

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKRODALGADA AKTİVE EDİLEN PERSÜLFAT İLE
ZEYTİN KARASUYUNUN KİMYASAL OKSİDASYONU

HATİCE KÜBRA KAYAPINAR CİCİGÜN

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKRODALGADA AKTİVE EDİLEN PERSÜLFAT İLE
ZEYTİN KARASUYUNUN KİMYASAL OKSİDASYONU

HATİCE KÜBRA KAYAPINAR CİCİGÜN

Prof.Dr. Nevim GENÇ
Danışman, Kocaeli Üniv.
Doç.Dr. İsmail ÖZBAY
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.
Prof.Dr. Mahir İNCE
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniv.



Tezin Savunulduğu Tarih: 04.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum bu tez çalışması tüm bilgi ve tecrübelerini esirgmeden hoşgörü ile benimle paylaşan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Nevim GENÇ'in desteği ile tamamlandı. Değerli hocama bir tez danışmanı olmaktan öte, lisans ve yüksek lisans eğitimlerim süreçlerinde gerek akademik anlamda gerekse manevi anlamda tüm deneyimlerini paylaştığı, değerli zamanını ayırmaktan kaçınmayarak her zaman arkadaş gibi yaklaştığı, bana güvendiği ve inandığı için tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her aşamasında yer alan ve desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Elif DURNA'ya, çalışmam süresince Toplam Organik Karbon (TOK) deneylerimi yapabilmem için TOK cihazını kullanmama izin veren ve değerli bilgilerini benimle paylaşan sayın hocam Doç. Dr. Erhan GENGEÇ'e, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen tüm değerli arkadaşlarıma ve izin kullanımlarımdaki anlayışından ötürü işverenim ASM ARITMA SİSTEMLERİ MAK. İML. VE İNŞ. SAN. TİC. LTD. ŞTİ.'ne teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında yanımda olan, bana güvenen, güç veren ve maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili anneme, kardeşime ve eşime sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz – 2019

Hatice Kübra KAYAPINAR CİCİGÜN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	viii
GİRİŞ	1
1. ZEYTİN KARASUYU	3
1.1. Zeytinyağı Üretim Prosesleri	4
1.1.1 Kesikli üretim yöntemi (Geleneksel presleme prosesi)	4
1.1.2. Sürekli üretim yöntemi (Santrifüj prosesi)	4
1.2. Zeytinyağı Üretim Proseslerinin Kıyaslanması	5
1.3. Atıksu Karakterizasyonu.....	6
1.4. Arıtma Yöntemleri	7
1.4.1. Fiziksel arıtma yöntemleri	8
1.4.2. Kimyasal ve fizikokimyasal arıtma yöntemleri	10
1.4.3. Biyolojik arıtma yöntemleri	13
1.4.3.1. Aerobik arıtım yöntemleri	14
1.4.3.2. Anaerobik arıtım yöntemleri	14
1.4.4. İleri arıtma yöntemleri	18
1.4.4.1. İleri oksidasyon prosesleri.....	18
1.4.4.2. Elektrokimyasal yöntemler.....	19
1.4.4.3. Membran prosesler	22
2. MİKRODALGA VE SÜLFAT RADİKALLERİ İLE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	24
2.1. Mikrodalga Işıma	24
2.1.1. Atıksu arıtımında mikrodalga	25
2.2. Radikal Oluşumuna Dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri.....	27
2.2.1. Hidroksil radikalleri ile ileri oksidasyon	27
2.2.2. Sülfat radikalleri ile ileri oksidasyon	27
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	29
3.1. Atıksu Temini	29
3.2. Atıksu Karakterizasyonu.....	29
3.3. Reaktif ve Ekipmanlar	30
3.4. İşlemler ve Yöntemler.....	30
3.4.1. Aşama-I: KOİ ve renk giderim üzerine mikrodalga'nın, persülfatın ve mikrodalgada aktive edilmiş persülfatın etkisi	31
3.4.1.1. Mikrodalga'nın KOİ ve renk giderimine tek başına etkisi	31
3.4.1.2. Persülfatın KOİ ve renk giderimine tek başına etkisi.....	32
3.4.1.3. Mikrodalgada aktive edilmiş persülfatın KOİ ve renk giderimine etkisi	32

3.4.2. Aşama-II: Box-Behnken deneysel tasarım modelinin deney sonuçlarına uygulanması.....	35
3.4.2.1. Bağımsız değişkenlerin optimizasyonu ve deney tasarımı	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Atıksu Karakterizasyonu.....	37
4.2. Aşama-I Uygulamaları Sonuçları	37
4.2.1. İşletme parametrelerinin KOİ ve renk giderim üzerine etkisi	38
4.2.1.1. Oksidasyon süresinin etkisinin değerlendirilmesi	38
4.2.1.2. Persülfat anyon konsantrasyonunun etkisinin değerlendirilmesi	40
4.2.1.3. Mikrodalga gücünün etkisinin değerlendirilmesi.....	41
4.2.1.4. Ham su başlangıç pH değeri etkisinin değerlendirilmesi.....	42
4.3. Aşama-II Modelleme ve Optimizasyon Çalışmaları.....	44
4.3.1. Varyans analizleri (ANOVA)	44
4.3.2. Üç boyutlu yüzey grafikleriyle faktör etkisinin analizi	50
4.3.3. Optimizasyon ve doğrulama	52
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	56
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	63
ÖZGEÇMİŞ	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Kesikli üretim yöntemi akım şeması.....	4
Şekil 1.2.	İki fazlı üretim yöntemi akım şeması.....	5
Şekil 1.3.	Üç fazlı üretim yönteminin akım şeması.....	5
Şekil 2.1.	Elektromanyetik spektrum	24
Şekil 2.2.	Mikrodalga ve geleneksel ısınmada ısının izlediği yön ve ısı dağılımı.....	25
Şekil 2.3.	Persülfat anyonundan sülfat oksidanı eldesi	28
Şekil 3.1.	Deneysel Plan.....	30
Şekil 4.1.	PS, MW ve PS+MW proseslerin KOİ giderim verimleri	38
Şekil 4.2.	Farklı oksidasyon süresi uygulanan zeytin karasuyu numuneleri.....	39
Şekil 4.3.	Farklı oksidasyon sürelerindeki KOİ, renk ve maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk giderim verimleri	39
Şekil 4.4.	Farklı persülfat anyon konsantrasyonları uygulanan zeytin karasuyu numuneleri	40
Şekil 4.5.	Farklı persülfat anyon konsantrasyonlarında KOİ, renk ve maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk giderim verimleri	41
Şekil 4.6.	Farklı mikrodalga güçleri uygulanan zeytin karasuyu numuneleri.....	41
Şekil 4.7.	Farklı mikrodalga gücünde KOİ, renk ve maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk giderim verimleri	42
Şekil 4.8.	Farklı başlangıç pH değerleri uygulanan zeytin karasuyu numuneleri.....	43
Şekil 4.9.	Farklı başlangıç pH değerlerinde KOİ, renk ve maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk giderim verimleri.....	43
Şekil 4.10.	Her yanıt için modelin öngördüğü değerlere karşı gerçek değerler	49
Şekil 4.11.	Değişkenlerin yanıtlar üzerindeki etkilerinin üç boyutlu grafikleri.....	51
Şekil 4.12.	Ham zeytin karasuyu ve mikrodalga destekli persülfat oksidasyonu sonucu arıtılan karasu numunelerinin karşılaştırma.....	54

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Gıda sanayi (Zeytinyağı ve sabun üretimi, katı yağ rafinasyonu) atıksularının alıcı ortam deşarj standartları	3
Tablo 1.2. Zeytinyağı üretiminde kullanılan yöntemlerin karakteristik özellikleri.....	6
Tablo 1.3. Karasuyun karakteristik özellikleri	7
Tablo 1.4. Karasuyun fiziksel yöntemlerle arıtımı ve sonuçları.....	9
Tablo 1.5. Karasuyun kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerle arıtımı ve sonuçlar	11
Tablo 1.6. Karasuyun biyolojik yöntemlerle arıtımı ve sonuçları	16
Tablo 1.7. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri	18
Tablo 1.8. Karasuyun ileri oksidasyon prosesleriyle arıtımı ve sonuçları.....	20
Tablo 1.9. Karasuyun elektrokimyasal yöntemlerle arıtımı ve sonuçları.....	21
Tablo 1.10. Karasuyun membran proseslerle arıtımı ve sonuçları.....	23
Tablo 3.1. Karakterizasyonda kullanılan metotlar, cihazlar ve seyreltme oranları	29
Tablo 3.2. Tek başına mikrodalga uygulama süreleri	31
Tablo 3.3. Tek başına persülfat uygulama süreleri.....	32
Tablo 3.4. Uygulan oksidasyon süreleri	33
Tablo 3.5. Uygulanan persülfat anyon konsantrasyonları	33
Tablo 3.6. Uygulanan mikrodalga güçleri	34
Tablo 3.7. Uygulanan başlangıç pH değerleri	34
Tablo 3.8. Bağımsız parametreler ve değer aralıkları	35
Tablo 3.9. Bağımsız değişkenler ve seviyeleri	35
Tablo 4.1. Karasuyun karakterizasyonu	37
Tablo 4.2. Deneysel tasarım ve yanıt parametrelerinin sonuçları	45
Tablo 4.3. Her değişken için F, P ve LF-F değerleri ve bunların ANOVA analizinden etkileşimleri	46
Tablo 4.4. Yanıtlar için uygun istatistikler	48
Tablo 4.5. Optimizasyon deneyi sonuçları	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Amper
abs	: absorbans
eV	: Elektron Potansiyeli
GHz	: Gigahertz
Hz	: Hertz
mA	: miliamper
MHz	: Megahertz
MPa	: Megapascal
nm	: nanometre
T	: Sıcaklık, (°C)
V	: Volt
W	: Watt
μS	: Mikrosiemens

Kısaltmalar

AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ ₅	: 5 Günlük Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BBD	: Box-Behnken Design (Box-Behnken Deney Tasarımı)
Ir	: İridyum
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	: Mikrofiltrasyon
MW	: Mikrodalga
N	: Azot
NF	: Nanofiltrasyon
P	: Fosfor
ppm	: Parts per million (Milyonda Bir)
PS	: Persülfat
Pt-Co	: Platin – Kobalt
rpm	: Revolutions Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
RSM	: Response Surface Methodology (Yüzey Yanıt Modellemesi)
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
T	: Toplam
Ti	: Titanyum
Ta	: Tantal
TO	: Ters Osmoz
TOK	: Toplam Organik Karbon
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
UASB	: Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Yukarı Akışlı Çamur Yatak)
UAF	: Upflow Anaerobic Filter (Yukarı Akışlı Filtre)
UF	: Ultrafiltrasyon
UV	: Ultraviyole

MİKRODALGADA AKTİVE EDİLEN PERSÜLFAT İLE ZEYTİN KARASUYUNUN KİMYASAL OKSİDASYONU

ÖZET

Zeytin karasuyu içeriğinde bulunan yüksek organik madde ve kompleks bileşenler nedeniyle arıtımı oldukça zor bir atıksudur. Bu inatçı yapıdaki atıksu biyolojik olarak zor ayrılmakta, çevresel açıdan potansiyel bir tehdit oluşturmaktadır. Bu çalışmada, zeytin karasuyunun mikrodalgada aktive edilen persülfat ile kimyasal oksidasyonu incelenmiştir. Oksidasyonda etki olan parametreler; oksidasyon süresi, persülfat anyon konsantrasyonu, mikrodalga gücü ve başlangıç pH'ı olarak dikkate alınmıştır. Bu parametrelerin; organik madde giderimi, renk giderimi ve işletme maliyeti üzerindeki etkisinin belirlenmesinde yüzey yanıt modellemesi ile birleştirilen Box-Behnken Deney tasarımı uygulanmıştır. Optimizasyon yüksek arıtım verimliliği ve düşük işletme maliyetini aynı anda sağlayacak şartların belirlenmesi için yapılmıştır. Model ile öngörülen en iyi koşullar 23,58 dakika oksidasyon süresi, 266 g/L persülfat anyon konsantrasyonu, 567 W gücü ve başlangıç pH'ı 2 değerleri olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullardaki gerçek değerler olarak %63,38 oranında KOİ giderimi, %94,85 oranında renk (Pt-Co) giderimi elde edilmiştir ve işletme maliyeti ise 0,0633 Euro/g giderilen TOK olarak bulunmuştur. Ayrıca biyolojik parçalabilirliğin en iyi göstergesi olarak kabul edilen BOİ₅/KOİ oranı, bu optimum şartların uygulanması ile 0,144'ten 0,285'e yükseltilmiştir. ANOVA analiziyle yüksek arıtım verimliliğinde ve düşük işletme maliyetinde işletme parametrelerinin etkisi belirlenmiştir ve çalışma parametrelerinin bireysel ve etkileşimli etkilerini değerlendirilmiştir. KOİ için oksidasyon süresi> güç> PS> pH olduğu, renk için PS> oksidasyon süresi> güç> pH olduğu ve işletme maliyeti için pH> PS> oksidasyon süresi>güç olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar yaklaşık 3 g persülfat kullanılarak 1 g KOİ'nin uzaklaştırıldığını ve biyoparçalanabilirliğinin 2 kat arttığını göstermiştir. Ancak ulaşılmış olan kirlilik konsantrasyonları hala çok yüksek değerlerdedir, arıtılan su Türkiye'deki yüzey suyuna deşarj standartlarını sağlayamadığı için bu prosesin geleneksel arıtma ünitesine entegre edilmesi önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Box-Behnken Tasarımı, Mikrodalga Işıma, Persülfat İle Kimyasal Oksidasyon, Yüzey Yanıt Modellemesi, Zeytin Karasuyu.

TREATMENT OF OLIVE MILL WASTE WATER BY MICROWAVE ENHANCED PERSULFATE OXIDATION

ABSTRACT

Olive mill wastewater is a very difficult wastewater to treat due to high organic matter and complex components. This stubborn wastewater is difficult to biodegrade and it is a potential environmental threat. In this study, oxidation of oil mill wastewater by microwave-activated persulfate was investigated. Parameters affecting oxidation; oxidation time, persulfate anion concentration, microwave power and initial pH were considered. Box-Behnken Design (BBD) combined with Response Surface Methodology (RSM) was applied to investigate the simultaneous effects of oxidation time, persulfate (PS) anion concentration, microwave power and initial pH uptake on organic matter and colour removal and operating cost. The optimization was carried out to determine the conditions that would ensure high treatment options and low operating costs simultaneously. The best conditions predicted by the model were determined as oxidation time of 23.58 minutes, persulfate anion concentration of 266 g / L, 567 W power and initial pH 2 values. At these optimal conditions, COD removal of %63.38, color (Pt-Co) removal of %94.85 and operating cost of 0.0633 Euro/g TOC removal were found. Also, the biodegradability of OMW by applied oxidation process, as BOD₅/COD ratio, was increased from 0.144 to 0.285. The ANOVA analysis determined the effect of operating parameters on high treatment efficiency and low operating costs and evaluated the individual and interactive effects of the operating parameters. Analysis showed that the predicted order of the significance is oxidation time>power>PS>pH for COD, PS>oxidation time>power>pH for color, pH>PS>oxidation time>power for operating cost. Results showed that in alone microwave-activated PS oxidation process, 1 g of COD was removed and biodegradability increased by 2 times using approximately 3 g PS. However, the pollution concentrations reached are still very high, this process can not provide treated water discharge standards for surface water in Turkey be integrated into conventional treatment units is proposed.

Keywords: Box-Behnken Design, Microwave Heating, Chemical Oxidation with Persulphate, Response Surface Modeling, Olive Mill Wastewater.

GİRİŞ

Zeytin meyvesi Akdeniz ülkeleri için önemli bir semboldür. Tüm dünyada 900 milyon zeytin ağacının %98' i ülkemizin de için de yer aldığı Akdeniz ülkeleri sınırları içerisinde yetişmektedir [1]. Genellikle sofralık zeytin ve zeytinyağ nihai ürünleri olarak karşımıza çıkmaktadır.

Önemli endüstriyel aktivitelerden biri olan zeytinyağı üretimi mevsimlik bir sektör olmakla birlikte zeytin ağaçlarının bir yıl meyve verip, ertesi yıl hiç meyve vermemesi ya da çok az meyve vermesi nedeniyle üretim miktarında dalgalanmaların olduğu bir sektördür. Günümüzde sağlıklı ve dengeli beslenme alışkanlıkları uzun yaşama olan ilgiyi artırmıştır ve bunun sonu olarak da insanların zeytin ve zeytinyağı tüketimini arttırmıştır. Bu durum üretici ülkeler için ekonomik ve sosyal açıdan önemli olmakla birlikte, tarım sektörü için de rekabet gücü doğurmuştur. Ülkemiz Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verileri de dikkate alındığında zeytin yetiştiriciliğin artmakta olduğunu görmekteyiz [1,2].

Zeytinyağı üretimi sırasında bir yan ürün olarak zeytin karasuyu açığa çıkmaktadır. Karasu yapısal olarak yüksek miktarda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) içermekle birlikte yüksek oranda parçalanmaya dayanıklı fenolik bileşikler ve beraberinde polisakkaridler, lipitler, proteinler ve aromatik moleküller içermektedir. Ayrıca karasu kompozisyonu; zeytinin olgunluğuna, türüne, üretildiği bölgeye, hasat edilme zamanına, iklimsel şartlara, üretim miktarına ve teknolojisine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir [3].

Dönemsel olarak yüksek miktarlarda oluşan ve sektörünün çözmesi gereken ciddi bir problem haline gelen karasu; doğal suları renklendirmekte, sucul yaşamı tehdit etmekte, yüzey ve yer altı suyu kirliliğine neden olmakta, toprak kalitesini ve bitki büyümesini etkilemekte ve koku problemi yaratmaktadır [4]. Anlaşılacağı üzere doğan olumsuz etkilere karşı yeterli önlemlerin alınması sektörün birincil görevi olmalıdır ve ülkemizde bu atıksuyun yönetimi için alternatif çözüm önerileri aranmaktadır. Oldukça arıtımı zor olan bu sular alıcı ortama verilebilecek seviyeye

gelene kadar birkaç kademedan oluşan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemlerinin bileşimi olan kombine bir uygulamadan geçirilmesi gerekmektedir [5].

Bu tez çalışmasında öncelikle zeytinyağı üretim prosesleri, karasuyun karakterizasyonu ve mevcut arıtma yöntemlerine dair bilgilendirmeler yapılmış ve sonrasında kimyasal arıtım yöntemlerinde olan kimyasal oksidasyon işlemi ile ön arıtımı incelenmiştir. Deneysel çalışmada mikrodalga ile aktive edile persülfat ile zeytin karasuyun kimyasal oksidasyonu sonucu KOİ, BOİ₅, TOK, spesifik dalga boyunda absorbans ve renk (Pt-Co) giderme verimleri araştırılmıştır.

Kimyasal oksidasyon üzerine etkili olan oksidasyon süresi, persülfat anyon konsantrasyonu, mikrodalga gücü ve ham atıksu ortamının başlangıç pH değeri gibi işletme parametreleri yüzey yanıt modellemesi ile birleştirilen Box-Behnken Deney Tasarımı ile optimize edilmiştir. Optimizasyon yüksek arıtım verimliliği ve düşük işletme maliyetinin aynı anda sağlayacak şartların belirlenmesi için yapılmıştır. Modelin anlamlılığını ifade eden ve istatistiksel bir yöntem olan ANOVA analiziyle yüksek arıtım verimliliğinde ve düşük işletme maliyetinde işletme parametrelerinin etkisi belirlenmiştir ve çalışma parametrelerinin bireysel ve etkileşimli etkilerini değerlendirilmiştir.

1. ZEYTİN KARASUYU

Zeytin meyvesinden zeytinyağı eldesi işlemi sırasında bir yan ürün olarak meydana gelen karasu; zeytinin kendi özsuğu, üretim prosesi gereğı katılan su, yıkama işleminde kullanılan su ve pirinadan (zeytin meyvesinden yağ üretim işlemi sırasında karasu harici geriye kalan katı faz) sızan suların bir araya gelmesi sonucu oluşmaktadır [6].

Karasu denilen bu atıksuyun kompozisyonu; zeytinin olgunluğuna, türüne, üretildiğı bölgeye, hasat edilme zamanına, iklim koşullarına, üretim miktarına ve üretim teknolojisine bağılı olarak farklılıklar göstermektedir [3].

Bu atıksu; koyu renk, kuvvetli koku, yüksek bulanıklık, yüksek miktarda askıda katı madde ve yüksek organik madde konsantrasyonlarının da yanında yüksek oranda yağ ve fenolik bileşikler gibi inatçı kirletici maddeleri ihtiva etmektedir [7]. Yapısındaki tanninler, polifenoller ve polialkoller gibi fenolik bileşikler nedeniyle yüksek toksisiteye sahiptir, bu bileşikler karasuyun biyolojik olarak arıtılabilirliğini de zorlaştırmaktadır [8].

Ülkemizde bu atıksuların doğrudan temiz sulara veya kıyı sularına deşarjını Su Kirliliğı Kontrolü Yönetmeliğı (SKKY) olanaksız kılmakta ve arıtılması gerektiğini bize göstermektedir. SKKY Tablo 5.5' te zeytinyağı üretiminden oluşan atıksuların yüzeysel suya deşarj kriterleri belirlenmiştir. Buna göre 2 saatlik ve 24 saatlik kompozit bir numune için deşarj kriterleri; KOİ için 250/230 mg/L, yağ-gres için 60/40 mg/L ve pH için 6-9 olarak belirlenmiş ve Tablo 1.1' de gösterilmektedir [9].

Tablo 1.1. Gıda sanayi (Zeytinyağı ve sabun üretimi, katı yağ rafinasyonu) atıksularının alıcı ortam deşarj standartları

Parametre	Kompozit 2 saatlik numune	Kompozit 24 saatlik numune
KOİ (mg/L)	250	230
Yağ ve Gres (mg/L)	60	40
pH	6-9	6-9
(Ek Satır: RG-24/4/2011-27914) Renk (Pt-Co)	280	260

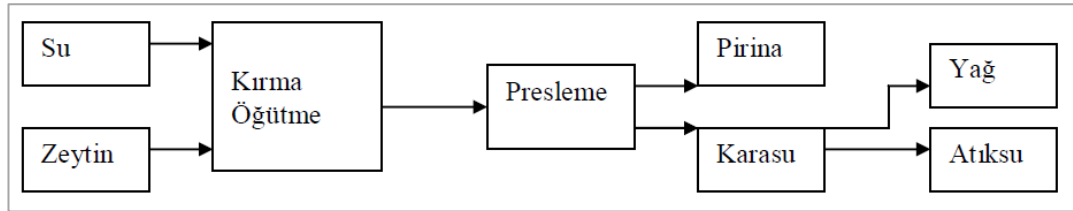
1.1. Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Zeytinyağı üretiminde kullanılmakta olan yöntemler, kesikli üretim (geleneksel presleme) yöntemi ve sürekli üretim (santrifüj prosesi) yöntemi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sürekli üretim yöntemi de kendi içerisinde üç fazlı ve iki fazlı üretim yöntemi olarak ikiye ayrılmaktadır. Kesikli üretim ve sürekli üretim arasında ki fark zeytin meyvesinden yağın çıkartılması sırasında ki kullanılan mekaniksel destektir. Yağ hidrolik presler yardımıyla çıkartılıyorsa kesikli, daha modern bir yöntem olan santrifüjle çıkartılıyorsa sürekli üretim yöntemidir [10].

1.1.1 Kesikli üretim yöntemi (Geleneksel presleme prosesi)

Kesikli yöntemde öncelikle zeytinler proses suyu ilave edilerek yıkanır, ardından ezilerek öğütülür ve son olarak sıcak su ile yoğrularak bir hamur kıvamını alması sağlanır. Oluşan hamur; sıvı atık, zeytin özsuyu, kalıntı yağ ve prosese eklenen ilave suyu içermekte olup hidrolik presler yardımıyla yağ fazı ayrılarak yağ elde edilmiş olur [11]. Şekil 1.1' de kesikli üretim yönteminin akım şemasını görebilirsiniz [12].

Bu proseste oluşan atık suyun (karasu) kirlilik yükleri $BOI_5=90-100$ g/L, $KOI=120-130$ g/L, $pH= 4,5-5$ arasında değişmektedir; oluşan katı kısmın (pirina) nem içeriği %25 ve yağ içeriği %6 civarındadır [13].

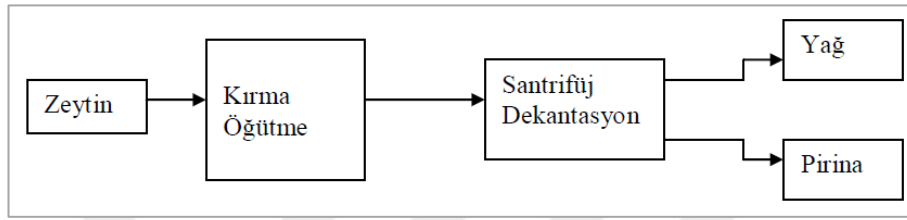


Şekil 1.1. Kesikli üretim yöntemi akım şeması

1.1.2. Sürekli üretim yöntemi (Santrifüj prosesi)

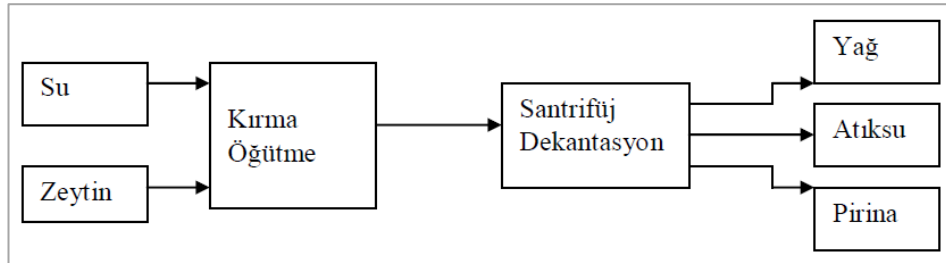
Kesikli yöntemdeki gibi yıkama, öğütme ve hamur oluşumu ön işlemleri uygulandıktan sonra hamurdaki sıvı fazın (yağ ve karasu) katı fazdan ayrılması geleneksel pres yerine yüksek hızda dönen santrifüjler-dekantörler yardımıyla sağlanmaktadır. Bu yöntemde kendi içinde ayırma metoduna bağlı olarak iki fazlı ve üç fazlı olarak sınıflandırılmaktadır [10].

İki fazlı üretim yönteminin geleneksel yöntemden farkı proses suyu kullanılmaması ve presleme işleminin santrifüj dekantör sistemleri tarafından yapılıyor olmasıdır (Şekil 1.2) [12]. Proses sonrasında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşur. Bu yöntem diğer yöntemlere göre çevresel açıdan oldukça caziptir, sıvı faz (karasu) oluşumu söz konusu değildir. Karasuyun büyük bir bölümü pirina ile birlikte açığa çıkmakta olup katı fazın (pirina) %50-60 su, %2-3 yağ içermektedir [14].



Şekil 1.2. İki fazlı üretim yöntemi akım şeması

Üç fazlı üretim yönteminde proses suyu kullanılmakta ve proses sonrasında Şekil 1.3' te görüleceği üzere yağ, atıksu (karasu), katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır [12]. Kullanılan proses suyu miktarının fazla olması sebebiyle büyük hacimlerde (pres prosesinden üç kat fazla) atıksu oluşmaktadır [14].



Şekil 1.3. Üç fazlı üretim yönteminin akım şeması

1.2. Zeytinyağı Üretim Proseslerinin Kıyaslanması

Zeytinyağı üretim proseslerinde uygulanan üretim yöntemine bağlı olarak oluşacak atıksuyun miktarı ve kirlilik özellikleri farklılıklar göstermektedir.

Geleneksel yöntem olan pres yönteminde oluşan atıksu hacmi daha azdır fakat oluşan kirlilik yükü iki fazlı üretim yönteminde daha fazladır. 2-fazlı santrifüj prosesi su ve enerji gereksinimi yönünden avantajlı olan tek prosestir. Bu prosesin diğer ilave avantajları; düşük atıksu hacmi, düşük kirlilik yükü, elektrik tüketiminde azalma ve

atıksu uzaklaştırmadaki kolaylık olarak sıralanabilir. 3-fazlı santrifüj üretim yönteminde oluşan atıksu hacmi ve oluşan kirlilik yükü miktarı 2-fazlı üretim yöntemine kıyasla daha yüksektir. Tablo 1.2’ de kullanılan proseslerin karakteristik özelliklerini görebilirsiniz [15].

Tablo 1.2. Zeytinyağı üretiminde kullanılan yöntemlerin karakteristik özellikleri

Proses Tipi (100 kg zeytin için)	Proses Suyu (L)	Atıksu Karakteristikleri	
		Hacim (L)	KOİ (g/kg)
Kesikli (Pres)	0 - 40	40 – 50	90 - 130
Sürekli (3-Faz)	50 – 70	90 - 110	60 – 90
Sürekli (2-Faz)	0	5- 10	10 - 15

1.3. Atıksu Karakterizasyonu

Zeytinyağ eldesi sırasında bir yan ürün olarak ortaya çıkan karasu; koyu kırmızı bir renge ve zeytinyağına özgü kuvvetli bir kokuya sahiptir, organik ve mineral maddelerce zengin, asidik nitelikte, miktarı kullanılan yağ çıkarma yöntemine bağlı olarak değişebilmektedir [16].

İhtiva ettiği organik maddelerin başında şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller ve taninler gelmektedir [12]. Bu özellikleri de zeytinin olgunluğuna, türüne, üretildiği bölgeye, hasat edilme zamanına, iklimsel şartlara, üretim miktarına ve teknolojisine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir [3].

Karasu 25.000–100.000 mg/L arasında değişen KOİ değeri ile evsel atıksuya göre (~500 mg/L KOİ) 200 kat daha kirletici özelliğe sahiptir. Karasu için yapılan çeşitli karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen literatür verileri Tablo 1.3’ te verilmiştir. Verilerin farklılığı; zeytinin yetiştiği bölgenin toprak ve iklimine, işletmede kullanılan proses suyunun kimyasal özelliklerine, tercih edilen zeytinyağı üretim yöntemleri gibi birçok faktöre bağlı olmasından kaynaklıdır.

Genellikle karasuyun kirlilik değerleri; BOİ₅=35.000-130.000 mg/L, KOİ=30.000-180.000 mg/L, AKM=10.000-90.000 mg/L, T-Fenol=500-24.000 mg/L aralıklarında değişmektedir [17]. Oldukça yoğun kirlilik içeren karasuyu ülkemizde SKKY Tablo 5.5’ de verilen deşarj kriterlerine indirebilmek için farklı arıtma yöntemleri denenmektedir. Ancak kirlilik yükü bu denli yüksek olan karasu için henüz net

sonuçlara ulaşılammıştır. Bu nedenle bu konu Akdeniz ülkelerinin kanayan bir yarası olarak kabul edilmekte ve geç kalmadan bir çözüm üretilmesi gerekmektedir.

Tablo 1.3. Karasuyun karakteristik özellikleri

	[18]	[19]	[20]	[10]	[3]	[7]	[21]
pH	4,91	4,70	5,27	4,5	5,20	5,04	4,62
KOİ (mg/L)	128.000	74.500	65.000	145.000	150.375	114.744	74.850
TOK (mg/L)	-	-	25.000	35.000	-	-	-
BOİ ₅ (mg/L)	-	-	-	35.000	33.653	45.320	28.000
AKM (mg/L)	36.300	-	11.900	45.000	40.250	19.625	12.810
T-Fenol (mg/L)	3.440	16.500	5.600	3.500	5.250	-	3.793
Yağ- Gres (mg/L)	8.920	-	110	12.800	-	-	-
T-N (mg/L)	-	-	-	800	-	-	723
T-P (mg/L)	-	-	-	180	165	-	-
İletkenlik (μS/cm)	-	-	15.100	9.000	107	16.195	9.510
Renk (Pt-Co)	-	-	-	-	38.775	63.125	-

1.4. Arıtma Yöntemleri

Zeytinyağ üretimi sırasında sıvı yan ürün olarak oluşan karasu yüksek kirlilik yükü nedeniyle mücadele gerektiren önemli bir atık sudur. Atıksu oluşmadan önce üretim aşamasında gerekli hassasiyet gösterilmeli, atıksu oluşuktan sonra önlemler alınmalı ve arıtılması için gerekli özenin gösterilmelidir.

Atıksu kirlilik yükünün bu denli yüksek olması sebebiyle atıksuyun arıtımında; fiziksel, kimyasal, biyolojik, ileri arıtma yöntemlerinin hemen hemen tamamı ve bu yöntemlerin kombinasyonları denenmeye çalışılmıştır. Bu arıtma yöntemlerini birbirinden bağımsız düşünmek çokta mümkün değildir, bir bütünün parçaları gibi birbirlerini tamamlamaktadırlar. Aşağıdaki bölümlerde arıtım yöntemleri detaylı olarak açıklanmıştır.

1.4.1. Fiziksel arıtma yöntemleri

Karasuyun fiziksel arıtımında, temel işlemleri içerdiğinden ve ekonomik olduğundan pek çok yöntem denenmiştir. Bu yöntemlerin başlıcaları buharlaştırma, seyreltme, çöktürme, yüzdürme (flotasyon), yüzeyde tutunma (adsorpsiyon), damıtma (distilasyon), filtrasyon ve santrifüjlemedir.

Akdeniz ülkelerinin çoğunda tercih edilen bertaraf yöntemi; lagünlerde toplama ve buharlaştırma işlemine tabi tutmaktır. Bu işlemin maliyetinin düşük olmasıyla karşın; yüksek alan gereksinimi vardır ve organik madde giderimi düşüktür [16]. Ayrıca bu yöntem kötü koku, yüzeysel ve yeraltı sularına sızma, uçucu halde bulunan birçok toksik maddenin havaya karışımı ve böcek çoğalması gibi çeşitli problemler oluşturmaktadır [22,23].

Organik madde konsantrasyonunun azaltılması açısından seyreltme, renk giderimi için yüzdürme (flotasyon), çökebilen katılar için çöktürme, yağ giderimi için ise santrifüjleme yöntemleri karasu arıtımında uygulanan basit ve etkili fiziksel yöntemlerdendir. Adsorpsiyonla karasuda ki çözünmüş organik kirleticiler, renk veren ve biyolojik olarak ayrılmayan bileşenler giderilebilmektedir. Distilasyon işleminde karasuyun organik ve inorganik madde içeriği ve su muhtevası buharlaştırma yapılarak konsantre hale getirilmektedir. Filtrasyon işlemi sayesinde büyüklüklerine bağlı olarak bir veya daha çok bileşiğin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Ancak bu yöntemlerin hiçbirisi tek başına atıksuyun organik yükünü ve toksisitesini kabul edilebilir sınır değerlere düşürememektedir.

Yapılan bir çalışmada karasuyun önce santrifüjleme ve filtrasyon, daha sonra aktif hale getirilmiş kilden geçirmek suretiyle adsorpsiyona tabi tutulması sonucu %81 fenol ve %71 organik madde giderme verimleri elde edilmiştir [24].

Distilasyon işleminin uygulandığı ham atıksuyun KOİ konsantrasyonu 92.000 mg/L'dir. İlk 50 ml'lik distilatta 34.000 mg/L KOİ raporlayan çalışmacı, sonraki distilatlarda KOİ'nin 6.000 mg/L'ye kadar düştüğünü tespit etmiş ve ilk distilatta ölçülen yüksek KOİ konsantrasyonun ilk etapta uçucu yağ asitlerinin distilata geçmesiyle açıklayarak elde edilen maksimum KOİ giderme verimi %93 olarak raporlanmıştır [25]. Karasuyun fiziksel yöntemlerle arıtım proseslerine literatürden diğer örnekler Tablo 1.4' te verilmiştir.

Tablo 1.4. Karasuyun fiziksel yöntemlerle arıtımı ve sonuçları

Arıtım Yöntemi	Koşullar	Atıksu Karakterizasyonu	Verim	Kaynak
Santrifüjleme	H ₂ SO ₄ ilavesi ile pH 4,7'den pH 2'ye getirilmiştir.	-	%47 Yağ-Gres, %68 KOİ giderimi	[26]
Havalandırma	Uygulama süresi 5 saattir.	-	%33 KOİ giderimi	[27]
Santrifüjleme + Filtrasyon + Adsorpsiyon	Adsorbant olarak aktif kil kullanılmıştır.	-	%81 Fenol, %71 Organik madde giderimi	[24]
Distilasyon	Orjial pH'ında distilasyon işlemi uygulanmıştır. Kaynama noktası 80°C'dir.	pH 4,5 10.500 mg/L AKM, 92.000 mg/L KOİ, 3.200 mg/L Yağ-Gres	6.000 mg/L KOİ (%93)	[25]
Solar Damıtma	%15 konsantrasyonda ve 9 gün alıkonma süresinde gerçekleştirilmiştir.	pH 4,5 99.300 mg/L KOİ	%80 KOİ giderimi	[28]
Filtrasyon	Kartuş Filtre kullanılmıştır. Gözenek Çapı: 20 µm'dir.	120.000 mg/L KOİ, 18.600 mg/L AKM, 2.870 mg/L Yağ-Gres	93.000 mg/L KOİ (%22,5), 9.320 mg/L AKM, (%49,9), 2.715 mg/L Yağ-Gres (%5,4)	[29]
	Büyükten küçüğe doğru sıralanan 4 farklı gözenek çapında filtre bezinden geçirilmiştir.		77.700 mg/L KOİ (%35,3), 3.530 mg/L AKM, (%81), 1.110 mg/L Yağ-Gres (%61,3)	
Santrifüjleme	4.000 rpm'de uygulama süresi 10 dakikadır.	40.250 mg/L AKM, 150.375 mg/L KOİ	%71 AKM, %46 KOİ giderimi	[3]

Fiziksel yöntemlerle organik yük her ne kadar azaltılırsa azaltılsın mücadele edilmesi gereken düşük bir pH, yüksek değerlerdeki toplam organik kirleticiler ve fenolik bileşikler söz konusudur. Bu neden fiziksel arıtım yöntemlerinin tamamı karasuyun bertarafında başvurulabileceğimiz birer ön işlem den ibarettir.

1.4.2. Kimyasal ve fizikokimyasal arıtma yöntemleri

Karasuda askıda veya çözünmüş halde bulunan kirleticilere dışarıdan kimyasal madde ilave edilerek çökelmelerini sağlamak üzere uygulanan kimyasal pıhtılaştırma ve kimyasal çöktürme gibi arıtma yöntemleridir. Bu yöntemle karasudaki inorganik maddelerin gideriminde etkili sonuçlar elde edilmekle birlikte aynı etkiyi organik kirleticiler için gösterememektedir. Kimyasal olarak genellikle Ca(OH)_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , HCl , H_2SO_4 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (alüm) gibi maddeler kullanılmaktadır [30].

Kimyasal pıhtılaştırma yöntemi ile elektrostatik yükleri sebebiyle bir araya gelemeyen kolloidlerin kimyasal madde ilavesi ile bir araya getirilmesi sağlanır. Kimyasal çöktürme yöntemi ise çözünmüş halde bulunan maddeleri kimyasal madde ilavesi ile çözünmeyen bileşikler haline getirip çökelmelerini sağlamaktadır. Çökelme sonucunda oluşan çamur, yöntemin dezavantajlarının başında gelmekte ve bertaraf açısından problem oluşturmaktadır. Ayrıca kimyasal madde sarfıyatı arıtma maliyetini arttırmaktadır.

Fiziksel arıtım yöntemleriyle birlikte uygulanan fizikokimyasal arıtma yöntemlerinde yine organik maddenin parçalanmasını sağlayacak kimyasallar sisteme eklenmektedir. Asit kraking, kimyasal koagülasyon (çöktürme) ve kimyasal oksidasyon en sık kullanılan yöntemlerdir.

Karasuyun kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerle arıtım proseslerine literatürden örnekler Tablo 1.5’ te verilmiştir.

Karasuyun kitosan kullanılarak hava flotasyonu ile arıtılabilirliği ile ilgili yapılan bir çalışmada; deneyler 100 ppm kitosan konsantrasyonu, 45 saniye havalandırma süresi, 3 L/dk hava akış oranı, pH 6 ve 20°C sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiş ve %95 oranında KOİ giderme verimi elde edilmiştir [31].

Tablo 1.5. Karasuyun kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerle arıtımı ve sonuçları

Arıtım Yöntemi	Koşullar	Atıksu Karakterizasyonu	Verim	Kaynak
Asit Kraking	HCl ilavesi ile pH 2'ye ayarlanmıştır. 2 – 3 dk hızlı, 1 sa yavaş karıştırma ve 2 sa bekleme süresi uygulanmıştır.	57.600 mg/L KOİ, 12.950 mg/L AKM, 1.488 mg/L Yağ-Gres, 58.000 Pt-Co Renk	36.000 mg/L KOİ (%38), 2.700 mg/L AKM (%79), 1.150 mg/L Yağ-Gres (%23), 9.600 Pt-Co Renk (%84)	[5]
Koagülasyon + Flokülasyon + Çökeltim + Distilasyon	HCl ilavesi ile pH 2'ye ayarlanmıştır. 200 rpm'de 3 dk hızlı, 25 rpm'de 30 dk yavaş karıştırma, 2 sa çökeltim ve son olarak distilasyon uygulanmıştır.	pH 4,5	1.600 mg/L KOİ (%98)	[25]
	%10'luk Ca(OH) ₂ ile pH 10'a ayarlanmıştır. Hızlı karıştırma, yavaş karıştırma, çökeltim ve distilasyon uygulanmıştır.	10.500 mg/L AKM, 92.000 mg/L KOİ,	4.600 mg/L KOİ (%95)	
	Önce HCl ilavesi ile pH 4,5'tan 2'ye ardından %10'luk Ca(OH) ₂ ile pH 10'a ayarlanmıştır. Hızlı karıştırma, yavaş karıştırma, çökeltim ve distilasyon uygulanmıştır.	3.200 mg/L Yağ-Gres	1.000 mg/L KOİ (%99)	
Asit Kraking	pH 2'ye H ₂ SO ₄ ile ayarlanmıştır. 120 rpm'de 1 dk hızlı, 20 rpm'de 30 dk yavaş karıştırma ve 1 sa çökeltim uygulanmıştır.	pH 4,65	115.000 mg/L KOİ (%38), 7.500 T-Fenol (%23)	[34]
Asit Kraking + Koagülasyon	pH 2'ye H ₂ SO ₄ ile ayarlanmıştır. 6.000 mg/L alüm dozajı ile hızlı karıştırma, yavaş karıştırma ve çökeltim uygulanmıştır.	185.600 mg/L KOİ, 9.680 T-Fenol	%94 KOİ, %91 T-Fenol giderimi	
	pH 2'ye H ₂ SO ₄ ile ayarlanmıştır. 3.000 mg/L FeCl ₃ dozajı ile hızlı karıştırma, yavaş karıştırma ve çökeltim uygulanmıştır.		%95 KOİ, %90 T-Fenol giderimi	

Tablo 1.5. (Devam) Karasuyun kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerle arıtımı ve sonuçları

Arıtım Yöntemi	Koşullar	Atıksu Karakterizasyonu	Verim	Kaynak
Hava Flotasyonu	100 ppm kitosan konsantrasyonu, 45 saniye havalandırma süresi, 3 L/dk hava akış oranı, pH=6 ve T=20°C	-	%95 KOİ giderimi	[31]
Asit Kreaking + Koagülasyon + Flokülasyon + Çökeltim	Öncelikle asit ilavesi ile pH 1'e ayarlanmıştır. Sonra 6.000 mg/L Ca(OH) ₂ dozajında işlemler gerçekleştirilmiştir.	pH 4,5	%86 AKM, %80 KOİ, %85 Fenol giderimi	[33]
	Öncelikle asit ilavesi ile pH 1'e ayarlanmıştır. Sonra 8.000 mg/L alüm dozajında işlemler gerçekleştirilmiştir.	60.000 mg/L AKM, 112.000 mg/L KOİ,	%87 AKM, %69 KOİ, %74 Fenol giderimi	
	Öncelikle asit ilavesi ile pH 1'e ayarlanmıştır. Sonra 8.000 mg/L Fe ₃ Cl dozajında işlemler gerçekleştirilmiştir.	7.360 mg/L Fenol	%91 AKM, %80 KOİ, %79 Fenol giderimi	
Asit Kreaking	HCl ilavesi ile pH =2 ayarlanmıştır. 3 dk hızlı, 30 dk yavaş karıştırma, 2 sa çökeltme işlemleri uygulanmıştır.	-	%47 Bulanıklık, %40 AKM, %18 KOİ giderimi	[3]
Kimyasal Çöktürme	1.000 mg/L FeSO ₄ dozajında 5 dk hızlı, 45 dk yavaş karıştırma, 45 dk çökeltme işlemleri uygulanmıştır.	15.071 mg/L AKM,	%72 AKM, %72 KOİ, %64 Renk giderimi	
	750 mg/L FeCl ₃ dozajında 5 dk hızlı, 45 dk yavaş karıştırma, 45 dk çökeltme işlemleri uygulanmıştır.	79.035 mg/ L KOİ,	%88 AKM, %72 KOİ, %78 Renk giderimi	
	1.000 mg/L alüm dozajında 5 dk hızlı, 45 dk yavaş karıştırma, 45 dk çökeltme işlemleri uygulanmıştır.	11.225 Pt-Co	%82 AKM, %71 KOİ, %72 Renk giderimi	

Yapılan bir çalışmada, ham karasu numunelerinde demir sülfat+katyonik polielektrolit ve kireç+katyonik polielektrolit kimyasalları ile kimyasal arıtmaları denenmiş ve %25 oranın da KOİ, %55 oranında ise toplam fenolde giderim sağlanmıştır [32].

Ham atıksu kullanılan ve farklı pH değerlerinde iki kademede çöktürme işleminin olduğu başka bir çalışmada; ilk kademede 2 saat boyunca pH 2’de çöktürme işlemi gerçekleştirilmiş atıksuyun üst suyu alınmıştır. 2 saat boyunca pH 10’a ayarlanarak koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme işlemi uygulandıktan sonra üst suya distilasyon yöntemi uygulanmıştır. İki kademeli çökeltim ve distilasyon kombinasyonu sonucunda %99 gibi yüksek KOİ giderme verimi elde edilmiştir [25].

Yapılan başka bir fizikokimyasal arıtım çalışmasında, farklı koagülant dozlarında AKM, KOİ ve fenol parametrelerinde giderim verimleri incelenmiştir. Bu farklı koagülantlar için optimum doz değerleri ve elde edilen verimler; 6.000 mg/L Ca(OH)_2 dozunda %86 AKM, %80 KOİ ve %85 fenol; 8.000 mg/L alüm dozunda %87 AKM, %69 KOİ ve %74 fenol; 8.000 mg/L demir(III) klorür dozunda ise %91 AKM, %80 KOİ, ve %79 fenol şeklinde bildirilmiştir [33].

Yapılan çalışmalar, fizikokimyasal arıtım yöntemlerinin renk ve fenolik bileşik parametrelerinde önemli giderim verimleri sağladığını göstermektedir.

1.4.3. Biyolojik arıtma yöntemleri

Karasuyun içeriğindeki organik maddelerin biyolojik olarak parçalanması mümkün olmakla birlikte polifenol ve lipidlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şekerlere ve uçucu asitlere kıyasla daha düşüktür. Bu durum karasuyun biyolojik arıtılabilirliğini güçleştirmektedir [17,35]. Mikroorganizmaların atıksuya adaptasyonları ve fenolik maddelerin mikroorganizmaları inhibe etme ihtimali biyolojik arıtılabilirlikte üzerinde önemle durulması gereken konulardır [17]. Biyolojik arıtım yöntemleri; aerobik arıtım ve anaerobik arıtım yöntemi olarak iki gruba sınıflandırılmaktadır.

1.4.3.1. Aerobik arıtım yöntemleri

Oksijen varlığında mikroorganizmaların atıksudaki kirlilik yükünü kullanarak organik madde gideriminin sağlandığı arıtma yöntemidir. Aktif çamur, damlatmalı filtre gibi aerobik arıtma yöntemleri düşük organik yük (~1000 mg/L KOİ) ihtiva eden atıksular için etkili sonuçlar vermektedirler. Bu nedenle organik madde ve fenolik bileşik içeriği çok yüksek olan karasu için aerobik arıtma yöntemleri çok etkili sonuçlar vermemektedir. Karasuyun aerobik arıtılabilirliği için yüksek oranda seyreltilmesi ya da bir ön arıtıma tabi tutulması gerekmektedir. Oluşan yüksek orandaki biyolojik çamurla mücadele ve mikroorganizma faaliyetinin sürekliliği için ihtiyaç duyulan havalandırma maliyeti bu yöntemin dezavantajlarını oluşturmaktadır [7].

Karasuyun sırasıyla *Geotrichum*, *Aspergillus* ve *Candida tropicalis* mikroorganizmalarıyla aerobik arıtılabilirliğinin incelendiği bir çalışmada; sırasıyla KOİ'de %55, %52,5, %62,8 ve polifenollerde ise %46,6, %44,3 ve %51,7 oranlarında giderme verimi gözlemlenmiştir [36].

Laboratuvar ortamında yapılan pilot ölçekli bir başka çalışmada ise karasuda; %82-90 fenol gideriminin ve %86-91 KOİ gideriminin olduğu gözlemlenmiştir [37].

Karasuyu seyreltmeden ve nütrient eklemeyen, *Trametes versicolor* mantarını kullanarak biyolojik olarak arıtımının denendiği başka bir çalışmada %78 oranında toplam fenol giderilmiştir [38].

Zeytin karasuyunun biyolojik arıtılabilirliğinin denendiği bir çalışmada ardışık kesikli reaktörlerde, farklı organik yükleme hızlarının tümünde yaklaşık %90 KOİ ve %60 toplam fenol giderimi olduğu raporlanmıştır [39].

1.4.3.2. Anaerobik arıtım yöntemleri

Oksijensiz ortamda atıksudaki organik maddelerin özel mikroorganizmalarca parçalanmasının sağlandığı arıtma yöntemidir. Anaerobik mikroorganizmaların büyüme hızları aerobik ortam mikroorganizmalarından çok daha düşüktür [40]. Anaerobik lagünleme, anaerobik kontakt prosesi, yukarı akışlı anaerobik çamur yatak

reaktör (UASB), anaerobik filtreler gibi anaerobik arıtma yöntemleri karasu arıtımında kullanılan diğer arıtım yöntemleri içerisinde en çok kullanılanıdır [35].

Anaerobik arıtım yöntemlerinin; yüksek organik yüklü ($>1.500 \text{ mg/L KOİ}$) atık suların arıtımında kullanılabiliyor olması, düşük miktarda atık biyolojik çamur oluşturmaması (aerobik arıtmıdan 20 kat az), az enerji gereksinimi, proses sırasında açığa çıkan metan gazıdan enerji elde edilebilmesi ve çok az alan gereksinimi nedenleri ile günümüzde sıkça kullanılmaktadır [13].

Karasuyun yüksek oranda ihtiva ettiği fenolik bileşiklerin anaerobik mikroorganizmaları inhibe etme ihtimali anaerobik arıtım performansını sınırlamaktadır. Bu nedenle aerobik arıtmıda olduğu gibi anaerobik arıtım da karasuyun seyreltilmesi ya da bir ön arıtım ile desteklenmesi gerekmektedir. Bu sayede bakteriler üzerinde toksik etki yaratan fenolik birleşiklerin konsantrasyonlarının azaltılması hedeflenmektedir [41].

Nütrient ve pH ayarlaması ile yapılan bir anaerobik arıtım çalışmasında karasu diğer zirai atıklarla karıştırılmıştır ve %75-90 arasında bir KOİ giderim verimi olduğu rapor edilmiştir [42].

Karasuyun kesikli bir reaktörlerle anaerobik arıtılabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, KOİ %85-93 oranlarında giderilebilmiştir [43]. Seyreltilen karasuyun yukarı akışlı çamur yatak (UASB), yukarı akışlı anaerobik filtre (UAF) ve hibrit tipi anaerobik reaktörlerde arıtılabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, maksimum %89, ortalama %60-65 KOİ giderim verimi elde edilmiştir [44].

Laboratuvar ölçekli anaerobik biyolojik arıtımının denendiği başka bir çalışmada farklı organik yüklemeler yapılmış ($0,45$ ve $32 \text{ kg KOİ/m}^3\text{-gün}$ arasındaki 11 yükleme), 477 gün deneme süresi sonucunda %50-94 KOİ, %39-80 toplam fenol, %0-54 renk, %19-87 AKM giderme verimleri elde edilmiştir [45].

Aerobik veya anaerobik yöntemlerle elde edilen maksimum giderme verimleri tek başına mevzuatın istediği deşarj kriterlerini sağlayamamaktadır. Bu nedenle biyolojik arıtım yöntemleriyle kombine edilmiş sistemler üzerine de çalışmalar yapılmaktadır. Tablo 1.6' da literatürdeki karasuyun biyolojik arıtım yöntemleri ve sonuçlarına dair yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

Tablo 1.6. Karasuyun biyolojik yöntemlerle arıtımı ve sonuçları

Arıtım Yöntemi	Koşullar	Atıksu Karakterizasyonu	Verim	Kaynak
Anaerobik Arıtım	Kesikli reaktörde uygulanmıştır.	138.250 mg/L KOİ	%85-93 KOİ giderimi	[43]
Anaerobik Arıtım	UASB reaktörde, domuz gübresi ile karıştırılarak uygulanmıştır.	Karasu; pH 4,9 56.000 mg/L AKM, 202.000 mg/L KOİ, 2.200 mg/L T-Fenol	>%75 KOİ, %75-100 basit fenolik bileşik giderimi	[46]
		Domuz Gübresi; pH 7,8 53.000 mg/L AKM, 65.000 mg/L KOİ, 97.000 mg/L Fenol		
Anaerobik Arıtım	Atıksu seyreltilmiştir. Yukarı akışlı çamur yatak (UASB), yukarı akışlı anaerobik filtre (UAF) ve hibrit tipi anaerobik reaktörlerde uygulanmıştır.	-	Maksimum %89, Ortalama %60-65 KOİ giderimi	[44]
Aerobik Arıtım	<i>Geotrichum</i> , <i>Aspergillus</i> ve <i>Candida tropicalis</i> mikroorganizmaları kullanılmıştır.	pH 5,2 124.000 mg/L KOİ, 92.400 mg/L AKM 8.200 mg/L T-Fenol	KOİ'de; %55, %52,5, %62,8, Polifenollerde; %46,6, %44,3 ve %51,7 giderim	[36]
Aerobik Arıtım	Şişe reaktörlerde (1 L erlenler) uygulanmıştır.	50.720 mg/L ç-KOİ 6.700 mg/L ç-Fenol	%82-90 Fenol, %86-91 KOİ giderimi	[37]
Anaerobik Arıtım	Nütrient eklemesi ve pH ayarlaması yapılarak diğer zirai atıklarla karıştırılmıştır.	pH 4,8 100.000 mg/L KOİ, 16.000 mg/L AKM 6.700 mg/L T-Fenol	%75-90 KOİ giderimi	[42]

Tablo 1.6. (Devam) Karasuyun biyolojik yöntemlerle arıtımı ve sonuçları

Arıtım Yöntemi	Koşullar	Atıksu Karakterizasyonu	Verim	Kaynak
Aerobik Arıtım	Seyreltmeden ve nütrient eklemekten, <i>Trametes versicolor</i> mantarı kullanımıştır.	pH 4,83 98.200 mg/L KOİ, 5.200 mg/L T-Fenol	%78 T-Fenol giderimi	[38]
Anaerobik Arıtım	477 gün deneme süresinde farklı organik yüklemeler yapılmıştır. (0,46 ve 32 kg KOİ/m ³ -gün arasındaki 11 yükleme)	82.000 – 110.000 mg/L KOİ 3.100–4.025 mg/L T-Fenol 0,830–2.520 abs (800 nm)	%50-94 KOİ, %30-80 T-Fenol, %0-73 Renk giderimi	[45]
Aerobik Arıtım	300 µm süzülen hamsuya ardışık kesikli reaktörde farklı organik yükleme hızları (0,08 - 0,1 - 0,19 - 0,69 mg KOİ/mg UAKM*gün) uygulanmıştır.	pH 5 60.000 mg/L KOİ, 1.600 mg/L T-Fenol	%90 KOİ, %60 T-Fenol giderimi	[39]
Anaerobik Arıtım	%40 karasu ve %60 mezbaha atıksuyu karıştırılmıştır. 2 L sürekli akışlı filtrede 8,2 g KOİ/L organik yükleme ve 55°C' de uygulanmıştır.	Karasu; pH 5,16 6.500 mg/L AKM, 115.000 mg/L KOİ, 4.700 mg/L Fenol	%80 KOİ giderimi	[47]
		Mezbaha; pH 7,50 500 mg/L AKM, 7.500 mg/L KOİ, 0 mg/L Fenol		

1.4.4. İleri arıtma yöntemleri

Gelişen teknolojiyle birlikte günümüz de ileri arıtım teknikleri de geliştirilmekte ve uygulamaya girmektedir. Mevzuatın istediği deşarj kriterlerini sağlayan ve arıtma maliyetini yükseltmeyen daha avantajlı ileri arıtma yöntemlerini belirlemeye yönelik yapılan araştırmalara ilgi sürekli artmaktadır.

İleri arıtım yöntemlerini ileri oksidasyon prosesleri, elektrokimyasal yöntemler ve membran prosesi ile arıtımı olarak üç grupta sınıflandırabiliriz.

1.4.4.1. İleri oksidasyon prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip serbest radikallerin reaksiyon ortamında üretilmeleri esasına dayanan proseslerdir. Bu oksidanların başında $\text{HO}^\bullet$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, O_3 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{HO}_2^\bullet$, H_2O_2 ve O_2 gelmektedir [48]. Tablo 1.7’ de kullanılan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri verilmiştir [49].

Tablo 1.7. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
H_2O_2	1,8
O_2	1,2
O_3	2,1
MnO_4^-	1,7
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1,6
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,0
$\text{HO}^\bullet$	2,8
$\text{SO}_4^{\bullet-}$	2,6
$\text{HO}_2^\bullet$	1,9
Cl_2	1,4

İleri arıtım yöntemleri içerisinde daha kolay işletim ve daha yüksek verim sağlayan ileri oksidasyon proseslerinde; organik ve inorganik kirleticileri kısa sürede ya kısmi oksidasyonla biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen ve daha az toksik etkiye sahip ara veya son ürünlere dönüştürülmekte ya da tam mineralizasyon (karbondioksit ve su) sağlanmaktadır [48].

Farklı reaksiyon türlerine sahip ileri oksidasyon proseslerinin hepsi aynı proses mantığı ile yürütülmektedir. İleri oksidasyon prosesleri; O_3 , H_2O_2 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, VUV, fenton, foto-fenton, solar foto-fenton, ıslak hava oksidasyonu olarak karşımıza çıkmaktadır.

İleri oksidasyon proseslerinin bir takım dezavantajları da söz konusudur. Farklı moleküler yapıdaki organik ve inorganik kirleticilere karşı seçici özellik gösterememekte; reaksiyon süresi, sıcaklık ve pH optimizasyonu/kontrolü gerekmekte; bulanıklık, klorür ve alkaliniteden olumsuz etkilenmekte ve yüksek elektrik enerjisi tüketimi nedeniyle yüksek işletme maliyetine sebep olmaktadır [10].

Zeytin karasuyu içerisindeki biyoparçalanabilir protein, şeker, doymamış yağ asidi ve fenollerin oksitlenebilir olması nedeniyle zeytin karasuyunun arıtımında son yıllarda ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı ilgi görmektedir.

Karasuyun ozonlama prosesiyle arıtılabilirliğinin araştırıldığı çalışmalarda, %18-20 KOİ ve %76 fenol giderimi elde edilmiştir. Yine aynı çalışmada O_3/UV ve H_2O_2/UV ileri oksidasyon prosesleri ile %99 gibi yüksek bir oranda KOİ ve toplam fenol giderimi sağlanmıştır [17]. Ozonlama prosenin uygulandığı başka bir çalışmada ise pH 12’de ozonla oksidasyon sonucu %19 KOİ ve %91 fenol giderimi elde etmişlerdir. Aynı çalışmada fenton prosesi ile daha düşük fenol giderimi elde edilmesine rağmen KOİ gideriminin %60’a ulaştığı gözlemlenmiştir [50]. Tablo 1.8’ de literatürdeki karasuyun ileri oksidasyon prosesleri ile arıtım yöntemleri ve sonuçlarına dair yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

1.4.4.2. Elektrokimyasal yöntemler

İndirgenme ve yükseltgenme redoks reaksiyonları sonucu oluşan bu proseslerde; ortamdan elektriksel akım geçirilir ve elektrolitlerde oluşan gazlar (Hidrojen ve Oksijen) atıksu içerisindeki kolloidlere yapışarak bunları sıvı yüzeyine doğru hareket ettirir. Bir sıyrıcı yardımı ile yüzeyde toplanan kolloidler sistemden uzaklaştırılmış olur.

İleri arıtım yöntemleri için genel olarak söylediğimiz gibi bu yöntemlerin dezavantajı maliyetlerinin yüksek olmalarıdır. Zeytin karasuyunda toksik bileşiklerin giderilmesi için, ön arıtım olarak kullanılabilirler [53]. Tablo 1.9’ da literatürdeki karasuyun elektrokimyasal arıtım yöntemleri ve sonuçlarına dair yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

Tablo 1.8. Karasuyun ileri oksidasyon prosesleriyle arıtımı ve sonuçları

Arıtım Yöntemi	Koşullar	Atıksu Karakterizasyonu	Verim	Kaynak
Fenton Oksidasyonu	T=50°C, pH=3,5'te FeSO ₄ ve H ₂ O ₂ ilavesi ile 5 dk hızlı, 45 dk yavaş karıştırma, 1 sa çökeltme ve pH=7'de 4 sa bekletme uygulanmıştır.	92.000 mg/L KOİ	%65,2 KOİ giderimi	[40]
Ozonlama	2 sa temas süresi uygulanmıştır.	-	%18-20 KOİ, %76 Fenol giderimi	[17]
O ₃ /UV ve H ₂ O ₂ /UV	pH 7 – 12, 750-1.000 mg/L H ₂ O ₂ , 5 sa temas süresi uygulanmıştır.		%99 KOİ giderimi	
Islak Hava Oksidasyonu	1/10 oranında sentetik evsel atıksuyla seyreltilmiştir. T=180°C, P=7MPa'dır.		%30 KOİ, %80 Fenol giderimi	
Fenton Oksidasyonu	Fe konsantrasyonu 0,5 mol/L, reaksiyon süresi >4 sa'tir.		%65 KOİ giderimi	
Ozonlama	Santrifüj işlemi sonrası, pH=12'de 4 sa temas süresi uygulanmıştır.	46.900 mg/L KOİ, 1.590 mg/L T-Fenol	%19,5 KOİ, %91,4 Fenol giderimi	[50]
Fenton	Santrifüj işlemi sonrası, 0,5 g/L Fe ⁺² , 30 g/L H ₂ O ₂ uygulanmıştır.	45.460 mg/L KOİ, 2.140 mg/L T-Fenol	%22,5 KOİ, %61,2 Fenol giderimi	
Fenton Oksidasyonu	pH 3 ve pH 4,6'da Fe ⁺² :H ₂ O ₂ 12 mM:120 mM uygulanmıştır.	39.240 mg/L KOİ	%47 KOİ (pH 3'te) %35 KOİ (pH 4,6'da) giderimi	[51]
Solar foto-Fenton Prosesi	T=25 – 60°C'de Katalizör: TiO ₂ ve Fe Oksidant: Na ₂ S ₂ O ₈ ve H ₂ O ₂ uygulanmıştır.	20.000 – 89.000 mg/l KOİ 1.300 – 4.400 mg/L Fenol	%85 KOİ, %100 Fenol giderimi	[52]

Tablo 1.9. Karasuyun elektrokimyasal yöntemlerle arıtımı ve sonuçları

Arıtım Yöntemi	Koşullar	Atıksu Karakterizasyonu	Verim	Kaynak
Elektroliz	Anot: Ti/Pt, Katot: Paslanmaz Çelik 304, Elektrolit: %4 NaCl, 0,26 A/cm ² , reaksiyon süresi 1 -10 sa'tir.	178.220 mg/L ç-KOİ, 26.550 mg/L ç-TOK, 11.410 mg/L Tç-fenol	%93 KOİ, %80,4 TOK, %99,4 T-Fenol giderimi	[54]
Elektrokoagülasyon	Fe ve Al Elektrotlar, 20-75 mA/cm ² , 0,5 g/L PAC ve % 2,3 H ₂ O ₂ , reaksiyon süresi 3 sa'tir.	45.000 mg/L KOİ	%62-86 KOİ, %100 Yağ ve bulanıklık giderimi	[4]
Elektroliz	Anot: Ti/Ta/Pt/Ir, Katot: paslanmaz çelik 316L, Elektrolit: %3 NaCl, 16 V, 0,35 A/cm ² , reaksiyon süresi 8 sa'tir.	45.000 – 60.000 mg/L KOİ	%70,8 KOİ giderimi	[55]
Elektrokoagülasyon	Paslanmaz çelik elektrotlar, pH ₀ =4,26, A=30 mA/cm ² , reaksiyon süresi 30 dk'dır.	145.000 ± 10.000 mg/L KOİ, 35.000 ± 5.000 mg/L TOK, 3.500 ± 500 mg/L T-Fenol	%67 KOİ, %55 TOK, %60 T-Fenol giderimi	[10]
Elektrohidroliz	Alimünyum elektrotlar, 8 Volt, reaksiyon süresi 8 sa'tir.	15.071 mg/L AKM, 79.035 mg/L TKOİ, 2.525 mg/L Fenol, 11.225 pt Renk	%84 AKM, %73 tKOİ, %75 Fenol, %91 Renk giderimi	[3]

1.4.4.3. Membran prosesler

Son yıllarda kullanım alanı giderek artan membran teknolojisi, atıksu geri kazanımı ve arıtılmasında kullanılan ileri arıtım alternatiflerinden biridir. Bu sistem sayesinde atıksudan farklı partikül büyüklüklerindeki çözünmüş halde bulunan kirleticilerin uzaklaştırabilmesi sağlanmaktadır.

Düşük alan ve enerji gereksinimi, kimyasal madde ilavesine ihtiyaç olmaması, basit işletme şartları ve elde edilen verim membran proseslerinin avantajlarını oluştururken konsantrasyon faktörü ve ekonomik olmamaları kullanımını kısıtlamaktadır [10].

Membran proselerde; membrandan geçen akım süzüntüyü, geçemeyen ise konsantreyi oluşturmaktadır. Bu geçişin gerçekleşebilmesi için bir sürücü kuvvete (basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel, sıcaklık farkı) ihtiyaç vardır. Çevre mühendisliğinde en çok uygulama alanı bulan yöntem; basınç uygulamalı membran tipleridir. Bunlar mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) olarak gruplandırılmaktadır. Tablo 1.10' da zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan membran proseslere dair literatür verilerine yer verilmiştir.

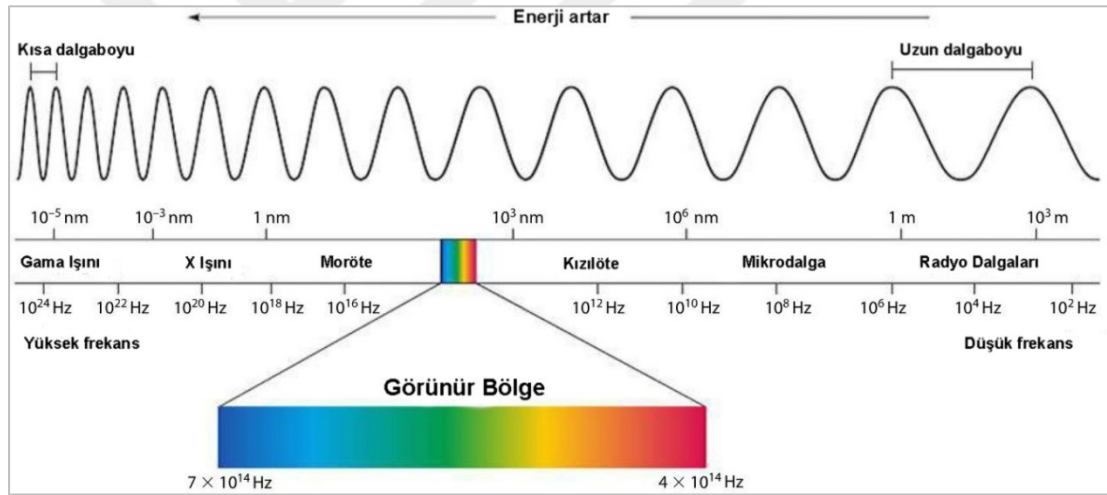
Tablo 1.10. Karasuyun membran proseslerle arıtımı ve sonuçları

Arıtım Yöntemi	Koşullar	Atıksu Karakterizasyonu	Verim	Kaynak
UF	Polimerik Membranlar kullanılmıştır. Seramik Membranlar kullanılmıştır.	32.000 mg/L KOİ	%85-90 KOİ giderimi %50 KOİ giderimi	[56]
Fiziksel Arıtım + MF	Kartuş Filtre ve 4 farklı filtre bezi kullanılmış, Mikrofiltrasyon (100 - 150 - 200 L / saat akış hızı ve 0, 1 ve 2 bar basınç) uygulanmıştır.	120.000 mg/L KOİ, 46.340 mg/L TOK, 18.600 mg/L AKM, 2.870 mg/L Yağ-Gres	%48 KOİ, %55,6 TOK, %85 AKM, %75 Yağ-Gres giderimi	[49]
Kimyasal Arıtım + MF	pH 2 ve pH 7 olarak iki aşama da pıhtılaştırma ve mikrofiltrasyon (100 - 150 - 200 L / saat akış hızı ve 0, 1 ve 2 bar basınç) uygulanmıştır.		%74,2 KOİ, %75,4 TOK, %98 AKM, %94 Yağ-Gres giderimi	
Asit Kraking + Kimyasal Arıtım + UF + TO	H ₂ SO ₄ ile pH 2' de asit kraking, NaOH ile pH 3' te 2.500 mg/L FeCl ₃ koagülant ilavesi sonrası 5 dk hızlı, 30 dk yavaş karıştırma ve 1 sa çökelme ile kimyasal arıtım, Ultrafiltrasyon ve son olarak Ters Osmoz uygulanmıştır.	128.000 mg/L KOİ, 3.440 mg/L Fenol	256 mg/L KOİ (%99,8) 0,331 mg/L Fenol (%99,99)	[18]
UF	UC 010 membran, 2 bar	40.300 ± 1.000 mg/L KOİ	%56,1 KOİ giderimi	[57]
NF	NP010 ve NP030 membranlar, 10 bar		%59,9 ve %57,7 KOİ giderimi	
TO	XLE ve BW30 membranlar, 25 bar		%96,3 ve %96,2 KOİ giderimi	

2. MİKRODALGA VE SÜLFAT RADİKALLERİ İLE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

2.1. Mikrodalga Işıma

Mikrodalga (MW), 1 mm – 1 m dalga boyuna ve 300 MHz – 300 GHz frekans aralığına sahip, elektrik ve manyetik alanların tesiriyle oluşan elektromanyetik dalgalar şeklindeki bir enerjidir [58]. Elektromagnetik dalgalara örnek verecek olursak; ışık, ısı dalgaları, X ışınları, radyo dalgaları, gama ışınları, ultraviyole ışınları şeklinde örnekleyebiliriz [59]. Şekil 2.1’de elektromanyetik spektrum çizelgesi; dalga boyu ve enerji sıralaması ile birlikte verilmiştir.

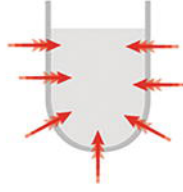
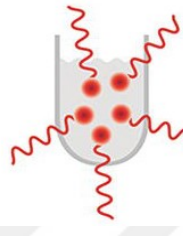
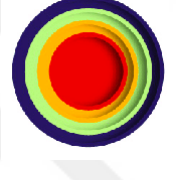


Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum

Kullanım alanlarında her hangi bir karışıklığa mahal vermemek için mikrodalga frekansları farklı kullanım alanları düşünülerek (endüstriyel, medikal, evsel vb.) belirli frekans aralıklarında sınırlandırılmıştır. Evsel kullanımlar için 2.450 MHz frekans değerine sahip, endüstriyel kullanımlar için ise 915 MHz frekans değerine sahip mikrodalgaların kullanımı uygundur [60].

Mikrodalga sayesinde yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalar kullanılarak malzemelerin ısıtılması sağlanmaktadır. Geleneksel (termal) ısıtma ve mikrodalga ile ısıtma arasındaki fark ısınmanın yönü ile alakalıdır. Şekil 2.2’ de görüleceği üzere

mikrodalgada ısınma içten dışa, geleneksel ısıtma ise dıştan içe doğru bir yön izlemektedir [61].

Isı Kaynağı	Isının İzlediği Yön	Isı Dağılımı
Geleneksel Isıtma		
Mikrodalga Isıtma		

Şekil 2.2. Mikrodalga ve geleneksel ısınmada ısının izlediği yön ve ısı dağılımı

Mikrodalgada elektromagnetik enerjinin ısıya dönüşmesi sadece malzemenin kapladığı hacim içerisinde meydana gelir ve bu hacim dışarısında kalan alanlar soğuk kalır. Bu sayede ısıya dönüşen elektrik miktarı sadece malzemeyi ısıtmak için harcanır ve enerjinin kullanılmasında enerji tasarrufu sağlanmış olur. Bu da geleneksel ısıtma yöntemleri ile kıyaslandığında mikrodalganın önemli bir avantajı olarak karşımıza çıkmaktadır. Enerjinin elektromagnetik dalgalar halinde malzemenin en derinliklerine kadar nüfuz edebilmesi ve tüm hacimde homojen bir sıcaklık elde edilebiliyor olması diğer bir önemli avantajıdır [62].

2.1.1. Atıksu arıtımında mikrodalga

Mikrodalga ile ısıtma yönteminin atıkların arıtımında kullanılması son yıllarda sık tercih edilir hale gelmiştir. Atık su arıtımında veya atıksu arıtımı sonucunda oluşan arıtma çamurlarında organik maddeyi gidermek ve kirleticileri ortamdaki uzaklaştırmak için kullanılan hızlı ve etkili bir işlemdir. Bu işlem atıksuyun ihtiva

ettiği pestisit, amonyak azotu ve organik boyalar gibi çeşitli organik bileşiklerin bozulmasında güçlü bir araç haline gelmiştir [63].

Atık detoksifikasyon, kirlenmiş toprağın ıslahı ve tortu dekontaminasyon işlemlerinde çevre dostu bir teknolojidir. Mikrodalga'nın temel avantajları, seçici, çevresel olarak sürdürülebilir ve çok hızlı bir süreç olmasıdır [64]. Mikrodalga'nın özel ısıtma mekanizması sayesinde, dielektrik ısıtma prensibinin ileri oksidasyon proseslerini geliştirmek için oldukça verimli olduğu kanıtlanmıştır. Pasif ısı transferine dayanan geleneksel ısıtmanın aksine, enerjiyi ışınlama yoluyla ısıya dönüştürerek malzemenin derinliğine ulaştırır ve böylece reaksiyon oranını artırır [65].

Mikrodalga tek başına kullanılabileceği gibi bazı organik bileşiklerin kimyasal bağlarını bozmak için yetersiz kaldığı durumlarda çeşitli oksidanlar ve katalizörler ile birlikte kullanılarak etkisi artırılabilir. Bu çalışmada olduğu gibi ileri oksidasyon prosesleri ile birlikte uygulanabilirliği mümkündür. Literatürde mikrodalga'nın UV, Fenton, UV/Fenton, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/Bi₂WO₆ ve O₃ gibi çeşitli ileri oksidasyon yöntemleri ile çalışmalar yapıldığı görülmektedir [63].

Yapılan bir çalışmada zeytin karasuyuna mikrodalga ile 10 dk, 15 dk ve 20 dk sürelerinde termal ön işlem uygulanmıştır. Bu işlem sonrasında numuneler pH 7'de, 35°C'de, 34 gün boyunca anaerobik işleme tabi tutularak ortalama %33 toplam fenol ve %52 toplam KOİ giderim verimleri saptanmıştır. Aynı çalışmada karasudaki katı maddenin kütlece %10, %15 ve %20'si kadar HNO₃ ilave edilerek ardından sırası ile 10 dk, 15 dk ve 20 dk değişen sürelerde mikrodalga ile termokimyasal ön işlem uygulanmış ve aynı anaerobik sürece tabi tutularak toplam fenol ve toplam KOİ giderimleri raporlanmıştır. Ham karasuya HNO₃ kullanılarak mikrodalga ile uygulanan termokimyasal ön işlemde, mikrodalga'nın tek başına termal ön işlem olarak kullanılması ile anaerobik süreçte oluşan olumsuz etkisinin giderildiği ve toplam fenol gideriminde ortalama %40'lık, toplam KOİ gideriminde ise ortalama %56'lık bir dönüşüm sağlandığı saptanmıştır. Genel olarak HNO₃ kullanımının mikrodalga oksidasyonuna yardımcı olduğu ve biyolojik sistemde KOİ giderimini geliştirdiği söylenebilmektedir [21].

2.2. Radikal Oluşumuna Dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip serbest radikallerin reaksiyon ortamında üretilmeleri esasına dayanan proseslerdir. Bu radikaller sayesinde atıksuda ki organik kirleticilerin giderimi sağlanmaktadır. Başlıca kullanılan oksidanların başında yüksekten düşüğe oksidasyon potansiyellerine göre $\text{HO}^\bullet$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, O_3 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{HO}_2^\bullet$, H_2O_2 ve O_2 gelmektedir [48].

2.2.1. Hidroksil radikalleri ile ileri oksidasyon

İleri oksidasyon proseslerinde en yaygın kullanılan radikallerin başında hidroksil radikali ($\text{HO}^\bullet$) gelmektedir. Hidroksil radikali, aromatik halkaların yapısına girerek ve moleküldeki bir hidrojen atomunu koparak organik maddeye etki eder (Denklem 2.1) [19].



RH: Organik Kirlilik

$\text{R}^\bullet$: Organik Radikal

Birçok organik kirleticiyi yüksek hızda ve yüksek miktarda oksitleyebilen hidroksil radikali ($\text{HO}^\bullet$) bazen organik asitler (oksalik asit, formik asit vb.) gibi inatçı karakterdeki kirleticilerin gideriminde yetersiz kalmakta, az seçici olması sebebiyle giderim verimi düşük olabilmektedir [66].

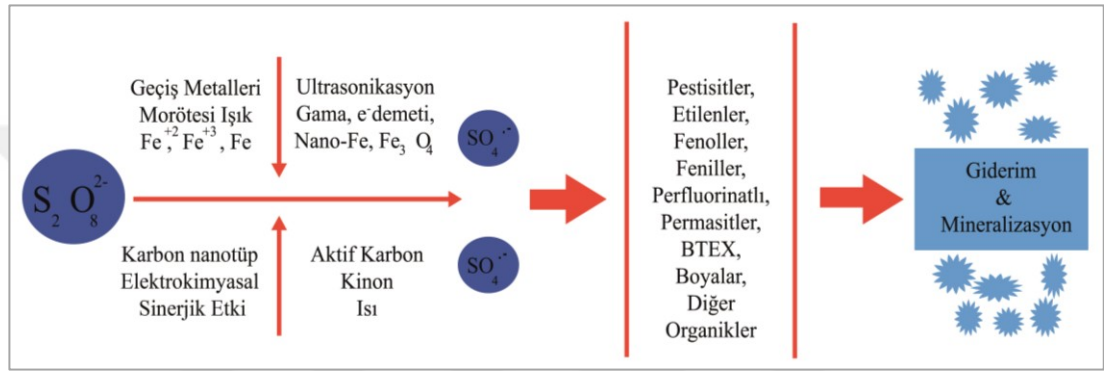
2.2.2. Sülfat radikalleri ile ileri oksidasyon

Son yıllar da $\text{HO}^\bullet$ 'ne alternatif olarak, organik kirleticilerle reaksiyon verebilen, yüksek oksitleyici özelliği olan başka radikallerin oksidasyon uygulamalarında kullanılabilirliği araştırılmaktadır. Bunların başında da sülfat radikalleri ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) gelmektedir [67].

Organik kirleticilerin arıtımında; sudaki yüksek çözünürlüğü, yüksek stabilitesi, düşük maliyeti ve tehlikesiz son ürünlerin oluşumu, persülfatın üretim proseslerinde kullanımını öne çıkarmaktadır. Persülfat; genellikle amonyum, sodyum veya potasyum ile birleşmiş bir tuz olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu tuzlar suda çözündüğünde kuvvetli bir oksidan olan persülfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) anyonuna dönüşmektedir.

Persülfat anyonu yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir ve kinetik olarak diğer oksidantlara göre organik maddelerle reaksiyonları daha yavaştır.

Persülfat anyonları ($S_2O_8^{2-}$); termal olarak, fotolitik olarak veya geçiş metal iyonlarıyla aktif hale getirilerek daha kuvvetli bir oksidant olan serbest sülfat radikalleri ($SO_4^{\bullet-}$) üretilebilmektedir [68]. Şekil 2.3 son yıllarda persülfat anyonundan sülfat radikali eldesinde kullanılan aktivatörleri ve mücadele ettikleri kirleticileri görebilirsiniz [69].



Şekil 2.3. Persülfat anyonundan sülfat oksidantı eldesi

Seçici olmayan sülfat radikali ($SO_4^{\bullet-}$) yüksek oksidasyon potansiyeline (2,60 eV) sahiptir, hidroksil radikali ise 2,80 eV oksidasyon potansiyeline sahiptir. Persülfat aktivasyonunun oluşturduğu radikaller, organik maddelerde kısmi veya tam mineralizasyon sağlarlar [70].

$SO_4^{\bullet-}$, organik maddelere üç yolla bağlanır; doymuş karbondan hidrojenin uzaklaştırılması, çift bağa ekleme ve elektron transferi şeklindedir [71,72]. $SO_4^{\bullet-}$ elektrofilik olduğu için, aromatik halkalarda π elektronlarla, elektron veren gruplarla (-OH, -NH₂, -RO gibi) ve doymamış bağlar içeren diğer organik maddeler ile reaksiyona girmeyi tercih eder. Karbonil (C = O) ve Nitro (-NO₂) gibi elektron çekme grupları ile reaksiyonu genellikle daha yavaştır [73].

Bu çalışmada persülfatın aktive edilerek sülfat radikalleri oluşturulması mikrodalga ışıması ile gerçekleştirilmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Atıksu Temini

Çalışmada kullanılan zeytin karasuyu numuneleri; Bursa ili, Gemlik ilçesinde faaliyet göstermekte olan, üç fazlı sürekli sistem ile üretim yapan bir zeytinyağı üretim fabrikasından alınmıştır. Alınan karasu numunesi hiç vakit kaybetmeden laboratuvara getirilerek numunenin karakteristik analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yürütülmüştür. Numuneler +4°C’de muhafaza edilmiştir.

3.2. Atıksu Karakterizasyonu

Atıksu karakterizasyonunu belirlemek amacıyla Tablo 3.1’ de yer alan metot ve cihazlarla çeşitli parametrelere bakılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında atıksuyun çok koyu renkli ve kirlilik yükü fazla olmasından dolayı farklı seyreltme oranları uygulanmıştır. Tüm numuneler deney öncesi kaba filtre kâğıdından geçirilerek kaba maddelerin (yaprak, çekirdek) uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Tablo 3.1. Karakterizasyonda kullanılan metotlar, cihazlar ve seyreltme oranları

PARAMETRE	METOT	KULLANILAN CİHAZ	SEYRELTME ORANLARI
pH	Multiparametre	METTLER TOLEDO SevenCompact pH	-
KOİ	Kapalı reflux yöntemi	MERCK TR420 Termoreaktör	1/100 & 1/200
BOİ ₅	Standart Metot-5210-B (APHA, AWWA-WPCF-1992)	Lovibond BOD-Sensor	1/150
TOK	Yüksek sıcaklıkta persülfat oksidasyon yöntemi	Shimadzu TOC-L	1/50
Renk	Spektrofotometrik	DR5000 Spektrofotometre	1/100
Max. Dalga Boyundaki Optik Yoğunluk	Spektrofotometrik	DR5000 Spektrofotometre	1/100

3.3. Reaktif ve Ekipmanlar

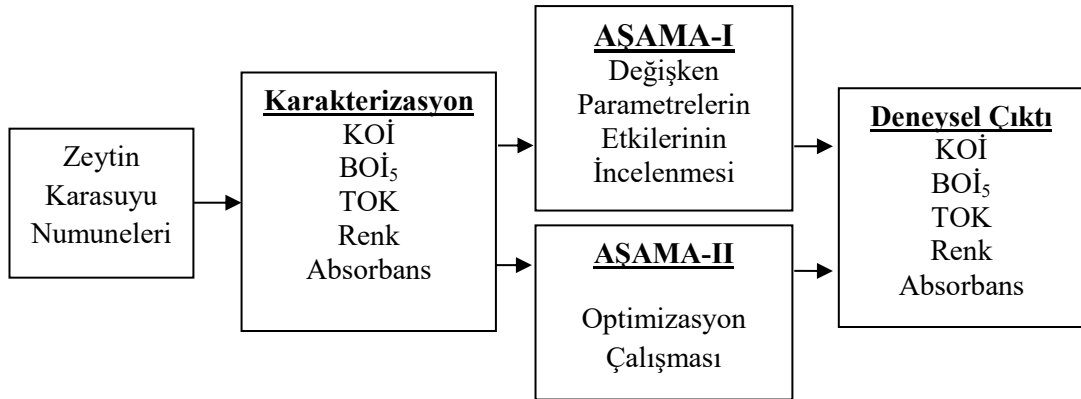
Oksitleyici madde olarak %98 saflıkta Sodyum Persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) kullanılmıştır. Deneylerde pH ayarlaması için Sodyum Hidroksit (NaOH) ve Hidroklorik Asit (HCl) kullanılmıştır. Tüm kimyasallar MERCK'den temin edilmiştir.

Deneylerde persülfatı aktive etmek için gerekli olan mikrodalga ışıması; CLATRONIC marka MWG 786 model 2.450 MHz'lik bir frekans ve 700 W'a kadar ışıma gücüne sahip ev tipi mikrodalga fırın ile sağlanmıştır.

3.4. İşlemler ve Yöntemler

Bu çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Aşama-I'de mikrodalga ile aktive edilmiş persülfat kimyasalı ile zeytin karasuyunun oksidasyonunda etkili olan parametrelerin KOİ ve renk giderimine olan etkileri belirlenmiştir. Öncelikli olarak persülfat ve mikrodalga'nın tek başına etkisi değerlendirilmiştir. Sonrasında ise oksidasyonda etkili olan parametrelerin etkisini belirlemek amacıyla oksidasyon süresi, persülfat anyon konsantrasyonu, mikrodalga gücü ve ham atıksu başlangıç pH değeri gibi değişken parametrelerinin proses üzerine etkileri incelenmiştir.

Aşama-II'de oksidasyon prosesinin optimizasyon çalışması yapılmıştır. Optimizasyon için bir yanıt yüzey yöntemi olan Box-Behnken Deney Tasarımı kullanılmıştır. Şekil 3.1' de deneysel plan ana hatlarıyla verilmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel Plan

3.4.1. Aşama-I: KOİ ve renk giderim üzerine mikrodalganın, persülfatın ve mikrodalgada aktive edilmiş persülfatın etkisi

Bu aşamada öncelikli olarak persülfat ve mikrodalga proseslerinin zeytin karasuyu arıtımında tek başına etkisi değerlendirilmiştir. Sonrasında zeytin karasuyunu gerekli olan değişken parametrelerin seviyelerinin belirlenmesi adına oksidasyon süresi, persülfat anyon konsantrasyonu, mikrodalga gücü ve ham atıksu başlangıç pH değeri parametrelerinin proses üzerine etkileri incelenmiştir.

3.4.1.1. Mikrodalganın KOİ ve renk giderimine tek başına etkisi

Bu aşamada zeytin karasuyu numunelerinin tek başına mikrodalga ile arıtımı araştırılmıştır. Öncelikle orjinal pH değerinde olan ve kaba filtre kâğıdından geçirilen 30 mL ham zeytin karasuyu numunesi 150 mL'lik cam behere aktarılmıştır. Beher mikrodalgaya yerleştirilmiş ve mikrodalga gücü olarak 700 W ayarlanmıştır. Numuneler mikrodalga da Tablo 3.2' de belirtilen sürelerde oksidasyona maruz bırakılmıştır. Numuneler kaba filtreden geçirilip oda sıcaklığına getirilmiştir. Mikrodalgaya maruz kalan numunede buharlaşarak kaybolan su dikkate alınmıştır ve saf su eklenerek başlangıç hacmine tamamlanmıştır. Her bir denemede işlem görmüş numunelerin KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk (Pt-Co) analizleri yapılmıştır. Yüzde olarak giderim verimleri aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır (Denklem 3.1):

$$\text{Giderim (\%)} = \frac{C_u + C_f}{C_u} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada C_u ve C_f sırasıyla ham ve arıtılmış zeytin karasuyu numunelerinin KOİ konsantrasyonlarını ve renk yoğunluğunu ifade etmektedir.

Tablo 3.2. Tek başına mikrodalga uygulama süreleri

Proses		Açıklama	Süre
1	Mikrodalga	Ham Su: 30 mL (kaba filtreden geçirildi) MW Gücü: 700 W pH: Orjinal	1 dk
2			3 dk
3			5 dk
4			10 dk
5			15 dk
6			20 dk
7			30 dk

3.4.1.2. Persülfatın KOİ ve renk giderimine tek başına etkisi

Bu aşamada zeytin karasuyu numunelerinin persülfat ile arıtımı araştırılmıştır. Kaba filtreden geçirilen numunelerde başlangıç pH'ı olarak orijinal pH değerleri kullanılmıştır ve her bir numuneye 166 g/L persülfat ilavesi ile farklı sürelerde karıştırılarak oksidasyona maruz bırakılmıştır. Numuneler persülfatla Tablo 3.3' de belirtilen sürelerde karıştırılmıştır. Her bir denemede işlem görmüş numunelerin KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk (Pt-Co) analizleri yapılmıştır.

Tablo 3.3. Tek başına persülfat uygulama süreleri

Proses		Açıklama	Süre
1	Persülfat	Ham Su: 30 mL (kaba filtreden geçirildi) Persülfat Anyon Konsantrasyonu: 166 g/L pH: Orijinal	1 dk
2			3 dk
3			5 dk
4			10 dk
5			15 dk
6			20 dk
7			30 dk

3.4.1.3. Mikrodalgada aktive edilmiş persülfatın KOİ ve renk giderimine etkisi

Oksidasyon süresi, persülfat anyon konsantrasyonu, mikrodalga gücü ve başlangıç pH değeri gibi işletme parametrelerinin karasu oksidasyonuna etki incelenmiştir. Her bir denemede işlem görmüş numunelerin KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk (Pt-Co) analizleri yapılmıştır.

❖ Oksidasyon Süresinin Etkisi;

İlk olarak zeytin karasuyunun mikrodalga da aktive edilen persülfat ile oksidasyonun da oksidasyon süresinin etkisi incelenmiştir. Başlık 3.4.1. a bendinde anlatıldığı gibi uygulanan işlemde; oksidasyon işlemi öncesi behere 166 g/L persülfat ilavesi olmuştur. Karışım daha sonra Tablo 3.4' de belirtilen farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler kaba filtreden geçirilip oda sıcaklığına getirildikten sonra başlangıç hacmine saf su eklenerek tamamlanmıştır. Her bir denemede işlem görmüş numunelerin KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk (Pt-Co) analizleri yapılmıştır.

Tablo 3.4. Uygulan oksidasyon süreleri

Proses		Açıklama	Oksidasyon Süresi
1	Mikrodalga + Persülfat	Ham Su: 30 mL (kaba filtreden geçirildi) Persülfat Anyon Konsantrasyonu: 166 g/L MW Gücü: 700 W pH: Orjinal	1 dk
2			5 dk
3			10 dk
4			15 dk
5			20 dk

❖ Persülfat Anyon Konsantrasyonunun Etkisi;

Zeytin karasuyunun mikroalgada aktive edilen persülfat ile oksidasyonun da persülfat anyon konsantrasyonu parametresinin etkisi incelenmiştir. Başlık 3.4.1. a bendinde anlatıldığı gibi uygulanan işlemde; oksidasyon süresi 15 dakika seçilmiş ve farklı persülfat anyon konsantrasyonlarında mikroalgada persülfat oksidasyonuna tabi tutulmuştur. Tablo 3.5’ te uygulanan deney setleri gösterilmektedir. Numuneler kaba filtreden geçirilip oda sıcaklığına getirildikten sonra persülfat ilaveli başlangıç hacimlerine saf su eklenerek tamamlanmıştır. Her bir denemede işlem görmüş numunelerin KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk (Pt-Co) analizleri yapılmıştır.

Tablo 3.5. Uygulanan persülfat anyon konsantrasyonları

Proses		Açıklama	Persülfat Anyon Konsantrasyonu
1	Mikrodalga + Persülfat	Ham Su: 30 mL (kaba filtreden geçirildi) Oksidasyon Süresi: 15 dk MW Gücü: 700 W pH: Orjinal	33 g/L
2			66 g/L
3			99 g/L
4			133 g/L
5			199 g/L
6			233 g/L
7			266 g/L

❖ Mikrodalga Gücünün Etkisi;

Zeytin karasuyunun mikrodalga da aktive edilen persülfat ile oksidasyonun da mikrodalga gücünün etkisi incelenmiştir. Başlık 3.4.1. a bendinde anlatıldığı gibi uygulanan işlemde; oksidasyon süresi 15 dakika, persülfat anyon konsantrasyonu 133 g/L seçilmiş ve farklı mikrodalga güçlerinde zeytin karasuyu mikroalgada

persülfat oksidasyonuna tabi tutulmuştur. Tablo 3.6' da uygulanan MW güçleri gösterilmektedir. Numuneler kaba filtreden geçirilip oda sıcaklığına getirildikten sonra başlangıç hacmine saf su eklenerek tamamlanmıştır. Her bir denemede işlem görmüş numunelerin KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk (Pt-Co) analizleri yapılmıştır.

Tablo 3.6. Uygulanan mikrodalga güçleri

Proses		Açıklama	MW Gücü
1	Mikrodalga + Persülfat	Ham Su: 30 mL (kaba filtreden geçirildi) Oksidasyon Süresi: 15 dk Persülfat Anyon Konsantrasyonu: 133 g/L pH: Orjinal	126 W
2			210 W
3			252 W
4			343 W
5			406 W
6			469 W
7			567 W

❖ Ham Su Başlangıç pH Değerinin Etkisi;

Son olarak zeytin karasuyunun mikrodalga da aktive edilen persülfat ile oksidasyonun da ham suyun başlangıç pH değerinin etkisi incelenmiştir. Başlık 3.4.1. a bendinde anlatıldığı gibi uygulanan işlemde; oksidasyon süresi 15 dakika, persülfat anyon konsantrasyonu 133 g/L seçilmiş, ham zeytin karasuyu numuneleri NaOH ve HCl kimyasalları kullanılarak farklı pH değerlerine ayarlanmış ve zeytin karasuyu mikrodalgada persülfat oksidasyonuna tabi tutulmuştur. Tablo 3.7'de uygulanan pH değerlerini gösterilmiştir. Numuneler kaba filtreden geçirilip oda sıcaklığına getirildikten sonra başlangıç hacmine saf su eklenerek tamamlanmıştır. Her bir denemede işlem görmüş numunelerin KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk (Pt-Co) analizleri yapılmıştır.

Tablo 3.7. Uygulanan başlangıç pH değerleri

Proses		Açıklama	Başlangıç pH
1	Mikrodalga + Persülfat	Ham Su: 30 mL (kaba filtreden geçirildi) Oksidasyon Süresi: 15 dk Persülfat Anyon Konsantrasyonu: 133 g/L MW Gücü: 700 W	2
2			4
3			6
4			8
5			10
6			12

3.4.2. Aşama-II: Box-Behnken deneysel tasarım modelinin deney sonuçlarına uygulanması

Deney tasarımında optimize edilecek bağımsız parametreler; oksidasyon süresi, persülfat anyon konsantrasyonu, mikrodalga gücü ve numunelerin ilk pH değeri olarak belirlenmiştir. Aşama-I de yapılan ön çalışmalar sonucunda işletme parametrelerinin Tablo 3.8’ de verilen değer aralıklarında değiştiği gözlemlenmiştir.

Tablo 3.8. Bağımsız parametreler ve değer aralıkları

Bağımsız Değişken	Oksidasyon Süresi	Persülfat Anyon Konsantrasyonu	Mikrodalga Gücü	Başlangıç pH
Değer Aralığı	2 – 28 dk	33 – 266 g/L	126 -700 W	2 - 12

3.4.2.1. Bağımsız değişkenlerin optimizasyonu ve deney tasarımı

Bu çalışma zeytin karasuyunun mikrodalga destekli persülfat ile oksidasyon işleminde işletme parametrelerini Box-Behnken Deney Tasarımı kullanarak optimize etmeyi amaçlamaktadır. Box-Behnken Deney Tasarımı, optimum koşulları tahmin etmek, bağımsız değişkenler ve yanıt değerleri arasındaki ilişkiyi araştırmak için etkili deneysel tasarım modelidir.

Design Expert 11 (deneme sürümü) kullanılarak üç seviyeli ve dört faktörlü Box-Behnken Deney Tasarımı uygulanmıştır. Optimizasyon için düşünülen bağımsız değişkenler oksidasyon süresi, persülfat anyon konsantrasyonu, mikrodalga gücü ve numunelerin başlangıç pH değeridir. KOİ, TOK, maksimum dalga boyunda optik yoğunluk, renk (Pt-Co) giderimi ve işletme maliyeti yanıt değişkenleri olarak seçilmiştir. Bağımsız değişkenlerin değiştiği aralık Aşama-I’den elde edilen sonuçlara göre belirlenmiştir. Her bağımsız değişken, Tablo 3.9’ da gösterildiği gibi düşük (-1), orta (0) ve yüksek (+1) olarak üç seviyede kodlanmıştır.

Tablo 3.9. Bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Sembol	Seviye		
		-1	0	1
Oksidasyon Süresi (dk)	A	2	15	28
Persülfat Anyon Konsantrasyonu (g/L)	B	33	149,5	266
Mikrodalga Gücü (watt)	C	1 (120)	2 (406)	3 (700)
Başlangıç pH	D	2	7	12

Aşama-I de yapılan ön deneylere göre değişkenlerin seviyeleri belirlenmiştir, toplam deney sayısı 3.2 nolu denklemden 27 olarak hesaplanmıştır.

$$N=2k(k-1)+ C_0 \quad (3.2)$$

Burada N deney sayısı, C_0 merkez noktaların sayısı ve k faktörlerin sayısıdır [74].

Doğrusal çalışmada, 2FI ve ikinci dereceden modeller değerlendirilmiştir. İkinci dereceden model; Regresyon katsayıları (R^2), varyans analizi (ANOVA) testi, olasılık değeri (P) ve Fisher kesin olasılık testi (F) değerlerine göre tercih edilen daha yüksek dereceli polinomlara sahiptir. Ek olarak, ikinci dereceden modelin (Denklem 3.3), değişkenlerin tek ve etkileşimli etkilerini dikkate aldığı için etkileşimleri daha iyi açıkladığı bilinmektedir.

$$y=\beta_0+ \sum_{i=1}^k \beta_i x_i+ \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2+ \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j +\epsilon \quad (3.3)$$

Burada y tahmin edilen yanıt, i ve j doğrusal ve ikinci dereceden katsayılarıdır. β regresyon katsayılarını ve β_0 ise kesişmeyi tanımlar. ϵ tahminin rastgele yanılığıdır ve faktör sayısı k ile gösterilmiştir [75].

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Zeytin karasuyunun artırılması amacı ile uygulanan mikrodalga destekli persülfat ile oksidasyonu sonucu elde edilen bulgular ve değerlendirmeler aşağıda verilmiştir.

4.1. Atıksu Karakterizasyonu

Atıksu karakterizasyonu Tablo 4.1’ de verilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda 4,5 pH, 62.400 mg/L ile 82.400 mg/L aralığında değişen yüksek KOİ, 23.231 mg/L ile 34.050 mg/L aralığında değişen TOK, 369 Pt-Co renk, 295 nm maksimum dalga boyundaki optik yoğunluğu 2,590 abs ve biyoparçalanabilirlik (BOİ₅/KOİ) değeri 0,144 olarak elde edilmiştir. Atıksu siyaha yakın koyu bir renge ve zeytinyağına özgü kuvvetli bir kokuya sahiptir.

Tablo 4.1. Karasuyun karakterizasyonu

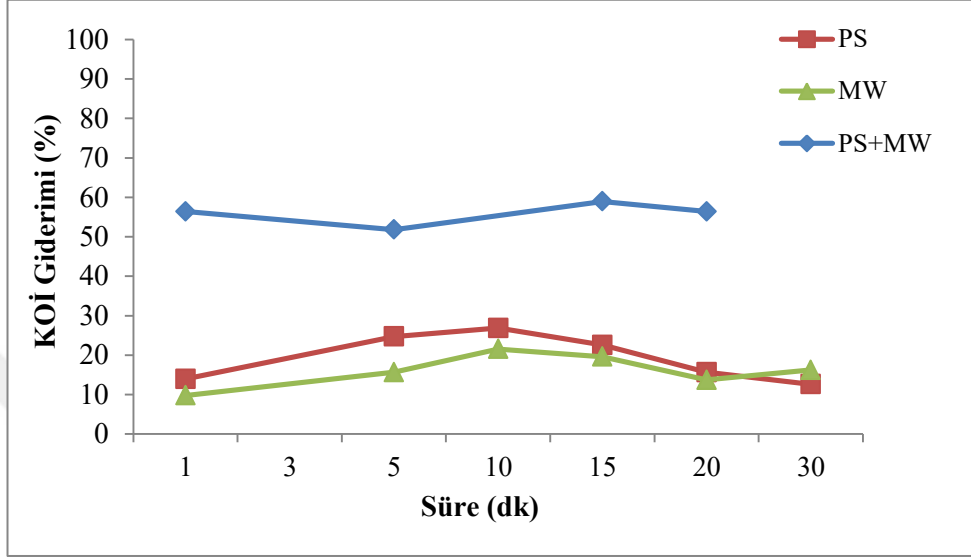
PARAMETRE	BİRİM	DEĞER
pH	-	4,5
KOİ	mg/L	62.400 - 82.400
TOK	mg/L	23.231 - 34.050
Renk	Pt-Co	369
Maksimum Dalga Boyundaki Optik Yoğunluk	abs	2,590*
BOİ ₅ /KOİ	-	0,144

*Numunenin 295 nm maksimum dalga boyundaki optik yoğunluğudur.

4.2. Aşama-I Uygulamaları Sonuçları

Bu aşamada zeytin karasuyu numunelerinin persülfat (PS), mikrodalga (MW) ve mikrodalgada aktive edilmiş persülfat (PS+MW) ile arıtımında KOİ giderimi üzerindeki tek başına etkilerini belirlemek için ön deneyler yapılmıştır. 15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda tek başına PS uygulaması sonucunda %22,58 KOİ, tek başına MW uygulaması sonucunda %19,61 KOİ ve MW+PS kombinasyonu

uygulamasý sonucunda %58,97 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. şekil 4.1' den aıkça görüldüğü gibi tek başına PS ve tek başına MW prosesleri KOİ gideriminde oldukça etkisizdir, PS+MW kombinasyonu persülfatın mikrodalga tarafından aktivasyonu sonucu sülfat radikallerinin oluşumunu sağladığı için daha etkilidir.



şekil 4.1. PS, MW ve PS+MW proseslerin KOİ giderim verimleri

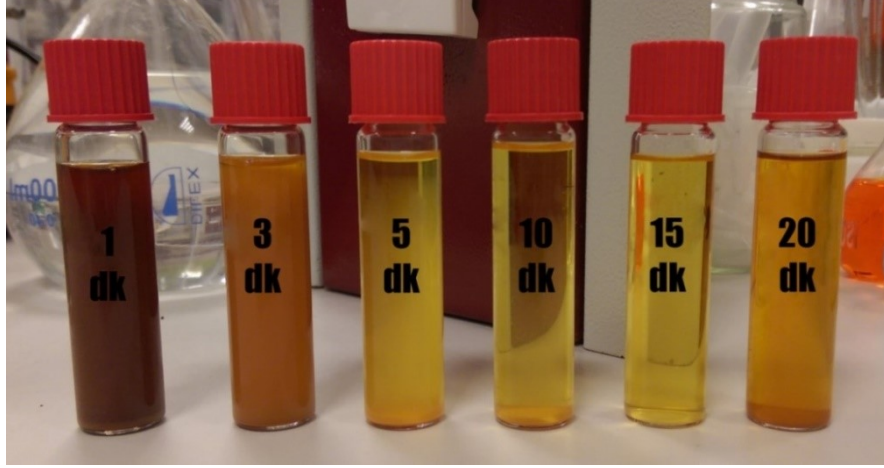
4.2.1. İşletme parametrelerinin KOİ ve renk giderim üzerine etkisi

Zeytin karasuyunun mikrodalga ile aktive olan persülfatla arıtılabilirliğinin başarısı, sülfat radikalinin oluşumuna bağlıdır. Bu bölümde zeytin karasuyu arıtımı işleminde oksidasyon süresi, persülfat anyon konsantrasyonu, mikrodalga gücü ve başlangıç pH'ının KOİ ve renk giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

4.2.1.1. Oksidasyon süresinin etkisinin değerlendirilmesi

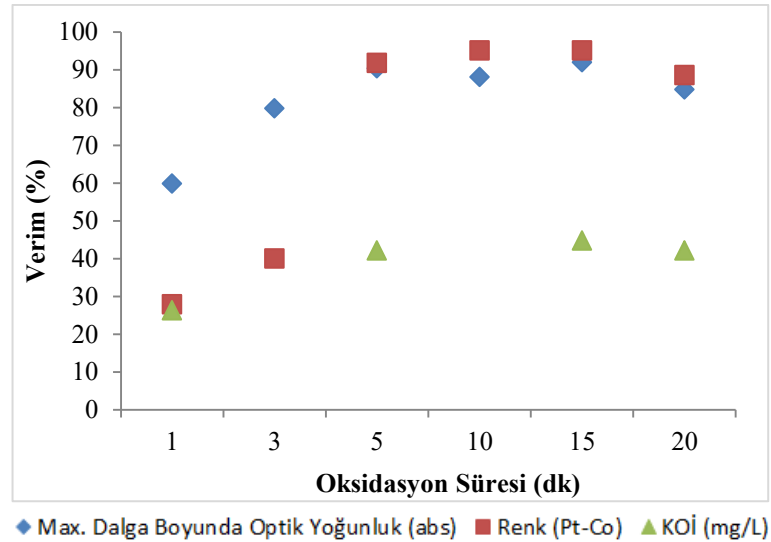
Değişen oksidasyon sürelerinde gerçekleştirilen denemelerde; giderilen KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk analizlerine ait bulgulara ve değerlendirmelere bu bölümde yer verilmiştir.

şekil 4.2' de orijinal başlangıç pH'ı, 166 g/L persülfat ilavesi, 700 W mikrodalga gücü ve farklı oksidasyon sürelerinin uygulandığı zeytin karasuyu numuneleri gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Farklı oksidasyon süresi uygulanan zeytin karasuyu numuneleri

KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk giderimlerinin oksidasyon süresinin artışı ile arttığı Şekil 4.3' te gösterilmiştir. KOİ analizlerinde 1/200, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk analizlerinde 1/500 oranında seyreltme yapılmıştır. Oksidasyon süresinin 1 dakikadan 20 dakikaya artması ile KOİ giderim veriminin %26,32'den %42,11'e yükseldiği belirlenmiştir. Oksidasyon süresi 1 dakikadan 15 dakikaya arttığında optik yoğunluğun %59,82'den %91,91'e yükseldiği belirlenmiştir. Ortalama KOİ giderimi 15 dakikada %44,74 olarak tespit edilmiştir.

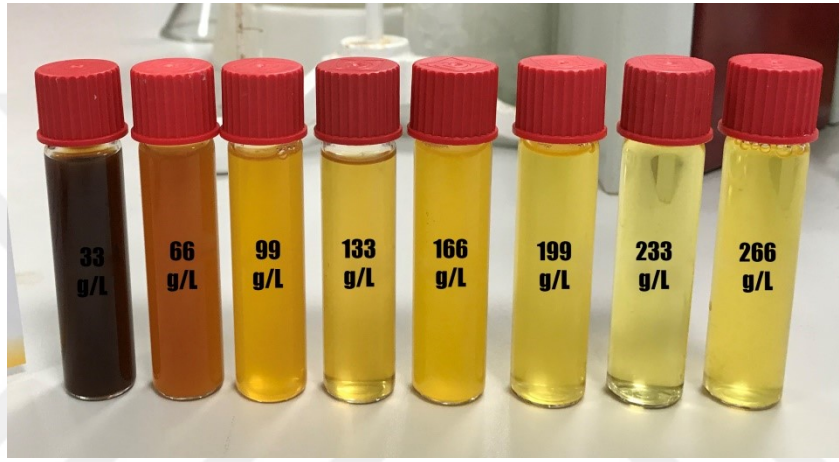


Şekil 4.3. Farklı oksidasyon sürelerindeki KOİ, renk ve maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk giderim verimleri

4.2.1.2. Persülfat anyon konsantrasyonunun etkisinin değerlendirilmesi

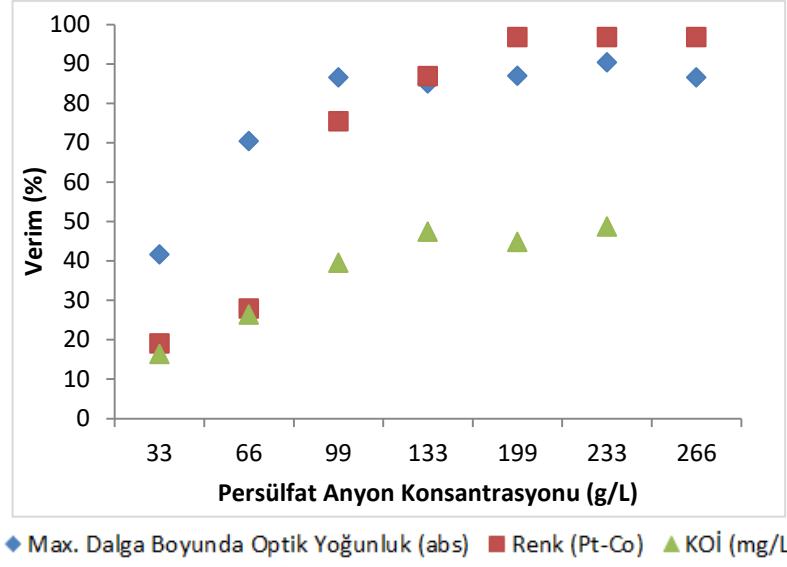
Değişen persülfat anyon konsantrasyonlarında gerçekleştirilen denemelerde; giderilen KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk analizlerine ait bulgulara ve değerlendirmelere aşağıda yer verilmiştir.

Şekil 4.4' te orijinal başlangıç pH'ı, 15 dakika oksidasyon süresi, 700 W mikrodalga gücü ve farklı persülfat anyon konsantrasyonlarına maruz kalan zeytin karasuyu numuneleri gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Farklı persülfat anyon konsantrasyonları uygulanan zeytin karasuyu numuneleri

Şekil 4.5'e dayanarak, persülfat anyon konsantrasyonu 33 g/L'den 266 g/L'ye yükselirken KOİ giderimi verimi %16,33'ten %48,68'e artmıştır. Ayrıca, 133 g/L persülfat anyon konsantrasyonunda; maksimum dalga boyunda optik yoğunluk giderim verimi %84,98 ve KOİ giderim verimi %47,37 olarak tespit edilmiştir.

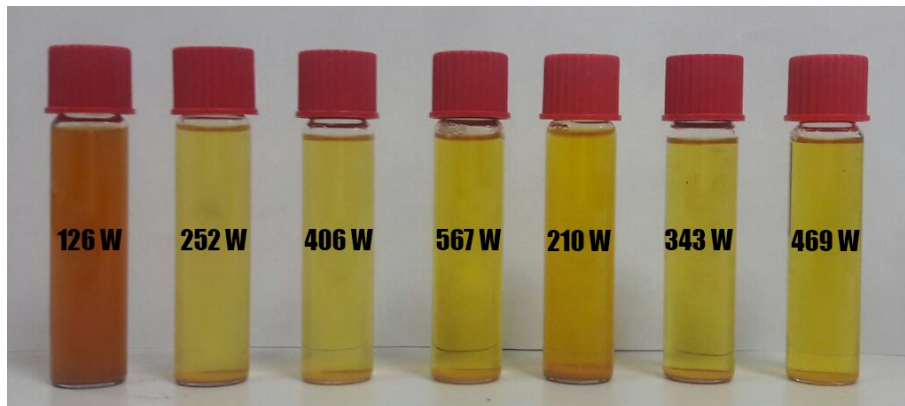


Şekil 4.5. Farklı persülfat anyon konsantrasyonlarında KOİ, renk ve maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk giderim verimleri

4.2.1.3. Mikrodalga gücünün etkisinin değerlendirilmesi

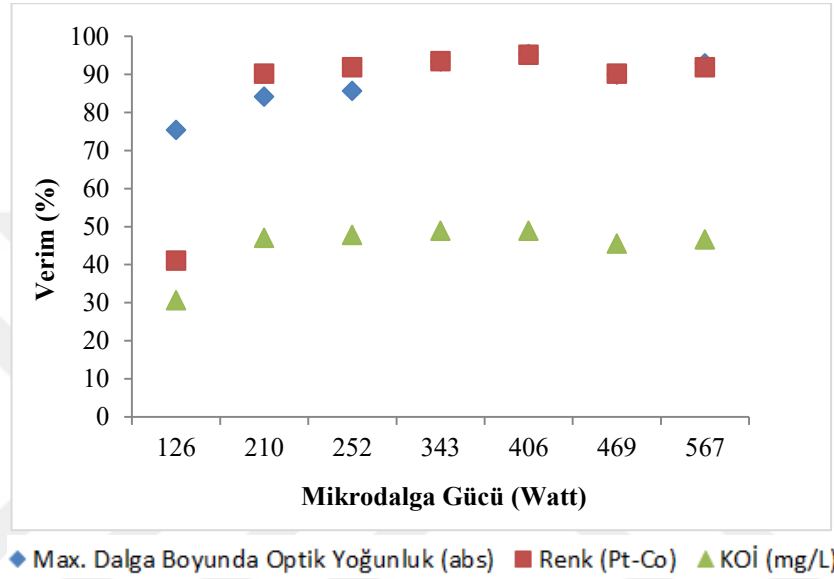
Değişen mikrodalga gücünde gerçekleştirilen denemelerde; giderilen KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk analizlerine ait bulgulara ve değerlendirmelere aşağıda yer verilmiştir.

Şekil 4.6' da orijinal başlangıç pH'ı, 15 dakika oksidasyon süresi, 133 g/L persülfat anyon konsantrasyonu ve farklı mikrodalga güçlerinin uygulandığı zeytin karasuyu numuneleri gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Farklı mikrodalga güçleri uygulanan zeytin karasuyu numuneleri

Şekil 4.7’ de gösterildiği gibi mikrodalga gücünün 126 W’dan 567 W’a artışı sonucunda KOİ gideriminin %30,61’den %46,59’a yükseldiği, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk gideriminin %75,35’ten %92,81’e yükseldiği ve renk gideriminin ise %40,98’den %91,80’e yükseldiği gözlemlenmiştir. Mikrodalga gücünün artışı KOİ giderim veriminde önemli bir değişikliğe sebep olmazken maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk kayda değerdir.

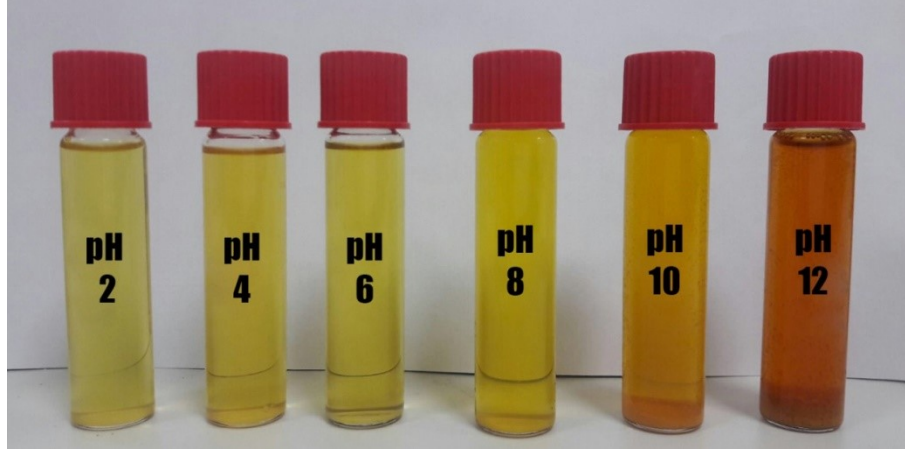


Şekil 4.7. Farklı mikrodalga gücünde KOİ, renk ve maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk giderim verimleri

4.2.1.4. Ham su başlangıç pH değeri etkisinin değerlendirilmesi

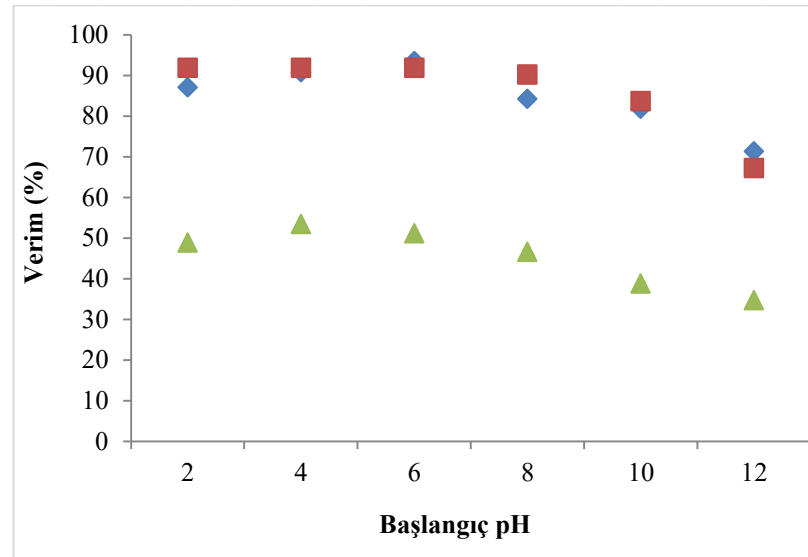
Değişen başlangıç pH değerlerinde gerçekleştirilen denemelerde; giderilen KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk analizlerine ait bulgulara ve değerlendirmelere aşağıda yer verilmiştir.

Şekil 4.8’ de 15 dakika oksidasyon süresi, 133 g/L persülfat anyon konsantrasyonu ve 700 W mikrodalga gücü ve başlangıç pH değerlerinin uygulandığı zeytin karasuyu numuneleri gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Farklı başlangıç pH değerleri uygulanan zeytin karasuyu numuneleri

Şekil 4.9 başlangıç pH değerindeki değişikliklerin KOİ, maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve renk giderim verimleri üzerine etkisi gösterilmiştir. Sonuçlar, KOİ ve maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk gideriminin, pH artışı ile azaldığını göstermektedir. Ham su başlangıç pH değerinin pH 2'den pH 12'ye yükseltildiğinde KOİ giderim veriminin %48,86'dan %34,69'a düştüğü ve renk gideriminin %91,8'den %67,2'ye düştüğü gözlemlenmiştir.



◆ Max. Dalga Boyunda Optik Yoğunluk (abs) ■ Renk (Pt-Co) ▲ KOİ (mg/L)

Şekil 4.9. Farklı başlangıç pH değerlerinde KOİ, renk ve maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk giderim verimleri

4.3. Aşama-II Modelleme ve Optimizasyon Çalışmaları

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında aynı anda maksimum KOİ, TOK, renk giderimi ve minimum işletme maliyeti sağlayacak koşullar yüzey yanıt modellemesi kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel tasarım ve yanıt parametrelerinin sonuçları Tablo 4.2' de sunulmaktadır.

Maliyet hesaplamaları yapılırken; 1 kwh mesken elektrik fiyatı vergiler dahil 0,6050 TL, 1 kg persülfat kimyasalı fiyatı 33,6 Euro, 1 lt HCl 191,00 TL ve 1 kg NaOH 57,04 TL olarak piyasa fiyatları dikkate alınmıştır. 09.10.2018 tarihli TCMB'ye ait Euro Efektif Satış kuru 7,08 TL'dir. Optimizasyon için maliyet minimum değeri alacak şekilde çözümlenmiştir.

4.3.1. Varyans analizleri (ANOVA)

Varyans analizi (ANOVA) bağımsız ve bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiyi tanımlar. Tablo 4.3' te bağımsız değişkenlerin ve bu değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimlerin yanıtlar üzerindeki etkisini açıklayan ANOVA analizinden elde edilen F, P ve uyumsuzluk (LF) değerlerini göstermektedir. Elde edilen modelin önemi; P, F, LF değerlerinin istatistiksel analiz açısından kullanılarak değerlendirilebilir olmasıdır. P değerinin $<0,05$ olması durumunda, modellerin anlamlı olduğunu belirtmektedir [76]. 0,1000'den büyük P değerleri, model terimlerinin anlamlı olmadığını göstermektedir [67]. Uyumsuzluk F değeri (LF-F) anlamsızlığı ve modelin önemi, elde edilen deneysel modelin yeterliliğini kanıtlamaktadır [76].

Tablo 4.3' te P değerleri, A, C, D, AB, BD, A², B², C², D² terimlerinin TOK giderimini etkileyen önemli değişkenler olduğunu göstermektedir. 29,17 gibi yüksek bir F değeri modelden elde edilen yanıtların modelin varyasyonu ifade etmek için yeterli olduğunu belirtir.

F değerlerine göre, TOK giderimi için dört faktörün tahmini önem sırasının güç> oksidasyon süresi> pH> PS olduğu bulunmuştur. 1,27 olan LF-F değeri, LF'nin saf hataya göre anlamlı olmadığını belirtir.

Tablo 4.2. Deneysel tasarım ve yanıt parametrelerinin sonuçları

Deneysel	Proses Değişkenleri				Yanıtlar				
	Oksidasyon Süresi (dk)	Persulfat Anyon Konsantrasyonu (g/L)	Mikrodalga Gücü (watt)	Başlangıç pH	TOK Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	Renk (Pt-Co) Giderimi (%)	Optik Yoğunluk (abs) Giderimi (%)	Maliyet (Euro/g TOK giderim)
1	2	149,5	2	12	19,4	13	19	34.8	0,0337
2	28	149,5	3	7	39,8	33	88	77	0,0186
3	15	33	3	7	33,1	32	8	20	0,0050
4	15	149,5	1	2	25,6	13	78	26	0,0911
5	15	33	1	7	21,3	10	9	33	0,0061
6	28	33	2	7	29,3	22	7	45	0,0058
7	15	149,5	2	7	45,4	42	76	70	0,0149
8	2	149,5	1	7	9,3	6	8	15	0,0695
9	15	149,5	2	7	41,6	33	78	60	0,0162
10	15	33	2	2	32,4	27	10	68	0,0486
11	28	266	2	7	40,8	33	94	76	0,0328
12	2	266	2	7	16,9	6	6	25	0,0760
13	15	149,5	3	12	33,3	42	85	67	0,0211
14	15	266	3	7	41,1	41	92	79	0,0325
15	15	149,5	2	7	40,8	29	20	56	0,0166
16	15	33	2	12	37,2	41	9	39	0,0041
17	15	266	2	12	30,9	16	86	66	0,0426
18	28	149,5	2	2	39,3	33	89	75	0,0605
19	15	149,5	3	2	36,6	42	88	79	0,0648
20	2	33	2	7	23	2	6	31.1	0,0054
	28	149,5	2	12	34	27	85	68	0,0208
22	15	266	1	7	17,9	4	12	30	0,0719
23	15	149,5	1	12	11	40	22	27	0,0599
24	2	149,5	2	2	14,3	8	70	25	0,1624
25	15	266	2	2	44,3	47	95	85	0,0716
26	2	149,5	3	7	20,6	6	13	35	0,0316
27	28	149,5	1	7	17,6	13	21	14	0,0377

Tablo 4.3. Her değişken için F, P ve LF-F değerleri ve bunların ANOVA analizinden etkileşimleri

	TOK Giderimi (%)			KOİ Giderimi (%)			Optik Yoğunluk Giderimi (%)			Renk Giderimi (%)			Maliyet (Euro/g TOK Giderim)		
Kaynak	F değeri	P değeri	Açıklama	F değeri	P değeri	Açıklama	F değeri	P değeri	Açıklama	F değeri	P değeri	Açıklama	F değeri	P değeri	Açıklama
Model	29,17	<0,0001	Anlamlı	6,11	0,0016	Anlamlı	8,18	0,0004	Anlamlı	7,59	0,0006	Anlamlı	8,76	0,0003	Anlamlı
A-Süre	106,98	<0,0001		21,31	0,0006		26,79	0,0002		18,37	0,0011		14,18	0,0027	
B-PS	2,75	0,1231		0,2532	0,6240		11,69	0,0051		30,21	0,0001		22,05	0,0005	
C-Güç	117,10	<0,0001		17,88	0,0012		33,67	<0,0001		13,43	0,0032		9,15	0,0106	
D-pH	8,06	0,0149		0,1199	0,7352		2,37	0,1500		4,11	0,0653		34,74	<0,0001	
AB	10,50	0,0071		0,2175	0,6493		3,09	0,1041		6,08	0,0298		1,97	0,1854	
AC	4,03	0,0678		1,78	0,2074		4,16	0,0642		3,09	0,1044		0,3670	0,5559	
AD	3,67	0,0797		0,5372	0,4777		0,6343	0,4413		1,77	0,2077		8,23	0,0141	
BC	4,41	0,0577		0,9882	0,3398		8,64	0,0124		5,27	0,0406		1,52	0,2407	
BD	11,23	0,0058		8,99	0,0111		0,2247	0,6440		0,0514	0,8245		0,2495	0,6265	
CD	4,33	0,0596		3,24	0,0972		0,3798	0,5492		2,25	0,1590		0,1623	0,6942	
A ²	89,71	<0,0001		22,15	0,0005		8,59	0,0126		2,30	0,1555		6,14	0,0291	
B ²	7,18	0,0201		2,77	0,1218		0,7137	0,4148		7,26	0,0195		0,1281	0,7267	
C ²	83,96	<0,0001		2,65	0,1298		11,89	0,0048		1,49	0,2454		2,69	0,1269	
D ²	13,92	0,0029		0,8984	0,3619		0,7591	0,4007		5,05	0,0443		23,32	0,0004	
LF-F	1,27	0,5199	Anlamlı değil	1,32	0,5050	Anlamlı değil	2,37	0,3334	Anlamlı değil	0,1448	0,9869	Anlamlı değil	365,47	0,0027	Anlamlı

KOİ giderim modelinde P değeri 0,0016 olarak bulundu. P değerleri göz önüne alındığında, A, C, BD, A² terimlerinin KOİ giderimi için önemli olduğu söylenebilir. 6,11 olan F değeri, modelin anlamlı olduğunu belirtir. Bu büyük F değerinin gürültüden kaynaklanma olasılığı %0,16'dır. LF-F değeri 1,32 olarak bunun anlamlı olmadığını tanımlar.

Maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk için 8,18 olan F değeri modelin anlamlı olduğunu belirtir. Bu büyük F değerinin gürültüden kaynaklanma olasılığı %0,04'tür. 0,0004 olan P değeri modelin anlamlı olduğunu belirtir. Bu durumda A, B, C, BC, A², C² önemli ifadelerdir. 2,37 olan LF-F değeri, LF'nin saf hataya göre anlamlı olmadığını belirtir.

Renk (Pt-Co) için, 7,59 olan F değeri modelin anlamlı olduğunu belirtir. Bu büyük F değerinin gürültüden kaynaklanma olasılığı %0,06'dır. 0,0500'den düşük P değerleri nedeniyle, A, B, C, AB, BC, B², D² önemli model terimleridir. 0,14 olan LF-F değeri, LF'nin anlamlı olmadığını tanımlar.

İşletme maliyeti için 8,76 olan F değeri de modelin anlamlı olduğunu belirtir. Bu büyük F değerinin gürültüden kaynaklanma olasılığı %0,03'tür. P-değerleri nedeniyle A, B, C, D, AD, A², D² önemli model terimleridir. 365,47 olan LF-F değeri, istenmeyen bir durum olan LF'nin anlamlı olduğunu belirtir.

Geliştirilen modelin uygunluğunu kontrol etmek için en önemli bileşenler R² ve düzeltilmiş R² değerleridir. Ek olarak, yeterli hassasiyet (AP) kontrol edilmelidir, çünkü AP tasarım noktalarındaki hatayı ölçer ve sinyal ile gürültü arasındaki oranı belirler [76]. AP için, 4'ten büyük bir oran arzu edilir. Her değişken için AP değerleri 4'ten büyükse, geliştirilen ikinci dereceden modeller Box-Behnken Deney Tasarımı gözlemleri için uygundur. Mevcut çalışma için, R², düzeltilmiş R² ve AP değerleri Tablo 4.4' te gösterilmiştir. Yüksek R² ve düzeltilmiş R²'nin gözlenmesi, modelin uygun olduğu kadar anlamlı olduğunu da belirtir.

Tablo 4.4. Yanıtlar için uygun istatistikler

	Birim	R ²	Düzeltilmiş R ²	AP
TOK	%	0,9715	0,9382	17,9420
KOİ	%	0,8770	0,7336	8,5270
Optik Yoğunluk	%	0,9051	0,7944	9,6386
Renk	%	0,9545	0,9014	11,1916
Maliyet	Euro/g TOK giderim	0,9108	0,8067	11,7466

Design Expert 11 yazılımı amacıyla Box-Behnken Deney Tasarımının ANOVA analizinden elde edilen her yanıt için model denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned} \text{TOK Giderim} = & -38,35 + 2,026 A + 0,04272B + 40,82 C + 2,652 D - 0,06590 A^2 - \\ & 0,000232 B^2 - 10,77 C^2 - 0,1755 D^2 + 0,0029 AB + 0,210 AC - 0,0400 AD \\ & + 0,0244 BC - 0,0078 BD + 0,565 CD \end{aligned} \quad (4.1)$$

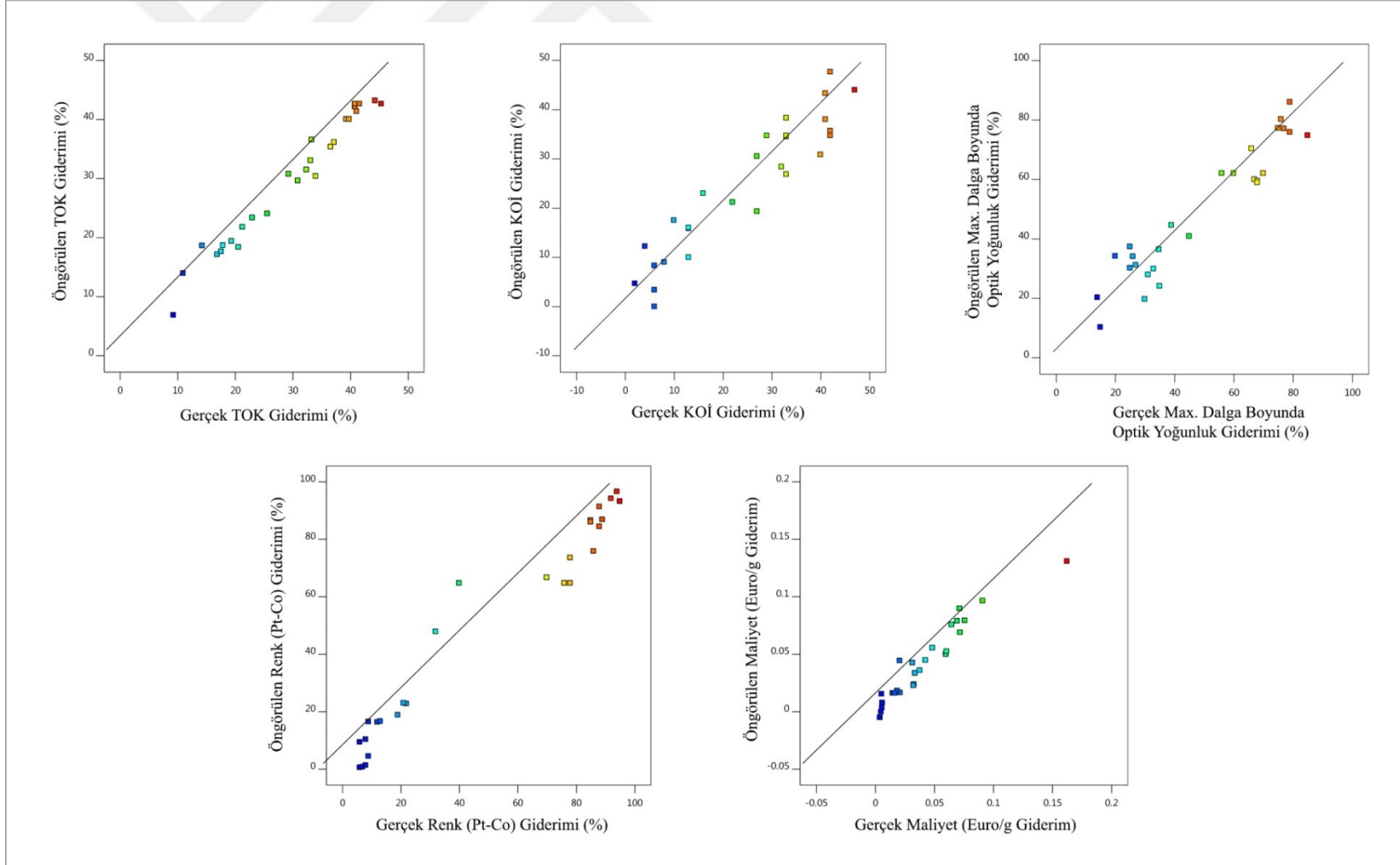
$$\begin{aligned} \text{KOİ Giderim} = & -61,9 + 2,838 A + 0,182B + 29,2 C + 4,65 D - 0,0905 A^2 - \\ & 0,000299 B^2 - 5,28 C^2 + 0,123 D^2 + 0,0011155 AB + 0,385 AC - 0,0423 AD \\ & + 0,0320 BC - 0,0193 BD - 1,350 CD \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \text{Optik Yoğunluk Giderimi} = & -10,74 + 1,47 A - 0,213 B + 52,9 C - 1,54 D - \\ & 0,0792 A^2 - 0,000284 B^2 - 15,75 C^2 + 0,159 D^2 + 0,0061AB + 0,827 AC - \\ & 0,0646 AD + 0,133 BC + 0,0042 BD - 0,65 CD \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Renk (Pt-Co) Giderimi} = & 86,8 - 1,31 A + 0,105 B + 10,5 C - 20,12 D - 0,0937 A^2 - \\ & 0,0016 B^2 - 13,58 C^2 + 0,627 D^2 + 0,014 AB + 1,192 AC + 0,1808 AD + 0,173 BC \\ & + 0,0060 BD + 2,65 CD \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \text{Maliyet(Euro/g removal)} = & 0,2026 - 0,00630 A + 0,00045 B - 0,0464 C - 0,02834 D \\ & + 0,000099 A^2 - 0,000000 B^2 + 0,01104 C^2 + 0,001298 D^2 - 0,00007 AB \\ & + 0,000360 AC + 0,000342 AD - 0,00008 BC + 0,000006 BD - 0,00063 CD \end{aligned} \quad (4.5)$$

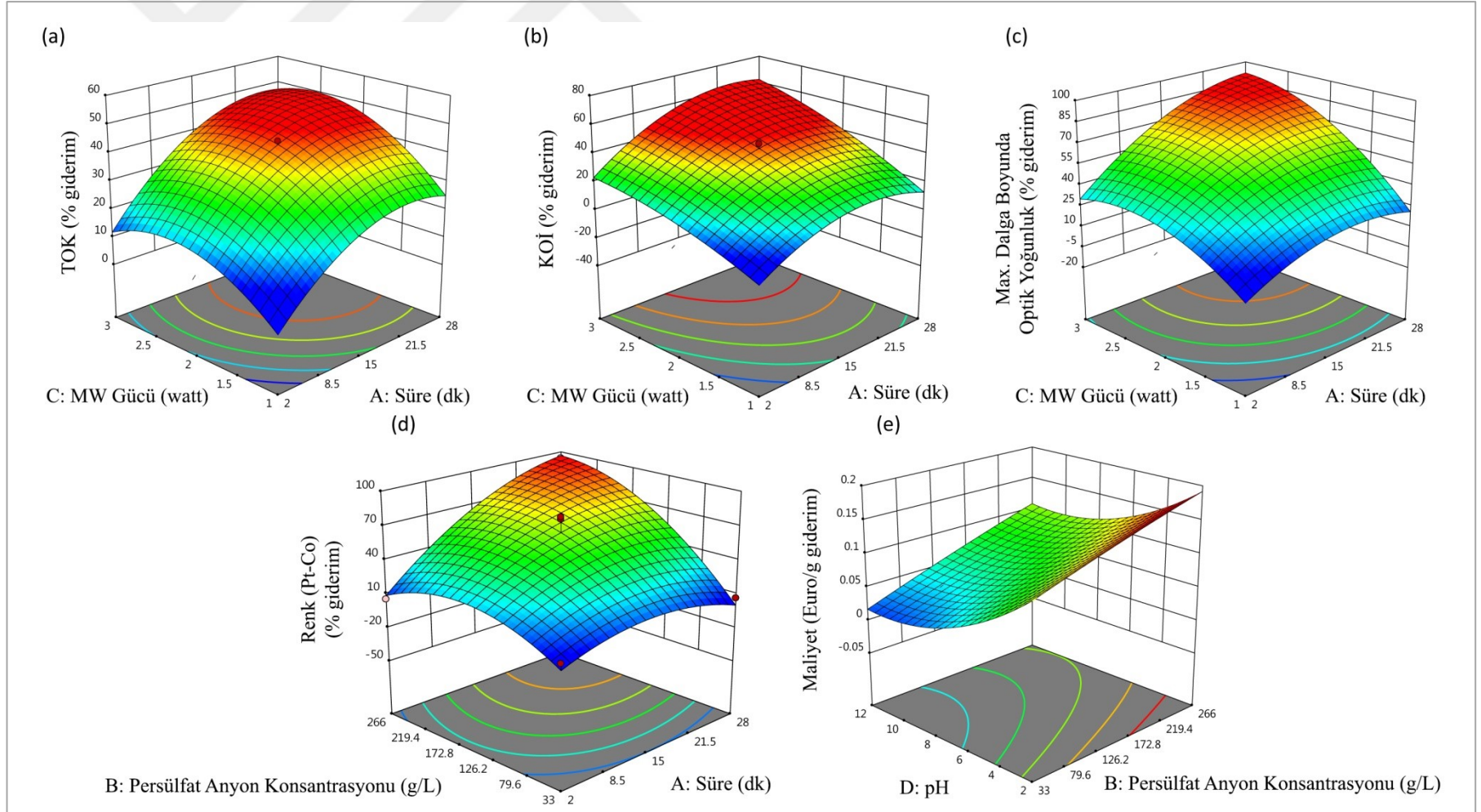
Şekil 4.10 her yanıt için modelin öngördüğü değerlere karşı gerçek değerleri göstermektedir.



Şekil 4.10. Her yanıt için modelin öngördüğü değerlere karşı gerçek değerler

4.3.2. Üç boyutlu yüzey grafikleriyle faktör etkisinin analizi

Parametrelerin etkileşimlerinin etkileri, diğer iki değişkeni değiştirirken bir değişkenin sabit tutulduğu üç boyutlu yüzey grafikleri kullanılarak değerlendirildi. ANOVA'nın bir sonucu olarak; KOİ, TOK ve maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk giderimi üzerinde en büyük etkiye sahip mikrodalga gücü ve oksidasyon süresi parametreleri bulundu. Persülfat anyon konsantrasyonu ve oksidasyon süresi renk (Pt-Co) giderimi için etkiliyken, persülfat anyon konsantrasyonu ve başlangıç pH değeri işletme maliyeti için etkiliydi. Bu nedenle, her bir cevabın en etkili ikili değişkenleri üç boyutlu grafiklerle değerlendirildi. Bağımsız değişkenlerin KOİ, TOK, renk giderimi ve işletme maliyeti üzerindeki etkisi ve birbirleri ile etkileşimlerinin etkisi Şekil 4.11 (a-e)'de gösterilmiştir. Şekil 4.11 (a, b, c)'e göre; KOİ, TOK ve renk giderimi (maksimum dalga boyunda optik yoğunluk ve Pt-Co) mikrodalga gücündeki artışla artar. Örneğin, persülfat anyon konsantrasyonu 266 g/L, başlangıç pH'ı 2 ve 3 (700 watt) mikrodalga gücünde elde edilen ortalama TOK giderimi 1 dakikalık bir sürede %13 iken 28 dakikalık sürede %48'dir. (Şekil 4.11 (a)) Benzer şekilde, KOİ giderimi oksidasyon süresindeki artışla önemli ölçüde artmıştır. Şekil 4.11 (b)' den görüldüğü gibi, 3 (700 watt) mikrodalga gücünde ve 2 dakikalık oksidasyon süresinde gözlemlenen ortalama KOİ giderme verimi %24,5 iken, oksidasyon süresi 28 dakikaya arttığında KOİ giderme verimi %63'e yükselir. 200 g/L persülfat anyon konsantrasyonunda ve başlangıç pH 7'de maksimum dalga boyunda optik yoğunluğun ortalama giderimi; 3 (700 watt) mikrodalga gücünde ve 2 dakikalık oksidasyon süresinde %32 iken, süre 28 dakikaya çıkarıldığında bu değer %91,40'a yükselir (Şekil 4.11 (c)). 2 (406 watt) mikrodalga gücünde, başlangıç pH 7'de, 266 g/L persülfat anyon konsantrasyonunda ve 2 dakikalık oksidasyon süresinde maksimum dalga boyunda optik yoğunluk ortalama giderimi %11,5'tir. Bu değer 28 dakika oksidasyon süresinde maksimum oran olan %96,5'e ulaşmaktadır. 33 g/L persülfat konsantrasyonu ve 2 dakikalık oksidasyon süresinde %3 minimum giderim oranı gözlenmiştir (Şekil 4.11 (d)). Şekil 4.11 (d) renk giderimin persülfat anyon konsantrasyonundaki artışla arttığını göstermiştir. İşletme maliyeti, persülfat anyon konsantrasyonundan ve başlangıç pH'ından olumlu yönde etkilenmiştir. İşletme maliyeti parametresinin minimum olması gerektiğinden düşük persülfat anyon konsantrasyonu ve yüksek pH durumları Şekil 4.11 (e)' de görüldüğü gibi daha fazla istenen değerlerdir.



Şekil 4.11. Değişkenlerin yanıtlar üzerindeki etkilerinin üç boyutlu grafikleri

4.3.3. Optimizasyon ve doğrulama

Optimizasyon çalışması için, beş yanıt (KOİ, TOK, renk (optik yoğunluk ve Pt-Co) ve işletme maliyeti) aynı anda değerlendirildi. Yanıtların önemi TOK ve KOİ giderimi için 2, renk giderimi için 1 (maksimum dalga boyunda optik yoğunluk ve Pt-Co) işletme maliyeti için 3 ayarlanır. 266 g/L persülfat dozaj, 2,5 (567 watt) mikrodalga güç, 23,58 dakika oksidasyon süresi ve ilk pH 2 olan optimum deney koşullarında tahmini giderim verileri; %50,71 TOK , %56,99 KOİ, %105,94 maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve %121,69 Pt-Co renk şeklinde oldu. İşletme maliyeti ise 0,058 Euro/g giderim TOK olarak belirlendi. Gerçek değerler ise sırasıyla %57, %63,38, %78,01, %94,85 ve 0,0633 Euro/g giderim TOK şeklindeydi. Öngörülen ile gerçek değerler arasındaki farklar %95 güven aralığında idi. Bu gibi daha az hata, zeytin karasuyunun mikrodalga destekli persülfat oksidasyonu uygulama işlemi için model denklemlerinin (4.1-4.5) gücünü göstermektedir. Tablo 4.5 optimizasyon çalışması için elde edilen tahmini değerleri %95 PI'de (tahmin aralığı) göstermektedir. Optimizasyon çalışması sonucunda tüm yanıtlar %95 güven aralığı içinde kalmıştır.

Tablo 4.5. Optimizasyon deneyi sonuçları

Yanıtlar	Tahmini Ortalama	Öngörülen Medyan	Std Dev	n	Öngörülen Std. Dev.	%95 PI düşük	Veri Ortalaması	%95 PI yüksek
TOK	50,711	50,711	2,715	1	3,851	42,320	57	59,102
KOİ	56,992	56,992	7,504	1	10,642	33,804	63,38	80,180
Optik Yoğunluk	105,944	105,944	10,547	1	14,958	73,352	78,01	138,535
Renk	121,691	121,691	11,508	1	16,320	86,130	94,85	157,251
Maliyet	0,058	0,0581	0,015	1	0,022	0,010	0,0633	0,106

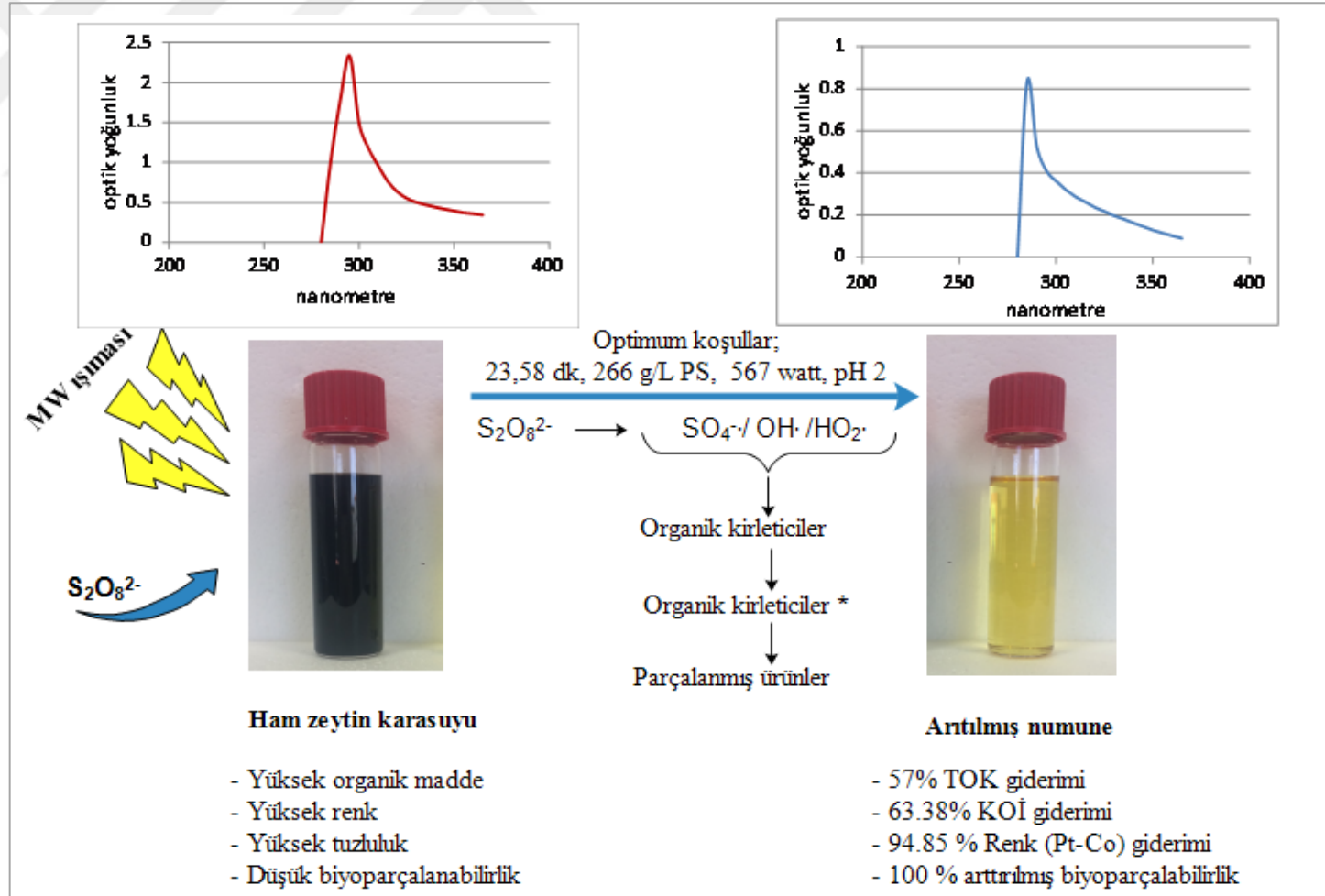
Zeytin karasuyunun rengi, tanenlerin ve düşük molekül ağırlıklı fenolik bileşiklerin varlığından kaynaklanmaktadır [77]. Fenolik bileşiklerin düşük oranlarda KOİ (~%14) oluşturmaya rağmen, zeytin karasuyunun koyu kahverengi rengini, antibakteriyel etkinliğini ve fitotoksik etkilerinin sorumlusu oldukları düşünülmektedir [78]. Zeytin karasuyunun renk değişikliği, mono aromatiklerin

mineralleşmesi ile birlikte yüksek moleküler kütleli aromatiklerin depolimerizasyonundan kaynaklanmaktadır [19]. Zeytin karasuyunun kahverengi rengi, mikrodalga bozulmasının sonunda açık kahverengiye döner.

Zeytin karasuyundaki hızlı renk değişimi, oksidasyon sırasında oluşan $\text{OH}^\bullet$ radikalleri için hedef moleküller olan fenolik bileşiklerin parçalanmasıyla açıklanabilir [19]. Ayrıca, mikrodalga ışınlama gücü fenol ayrışmasında önemli bir rol oynar. Fenol ayrışması, konvansiyonel ısıtmaya kıyasla mikrodalga ışımasıyla her zaman daha yüksektir [79]. Araştırmalar mikrodalga ışıması altında fenol bileşiklerinin etkili bir şekilde bozulduğunu göstermiştir [64]. $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ gibi radikaller; fenolün sulu çözelti içinde parçalanmasından esas olarak sorumlu radikal türlerdir. Oksidatif türler fenol türleriyle reaksiyona girebilir [65].

Fenolik bileşiklerin bozunması sırasında pH azalır [19]. Bu çalışmada, artırmış zeytin karasuyunun pH değeri alifatik karboksilik asitlerin dönüşüm göstermesiyle yaklaşık 0,46 olarak belirlenmiştir.

BOI_5/KOI oranı genellikle organik maddelerin biyoparçalanabilirliğini analiz etmek için kullanılır. Biyodegradasyon anında başlar ve 0,3'e eşit veya daha yüksek BOI_5/KOI oranıyla hızla devam eder [80]. Bu çalışmada, zeytin karasuyunun BOI_5/KOI oranı 0,144 gibi düşük bir biyoparçalanabilirlik seviyesi olarak belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda, BOI_5/KOI oranı mikrodalga destekli persülfat oksidasyon işlemi ile 0,285'e yükseltildi. Bu artış geleneksel aktif çamur ünitesiyle arıtmayı desteklemek için sınır değere (0,3) yakındır. Alver ve arkadaşları çalışmalarında, Fenton işleminin BOI_5/KOI oranını 0,16'dan 0,26'ya çıkardığını gözlemlemiştir [81]. Çalışma sonucunda, ham zeytinyağı atık suyu ve mikrodalga destekli persülfat oksidasyonu muamelesi görmüş atık sular, Şekil 4.12'de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere maksimum dalga boyundaki absorbans değerleri dikkate alındığında mikrodalgada aktive edilmiş persülfat ile kimyasal oksidasyonu prosesi sonucunda maksimum dalga boyundaki optik yoğunlukta %78,01 azalma olmuştur. Persülfatın oksidasyonu ile oluşan $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ radikallerinin oksidasyon potansiyeli ile %63,38 KOI, %57 TOK ve %94,85 renk giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Ham zeytin karasuyu ve mikrodalga destekli persülfat oksidasyonu sonucu arıtılan karasu numunelerinin karşılaştırma

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada zeytin karasuyunun mikrodalgada aktive edilen persülfat ile kimyasal oksidasyon işlemi Box-Behnken tasarımı ile optimize edilmiştir. Optimizasyonda yüksek arıtım verimliliği ve düşük işletme maliyetini birlikte sağlayacak biçimde yapılmıştır.

Modelleme sonrası optimum koşullar; 23,58 dakika oksidasyon süresi, 266 g/L persülfat anyon konsantrasyonu, 2,5 (567 W) güç ve başlangıç pH'ı 2 olarak bulunmuştur.

Optimum koşullarda tahmini giderim verileri; %50,71 TOK, %56,99 KOİ, %105,94 maksimum dalga boyundaki optik yoğunluk ve %121,69 Pt-Co renk şeklinde, işletme maliyeti ise 0,058 Euro/g giderilen TOK olarak belirlenmiştir. Gerçek değerler ise sırasıyla %57, %63,38, %78,01, %94,85 ve 0,0633 Euro/g giderim TOK idi. Modelin öngördüğü değerler ve uygulamada bulunan gerçek değerler %95 güven aralığı içinde kalmıştır.

ANOVA sonuçları, dört faktörün öneminin tahmini sırasının; TOK giderimi için güç> oksidasyon süresi> pH> PS; KOİ giderimi için oksidasyon süresi> güç> PS> pH, optik yoğunluk giderimi için güç> oksidasyon süresi> PS> pH, renk (Pt-Co) giderimi için PS> oksidasyon süresi> güç>pH ve işletme maliyeti için pH> PS> oksidasyon süresi>güç şeklinde olduğunu göstermiştir.

Mikrodalgada aktive edilen persülfat ile kimyasal oksidasyonda organik maddelerin biyoparçalanabilirlik değerini artırdığı gözlemlendi. Bu çalışmada, biyoparçalanabilirliğin göstergesi olarak kullanılan BOİ₅ / KOİ oranı; ham su da 0,144 iken arıtılmış su da bu değer 0,285 olarak hesaplandı. Biyolojik arıtım için gerekli BOİ₅ / KOİ oranı 0,3 ve üzeri olması gerektiğinden bulunan oran biyolojik arıtım için yeterli kabul edilebilir. Bu çalışmada karasu arıtımı için kullanılan persülfat miktarı yüksektir ve bu nedenle persülfat radikal bazlı arıtma işlemleri nihai arıtma için önerilemez. Bu yöntem bir ön veya son işlem olarak kabul edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] 2017 Yılı Zeytin ve Zeytinyağ Raporu, *T.C. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı Koperatifçilik Genel Müdürlüğü*, 2018.
- [2] Hazırbulan S., Zeytin Karasuyunun İleri Oksidasyon ve Adsorpsiyon Yöntemleri Kullanılarak Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla, 2006, 180260.
- [3] Eker A.Ç.U., Zeytin Karasuyunun Ardışık Kesilikli Anaerobik Reaktörler ile Arıtılabilirliğinde Uygun Ön Arıtım Metodunun Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 2015, 424095.
- [4] Tezcan Ün Ü., Uğur S., Koparal A.S., Bakır Öğütveren Ü., Electrocoagulation of Olive Mill Wastewaters, *Separation and Purification Technology*, 2006, **52**, 136-141.
- [5] Oktav E., Çatalkaya E.Ç., Şengül F., Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2003, **5**(3), 11-21.
- [6] Ben Sassi A., Boularbah A. Jaouad G. Walker and A. Boussaid, A Comparison of Olive Oil Mill Wastewaters from Three Different Processes in Morocco, *Bioprocess Biochem*, 2006, **41**, 74–78.
- [7] Erdem S., Zeytin Karasuyundan Asidifikasyon ve Elektroliz Prosesleri ile Yan Ürün Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 2017, 457121.
- [8] Mulinnacci N., Romani A., Galardi C., Pinelli P., Giaccherini C., Vincieri, F. F., Polyphenolic Content in Olive Oil Wastewaters and Related Olive Samples, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, **49**(8), 3509-3514.
- [9] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, RG 31.12.2014, Sayı 25687.
- [10] Hakseverler B.H.G., Kimyasal Arıtma Uygulamalarının Organik Maddelerin Yapıları Üzerindeki Etkisinin Araştırılması Karasu ile Örnek Çalışma, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014, 363524.
- [11] Azbar N., Bayram A., Filibeli A., Muezzinoğlu A., Sengul F., Ozer A., A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2004, **34**, 209-247.

- [12] Oktav E., Özer A., Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Özellikleri ve Arıtım Alternatifleri, *1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı*, Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, 51-65.
- [13] Improlive,2002,<http://fiw.rwthachen.de/improlive/englisch/rsanfall/abwasser/anaerob.html>.
- [14] Masghouni M., Hassairi, M., Energy Applications of Olive-oil Industry by Products:-I. The Exhaust Foot Cake, *Biomass and Bioenergy*, 2000, **18**, 257-262.
- [15] Demichelli M.,Bontoux, L., Studies Survey on Current Activity on the Valorization of By-Products from Olive Oil Industry, *Institute for Prospective Technological*, Seville, 1996.
- [16] Ekici P., Farklı Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerle Zeytinyağı Karasuyunun Arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2010, 270573.
- [17] Paraskeva P., Diamadopoulos, E., Review Technologies for Olive Mill Wastewater (OMW) Treatment: A Review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, **81**, 1475-1485.
- [18] Kaya G., Zeytin Karasuyunun Pilot Ölçekli Tesislerde Fiziko-kimyasal ve İleri Arıtma Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2009, 246409.
- [19] Iboukhoulé H., Amrane A., Kadi H., Microwave-Enhanced Fenton Like System, Cu(II)/ H₂O₂, for Olive Mill Wastewater Treatment, *Environmental Technology*, 2013, **34**(7), 853-860.
- [20] Belaid C., Khadraoui M., Mseddi S., Kallel M., Elleuch B., Fauvarque J. F., Electrochemical Treatment of Olive Mill Wastewater: Treatment Extent and Effluent Phenolic Compounds Monitoring Using Some Uncommon Analytical Tools, *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(1) 220–230.
- [21] Ateş H., Zeytin Karasuyun Biyogaz Üretim Verimine, Termal, Kimyasal, Termokimyasal ve Ultrases İşlemlerin Etkilerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2018, 526456.
- [22] Roig A., Cayuela M.L., Sánchez-Monedero M.A., An Overview on Olive Mill Wastes and Their Valorisation Methods, *Waste Management*, 2006, **26**, 960-969.
- [23] Aly A.A., Hasan Y.N.Y., Al-Farraj A.S, Olive Mill Wastewater Treatment Using A Simple Zeolite-Based Low-Cost Method, *Journal of Environmental Management*, 2014, **145**, 341-348.
- [24] Al-Malah K., Azzam O.J., Abu-Laid N. I., Olive Mills Effluent (OME) Wastewater Post-Treatment Using Activated Clay, *Separation and Purification Technology*, 2000, **20**, 225-234.

- [25] Oktav E., Şengül F., Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Distilasyon Yöntemiyle Arıtımı, *SKKD*, **13**(3), 8-17.
- [26] Mitrakas M., Papageorgiou G., Docoslis A., Sakellariopoulos G., *European Water Pollution Control*, 1996, **6**(6), 10-16.,
- [27] Şengül F., Oktav E., Çokay E., 2000 GAP – Çevre Kongresi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, 713.
- [28] Potoglou D, Kouzeli-Katsiri A., Haralambopoulos D, Solar Distillation of Olive Mill Wastewater, *Renewable Energy*, 2004, **29**, 569–579.
- [29] Akdemir O.E., Özer A., Application of Microfiltration Process to the Treatment of Olive Oil Mill Wastewater, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 5(3), 1338-1348
- [30] Aktaş, E.S., Imre S., Ersoy L., Characterization and Lime Treatment of Olive Oil Mill Wastewater, *Water Research*, 2001, **35**(9), 2336-2340.
- [31] Meyssami b., Kasaeian A.B., Use of Coagulants in Treatment of Olive Oil Wastewater Model Solutions by Induced Air Flotation, *Bioresource Technology*, 2005, **96**, 303-307.
- [32] Ginos A., Manios T., Mantzavinos D., Treatment of Olive Mill Effluents by Coagulation–Flocculation–H₂O₂ Oxidation and Effect on Phytotoxicity, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **B133**, 135-142.
- [33] Kiril B. M., Kestioğlu K., Yalılı M. K., Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtma Sonrası Evsel Atıksularla Birlikte Arıtılabilirliğinin Respirometrik Yöntemle Araştırılması, *Ekoloji*, 2008, **17**(66) 39-46.
- [34] Kestioğlu K., Yonar T., Azbar N., Feasibility of Physico-Chemical Treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a Means of Pretreatment of Olive Mill Effluent (OME), *Process Biochemistry*, 2005, **40**, 2409-2416.
- [35] Rozzi A., Malpei F., Treatment and Disposal of Olive Mill Effluents, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 1996, 38, 135–144.
- [36] Fadil K., Chahlaoui A., Ouahbi A., Zaida A., Borja R., Aerobic Biodegradation and Detoxification of Wastewaters from the Olive Oil Industry, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2003, **51**, 37-41.
- [37] Tziotzios G., Michailakis S., Vayenas D.V., Aerobic Biological Treatment of Olive Mill Wastewater by Olive Pulp Bacteria, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2007, **60**, 209-214.
- [38] Ergül F.E., Sargin S., Öngen G., Sukan F.V., Dephenolisation of Olive Mill Wastewater Using Adapted *Trametes Versicolor*, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2009, **63**(1), 1-6.

- [39] Chiavola A., Farabegoli G., Antonetti F., 2014. Biological Treatment of Olive Mill Wastewater in A Sequencing Batch Reactor, *Biochemical Engineering Journal*, 2014, **85**, 71–78.
- [40] Şengül F., Özer A., Çatalakaya E.Ç., Oktav E., Evcil H., Çolak O., Sağer Y., Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, İzmir, 2003.
- [41] Hamdi M., Effects of Agitation and Pretreatment on the Batch Anaerobic Digestion of Olive Mill Wastewater, *Bioresource Technology*, 1991, **36**, 173-178.
- [42] Azbar N., Keskin T., Yürüyen A., Enhancement of Biogas Production from Olive Mill Effluent (OME) by Co-digestion, *Biomass Bioenergy*, 2008, **32**, 1195–1201.
- [43] Ergüder T.H., Güven E., Demirer G.N., Anaerobic Treatment of Olive Mill Wastes in Batch Reactors, *Process Biochemistry*, 2000, **36**, 243-248.
- [44] Filibeli A. Büyükkamacı N., Karasuyun Anaerobik Biyolojik Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Değerlendirilmesi, *I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı*, Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, 67-76.
- [45] Azbar , N., Tutuk, F., Keskin, T., Biodegradation performance of an anaerobic hybrid reactor treating olive mill effluent under various organic loading rates, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2009, **63**(6), 690-698.
- [46] Angelidaki I., Ahring B.K., Deng H., Schmidt J.E., Anaerobic Digestion of Olive Oil Mill Effluents Together with Swine Manure in UASB Reactors, *Water Science and Technology*, 2002, 213-218.
- [47] Gannoun H., Omri I., Chouari R., Khelifi E., Keskes S., Godon J., Hamdi M., SghirA., Bouallagui H., Microbial Community Structure Associated with the High Loading Anaerobic Codigestion of Olive Mill and Abattoir Wastewaters, *Bioresource Technology*, 2016, **201**, 337–346.
- [48] Bayraktar İ., Tekstil Boya Banyosu Atıksularının Ozon, Persülfat ve Persoksimonosülfat Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 2012, 320874.
- [49] Environmental Protection Agency (EPA), 1998.
- [50] Bettazzi E., Caretti C., Caffaz S., Azzari E., Lubello C., Oxidative Processes for Olive Mill Wastewater Treatment, *Water Science and Technology*, 2007, **55**(10), 79-87.
- [51] Doğruel S., Ölmez-Hancı T., Kartal Z., Arslan-Alaton İ., Orhon D. Effect of Fenton's Oxidation on the Particle Size Distrubiton of Organic Carbon in Olive Oil Mill Wastewater, *Water Research*, 2009, **43**, 3874-3983.

- [52] Gernjak W., Maldonado M.I., Malato S., Caceres J., Krutzler T., Glaser A., Bauer R., Pilot-Plant Treatment of Olive Mill Wastewater (OMW) by Solar TiO₂ Photocatalysis and Solar Photo-Fenton, *Solar Energy*, 2004, **77**, 567-572.
- [53] İnan H., Şimşek H., Karpuzcu M., Dimoglo A. (2002) Elektrokimyasal Yöntemler ile Zeytinyağı Endüstrisi Karasuyunun Arıtılabilirliği, *I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı*, Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, 97-107.
- [54] Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N., Karvouni G., Olive Oil Wastewater Treatment with the Use of An Electrolysis System, *Bioresource Technology*, 1997, **61**, 163-170.
- [55] Giannis A., Kalaitzakis M., Diamadopoulos E., Electrochemical Treatment of Olive Mill Wastewater, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, **82**, 663–671.
- [57] Coskun T., Debik E., Manav Demir N., Treatment of Olive Mill Wastewaters by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes, *Desalination*, 2010, **259**, 65–70.
- [56] Mameri N., Halet F., Droiche M., Grib H., Pauss A., Piron D., Belhocine D., Treatment of Olive Mill Washing Water by Ultrafiltration, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2000, **78**(3), 590-595.
- [58] Quan X., Zhang Y., Chen S., Zhao Y., Yang F, Generation of Hydroxyl Radical in Aqueous Solution by Microwave Energy Using Activated Carbon as Catalyst and Its Potential in Removal of Persistent Organic Substances, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2007, **263**(1), 216-222.
- [59] MEB kitapları, Mikrodalga, 1.Baskı, İstanbul, 1983.
- [60] Ward A.J., Hobbs P.J., Holliman P.J., Jones D.L., Optimisation of the Anaerobic Digestion of Agricultural Resources, *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 7928–7940.
- [61] Türkoğlu S., Sudaki Fenolik Kirleticilerin Farklı Adsorplayıcılara Adsorpsiyonu ve Katının Mikrodalga Regenerasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 299645.
- [62] Jacob J., Chia L.H.L., Baey F. C., Review Thermal and Nonthermal Interaction of Microwave Radiation with Materials, *Journal of Material Science*, 1995, **30**, 5321-5327
- [63] Remya N., Lin J-G., Current Status of Microwave Application in Wastewater Treatment - A Review, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **166**, 797-813.

- [64] Falciglia P.P., Roccaro P., Bonanno L., Guidi D.G., Vagliasindi F.G.A., Romano S., A Review on the Microwave Heating As A Sustainable Technique for Environmental Remediation/Detoxification Applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **95**, 147-170.
- [65] Zhang X., Ding Z., Yang J., Cizmas L., Lichtfouse E., Sharma V., Microwave Enhanced Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Dyes in Water, *Environmental Chemistry Letters*, 2018, **16**, 1069–1075.
- [66] Yazıcı Ç.B., Şekeroğlu İ., Duygan R.E., İmren C., Ölmez-Hancı T., Sülfat ve Hidroksil Radikali Bazlı Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri ile Fenol Giderimi, *İTÜ Dergisi/e, Su Kirlenmesi Kontrolü*, 2012, **22**(1), 37-47.
- [67] Hu L., Zhang, G. Liu, M. Wang, Q. Wang P., Optimization of the Catalytic Activity of A ZnCO_2O_4 Catalyst in Peroxymonosulfate Activation for Bisphenol a Removal Using Response Surface Methodology, *Chemosphere*, 2018, **212**, 152-161.
- [68] Criquet J., Vel Leitner N.K., Degradation of Acetic Acid with Sulphate Radical Generated by Persulfate Ions Photolysis, *Chemosphere*, 2009, **77**, 194–200.
- [69] Matzek L., Carter K., Activated Persulfate for Organic Chemical Degradation: A Review, *Chemosphere*, 2016, **151**, 178-188.
- [70] Bekris L., Frontistis Z., Trakiskis G., Sygellou L., Galiotis C., Mantzavinos D., Graphene: A New Activator of Sodium Persulfate for the Advanced Oxidation of Parabens in Water, *Water Research*, 2017, **126**, 111-121.
- [71] Ahmed M.M., Barbati S., Doumenq P., Chiron S., Sulfate Radical Anion Oxidation of Diclofenac and Sulfamethoxazole for Water Decontamination, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **197**, 440-447.
- [72] Ismail L., Ferronato C., Fine L., Jaber F., Elimination of Sulfaclozine from water with SO_4^- Radicals: Evaluation of Different Persulfate Activation Methods, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **201**, 573-581.
- [73] Oh W-D., Dong Z., Lim T-T., Generation of Sulfate Radical Through Heterogeneous Catalysis for Organic Contaminants Removal: Current Development, Challenges and Prospects, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **194**, 169-201.
- [74] Mourabet M., El Rhilassi A., El Boujaady H., Bennani-Ziatni M., Taitai A., Use of Response Surface Methodology for Optimization of Fluoride Adsorption in An Aqueous Solution by Brushite, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, **10**, 3292-3302.
- [75] Arslan A., Topkaya E., Özbay B., Özbay İ., Veli S., Application of $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ Oxidation and Process Optimization for Treatment of Potato Chips Manufacturing Wastewater, *Water and Environment Journal*, 2016, **31**, 64–71.

- [76] Singh R., Bhunia P., Dash R.R., Optimization of Organics Removal and Understanding the Impact of HRT on Vermifiltration of Brewery Wastewater, *Science of the Total Environment*, 2019, **651**, 1283–1293.
- [77] Kuşçu Ö. S., Eke E., Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by A Pulsed High Voltage Discharge Process; Process Optimization and Combination with Fe^{+2} and H_2O_2 , *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, **90**, 1040–1050.
- [78] Ioannou-Ttofa L., Michael-Kordatou I., Fattas S.C., Eusebio A., Ribeiro B., Rusan M., Amer A.R.B., Zuraiqi S., Waismand M., Linder C., Wiesman Z., Gilron J., Fatta-Kassinos D., Treatment Efficiency and Economic Feasibility of Biological Oxidation, Membrane Filtration and Separation Processes, and Advanced Oxidation for the Purification and Valorization of Olive Mill Wastewater, *Water Research*, 2017, **114**, 1-13.
- [79] Prasannakumar B.R., Regupathi I., Murugesan T., An Optimization Study on Microwave Irradiated Decomposition of Phenol in the Presence of H_2O_2 , *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, **84**, 83–91.
- [80] Kajitvichyanukul P., Suntronvipart N., Evaluation of Biodegradability and Oxidation Degree of Hospital Wastewater Using Photo-Fenton Process as the Pretreatment Method, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **138**(2), 384-391.
- [81] Alver A., Baştürk E., Kılıç A., Karataş M., Use of Advance Oxidation Process to Improve the Biodegradability of Olive Oil Mill Effleunts, *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, **98**, 319-324.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Kayapınar K.**, Durna E., Genç N., Treatment of Olive Mill Waste Water by Microwave Enhanced Persulfate Oxidation, *International Conference On Civil And Environmental Engineering*, Cesme - Turkey, 24-27 April 2018.



ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Sivas'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Sivas'ta, lise öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. 2008 yılında Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde başladığı lisans eğitimine 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne geçerek devam etti ve 2013 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. 2012 yılında başladığı çalışma hayatına ASM ARITMA SİSTEMLERİ MAK. İML. VE İNŞ. SAN. TİC. LTD. ŞTİ.'nde halen devam etmektedir. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2017 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü İş Güvenliği programında Yüksek Lisans öğrenimini 2018 yılında tamamladı.