

**ZEYTİN KARASUYUNDA ULTRASES FENTON OKSİDASYON
YÖNTEMİ İLE RENK VE KOİ GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞİRİN NUR ÇAM

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
HAZİRAN - 2017**

ZEYTİN KARASUYUNDA ULTRASES FENTON OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE RENK VE KOİ GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞİRİN NUR ÇAM

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

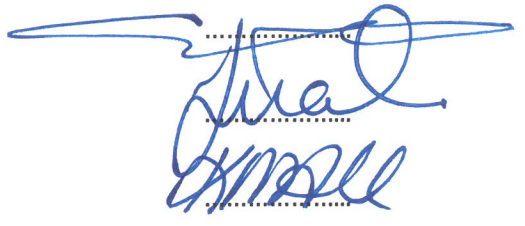
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Prof. Dr. Savaş ŞENER**

**MERSİN
HAZİRAN – 2017**

ONAY

Şirin Nur ÇAM tarafından Prof. Dr. Savaş ŞENER danışmanlığında hazırlanan "Zeytin Karasuyunda Ultrases Fenton Oksidasyon Yöntemi ile Renk ve KOİ Gideriminin Araştırılması" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 16/06/2017 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof.Dr. Savaş ŞENER	
Üye	Doç.Dr. Yağmur UYSAL	
Üye	Yrd. Doç.Dr.M. Ali KURT	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14.07.2017 tarih ve 2017.899/1 28 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof.Dr. Ayla ÇELİK
Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi

beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an anotherthesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

16.06 2017 / 16.06 2017

İmza / Signature



Şirin Nur ÇAM

ÖZET

ZEYTİN KARASUYUNDA ULTRASES FENTON OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE RENK VE KOİ GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Bu tez çalışmasında laboratuvar şartlarında zeytin karasuyunun Ultrases Fenton prosesi yöntemi ile arıtımı araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalar kapsamında renk ve KOİ giderim parametreleri ile incelenmiştir. Çalışmada kullanılan zeytin karasuyu Mersin ili içerisinde zeytinyağı üretimi yapan bir tesisten alınmıştır. Ham atıksuya uygulanan Kimyasal Fenton oksidasyon işlemi sonunda istenen renk ve KOİ giderimi için optimum pH, H₂O₂, FeSO₄ miktarları belirlenmiştir. KOİ ve renk giderimleri araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilere göre Kimyasal Fenton oksidasyon metodu için optimum şartlar pH=3.5, 30 mL/L H₂O₂ konsantrasyonu, 14.5 g/L demir iyonu konsantrasyonu, 90 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Renk giderim verimi %52.9 ve KOİ giderim verimi %82.5 olarak bulunmuştur. Ultrases Fenton metodu için ise 20 kHz ultrasonik frekans altında, optimum pH=3.5 de 7.5 mL/L H₂O₂ konsantrasyonu, 14.5 g/L demir iyonu konsantrasyonu, 20 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Renk giderim verimi %70.6. ve KOİ giderim verimi %91.3 olarak bulunmuştur.

Zeytin karasuyunda renk ve KOİ giderimi için Ultrases Fenton oksidasyon metodlarından elde edilen verimler kıyaslanmıştır. Sonuç olarak Ultrases Fenton prosesi yöntemi ile en iyi giderim verimi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Fenton Oksidasyon, Ultrases Fenton, Zeytin Karasu, KOİ, Renk

Danışman: Prof. Dr. Savaş ŞENER, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

ABSTRACT

INVESTIGATION OF REMOVAL OF COLOR AND CHEMICAL OXYGEN DEMAND FROM THE OLIVE MILL WASTEWATER BY ULTRASONIC-FENTON OXIDATION METHOD

In this thesis study, treatment of olive mill wastewater by Ultrasonic Fenton oxidation method was investigated under the laboratory conditions. According to experimental results, the colour and the COD removal parameters were investigated. The olive oil wastewater used in this study was provided from a plant producing olive oil in Mersin. The experimental parameters such as pH, H_2O_2 , $FeSO_4$ amounts for the Fenton process were determined. The degree of treatment is determined with respect to removal of color and COD in the overflow. The optimum conditions were found as pH 3.5, 30 mL/L H_2O_2 concentration, 14.5 g/L ferrous ions concentration, and 90 min. of reaction time for Chemical Fenton process. The COD and color removal efficiency was found as %52.9 and %82.5, respectively. The optimum conditions were found as pH 3.5, 7.5 mL/L H_2O_2 concentration, 14.5 g/L ferrous ions concentration, and 20 min. of reaction time for Ultrasound Fenton process under 20 kHz ultrasonic irradiation. The degree of removal of COD and color was improved and was found as %70.6 and %91.3, respectively.

The Chemical Fenton oxidation process was compared to Ultrasound Fenton oxidation process for the color and COD removal of the olive mill containing wastewater was used in the experimental studies. As a result, the method of Ultrasound Fenton process goes the best efficiency is achieved.

Key Words: Chemical Fenton Oxidation, Ultrasonic Fenton, Olive oil wastewater, COD, Color

Advisor: Prof. Dr. Savaş ŞENER, Department of Environmental Engineering, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda bana tecrübeleri doğrultusunda yardımcı olan, her konuda desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Savaş ŞENER'e saygılarımı sunarım.

Laboratuar çalışmalarım da yardımcı olan hocalarım, Arş. Gör. Hasan ATEŞ'e, Arş. Gör. Yasin ÖZAY'a, Arş. Gör. Gamze KOYUNCU TÜRKAY'a, Arş. Gör. Ceyhun AKARSU'ya ve Arş. Gör. H. Elif GÜLŞEN'e,

Liseden bu yana her zaman yanımda olan canım arkadaşım Ezgi ÖZPAK'a,

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ediyorum.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	ii
ONAY	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMALAR ve SİMGELER	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Zeytin Endüstrisi, Zeytinyağı Üretimi ve Atıksuyun Özellikleri	3
2.2. Zeytin Karasuyunun Arıtım Yöntemleri	5
2.2.1. Fiziksel Yöntem ile Arıtım	5
2.2.2. Kimyasal Yöntem ile Arıtım	6
2.2.3. Biyolojik Yöntem ile Arıtım	7
2.3. Kimyasal Fenton Prosesi ile Arıtım Yöntemleri	7
2.3.1. Kimyasal Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler	10
2.3.1.1. pH etkisi	10
2.3.1.2. Demir iyonu konsantrasyonu	10
2.3.1.3. Sıcaklık	10
2.3.1.4. Hidrojen peroksit konsantrasyonu	10
2.3.1.5. Kirletici konsantrasyonu	11
2.3.2. Kimyasal Fenton Prosesinin Modifikasyonları	11
2.3.3. Kimyasal Fenton Prosesi ile KOİ ve Renk Giderim Uygulama Örnekler	11
2.4. Ultrases-Fenton Prosesi İle Arıtım Yöntemi	13
2.4.1. Ultrases Fenton Prosesi ile KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Çalışmalar	15
3. MATERYAL ve YÖNTEM	16
3.1. Materyal	16
3.1.1. Çalışmalarda Kullanılan Atıksu ve Özellikleri	16
3.2. Yöntem	17
3.3. Kimyasal Fenton Oksidasyonu Prosesinin Optimizasyon Çalışmaları	17
3.3.1. Optimum pH Ayarlaması	17
3.3.2. Optimum Demir İyonu Konsantrasyonunun Optimizasyonu	18
3.3.3. Optimum H ₂ O ₂ Konsantrasyon Optimizasyonu	18
3.3.4. Reaksiyon Süresi Optimizasyonu.	19
3.4. Ultrases Fenton Oksidasyon Prosesinin Optimizasyon Çalışmaları	20
3.4.1. Optimum H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Belirlenmesi	20
3.5. Analiz Yöntemleri	21
3.5.1. Renk Analizleri	21
3.5.2. KOİ Analizleri	22
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	23
4.1. Kimyasal Fenton Oksidasyon Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi	23
4.1.1. Renk ve KOİ Giderim Verimi Üzerine pH'ın Etkisi	23
4.1.2. Demir İyonu Konsantrasyonun Renk ve KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisi	25
4.1.3. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Renk ve KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisi	26
4.1.4. Reaksiyon Süresinin Renk ve KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisi	28
4.2. Ultrases Fenton Oksidasyon Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi	30
4.2.1. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Renk ve KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisi	30
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	35
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	40

TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Zeytinyağı endüstrisinin atıksularının alıcı ortama deşarj satandartları [8].	3
Tablo 2.2. Bir ton zeytinin işlenmesine bağılı olarak proste madde ve enerji dengesi, girdi-çıkıtı analizi [9].	4
Tablo 2.3. Klasik ve süreklı proses zeytinyağı üretimi yapan fabrikalarda çıkan karasuyun bileşimleri.	5
Tablo 2.4. Kimyasal Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları.	9
Tablo 3.1. Ham atıksu numunesinin karakterizasyonu	16
Tablo 4.1. pH değerine göre çıkış KOİ değerleri ve KOİ giderim verimi ($H_2O_2=10$ mL/L, $FeSO_4.7H_2O=14.5$ g/L, Reaksiyon süresi=90).	23
Tablo 4.2. pH değerine göre çıkış renk değerleri ve renk giderim verimi ($H_2O_2=10$ mL/L, $FeSO_4.7H_2O=14.5$ g/L, Reaksiyon süresi=90).	23
Tablo 4.3. $FeSO_4$ konsantrasyonunun çıkış KOİ değerleri ve KOİ giderim verimi (pH=3,5, $H_2O_2=10$ mL/L, Reaksiyon süresi=90 dakika).	25
Tablo 4.4. $FeSO_4$ konsantrasyonunun çıkış renk ve renk giderim verimi (pH=3,5, $H_2O_2=10$ mL/L, Reaksiyon süresi=90 dakika).	26
Tablo 4.5. H_2O_2 konsantrasyonunun çıkış KOİ değerlerive KOİ giderim verimi (pH=3,5, $FeSO_4.7H_2O=14.5$ g/L, Reaksiyon süresi=90 dakika).	27
Tablo 4.6. H_2O_2 konsantrasyonunun çıkış renk değerlerive renk giderim verimi (pH=3,5, $FeSO_4.7H_2O=14.5$ g/L, Reaksiyon süresi=90 dakika).	27
Tablo 4.7. Reaksiyon süresinin çıkış KOİve KOİ giderim verimi (pH=3,5, $FeSO_4.7H_2O=14.5$ g/L, $H_2O_2=30$ mL/L).	29
Tablo 4.8. Reaksiyon süresininçıkış renk ve renk giderim verimi (pH=3,5, $FeSO_4.7H_2O=14.5$ g/L, $H_2O_2=30$ mL/L).	29
Tablo 4.9. H_2O_2 konsantrasyonuna göre çıkış KOİ ve KOİ giderim verimi (pH=3,5, $FeSO_4.7H_2O=14.5$ g/L, Reaksiyon süresi=20 dakika).	31
Tablo 4.10. H_2O_2 konsantrasyonuna göre çıkış renk ve renk giderim verimi (pH=3,5, $FeSO_4.7H_2O=14.5$ g/L, Reaksiyon süresi=20 dakika).	31

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Zeytinyağı üretim akım şeması.	1
Şekil 3.1. Kimyasal Fenton Oksidasyon metodu deney düzeneği.	18
Şekil 3.2. Optimum H ₂ O ₂ konsantrasyon optimizasyonu.	19
Şekil 3.3. Ultrases cihazı deney düzeneği.	21
Şekil 3.4. Renk ölçümü için kullanılan spektrofotometre.	22
Şekil 3.5. KOİ ölçümü için kullanılan KOİ reaktörü.	22
Şekil 4.1. pH değerine göre çıkış KOİ değerleri.	24
Şekil 4.2. pH değerine göre çıkış renk değerleri.	24
Şekil 4.3. FeSO ₄ konsantrasyonunun çıkış KOİ değerleri.	25
Şekil 4.4. FeSO ₄ konsantrasyonunun çıkış renk değerleri.	26
Şekil 4.5. Kullanılan H ₂ O ₂ miktarına göre çıkış KOİ değerleri.	27
Şekil 4.6. Kullanılan H ₂ O ₂ miktarına göre çıkış renk değerleri.	28
Şekil 4.7. Reaksiyon süresine göre çıkış KOİ değerleri.	29
Şekil 4.8. Reaksiyon süresine göre çıkış renk değerleri.	30
Şekil 4.9. Kullanılan H ₂ O ₂ miktarına göre çıkış KOİ değerleri.	31
Şekil 4.10. Kullanılan H ₂ O ₂ miktarına göre çıkış renk değerleri.	32

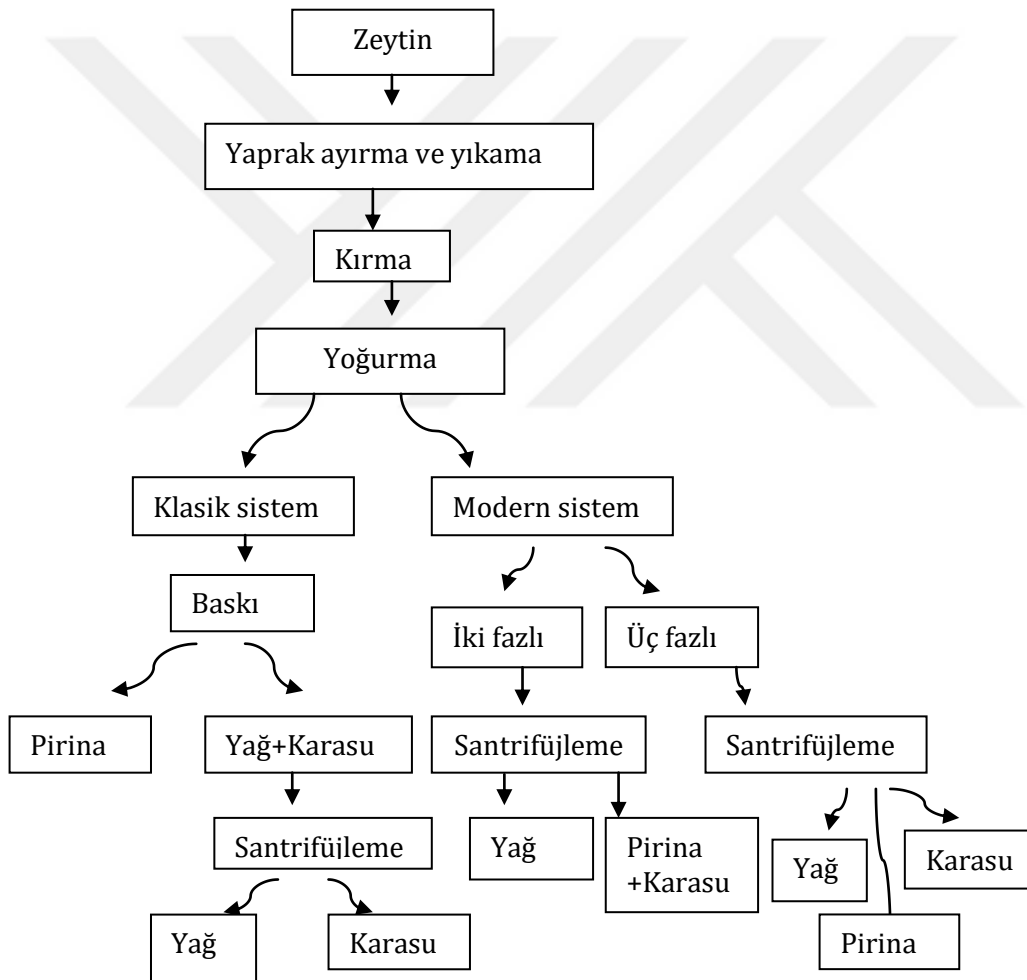
KISALTMALAR VE SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
AKM	Askıda Katı Madde
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
Fe ²⁺	2 Değerlikli Demir katyonu
Fe ³⁺	3 Değerlikli Demir katyonu
FeSO ₄ .7H ₂ O	Demir Sülfat Hepta Hidrat
·OH	Hidroksil Radikali
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
kHz	Kilohertz
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
Nm	Nanometre
°C	Santigrat Derece
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
USF	Ultrases Fenton
UV	Ultraviyole
λ	Lambda
μm	Mikrometre

1.GİRİŞ

Türkiye; İtalya, İspanya ve Yunanistan'dan sonra zeytinyağı üretiminde dördüncü sırada yer almaktadır. Bu ülkelerde yıllık 11 milyon ton zeytinden 1.7 milyon ton zeytinyağı elde edilmektedir [1]. Zeytincilik sektörü ülkemiz ekonomisinde önemli bir yere sahip olmakla birlikte, zeytin ve zeytinyağı üretiminde kirlilik yükleri fazla olan pirina ve karasu gibi katı ve sıvı yan ürünlerin de üretimi gözlenmektedir. Pirina ve karasu gibi yan ürünlerin verimli bir şekilde değerlendirilememesi sektörün gelişmesinde olumsuz bir etki olarak ortaya çıkmaktadır [2].

Zeytinyağının üretim aşaması Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Zeytinyağı üretim akım şeması.

Günümüzde fabrikalarda kullanılan en son teknoloji Şekil 1.1'deki akım şemasında özetlenen sürekli sistemler sayesinde kaliteli zeytinyağları elde edilmektedir. Sürekli sistem önce zeytinlerin bunker adı verilen silolara dökülmesiyle başlayarak zeytinler bant yardımı ile yapraklardan ve diğer maddelerden ayrılarak seperatöre gider. Ayırıcıdan çıkan zeytinler önce

yıkanır daha sonra helezonlu elevator yardımı ile kırıcı değirmene iletilir. Kırıcıdan sonra ezilip kırılan zeytinler yoğurulması için malaksör denilen üniteye ezilerek hamur haline getirilir. Zeytinler burada bir süre yoğrulduktan sonra dekantörde merkezkaç kuvveti ile sıkılarak zeytinyağı katı fazdan (posasından) ayrılır. Dekantörden çıkan sıvı ve katı fazlar titreşimli bir elekten geçerek filtrasyona tabi tutulurlar ve sonra separatöre pompalanırlar. Separatörde katı-sıvı ayrımı gerçekleştirilir. Bu aşamada yağda bulunan mevcut partiküller de ayrılarak zeytinyağı doğrudan tüketilecek şekilde elde edilir.

Zeytinyağı üreten firmalar için, zeytinin işlenmesi sırasında açığa çıkan zeytin karasuyu ve pirina çok büyük bir sorun teşkil etmektedir. Karasuyu, zeytin meyvesinin kendi özsuğu ve yağ çıkarma işlemi esnasında ilave edilen suğun toplamından oluşan ve zeytinyağı üretiminde elde edilen bir yan üründür. Zeytin karasuyunun içerisinde, askıda katı madde, organik madde, polisakkaritler, aminoasitler, yağ asitleri, polialkoller ve polifenolik maddeleri yüksek miktarda bulundurduğu için bu atıksu için deşarj standartlarına uygun bir arıtma yöntemi henüz geliştirilmemiştir [3]. Bu nedenle zeytin karasuyunun giderimi için alternatif arıtma metodları ve bunların kombinasyonları halen araştırılmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, Mersin ilinde bulunan ve üç fazlı zeytinyağı üretimi yapan bir tesise ait dekantör ünitesi çıkışından temin edilen ham atıksu numunesinin Kimyasal Fenton ve Ultrases Fenton Oksidasyon Prosesleri ile KOİ ve renk giderimi incelenmiştir.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Zeytin Endüstrisi, Zeytinyağı Üretimi ve Atıksuyun Özellikleri

İspanya, Yunanistan, İtalya gibi ülkeler global zeytinyağı üretiminde ilk sıralarda yer almaktadır. Bu ülkelerde üretilen zeytinyağı miktarı yıllık yaklaşık 2.5 milyon ton olarak rapor edilmiştir [4]. Zeytinyağı, zeytin meyvesinin fiziksel işlemler sonucu üretilirken yan ürün olarak pirina adı verilen katı küspe ve karasu adı verilen sıvı faz oluşmaktadır. İki fazlı ve üç fazlı proses olmak üzere zeytinyağı fabrikaları günümüzde iki farklı tipte zeytinyağı üretmektedir. İki fazlı prosesde, dekantörden sadece zeytinyağı ve posa ile karışık sıvı açığa çıkarken, üç fazlı prosesde ise zeytinler kırıldıktan sonra sisteme dışardan su eklenir ve dekantörden posa, karasu ve zeytinyağı olmak üzere üç ayrı faz açığa çıkar [5].

Zeytin karasuyu asidik özelliklere sahip olup, organik yükünü şeker, tanen, pektin, lignin, fenoller ile lipidler oluşturur [6]. Karasu içerisinde bulunan organik maddeler nedeni ile 200×10^3 mg/L gibi çok yüksek düzeylerinde Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değerine sahiptir [7]. Bu özelliklerinden dolayı zeytin karasuyunun doğal alanlara deşarjı büyük sorun teşkil etmektedir. Zeytinyağı atıksularının arıtımı ile ilgili su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde zeytin karasu için parametreler KOİ, yağ-gres ve pH olarak verilirken; 2011 yılında karasuda önemli bir sorun teşkil eden renk parametreside yönetmelik kapsamına girmiştir. Yönetmelikte belirtilen karasu için deşarj standartları Tablo 2.1.'de verilmektedir.

Tablo 2.1. Zeytinyağı endüstrisinin atıksularının alıcı ortama deşarj satandartları [8].

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

Karasuyun bileşimi, üretim teknolojisine, miktarına ve kullanılan zeytin türüne bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Klasik ve sürekli yöntemlerle zeytinyağı üretiliminde oluşan madde ve enerji dengesi Tablo 2.2.'de gösterilmektedir.

Tablo 2.2. Bir ton zeytinin işlenmesine bağlı olarak proseste madde ve enerji dengesi, girdi-çıktı analizi [9].

Üretim prosesi	Girdiler	Girdi miktarları	Çıktılar	Çıktı miktarları
Geleneksel pres prosesi	Zeytin,	1 t	Yağ	~200 kg
	Yıkama suyu,	0,1-0,12m ³	Katı atık	~400 kg
		(%25 su+%6 Yağ)	Karasu(%88 su)	~600 L
3-Fazlı Dekantör	Enerji	40-63 kWh	Yağ	200 kg
	Zeytin	1 t	Katı atık	500-600 kg
	Yıkama suyu,	0,1-0,12 m ³	(%50su+%4 yağ)	
	Dekantörü	0,5-1 m ³	Atıksu	1000-1200L
	temizleme suyu,	~10 L	(%94 su+%1 yağ)	
	Yağdaki safsızlıkları			
	yıkama suyu,			
2-Fazlı Dekantör	Enerji	90-117 kWh	Yağ	200 kg
	Zeytin	1 t	Katı atık	800-950 kg
	Yıkama suyu,	0,1-0,12<	(%60 su+%3 yağ)	
	Enerji	90-117 kWh		

Zeytinyağı üretimi sırasında çıkan karasuyun tipik özellikleri ise aşağıdaki gibidir [10].

- Zeytinyağına özgü ağır bir koku,
- Yüksek derecede organik kirlilik,
- KOİ/BOİ₅ oranı 2.5-5 aralığında,
- Yüksek polifenol içeriği (3-80 g/L)
- Lipidler,
- Karbonhidratça zengin,
- pH değeri 3.5 ile 9 aralığındadır.

Ayrıca, yüksek miktarda AKM, şeker, fenol bileşikleri ve bitkisel yağlar da içermektedir. Bu nedenle yüksek enerji kaynağı potansiyeline sahiptir. Klasik ve sürekli proses zeytinyağı üretimi yapan fabrikalarda çıkan karasuyun bileşimleri Tablo 2.3.'de verilmiştir [11].

Tablo 2.3. Klasik ve sürekli proses zeytinyağı üretimi yapan fabrikalarda çıkan karasuyun bileşimleri.

Parametre	Klasik yöntemde atılan atıksu	Sürekli yöntemde atılan atıksu
pH	4,5-5	4,7-5,2
Toplam katı madde	%12	%3
Toplam uçucu katı	%10,5	%2,6
Toplam mineral katı madde	% 1,5	% 0,4
Askıda katı madde	%0,1-0,9	-
KOİ (mg/L)	120000-130000	40000
BOİ (mg/L)	90000-100000	33000
Şeker	%2-8	%1
Toplam azot	%5-2	%0,28
Organik asitler	%0,5-1	-
Polialkoller	%1-1,5	%1
Pektin, Tanin vb.	%1	%0,37
Polifenoller	%1-2,4	%0,5
Yağ ve gres	%0,03-10	%0,5-2,3

2.2. Zeytin Karasuyunun Arıtım Yöntemleri

Zeytin karasuyunun arıtımında çeşitli yöntemler vardır. Bunlar fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile arıtım olarak genel başlıklara ayrılabilir.

2.2.1. Fiziksel Yöntem ile Arıtım

Zeytin karasuyu, yüksek derişimdeki KOİ, BOİ ve fenol içeriği ile karakterize edilebilir. Karasuyun fiziksel arıtımında birçok metod kullanılmaktadır. Bunlar, çöktürme, flotasyon, santrifüjleme, filtrasyon, adsorpsiyon, buharlaştırma, distilasyon ve havalandırmadır.

Çöktürme işleminde, karasuyun içerisindeki çözünmeyen katı maddeler ve askıdaki katı maddeler fiziksel olarak çökeldikten sonra organik yük bakımından daha düşük olan karasu, çökelti fazından ayrılır. Bu durum için özel çöktürme havuzları kullanılır. Flotasyon, karasuda çözünmeyen katı ve yağlı maddelerin ayrılması için uygulanan diğer bir yöntemdir. Karasuya hava verilerek organik katı partiküller ve yağlar hava-sıvı ara fazında oluşan hava kabarcıklarının yüzeyine yapışarak yüzeyde köpük tabakası olarak toplanır. Buradan sıyrılarak sıvı fazdan ayrılır ve sistemden uzaklaştırılır. Santrifüj ile arıtımda ise karasu santrifüjlenerek yoğunluklarına göre üç farklı faz oluşumu sağlanır. En üste karasu içerisinde kalan yağ birikir, en alt fazda çözünmeyen katı fazlar kalır. Orta kısımda kalan karasu fazı ise başlangıç değerine göre organik yük bakımından daha düşük değerdedir. Bu teknik aynı zamanda karasuyun içerisinde kalan yağın geri kazanımı için de uygulanmaktadır. Filtrasyon sistemi ile katı-sıvı ayırımı yapılarak çözünmeyen ve askıdaki katı maddeler karasudan ayrılmaktadır. Fiziksel

çöktürme, flotasyon, santrifüj ve filtrasyon işlemleri her ne kadar karasuyun organik yükünü azaltarak KOİ düzeylerinin daha aşağı düzeylere çekilmesini sağlasa da, sonuç olarak elde edilen işlem görmüş karasu halen asidik pH, tuz içeriği ve fenolik bileşen bakımından doğaya doğrudan salınamayacak özelliktedir [12]. Adsorpsiyon işleminde fiziksel işlemler ile ayrılamayan iyonik ve moleküler yapıdaki kirleticiler ayrıdır. İşlemden karasu adsorbent madde içeren bir kolondan geçirilerek, iyon ve moleküler yapıdaki kirleticiler adsorbent yüzeyine adsorplanarak sistemden uzaklaştırılır. Karasuya renk veren ve biyolojik olarak ayrışamayan bileşikler, bakteriler ve biyolojik arıtımı inhibe edici bileşikler adsorpsiyon yöntemi ile giderilebilmektedir. Ancak bu sistemde adsorbent madde olarak genellikle aktif karbon kullanılır ve kullanılmış aktif karbonun re-jenerasyonu ve yeniden kullanımı mümkün değildir [11]. Bu yöntemin uygulandığı bir çalışmada, karasuyuna önce santrifüjleme ve filtrasyon gibi işlemler uygulanmış, daha sonra aktif hale getirilmiş olan kilden geçirmek suretiyle adsorpsiyona tabi tutmuş, %81 fenol, %71 organik madde giderimi elde edilmiştir [13].

2.2.2. Kimyasal Yöntem ile Arıtım

Kimyasal yöntem ile arıtmada ise kimyasal çöktürme ve kimyasal oksidasyon metodları kullanılmaktadır.

Kimyasal çöktürme, atıksuya kimyasalların eklenmesi ile suda çözünmüş veya askıda katıların fiziksel durumunu değiştirmek için çökeltme ile uzaklaştırılması işlemine denir. Kimyasalların eklenmesinin bir sonucunda atık sudaki çözünmüş madde miktarının artmasıdır. Çöktürme için çok sayıda kimyasal madde kullanılmaktadır. H_2SO_4 , HCl , $FeCl_3$ gibi kimyasal maddeler karasuyun kimyasal arıtımı amacı ile kullanılanlarından bazılarıdır. Atıksuyun temizlenmesi, kullanılan kimyasal maddelerin miktarına bağlı olduğu gibi, prosesin iyi kontrol edilmesi ile de ilgilidir. Kimyasal çöktürme ile berrak bir atıksu elde etmek mümkündür. Askıda katı maddenin %80-90'ı, BOI_5 'nin %40-70, KOİ'nin %30-80'i, bakterilerin %80-90'ı kimyasal çöktürme ile giderilebilir. Kimyasal çöktürme işleminde kimyasal arıtma koagülant madde olarak da yaygın olan $Ca(OH)_2$ kullanılmaktadır [14].

Kimyasal oksidasyon ise, zararlı bileşiklerin, zararsız bileşiklere dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun duruma getirilmesidir. Kimyasal oksidasyonun bazı kullanım alanları, demir ve mangan giderilmesi, dezenfeksiyon, organik bileşiklerin giderilmesi, alg kontrolü, renk, tat ve koku giderilmesidir. Kimyasal oksidasyon işleminde oksijen, ozon, potasyum permanganat, klor kullanılır. Yapılan bir çalışmada, ozon, hidrojen peroksit ve UV kombinasyonunu kullanarak %80-90 KOİ giderimi verimi elde edildiği rapor edilmiştir [15].

2.2.3. Biyolojik Yöntem ile Arıtım

Karasuyun içeriğindeki polifenol ve lipidlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şekerlere ve uçucu asitlere göre daha düşük olması nedeni ile sınırlıdır [16]. Biyolojik arıtım, aerobik, anaerobik prosesler ve bunların kombinasyonları olarak ayrılmaktadır.

Aerobik arıtma, mikroorganizmaların yaşamlarını devam ettirebilmeleri için ortamda bulunan organik ve inorganik maddeleri okside ederek sabit hale getirilmesidir. Mikroorganizmalar oksijen varlığında CO₂ ve H₂O'ya dönüşmektedir [17].

Yüksek oranlarda organik kirliliğe sahip endüstriyel atıksuların; bir ön işleme tabi tutulmadan aerobik olarak arıtılması mümkün olmamaktadır. Zeytin karasuda bulunan yüksek organik madde ve fenolik bileşik konsantrasyonları karasuyun aerobik olarak arıtımını büyük oranda etkilemektedir. Proses sonucu yüksek miktarda açığa çıkan biyolojik çamur, aerobik arıtımın bir diğer dezavantajıdır. Çamur miktarı aerobik mikroorganizmaların hızlı büyümelerine bağlı olarak doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Yönetilmesi zor ve pahalı üniteler gerektirir. Dolayısıyla atık aktif çamur büyük bir sorun teşkil etmektedir [18].

Anaerobik arıtımda ise, organik maddelerin oksijensiz ortamda mikroorganizmalar yardımıyla parçalanarak CO₂, CH₄, H₂S ve NH₃ gibi nihai ürünlere dönüşmesiyle gerçekleşmektedir. Anaerobik arıtma prosesi hidroliz, asit ve metan fazı olmak üzere 3 temel adımda gerçekleşmektedir. Atıksuların anaerobik metodlar kullanılarak arıtılmasının en önemli avantajları; reaktörlerin yüksek organik yükleme hızlarında çalıştırılabilmesi, az çamur oluşumu, proses sırasında yüksek enerji içeriğine sahip biyogaz oluşması ve aerobik proseslere göre daha az yer kaplamasıdır. Ancak karasuda bulunan yüksek oranda fenolik bileşikler gibi inhibitörler karasuyun anaerobik arıtım performansını sınırlamaktadır. Bu nedenden dolayı anaerobik arıtım öncesi ön arıtım prosesi ile desteklenmesi ya da seyreltme yapılması gerekmektedir. Bununla birlikte karasuyun içindeki aromatik bileşenler, lipidler ve fenolik bileşikler gibi metan bakterileri üzerinde toksik etki yaratan birleşiklerin konsantrasyonlarının azaltılması hedeflenmektedir [19]. Zeytin karasuyun anaerobik arıtıldığı bir çalışmada; arıtımın sağlanması amacıyla optimum şartları oluşturmak için; nütrient eklemesi ve pH ayarlanması yapılmış ve KOİ parametresinde ortalama %70 giderim sağlanmıştır [20].

2.3 Kimyasal Fenton Prosesi ile Arıtım Yöntemleri

Kimyasal Fenton prosesi, H.J.H. Fenton tarafından keşfedilmiş bir yöntemdir. Bu keşif 100 yıl öncesinde olmasına rağmen oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lardan sonrasına rastlamaktadır. Kimyasal Fenton prosesi, asidik şartlar altında Fe²⁺ iyonunun ve hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Ard arda oluşan reaksiyonlar sonucu hidroksil

radikalleri meydana gelmektedir. Oluşan hidroksil radikaller oldukça yüksek oksitleme gücüne sahiptirler [21]. Bu oksitleyici ortamda atıksuda bulunan oksitlenebilen maddeler oksitlenerek arıtılır. Proses esnasında aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir.



Ortamdaki Fe^{2+} hidroksil radikallerinin diğer bir reaksiyonu ile Fe^{3+} 'e yükseltgenir.



Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe^{3+} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Kimyasal Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.



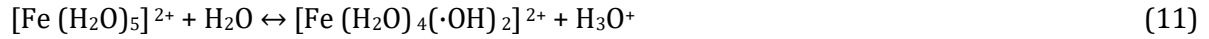
Hidroksil radikalleri protonları ayırarak organikleri okside edip çok iyi reaktif olan organik radikalleri üretmektedir.



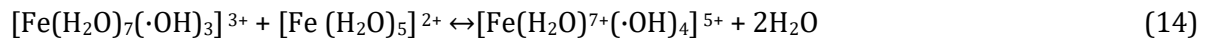
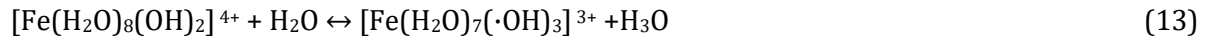
Organik serbest radikaller Fe^{3+} ile okside edilebilir, Fe^{2+} ile indirgenebilir.



Hidrojen peroksitle ferrik iyonları hidroksil kompleksler oluşturmak üzere demir iyonlarıyla reaksiyona girerler.



pH 3 ve 7 arasında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.



Bütün bu kompleksler, Kimyasal Fenton prosesinin koagülasyon kabiliyetini meydana getirmektedir [22].

Kimyasal Fenton prosesi ile daha çok atıksu içerisinde oksitlenebilir formda bulunan maddeler oksitlenerek KOİ, renk gibi parametrelerin gideriminde etkili olmaktadır. Kimyasal Fenton prosesi aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir [23].

- Atıksu uygun pH aralığına (2-5) getirilerek asidik şartlar sağlanır.
- İlk olarak Fe^{2+} iyonları ardından H_2O_2 ilavesi yapılarak hidroksil radikalleri oluşturulur. Bu sırada yüksek moleküllü maddeler düşük moleküllü maddelere dönüşerek Fe^{2+} , Fe^{3+} 'e yükseltgenir.
- Daha sonra, kireç veya sodyum hidroksit ile nötralizasyon işlemi gerçekleşir. pH, Fe^{3+} floklarının uygun çökebilme aralığı olan 8-10 aralığına getirilir.
- Nötralizasyon sonrası Fe^{3+} floklarının çökebilmesi için belli bir süre bekleme süresinin sonunda oluşan duru faz çamurdan ayrılır.

Bu yöntem, hem oksidasyon hem de koagülasyon proseslerinin avantajlarına sahiptir. Aynı zamanda oksijen miktarını da arttırmaktadır. Tablo 2.4.'de Kimyasal Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları verilmiştir [24].

Tablo 2.4. Kimyasal Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları.

Avantajları	Dezavantajları
Hem demir hem de hidrojen peroksitin ucuz olması	Tuz oluşumu
Prosesin teknolojik olarak basit olması	Çamurun bertaraf maliyeti
Farklı prosese uygulanabilirliği	Köpük kontrolü
Ani başlatma süresi	Potansiyel korozyon problemleri
Düşük hidrolik bekleme süresi	Özel emniyet düşünceleri
Kimyasal olarak inert çamur üretimi	İlave kimyasal maliyeti

2.3.1. Kimyasal Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve organik ve inorganik kirleticilerin miktarı Kimyasal Fenton prosesi etkileyen faktörlerdir. Bu parametreler reaksiyon verimini tayin etmektedir.

2.3.1.1. pH etkisi

Kimyasal Fenton prosesinde kirleticilerin parçalanmasında işletme pH'ı etkin bir parametredir [23]. Kimyasal Fenton prosesi ile yapılan çalışmalarda, optimum ortam pH'ı 3 civarında uygulanır. Daha düşük pH'larda $[Fe+2(H_2O)]^{2+}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilirken; pH>4 olması halinde Fe^{+2} komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır [22].

2.3.1.2. Demir iyonu konsantrasyonu

Demir iyonu konsantrasyonunun artması ile parçalanma hızı da artar. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça az olup, çıkış suyunda çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır [23].

2.3.1.3. Sıcaklık

Yapılan çalışmalarda 30°C sıcaklık optimum olarak bulunmuştur [22]. Sıcaklığın 10°C den 40°C'ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği görülürken; 40°C üzerinde hidrojen peroksidin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması gerekmektedir [25].

2.3.1.4. Hidrojen peroksit konsantrasyonu

Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır . Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit konsantrasyonu durumunda hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Aynı zamanda fazla hidrojen peroksit konsantrasyonu KOİ'nin artmasına da neden olmaktadır [23].

2.3.1.5. Kirletici konsantrasyonu

Genellikle, Kimyasal Fenton prosesi uygulamaları daha düşük kirletici konsantrasyonuna sahip atıksuların arıtılmasında uygundur. Endüstriyel atıksular için çoğu zaman Kimyasal Fenton proses ile oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir. Kimyasal Fenton proses ile p-klorofenolün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı bir çalışmada, p-klorofenolün parçalanma ürünü olan klor iyonunun 50 mM olması halinde Kimyasal Fenton proses ile p-klorofenolün parçalanma veriminin oldukça azaldığı bulunmuştur [26].

2.3.2. Kimyasal Fenton Prosesinin Modifikasyonları

Kimyasal Fenton prosesinde maliyeti azaltmak ve verimi arttırmak için bir takım modifikasyonlar geliştirilmiştir. Bunlar; Foto Fenton ve Elektro Fenton prosesleri gibi farklı kombinasyon uygulamalarıdır.

Foto Fenton prosesi, Fe^{2+} , H_2O_2 ve UV ışınının kombinasyonu olarak da adlandırılmaktadır. Foto Fenton proses, Kimyasal Fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üretirken, organik kirleticilerin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırır. Burada, fotokimyasal olarak Fe^{2+} 'ye indirgenirken; Kimyasal Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{3+} 'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeni ile daha az Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır [27].



Elektro Fenton prosesi ise, katodik oksijenin indirgenmesi ile elektrokimyasal hidrojen peroksit oluşturulur. Fe^{2+} iyonunun eklenmesi ile oksidasyon gerçekleştirilir [28].



Elektro Fenton diğer kimyasal proseslere göre hidroksil radikallerinin daha kontrollü üretimi gibi bir avantaja sahiptir.

2.3.3. Kimyasal Fenton Prosesi ile KOİ ve Renk Giderim Uygulama Örnekler

Bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde Kimyasal Fenton prosesi ile birçok atıksu arıtımında KOİ ve renk giderimi yapılmış olduğu görülmektedir.

İlaç atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğini Kimyasal Fenton prosesi uygulayarak arttırmak amacı ile yapılan bir çalışmada işlem sonucu %45-65 arasında KOİ giderim verimi elde edilmiştir [29].

Başka bir çalışmada, petrokimyasal üretim sonrası çıkan atıksularda Kimyasal Fenton ve Elektro Fenton prosesi uygulanmıştır. Deneylerde optimum pH 3.5'da, 1200 mg/L Fe^{2+} ve 600 mg/L H_2O_2 denenmiş, Kimyasal Fenton prosesi uygulamasında KOİ giderim verimi %35; Elektro Fenton prosesinde ise %86 olarak bulunmuştur [30].

Sızıntı sularının arıtılabilirliği üzerine yapılan bir çalışmada, gram KOİ başına 0.28 g Fe^{2+} ve 0.18 g H_2O_2 eklenerek optimum Fe^{2+} dozu 300 mg/L ve H_2O_2 dozu ise 200 mg/L uygulanmıştır. Kimyasal Fenton prosesi uygulanarak KOİ girişi 15700 mg/L' den 447 mg/L' ye kadar düşmüştür [31].

Zeytin karasuyu Kimyasal Fenton koagülasyon prosesi KOİ gideriminin araştırıldığı başka bir çalışmada da, 1750 mg/L H_2O_2 ve 1500 mg/l $FeSO_4$ dozu uygulanarak %82,3 KOİ giderilmiştir [32].

Sentetik tekstil atıksuyunda Reactive Black 5'i uzaklaştırmak için Kimyasal Fenton prosesinin uygulandığı bir çalışmada %71-88 KOİ giderimi ve %99 renk giderimi elde edilmiştir [33].

Koyu renk ve biyolojik olarak parçalanamayan afyon alkaloidleri endüstri atıksuları için Kimyasal Fenton prosesi uygulandığı başka bir çalışmada da %90 KOİ giderimi ve %95 renk giderimi sağlanmıştır [34].

Tekstil atıksularında Kimyasal Fenton prosesi ile renk gideriminin araştırıldığı başka bir çalışmada da, pH 3.5 da 20 mg/L Fe^{2+} ve 100 mg/L H_2O_2 eklenerek 30 dakika reaksiyon süresi sonunda %96 renk giderimi elde edilirlen, KOİ giderimi ise %36 olarak kalmıştır [23].

Sulu çözeltisinde Metil Viyole boyar maddesi içeren atıksudan Kimyasal Fenton prosesi ile renk gideriminin incelendiği başka bir çalışmada da, boyarmadde, Fe^{2+} ile H_2O_2 konsantrasyonları, pH ve sıcaklık parametrelerinin reaksiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, pH'ın 3 ve sıcaklığın 30°C olduğu optimum koşullarda, 0.06 mM Metil Viyole konsantrasyonuna karşılık 2.1 mM H_2O_2 ve 0.06 mM Fe^{2+} eklendiğinde 60 dakika reaksiyon süresi sonunda %97.6 renk giderimi elde edildiği rapor edilmiştir [35].

Sulu çözeltisinde azo boyası Amido Black 10B içeren atıksuda Kimyasal Fenton prosesi ile renk gideriminin araştırıldığı bir çalışmada ise, farklı deney koşullarının etkisi incelenmiştir. Optimum çalışma koşulları olarak pH 3.5 ve 25°C'de, Fe^{2+}/H_2O_2 oranının 1/20 sağlandığı 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %99 renk giderim verimi elde edilmiştir [36].

Yine sulu çözeltisinde Reaktif Mavi 114 antraklinik boyarmadde bulunan sentetik atıksuda Kimyasal Fenton prosesi ile renk giderimi araştırılmıştır. Çalışmada, pH 3, 0,1 Fe^{2+}

/H₂O₂ oranında ve 20 dakika reaksiyon süresi sonunda %86 renk giderim verimi elde edilmiştir [37].

Dispers ve reaktif boyarmadde içeren sulu çözeltiye Kimyasal Fenton prosesi ve kimyasal çöktürme uygulayarak renk ve KOİ gideriminin amaçlandığı diğer bir çalışmada da, %90 KOİ ve %99 renk giderim elde edilmiştir [38].

Yine başka bir tekstil atıksuyunun Kimyasal Fenton prosesi ile arıtılmasının amaçlandığı bir çalışmada ise, pH 3'te, 30 °C'de, 0.2 FeSO₄/H₂O₂ oranı ile 120 dakikalık bir arıtım süresi sonunda en yüksek renk ve KOİ giderimi elde edilmiştir. Kimyasal Fenton sırasında meydana gelen flokların çökeltilmesi için 100 mg/L PAC ve 2 mg/L polimer kullanıldığı rapor edilmiş ve bu uygulama ile renk giderimini arttırıp, atıksuda kalan demir iyonları konsantrasyonu düşmüştür [39].

Polivinilalkol (PVA) ve reaktif boyarmadde R94H içeren sentetik tekstil atıksularında Kimyasal Fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimi araştırılmıştır. Renk giderimini Kimyasal Fenton oksidasyonu ile KOİ giderimini ise koagülasyon prosesi ile sağlamışlardır. Düşük miktardaki H₂O₂ ve demir iyonları ile 5 dakikalık reaksiyon süresi sonunda % 90 renk giderimi elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise daha yüksek miktarda H₂O₂ ve demir iyonları gerektiği belirtilmiştir [40].

Sanayi bölgesi atıksularının tarımda sulama suyu olarak kullanımını sağlamak amacı ile kimyasal koagülasyon, Kimyasal Fenton prosesi ve iyon değiştiriciden oluşan bir kombine prosesin uygulandığı diğer bir çalışmada ise, 100 mg/L PAC ve 1 mg/L polimer ilavesi ile % 50'nin üzerinde renk ve KOİ giderimi sağlanmıştır. Kimyasal Fenton prosesinde optimum FeSO₄ ve H₂O₂ miktarını 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Ön basamak olarak iyon değiştirici denemelerinde kolon sistemini kullanmışlar ve farklı oranlarda reçine miktarları ile deneme yaparak 10 g katyon değiştirici ve 20 g anyon değiştirici reçine miktarı optimum olarak belirlemişlerdir [41].

2.4. Ultrases-Fenton Prosesi İle Arıtım Yöntemi

Ultrases proses; sıvıların, özellikle de suyun, iyi bir karıştırma yapmak ve çok kuvvetli kimyasal reaksiyonlar üretmek ve fiziksel işlemleri gerçekleştirmek için 16 kHz-100 kHz titreşim frekansında yüksek enerjili ses dalgalarının kullanıldığı akustik işlemidir. Ses frekans spektrumunda frekanslar 16 Hz ile 10 MHz arasındadır. 2 MHz'den 10 MHz'e kadar olan frekanslar yıkıcı olmayan karakterdedir. Tıp alanında görüntülemeye kullanılmaktadır. 16 kHz ile 1 MHz arasındaki frekans değerleri madde ile etkileşim yapabilir. Bu nedenden dolayı fizik ve kimyada kullanılmaktadır. 16 kHz ile 40 kHz arasındaki frekans değerleri ise sonokimya ağırlıklı

kullanılır. Labaratuvarlarda ullanılan ultrases banyoları bu frekans aralığında çalışmaktadır [42].

Ultrases dalgalarının sıvı içinde ilerlemesi sırasında gerçekleşen ve “kavitasyon” adıyla tanımlanan olay bir çeşit soğuk kaynama işlemidir. Kavitasyon kabarcıkları, sıvının güçlü ultrases dalgaları etkisi altında kalarak üretiliyor. Kavitasyon olayında, kararlı ve kararsız olmak üzere iki çeşit kabarcık vardır. Kararsız kabarcık ortamda akustik çevrimden daha fazla süre kalamazlar, başlangıç boyutlarının en az iki misli genişler ve şiddetli şekilde çökerler. Kararlı kabarcık ise, akustik çevrimde kalıcıdır ve sıklıkla titreşirler [43]. Sıvı içindeki milyarlarca mikroskobik kabarcığın iç-dış basınç farkıyla çökmesinin (patlamasının) sonucunda, su molekülleri herhangi bir kimyasal madde veya ışık şiddetine gerek kalmadan parçalanarak, başta $\cdot\text{OH}$ olmak üzere, birçok radikal gruplar oluşturur. Bu kuvvetli radikaller, atıksu içinde ise, mevcut organik maddeleri oksitlerken minimum çamur oluşturur [44].

Ultrasonik olarak suyun parçalanma reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Ultrases Fenton oksidasyonunda uygun sıcaklık ve basınçta, ultrases su içinde ilerlerken mikro kabarcıklar oluşarak büyür ve iç-dış basınç etkisi ile patlarlar. Bu esnada suyun kimyasal ve fiziksel yapısının değişimine uğraması sonucu $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{HO}$, $\cdot\text{OH}_2$, H_2O gibi reaktif serbest radikaller gibi radikaller üretilir. Eğer ortamda oksitlenebilecek organik veya inorganik maddeler mevcut değilse $\cdot\text{OH}$ radikalleri birleşerek H_2O_2 oluştururlar. Bu nedenle akustik kavitasyon sırasında H_2O_2 ölçümleri, kabarcıklar tarafından serbest hale geçirilen $\cdot\text{OH}$ radikallerinin miktarını tahmin etmek için kullanılabilir. Bu radikaller eğer atıksudaki toksik ve organik bileşikler var ise bu maddeleri oksitleyerek kararlı son ürünlerine (CO_2 , N_2 , NO_3 , COOH gibi) veya daha az zararlı bileşiklere dönüşmesini sağlarlar [45]. Ultrases işlemi sırasında su moleküllerinin parçalanması ile üretilen hidroksil radikalleri Kimyasal Fenton prosesinde yardımcı eleman olarak kullanabilmekte ve gerekli olan H_2O_2 ihtiyacının bir kısmını sağlayarak gerekli H_2O_2 tüketimini azaltmaktadır.

Ultrasesin kullanım alanları aşağıdaki gibidir [46].

- Metalleri toz haline getirmek için kullanılmaktadır.
- Yüksek frekans aralığı tıpta görüntülemede kullanılmaktadır.
- Aletlerin sterilizasyonunda, karışımların hazırlanmasında zehirli gazların arıtılmasında kullanılır.
- Hırsız alarmı yapımında kullanılmaktadır.

2.4.1. Ultrases Fenton Prosesi ile KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Çalışmalar

Literatürde Ultrases Fenton prosesleri ile çeşitli kirleticilerin giderilmesi üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu prosesle yapılan çalışmaların bazıları detayları ile aşağıda verilmiştir.

Kimyasal Fenton ve Ultrases Fenton yöntemi ile Reactive yellow 145 içeren sentetik atıksudan renk giderimi üzerine yapılan bir çalışmada, Kimyasal Fenton oksidasyonu için optimum pH=3 de, Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonları 20 mg/L iken renk ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %91 ve %47 olarak bulunmuştur. Aynı araştırma kapsamında 35 kHz frekans ve 80 W güç ile çalıştırılan ultrases su banyosunda gerçekleştirilen Ultrases Fenton oksidasyonu çalışmasında ise aynı optimum deneysel koşullar altında bu kez H_2O_2 dozu azaltılarak 15 mg/L miktarında %95 renk, %51 KOİ giderimi ile daha yüksek verim elde edilmiştir [47].

Kimyasal Fenton ve Ultrases Fenton oksidasyonu ile Reactive Orange 127 azo boyasının renk giderimi için yapılan çalışmada ise Kimyasal Fenton oksidasyon için optimum Fe^{2+} ve H_2O_2 dozları sırası ile 20 mg/L ve 15 mg/L ile %89.9 renk giderimi elde edilmiştir. Araştırmanın 35 kHz frekans ve 80 W güç ile çalıştırılan ultrases su banyosunda gerçekleştirilen Ultrases Fenton oksidasyonu çalışmalarında ise aynı Fe^{2+} dozunda bu kez H_2O_2 dozu 5 mg/L seviyesine azaltılarak renk giderim verimi %91.8 olarak bulunmuştur [48].

Acid Red 88 sulu çözeltisinin Ultrases Fenton oksidasyonu ile arıtımın sağlandığı başka bir çalışmada ise, pH=3 de 40 kHz frekansda 135 dakikalık ultrases işlemi sonunda %98.6 giderim sağlanmıştır [49].

Demir metali yardımı ile Asit Orange 7'nin renk giderimine ultrases dalgaların etkisi üzerine yapılan bir çalışmada, ortamda demir metali varken %62 renk giderimi elde edilirken, sisteme 20 kHz frekansta sürekli olarak ses ötesi dalga uygulandığında giderim verimi %90 ya çıkartılmıştır [50].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmalarda Kullanılan Atıksu ve Özellikleri

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının Ultreses Fenton Oksidasyonu ile arıtılabilirliği üzerine yapılan bu çalışmada Mersin ilinin Tarsus ilçesinde faaliyet gösteren zeytinyağı fabrikasına ait dekantör ünitesi çıkışından alınan ham atıksu örneği kullanılmıştır.

Tez çalışmasında kullanılan atıksu karakterizasyonu içinatıksu örneklerinde renk ve KOİ analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.1. 'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Ham atıksu numunesinin karakterizasyonu

Parametre	Birim	Ölçüm Değeri
pH	-	4,34
KOİ	mg/L	88000
Renk	Pt-Co	8500

Renk analizleri için Hach Lange DR 3900 marka spektrofotometre kullanılmıştır. Renk analizleri yapılan spektrum analizi ile 436 nm dalga boyu olarak belirlemiştir. Zeytin karasuyunun ölçülmesinde kullanılmıştır. pH ölçümleri HQ 40d Multi Model pH metre ile kullanılmıştır. Tüm analitik ve teknik tartımlar SHS Inside Super Hybrid Sensor marka hassas terazi ile yapılmıştır. Jar testi için FC4S velp marka cihaz kullanılmıştır. Ultrases Fenton oksidasyonu zeytin karasu arıtımı çalışmaları Sonics Vibra Cell Ultrasonik işlemci cihazı ile 20 kHz sabit frekansta yapılmıştır. Cihaz farklı devirlerde zaman ayarlı olarak çalıştırılabilmektedir. KOİ analizleri ısıtma işlemi Hach marka COD reaktörü kullanılarak yapılmıştır. KOİ deneyleri, ısıtma işlemi ardından tüplerdeki numuneler soğutularak titrimetik yöntem ile hesaplanmıştır.

pH ayarlamaları için MERCK marka, analitik saflıkta 1 M HCl ve 0.4 M Ca(OH)₂ çözeltileri kullanılmıştır. Ultrases Fenton deneylerinde Fenton reaktifleri olarak, MERCK marka H₂O₂ kaynağı olarak, 1.11 g/cm³ yoğunluğa sahip %50'lik H₂O₂, demir kaynağı olarak ise MERCK marka FeSO₄.7H₂O kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada Kimyasal Fenton ve Ultrases Fenton proseslerinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Kimyasal Fenton ve Ultrases Fenton oksidasyon metodu ile zeytin karasuyu renk ve KOİ çalışmaları yapılmıştır.

Kimyasal Fenton oksidasyon çalışmaları için şu sıra ile gerçekleşmiştir.

- Cam beherlere 200 mL zeytin karasuyu eklenmiştir.
- pH metre ile istenilen ölçümler yapılmıştır.
- Ardından ilk olarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eklenerek 5 dakika jar testinde (30 rpm'de) karıştırılmıştır.
- 5 dakikalık süre bittikten sonra istenilen miktarda (90 rpm'de) H_2O_2 eklenerek belirli sürelerde karıştırılmaya bırakılmıştır.
- Süre sonunda numunelerin pH'ı 0.4 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile 10'a getirilmiştir.
- Daha sonra çökelmeye bırakılmıştır.
- Çökelen numuneden 50 mL duru faz olarak H_2O_2 kalıntısını gidermek için 0.2 g MnO_4 ile karıştırılmıştır. Tekrar çökmesi sağlanınca alınan duru faz 3000 rpm de 10 dakika santrifüjden geçirildikten sonra numune 200 kat seyreltilerek KOİ ve renk analizleri yapılmıştır.

3.3. Kimyasal Fenton Oksidasyonu Prosesinin Optimizasyon Çalışmaları

3.3.1. Optimum pH Ayarlaması

Zeytin karasuyunun Kimyasal Fenton Oksidasyon metodu ile renk ve KOİ giderimi için yapılan optimizasyon çalışmalarında en iyi giderim verimini elde etmek için pH, demir konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve temas süresi için deneyler yapılmıştır. Bu nedenle karasu numunelerinin pH'ı 3-3.5-4-4.5 değerlerinde asidik hale getirerek, 14.5 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 30 mL/L H_2O_2 eklenmiştir. Daha sonra numuneler jar test düzeneğinde 5 dakika hızlı (90 rpm'de), 90 dakika yavaş (30 rpm'de) karıştırılır. Belirli reaksiyon süreleri sonunda pH değeri $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile 10'a getirilen numuneler çökelmeye bırakılır. Çökmeden sonra her bir numunenin duru fazından 50 mL alınarak daha önce 0.2 g tartılan MnO_4 ile karıştırılmıştır. MnO_4 'in çökmesi beklenerek, alınan duru fazdan 1.5 mL tüplere konulmuştur. Santrifüj işleminden sonra renk ve KOİ analizleri yapılmıştır. En yüksek giderim verimine ulaşılan pH, optimum pH olarak belirlenmiş olup diğer çalışmalarda bu değer kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Kimyasal Fenton Oksidasyon metodu deney düzeneği.

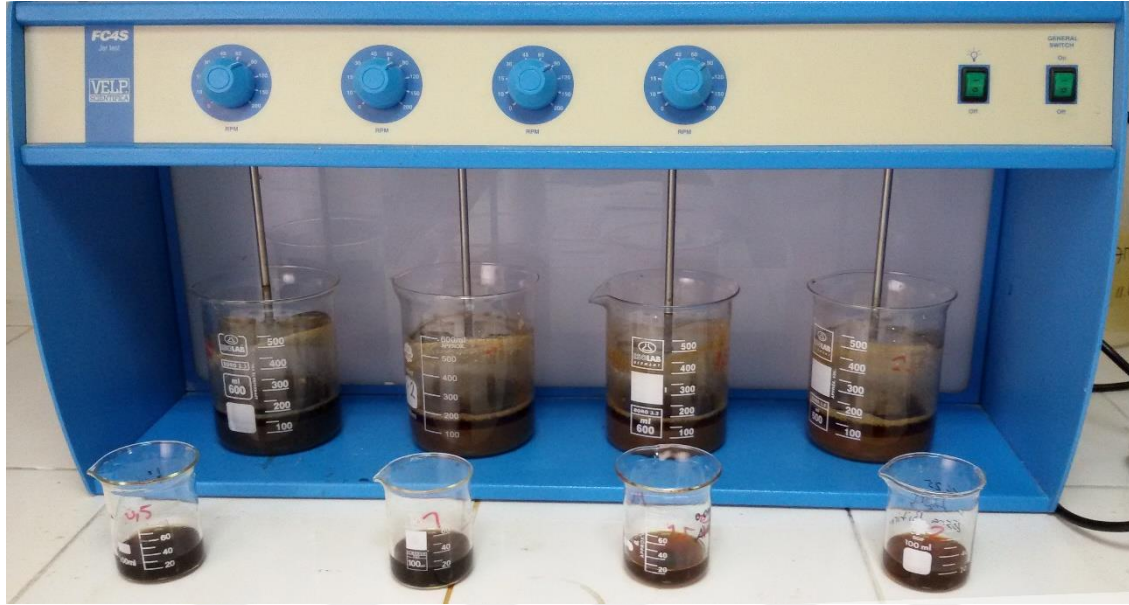
3.3.2. Optimum Demir İyonu Konsantrasyonunun Optimizasyonu

Kimyasal Fenton Oksidasyon prosesi ile en uygun pH aralığı 3-4.5 aralığındadır. Deneylerde yapılan pH optimizasyon çalışmalarıda bu pH aralığında yapılmıştır. Optimum pH olan 3.5 değerine ayarlanan 200 mL zeytin karasuyu numuneleri beherlere alınır. Her bir numuneye 14.5-25-35-50 g/L demir iyonu ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ilave edilir. 5 dakika (90 rpm'de) hızlı karıştırma yapılır. Demir iyonun ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ilave edildikten sonra her bir numuneye 30 mL/L H_2O_2 ilave edilir. Karışım belirli reaksiyon sürelerinde (30 rpm'de) yavaş karıştırıcıda reaksiyona girmesi beklenilir. Belirli reaksiyon süresi sonunda her bir numunenin pH 10'a getirilerek çökeltme işleminin gerçekleşmesi için bir süre beklenir. Çökeltmeden sonra her bir numunenin duru fazından 50 mL alınarak daha önce 0.2 g tartılan MnO_4 ile karıştırılmıştır. MnO_4 'in çökeltmesi beklenerek, alınan duru fazdan 1.5 mL tüplere konulmuştur. Santrifüj işleminden sonra renk ve KOİ analizleri yapılmıştır. En yüksek giderim verimine ulaşılan demir iyonu konsantrasyonu optimum miktar olarak belirlenmiş olup, izleyen çalışmalarda bu değer kullanılmıştır.

3.3.3. Optimum H_2O_2 Konsantrasyon Optimizasyonu

pH optimizasyonu ve demir iyonu konsantrasyonu yapıldıktan sonra, H_2O_2 optimizasyonu için optimum pH ve demir iyonları ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ayarlanan numunelere, farklı derişimlerde 2.5-5-7.5-10-20-30 mL/L H_2O_2 ilave edilir. Karışım belirli reaksiyon sürelerinde (30 rpm'de) yavaş karıştırıcıda reaksiyona girmesi beklenilir. Reaksiyon süresi sonunda her bir numunenin pH 10'a getirilerek çökeltme işleminin gerçekleşmesi için bir süre beklenir.

Çökelmeden sonra her bir numunenin duru fazından 50 mL alınarak daha önce 0.2 g tartılan MnO_4 ile karıştırılmıştır. MnO_4 'in çökmesi beklenerek, alınan duru fazdan 1.5 mL tüplere konulmuştur. Santrifüj işleminden sonra renk ve KOI analizleri yapılmıştır. Elde edilen en iyi giderim veriminin sağlandığı H_2O_2 konsantrasyonu optimum konsantrasyon olarak kabul edilmiştir.



Şekil 3.2. Optimum H_2O_2 konsantrasyon optimizasyonu.

3.3.4. Reaksiyon Süresi Optimizasyonu

Yapılan çalışmalar doğrultusunda en iyi giderimin gerçekleştiği pH değerine ayarlanan numunelere, belirlenen optimum demir iyonu ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) konsantrasyonu ve H_2O_2 eklenir. Jar testi düzenğinde hızlı karıştırma ve farklı sürelerde yavaş karıştırarak reaksiyona bırakılan numunelerin pH'ları belirlenen her bir reaksiyon süresi sonunda pH 10'a getirilerek çökeltme işleminin gerçekleşmesi için bir süre beklenir. Farklı reaksiyon sürelerinde (20-40-60-90 dakika) alınan numunelerin çökelmeden sonra her bir numunenin duru fazından 50 mL alınarak daha önce 0.2 g tartılan MnO_4 ile karıştırılmıştır. MnO_4 'in çökmesi beklenerek, alınan duru fazdan 1.5 mL tüplere konulmuştur. Santrifüj işleminden sonra renk ve KOI analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda kaydedilen en iyi giderim veriminin sağlandığı reaksiyon süresi optimum reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.

3.4. Ultrases Fenton Oksidasyon Prosesinin Optimizasyon Çalışmaları

Bu çalışmada zeytin karasuyunun Ultrases Fenton oksidasyon yöntemi ile renk ve KOİ giderimi için en iyi giderim verimini elde etmek amacı ile H_2O_2 konsantrasyonu optimizasyonu için deneyler yapılmıştır. Optimizasyon çalışmasında 750 W gücünde 20 KHz frekansta ultrasonik ses dalgaları üreten ultrasonik işlem cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda kullanılan prob direk olarak su cepli beherin içerisindeki numuneye daldırılarak deneyler yapılmaktadır. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve H_2O_2 kimyasalları eklenerek ultrasonik işletim cihazında su cepli beherde daha önce belirlenen 20 dakikalık optimum reaksiyon süresi ile yapılmıştır. Ardından çökelmenin gerçekleşmesi için pH 10'a getirilerek çökelme işleminin gerçekleşmesi için bir süre beklenir. Çökelmeden sonra her bir numunenin duru fazından 50 mL alınarak 0.2 g MnO_4 ile karıştırılmıştır. MnO_4 'in çökmesi beklenerek, alınan duru fazdan 1.5 mL tüplere konulmuştur. Santrifüj işleminden sonra renk ve KOİ analizleri yapılmıştır.

3.4.1. Optimum H_2O_2 Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Ultrases Fenton oksidasyon metodu ile zeytin karasuyu optimum pH ve demir iyonu ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) sabit tutularak, numunelere farklı derişimlerde (2.5-4 mL/L) H_2O_2 eklenir. Karışım optimum süre olan 20 dakika ultrasonik işlem cihazında reaksiyona girmektedir. 20 dakika reaksiyon süresi sonunda her bir numunenin pH 10'a getirilerek çökelme işleminin gerçekleşmesi için bir süre beklenir. Çökelmeden sonra her bir numunenin duru fazından 50 mL alınarak daha önce 0.2 g MnO_4 ile karıştırılmıştır. MnO_4 'in çökmesi beklenerek, alınan duru fazdan 1.5 mL tüplere konulmuştur. Santrifüj işleminden sonra renk ve KOİ analizleri yapılmıştır. En iyi giderim veriminin sağlandığı H_2O_2 konsantrasyonu optimum konsantrasyon olarak kabul edilmiştir.



Şekil 3.3. Ultrases cihazı deney düzeneği.

3.5. Analiz Yöntemleri

Her iki Kimyasal Fenton oksidasyon deneylerinin sonunda giderim miktarı ve verimleri çıkış atıksuyunda renk ve KOİ analizleri yapılarak belirlenmiştir.

3.5.1. Renk Analizleri

Zeytin karasuya uygulanan Kimyasal Fenton ve Ultrases prosesinden sonra çökmesi sağlanan numunelerden 1.5 mL duru faz alınarak Fisher Scientific marka santrifüjden 3000 rpm de 10 dakika çalıştırıldıktan sonra renk ölçümleri yapılmak üzere alınır. Renk analizleri Platin-Kobalt metodu ile yapılan bir metottur. 1 mg/L platin ile üretilen renk, standart renk birimi olarak kabul edilir. Ölçümlerde 500 mg/L platin içeren K_2PtCl_6 'dan stok çözelti hazırlanarak uygun tonu sağlamak amacı ile kobalt klorür eklenir. Stok çözeltisinin rengi 500 birimdir. Çalışma standartları bu çözelti seyreltilerek hazırlanır. Bizim çalışmamızda kullanılan Hach Lange DR 3900 marka spektrofotometre'de otomatik kalibrasyon edildiği için standart çözeltiler "Nessler Tüpleri" olarak adlandırılan camdan yapılmış renk karşılaştırma tüplerine konulur. Cihaz 436 nm dalga boyunda renk ölçümlerini yapar. 0'dan 70'e kadar olan tonlarda çalışır. Eğer numune 70 birimden fazla renge sahip ise numune saf su ile seyreltilerek tüpler cihaza tekrar yerleştirilir. Sonuçlar seyreltme göz önüne alınarak hesaplanır.



Şekil 3.4. Renk ölçümü için kullanılan spektrofotometre.

3.5.2. KOİ Analizleri

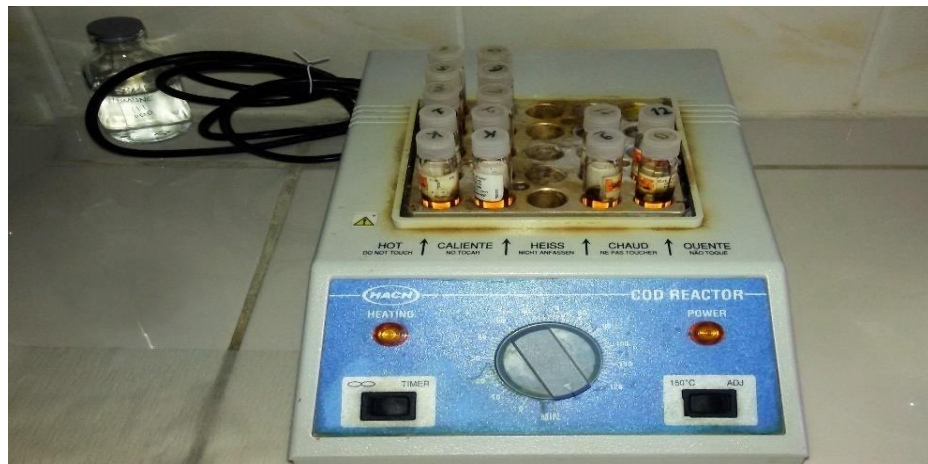
KOİ analizleri zeytin karasuya uygulanan Kimyasal Fenton ve Ultrases prosesinden sonra çökmesi sağlanan numunelerden 1.5 mL duru faz kalan kısmı alarak, 10 dakika 3000 rpm'de santrifüjden geçirildikten sonra, 200 kat seyreltildikten sonra KOİ tüplerine 2.5 mL alınarak, 1.5 mL $K_2Cr_2O_7$ ve 3.5 mL $AgSO_4$ ilave edilerek 2 saat boyunca parçalanmaya bırakılmıştır. Bu sürenin sonunda reaktörden çıkarılan numuneler oda sıcaklığına geldikten sonra demir amonyum sülfat çözeltisi ile titrimetrik yöntem kullanılarak analiz edilmiştir. KOİ değerleri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$KOİ \text{ (mg/L)} = (A-B) \cdot N \cdot 8000/V$$

A: Şahit numunenin demir amonyum sülfat sarfiyatı, mL

B: Numunenin demir amonyum sülfat sarfiyatı, mL

N: Demir amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi



Şekil 3.5. KOİ ölçümü için kullanılan KOİ reaktörü.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kimyasal Fenton Oksidasyon Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi

Kimyasal Fenton oksidasyon prosesi ile hazırlanan zeytin karasuyun renk ve KOİ giderimi üzerine yapılan deneysel çalışmalar sonucunda aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.

4.1.1. Renk ve KOİ Giderim Verimi Üzerine pH'ın Etkisi

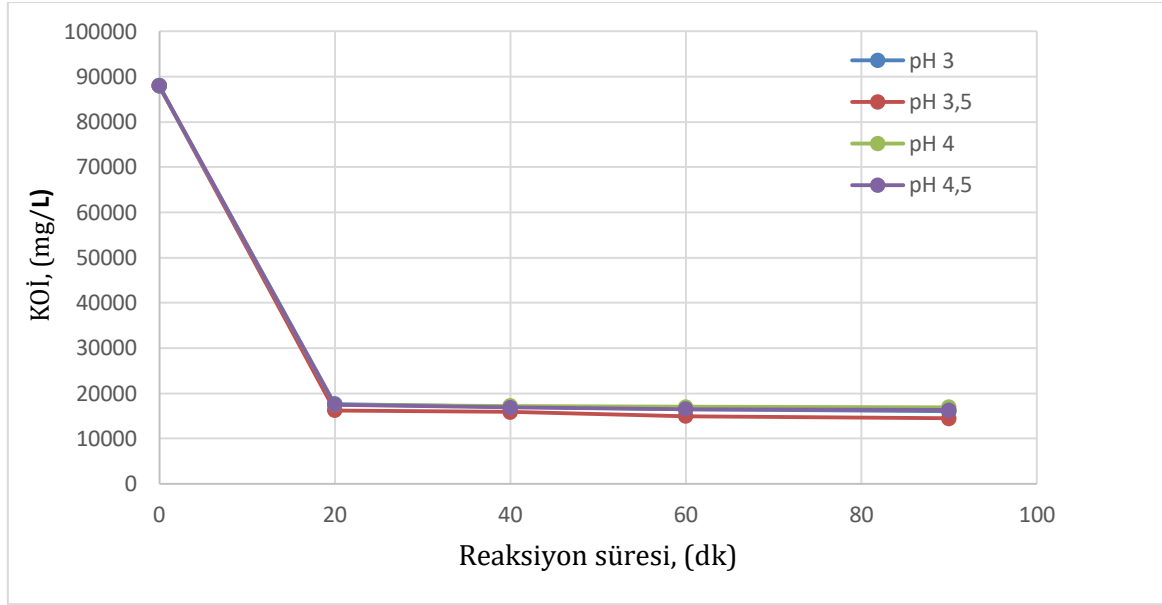
Kimyasal Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımı sağlanan zeytinkarasuyunun farklı değerlerdeki pH optimizasyon sonucunda oluşan çıkış KOİ ve renk ile giderim verimleri Tablo 4.1. ve 4.2.'de verilmiş, Şekil 4.1.'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.1. pH değerine göre çıkış KOİ değerleri ve KOİ giderim verimi ($H_2O_2=10$ mL/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O=14.5$ g/L, Reaksiyon süresi=90).

pH	Ham atıksu KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ giderim Verimi (%)
3	88000	16000	81,9
3,5	88000	14490	83,5
4	88000	16960	80,7
4,5	88000	16320	81,4

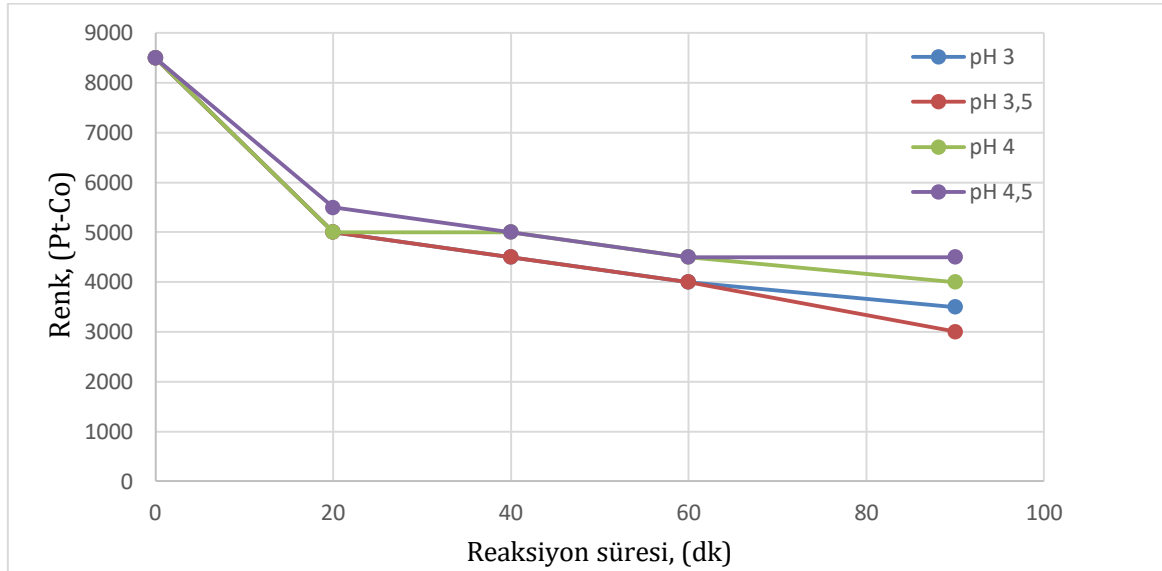
Tablo 4.2. pH değerine göre çıkış renk değerleri ve renk giderim verimi ($H_2O_2=10$ mL/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O=14.5$ g/L, Reaksiyon süresi=90).

pH	Ham atıksu renk (Pt-Co)	Çıkış renk (Pt-Co)	Renk giderim verimi (%)
3	8500	3500	58,8
3,5	8500	3000	64,7
4	8500	4000	52,9
4,5	8500	4500	47,1



Şekil 4.1. pH değerine göre çıkış KOİ değerleri.

Tablo 4.1. ve 4.2. ile Şekil 4.1.'de görüldüğü üzere çıkış KOİ değeri 88000 mg/L'den pH 3-3.5-4 ve 4.5 değerlerinde ilk 20 dakika içinde ani azalma göstermekte olup, 20. dakikadan sonra hemen hemen aynı seviyelerde sabit kalmaktadır. Denenen pH aralıklarında pH 3.5'da en yüksek giderim verimi ve en düşük KOİ değeri elde edilmiştir. Bu nedenle daha sonraki deneysel çalışmalarda optimum pH değeri olarak 3.5 kabul edilmiştir.



Şekil 4.2. pH değerine göre çıkış renk değerleri.

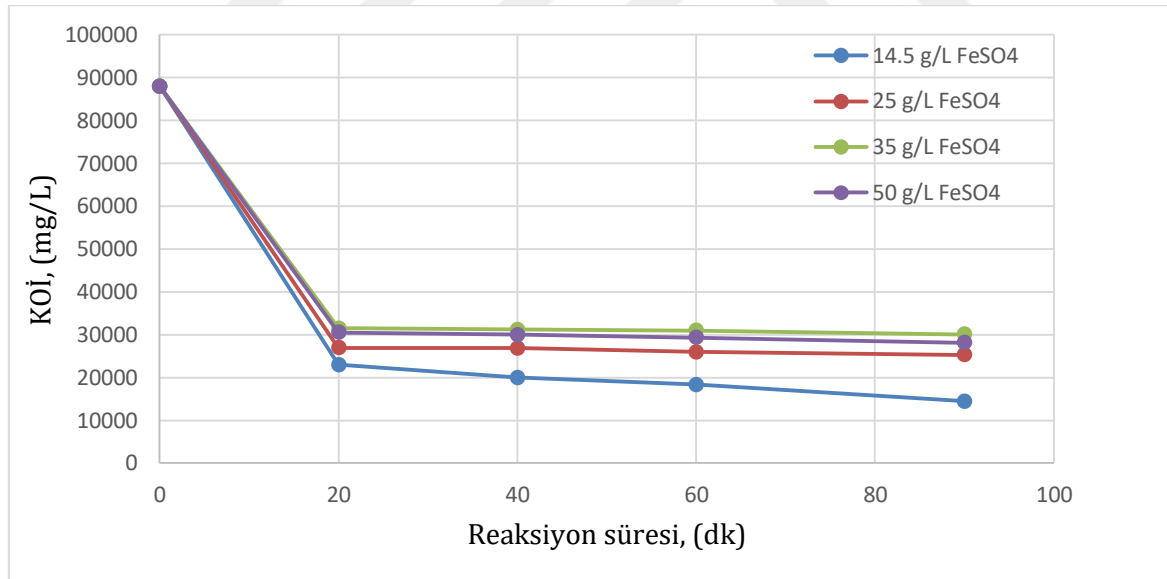
pH optimizasyonu çalışmaları sonunda çıkış suyunda renk giderimi Pt-Co yöntemi ile belirlenen sonuçlar Şekil 4.2.'deki grafikte çizildiğinde, sonuçların KOİ giderimi ile paralellik göstererek yine pH 3.5 değerinde en düşük sonucu vermiştir.

4.1.2. Demir İyonu Konsantrasyonunun Renk ve KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Demir iyonu konsantrasyonunun renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisini belirlemek amacı optimum pH değeri olan 3.5'da ve H₂O₂ dozu 10 mL/L de sabit tutularak farklı FeSO₄ konsantrasyonları (14.5-25-35-50 g/L) denenmiştir. Arıtma sonrasında giriş ve çıkış atık sularında ölçülen KOİ ve renk değerleri Tablo 4.3. ve 4.4. de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. FeSO₄ konsantrasyonunun çıkış KOİ değerleri ve KOİ giderim verimi (pH=3.5, H₂O₂=10 mL/L, Reaksiyon süresi=90 dakika).

Kullanılan FeSO ₄ , (g/L)	Ham atıksu KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)
14,5	88000	14490	83.5
25	88000	25280	71.2
35	88000	30080	65.8
50	88000	28160	68.0

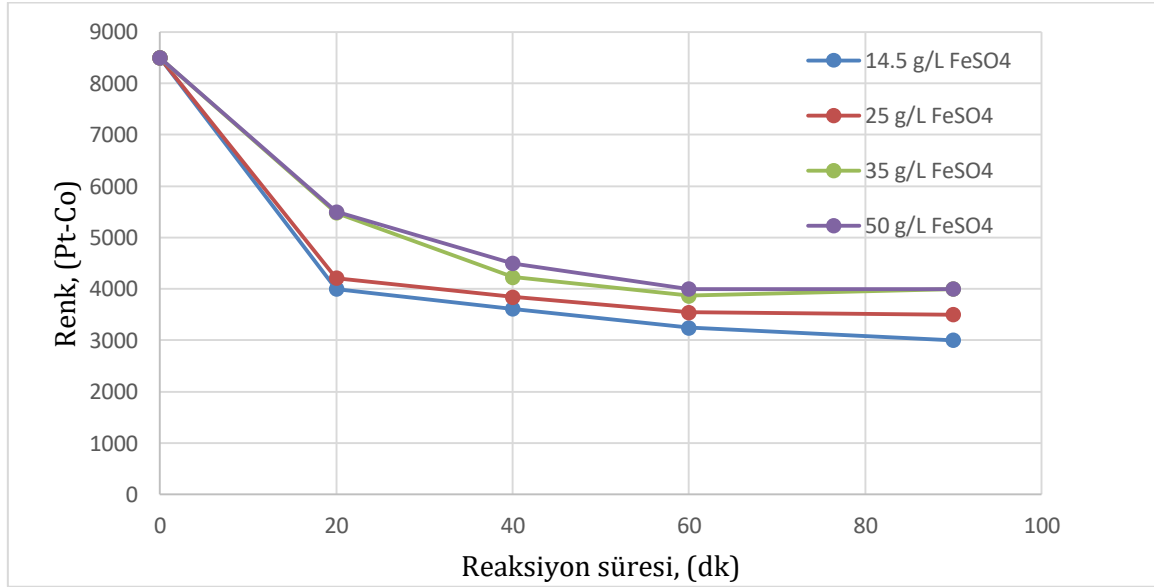


Şekil 4.3. FeSO₄ konsantrasyonunun çıkış KOİ değerleri.

Tablo 4.3. ve Şekil 4.3.'deki sonuçlara göre, ham atıksuyun KOİ değeri 88000 mg/L iken giderimin çoğu ilk 20 dakika içinde gerçekleşmiş olup, daha sonraki sürelerde stabil seviyelerde kalmıştır. En düşük değer 14.5 g/L FeSO₄ konsantrasyonu uygulanmasından elde edilmiş olup, bu demir dozu optimum değer olarak daha sonraki çalışmalarda kullanılmıştır.

Tablo 4.4. FeSO₄ konsantrasyonunun çıkış renk ve renk giderim verimi (pH=3,5, H₂O₂=10 mL/L, Reaksiyon süresi=90 dakika).

Kullanılan FeSO ₄ (g/L)	Ham atıksu renk (Pt-Co)	Çıkış renk (Pt-Co)	Renk giderim verimi (%)
14.5	8500	3000	64,7
25	8500	3500	58,8
35	8500	4000	52,9
50	8500	4000	42,9

**Şekil 4.4.** FeSO₄ konsantrasyonunun çıkış renk değerleri.

Demir konsantrasyonunun renk giderimine etkisi için yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçlar KOİ giderimine paralellik göstermiştir. Şekil 4.4.'de görüldüğü gibi 8500 Pt-Co değerindeki ham atıksuda ilk 20 dakika içinde ani renk giderimi gözlemlenmiş, diğer sürelerdeki işlem sonunda belirgin bir azalma ölçülememiştir. Minimum renk değeri baz alındığında en iyi renk giderimi yine 14.5 g/L FeSO₄ konsantrasyon uygulamasında elde edilmiştir.

4.1.3. H₂O₂ Konsantrasyonunun Renk ve KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisi

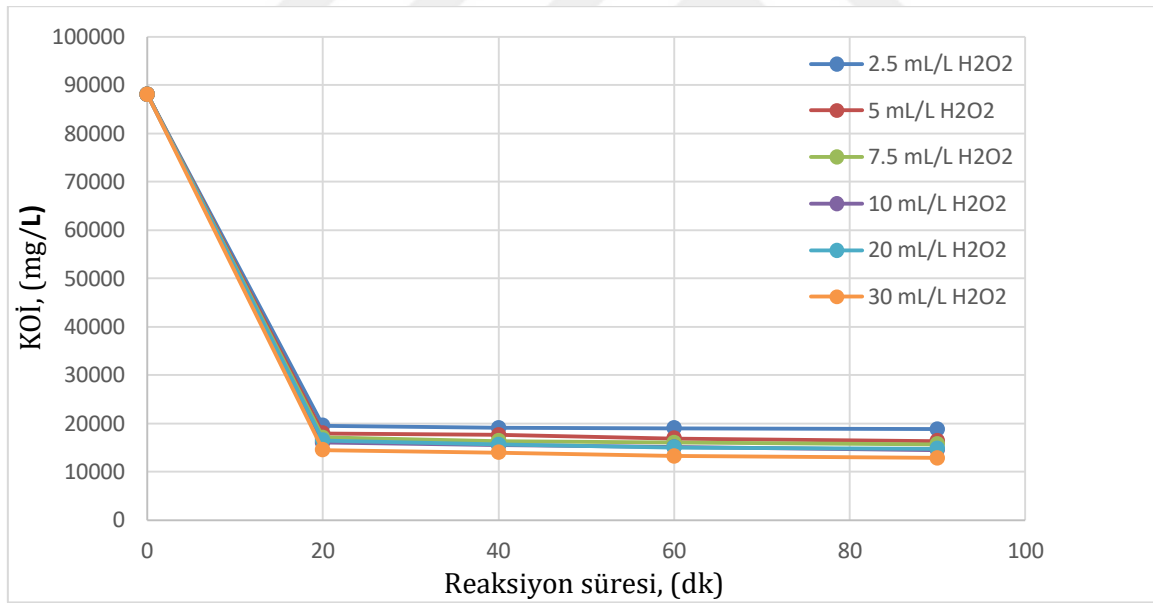
H₂O₂ konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimine etkisini incelemek için optimum pH değeri 3.5 ve optimum FeSO₄ konsantrasyonu 14.5 g/L sabit tutularak farklı H₂O₂ konsantrasyonları denenmiştir. 2.5-30 mL/L arasında değişen miktarlarda H₂O₂ eklemesi yapılmıştır. Giderim sonrasında KOİ ve renk değerleri aşağıda Tablo 4.5. ve Tablo 4.6.'da, sonuçlar ise Şekil 4.5. ve 4.6.'da grafiksel olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.5. H_2O_2 konsantrasyonunun çıkış KOİ değerlerive KOİ giderim verimi (pH=3.5, $FeSO_4 \cdot 7H_2O=14.5$ g/L, Reaksiyon süresi=90 dakika).

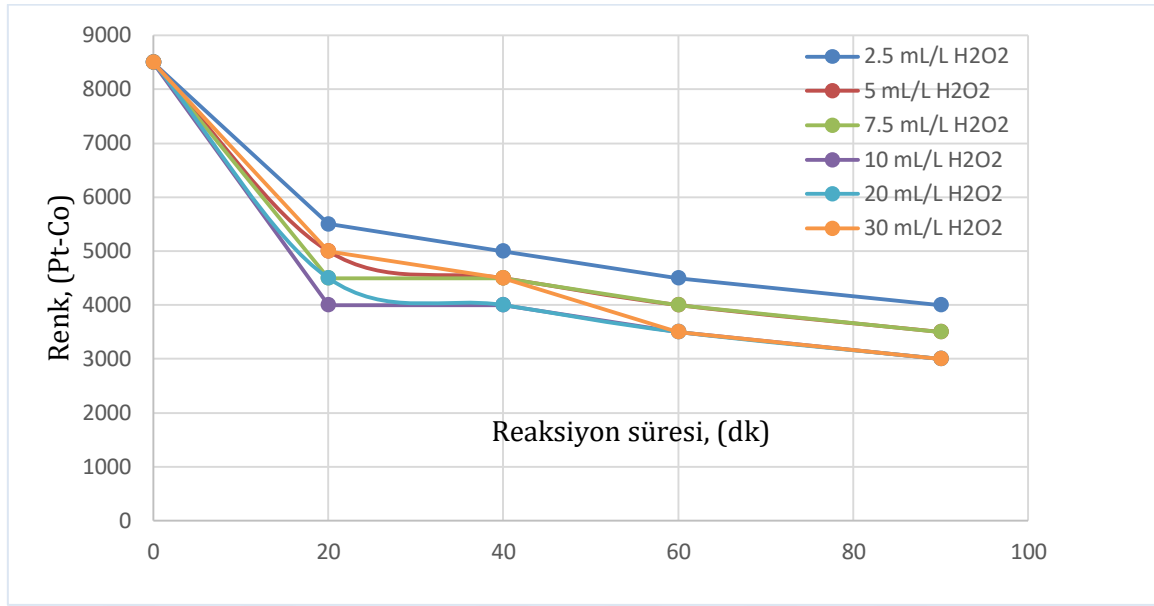
Kullanılan H_2O_2 (mL/L)	Ham atıksu KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)
2,5	88000	18800	78,6
5	88000	16320	81,5
7,5	88000	15680	82,2
10	88000	14490	83,5
20	88000	14720	83,2
30	88000	12800	85,4

Tablo 4.6. H_2O_2 konsantrasyonunun çıkış renk değerlerive renk giderim verimi (pH=3.5, $FeSO_4 \cdot 7H_2O=14.5$ g/L, Reaksiyon süresi=90 dakika).

Kullanılan H_2O_2 (mL/L)	Ham atıksu Renk (Pt-Co)	Çıkış renk (Pt-Co)	Renk giderim verimi (%)
2,5	8500	4000	52,9
5	8500	3500	58,9
7,5	8500	3500	58,9
10	8500	3000	64,7
20	8500	3000	64,7
30	8500	3000	64,7

**Şekil 4.5.** Kullanılan H_2O_2 miktarına göre çıkış KOİ değerleri.

Tablo 4.5.'de verilen değerler ve Şekil 4.5.'de görülen grafikte 88000 mg/L olan giriş atıksu KOİ'si yine ilk 20 dakika içerisinde ani düşüş göstererek, ilerleyen süreler sonunda 30 mL/L H_2O_2 konsantrasyon uygulaması altında 12800 mg/L seviyesine inmiştir.



Şekil 4.6. Kullanılan H₂O₂ miktarına göre çıkış renk değerleri.

Tablo 4.6. ve Şekil 4.6'daki sonuçlara göre renk gideriminde H₂O₂'in farklı konsantrasyonlarındaki uygulamaları KOİ giderimi ile yine paralellik göstermiş, ham atıksudaki 8500 Pt-Co değeri ilk 20 dakika içerisinde ani azalarak, renk giderim bazında 10 mL/L H₂O₂ konsantrasyonundan itibaren en düşük sonucu vermiştir. Hem KOİ hem de renk giderimi göz önüne alındığında, renk gideriminde 10 mL/L H₂O₂ uygulamasında en düşük sonucu vermesine rağmen, KOİ giderimi de göz önüne alındığında optimum değer olarak 30 mL/L H₂O₂ uygulaması kabul edilmiştir.

4.1.4. Reaksiyon Süresinin Renk ve KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisi

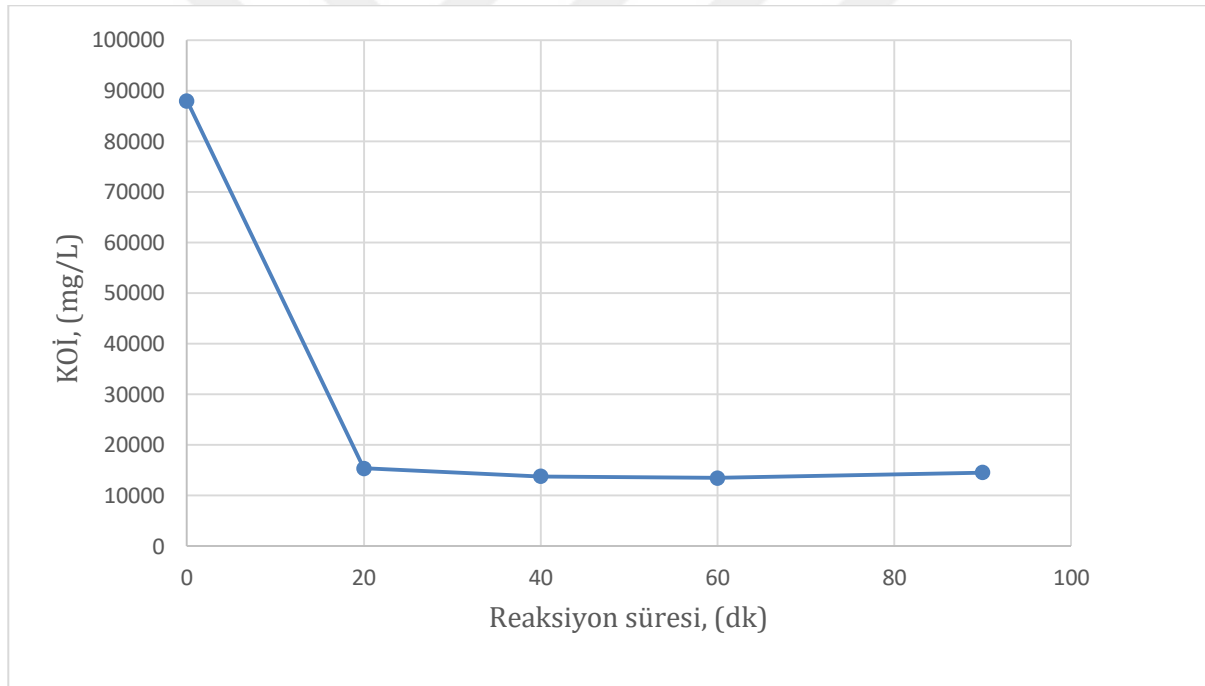
FeSO₄ konsantrasyonu ile gerçekleştirilen Kimyasal Fenton Prosesi için optimum pH, FeSO₄, H₂O₂ miktarları belirlenmiştir. pH 3.5'a getirilerek 14.5 g/L kullanılan FeSO₄ ve 5 dk 30 rpm de karıştırılmıştır. Sonra 30 mL/L H₂O₂ eklenerek 90 rpm de 20 dakikadan başlayarak ilerleyen dakikalara kadar numuneler alınmıştır. Giderim sonrasında KOİ ve renk giderim verimleri ve çıkış konsantrasyonları Tablo 4.7. ve 4.8.' de gösterilmiştir.

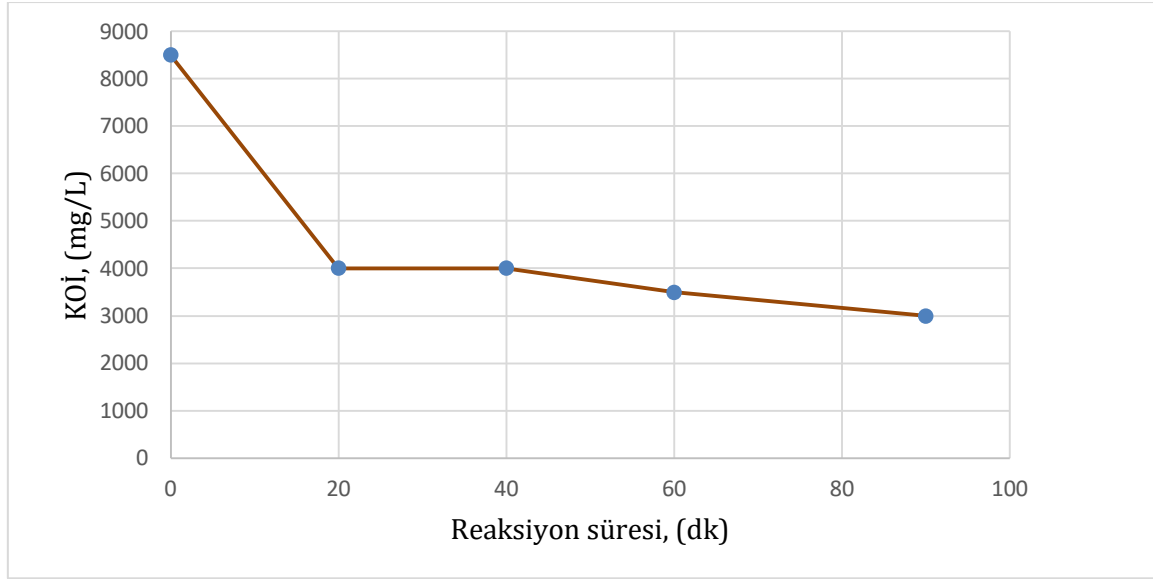
Tablo 4.7. Reaksiyon süresinin çıkış KOİ ve KOİ giderim verimi (pH=3,5, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ =14.5 g/L, H_2O_2 =30 mL/L).

Zaman (dk)	Ham atıksu KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)
20	88000	15360	82,5
40	88000	13760	84,4
60	88000	13440	84,7
90	88000	14490	83,5

Tablo 4.8. Reaksiyon süresinin çıkış renk ve renk giderim verimi (pH=3,5, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ =14.5 g/L, H_2O_2 =30 mL/L).

Zaman (dk)	Ham atıksu Renk (Pt-Co)	Çıkış renk (Pt-Co)	Renk giderim verimi (%)
20	8500	4000	52,9
40	8500	4000	52,9
60	8500	3500	58,9
90	8500	3000	64,7

**Şekil 4.7.** Reaksiyon süresine göre çıkış KOİ değerleri.



Şekil 4.8. Reaksiyon süresine göre çıkış renk değerleri.

Tablo 4.7. ve Şekil 4.7.'deki sonuçlara göre grafikte 88000 mg/L olan ham atıksu KOİ'sinde ilk 20 dakika içindeki ani düşüş sonunda ileriki sürelerde belirgin bir azalma görülmemiştir.

Şekil 4.8.'de verilen grafikler incelendiğinde, renk değeri 20 dakika içinde ani bir azalma göstermektedir. İleri işlem süreleri boyunca ölçüm değerleri yakın bir seyir izlemektedir. Bu nedenle, işlem süresinde tasarruf amacı ile optimum reaksiyon süresi olarak 20 dakika alınmıştır.

4.2. Ultrases Fenton Oksidasyon Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi

Ultrases Fenton oksidasyon prosesi ile hazırlanan zeytin karasuyun renk ve KOİ giderimi üzerine yapılan deneysel çalışmalar sonucunda aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.

4.2.1. H₂O₂ Konsantrasyonunun Renk ve KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisi

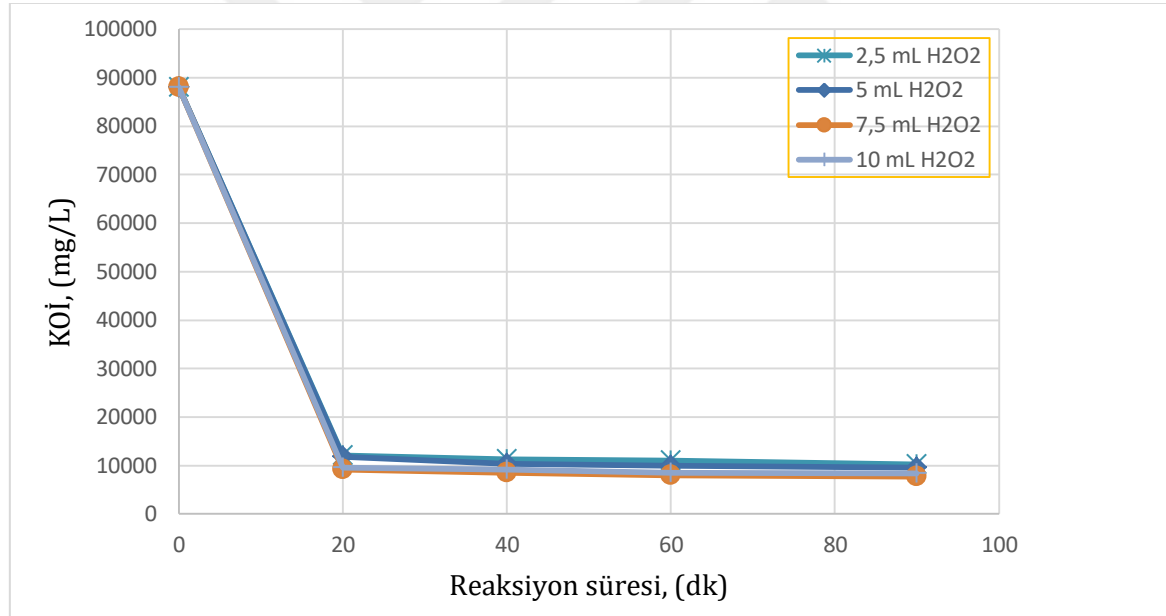
Ultrases Fenton prosesinde H₂O₂ konsantrasyonunun belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalarda, Kimyasal Fenton prosesinde belirlenen optimum pH değeri ve demir konsantrasyonu sabit tutularak gerçekleştirilmiş; H₂O₂ dozlaması ise Kimyasal Fenton işlemi için belirlenen optimum dozun altındaki miktarlarda denenmiştir. Bu doğrultuda Ultrases Fenton deney çalışmalarında 2.5-10 mL/L arasında değişen H₂O₂ konsantrasyonu denenmiştir. Elde edilen sonuçların ışığı altında, KOİ ve renk giderim değerleri Tablo 4.9. ve 4.10.'da, grafiksel gösterimi ise Şekil 4.9. ve 4.10.'da gösterilmiştir.

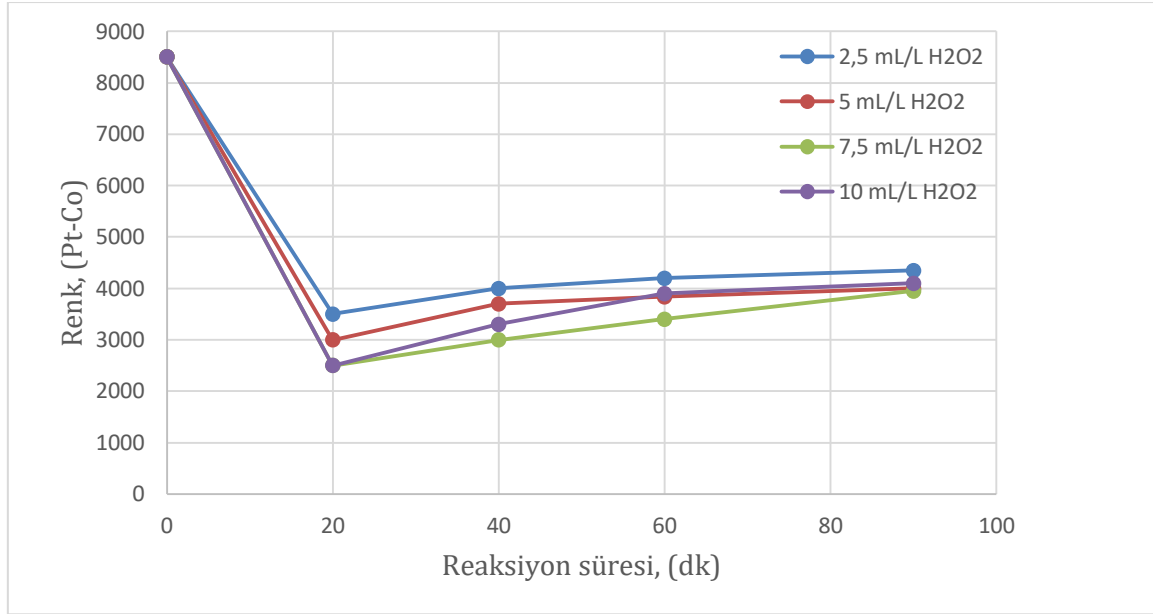
Tablo 4.9. H₂O₂ konsantrasyonuna göre çıkış KOİ ve KOİ giderim verimi (pH=3.5, FeSO₄.7H₂O=14.5 g/L, Reaksiyon süresi=20 dakika).

Kullanılan H ₂ O ₂ (mL/L)	Ham atıksu KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)
2,5	88000	10240	88,4
5	88000	9600	89,1
7,5	88000	7680	91,3
10	88000	8320	90,5

Tablo 4.10. H₂O₂ konsantrasyonuna göre çıkış renk ve renk giderim verimi (pH=3.5, FeSO₄.7H₂O=14.5 g/L, Reaksiyon süresi=20 dakika).

Kullanılan H ₂ O ₂ (mL/L)	Ham atıksu renk (Pt-Co)	Çıkış renk (Pt-Co)	Renk giderim verimi (%)
2,5	8500	3500	58,9
5	8500	3000	64,7
7,5	8500	2500	70,6
10	8500	2500	70,6

**Şekil 4.9.** Kullanılan H₂O₂ miktarına göre çıkış KOİ değerleri.



Şekil 4.10. Kullanılan H₂O₂ miktarına göre çıkış renk değerleri.

Tablo 4.9.'da verilen sonuçlar ve Şekil 4.9.'da görülen grafikte 88000 mg/L olan giriş ham atıksu KOİ'si 20 dakika sonunda ani bir azalış göstererek ileri işlem sürelerinde yakın değerlerin elde edildiği görülmüştür. Optimum H₂O₂ konsantrasyon değeri 20 dakika içerisinde olan 7.5 mL/L değeridir.

Tablo 4.10. ve Şekil 4.10.'daki grafikte görüldüğü gibi ham atıksuyun renk değeri 8500 Pt-Co iken giderimin çoğu ilk 20 dakika içerisinde gerçekleşmiş olup, daha sonraki işlem sürelerinde birbirine yakın değerler göstermiştir. En iyi renk giderimi 7.5 mL/L olan H₂O₂ konsantrasyon değerinde elde edilmiştir.

Zeytin karasuyu üzerinde, atıksuların gideriminde kullanılan yöntemlerinden biri olan ileri oksidasyon süreçlerinden, Kimyasal Fenton uygulaması ve buna ek olarak son zamanlarda kullanılmaya başlanılan yenilikçi yöntemlerden biri olan Ultrases uygulaması çalışılmıştır.

Kimyasal Fenton uygulamasında kullanılan, demir iyonu (FeSO₄·7H₂O) renk gideriminde önemli bir parametreye sahiptir. Demir iyonu ilavesinden sonra daha fazla demir iyonu ·OH radikalleri ile tepkimeye girer. ·OH radikalleri ve Fe²⁺'nin tekrar birleşmesine neden olur. Bu nedenle KOİ giderim verimi azalır. Hem de spektrofotometrik okumalarda girişim yaparak renk gideriminin azalmasına neden olur. H₂O₂ konsantrasyonu ilavesinde ise, ortamdaki ·OH radikallerinin miktarı artmakta ve sonuç renk giderimini de etkilemektedir. H₂O₂, hidroksil radikalleri ile tepkimeye girerek, (·HO₂) hidroperoksil radikali dediğimiz, hidroksile göre daha az reaktif oluşturmaktadır. Dolayısıyla atıksuyun verimi de olumsuz olarak etkilenir.

Ultrases Fenton uygulamasında, ·OH radikalleri oluşturulmaktadır. Ortamdaki fazla H₂O₂ konsantrasyonu ile elde edilen ·OH radikalleri yeniden bağlanır. H₂O₂ 'in radikal oksitleme etkisi meydana gelir. Bu nedenle oluşan ve daha az reaktif olan hidroperoksil radikali (·HO₂) renk

giderim veriminin azalmasına yol açar. Bu durumda uzun süren Ultrasonik işlem sonucu ortamda $\cdot\text{OH}$ radikali konsantrasyonu artmıştır. H_2O_2 miktarında optimum değere ulaşana kadar Fe^{2+} ile birleşmiştir. Fakat $\cdot\text{OH}$ radikali konsantrasyonu arttıkça bağlanacak Fe^{2+} bulamayıp kalıntı bırakmış olacağını düşünerek MnO_4 eklemesi yapılmış olup, en az H_2O_2 kalıntısı ile renk ve KOI 'nin artmasına neden olmuştur.

Sonuç olarak, Kimyasal Fenton uygulamasında 30 mL/L olan H_2O_2 konsantrasyonu, Ultrases Fenton oksidasyon işleminde oluşan titreşim, basınç ve sıcaklık ile etkileşim göstererek 7.5 mL/L'ye düşürülmüştür.

Giderim sonucu elde edilen değerler Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği kapsamında, çıkış atıksuyu değerleri sağlamamaktadır. Ancak bu çalışmada iyi giderim verimleri sağlanmıştır [8] .



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Zeytin endüstrilerinden çıkan atıksular çoğu yerde arıtılmadan deşarj edildiği için çevre sorunlarına neden olmaktadır. Organik kirlilik yükü oldukça yüksek olan karasuyun zeytinyağı üretim tesisleri yakınlarında bir alıcı ortama verilmesi durumunda organik kirlilik yükünün dışında, sıvı atığın asidik karaktere sahip olması ve tuzluluk düzeyini gösteren elektrik iletkenliğinin de yüksek olması nedeniyle verilen alıcı ortamdaki canlı hayatına da olumsuz etkileri olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, ülkemizin zeytinyağı üretiminin yoğun olduğu bölgelerinde büyük kirlilik baskısı oluşmaktadır.

Zeytinyağı fabrikalarından çıkan bu sıvı atıklar uygun arıtma işlemlerinden geçirildikten sonra atık yükü alıcı ortama uygun normlara düşürülerek deşarj edilebilir ya da sistem içerisine geri kullanılabilir. Ancak zeytin karasuyu gibi kirlilik yükleri dirençli olan bu atıksuların organik yüklerinin düşürülmesi amacına yönelik pek çok arıtma teknolojileri araştırılmaktadır.

Bu çalışmada, Mersin'in Tarsus ilçesi sınırları içinde faaliyet gösteren bir zeytinyağı üretimi tesisine ait atıksuyun bir ileri oksidasyon prosesi uygulaması olan Kimyasal Fenton prosesinin modifikasyonu olan Ultrases Fenton prosesi ile arıtılma olanakları araştırılmıştır.

Bu ultrasonik işlem ile Kimyasal Fenton prosesinin kombinasyonu olan bu yöntemde, Kimyasal Fenton reaksiyonları için gerekli olan ve H_2O_2 ilave ile kimyasal olarak üretilen $\cdot OH$ radikallerinin, alternatif olarak Ultrases işlemi esnasında kavitasyon ile sudan üretiliyor olması, bu kombinasyonun denenmesi fikrini oluşturmuştur. Böylece Ultrases işlemi birlikteliği ile gerçekleştirilen Kimyasal Fenton reaksiyonları için gerekli olan $\cdot OH$ radikallerinin bir kısmı, Ultrases işlemi sırasında sudan üretilerek eklenen H_2O_2 yerine kısmen ikame dirmiştir.

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda, arıtma derecesi atıksudaki kirlilik yükünün göstergesi olan giriş ve çıkış sularındaki $KOİ$ ve renk parametrelerinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Optimum deney koşullarının belirlenmesinde; pH, eklenecek demir iyonu ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ve H_2O_2 konsantrasyonları ve reaksiyon süresi deney parametreleri olarak incelenmiştir.

Kimyasal Fenton reaksiyonlarında optimum pH değeri 3.5 olarak belirlenmiş. Bu değer Ultrases Fenton prosesi için de uygulanmıştır.

Kimyasal Fenton reaksiyonları için bir diğer parametre olan demir konsantrasyonunda optimum değer 14.5 g/L Fe^{+2} olarak belirlenmiştir. Bu değer Ultrases Fenton prosesi için de uygulanmıştır.

Kimyasal Fenton reaksiyonu için gerekli olan optimum H_2O_2 konsantrasyonu 30 mL/L H_2O_2 olarak belirlenmiştir. Ultrases Fenton prosesinde gerekli H_2O_2 dozu 7.5 mL/L seviyesine düşmüştür. Aradaki farkın, H_2O_2 reaksiyonu sonucu üretilen $\cdot OH$ radikallerinin bir miktarının

Ultrases işlemi sırasında suyun kavitasyonu sırasında üretilen $\cdot\text{OH}$ radikalleri tarafından karşılandığı düşünülmektedir.

Hem Kimyasal hem de Ultrases Fenton reaksiyonları için optimum reaksiyon süresi olarak 20 dakika bulunmuştur.

Kimyasal Fenton prosesi için optimum koşullar altında KOİ ve renk giderim verimleri 20. dakika sonunda sırasıyla %82.5 ve %52,9; Ultrases Fenton prosesi için ise %91.3 ve %70.6 olarak bulunmuştur.

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, Ultrases Fenton prosesi ile zeytin karasuyundan KOİ ve renk gideriminde Kimyasal Fenton prosesine göre daha az H_2O_2 kullanarak daha yüksek verim elde edilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1]. Evcil, H. (2005). *Pretreatment of olive oil mill wastewater*. Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- [2]. Oktav, E. (2001). Zeytinyağı üretimi atıklarının değerlendirilmesi. *Ulusal Katı Atık Kongresi, bildiriler kitabı* içinde, (ss. 23-31). İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi
- [3]. Tezcan Ün, U., Ugur, S., Koparal, A.S., Bakır Ogutveren, Ü. (2005). Yüksek KOİ içeren (97000 mg/L) zeytinyağı atıksuyunun elektrokimyasal yöntemle arıtılabilirliğinin incelenmesi, 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 256-263, İstanbul.
- [4]. McNamara J C., Anastasiou C C., O'Flaherty V., Mitchell R. (2008). Bioremediation of olive mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61, 127-134.
- [5]. Niaounakis M., Halvadakis C. P. (2006). Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey. Elsevier, 517.
- [6]. Martins F., Gomes-Laranjo J., Amaral C., Almeida J., Peixoto F. (2008). Evaluation of olive oil mill wastewaters acute toxicity: A study on the mitochondrial bioenergetics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 69, 480-487.
- [7]. Jaouani A., Sayadi S., Vanthournhout M., Penninckx M. (2003). Potent fungi for decolourisation of olive oil mill wastewaters. *Enzyme and Microbial Technology*, 33, 802-809.
- [8]. Anonim. Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Su Kirliliği ve Kontrol Yönetmeliği Tablo 2.1. : Sektör: Gıda Sanayi
- [9]. Şengül, F., Özer, A., Çokay, E., Oktav, E., Evcil, H. (2003). Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi, İzmir.
- [10]. Sekerratt G., Ammar E. (1999). *The application of redbed treatment technology to the treatment of effluents from olive oil mills*. Final report, 1999, Project number:066599003ZH010, Staffordshire University, center for environmental technology, UK.
- [11]. Şengül, F. (1991). Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması, Bölüm 8, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- [12]. Karakaya, A. (2011). *Zeytinyağı fabrikası sıvı atığının rhodotorula glutinis ve debaryomyces hansenii mayaları ile biyoarıtımının incelenmesi*. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü, Ankara.
- [13]. Al-Malah, K., Azzam, O.J., Abu-Lail, N.I. (2000). Olive mill Effluent (OME) wastewater posttreatment using activated clay. *Separation and Purification Technology*, Vol 20, 225-234.
- [14]. Aktaş, E., Imre, S., Ersoy, L. (2001). Characterization and lime treatment of olive oil mill wastewater. *Water Research*, 35 (9), 2336-2340.
- [15]. Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F.İ., Frades, J., Alvarez, P., Gimeno, O. (1999). 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 Research*, Vol.33, 723-732.

- [16]. Rozzi, A., Malpei, F. (1996). Treatment and disposal of olive mill effluents. *Int. Biodeter. Biodeg.* 38, 135-144.
- [17]. Kestioglu, K. (1992). Tekstil çıkış sularında adsorblma tekniği ile renk giderimi. İTÜ . 3.Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 74-85.
- [18]. Kılıç, M.Y., Kaya, G., Kestioglu, K. (2009). Kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri ile zeytin karasuyunun arıtımına yönelik bir envanter çalışması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14 (2).
- [19]. Hamdi, M. (1991). Effects of agitation and pretreatment on the batch anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, Vol.36, 173-178.
- [20]. Ammary, B.Y. (2005). Treatment of olive mill wastewater using anaerobic sequencing batch reactor. *Desalination* 177:157-165.
- [21]. Spetch, M.L., Cheng, K., MacDonald, S. E. (1996). Learning the configurstion of s landmark array, I: Touch-screen studies with pigeons and humans. *Journal of Comparative Psychology*, 110, 55-68.
- [22]. Neyens, E., and Baeyens, J. (2003). A rewiev of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, B98 33-50.
- [23]. Kang, Y.W., Hwang, K.Y. (2000). Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water research*, 34 (10), 2786-2790.
- [24]. Üstün, G.E. (2006). *Bursa Organize Sanayi Bölgesi atıksu arıtma tesisi çıkış sularının geri kazanılabilirliğinin karşılaştırılması*. Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [25]. Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O. and Frades, J. (2001). Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (4), 1873-1880.
- [26]. Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., and Yoon, J. (2004). Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*, (9), 2110-2118.
- [27]. Alaton, İ.A., ve Gürses, F. (2004). Penisilin prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun Fenton-benzeri ve Foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, (1), 11-16.
- [28]. Acarbacan, Ş. (2002). *Reaktif boyar maddeleri içeren atıksuların Fenton prosesi ile renk giderimi*. Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- [29]. Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S., S., Balta, T., H., Ceribas, I., H., Sanin, F., D., Dilek, F., B. ve Yetiş, Ü. (2005). Use of Fenton oxidation tı improve biodegradability of a Pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, volume 136 (issue 2), pages 258-265.
- [30]. Huang Y.H., Chen C.C., Huang G.H., and Chou S.S. (2001). Comparison of a Novel ElectroFenton Method with Fenton's Reeagent in Treating a Highly Contaminated Wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 43 (2), 1724.
- [31]. Lau I.W.C., Wang P., and Fang H.H.P. (2001). Organic Removal of Anaerobically treated Leachate by fenton Coagulation. *Journal of Environmentel Engineering*, 666-669.

- [32]. Tezcan, H. (2010). *Zeytinyağı Atıksularının Fenton Prosesi ile Arıtılması*. Yüksek Lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- [33]. Meriç, S., Kaptan, D., Ölmez, T. (2004). Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere*, 54, 435-441.
- [34]. Aydın, A.F. (2002). *Afyon alkoloidleri endüstrisi atıksularının biyolojik prosesler ve fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı*. Doktora tezi, İTÜ, İstanbul.
- [35]. Bousla, C., Samar, M.E., Ismail, F. (2010). Degradation of methyl violet 6b dye by the Fenton process, *Desalination*, 254 (1-3), 35-41.
- [36]. Sun Jian-Hui, Sun Sheng-Peng, Wang Guo-Liang ve Qiao Li-Ping. (2007). Degradation of azo dye amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, 74, 647-652.
- [37]. Argun, Y.A. (2012). *Reaktif mavi 114 boyasının Fenton prosesi ile giderimi*. Yüksek lisans tezi, Aksaray Üniversitesi, Aksaray.
- [38]. Kim, T., Yang, C., Kim, J. (2004). Comparison of disperse and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 112, (1-2), 95-103.
- [39]. Lin, S.H., Lo, C.C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Wat.Res.*, 31 (8), 2050-2056.
- [40]. Kang, S., Liao, C., Chen, M. (2002). Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, 46, 923-928.
- [41]. Lin, S.H., Chan, H.Y., Leu, H.G. (2000). Treatment of wastewater effluent from an industrial park for agricultural irrigation. *Desalination*, 128, 257-267.
- [42]. Mason, T. J. ve Lorimer, J. P. (1988). *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*. Ellis Harwood Ltd., New York.
- [43]. Suslick, K. S., (1989). The chemical effects of ultrasound. *Scientific Am.*, Vol. February, pp. 80-86.
- [44]. Ince, N.H., Tezcanlı G., Belen R.K., Apikyan I.G. (2001). Ultrasound as A Catalyzer of Aqueous Reaction Systems: The State of Art and Environmental Applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, 3, 167-176.
- [45]. Manu B. Chaudhari S. (2003). Decolorization of Indigo and Azo Dyes in Semicontinuous Reactors with Long Hydraulic Retention Time. *Process Biochemistry*, 38, 1213-1221.
- [46]. Mason, T. J. ve Lorimer, J. P. (2003). *Applied Sonochemistry*. Wiley VCH., New York.
- [47]. Özdemir C., Öden M.K., Şahinkaya S., Kalipçi E. (2011). Color removal from Synthetic Textile Wastewater by Sono-Fenton Process. *CLEAN- Soil, Air, Water*, 39 (1), 60-67.
- [48]. Özdemir C., Öden M.K., Şahinkaya S., Güçlü. (2011). *The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI reactive orange 127*. *Coloration Technology*, 127 (4), 268-273.

[49]. Song L.Y., Li J.T., Chen H. (2009). Degradation of C.I. acid red 88 aqueous solution by combination of Fenton's and Ultrasound irradiation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(4), 578-583.

[50]. Zhang, H., Duan, L., Zhang, Y. and Wu, F. (2005). *Dye and pigments*, 65, 39-43.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şirin Nur ÇAM

Doğum Tarihi :22.07.1991

E mail : sirinnurcam@gmail.com

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2010-2014
Yüksek Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2015-2017