T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİN KARASUYUNUN SÜLFAT RADİKALİ BAZLI İLERİ ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESLER İLE ARITIMI

Sinan TUNÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

Ocak, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİN KARASUYUNUN SÜLFAT RADİKALİ BAZLI İLERİ ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESLER İLE ARITIMI

Sinan TUNÇ tarafından hazırlanan tez çalışması 17.01.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Gamze VARANK, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Serdar AYDIN, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Zeytin Karasuyunun Sülfat Radikali Bazlı İleri Elektrokoagülasyon Prosesler İle Arıtımı başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Sinan TUNÇ

İmza

¨Deniz Tanrısı Poseidon, mızrağıyla bir kayaya vurdu.

Kayadan tuzlu su çıktı.

Bu su denizin gücünü sembolize ediyordu.

Ardından Athena mızrağını bir kayaya vurdu.

*Kayadan barış ve bereketi simgeleyen **zeytin ağacı** çıktı.*

Şehrin vatandaşları akıllıca bir seçimle Athena'nın hediyesini kabul ettiler.

Athena hem şehrin koruyucusu hem de ismi oldu.¨

Hasan Bilal TURGUT'a

TEŞEKKÜR

Çıktığım bu yüksek lisans serüveninin her adımında yoluma ışık tutan, kaybolacağım her anda yönümü doğrultan, kuvvetli desteğini her daim arkamda hissettiğim kıymetli danışmanım Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ'e bu çalışmanın varolamasını sağladığı için sonsuz şükranlarımı sunarım. Ayrıca bu çalışmanın baş mimarı olan Prof. Dr. Gamze VARANK'a ve sınırsız desteği ile çalışmalarım süresince yanımda olan Doç. Dr. Emine CAN GÜVEN'e teşekkürü borç bilirim.

Canım annem Huriye TUNÇ'a, canım babam Yaşar TUNÇ'a ve canım kardeşlerim Meral, Uğur ve Melek'e ömrüm boyunca yaşadığım tüm önemli anlarda olduğu gibi bu çalışmayı hazırladığım dönemde de yanımda olmaktan geri durmadıkları için sonsuz kez teşekkür ederim.

Sinan TUNÇ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ x
ÖZET xi
ABSTRACT xiii
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti ... 1
1.2 Tezin Amacı ... 5
1.3 Hipotez ... 6
2 ZEYTİN VE ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ 7
2.1 Zeytin ... 7
2.2 Zeytinyağı ... 8
2.3 Zeytinin Yağa İşlenmesi ... 9
3 ZEYTİN KARASUYU KARAKTERİZASYONU 12
3.1 Zeytinin Karasuyu Oluşumu ve Karakterizasyonu ... 12
4 ZEYTİN KARASUYU ARITMA TEKNOLOJİLERİ 16
4.1 Zeytin Karasuyu Arıtımında Kullanılan Fiziksel Yöntemler ... 16
4.2 Zeytin Karasuyu Arıtımında Kullanılan Kimyasal Yöntemler ... 19
4.3 Zeytin Karasuyu Arıtımında Kullanılan Biyolojik Yöntemler ... 21
4.4 Zeytin Karasuyu Arıtımında Kullanılan İleri Arıtma Yöntemleri ... 22
5 MATERYAL & METOT 42
5.1 Atıksu Temini ve Karakterizasyonu ... 42
5.2 Deneysel Çalışma ... 42
6 SONUÇ VE ÖNERİLER 48
6.1 Kontrol Deneyleri ... 48
6.2 EC-PS ve EC-PMS Prosesleri Üzerine pH'ın Etkisi ... 51
6.3 EC-PS ve EC-PMS Prosesleri Üzerine Elektrik Akımının Etkisi ... 53
6.4 EC-PS ve EC-PMS Prosesleri Üzerine Oksidan Dozunun Etkisi ... 56
6.5 EC-PS ve EC-PMS Prosesleri Üzerine Reaksiyon Süresinin Etkisi ... 58
6.6 Radikal Kısıtlayıcı Deneyler ... 60
6.7 Enerji Tüketimi Hesabı ... 63

6.8 Optimum Koşullarda EC-PS ve EC-PMS Prosesleri Karşılaştırılması 65
6.9 Çamur Analizi ve Karakterizasyonu 66
6.10 Değerlendirme ve Yorumlar 70
KAYNAKÇA **72**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **92**

SİMGE LİSTESİ

i	Akım Değeri
V_R	Atıksu Hacmi
F	Faraday Sabiti
ΔC	KOİ Konsantrasyon Farkı
M	Mol Kütlesi
k	Reaksiyon Hız Sabiti
z	Tesir Değerliği
hv	v Frekansındaki Tek Bir Fotonun Enerjisi
U	Volt
t	Zaman

KISALTMA LİSTESİ

AKM	Askıda Katı Madde
BDD	Bor Katkılı Elmas
$BOİ_5$	Biyolojik Oksijen İhtiyacı (5 Günlük)
DSA	Çözünür Olmayan Anot
EC	Elektrokoagülasyon
EF	Elektro-Fenton
EO	Elektrooksidasyon
ET	Sistem Enerji Tüketimi
Foto-EC	Foto-Elektrokoagülasyon
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
İOP	İleri Oksidasyon Prosesi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ORSR	Organik Giderim / Çamur Oranı
PMS	Peroksimonosülfat
PS	Peroksidisülfat
SA	Çözünür Anot
SET	Spesifik Enerji Tüketimi
SIR	Çamur / İyon Oranı
Sono-EC	Sono-Elektrokoagülasyon
TBA	tert-Bütil Alkol
T-Fenol	Toplam Fenol
TOK	Toplam Organik Karbon
UV_{254}	254 Dalgaboylu Ultraviyole Işın Altında Elde Edilen Absorbans Değeri

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Zeytin meyvesinin bileşimi 7
Şekil 2.2 Zeytinyağı üretim modelleri 10
Şekil 4.1 Elektroliz düzeneği prensip şeması 27
Şekil 4.2 Doğrudan elektrooksidasyon prosesinde görülen reaksiyonlar 29
Şekil 4.3 Dolaylı elektrooksidasyonda görülen reaksiyonlar 30
Şekil 4.4 Elektro-fenton prosesinde görülen reaksiyonlar 31
Şekil 4.5 Elektrokoagülasyon prosesinde görülen reaksiyonlar 33
Şekil 4.6 Elektroliz ile persülfat aktivasyonunda meydana gelen ana reaksiyonlar 36
Şekil 4.7 Demir elektrot kullanılan elektro-persülfat prosesinde meydana gelen ana reaksiyonlar 37
Şekil 5.1 Deney seti şematik gösterimi 44
Şekil 5.2 Deney seti görseli 44
Şekil 5.3 Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar 45
Şekil 6.1 EC, EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile KOİ giderim verimleri ve reaksiyon hızları 49
Şekil 6.2 Kontrol deneyleri sonuçları (KOİ, AKM, UV_{254}, T-Fenol ve Renk giderimi) 50
Şekil 6.3 EC-PS (a) ve EC-PMS (b) prosesleri ile kirletici gideriminde pH etkisi 52
Şekil 6.4 EC-PS (a) ve EC-PMS (b) prosesleri ile kirletici gideriminde uygulanan elektrik akımının etkisi 55
Şekil 6.5 EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile kirletici gideriminde oksidan dozunun etkisi 57
Şekil 6.6 EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile kirletici gideriminde reaksiyon süresinin etkisi 59
Şekil 6.7 Optimum koşullar altında EC-PS prosesi için UV_{254} gideriminde kısıtlayıcı deney sonuçları 61
Şekil 6.8 Optimum koşullar altında EC-PMS prosesi için UV_{254} gideriminde kısıtlayıcı deney sonuçları 62
Şekil 6.9 Optimum şartlarda 30 dk reaksiyon süresi boyunca enerji tüketimi ve spesifik enerji tüketimi değerleri 64
Şekil 6.10 Optimum şartlarda elde edilen kirletici giderim verimleri 65
Şekil 6.11 EC-PS ve EC-PMS prosesleri için SIR, ORSR ve çamur miktarı 67
Şekil 6.12 Optimum şartlarda EC-PMS ve EC-PS prosesleri ile elde edilen çamurun FTIR spektrumu 69

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Zeytin karasuyunun tipik bileşeni. 13
Tablo 3.2 Bazı Akdeniz ülkelerinin yıllık zeytin karasuyu üretim miktarları. 13
Tablo 3.3 Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 5-17: Gıda Sanayii (Zeytinyağı Üretimi). 14
Tablo 3.4 Literatürde bulunan bazı zeytin karasuyu karakterizasyon örnekleri 15
Tablo 4.1 Bazı oksidan reaktifler 24
Tablo 4.2 Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ile arıtılması literatür örnekleri 38
Tablo 5.1 Zeytin karasuyu karakterizasyonu 42
Tablo 6.1 Arıtma öncesi ve sonrası zeytin karasuyu kirletici konsantrasyonları..... 66

ÖZET

Zeytin Karasuyunun Sülfat Radikali Bazlı İleri Elektrokoagülasyon Prosesler ile Arıtımı

Sinan TUNÇ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

Bu çalışmada, zeytin karasuyunun peroksidisülfat (PS) ve peroksimonosülfatın (PMS) oksidan olarak ilave edildiği, anot-katot çifti olarak demir elektrotların kullanıldığı ileri elektrokoagülasyon (EC) prosesi ile arıtımı araştırılmıştır. Konvansiyonel EC prosesine oksidan ilavesi yapılarak yürütülen kontrol deneyleri sonucunda kirletici giderim verimlerinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. İleri EC prosesleri olarak EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile zeytin karasuyundan kirletici gideriminde işletme şartları (atıksu başlangıç pH, uygulanan elektrik akımı, oksidan dozu ve reaksiyon süresi) optimize edilmiştir. Maksimum kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve 254 nm dalgaboyunda elde edilen absorbans değeri (UV_{254}) gideriminin elde edildiği optimum proses şartları klasik optimizasyon ile belirlenmiştir. EC-PS ve EC-PMS prosesleri için optimum pH 4, optimum akım 2 A, optimum oksidan dozu 5 g/L ve optimum reaksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Optimum proses şartları altında EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile sırasıyla %50,5 ve %48,9 KOİ giderimi, %93,8 ve % 89,3 fenol giderimi, % 87,7 ve % 83.0 UV_{254} giderimi, %74,5 ve % 64,1 AKM giderim verimi elde edilmiştir. Renk giderim verimleri her iki proses için de %99'un üzerinde bulunmuştur. İleri elektrokoagülasyon proseslerinde görev alan radikal türlerini belirlemek için gerçekleştirilen kısıtlayıcı deneyler her iki proseste de hidroksil ve sülfat radikallerinin görev aldığını ve hidroksil radikallerinin proseslere katkısının beklenenden daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Spesifik enerji tüketim değerleri EC-PS ve EC-PMS prosesleri için sırasıyla 4,95 ve 5,20 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Organik giderimi/çamur oranı ise 17,5 g/L değeri ile EC-PS prosesinde daha yüksek bulunmuştur. Sonuç olarak, EC-PS ve EC-PMS proseslerinin zeytin karasuyu arıtımında etkili prosesler olduğu ancak bu proseslerin deşarj limitlerini sağlamada tek başına yeterli olmadığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Zeytin karasuyu, ileri elektrokoagülasyon, peroksidisülfat, peroksimonosülfat, etkin radikal türü, enerji maliyeti, çamur analizi

ABSTRACT

Treatment of Olive Mill Wastewater by Sulfate Radical Based Advanced Electrocoagulation Processes

Sinan TUNÇ

Department of Environmental Engineering

Master Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

In this study, the treatment of olive mill wastewater (OMW) was investigated by the advanced electrocoagulation (EC) process, in which peroxydisulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) were added as oxidants and iron electrodes were used as the anode-cathode pair. As a result of the control experiments carried out by adding the oxidants to the conventional EC process, it was determined that there was an increase in the pollutant removal efficiency. Operating conditions (initial pH of wastewater, applied electric current, oxidant dose, and reaction time) were optimized for pollutant removal from OMW with EC-PS and EC-PMS processes. Optimum process conditions in which maximum chemical oxygen demand (COD) and the absorbance value obtained at 254 nm wavelength (UV_{254}) removal were determined by the classical optimization method. Optimum conditions were obtained as pH 4, applied current 2 A, oxidant dose 5 g/L, and reaction time 30 minutes for the EC-PS and EC-PMS processes. Under optimum conditions, 50.5% and 48.9% COD removal, 93.8% and 89.3% phenol removal, 87.7% and 83% UV_{254} removal, and 74.5% and 64.1% suspended solids (SS) removal were obtained with EC-PS and EC-PMS processes, respectively. Quenching experiments, which were conducted to determine the radical species involved in the processes showed that hydroxyl and sulfate radicals were involved in both processes and the contribution of hydroxyl radicals to the processes was higher than expected. Specific energy consumption

was calculated as 4.95 and 5.20 kWh/kg COD for EC-PS and EC-PMS processes, respectively. The organic removal/sludge ratio was higher in the EC-PS process with a value of 17.5 g/L. As a result, EC-PS and EC-PMS processes were both effective in OMW treatment; however, they were not sufficient enough to meet the discharge limits alone.

Keywords: Olive mill wastewater, advanced electrocoagulation, peroxydisulfate, peroxymonosulfate, effective radical species, energy cost, sludge analysis

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Zeytin karasuyu, zeytinyağı üretimi sırasında bir yan ürün olarak açığa çıkmaktadır. Koyu renkli, kuvvetli kokuya sahip, aynı zamanda bulanık bir atıksu olan zeytin karasuyu, yüksek miktarda askıda katı madde, organik madde ve yağ içeriğinin yanısıra yüksek konsantrasyonda dirençli kirletici madde ile karakterize edilir. Zeytin karasuyu içeriğinde bulunan tanninler, polifenoller ve polialkoller gibi fenolik bileşikler nedeniyle yüksek toksisiteye sahiptir ve biyolojik olarak arıtılabilirliği de düşüktür. 5 günlük biyolojik oksijen ihtiyacı ($BOİ_5$) konsantrasyonu 7.000 - 45.000 mg/L, KOİ konsantrasyonu 33.000 - 150.000 mg/L, AKM konsantrasyonu 900 - 40.000 mg/L ve toplam fenol (T-Fenol) konsantrasyonu 3.500 - 45.000 mg/L aralığında değişen zeytin karasuyu kirletici parametreleri için Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirtilen deşarj kriterlerini sağlamak oldukça zordur [1]–[3].

Zeytin karasuyu arıtımında fiziksel, fiziko-kimyasal, biyolojik ve ileri oksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Çevre dostu, güvenilir ve uygun maliyetli olan biyolojik arıtma yüksek oranda organik madde ve inorganik nütrient giderimi sağlanmaktadır ancak biyolojik arıtmada görev alan mikroorganizmaların atıksu içeriğinde bulunan kirleticilerden dolayı inhibe olmaması gerekmektedir [4]. Zeytin karasuyu, içeriğinde bulunan fenolik bileşiklerden dolayı, biyolojik arıtmada toksik etki göstermektedir. Arıtma prosesleri arıtma mekanizması esas alınarak ayırma ve parçalama olmak üzere iki grupta düşünülebilir. Ana mekanizması ayırma olan proseslere koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, membran prosesler örnek olarak verilebilirken; parçalama esaslı proseslere ileri arıtma prosesleri örnek olarak verilebilir [5], [6]. Zeytin karasuyu arıtımında ayırma prosesleri uzun yıllardır süregelen bir kullanım alanına sahip olmasına karşın bazı dezavantajları bulunmaktadır. Özellikle dirençli organik madde giderim potansiyelinin zayıf kalması ve çamur ya da konsantre akım gibi ikincil kirlilik kaynağı oluşturması bu proseslere alternatif yöntemler arayışına sebep olmaktadır. Son yıllarda kullanılan alternatif yöntemler ileri oksidasyon ve elektrokimyasal arıtma sistemleridir.

İleri oksidasyon prosesleri, birçok organik kirletici ile adeta rastgele reaksiyona giren yüksek reaktif etkiye sahip serbest radikallerin üretimine dayanmaktadır. Kirletici, kısmi oksidasyonla daha az toksik ve biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen ara ve/veya son ürünlere dönüştürülmekte ya da mineralize olmaktadır [7].

İleri oksidasyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan oksidanlar PS, PMS ve peroksit olup üç oksidan yapısal olarak benzer özellikler göstermektedir. PS ve peroksit standart oksidasyon-redüksiyon potansiyeline sahip güçlü oksidanlar olup dirençli organik madde gideriminde sınırlı performans göstermektedirler. Bu nedenle, oksidanlar çeşitli yöntemler ile aktive edilerek, reaktif oksijen türleri meydana getirilmektedir [8], [9]. Sülfat ve hidroksil radikalleri yalnızca herhangi bir aktivatör kullanıldığında meydana gelmektedirler. Oksidanların aktivasyonu sonucu meydana gelen serbest radikallerin (sülfat ve hidroksil radikalleri) oksidasyon redüksiyon potansiyeli daha yüksektir ve çoğu dirençli organik maddeyi okside etme özelliğine sahiptir. Hidroksil radikalleri seçici olmayıp tüm organik kirleticiler ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerken sülfat radikalleri yüksek oranda seçici özellik göstermektedir [10]. Sülfat radikali oksidasyon potansiyeli oldukça yüksek olan çok kuvvetli bir oksidantır. Sülfat radikalinin yarı ömrü hidroksil radikaline göre daha uzundur [11], [12]. Sülfat radikali bazlı ileri arıtma proseslerinde yaygın olarak kullanılan oksidanlar PS veya PMS'dir [13]. Sülfat radikalleri peroksimonosülfat veya peroksidisülfat aktivasyonu ile elde edilebilir. Aktivasyon için geçiş metalleri ilavesi, elektriksel akım uygulaması, ısı artışı, UV, ultrases gibi yöntemler tekil olarak veya birkaçının kombinasyonu şeklinde kullanılabilmektedir. PS aktivasyonu ile sülfat radikali elde edilirken PMS aktivasyonu ile hem hidroksil hem de sülfat radikali elde edilmektedir. Elde edilen sülfat radikalleri atıksuda bulunan organik maddeleri CO_2, H_2O ve diğer ara ürünlere dönüştürebilir. Bunun yanında, ortaya çıkan sülfat radikallerinin suyla reaksiyonu sonucu hidroksil radikalleri meydana gelmektedir ancak bu reaksiyonun hızı çok düşüktür. Sülfat radikalleri sıcaklık ve pH etkisi ile daha hızlı bir şekilde hidroksil radikallerine dönüşebilmektedir [14]–[18].

Konvansiyonel EC prosesine harici olarak oksidan ilave edilerek ve/veya farklı mekanizmalar EC prosesi ile kombine edilerek; hidroksil ve sülfat radikali oluşumu sağlanması işlemi ileri elektrokoagülasyon olarak adlandırılmaktadır. Burada amaç kirletici giderim verimini arttırmak ve dirençli kirletici giderimi sağlamaktır. İleri EC proseslerinde ortaya çıkan oksidan türlerinin kirletici giderim verimini arttırması iki yoldan gerçekleşmektedir: (i) kimyasal oksidasyon ile anotta meydana gelen metal

çözülme ivmesinin artması, (ii) radikal türlerin oksidasyon potansiyeli ile organik kirletici gideriminin artması [19]. Yaygın olarak uygulanan kombine ileri EC prosesleri sono-EC, foto-EC, ozon-EC, peroksi-EC olarak sayılabilir. Kombine proseslere alternatif yöntemlerden biri PS ilave edilen elektro-persülfat prosesidir. Metal elektrotların kullanıldığı ileri EC prosesinde hidroksil radikali oluşumu için oksidan olarak peroksit; sülfat ve hidroksil radikalinin birlikte üretimi için PS veya PMS ilavesi gereklidir. EC prosesinde sisteme uygulanan akım, oksidanı aktive ederek oksidana oranla daha yüksek redoks potansiyeline sahip serbest radikallerinin oluşumuna imkan vermektedir. Elektrolitik yolla üretilen radikaller doğrudan kimyasal oksidasyon ile anot çözülmesini arttırmakta ve organik kirleticiler mineralize olarak CO_2, H_2O ve inorganik iyonlara dönüşmektedir [19].

Literatürde kombine ileri EC prosesleri ile atıksu arıtımı ile ilgili çeşitli çalışmalar yer almaktadır. Afsharnia vd. yaptıkları çalışmada ham sızıntı suyu arıtımı için Fe ve Cu elektrotların kullanıldığı sono-EC prosesi uygulamış olup, %98 KOİ giderimi ve %79 AKM giderimi elde etmişlerdir. Çalışma sonucu, ultrases prosesinin EC prosesi giderim verimini önemli oranda arttırdığını ortaya koymuştur [20]. Asgharian vd. tarafından yapılan çalışmada sono-EC prosesi humik asit giderimi için uygulamış olup, %32 hümik asit giderimi elde edilmiştir [21]. Asaithambi vd. yaptıkları çalışmada, kağıt endüstrisi atıksuyuna Fe ve Al elektrotların kullanıldığı sono-EC prosesi uygulamış olup, %95 KOİ ve %100 renk giderim verimine ulaşmışlardır [22]. Asaithambi vd. içki fabrikası atıksuyunun arıtımı için ozon destekli EC prosesi uygulamış ve sırasıyla %97,5 toplam organik karbon (TOK) ve %100 renk giderimi elde etmişlerdir [23]. García-García vd. tarafından zeytin endüstrisi proses atıksuyu üzerinde yapılan çalışmada kombine ozonlama ve EC prosesi ile %30 KOİ ve %100 bulanıklık giderimi elde edilmiştir [24]. Akyol vd. fotokimyasal oksidasyon ile kombine EC prosesinde alüminyum ve çelik elektrotlar kullanarak hidrokinon giderimini araştırmış ve çalışma sonucunda %94 TOK giderim verimi elde etmişlerdir [25]. Asha vd. yaptıkları çalışmada foto-EC prosesinde çelik elektrotlar kullanarak kağıt endüstrisi atıksuyunda %85 KOİ giderimine ulaşmışlardır [26]. Jaafarzadeh vd. kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında, UV-EC kombine sistemine PS ilave ederek %61 KOİ giderim verimi sonucu elde etmişlerdir [27].

Son zamanlarda kompleks atıksuların arıtımı için yapılan persülfat aktivasyonlu elektrooksidasyon (EO) ve EC çalışmalarında farklı anot-katot kombinasyonları kullanılmıştır. Chanikya vd. 1024 mg/L KOİ konsantrasyonu olan tekstil boyama suyuyla

yaptıkları çalışmada Pt/Ti elektrot kullanarak 500 mg/L persülfat konsantrasyonunda ileri elektrokimyasal yöntem ile %76,6 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir [28]. Chen vd. dinitrotoluen içeren atıksuda platin elektrot kullanarak, pH 0,5 ve 6 V akım değerlerinde elektro-persülfat yöntemi ile %95 TOK giderim verimi elde etmişlerdir [29]. Yang vd. siyanür içerikli 11.290 mg/L KOİ, 4.456 mg/L TOK ve 1.280,15 mg/L siyanür konsantrasyonlu atıksuda elektro-persülfat yöntemi ile BDD (boron doped diamond/bor katkılı elmas) anot kullanarak %95,8 KOİ, %87,8 TOK ve %98,4 siyanür giderim verimi elde etmişlerdir [30]. Zhang vd. 1900 mg/L KOİ içerikli çöp sızıntı suyu üzerinde DSA (dimensionally stable anode/çözünür olmayan anot) (Ti/IrO_2-RuO_2-TiO_2) ve titanyum katot kullanarak pH 3, PS konsantrasyonu 62,5 mM, Fe^{2+} konsantrasyonu 15,6 mM, akım yoğunluğu 13,89 mA/cm^2 ve 240 dakika bekletme süresi şartlarında %67,7 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir [31]. Cui vd. 1281 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip çöp sızıntı suyu membran konsantresi üzerinde DSA (Ti/IrO2) ve Ti katot kullanarak PS ve ferrik sülfat ilaveli anot/PS/Fe^{3+}-katot/PS/Fe^{3+} prosesi ile %55 KOİ giderim verimi elde etmiştir [32]. Onn vd. çöp sızıntı suyu üzerinde cevap yüzeyi yöntemi (response surface method) ile optimize edilmiş aluminyum elektrotlu elektro-persülfat prosesiyle yaptıkları çalışmada 44,66 mA/cm^2, 68,3 dakika bekletme süresi, 0,88 g/L PS dozajı şartlarında %97,3 KOİ ve %45,70 renk giderim verimi elde etmişlerdir [33]. Varank vd. 5250 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip çöp sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi üzerinde demir elektrot kullanarak elektro-fenton ve elektro-persülfat çalışması yapmıştır. Elektro-fenton için H_2O_2/KOİ oranı 1,42, akım 2,27 A, pH 2,9 ve reaksiyon süresi 30,3 dakika şartları altındanda %60,8; elektro-persülfat için PS/KOİ oranı 1,72, akım 1,26 A, pH 5,0 ve reaksiyon süresi 34,8 dakika şartları altında %71,4 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir [34]. Varank vd. benzer şekilde 6200 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip çöp sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi üzerinde demir elektrot kullanarak elektro-PMS ve elektro-PS çalışması yapmıştır. Elektro-PMS için PMS/KOİ oranı 2,5, akım 1,8 A, pH 6,4 ve reaksiyon süresi 35,9 dakika şartları altındanda %84,2; elektro-PS için PS/KOİ oranı 1,9, akım 2,1 A, pH 5,1 ve reaksiyon süresi 32,3 dakika şartları altında %79,6 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir [35]. Güvenç vd. biyodizel atıksuyu üzerinde demir elektrot kullanarak elektro-fenton ve elektro-persülfat çalışması yapmıştır. Elektro-fenton için 3,85 A akım, 0,67 H_2O_2/KOİ oranı ve 41,2 dakika bekletme süresi şartlarında %98,9; elektro-presülfat için 1 A akım, 1 persülfat/KOİ oranı ve 15,6 dakika bekletme süresi şartlarında %90,6 AKM giderim verimi elde etmişlerdir [36]. Güvenç vd. 5250 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip çöp sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi üzerinde kullanarak

elektro-PMS ve elektro-PS çalışması yapmıştır. Elektro-PMS için oksidan/KOİ oranı 2, akım 1 A, pH 5,64 ve reaksiyon süresi 15 dakika şartları altındanda %58,65; elektro-PS için oksidan/KOİ oranı 2, akım 1 A, pH 4,55 ve reaksiyon süresi 33,8 dakika şartları altında %61,07 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir [37]. Güvenç vd. biyodizel atıksuyu üzerinde demir elektrot kullanarak optimum koşullar altında (4 A akım, 4,4 persülfat/KOİ oranı ve 15 dakika bekletme süresi) %49,0 KOİ, %97,6 yağ-gres, %72,5 uçucu yağ asidi giderimi elde etmişlerdir [38]. Bashir vd. palm yağı atıksuyu üzerinde yapılan çalışmada elektro-persülfat yöntemi ile alüminyum elektrot kullanılarak optimum koşullarda (45 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 45 dakika bekletme süresi, pH 4 ve 0,892 PS/KOİ oranı) %77,70 KOİ, %97,96 renk ve %99,72 AKM giderim verimi elde etmişlerdir [39]. Ahmadi ve Ghanbari 530 mg/L KOİ içerikli gri su üzerinde yapılan çalışmada demir elektrot kullanılarak optimum şartlarda (6,9 pH, 2,0 mA/cm2, 8,8 mM PS ve 49,3 bekletme süresi) %77 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir [40]. Varank vd. 11.700 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip kağıt endüstrisi atıksuyu üzerinde yapılan çalışmada demir elektrot kullanılarak optimum şartlarda (PS/KOİ oranı 1,25, akım 4,14 A, pH 6 ve reaksiyon periyodu 5 dakika) %63,5 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Benzer olarak alüminyum elektrot kullanılarak optimum şartlarda (PS/KOİ oranı 0,5, akım 4,25 A, pH 7,25 ve reaksiyon periyodu 25 dakika) %72,8 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir [41]. Görmez vd. 6265 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip zeytin karasuyu üzerinde yaptıkları çalışmada optimum koşullarda (6 saat bekletme süresi, 200 mA akım, 250 mM PS) %88 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir [42]. Ghanbari ve Huitle çamaşır suyu atıksuyu üzerinde yaptıkları çalışmada optimum şartlarda (pH 5,0, akım yoğunluğu 30 mA/cm2, demir bazlı katalizör 100 mg/L, PMS 2 mM ve bekletme süresi 180 dakika) %99,5 KOİ ve %97 TOK giderim verimi elde etmişlerdir [43].

1.2 Tezin Amacı

Zeytin işleme ve zeytinyağı eldesi alanlarında etkin rol alan ülkemizde zeytin karasuyu üzerine yapılmış çok sayıda çalışma mevcuttur. Genel olarak, zeytin karasuyu üzerine yapılan çalışmalar organik madde giderimi çerçevesinde ve konvansiyonel arıtma teknikleri ölçeğinde yürütülmüştür. Bu çalışmanın amacı, hem organik hem de toksik madde içeriği yüksek zeytin karasularının konvansiyonel yöntemler dışında yeni ve ileri teknolojiler ile daha yüksek performansla giderilebilirliği araştırmaktır. Son yıllarda literatürde karşımıza çıkan ileri elektrkoagülasyon teknolojisi işletme parametrelerinin etkisi ve etkin organik ve toksik madde giderimi üzerine değerlendirilmiştir. Her ne kadar

farklı atıksuların arıtımında farklı mekanizmalar ile kombine (oksidan ilaveli veya ilavesiz) ileri EC prosesi uygulamaları ile çeşitli çalışmalar yapılmış olsa da literatürde zeytin karasuyunun arıtımında demir elektrotların kullanıldığı PS ve PMS harici olarak ilave edildiği bir ileri EC çalışması literatürde yer almamaktadır. Bu çalışma, gerek zeytin karasuyu arıtımında ileri EC prosesinin uygulaması, gerekse radikal tür tespiti için gerçekleştirilen kısıtlayıcı deneysel çalışma bakımından özgün ve yenilikçidir. Bu nedenle yapılan çalışma sonucunda, PS ve PMS ilaveli ileri EC prosesinin zeytin karasuyu arıtımında ne kadar etkin olabileceğinin detaylı olarak araştırılması ve sonuçların literatüre kazandırılması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

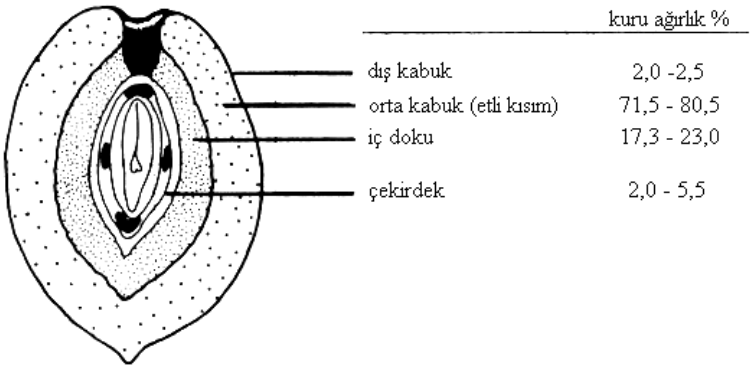
Çalışma kapsamında dirençli kirletici konsantrasyonu yüksek kompleks bir atıksu olan zeytin karasuyunun demir elektrotların kullanıldığı, PS ve PMS oksidan olarak ilave edildiği ileri EC prosesleri ile arıtımı araştırılmıştır. Prosesin işletme parametreleri klasik optimizasyon yöntemi uygulanarak optimize edilmiş, enerji tüketimi hesaplanmış, çamur oluşumu ve karakterizasyonu belirlenmiş ve proseslerde görev alan radikal türleri tespit edilmiştir.

2
ZEYTİN VE ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ

2.1 Zeytin

Zeytin (Olea europea L.) muhtemel orijini Orta Doğu'nun Doğu Akdeniz bölgesi olan [44], tarihin eski dönemlerinden bu yana yetiştiriciliği yapılıp tarımı geleneğe dönüşmüş bir meyvedir. Oleaceae familyasından olan zeytinin adının kökeni Türkçe manasıyla "zeyin/zeytin ağacı" demek olan Yunanca elaia veya Türkçe manasıyla "yağlar" demek olan Latince olea'dan gelmektedir [45]. Yaklaşık 6000 yıl önce kültürü yapılmaya başlanmış olan zeytinin [46], hem güney hem kuzeyde 30°- 45° enlemleri arasında Akdeniz iklimine sahip alanlarda günümüzde de kültürü yapılmaya devam etmektedir [47].

Dünya çapında yeşil ve siyah sofralık zeytinin toplam mevcut üretimi yıllık yaklaşık 16 milyon tondur. Bu üretimin %95'i Akdeniz ülkelerinde yapılmaktadır [44]. İspanya, 9.819.569 ton/yıl ile dünyanın en büyük zeytin üreticisidir. İtalya 1.877.222 ton/yıl ile ikinci sırada, Fas 1.561.465 ton/yıl ile üçüncü sırada, Türkiye ise 1.500.467 ton yıl ile global ölçekte zeytin üretiminde dördüncü sıradadır. Zeytin ağacının dikili alan miktarları göz önünde bulundurulduğunda ise İspanya 2.579.001 hektar, Tunus 1.528.028 hektar, İtalya 1.147.505 hektar, Fas 1.045.186 hektar, Yunanistan 963.120 hektar, Türkiye ise 864.428 hektar dikili alana sahiptir [48].



Şekil 2.1 Zeytin meyvesinin bileşimi [49]

Zeytin ağacı uygun koşullarda en erken 6 yıl en geç ise 15-20 yıl içerisinde hasadından kar elde edilebilecek duruma gelebilmektedir. Öte yandan ağacın ekonomik olarak ömrü ortam şartlarının elverişli olduğu durumlarda 50 yıldır [44]. Akdeniz iklimine çok iyi adapte olmuş olan zeytin, Akdeniz Havzasında genellikle yağışa dayalı olarak yetiştirilmektedir. Verim ve karlılık gözetilen zeytincilik faaliyeti için üretimin yapıldığı bölgede yıllık yağışın 600 mm'den fazla olması gerekmektedir [50]. Zeytin ağacında çiçek oluşumu ve dane tutum oranının artması, meyvede gelişimin yüksek düzeyde olması ve yağ oluşumu için toprakta yeterli su ve nemin sağlanması gerekmektedir [51].

2.2 Zeytinyağı

Antik Çağ Yunan'da, Homeros zeytinyağından sıvı altın olarak bahsetmiştir [52]. Günümüzde zeytinyağının elde edilmesi, yani "ölümsüz ağaç" meyvesinin "sıvı altın" a dönüştürülmesi, konusunda ülkelerin üretim dağılımı zeytin üretim dağılımı ile bir miktar farklılık göstermekle birlikte çoğunlukla birbiri ile örtüşmektedir. Zeytinyağı üretiminde İspanya 1.738.600 ton/yıl ile Dünya çapında başı çekmektedir. İspanya'dan sonra ise İtalya 294.914 ton/yıl ile ikinci, Yunanistan 208.900 ton/yıl ile üçüncü, Tunus 179.700 ton/yıl ile dördüncü, Fas 137.400 ton/yıl ile beşinci, 73.915 ton/yıl ile Türkiye ise altıncı sırada yer almaktadır [53]. Dünya üzerinde toplam zeytinyağı üretimi yaklaşık 2,7 milyon ton/yıl'dır [44].

Akdeniz diyetinde önemli bir yere sahip olan zeytin ve zeytinyağı türevi ürünlerin üzerinde yapılan çalışmalarda koroner kalp rahatsızlıkları riskini azaltan, bazı kanser türlerini engelleyen, hipolipidemik, antidiyabetik ve antimikrobiyal etkileri ortaya koyulmuştur [54]. Yine Anadolu halk kültürünün geleneksel tıp uygulamalarında vücudun incinmiş, burkulmuş bölgelerine zeytinyağı sürülmekte ve açık yaraların iyileşmesini hızlandırmak için ezilmiş zeytin çekirdeği sürülmektedir. Ayrıca mide ağrısında, tırnak dikeninde, iltihaplarda, saçların güçlendirilmesinde ve bebek pişiklerinde zeytinyağından faydalanılmaktadır [55]. Zeytin ve zeytinyağı türevi ürünlerin, olumlu tıbbi etkileri, yapılarında bulunan tokoferoller, polifenoller, fosfolipidler, karotenoidler, klorofiller, steroller ve skualen olarak gruplandırılan biyoaktif bileşiklere dayandırılmaktadır [56].

Erken Dönem Girit uygarlığına ait kazılarda bulunan bulgulara göre, M.Ö. 3000'lerde kaya oyukları veya taş havanlarda tanelerin kırılıp sıkılması ile "ilkel zeytinyağcılık" yöntemlerinin gelişmeye başladığı görülmüştür. M.Ö. 1700'lerde taş silindirlerin

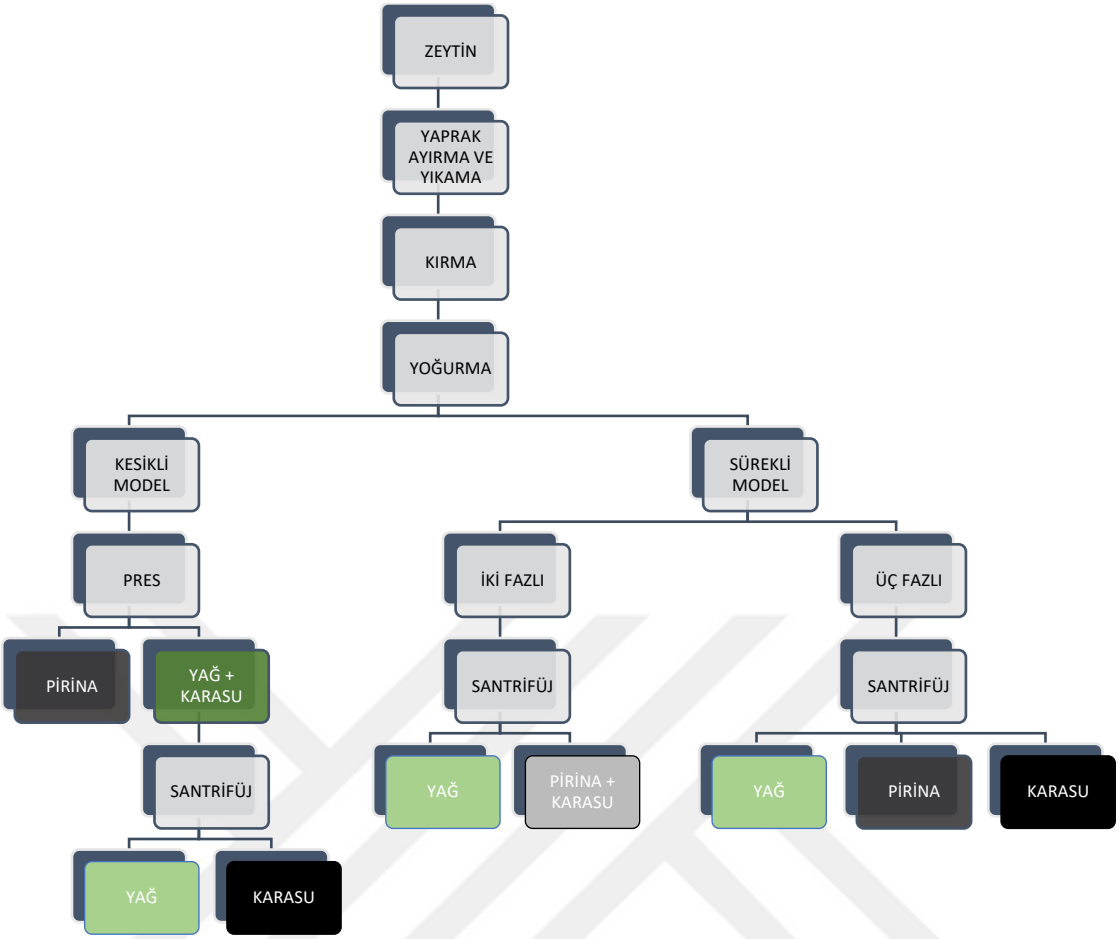
kullanılmaya başlaması ile zeytinyağı üretimi hız kazanmıştır [52]. Yaklaşık 2000 yıl önce yaşanan, Herkulaneum ve Pompeii kentlerini sıcak kül ve gaz ile kaplayarak yok eden volkanik patlama sonucunda korunan kemikler Roma diyeti ile ilgili bazı ipuçları vermiştir. Yapılan bir çalışmada 17 kurbanın kemiklerinden yapılan analizlere dayandırılan sonuçlara göre Romalıların yılda ortalama 20 litre zeytinyağ tükettiği ortaya koyulmuştur [57].

2.3 Zeytinin Yağa İşlenmesi

Yapısında en fazla yağ bulunan meyvelerden biri olan zeytin ağırlığının %20-30'u kadar yağ içermektedir. Dolayısıyla 5 kg zeytinden yaklaşık 1 L zeytinyağı çıktığı düşünülebilir [58]. Zeytinin yağa işlenmesi yöntemleri temelde geleneksel/kesikli üretim ve modern/sürekli üretim sistemleri olarak ikiye ayrılmaktadır. Modern üretim sistemleri de iki fazlı ve üç fazlı olmak üzere yine kendi içerisinde ikiye ayrılmaktadır. Geleneksel üretim modelinde hidrolik presler kullanılmakta olup modern üretim modelinde ise santrifüj kullanılmaktadır [56].

Geleneksel/kesikli üretim modeli için kullanılan yöntemlerin, temel prensip bakımından 6000 yıl önce kullanılan yöntemlerden farkı yoktur [59]. Öğütme işlemi için binlerce yıl değirmen taşlarının hareketi insan ve hayvan gücüyle sağlanmıştır. Günümüzde ise elektrik motorlarından tahriklenen öğütücüler ve hidrolik presler, bu modeli daha verimli hale getirmiştir [60]. Zeytinyağı üretim yöntemlerinin özeti Şekil 2.2'de sunulmuştur.

Zeytinin yağa işlenmesindeki ilk adım su (bazı durumlarda önce hava) uygulanarak fiziksel olarak dal, yaprak, toprak ve pestisit kalıntılarının zeytinden ayrılmasıdır. Fiziksel olarak temizlenen zeytinler kırma ve öğütme işlemine tabi tutulup hamur haline getirilir [61]. Öğütmedeki temel maksat, bitki dokularının parçalanarak orta kabuk, yani mezokarp hücrelerinin içerisinde bulunan yağ zerrelerinin açığa çıkmasını sağlamaktır. Öğütmeden sonra yoğurma (malakasyon) işlemi ile yağ zerrelerinin gruplaşması sağlanır. Gruplaşma sürecine yardımcı olmak için ısıtma sağlayarak enzimatik aktiviteyi arttıracak termo-mikser malakasyon konteyneri kullanılabilmektedir [62]. Oluşan hamur %20 yağ, %25 katı madde ve %55 zeytin öz suyu ihtiva etmektedir [63]. Zeytinin hamur haline getirilmesine kadar olan işlemler kendi içinde yöntemsel farklılıklar barındırmakla beraber kesikli ve sürekli sistemler için ortaktır.



Şekil 2.2 Zeytinyağı üretim modelleri

2.3.1 Kesikli Üretim Modeli

Ön işlemde oluşan hamurun içerisindeki yağ, su ve katı madde ihtivasının birbirinden ayrılması için, kesikli üretim modelinde hidrolik preslerden yararlanılmaktadır. Preslenen hamur katı ve sıvı olarak iki faza ayrılır. Bu aşamada sıvı fazın içerisinde yağ ve karasu bulunmaktadır. Son adımda santrifüj veya dekantör ile yağ ve karasu birbirinden ayrılmakta olup sonuç olarak ortaya pirina adı verilen katı kısım, yağ ve karasu çıkmış olur [64]. Ortaya çıkan pirina %3-6 oranında zeytinyağı, %20-25 oranında karasu içermektedir [65].

2.3.2 Sürekli Üretim Modeli

Sürekli üretim modelinde hidrolik presin (kesikli üretim modelinde kullanılan) yerini dekantör almaktadır [66]. Kullanılacak olan dekantörün çeşidine göre sürekli üretim modeli iki fazlı ve üç fazlı olmak üzere iki çeşide ayrılmaktadır. İsimlerinden de anlaşılacağı üzere ön işlemden elde edilen hamurdan, iki fazlı sürekli üretim modelinde

nihai olarak iki faz (yağ ve pirina) üç fazlı sürekli üretim modelinde ise nihai olarak üç faz (yağ, karasu ve pirina) elde edilmektedir [64], [67].

2.3.2.1 Üç Fazlı Sürekli Üretim Modeli

Üç fazlı sürekli üretim modelinde suda çözünür bileşenleri (polifenoller) seyreltmek için diğer yöntemlere kıyasla yüksek miktarda su kullanılmaktadır [62]. Öyle ki 100 kg zeytin için yaklaşık 70-80 litre su gerekmektedir. Yöntem sonrasında kesikli/geleneksel yönteme göre 3 kat daha fazla atıksu oluşmaktadır [68]. Öte yandan yağ, karasu ve pirina üç faz olarak birbirinden ayrıldığı için ortaya çıkan pirina diğer yöntemlere göre nispeten daha az su içeriğine sahip olmaktadır. Bu sayede pirinanın yan ürün olarak kullanılması daha olası hale gelmektedir. Ancak bertarafı için arıtılması gereken kompleks içerikli karasu miktarı da artmış olacaktır [69].

2.3.2.2 İki Fazlı Sürekli Üretim Modeli

Üç fazlı sürekli üretim modelinin dezavantajlarını gidermek için iki fazlı sürekli üretim modeli geliştirilmiştir. Bu modelde eğer zeytin yeni toplanmışsa, sonradan proses suyu eklemesine gerek kalmamaktadır. Yöntemin sonucunda yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşmaktadır. 100 kg zeytinden yaklaşık 20 kg yağ ve dolayısıyla yaklaşık 80 kg pirina ortaya çıkmaktadır [68]. Ortaya çıkan pirinanın %60'ı su ve %2,5'i yağ ihtiva eder [65]. İki fazlı sistemin üç fazlı sistem ile bir diğer önemli farkı ise yağdaki polifenollerin seyrelmemesidir [62].

3
ZEYTİN KARASUYU KARAKTERİZASYONU

3.1 Zeytinin Karasuyu Oluşumu ve Karakterizasyonu

Zeytinyağı üretimi son baharın sonlarında başlayan ve 2-3 ay süren sezonluk sezonluk bir iştir. Dolayısıyla kirlilik yükü yıl içerisine dağılımlı olmayıp belirli zaman diliminde pik miktarda açığa çıkmaktadır. Zeytinyağı üretim tesisleri genel olarak çok sayıda, küçük kapasiteli ve birbirinden uzak noktalara konumlu durumdadır. Zeytin karasuyu içeriğinde bulunan kompleks bileşiklerin yüksek konsantrasyonu nedeniyle arıtılması oldukça zor bir atıksudur. Küçük işletmelerin bu denli kompleks bileşikler içeren, KOİ değerleri 318.000 mg/L değerlerine çıkabilen bir atıksu ile baş etmeleri zordur [67]. Bu güçlükler ihmallere, ihmaller de atıksuyun toprağa ve suya kontrolsüzce karışmasına sebebiyet vermektedir. Öyle ki bu denetimsiz deşarjların çevresel etkileri gözle görülür hale gelmiş ve bu atıksuyun arıtılması konusu gün geçtikçe önem kazanmıştır [70]. Literatürde karasuyun arıtımı için birçok yöntem denendiği görülmektedir.

Zeytinyağı endüstrisinin tipik atıksuyu olan zeytin karasuyu koyu kırmızı-siyah renge sahip, asidik yapıda, kendine has ağır bir kokusu olan, yüksek toksisite ve organik yüke sahip, arıtılması zor bir sudur. Karasuyun içeriğindeki yüksek organik yükü şeker, tanen, pektin lignin fenoller ve lipidler oluşturmaktadır [68]. Karasuda bulunan önemli miktardaki fenol bileşikleri suya siyah rengi verir. Bununla beraber fenollü bileşiklerin çözülebilir yüksek tuz içeriği ekosistemde toksik etki oluşturur [71]. Aynı zamanda karasu içerisinde birçok bakteri, küf, mantar ve maya çeşidi bulunabilir [72].

Zeytin karasuyunun kirlilik parametrelerinin ne düzeyde olduğu işlenen zeytinin türüne, yaşına, üretim modeline, yetiştiği toprak ve iklim şartlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir [69]. Zeytin karasuyunun tipik bileşen oranları incelendiğinde %12 kuru madde, %10,5 organik madde ve %2,5 mineral içerdiği görülmektedir. Organik madde olarak %5 şeker ve %1,2 protein içeriği yanında %0,7 organik asit, %1,8 polialkol, %1 pektin ve tanen, %1 polifenol ve %0,1 lipit varlığından bahsedilebilir [73].

Tablo 3.1 Zeytin karasuyunun tipik bileşeni [73].

Bileşenler (%)		Organik Bileşenler (%)		Mineral Bileşenler (ppm)	
Kuru madde	%12	Şeker	%5,0	P	500
Organik madde	%10,5	Protein	%1,2	K	3000
Mineral	%2,5	Organik Asitler	%0,7	Ca	350
		Polialkoller	%1,8	Mg	200
		Pektinler Tanenler	%1,0	Na	450
		Polifenoller	%1,0	Fe	35
		Lipitler	%0,1		

Tablo 3.2 Bazı Akdeniz ülkelerinin yıllık zeytin karasuyu üretim miktarları [74].

Ülke	Üretim (ton/yıl)	Ülke	Üretim (ton/yıl)
İspanya	1.401.600	Fas	130.000
İtalya	474.600	Portekiz	109.100
Yunanistan	320.000	Cezayir	83.500
Türkiye	143.000	Ürdün	29.500
Tunus	140.000	Mısır	25.000

Zeytin karasuyunun bileşen oranları ise Tablo 3.1'de sunulmuştur. Bununla birlike 1 litre zeytinyağı üretimi için ortalama 2,5 litre zeytin karasuyu oluştuğu söylenebilir [74]. Akdeniz ülkelerinde yıllık 30 milyon m^3'ün üzerinde zeytin karasuyu oluşmaktadır [75]. 30 milyon m^3 zeytin karasuyunun kirlilik yükü yaklaşık olarak 260 milyon insanın oluşturduğu evsel atıksuyun kirlilik yüküne denk gelmektedir [66]. Bu sayı 2021 Türkiye nüfusunun (84.680.273) yaklaşık 3 katı kadardır [76]. Karasuyun kirlilik değeri, tipik bir belediye kanalizasyon sistemi kirliliğinden yaklaşık 200-400 kat daha fazladır. Bu nedenle, yüksek miktarlarda karasuyun hiçbir zaman arıtıma tabi tutulmadan kanalizasyon sistemine veya doğaya deşarj edilmemesi gerekmektedir [77]. Bazı Akdeniz ülkelerinin zeytin karasuyu üretim miktarları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Türkiye mevzuatına ait 31 Aralık 2004 tarihli, 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 5-17: Sektör: Gıda Sanayii (Zeytinyağı Üretimi) tablosuna göre zeytin karasuyunun deşarj standartları KOİ, yağ-gres ve pH parametreleri bazında belirlenmiştir. Deşarj standartlarına 24 Nisan 2011 tarihli, 27914 sayılı revizyon ile renk parametresi eklenmiş ancak 17 Aralık 2022 tarihli, 32046 sayılı revizyon ile renk parametresi tekrardan kaldırılmıştır. İlgili deşarj standardı Tablo 3.3'de sunulmuştur.

Tablo 3.3 Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 5-17: Gıda Sanayii (Zeytinyağı Üretimi) [78].

Parametre	**Birim**	**Kompozit Numune (2 Saatlik)**
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/L	160
Yağ-Gres	mg/L	30
pH	-	6-9

Zeytin üretimi ve zeytinyağı işletmelerinin kendi içerisinde gösterdiği farklılıklar atıksulara da farklı kirlilik yükü olarak yansımaktadır. Literatürde bulunan bazı karasu örneklerinin kirletici değerleri Tablo 3.4'te karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.4 Literatürde bulunan bazı zeytin karasuyu karakterizasyon örnekleri

Parametre	**pH**	**KOİ**	**BOİ5**	**AKM**	**Yağ-Gres**	**T-Fenol**	**İletkenlik**
Birim	-	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	µS/cm
[79]	5,2	150,4	33,6	40,25	-	5,25	107
[69]	5,04	114,7	45,3	19,6	-	-	16.195
[56]	4,5	145	35	45	12,8	3,5	9.000
[80]	4,91	128	-	36,3	8,92	3,44	-
[81]	4,7	74,5	-	-	-	16,5	-
[82]	5,27	65	-	11,9	0,11	5,6	15.100
[83]	4,62	74,85	28	12,81	-	3,793	9.510
[84]	4,01	66,8	20,2	-	-	-	-
[85]	4,91	128	-	-	8,92	-	-
[86]	4,71	33,13	-	-	5,69	-	-
[87]	5,18	77,97	7,07	-	-	-	-
[88]	5,1	-	-	32,7	-	-	-
[89]	4,5-5	50	40	0,9	-	-	-
[90]	4,7-5,2	40	33	0,9	-	-	-

4
ZEYTİN KARASUYU ARITMA TEKNOLOJİLERİ

4.1 Zeytin Karasuyu Arıtımında Kullanılan Fiziksel Yöntemler

Zeytinyağı işletmelerinin nispeten daha düşük maliyetler, sarf malzeme kullanılmaması ve temel işlemlerden oluştuğu için sıklıkla fiziksel arıtma yöntemlerine yöneldiği görülmektedir. Fiziksel arıtma yöntemlerinden en sık karşılaşılan yöntemler çöktürme (sedimentasyon) ve buharlaştırma (evaporasyon) olmakla beraber; seyreltme, yüzdürme (flotasyon), yüzeyde tutunma (adsorpsiyon), damıtma (distilasyon), filtrasyon ve santrifüjleme de fiziksel arıtma yöntemleri olarak uygulanmaktadır [1].

4.1.1 Çöktürme (Sedimantasyon)

Çöktürme, yapısı itibariyle fiziksel arıtma yöntemleri arasında en basit ve en çok kullanılan yöntemlerden biridir [4], [91]. Çöktürme, basit tanımıyla atıksu içerisinde çözünmemiş halde olan katı maddelerin kendi kütleleriyle çökelerek dipte atıksuyun genelinden ayrı bir faz oluşturmasıdır. Bu fiziksel olayın gerçekleşmesi ve dipteki çökelik fazın ayrıca alınabilmesi için elverişli olan özel çöktürme havuzları kullanılmaktadır [92]. Zeytin karasuyu ön arıtımında sedimentasyon uygulamaları bulunmaktadır.

4.1.2 Buharlaştırma (Evaporasyon)

Zeytinyağı sektöründeki işletmelerin zeytin karasuyunu uzaklaştırırken en sık kullandığı yöntem buharlaştırmadır [68]. Atıksuyun yerden geçirimsiz, üzeri açık havuz veya lagünlerde uzun süre bekletilip iklimsel şartlar ile buharlaştırılarak susuzlaştırılması işlemine buharlaştırma ismi verilmektedir. Buharlaşma oranının yüksek olması için kullanılacak havuz veya lagünün yüzey alanının yüksek, derinliğinin ise düşük olması gerekmektedir. Bu metodun tercih edilmesinin en büyük sebebi kuşkusuz ekonomik olmasıdır [93] ancak toksik uçucu maddelerin ve bununla beraber kötü kokunun havaya karışması, böceklerin çoğalması için uygun ortam oluşması, yeraltı ve yüzey sularına kontaminasyon ihtimali gibi dezavantajlı yönleri bulunduğu unutulmamalıdır [94], [95]. Ayrıca Akdeniz ikliminin görüldüğü bölgelerde zeytin hasatı ve zeytinyağı işleme dönemi ve sonrasının aynı zamanda yılın en yağışlı dönemi olması lagünlerin buharlaşma olmadan taşması ihtimalini arttırmaktadır. Yalnızca İspanya'da buharlaştırma havuzu

sayısı 1000'e yakındır. Bu havuzların ciddi çevre sorunlarına yol açtığı bilinmektedir [96]. Bu yöntem ile ilgili bilinmesi gereken bir diğer şey ise KOİ giderim veriminin oldukça düşük olmasıdır [97].

Potoglou vd. 4,5 pH ve 99.300 mg/L KOİ konsantrasyon değerine sahip zeytin karasuyuna 9 gün bekletme süresiyle buharlaştırma yaparak %80 KOİ giderim verimi elde etmiştir [98]. 5 gün bekletme süresi uygulayan Şengül vd. ise zeytin karasuyunda %33 KOİ giderimi elde etmiştir [1].

4.1.3 Seyreltme

Seyreltme, bir atıksu içerisindeki kirletici etmenlerin konsantrasyonunun, nispeten daha temiz bir başka suyun bu suya eklenmesi ile seyreltilerek deşarj standartlarına indirgenmesi işlemidir. Genellikle ekonomik bir çözüm olarak kabul edilen bu metot tam manasıyla bir arıtma yöntemi olmamakla birlikte bazı kaynaklarda zeytin karasuyunun arıtımında ön arıtma tekniği olarak kabul edilmiştir [99]. Yüksek konsantrasyonlu atıksularda daha fazla seyreltme suyuna ihtiyaç olacağı gerçeği bu yöntemin dezavantajıdır.

4.1.4 Yüzdürme (Flotasyon)

Yüzdürme, suya difüzörler yardımıyla dipten hava verilmesi ile organik katı partiküller ve yağların hava kabarcıklarının yüzeyine tutunarak yükselerek yüzeyde köpük tabakası oluşturması işlemidir. Bu sayede zeytin karasuyu içerisinde çözünmemiş halde bulunan katı ve yağlı maddeler üst tabakada ayrı bir faz olarak toplanmış ve uzaklaştırlmış olmaktadır [92]. Yüzdürme sonucunda su içerisinde hala çözünmüş kirleticiler bulunacağından tek başına deşarj için yetersiz olacak bu yöntem bir ön arıtım tekniği olarak sınıflandırılabilir.

4.1.5 Yüzeyde Tutunma (Adsorpsiyon)

Yüzeyde tutunma yöntemi, suyun bir adsorbant malzeme içerisinden geçirilerek iyon ve moleküler yapıdaki kirleticilerin, mikro düzeydeki girift yapısı sayesinde geniş bir yüzey alana sahip adsorbant malzemenin yüzeyine tutunması işlemidir. Adsorbant olarak yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır ancak zeytin karasuyu için kullanılan aktif karbonun doygunluğa ulaştıktan sonra yeniden kullanılabilmesi için tekrardan aktifleştirilmesi yani re-jenerasyonu mümkün olmamaktadır [63]. Bu yöntem ile renk parametresine ait kirleticiler, biyolojik olarak ayrılamayan bileşenler ve organik kirleticiler giderilebilmektedir [1].

Azzam vd. adsorbsiyon, filtrasyon ve santrifüjlemeyi kombine olarak kullandıkları bir çalışmada adsorbant olarak aktif karbon kullanarak zeytin karasuyunda %94 fenol, %83 organik madde giderimi elde etmiştir [100]. Benzer kombinasyonu kullanan Al-Malah vd. ise adsorbant olarak aktif kil kullanarak %81 fenol ve %71 organik madde giderimi elde etmiştir [91].

4.1.6 Damıtma (Distilasyon)

Damıtma yöntemi, atık suyun kaynama noktasına kadar ısıtılarak katı fazdan ayrılıp farklı bir yerde tekrar yoğuşturulması işlemidir. Suyun ayrıştırılması ile geride kalan katı malzeme yağ içerdiğinden, doğrudan yakma yapılarak sisteme tekrardan ısı enerjisi kazandırılmak için kullanılabilmektedir. Buharlaştırma yönteminde görülen dezavantajlı duruma benzer olarak damıtılan suyun içeriğinde uçucu organik bileşikler buhar ile birlikte taşınacağından suyun nihai bertarafından önce deşarj standartlarına uygun olması için farklı yöntemlerle tekrar arıtılması gerekecektir [101].

Oktav ve Şengül distilasyon yöntemi ile 92.000 mg/L KOİ konsantrasyon değerine sahip zeytin karasuyunda %93 KOİ giderim verimi elde etmiştir [101].

4.1.7 Filtrasyon

Filtrasyon yöntemi, atık suyun filtrasyon sistemine bağlı olarak çeşitli gözenek büyüklüklerine sahip filtre malzemelerinden belirli bir basınç ile geçirilerek askıda ve koloidal malzemelerin tutulması işlemidir. Filtre pres, kartuş filtre sistemleri bu yönteme örnek olarak gösterilebilir. Filtrasyon metodu ile zeytin karasuyundaki katı ve sıvı malzemeler filtre gözeneğinin izin verdiği ölçüde birbirinden ayrılmış olup çözünmemiş ve askıda katı maddelerin tutulması sağlanmaktadır [92].

Akdemir ve Özer dört farklı gözenek çapında filtre bezi kullanarak 120.000 mg/L KOİ, 18.600 mg/L AKM ve 2.870 mg/L yağ-gres konsantrasyonuna sahip zeytin karasuyunda %35,30 KOİ, %81 AKM ve %61,30 yağ-gres giderim verimi elde etmiş; gözenek çapı 20 mikrometre olan kartuş filtre kullanarak aynı atıksu üzerinde %22,50 KOİ, %49,90 AKM ve %5,40 yağ-gres giderim verimi elde etmiştir [102].

4.1.8 Santrifüjleme

Santrifüjleme yöntemi, atıksuyun bir santrifüj cihazı yardımı ile belirli bir süre belirli bir devirde belirli bir açı ile merkezkaç kuvvetine maruz bırakılmasıyla özkütleleri birbirinden farklı fazların ayrışması işlemidir. Zeytin karasuyunun santrifüjlenmesi ile

üstten alta sırası ile yağ, süzüntü (supernatant) ve çökelti olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Yağ en üst fazda ayrılmış olduğundan yağın geri kazanımı bu metot ile sağlanabilmektedir. Süzüntü fazı organik yük bakımından başlangıçtaki değerinden daha düşük olmakla beraber tek başına atıksuyun deşarjı için yeterli düzeylerde değildir [103]. Yalnızca basit mekanik bir işlem olması, kimyasal sarf malzeme ihtiyacı olmaması, karasuyun içerisindeki yağın geri kazanılabilmesi bu yöntemin avantajlarıdır [104].

Turano vd. zeytin karasuyunun santrifüj ve santrfüjün süpernatantından beslenen ultrafiltrasyon ardışık yöntemiyle 30 °C sıcaklıkta arıtılması ile %90 KOİ ve %80 AKM giderim verimi elde etmiştir [104].

4.2 Zeytin Karasuyu Arıtımında Kullanılan Kimyasal Yöntemler

Kimyasal arıtma yöntemleri, fiziksel arıtma yöntemlerinden farklı olarak kimyasal sarf malzemelerine ihtiyaç duyar. Bu sarf malzemeler yardımıyla atıksuyun kimyası değiştirilerek kirletici özelliklerin istenilen düzeye indirilmesi amaçlanmaktadır. Aynı zamanda kullanılan kimyasal malzemeler, suyun içeriğinde bulunan maddelerin fiziksel davranışlarını onları sudan ayırıp uzaklaştırmayı kolaylaştıracak yönde değiştirebilmektedir. Atıksuyun arıtımında uygulanan klasik kimyasal metotlar, temel olarak kimyasal çöktürme ve kimyasal oksidayson yöntemleri olarak sınıflandırılabilir [105]. Bunlardan farklı olarak, bir katalizör (asit) yardımıyla karamaşık organik moleküllerin basit yapılı organik moleküllere çeviren asit kraking (cracking) yöntemi de kimyasal arıtım yöntemlerine örnek olarak gösterilebilir [101], [106].

4.2.1 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme zeytin karasuyu dahil birçok endüstriyel atıksuda uygulanabilen, temelde ön pH dengeleme, koagülasyon, flokülasyon, çöktürme ve son pH dengeleme olmak üzere beş aşamadan oluşan bir arıtma yöntemidir [107].

4.2.1.1 Ön pH Dengeleme

Ön pH dengeleme, atıksu pH'ının, koagülasyon ve flokülasyon aşamalarında gerçekleşecek reaksiyonlardan maksimum verim alınacağı değerde sabit tutulmasıdır. Bunun için örneğin asidik karaktere sahip (zeytin karasuyu gibi) atıksudan gerçek zamanlı olarak veri alabilen pH metre ve bu veriye bağlı olarak çalışabilen dozaj pompası kullanılarak kostik soda (NaOH), amonyum hidroksit (NH_4OH) gibi bazik kimyasalların suya dozlanmasıyla pH istenilen düzeyde tutulabilir [59] veya değişken pH değerlerine

sahip atıksularda çift dozaj pompası kullanılarak anlık olarak gelen atıksuyun pH değerine göre baz veya asit kimyasalı dozlaması yapılarak pH yine istenilen değerde tutulabilir.

4.2.1.2 Koagülasyon (Pıhtılaştırma)

Koagülasyon aşamasında, atıksuda genellikle negatif yükle bulunan kolloidal maddelerin bir araya gelmesini önleyen elektriksel yüklerin ortadan kaldırılması için ortama ters yüklü iyonlar verebilen koagülant (pıhtılaştırıcı) maddeler eklenir. Koagülant olarak Alum, Demir klorür, demir sülfat gibi kimyasal malzemeler kullanılmaktadır [108]. Bu sayede kolloidal maddeler suyun içerisinde çözünemeyecek, arıtma için daha erişilebilir bir form kazanmış olur.

4.2.1.3 Flokülasyon (Yumaklaştırma)

Koagülasyon aşamasında suyun içerisinde çözünemeyecek forma ulaşan taneciklerin bir araya gelip kendi ağırlığı ile çökelebilecek kütleye erişebilmesi için flokülasyon aşaması uygulanmaktadır. Yumaklaşmanın gerçekleşmesi için katyonik polielektrolit gibi topaklanmayı destekleyecek kimyasal malzemeler kullanılmaktadır [108].

4.2.1.4 Sedimantasyon (Çöktürme)

Çöktürme aşamasında, yumaklaştırılarak kendi kendine çökebilecek kütleye sahip olan taneciklerin özel çöktürme havuz veya tanklarının dibinde biriktirilerek atıksudan ayrılması sağlanmaktadır. Zeytinin yağa işlenmesi proseslerinde herhangi bir kimyasal kullanılmamasına rağmen zeytin karasuyunun arıtımında bu yöntemin tercih edilmesi durumunda, bu aşamada bertarafı maliyetli kimyasal içerikli bir dip çamuru ile karşı karşıya kalınılmaktadır [69]. Çökelen maddelerden arınmış olan üst faz ise son aşamaya geçmek üzere savaklanarak ayrı bir havuz veya tanka geçmektedir.

4.2.1.5 Son pH Dengeleme (Nötralizasyon)

Atıksuyun arıtılmış bir şekilde deşarj edilmesi veya bir sonraki arıtma prosesine (örneğin biyolojik arıtma) verilmeden önce nötr pH değerinde olması istenmektedir. Bunun için ön pH dengeleme aşamasında olduğu gibi atıksudan gerçek zamanlı olarak veri alabilen pH metre ve bu veriye bağlı olarak çalışabilen iki adet (asidik ve bazik kimyasal) dozaj pompası kullanılarak pH istenilen değerde sabit tutulabilmektedir [107].

Oktav ve Şengül koagülasyon, flokülasyon, çökeltim ve distilasyon arıtma kombini ile 10,5 g/L AKM, 92 g/L KOİ, 3,2 g/L yağ-gres konsantrasyonu olan zeytin karasuyu

üzerinde 3 dakika hızlı karıştırma, 1 saat yavaş karıştırma, 2 saat bekleme süresi ve pH:2 şartlarında yapılan çalışmada %98 KOİ verimi elde etmiştir. Aynı atıksuda pH:10 şartlarında %98 KOİ verimi elde eden Oktav ve Şengül, çalışmayı önce pH:2 daha sonra pH:10 şartlarında yürüttüğünde %99 KOİ verimi elde etmiştir.

Zeytin karasuyuna kimyasal çöktürme uygulayan Uzun, 79 g/L KOİ, 15 g/L AKM ve 11.225 Pt-Co renge sahip olan atıksuda 1 g/L $FeSO_4$ dozajı, 5 dakika hızlı karıştırma, 45 dakika yavaş karıştırma ve 45 dakika çöktürme süresi uygulayarak %72 KOİ, %72 AKM ve %64 renk giderim verimi elde etmiştir. Benzer şartlarda 0,75 g/L $FeCl_3$ dozajı ile yapılan denemede ise Uzun, %72 KOİ, %88 AKM ve %78 renk giderim verimi elde etmiştir [79].

4.2.2 Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon atıksu içerisindeki zararlı bileşiklerin bazı kimyasal malzemeler kullanılarak okside edilmesi ve bu sayede zararsız bileşiklere dönüştürülmesi işlemidir. Oksidan olarak gaz formda oksijen, ozon; katı formda potasyum permanganat kullanılabilmektedir. Klor ise piyasada gaz veya sıvı halde bulunarak yine oksidan olarak kullanılabilmektedir. Zeytin karasuyunda kimyasal oksidasyon yöntemi kullanılarak organik bileşik, renk ve koku giderimi sağlanabilmektedir [109].

4.3 Zeytin Karasuyu Arıtımında Kullanılan Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtma, çeşitli mikroorganizmaların atıksu içerisinde bulunan organik maddeleri bünyelerine alıp yükseltgemek suretiyle parçalanması temeline dayanmaktadır. Biyolojik arıtma ile BOİ, KOİ, organik madde, fosfor, azot ve amonyum değerlerinde düşüş sağlanabilmektedir [89]. Zeytin karasuyu arıtımında da kullanılabilen biyolojik arıtma yöntemleri arıtmanın gerçekleşeceği ortamda bulunan oksijene bağlı olarak aerobik (oksijenli) ve anaerobik (oksijensiz) olarak sınıflandırılabilir.

4.3.1 Aerobik Arıtma

Aerobik arıtma yönteminde, yaşamsal faaliyetleri için oksijen varlığına ihtiyaç duyan mikroorganizmalar için uygun şartlar oluşturulup bu şartların mekanik havalandırma ekipmanları yardımıyla tank veya havuzlar içerisinde sabit tutulması sağlanmaktadır. Bu sayede mikroorganizma popülasyonu istenilen düzeyde tutulup arıtmanın sürekli olarak gerçekleşebildiği biyolojik reaktör ortamı yaratılmış olmaktadır [105]. Aerobik arıtma, KOİ değeri 1000 mg/L altındaki, çözünmüş kirletici konsantrasyonlarını gidermek için daha etkin kullanılabilecek bir yöntemdir. Zeytin karasuyu gibi 200.000-300.000 mg/L

KOİ konsantrasyonlarına ulaşabilen bir atıksuyun aynı yöntem ile arıtılabilmesi için bekletme süresinin (akış devam ederken birim atıksuyun tanka giriş ve çıkışı arasında geçen süre) arttırılması gerekmektedir. Bu da tank boyutlarının fizibil sayılmayacak kadar çok artması anlamına gelmektedir. Ayrıca zeytin karasuyunun aerobik arıtma sonucunda oluşacak çamur, yüksek konsantrasyonu nedeniyle yaklaşık olarak sisteme giren atıksu miktarı kadar olacaktır [70].

4.3.2 Anaerobik Arıtma

Anaerobik arıtma yönteminde, oksijensiz ortama adapte mikroorganizmalar için uygun ortam şartları oluşturularak bu mikroorganizmaların organik maddeleri karbondioksit, metan, hidrojen sülfür, amonyak gibi son ürünlere parçalaması sağlanmaktadır [105]. Anaerobik arıtma temelde hidroliz, asitojen (asit üretimi), metanojen (metan üretimi) faz olmak üzere üç fazdan meydana gelmektedir. Aerobik yönteme göre yaklaşık 20 kat daha az çamur oluşturur ve daha az alan ihtiyacı vardır. Zeytin karasuyu gibi yüksek konsantrasyonlu atıksuların arıtımı için uygun olması ve arıtım neticesinde metan elde edilmesi sayesinde enerji geri kazanımı yapılabilmesi yöntemin diğer avantajlarıdır [62]. Ayrıca bekletme süresi aerobik yönteme göre daha kısa olduğu için atıksuyun sisteme yüklenme hızı ve dolayısıyla arıtılmış suyun sistemden alınma hızı daha yüksektir. Zeytin karasuyu yüksek konsantrasyonu ile anaerobik arıtma için uygun bir atıksu adayı olarak görülüyor olsa da aynı zamanda içerdiği yüksek fenol konsantrasyonu anaerobik bakterilerin faaliyetlerini engellemektedir. Bunun olmasını engellemek için anaerobik arıtma öncesinde fenol giderimi yapılabilecek bir ön arıtma prosesi düşünülmelidir [110]. KOİ değeri 97 g/L olan bir zeytin karasuyu anaerobik arıtma çalışmasında pH 7 değerinde 3 gün bekletme süresinde %80 giderim verimi elde edilmiştir [111].

4.4 Zeytin Karasuyu Arıtımında Kullanılan İleri Arıtma Yöntemleri

Fiziksel yöntemler ile giderilemeyen, klasik kimyasal veya biyolojik yöntemler ile parçalanamayan toksik içeriğe sahip bileşiklerin arıtılması için atıksularda ileri arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. İleri arıtım yöntemleri membran prosesleri, ileri oksidasyon prosesleri, elektrokimyasal prosesler ve bunların çeşitli ardışık kombinasyonları olarak sıralanabilir [1]. Zeytin karasuyunun alıcı ortam deşarj standartlarına uygun hale getirilebilmesi için klasik yöntemler çoğu zaman tek başına yeterli olamamaktadır. Bu nedenle zeytin karasuyu üzerinde ileri arıtım yöntemleri ve kombinasyonları denenmiştir.

Zeytin karasuyu üzerinde ileri arıtım yöntemleri ile yapılan literatür çalışmaları özeti Tablo 4.2'de sunulmuştur.

4.4.1 İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), temelde kimyasal arıtma yöntemleridir ancak klasik kimyasal oksidasyon uygulamalarından çok daha verimlidir. Bu verimi sağlayan etmen, İOP ile suyun içerisinde oluşturulan reaksiyon süreçlerinde ortaya çıkan, yüksek oksidasyon kabiliyetine sahip serbest radikallerdir [112]. Serbest radikaller "en dış orbitalinde bir ya da daha fazla eşlenmemiş elektron taşıyan, yüksek enerjili atom veya moleküller" olarak tanımlanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı diğer maddeler ile seçici olmadan kolay bir şekilde reaksiyona girme eğilimindedirler. Serbest radikaller oksijen kaynaklı, nitrojen kaynaklı veya sülfat kaynaklı olabilmektedir. Oksijen kaynaklı serbest radikaller $O2^{\bullet-}$ (süperoksit), $HO^{\bullet}$ (hidroksil), $ROO^{\bullet}$ (peroksil), $RO^{\bullet}$ (alkoksil), $HO2^{\bullet}$ (hidroperoksil) olarak sıralanabilir. Bunların arasında en çok uygulama örneği olan serbest radikal hidroksildir. Nitrojen kaynaklı serbest radikallere örnek olarak $NO^{\bullet}$ (nitrik oksit) ve $NO2^{\bullet}$ (nitrojen dioksit) verilebilir. Özellikle son yıllarda önem kazanmış olan sülfat kaynaklı serbest radikaller ise $SO4^{\bullet-}$ (sülfat iyonu), $S_2O_8^{-2}$ (peroksidisülfat), HSO_5^{-} (peroksidimonosülfat) olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunların yanında ileri oksidasyon proseslerinde kullanılan serbest radikal olmayan (nonradikal) reaktif türler de bulunmaktadır. Nonradikal reaktif türler O_3 (ozon), ve $^1O_2$ (singlet oksijen) gibi eşlenik elektron bulunduran atomlar veya H_2O_2 (hidrojen peroksit) gibi daha kararlı yapıya sahip moleküllerdir [113], [114]. Bu türler de iyi birer oksidandır ancak diğer maddeler ile reaksiyona girme eğilimleri serbest radikallere nispeten azdır. Bazı oksijen, nitrojen ve sülfat kaynaklı reaktif isimleri Tablo 4.1'de özet olarak sunulmuştur. Farklı reaktif türlerin farklı reaksiyon adımları olsa da İOP'ler benzer mantıkta çalışmaktadır. Etki edilen organik molekülün yapısal özelliğine göre, moleküle radikal eklenmesi, molekülden hidrojen çıkarılması, elektron transferi gibi olaylar ile oksidasyon gerçekleştirilmektedir [115]. İOP'lerde organik madde, nihai oksidasyon ürünü olan karbondioksit ve suya kadar parçalanabilmektedir. Benzer şekilde inorganik maddeler için tam mineralizasyon gerçekleşebilmektedir [112]. Bu süreçte İOP'ler ortam sıcaklığından, pH'ından ve reaksiyon süresinden etkilenmektedir. Bu yüzden yüksek verim istenen bir proses için reaksiyon şartlarının kontrol altında tutulması gerekmektedir. Dolayısıyla kimyasal malzeme, enerji, kalifiye eleman gibi işletme maliyetleri söz konusudur [56].

Tablo 4.1 Bazı oksidan reaktifler [113], [114].

Reaktif Türü	Reaktif Adı	Reaktif Simgesi	Oksidasyon Potansiyeli (V)
Oksijen kaynaklı serbest radikaller	Süperoksit	$O_2^{\bullet-}$	-
	Hidroksil	$HO^{\bullet}$	2,80 [116]
	Peroksil	$ROO^{\bullet}$	-
	Hidroperoksil	$HO_2^{\bullet}$	-
Oksijen kaynaklı nonradikaller	Ozon	O_3	2,07 [116]
	Singlet Oksijen	$^1O_2$	-
	Hidrojen Peroksit	H_2O_2	1,78 [116]
Nitrojen kaynaklı serbest radikaller	Nitrik Oksit	$NO^{\bullet}$	-
	Nitrojen Dioksit	$NO_2^{\bullet}$	-
Sülfat kaynaklı serbest radikaller	Sülfat Radikali	$SO_4^{\bullet-}$	2,5-3,1 [117]
	Peroksidisülfat	$S_2O_8^{-2}$	2,01 [116]
	Peroksidimonosülfat	HSO_5^{-}	1,82 [118]
Diğer oksidanlar	Klor	Cl	1,36 [62]
	Flor	F	3,03 [62]
	Brom	Br	1,09 [62]

Zeytin karasuyu bileşiğinde bulunan ve uzaklaştırılmak istenen şeker, protein, lipit ve fenoller oksitlenebilir olduğu için bu atıksuda İOP kullanım alanı bulmaktadır [1].

Uygulama olarak bahsi geçen reaktiflerin ortaya çıkarılması için çeşitli İOP'ler türetilmiştir. Bu prosesler arasında fenton ve yüksek pH ozonlama gibi yalnızca kimyasalların kullanıldığı prosesler olmakla birlikte katalizör olarak fotonun (UV ışınının) kullanıldığı (fotoliz) prosesler de bulunmaktadır. Bu tür proseslere fotokimyasal prosesler de denilmektedir. İOP'lerden UV+hidrojen peroksit, UV+ozon, vakum ultraviyole, Foto-fenton (UV+fenton) prosesleri, fotokimyasal proseslere örnek olarak gösterilebilir [62]. Bu proseslerden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

Fenton Prosesi

Fenton prosesi, düşük pH şartlarında, demir iyonu (Fe^{+2}) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) varlığında gerçekleşen reaksiyonlar neticesinde yükseltgeme yeteneği yüksek olan hidroksil radikalinin ($HO^{\bullet}$) ortaya çıkması temeline dayananmaktadır. Dolayısıyla oksitleme potansiyeli 1,78 V olan hidrojen peroksit yerine ortamda oksitleme potansiyeli 2,80 V olan hidroksil radikali oluşmakta ve oksidasyon verimi artmaktadır. Uygulamada reaksiyonun gerçekleşeceği reaktör korozyona dayanımlı olmalıdır. Fenton metodunun redoks tepkimeleri (4.1) veya (4.2) denklemleri şeklinde olabilir [119].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} \qquad k = 63\ M^{-1}s^{-1} \tag{4.1}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^{+} \rightarrow Fe^{+3} + OH^{\bullet} + H_2O \tag{4.2}$$

Yüksek pH Ozonlama Prosesi

Yüksek pH ozonlama prosesi, alkaki ortamda ozonun (O_3) hidroksit iyonu (OH^-) ile tepkimesi sonucunda kuvvetli yükseltgen olan hidroksil ($HO^{\bullet}$) radikalinin ortaya çıkması temeline dayanmaktadır. Ozon pH 5-6 dolaylarında O_3 yapısında bulunmakta ve oksitleyicilik bakımından çift bağ ve aromatik halkalar bulunduran bileşiklere karşı seçici bir etki göstermektedir. Bu yapıda bulunduğunda zeytin karasuyu gibi yüksek konsantrasyonlu atıksular için uygun olmamakta, daha çok içme suyu gibi düşük konsantrasyonlu suların arıtımı için uygun olmaktadır. Ozonun zeytin karasuyu arıtımında kullanılabilmesi için pH 8-10 alkali ortamında hidroksit ile etkileşime girmesi ve oksitleyicilik bakımından seçici olmayan hidroksil radikalinin ortaya çıkması gerekmektedir. Yüksek pH ozonlama prosesinde, ozon (O_3) ve hidroksit (OH^-) arasındaki

reaksiyon sonucunda süperoksit ($O2^{\bullet-}$) ve hidroperoksil radikali ($HO_2^{\bullet}$) oluşmakta ve ozon ve süperoksit radikali arasında ikinci bir reaksiyon gerçekleşerek anyonik ozonit radikali ($O_3^{\bullet-}$) ortaya çıkmaktadır. Oluşan yapının bozunumu ile sonuç olarak hidroksil radikali ortaya çıkmaktadır. Bu olayın özet redoks tepkimesi (4.3) denkleminde verilmiştir [68], [120].

$$3O_3 + OH^- + H^+ \rightarrow 2OH^{\bullet} + 4O_2 \quad (4.3)$$

Fotokimyasal Prosesler

Fotoliz yardımıyla gerçekleştilen kimyasal proseslere fotokimyasal prosesler denilmektedir. Fotoliz, kimyasal bir bileşiğin fotonlar tarafından ayrıştırılması dayanan bir reaksiyon türüdür [121]. İOP'lerde serbest radikallerin ortaya çıkarılması için üretilen uygulamaların bazılarında kimyasal reaksiyonlar fotoliz türünde gerçekleştirilmektedir.

UV + Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Prosesi

Bir İOP olan UV + H_2O_2 prosesinde, hidrojen peroksite UV ışını uygulanması sonucunda fotoliz türünde bir reaksiyon gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda hidroksil ($HO^{\bullet}$) serbest radikali ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan hidroksil radikali organik maddeleri oksitleyerek atıksuyun arıtımını sağlar veya ($HO^{\bullet}$) ↔ H_2O_2 parçalanma/oluşma döngüsü içerisine girer. Prosesin redoks tepkimesi (4.4) denkleminde verilmiştir [122].

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^{\bullet} \quad (4.4)$$

Foto Fenton Prosesi (UV+Fenton)

Foto fenton prosesi, hidrojen peroksit kullanılan fenton prosesinde hidroksil radikalinin üretilmesini sağlayan reaksiyonlar sırasında ortaya çıkan $FeOH^+$ iyonunun fotolizi ile ikinci kez hidroksil radikali üretilmesi temeline dayanmaktadır. Bir diğer deyişle fenton prosesinin, belirli dalga boylarında kullanılan ultraviole ışınımı yardımıyla etkinliğinin arttırılmış halidir. Fenton prosesine benzer olarak asidik şartlarda (pH 3) gerçekleştirilir. Fenton prosesine göre daha az kimyasal sarf malzemesi tüketilmekte ve sonuç olarak daha az atık çamur oluşturmaktadır. Foto fenton prosesi redoks tepkimeleri (4.5) ve (4.6) denklemlerinde verilmiştir [123].

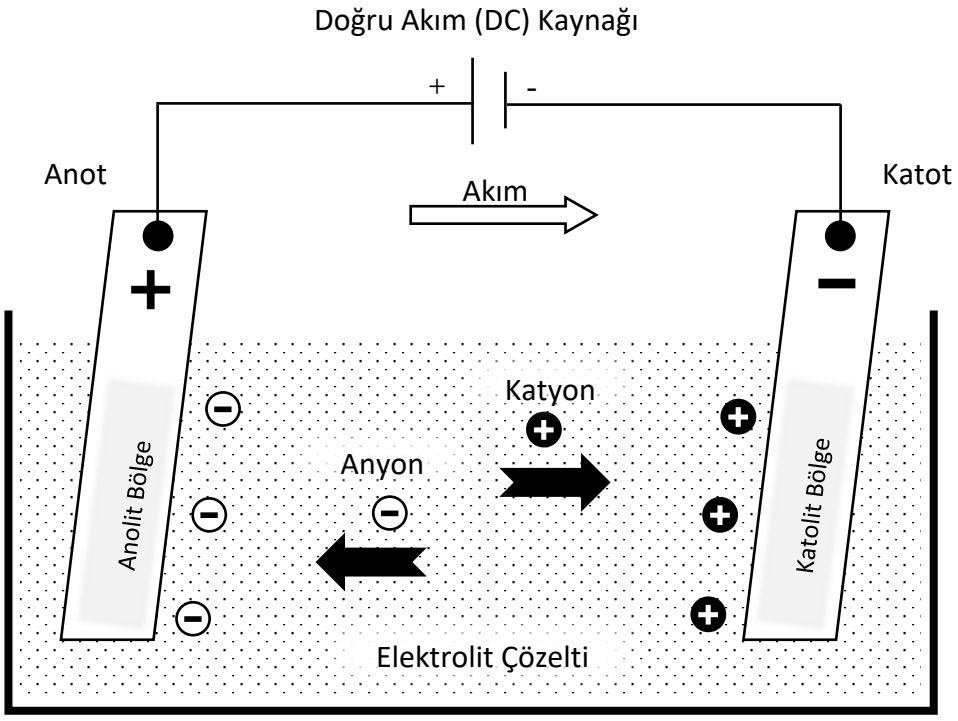
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow FeOH^{2+} + OH^{\bullet} \quad (4.5)$$

$$FeOH^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet} \quad (4.6)$$

4.4.2 Elektrokimyasal Prosesler

Elektroliz yardımıyla gerçekleştilen kimyasal proseslere elektrokimyasal prosesler denilmektedir. Elektroliz, kimyasal bir bileşiğin elektrik akımı yardımıyla ayrıştırılması dayanan bir reaksiyon türüdür [124].

Elektroliz düzeneği, içerisinde elektriksel olarak iletken elektrolit çözelti bulunan bir hücreye en az bir anot ve bir katot elektrot daldırılması ve hücrenin içinde bulunan malzemelerin toplam denge potansiyelinden daha büyük olacak şekilde doğru akım verilmesi ile oluşturulmaktadır. Akım yönü anottan katota doğrudur. Devrenin tamamlanmasıyla elektrolit içerisinde bulunan iyonlar yüklerinin zıttı elektrotlara doğru hareket eder [125]. Elektrolitte bulunan iyonik bileşikler anot ve katotta, indirgenerek veya yükseltgenerek heterojen iyon transfer tepkimeleri gerçekleştirirler [126]. Bu reaksiyonlara redoks reaksiyonları da denilmektedir [127]. Elektroliz düzeneği prensip şeması Şekil 4.1'de sunulmuştur [125].



Şekil 4.1 Elektroliz düzeneği prensip şeması

Elektroliz düzeneği temel alınarak üretilmiş çeşitli elektrokimyasal prosesler bulunmaktadır. Düzenekteki elektrot çeşidi, akım miktarı, eklenen aracı kimyasallar ve

diğer yapısal şartlara göre elektrooksidasyonun mu yoksa elektrokoagülasyonunun mu tetikleneceği, yükseltgenmenin anotta mı yoksa katotta mı olacağı; adsorbsiyon, absorbsiyon, koagülasyon, flokülasyon, sedimentasyon veya flotasyon mekanizmalarından hangilerinin nasıl aktif olacağı belirlenmektedir [128].

Yapısına göre farklılaştırılmış elektrokimyasal proseslere örnek olarak elektroflotasyon, elektrooksidasyon, elektrodiyaliz, elektrofenton ve elektrokoagülasyon verilebilir [59], [125], [127]. Bu prosesler kendi içlerinde farklı işletme şartları ve farklı malzeme türleri ile çeşitli şekillerde uygulanabilmektedir.

Elektrokimyasal arıtım prosesleri kimyasal sarf malzemelerinin düşük düzeylerde olması, işletmelerinin karmaşa içermemesi, ekipman maliyetlerinin çok pahalı olmaması, ana reaktifin elektron olması, elektroliz sonucu atıksu içerisinde arıtıma katkı sağlayan yeni ürünler oluşması ve bu sayede mevcut kirliliklerin giderilmesi gibi avantajlara sahiptir. Bunun yanında bazı proseslerde kullanılan elektrot plakaların aşınıma uğrayacağından düzenli olarak değişmek zorunda olması ve gerçekleşecek reaksiyonların bu eletrot-elektrolit arayüzeyi ile sınırlı olması dezavantaj olarak sayılabilir [129], [130]. Ayrıca zeytin karasuyu arıtımı için düşünüldüğünde tek başına yeterli olmadığı ancak kirlilik yükünün giderilmesi için bir ön arıtma olabileceği bilinmektedir [69]. Elektrokimyasal prosesler, işletilmelerinin kolay olması ve bunun karşılığında yüksek verim alınması sebebiyle endüstriyel atıksu arıtımında yaygınlığı artan proseslerdendir [131].

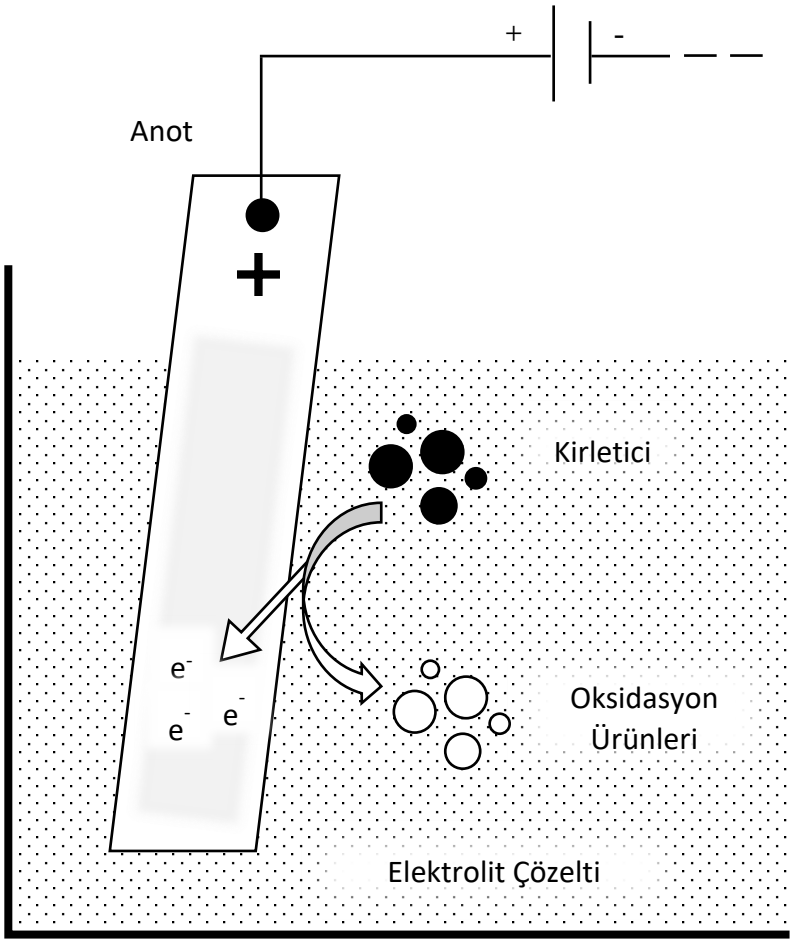
4.4.2.1 Elektrooksidasyon Prosesi

EO, organik maddenin okside edilmesini sağlamak için katalitik etkinliği yüksek, proses süresince çözünmeyen bir anot elektrot malzemesi ile kurulmuş elektroliz düzeneğidir. EO prosesini diğer elektrokimyasal proseslerden ayıran en önemli özellik anotta grafit, kaplı titanyum, platin, bor kaplı elmas, paslanmaz çelik gibi çözünme gerçekleştiremeyen elektrot malzemesi kullanılmasıdır. Prosesteki önemli reaksiyonlar anot üzerinde gerçekleşmektedir [59], [125]. Kirletici organik maddenin anolit bölgede doğrudan elektron transfer etmesiyle okside edilmesi mümkün olduğu gibi dolaylı yoldan çözelti içerisinde hidroksil iyonu vb. -diğer İOP'lerde olduğu gibi- oluştutularak oksidasyonun aracı kimyasal malzemeler tarafından gerçekleştirilmesi de sağlanabilir [132].

Şekil 4.2'de şematize edilen doğrudan EO prosesinde elektroliz sonucu oksidasyonu sağlayacak aktif oksijen ortaya çıkar. Bu aktif oksijen (4.7) ve (4.8) denklemlerinde görüldüğü gibi MO_X veya $MO_X(\bullet OH)_n$ şeklinde görülebilir [59]. Burada R kirletici organik maddeyi, n ise anot yüzeyinde absorb edilmiş •OH miktarını ifade etmektedir [125]. Burada ilave kimyasal malzemeye ihtiyaç duyulmaksızın anot yüzeyinde serbest hidroksil radikali ortaya çıkabilmektedir [133], [134].

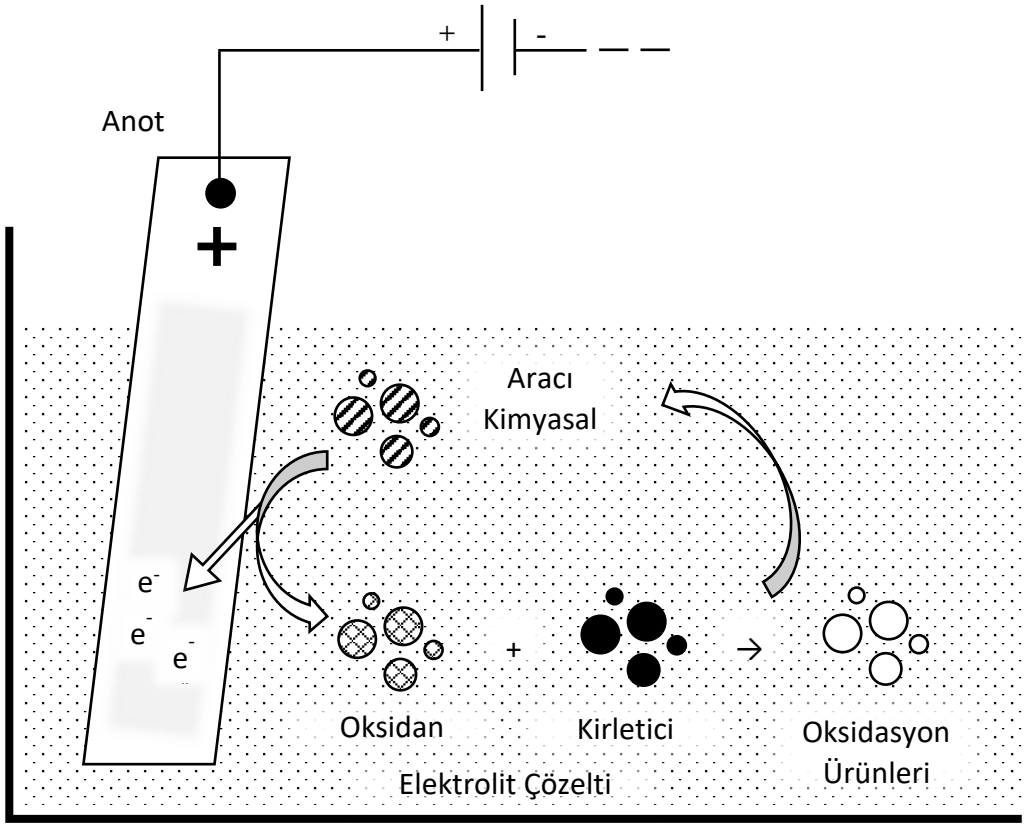
$$R + MO_{x+1} \rightarrow RO + MO_x \tag{4.7}$$

$$R + MO_x(\bullet OH)_n \rightarrow CO_2 + nH^+ + ne^- + MO_x \tag{4.8}$$



Şekil 4.2 Doğrudan elektrooksidasyon prosesinde görülen reaksiyonlar

Şekil 4.3'de şematize edilen dolaylı elektrooksidasyon prosesinde ise ilave kimyasal malzemeler ile oksidasyon kapasitesi arttırılabilmektedir. Örnek olarak elektroliz düzeneğine eklenen sodyum sülfat ($NaSO_4$) ortamda sülfat radikali ($SO4^{\bullet}$) oluşmasını sağlamakta ve oksidasyon kapasitesini arttırmaktadır [135].



Şekil 4.3 Dolaylı elektrooksidasyonda görülen reaksiyonlar

4.4.2.2 Elektro-Fenton Prosesi

Elektro-fenton (EF) prosesi temel olarak yukarıda bahsedilen fenton prosesinin, elektroliz düzeneği yardımıyla oksidasyon etkinliği arttırılmış halidir. Fenton prosesinde olduğu gibi, düşük pH şartlarında, demir iyonu (Fe^{+2}) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) varlığında gerçekleşen reaksiyonlar neticesinde yükseltgeme yeteneği yüksek olan hidroksil radikalinin ($HO^{\bullet}$) ortaya çıkması amaçlanmaktadır. Fakat elektroliz düzeneğinin getirdiği bazı avantajlar ile klasik fenton prosesinin girdileri olan hidrojen peroksit ve demir iyonu, EF prosesinde (dışarıdan eklenebileceği gibi) katot ve anot elektrotlarında çevrimsel olarak üretilebilir [116]. Elektrokimyasal süreç boyunca katot elektroduna oksijen

beslemesi yapılmaktadır [136]. EF prosesi süresince görülen reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerde (4.9-15) sıralanmış [137] ve ayrıca Şekil 4.4'te şematize edilmiştir

(katot) $$O_2 + e^- \leftrightarrow O_2^-$$ (4.9)

(katot) $$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^-$$ (4.10)

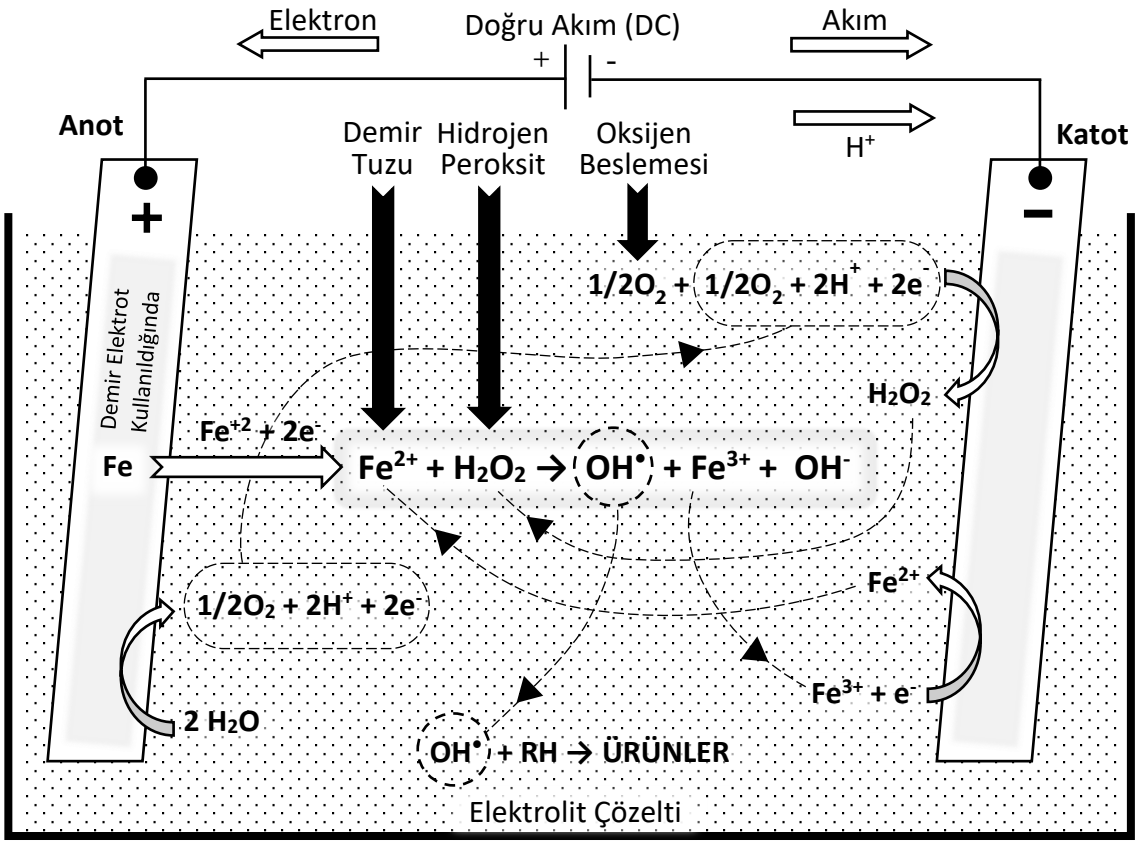
(katot) $$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$$ (4.11)

(katot) $$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$ (4.12)

(katot) $$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$ (4.13)

(çözelti) $$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^\bullet + OH^-$$ (4.14)

(anot) $$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$ (4.15)



Şekil 4.4 Elektro-fenton prosesinde görülen reaksiyonlar

Burada görüldüğü üzere EF prosesi anottaki etkileşimlere kıyasla katottaki etkileşimlere daha çok bağlıdır. Bu sebeple katot, (EF prosesi için) "çalışma elektrodu" olarak da adlandırılabilir [138]. Şekil 4.4'te de görülebileceği üzere (HO•) hidroksil radikalinin üretildiği (3.14) reaksiyonda ortaya çıkan Fe^{3+} iyonları katotta yükseltgenerek fenton tepkimesinde tekrar kullanılmak üzere Fe^{2+} iyonuna dönüşebilmektedir. Ayrıca su moleküllerinin anotta hidrolize uğramasıyla ortaya çıkan oksijen ve hidrojen (3.12) reaksiyonu ile fenton tepkimesinde tekrar kullanılmak üzere katotta hidrojen peroksite dönüşebilmektedir. Bunun yanında seçilen anot elektrodu çeşidine göre elektrooksidasyon prosesi başlığında bahsedilen doğrudan EO olayı elektro-fenton prosesinin bünyesinde de ayrıca gerçekleşebilmektedir [139].

Elektro-fenton prosesi birçok reaksiyonun gerçekleştiği kompleks bir yöntemdir. Prosesin verimliliği pH, bekleme süresi, elektrotlar arası mesafe, akım şiddeti, hidrojen peroksit ve demir tuzu dozlama miktarına göre farklılaşabilmektedir. Bu nedenle arıtılacak olan atıksuyun karakteristiğine göre optimum şartların tespiti konusunda birçok kombinasyon çalışması bulunmaktadır [116].

4.4.2.3 Elektrokoagülasyon Prosesi

EC prosesi temel olarak koagülasyon başlığında bahsedilen prosesin, elektroliz düzeneği içerisinde gerçekleştirilen bir varyantıdır. Klasik koagülasyon prosesinden farklı olarak koagülant malzeme, kullanılan elektrotların elektriksel akım yardımıyla çözünmesi ile elde edilir. Bu yönüyle elektrot malzemesinin çözünmesinin istenmediği diğer elektrokimyasal metotların aksine EC prosesinde, çözünebilir, ucuz ve bulunması kolay (yaygın olarak demir ve alüminyum) elektrot çeşitleri kullanılmaktadır [140].

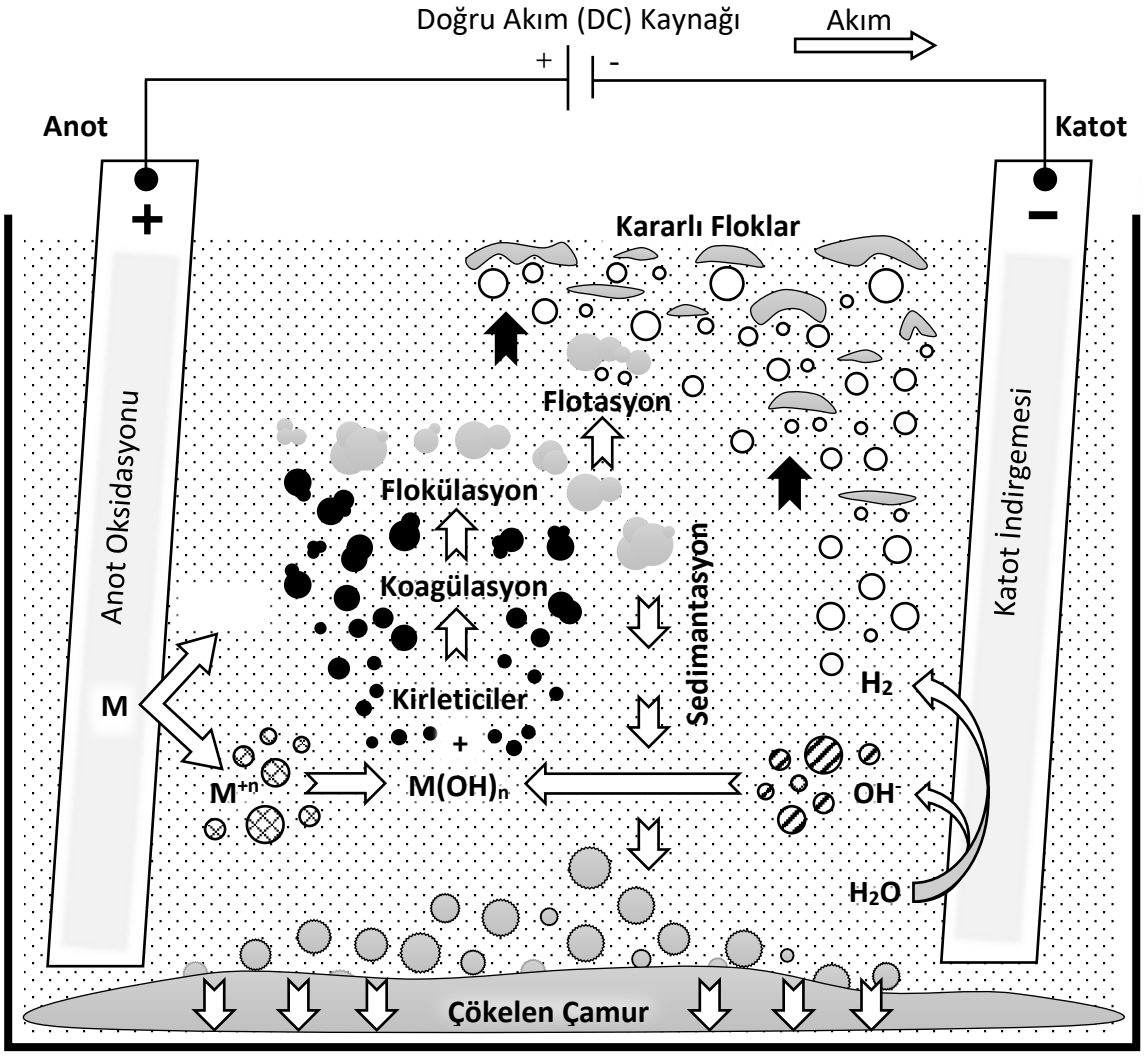
EC prosesinde, anotta oluşturulan metal hidroksitler yardımıyla atıksu içerisinde bulunan taneciklerin kolloid tutarlılıklarını bozulması, sudan ayrıştırılabilir hale getirilmesi; bu sayede özellikle kiletici KOİ, renk ve bulanıklık parametrelerin giderimi amaçlanmaktadır [141]. Kirletici giderimi koagülasyon, adsorbsiyon, flotasyon ve oksidasyon olayları üzerinden gerçekleşmektedir. Koagülasyon, adsorbsiyon ve flotasyon elektroliz yardımıyla gerçekleşirken; oksidasyon, oksidan ilavesi yardımıyla gerçekleşmektedir. EC prosesinde görülen reaksiyonlar Şekil 4.5'de sunulmuştur.

EC düzeneği içerisinde kimyasal açıdan özet olarak aşağıdaki 3 prosesin gerçekleştiği söylenebilir:

• Proses 1: DC kaynağından akım verilmesiyle anot çözünür, böylelikle düzenek içerisinde çok sayıda pozitif değerlikli metal katyon (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} gibi) üretilir.

• Proses 2: Düzenek içerisinde üretilen metal katyonlar koagülant gibi davranır, anot yakınlarında hidrolize olarak metal hidroksit bileşikleri ($M(OH)_n$) oluşturur ve kirleticileri floklaştırır.

• Proses 3: Eş zamanlı olarak katotta meydana gelen reaksiyonlar sonucunda su (H_2O), flokların flotasyonunda birincil rolü oynayacak olan hidrojen gazına (H_2) indirgenir [142]–[144].



Şekil 4.5 Elektrokoagülasyon prosesinde görülen reaksiyonlar

Tarihte ilk kez 1889'da İngiltere'de önerilmiş olan EC yönteminin patenti 1909 yılında ABD'de atıksuların arıtımında kullanılmak üzere alınmıştır [128].

Günümüzde EC prosesinin kullanım alanları:

- Kompleks organiklerin giderilmesinde
- Yağ-gres gideriminde
- Yağ-su emülsiyonunun giderilmesinde
- Su süspansiyonlarında kaolin, bentonit ve ince partiküllerin giderilmesinde
- BOİ, fosfat ve azot giderilmesinde
- Gıda, tekstil ve boya endüstrileri atıksuyunun arıtılmasında
- Ağır metallerin giderilmesinde
- Bakteri ve virüs giderilmesinde
- Petrokimya endüstrisi atıksularının arıtılmasında
- Galvaniz endüstrisi atıksularının arıtılmasında
- Kağıt endüstrisi atıksularının arıtılmasında
- Sızıntı suyunun arıtılmasında
- İçme/kullanma suyunun arıtılmasında
- Proses geri yıkama ve durulama sularının arıtılmasında

[126], [128].

EC prosesinin avantajları

- İlk kurulum ve devreye almadan sonra işletmesi kolay bir yapıya sahiptir. Hareketli parça içermez.
- Ek prosesi uygulanmış su genelde berrak, kokusuz ve renksizdir.
- Çamur miktarı diğer yöntemlere nispeten düşüktür
- Oluşan EC ürünleri diğer kimyasal yöntemlerin çamur ürünlerine göre daha iri parçalı, kararlı, aside karşı dirençlidir. Ayrıca daha az bağıl su ihtiva eder.
- Sıvı atık ürünleri nispeten az çözünmüş katı ihtiva eder.

- Kollaidal parçacıklar elektrik akımının etkisiyle hareketlenerek kolay koagüle olmaktadır.
- İlave kimyasal ihtiyacı olmadığı için ikincil bir atık üretimi gerçekleşmez.
- Elektriğin olmadığı yerde güneş enerji panelleriyle üretilen doğru akım invertöre gerek kalmadan doğrudan kullanılabilir.
- Yüzdürülen veya çökeltilen floklar filtrasyon ile kolayca sudan ayrılabilir [145].

EC prosesinin dezavantajları

- Arıtılacak olan atıksuyun iletkenliğinin düşük olduğu durumlarda prosesin veriminde düşüş yaşanır.
- Elektrot üzerinde geçirimsiz tabaka oluşması prosesin veriminde düşüşe neden olur.
- Elektrotlar çözünür (tükenir) olduğundan erimelerine müteakip işletme süresince değiştirilmeleri gerekir [145].

EC prosesini etkileyen faktörler

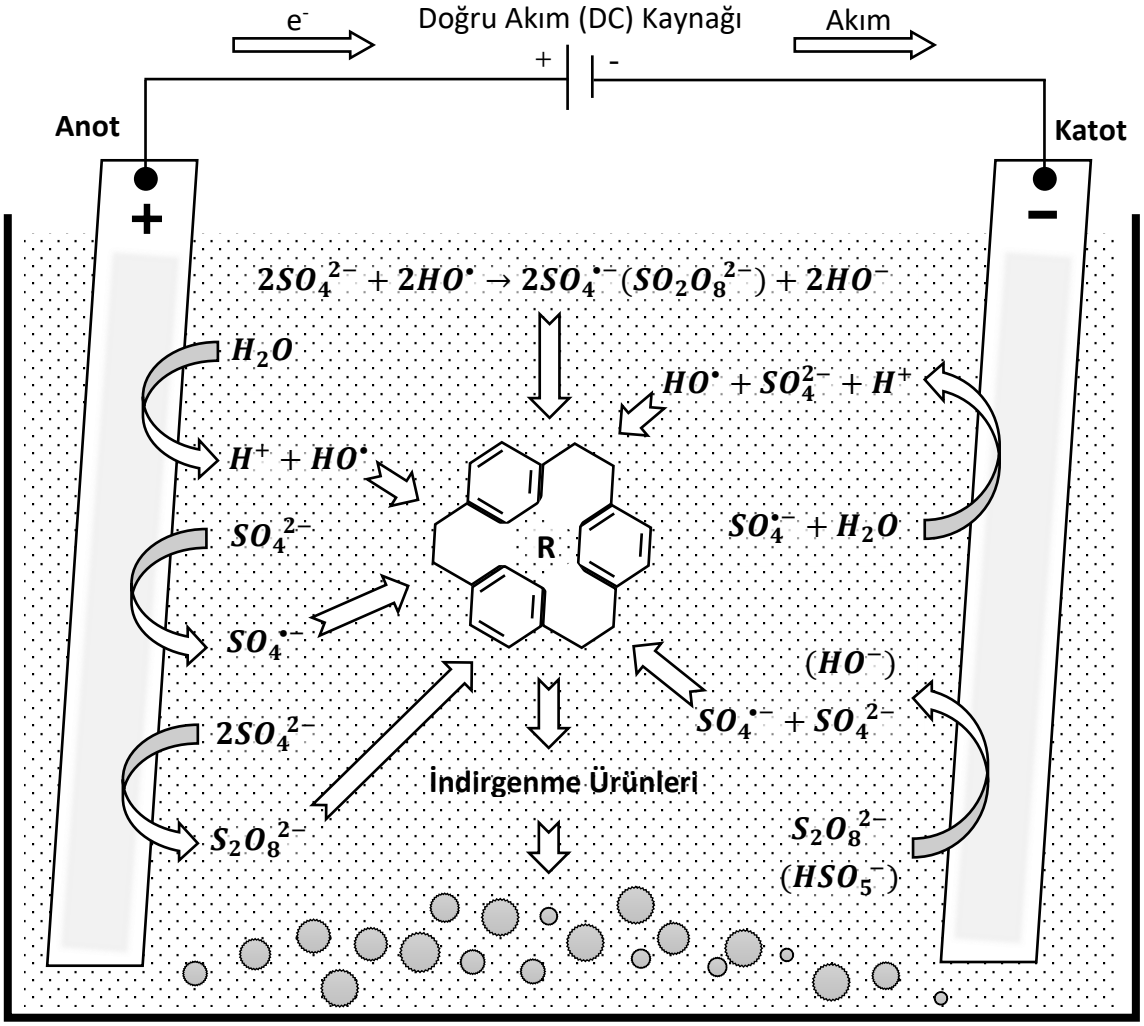
- pH: Önceki çalışmalar, başlangıçta ayarlanan pH değerine göre reaksiyon boyunca ortam pH'ının değiştiğini ve buna göre özellikle bazı pH değerlerinde yüksek verim elde edildiğini ortaya koymuştur [146].
- Elektrot çeşidi: Seçilen elektrot türüne göre proseste değişik reaksiyon türleri gerçekleşeceğinden EC prosesinde en önemli faktörlerden biridir [147].
- Akım miktarı: Akımın büyüklüğü özellikle renk parametresinin giderimi üzerinde etki sahibidir. Yüksek akımda gaz kabarcıklarının büyüklüğü azaldığı için flotasyon için daha uygun bir ortam sağlanmış olur. Ancak akım ayarlanırken enerji tüketimi göz önünde bulundurulmalıdır [148].
- Bekletme süresi: EC prosesinde istenilen reaksiyon ve olayların gerçekleşmesi için optimum bekletme süresinin diğer faktörler ile birlikte tespit edilmesi gerekmektedir [147].

4.4.2.4 Elektro-Persülfat Prosesi

Elektro-persülfat prosesi, EC prosesine dışarıdan ilave edilen PS veya PMS ile persülfatın elektrokimyasal olarak aktivasyonu ve yüksek reaktiflik özelliğine sahip sülfat radikallerinin oluşumu esasına dayanmaktadır. PMS ve PS redoks potansiyelleri sırasıyla 1.82 V ve 2.01 V iken oksidanların aktive edilmesi sonucu meydana gelen sülfat radikallerinin redoks potansiyelleri 2.5-3.1 V aralığında değişmektedir. Her iki persülfat da O-O peroksit bağına sahiptir (eşitlik (4.16-17)) [117], [118]. Şekil 4.6'da elektro-persülfat prosesinde meydana gelen ana reaksiyonların şematik gösterimi sunulmuştur.

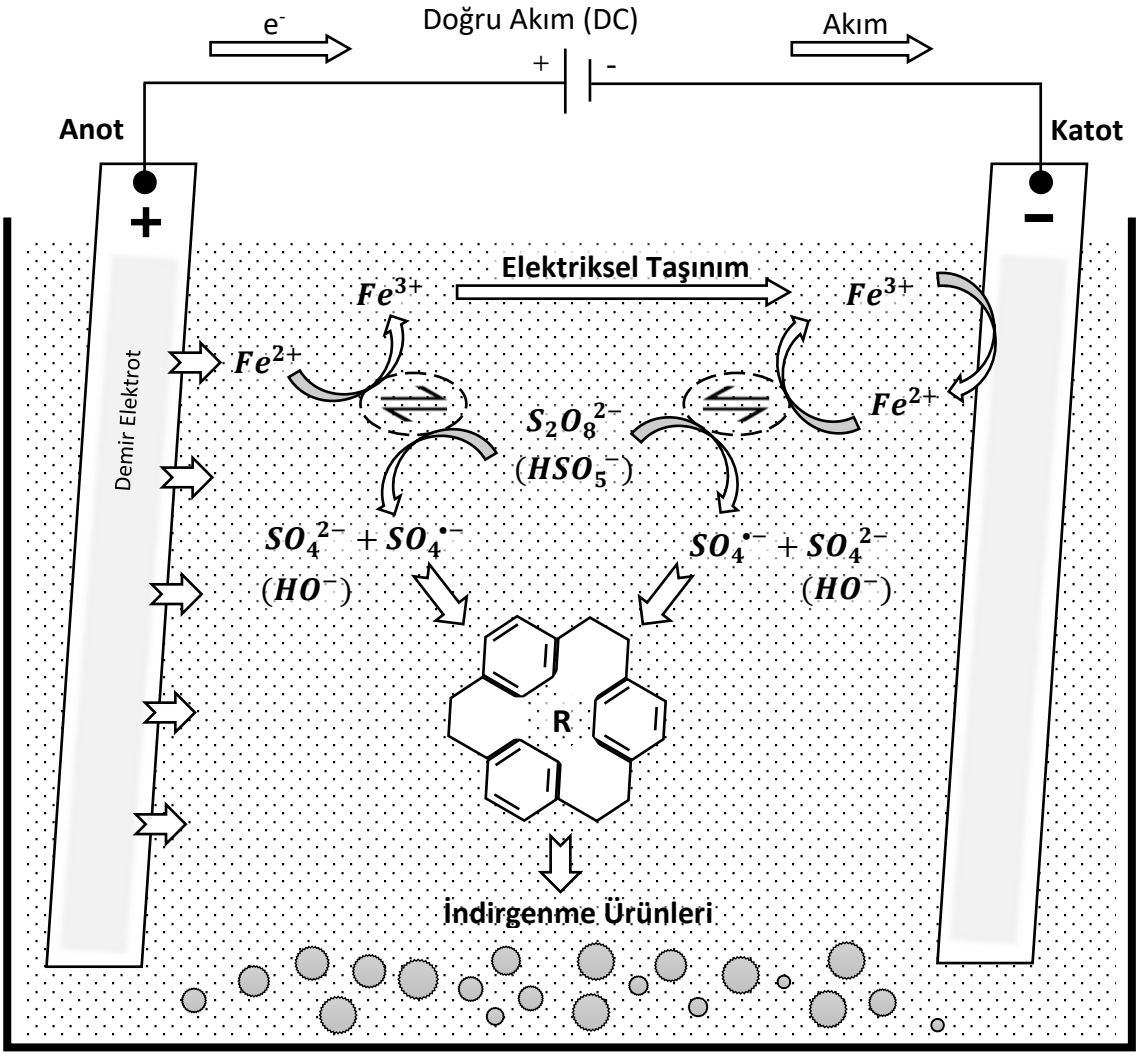
$$HSO_5^- + e^- \rightarrow SO_4^{\bullet -} + HO^- \quad (4.16)$$

$$S_2O_8^- + e^- \rightarrow SO_4^{\bullet -} + SO_4^{2-} \quad (4.17)$$



Şekil 4.6 Elektroliz ile persülfat aktivasyonunda meydana gelen ana reaksiyonlar

Elektro-persülfat prosesinde genellikle demir ve alüminyum anot kullanılmaktadır. Toksik olmaması, efektif aktivasyon sağlaması, çevre dostu olması ve düşük maliyete sahip olması gibi sebeplerden dolayı yaygın olarak tercih edilmektedir [149]. Şekil 4.7'de anot materyali olarak demir elektrot kullanıldığı elektro-persülfat prosesinde meydana gelen ana reaksiyonların şematik gösterimi sunulmuştur.



Şekil 4.7 Demir elektrot kullanılan elektro-persülfat prosesinde meydana gelen ana reaksiyonlar

(anot) $$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (4.18)$$

(çözelti) $$Fe^{+2} + {S_2O_8}^{-2} \rightarrow Fe^{+3} + {SO_4}^{2-} + {SO_4}^- \quad (4.19)$$

(çözelti) $$HSO_5^- + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + {SO_4}^- + OH^- \quad (4.20)$$

Sülfat radikallerinin aktivasyon için geçiş metalleri ilavesi, ısı artışı, UV, ultrases gibi yöntemler tekil olarak veya birkaçının kombinasyonu şeklinde kullanılabilmektedir [15], [17], [18].

$$ {S_2O_8}^{-2} + ısı/UV/Ultrases \rightarrow 2{SO_4}^- \quad (4.21)$$

$$ HSO_5^- + ısı/UV/Ultrases \rightarrow {SO_4}^- + OH^- \quad (4.22)$$

Peroksidisülfat aktivasyonu ile sülfat radikali elde edilirken peroksimonosülfat aktivasyonu ile hem hidroksil hem de sülfat radikali elde edilmektedir (eşitlik (4.23-24)).

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4 \cdot \quad (4.23)$$

$$HSO_5^- \rightarrow SO_4 \cdot + HO \cdot \quad (4.24)$$

Bunun yanında meydana gelen sülfat radikallerinin suyla reaksiyonu sonucu hidroksil radikalleri meydana gelmektedir ancak sülfat radikalleri ile suyun reaksiyon hızı çok düşüktür. Sülfat radikalleri sıcaklık ve pH etkisi ile daha hızlı bir şekilde hidroksil radikallerine dönüşmektedir (eşitlik (4.25)).

$$SO_4 \cdot + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HO \cdot + H^+ \quad (4.25)$$

Tablo 4.2 Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ile arıtılması literatür örnekleri

Yöntem	**-**	**KOİ**	**TOK**	**Yağ-Gres**	**Fenol**	**AKM**
Fiziksel Arıtım + MF [1]	**Şartlar**	Kartuş filtre ve 4 farklı filtre bezi kullanılmıştır. MF için 100-150-200 L/sa akış hızı ve 0,1 ve 2 bar basınç kullanılmıştır.				
	Atıksu Karakt.	KOİ: 120.000 mg/L TOK: 46.340 mg/L AKM: 18.600 mg/L Yağ-Gres:2.870 mg/L				
	Verim	48,00%	55,60%	75,00%		85,00%

Tablo 4.2 Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ile arıtılması literatür örnekleri (devamı)

Yöntem	-	KOİ	TOK	Yağ-Gres	Fenol	AKM
Kimyasal Arıtım + MF [1]	**Şartlar**	pH 2 ve pH 7 olarak iki aşama da pıhtılaştırma ve MF için 100-150-200 L/sa akış hızı ve 0,1 ve 2 bar basınç kullanılmıştır.				
	Atıksu Karakt.	KOİ: 120.000 mg/L TOK: 46.340 mg/L AKM: 18.600 mg/L Yağ-Gres:2.870 mg/L				
	Verim	74,20%	75,40%	94%		98%
NF [150]	**Şartlar**	NP010 ve NP030 membranlar, 10 bar				
	Atıksu Karakt.	KOİ: 40.300 ± 1.000 mg/L				
	Verim	%59,90 ve %57,70				
UF [151]	**Şartlar**	Polimerik membran				
	Atıksu Karakt.	KOİ: 32.000 mg/L				
	Verim	%85-90				

Tablo 4.2 Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ile arıtılması literatür örnekleri (devamı)

Yöntem	-	KOİ	TOK	Yağ-Gres	Fenol	AKM
TO [150]	**Şartlar**	XLE ve BW30 membranlar, 25 bar				
	Atıksu Karakt.	KOİ: 40.300 ± 1.000 mg/L				
	Verim	%96,30 ve %96,20				
Fenton [152]	**Şartlar**	T=50 °C, pH=3,5 , $FeSO_4$ ve H_2O_2 eklenmesi ile 5 dk hızlı, 45 dk yavaş karıştırma, 1 sa çöktürme ve pH=7'de 4 sa bekletme				
	Atıksu Karakt.	KOİ: 92.000 mg/L				
	Verim	65,20%				
Fenton [153]	**Şartlar**	Başlangıçta santrifüj işlemi uygulanmıştır, 0,5 g/L Fe^{2+} , 30 g/L H_2O_2				
	Atıksu Karakt.	KOİ: 45.460 mg/L, T-Fenol 2.140 mg/L				
	Verim	22,50%			61,20%	

Tablo 4.2 Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ile arıtılması literatür örnekleri (devamı)

Yöntem	-	KOİ	TOK	Yağ-Gres	Fenol	AKM
Fenton [153]	**Şartlar**	Başlangıçta santrifüj işlemi uygulanmıştır, 0,5 g/L Fe^{2+} , 30 g/L H_2O_2				
	Atıksu Karakt.	KOİ: 45.460 mg/L, T-Fenol: 2.140 mg/L				
	Verim	22,50%			61,20%	
O_3/UV + H_2O_2/UV [154]	**Şartlar**	pH 7-12 aralığı, 750-1.000 mg/L H_2O_2 dozlaması, 5 sa				
	Verim	99,00%				
Elektroliz [155]	**Şartlar**	Anot: Ti/Pt , Katot: SS 304 , Elektrolit: %4 NaCl, 0,26 A/cm^2, reaksiyon süresi: 1-10 sa				
	Atıksu Karakt.	KOİ: 178.220 mg/L , TOK: 26.550 mg/L , Fenol: 11.410 mg/L				
	Verim	93,00%	80,40%		99,40%	
EC [56]	**Şartlar**	Paslanmaz çelik elektrotlar, pH=4,26 , A=30 mA/cm^2 , reaksiyon süresi 30 dakikadır.				
	Atıksu Karakt.	KOİ: 145.000 ± 10.000 mg/L , TOK: 35.000 ± 5.000 mg/L , T-Fenol: 3.500 ± 500 mg/L				
	Verim	67%	55%		60%	

5
MATERYAL & METOT

5.1 Atıksu Temini ve Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan zeytin karasuyu Balıkesir, Havran'da bulunan bir zeytinyağı işleme tesisinden temin edilmiştir. Alınan atıksu numuneleri laboratuvar ortamında yürütülen deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir. Atıksuda meydana gelebilecek biyolojik ve kimyasal reaksiyonları engellemek için +4 °C'de buzdolabında saklanmış, ve deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Temin edilen zeytin karasuyu homojenize edildikten sonra yapılan karakterizasyon analiz sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Zeytin karasuyu karakterizasyonu

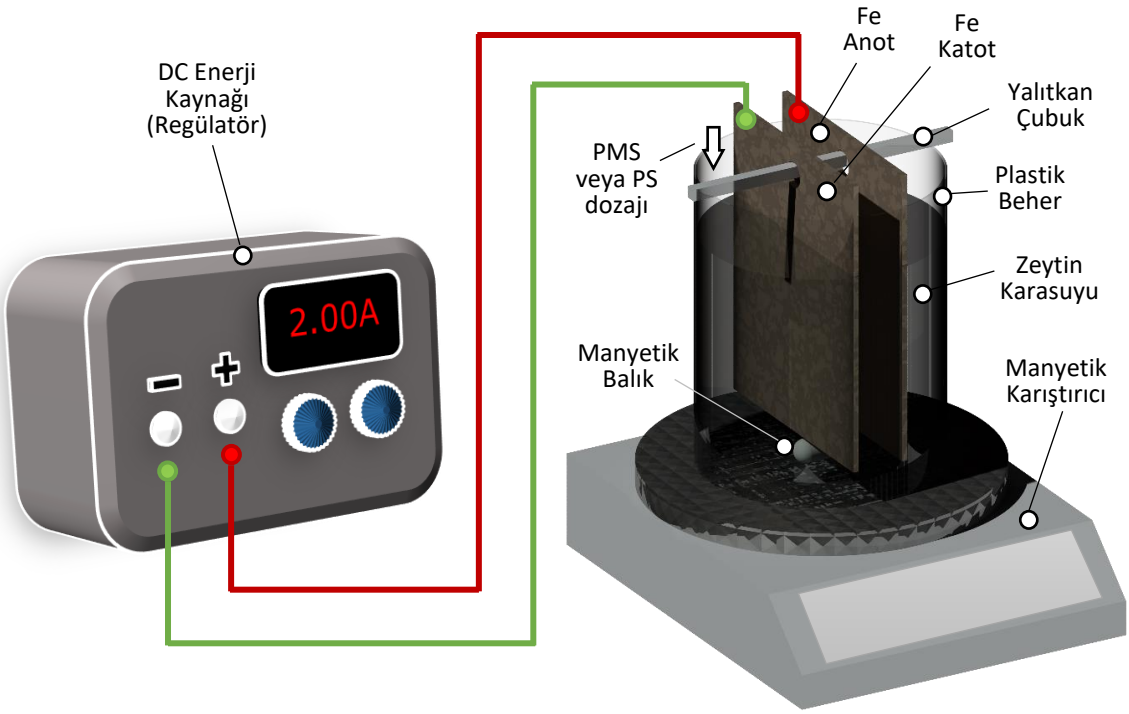
Parametre	Ortalama Değer
pH	5,8
İletkenlik µS/cm	28,1
KOİ mg/L	13000
UV_{254}, mg/L	2150
T-Fenol, mg/L	165
Renk, Pt-Co g/L	90
AKM, mg/L	3120

5.2 Deneysel Çalışma

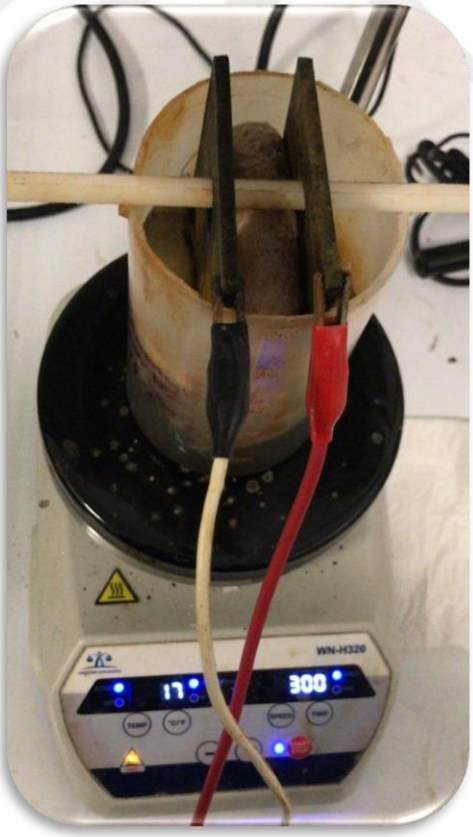
Laboratuvar ortamına getirilen zeytin karasuyu birkaç gün buzdolabında dinlendirildikten sonra homojenize edilmiştir. Homojenize edilmiş zeytin karasuyundan 200 mL hacminde alınarak dış çapı 9 cm yüksekliği 13 cm olan laboratuvar ölçekli pleksiglas elektrokoagülasyon reaktöründe deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elektrokoagülasyon prosesinde elektrik akımı 30 V – 5 A kapasiteli doğrudan güç kaynağı kullanılarak sağlanmıştır. Elektrik akımının suya verilmesi 6,4 cm x 12 cm boyutlarında 0,1 cm kalınlığında iki mono – polar bağlı demir elektrot aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Demir

elektrotlar arası mesafe 2.5 cm olarak sabit tutulmuştur. Demir elektrotlar her bir kesikli çalışma sonrası 1 N HCl ile temizlenmiş ve 105 °C'de kurutulmuştur. Deneysel çalışma için, +4 °C'de tutulan numuneler oda sıcaklığına getirildikten sonra 6 N H_2SO_4 ile numunelerin başlangıç pH değerleri istenilen pH değerlerine ayarlanmıştır. pH seviyesi ayarlanan zeytin karasuyu elektrokoagülasyon reaktörüne alınıp 200 rpm hızda karışım sağlayan manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Ardından, demir elektrotlara anot-katot bağlantı kabloları bağlanıp, eş zamanlı olarak belirlenen miktarda oksidan dozlanarak güç kaynağı çalıştırılmıştır. Deneysel çalışmaların yürütüldüğü elektrokoagülasyon prosesinin şematik görünümü Şekil 5.1 ve görseli Şekil 5.2'de verilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda atıksuya verilen elektrik akımı kesilmiş ve 6 N NaOH ilave edilerek numunelerin pH değerleri maksimum oranda Fe(OH)x lerin çökelebilirliğini sağlamak için 7-8'a ayarlanmıştır. pH değerleri yükseltilen numune falkon tüplere alınarak 5 dakika süresince 4000 rpm hızda santrifüjlenerek faz ayrımı işlemi gerçekleştirilmiştir. Santrifüj işleminden sonra tüplerin üst kısmında kalan duru faz farklı bir numune kabına alınmış ve analizler gerçekleştirilmiştir.

Elektrokoagülasyon prosesine persülfat ve peroksimonosülfat ilavesi ile ileri elektrokoagülasyon prosesleri (EC-PS ve EC-PMS) yürütülmüştür. İleri elektrokoagülasyon proseslerinin konvansiyonel elektrokoagülasyon prosesten farkı sadece ilave edilen persülfat ve peroksimonosülfat oksidanlarıdır.



Şekil 5.1 Deney seti şematik gösterimi



Şekil 5.2 Deney seti görseli

5.3 Analitik Yöntemler

Atıksu karakterizasyonu APHA (2005) tarafından önerilen standart metotlara göre gerçekleştirilmiştir. KOİ ölçümü için SM 5220-C, AKM ölçümü için SM 2540-D ve Toplam Fenol ölçümü için SM 5530-D yöntemleri kullanılmıştır. Numunelerin pH ve iletkenlik değerleri WTW Multi 9620 IDS kullanılarak ölçülmüştür. Atıksu içeriğinde bulunan aromatik bileşiklerin relatif konsantrasyonlarını belirlemek için ölçülen UV_{254} değeri, 254 nm dalgaboyunda elde edilen absorbans değeridir. UV_{254} değeri organik içeriğin indikatörüdür. UV_{254} değeri ve renk analizleri WTW–Photolab 6600 UV-vis cihazı kullanılarak yapılmıştır.



WTW Multi 9620 IDS WTW-Photolab 66000 UV-vis

Şekil 5.3 Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar

Zeytin karasuyundaki kirletici parametrelerin giderim verimleri aşağıda verilen eşitlik (5.1) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$R\ (\%) = \left(\frac{C - C_t}{C_0}\right) x100 \qquad (5.1)$$

Burada, R % olarak kirletici giderim verimini, C_0 ve C_t arıtma öncesi başlangıç anındaki ve t zamanındaki kirletici (KOİ, UV_{254}, renk, AKM ve Toplam Fenol) konsantrasyonlarını (mg/L cinsinden) temsil etmektedir.

Zeytin karasuyu ayrışma karakteristiğini ve PS ve PMS oksidanlarının EC proses verimi üzerine etkisini belirlemek için birinci derece kinetik modeli kullanılmıştır. Birinci derece kinetik model eşitlik (5.2) ve (5.3)'te verilmiştir. Ayrıca radikal kısıtlayıcı deneylerde EC-PS ve EC-PMS proseslerindeki etkin radikal türleri tanımlamak ve reaksiyon hızlarındaki değişimi tespit etmek için eşitlik (5.4)'te verilen 2. derece kinetik model kullanılmıştır.

1.derece:

$$\frac{-d(KO\dot{I})}{dt} = k_1(KO\dot{I}) \tag{5.2}$$

veya

$$ln\frac{KO\dot{I}_i}{KO\dot{I}_t} = k_1 t \tag{5.3}$$

2.derece:

$$\frac{1}{UV_{254,t}} = \frac{1}{UV_{254,i}} + k_2 t \tag{5.4}$$

Burada $UV_{254,i}$ ve $UV_{254,t}$ giriş ve t anındaki UV_{254} konsantrasyonu (mg/L cinsinden), k reaksiyon hız sabitini temsil etmektedir.

5.4. Enerji Tüketim Hesabı

Elektrokimyasal proseslerde en önemli işletme parametreleri arasında arıtma performansının yanı sıra tüketilen enerji miktarı da yer almaktadır. EC-PS ve EC-PMS prosesleri için sistem enerji tüketimi (ET) (kWh/m^3) eşitlik (5.5) [156] kullanılarak spesifik enerji tüketimi (SET) (kWh/kg KOİ) ise eşitlik (5.6) kullanılarak hesaplanmıştır [157].

$$ET(kWh/m^3) = \frac{U \times i \times t}{V_R} \tag{5.5}$$

$$SET(kWh/kg\ KO\dot{I}) = \frac{U \times i \times t}{V_R \times \Delta C} \tag{5.6}$$

Eşitliklerde yer alan U (volt) potansiyel farkı, i (A) uygulanan akım değerini, t (saat) reaksiyon süresini, V_R (m^3) atıksu hacmini ve ΔC (mg/L) t=0 ve t=t anlarında ölçülen KOİ konsantrasyonları arasındaki farkı temsil etmektedir.

5.5. Radikal Kısıtlayıcı Deneyler

Çeşitli oksidanların kullanıldığı ileri arıtma yöntemlerinde, bu oksidanların aktive olarak yüksek oksidasyon potansiyeline sahip çeşitli radikallere dönüştüğü bilinmektedir. Bu çalışmada kullanılan PS ve PMS oksidanlarının elektrokimyasal aktivasyonu sonucu meydana gelen sülfat ve hidroksil radikallerinin oluşum hızını, miktarını ve türünü belirlemek için radikal kısıtlayıcı deneyler yürütülmüştür. Radikal kıstlayıcı deneylerde literatürde radikal türlerin ortaya konması için kullanılan metanol ve tert-Butil alkol kullanılmıştır [158]–[161]. Metanol (MeOH) ve etanol (EtOH) hem hidroksil hem de sülfat radikalleri üzerinde kısıtlayıcı etkiye sahip iken, tert-Butil alkol (TBA) sadece hidroksil radikalleri üzerinde kuvvetli kısıtlayıcı etkiye sahiptir [162]. Hidroksil ve sülfat radikallerinin söz konusu alkoller ile bir araya geldiklerinde gerçekleşen reaksiyonlar eşitlik (5.7-12)'de verilmiştir [163], [164]. Hidroksil ve sülfat radikal türlerinin tespiti için seçilen alkoller belirli konsantrasyonlarda ilave edilmiş ve indikatör olarak atıksuyun UV_{254} konsantrasyonu seçilmiştir.

$$OH^{\cdot} + CH_3OH \rightarrow CH_2OH^{\cdot} + H_2O \quad (5.7)$$

$$SO_4^{\cdot} + CH_3OH \rightarrow CH_2OH^{\cdot} + SO_4^{-2} + H^+ \quad (5.8)$$

$$OH^{\cdot} + CH_2(CH_3)OH \rightarrow CH(CH_3)OH^{\cdot} + H_2O \quad (5.9)$$

$$SO_4^{\cdot} + CH_2(CH_3)OH \rightarrow CH(CH_3)OH^{\cdot} + SO_4^{-2} + H^+ \quad (5.10)$$

$$OH^{\cdot} + (CH_3)_3COH \rightarrow CH_2(CH_3)_2COH^{\cdot} + H_2O \quad (5.11)$$

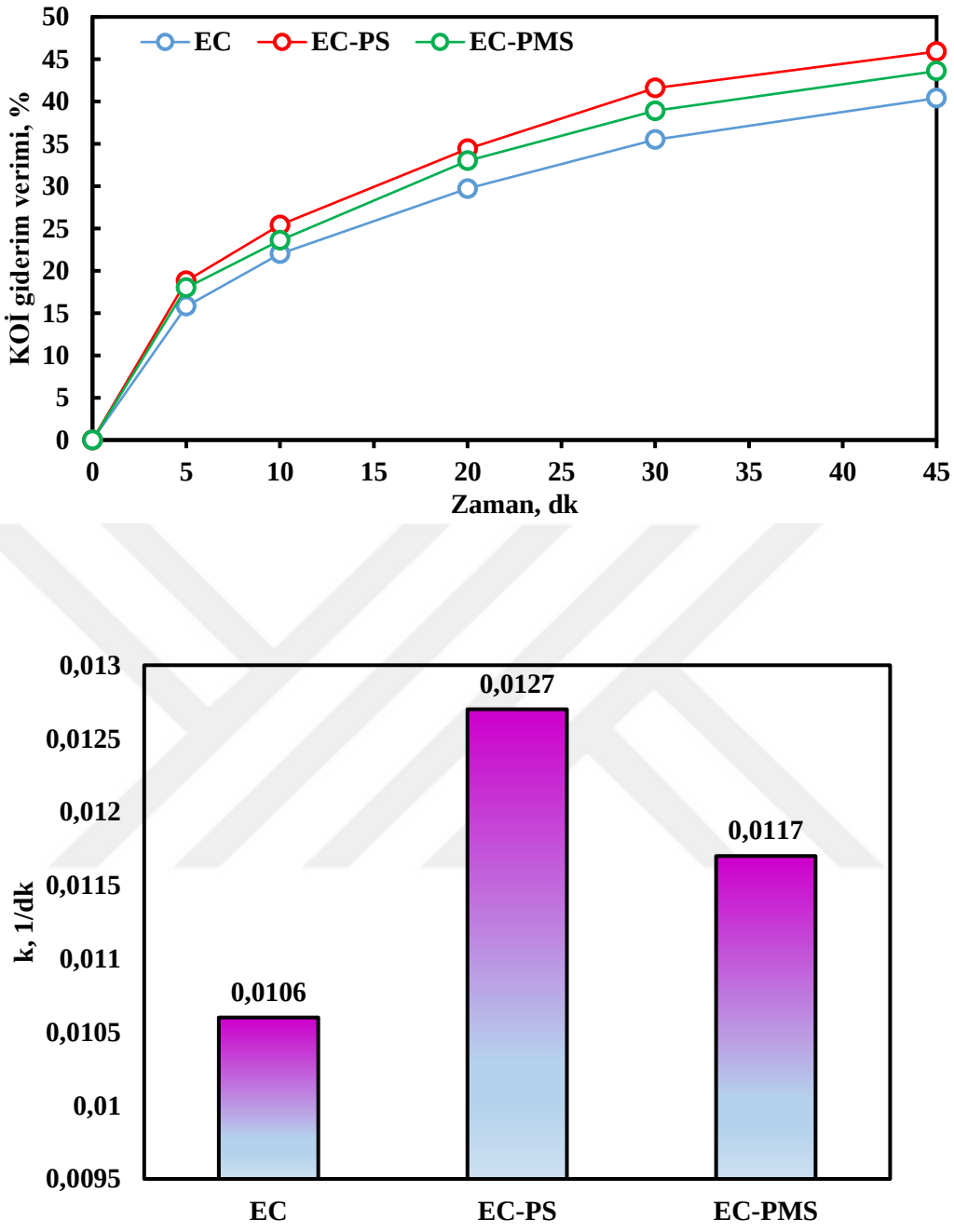
$$SO_4^{\cdot} + (CH_3)_3COH \rightarrow CH_2(CH_3)_2COH^{\cdot} + SO_4^{-2} + H^+ \quad (5.12)$$

6
SONUÇ VE ÖNERİLER

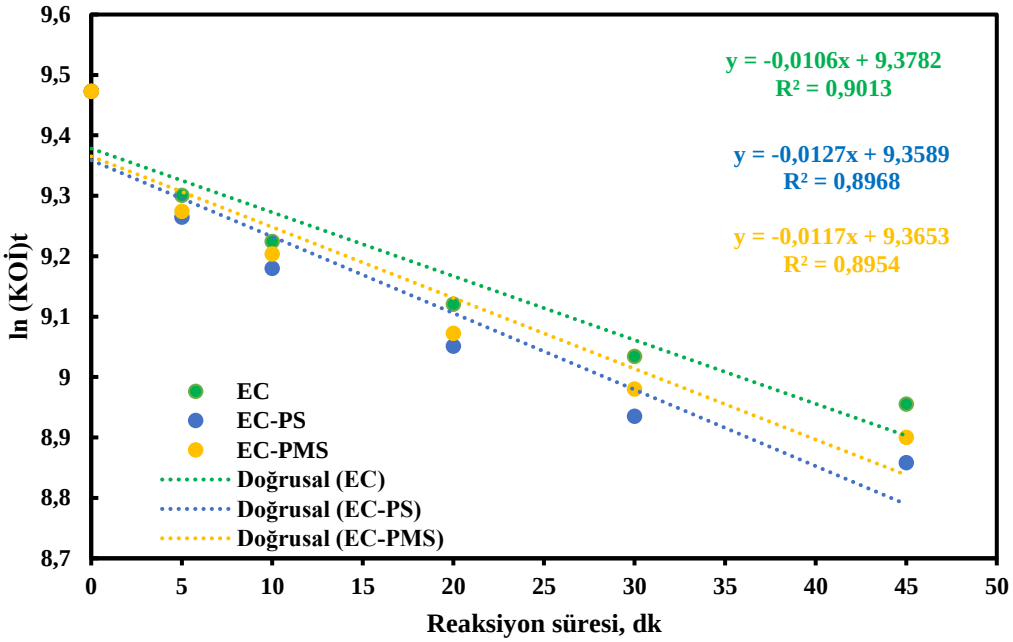
6.1 Kontrol Deneyleri

Çalışma kapsamında EC prosesi ile zeytin karasuyu arıtımında PS ve PMS etkisini değerlendirmek için kontrol deneyleri gerçekleştirilmiştir. Literatürde daha önce yapılmış çalışmalar dikkate alınarak kontrol deneyi işletme şartları; ham pH değeri (pH 5,8), 2 A elektrik akımı, 45 dakika reaksiyon süresi, 5 g/L oksidan dozu (PS-PMS) olarak belirlenmiştir. Şekil 6.1'de belirlenen işletme şartlarında zamana bağlı olarak elde edilen KOİ giderim verimleri ve birinci mertebe reaksiyon kinetik modeli baz alınarak hesaplanan hız sabiti değerleri verilmiştir. Şekil 6.2'de ise aynı şartlarda elde edilen kirletici giderim verimleri görülmektedir. 45 dakikalık reaksiyon süresi sonunda EC, EC-PS ve EC-PMS için sırasıyla KOİ giderim verimleri %40,4, %45,9 ve %43,6 olarak; UV_{254} giderim verimleri %74,4, %81,3 ve %,78.7 olarak; AKM giderim verimleri %54,1, %73,6 ve %65,8 olarak; toplam fenol giderim verimleri %64,1, %76,6 ve %73,8 olarak elde edilmiştir. Renk giderim verimleri ise EC prosesinde %95.4 olarak, EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile %99'un üzerinde bulunmuştur.

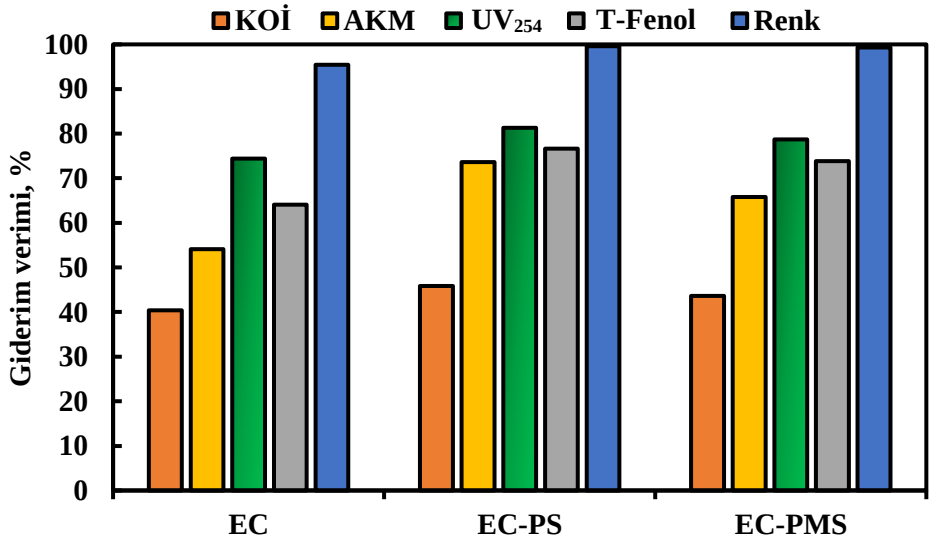
KOİ giderim verimleri esas aalınarak EC, EC-PS ve EC-PMS prosesleri birinci mertebe reaksiyon hız sabitleri ise sırasıyla 0,0106, 0,0127 ve 0,0117 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır. Oksidan ilavesi ile hem kirletici giderim verimlerinde hem de reaksiyon hız sabiti değerlerinde artış meydana gelmiştir. Meydana gelen bu artış koagülasyon, flotasyon mekanizmalarına ilave olarak EC-PS ve EC-PMS proseslerinde oksidasyon mekanizmasının da rol almasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.1 EC, EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile KOİ giderim verimleri ve reaksiyon hızları



Şekil 6.1 EC, EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile KOİ giderim verimleri ve reaksiyon hızları (devamı)

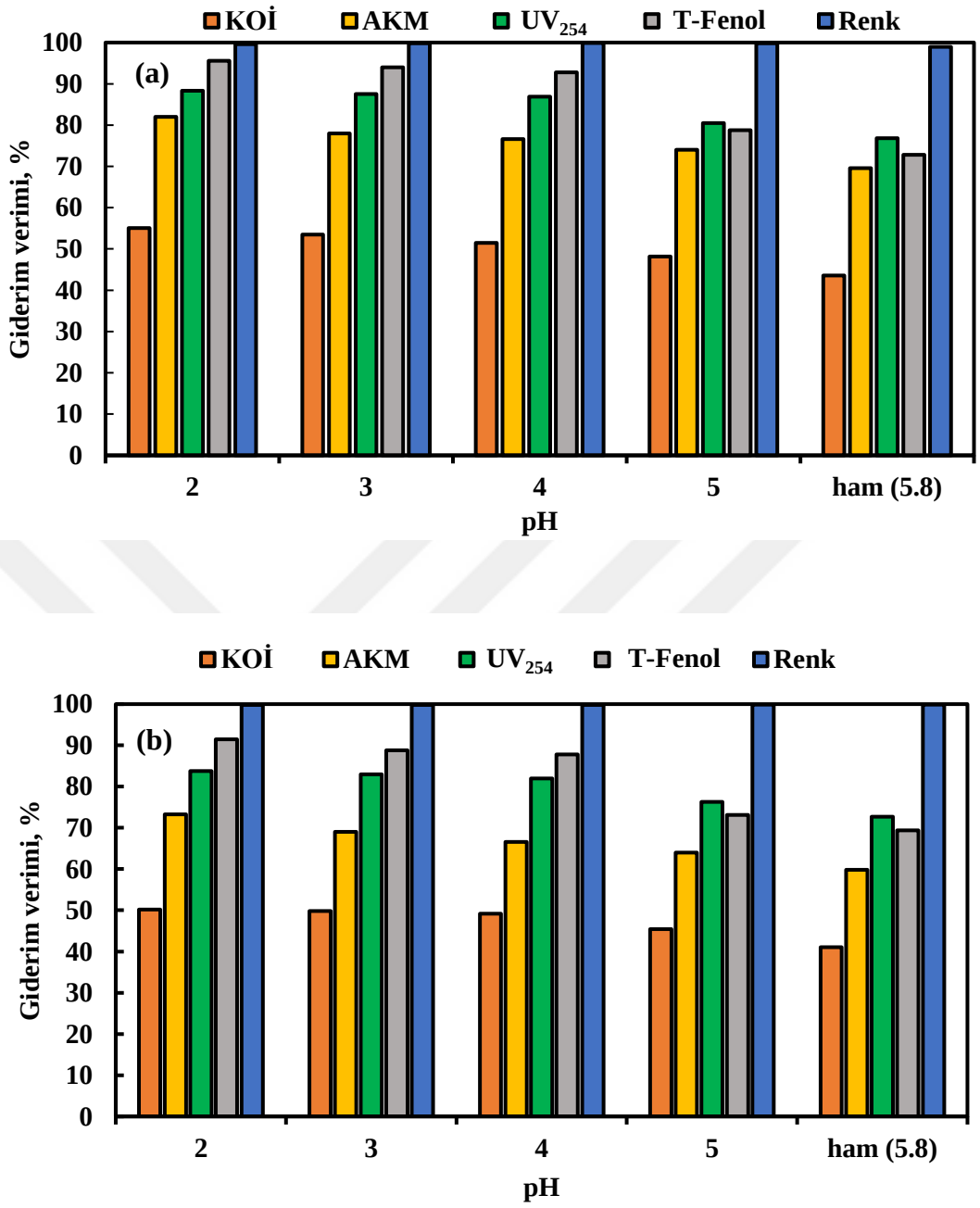


Şekil 6.2 Kontrol deneyleri sonuçları (KOİ, AKM, UV_{254}, T-Fenol ve Renk giderimi)

6.2 EC-PS ve EC-PMS Prosesleri Üzerine pH'ın Etkisi

PS veya PMS gibi oksidanların varlığında demir elektrotların kullanıldığı elektrokimyasal proseslerde, organik madde giderimi iki ana mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir: koagülasyon ($Fe(OH)_n$) ve oksidasyon (sülfat radikali). Her iki mekanizma için de, atıksu pH değeri büyük bir öneme sahiptir. EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile zeytin karasuyundan kirletici gideriminde pH etkisini değerlendirmek için asidik pH değerleri seçilmiştir. Bunun nedeni metal iyonlarının asidik pH değerlerinde çözünür formda bulunması ve alkali şartlara doğru metal kompleksleri oluşumunun meydana geldiğinin bilinmesidir. Efektif PS aktivasyonu için Fe^{2+} iyonunun çözünür formda olması tercih edilmektedir. Asidik şartlarda ve nötral pH değerlerinde sülfat radikalleri, alkali şartlarda hidroksil radikalleri dominant radikal tür olup; pH 9 civarlarında ise her iki radikal türü de ortamda birbirine yakın oranlarda bulunmaktadır [165], [166]. Bunun nedeni sülfat radikallerinin alkali şartlarda, ortamda bulunan hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri meydana getirmesidir. Aynı zamanda asidik pH değerlerinde baskın radikal tür olan sülfat radikalleri, hidroksil radikallerinden daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olduğundan, peroksidisülfat oksidasyonunda düşük pH değerlerinde giderim verimleri daha yüksektir. Düşük pH değerlerinde daha yüksek giderim verimi elde edilmesinin bir başka nedeni, düşük pH değerlerinde atık sudaki oksijen gazının çözünürlüğünün düşük olmasıdır. Katot yüzeyinde adsorpsiyon işlemi sırasında peroksidisülfat anyonları ile rekabet eden çözünmüş oksijen konsantrasyonu azaldıkça daha fazla peroksidisülfat anyonu katot yüzeyine yapışmaktadır. Buna bağlı olarak sülfat radikali oluşum hızı ve miktarı artmaktadır. Organik maddelerin ayrışması sonucu oluşan nihai ürünlerden biri de CO_2'tir. Alkali şartlarda CO_2 karbonat ve bikarbonata dönüşerek ortamın alkalinitesini arttırır. Ortamda bulunan karbonat ve bikarbonat türleri hidroksil radikallerini yok etme eğilimindedirler ve bu nedenle giderim verimleri de düşmektedir [167].

Prosesler üzerinde pH etkisini belirlemek için yapılan deneysel çalışma setinde 2-5,8 aralığında pH değerleri seçilmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.3'te verilmiştir. pH etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda reaksiyon süresi 30 dakika, uygulanan akım değeri 2 A, ilave edilen oksidan miktarı ise 5 g/L'dir. Şekil 6.3'ten görülmektedir ki EC-PS prosesinde pH 5,8'den pH 2'ye düştüğünde, KOİ giderim verimleri %43,6'dan %55'e, UV_{254} giderim verimleri %76,8'den %88,3'e; AKM giderim verimleri %69,6'dan %82,0'ye ve toplam fenol giderim verimleri %72.8'den %95.6'ya yükselmektedir.



Şekil 6.3 EC-PS (a) ve EC-PMS (b) prosesleri ile kirletici gideriminde pH etkisi

EC-PMS prosesinde de elde edilen sonuçlar benzerdir. EC-PMS prosesinde pH 5,8'den pH 2'ye düştüğünde, KOİ giderim verimleri %41'den %50,2'ye, UV_{254} giderim verimleri ise %72,7'den %83,8'e; AKM giderim verimleri %59,8'dan %73,3'e ve toplam fenol giderim verimleri %69.4'den %91.5'e yükselmektedir. Her iki proseste de renk giderim verimleri tüm pH değerlerinde %99'un üzerinde bulunmuş olup pH değerine bağlı olarak bir değişim gözlenmemiştir. Atıksu giriş pH değeri kuvvetli asidik şartlara geldikçe yüksek oranda organik kirletici giderimi sağlandığı görülmektedir. Ancak, özellikle pH 4 seviyesinden sonra kirletici giderim verimlerinde önemli bir artış gözlenmemiştir. Atıksu giriş pH değerini kuvvetli asidik pH seviyelerine getirmek için fazla miktarda kimyasal kullanımı gerekmektedir. Bu sebeple EC-PS ve EC-PMS prosesleri için optimum pH değeri 4 olarak seçilmiştir.

6.3 EC-PS ve EC-PMS Prosesleri Üzerine Elektrik Akımının Etkisi

Elektrokimyasal çalışmalarda işletme maliyetini ve kirletici giderim verimini doğrudan etkileyen parametre, sisteme uygulanan elektriksel akımdır. Faraday yasasına göre atıksuya uygulanan elektrik akımı ile demir elektrotlardan çözünerek çözeltiye karışan demir iyonları (Fe^{+2}) miktarı doğrusal orantılıdır. Suda çözünen Fe^{+2} iyonları elektrokimyasal proseslerde hem katalizör hem de koagülant olarak görev yapmaktadır.

Akım, tüm elektrokimyasal proseslerin reaksiyon hızlarını kontrol etmek konusunda en önemli paramatredir. EC prosesini de etkileyen kilit parametrelerden biri akımdır [168]. Uygulanan akım, anodun çözünme derecesi ile doğru orantılıdır. EC prosesi boyunca oluşan koagülant miktarını belirleyerek kirletici giderim verimini etkilemektedir. Akım yoğunluğunu doğrudan kontrol altına almak, dolaylı olarak koagülant miktarını, flotasyonda görev alan gaz oluşumunu ve flok oluşumunu kontrol altına almak demektir [144]. Yüksek akım yoğunluğu altında daha yüksek oranda anodik Fe çözünmesi gerçekleşerek, Fe^{+3} katyon sayısı artmakta, daha fazla miktarda hidroksit flokları oluşmakta ve önemli miktarda çökelti oluşumu görülmektedir. Diğer yandan akım yoğunluğu değerleri arttıkça hava kabarcığı oluşum oranı artmakta, kabarcık boyutu düşmekte ve daha fazla miktarda kirletici H_2 flotasyon mekanizması yardımıyla giderilmektedir. Sonuç olarak her iki mekanizma ile organik madde giderim oranı artmaktadır [169]–[171].

Aynı zamanda oksidanın elektrolitik yolla ve geçiş metali ile aktivasyonu sonucu sülfat radikali oluşumunda da akım doğrudan ve dolaylı olarak etkilidir [172], [173].

Peroksidisülfatın elektrolitik aktivasyon mekanizması eşitlik (6.1-3)'de verilmiştir. Uygulanan elektrik akımının artması ile sadece sülfat radikali ve oluşan hidroksil radikali miktarı artmaz, aynı zamanda sülfat ve hidroksil radikali oluşum hızı da artar [174]–[176]. Radikal oluşum hızı ve miktarındaki artış sonucunda giderme verimi de artar. Sülfat ve hidroksil radikallerinin organik madde ile reaksiyonları eşitlik (6.4) ve (6.5)'de verilmiştir. Akım miktarı, elektrolitik yöntemde doğrudan etkili iken Fe^{+2} aktivasyonunda dolaylı olarak etkilidir. Çünkü uygulanan akım arttıkça çözünerek çözeltiye karışan Fe^{+2} miktarı da artmaktadır. Artan Fe^{+2} konsantrasyonu daha fazla sülfat radikali anlamına gelmektedir.

(anot) $$Fe_{(S)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \quad (6.1)$$

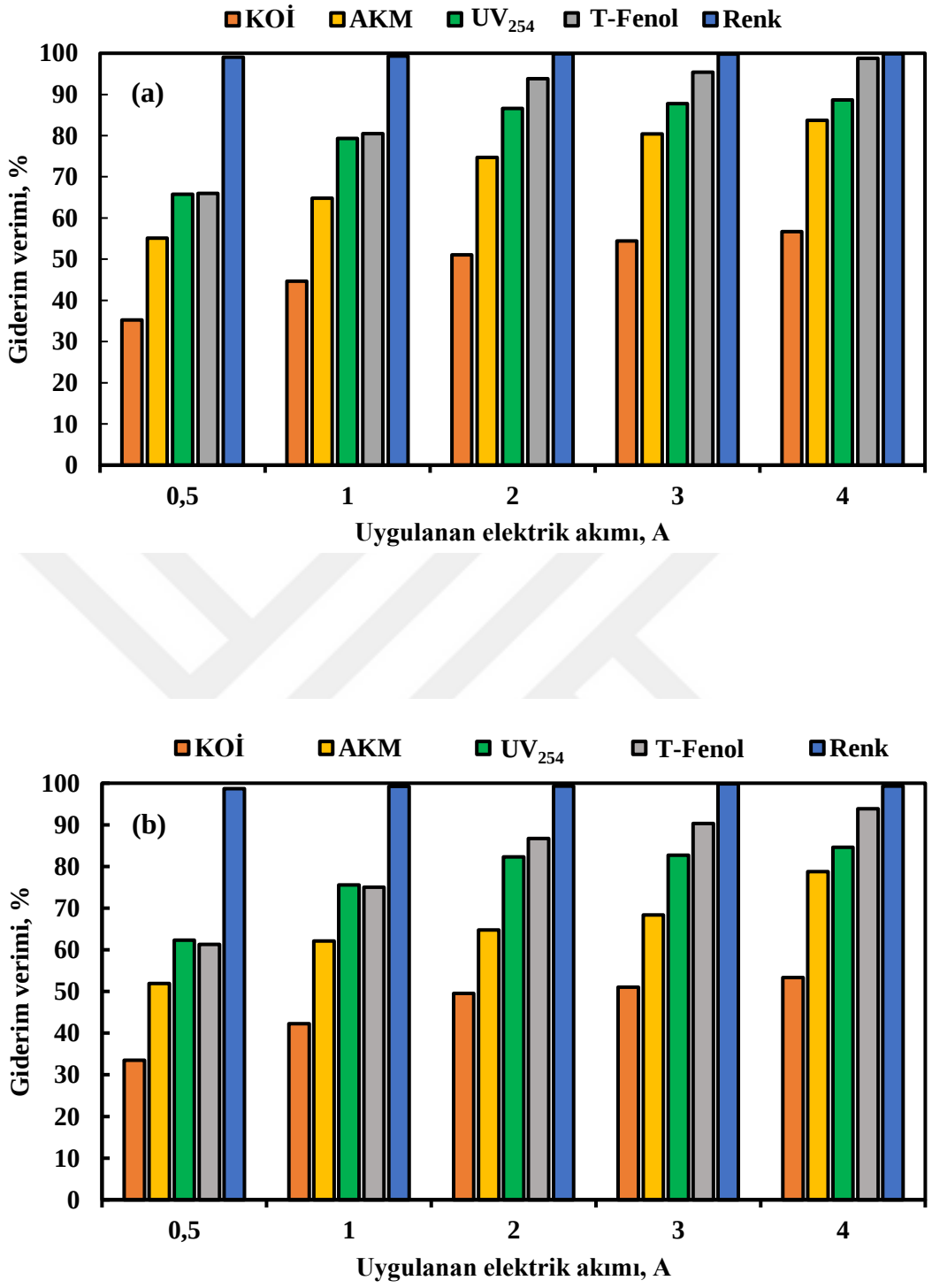
(katot) $$3H_2O_{(l)} + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}_{(aq)} + H_{2(g)} \quad (6.2)$$

(çözelti) $$Fe^{2+}_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet -} \quad (6.3)$$

(çözelti) $$SO_4^{\cdot -} + organik\ maddeler \rightarrow \text{ara ürünler} + CO_2 + H_2O \quad (6.4)$$

(çözelti) $$OH\cdot + organik\ maddeler \rightarrow ara\ \text{ürün}ler + CO_2 + H_2O \quad (6.5)$$

Şekil 6.4'te farklı akım değerlerinde EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile zeytin atıksuyundan kirletici giderim verimleri verilmiştir. Şekil 6.4'ten görülmektedir ki uygulanan akım değerleri arttıkça her iki proses için de kirletici giderim verimleri de artmaktadır. Renk giderimi ise tüm akım değerlerinde %99'un üzerinde bulunmuştur. KOİ, UV_{254}, AKM ve toplam fenol gideriminde en yüksek giderim verimleri 4 A değerinde bulunmuştur ancak 2 A akım değerinden sonra kirletici giderim verimlerinde önemli oranda artış gözlenmemiştir. Akım değerinin artması tüketilen enerji miktarını dolayısıyla proses maliyetini arttıracağı için optimum akım değeri 2 A olarak seçilmiş ve çalışmalara bu değer ile devam edilmiştir.



Şekil 6.4 EC-PS (a) ve EC-PMS (b) prosesleri ile kirletici gideriminde uygulanan elektrik akımının etkisi

6.4 EC-PS ve EC-PMS Prosesleri Üzerine Oksidan Dozunun Etkisi

İleri oksidasyon proseslerinde oksidan dozu (PS veya PMS) arıtma performansını etkileyen kilit bir faktördür [177]. Ortamda ne kadar fazla miktarda PS veya PMS bulunursa aktivasyon sonucu o kadar fazla miktarda sülfat radikali oluşumu görülecektir. Sülfat radikalleri PS ve PMS'den daha güçlü oksidasyon potansiyeline sahiptir. Bu nedenle daha etkin bir kirletici giderimi sağlamaktadır. Ancak, PS ve PMS dozuna bağlı olarak giderim verimlerinde meydana gelen artış süreklilik göstermez. Bunun nedeni, ortamda bulunan substrat konsantrasyonunun sınırlı olmasıdır. Ortamda bulunan substrat miktarı azaldığında ortamda fazla PS veya PMS olacağından sülfat radikalleri fazla PS veya PMS ile reaksiyona girer ve reaksiyon sonucu sülfat iyonu ve peroksidisülfat oluşur (eşitlik (6.7) ve (6.8)). Peroksidisülfatın oksidasyon potansiyeli sülfat radikallerinden düşüktür.

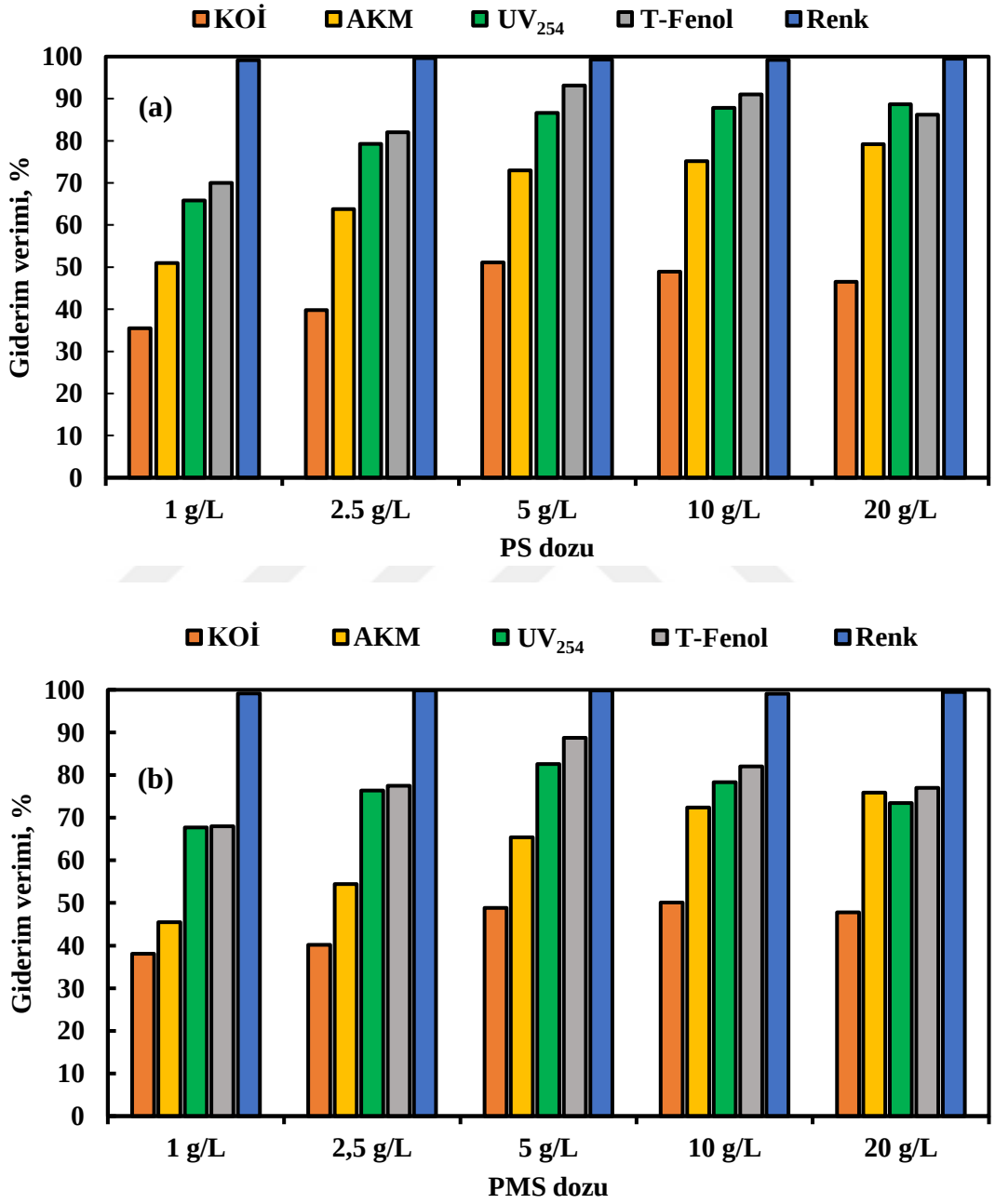
$$S_2O_8{}^{2-} \rightarrow 2SO_4{}^{-\cdot} \tag{6.6}$$

$$SO_4{}^{-\cdot} + S_2O_8{}^{2-} \rightarrow SO_4{}^{2-} + S_2O_8{}^{-\cdot} \qquad k = 6.1 \times 10^5 M^{-1}S^{-1} \tag{6.7}$$

$$SO_4{}^{-\cdot} + SO_4{}^{-\cdot} \rightarrow S_2O_8^{2-} \qquad k = 4 \times 10^8 M^{-1}S^{-1} \tag{6.8}$$

Şekil 6.5 (a)'da PS dozunun, Şekil 6.5 (b)'de ise PMS dozunun EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile kirletici giderimi üzerine etkisi verilmiştir. Şekil 6.5'den oksidan dozlarındaki artışa bağlı olarak organik madde giderim veriminin önce arttığı ancak optimum değerden sonra giderim verimlerinin düştüğü görülmektedir. EC-PS prosesinde 1 g/L PS dozunda %35,5 KOİ, %62,1 UV_{254}, ve %70.0 toplam fenol giderimi elde edilirken, 5 g/L PS dozlandığında KOİ, UV_{254} ve toplam fenol giderim verimleri sırasıyla %51,1, %86,5 ve %93.1 değerlerine yükselmiştir. Bu dozdan sonra organik madde giderim verimleri düşmeye başlamış, 20 g/L PS dozlamasında KOİ, UV_{254} ve toplam fenol giderim verimleri sırasıyla %46,5, %79,7 ve %86.2 değerlerine düşmektedir. Benzer sonuçlar EC-PMS prosesi için de elde edilmiştir. EC-PMS prosesi ile 1 g/L PMS dozunda %38,06 KOİ, %67,7 UV_{254}, %68.0 toplam fenol giderim verimi elde edilirken, 5 g/L PS dozlandığında KOİ, UV_{254} ve toplam fenol giderim verimleri sırasıyla %48,8, %82,6 ve % 88.7 değerlerine yükselmiştir. Bu PMS dozundan sonra giderim verimleri düşmüş, 20 g/L PMS dozunda KOİ, UV_{254} ve toplam fenol giderim verimleri sırasıyla %47,8, %73,4 ve %77.0 değerlerine düşmüştür. AKM giderim verimlerinde ise herhangi bir düşüş gözlenmemiş, oksidan dozu arttıkça AKM giderim verimleri de artmıştır. Renk giderim verimleri ise her iki proseste de tüm oksidan dozlarında %99'un üzerinde

bulunmuştur. Arıtma performansını belirli bir seviyede tutmak, fazla kimyasal kullanımını önlemek, oksidanların kısıtlayıcı dozundan kaçınmak ve işletme maliyetini arttırmamak amacıyla optimum PS ve PMS dozları 5 g/L olarak seçilmiştir.

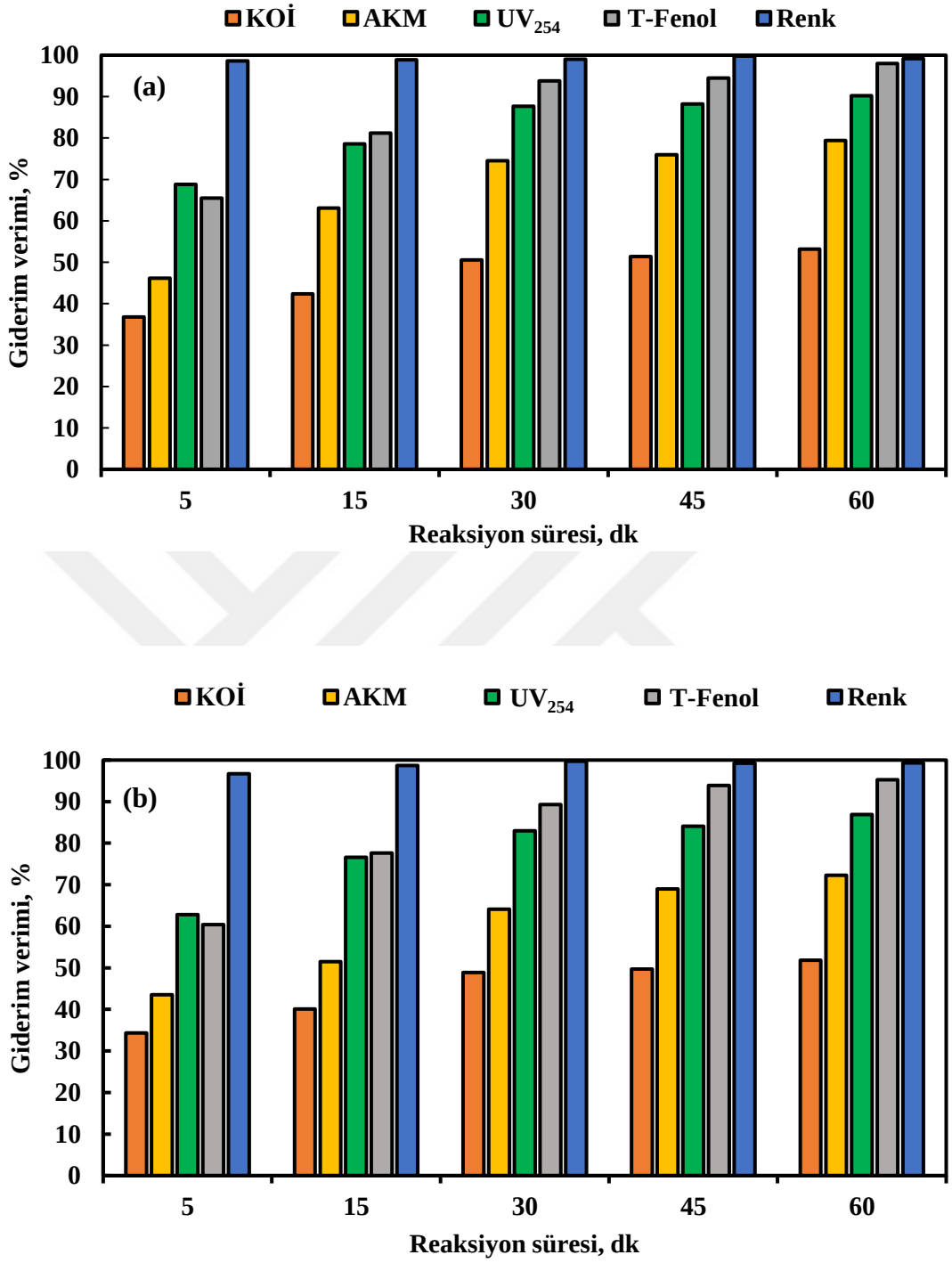


Şekil 6.5 EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile kirletici gideriminde oksidan dozunun etkisi

6.5 EC-PS ve EC-PMS Prosesleri Üzerine Reaksiyon Süresinin Etkisi

Şekil 6.6'da EC-PS ve EC-PMS proseslerinin KOİ ve UV_{254} giderim verimleri üzerine reaksiyon süresinin etkisi verilmiştir. Şekil 6.6'dan görülmektedir ki reaksiyon süresi arttıkça giderim verimleri de artmaktadır. Reaksiyon süresi peroksidisülfat aktivasyonunu doğrudan etkilemektedir [40]. Reaksiyon süresi arttıkça hem elektrolitik yolla hem de demir anotlardan çözünerek çözeltiye karışan Fe^{+2} miktarının artması ile daha fazla miktarda PS ve PMS aktive olmakta ve buna bağlı olarak kirletici giderim verimleri artmaktadır.

EC-PS prosesinde reaksiyon süresi 5 dakikadan 60 dakikaya çıktığında KOİ giderim verimi %36,8'den %53,2'ye, UV_{254} giderim verimi ise %68,8'den %90,2'ye, AKM giderim verimi %46.2'den %79.4'e, toplam fenol giderim verimi %65.5'ten %98.0'e yükselmektedir. Benzer bir trend gösteren EC-PMS prosesinde reaksiyon süresi 5 dakikadan 60 dakikaya çıktığında KOİ giderim verimi %34,3'ten %51,8'e, UV_{254} giderim verimi ise %62,8'den %86,9'a, AKM giderim verimi %43.5'ten %72.3'e ve toplam fenol giderim verimi %60.4'ten %95.2'ye yükselmiştir. Her iki proseste de reaksiyon süresi arttıkça kirletici giderim verimleri artmış ancak 30 dakikalık reaksiyon süresi sonrası önemli bir artış görülmemiştir. Daha yüksek reaksiyon sürelerinde arıtma performanslarında büyük bir değişiklik olmaması ve reaksiyon süresinin elektrokimyasal proseslerde işletme maliyetini doğrudan etkileyen bir bileşen olması sebebiyle her iki proses için optimum reaksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

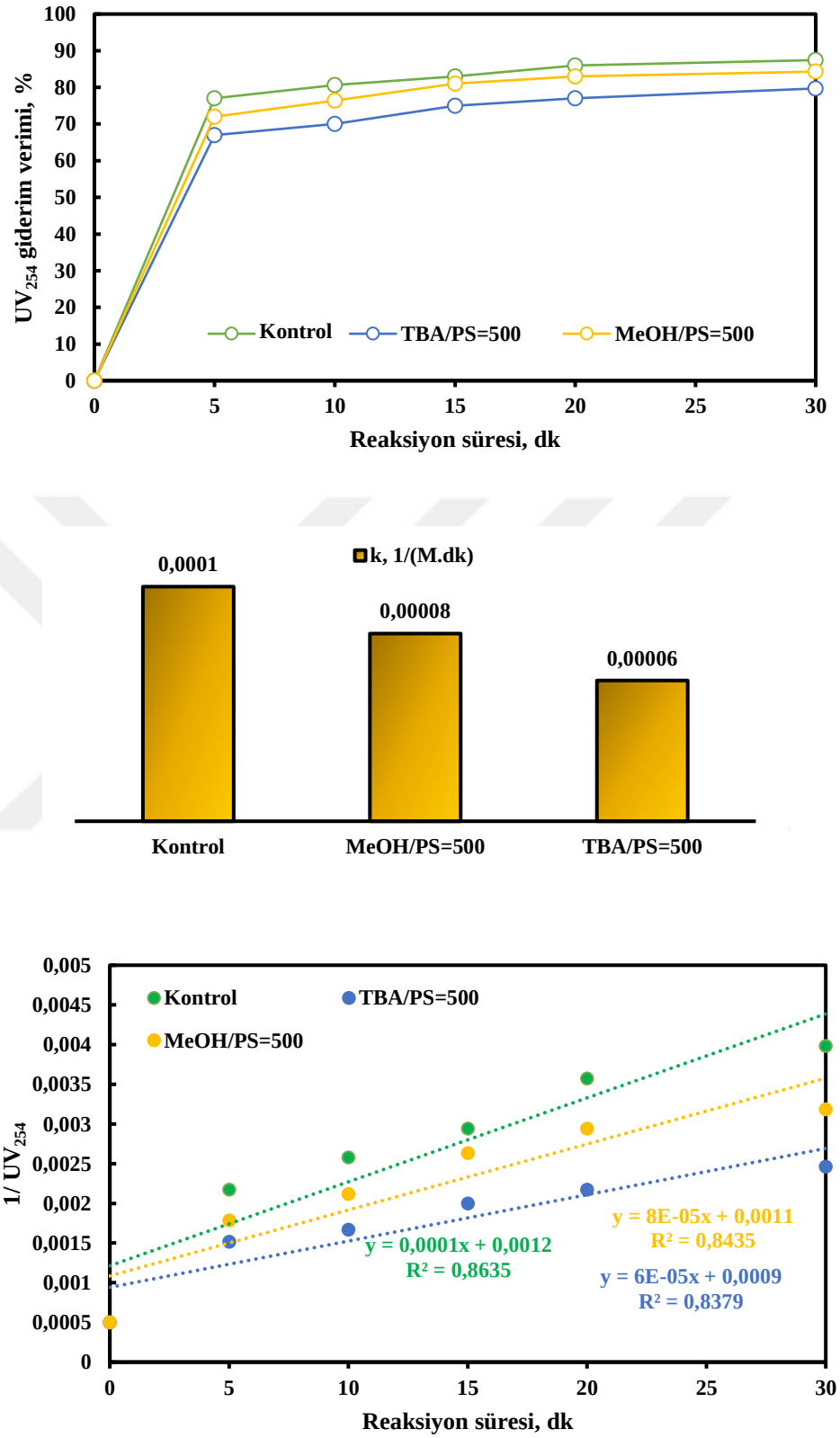


Şekil 6.6 EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile kirletici gideriminde reaksiyon süresinin etkisi

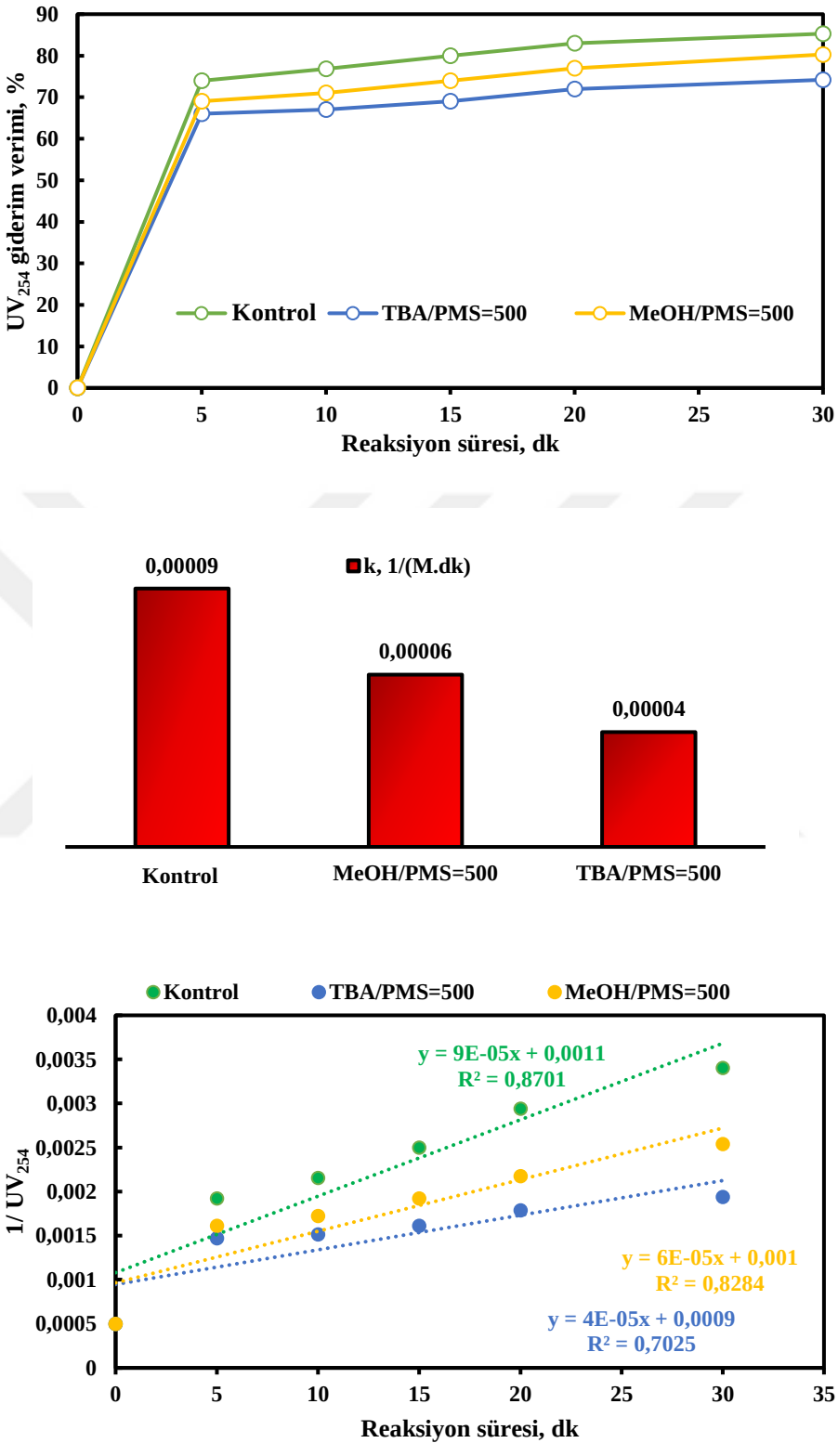
6.6 Radikal Kısıtlayıcı Deneyler

Reaktif oksijen türlerinin oksidasyona katkılarını belirlemek için bazı alkoller kullanılmaktadır. Ortama ilave edilen alkoller ortamda bulunan serbest radikaller ile hızla reaksiyona girerek serbest radikallerin organik madde ile reaksiyona girmesini engellemeye çalışmaktadır. Bu çalışmada hidroksil radikali kısıtlatıcı olarak TBA kullanılmış olup, TBA'nın hidroksil radikali için elde edilen hız sabiti (3,8 - 7,6 × 10^8 M^{-1} s^{-1}) sülfat radikali elde edilen hız sabitinden (4,0 - 9,1 × 10^5 M^{-1} s^{-1}) yaklaşık 500-1900 kat daha fazladır. Hem hidroksil hem de sülfat radikali kısıtlayıcı olarak ise metanol (MeOH) kullanılmıştır. MeOH'ün hidroksil ve sülfat radikalleri için elde edilen hız sabitleri sırasıyla 9,7 × 10^8 M^{-1} s^{-1} and 2,5 × 10^7 M^{-1} s^{-1} dir [162]. Bu çalışmada reaktif oksijen türlerini ve bu türlerin arıtma verimine katkısını tanımlamak için TBA/Oksidan ve MeOH/Oksidan 500/1 oranında ilave edilerek deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. MeOH ve TBA'nın inhibisyon etkilerini değerlendirmek için UV_{254} değerleri indeks olarak kullanılmıştır.

Optimum şartlar altında gerçekleştirilen radikal kısıtlayıcı deneyler ile ilgili grafik Şekil 6.7'de verilmiştir. Şekil 6.7'den görülmektedir ki EC-PS prosesinde hem MeOH hem de TBA ilave edildiğinde UV_{254} giderim verimleri düşmektedir. Bu düşüşün nedeni kısıtlayıcı alkollerin proses esnasında reaktif oksijen türlerini yok etmesi olarak açıklanmaktadır. MeOH ve TBA ilave edilerek optimum şartlar altında gerçekleştirilen EC-PS prosesinde UV_{254} giderim verimi MeOH ilave edildiğinde %87,4'ten sırasıyla %84,3'e, TBA ilave edildiğinde ise %79,7 değerine; reaksiyon hızları ise 0,0001'den 0,00008 ve 0,00006 1/Mdk'a düşmektedir. UV_{254} giderim verimleri üzerine ksıtlayıcı deneyler ikinci-dereceden kinetik model iyi uyum göstermiştir. EC-PMS prosesinde radikal kısıtlayıcı deneyleri EC-PS prosesi ile benzer eğilim göstermektedir. Şekil 6.8'e bakıldığında EC-PMS prosesinde hem MeOH hem de TBA ilave edildiğinde UV_{254} giderim verimleri düşmektedir. MeOH ve TBA ilave edilerek optimum şartlar altında gerçekleştirilen EC-PMS prosesinde UV_{254} giderim verimi %85,3'ten sırasıyla %80,3 ve %74,2 değerine, reaksiyon hızları ise 0,00009'dan 0,00006 ve 0,00004 1/Mdk'a düşmektedir.



Şekil 6.7 Optimum koşullar altında EC-PS prosesi için UV_{254} gideriminde kısıtlayıcı deney sonuçları



Şekil 6.8 Optimum koşullar altında EC-PMS prosesi için UV_{254} gideriminde kısıtlayıcı deney sonuçları

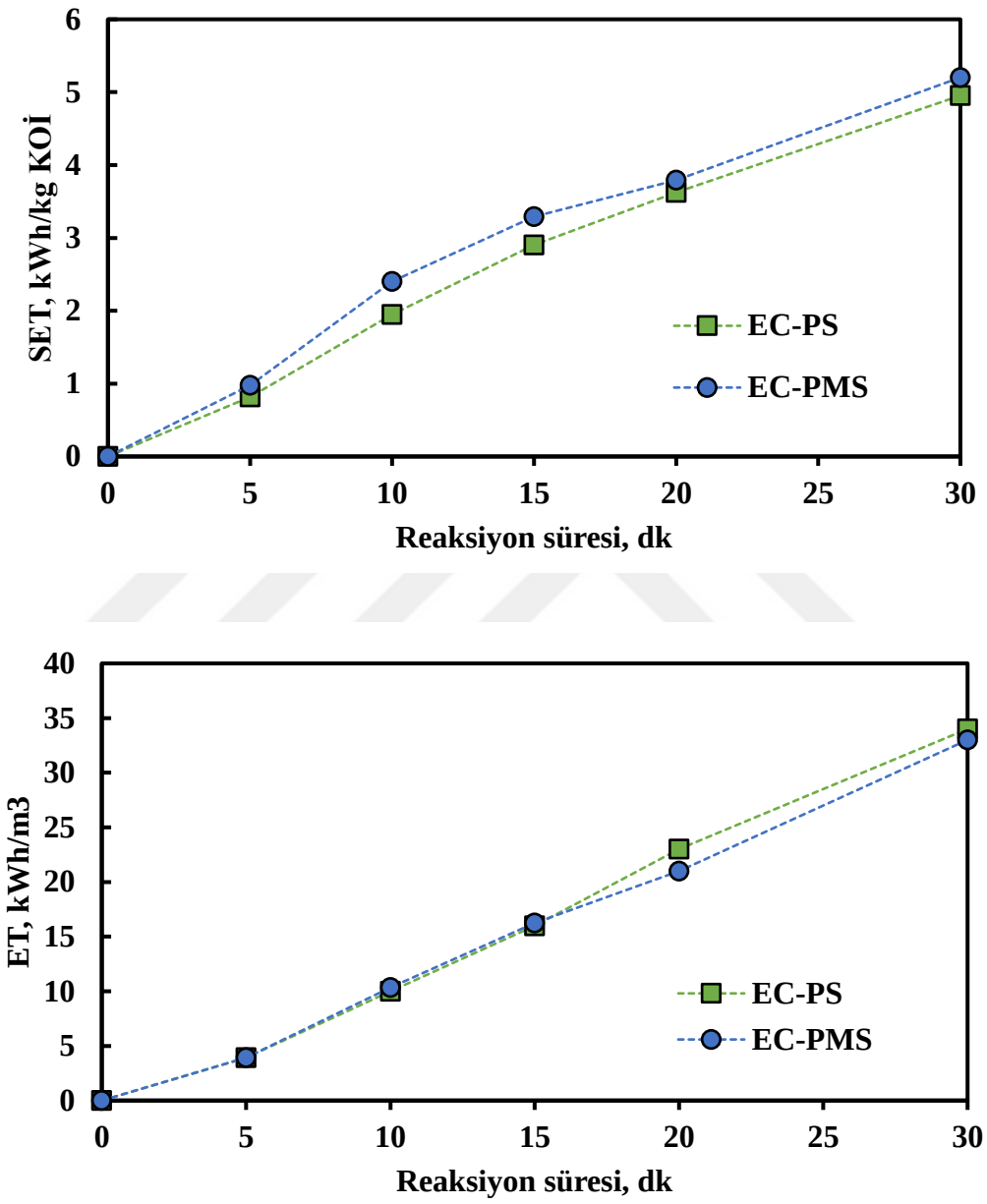
TBA ilave edildiğinde UV_{254} giderim verimlerinde daha büyük bir düşüş görülmektedir. EC-PS ve EC-PMS proseslerinde TBA'nın inhibisyon etkisi MeOH'un inhibisyon etkisinden daha yüksek olarak bulunmuştur. Bu da proseslerde hem sülfat hem de hidroksil radikal türlerinin görev aldığını göstermektedir. Ancak giderim verimlerinde meydana gelen düşüş, her iki radikal kısıtlayıcı kimyasal için de yakın bulunmuştur. Radikal kısıtlayıcı deneysel çalışmaları EC-PS ve EC-PMS proseslerinde hidroksil radikallerinin etkisinin beklenenden daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum sülfat radikallerinin anodik formasyonu üzerinde hidroksil radikallerinin potansiyel rolü ile ilişkilendirilebilir. Aynı zamanda aşağıda verilen eşitlikte görüldüğü üzere sülfat radikallerinden hidroksil radikalleri oluşum oranı beklenenden daha yüksektir şeklinde yorumlanabilir. Elde edilen sonuçlar Malakootian ve Ahmadian tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuç ile benzerdir [178].

6.7 Enerji Tüketimi Hesabı

Endüstriyel atıksu arıtımında en önemli parametreler yüksek giderim verimi ve işletme maliyetidir. Endüstriyel atıksu arıtımında tercih edilen elektrokimyasal proseslerde işletme maliyetini oluşturan en önemli unsur ise enerji maliyetidir. Bu sebeple EC-PS ve EC-PMS prosesleri enerji maliyeti, optimum şartlar altında birim hacim atıksu ve kg giderilen KOİ başına enerji tüketimi olarak hesaplanmıştır. Optimum şartlarda 30 dk reaksiyon süresi boyunca enerji tüketimi ve spesifik enerji tüketimi değerleri Şekil 6.9'da verilmiştir.

Reaksiyon süresi boyunca her iki proses içinde enerji tüketimi benzer eğilim göstermektedir. Sabit elektriksel akım altında EC-PS prosesinde değişen potansiyel voltaj ve reaksiyon süresine bağlı olarak enerji tüketim verilerine bakıldığında 5 dk için ET değeri 3,9 kWh/m^3'ten 30 dk için 34,0 kWh/m^3'e yükselmiştir. EC-PS prosesi SET değerleri ise giderilen KOİ konsantrasyonuna da bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. EC-PS prosesi 5 dk için SET değeri 0,82 kWh/kg KOİ'den 30 dk için 4,95 kWh/kg KOİ'ye yükselmiştir. EC-PMS prosesinde 5 dk reaksiyon süresi için ET değeri 3,9 kWh/m3'ten 30 dk reaksiyon süresinde 33,0 kWh/m^3'e yükselmiştir. EC-PMS prosesinde 5 dk reaksiyon süresi için SET değeri 0,98 kWh/kg KOİ'den 30 dk reaksiyon süresinde 5,20 kWh/kg KOİ'e yükselmiştir. Her iki prosesin ET ve SET değerleri karşılaştırıldığında yüksek oranda benzerlik gösterdiği görülmektedir. Deng vd. yaşlı sızıntı suyunu PS'nin kullanıldığı EC prosesi ile arıtmış ve 72,6% KOİ giderimi sağlarken 18,1 kWh/g KOİ enerji tükettiklerini belirtmişlerdir [179]. Bu çalışmanın ET ve SET

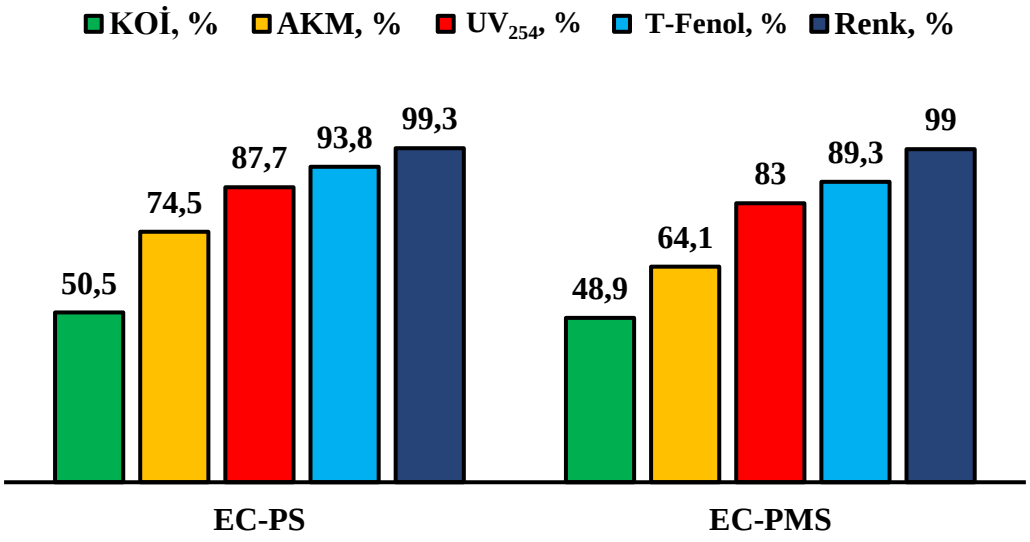
değerleri deeğrlendirildiğinde elde edilen giderim verimlerine oranla enerji tüketimi bakımından EC-PS ve EC-PMS proseslerinin ekonomik birer alternatif olduğu görülmektedir.



Şekil 6.9 Optimum şartlarda 30 dk reaksiyon süresi boyunca enerji tüketimi ve spesifik enerji tüketimi değerleri

6.8 Optimum Koşullarda EC-PS ve EC-PMS Prosesleri Karşılaştırılması

EC-PS ve EC-PMS proseslerinin kirletici giderim verinleri bakımından karşılaştırılması Şekil 6.10'da verilmiştir. Şekil 6.10'da verilen grafiğe bakılarak tüm kirletici parametreler için genel anlamda iki proses arasında büyük bir performans farkı olmadığı söylenebilir. KOİ giderim verimleri EC-PS ve EC-PMS prosesleri için sırasıyla %50,5 ve %48,9 olarak, toplam fenol giderim verimleri EC-PS ve EC-PMS prosesleri için sırasıyla % 93.8 ve % 89,3 olarak belirlenmiştir. Dirençli organik kirleticileri temsil eden UV_{254} parametresi için giderim verimleri EC-PS ve EC-PMS prosesleri için sırasıyla %87,7 ve %83 iken, inorganik parametreler arasında AKM giderim verimleri ise % 74.5 ve % 64.1 olarak bulunmuştur. Fiziksel kirlilik parametrelerinden renk giderim verimleri EC-PS ve EC-PMS prosesleri için sırasıyla % 99,3 ve % 99,0 olarak belirlenmiştir. Arıtma öncesi ve sonrası zeytin karasuyu kirletici konsantrasyonları Tablo 6.1'de verilmiştir. Kompleks ve toksik kirletici içeriğine sahip zeytin karasularının her iki elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesi ile etkin bir şekilde arıtımı gerçekleştirilmiş olsa da atıksuyun deşarj standartlarına ulaşabilmesi için ilave proseslere ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 6.10 Optimum şartlarda elde edilen kirletici giderim verimleri

Tablo 6.1 Arıtma öncesi ve sonrası zeytin karasuyu kirletici konsantrasyonları

Parametre	Birim	Arıtma Öncesi	Arıtma Sonrası (EC-PS)	Arıtma Sonrası (EC-PMS)
KOİ	mg/L	13000	6435	6643
UV_{254}	mg/L	2150	264.4	365.5
T-Fenol	mg/L	165	10.2	17.6
AKM	mg/L	3120	795.6	1120
Renk	mg Pt-Co /L	90000	630	900

6.9 Çamur Analizi ve Karakterizasyonu

Endüstriyel atıksu arıtımında çamur üretimi, çamurun hacmi, karakterizasyonu ve bertarafı yönetim konularında kritik parametrelerdir. Bu bakımdan, çamur iyon oranı (SIR) ve organik giderim/çamur oranı (ORSR), proses verimliliğinin değerlendirilmesi için iki değerli parametredir (eşitlik (6.9)) [180]. Yüksek KOİ giderme verimliliğine ek olarak, uygulanan işlemin uygunluğunu belirlemek için düşük SIR ve yüksek ORSR değerleri kullanılabilir [181].

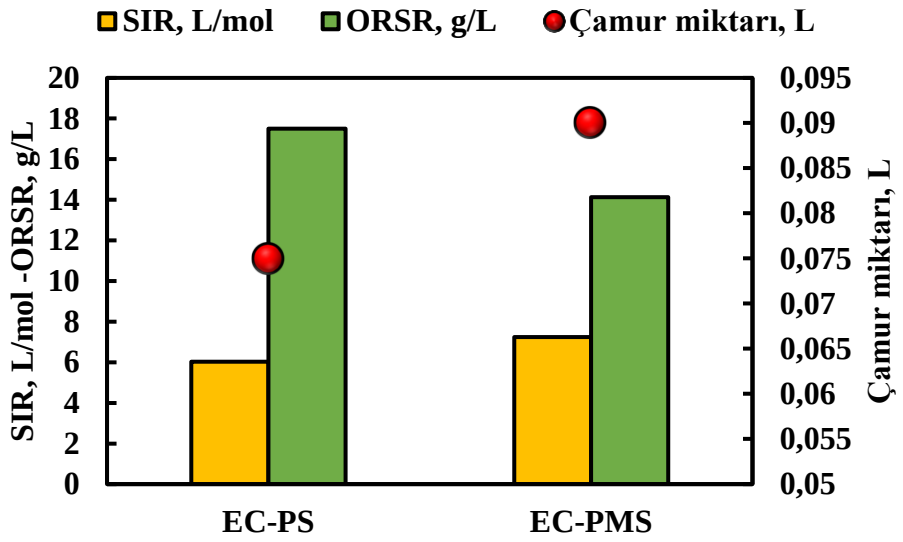
$$m = \frac{MIt}{zF} \tag{6.9}$$

Burada m suya geçen demir miktarını (g cinsinden), M mol kütlesi (g/mol cinsinden), I elektrik akımını (Amper cinsinden), t reaksiyon süresini (saniye cinsinden), z tesir değerliliği (eşd./mol cinsinden), F Faraday sabiti (96500 C/eşd. cinsinden) temsil etmektedir.

$$\text{Çamur İyon Oranı } (SIR) = \frac{Çamur\ Hacmi\ (L)}{Eklenen\ Demir\ İyonu\ (mol)} \quad (6.10)$$

$$Organik\ Giderim/Çamur\ Oranı\ (ORSR) = \frac{KOİ\ giderimi\ (g)}{Çamur\ Hacmi\ (L)} \quad (6.11)$$

Yüksek oranda kirletici giderimi sağlayan proseslerin ORSR değerlerinin yüksek olması beklenmektedir [181]. Optimum proses koşullarında EC-PS ve EC-PMS prosesleri için KOİ giderim verimleri sırasıyla %50,5 ve %48,9 olarak belirlenirken, EC-PS ve EC-PMS prosesleri için sırasıyla optimum koşulları altında SIR değerleri 6 L/mol ve 7,2 L/mol ve ORSR değerleri sırasıyla 17,5 g/L ve 14,1 g/L olarak hesaplanmıştır. Beklendiği gibi daha yüksek giderim verimi elde edilen prosesin ORSR değeri de daha yüksek bulunmuştur. EC-PS ve EC-PMS prosesleri için SIR, ORSR ve çamur miktarı Şekil 6.11'de verilmiştir.



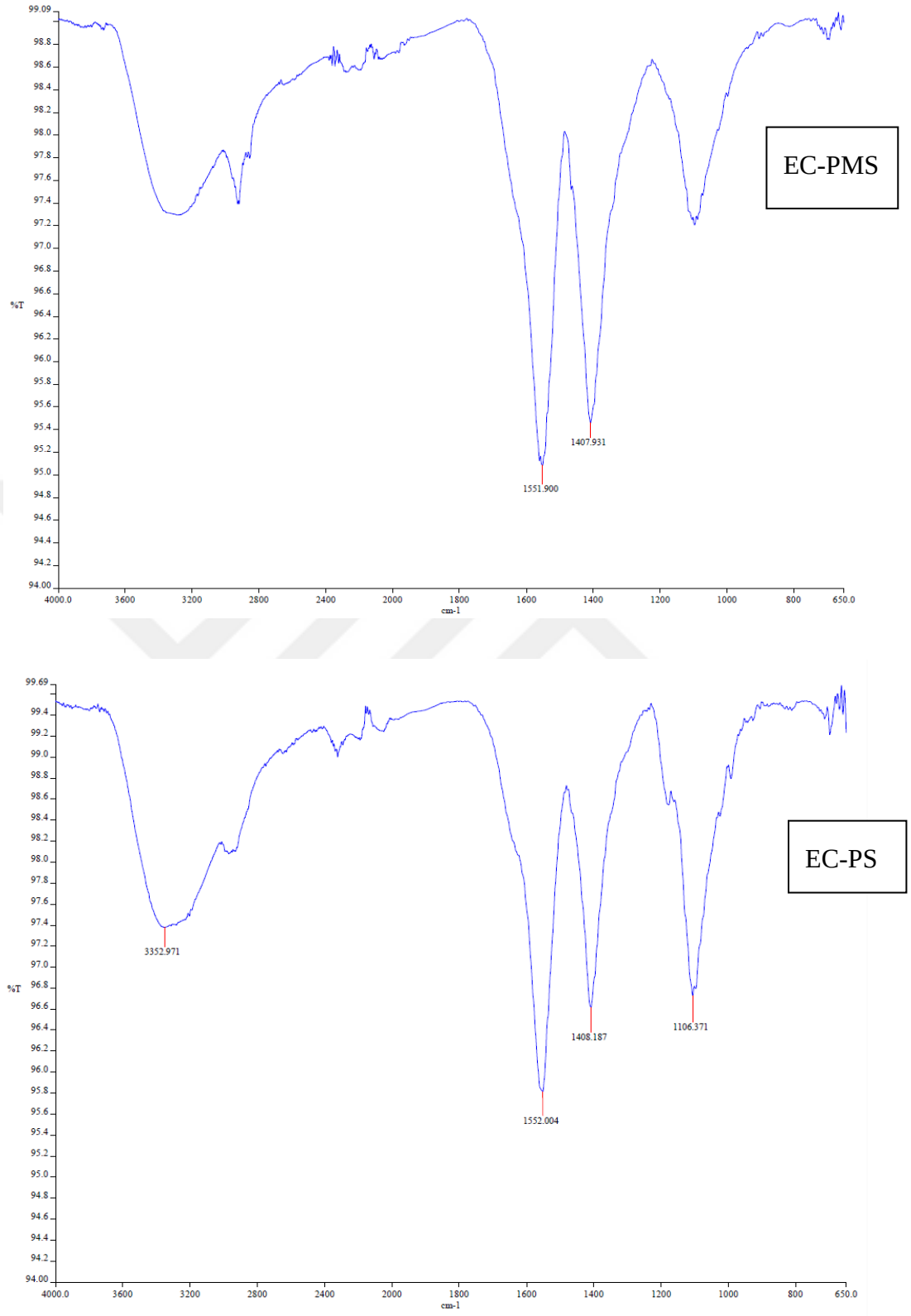
Şekil 6.11 EC-PS ve EC-PMS prosesleri için SIR, ORSR ve çamur miktarı

Amiri ve Sabour, sızıntı suyundan fenton prosesiyle KOİ giderimi için optimum proses koşullarını; başlangıç atıksu pH değerini 5,7, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ oranını 17,72 ve $[Fe^{2+}]$ dozunu 195 mM olarak belirlemiş ve optimum koşullarda KOİ giderimini %69, SIR değerini 2,4 L çamur/mol tüketilen Fe^{2+} ve ORSR değerini 16,5 g giderilen KOİ/L üretilen çamur olarak bulmuşlardır [180]. Biglarijoo vd. depolama sahası sızıntı suyundan fenton proses ile KOİ giderimi optimum şartlarını pH değeri 6, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ oranı 20 mol, $[Fe^{2+}]$ dozu 170 mM ve reaksiyon süresi 105 dk olarak tespit etmişlerdir. Biglarijoo vd. optimum şartlarda %64,2 KOİ giderimi elde ederken, SIR ve ORSR değerlerini sırasıyla 2,75 L/mol ve 16,7 g/L olarak hesaplamışlardır [181]. Biglarijoo vd. giriş KOİ konsantrasyonu 18725 mg/L olan sızıntı suyunu fenton prosesine tabi tutmuşlardır.

Biglarijoo vd. fenton prosesi için optimum koşulları atıksu pH değeri 6, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ oranını 20 mol, $[Fe^{2+}]$ dozunu 200 mM ve reaksiyon süresini 90 dk olarak bulmuş ve bu koşullarda %55,8 KOİ giderimi elde ederken, SIR ve ORSR değerleri sırasıyla 3,36 L/mol ve 13,0 g/L olarak belirlemişlerdir [182]. Can-Güven boya üretim endüstrisi atıksularının EC ve EF prosesleri ile arıtımını çalışmıştır. Can-Güven optimum proses koşullarını EC proses için akım yoğunluğunu 21 mA/cm2, atıksu başlangıç pH değerini 7,3 ve reaksiyon süresini 25 dk, EF proses için akım yoğunluğunu 21 mA/cm^2, atıksu başlangıç pH değerini 3,5, H_2O_2/KOİ oranını 1,25 ve reaksiyon süresini 35 dk olarak tespit etmiştir. Optimum koşullarda KOİ, renk numarası ve UV_{254} giderim verimlerini sırasıyla EC proses için 38,5%, 90,1%, ve 52,5%, EF proses için 54,8%, 94,2%, ve 88,1% olarak bulmuştur. Bu verimlere bağlı olarak EC ve EF prosesler için ORSR değerleri sırasıyla 7,25 g/L ve 10,3 g/L olarak hesaplamıştır [183]. Guvenc vd. boya üretim endüstrisi atıksularından EC-PS prosesi ile KOİ ve renk giderimi çalışması yapmıştır. Guvenc vd. optimum koşulları atıksu başlangıç pH değeri 5, PS dozu 5,6 g/L, akım yoğunluğu 21 mA/cm^2 ve reaksiyon süresi 35 dk olarak belirlenmiş ve optimum koşullarda KOİ ve renk giderimini sırasıyla %64 ve %98; SIR ve ORSR değerlerini 2,7 L/mol ve 11,1 g/L olarak bulmuşlardır [184].

EC-PS ve EC-PMS prosesinin optimum koşulları altında bu çalışmada elde edilen SIR ve ORSR değerleri literatürde benzer kirletici giderimi sağlayan proseslerde elde edilen SIR ve ORSR değerleri ile benzer olduğu görülmektedir.

Fe elektrotların kullanıldığı EC-PS ve EC-PMS proseslerinde optimum koşullarda oluşan çamurun FTIR (fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi) spektrumları incelenmiştir. Şekil 6.12'te de görülebileceği gibi her iki çamurun da FTIR spektrumunda benzer karakteristik özellikler görülmektedir. EC-PS prosesinde 3352, 1552, 1408 ve 1106 1/cm dalga boylarında, EC-PMS prosesinde 3346, 1551, 1407 ve 1104 1/cm dalga boylarında pikler bulunmaktadır. 3346 ve 3352 1/cm dalga boylarında oluşan geniş pikler, $Fe(OH)_3$ gibi demir hidroksitler biçiminde olabilen O-H gerilme titreşimlerine ait karakteristik bantı göstermektedir [178]. 1500 1/cm civarında görülen pikler H-O-H eğilme titreşimlerini simgelemektedir [185]. 1400 1/cm'deki bantlar, CH_2 gruplarından simetrik C-H deformasyonuna, fenolik gruplardan O-H deformasyonu ve C-O uzamasına bağlanabilir [186]. Her iki spektrumda da 1100 1/cm dolaylarında görülen pik, C-O titreşimlerine karşılık gelerek çamurda hidrokarbonların varlığını göstermektedir [187].



Şekil 6.12 Optimum şartlarda EC-PMS ve EC-PS prosesleri ile elde edilen çamurun FTIR spektrumu

6.10 Değerlendirme ve Yorumlar

Bu çalışmada kirletici konsantrasyonu yüksek toksik ve kompleks bir atıksu olan zeytin karasuyu arıtımında PS ve PMS'nin oksidan olarak ilave edildiği Fe elektrotların kullanıldığı ileri EC prosesleri ile arıtımı araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlemiştir.

- İşletme parametrelerini optimize etmek için klasik optimizasyon yönetim uygulanmış ve optimum pH değeri 4, optimum akım değeri 2 A, optimum oksidan dozu 5 g/L ve optimum reaksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

- Optimum proses şartları altında EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile sırasıyla %50,5 ve %48,9 KOİ giderimi, %93.8,6 ve % 89,3 fenol giderimi, %87,7 ve %83.0 UV_{254} giderimi, %74.5 ve %64.1 AKM giderim verimi elde edilmiştir. Renk giderim verimleri her iki proses için de %99'un üzerinde bulunmuştur.

- Optimum şartlarla altında dominant radikal türlerini belirlemek için kısıtlayıcı deneyler gerçekleştirilmiş ve her iki proseste de sülfat ve hidroksil radikallerinin birlikte görev aldığı tespit edilmiştir.

- Sabit elektriksel akım altında 30 dakika reaksiyon süresinde enerji tüketimi değeri EC-PS ve EC-PMS prosesleri ile sırasıyla 34,0 kWh/m^3 ve 33,0 kWh/m^3; Spesifik Enerji Tüketimi değeri ise EC-PS ve EC-PMS prosesleri için sırasıyla 4,95 kWh/kg giderilen KOİ ve 5,20 kWh/kg giderilen KOİ olarak hesaplanmıştır.

- EC-PS ve EC-PMS prosesleri için sırasıyla optimum koşullar altında, çamur iyon oranı (SIR) 6 L/mol ve 7,2 L/mol, ORSR sırasıyla 17,5 g/L ve 14,1 g/L olarak hesaplanmıştır. Beklendiği gibi daha yüksek giderim verimi elde edilen prosesin ORSR değeri de daha yüksek bulunmuştur.

- Fe elektrotların kullanıldığı EC-PS ve EC-PMS proseslerinde optimum koşullarda oluşan çamurun FTIR spektrumları incelenmiş; her iki çamurun da FTIR spektrumunda benzer karakteristik özellikler görülmüştür. FTIR spektrumları çamur içeriğinde $Fe(OH)_3$ gibi demir hidroksitlere, CH_2 gruplarına, fenolik gruplara ve hidrokarbonların varlığını işaret etmektedir.

Sonuç olarak EC-PS ve EC-PMS proseslerinin zeytin karasuyu arıtımında etkili prosesler olduğu tespit edilmiş ancak tek başına uygulandıklarında deşarj kriterlerini sağlamada yeterli olmayacakları görülmüştür. Deşarj kriterlerini sağlamak için ileri EC prosesleri önüne veya arkasına ilave prosesler uygulanmalıdır.

KAYNAKÇA

[1] H. K. Kayapinar Cicigün, “Mikrodalgada aktive edilen persülfat ile zeytin karasuyunun kimyasal oksidasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[2] İ. Kanber, “Zeytin karasuyunun evsel atıksu ile birlikte elektrohidroliz prosesinde arıtılabilirliği”, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çanakkale, 2019.

[3] N. Yıldırım, “Zeytin karasuyunun ileri oksidasyon teknikleriyle ön işlemden sonra anaerobik biyogaz sistemlerinde biyogaz verimliliği üzerine etkisinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji Anabilim Dalı, Adana, 2020.

[4] M. Y. Kılıç, “Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ile ekonomik arıtılabilirliğinin araştırılması”, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa, 2011.

[5] M. Moradi ve F. Ghanbari, “Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for fenton process: Biodegradability improvement”, *J. Water Process Eng.*, c. 4, ss. 67-73, 2014.

[6] F. C. Moreira, R. A. Boaventura, E. Brillas, ve V. J. Vilar, “Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 202, ss. 217-261, 2017.

[7] Y. Deng ve R. Zhao, “Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment”, *Curr. Pollut. Rep.*, c. 1, sy 3, ss. 167-176, 2015.

[8] C. Qi, X. Liu, J. Ma, C. Lin, X. Li, ve H. Zhang, “Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants”, *Chemosphere*, c. 151, ss. 280-288, 2016.

[9] G.-D. Fang, D. D. Dionysiou, Y. Wang, S. R. Al-Abed, ve D.-M. Zhou, “Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: effects of chloride ion and reaction kinetics”, *J. Hazard. Mater.*, c. 227, ss. 394-401, 2012.

[10] C. Qi *vd.*, “Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: kinetics, mechanism and acute toxicity”, *Chem. Eng. J.*, c. 249, ss. 6-14, 2014.

[11] J. De Laat ve T. G. Le, “Kinetics and modeling of the Fe (III)/H2O2 system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions”, *Environ. Sci. Technol.*, c. 39, sy 6, ss. 1811-1818, 2005.

[12] G. P. Anipsitakis, D. D. Dionysiou, ve M. A. Gonzalez, “Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions”, *Environ. Sci. Technol.*, c. 40, sy 3, ss. 1000-1007, 2006.

[13] K. Govindan, M. Raja, M. Noel, ve E. J. James, “Degradation of pentachlorophenol by hydroxyl radicals and sulfate radicals using electrochemical activation of peroxomonosulfate, peroxodisulfate and hydrogen peroxide”, *J. Hazard. Mater.*, c. 272, ss. 42-51, 2014.

[14] Z. Bi, D. Wanyan, X. Li, ve Y. Huang, “Biological conversion pathways of sulfate reduction ammonium oxidation in anammox consortia”, *Front. Environ. Sci. Eng.*, c. 14, sy 3, ss. 1-11, 2020.

[15] N. Genç, E. Durna, ve H. K. Kayapinar Cicigün, “Response surface modeling and optimization of microwave-activated persulfate oxidation of olive oil mill wastewater”, *CLEAN–Soil Air Water*, c. 48, sy 1, s. 1900198, 2020.

[16] Y. Cherifi *vd.*, “PMS activation using reduced graphene oxide under sonication: Efficient metal-free catalytic system for the degradation of rhodamine B, bisphenol A, and tetracycline”, *Ultrason. Sonochem.*, c. 52, ss. 164-175, 2019.

[17] E. Can-Güven, S. Y. Guvenc, ve G. Varank, “Sequential coagulation and heat activated persulfate-peroxide binary oxidation process for landfill leachate treatment”, *J. Water Process Eng.*, c. 42, s. 102202, 2021.

[18] M. Malakotian *vd.*, “Protocol encompassing ultrasound/Fe3O4 nanoparticles/persulfate for the removal of tetracycline antibiotics from aqueous environments”, *Clean Technol. Environ. Policy*, c. 21, sy 8, ss. 1665-1674, 2019.

[19] S. Garcia-Segura, M. M. S. Eiband, J. V. de Melo, ve C. A. Martínez-Huitle, “Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies”, *J. Electroanal. Chem.*, c. 801, ss. 267-299, 2017.

[20] M. Afsharnia, H. Biglari, S. S. Rasouli, A. Karimi, ve M. Kianmehr, "Sono-electrocoagulation of fresh leachate from municipal solid waste; simultaneous applying of iron and copper electrodes", *Int. J. Electrochem. Sci.*, c. 13, sy 1, ss. 472-484, 2018.

[21] F. Asgharian, M. R. Khosravi-Nikou, B. Anvaripour, ve I. Danaee, "Electrocoagulation and ultrasonic removal of humic acid from wastewater", *Environ. Prog. Sustain. Energy*, c. 36, sy 3, ss. 822-829, 2017.

[22] P. Asaithambi, A. R. A. Aziz, B. Sajjadi, ve W. M. A. B. W. Daud, "Sono assisted electrocoagulation process for the removal of pollutant from pulp and paper industry effluent", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, c. 24, sy 6, ss. 5168-5178, 2017.

[23] P. Asaithambi, A. R. A. Aziz, ve W. M. A. B. W. Daud, "Integrated ozone—electrocoagulation process for the removal of pollutant from industrial effluent: Optimization through response surface methodology", *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, c. 105, ss. 92-102, 2016.

[24] P. García-García, F. N. Arroyo-López, ve F. Rodríguez-Gómez, "Partial purification of iron solutions from ripe table olive processing using ozone and electro-coagulation", *Sep. Purif. Technol.*, c. 133, ss. 227-235, 2014.

[25] A. Akyol, O. T. Can, ve M. Bayramoglu, "Treatment of hydroquinone by photochemical oxidation and electrocoagulation combined process", *J. Water Process Eng.*, sy 8, ss. 45-54, 2015.

[26] A. Asha, A. Muthukrishnaraj, ve N. Balasubramanian, "Improvement of biodegradability index through electrocoagulation and advanced oxidation process", *Int. J. Ind. Chem.*, c. 5, sy 1, ss. 1-6, 2014.

[27] N. Jaafarzadeh, M. Omidinasab, ve F. Ghanbari, "Combined electrocoagulation and UV-based sulfate radical oxidation processes for treatment of pulp and paper wastewater", *Process Saf. Environ. Prot.*, c. 102, ss. 462-472, 2016.

[28] P. Chanikya, P. V. Nidheesh, D. Syam Babu, A. Gopinath, ve M. Suresh Kumar, "Treatment of dyeing wastewater by combined sulfate radical based electrochemical advanced oxidation and electrocoagulation processes", *Sep. Purif. Technol.*, c. 254, s. 117570, Oca. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117570.

[29] W.-S. Chen, Y.-C. Jhou, ve C.-P. Huang, “Mineralization of dinitrotoluenes in industrial wastewater by electro-activated persulfate oxidation”, *Chem. Eng. J.*, c. 252, ss. 166-172, Eyl. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.05.033.

[30] W. Yang *vd.*, “Persulfate enhanced electrochemical oxidation of highly toxic cyanide-containing organic wastewater using boron-doped diamond anode”, *Chemosphere*, c. 252, s. 126499, Ağu. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126499.

[31] H. Zhang *vd.*, “Removal of COD from landfill leachate by an electro/Fe2+/peroxydisulfate process”, *Chem. Eng. J.*, c. 250, ss. 76-82, Ağu. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.03.114.

[32] Y.-H. Cui, W.-J. Xue, S.-Q. Yang, J.-L. Tu, X.-L. Guo, ve Z.-Q. Liu, “Electrochemical/peroxydisulfate/Fe3+ treatment of landfill leachate nanofiltration concentrate after ultrafiltration”, *Chem. Eng. J.*, c. 353, ss. 208-217, Ara. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.07.101.

[33] S. W. Onn, M. J. K. Bashir, S. Sethupathi, S. S. Abu Amr, ve T. T. Nguyen, “Colour and COD removal from mature landfill leachate using electro-persulphate oxidation process”, *Mater. Today Proc.*, c. 31, ss. 69-74, Oca. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.01.193.

[34] G. Varank, S. Yazici Guvenc, K. Dincer, ve A. Demir, “Concentrated leachate treatment by electro-fenton and electro-persulfate processes using central composite design”, *Int. J. Environ. Res.*, c. 14, sy 4, ss. 439-461, Ağu. 2020, doi: 10.1007/s41742-020-00269-y.

[35] G. Varank, S. Yazici Guvenc, ve A. Demir, “Electro-activated peroxymonosulfate and peroxydisulfate oxidation of leachate nanofiltration concentrate: multiple-response optimization”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, c. 17, sy 5, ss. 2707-2720, May. 2020, doi: 10.1007/s13762-020-02651-x.

[36] S. Yazici Guvenc ve G. Varank, “Box-Bhenken design optimization of electro-fenton/-persulfate processes following the acidification for TSS removal from biodiesel wastewater”, *Sigma J. Eng. Nat. Sci.*, c. 38, sy 4, Art. sy 4, Eki. 2021.

[37] S. Yazici Guvenc, G. Varank, A. Demir, ve E. Can Guven, “Energy consumption and efficiency improvement of electro-activated persulfate processes:

Optimization by CCD for TOC removal from leachate concentrate", *Sigma J. Eng. Nat. Sci.*, c. 38, sy 4, Art. sy 4, Eki. 2021.

[38] S. Yazici Guvenc, G. Varank, A. Cebi, ve B. Ozkaya, "Electro-activated persulfate oxidation of biodiesel wastewater following acidification phase: optimization of process parameters using Box–Behnken design", *Water. Air. Soil Pollut.*, c. 232, sy 1, s. 10, Oca. 2021, doi: 10.1007/s11270-020-04962-8.

[39] M. J. K. Bashir, C. J. Wei, N. C. Aun, ve S. S. Abu Amr, "Electro persulphate oxidation for polishing of biologically treated palm oil mill effluent (POME)", *J. Environ. Manage.*, c. 193, ss. 458-469, May. 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.02.031.

[40] M. Ahmadi ve F. Ghanbari, "Optimizing COD removal from greywater by photoelectro-persulfate process using Box-Behnken design: assessment of effluent quality and electrical energy consumption", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, c. 23, sy 19, ss. 19350-19361, Eki. 2016, doi: 10.1007/s11356-016-7139-6.

[41] G. Varank, S. Yazici Guvenc, A. Demir, N. Kavan, N. Donmez, ve Z. T. Onen, "Modeling and optimizing electro-persulfate processes using Fe and Al electrodes for paper industry wastewater treatment", *Water Sci. Technol.*, c. 81, sy 2, ss. 345-357, Mar. 2020, doi: 10.2166/wst.2020.115.

[42] F. Görmez, Ö. Görmez, E. Yabalak, ve B. Gözmen, "Application of the central composite design to mineralization of olive mill wastewater by the electro/FeII/persulfate oxidation method", *SN Appl. Sci.*, c. 2, sy 2, s. 178, Oca. 2020, doi: 10.1007/s42452-020-1986-y.

[43] F. Ghanbari ve C. A. Martínez-Huitle, "Electrochemical advanced oxidation processes coupled with peroxymonosulfate for the treatment of real washing machine effluent: A comparative study", *J. Electroanal. Chem.*, c. 847, s. 113182, Ağu. 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.05.064.

[44] "Tobacco | Land & Water | Food and Agriculture Organization of the United Nations | Land & Water | Food and Agriculture Organization of the United Nations". https://www.fao.org/land-water/databases-and-software/crop-information/olive/en/ (erişim 13 Aralık 2022).

[45] M. Kaplan ve S. K. Arıhan, "Antikçağdan günümüze bir şifa kaynağı: Zeytin ve zeytinyağının halk tıbbında kullanımı", *Ank. Üniversitesi Dil Ve Tar.-Coğrafya Fakültesi Derg.*, c. 52, sy 2, ss. 1-15, 2012.

[46] R. Efe, *Dünyada, Türkiye'de, Edremit Körfezi çevresinde zeytin ve zeytinyağı*. Edremit Belediyesi, 2013.

[47] P. Toscano, N. Iannotta, ve S. Scalercio, "Botanical and agricultural aspects: agronomic techniques and orchard management", *Agric. Food Biotechnol. Olea Eur. Stone Fruits Bentham*, ss. 3-73, 2015.

[48] "Ülkelere Göre Dünya Zeytin Üretimi", *AtlasBig*, 01 Ocak 1970. https://www.atlasbig.com/tr/dunya-zeytin-uretimi (erişim 13 Aralık 2022).

[49] "Olive by-products for animal feed". https://www.fao.org/3/X6545E/X6545E01.htm (erişim 13 Aralık 2022).

[50] P. Steduto, T. C. Hsiao, E. Fereres, ve D. Raes, *Crop yield response to water*, c. 1028. Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome, 2012.

[51] C. Brito, L.-T. Dinis, J. Moutinho-Pereira, ve C. M. Correia, "Drought stress effects and olive tree acclimation under a changing climate", *Plants*, c. 8, sy 7, s. 232, 2019.

[52] A. Ünsal, J.-M. Del Moral, A. Coşkun, ve A. Tunç, *Ölmez ağacın peşinde: Türkiye'de zeytin ve zeytinyağı*. Yapı Kredi Yayınları, 2001.

[53] "Ülkelere Göre Dünya Zeytinyağı Üretimi", *AtlasBig*, 01 Ocak 1970. https://www.atlasbig.com/tr/zeytinyagi-uretimine-gore-ulkeler (erişim 13 Aralık 2022).

[54] H. Basmacıoğlu-Malayoğlu ve B. Aktaş, "Zeytin yağı işleme yan ürünlerinden zeytin yaprağı ile zeytin karasuyunun antimikrobiyal ve antioksidan etkileri", *Hayvansal Üretim*, c. 52, sy 1, ss. 49-58, 2011.

[55] A. KALKAN ve O. ÇULHA, "'Ölmez ağacın' ölümsüz lezzetleri: Didim'de zeytin ve zeytinyağıdan hazırlanan yöresel yiyecekler".

[56] B. H. Gürsoy Haksevenler, "Kimyasal arıtma uygulamalarının organik maddelerin yapıları üzerindeki etkisinin araştırılması: Karasu ile örnek çalışma", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014.

[57] Z. Zhongming, L. Linong, Y. Xiaona, Z. Wangqiang, ve L. Wei, “Ancient Roman vacationers consumed gobs of olive oil and fish, volcano victims reveal”, 2021.

[58] İ. Raporu, “Zeytin-zeytinyağı sektör araştırması”, *DJzmir DJTO Yayın.*, ss. 9-12, 2001.

[59] M. İ. Menekşe, “Zeytin karasuyunun elektro ileri oksidasyon teknikleri ile oksidasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Mersin, 2019.

[60] F. Şengül, C. Pınar, ve T. Yıldırım, “Çanakkale örneğinde zeytinyağı üretimi atıksularının arıtımı ve bertaraf seçenekleri”, *Çanakkale DJli Bildir. Kitabı DJzmir*, 1996.

[61] A. K. Kiritsakis, *Olive oil: from the tree to the table*. Food & Nutrition Press, 1998.

[62] H. Çalışkan, “Zeytin karasuyunun arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, 2018.

[63] F. Şengül, *Endüstriyel atıksuların özellikleri ve arıtılması*. DEÜ, 1991.

[64] M. Demichelli ve L. Bontoux, “Studies survey on current activity on the valorization of by-products from olive oil industry”, *Inst. Prospect. Technol. Seville İtalya*, 1996.

[65] M. Masghouni ve M. Hassairi, “Energy applications of olive-oil industry by-products:—I. The exhaust foot cake”, *Biomass Bioenergy*, c. 18, sy 3, ss. 257-262, 2000.

[66] S. Kalender, “Aydın ve Muğla yöresindeki 3- fazlı 2- fazlı ve kesikli üretim yapan zeytinyağı fabrikalarında açığa çıkan zeytin karasuyu ve pirinada temel bileşenlerin ve ağır metallerin analizi”, Yüksek Lisans Tezi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Aydın, 2018.

[67] E. Oktav, E. Ç. Çatalkaya, ve F. Şengül, “Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtımı”, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendis. Fakültesi Fen Ve Mühendis. Derg.*, c. 5, sy 3, ss. 11-21, 2003.

[68] C. N. Balcı, “Zeytin karasuyunun ileri oksidasyon yöntemleriyle arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ, 2021.

[69] S. Erdem, “Zeytin karasuyundan asidifikasyon ve elektrohidroliz prosesleri ile yan ürün eldesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2017.

[70] A. Rozzi ve F. Malpei, “Treatment and disposal of olive mill effluents”, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, c. 38, sy 3-4, ss. 135-144, 1996.

[71] G. Aggelis *vd.*, “Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using Pleurotus ostreatus in bioreactor cultures and biological evaluation of the process”, *Water Res.*, c. 37, sy 16, ss. 3897-3904, 2003.

[72] M. Elhag, J. A. Bahrawi, H. K. Galal, A. Aldhebiani, ve A. A. Al-Ghamdi, “Stream network pollution by olive oil wastewater risk assessment in Crete, Greece”, *Environ. Earth Sci.*, c. 76, sy 7, ss. 1-12, 2017.

[73] M. Aybeke, G. Olgun, U. Sıdal, ve D. Kolankaya, “Zeytinyağı fabrikası atık suyunun buğday (Triticum aestivum L.) kök ucu hücrelerindeki mitoz bölünme ve total protein miktarı üzerine etkisi”, *Turk. J. Biol.*, c. 24, ss. 127-140, 2000.

[74] S. Ateş, “Zeytin karasuyunun Fe^{2+}’nin aktivatör olarak kullanıldığı persülfat oksidasyonu ile arıtımı ve merkezi kompozit dizayn uygulayarak proses optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2022.

[75] N. Assas, L. Marouani, ve M. Hamdi, “Scale down and optimization of olive mill wastewaters decolorization by Geotrichum candidum”, *Bioprocess Eng.*, c. 22, sy 6, ss. 503-507, 2000.

[76] “Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)”. https://www.tuik.gov.tr/ (erişim 13 Aralık 2022).

[77] A. Fiorentino, A. Gentili, M. Isidori, M. Lavorgna, A. Parrella, ve F. Temussi, “Olive oil mill wastewater treatment using a chemical and biological approach”, *J. Agric. Food Chem.*, c. 52, sy 16, ss. 5151-5154, 2004.

[78] *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*, T.C. Resmi Gazete, 32046, 17 Aralık 2022.

[79] A. Ç. Uzun Eker, “Zeytin karasuyunun ardışık kesikli anaerobik reaktörler ile arıtılabilirliğinin uygun ön arıtım metodunun belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, 2015.

[80] G. Kaya, “Zeytin karasuyunun pilot ölçekli tesislerde fiziko-kimyasal ve ileri arıtma yöntemleriyle arıtılabilirliğinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa, 2009.

[81] H. Iboukhoulef, A. Amrane, ve H. Kadi, “Microwave-enhanced Fenton-like system, Cu(II)/H2O2, for olive mill wastewater treatment”, *Environ. Technol.*, c. 34, sy 7, ss. 853-860, Nis. 2013, doi: 10.1080/09593330.2012.720716.

[82] C. Belaid, M. Khadraoui, S. Mseddi, M. Kallel, B. Elleuch, ve J. F. Fauvarque, “Electrochemical treatment of olive mill wastewater: Treatment extent and effluent phenolic compounds monitoring using some uncommon analytical tools”, *J. Environ. Sci.*, c. 25, sy 1, ss. 220-230, Oca. 2013, doi: 10.1016/S1001-0742(12)60037-0.

[83] H. Ateş, “Zeytin karasuyunun biyogaz üretim verimine, termal, kimyasal, termokimyasal ve ultrases önişlemlerin etkilerinin araştırılması”, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2018.

[84] E. Eroğlu, İ. Eroğlu, U. Gündüz, ve M. Yücel, “Comparison of physicochemical characteristics and photofermentative hydrogen production potential of wastewaters produced from different olive oil mills in Western-Anatolia, Turkey”, *Biomass Bioenergy*, c. 33, sy 4, ss. 706-711, Nis. 2009, doi: 10.1016/j.biombioe.2008.11.001.

[85] M. Yalılı Kılıç, T. Yonar, ve K. Kestioğlu, “Pilot-scale treatment of olive oil mill wastewater by physicochemical and advanced oxidation processes”, *Environ. Technol.*, c. 34, sy 12, ss. 1521-1531, Haz. 2013, doi: 10.1080/09593330.2012.758663.

[86] O. Eren, S. Gul, E. Kusvuran, K. Cellat, ve F. M. Ertosun, “Treatment of olive mill wastewater by catalytic ozonation using activated carbon prepared from olive stone by KOH”, *Asian J. Chem.*, c. 27, sy 11, ss. 4106-4110, 2015, doi: 10.14233/ajchem.2015.19106.

[87] N. Ayman Oz ve A. Cagla Uzun Eker, “Simultaneous hydrogen production and pollutant removal from olive mill wastewaters using electrohydrolysis process”, *Chemosphere*, c. 232, ss. 296-303, Eki. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.125.

[88] E. S. Aktas, S. Imre, ve L. Ersoy, “Characterization and lime treatment of olive mill wastewater”, *Water Res.*, c. 35, sy 9, ss. 2336-2340, Haz. 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(00)00490-5.

[89] A. C. Caputo, F. Scacchia, ve P. M. Pelagagge, “Disposal of by-products in olive oil industry: Waste-to-energy solutions”, *Appl. Therm. Eng.*, c. 23, sy 2, ss. 197-214, Şub. 2003, doi: 10.1016/S1359-4311(02)00173-4.

[90] N. Azbar, A. Bayram, A. Filibeli, A. Muezzinoglu, F. Sengul, ve A. Ozer, “A review of waste management options in olive oil production”, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, c. 34, sy 3, ss. 209-247, May. 2004, doi: 10.1080/10643380490279932.

[91] K. Al-Malah, M. O. Azzam, ve N. I. Abu-Lail, “Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay”, *Sep. Purif. Technol.*, c. 20, sy 2-3, ss. 225-234, 2000.

[92] G. Ceylan Perver, “Volarization of olive mill effluent with oleaginous Yarrowia Lipolytica”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2021.

[93] P. Ekici ve Ç. B. Ersü, “Farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle zeytinyağı karasuyunun arıtılabilirliğinin karşılaştırılması”, *ÇÜ Fen Ve Mühendis. Bilim. Derg.*, c. 28, sy 3, 2010.

[94] A. Roig, M. L. Cayuela, ve M. A. Sánchez-Monedero, “An overview on olive mill wastes and their valorisation methods”, *Waste Manag.*, c. 26, sy 9, ss. 960-969, 2006.

[95] A. A. Aly, Y. N. Hasan, ve A. S. Al-Farraj, “Olive mill wastewater treatment using a simple zeolite-based low-cost method”, *J. Environ. Manage.*, c. 145, ss. 341-348, 2014.

[96] A. Awad, H. Salman, ve Y.-T. Hung, “Olive oil waste treatment”, içinde *Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment*, CRC Press, 2004, ss. 810-893.

[97] T. Müslün Sara ve Ü. Ayhan, “Zeytinyağı üretim atıksularının özellikleri, çevresel etkileri ve arıtım Teknolojileri”, *Nevşehir Bilim Ve Teknol. Derg.*, c. 4, sy 2, ss. 44-74, 2015.

[98] D. Potoglou, A. Kouzeli-Katsiri, ve D. Haralambopoulos, "Solar distillation of olive mill wastewater", *Renew. Energy*, c. 29, sy 4, ss. 569-579, 2004.

[99] D. P. Komilis, E. Karatzas, ve C. P. Halvadakis, "The effect of olive mill wastewater on seed germination after various pretreatment techniques", *J. Environ. Manage.*, c. 74, sy 4, ss. 339-348, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.jenvman.2004.09.009.

[100] M. O. J. Azzam, K. I. Al-Malah, ve N. I. Abu-Lail, "Dynamic post-treatment response of olive mill effluent wastewater using activated carbon", *J. Environ. Sci. Health Part A*, c. 39, sy 1, ss. 269-280, Oca. 2004, doi: 10.1081/ESE-120027383.

[101] E. Oktav ve F. Şengül, "Zeytinyağı üretimi atıksularının distilasyon yöntemiyle arıtımı", *SKKD*, c. 13, sy 3, ss. 8-17, 2003.

[102] E. O. Akdemir ve A. Özer, "Application of microfiltration process to the treatment of olive oil mill wastewater", *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.*, c. 5, sy 3, 2006.

[103] A. Karakaya, "Zeytinyağı fabrikası sıvı atığının Rhodotorula glutinis ve Debaryomyces hansenii mayaları ile biyoarıtımının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Biyoteknoloji Enstitüsü, Temel Biyoteknoloji Anabilim Dalı, Ankara, 2011.

[104] E. Turano, S. Curcio, M. G. De Paola, V. Calabrò, ve G. Iorio, "An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater", *J. Membr. Sci.*, c. 209, sy 2, ss. 519-531, Kas. 2002, doi: 10.1016/S0376-7388(02)00369-1.

[105] Ş. N. Çam, "Zeytin karasuyunda ultrases Fenton oksidasyon yöntemi ile renk ve KOİ gideriminin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2017.

[106] "Cracking (chemistry)", *Wikipedia*. 16 Aralık 2022. Erişim: 17 Aralık 2022. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Cracking_(chemistry)&oldid=1127833756

[107] G. Tüfekçi, "Zeytin karasuyunun arıtılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Arel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2019.

[108] A. Ginos, T. Manios, ve D. Mantzavinos, "Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity", *J.*

Hazard. Mater., c. 133, sy 1, ss. 135-142, May. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.024.

[109] F. J. Beltrán, J. F. García-Araya, J. Frades, P. Álvarez, ve O. Gimeno, "Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters", *Water Res.*, c. 33, sy 3, ss. 723-732, Şub. 1999, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00239-5.

[110] E. Ünal, "Zeytin işleme ve zeytinyağı üretim tesisleri atıklarının entegre yönetiminin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017.

[111] B. Y. Ammary, "Treatment of olive mill wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor", *Desalination*, c. 177, sy 1, ss. 157-165, Haz. 2005, doi: 10.1016/j.desal.2004.12.006.

[112] İ. Bayraktar, "Tekstil boya banyosu atıksularının ozon, persülfat ve peroksimonosülfat oksidasyon prosesleri ile arıtımı", Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 2012.

[113] H. Karabulut ve M. Ş. Gülay, "Serbest Radikaller", *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sağlık Bilim. Enstitüsü Derg.*, c. 4, sy 1, Art. sy 1, Eki. 2016.

[114] H. Erdem, "Aktif karbon destekli heterojen katalitik sistemlerde sülfat radikalleriyle farmasötik grubu bazı organik kirleticilerin kimyasal oksidasyonu", Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ, 2020.

[115] C. P. Huang, C. Dong, ve Z. Tang, "Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment", *Waste Manag.*, c. 13, sy 5, ss. 361-377, Oca. 1993, doi: 10.1016/0956-053X(93)90070-D.

[116] K. Dinçer, "Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinin elektro-Fenton ve elektro-persülfat yöntemleri ile arıtımı ve proses optimizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2020.

[117] D. Zhi *vd.*, "Remediation of persistent organic pollutants in aqueous systems by electrochemical activation of persulfates: A review", *J. Environ. Manage.*, c. 260, s. 110125, Nis. 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110125.

[118] Y. Zhou *vd.*, "Oxidation of fluoroquinolone antibiotics by peroxymonosulfate without activation: Kinetics, products, and antibacterial deactivation", *Water Res.*, c. 145, ss. 210-219, Kas. 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.08.026.

[119] A. Özcan, "Organik kirletici içeren atık suların elektro-Fenton yöntemiyle arıtılması", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2010. Erişim: 17 Aralık 2022. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://earsiv.anadolu.edu.tr/xmlui/handle/11421/5687

[120] S. Parsons, *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, 2004.

[121] "Photodissociation", *Wikipedia*. 02 Kasım 2022. Erişim: 17 Aralık 2022. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Photodissociation&oldid=1119537579

[122] J. C. Crittenden, S. Hu, D. W. Hand, ve S. A. Green, "A kinetic model for H2O2/UV process in a completely mixed batch reactor", *Water Res.*, c. 33, sy 10, ss. 2315-2328, Tem. 1999, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00448-5.

[123] S. Üstün Odabaşı, B. Maryam, ve H. Büyükgüngör, "Fenton ve fotofenton prosesleri ile atıksudaki aspirinin giderim verimliliğinin karşılaştırılması", *Nevşehir Bilim Ve Teknol. Derg.*, c. 6, ss. 326-332, Ara. 2017, doi: 10.17100/nevbiltek.322564.

[124] "Electrolysis", *Wikipedia*. 28 Kasım 2022. Erişim: 17 Aralık 2022. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Electrolysis&oldid=1124336383

[125] S. Kul, "Zeytin karasuyunun elektrooksidasyon yöntemi ile arıtımının incelenmesi", Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2015.

[126] F. Erol, "Zeytin karasularının membran proseslerle nihai arıtımının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.

[127] A. Taşkın, "Evsel atık suların kimyasal çöktürme ve elektrokoagülasyon arıtımında parçacık sürüsü temelli modelleme ve kontrol yaklaşımı", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2016.

[128] S. Güney, “Elektrokoagülasyon prosesinin çevre mühendisliğindeki uygulamalarının araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2013.

[129] B. Z. Can, “Sulu çözeltilerden arsenik ve bor’un birlikte ve seçimli olarak elektrokoagülasyon yöntemi ile giderimi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, 2010.

[130] S. Yüksel, *Fizikokimya*. Ankara: Gazi Büro Kitabevi, 1993.

[131] B. A. Fil, “Antep fıstığı işleme atıksularının elektrooksidasyon yöntemiyle arıtılması”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2014.

[132] M. Panizza ve G. Cerisola, “Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants”, *Chem. Rev.*, c. 109, sy 12, ss. 6541-6569, Ara. 2009, doi: 10.1021/cr9001319.

[133] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, ve S. Esplugas, “Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 47, sy 4, ss. 219-256, Şub. 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.09.010.

[134] C. A. Martínez-Huitle ve E. Brillas, “Electrochemical alternatives for drinking water disinfection”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, c. 47, sy 11, ss. 1998-2005, 2008, doi: 10.1002/anie.200703621.

[135] G. Erden, “Elektro-oksidasyon prosesi ile biyolojik çamur dezentegrasyonu”, *Anadolu Univ. J. Sci. Technol. C - Life Sci. Biotechnol.*, c. 7, sy 2, Art. sy 2, Ağu. 2018, doi: 10.18036/aubtdc.407651.

[136] H. Liu, X. Z. Li, Y. J. Leng, ve C. Wang, “Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution”, *Water Res.*, c. 41, sy 5, ss. 1161-1167, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.watres.2006.12.006.

[137] N. Gören, “Mezbaha endüstrisi atık sularının Fenton ve elektro-Fenton prosesleri ile arıtımının araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2022.

[138] P. V. Nidheesh ve R. Gandhimathi, “Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview”, *Desalination*, c. 299, ss. 1-15, Ağu. 2012, doi: 10.1016/j.desal.2012.05.011.

[139] G. Gürbüz, “Deri endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ve elektro-fenton yöntemleri ile arıtımında RSM kullanılarak proses Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015.

[140] J. C. Donini, J. Kan, J. Szynkarczuk, T. A. Hassan, ve K. L. Kar, “The operating cost of electrocoagulation”, *Can. J. Chem. Eng.*, c. 72, sy 6, ss. 1007-1012, 1994, doi: 10.1002/cjce.5450720610.

[141] J. P. Kushwaha, V. C. Srivastava, ve I. D. Mall, “Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal”, *Sep. Purif. Technol.*, c. 76, sy 2, ss. 198-205, Ara. 2010, doi: 10.1016/j.seppur.2010.10.008.

[142] Y. Deng ve J. D. Englehardt, “Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment”, *Waste Manag.*, c. 27, sy 3, ss. 380-388, Oca. 2007, doi: 10.1016/j.wasman.2006.02.004.

[143] M. Panizza ve G. Cerisola, “Electrochemical degradation of gallic acid on a BDD anode”, *Chemosphere*, c. 77, sy 8, ss. 1060-1064, Kas. 2009, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.09.007.

[144] Z. Guo, Y. Zhang, H. Jia, J. Guo, X. Meng, ve J. Wang, “Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation”, *Sci. Total Environ.*, c. 806, s. 150529, Şub. 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150529.

[145] M. Murat, “Tekstil atıksularının elektrokoagülasyon, ozon ve elektrokoagülasyon-ozon yöntemleriyle arıtılabilirliğinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2022.

[146] M. Kobya, O. T. Can, ve M. Bayramoglu, “Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes”, *J. Hazard. Mater.*, c. 100, sy 1, ss. 163-178, Haz. 2003, doi: 10.1016/S0304-3894(03)00102-X.

[147] G. Chen, “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, *Sep. Purif. Technol.*, c. 38, sy 1, ss. 11-41, Tem. 2004, doi: 10.1016/j.seppur.2003.10.006.

[148] M. Y. A. Mollah, P. Morkovsky, J. A. G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, ve D. L. Cocke, “Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation”, *J. Hazard. Mater.*, c. 114, sy 1, ss. 199-210, Eki. 2004, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.08.009.

[149] N. Jaafarzadeh, F. Ghanbari, ve M. Alvandi, “Integration of coagulation and electro-activated HSO5− to treat pulp and paper wastewater”, *Sustain. Environ. Res.*, c. 27, sy 5, ss. 223-229, Eyl. 2017, doi: 10.1016/j.serj.2017.06.001.

[150] T. Coskun, E. Debik, ve N. M. Demir, “Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes”, *Desalination*, c. 259, sy 1, ss. 65-70, Eyl. 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.04.034.

[151] N. Mameri *vd.*, “Treatment of olive mill washing water by ultrafiltration”, *Can. J. Chem. Eng.*, c. 78, sy 3, ss. 590-595, 2000, doi: 10.1002/cjce.5450780319.

[152] F. Şengül *vd.*, “Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi”, *Izmir Turk. Dep. Environ. Eng. Eng. Fac. TC Dokuz Eylül Univ.*, 2003.

[153] E. Bettazzi, C. Caretti, S. Caffaz, E. Azzari, ve C. Lubello, “Oxidative processes for olive mill wastewater treatment”, *Water Sci. Technol.*, c. 55, sy 10, ss. 79-87, May. 2007, doi: 10.2166/wst.2007.309.

[154] P. Paraskeva ve E. Diamadopoulos, “Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, c. 81, sy 9, ss. 1475-1485, 2006, doi: 10.1002/jctb.1553.

[155] C. J. Israilides, A. G. Vlyssides, V. N. Mourafeti, ve G. Karvouni, “Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system”, *Bioresour. Technol.*, c. 61, sy 2, ss. 163-170, Ağu. 1997, doi: 10.1016/S0960-8524(97)00023-0.

[156] B. Farizoğlu, B. A. Fil, S. Uzuner, S. Bıçakcı, E. Er, ve E. N. Kara, “Reactive black 5 removal with electro-oxidation method using ti/ıro2/ruo2 anode and stainless steel cathode”, 2018, doi: 10.20964/2018.04.58.

[157] D. Ozturk ve A. E. Yilmaz, “Treatment of slaughterhouse wastewater with the electrochemical oxidation process: Role of operating parameters on treatment efficiency and energy consumption”, *J. Water Process Eng.*, c. 31, s. 100834, Eki. 2019, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100834.

[158] Y. Chen, P. Deng, P. Xie, R. Shang, Z. Wang, ve S. Wang, “Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism”, *Chemosphere*, c. 168, ss. 1628-1636, Şub. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.143.

[159] C. A. L. Graça, L. T. N. Fugita, A. C. de Velosa, ve A. C. S. C. Teixeira, "Amicarbazone degradation promoted by ZVI-activated persulfate: Study of relevant variables for practical application", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, c. 25, sy 6, ss. 5474-5483, Şub. 2018, doi: 10.1007/s11356-017-0862-9.

[160] Y. Wang *vd.*, "Occurrence of both hydroxyl radical and surface oxidation pathways in N-doped layered nanocarbons for aqueous catalytic ozonation", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 254, ss. 283-291, Eki. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.05.008.

[161] N. T. Hoa, H. Nguyen, L. Nguyen, K. N. Do, ve L. D. Vu, "Efficient removal of ciprofloxacin in aqueous solutions by zero-valent metal-activated persulfate oxidation: A comparative study", *J. Water Process Eng.*, c. 35, s. 101199, Haz. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101199.

[162] P. Zhou *vd.*, "Degradation of organic contaminants by activated persulfate using zero valent copper in acidic aqueous conditions", *RSC Adv.*, c. 6, sy 101, ss. 99532-99539, Eki. 2016, doi: 10.1039/C6RA24431A.

[163] Y. Feng, P.-H. Lee, D. Wu, ve K. Shih, "Surface-bound sulfate radical-dominated degradation of 1,4-dioxane by alumina-supported palladium (Pd/Al2O3) catalyzed peroxymonosulfate", *Water Res.*, c. 120, ss. 12-21, Eyl. 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.04.070.

[164] C. Zhu, F. Zhu, D. D. Dionysiou, D. Zhou, G. Fang, ve J. Gao, "Contribution of alcohol radicals to contaminant degradation in quenching studies of persulfate activation process", *Water Res.*, c. 139, ss. 66-73, Ağu. 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.03.069.

[165] C. Liang ve H.-W. Su, "Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 48, sy 11, ss. 5558-5562, Haz. 2009, doi: 10.1021/ie9002848.

[166] S. Rahim Pouran, A. A. Abdul Raman, ve W. M. A. Wan Daud, "Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions", *J. Clean. Prod.*, c. 64, ss. 24-35, Şub. 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.09.013.

[167] C. Tan, N. Gao, Y. Deng, W. Rong, S. Zhou, ve N. Lu, "Degradation of antipyrine by heat activated persulfate", *Sep. Purif. Technol.*, c. 109, ss. 122-128, May. 2013, doi: 10.1016/j.seppur.2013.03.003.

[168] A. Shokri, “Application of electrocoagulation process for the removal of Acid orange 5 in synthetic wastewater”, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. IJCCE*, c. 38, sy 2, ss. 113-119, 2019.

[169] A. Shokri ve S. Karimi, “Treatment of aqueous solution containing acid red 14 using an electro peroxone process and a Box-Behnken experimental design”, *Arch. Hyg. Sci.*, c. 9, sy 1, ss. 48-57, 2020.

[170] M. O. Orkun ve A. Kuleyin, “Treatment performance evaluation of chemical oxygen demand from landfill leachate by electro-coagulation and electro-Fenton technique”, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, c. 31, sy 1, ss. 59-67, 2012, doi: 10.1002/ep.10522.

[171] F. Ghanbari, J. Wu, M. Khatebasreh, D. Ding, ve K.-Y. A. Lin, “Efficient treatment for landfill leachate through sequential electrocoagulation, electrooxidation and PMS/UV/CuFe2O4 process”, *Sep. Purif. Technol.*, c. 242, s. 116828, Tem. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116828.

[172] H. Lin, J. Wu, ve H. Zhang, “Degradation of clofibric acid in aqueous solution by an EC/Fe3+/PMS process”, *Chem. Eng. J.*, c. 244, ss. 514-521, May. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.01.099.

[173] Z. Li *vd.*, “Granular activated carbon supported iron as a heterogeneous persulfate catalyst for the pretreatment of mature landfill leachate”, *RSC Adv.*, c. 6, sy 2, ss. 987-994, 2016, doi: 10.1039/C5RA21781D.

[174] J. Liu, S. Zhong, Y. Song, B. Wang, ve F. Zhang, “Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation”, *J. Electroanal. Chem.*, c. 809, ss. 74-79, Oca. 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.12.033.

[175] Z. Frontistis, D. Mantzavinos, ve S. Meriç, “Degradation of antibiotic ampicillin on boron-doped diamond anode using the combined electrochemical oxidation - Sodium persulfate process”, *J. Environ. Manage.*, c. 223, ss. 878-887, Eki. 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.06.099.

[176] W.-S. Chen ve C.-P. Huang, “Mineralization of aniline in aqueous solution by electrochemical activation of persulfate”, *Chemosphere*, c. 125, ss. 175-181, Nis. 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.053.

[177] L. Wei, W. Chen, Q. Li, Z. Gu, ve A. Zhang, “Treatment of dinitrodiazophenol industrial wastewater in heat-activated persulfate system”, *RSC Adv.*, c. 8, sy 37, ss. 20603-20611, 2018, doi: 10.1039/C8RA01995A.

[178] M. Malakootian ve M. Ahmadian, “Ciprofloxacin removal by electro-activated persulfate in aqueous solution using iron electrodes”, *Appl. Water Sci.*, c. 9, sy 5, s. 140, Tem. 2019, doi: 10.1007/s13201-019-1024-7.

[179] Y. Deng *vd.*, “Treatment of old landfill leachate by persulfate enhanced electro-coagulation system: Improving organic matters removal and precipitates settling performance”, *Chem. Eng. J.*, c. 424, s. 130262, Kas. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.130262.

[180] A. Amiri ve M. R. Sabour, “Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment”, *Waste Manag.*, c. 34, sy 12, ss. 2528-2536, Ara. 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2014.08.010.

[181] N. Biglarijoo, S. A. Mirbagheri, M. Ehteshami, ve S. M. Ghaznavi, “Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment”, *Process Saf. Environ. Prot.*, c. 104, ss. 150-160, Kas. 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.08.019.

[182] N. Biglarijoo, S. A. Mirbagheri, M. Bagheri, ve M. Ehteshami, “Assessment of effective parameters in landfill leachate treatment and optimization of the process using neural network, genetic algorithm and response surface methodology”, *Process Saf. Environ. Prot.*, c. 106, ss. 89-103, Şub. 2017, doi: 10.1016/j.psep.2016.12.006.

[183] E. Can-Güven, “Advanced treatment of dye manufacturing wastewater by electrocoagulation and electro-Fenton processes: Effect on COD fractions, energy consumption, and sludge analysis”, *J. Environ. Manage.*, c. 300, s. 113784, Ara. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113784.

[184] S. Yazici Guvenc, E. Can Guven, ve G. Varank, “Persulfate enhanced electrocoagulation of paint production industry wastewater: Process optimization, energy consumption, and sludge analysis”, *Process Saf. Environ. Prot.*, c. 157, ss. 68-80, Oca. 2022, doi: 10.1016/j.psep.2021.11.015.

[185] A. Baiju, R. Gandhimathi, S. T. Ramesh, ve P. V. Nidheesh, “Combined heterogeneous electro-fenton and biological process for the treatment of stabilized

landfill leachate", *J. Environ. Manage.*, c. 210, ss. 328-337, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.01.019.

[186] B. H. Gursoy-Haksevenler ve I. Arslan-Alaton, "The effects of acid cracking and electrocoagulation processes on the structural fractionation of olive mill wastewater", *Fresenius Environ. Bull.*, c. 23, sy 8, 2014.

[187] M. Elazzouzi, A. El Kasmi, K. Haboubi, ve M. S. Elyoubi, "A novel electrocoagulation process using insulated edges of Al electrodes for enhancement of urban wastewater treatment: techno-economic study", *Process Saf. Environ. Prot.*, c. 116, ss. 506-515, May. 2018, doi: 10.1016/j.psep.2018.03.006.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Tunç S., Yazıcı Güvenç S., Can Güven E.,Varank G., "Elektrokoagülasyon Prosesi ile Zeytin Karasuyundan Organik Madde Gideriminde Peroksidisülfat ve Peroksimonosülfat Oksidantlarının Etkisi", 9. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, İstanbul, Türkiye, 14-16 Mayıs 2022, ss. 1162-1172