O ₂	20	H ₂ O ₂ → 2OH [•]	0.09
O ₃	3300	3O ₃ → 2OH [•]	2.00

UV/O₃ prosesinin giderim verimi tek başına O₃ ve UV katkılı giderim verimlerinden yüksektir (Prado ve Esplugas 1999, Kommineni ve ark. 2000). Eşit oksidan konsantrasyonlarının kullanıldığı UV proseslerinde OH[•] oluşturmada UV/O₃ prosesi UV/H₂O₂ prosesinden daha verimlidir. Bu iki proses için aynı sayıda OH radikali oluşturmak için daha düşük UV yoğunluğu ya da daha yüksek H₂O₂ dozu gereklidir. OH[•] oluşumunda UV/O₃ prosesi stokiometrik olarak H₂O₂/UV ya da H₂O₂/O₃ göre daha verimli olmasına rağmen, O₃'un H₂O₂'e göre sudaki düşük çözünürlüğünden dolayı büyük miktarda OH radikali oluşumu için UV/O₃ prosesi enerjik olarak daha az verimlidir (Kommineni ve ark. 2000).

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

O₃/ UV prosesine, H₂O₂'in eklenmesi artan oranlarda OH[•] radikali oluşumu ile sonuçlanan ozonun ayrışmasını artırır (Munter 2001).

Bu proses ile oluşan HO[•] Radikalleri ve organik kirleticiler fotookside ve mineralize olurlar. Elektron transferi ile UV ışınlaması altında H₂O₂ ozonun parçalanmasını başlatır reaksiyon sonunda HO[•] radikalleri oluşur (Huang ve ark. 1993, Zayas ve ark. 2007, Yalılı Kılıç 2011). Bu proseste aşağıda verilen reaksiyonlar meydana gelmektedir. (Domenech ve ark. 2001, Yalılı Kılıç 2011):





Ortamdaki ozona UV ışığının ilave edilmesi durumunda ozondaki süperoksit iyonu ayrılmakta ve ortamda suyun da etkisi ile denklem (2.30)'da verildiği gibi hidrojen peroksit oluşmaktadır :



UV radyasyonunu zayıf absorbe eden kirleticileri içeren proseslerde düşürülmüş UV akısında dıştan hidrojen peroksit eklemek oldukça uygun maliyetlidir. Eğer kirleticilerin doğrudan fotolizi önemli bir faktör değilse, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesi foto oksidasyon proseslerine alternatif olarak düşünülebilir (Munter 2001). Çizelge 2.16'da farklı İOP'lerinin işletme maliyetlerinin karşılaştırılması sunulmuştur :

Çizelge 2.16. Çeşitli İOP'lerinin işletme maliyetlerinin karşılaştırılması (Techcommentary 1996, Munter 2001)

Proses	Oksidan maliyeti	UV maliyeti
O_3/UV	Yüksek	Orta
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Yüksek	0
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Orta	Yüksek
Fotokatalitik oksidasyon	Çok düşük	Orta -Yüksek

Vakum Ultraviyole Prosesi (VUV)

UV spektrumu 3 banda ayrılır: UV-A (315 – 400 nm), UV-B (280 – 315 nm) ve UV-C (200 – 280 nm). Bu bantlardan, UV-A ve UV-C çevresel proseslerde en yaygın kullanılan bantlardır. UV-A radyasyonu, uzun dalga radyasyonu, yakın-UV radyasyonu veya siyah ışık (black light) olarak da adlandırılmaktadır. Pek çok UV-A lambası 365 nm pik emisiyona, bazıları da 350 nm pik emisyon değerine sahiptir. UV-C radyasyonu

da, kısa dalga radyasyonu olarak adlandırılmakta olup, su ve atıksuların dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır. Düşük basınçlı civa buharı lambalarının spektral çıkışı, 254 nm ve %5 – 10'luk kısmı da 185 nm olduğundan dolayı dezenfeksiyon amacıyla kullanılmaktadır (U.S. EPA 1998).

190 nm'den daha kısa dalga boyunun UV ışınımı ile ilişkilendirilen yüksek enerji suyu OH^* ve hidrojen radikalleri (H^+) vermek için fotoliz edebilir ve bu proses VUV fotolizi olarak adlandırılır (Gonzalez ve ark. 1994, EPA 1998).

Foto-Fenton Prosesi

Fe^{+3} iyonları $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesine eklendiğinde genellikle foto-fenton tip oksidasyon olarak tanımlanır. pH 3'de asidik ortam koşullarından dolayı denklem (2.31) de görülen $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ kompleksi oluşur:



Denklem (2.33)'de görüldüğü gibi kompleks UV ışınımına maruz kaldığı zaman OH^- ve Fe^{+2} iyonlarını üretecek ayrışmaya tabi tutulur (Munter 2001).



Foto fenton reaksiyonunun pH ile ilişkisine dair yapılan detaylı çalışmalar optimum pH aralığının yaklaşık 3 olduğunu göstermiştir (Machulek ve ark. 2012).

Foto fenton reaksiyonu operasyonel ve çevresel bir çok avantaja sahiptir. Fenton reaksiyonu yoluyla fotodegradasyona duyarlı organik bileşik sınıfları çok iyi bilinmektedir (Bigda 1995, Machulek ve ark. 2012). Foto fenton prosesi yeni kirleticiler üretmez ve sadece düşük miktarda demir tuzuna gereksinim duyar. Reaksiyon sonunda eğer gerekliyse pH artırılarak artık Fe(III), demir hidroksit şeklinde çöktürülebilir. Proses içinde tüketilmeden kalan hidrojen peroksit de kendiliğinden su ve moleküler oksijene ayrışmakta ve bu nedenle aslında "temiz" bir reaktiftir olarak adlandırılmaktadır. Bu özellikleri homojen foto-fenton bazlı İOP'lerini, düşük maliyeti ve küçük-orta ölçekli endüstriyel atıksuların çevre dostu arıtımı için önde gelen aday yapmaktadır (Pignatello ve ark. 2007, Machulek ve ark. 2012).

2.6. İleri Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Faktörler

pH'in Etkisi

İOP'de tercih edilen metoda göre pH'ın etkisi farklılık göstermektedir. H_2O_2 /UV prosesi için düşük pH değeri tercih edilmektedir (Gogate ve Pandit 2004, Yalılı Kılıç 2011). O_3 /UV prosesi için ise durumun farklı olarak nötral ya da bazik seviyelerde olmasının yüksek giderim verimliliği sağladığı görülmüştür (Mansilla ve ark. 1997, Azbar ve ark. 2004b, Kestioglu ve ark. 2005b, Yonar ve ark. 2005, Yalılı Kılıç 2011). pH arttıkça ozonun sudaki ayrışma oranı da artar. Örneğin pH =10'da ozonun sudaki yarı ömrü 1 dakikadan daha az olabilmektedir. (Gottschalk ve ark. 2000, Munter 2001) Ayrıca yüksek pH değerlerinde çalışıldığında (pH > 10,3), karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. (Arslan 2000, Yonar 2005 ,Yalılı Kılıç 2011).

Fenton prosesi için ise Alver ve ark.(2015) tarafından yürütülen çalışmada pH'ın etkisini belirlemek için farklı pH değerleri (2-7) uygulanmıştır. KOİ, TOK, toplam azot ve TF giderim performansının pH değerleri arttığında azaldığı görülmüş olup bu durum Fenton prosesinin pH'a yüksek seviyede duyarlı olduğunu ve maksimum hidroksil radikali elde etmek için çalışmanın asidik bir aralıkta tutulmasının uygun olup, optimum pH değeri olarak 3'ün seçilmesine karar verilmiştir. Ayrıca Fenton proseslerinde demirin düşük pH'da suda daha iyi çözünmesi sebebiyle, asidik pH değerlerinde etkili olmaktadır. $Fe^{+2}/Fe^{+3}/H_2O_2$ prosesi pH = 2,8 – 3 arasında maksimum katalitik aktiviteye sahiptir (Pignatello 1992,Yalılı Kılıç 2011).

Sıcaklığın Etkisi

Gogate ve Pandit (2004b), yaptıkları çalışmada, homojen fotokimyasal oksidasyon prosesi için sıcaklığın normal değerlerde olması gerektiğini belirtmiştir. H_2O_2 'nin 50 °C'nin üzerine çıkıldıkça bozunmaya başladığını belirtmiştir (Yonar 2005, Yalılı Kılıç 2011).

Ozonlama prosesinde ise , sıcaklığın artmasıyla ozonun çözünürlüğünün azaldığı belirtilmiştir. (Beltran ve ark. 1994, Yalılı Kılıç 2011).

Genel olarak İOP için uygun sıcaklık oda sıcaklığı olarak öngörülmektedir (Yalılı Kılıç 2011).

Reaktör Özellikleri ve Kullanılan Kimyasallar

Fotokimyasal oksidasyon proseslerinde tercih edilecek lambanın türü, dalga boyu ve ışık şiddeti dağılımının reaktör tasarımında oldukça önemli etkileri vardır. Homojen proseslerde dalga boyunun minimum 254 nm olmalıdır (Yonar 2005, Yalılı Kılıç 2011).

Fenton prosesinde, korozyon oluşma durumu sebebiyle tercih edilecek reaktör aside karşı dayanıklı olmalıdır. İlâveten kullanılacak reaktörler asit, baz, demir sülfat ve hidrojen peroksitin ilave edilebileceği pompaların bulunduğu basınçlı olmayan karıştırılabilir şekilde olmalıdır (Gogate ve Pandit 2004, Yalılı Kılıç 2011).

Organik ve İnorganik Bileşenlerin Etkisi

Arıtma verimini azaltan organik ve inorganik bileşenler ve ilgili konsantrasyonları Çizelge 2.17.'de sunulmuştur :

Çizelge 2.17.UV/Oksidasyon arıtma prosesinin verimini etkileyen faktörler (Yonar 2005, Yalılı Kılıç 2011)

Arıtmayı Etkileyen Faktörler	İlgili Konsantrasyonlar (mg/L)
UV girişimi yapanlar:	
Nitrat (NO_3^-)	> 10
Nitrit (NO_2^-)	> 10
Fosfat (PO_4^{3-})	> %1
Klorür iyonu (Cl^-)	> %1
KOI	> 1000
Fe^{+3}	> 50
Hidroksil radikali tutucular:	
Klorür iyonu (Cl^-)	> 1 000
Nitrit (NO_2^-)	> 10
Karbonatlar ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$)	> 300
Sülfit (SO_3^{2-})	> hedef kirleticiler
Sülfür (S^{2-})	> hedef kirleticiler
Çökelekler:	
Kalsiyum (Ca^+)	> 50
Ferrüz iyonu(Fe^{+3})	> 50
Magnezyum (Mg)	>1 000

3. LİTERATÜRDE KARASU ARITIMINDA İOP UYGULAMALARI

Foto-Fenton Prosesi

Michael ve ark.(2014) tarafından yürütülen çalışmada karasu arıtımı pilot ölçekte koagülasyon/flokülasyon ön arıtımı ardından uygulanan solar fenton prosesi ile incelenmiştir. Çalışmada kullanılan karasu karakterizasyonu Çizelge 3.1’de sunulmuştur:

Çizelge 3.1. Michael ve ark.(2014) tarafından kullanılan karasu numunesinin karakterizasyonu

Parametre	Birim	Numune
pH	-	5,7 ±0,5
KOİ	g/L	13,5 ± 5,1
BOİ	g/L	3,17 ± 1,5
Toplam fenol (TP)	g/L	0,30 ± 0,06
TAKM	g/L	19,5 ± 7,8

Ön arıtmada koagülant olarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, flokülant olarak da FLOCAN 23 (0,287 g/L) (SNF Floerger tarafından üretilen ve ChemFlo- Hellas’dan alınan)anyonik polielektrolit kullanılarak flokülasyon işlemi karasudaki katı içeriği gidermek için uygulanmıştır. Ön arıtılmış karasu doğrudan gün ışığına solar fenton prosesi için maruz bırakılmış ve 240 dk’lık operasyon gerçekleştirilmiştir. Operasyon sonunda pH ayarlaması yapılan ve yapılmayan durumlar için giderim oranları Çizelge 3.2.’de sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Michael ve ark.(2014) tarafından yürütülen çalışmada pH durumuna göre giderim oranları

pH	pH: 2,8- 2,9	pH: 5,0
Parametre	(%) Giderim	(%) Giderim
KOİ	87,3 ± 5,4	80,6 ± 2,4
ÇOK (Çözülmüş organik karbon)	41,7 ± 8,1	36,2 ± 3,0
TAKM	73,4 ± 6,2	71,5 ± 7,3
TF	99,8 ± 2,4	99,0 ± 2,1

Ioannou Ttofa ve ark.(2017) tarafından yapılan çalışmada karasuyun ekonomik ve fizibil yoldan arıtımı için uygulanabilir, alternatif farklı arıtma metotları incelenmiştir. Yapılan çalışmada koagülasyon/flokülasyon ön arıtma işleminden sonra solar foto-fenton prosesi uygulanmıştır. Solar foto-fenton güneş enerjisi ile çalışan bir kimyasal oksidasyon işlemidir ve burada ferro demir katalizör görevi görürken, hidrojen peroksit ise oksidandır. Çalışmada kullanılan karasuyun karakterizasyonu Çizelge 3.3.'de sunulmuştur:

Çizelge 3.3. Ioannou Ttofa ve ark.(2017) tarafından kullanılan karasu numunesinin ana nitel özellikleri

Parametre	Birim	Numune
pH	-	5,2
KOİ	g/L	25,0
BOİ ₅	g/L	5,1
ÇOK	g/L	6,0
TAKM	g/L	2,4

Çalışmada öncelikle katı içeriği azaltmak için koagülasyon/flokülasyon ile ön arıtma yapılmıştır. FeSO₄.7H₂O ile koagülasyonun ardından FLOCAN 23 anyonik polielektrolit (SNF Floerger tarafından üretilen ve ChemFlo- Hellas'dan alınan) kullanılarak flokülasyon gerçekleştirilmiştir. Ön arıtım ile %90 TAKM ve %40 KOİ giderimi elde edilmiştir. Ön arıtma sonrası uygulanan solar foto-fenton ile maksimum KOİ giderimi %94 olarak 0,08 g/L katalizör konsantrasyonu ve 1,0 g/L H₂O₂ dozu ile

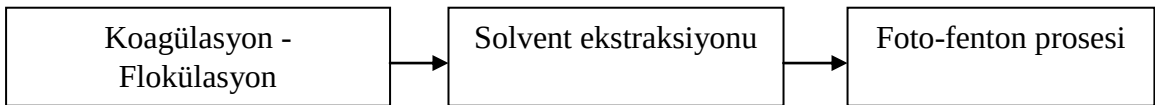
240 dk sonunda elde edilmiştir. Optimum koşullar sonucu elde edilen giderim oranları ise Çizelge 3.4.'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Ioannou Ttofa ve ark.(2017) tarafından yürütülen çalışmada optimum koşullardaki giderim oranları

Parametre	Giderim %
KOI	94
ÇOK	43
BOİ ₅	86
TAKM	96

Koagülasyon/flokülasyon ve solar foto-fenton oksidasyonu karasuyun etkili şekilde arıtımı için umut verici bir procestir. Ayrıca toksisitesinin minimize edilmesinin yanında bol güneşli olup küçük ölçekli zeytin fabrikalarına sahip Kıbrıs ve diğer Akdeniz ülkelerine uygulanabilir bir yöntemdir.

Papaphilippou ve ark.(2013) tarafından yürütülen çalışmada karasuyun arıtımında koagülasyon-flokülasyon, solvent ekstraksiyonu ve foto-fenton prosesleri ardışık olarak uygulanarak giderim oranları değerlendirilmiştir. Öncelikle atıksudaki katı partiküllerin tamamen giderimi için optimal koagülasyon ve flokülasyon şartları araştırılmıştır. İkincil olarak, polifenol giderimi için solvent ekstraksiyon test edilerek optimize edilmiştir (solvent tipi ve miktarı, ekstraksiyon zamanı). Son olarak foto-fenton adımı araştırılmıştır.



Şekil 3.1. Çalışmada uygulanan arıtma adımlarının şematik gösterimi

Çalışmada kullanılan karasuyun özellikleri Çizelge 3.5.'te sunulmuştur:

Çizelge 3.5. Koagülasyon-flokülasyon, solvent ekstraksiyonu ve foto-fenton prosesleri uygulanan karasu numunesinin özellikleri

Parametre (g/L)	Minimum Değer	Maksimum Değer	Ortalama Değer
pH	5,1	5,5	5,3
KOİ	32,2	58,5	43,3
BOİ	9,2	15,6	11,00
Toplam Fenol	1,5	2,0	1,67
TAKM	17,6	56,7	34,5

Çalışmada $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ile koagülasyonun ve FLOCAN 23 anyonik polielektrolit (SNF Floerger tarafından üretilen ve ChemFlo- Hellas'dan alınan) kullanılarak flokülasyon gerçekleştirilmiştir. Solvent ekstraksiyonunda oluşan organik katman vakum altında bir su banyosu içinde 50°C 'de kuruyana kadar buharlaştırılmıştır. Çalışmada değerlendirilen tüm ekstraksiyon sistemleri için dengeye 15 dk içinde ulaşıldığı ve toplam ekstraksiyon süresinin 24 saat olduğu belirtilmiştir. Etil asetat kafeik asit için% 98, tirozol için% 89, gallik asit için % 79 ve oleuropein için % 68 olan giderim verimleri açısından en etkili solvent olarak görülmektedir. Foto-fenton prosesi ile H_2O_2 konsantrasyonunun 5 g/L'ye kadar artırılması ile KOİ giderim verimi $\%86 \pm 2,9$, 240 dk'lık proses sonunda Toplam fenol giderimi $\%83 \pm 2.6$ ve BOİ giderimi $\%94 \pm 3.4$ olarak kaydedilmiştir.

Rizzo ve ark.(2008) yürüttükleri çalışmada karasuyun doğal organik koagülant olan kitosan ile koagülasyonu şeklinde uygulanan ön arıtma sonrası ileri oksidasyon proseslerinin giderim verimlerini araştırmıştır. Çalışmada kullanılan karasuyun özellikleri Çizelge 3.6.'da verilmiştir:

Çizelge 3.6. Rizzo ve ark.(2008) tarafından yürütülen çalışmaya ait karasu numunesinin özellikleri

Parametre	Birim	Numune
pH	-	4,3
KOİ	g/L	53,1
TAKM	g/L	6,7
Bulanıklık	NTU	10000

Yapılan çalışmada kitosan ile koagülasyon ile optimum verime pH 4,3 ve 400 mg/L koagülant dozu ile ulaşılarak %81 TAKM giderim verimi sağlanmıştır. Ön arıtım ardından foto-fenton ile 1 saatlik oksidasyon sonrası %95'lik KOİ giderimi sağlanmıştır. Koşulları optimize etmek amaçlı 30 dk oksidasyon sonrası KOİ giderimi de değerlendirilmiş ve %93 olarak kaydedilmiştir. Bu veriden yola çıkılarak ilk 30 dk içinde oksidasyonun hızlı şekilde gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Aynı proste ön arıtım sonrası Fenton prosesi de incelenmiştir. 1 saatlik oksidasyonun ardından %81'lik KOİ giderimi sağlanmıştır. Bu durum bilindiği üzere, foto-fenton prosesinin geleneksel fenton prosesine göre daha fazla hidroksil radikali üreterek bunun sonucu olarak da organik kirleticilerin oksidasyon oranını arttırmaktadır.

Aytar ve ark.(2012) tarafından yapılan çalışmada, adsorbsiyon ve biyolojik arıtma ile yapılan ön arıtmanın ardından karasuya foto-fenton prosesi uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan karasuyun karakterizasyonu Çizelge 3.7.'de sunulmuştur:

Çizelge 3.7. Adsorbsiyon ve biyolojik ön arıtım sonrası foto-fenton uygulanan karasu numunesinin özellikleri

Parametre	Birim	Numune
pH	-	4,8
KOİ	g/L	59,149
BOİ ₅	g/L	29,93
AKM	g/L	14,08
Toplam Fenol	g/L	3,653

Çalışmada adsorbsiyon ile arıtımın ardından pH 4,8'e düşürülerek T.versicolor ATCC200801 hücresi herhangi bir nutrient katkısı olmadan seyreltilmiş ve seyreltilmemiş olan karasu numunelerine eklenmiştir. Gözlemler neticesinde %50 seyreltilmiş karasu numunesi seçilerek 10g T.versicolor peletleri ile 10 günlük inkübasyon periyodunun sonunda %59,40 fenol ve %36'lık KOİ giderimi elde edilmiştir.

Biyolojik arıtımın ardından 200 ml'lik homojen karasu numunesi kullanılarak foto-fenton proesi için pH ayarlanmış ve UV lambası ilk H₂O₂ eklendiğinde açılmış ve 2 saat sonra kapatılmıştır. 4 günlük inkübasyon periyodunun ardından çalışma sonunda spektrofotometre ile değerler ölçülmüştür. Foto-fenton prosesi ile biyolojik arıtım ile elde edilemeyecek mükemmel bir renk giderimi sağlanmıştır. KOİ 31,1 g/L'den 3,1 g/L'ye düşmüş (%90'lık giderim), toplam fenol içeriğinde ilk gün sonunda %85,8 ikinci gün sonunda ise %95'lik bir giderim oranı elde edilmiştir.

Foto-fenton proseslerine yönelik literatürde bulunan çalışma ve giderim oranları kıyaslaması Çizelge 3.8.'de sunulmuştur :

Çizelge 3.8. Farklı foto-fenton prosesi çalışmalarının kıyaslanması

Kaynak	Ön Arıtma Prosesleri	Giderim Verimi
Ioannou Ttofa ve ark.(2017)	koagülasyon/flokülasyon	%94 KOİ, %86 BOİ ₅ , %96 TAKM,
Papaphilippou ve ark.(2013)	koagülasyon-flokülasyon, solvent ekstraksiyonu	%86 ± 2,9 KOİ, %83 ± 2.6 Toplam Fenol, %94 ± 3.4 BOİ
Aytar ve ark.(2012)	adsorbsiyon ve biyolojik arıtma	%90 KOİ, %95 Toplam Fenol
Rizzo ve ark.(2008)	kitosan ile koagülasyon	%93 KOİ
Michael ve ark.(2014)	koagülasyon/flokülasyon	% 87,3 ± 5,4 KOİ % 99,8 ± 2,4 TF

O₃/UV, H₂O₂ / UV, O₃/ H₂O₂ / UV Prosesleri

Yalılı Kılıç ve ark.(2013) tarafından yapılan çalışmada kurulan pilot tesis, laboratuvar ölçekli arıtılabilirlik çalışma sonuçlarına göre elde edilen verilerin test edilmesi amacıyla kurulmuş olup günlük 5 m³ kapasiteye sahiptir. Çalışmada karasuyun pilot ölçekte fizikokimyasal metotlar, ultrafiltrasyon ve İOP ile arıtımı araştırılmıştır. Pilot tesis dengeleme tankı, düşük pH'ta asit kraking, flokülasyon tankı, yağ ayırma tankı, koagülasyon, flokülasyon ve kimyasal sedimentasyon tankı, kum filtresi, mikrofiltrasyon ünitesi, ultrafiltrasyon ünitesi ve İOP'ni içermektedir. Çalışmada kullanılan pilot ölçekli zeytin karasuyu arıtma tesisi akım şeması Şekil 3.2.'de sunulmuştur.



Çalışmada kullanılan karasu özellikleri Çizelge 3.9’da verilmiştir:

Çizelge 3.9. Bursa’da kurulan pilot tesise ait karasu numunesinin özellikleri

Parametre	Birim	Numune
pH	-	4,91
KOI	g/L	128 ± 1
AKM	g/L	36,3 ± 0,492
Yağ ve Gres	g/L	8,92 ± 0,199
Toplam Fenol	g/L	3,44 ± 0,151
TOK	g/L	26,4 ± 0,4

Çalışmada asit kraking işleminde sülfürik asit ile pH : 3’e ayarlanmış, sıcaklık 60-70 °C aralığında reaksiyon süresi 3 saat olacak şekilde çalışılmıştır. Asit kraking işlemi sonrasında kimyasal arıtma için $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yapılan koagülasyon sonrası elde edilen giderim verimleri Çizelge 3.8.’de sunulmuştur. Asit kraking ve koagülasyon-flokülasyon ile ön işlemlerinin ardından karasudaki kirleticileri azaltmak için kum filtrasyonu, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon işlemleri uygulanmıştır. Bu proseslerin sonuçları da Çizelge 3.10.’da gösterilmiştir :

Çizelge 3.10. Yalılı Kılıç ve ark.(2013) tarafından yürütülen çalışmada karasuyun asit kraking, koagülasyon, ultrafiltrasyon sonrası giderim verimleri

Proses	KOI	Fenol	AKM	Yağ-Gres
Asit kraking	%73	%21	%90	%95
Asit kraking+ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile koagülasyon	%85	%92	%99	%97
Asit kraking+ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile koagülasyon+ ultrafiltrasyon	%92	%99	-	-

Ultrafiltrasyon işleminden sonra O₃/UV, ozonlama, H₂O₂/UV ve O₃/H₂O₂/UV prosesleri KOI ve fenol giderim verimlerini değerlendirmek için uygulanmıştır.

H₂O₂/UV için optimum pH:3 olarak bulunmuştur. 180 dk'lık reaksiyon süresi sonunda 800 mg/L'lik H₂O₂ dozajı ile KOI 3568 mg/L'den 1560 mg/L'ye düşürülmüş olup fenol değeri ise 2,76 mg/L'ye düşürülerek reaksiyon süresi sonunda %99'luk giderim sağlanmıştır.

Ozon reaktörü fotoreaktöre entegre edilerek O₃/H₂O₂/UV prosesi uygulanmıştır. pH:3'de en iyi KOI giderimi alınarak değer 1410 mg/L'ye düşürülmüş ve %99'luk giderim görülmüştür. Aynı şekilde fenol giderim oranı da %99'un üzerinde olarak ölçülmüştür.

Oksidasyon çalışmalarının 3.kısmı olan O₃/UV ve ozonlama prosesi pH:12 ve reaksiyon süresi 180 dk olacak şekilde sağlanmış ve fenol giderimi gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresi sonunda fenol konsantrasyonu O₃/UV prosesi için 3,08 mg/L; ozonlama prosesi için ise 3,45 mg/L olarak bulunmuştur.

İOP sonrasında karasu kirlilik değerleri Çizelge 3.11.'de gösterilmiştir :

Çizelge 3.11. Pilot ölçekteki KOI, Fenol ve TOK giderimi sonrası değerler

Parametre (mg/L)	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /UV	Yüksek pH'da ozonlama
KOI	1088±13,1	716±29,4	1128±38,03	1184±61,2
Fenol	2,48±0,02	2,16±0,04	2,8±0,03	3,096±0,009
TOK	172±2,6	156,4±2,4	214,4±2,3	247,2±0,9
pH	3	3	12	12

Yapılan çalışmada uygulanan İOP'nin giderim verimlerini arttırdığı ve en iyi sonucun O₃/H₂O₂/UV kombinasyonunda sağlandığı görülmüştür. (>99% KOI için, >99% fenol için ve >99% TOK için).

Kestioğlu ve ark.(2005b) tarafından yürütülen çalışmada asit kraking, kimyasal koagülasyon, adsorpsiyon ve İOP gibi arıtma alternatifleri incelenmiştir. Çalışmada kullanılan karasu özellikleri Çizelge 3.12.'de sunulmuştur:

Çizelge 3.12. Kestioğlu ve ark.(2005b) tarafından yürütülen çalışmada kullanılan karasu numunesinin özellikleri

Parametre	Birim	Numune
pH	-	4,65-5,5
AKM	g/L	65 ± 8,0
Yağ-Gres	g/L	35 ± 3,4
Toplam KOİ	g/L	185,6 ± 23,8
Toplam Fenol	g/L	9,68 ± 1,18

Çalışmada öncelikle pH:2'nin altına indirilerek asit kraking işlemi uygulanmış ve kimyasal koagülasyon, adsorpsiyon ve İOP testleri asit kraking işlemine tabi tutulan numunelere uygulanmıştır. Asit kraking işlemi %38 KOİ, %23 toplam fenol, önemli miktarda yağ ve gres giderimi ile sonuçlanmıştır.

Kimyasal arıtmada $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ koagülantları kullanılmıştır. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ile koagülasyon %95 KOİ, %90 fenol ve %99 AKM giderimi ile sonuçlanmıştır. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ile yapılan koagülasyon işleminde ise %94 KOİ, %91 toplam fenol ve %99 AKM giderimi sağlanmıştır. Alum ve demir klorür koagülantlarının kullanımının aynı sonuçları verdiği görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinde ise GAC (granül aktif karbon) kullanılmıştır. Ardından giderim verilerini değerlendirmek adına İOP çalışmaları yapılmıştır. Çizelge 3.11.'de belirtildiği gibi İOP %99 toplam fenol giderimi ile sonuçlanmıştır. KOİ ve toplam fenol giderileri farklı ön arıtım metotları dikkate alınarak Çizelge 3.13.'de özetlenmiştir:

Çizelge 3.13. Farklı ön arıtım metotlarına göre KOİ ve toplam fenol giderimleri

Ön Arıtma Metodu	KOI giderimi (%)	Toplam Fenol giderimi (%)	pH	Atıksu KOİ (mg/L)	Atıksu Fenol (mg/L)
Asit kraking	38	23	2	115000	75000
Asit kraking+alum ile koagülasyon	94	91	8	112000	925
Asit kraking+FeCl ₃ koagülasyon	95	90	8	9600	972
Asit kraking+Ferrik koagülasyon+O ₃ /UV	98	99	7	4560	21
Asit kraking+Ferrik koagülasyon+H ₂ O ₂ /UV	99	99	2	3800	22

Çalışma sonucunda KOİ ve toplam fenol gideriminde alternatif olarak Al₂(SO₄) ve FeCl₃ kimyasallarının kullanımının aynı sonucu verdiği görülmüştür (sırasıyla %94-95 KOİ ve %90-91 fenol giderimi). Aynı şekilde H₂O₂/UV ve O₃/UV kombinasyonlarının kullanımı aynı KOİ ve toplam fenol giderim verimi sağladığı tespit edilmiştir (%99'un üzerinde KOİ ve toplam fenol giderimi).

Uğurlu ve Kula (2007) yaptıkları çalışmada UV/H₂O₂ prosesi ile karasuda renk ve fenol, lignin, TOK ve toplam inorganik karbon (TİK) gideriminin fizibilitesini değerlendirmiştir. En yüksek giderimi sağlamak ve en uygun çalışma koşullarını bulmak için H₂O₂ dozu, süreler, pH, UV ve doğal gün ışığının etkisi gibi parametreleri belirlemişlerdir. Çalışmada kullanılan karasu Türkiye-Muğla ilindeki modern zeytinyağı üretim tesisinden sağlanmıştır. Çalışmada kullanılan karasu siyah renkli olup fizikokimyasal karakterizasyonu Çizelge 3.14.'de sunulmuştur:

Çizelge 3.14. Uğurlu ve Kula (2007) tarafından yürütülen çalışmaya ait karasu numunesinin özellikleri

Parametre	Birim	Numune
pH	-	5-6
KOİ	mg/L	6,12x10 ⁵
BOİ	mg/L	55,4
Polifenol	mg/L	8,0
Lignin	mg/L	25,5

Çalışmada civa lambası ve doğal gün ışığı olmak üzere iki farklı UV kaynağı kullanılmıştır. Çalışmada ilk olarak numuneler pH 7 olana kadar kireç ile muamele edilmiş, ardından H₂O₂ çözeltisi eklenerek 1 hafta gün ışığında bekletilmiş ve renk değişimleri gözlemlenmiştir. 1 hafta sonunda pH 7'ye gelene kadar numuneler kireç ile muamele edilmiştir. Civa lambası UV kaynağı olarak kullanıldığında ise zaman 5 saat ile sınırlandırılmıştır.

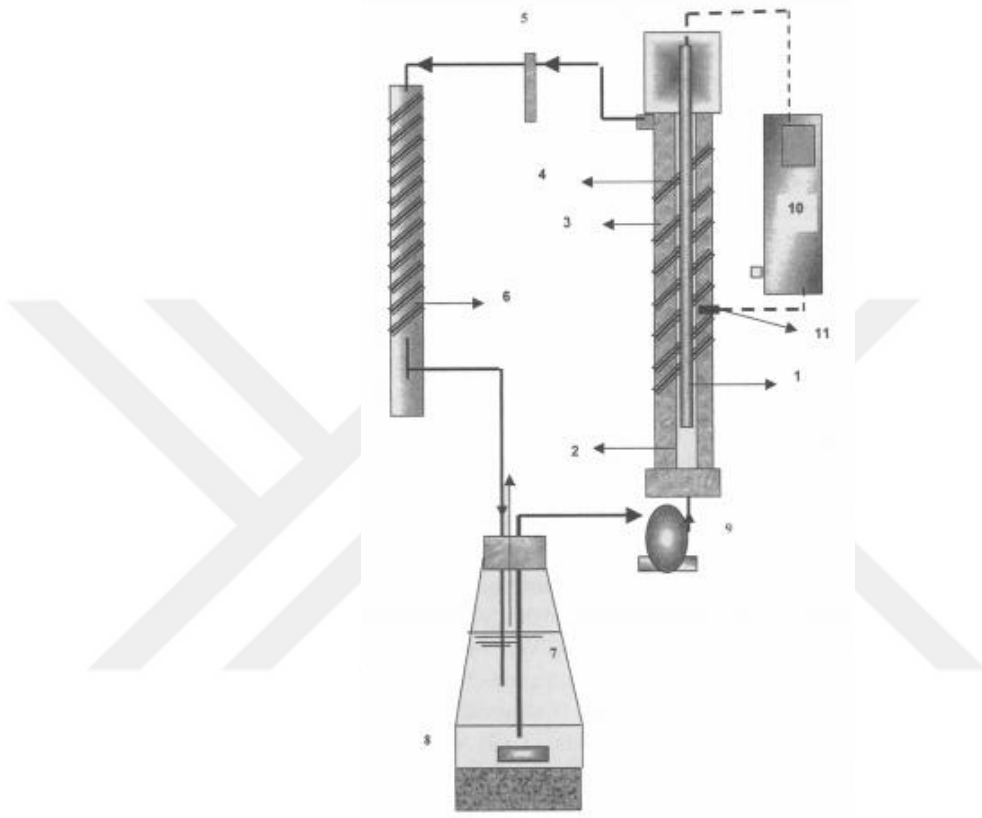
Numuneler doğal gün ışığında peroksit/karasu oranı 3 ml/100 ml şeklinde tutulduğunda 7 gün sonunda %90'lık bir renk giderimi elde edilmiştir. Aynı numuneler pH 7'ye kadar kireç ile muamele edildiğinde ise %99'luk bir giderime ulaşılmıştır. Aynı konsantrasyonda fenol ve lignin giderimi incelendiğinde ise %90'lık fenol gideriminin kireç ile %100'e, lignin gideriminin ise %30'dan %40'a çıktığı görülmüştür. Ek olarak peroksit/karasu oranı 10 ml/100 ml'ye çıkarıldığında ise fenol giderimi kireç olsa da olmasa da %100 olarak ölçülmüştür. Ayrıca lignin giderimi ancak 100 ml peroksit/ 1 L karasu koşullarında 7 gün sonunda %90'a çıkabilmektedir.

Çalışmalar doğrudan UV ışığı altında da yapılmış olup maksimum fenol ve lignin giderimi 5 saatlik periyot sonunda elde edilmiştir. Numuneler 4. saatin sonunda pH 7'ye kadar kireç ile muamele edilerek maksimum verime ulaşılmıştır (%100 fenol ve lignin giderimi).

Çalışmada kireç hem başlangıçta hem de radikal tepkimelerden sonra verimliliğe büyük ölçüde katkıda bulunmuştur. Ayrıca kireç ve hidrojen peroksit ile gerçekleştirilen ön

arıtma daha ileri saflaştırma prosesleri için (adsorpsiyon, membran filtrasyonu gibi) önemli bir basamak teşkil edebileceği çalışmadan çıkarılacak önemli bir sonuçtur.

Drouiche ve ark.(2004) yaptıkları çalışmada UF ve UV/H₂O₂ kombine prosesini kullanarak karasuyun İOP ile arıtımını incelemiştir.



Şekil 3.3. UV/H₂O₂ prosesi için reaktör kurulumu 1.UV lambası, 2.kuvars kol, 3.paslanmaz çelik silindirik reaktör, 4.su soğutma sistemi, 5.numune noktası, 6. su soğutma sistemi, 7.karasu permeat sıvısı, 8.manyetik karıştırıcı, 9.santrifüj pompa, 10.güç kaynağı, 11.aktinometre (Drouiche ve ark. 2004)

Çalışmada kullanılan karasuyun fizikokimyasal karakterizasyonu Çizelge 3.15.'te sunulmuştur:

Çizelge 3.15. UF ve UV/H₂O₂ kombine prosesinin incelendiği karasu numunesinin özellikleri

Parametre	Birim	Numune
pH	-	4,5
TAKM	mg/dm ³	28500
KOİ	mg/dm ³	30000

Çalışmada öncelikle numune UF işlemine tabi tutulmuş ve %94 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir. UF ve UV/H₂O₂ kombinasyonu çözeltinin TOK konsantrasyonunda ciddi bir azalma sağlamış ve TOK'un %80'ine kadar 40 dk sonra azalmıştır. Elde edilen nihai TOK 17 mg/dm³ ve 52 mg/dm³'lük bir KOİ değeridir. Bu değer deşarj kriterlerini sağlamaktadır. İlk absorbansın %75'inden fazlası, 40 dk'lık ışınlamadan sonra kaybolmaktadır.

Lafi ve ark.(2009) tarafından yapılan çalışmada karasuyun deneysel olarak O₃ ile ileri oksidasyonu, UV radyasyonu ve aerobik olarak biyoparçalanabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan atıksu örnekleri koyu kırmızı-kahve renginde olup Irbid'deki (Ürdün'ün Kuzey Batı kısmı) zeytinyağı üretim tesisinden alınmıştır. Çalışmada kullanılan karasuyun fizikokimyasal karakterizasyonu Çizelge 3.16.'da sunulmuştur:

Çizelge 3.16. Lafi ve ark.(2009) tarafından yapılan çalışmadaki karasuyun özellikleri

Parametre	Birim	Numune
pH	-	5,6
TAKM	g/L	29,3
BOİ	g/L	38
KOİ	g/L	117,1
Toplam Fenol	g/L	2,7
Biyoparçalanabilirlik (BOİ/KOİ)	-	0,32

Bozunma deneylerinden önce karasu numuneleri AKM giderilmesi için yaklaşık 20 dk santrifüj edilmiştir. Karasuyun sahip olduğu yüksek değer sebebiyle ilk giriş KOİ konsantrasyonu 12 g/l seviyelerine indirilmek için distile suyla seyreltilmiştir. Bu değer

Gogate ve Pandit (2004), tarafından mikroorganizmaların adaptasyonu için optimum değer olarak belirtilmiştir. Bozunma için optimum pH değeri 2-4 olarak belirlendiğinden çalışma için pH 3 seviyelerine ayarlanmıştır.

Kimyasal oksidasyon tankı 4 L'lik silindirik bir kabindir ve ultraviyole yayan cihaz içinde boru boyunca çalışır civa buharlı lambalı paslanmaz çelik bir borudan oluşmaktadır. UV ışığı AQOAPRO tip (ABD) ve lamba gücü 253 nm de 14W yayan radyasyonlardır. Ozon akışı yaklaşık 35 l/sa akış hızı ile bir kabarcık gazı boyunca karasuya beslenir. Her deney 3 saat sürmekte ve analiz için numuneler 30 dk ara ile alınmaktadır.

Biyolojik prosesler ise 25 °C ortam sıcaklığında ve önceden karasuya alıştırılmış biyokütle kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tekil deneylerin ardından UV ya da O₃ ile İOP ve biyolojik prosesleri içeren kombine prosesler çalışmada başarı ile uygulanmıştır.

Karasuya uygulanan UV, O₃ ve UV/O₃ prosesleri değerlendirildiğinde ozonlama prosesi kullanıldığında KOİ'de %22 oranında giderim, UV ışığında %5, UV/O₃ prosesinde ise KOİ oranında %29 oranında giderim elde edilmiştir.

İOP ve biyolojik proseslerin kombinasyonuna ait sonuçlar Çizelge 3.17.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.17.'de görülebileceği gibi sadece biyolojik parçalanma kullanılması İOP'nin kullanılmasından her zaman daha yüksek sonuçlar vermiştir. Ek olarak öncelikle karasuyun ozonlama ile ön arıtılmasının ardından biyolojik arıtma uygulanması aynı deneysel koşullar altında %87'lik bir KOİ giderimi ile sonuçlanmıştır. Bu durum ozonlama ile ön arıtmanın ardından uygulanan biyolojik arıtmayı iyileştirdiğini göstermektedir.

Ayrıca çalışmalar, ön arıtma olarak O₃ kullanılan İOP'nin ardından aerobik prosesin, UV/O₃ ile oksidasyonun ardından uygulanan biyolojik arıtmadan daha az etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca çalışmada en başarılı sonucun UV/O₃ ileri oksidasyonunun ardından aerobik biyoparçalanma prosesi sonunda elde edilen %90,7'lik KOİ giderimi olduğunu göstermiştir.

Bu durum UV/O₃ prosesinin fenolik bileşiklerin oksitlenmesinde ozonlama prosesine göre daha verimli olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Çizelge 3.17. Lafi ve ark.(2009) tarafından yapılan çalışmada tek ve kombine arıtma prosesleri için giriş KOİ (KOI_0)ve çıkış KOİ ($KOI_ç$) ve %KOİ giderim verimleri

Arıtma Prosesi Sırası	KOI_0 (g/L)	$KOI_ç$ (g/L)	%KOİ giderimi
1.Ozonlama	20,0	15,7	21,5
2.Ardından aerobik biyoparçalanma	15,7	2,6	83,4
3.Toplam sonuç	20,0	2,6	87,0
1.Aerobik biyoparçalanma	20,0	6,1	69,5
2.Ardından ozonlama	6,1	4,0	34,4
3.Toplam sonuç	20,0	4,0	80,0
1.UV/O ₃	45,0	32,0	28,9
2.Ardından aerobik biyoparçalanma	32,0	4,2	86,9
3.Toplam sonuç	45,0	4,2	90,7
1.Aerobik biyoparçalanma	45,0	18,0	60,0
2.Ardından UV/O ₃	18,0	8,2	54,4
3.Toplam sonuç	45,0	8,2	81,8

Farklı O₃/UV, H₂O₂ / UV, O₃/ H₂O₂ / UV Prosesleri çalışmalarına yönelik literatürde bulunan çalışma ve giderim oranları kıyaslaması Çizelge 3.18.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.18. Farklı O_3/UV , H_2O_2 / UV , $O_3/ H_2O_2 / UV$ Prosesleri çalışmalarının kıyaslanması

Kaynak	Ön Arıtma Prosesleri	Giderim Verimi
Yalılı Kılıç ve ark.(2013)	Fizikokimyasal metotlar ve UF	En iyi sonuç %99'un üzerinde KOİ, UF, TOK giderimi veren $O_3/ H_2O_2 / UV$ prosesinde elde edilmiştir
Kestioğlu ve ark.(2005b)	Fizikokimyasal metotlar ve adsorpsiyon	%99'un üzerinde KOİ ve TF giderimi O_3/UV H_2O_2 / UV prosesleri için aynı verimi sağlamıştır
Uğurlu ve Kula (2007)	Kireç	H_2O_2 / UV prosesi ile %100'lük fenol giderimi, 7 gün sonunda %90 lignin giderimi
Drouiche ve ark.(2004)	UF	%94 KOİ, %80 TOK
Lafi ve ark.(2009)	Biyolojik arıtma	%90,7'lik KOİ giderimi ile en iyi sonuç $UV/ O_3 +$ aerobik arıtım ile elde edilmiştir

Fenton Prosesi

Amaral-Silva ve ark.(2016) tarafından yürütülen çalışmada iki fazlı zeytinyağı üretim tesisinden çıkan karasuyun arıtımı için koagülasyon/flokülasyon ve fenton proseslerini içeren tam bir endüstriyel arıtma sistemi çalışılmıştır.

Çalışmada kullanılan atıksu koyu kırmızı-kahve renkli olup İspanya'nın batısındaki Extremadura bölgesindeki iki fazlı üretim yapan zeytinyağı tesisinden temin edilmiştir. Atıksuyun karakterizasyonu ise Çizelge 3.19.'da sunulmuştur.

Çizelge 3.19. Amaral-Silva ve ark.(2016) tarafından yürütülen çalışmadaki karasu numunesinin özellikleri

Parametre	Birim	Numune
pH	-	10
KOİ	mg O ₂ /L	12,180
BOİ ₅	mg O ₂ /L	615
BOİ ₅ /KOİ	-	0,05
Toplam Fenol	mg/L	547
TAKM	mg/L	2060

Katyonik organik koagülanlar farklı pH koşullarında (5-7 ve 10) ve farklı koagülan dozajlarında (0,25-2 g/L) değerlendirilmiştir.

Fenton testleri için ferroz demir sülfat (FeSO₄.7H₂O) ve H₂O₂ (kütlece %30'luk) 21± 2°C koşullarında uygulanmıştır. H₂SO₄ eklenerek pH 3 seviyelerine ayarlanmıştır. Reaksiyon süresi 2-3-24 saat olarak sürdürülmüştür. Tüm örnekler 3M NaOH eklenerek pH: 12'ye yükseltilmiş, kalıntı H₂O₂'in parçalanması ve demir çamurunun çökeltmesi için 1 saatlik sedimentasyon adımı takip edilmiştir.

pH:5, koagülan P19 ile 1 g/L ve 0,1 g/L 2045-5H flokülant ile ön arıtılmış atıksu fenton oksidasyonuna tabi tutulmuştur. Sistemi etkileyecek temel parametreler pH, Fe(II) ve H₂O₂ konsantrasyonlarıdır.

Testler koagülasyon/flokülasyon adımıdan gelen atıksuya doğrudan, pH:5 ve reaksiyon süresi 3 saat olarak uygulanmıştır.

Yüksek H₂O₂ seviyelerinde (H₂O₂ /Fe²⁺ oranı) kirleticilerin parçalanabilirliğinde gelişme görülmüştür. H₂O₂ /Fe²⁺ oranının 8 olması ile 6 olması arasında oldukça küçük bir fark görülmüş olup, toplam fenol giderimi %22'dir.

Çalışma sonunda koagülasyon ve flokülasyonun birlikte uygulanması tek koagülasyona göre iyi bir giderim verimi vermektedir. Ardından fenton prosesi ile KOİ %90, toplam fenol %92 oranlarında giderilmiştir. Biyobozunurluk ham karasu ile kıyaslandığında 0,05'ten 0,52'ye arttığı görülmüştür.

Nieto ve ark.(2011) tarafından yapılan çalışmada 2 fazlı procesten elde edilen karasu içindeki organik madde giderimi kimyasal oksidasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan atıksular İspanya'nın Jaen ve Granada bölgelerindeki birkaç 2 fazlı procesten çıkan zeytin ve zeytinyağı tesislerinden elde edilmiştir. Yapılan çalışmada laboratuvarıda hacimce 1:1 oranında karıştırılarak karasu numunesi oluşturulmuştur. Atıksu karakterizasyonları Çizelge 3.20.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.20. İspanya'nın Jaen ve Granada bölgelerinden alınan ve oksidasyon deneylerinde kullanılan karasuyun karakterizasyonu

Parametre	Birim	Jaen'den alınan karasu	Granada'dan alınan karasu
pH	-	7,24	6,32
Toplam fenol	mg/dm ³	44,0	50,6
BOİ ₅	mgO ₂ /dm ³	380,0	1100,0
KOİ	mgO ₂ /dm ³	1672,9	4137,2

Çalışmada pH'ın, sıcaklığın, FeCl₃/H₂O₂ oranının etkisini incelemek adına deneyler yürütülmüştür. Çalışmada FeCl₃'ün katalist olarak kullanıldığı H₂O₂ varlığında gerçekleşen fenton-benzeri reaksiyonun organik madde ve fenolik bileşiklerdeki giderimde etkili olduğu görülmüştür (>%95). Ayrıca Fe⁺³ iyonları Fe⁺² iyonlarının demirli iyonlara dönüşümünde tüketilen H₂O₂ tüketimini önlemeye yardımcı olmuştur. Bu sonuç Fe⁺² yerine Fe⁺³ iyonları kullanımının etkinliğini gösterir. Oksidasyon işleminde Fenton ile kıyaslandığında en ucuz yöntem olarak Fenton benzeri oksidasyon yöntemini seçme olasılığına vesile olmuştur.

Ayrıca, [FeCl₃]/ [H₂O₂] oranı değerlerinin 0,02'den 0,04'e çıkması %90'ın üzerinde organik madde ve fenolik bileşik giderimi sağlamaktadır. Organik madde ve fenolik bileşik giderimi için optimum pH 3 olarak belirlenmiştir.

Sıralı koagülasyon ve fenton sistemi ile karasudaki (TF) ve organik madde giderimi Alver ve ark.(2015) tarafından araştırılmıştır. Çalışmada pH, H₂O₂ ve Fe⁺², [Fe⁺²] / [H₂O₂] oranı gibi farklı operasyonel parametreler üzerine odaklanılmıştır. Çalışmada kullanılan karasu Türkiye-Çanakkale bölgesinde günlük 100-160 ton üretim kapasitesine sahip 3 fazlı kesikli zeytinyağı üretim tesisinden elde edilmiştir. Kullanılan karasuyun karakterizasyonu Çizelge 3.21.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.21. Alver ve ark.(2015) tarafından yürütülen çalışmada kullanılan karasuyun karakterizasyonu

Parametre	Birim	Ortalama
pH	-	4,95
BOİ ₅	mg/L	4500,0
KOİ	mg/L	27,44
TOK	mg/L	8318,0
Toplam Azot	mg/L	181,49
TAKM	mg/L	7940,0
Toplam Fenol	mg/L	260,51

Koagülasyon prosesi için 0,1 ve 10 g/L aralığında değişen Fe⁺² konsantrasyonları çalışılmıştır. Optimum koagülant dozu KOİ, TOK, toplam azot ve TF değerlerinin ölçülmesiyle belirlenmiştir ve 2,5 g/L'dir. %52,11'lik TF giderimine 2,5 g/L'de ulaşılmıştır ve koagülant dozunun artması toplam fenol, KOİ, TOK ve toplam azot giderim verimini arttırmamıştır.

Fenton prosesi için [Fe⁺²] / [H₂O₂] oranı 0,25-10'a kadar değerlendirilmiş ve 2,5 olarak seçilmiştir. pH'ın etkisini belirlemek için farklı pH değerleri (2-7) uygulanmıştır. KOİ, TOK, toplam azot ve TF giderim performansının pH değerleri arttığında azaldığı görülmüştür. Bu sonuç ayrıca Fenton prosesinin pH'a yüksek seviyede duyarlı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Maksimum hidroksil radikali elde etmek için çalışma asidik bir aralıkta tutulmuş olup, optimum pH değeri 3 olarak seçilmiştir.

Çalışmada ön-koagülasyon, organik maddenin bozunmasını önemli derecede etkilemiş ancak bu proses organik maddeyi tamamen ortadan kaldırmamıştır. Fenton prosesi üstün TF ve KOİ giderim performansı göstermiştir.

Koagülasyon prosesi için optimum koşullar pH:3, Fe^{+2} : 2,5 g/L ve Fenton prosesi için pH:3, H_2O_2 : 1 g/L, $[Fe^{+2}] / [H_2O_2]$: 2,5 olarak seçilmiştir. Koagülasyon prosesine göre (KOİ %51,4 , TOK %38,6 ve toplam azot %52,1) sıralı koagülasyon ve Fenton sisteminde (KOİ %65,5 , toplam fenol %87,2) daha yüksek bir giderim verimi elde edilmiştir.

Lucas ve Perez (2009) yaptıkları çalışmada laboratuvar ölçekli kesikli reaktörde karasudan KOİ giderimini Fenton reaktifi (H_2O_2/ Fe^{+2}) uygulaması ile açıklamıştır. Çalışmada H_2O_2 ve demir konsantrasyonlarının ve başlangıç pH'ının etkisi değerlendirilmiştir.

Çalışmada kullanılan atıksu Portekiz'in kuzeydoğusundaki Vila Flor'daki süreksiz bir zeytinyağı işletme tesisinden elde edilmiştir. Karasuyun fizikokimyasal karakterizasyonu Çizelge 3.22'de sunulmuştur.

Çizelge 3.22. Lucas ve Perez (2009) tarafından kullanılan karasuyun karakterizasyonu

Parametre	Birim	Numune
pH	-	4,3
KOİ	g/L	60,5
BOİ ₅	g/L	10,2
BOİ ₅ /KOİ	-	0,17
TF	g/L	0,56
TAKM	g/L	6,8

Çalışmanın genel sonucu olarak Fenton reaktifi uygulamasının zeytinyağı atıksularında KOİ değerlerinde önemli düşüşe olanak sağlayan bir yöntem olduğu görülmektedir. Fenton reaksiyonu başlangıç pH :3,5 , sıcaklık: 30°C , molar oran H_2O_2/ Fe^{+2} : 15 ve ağırlık oranı $H_2O_2/KOİ$: 1,75 ve KOİ %70 oranında giderim sağlanmıştır.

Amor ve ark.(2015) tarafından yapılan çalışmada karasuda Fenton ile anaerobik arıtma kombinasyonu kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan karasu koyu kırmızı-kahve rengine sahip olup sahip olduğu ana karakteristik özellikleri Çizelge 3.23.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.23. Fenton ile anaerobik arıtma kombinasyonunun seçildiği çalışmada kullanılan karasuyun karakterizasyonu

Parametre	Birim	Numune
pH	-	4,8
KOİ	g O ₂ /L	32,1
BOİ ₅	g O ₂ /L	92,5

Çalışmada ilk olarak H₂O₂/Fe⁺² molar oranı 15:1 , pH 3,5 ve 0,20 sabit H₂O₂ /KOİ oranı ile karasu Fenton reaktifi ile kimyasal oksidasyon ön işlemine tabi tutulmuştur. Bu arıtma ile %17,6 KOİ , %82,5 TF giderimi sağlanmıştır.İkinci olarak daha önce adapte edilmiş mikroorganizmalar ile anaerobik arıtım uygulanmıştır. Bu biyolojik reaksiyon reaktöre verilen substratın konsantrasyonu değiştirilerek gerçekleştirilmiş ve KOİ giderimi %52-74 arasında elde edilmiştir.

Anaerobik arıtmı takiben Fenton reaktifi tekrar uygulanmıştır.Bu kombine süreç organik yük kaldırma konusunda önemli iyileşme sağlayarak %64-88 arasında KOİ giderimi sağlamıştır.

Çizelge 3.24. Farklı Fenton prosesine ait çalışmaların kıyaslanması

Kaynak	Ön Arıtma Prosesleri	Giderim Verimi
Amaral-Silva ve ark.(2016)	Koagülasyon / flokülasyon	%92,6 KOİ, %92,3 TF
Nieto ve ark.(2011)	Kimyasal oksidasyon	%95'in üzerinde organik madde ve fenolik bileşik giderimi
Alver ve ark.(2015)	Koagülasyon	%65,5 KOİ, %87,2 TF
Lucas ve Perez (2009)	-	%70 KOİ
Amor ve ark. (2015)	Kimyasal oksidasyon (Fenton ile)	Anaerobik arıtım+Fenton kombine proseste %88'e çıkan KOİ giderimi

Diğer Prosesler ve Çalışmalar

Andreozzi ve ark.(2008) güney İtalya Bari'de bulunan tesisten karasu numunelerini oluşturarak öncelikle santrifüj ve ozonlama proseslerinin etkilerini incelemiştir. Santrifüj, santrifüj ve filtrasyon, ozonlama sonrası için numune üzerindeki değerler Çizelge 3.25.'de sunulmuştur.

Santrifüj ile ön arıtma yapıldığında %41,3 KOİ giderimi görülmüş iken, santrifüj ve filtrasyon sonrasında sadece santrifüj işlemine göre önemli bir gelişme görülmemiştir. Ozon ile 60dk'lık bir arıtma KOİ üzerinde düşük bir etki yaratmıştır (%8,1). Aynı arıtma zamanında fenol giderimi ise %56,8 olarak kaydedilmiştir. 120dk'lık bir ozonlama daha belirgin bir giderim elde edilmesini sağlamıştır.

Çizelge 3.25. KOİ ve polifenol değerleri üzerinde santrifüjleme, filtrasyon ve ozonlamanın etkisi

Numune	Birim	KOİ	Polifenoller
Orijinal	g/L	134,1	9,1
Santrifüjlenmiş	g/L	78,7	4,4
Santrifüj ve filtrasyon	g/L	76,1	4,2
60 dk ozonlama	g/L	72,3	1,9
90 dk ozonlama	g/L	61,2	1,7
120 dk ozonlama	g/L	53,9	1,6

Ayrıca çalışmada Fe(III)/gün ışığı ve ozonlama kombine sistemi de incelenmiştir. Karasu numunesi önce Fe(III) yokluğunda 60 gün günışığına maruz bırakılmış ve ardından 1 saatlik ozonlama işlemi uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.26.'da sunulmuştur.

Çizelge 3.26. Andreozzi ve ark.(2008) tarafından yürütülen çalışmaya ait özet sonuçlar

Maruz kalma süresi (gün)	KOİ(g/L), hava/ışık, Fe(III) yokluğunda	Polifenoller(g/L), hava/ışık, Fe(III) yokluğunda	KOİ(g/L), hava/ışık, Fe(III) ile	Polifenoller(g/L), hava/ışık, Fe(III) ile
0(santrifüj sonrası)	78,7	4,4	78,7	4,4
20	69,7	4,5	61,4	2,0
40	63,1	4,1	60,2	1,9
60	63,8	3,8	55,6	1,6

Bu sıralı arıtma dizisi 60 günlük güneş ışığına maruz kalma, demir katalizörü varlığında 1 saatlik ozonlama işlemi sonrasında %40,2 KOİ ve %75 fenol giderimine kadar arttırılabilen, demir katalizörü yokluğunda ise %23,1 KOİ ve %59,1 fenol azalması ile sonuçlanan bir çalışma olarak raporlanmıştır.

Canizares ve ark.(2007) yürüttükleri çalışmada İspanyanın Jaen bölgesindeki gerçek bir zeytin yağı üretim tesisinden çıkan ve çok çeşitli aromatik ve alifatik bileşikler içeren karasu numunesi üzerinde ozonlama ve fenton prosesini incelemişlerdir. Kullanılan karasuyun özellikleri Çizelge 3.27.'te sunulmuştur.

Çizelge 3.27. İspanyanın Jaen bölgesinden alınan karasuyun karakterizasyonu

Parametre	Birim	Numune
pH	-	6
KOİ	mg/dm ³	3000
TOK	mg/dm ³	840
İletkenlik	mS/cm	2,29

Ozonlama prosesi pH 12, sıcaklık 25°C ve ozon üretimi 1 g/sa koşullarında gerçekleştirilmiş olup, çalışma sonucu ozonlamanın atıksu arıtımında kullanılabileceği ancak tamamen bir organik giderim sağlayamadığını, %30 seviyelerinde organik karbonun kaldığını göstermiştir.

Ayrıca çalışmada pH 3, sıcaklık 25°C ve Fe⁺² koşullarının sağlandığı Fenton oksidasyonu da incelenmiştir. Proses sonrasında atığın tam mineralizasyonunun sağlanamadığı ve 200 mg/dm³ civarında TOK konsantrasyonunun kaldığı görülmüştür.

Fenton prosesi ile %70'in üzerinde KOİ eliminasyon yüzdesi elde edilememektedir. Benzer şekilde ozonlama ile de %70'lik bir maksimum giderim yüzdesi elde edildiği görülmüştür.

Rui Martin ve ark.(2015) tarafından yapılan çalışmada, karasu arıtımı için laboratuvar ölçekli sürekli ozonlama kabarcık kolon ve ultrafiltrasyon sisteminin etkileri analiz edilmiştir. Çalışmada kullanılan numune oksidasyon işlemine müdahale edebilecek AKM'leri uzaklaştırmak için filtrelenmiştir. Gerçek karasu İspanya'da bulunan bir zeytinyağı değirmeninden toplanmıştır. Simüle edilen karışım genellikle karasuda bulunan fenolik asit çeşitlerinden içerecek şekilde oluşturulmuştur. Gerçek ve simüle numunenin karakterizasyonu Çizelge 3.28.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.28. Rui Martin ve ark.(2015) tarafından kullanılan karasuyun karakterizasyonu

Akım	Toplam fenol (mg GA-gallik asit eq/L)	KOİ (mg O ₂ /L)	BOİ ₅ (mg O ₂ /L)	pH
Simüle edilen	361±4	1185±7	356±71	3,4
Gerçek	234±21	2575±35	291±58	5,0

Çalışmada pH ve ozon dozunun artışı ozonlama verimini arttırmıştır. Beklenildiği gibi en yüksek kalış süresi, daha yüksek kararlı-durum bozunmasına yol açmıştır (%35 KOİ azalması). Ozon giriş gazı konsantrasyonundaki artış KOİ'yi daha yüksek oranda gideriyor olsa bile, en düşük oksidan yükü (15 g O₃/m³) ile proses maliyetlerini düşüren maksimum kararlı-durum BOİ₅/KOİ oranına ulaşılmıştır. Bu çalışma koşulları (pH 9 , 1mL/dk sıvı akış hızı ve 15 g O₃/m³) kararlı durumda %80 fenolik içerik azaltımı ve %12 KOİ giderimi sağlayan gerçek bir karasuya uygulanmıştır. Ultrafiltrasyon ile ilgili olarak en iyi toplam fenol ve KOİ azaltma sonuçlarının (%55 ve %15) pH 9 için ve 1 barlık bir transmembran basınç düşüşü kullanılarak elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Test edilen entegrasyon şemaları arasında ozonlamadan sonra ultrafiltrasyon prosesi %93 toplam fenol ve %20 KOİ azalması sağlanmıştır. Ayrıca bu kombinasyon 0,55 BOİ₅/KOİ oranına sahip akım oluşturmuştur.

Canizares ve ark.(2009), İletken Elmas Elektrokimyasal Oksidasyon (İEEO), Ozonlama ve Fenton oksidasyonu olmak üzere üç İOP üzerinde proseslerin teknik ve ekonomik fizibilitesi konularına çalışmıştır. İEEO prosesi sonucunda %98,4'lük KOİ gideriminin yanında , %99'luk mineralizasyon da elde edilmiştir. Yüksek pH'da ozonlama (pH 12) ile %77,2 KOİ giderimi elde edilmiştir. Çalışma sonucuna ait özet tablo Çizelge 3.29.'da sunulmuştur:

Çizelge 3.29. (İEEO), Ozonlama ve Fenton oksidasyonu proseslerine ait özet giderim verimleri

% Giderim	İEEO	O ₃	Fenton
KOI	98,37	77,2	73,98
Mineralizasyon	99	67,8	70,72

Karasu için İOP, zor ayrışan organik bileşiklerin gideriminde etkili olduğu bilinen ve böylece atıksuyun biyolojik olarak bozunabilirliğini arttıran en yaygın kullanılan ve gelecek vadede teknolojileri içerisinde yer almaktadır (Badawy ve ark. 2009, Michael ve ark. 2014, Stasinakis 2008, Nogueira ve ark. 2015). Bu yöntemlerin çoğu, oksitleyici ajanların (H₂O₂, O₃) , UV veya güneş ışınımı ve katalizörlerin kombinasyonunu (TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃) içerir. Fenton benzeri reaksiyonlar ve TiO₂ ile heterojen fotokataliz, mevcut farklı yöntemler arasında organik atıksuların ön arıtımı için büyük potansiyel göstermiştir (Jamil ve ark. 2011, Justino ve ark. 2010, Badawy ve ark. 2009, Nogueira ve ark. 2015).

Nogueira ve ark.(2015) tarafından yürütülen çalışmanın temel amacı katalist olarak (TiO₂, Fe₂O₃)’ün seçildiği iki nanomalzemenin kullanıldığı fotokatalitik oksidasyon ile mantar tarafından uygulanan biyolojik arıtım kombinasyonunu ile karasuyun arıtılabilirliğini araştırmaktır.

Çalışmada kullanılan karasu 3 fazlı zeytinyağı ekstraksiyon prosesinden elde edilmiştir. %50 oranında distile suyla seyreltilip askıdaki katıların seyreltilmesi için filtre kağıdı ile filtrelenmiştir. Seyreltilmiş olan karasuyun içeriği Çizelge 3.30.’da sunulmuştur:

Çizelge 3.30. Nogueira ve ark.(2015) tarafından yürütülen çalışmada kullanılan karasuyun karakterizasyonu

Parametre	Birim	Numune
pH	-	4,5 ± 0,1
KOI	g/L	16,5 ± 0,6
TF	mg/L	135,8 ± 7,2

Çalışmada nano- TiO_2 ile H_2O_2 varlığı ve yokluğunda (nano- TiO_2/UV ve nano- $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$) ve nano- Fe_2O_3 ile fenton benzeri reaksiyon ile (nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UV}$ ve nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$) karasuyun fotoliz ile bozunurluğu incelenmiştir.

Yapılan ön arıtma işlemlerinde en iyi sonuç fiziksel ve kimyasal parametrelerin iyileştirmesinin yanında karasu toksisitesi açısından da nano- $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ sistemi olmuştur. nano- $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ sistemi renkte %43,5 , aromatikte %14,2 , KOİ'de %38, TF 'da %31,2 oranında azalma sağlamıştır.

Numunelerin nano- $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ve nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ile ön arıtımı, biyolojik arıtım sürecinde mantarın KOİ azaltma yeteneğini düşürmüş ve sadece %10,4 ve %19,1'lik bir ek giderim sağlamıştır. Elde edilen sonuçlar, NP'lerle kimyasal oksidasyonun, mantarlarla biyolojik arıtma ile birleştirildiğini, KOİ, TF ve ekotoksisiteyi gidermek için uygun olduğunu göstermiştir.

Badawy ve ark.(2009) tarafından yürütülen çalışmada karasudaki inatçı kirletici içeriklerin arıtımı için ileri teknoloji araştırılmıştır. Karasuyun arıtımı için homojen fotokatalitik oksidasyon olarak foto-fenton ya da heterojen fotokatalitik oksidasyon olarak UV / yarı iletken katalizör (TiO_2 , ZrO_2 ve FAZA) kullanılmıştır. Her iki proses için de ışınlanma süresinin etkisi, fotokatalist ve yarıiletkenlerin miktarı ve başlangıçtaki hidrojen peroksit konsantrasyonu incelenmiştir. Çalışmada kullanılan karasun karakterizasyonu Çizelge 3.31.'de sunulmuştur:

Çizelge 3.31. Badawy ve ark.(2009) tarafından yürütülen çalışmada kullanılan karasuyun karakterizasyonu

Parametre	Birim	Numune
TAKM	mg/L	8510
KOİ	mg/L	117860
BOİ ₅	mg/L	22500
BOİ ₅ /KOİ	-	0,19
TOK	mg/L	44250
Fenol	mg/L	6294
Lignin	mg/L	19161

BOİ₅/KOİ oranı karasuyun biyobozunurluğunu ifade etmek için kullanılır. BOİ₅/KOİ oranı 0,3'ten büyük olduğunda karasu oldukça iyi bir biyobozunurluğa sahiptir. Oranın 0,3'ten az olması durumunda karasuyun biyolojik olarak parçalanması zordur(Sarria ve ark. 2001, Badawy ve ark. 2009).

Çalışmada Foto-fenton homojen fotokatalitik oksidasyon ön arıtım adımı olarak seçilmiştir. Çalışmada pH'ın etkisi değerlendirildiğinde karasuyun biyobozunurluğu için en etkili pH değerinin 3 olduğu kanıtlanmıştır. 60 dakika ve pH 3'te TOK %84, KOİ %86,5 giderime ulaşmıştır.

Heterojen fotokatalitik oksidasyon için yarı iletken kondüktör katalist seçiminde (TiO₂, ZrO₂) ve Fe-Al'dan kompozit katalist (FAZA) incelenmiş ve 60 dk'lık ışınlama ve pH 4'te %TOK ve KOİ giderimleri açısından TiO₂ maksimum etki göstermiştir.

Çizelge 3.32.'de foto-fenton ve UV/TiO₂ prosesleri ile ön arıtım sonrası karasu karakterizasyonu sunulmuştur.

Çizelge 3.32. Foto-fenton ve UV/TiO₂ prosesleri ile ön arıtım sonrası karasu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Foto-fenton		UV/TiO ₂ fotokatalitik	
		Seviye	%Giderim	Seviye	%Giderim
TAKM	mg/L	144	98,31	4350	48,88
KOİ	mg/L	15321	87,00	33944	71,20
BOİ ₅	mg/L	12257	45,52	22403	0,43
BOİ ₅ /KOİ		0,8		0,66	
TOK	mg/L	7080	84	13718	69,00
Yağ ve gres	mg/L	124	98,19	1663,1	75,71
Lignin	mg/L	490	97,44	11460	40,19
Fenol	mg/L	385	93,88	4146	34,13

BOİ₅/KOİ başlangıç oranı 0,19 iken fotokatalitik UV/TiO₂ ve foto-fenton prosesleri için sırasıyla 0,66 ve 0,8'e yükselmiştir. Karasuyun fotokatalitik oksidasyon prosesleri ile biyobozunurluk eğilimi geliştirilmiştir.

Her iki proses için de optimum ışınlama süresi 60 dk'dır. Sonuçlar her iki proses için de karasudaki majör inatçı kirleticilerin gideriminde seçilen proseslerin verimliliğini göstermiş olup, Foto-fenton prosesi için fenol ve lignin giderimi sırasıyla %93,44 - %97,44 oranlarına kadar sağlanmış olup bu oran UV/TiO₂ prosesinde sırasıyla %34,1 ve %40,19 seviyelerindedir. Entegre fotokatalitik oksidasyon sistemi ardından biyolojik arıtma bu şekilde inatçı kirleticiler içeren karasu arıtımı için fizibil bir yöntem olarak görünmektedir.

Literatürde karasuyun ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımına ait yapılan çalışmalar Çizelge 3.33.'de özet olarak sunulmuştur:



Çizelge 3.33. Karasuyun ön arıtma ve ileri arıtma metotlarıyla arıtımı

Kaynak	Ön Arıtma Prosesleri	Seçilen İOP	Verim
Michael ve ark.(2014)	koagülasyon/flokülasyon	Solar foto-fenton	% 87,3 ± 5,4 KOİ % 99,8 ± 2,4 TF
Ioannou Ttofa ve ark.(2017)	koagülasyon/flokülasyon	Solar foto-fenton	%94 KOİ, %86 BOİ ₅ , %96 TAKM,
Papaphilippou ve ark.(2013)	koagülasyon- flokülasyon, solvent ekstraksiyonu	Foto-fenton	%86 ± 2,9 KOİ, %83 ± 2.6 Toplam Fenol, %94 ± 3.4BOİ
Rizzo ve ark.(2008)	kitosan ile koagülasyon	Fenton ve Foto- fenton	Fenton ile %81 KOİ, Foto-fenton ile %95 KOİ
Aytar ve ark.(2012)	adsorbsiyon ve biyolojik arıtma	Foto-fenton	%90 KOİ, %95 TF
Yalılı Kılıç ve ark.(2013)	Fizikokimyasal metotlar ve UF	O ₃ O ₃ /UV H ₂ O ₂ / UV O ₃ / H ₂ O ₂ / UV	En iyi sonuç %99'un üzerinde KOİ, TF, TOK giderimi veren O ₃ / H ₂ O ₂ / UV prosesinde elde edilmiştir
Kestioğlu ve ark.(2005b)	Fizikokimyasal metotlar ve adsorpsiyon	O ₃ /UV H ₂ O ₂ / UV	%99'un üzerinde KOİ ve TF giderimi ile iki metot da aynı verimi sağlamıştır

Çizelge 3.33. Karasuyun ön arıtma ve ileri arıtma metotlarıyla arıtımı (devam)

Uğurlu ve Kula (2007)	Kireç	H ₂ O ₂ / UV	%100'lük fenol giderimi, 7 gün sonunda %90 lignin giderimi
Drouiche ve ark.(2003)	UF	H ₂ O ₂ / UV	%94 KOİ, %80 TOK
Lafi ve ark.(2009)	Biyolojik arıtma	O ₃ UV/ O ₃	%90,7'lik KOİ giderimi ile en iyi sonuç UV/ O ₃ + aerobik arıtım ile elde edilmiştir
Amaral-Silva ve ark.(2016)	Koagülasyon / flokülasyon	Fenton	%92,6 KOİ, %92,3 TF
Nieto ve ark.(2011)	Kimyasal oksidasyon	Fenton benzeri	%95'in üzerinde organik madde ve fenolik bileşik giderimi
Alver ve ark.(2015)	Koagülasyon	Fenton	%65,5 KOİ, %87,2 TF
Lucas ve Perez (2009)	-	Fenton	%70 KOİ
Amor ve ark. (2015)	Kimyasal oksidasyon	Fenton	Kombine proseste %88'e çıkan KOİ giderimi
Canizares ve ark. (2009)	-	İEEO O ₃ Fenton	Sırasıyla %98,37 , %77,2 , %73,98 KOİ

Çizelge 3.33. Karasuyun ön arıtma ve ileri arıtma metotlarıyla arıtımı (devam)

Andreozzi ve ark.(2008)	Santrifüj	O ₃ Fe ⁺³	60 gün gün ışığı ve demir katalizörü varlığında 1 saat O ₃ ile %40,2 KOİ, %75 Fenol giderimi
Canzires ve ark.(2007)	-	O ₃ Fenton	Her iki yöntem ile de %70 KOİ giderimi sağlanmıştır
Rui Martin ve - ark.(2015)	-	O ₃ + UF	%93 TF, %20 KOİ
Badawy ve ark.(2009)	-	Foto-fenton UV/TiO ₂	%93,44 fenol - %97,44 lignin giderimi %34,1 fenol ve %40,19 lignin
Nogueira ve ark.(2015)	-	nano- TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV sistemi	renkte %43,5 , aromatikte %14,2 , KOİ'de %38, TF 'da %31,2

4. MALİYET DEĞERLENDİRMELERİ

Literatürde uygulanan İOP'ne ait uygulamaların maliyet değerlendirmeleri, yatırım ve işçilik maliyetleri baz alınarak bu bölümde incelenmiş ve prosesler arası ekonomik uygulanabilir prosesler detaylandırılmıştır.

Michael ve ark.(2014) tarafından yürütülen çalışmada koagülasyon/flokülasyon ön arıtma işleminden sonra solar foto-fenton prosesi uygulanmış ve % 87,3 ± 5,4 KOİ % 99,8 ± 2,4 TF giderimi elde edilmiştir.

Bu çalışmada, arıtma sonrası (solar fenton) için yatırım ve işletme maliyeti beş yıllık bir işleyiş süresi için tahmin edilmiştir. Bu nedenle, ilk yatırım maliyetleri ve beş yıllık işletme ve bakım maliyetleri dikkate alınmıştır. Hesaplama, arıtma tesisinin, sadece öğütme döneminde değil, aynı bölgede yer alan bir grup zeytin değirmeni hizmetinde de yıllık bazda faaliyet gösterdiği varsayımına dayanmaktadır. Yaklaşık toplam atık su hacmi Kıbrıs'ın başkenti olan bölgede 6 zeytin fabrikasında yılda 18250 m³ olarak düşünülmüştür. İşletme ve bakım giderlerinin analizi, bakım ve işletme için personel maaşları, elektrik enerjisinin maliyeti (0,25 € kWh⁻¹) ve kimyasalların (H₂SO₄, FeSO₄ · 7H₂O, H₂O₂ ve NaOH) ve diğer sarf malzemelerinin tüketimini içerir.

Solar fenton işleminin toplam maliyeti ve 50 m³ / gün karasu arıtma kapasitesi için beş yıllık bir işletme yaklaşık 193000 €, yani 38600 € /yıl ve 2.11 € /m³ olduğu tahmin edilmektedir.

Ioannou Ttofa ve ark.(2017) tarafından yapılan çalışmada koagülasyon/flokülasyon ön arıtma işleminden sonra solar foto-fenton prosesi uygulanmış ve %94 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Yapılan çalışmada 50 m³/gün ve 365 gün/yıl koşullarında çalışan bir tesis için yatırım maliyeti ile işletim ve bakım maliyetlerini içerecek şekilde ekonomik değerlendirme de yapılmıştır. Yatırım maliyetleri inşaat ve mekanik işleri, binalar, mühendislik tasarımları, altyapı, devreye alma maliyetleri ve döner sermaye göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Solar foto-fenton teknolojisi için 50 m³ /gün atıksu arıtımı için yatırım maliyeti 83 000 €'dur. İşletim ve bakım maliyetleri ise bakım ve işletme için personel maaşları, elektrik enerjisi maliyeti, kimyasal madde tüketim ve sarf malzemelerini

içermektedir. Bunlara göre solar foto-fenton teknolojisi için $50 \text{ m}^3/\text{gün}$ atıksu arıtımı için maliyet 23 000 €/yıl olarak belirlenmiştir.

Yalılı Kılıç ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada kurulan pilot tesiste fizikokimyasal arıtma işlemlerinin ardından kum filtrasyonu, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon işlemleri uygulanmıştır. Ultrafiltrasyon işleminden sonra O_3/UV , ozonlama, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesleri uygulanarak İOP'nin giderim verimlerini arttırdığı ve en iyi sonucun $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ kombinasyonunda sağlandığı görülmüştür. (>99% KOI için, >99% fenol için ve >99% TOK için).

Çalışmada $100 \text{ m}^3/\text{gün}$ 'lük karasu arıtımı için maliyet değerlendirmesi güç gereksinimleri, kimyasallar, yedek parçalar, tesis bakımı ve işçilikleri içerecek şekilde işletme maliyetleri de çalışılmıştır. Çamur bertarafı maliyeti bu çalışmada hariç tutulmuştur. İşçilik maliyetleri, tesise özgü olup, büyüklüğü, konumu ve fabrika tasarımına bağlı olduğundan işçilik maliyetleri büyük ölçüde değişebilir.

Bu çalışmada uygulanan prosesler için minimum yatırım maliyeti fizikokimyasal arıtma + MF + UF ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesine ait olup 205 440 €'dur. Ayrıca fizikokimyasal arıtma + MF + UF ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesine ait işletme maliyetinin ise 6,93 €/m³ olduğu tahmin edilmektedir. Çalışılan tüm proseslere ait yatırım ve işletme maliyetleri Çizelge 4.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Yalılı Kılıç ve ark. (2013) tarafından çalışılan proseslere ait yatırım ve işletme maliyetleri

Arıtma metodu	Yatırım maliyeti (€)	İşletme maliyeti (€/m ³)
Fizikokimyasal arıtma + MF + UF + $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	205 440	6,93
Fizikokimyasal arıtma + MF + UF + O_3/UV	293 040	6,79
Fizikokimyasal arıtma + MF + UF + ozonlama	247 920	9,51
Fizikokimyasal arıtma + MF + UF + $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	293 040	7,15

Kestioğlu ve ark.(2005b) tarafından yürütülen çalışmada ise asit kraking+Ferrik koagülasyon ön arıtımından sonra O₃/UV ve H₂O₂/UV İOP uygulanmış olup sırasıyla %98 ve %99 KOİ giderimi, %99 TF giderimi sağlanmıştır. Ayrıca çalışmada reaktiflerin maliyeti ve elektrik tüketimi gibi yalnızca işletme maliyetleri dikkate alınarak proses maliyetleri de değerlendirilmiş olup Çizelge 4.2.'de sunulmuştur. H₂O₂/UV ve O₃/UV kombinasyonlarının giderim verimleri pratikte aynı olarak elde edilmiş olsa da arıtma maliyetleri değerlendirildiğinde O₃/UV prosesi nispeten daha ucuz olmakla birlikte pH ayarlamasına da gerek yoktur.

Çizelge 4.2. Kestioğlu ve ark.(2005b) tarafından yürütülen çalışmada kullanılan arıtma metoduna göre maliyetler

Proses	Arıtma maliyeti (\$/m ³)
O ₃ /UV ^a	12,62
H ₂ O ₂ /UV ^b	13,17

^a asit kraking+nötralizasyon maliyetini içerir

^b asit kraking+nötralizasyon+ferik koagülasyon maliyetini içerir

Amaral-Silva ve ark.(2016) yaptıkları çalışmada karasuyun arıtımı için koagülasyon/flokülasyon ve fenton proseslerini içeren tam bir endüstriyel arıtma sistemi çalışılmış, ve optimize edilmiş entegre sistem %92,6 KOİ, %92,3 toplam fenol ve BOİ₅/KOİ 0,39 elde edilmesine olanak sağlamıştır.

Çizelge 4.3. reaktantlarla bağlantılı maliyetleri, d1 ve b1 testleri için gerekli global yatırımları göstermektedir. Çizelge 4.3.'de her bir m³ karasuyun d1 testleri ile arıtımı 9,11 €'ya aynı zamanda her bir kg KOİ giderimi 0,81€'ya karşılık gelmektedir. Ayrıca 6,61 €/m³'lük maliyet ile her bir kg KOİ giderimi için 0,62 €'ya ulaşmak da mümkündür.

Çizelge 4.3. Reaktantlara bağlı maliyetler

	Reaktantlar						Maliyet		
	koagülant	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O ₂	Flokülant	kgKOİ/ m ³	€/m ³	€/kgKOİ _{giderilen}
Bedel(€)	2 kg ⁻¹	0,20 kg ⁻¹	0,14 L ⁻¹	0,37L ⁻¹	0,60 L ⁻¹	4.00 kg ⁻¹			
Kg/m³	1	3,5	3	3,5	7,14	0,1			
d1 €/ m³	2	0,7	0,42	1,28	4,31	0,4	11,28	9,11	0,81
b1 €/ m³	2	0,35	0,42	1,28	2,16	0,4	10,60	6,61	0,62

Her iki proses karşılaştırıldığında sadece %5 daha fazla KOİ giderimi için %30 daha fazla reaktant kullanılması gerekliliği sonucu çıkmıştır.

Zaglik ve ark.(2013) yaptıkları çalışmada karasu arıtımında kullanılan metotları KOİ ve fenolik bileşik değerlerini baz alarak kıyaslama çalışmasını, literatür bilgileri üzerinden yapmıştır. Çalışmada her kg KOİ giderimi için yayılan CO₂ miktarı ölçülmüştür.

Membran filtrasyonu ile %97,7'lik KOİ giderimi ile %98'lik fenolik içerik giderimi sağlanarak en yüksek giderim verimleri elde edilmiştir (Paraskeva ve ark.2007, Zaglik ve ark. 2013).

İOP içerisinde fenton prosesi ve ozonlama incelenmiştir. Foto fenton prosesi %79,5 KOİ , %88,3 Fenolik bileşik giderimi ile oldukça verimli bir yöntem olarak belirtilmiştir (Gernjak ve ark.2004, Zaglik ve ark. 2013).

Ozon ile ise %80,7 'lik fenolik içerik giderimi görülürken, KOİ gideriminde aynı etki görülememiş olup, giderim verimi sadece %44'tür (Canizares ve ark.2007, Karageorgas ve ark.2007, Zaglik ve ark. 2013).

Fenton prosesi kullanılan H₂O₂'ye bağlı olarak yüksek maliyete sahip olup, foto fenton prosesinin arıtma maliyeti 0,165 € kg⁻¹ KOİ_{giderilen} olarak belirlenmiştir (Ahmed ve ark.2011, Zaglik ve ark. 2013). Ozonlama prosesi için de hesaplanan maliyet 2,67 € kg⁻¹

¹ KOİ_{giderilen}'dir

Yapılan çalışma sonunda anaerobik proses, koagülasyon / flokülasyon, membran filtrasyonu ve fenton oksidasyonu dört proses içinde diğer yöntemlere göre avantajlar sunan yöntemler olarak ortaya çıkmıştır.

Canzires ve ark.(2009)'nın yürüttüğü çalışmada uygulanan 3 İOP için (İEEO, O₃ ve Fenton) ortalama tahmini işletme maliyetleri İEEO işlemi için 2.4-4.0 € / kg eşdeğer O₂, ozonlama için 8,5-10,0 € / kg eşdeğer O₂ ve Fenton oksidasyonu için 0,7-3,0 € / kg eşdeğer O₂ olmuştur. Ayrıca, Fenton için beklenen sermaye yatırımı (yaklaşık 16.000 €), İEEO (27 000-34 000 €) ve ozonlama (106 000 €) için gerekli olandan çok daha düşüktür. 1 m³ / gün bazında, Fenton reaktörü boyutlandırması, yaklaşık 0.3 m³, İEEO için 1 m³ ve ozonlama için 823 m³ olarak hesaplanmıştır. Çalışma sonunda ozonlama prosesinin işletme maliyetlerine bakıldığında en yüksek maliyetlere sahip olduğu ve elektrokimyasal oksidasyonun Fenton prosesi ile tatmin edici şekilde rekabet edebileceği görülmüş olmasına rağmen maliyet açısından Fenton prosesi en ucuz görünmektedir.

Çizelge 4.4.'te karasu arıtımı için literatürde uygulanan İOP'ne ait maliyet değerlendirmelerine ait özet sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Literatürde uygulanan İOP'ne ait maliyet değerlendirmeleri özet tablo

Kaynakça	Proses	Maliyeti
Michael ve ark.(2014)	koagülasyon/flokülasyon ön arıtma + solar foto- fenton	38 600 € /yıl ve 2.11 € /m ³
Ioannou Ttofa ve ark.(2017)	koagülasyon/flokülasyon ön arıtma + solar foto- fenton	yatırım maliyeti 83 000 €, 23 000 €/yıl
Yalılı Kılıç ve ark. (2013)	Fizikokimyasal arıtma + MF + UF + H ₂ O ₂ /UV	Yatırım maliyeti 205 440 €, 6,93€ /m ³ işletme maliyeti
	Fizikokimyasal arıtma + MF + UF + O ₃ /UV	Yatırım maliyeti 293 040 €, 6,79 € /m ³ işletme maliyeti
	Fizikokimyasal arıtma + MF + UF + ozonlama	Yatırım maliyeti 247 920 €, 9,51 € /m ³ işletme maliyeti
	Fizikokimyasal arıtma + MF + UF + O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Yatırım maliyeti 293 040 €, 7,15 € /m ³ işletme maliyeti
Kestioğlu ve ark.(2005b)	asit kraking+Ferrik koagülasyon ön arıtımından sonra O ₃ /UV	12,62 (\$/m ³)
	asit kraking+Ferrik koagülasyon ön arıtımından sonra H ₂ O ₂ /UV	13,17 (\$/m ³)
Amaral-Silva ve ark.(2016)	koagülasyon/flokülasyon ve fenton	Kullanılan farklı reaktant miktarlarına göre 9,11 € / m ³ , 6,61 € / m ³
Zaglıks ve ark.(2013)	fenton prosesi	0,165 € kg ⁻¹ KOİ _{giderilen}
	ozonlama	2,67 € kg ⁻¹ KOİ _{giderilen}

Çizelge 4.4. Literatürde uygulanan İOP'ne ait maliyet değerlendirmeleri özet tablo (devam)

Canzires ve ark.(2009)	İEEO işlemi	Yatırım maliyeti 27 000–34 000 €, İşletme maliyeti 2.4-4.0 € / kg eşdeğer O ₂
	ozonlama	Yatırım maliyeti 106 000 €, 8,5-10,0 € / kg eşdeğer O ₂ işletme maliyeti
	fenton prosesi	Yatırım maliyeti 16 000 €, 0,7–3,0 € / kg eşdeğer O ₂ işletme maliyeti

5. SONUÇ

Zeytin, ülkemizde özellikle Ege, Marmara, Akdeniz ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinde yaygın şekilde yetiştirilmektedir (Yemişçioğlu ve ark. 2000). Zeytinyağı üretimi ise sadece Akdeniz Havzasındaki başlıca endüstriyel faaliyetlerden biri değil, aynı zamanda Fransa, Sırbistan ve Karadağ, Makedonya, Kıbrıs, Türkiye, İsrail, Ürdün, ABD, Avustralya, Orta Doğu ve Çin gibi diğer ülkelerde de üretimi artan faaliyetlerdendir.

Diğer yandan son yıllarda bu endüstri sektörünün önemli ölçüde genişlemesi, bir yan etki olarak üretilen zeytinyağı atıklarının miktarında önemli bir artış olarak ortaya çıkmıştır. Oluşan atıksuların arıtılması, bu nedenle acilen ele alınması gereken bir sorundur.

Zeytinyağı üretimi esnasında oluşan ve organik madde yönünden oldukça zengin olan karasu polifenoller, polisakkaritler, karbonhidratlar gibi maddeler açısından zengindir (Şengül ve ark. 1996, Oktav ve ark. 2003). Zeytin karasuyu içerdiği yüksek organik kirletici içeriği sebebiyle geleneksel fizikokimyasal ve biyolojik arıtmaları engelleyen özellikler sergilemektedir. Ayrıca bu atıkların fizikokimyasal bileşiminin yüksek varyasyon göstermesi, zeytin işletmelerinin küçük ölçekli oluşu, coğrafi dağılımı ve mevsimlik üretimlerin gerçekleşmesi uygun maliyetli yönetim süreçlerinin uygulanmasının günümüze kadar ertelenmesine sebep olmuştur (Pulido ve ark. 2017).

Yapılan bu çalışmada karasu arıtımında kullanılan İOP'nin literatürdeki uygulamaları incelenmiş, maliyet analizleri değerlendirilmiş ve uygulanabilirlik yönleriyle öne çıkan prosesler belirlenmiştir.

Literatürde İOP uygulamalarının çoğunlukla bir ön arıtma faaliyeti ile desteklendiği görülmektedir. Uygulanan ön arıtma prosesi AKM-KOİ gibi parametrelerde belirli oranlarda giderimler sağlamakta ve İOP'nin etkinliğini arttırmaktadır.

Ön arıtma metotları olarak kimyasal koagülasyon-flokülasyon prosesleri ağırlıklı olarak kullanılmıştır. Kullanılan koagülantların değişimiyle de arıtma verimleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Çalışmalarda çoğunlukla $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koagülant olarak seçilmiş ardından FLOCAN 23(SNF Floerger tarafından üretilen ve

ChemFlo- Hellas'dan alınan) anyonik polielektrolit kullanılarak flokülasyon prosesleri gerçekleştirilmiştir.

Farklı olarak biyolojik arıtma öncesinde İOP'nin ön arıtma metodu olarak uygulanması biyolojik arıtmanın verimini arttırmakta ve entegre arıtma prosesinin %90 seviyelerine ulaşan KOİ giderimi sağladığı görülmektedir. Bu durum İOP'nin sonraki ana proseslerin (biyolojik arıtma gibi) verimini arttıracak bir ön arıtma metodu olarak kullanılmasının da değerlendirilebilir bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Literatürde ozonlama, UV ışınımının O_3 ve/veya H_2O_2 prosesleri ile beraber uygulandığı prosesler üzerinde de önemli çalışmalar yapılmıştır. UV ışınımı O_3 ve/veya H_2O_2 prosesleri ile birlikte uygulanıp ön arıtım ile entegre edildiğinde %99'un üzerinde KOİ, TF giderimi sağlamaktadır. Diğer İOP ile kıyaslandığında yüksek giderim oranları öne çıkmaktadır.

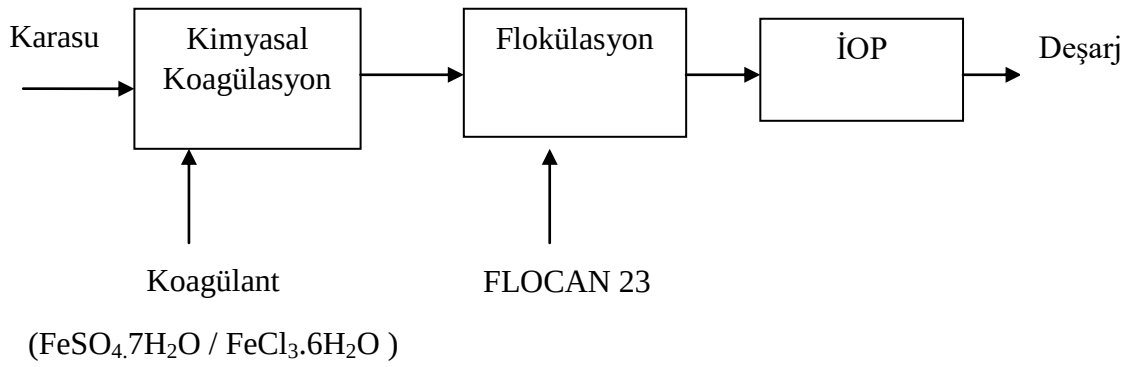
Genel olarak uygulanan bu proseslerde (H_2O_2/UV , O_3/UV , O_3 , $O_3/H_2O_2/UV$) yakın giderim verimleri görülmekte olup, işletme ve yatırım maliyetleri açısından yüksek seviyelerde kaldığı görülmüştür. O_3/UV prosesi nispeten daha düşük işletme maliyetlerine sahiptir. Ozonlama prosesinin gerektirdiği yüksek pH için kimyasal giderimleri de dikkate alındığında işletme giderleri bu dört proses açısından en yüksek kalmaktadır.

Yapılan çalışmaların çoğunluğu Fenton, foto-Fenton proseslerinin ön arıtım prosesleri ile entegre edildiği çalışmalar üzerinde yoğunlaşmıştır. Foto-fenton prosesi, fenton prosesine göre daha fazla hidroksil radikali üretmekte ve organik kirleticinin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırmaktadır. Fotokimyasal olarak Fe^{+2} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3} 'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle de daha az Fe^{+2}/Fe^{+3} iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır (Alaton ve ark. 2004, Gürtekin ve ark. 2008). Ayrıca foto-fenton prosesleri arasında UV ışığı yerine doğrudan gün ışığının kullanıldığı solar-foto fenton prosesleri de literatürde önemli çalışma alanı bulmuştur. Özellikle güneş ışığının yoğun olduğu Akdeniz ülkeleri için bu yöntem umut vaat eden çalışmalar arasında yer almaktadır. Ayrıca fenton prosesine alternatif olarak Fe^{+2} yerine Fe^{+3} iyonları kullanıldığı fenton benzeri reaksiyonlar H_2O_2 tüketimini azalttığından Fenton ile kıyaslandığında daha ucuz bir yöntem olarak görülmektedir.

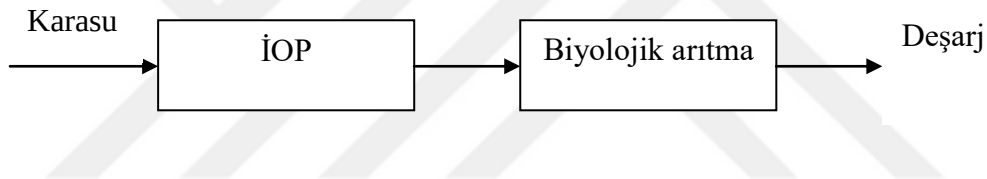
Literatür taramalarında İOP kıyaslamalarında işletme ve ilk yatırım maliyetlerinin proses seçiminde belirleyici olduğu da görülmektedir.

Ayrıca, yapılan çalışmalar içerisinde yatırım maliyetleri ve m³ başına arıtma maliyetleri dikkate alındığında en ekonomik yöntemin fenton / foto-fenton prosesleri olduğu dikkat çekmektedir. İlaveten kimyasal arıtma gibi bir ön arıtma prosesi uygulayarak yapılacak bir entegre proseste ön arıtmada kullanılan reaktantlara bağlı olarak da prosese ait maliyetler optimize edilebilmektedir. Literatürde öne çıkan çalışmalara ait özet akım şeması Şekil 5.1.'de sunulmuştur.

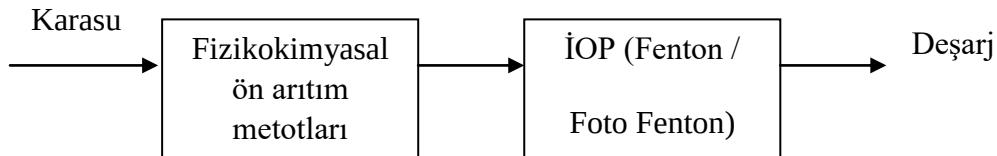




- a. Yaygın olarak kullanılan ön arıtım prosesi ve İOP ile kombine edilmesi (Kestioğlu ve ark.(2005b), Yalılı Kılıç ve ark.(2013), Papaphilippou ve ark.(2013), Michael ve ark.(2014), Amaral-Silva ve ark.(2016), Ioannou Ttofa ve ark.(2017),



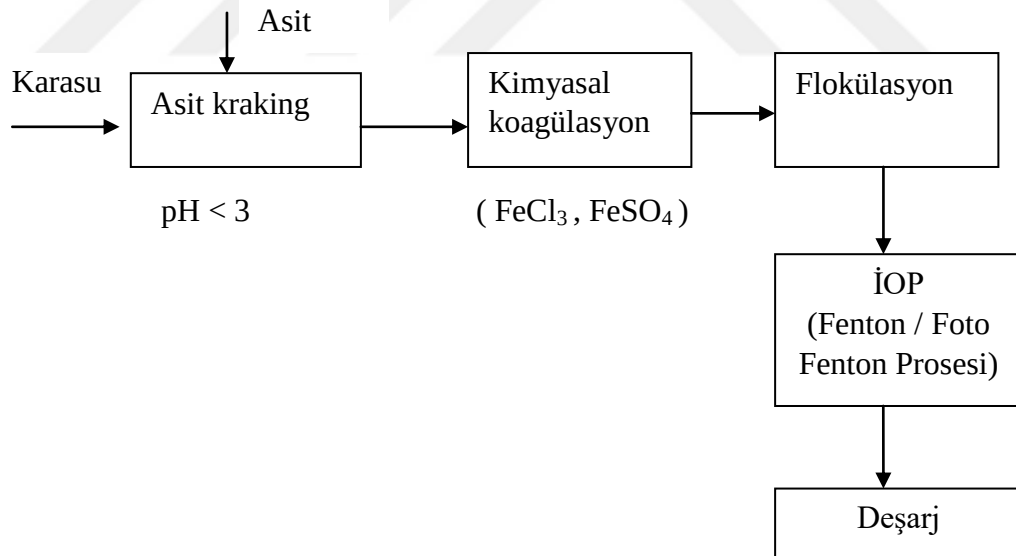
- b. İOP'nin alternatif ön arıtım metodu olarak kullanımı (Lafi ve ark. 2009)



- c. Öne çıkan entegre fenton prosesi (Rizzo ve ark.(2008), Nieto ve ark.(2011), Papaphilippou ve ark.(2013), Michael ve ark.(2014), Alver ve ark.(2015), Amaral-Silva ve ark.(2016), Ioannou Ttofa ve ark.(2017),

Şekil 5.1. Literatürde öne çıkan arıtma işlemleri özet akım şeması gösterimi

Sonuç olarak; karasuyun arıtımı için uygulanan yöntemlerin giderim verimleri, kullanım kolaylıkları, yatırım ve işletim maliyetleri dikkate alındığında farklılıklar gösterdiği görülmektedir. Burada tatmin edici giderim verimleri, maliyet analizleri, ön arıtma prosesleri ile etkinliğinin artırılması, uygulama kolaylığı, kısa sürede etkili olması gibi avantajları dikkate alındığında, Fenton proseslerinin daha sıklıkla önerilebilen prosesler olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Fenton prosesinden önce kimyasal ön arıtım proseslerinin uygulanması (koagülasyon-flokülasyon) prosesten alınacak verimin yükselmesini sağlayacaktır. Bilindiği üzere Fenton prosesi düşük pH'ta etkili olduğundan kimyasal arıtma öncesinde asit kraking işleminin bir ön arıtma olarak uygulanması prosesin devamında kullanılacak kimyasal tüketimlerini de düşürecektir. Bu kapsamda önerilen arıtma tesis akım şeması Şekil 5.2.'de sunulmuştur. Ayrıca özellikle zeytin yağı üretiminin yoğun olduğu ülkelerde güneş ışığının da arıtma süreçlerine dahil edilmesinin uygun maliyetli arıtma alternatiflerinin sağlanması açısından faydalı olacağı düşünülmektedir.



Şekil 5.2. Çalışma sonucu önerilen akım şemasının özet gösterimi

KAYNAKLAR

- Ahmed B., Limem E., Abdel-Wahab A., Nasr B. 2011.** Photo-fenton treatment of actual agro-industrial wastewaters. *Ind Eng Chem Res.* 50:6673–6680 .
- Akdemir, E.O., Özer,A. 2009.** Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater. *Desalination* 249 : 660–666.
- Al Malah, K., Azzam, M.O.J., Abu Lail, N.I. 2000.** Olive mill effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Separation and Purification Technology*, 20: 225-234.
- Alaton, İ. A., Gürses, F. 2004.** Penisilin prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun Fenton-benzeri ve Foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi.* (1): 11-16.
- Amaral-Silva, N., Martins, R.C., Castro-Silva, S., Quinta-Ferreira, R.F. 2016.** Integration of traditional systems and advanced oxidation process technologies for the industrial treatment of olive mill wastewaters. *Environmental Technology*, 37(19): 2524-2535.
- Amor, C., Lucas, M.S., Garcia, J., Dominguez, J.R., Heredia, J.B., Peres, J.A. 2015.** Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process. *Journal of Environmental Science and Health*, 50 : 161-168.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Somma, I.D., Giludice, R.L., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A. 2008.** Effect of combined physico-chemical processes on the phytotoxicity of olive mill wastewaters. *Water Research.* 42 (6-7): 1684-1692.
- Anonim, 2000.** Final report, Improlive, investments of treatment and validation of liquid–solid waste from the two phase olive oil extraction <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=01859483EE0859EBB7F9E4344B74BFF6?doi=10.1.1.130.8755&rep=rep1&type=pdf> - (Erişim tarihi : 27.05.2018).
- Anonim, 2004.** Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği. 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.
- Anonim, 2016.** GTB 2015 Yılı Zeytin Ve Zeytinyağı Raporu. <http://koop.gtb.gov.tr/data/56e95c1a1a79f5b210d91772/2015%20Zeytinya%C4%9F%C4%B1%20Raporu.pdf> (Erişim tarihi: 21.05.2018).
- Anonim, 2017a.** International olive council. <http://www.internationaloliveoil.org/> - (Erişim tarihi : 20.05.2018).
- Anonim, 2017b.** Türkiye İstatistik Kurumu. www.tuik.gov.tr - (Erişim tarihi : 20.05.2018).
- Arslan, I., Akmehmet Balcioglu, I. 2000.** Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and aminochlorotriszine dyes. *Desalination*, 130: 61-71.
- Arslan-Alaton, I. 2007.** Degradation of a commercial textile biocode with advanced oxidation proceses and ozone. *Journal of Environmental Management*, 82 (2), 144-145.
- Aytar, P., Gedikli, S., Sam, M., Farizoğlu,B., Çabuk, A. 2013.** Sequential treatment of olive oil mill wastewater with adsorption and biological and photo-Fenton oxidation. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 20 : 3060–3067.
- Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Müezzinoğlu, A., Şengül, F., Özer, A. 2004a.** A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34(3): 209-247.

- Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K. 2004b.** Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55: 35-43.
- Azbar, N., Keskin, T., Çatalkaya, E.C. 2008.** Improvement in **anaerobic** degradation of **olive mill effluent(OME)** by chemical **pretreatment** using batch systems. *Biochemical Engineering Journal*, 38(3):379-383.
- Badawy, M.I., Gohary, F.El., Ghaly, M.Y., Ali, M.E.M. 2009.** Enhancement of olive mill waste water biodegradation by homogeneous and heterogeneous photocatalytic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3) :673, 7 .
- Baldrian, P. 2006.** Fungal laccases-occurrence and properties . *FEMS Microbiol. Rev.*, 30 : 215–242 .
- Bazzarelli, F., Poerio, T., Mazzei, R., D’Agostino, N., Giorno, L. 2015.** Study of OMWWs suspended solids destabilization to improve membrane processes performance. *Separation and Purification Technology*, 149 : 183-189.
- Belaid, C., Kallel, M., Khadhraou, M., Lalleve, G., Elleuch, B., Fauvarque, J. 2006.** Electrochemical treatment of olive mill wastewaters: removal of phenolic compounds and decolourisation. *Appl. Electroche.*, 36 : 1175–1182.
- Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., Acedo, B. 1994.** Advanced oxidation of atrazine in water. Part I: ozonation. *Water Research*, 28(10): 2153-2164.
- Bigda, R. 1995.** Consider Fenton’s chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, (Dec.), Vol. 91, No. 12, pp. 62-66, ISSN 03607275.
- Boukhoubza, F., Jail, A., Korchi, F., Hannache, H., Duarte, J.C., Hassani, L., Neimeddine, A. 2009.** Application of lime and calcium hypochlorite in the dephenolisation and discolouration of olive mill wastewater. *J. Environ. Manage.*, 91(1) : 124-32.
- Boskou, D., Blekas, G., Tsimidou, M. 2006.** Olive Oil: Chemistry and technology, Ed: Am. Oil Chem. Soc., USA, pp:1-33.
- Bradley, R.M., Baruchello, L. 1980.** Primary wastes in the olive oil industry. *Eff. Wat. Treat. J.*, 20(4):176-177.
- Camera, L., Angerosa, F.R., Cucurachi, A. 1978.** Influenza dello stoccaggio della olive sui costituenti della frazione sterolica dell’olio. *R.I.S.G.*, 55: 107-112.
- Canizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M.A., Saez, C. 2007.** Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere*, 67:832–838.
- Canizares, P., Paz, R., Rodrigo, M.A., Saez, C. 2009.** Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 90(1):410-420.
- Caputo, A.C., Scacchia, F., Pelagagge, P.M. 2003.** Disposal of by-products in **olive oil** industry: waste-to-energy solutions. *Applied Thermal Engineering*, 23(2):197-214.
- Cassano, A., Conidi, C., Drioli, E. 2011.** Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment. *Water Research*, 45: 3197–3204.
- Chiavola, A., Farabegoli, G., Antonetti, F. 2014.** Biological treatment of olive mill wastewater in a sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal*, 85: 71-78.
- Coşkun, T., Debik, E., Demir, N.M. 2010.** Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination*. 259 :65– 70.

- Demicheli, M., Bontoux, L., 1996.** Survey current activity on the valorization of By-products from the olive oil industry. European commission joint research centre, final report.
- Diamantis, V., Ergüder, T.H., Aivasidis, A., Verstraete, W., Voudrias, E. 2013.** Wastewater disposal to landfill-sites: A synergistic solution for centralized management of olive mill wastewater and enhanced production of landfill gas. *Journal of Environmental Management*, 128:427-434.
- Doğan, F.N. 2012.** Degradation of colored industrial wastewaters by advanced oxidation processes. *Yüksek Lisans Tezi*, Fatih Üniversitesi Fen ve Mühendislik Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Drouiche, M., Mignot, V.L., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Pauss, A., Mammeri, N. 2004.** A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV/H₂O₂ techniques. *Desalination*, 169: 81-88.
- E. Bettazzi, E., Morelli, M., Caffaz, S., Caretti, C., Azzari, E., Lubello, C. 2006.** Olive mill wastewater treatment: an experimental study. *Water Sci. Technol*, 54(8) : 17-25.
- El Hajjouji, H., Ait Baddi, G., Yaacoubi, A., Hamdi, H., Winterton, P., Revel, J.C., Hafidi, M., 2008.** Optimisation of biodegradation conditions for the treatment of olive mill wastewater. *Bioresour. Technol.*, 99 (13): 5505–5510.
- Ergüder, T.H., Güven, E., Demirer, G.N. 2000.** Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochemistry*, 36(3) :243-248.
- Garcia, J.M., Gutierrez, F., Barrera, M.J., Albi, M.A. 1996.** Storage of oil mill olives on an industrial scale. *J. Agric. Food Chem.* 44: 550.
- Garcia-Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C., Drioli, E. 2010.** Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. *Water Research* , 44: 3883–3892.
- Gernjak, W., Maldonado, M.I., Malato, S., Caceres, J., Krutzler, T., Glaser, A., Bauer, R. 2004.** Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton. *Solar Energy* , 77: 567–572.
- Ghanbari, R., Anwar, F., Alkharfy, K.M., Gilani, A.H., Saari, N. 2012.** Valuable Nutrients and functional bioactives in different parts of olive (*Olea europaea* L.)-A review. *Int. J. Mol. Sci.*, 13(3):3291-3340.
- Ginos, A., Manios, T., Mantzavinos, D. 2006.** Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–H₂O₂ oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, B133: 135-142.
- Glaze, W.H. 1987.** Drinking-water treatment with ozone. *Environmental Science and Technology*, 21(3): 224-230.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B. 2004.** A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods: *Advances in Environmental Research*, 8: 553-597.
- Gonzalez-Gonzalez, A., Cuadros, F. 2015.** Effect of aerobic pretreatment on anaerobic digestion of olive mill wastewater (OMWW): An ecoefficient treatment. *Food and bioproducts processing*, 95: 339–345.
- Gonzalez, M.C., Braun, A.B., Prevot, A.B., Pelizzetti, E., 1994.** Vacuum-Ultraviolet (VUV) photolysis of water: Mineralization of Atrazine. *Chemosphere*, 28(12): 2121-2127.
- Gottschalk, C., Libra, J. A. & Saupe, A. 2000.** Ozonation of Water and Waste Water. Wiley-VCH.

- Gürtekin, E., Şekerdağ, N. 2008.** Bir ileri oksidasyon prosesi : Fenton prosesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3): 229-236.
- Hager, D. G. 1990.** *Innquat. Hazard. Waste Treat. Technol. Ser.*, 2: 143-153.
- Hamdi, M. 1996.** Review: **Anaerobic digestion of olive mill wastewaters.** *Process Biochemistry*, 31(2):105-110.
- Huang C.P., Dong, Ch., Tang, Z. 1993.** Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13: 361-377.
- Ioannou-Ttofa, L., Kordatou, I.M., Fattas, S.C., Eusebio, A., Ribeiro, B., Rusan, M., Amer, A.R.B., Zuraiqi, S., Waismand, M., Linder, C., Wiesman, Z., Giron, J., Kassinos, D.F. 2017.** Treatment efficiency and economic feasibility of biological oxidation, membrane filtration and separation processes, and advanced oxidation for the purification and valorization of olive mill wastewater. *Water Researc*, 114(1) : 1-13.
- Jamil, T.S., Ghaly, M.Y., El-Seesy, I.E., Souaya, E.R., Nasr, R.A., 2011.** A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 185: 353–358.
- Jarboui, R., Hadrich, B., Gharsallah, N., Ammar, E. 2009.** AmmarOlive mill wastewater disposal in evaporation ponds in Sfax (Tunisia): moisture content effect on microbiological and physical chemical parameters. *Biodegradation*, 20: 845-858.
- Justino, C., Marques, A., Duarte, K., Duarte, A., Pereira, R., Rocha-Santos, T., Freitas, A., 2010.** Degradation of phenols in olive oil mill wastewater by biological, enzymatic, and photo-Fenton oxidation. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 17, 650–656.
- Kavvadias, V., Doula, M.K., Komnitsas, K., Liakopoulou, N. 2010.** Disposal of olive mill wastes in evaporation ponds: effect on soil properties. *Journal of Hazardous Materials*, 182: 144-155.
- Karageorgos, P., Coz, A., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D. 2006.** Ozonation of weathered olive mill wastewaters. *J.Chem Technol Biotechnology*, 81:1570–1576 .
- Kestioğlu, K., Yonar, T., Azbar, N. 2005a.** Review: Anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *Process Biochemistry*, 40:2409-2416.
- Kestioğlu, K., Yonar, T., Azbar, N. 2005b.** Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*, 40 (7): 2409-2416.
- Khoufi, S., Feki, F., Sayadi, S. 2007.** Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials*. 142(1): 58-67.
- Komilis, D.P., Emmanouil Karatzas, E., Halvadakis, C.P. 2005.** The effect of olive mill wastewater on seed germination after various pretreatment techniques. *Journal of Environmental Management*, 74: 339–348.
- Kommineni, S., 2000.** Advanced Oxidation Processes. Treatment Technologies for removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from drinking water: air stripping, Advanced Oxidation Process, Granular Activated carbon, Synthetic resin sorbents 2: 109-208
- Lafi, W.K., Shannak, B., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., Al-Hasan, M. 2009.** Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. *Seperation and Purification Technology*, 70(2) : 141-146.

- Lagoudianaki, E., Manios, T., Geniatakis, M., Frantzeskaki, N., Manios, V. 2003.** Odor control in evaporation ponds treating olive mill waste water through the use of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.*, 38(11):2537-47.
- Laner, D., Crest, M., Scharff, H., Morris, J.W.F., Barlaz, M.A. 2012.** A review of approaches for the long-term management of municipal solid waste landfills. *Waste Management*, 32 (3) : 498-512.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993.** Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*, 93 : 671-698.
- Lipczynska-Kochany, E., Sprah, G., Harms, S. 1995.** Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4- chlorophenol by the Fenton reaction. *Chemosphere*, 30(1): 9-20.
- Litter, M.I., Quici, N. 2010.** Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *Recent Patents on Engineering*, 4: 217-241.
- Loraine, G.A., Glaze, W.H. 1992.** Destruction of vapour phase halogenated methanes by means of ultraviolet photolysis. Proceedings of the 47th industrial waste conference, 11-13 May 1992, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA.
- Lucas, M.S., Peres, J.A. 2009.** Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168 : 1253-1259.
- Machulek, A., Quina, F.M., Gozzi, F., Silva, V.O., Friedrich, L.C., Moraes, J.E.F. 2012.** Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, Stockholm.
- Mansilla, H.D., Yeber, M.C., Freer, J., Rodriguez, J., Baeza, J. 1997.** Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Water Science and Technology*, 35(4): 273-278.
- Mantzavinos, D., Kalogerakis, N. 2005.** Treatment of olive mill effluents. Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview . *Environ. Int.*, 31 : 289–295 .
- Menz, G., Vriesekoop, F. 2010.** Physical and Chemical Changes during the maturation of gordal Sevillana olives. *J.Agric.Food Chem.*, 58:4934-4938.
- Michael, I., Panagi, A., Ioannou, L.A., Frontistis, Z. , Fatta-Kassinou, D. 2014.** Utilizing solar energy for the purification of olive mill wastewater using a pilot-scale photocatalytic reactor after coagulation-flocculation. *Water Research*, 60 : 28-40.
- Michailides, M., Panagopoulos, P., Akrotos, C.S., Tekerlekopoulou, A.G., Vayenas, D.V., 2011.** A full-scale system for aerobic biological treatment of olive mill wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 86: 888–892.
- Munter, R. 2001.** Advanced Oxidation Processes – Current Status And Prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50(2): 59–80.
- Niaounakis, M., Halvadakis, 2006.** Olive processing waste management: literature review and patent survey. Elsevier, Amsterdam, 498 pp.
- Niaounakis, M., Halvadakis, C.P. 2006.** Characterization of olive processing waste: waste management series. Amsterdam, Volume 5, Chapter 2, pp: 23-64.
- Nieto, L.M., Hodaifa, G., Rodrigez, S., Gimenez, J.A., Ochando, J. 2011.** Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. *Chemical Engineering Journal*, 173(2) : 503-510.
- Nogueira, V., Lopes, I., Freitas, A.C., Rocha-Santos, T.A.P., Gonçalves, F., Duarte, A.C., Pereira, R. 2015.** Biological treatment with fungi of olive mill wastewater pre-

treated by photocatalytic oxidation with nanomaterials. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 115: 234-242.

Ochando-Pulido, J.M., Pimentel-Moral, S., Verardo, V., Martinez-Ferez, A. 2017. Review :A focus on advanced physico-chemical processes for olive mill wastewater treatment. *Seperation and Purification Technology*,179: 161-174.

Oktav, E., Çatalkaya, E.Ç., Şengül, F. 2003. Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtımı. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(3):11-21.

Papaphilippou, P.C., Yiannapas ,C., Politi, M., Daskalaki , V.M., Michael, C., Kalogerakis , N., Mantzavinos , D., Fatta-Kassin, D. 2013. Sequential coagulation–flocculation, solvent extraction and photo-Fenton oxidation for the valorization and treatment of olive mill effluent. *Chemical Engineering Journal*, 224: 82-88.

Paraskeva, P., Diamadopoulos, E. 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(9):1475-1485.

Paraskeva, C.A., Papadakis,V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G. 2007. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination*, 213:218–229.

Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G., Angelopoulos, K.C. 2007. Membrane filtration of olive mill wastewater and exploitation of its fractions. *Water Environ Res.*,79:421–429.

Paredes, C., Cegarra, J., Roig, A., Sanchez-Monedero, M.A., Bernal, M.P., 1999. Characterization of olive-mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes. *Bioresource Technology*, 67:111–115.

Pedit, J.A., Iwamasa, K.J., Miller, C.T., Glaze, W.H. 1997. Development and application of a gas-liquid contactor model for simulating advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology*,31(10): 2791-2796.

Pignatello, J.J. 1992. Dark and photoassisted Fe^{+3} catalyzed Degradation of Chlorophenoxy herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26:944-951.

Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A.2007. Erratum: Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry.*Critical Reviews in Environmental Science and Technology*,37(3):273-275.

Prado, J., Esplugas S. 1999. Comparison of Different AOPs involving Ozone to Eliminate Atrazine. *Ozone Science and Engineering*, 21(1): 39-52.

Raggi, A., Cichelli,A., Pagliuca, G. Costantino, A. 2000. A screening LCA of Olive Husk Combustion for Residential Heating, in: Proceedings of the First World Conference on Biomass for Energy and industry, pp. 1001–1004. June 5–9, 2000, Seville.

Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P. 2008. Landfill leachate treatment: review and opportunity. *J.Hazard. Mat.*, 150 : 4668-493.

Rizzo, L., Lofrano, G., Grassi, M., Belgiorno, V. 2008. Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 63 (3) : 648-653.

Roig, A., Cayuela, M.L., Sanchez Monedero, M.A. 2006. An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26(9) : 960-969.

Rui C. Martins, R.C., Ferreira, A.M., Gando-Ferreira, L.M., Quinta-Ferreira, R.M. 2015. Ozonation and ultrafiltration for the treatment of olive mill wastewaters:

Effect of key operating conditions and integration schemes. *Environ Sci. Pollut. Res.* , 22: 15587–15597.

Sarria, V., Parra, S., Invernizzi, M., Peringer, P., Pulgarin, C. 2001. Photochemical–biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone, *Water Sci. Technol.*, 44: 93–101.

Savran, M.K., 2017. Dünyada ve Türkiye’de Zeytincilik. <https://www.tarim.gov.tr/BUGEM/kumelenme/Belgeler/Budama/Du%CC%88nyada%20ve%20Tu%CC%88rkiye%27de%20Zeytincilik.pdf> – (Erişim tarihi: 20.05.2018).

Scott, j., Ollis, D. 1995. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environ. Prog.*,14: 88-103.

Schmidt, A., Knobloch, M. 2000. Olive oil-mill residues: The Demonstration of an Innovative System to Treat Wastewater and to make use of Generated Bioenergy and Solid Remainder. Proceedings of the First World Conference on Biomass for Energy and industry, pp. 452–454. June 5–9, 2000, Seville.

Stasinakis, A., 2008. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment-a mini review. *Glob. NEST J.*, 10: 376–385.

Şengül, F., 1991. Endüstriyel atıksuların özellikleri ve arıtılması. Bölüm 8, Dokuz eylül üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi basım ünitesi, İzmir.

Şengül, F., Pınar, C., Yıldırım, T. 1996. Çanakkale örneğinde zeytinyağı üretimi atıksularının arıtımı ve bertaraf seçenekleri. Yerleşim ve Çevre Sorunları: Çanakkale İli, Bildiriler Kitabı, s.67-74, İzmir.

Tatsi, A.A., Zouboulis, A.I. 2002. A field investigation of the quality and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate. *Adv. Environ. Res.*, 6: 207-219.

Techcommentary, 1996. Advanced Oxidation Processes for Treatment of Industrial Wastewater. An EPRI Community Environmental Center Publ. No. 1, 1996.

Tezcan Ün, Ü., Uğur, S., Koparal, A.S., Bakır Öğütveren, Ü. 2006. Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 52: 136-141.

Turano, E., Curcio, S., Paola, M.G.D., Calabro, V., Iorio, G. 2002. An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *Journal of Membrane Science*, 209 (2): 519-531.

Tziotzios, G., Michailakis, S., Vayenas, D.V. 2007. Aerobic biological treatment of olive mill wastewater by olive pulp bacteria, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 60(4): 209-214.

Uceda, M., Jimenez, A., Beltran, G. 2006. Olive oil extraction and quality. *Grasas y Aceites*, 57(1) : 25-31.

Uğurlu, M., Kula, İ. 2007. Decolourization and Removal of Some Organic Compounds from Olive Mill Wastewater by Advanced Oxidation Processes and Lime Treatment. *Env. Sci. Pollut. Res.*, 14 (5) 319–325.

U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) 2001. Handbook on Advanced Nonphotochemical Oxidation Processes, Office Of Research And Development Washington DC 20460.

U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) 1988. Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes, Office Of Research And Development Washington DC 20460.

Velioğlu, S.G., Curi, K., Camillar, S.R. 1987. Laboratory experiments on the physical treatment of olive oil wastewater. *Int. J. Dev. Technology*, 5(1): 49-57.

- Vossen, P.M. 2005.** Olive Oil Processing Technology Influences on Quality. <http://cesonoma.ucdavis.edu/files/27187.pdf> (Erişim tarihi: 21.05.2018).
- Vossen, P. 2007.** Olive oil: History, production and characteristics of the world's classic oils. *HortScience*, 42(5):1093-1100.
- Walling, C. 1975.** Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8: 125-131.
- Yalıh Kılıç, M. 2011.** Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ile ekonomik arıtılabilirliğinin araştırılması. *Doktora Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.
- Yalıh Kılıç, M., Yonar ,T., Kestioglu, K. 2013.** Pilot-scale treatment of olive oil mill wastewater by physicochemical and advanced oxidation processes. *Environmental Technology*, 34 (12) : 1521-1531.
- Yemişcioğlu, F., Gümüřkesen, A., Otağ, R.M., 2000.** Zeytinyağı üretiminde kullanılan sürekli sistemler ve bu sistemlerin klasik presleme yöntemi ile karşılaştırılması. *Gıda Mühendisleri Odası*, 9:26-32.
- Yonar, T., Kaplan Yonar, G., Kestioglu, K., Azbar, N. 2005.** Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Coloration Technology*, 121: 258-264
- Zagklis, D.P., Arvaniti, E.C., Papadakis, V. P., Paraskeva, C.A. 2013.** Sustainability analysis and benchmarking of olive mill wastewater treatment methods *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(5): 742, 9.
- Zayas, P.T., Geissler, G., Hernandez, F. 2007.** Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Sciences*, 19: 300-305.
- Zirehpour, A., Jahanshahi, M., Rahimpour, A. 2012.** Unique membrane process integration for olive mill wastewater purification. *Seperation and Purification Technology*, 96: 124-131.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Huriye ÇALIŞKAN

Doğum Yeri : Bursa

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Bursa Atatürk Lisesi – 2005

Lisans : Hitit Üniversitesi - 2010

Çalıştığı Kurum ve Yıl : INDEC Endüstriyel Plastik Boyama Sistemleri - 2013

İletişim (e- posta) : huriye—deniz@hotmail.com