

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ZEYTİNYAĞI ÜRETİM ATIKSULARININ BİYOLOJİK  
ARITILABİLİRLİĞİNE FENTON BAZLI OKSİDASYON PROSESLERİNİN  
ETKİSİ**

**Emine Selinay SARICA**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TEMMUZ 2019**

**ANTALYA**

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ZEYTİNYAĞI ÜRETİM ATIKSULARININ BİYOLOJİK  
ARITILABİLİRLİĞİNE FENTON BAZLI OKSİDASYON PROSESLERİNİN  
ETKİSİ**

**Emine Selinay SARICA**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TEMMUZ 2019**

**ANTALYA**

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZEYTİNYAĞI ÜRETİM ATIKSULARININ BİYOLOJİK  
ARITILABİLİRLİĞİNE FENTON BAZLI OKSİDASYON PROSESLERİNİN  
ETKİSİ**

**Emine Selinay SARICA  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FYL-2018-  
4002 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**TEMMUZ 2019**

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİNYAĞI ÜRETİM ATIKSULARININ BİYOLOJİK  
ARITILABİLİRLİĞİNE FENTON BAZLI OKSİDASYON PROSESLERİNİN  
ETKİSİ

Emine Selinay SARICA

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

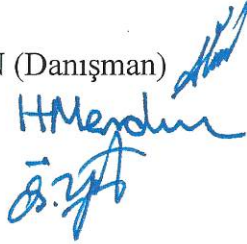
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez, 11/06/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / ~~Oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN (Danışman)

Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT



## ÖZET

# ZEYTİNYAĞI ÜRETİM ATIKSULARININ BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞİNE FENTON BAZLI OKSİDASYON PROSESLERİNİN ETKİSİ

**Emine Selinay SARICA**

**Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN**

**Temmuz 2019; 69 Sayfa**

Zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan atıksular yüksek konsantrasyonlarda organik madde ve fenolik bileşikler içermektedir. Fenton bazlı oksidasyon prosesleri fenol giderimi amacıyla uygulanan proseslerden biridir. Ancak, yüksek kimyasal madde maliyetleri, fenton bazlı proseslerinin tek başına uygulanmasını kısıtlamaktadır. Fenton prosesinin toksik bileşikleri daha az zararlı bileşiklere dönüştürmek için atıksuyun kısmi oksidasyonu amacıyla biyolojik arıtma öncesi bir ön arıtma prosesi olarak uygulanması uygun bir proses kombinasyonu olarak uygulanabilir.

Bu doğrultuda, bu tez çalışmasının amacı, zeytinyağı üretim atıksularının aerobik biyolojik proses ile arıtılabilirliğini arttırmak amacıyla ön arıtma prosesi olarak fenton bazlı oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla, zeytinyağı üretim atıksularının fenton prosesi ve katalizör olarak üç değerlikli demir kullanımını içeren fenton benzeri proses ile yüksek verimle arıtımı için optimum işletme koşulları belirlenmiştir. Belirlenen en uygun işletme koşullarında fenton prosesi uygulanmasıyla %20 KOİ ve %80 fenol giderim verimleri elde edilirken, fenton benzeri proses uygulanmasıyla %26 KOİ ve %81 fenol giderim verimlerine ulaşılmıştır. Fenton benzeri prosesin ultrases desteği ile uygulanması, benzer KOİ ve fenol giderim verimlerinin daha az kimyasal madde kullanımıyla elde edilmesini sağlamıştır.

Fenton bazlı proseslerin zeytinyağı üretim atıksularının toksik etkilerini azaltmaya etkilerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen inhibisyon testleri sonucunda fenton ve fenton benzeri prosesler uygulanmasıyla inhibisyonun sırasıyla %59 ve %67 oranında azaldığı belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre zeytinyağı üretim atıksularının arıtımı için fenton benzeri prosesin fenton prosesinden daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Fenton bazlı prosesler, İleri Oksidasyon, İnhibisyon, Zeytinyağı üretim atıksuları.

**JÜRİ:** Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN

Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT

## ABSTRACT

### EFFET OF FENTON BASED OXIDATION PROCESSES ON THE BIOLOGICAL TREATABILITY OF OLIVE MILL WASTEWATERS

Emine Selinay SARICA

MSc. Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN

July 2019; 69 pages

Olive mill wastewaters contain high concentrations of organic matter and phenolic compounds. Fenton based oxidation processes are one of the processes applied for phenol removal. However, high chemical costs limit the application of fenton-based processes alone. The application of the fenton process as a pre-treatment process prior to biological treatment for partial oxidation of wastewater to convert toxic compounds into less harmful compounds can be applied as a suitable process combination.

Accordingly, the aim of this thesis is to investigate the applicability of fenton based oxidation processes as a pre-treatment process in order to increase the treatability of olive mill wastewaters by aerobic biological process. For this purpose, optimum operating conditions were determined for efficiently treatment of olive mill wastewaters by fenton process and fenton-like process including trivalent iron use as catalyst. 20% COD and 80% phenol removal efficiencies were obtained by applying fenton process in the optimum operating conditions, while 26% COD and 81% phenol removal efficiencies were achieved by applying fenton-like process. Implementation of the fenton-like process with the assistance of ultrasound enabled similar COD and phenol removal efficiencies to be achieved with less chemical consumption.

In order to determine the effects of fenton based processes on reducing the toxic effects of olive mill wastewaters, inhibition tests were performed. The inhibition effects of olive mill wastewaters were reduced 59% by applying fenton process, while the implementation of fenton-based process resulted with the 67% reduction in the inhibition. According to result of this study, it is concluded that the fenton-like process is more efficient than the fenton process for the treatment of olive mill wastewaters.

**KEYWORDS:** Advanced oxidation, Fenton based processes, Inhibition, Olive mill wastewater.

**COMMITTEE:** Assoc. Prof. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN

Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT

## ÖNSÖZ

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın danışmanım Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Eğitim hayatım boyunca maddi-manevi desteklerini esirgemeyen, doğruluğu ve dürüstlüğü ilke edinmemi sağlayan sevgili annem Süheyla SARICA ve abim Ali Serhat SARICA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ellerini her zaman omzumda hisettiğim, gösterdikleri sabır ve verdikleri her türlü destek için biricik dostlarım Salim ÖGÜTCÜ, Ebru ARSLAN ve Ozan Ogün ERTEKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ .....	iii
AKADEMİK BEYAN .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK TARAMASI .....	3
2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri .....	3
2.1.1. UV fotolizi .....	3
2.1.2. Ozonlama .....	3
2.1.3. Hidrojen peroksit .....	4
2.2. Fenton ve Fenton Benzeri Prosesler .....	4
2.3. Ultrases Prosesi .....	6
2.4. Sono-Fenton Prosesi .....	6
2.5. Fenton Bazlı Proseslerde Önemli İşletme Parametreleri .....	7
2.5.1. Demir konsantrasyonunun etkisi .....	7
2.5.2. Hidrojen peroksit konsantrasyonu .....	9
2.5.3. pH .....	9
2.5.4. Sıcaklık .....	9
2.6. Atıksu Arıtımı İçin Fenton Bazlı Proseslerin Diğer Arıtma Yöntemleri ile Birlikte Uygulanması .....	10
2.7. Zeytinyağı Üretimi .....	10
2.7.1. Zeytinyağı üretim atıksularının miktar ve özellikleri .....	12
2.7.2. Zeytinyağı üretim atıksularına ilişkin yönetmelikler .....	13
2.8. Zeytinyağı Üretim Atıksularının Arıtımı .....	13
2.8.1. Zeytinyağı üretim atıksularının fiziksel yöntemler ile arıtımı .....	14
2.8.2. Zeytinyağı üretim atıksularının kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler ile arıtımı .....	14



2.8.3. Zeytinyağı üretim atıksularının biyolojik yöntemler ile arıtımı .....	17
2.8.4. Zeytinyağı üretim atıksularının kombine prosesler ile arıtımı .....	20
3. MATERYAL VE METOT .....	22
3.1. Zeytinyağı Üretim Atıksularının Karakterizasyonu .....	22
3.2. Fenton Bazlı Proses Deneylerinin Tasarımı .....	22
3.3. Fenton Bazlı Proses Deneylerinin Yürütülmesi .....	25
3.4. Ultrases destekli Fenton Bazlı Deneylerin Yürütülmesi .....	27
3.5. Aktif Çamur İnhibisyon Testleri .....	27
3.6. Analitik Yöntemler .....	29
3.6.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri .....	29
3.6.2. Askıda katı madde ve uçucu askıda katı madde analizleri .....	29
3.6.3. Fenol analizleri .....	30
3.6.4. Hidrojen peroksit analizleri .....	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	31
4.1. Zeytinyağı Atıksularının Karakterizasyonu .....	31
4.2. Zeytinyağı Üretim Atıksularının Fenton Prosesi ile Arıtımı .....	31
4.2.1. Fenton prosesinin zeytinyağı atıksularından KOİ ve fenol giderimine etkisi .....	31
4.2.2. Zeytinyağı üretim atıksularının fenton prosesi ile gideriminin CYY MKT ile optimizasyonu .....	33
4.2.3. Fenton prosesi ile KOİ giderimi için CYY MKT model sonuçları .....	34
4.2.4. Fenton prosesi ile fenol giderimi için CYY MKT model sonuçları .....	37
4.3. Zeytinyağı Üretim Atıksularının Fenton Benzeri Prosesi ile Arıtımı .....	41
4.3.1. Fenton benzeri prosesin zeytinyağı atıksularından KOİ ve fenol giderimine etkisi .....	41
4.3.2. Zeytinyağı üretim atıksularının fenton benzeri proses ile gideriminin CYY MKT ile optimizasyonu .....	43
4.3.3. Fenton benzeri proses ile KOİ giderimi için CYY MKT model sonuçları .....	43
4.3.4. Fenton benzeri proses ile fenol giderimi için CYY MKT model sonuçları .....	47
4.4. Ultrases Destekli Fenton Benzeri Proses Deneyleri .....	50

4.5. Fenton Bazlı Proses Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	51
4.6. Zeytinyağı Üretim Atıksularının Fenton ve Fenton Benzeri Prosesler ile Arıtımın Toksikiteye Etkisi .....	52
5. SONUÇLAR .....	54
6. KAYNAKLAR .....	55
ÖZGEÇMİŞ	

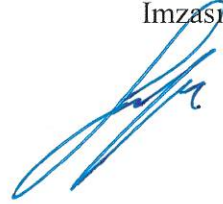
## AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Zeytinyağı Üretim Atıksularının Aerobik Arıtılabilirliğine Fenton Bazlı Oksidasyon Proseslerinin Etkisi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

11/06/2019

Emine Selinay SARICA

İmzası



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

°C : Santigrat derece

EC<sub>50</sub> : Mikroorganizmaların %50'sinin inhibe olduğu konsantrasyon

Fe<sup>+2</sup> : Demir +2 değerlikli

Fe<sup>+3</sup> : Demir +3 değerlikli

g : Gram

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Hidrojen Peroksit

L : Litre

mg : Miligram

mM : Milimolar

O<sub>3</sub> : Ozonlama

OH : Hidroksil

RH : Organik Bileşikler

W : Watt

## **Kısaltmalar**

- AKM : Askıda Katı Madde
- AKR : Ardışık Kesikli Reaktör
- BOİ : Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
- ÇBS : Çamur Bekletme Süresi
- ÇKOİ : Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
- DAS : Demir Amonyum Sülfat
- HBS : Hidrolik Bekletme Süresi
- IOC : Uluslararası Zeytinyağı Kurulu
- İOP : İleri Oksidasyon Prosesleri
- KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
- OMW : Zeytinyağı Değirmeni Atıksuyu
- OYH : Organik Yükleme Hızı
- SKKY : Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
- TF : Toplam Fenol
- TKM : Toplam Katı Madde
- TKOİ : Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı
- TOK : Toplam Organik Karbon
- UAKM: Uçucu Askıda Katı Madde
- UV : Ultraviyole

Bu tezde ondalık ayırıcı olarak virgül kullanılmıştır.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 3. 1.</b> Fenton bazlı proseslerin deney düzeneği.....	26
<b>Şekil 3.2.</b> Fenton- benzeri deneylerde 1 Saat Sonunda Çamur Çökmesi (ilk mezür ham zeytinyağı atıksuyunun kullanıldığı kontrol deneyine aittir.) .....	26
<b>Şekil 3.3.</b> Ultrases destekli fenton bazlı proses deney düzeneği.....	27
<b>Şekil 3.4.</b> Aktif çamur inhibisyon testi deney düzeneği .....	28
<b>Şekil 4.1.</b> Zeytinyağı üretim atıksularına fenton prosesi uygulanmasıyla elde edilen KOİ giderim verimleri.....	32
<b>Şekil 4.2.</b> Zeytinyağı üretim atıksularına fenton prosesi uygulanmasıyla elde edilen fenol giderim verimleri .....	32
<b>Şekil 4.3.</b> Fenton deneylerinde model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen gerçek KOİ konsantrasyonları.....	34
<b>Şekil 4.4.</b> Fenton prosesi ile KOİ giderimine proses değişkenlerinin etkilerini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); <b>(a)</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ-Fe <sup>+2</sup> CYG; <b>(b)</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ-Fe <sup>+2</sup> KG; <b>(c)</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ-süre CYG; <b>(d)</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ-süre KG. ....	37
<b>Şekil 4.5.</b> Fenton deneylerinde model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen gerçek fenol konsantrasyonları.....	38
<b>Şekil 4.6.</b> Fenton prosesi ile fenol giderimine proses değişkenlerinin etkilerini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); <b>(a)</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ-Fe <sup>+2</sup> CYG; <b>(b)</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ-Fe <sup>+2</sup> KG; <b>(c)</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ-süre CYG; <b>(d)</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ-süre KG; <b>(e)</b> Fe <sup>+2</sup> -süre CYG; <b>(f)</b> Fe <sup>+2</sup> -süre KG. ....	40
<b>Şekil 4.7.</b> Zeytinyağı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulanmasıyla elde edilen KOİ giderim verimleri.....	42
<b>Şekil 4.8.</b> Zeytinyağı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulanmasıyla elde edilen fenol giderim verimleri.....	42
<b>Şekil 4.9.</b> Fenton benzeri proses deneylerinde model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen gerçek KOİ konsantrasyonları.....	44
<b>Şekil 4.10.</b> Fenton benzeri proses ile KOİ giderimine proses değişkenlerinin etkilerini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); <b>(a)</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ-Fe <sup>+3</sup> CYG; <b>(b)</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ-Fe <sup>+3</sup> KG; <b>(c)</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ-süre CYG; <b>(d)</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ-süre KG; <b>(e)</b> Fe <sup>+3</sup> -süre CYG; <b>(f)</b> Fe <sup>+3</sup> -süre KG.....	46

<b>Şekil 4.11.</b> Fenton benzeri proses deneylerinde model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen gerçek fenol konsantrasyonları.....	47
<b>Şekil 4.12.</b> Fenton benzeri proses prosesi ile fenol giderimine proses değişkenlerinin etkilerini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a) $H_2O_2/KOI-Fe^{+3}$ CYG; (b) $H_2O_2/KOI-Fe^{+3}$ KG; (c) $H_2O_2/KOI$ -süre CYG; (d) $H_2O_2/KOI$ -süre KG; (e) $Fe^{+3}$ -süre CYG; (f) $Fe^{+3}$ -süre KG.....	50
<b>Şekil 4.13.</b> Aktif çamur inhibisyon testlerinde ölçülen oksijen tüketim hızları.....	52
<b>Şekil 4.14.</b> Ham ve fenton ile fenton benzeri prosesler uygulanmış halı üretim atıksularında hesaplanan inhibisyon yüzdeleri.....	53

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> Sonolysis ve sono-fenton oksidasyon işlemleri üzerine yapılan çalışmalardan örnekler .....	8
<b>Çizelge 2.2.</b> İleri oksidasyon proseslerinin atıksu arıtımındaki diğer arıtma yöntemleri ile birlikte uygulamaları.....	11
<b>Çizelge 2.3.</b> Farklı prosesler ile oluşan zeytinyağı üretim atıksularının karakterizasyonu .....	12
<b>Çizelge 2.4.</b> “SKKY, Tablo 5.5: Gıda sanayi (Zeytinyağı ve sabun üretimi, katı yağ rafinasyonu) atıksularının alıcı ortama deşarj standartları” .....	13
<b>Çizelge 2.5.</b> Zeytinyağı üretim atıksularının fenton ve fenton- benzeri proses ile giderimi .....	16
<b>Çizelge 2.6.</b> Zeytinyağı atıksularının anaerobik arıtımına yönelik çalışmalar .....	18
<b>Çizelge 2.7.</b> Zeytinyağı atıksularının aerobik arıtımına yönelik çalışmalar .....	19
<b>Çizelge 2.8.</b> Zeytinyağı atıksularına ön arıtmanın ardından biyolojik arıtma uygulanarak elde edilen kirletici giderim verimleri .....	21
<b>Çizelge 3.1.</b> Fenton bazlı proses deneyleri için seçilen bağımsız değişkenlerin seviyeleri .....	25
<b>Çizelge 3.2.</b> Fenton bazlı proses deneyleri için Design Expert® programı tarafından önerilen deney koşulları .....	25
<b>Çizelge 4.1.</b> Çengelciler Zeytinyağı Fabrikasından temin edilen zeytinyağı üretim atıksularının karakterizasyonu .....	31
<b>Çizelge 4.2.</b> Fenton benzeri prosesin optimizasyon sonuçları.....	33
<b>Çizelge 4.3.</b> Fenton deneylerinde model ile tahmin edilen ve deneylerde elde edilen gerçek KOİ konsantrasyonları.....	35
<b>Çizelge 4.4.</b> Fenton deneyleri KOİ modeli ANOVA testi sonuçları .....	36
<b>Çizelge 4.5.</b> Fenton deneylerinde model ile tahmin edilen ve deneylerde elde edilen gerçek fenol konsantrasyonları .....	38
<b>Çizelge 4.6.</b> Fenton deneyleri fenol modeli ANOVA testi sonuçları .....	39
<b>Çizelge 4.7.</b> Fenton benzeri prosesin optimizasyon sonuçları.....	43



<b>Çizelge 4.8.</b> Fenton benzeri proses deneylerinde model ile tahmin edilen ve deneylerde elde edilen gerçek KOİ konsantrasyonları.....	44
<b>Çizelge 4.9.</b> Fenton benzeri proses deneyleri KOİ modeli ANOVA testi sonuçları .....	45
<b>Çizelge 4.10.</b> Fenton benzeri proses deneylerinde model ile tahmin edilen ve deneylerde elde edilen gerçek fenol konsantrasyonları .....	48
<b>Çizelge 4.11.</b> Fenton benzeri proses deneyleri fenol modeli ANOVA testi sonuçları ...	49
<b>Çizelge 4.12.</b> Ultrases destekli fenton benzeri proses deneyleri sonuçları .....	51
<b>Çizelge 4.13.</b> Fenton bazlı proses deney sonuçlarının benzer çalışmalar ile karşılaştırılması .....	51

## 1. GİRİŞ

Tüm Dünya genelindeki zeytin ve zeytinyağı üretiminin önemli bir kısmı Akdeniz ülkelerinde gerçekleşmektedir (Azbar vd. 2008). Uluslararası Zeytinyağı Kurulu (IOC) tarafından 2016/2017 sezonuna ait ve Kasım 2018 tarihinde yayınlanan verilere göre Dünya genelindeki zeytinyağı üretimi 2,5 milyon ton civarındadır. Bu üretimin yaklaşık %90'ı Akdeniz ülkelerinde gerçekleştirilmekte ve üretimin %72'si İspanya, Yunanistan, İtalya ve Türkiye'de yapılmaktadır (IOC 2018). Türkiye yıllık 1 milyon tondan fazla zeytin ve yaklaşık 178.000 ton zeytinyağı üretimi ile dünya çapındaki üretimde dördüncü sırada yer almakta ve küresel üretime %7,1 oranında katkı sağlamaktadır (IOC 2018). Türkiye'de, 2015 yılı verilerine göre, yaklaşık 6.135.000 hektar ekili yağlık zeytin alanı bulunmakta ve bu alanlarda 116 milyon yağlık zeytin ağacı bulunmaktadır (TUIK 2016).

Ülkemiz ekonomisinde çok önemli bir yere sahip olan zeytincilik sektöründe, zeytin ve zeytinyağı üretimi esnasında yüksek konsantrasyonlarda askıda katı madde, organik madde, polisakkaritler, aminoasitler, yağ asitleri, polialkoller ve polifenolik maddeler içeren atıksular açığa çıkmaktadır. Zeytinyağı üretimi sonucu ortaya çıkan ve karasuyu olarak adlandırılan atıksular yüksek konsantrasyonlarda organik madde ve fenolik bileşikler içermektedir. Fenolik bileşikler mikroorganizmalar için toksik maddelerdir. Bu nedenle, yüksek organik madde konsantrasyonlarına sahip atıksuların arıtılması için yaygın olarak uygulanan biyolojik arıtma yöntemleri ile karasu giderimi sağlanamamaktadır.

Zeytinyağı üretim atıksularının arıtılmasının zorlukları temel olarak; (a) yüksek organik yüklenme, (b) mevsimlik üretim, (c) yüksek bölgesel yayılım, (d) düşük atıksu debisi ve (e) uzun zincirli yağ asitleri ve fenolik bileşikler gibi biyolojik olarak parçalanması zor olan organik bileşiklerin varlığı ile ilgilidir (Ergüder vd. 2000). Zeytinyağı üretiminin yaygın olduğu ülkelerde, kalıcı organik kirleticileri yüksek konsantrasyonlarda içeren karasuyun alıcı ortama deşarjı için yasal düzenlemeler yapılmıştır. Karasuyun arıtılmasına yönelik çalışmalarda, özellikle fenolik maddelerin parçalanması ve böylece toksik etkilerin azaltılması için uygun yöntemler araştırılmaktadır. Yürütülen çalışmalarda karasuyunda bulunan fenolik bileşiklerinin parçalanmasında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımıyla yüksek verimler elde edilebileceği ortaya koyulmuştur.

Zeytinyağı üretim atıksularında yüksek oranda toksik ve organik kirletici giderimi sağlayabildiği kanıtlanmış olan fenton prosesinde, hidrojen peroksitten ( $H_2O_2$ ) hidroksil radikalleri üretim veriminin artması için kataliör olarak iki değerlikli demir tuzları ( $Fe^{+2}$ ) eklenmektedir. Fenton prosesinin verimi pH,  $H_2O_2$ /organik kirletici oranı ve  $H_2O_2/Fe^{+2}$  oranına bağlıdır. Fenton prosesinin başlıca avantajları, prosesin, oda basıncı ve sıcaklık koşullarında gerçekleşmesi,  $H_2O_2$ 'nin çevre dostu olması ve  $Fe^{+2}$ 'nin sudan kolay ayrılabilmesidir. Fenton prosesi ile elde edilen kirletici giderim verimlerini arttırmak ve kullanılan kimyasal madde miktarını azaltmak amacıyla çeşitli fenton bazlı prosesler üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bazı çalışmalarda, fenton prosesinin ferröz ( $Fe^{+2}$ ) iyonu yerine ferrik ( $Fe^{+3}$ ) iyonuna ile uygulandığı ve fenton benzeri proses olarak adlandırılan prosesin fenolik bileşiklerin gideriminde daha etkin ve verimli olduğuna dair bulgulara ulaşılmıştır. Ayrıca, biyolojik olarak parçalanmaya dirençli çeşitli kirleticilerin giderimi amacıyla ultrases destekli fenton bazlı prosesin uygulanabilirliğinin araştırıldığı çalışmalarda arıtma süresinin ve kimyasal maliyetlerinin azaldığı belirlenmiştir.

Ancak, maliyet açısından değerlendirildiğinde fenton bazlı oksidasyon prosesleri fazla miktarlarda kimyasal madde kullanımı nedeniyle biyolojik arıtma proseslerine kıyasla oldukça yüksek maliyetlidir. Bu nedenle, fenton prosesinin, yüksek konsantrasyonlarda kimyasal madde harcayarak, kirleticileri tamamen giderimi amacıyla kullanımı yerine sadece toksik bileşikleri daha az zararlı bileşiklere dönüştürmek için atıksuyun kısmi oksidasyonu amacıyla kullanımı söz konusu olabilir. Toksik kirleticilerin kısmi oksidasyonun ardından daha az toksik olan kirleticilerin biyolojik prosesler ile giderimi zeytinyağı üretim atıksularının arıtımı için iyi bir alternatif olarak görülmektedir.

Bu doğrultuda, bu tez çalışması kapsamında, zeytinyağı üretim atıksularının aerobik biyolojik proses ile giderimi sırasında olası toksik etkilerin azaltılması amacıyla ön arıtma prosesi olarak uygulanabilecek fenton bazlı oksidasyon proseslerinin işletme koşullarının araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, fenton prosesi ve fenton benzeri proses için cevap yüzey yöntemi merkezi kompozit tasarım ile deneysel tasarım oluşturularak, deneyler yürütülmüştür. Çalışma kapsamında proses işletme parametreleri olarak hidrojen peroksit konsantrasyonu, demir konsantrasyonu ve reaksiyon süresi seçilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, deneyler sonucu elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve KOİ ve fenol giderimi için modeller oluşturulmuştur. Bu modeller kullanılarak fenton prosesi ve fenton benzeri proses için optimum proses işletme koşulları belirlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında fenton ve fenton benzeri proseslerin ardından aerobik biyolojik proseslerin uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla aktif çamur inhibisyon testleri yürütülmüştür. Aktif çamur inhibisyon testleri sonucunda, ham zeytinyağı için belirlenen inhibisyonun fenton ve fenton benzeri proses uygulanmasıyla ne ölçüde azaltılabileceği araştırılmıştır. Çalışmanın dördüncü ve son aşamasında ise fenton bazlı prosesin ultrases desteği ile yürütülmesinin proses verimine ve kullanılan kimyasal miktarlarını azaltmaya etkisi araştırılmıştır.

## 2. KAYNAK TARAMASI

### 2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon proseslerinde biyolojik olarak parçalanamayan ve toksik içeriğe sahip organik maddeler zararsız bir forma dönüştürülerek giderim sağlanmaktadır. Deterjanlar, boyalar, klorlu organik bileşikler, pestisitler gibi birçok organik kirletici içeren atıksuların gideriminde ve bunun yanında bazı metallerin gideriminde ileri oksidasyon proseslerinin etkili yöntemler olduğu kanıtlanmıştır. İleri oksidasyon prosesleri (İOP), su içerisindeki kirletici maddelerle organik ve inorganik ayrımı yapmadan hızlı şekilde tepkimeye giren hidroksil radikalleri (OH<sup>•</sup>) gibi oksitleyici radikallerin ortaya çıkması sonucu gerçekleşmektedir (Sedlak ve Andren 1991). Hidroksil radikallerinin kuvvetli oksidan gücü, diğer proseslerde bozunmaya dayanıklı olan, sentetik ve doğal organik bileşiklerin parçalanmasına olanak sağlar (Zepp vd. 1987).

İleri oksidasyon prosesleri özellikle kalıcı organik maddelerin giderimi amacıyla yaygın olarak uygulanmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri UV fotolizi, ozonlama (O<sub>3</sub>), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), homojen ve heterojen fenton bazlı sistemler ile bu proseslerin çeşitli kombinasyonlarını içermektedir.

#### 2.1.1. UV fotolizi

UV fotolizi geleneksel olarak, içme sularının dezenfeksiyonu amacıyla, klorlama ile karşılaştırıldığında, dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu azaltma avantajı nedeniyle tercih edilmektedir. Su ve atıksu arıtımında, foto-duyarlı bileşikler içeren ve düşük KOİ konsantrasyonlu numunelere UV fotolizi etkin bir şekilde uygulanmıştır (Sen vd. 2013). Hidrojen peroksit veya ozonla kombinasyon halinde uygulanması ile UV prosesinin etkinliğinin artırılabilirliği belirlenmiştir (Xu vd. 2009; Nagarnaik ve Boulanger 2011).

#### 2.1.2. Ozonlama

Ozonlama, içme suyu ve atıksuların arıtılması için tam ölçekli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir işlemdir (Katip 2018). Ozon oksidasyonunun temel avantajı, dalgalı akış hızı ve/veya kompozisyonu olan atıksular için uygulanabilirliğidir (Kitiş ve Yiğit 2009). Bununla birlikte, yüksek ekipman ve bakım maliyeti, işlemi sağlamak için gereken enerji ve aynı zamanda kütle transferi sınırlamaları, ozonlama işleminin etkinliğinin ve işletme maliyetinin değerlendirilmesinde dikkate alınması gereken faktörlerdir. Ozonlama etkinliği üzerindeki pH etkisi kapsamlı bir şekilde çalışılmış ve pH değerindeki artışa bağlı olarak giderim verimlerinde artış olduğu ortaya koyulmuştur. Bazı durumlarda ise, esas olarak gerçek atıksu numuneleri için, ozonlamanın etkisiz olduğu veya düşük arıtma etkinliği gösterdiği rapor edilmiştir (Lucas vd. 2010; Cortez vd. 2011; Martins vd. 2011; Pisarenko vd. 2012). Ozonlama işleminin performansını arttırmak için ozon UV (Lucas vd. 2010), hidrojen peroksit (Cortez vd. 2011; Pisarenko vd. 2012) veya her ikisi ile birlikte uygulanabilir (Lucas vd. 2010).

### 2.1.3. Hidrojen peroksit

Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) bilinen en güçlü oksitleyicilerden biridir. Klor, klor dioksit ve potasyum permanganattan daha güçlüdür ve bir katalizör desteğiyle yüksek derecede oksitleyici kapasiteye sahip hidroksil radikallerine ( $OH^*$ ) dönüştürülebilir (Çam 2015).  $H_2O_2$  birçok organizmanın doğal bir metabolitidir ve güneş ışığının sudaki etkisiyle oluşur (Çam 2015). Bu nedenle,  $H_2O_2$  diğer kimyasal oksidanlarla ilişkili olan gaz halindeki salınma veya kimyasal kalıntıların oluşumu sorunlarına yol açmamaktadır (Çam 2015).  $H_2O_2$  mikrobiyal çoğalmayı engelleyebilir veya teşvik edebilir. Benzer şekilde, hem oksitlenmesi kolay kirleticileri (demir ve sülfidler) hem de oksitlenmesi zor kirleticileri (çözücüler, benzinler ve böcek ilaçları) parçalayabilir (Çam 2015).

Birçok  $H_2O_2$  uygulaması, ek kimyasal madde veya ekipman gerektirmeden, atıksu akışına basit  $H_2O_2$  ilavesini içerir. Tek başına  $H_2O_2$  kullanımı özellikle; biyolojik büyümenin kontrolü, ilave oksijen beslemesi, klor artıklarının uzaklaştırılması ile sülfidlerin, metallerin ve organik maddelerin oksidasyonu amaçlarıyla uygulanmaktadır (Öztürk vd. 2015). Bu uygulamalarda prosesin verimi, pH, sıcaklık ve reaksiyon süresine bağlıdır (Tunç ve Ünlü 2015). Oksitlenmesi zor olan kirleticilerin giderimi için demir, bakır, mangan veya diğer geçiş metaller katalizörler olarak kullanılarak  $H_2O_2$  aktivitesi artırılabilir (Palas vd. 2017). Bu katalizörler, tamamlanması saatler veya günler alabilen  $H_2O_2$  reaksiyonlarını hızlandırmak için de kullanılmaktadır (Palas vd. 2017). En yaygın kullanılan katalizör,  $H_2O_2$  ile birlikte kullanıldığında fenton reaktifi olarak adlandırılan demirdir (Kaplan 2007). Reaksiyon hafif asidik pH gerektirir ve çoğu organik kirleticiyi parçalayabilen yüksek oranda reaktif hidroksil radikallerinin ( $OH^*$ ) oluşmasını sağlar (Sert 2006).

### 2.2. Fenton ve Fenton Benzeri Prosesler

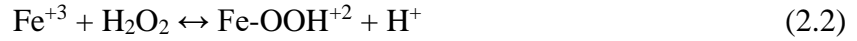
İleri oksidasyon prosesleri arasında fenton oksidasyonu, uygulama kolaylığı, diğer oksidasyon teknolojilerine kıyasla düşük enerji tüketimi, toksisite, koku ve rengin azalması ve biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılmasının yanı sıra laboratuvar ölçeğinden gerçek ölçeğe kolay ölçeklendirme yapılmasını sağlayan ekipmanlar gerektirmesi gibi sebeplerle yaygın olarak kullanılmaktadır (Neyens ve Baeyens 2003; Velichkova vd. 2013).

Fenton reaksiyonu ilk defa 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından  $H_2O_2$ 'nin demir II ( $Fe^{+2}$ ) tuzları ile tartarik asidi oksitlemesinin belirlenmesi sonucu ortaya çıkmıştır (Fenton 1894). Fenton ve benzeri prosesler, peroksitlerin (genellikle  $H_2O_2$ ) demir iyonlarıyla reaksiyonu sonucu, organik veya inorganik bileşikleri oksitleyen radikal türlerinin oluşmasına dayanmaktadır. Fenton reaksiyonu, asidik koşullar altında hidrojen peroksit ve katalizör görevi gören demir iyonu arasındaki elektron transferine dayanan katalitik bir işlemdir. Fenton prosesi hidrojen peroksitin ferröz ( $Fe^{+2}$ ) iyonu ile reaksiyonu sonucu hidroksil radikallerinin üretimi ile başlar:

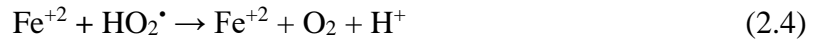


Hidrojen peroksitin ferröz ( $Fe^{+2}$ ) iyonu ile katalizlenmesi sonucu hidroksil radikalleri ( $OH^*$ ) oluşur. Hidrojen peroksit ile reaksiyona giren ferröz ( $Fe^{+2}$ ) iyonu ise ferrik ( $Fe^{+3}$ ) iyonuna yükseltgenir. Ferrik ( $Fe^{+3}$ ) iyonunun  $H_2O_2$  ile tepkimeye girmesi

sonucunda ferröz hidroksit ( $\text{Fe-OOH}^{+2}$ ) ve ardından hidroperoksil radikalleri ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) oluşturan iki reaksiyon gerçekleşir.



Ortamda hidrojen peroksit olduğu sürece, Reaksiyon (2.3)'de ferröz hidroksitin parçalanması sonucu açığa çıkan  $\text{Fe}^{+2}$  iyonları ile Eşitlik (2.1) tekrar gerçekleşir ve Eşitlik (2.1)- (2.3) bir döngü halinde tekrarlanır. Döngü halinde gerçekleşen bu reaksiyonların net sonucu hidroksil radikalleri ( $\text{OH}^\bullet$ ) ve hidroperoksil radikallerinin ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) oluşmasıdır. Üretilen hidroperoksil radikalleri ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), hidroksil radikallerine kıyasla daha düşük oksidasyon potansiyeli gösterir ve suda kararsızdır (Navalon vd. 2010). Bu moleküller demir iyonlarıyla reaksiyona girer, birbirleri ile birleşir veya kirletici maddelerle reaksiyona girmekten ziyade oksijen ( $\text{O}_2$ ) ve hidrojene ( $\text{H}^+$ ) parçalanabilir:



Üretilen hidroksil radikalleri ( $\text{OH}^\bullet$ ) ise yüksek oksidasyon potansiyelleri sayesinde organik maddelerin oksitlenmesini ve sonuçta daha az zararlı maddelere dönüşmesini sağlar. Hidroksil radikalleri ( $\text{OH}^\bullet$ ) organik bileşikler (RH) ile reaksiyona girerek, elektron transferi, organik radikal üreten (proton) ayırma ve bir çift bağ veya aromatik halka üzerinde elektrofilik ekleme gibi farklı mekanizmalar ile kirleticilerin oksitlenmesini sağlar (Legrini vd. 1993). Hidroksil radikallerinin organik maddeleri okside etmesi sonucu yüksek derecede reaktif olabilen organik radikaller ( $\text{R}^\bullet$ ) oluşur.



Serbest organik radikaller  $\text{Fe}^{+2}$  ile indirgenebilir,  $\text{Fe}^{+3}$  ile oksitlenebilir veya diğer bir organik serbest radikal ile birleşerek daha büyük boyutlu molekül oluşturulmasını sağlayan dimerizasyon gerçekleşebilir.



Eşitlik (2.1)–(2.8)'de gerçekleşen reaksiyonlar fenton reaksiyonları olarak adlandırılmaktadır. Ferrik demir ( $\text{Fe}^{+3}$ ) hidrojen peroksit ayrışmasını katalize etme kabiliyetine sahiptir. Hidroksil radikallerinin üretimi amacıyla  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin ayrışması, ferrik ( $\text{Fe}^{+3}$ ) iyonlarının doğrudan ortama eklenmesi veya reaksiyon sırasında oluşturulması ile katalizlenebilir. Fenton oksidasyonu ferröz ( $\text{Fe}^{+2}$ ) iyonu yerine ferrik ( $\text{Fe}^{+3}$ ) iyonlarının ile gerçekleştirildiğinde proses “fenton benzeri proses” olarak adlandırılmaktadır (Safarzadeh-Amiri vd. 1997; Emilio vd. 2002;). Bu durumda, Eşitlik (2.1)-(2.3)'de verilen, bir döngü halinde tekrarlanan reaksiyonlar Eşitlik (2.2)'nin gerçekleşmesi ile başlar.

Fenton benzeri proste  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin ilk ayrışma hızının ve organik çözünenlerin oksidasyon oranının fenton prosesinden daha yavaş olduğu, ancak elde edilen giderim

verimlerinin her iki proste de benzer olduğu rapor edilmiştir (Pignatello 1992; Safarzadeh-Amiri vd. 1997; Perez vd. 2002).

### 2.3. Ultrases Prosesi

Ultrases, mekanik titreşimlerden oluşan ve frekansı insanların duyma gücünün üzerinde olan (>20 kHz) bir enerji çeşididir. Ultrases prosesinde, uygun sıcaklık ve basınçta, ortama verilen ses dalgaları sonucu oluşan OH<sup>•</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi radikaller suda bulunan toksik ve organik bileşiklerin oksitlenmesini sağlar (Bremmer 1990). Ultrases prosesinin etkileri büyük oranda kavitasyon sonucu hidroksil (OH) radikallerin oluşumuna bağlı olduğu için bu proses ileri oksidasyon prosesi olarak sınıflandırılmaktadır (Misik vd. 1995). Ultrases prosesi ile çok sayıda toksik ve organik kirleticinin başarılı bir şekilde daha az zararlı bileşiklere parçalandığı bildirilmiştir (Adewuyi 2001; Vassilakis vd. 2004; Khoufi vd. 2004).

Homojen ortamda sıvı moleküllerinin basıncının sıvının buhar basıncından düşük olması sonucu “*sucul kavitasyon*” oluşmaktadır. Ayrıca, bir sucul ortama ultrases uygulandığında sıkışma dalgaları (pozitif basınç) ve genişleme dalgaları (negatif basınç) oluşur (Suslick vd. 1988). Ses dalgaları ile oluşan gaz mikro kabarcıkları, pozitif ve negatif basınçlı çevrimlerde sırasıyla iyice küçülür ve büyür. Belirli bir sürenin ardından, "sıcak nokta" teorisine göre oluşan mikro kabarcıkların boyutları, ultrases dalga boylarının sıklığına bağlı olarak, kritik genişliğe ulaşır ve ardından çok yüksek bir hızla patlamaları gerçekleşir. Patlama esnasında kabarcığın içerisindeki gazın sıcaklığının 5000 °K (Suslick vd. 1988), basıncının ise 1000 atm (Mason vd. 1988) değerlerine ulaşması bu koşullar, hidrojen, hidroksil ve superoksit gibi reaktif radikallerin oluşmasını sağlar (Abbasi ve Asl 2008). Bu patlama prosesi “*akustik kavitasyon*” olarak adlandırılmaktadır (Suslick vd. 1988). Sonuç olarak sıvı ortama ultrases uygulanması sonucunda, sucul ve akustik kavitasyonun fiziksel ve kimyasal etkileri ile zararlı organik maddeler, kararlı ve zararsız son ürünlere dönüştürülmektedir (Suslick 1988). Ultrases prosesi reaktörün ultrasonik bir banyoya yerleştirilmesi veya doğrudan reaktöre bir probun (Hong vd. 1999) veya bir dönüştürücünün (Vinodgopal ve Peller 2003) sokulmasıyla üretilir. Ultrasonik temizleme banyosu en yaygın kullanılan ve en ucuz ultrases kaynağıdır, ancak prob tipi ultrasonik proseslerde daha yüksek giderim verimleri elde edildiği bildirilmiştir (Goel vd. 2004).

### 2.4. Sono-Fenton Prosesi

Ultrases prosesi yüksek kirletici giderim verimleri sağlasa da, yüksek enerji tüketimi nedeniyle ultrasesin tek başına uygulanması önerilmez (Quesada-Penate vd. 2009; Gonzalez-Garcia vd. 2010; Frontistis ve Mantzavinos 2012). Ultrasesin fenton prosesi gibi ileri oksidasyon prosesleri ile birlikte uygulanması arıtma süresini ve kimyasal maliyetleri azaltmak gibi faydalar sağlamaktadır (Jih-Gaw ve Ying-Shih 2000; Neppolian vd. 2002; Papoutsakis vd. 2015). Ultrasesin fenton prosesi ile birlikte uygulandığı proses “*sono-fenton prosesi*” olarak adlandırılmaktadır. Sono-fenton prosesinde ortama ses dalgaları verilmesi OH<sup>•</sup> radikallerinin daha fazla ve daha hızlı üretilmesini sağlar. Ayrıca, ultrases Fe-OOH<sup>+2</sup>'nin Fe<sup>+2</sup> ve hidroperoksil radikallerine ayrışmasını da hızlandırır (Ma 2012). Ayrıca, suya ultrases uygulanmasıyla oluşan hidrojen radikallerinin (H<sup>•</sup>) hidrojen peroksit, ferrik (Fe<sup>+3</sup>) iyonu, hidroperoksil radikalleri veya hidroksil radikaliyle Eşitlik (2.9)-(2.12)'de görülen reaksiyonlara girmesi sonucu,

sırasıyla hidroksil radikalleri, ferröz ( $\text{Fe}^{+2}$ ) iyonu, hidrojen peroksit veya su üretimi gerçekleşebilir (Vaishnave vd. 2014).



Sono-fenton prosesi ile çeşitli kalıcı organik kirleticilerin kısmi ya da tamamen giderimi sağlanmıştır. Ultrason gücünün sono-fenton prosesine etkisi nadiren araştırılmıştır. Siddique vd. (2014) tarafından, boya atıksularının arıtımı amacıyla sono-fenton prosesi uygulanırken ultrases yoğunluğunun  $4 \text{ W/cm}^2$ 'den  $8 \text{ W/cm}^2$ 'ye artırılmasıyla giderim veriminin %60'tan %75'e arttığı bildirilmiştir. Çalışma sonucunda, ultrases yoğunluğundaki artış ile daha iyi karıştırma ve daha fazla hidroksil radikal üretimi sağlanması sonucu giderim veriminin arttırdığı sonucuna varılmıştır. Genel olarak, ultrases gücü arttıkça organik maddelerin giderim veriminin arttığı bildirilmiştir (Neppolian vd. 2004; Khataee vd. 2016). Bu artış, su ortamına ultrases dalgaları yayılımı sonucunda daha fazla hidroksil radikali oluşması ile açıklanmıştır (Neppolian vd. 2004; Khataee vd. 2016). Sono-fenton prosesinin çeşitli atıksuların arıtımında uygulanması sonucu elde edilen verimler Çizelge 2.1'de özetlenmektedir.

## 2.5. Fenton Bazlı Proseslerde Önemli İşletme Parametreleri

### 2.5.1. Demir konsantrasyonunun etkisi

Demir konsantrasyonunun artırılmasının organik bileşiklerin bozunma hızını arttırdığı, ancak belirli bir miktardan daha fazla demir eklenmesinin giderim verimini etkilemediği rapor edilmiştir (Basturk ve Karatas 2014; Wang vd. 2016). Ayrıca, demir iyonlarındaki büyük bir artış, kullanılmamış demir tuzlarının miktarında bir artışa yol açarak yüksek konsantrasyonlarda kimyasal çamur oluşmasına neden olur (Lin ve Lo 1997). Bu dezavantajlarının yanı sıra, fenton ve fenton benzeri proseslerde aşırı demir uygulanması, temizleyici etkisi olarak adlandırılan, üretilen  $\text{OH}^{\bullet}$  radikallerinin fazla katalizör tarafından tüketilmesi mekanizması sonucu atıksu arıtımını olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, kirleticileri gidermek için en uygun demir iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi gerekmektedir (Tunç ve Ünlü 2015).

Fenton oksidasyonunda, optimum demir konsantrasyonu, 10 ila 50 arasında bir  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  mol oranına karşılık gelir ve gerçek ve konsantre atıksu için bu oran 400'e kadar çıkabilir (Bauer ve Fallmann 1997; PerBasturkez 2002; Kusic vd. 2006; Duesterberg vd. 2008; Elmolla ve Chaudhuri 2009; Saghafinia vd. 2011; Dükkancı vd. 2014). Kusic vd (2006) tarafından fenton reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gereken minimum  $\text{Fe}^{+2}$  veya  $\text{Fe}^{+3}$  konsantrasyonunun 3-15 mg/L (0,05-0,3 mM) aralığında olduğu önerilmiştir.



**Çizelge 2.1.** Sonolysis ve sono-fenton oksidasyon işlemleri üzerine yapılan çalışmalardan örnekler

<b>Kirletici</b>	<b>Fenton koşulları</b>	<b>Ultrases Koşulları</b>	<b>Kirletici giderim Verimi (%)</b>	<b>Kaynaklar</b>
metil tert-butil eter (0,1 mM)	Katalizör: 1 mM FeSO <sub>4</sub> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 500 mM; T: 20 ° C; pH: 3; 300 dak.	Frekans: 20 kHz, Güç: 11,7 W, Yoğunluk: 80 W/L	100	Neppolian vd. (2002)
RB 19 (0,04 mM)	Katalizör: 3 mg/L FeSO <sub>4</sub> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 0,5 mM; pH: 3,5; 30 dak.	Frekans: 20 kHz; Güç: 45,6 W; Yoğunluk: 50 W/L	78	Siddique vd. (2014)
4-klorofenol (100 mg/L)	katalizör: 1 g/L demir tozları; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 3 mM; T: 30 ° C; 60 dak.	Frekans: 200 kHz; Güç: 50W; Yoğunluk: 50 W/L	40	Liang vd. (2007)
2,4-diklorofenoksi asetik asit (1,1 mM)	katalizör: 0,6 g/L Fe <sup>0</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 85,5 mM; T: 22 ° C; pH: 3; 60 dak.	Frekans: 20 kHz; Güç: 45 W Yoğunluk: 150 W / L	64	Bremner vd. (2008)
fenol (2.5 mM)	katalizör: 0,6 g/L Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 70 mM; T: 25 ° C; pH:3; 240 dak.	Frekans: 584 kHz, Yoğunluk: 29 W/ L	30	Bremner vd. (2009)
bisfenol A (0,09 mM)	katalizör: 0,6 g/L Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 160 mM; T: 35 ° C; pH: 3	Frekans: 40 kHz; Güç: 100 W	5	Huang vd. (2012)
C.I. Asit Orange 7 (0,14 mM)	Katalizör: 0,1 mM Fe-ZSM5 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:5 mM; 120 dak.	Frekans: 850 kHz; Güç: 22,3 W; Yoğunluk: 112 W/L	47	Dükkancı vd. (2014)

### 2.5.2. Hidrojen peroksit konsantrasyonu

Fenton bazlı proseslerde, OH<sup>•</sup> radikallerinin kaynağı olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> organik madde parçalanmasında kritik bir rol oynar. Genellikle, kirletici giderim veriminin hidrojen peroksit konsantrasyonunun artırılması ile arttığı gözlenmiştir (Eisenhauer 1964; Lin ve Lo 1997; Lin vd. 1999; Kang ve Hwang 2000). Stokiyometrik olarak 1 gr KOİ'nin giderimi için 2,125 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerekmektedir. Genellikle hidroksil radikalleri ile reaksiyona giren inorganik iyonların varlığından dolayı yüksek giderim verimleri elde etmek için, teorik stokiyometrik miktardan (1,5 ila 5 kez) daha yüksek bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajı gereklidir (Segura vd. 2009; Sirtori vd. 2009; Velichkova vd. 2013; Cihanoğlu vd. 2015). Genel olarak, organik bileşiklerin parçalanma hızının başlangıçtaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun artırılmasıyla arttığı, ancak optimum miktardan daha fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanımı durumunda, oluşan OH<sup>•</sup> radikallerinin organik bileşikler yerine ortamda bulunan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girmesi nedeniyle azaldığı bildirilmiştir (Huang vd. 2012; Cihanoğlu vd. 2015; Segura vd. 2015; Queirós vd. 2015). Bununla birlikte, fenton işlemi sırasında kullanılmayan hidrojen peroksit KOİ'nin artmasına neden olur (Lin ve Lo 1997). Ayrıca, hidrojen peroksitin varlığı organizmaların birçoğuna zararlıdır ve fenton oksidasyonu biyolojik proseslere ön işlem olarak kullanıldığı zaman, atıksuda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bulunması biyolojik arıtma verimini önemli ölçüde etkiler (Ito vd. 1998). Özetle, aşırı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu, organik madde giderim verimini azaltabileceği, arıtma maliyetini arttırabileceği ve mikroorganizmalar için zararlı etki yaratabileceği için düşük H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu tercih edilmesi önerilmektedir (Yoon vd. 2016; Wang vd. 2016).

### 2.5.3. pH

Fenton prosesi çözeltinin pH'ına doğrudan bağlıdır. Bu proseste, hedef substrattan bağımsız olarak optimum pH 3 olarak rapor edilmiştir (Eisenhauer 1964; Ma vd. 2000; Rivas vd. 2001; Babuponnusam ve Muthukumar 2011). Yüksek pH değerlerinde ferrik hidroksit (Fe(OH)<sub>3</sub>) çökeltisinin oluşumu nedeniyle ortamda daha az serbest demir iyonu kaldığı için fenton prosesinin verimi azalır (Parsons 2004). Benzer şekilde, pH artışı ile hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli azalır (Bossmann vd. 1998). Diğer yandan pH değeri 3'ün altında uygulandığında, giderim veriminde düşüş gözlenmiştir (Kavitha ve Palanivelu 2005). Çok düşük pH değerlerinde ise, diğer türlere göre hidrojen peroksit ile daha yavaş reaksiyona giren demir kompleksi türleri oluşur (Xu vd. 2009). Ek olarak, düşük pH değerlerinde ortamda yüksek konsantrasyonlarda bulunan H<sup>+</sup> ile hidrojen peroksit reaksiyona girmesi sonucu stabil oksonyum iyonu (H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) oluşur. Oksonyum iyonları hidrojen peroksiti daha stabil hale getirir ve demir iyonlarıyla aktivitesini azaltır (Kwon vd. 1999; Kavitha ve Palanivelu 2005). Özetle, fenton işleminin organik bileşikleri parçalama verimi hem yüksek hem de düşük pH'da azaldığı için pH'ın uygun bir aralıkta seçilmesi proses verimi açısından oldukça önemlidir (Benitez vd. 2001).

### 2.5.4. Sıcaklık

Sıcaklığın organik madde giderimine önemli bir etkisi vardır. Fenton bazlı prosesler için kullanılan sıcaklık tipik olarak 25-30 °C civarındadır (Mesquita vd. 2012). Arrhenius yasasına dayanarak, sıcaklıktaki bir artışın fenton reaksiyonuyla daha hızlı bir hidroksil radikal oluşumuna yol açması beklenmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıkların katalizör dozajını azaltmak için yararlı olabileceği rapor edilmiştir (Zazo vd. 2011). Bununla birlikte, birkaç çalışmada, 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin hızlı bir

şekilde oksijen ve suya ayrıştığı bildirilmiştir (Dükkancı vd. 2010; Babuponnusami ve Muthukumar 2013).

## 2.6. Atıksu Arıtımı İçin Fenton Bazlı Proseslerin Diğer Arıtma Yöntemleri ile Birlikte Uygulanması

Fenton bazlı prosesler, organik bileşiklerin tamamen oksitlenerek CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve inorganik iyonlara dönüşmesini sağlayabilir. Ancak, organik maddelerin tamamen oksitlenmesi için ileri oksidasyon proseslerinin uygulaması, işlem süresinin artmasına paralel olarak artan enerji (UV, ultrases vb.) ve kimyasal madde (katalizörler ve oksitleyiciler) tüketimine sebep olur (Oller vd. 2011). Bu nedenle, fenton prosesi ile kirleticilerin toksisitesinin azaltılması ve kirleticilerinin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin artırılmasını sağlayacak şekilde kirletici maddelerin kısmi oksidasyonu hedeflenir. Bu nedenle, çeşitli ileri oksidasyon proses kombinasyonları, kalıcı organik bileşiklerin biyolojik olarak parçalanabilir ve daha az toksik ara maddelere dönüştürmesini sağlamak amacıyla biyolojik prosesler ön arıtma prosesi olarak uygulanabilir (Oller vd. 2011). Alternatif olarak, ileri oksidasyon prosesleri bir parlatma son işlem basamağı olarak diğer arıtma teknolojilerinin ardından uygulanabilir. İleri oksidasyon proseslerinin atıksu arıtımındaki diğer teknolojilerle kombinasyon halinde uygulanmasına ilişkin örnekler Çizelge 2.2'de gösterilmektedir.

## 2.7. Zeytinyağı Üretimi

Oldukça uzun ömre sahip zeytin ağacının yetiştirilmesi ağır ve zahmetlidir. Botanik ve mitolojide “Ölümsüz ağaç” olarak bilinen zeytin ağaçlarının ortalama yaşam süresi 300-400 yıldır (Anonim 1). Zeytin meyvesinden elde edilen zeytinyağı yeşilimsi-sarımtırak bir renktedir. Bu değişken renge sahip olmasının nedeni yapısında bulunan maddelerdir. Örneğin; yeşil zeytinin rengi yapısında 10 mg/L'ye kadar klorofil barındırmasından kaynaklanmaktadır. Sarı renk zeytinyağına renk veren ise; yapısındaki karoten maddesidir (Anonim 1). Günlük yaşamda zeytinyağının kalitesi rengine bağlansa da gerçekte zeytinyağı kalitesinin rengi ile bir ilgisi yoktur (Gemicioğlu 2016).

Zeytin hasatı Kasım ve Mart ayları arasında yapılır. 15°C üstündeki sıcaklıklarda meyve veren zeytin ağacının yetiştirilmesi için en verimli ortam yazları sıcak, kışları ise ılıman geçen iklimlere sahip ortamlardır. Bu nedenle, tüm Dünya genelindeki zeytin ve zeytinyağı üretiminin önemli bir kısmı Akdeniz ülkelerinde gerçekleşmektedir (Azbar vd. 2008). Uluslararası Zeytinyağı Kurulu (IOC) tarafından 2016/2017 sezonunda Kasım 2018 tarihinde yayınlanan verilere göre Dünya genelindeki zeytinyağı üretimi 2015 yılı rakamları ile 2,5 milyon ton civarındadır. Bu üretimin yaklaşık %90'ı Akdeniz ülkelerinde gerçekleştirilmekte ve üretimin %72'si İspanya, Yunanistan, İtalya ve Türkiye'de yapılmaktadır (IOC 2018). Türkiye yıllık 1 milyon tondan fazla zeytin ve yaklaşık 178.000 ton zeytinyağı üretimi ile dünya çapındaki üretimde dördüncü sırada yer almakta ve küresel üretime %7,1 oranında katkı sağlamaktadır (IOC 2018). Türkiye'de, 2015 yılı verilerine göre, yaklaşık 6.135.000 hektar ekili yağlık zeytin alanı bulunmakta ve bu alanlarda 116 milyon yağlık zeytin ağacı bulunmaktadır (TUIK 2016).

**Çizelge 2.2.** İleri oksidasyon proseslerinin atıksu arıtımındaki diğer arıtma yöntemleri ile birlikte uygulamaları

Atıksu içeriği	Uygulanan Prosesler	Sonuçlar ve yorumlar	Kaynaklar
Belediye atıksu	Koagülasyon/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,3-20 mg O <sub>3</sub> /dk, 50 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L	79 dakika sonunda KOİ ve BOİ <sub>5</sub> < 6 mg/L	Mizuno vd. (2008)
Endüstriyel Atıksu (Sunta üretim tesisi)	koagülasyon/aktif çamur/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koagülasyon/aktif çamur/ fenton koagülasyon/aktif çamur/ FeCl <sub>3</sub>	Tüm kombinasyonlarda benzer verim elde edilmiştir	Tünay vd. (2008)
Endüstriyel Atıksu (Farmasötik üretimi)	Fenton/ters ozmoz 10 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L, 0,74 g Fe <sup>+2</sup> /L,	%99,7 toplam organik karbon (TOK) giderimi	Zhang vd. (2006)
Arıtılmış endüstriyel atıksu (Nalidiksik Asit/Farmasötik)	Solar foto-fenton/ aktif çamur 10 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L, 200-400 mg Fe <sup>+2</sup> /L	%95 TOK giderimi	Sirtori vd. (2009)
Endüstriyel Atıksu (Deterjan Endüstrisi Atıksuyu)	Flokülasyon/fenton; 4,25 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L, 2,8 g Fe <sup>+2</sup> /L, pH: 3	%88 KOİ giderimi ve BOİ <sub>5</sub> /KOİ 0,32'den 0,8'e yükselmiştir	Martins vd. (2011)
Göl suyu (Farmasötik Yan Ürünler)	Koagülasyon/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2-2,3 mg O <sub>3</sub> /L, 0,2 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L	%22 atrazin ve %41 ibuprofenin giderimi. Diğer bileşikler tespit limiti altına indirgenmiştir.	Rahman vd. (2010)
Endüstriyel Atıksu (deterjan fabrikası atıksuyu)	Fenton/ aktif çamur; 40 dk, pH: 3-5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :60-180 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> (g/g): 5-10,	Fenton ön arıtımı atıksuyun biyolojik arıtılabilirliği arttı. %94 KOİ giderimi gözlemlendi.	Wang vd. (2008)
Endüstriyel Atıksu (et işleme tesisi atıksuyu)	DAF/foto-fenton benzeri (UV: 254 nm) 150-525 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L, 80 mg Fe <sup>+3</sup> /L,	%95'ten fazla KOİ ve BOİ <sub>5</sub> giderimi.	De Sena vd. (2008)
Endüstriyel Atıksu (Farmasötik Yan Ürünler)	Fenton/ aktif çamur, 1,5 saat, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> (m/m): 50, KOİ/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/g): 2,2, pH:3	%92-99 KOİ ve %81-98 BOİ <sub>5</sub> giderimi	Badawy vd. (2009)
sentetik atıksu (Malation / pestisit)	Nanofiltrasyon/foto-fenton; pH: 3, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> (g/g): 10-80, UV: 254 nm	%99 ilaç giderimi	Zhang ve Pagilla (2010)
Sentetik Atıksu (Farmasötik Yan Ürünler)	Solar foto-fenton/ aktif çamur, pH:2,9 1,2-2,5 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L, 10 mg Fe <sup>+2</sup> /L,	%93-98 TOK giderimi	Serra vd. (2011)

### 2.7.1. Zeytinyağı üretim atıksularının miktar ve özellikleri

Zeytinyağı üretimi kesikli (klasik pres) ve sürekli (santrifüj) proses olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Kullanılan her iki sistemde zeytinin temizlenmesi, ezilmesi, hamurun sıkılması ve yağın sıvı fazdan ayrılması aşamalarını içermektedir. Sürekli üretim prosesleri aynı gün içinde üretimi gerçekleştirme, yüksek üretim kapasitesi, daha az yer gereksinimi, geliştirilmiş proses kontrolü ve otomasyon avantajları nedeni ile kesikli sistemlere göre tercih edilmektedir. Sürekli sistemlerin tek dezavantajı ise, yüksek ilk yatırım maliyetidir (Ekici 2010).

Zeytinyağı üretimi sırasında katı (pirina) ve sıvı (karasu) olmak üzere iki temel atık akımı oluşmaktadır. Kesikli sistemlerde pres sistem kullanımı sonucunda atıksu oluşumu daha az olmakta, ancak kirleticiler bakımından üç fazlı sistemden daha konsantre atıksu açığa çıkmaktadır. Kesikli sistemlerde, 1 ton sıkılan zeytin başına yaklaşık 0,5 – 0,8 m<sup>3</sup> karasu oluşmaktadır (Babadostu 2014).

Sürekli sistemlerde 2 fazlı ve 3 fazlı olmak üzere iki yöntem vardır. 3 fazlı üretim sisteminde proses suyu kullanılmakta ve proses sonucunda yağ, atıksu (karasu) ve katı kısımdan (prina) oluşan 3 faz oluşmaktadır. 2 fazlı sistemlerde ise proses suyu kullanılmadığı ve sıvı-katı atık ayrımı olmadığı için katıdan ayrı karasu olarak nitelendirilecek bir atıksu oluşmamaktadır. 3 fazlı zeytinyağı üretim proseslerinde elde edilen prina genel olarak yakma tesislerine gönderilerek uzaklaştırılırken, 2 fazlı sistemde üretilen yüksek su içeriğine sahip prinanın yakma tesisine gönderilmesi mümkün olmamakta ve farklı bir çözüm aranmaktadır (Gemicioğlu 2016). 3 fazlı sistemlerde, 1 ton sıkılan zeytin başına yaklaşık 1,2-1,7 m<sup>3</sup> karasu oluşmaktadır (Babadostu 2014). 3 fazlı sistemlerin kullanımı daha yaygın olup, ülkemizde yaklaşık %80 oranında 3 fazlı proses uygulanmaktadır (Azbar vd. 2004).

Zeytinyağı üretiminde kimyasal madde kullanımı söz konusu olmadığı için, oluşan atıksu sadece zeytinin içerdiği maddeleri barındırmaktadır. Zeytinyağı üretiminde uygulanan teknolojiye göre karasu miktarı ve özelliklerinde değişiklikler gözlenmektedir. Zeytinyağı atıksularının miktarı ve özellikleri; zeytin çeşidi, yetiştirme sistemi, meyvenin olgunluk derecesi, iklim şartları, tarım toprağı, hasat etme zamanı, pestisit ve gübre kullanımı, yaşlanma süresi ve yağ ekstraksiyon işlemi gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Andreozzi vd. 1999). Farklı zeytinyağı üretim prosesleri sonucu açığa çıkan zeytinyağı üretim atıksuların karakterizasyonu Çizelge 2.3'de özetlenmiştir (Stoller ve Bravi 2010; Nieto vd. 2011; Hodaifa vd., 2013).

**Çizelge 2.3.** Farklı prosesler ile oluşan zeytinyağı üretim atıksularının karakterizasyonu

Parametre	Zeytinlerin Yıkanması	Kesikli Sistem	2 fazlı sistem	3 fazlı sistem
KOİ (g/L)	0,8-2,2	30-130	4-16	30-200
BOİ (g/L)	0,3-1,5	90-100	0,8-6,0	5-45
AKM (g/L)	8-18	10-12	2-7	5-35
Toplam Fenol (TF) (g/L)	0-0,1	1,0-2,4	0,1-1,0	0,3-7,5
pH	5,5-6,6	4,5-5,0	3,5-6,0	3,5-5,5

Zeytinyağı üretimi sırasında açığa çıkan atıksuların karakterizasyonu incelendiğinde farklı prosesler sonucu oluşan atıksuların oldukça farklı karakterlere sahip olduğu görülmektedir. Zeytinyağı üretiminden kaynaklanan karasu, genel olarak, düşük pH'a sahip, yüksek organik madde nedeniyle yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve yüksek askıda katı madde (AKM) konsantrasyonları içeren, yapısındaki zor parçalanabilen fenolik bileşikler nedeni ile yüksek toksisiteye sahip, doğrudan biyolojik arıtılabilirlikleri düşük atıksulardır (Tezcan 2010). Fenolik bileşikler, KOİ'ye yaklaşık %4 oranında katkı sağlasalar da, karasuyun toksik bir yapıya ve koyu kahve rengine sahip olmasına neden olmaktadır (Khoufi vd. 2009; Michailides vd. 2011; Kılıç vd. 2013).

### 2.7.2. Zeytinyağı üretim atıksularına ilişkin yönetmelikler

Zeytinyağı tipik bir Akdeniz ürünüdür. Bu nedenle, zeytinyağı atıksularının arıtılması, birçok Akdeniz ülkesinde çok büyük bir öneme sahiptir ve ortak bir sorundur (Dhouib vd. 2006). Zeytinyağı üretim atıksularının arıtılmasının zorlukları temel olarak; (a) yüksek organik yüklenme, (b) mevsimlik üretim, (c) yüksek bölgesel yayılım, (d) düşük atıksu debisi ve (e) uzun zincirli yağ asitleri ve fenolik bileşikler gibi biyolojik olarak parçalanması zor olan organik bileşiklerin varlığı ile ilgilidir (Ergüder vd. 2000).

Zeytinyağı üretiminin yaygın olduğu ülkelerde, kalıcı organik kirleticileri yüksek konsantrasyonlarda içeren karasuyun alıcı ortama deşarjı için yasal düzenlemeler yapılmıştır. Avrupa ülkelerinde karasuyun herhangi arıtma uygulanmaksızın belediye kanalizasyon sistemine verilmesi yasaklanmıştır. Ayrıca, ham zeytin üretim atıksularının İspanya'da yüzeysel sulara veya toprak arazilere deşarjı yasaktır. İtalya, Portekiz ve diğer Avrupa ülkelerinde ise, zeytinyağı üretim atıksularının deşarjına belirli alanlarda, kısmen izin verilmektedir (Ochando-Pulido vd. 2017). Ülkemizde de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (25687 sayılı ve 31 Aralık 2004 tarihli RG) karasuyun alıcı ortama deşarj edilmesi için deşarj standartları tanımlanmıştır (SKKY, 2004). Türkiye'de karasu deşarjı için belirlenen sınır değerler Çizelge 2.4'de verilmektedir.

**Çizelge 2.4.** “SKKY, Tablo 5.5: Gıda sanayi (Zeytinyağı ve sabun üretimi, katı yağ rafinasyonu) atıksularının alıcı ortama deşarj standartları”

Parametre	Birim	Kompozit Örnek 2 saat	Kompozit Örnek 24 saat
KOİ	mg/L	250	230
Yağ-Gres	mg/L	60	40
Renk	Pt-Co	280	260
pH	-	6-9	6-9

### 2.8. Zeytinyağı Üretim Atıksularının Arıtımı

Karasu zeytinlerde bulunan doğal suyu, temizleme suyunu ve ekstraksiyon işleminden kaynaklanan suyu içermektedir (Kapellakis vd. 2008). Akdeniz ülkelerinde, karasuyun buharlaşma havuzlarında buharlaştırılmasının ardından kalan katı atıkların düzenli depolama alanlarına ve/veya toprağa boşaltılması en yaygın uygulanan yöntemdir (Ioannou-Ttota vd. 2017). Karasuyun sıvı kısmının azaltılması için buharlaşma havuzları uygun bir yöntemdir. Bu sistemin dezavantajları ise, toksisitenin azalmasını sağlamaması, yeraltı suyuna sızma riski olması ve geniş araziler gerektirmesidir. Ayrıca, buharlaşma

sonucu arıtılması zor, koyu renkli ve böcek çoğalmasına neden olabilen kokulu bir çamur oluşmaktadır (Cabrera vd. 1996; Roig vd. 2006). Bu nedenle, zeytinyağı üretiminin gerçekleştirildiği ülkeler için karasuyun fizikokimyasal özellikleri ciddi bir çevresel sorun olarak görülmektedir (Paredes vd. 1999; Obied vd. 2005; Di Serio vd. 2008). Karasuyun deşarjı ile ilgili en önemli problem, bu atıksuların arıtımı için çevreye dost ve ekonomik deşarj yönteminin olmamasıdır. Zeytinyağı atıksuların arıtımında istenilen kalitede çıkış suyu elde etmek ve gerekli deşarj standartlarına ulaşabilmek için biyolojik ve fizikokimyasal proseslerin kombinasyonları ile çeşitli çalışmalar yürütülmüştür.

### 2.8.1. Zeytinyağı üretim atıksularının fiziksel yöntemler ile arıtımı

Karasuyun arıtımında uygulanan fiziksel yöntemler seyreltme, buharlaştırma ve santrifüjleme gibi basit yöntemlerdir. *Seyreltme yöntemi*, biyolojik arıtma öncesinde mikroorganizmalara karşı toksisiteyi azaltmak için uygulanmaktadır (Tunç ve Ünlü 2015). Bazı arıtma proseslerinin uygulaması için, kirlilik konsantrasyonunun azaltılması amacıyla, karasu doğrudan su veya evsel atıksular ile seyreltilmektedir (Erdem vd. 2015).

*Buharlaştırma yöntemi*; en yaygın uygulanan karasu arıtma yöntemidir (Tunç ve Ünlü 2015). Ülkemizde sıklıkla kullanılan yöntem olan lagünlerde buharlaştırma yönteminde karasu bir lagün içerisinde uzun süre tutularak buharlaşması sağlanmaktadır. Buharlaşma sonucu kalan kalıntılar hayvan yemi olarak kullanılmakta veya yakma tesislerine verilmektedir. Bu yöntemde havuzlarının derinliği ve kurulduğu alan önemlidir. Derin havuzların kullanımı buharlaşma işleminin daha uzun sürmesine neden olur. Ayrıca, lagünlerin nemli veya yağış alan bir alana kurulması buharlaşmayı etkiler ve buharlaşma süresini artırır (Erdem vd. 2015).

*Santrifüj yöntemi*; uygulanması ile atıksu üç farklı faza ayrılmaktadır (Erdem vd. 2015). Bu 3 fazın en üst tabakasında karasu içinde kalan yağ, orta tabakasında karasu ve en alt tabakada da çözünmeyen katı faz bulunur. Karasuyun santrifüjlenmesi sonucu yağ ve katı kısımların ayrılmasıyla, karasuda bulunan organik kirletici konsantrasyonları azaltılabilmektedir. Santrifüj uygulamasının en büyük avantajı; yağın geri kazanılmasıdır (Karakaya 2011). Ancak bu yöntem, enerji maliyeti ve tek başına kesin bir çözüm sunmaması nedeniyle tercih edilmemektedir.

Fiziksel yöntemler ile karasuyun organik yükü azaltılabirse de bu prosesler sonrasında karasu halen yüksek konsantrasyonlarda organik madde ve fenolik bileşenler içerir (Karakaya 2011). Bu nedenle, fiziksel yöntemler, bir ön arıtma işlemi olarak diğer prosesler ile birlikte kullanılmaktadır.

### 2.8.2. Zeytinyağı üretim atıksularının kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler ile arıtımı

Karasuyun kimyasal arıtımında genellikle koagülasyon ve flokülasyon proseslerini içeren kimyasal çöktürme prosesi veya ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. Kısaca kimyasal çöktürme prosesi olarak adlandırılan ve koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme proseslerin ardışık olarak uygulanmasını içeren proseste; atıksuda bulunan kolloid yapıdaki maddeler farklı kimyasal maddeler kullanılarak suda çözünemeyen birleşikler haline getirilmekte ve çöktürülerek atıksudan uzaklaştırılmaktadır. Kimyasal çöktürme prosesinde alüminyum sülfat ( $AlSO_4$ ), demir

klorür ( $\text{FeCl}_3$ ), demir sülfat ( $\text{FeSO}_4$ ) ve kalsiyum dioksit ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) gibi maddeler kullanılmaktadır (Aktaş vd. 2001). Kiril vd. (2008) tarafından yürütülen çalışmada, karasuyun fizikokimyasal arıtma uygulanmasının ardından evsel atıksularla birlikte arıtılabilirliği araştırılmıştır. Koagülant olarak  $\text{Ca(OH)}_2$ , alüm ve  $\text{FeCl}_3$  kullanılarak yürütülen çalışmada en uygun koagülantın  $\text{Ca(OH)}_2$  olduğu belirlenmiştir. 6000 mg/L  $\text{Ca(OH)}_2$  ile yürütülen deneyler sonucunda %86 AKM, %80 KOİ ve %85 fenol giderim verimleri elde edilmiştir. İnan vd. (2004) tarafından yürütülen çalışmada, zeytinyağı üretimi atıksuyundan KOİ, renk ve askıda katı madde (AKM) giderimi amacıyla elektrokoagülasyon prosesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Alüminyum ve demir elektrot ile yürütülen çalışmada karasuya; 12 V reaktör voltajında ve 10-40 mA/cm<sup>2</sup> arasında akım yoğunluğunda, pH 4, 6, 7 ve 9 değerlerinde, 2-30 dakika süreyle elektrokoagülasyon uygulanmıştır. 30 dakikalık reaksiyon süresinde alüminyum elektrodun kullanımı ile en yüksek KOİ giderim verimine (%52) ulaşılmıştır.

Karasuyundan yüksek verimde fenol giderimi sağlanabilmek için ileri oksidasyon prosesleri yaygın olarak uygulanmaktadır (Nieto vd. 2011; Hodaifa vd. 2013; Alver vd. 2015; Nogueira vd. 2015). Karasuya ileri oksidasyon proseslerinin uygulanmasıyla yüksek oranda toksik ve organik kirlenici giderimi sağlanarak, karasuyun biyolojik arıtım veriminin artması sağlanır (Khoufi vd. 2009; Amor vd. 2015; Siciliano vd. 2016). Hidrojen peroksit, fenton ve ozonlama karasu arıtımı için yaygın olarak kullanılan ileri oksidasyon prosesleridir. Karasudan yüksek verimle KOİ ve fenol (TF) giderimi sağlamak amacıyla uygulanan fenton prosesinde, hidrojen peroksitten hidroksil radikalleri üretim veriminin artması için demir tuzları eklenmektedir (El-Gohary vd. 2009; Siciliano vd. 2016). Fenton prosesinin verimi pH, hidrojen peroksit/organik kirlenici oranı ve demir/peroksit oranına bağlıdır (Bressan vd. 2004). Başlangıç demir (II) konsantrasyonu ve sıcaklık ile oksidasyon hızı ayarlanır. Fenton prosesinin başlıca avantajları, prosesin, oda basıncı ve sıcaklık koşullarında gerçekleşmesi,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin çevre dostu olması,  $\text{Fe}^{+2}$ 'nin sudan kolay ayrılabilmesidir (Badawy ve Ali 2006). Son yıllarda, fenton prosesinin ferröz ( $\text{Fe}^{+2}$ ) iyonu yerine ferrik ( $\text{Fe}^{+3}$ ) iyonuna ile uygulandığı ve fenton benzeri proses olarak adlandırılan prosesin fenolik bileşiklerin gideriminde daha etkin ve verimli olduğuna dair bulgulara ulaşılmıştır (Pariante vd. 2015; Kuan vd. 2015). Zeytinyağı üretim atıksularının fenton prosesi ve fenton-benzeri proses ile giderimine yönelik çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 2.5'de özetlenmektedir.

Mert vd. (2010) tarafından yürütülen çalışmada, asit parçalama ön arıtımının ardından fenton prosesi ve fenton-benzeri proses uygulanmasının zeytinyağı üretim atıksularının aktif çamur sistemine olan toksik etkilerinin giderimine etkisi araştırılmıştır. Asit parçalamanın ardından fenton prosesinin uygulanmasıyla %81 KOİ ve %86 TF giderim verimleri elde edilirken, fenton benzeri reaksiyon uygulanması sonucunda %88 KOİ ve %91 TF giderim verimlerine ulaşılmıştır. Uygulanan proseslerin karasuyun biyolojik etkilerini gidermekteki etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen aktif çamur inhibisyon testlerinin sonucunda ise, fenton benzeri prosesin daha etkili olduğu gözlenmiştir. Nieto vd. (2011) tarafından yürütülen çalışmada, karasuyun fenton benzeri prosesle arıtımında 90 üzerinde KOİ ve fenol giderim verimine ulaşabilmek için 0,04-4 g  $\text{Fe}^{+3}$ /L ve 20-200 g $\text{H}_2\text{O}_2$ /L giriş konsantrasyonları uygulanmış ve en uygun  $\text{Fe}^{+3}$  konsantrasyonu 4 g/l ve en uygun  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, fenton benzeri proses ile yüksek KOİ ve TF giderim verimleri



elde edilmesi nedeniyle kullanılan reaktiflerin maliyeti açısından fenton benzeri prosesin fenton prosesi yerine uygulanmasının avantajlı olacağı sonucuna varılmıştır.

**Çizelge 2.5.** Zeytinyağı üretim atıksularının fenton ve fenton- benzeri proses ile giderimi

Proses	KOİ (g/l)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ (mol/mol)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe (mol/mol)	pH	Süre (dk)	Giderim verimi (%)		Kaynaklar
						KOİ	TF	
Fenton	121	0,07	8,3	4	180	56	100	Ahmadi vd. (2005)
	45,4	1,03	50	3	240	91	84	El-Gohary vd. (2009)
	2	1,65	15,0	3,5	60	70	-	Lucas ve Peres (2009)
	30	0,11	9,5	3	240	81	86	Mert vd. (2010)
	92,5	0,19	15,0	3,5	120	18	83	Lucas vd. (2013)
	27,4	0,34	6,6	3	20	79	99	Alver vd. (2015)
Fenton benzeri	30	0,09	9,5	3	240	88	91	Mert vd. (2010)
	4,14	22,72	41,0	3	180	93	99,8	Nieto vd. (2011)
	4	4,06	82,2	3	180	97	99	Hodaifa vd. (2013)

Birçok çalışmada ileri oksidasyon prosesleri elektrokimyasal, fotokimyasal ve ultrasonik prosesler ile birlikte uygulanarak giderim verimini arttırmak ve kullanılan kimyasal maliyetlerini azaltmak amaçlanmıştır (Atanassova vd. 2005; El-Gohary vd. 2009; Kılıç vd. 2013; Öz ve Uzun 2015; Garcia ve Hodaifa 2017). Ultraviyole radyasyonu ile bir katalizör varlığında, uygun ortam koşullarında hidroksil radikallerinin üretilip, organik maddelerin toksik olmayan son ürünlere dönüştürüldüğü proses, fotokimyasal destekli bir ileri oksidasyon prosesidir. Bu proseste, enerji için bir radyasyon kaynağı, yarı iletken bir katalizör ve bir oksitleyici ajanın birleşik etkisi organiklerin parçalanmasını sağlar. Papaphilippou vd. (2013) tarafından karasuyun arıtımı amacıyla yürütülen çalışmada, fotokimyasal (UV) destekli fenton prosesi uygulanarak fenton prosesinin verimi artırılmış ve bu işlem sonucunda % 73 KOİ ve % 87 fenol giderim verimi elde edilmiştir. Bir diğer çalışmada, UV destekli foto-fenton prosesinden önce asit parçalama ve kimyasal çöktürme uygulanmasıyla %99 KOİ ve fenol giderim verimlerine ulaşılmıştır (Kestioğlu vd. 2005). Nogueira vd. (2015) tarafından farklı ileri oksidasyon proseslerinin karasu arıtımına etkisinin araştırıldığı çalışmada, oksitleyici olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, katalizör olarak demir (III) oksit ve TiO<sub>2</sub>, kullanılmıştır. Katalizör kullanılmadan uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesiyle en yüksek KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Fakat, toksisite giderimi için bu koşulların yeterli olmadığı belirlenmiştir. Katalizör olarak TiO<sub>2</sub>'nin kullanılması ile gerçekleştirilen UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deneyleri sonucunda en yüksek toksisite giderim verimi elde edilmiştir. Garcia ve Hodaifa (2017) tarafından yürütülen bir diğer çalışmada, foto-fenton prosesi ile karasu arıtımı amacıyla, pH 3 ve katalizör olarak 3,0 g/L demir klorür kullanılarak, hidrojen peroksit konsantrasyonlarının 5-30 g/L arasında değişiminin KOİ ve fenol giderim verimine etkilerini incelemiştir. %90 üzerinde KOİ ve fenol giderim verimlerine 8 g/L üzerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının kullanılması ile ulaşılabileceği belirlenmiştir.

Organik maddelerin bir anot üzerinde su ve karbondioksite oksitlenmesi prosesi elektrokimyasal yöntem olarak adlandırılmaktadır. Elektrokimyasal destekli ileri oksidasyon prosesinde, anotta doğrudan oksidasyon gerçekleşirken, elektrokimyasal

işlemler sonucu açığa çıkan oksitleyici maddeler ile ortamda dolaylı oksidasyon gerçekleşir. İnan vd. (2004) tarafından karasuyun alüminyum ve demir elektrotlarının birlikte uygulanması ile arıtımının incelendiği çalışmada, hiçbir kimyasal reaktif kullanılmadan 30 dakika reaksiyon uygulanmıştır. Reaksiyon sonucunda alüminyum elektrotta %52, demir elektrotta ise %42 KOİ giderimi elde edilmiştir. Karasuyun polialüminyum klorür (PAC) ile elektro-koagülasyon uygulanarak giderilmesinin hedeflendiği ve oksitleyici olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kullanıldığı bir başka çalışmada ise, demir elektrodun alüminyum elektrottan daha verimli olduğu belirtilmiştir (Tezcan Ün vd. 2008). Arıtım sonucunda %62-86 arasında KOİ giderim verimlerine ulaşılmıştır. Hanafi vd. (2011) tarafından karasuyun arıtımı için alüminyum elektrot ile elektro-koagülasyon uygulanan çalışmada ise, %61 KOİ ve %76 fenol giderimi elde edilmiştir.

Ultrases ile desteklenen ileri oksidasyon prosesleri, daha az kimyasal kullanımından dolayı daha az maliyetli ve daha verimli arıtım avantajı sunmaktadır (Segura vd. 2009). Fenolik bileşiklerin parçalanmasında ultrasesin etkili olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Kotronarou vd. 1991; Serpone vd. 1992; Entezari vd. 2003). Karasuyun arıtımı amacıyla ultrasonik ön arıtımın uygulandığı bir çalışmada, 24-80 kHz frekanslarda, 25 °C sıcaklıkta, 240 dakika süreyle 75-150 W arasında değişen ultrases güçlerinde ultrases uygulanmıştır (Atanassova vd. 2005). Çalışma sonunda, ultrases gücünün ve frekansının artırılmasının antioksidan etkisini azalttığı gözlemlenmiştir. Zeytin kabuklarına ultrasonik ön arıtım uygulanarak çözeltideki organik madde çözünürlüğünün artırılması amacıyla yürütülen bir çalışmada ise, ultrasonik enerji ile zeytin kabuğunun çözünürlüğünün %22 artırılabilirliği belirtilmiştir (Gianico vd. 2013). Sponza ve Öztekin (2013) tarafından karasuyuna kimyasal destekli ultrasonik arıtım uygulanarak fenol, renk, toksisite ve KOİ giderim verimleri incelenmiştir. Tek başına 35 kHz'de 25 °C'de 150 dakika süre ile 640 W ultrases uygulanması sonucunda %63 KOİ, %78 toplam fenol ve %82 renk giderim verimi elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, akut toksisite testleri yapılmıştır. Ultrasonik ön arıtımın uygulanması sonucunda %94 oranında toksisite etkisinin azaltıldığı belirtilmiştir. Ham karasu için %50 inhibisyona yol açan konsantrasyon 2 g/L olarak belirlenmiş olup, ultrases arıtımı ile bu değer 39 g/L'ye çıktığı belirlenmiştir. Yapılan bu çalışma sonunda ultrases arıtımının fenol bileşiklerinin daha az toksik olan yan ürünlere dönüştüğü gözlemlenmiştir (Sponza ve Öztekin 2013). Ultrasonik arıtım fenolü parçalama özelliğine sahip olmakla birlikte KOİ'nin deşarj standartları seviyelerine indirilmesinde yetersiz kalmaktadır. Ultrasonik arıtımın tek başına uygulanmasıyla tam arıtım sağlanamadığı için bu yöntemin diğer yöntemlerle birlikte toksik etkilerin azaltılması amacıyla bir ön arıtım yöntemi olarak uygulanması tavsiye edilmektedir (Emery vd. 2003; Vassilakis vd. 2004; Gogate vd. 2007).

### 2.8.3. Zeytinyağı üretim atıksularının biyolojik yöntemler ile arıtımı

Biyolojik prosesler güvenilir, çoğunlukla uygun maliyetli ve çevre dostu olarak düşünüldüğü için atıksu arıtımında dünya çapında kabul görmektedir. Biyolojik prosesler ile inorganik besi maddeleri ve organik maddelerin giderimi hedeflenmektedir. Ancak, karasuda yüksek konsantrasyonda bulunan fenolik bileşiklerin inhibisyon etkisi nedeniyle, karasuyun biyolojik prosesler ile arıtımı için uzun hidrolik bekletme süreleri gerekmekte ve organik maddelerin tamamı giderilememektedir (Israilides vd. 1997). Fenolik bileşikler mikroorganizmaları inhibe ettiği için, karasuyun biyolojik prosesler ile arıtımında kullanılan mikroorganizmaların seçimi ve bu mikroorganizmaların zeytinyağı atıksuyunu adaptasyonu dikkate alınması gereken unsurlardır. Ayrıca zeytinyağı

atıksuyunun organik madde konsantrasyonunun biyolojik sistemler için kabul edilebilir aralıklara indirilmesi için biyolojik arıtma prosesleri öncesi karasuya ön arıtma veya seyreltme uygulanması gerekmektedir.

Anaerobik arıtım prosesi organik maddelerin oksijensiz ortamda mikroorganizmalar sayesinde parçalanmasıyla karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve metan (CH<sub>4</sub>) gibi gazlara dönüştürüldüğü proses olarak tanımlanmaktadır. Atıksuların anaerobik arıtılması önemli avantajlara sahiptir: (i) Reaktörlerin yüksek organik yüklenme hızlarında çalıştırılabilmesi, (ii) az çamur oluşumu ve (iii) proses sırasında yüksek enerji içeriğine sahip biyogaz oluşması. Karasuyun anaerobik yöntemler ile arıtımına yönelik olarak yürütülen çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 2.6'de özetlenmektedir.

**Çizelge 2.6.** Zeytinyağı atıksularının anaerobik arıtımına yönelik çalışmalar

Deneysel Koşullar	Atıksu Karakterizasyonu	Sonuçlar	Kaynaklar
Anaerobik AKR, ÇBS: 25 gün	97 g KOİ/L, 182 mgTF/L, 26 g AKM/L	%60-80 KOİ Giderimi	Ammary vd. (2005)
Ultrasonik ön arıtım (100 W, 10 dk) + Anaerobik kesikli deney	40,51 g KOİ/L, 12,59 g AKM/L, 5,06 g TF/L	Ultrases ile %20 daha fazla biyogaz üretimi	Oz ve Uzun (2015)
Karasu + mezbaha atıksuyu 40:60 (%:%) karıştırılmış, OYH: 8,2 gKOİ/L, T: 55°C	Karasu: 6,5 g AKM/L, 110 g KOİ/L, 4,7 g TF/L, Mezbaha atıksuyu: 0,5 g AKM/L ve 6 g KOİ /L	%80 KOİ Giderimi	Gannoun vd. (2016)

Dalis vd. (1996) tarafından yürütülen çalışmada, ham karasuyun seri bağlı iki aşamalı yukarı akış tipi ve sabit yatak tipi reaktörlerde anaerobik arıtılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda; ilk aşamada (yukarı akışlı reaktör), 11 gr KOİ/gün organik yüklenme hızı (OYH) uygulanmasıyla ortalama 2,1 L/L.gün biyogaz üretim verimi ve % 83 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. İkinci aşamada (sabit yataklı reaktör) ise; 0,22 L/L.gün biyogaz üretim hızı ve % 8 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Çalışma sonucunda yukarı akışlı tip reaktörün ham karasuyun organik yükünü önemli ölçüde azaltmak için ekonomik ve etkili bir yöntem olarak kullanılması önerilmiştir.

Ammary vd. (2005) tarafından yürütülen çalışmada anaerobik ardışık kesikli reaktörde (AKR) 25 günlük çamur bekletme süresinde (ÇBS) zeytinyağı atıksularının arıtılabilirliği araştırılmıştır. Reaktörde bulunan mikroorganizmaların karasudan inhibe olmamaları için başlangıçta karasu evsel atıksu ile karıştırılarak beslenmiştir. İlk hafta 2000 mg/L olan KOİ konsantrasyonu kademeli olarak arttırılmış ve 2 ayın sonunda 32.000 mg/L KOİ'ye çıkarılmıştır. Çalışma sonucunda 16.000 mg/L KOİ ile 3 günlük hidrolik bekletme süresinde (HBS) yapılan çalışmada en yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Bu koşullarda %83 KOİ, %91 TKM ve %63 fenol giderimi olmuştur. Ancak çıkış akımında %83 KOİ giderimi sonucu elde edilen çıkış KOİ konsantrasyonu 2700 mg/L olduğu için karasuyun daha fazla arıtılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Oz ve Uzun (2015) tarafından yürütülen çalışmada karasuyun KOİ içeriğinin çözünür hale getirilmesine 20 kHz frekansta 50-100 W arasında ultrases güçlerinde, farklı sürelerde (2-10 dk.) ultrasonik ön arıtım uygulamanın etkileri araştırılmıştır. Ham karasu

ve 10 kat seyreltilmiş karasu ile yürütülen deneysel çalışmalarda, ham karasuya ultrases uygulanması sonucu KOİ çözünürlüğünde bir artış elde edilememiştir. Ham karasuyun yüksek konsantrasyonda askıda katı madde içermesi nedeniyle ultrasesin ham karasuda etkili olmadığı sonucuna varılmıştır. 1/10 oranında seyreltilmiş karasuyuna 100 W ultrases gücünde, 10 dk. süreyle ultrases uygulanması sonucunda ise başlangıçta yaklaşık %60 olan ÇKOİ/TKOİ oranı yaklaşık %78'e çıkmış ve ÇKOİ konsantrasyonunda %23 artış elde edilmiştir.

Aerobik arıtım; mikroorganizmaların oksijen varlığında yaşamlarını sürdürmek için organik maddeleri tüketmesi ile organik madde gideriminin sağlandığı prostestir. Düşük organik yüklemelerde (1 gKOİ/m<sup>3</sup>.gün) yüksek kirletici giderim verimleri elde edilebilen aerobik prosesler, yüksek konsantrasyonlarda organik kirletici içeren endüstriyel atıksuların seyreltilmeden ya da ön arıtım uygulanmadan arıtımı için yeterli olmamaktadır. Karasuda yüksek konsantrasyonda organik madde ve fenolik bileşikler bulunması karasuyun aerobik prosesler ile arıtılmasını büyük ölçüde kısıtlamaktadır (Kılıç vd. 2009). Karasuyun aerobik arıtım ile arıtımına yönelik çalışmaların sonuçları Çizelge 2.7'de özetlenmektedir.

**Çizelge 2.7.** Zeytinyağı atıksularının aerobik arıtımına yönelik çalışmalar

Kullanılan mikroorganizma	Deneysel Koşullar	Giderim verimi (%)		Kaynaklar
		KOİ	TF	
Karışık kültür	HBS: 10 gün	72-76		Aggelis vd. (2001)
Karışık kültür	22 g/L KOİ	81-84	90	Benitez vd. (1999)
	65-98 g/L KOİ	58-68	90	
Karışık kültür	AKR, OYH: 0,08-0,69 mg KOİ/ mgUAKM.gün	90	60	Chiavola vd. (2014)
Özel bakteri	HBS: 1 gün	80	-	Oktav ve Şengül (2003)
Tek hücreli maya + mantar	Santrifüj + Kesikli reaktör, 35°C ve pH: 4,5	86	-	Caffaz vd. (2007)
T. versicolor mantarı	-	-	78	Ergül vd. (2009)

Aggelis vd. (2001) tarafından yürütülen çalışmada karasuyun aerobik, anaerobik ve bu iki prosesin kombinasyonu ile giderimi araştırılmıştır. Her iki sistemde de bakterilerin inhibisyona uğramaması için zeytinyağı atıksuyu organik yükü kademeli olarak arttırılmıştır. Kesikli reaktörde yürütülen aerobik çalışmalarda ilk 17 gün boyunca mikroorganizma evsel atıksu ile beslenmiş, 17.günden itibaren karasu beslenmeye başlanmış ve zeytinyağı atıksuyu konsantrasyonu kademeli olarak arttırılmıştır. Tek başına aerobik arıtımın uygulandığı sistemde 10 günlük hidrolik bekletme süresinde 16.500 mg/L KOİ konsantrasyonu uygulanmasıyla %75,9, 23.500mg/L KOİ konsantrasyonu uygulanması durumunda ise %71,6 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Aerobik ve anaerobik prosesin birleştirilmesi KOİ giderim verimini daha fazla arttırmadığı için tek başına aerobik arıtımın yeterli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Benitez vd. (1999) tarafından yürütülen çalışmada başlangıçta 500 mg/L olarak beslenen karasu konsantrasyonu kademeli olarak 20.000 mg/L'ye arttırılmıştır. Bu

konsantrasyona aklimasyonun ardından biyolojik parçalanabilirlik çalışmaları tam karışımli kesikli reaktörde yürütülmüştür. Çalışma sonucunda %81-84 KOİ ve %90 fenol giderimi elde edilmiştir. Ayrıca, ozon ile ön arıtımın aerobik arıtma verimine etkisi incelenmiştir. Ozonlama sonucu aromatik ve fenol bileşiklerin giderildiği belirlenmiştir. Ozon ile ön arıtım uygulanmasının ardından farklı biyokütle konsantrasyonları ile kesikli aerobik arıtılabilirlik çalışmaları yürütülmüştür. Çalışma sonuçlarında 860, 5630 ve 616 mg/L biyokütle konsantrasyonları ile yürütülen çalışmalarda en yüksek KOİ giderim verimi %87,5 olarak 860 mg/L biyokütle konsantrasyonu ile elde edilmiştir.

Karasuyun laboratuvar ölçeğinde özel bakterilerin kullanımıyla aerobik olarak arıtıldığı bir çalışmada ise 1 günlük bekleme süresinde %80 KOİ giderimi sağlanmıştır. Çalışma kapsamında, tüketilen oksijenin suya aynı hızda verilebilmesi için saf oksijen veya %20-25 oranında verime sahip difüzörlerin kullanılması gerektiği belirlenmiştir (Oktav ve Şengül 2003). Fadil vd. (2003) tarafından karasuyun *Aspergillus*, *Geotrichum* ve *Candida tropicalis* mikroorganizmalarıyla aerobik koşullarda gideriminin araştırıldığı çalışmada, *Geotrichum*, *Aspergillus* ve *C. tropicalis* mikroorganizmalarıyla sırasıyla, %55, %52,5, %62,8 KOİ ve %46,6, %44,3 ve %51,7 fenol giderim verimleri elde edilmiştir. Santrifüj ile ön arıtmadan geçen karasuyun tek hücreli maya ve mantarlarla biyolojik ayrışabilirliğinin araştırıldığı bir diğer çalışmada, karasuyun kesikli reaktörde 35 °C sıcaklık ve pH'nın 4,5 olduğu koşullarda aerobik parçalanması ile %86 KOİ, %70 toplam fenol giderim verimine ulaşılmıştır (Caffaz vd. 2007). Ergül vd. (2009) tarafından karasu seyreltilmeden *Trametes versicolor* mantarını kullanarak biyolojik olarak arıtmaya çalışılmış ve %78 toplam fenol giderim verimi elde edilmiştir.

Chiavola vd. (2014) tarafından yürütülen çalışmada zeytinyağı atıksularının ardışık kesikli reaktörde arıtılabilirliği farklı organik yüklemelerde (0,08, 0,11, 0,19 ve 0,69 mgKOİ/mgUAKM.gün) araştırılmıştır. Çamur bekletme süresinin 30 gün olarak uygulandığı çalışma sonucunda organik yüklemeye miktarından bağımsız olarak en yüksek KOİ giderim verimi %92, fenol giderim verimi ise %78 olmuştur. Martinez-Garcia vd. (2008) tarafından karasuyun ön arıtımı amacıyla *C.tropicalis* saf kültürü ile kesikli reaktörde 30°C'de 12 gün boyunca aerobik arıtma uygulanmıştır. Aerobik ön arıtımın ardından, 11-45 gün arasında değişen hidrolik bekletme sürelerinde 37°C'de anaerobik arıtma uygulanmıştır. Aerobik ön arıtma ve anaerobik arıtmanın ardışık olarak uygulanmasıyla %51 fenol, %85 KOİ giderimi elde edilmiştir.

#### 2.8.4. Zeytinyağı üretim atıksularının kombine prosesler ile arıtımı

Karasuyun giderimine yönelik olarak herhangi bir prosesin tek başına uygulanmasıyla yüksek giderim verimleri sağlansa dahi deşarj kriterlerine ulaşamadığı için karasuyun arıtımı için farklı proses kombinasyonlarının birlikte kullanılması gerekmektedir. Karasuyun yüksek toksik içeriği biyolojik sistemlerde sorun teşkil edeceğinden, ekonomik olarak tercih edilen biyolojik proseslerin bir ön arıtım prosesi ile birlikte uygulanması karasu arıtımı için en uygun yöntem olarak görülmektedir. Ön arıtım veya seyreltme uygulanmasıyla, karasuda yüksek konsantrasyonlarda bulunan fenolik bileşikler gibi bakterilere toksik etki yapan bileşiklerin konsantrasyonlarının azaltılması hedeflenmektedir (Hamdi 1991). Zeytinyağı üretim atıksularının ön arıtım uygulanmasının ardından uygulanan biyolojik arıtım proseslerinde elde edilen KOİ ve fenol giderim verimleri Çizelge 2.8'da özetlenmektedir.

**Çizelge 2.8.** Zeytinyağı atıksularına ön arıtmann ardından biyolojik arıtma uygulanarak elde edilen kirletici giderim verimleri

Arıtma Yöntemi	Giderim verimi (%)		Kaynaklar
	KOİ	TF	
Fenton oksidasyonu + Aerobik arıtım	70	90	Beltran-Heredia vd. (2001)
Fenton oksidasyonu + Aerobik arıtım	86	70	Bettazzi vd. (2006)
Ultrasonik ön arıtım + Aerobik arıtım	80	81	Al-Qodah vd. (2014)
Elektro-fenton + Anaerobik arıtım	75	76	Khoufi vd. (2009)
Fenton oksidasyonu + Anaerobik arıtım	64-88	83	Amor vd. (2015)
Fotokatalitik oksidasyon (TiO <sub>2</sub> ) + Biyolojik Arıtım	38	31	Nogueira vd. (2015)
Hidrojen peroksit oksidasyonu + Anaerobik arıtım	77	-	Siciliano vd. (2016)

Beltran-Heredia vd. (2001) tarafından yürütülen çalışmada, karasuya fenton ve ozon kullanılarak ileri oksidasyon uygulanmasının ardından aerobik arıtma uygulanmasıyla %70 KOİ ve %90 fenol giderim sağlandığı belirtilmiştir. Bettazzi vd. (2006) tarafından aerobik arıtım öncesinde fenton prosesinin bir ön arıtım prosesi olarak uygulandığı çalışmada, fenton prosesi ile %60 fenol ve %23 KOİ giderimine ulaşılmıştır. Fenton prosesinin ardından uygulanan aerobik arıtım sonucunda ise %86 KOİ ve %70 fenol giderimi elde edilmiştir. Karasudan fenolik bileşiklerin giderilmesi amacı ile aerobik arıtım ile beraber ultrasonik arıtımın uygulanabilirliğinin araştırıldığı çalışmada, 1/100 oranında seyreltilmiş karasuya 90 dakika süreyle, 25 °C sıcaklıkta, 7 W/cm<sup>2</sup> yoğunlukta ultrases uygulanmış ve ardından karasu aerobik reaktöre beslenmiştir (Al-Qodah vd. 2014). Ultrasonik ön arıtımın fenol gideriminde etkili olduğu ve 90 dakika ultrases prosesi uygulanmasıyla fenol giderim veriminin %81 olduğu bildirilmiştir. Ham karasuyun doğrudan aerobik prosese tabi tutulması sonucu mikroorganizmaların tamamen inhibe olduğu gözlenirken, ultrasonik ön arıtım uygulanan karasuyun aerobik arıtımı sonucunda %80'e varan KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Ultrasonik ön arıtım uygulanmasıyla karasuda fenolün inhibisyon etkilerinin yok olduğu sonucuna varılmıştır.

Khoufi vd. (2009) tarafından karasuya elektro-fenton prosesi ve ardından anaerobik arıtma uygulanmıştır. Elektrofenton ön arıtım prosesinde %50 KOİ ve %95 fenol giderimi elde edilmiştir. Ardından yukarı akışlı anaerobik filtrede uygulanan anaerobik proseste 10 g KOİ/L.gün organik yükleme hızında % 75 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Karasuya fenton oksidasyonunu ardından anaerobik arıtımın uygulandığı bir diğer çalışmada fenton oksidasyonu %17,6 KOİ ve %82,5 fenol giderimi sağlamıştır. Fenton prosesinin ardından anaerobik proses uygulanmasıyla ise %64-88 KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Amor vd. 2015). Ham karasuyun anaerobik arıtımı uygulanması ile %13 KOİ giderimi elde edilen çalışmada ise, anaerobik arıtma öncesinde hidrojen peroksit ile ön arıtımın uygulanmasıyla KOİ giderim verimini %77'ye ulaştığı bildirilmiştir (Siciliano vd. 2016).

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Zeytinyağı Üretim Atıksularının Karakterizasyonu

Zeytinyağı üretim atıksuları Muğla ilinin Milas ilçesinde bulunan Çengelciler Zeytinyağı Fabrikasından alınmıştır. Bu fabrikada zeytinyağı üretimi hem 2 fazlı hem de 3 fazlı sistem ile gerçekleştirilmektedir. Fabrika 3 fazlı sistemden çıkan atıksular geniş bir arazide oluşturulmuş olan lagüne boşaltılmakta ve burada buharlaştırma yöntemi kullanılarak giderim sağlamaktadır. Çalışmalarda kullanılan zeytinyağı üretim atıksuları, zeytinyağı üretimin yoğun olduğu Haziran ayında bu lagünden temin edilmiştir. 3 fazlı sistemden temin edilen zeytinyağı üretim atıksuları hemen deneylerin yapılacağı laboratuvara getirilmiş ve deney çalışmalarına kadar  $-20^{\circ}\text{C}$ 'de saklanmıştır.

Deney çalışmaları öncesinde ham karasuyun kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ISO tarafından önerilen yöntemine göre (ISO 6060, 1986), fenol konsantrasyonu ise LCK 345 test kiti (Hach Lange) ile p-nitroanilin yöntemi ile belirlenmiştir. Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde konsantrasyonları ise Standart Metotlar'a göre belirlenmiştir. (APHA, 2012). Karasuyu deneyler boyunca buzdolabında  $+4^{\circ}\text{C}$ 'de saklanmıştır.

#### 3.2. Fenton Bazlı Proses Deneylerinin Tasarımı

Bir proses planlanırken, yüksek proses verimi sağlanması veya düşük maliyetli olması için en uygun işletme şartlarının belirlenmesi gereklidir. Kimyasal prosesler göz önüne alındığında, bir proseste yüksek verim sağlamak için pH, sıcaklık, konsantrasyon gibi çok çeşitli parametreler etkili olmaktadır. Bu çok çeşitli parametreler için tek tek optimum değerlerin belirlenmesi, uzun çalışma süreleri gerektirmekte, ekonomik olmamakta ve hassas proses optimizasyonuna izin vermemektedir (Mason vd. 2003; Wang vd. 2007).

Cevap yüzey yöntemi (CYY) mühendislik araştırmalarında proses tasarımı, analizi, modellenmesi ve optimizasyonu amacıyla sıklıkla kullanılan matematiksel ve istatistiksel metotların toplamını içeren bir yöntemdir (Calban vd. 2006; Mohapatra vd. 2009; Zhang vd. 2010; Turan ve Altundoğan 2011; Turan vd. 2015). Bu yöntem ile bağımsız değişkenler olarak seçilen işletme parametreleri ile proses cevabı olarak seçilen parametre arasında sayısal bir ilişki kurularak, proses cevabını tanımlayan yüksek regresyon katsayısına sahip bir model oluşturulmaktadır (Myers ve Montgomery 1995). Oluşturulan bu model yardımıyla cevabın istenilen seviyede elde edilmesi için proses değişkenlerinin optimum değerleri tahmin edilebilmektedir.

Merkezi kompozit tasarım (MKT) CYY'nin fonksiyonlarının belirlenmesinde en yaygın kullanılan tasarım türüdür (Ito vd. 2001). MKT uygulanarak, iki düzey noktası ve merkezi nokta olmak üzere iki faktöriyel nokta incelenmektedir. Düzey noktaları, bir faktörün "+" (en yüksek) veya "-" (en düşük) seviyelerinden oluşmaktadır. Merkezi nokta tüm değerlerin ortalama seviyesindeki noktadır. MKT merkezi noktaları içerdiği için ikinci dereceden denklem tahmini yapılmasına olanak sağlamaktadır (Kasapoğlu 2007). Regresyon modeli oluşturulduktan sonra, modelin bağımsız değişkenler ve proses cevabı arasındaki ilişkiyi ifade etmekteki yeterliliği istatistiksel olarak ANOVA analizi ile belirlenmektedir. ANOVA analizi varyans katsayısı, regresyon katsayısı ve düzeltilmiş

regresyon katsayısının hesaplanarak, model uygunsuzluğunun test edilmesini kapsamaktadır.

Bu doğrultuda, fenton ve fenton-benzeri proses deneyleri için optimum işletme parametrelerinin belirlenmesi amacıyla cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarım kullanılmıştır. Fenton ve fenton benzeri proseslerde yüksek KOİ ve fenol giderimi elde edilmesi atıksuya özgü olarak en uygun hidrojen peroksit ve demir konsantrasyonları ile pH ve reaksiyon süresinin belirlenmesi bağlıdır. Bu durum deneysel tasarımda 4 değişkenin kullanılmasına yol açmaktadır. Çeşitli çalışmalarda, fenton ve fenton-benzeri proseslerde yüksek kirletici giderim verimi sağlamak için en uygun pH'ın 3 ve 3,5 olarak önerilmiştir. Bu nedenle, deney tasarımı sırasında değişkenlerden birini elemek için her iki proseste de uygulanması gereken pH değerleri ön deneyler ile belirlenmiştir. Bu amaçla, seçilen yüksek demir ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları uygulanarak pH 3 ve 3,5 değerlerinde fenton prosesi ve fenton benzeri proses ile deneyler yürütülmüştür.

Bir diğer önemli işletme parametresi olan reaksiyon süresi için ise literatürde 20-240 dakika arasında çok çeşitli süreler en uygun reaksiyon süresi olarak bildirilmiştir (Ahmadi vd. 2005; El-Gohary vd. 2009; Lucas ve Peres 2009; Mert vd. 2010; Nieto vd. 2011; Lucas vd. 2013; Hodaifa vd. 2013; Alver vd. 2015). Bu nedenle deney tasarımı amacıyla seçilecek düşük ve yüksek reaksiyon süresi düzeylerini belirlemek amacıyla, ön deneyler sırasında 15, 30, 60 ve 90. dakikalarda numuneler alınmıştır. Bu numuneler çöktürme işleminin ardından santrifüj edilmiş ve 0,45 µm filtreden süzülmüştür. Ardından numunelerin KOİ ve fenol analizleri yapılarak her iki proses içinde uygun pH değeri ve reaksiyon süresi aralığı belirlenmiştir.

Belirlenen pH değerlerinde fenton ve fenton benzeri deneylerin tasarımı için proses değişkenleri olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı, demir konsantrasyonu ve reaksiyon süresi seçilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı stokiyometrik olarak 2 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mol KOİ'ye karşılık gelmektedir. Bu nedenle, Eşitlik (3.1) ve (3.2)'de görülen hesaplamalara göre, 1 gr KOİ'nin oksitlenmesi için stokiyometrik olarak 2,125 gr H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerekmektedir.

$$1 \text{ gr KOİ} = 1 \text{ gr O}_2 \Rightarrow 1 \text{ gr O}_2 \times \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ gr O}_2} = 0,03125 \text{ mol O}_2 \quad (3.1)$$

$$\frac{\text{mol H}_2\text{O}_2}{\text{mol O}_2} = 2 \Rightarrow 0,03125 \text{ mol O}_2 \rightarrow 0,0625 \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

$$0,0625 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \times \frac{34 \text{ gr H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol}} = 2,125 \text{ gr H}_2\text{O}_2 \quad (3.2)$$

Literatürde zeytinyağı üretim atıksularının fenton prosesi ile giderimine yönelik çalışmalarda uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı 0,06-1,65 arasında değerler olarak bulunmuş veya seçilmiştir (Ahmadi vd. 2005; El-Gohary vd. 2009; Lucas ve Peres 2009; Mert vd. 2010; Lucas vd. 2013; Alver vd. 2015). Zeytinyağı üretim atıksularının fenton benzeri proses ile giderimine yönelik olarak yürütülen üç çalışmada ise H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranları 0,1; 4,1 ve 22,7 olarak uygulanmıştır (Mert vd. 2010; Nieto vd. 2011; Hodaifa vd. 2013). Bu çalışmada, fenton ve fenton benzeri prosesin biyolojik arıtma öncesi bir ön arıtma prosesi olarak kullanımı hedeflendiği için uygulanacak en yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı 1,7 olarak seçilmiştir. En düşük H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı ise 0,5 olarak seçilmiştir. Seçilen



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranlarında eklenmesi gereken H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu Eşitlik (3.3)'de görülen formül ile hesaplanmıştır.

$$C_{H_2O_2} = \frac{H_2O_2}{KOİ} \times C_{KOİ} \times \frac{MA_{H_2O_2}}{MA_{KOİ}} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> deneyler sırasında eklenmesi gereken H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunu (mg/L), C<sub>KOİ</sub> ham karasuyun KOİ konsantrasyonunu (mgKOİ/L), V reaksiyon hacmini (L), M<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> ve M<sub>KOİ</sub> ise sırasıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve KOİ'nin moleküler ağırlıklarını (g/mol) ifade etmektedir. Eşitlik (3.3)'e göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı 0,5 ve 1,7 olarak uygulandığında proseslerde kullanılması gereken H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\frac{H_2O_2}{KOİ} = 0,5 \Rightarrow C_{H_2O_2} = 0,5 \times 33 \frac{g KOİ}{L} \times \frac{34 \frac{g}{mol}}{32 \frac{g}{mol}} \cong 17,50 \frac{g H_2O_2}{L}$$

$$\frac{H_2O_2}{KOİ} = 1,7 \Rightarrow C_{H_2O_2} = 1,7 \times 33 \frac{g KOİ}{L} \times \frac{34 \frac{g}{mol}}{32 \frac{g}{mol}} \cong 60 \frac{g H_2O_2}{L}$$

Deneysel tasarımda uygulanacak demir konsantrasyonunun düşük ve yüksek seviyelerinin seçiminde de, benzer şekilde zeytinyağı üretim atıksularının fenton ve fenton benzeri prosesler ile arıtımı sırasında uygulanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe mol oranları esas alınmıştır. Literatürde zeytinyağı üretim atıksularının fenton ve fenton benzeri prosesler ile giderimine yönelik çalışmalarda uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe mol oranı 6,6-50 arasında değerler olarak bulunmuş veya seçilmiştir (Ahmadi vd. 2005; El-Gohary vd. 2009; Lucas ve Peres 2009; Mert vd. 2010; Lucas vd. 2013; Alver vd. 2015). Bu doğrultuda bu çalışmada, ortalama bir değer olması amacıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe mol oranının 30 olarak uygulanmasına karar verilmiştir. Deneysel tasarımı için seçilen düşük ve yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı seviyeleri için kullanılması gereken Fe konsantrasyonları eşitlik (3.4)'de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C_{Fe} = \frac{C_{H_2O_2}}{\frac{H_2O_2}{Fe}} \times \frac{MA_{Fe}}{MA_{H_2O_2}} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte C<sub>Fe</sub> deneyler sırasında eklenmesi gereken Fe konsantrasyonunu (mg/L), M<sub>Fe</sub> ise Fe'nin moleküler ağırlıklarını (g/mol) ifade etmektedir. Eşitlik (3.4)'e göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe mol oranını 30 olarak uygulamak için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı 0,5 ve 1,7 olarak uygulandığında proseslerde kullanılması gereken Fe konsantrasyonları aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\frac{H_2O_2}{KOİ} = 0,5 \Rightarrow C_{Fe} = \frac{17,5 \frac{g H_2O_2}{L}}{30} \times \frac{55,845 \frac{g}{mol}}{34 \frac{g}{mol}} \cong 0,96 \frac{g Fe}{L}$$

$$\frac{H_2O_2}{KOİ} = 1,7 \Rightarrow C_{Fe} = \frac{60 \frac{g H_2O_2}{L}}{30} \times \frac{55,845 \frac{g}{mol}}{34 \frac{g}{mol}} \cong 3,26 \frac{g Fe}{L}$$

Böylece, deney tasarımı için Fe konsantrasyonunun düşük ve yüksek seviyeleri 0,96 gFe/L ve 3,26 gFe/L. Bu konsantrasyonlar, zeytinyağı üretim atıksularının fenton ve fenton benzeri proseslerde arıtımı amacıyla 0,35-4 arasında uygulanan Fe konsantrasyonları ile benzerlik göstermektedir (Ahmadi vd. 2005; El-Gohary vd. 2009; Lucas ve Peres 2009; Mert vd. 2010; Lucas vd. 2013; Alver vd. 2015). Fenton ve fenton benzeri proseslerin optimizasyonu amacıyla seçilen ve Çizelge 3.1’de görülen bağımsız değişkenlerin düşük ve yüksek seviyeleri Design Expert® istatistiksel paket programının deneme sürümüne aktarılmıştır (Design Expert 2011).

**Çizelge 3.1.** Fenton bazlı proses deneyleri için seçilen bağımsız değişkenlerin seviyeleri

Değişken No	Bağımsız Değişken	düşük seviye	yüksek seviye
A	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ mol oranı	0,5	1,7
B	Fe konsantrasyonu (g/L)	0,96	3,26
C	Reaksiyon süresi (dak)	10	30

Belirlenen proses değişkenleri ve bu proses değişkenlerinin düşük ve yüksek seviyeleri deneysel tasarım ve optimizasyon için geliştirilmiş olan Design Expert® istatistiksel paket programının deneme sürümüne aktarılmıştır (Design Expert 2011). Belirlenen 3 bağımsız değişken Design Expert® program tarafından CYY, MKT kapsamında  $2^3+(2 \times 3)+2$  olmak üzere toplam 16’şar adet fenton ve fenton benzeri proses deneyi yürütülmesi önerilmiştir. Deney tasarımı ile belirlenen deney koşulları Çizelge 3.2’de görülmektedir.

**Çizelge 3.2.** Fenton bazlı proses deneyleri için Design Expert® programı tarafından önerilen deney koşulları

Deney No	Bağımsız Değişkenler		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ mol oranı	Fe (g/L)	Reaksiyon Süresi (da)
1	1,7	3,26	30
2	1,7	3,26	10
3	1,7	2,11	20
4	1,7	0,96	30
5	1,7	0,96	10
6	1,1	3,26	20
7	1,1	2,11	30
8	1,1	2,11	20
9	1,1	2,11	20
10	1,1	2,11	10
11	1,1	0,96	20
12	0,5	3,26	30
13	0,5	3,26	10
14	0,5	2,11	20
15	0,5	0,96	30
16	0,5	0,96	10

### 3.3. Fenton Bazlı Proses Deneylerinin Yürütülmesi

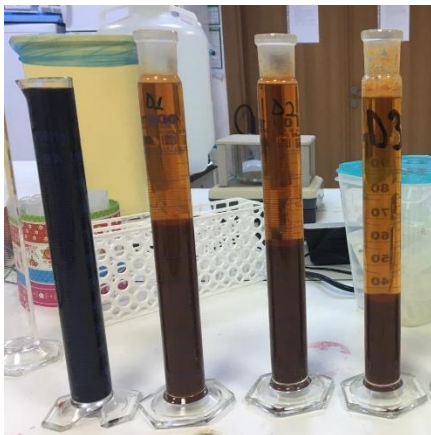
Deney tasarımının oluşturulmasının ardından, oluşturulan tasarıma göre fenton ve fenton benzeri proses deneyleri yürütülmüştür. Deneylerde 100 mL zeytinyağı üretim

atıksuyu kullanılmış olup, behere zeytinyağı atıksuyu koyulduktan sonra, deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan stok  $H_2O_2$ ,  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  çözeltilerinden deney numarasına göre belirlenen miktarda eklenmiştir. Her bir behere eşit hacimde ekleme yapmak amacıyla, en yüksek koyulan hacim olan 37,5 mL toplam eklenecek miktar olarak esas alınmıştır. Bu miktardan az hacmin eklendiği beherlere toplam eklenecek hacmi tamamlamak için gerekli miktarda distile su eklenmiştir. Beherlere gerekliyse distile su ekledikten sonra demir ve  $H_2O_2$  stok çözeltilerinin eklenmesinin ardından fenton bazlı reaksiyonların başlaması için, 1M ve 6M sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) kullanılarak numunelerin pH değeri  $3,5 \pm 0,1$  olacak şekilde ayarlanmıştır. Yüksek konsantrasyonlarda  $H_2O_2$  ve demir konsantrasyonlarının kullanıldığı deneylerde pH 3,41-3,5 arası olduğu için pH ayarlamasına ihtiyaç duyulmamıştır. Fenton bazlı proses deneylerinin yürütüldüğü deney düzeneği Şekil 3.1’de görülmektedir.



**Şekil 3. 1.** Fenton bazlı proseslerin deney düzeneği

Deneyler sırasında zeytinyağı atıksuyuna sadece 37,5 mL distile su ekleyip pH ayarı yapılarak 30 dakikalık kontrol deneyi yapılmıştır. Fenton ve fenton bazlı deneylerde elde edilen KOİ ve fenol giderim verimleri hesaplanırken kontrol deneyi sonucu ölçülen KOİ ve fenol konsantrasyonları başlangıç konsantrasyonları olarak kabul edilmiştir. Deney süresi sonunda zeytinyağı atıksuları 100 mL’lik mezürlere aktarılmış ve Şekil 3.2’de görüldüğü üzere 1 saat boyunca çökelmeye bırakılmıştır.



**Şekil 3.2.** Fenton- benzeri deneylerde 1 Saat Sonunda Çamur Çökmesi (ilk mezür ham zeytinyağı atıksuyunun kullanıldığı kontrol deneyine aittir.)

Çökeltme sonunda çamur hacimleri not edilip, üst fazda kalan zeytinyağı atıksularına 15 dakika süreyle 4500 rpm’de santrifüj uygulanmıştır. Santrifüjün ardından numuneler 0,45 µm çaplı membran filtreden süzölmüştür. Ardından numuneler KOİ, fenol ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analizlerine kadar buzdolabında +4 °C’de saklanmıştır.

### 3.4. Ultrases destekli Fenton Bazlı Deneylerin Yürütölmesi

Ultrasonik destekli fenton bazlı deneyler Sonics & Materials INC Marka, 20 KHz ultrases frekansına sahip ultrases cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). Ultrasonik destekli fenton bazlı deneylerde fenton benzeri deneylerde belirlenen en yüksek KOİ ve fenol giderim verimlerinin elde edilmesi için belirlenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe konsantrasyonlarının ultrases uygulanması ile azaltılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe konsantrasyonları uygulanarak yürütölen deneylerde 250 mL zeytinyağı üretim atıksuyuna sırasıyla Fe ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklendikten sonra pH ayarı yapılmıştır. pH ayarının ardından sabit 100 W ultrases gücünde farklı sürelerde ultrases uygulanmıştır. Her bir Ultrasonik destekli fenton-benzeri deneyin ardından artılmış zeytinyağı üretim atıksuları diğer deneylere benzer şekilde 1 saat çökelmeye bırakılmıştır. Çökeltme süresini ardından santrifüj uygulanıp süzölmüş ve buzdolabında +4 °C’de saklanmıştır.



Şekil 3.3. Ultrases destekli fenton bazlı proses deney düzeneği

### 3.5. Aktif Çamur İnhibisyon Testleri

Fenton bazlı prosesler ile zeytinyağı üretim atıksularından en yüksek verimle KOİ ve fenol gideriminin sağlanacağı işletme koşullarının belirlenmesinin ardından aktif çamur inhibisyon testleri yürütölmüştür (ISO 8192 2007). Aktif çamur inhibisyon testinin amacı biyolojik bozunurluk testlerinde kullanılabilir inhibitör etkisi göstermeyen konsantrasyonları belirlemek ve aerobik biyolojik arıtma tesislerini olumsuz etkileyecek maddeleri hızlı bir şekilde belirlemektir. Çalışma kapsamında, fenton ve fenton benzeri proseslerin zeytinyağı üretim atıksularının toksik etkilerini gidermekteki başarısının değerlendirilmesi amacıyla aktif çamur inhibisyon testlerinde ham zeytinyağı atıksuları ile birlikte optimum koşullarda fenton bazlı proses ile artılmış zeytinyağı atıksuları kullanılmıştır.

Aktif çamur inhibisyon testlerinin yürütülmesi amacıyla ilk olarak aerobik aşı çamurunun üretilmesi için atıksu arıtma tesisinden temin edilen biyokütle evsel atıksu özelliklerine sahip evsel atıksu ile beslenerek aklımasyon çalışmaları yürütülmüştür. Aktif çamur inhibisyon test prosedüründe testlerde kullanılacak aktif çamurun 1500 mg KOİ/L konsantrasyonunda sentetik atıksu ile aklime edilmesi gerektiği için aşı çamuru haftalık olarak kademeli olarak arttırılan miktarda KOİ içeren sentetik atıksu ile beslenerek aklime edilmiştir. Sentetik atıksu çözeltisi 16 g/L pepton, 11 g/L et ekstraktı, 3,0 g/L üre, 0,7 gr sodyum klorür, 0,4 g/L kalsiyum klorür dihidrat, 0,2 g/L magnezyum sülfat heptahidrat ve 2,8 g/L potasyum monohidrojen fosfat içerecek şekilde hazırlanmıştır. (ISO 8192 2007). Sentetik atıksu ile beslenen aktif çamurun aklımasyon süreci belirli zamanlarda reaktörden numune alınarak askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) analizleri yapılması ile izlenmiştir (APHA 2012). Doldur-boşalt tipi işletilen reaktörden günlük çamur atımı ve atıksu beslemesi yapılırken beslenen aşı çamurunda farklı günlerde benzer UAKM konsantrasyonları ölçüldüğünde biyokütle aklımasyonun tamamlandığı kabul edilmiştir.

Aklımasyon sürecinin ardından, aktif çamur inhibisyon testlerinin yapılacağı günler reaktördeki AKM konsantrasyonu ölçülmüştür. AKM ölçüm sonucuna göre aktif çamur inhibisyon testlerinde 1,5 gAKM/L olarak seçilen aşı çamur konsantrasyonunu elde etmek için eklenmesi gereken aşı çamuru miktarı hesaplanmıştır. Aktif çamur inhibisyon testlerinde kullanılması gereken aşı çamuru miktarının hesaplanmasının ardından eklenecek sentetik atıksu ve zeytinyağı üretim atıksuyu miktarı göz önüne alınarak toplam 500 mL deney hacmini elde etmek için eklenmesi gereken su miktarı hesaplanmıştır. Aktif çamur inhibisyon deneyleri sırasında 6 adet beher için paralel ve eşit hava verecek şekilde havalandırma düzeneği kurulmuştur. Beherlere hesaplanan miktarda aşı çamuru ve suyun koyulmasının ardından havalandırıcılar yerleştirilerek aşı çamurları 10 dakika havalandırılmıştır. Ardından her bir behere 3 dakika zaman aralıkları ile sentetik atıksu ile birlikte ham ve fenton bazlı deneyler uygulanmış zeytinyağı üretim atıksuları olmak üzere aynı KOİ konsantrasyonuna sahip farklı atıksular eklenerek inhibisyon testleri başlatılmıştır (Şekil 3.4).



**Şekil 3.4.** Aktif çamur inhibisyon testi deney düzeneği

Testlerin başlatılmasının ardından 30, 60 ve 180. dakikalarda her bir beherdeki numune sırasıyla erlene alınmıştır. Erlen oksijen problu ölçüm hücresine yerleştirilmiştir ve 10 sn. aralıklarla 60 sn. boyunca çözülmüş oksijen konsantrasyonu kaydedilmiştir. Süre sonunda erlen içerisindeki numune tekrar behere boşaltılarak havalandırmaya devam edilmiştir. Numuneler için belirli zaman aralıklarında ölçülen çözülmüş oksijen konsantrasyonlarına göre farklı zamanlardaki oksijen tüketim hızları Eşitlik (3.5) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R = \frac{(O_1 - O_2)}{\Delta t} \times \frac{60sn}{1dak} \times \frac{60dak}{1sa} \quad (3.5)$$

Burada;  $O_1$  ve  $O_2$  sırasıyla ölçüm sırasında çözünmüş oksijen konsantrasyonu azalırken ölçülen ilk oksijen konsantrasyonunu (mg/L) ve son oksijen konsantrasyonunu (mg/L) ifade ederken,  $\Delta t$  ilk ve son ölçüm arasındaki zaman aralığını (sn) ifade etmektedir. Zeytinyağı üretim atıksuları ile birlikte kontrol deneyi olarak sadece sentetik atıksu ile beslenen beherde de oksijen tüketim hızı da ölçülmüştür. Kontrol beherinde ölçülen oksijen tüketim hızı ve zeytinyağı atıksuyu içeren beherdeki oksijen tüketim hızı arasındaki farka göre inhibisyon yüzdesi  $I_T$ , Eşitlik (3.6) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$I_T = \frac{(R_1 - R_N)}{R_1} \times 100 \quad (3.6)$$

Burada;  $R_1$  test maddesi eklenmeyen kontrol numunesi için hesaplanan oksijen tüketim hızını (mg/L.sa) ve  $R_N$  Test maddesi eklenen numune için hesaplanan oksijen tüketim hızını (mg/L.sa) ifade etmektedir.

### 3.6. Analitik Yöntemler

#### 3.6.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri

Zeytinyağı atıksuyunun KOİ konsantrasyonu ISO tarafından önerilen yöntemle göre belirlenmiştir (ISO 6060 1986). Bu yöntemle göre, iyice karıştırılarak 10 ml 1/20 oranında seyreltilmiş zeytinyağı atıksuyu 250 ml'lik erlenlere aktarılmıştır. Erlenlere aktarılan 10 ml'lik numunelere 5 ml potasyum dikromat çözeltisi eklenmiş ve karıştırılmıştır. Ardından erlenlere 10 mL gümüş sülfat-sülfürik asit ilave edilmiştir. Erlenler soğutucuya takılmış ve erlen içeriği geri soğutma altında 2 saat süreyle kaynatılmıştır. 2 saat sonunda erlenler ısıtıcıdan ayrılarak soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan numunelere 2-3 damla ferroin indikatörü ilave edilmiş ve standart demir (II) amonyum sülfat (DAS) çözeltisi ile renk mavi-yeşilden kiremit kırmızısı rengine dönene kadar titrasyon yapılmıştır. Renk değişimi için sarf edilen DAS miktarına göre numunenin KOİ konsantrasyonu Eşitlik (3.7) ile hesaplanmıştır.

$$KOİ(mg / L) = \frac{(A - B) \times M \times 8 \times 1000}{V} \quad (3.7)$$

Bu formülde; A şahit için harcanan DAS miktarını (mL), B numune için harcanan DAS miktarını (mL), M DAS normalitesini (mol/L), 8 oksijenin mili eşdeğer ağırlığını ve 1000 mL/L birim çevirmesini ifade etmektedir.

#### 3.6.2. Askıda katı madde ve uçucu askıda katı madde analizleri

Aktif çamur numunesinin askıda katı madde konsantrasyonunu belirlemek amacıyla ilk olarak sabit tartıma getirilmiş 0,45 µm gözenekli filtre kâğıdı hassas terazide tartılmış ve tartım sonucu kaydedilmiştir. Tartılan filtre kâğıdı pens ile filtrasyon düzeneğine yerleştirmiştir. Belli bir hacimde manyetik karıştırıcıda karışımı sağlanmış olan zeytinyağı atıksu numunesi vakum bağlantılı filtrasyon düzeneğine yerleştirilmiş

filtre kâğıdından süzölmüştür. Süzme işleminin tamamlanmasının ardından filtre bir pens yardımıyla alınarak alüminyum filtre kabına yerleştirilmiş ve 103-105 °C sıcaklığa ayarlanmış etüvde 2 saat kurutulmuştur. Etüvden çıkartılan filtreler sabit tartıma gelmeleri için desikatöre yerleştirilmiş ve yaklaşık yarım saat sonra filtre kâğıdı hassas terazide tartılmıştır. Tartım sonucu kaydedilmiştir. Tartım sonuçları Eşitlik (3.8)'de verilen formölde yerine koyularak aktif çamurun AKM konsantrasyonu hesaplanmıştır (APHA 2012).

$$AKM (mg / L) = \frac{(A - B)}{V} \times 1000 \quad (3.8)$$

Burada A etüvde kurutma sonrası kalan katı madde ve filtre kâğıdının ağırlığını (gr), B filtre kâğıdının ağırlığını (gr) ve V numune hacmini (mL) ifade etmektedir.

Askıda katı madde analizinin ardından filtre kâğıtları 550 °C'ye ayarlanmış fırında 30 dakika yakılmıştır. Bu sürenin tamamlanmasının ardından filtre kâğıtları sabit tartıma gelmeleri için yaklaşık 30 dakika süreyle desikatörde bekletilmiştir. Desikatörde soğuma gerçekleşikten sonra hassas terazide filtre kâğıtları tartılmıştır. Tartım sonucu kaydedilmiştir. Tartım sonuçları Eşitlik (3.9)'da verilen formölde yerine koyularak aktif çamur numunelerinin UAKM konsantrasyonları hesaplanmıştır.

$$UAKM (mg / L) = \frac{(A - B)}{V} \times 1000 \quad (3.9)$$

Bu formölde, A fırında yakma sonrası kalan katı madde ve filtre kâğıdının ağırlığını, B etüvde kurutma sonrası kalan katı madde ve filtre kâğıdının ağırlığını ve V numune hacmini (mL) ifade etmektedir.

### 3.6.3. Fenol analizleri

Fenol konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla LCK 345 test kiti (Hach Lange) ile p-nitroanilin yöntemi uygulanmıştır (Snell ve Hilton 1968). Bu yöntemde fenol ve p-nitroanilin reaksiyonu sonucu oluşan renkten kaynaklanan adsorbans spektrofotometrede 470 nm'de ölçölmüştür.

### 3.6.4. Hidrojen peroksit analizleri

Farklı fenton bazlı proses koşullarında arıtılan zeytinyağı üretim atıksularında kalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunu belirlemek amacıyla, deneylerin ardından H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları titanyum oksalat yöntemi ile ölçölmüştür (Sellers 1980). 20 mL numuneye sırasıyla 1 ml sülfürik asit (1+17), 1 ml potasyum titanyum oksalat çözeltisi ve 3 ml distile su eklendikten sonra numune iyice karıştırılmıştır. Renk gelişimi için 5 dakika beklendikten sonra, numunenin hidrojen peroksit konsantrasyonu 410 nm'ye ayarlanmış spektrofotometrede ölçölmüştür.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Zeytinyağı Atıksularının Karakterizasyonu

Çengelciler Zeytinyağı Fabrikasından temin edilen zeytinyağı üretim atıksularının karakterizasyonu amacıyla KOİ, fenol, AKM ve UAKM analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları Çizelge 4.1’de görülmektedir.

**Çizelge 4.1.** Çengelciler Zeytinyağı Fabrikasından temin edilen zeytinyağı üretim atıksularının karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon
KOİ (mg/l)	32894 ± 65
Fenol (mg/L)	366 ± 7,5
AKM (mg/l)	1770 ± 42
UAKM (mg/l)	1553 ± 19
pH	4,72

3 fazlı zeytinyağı üretim tesisinden temin edilen zeytinyağı üretim atıksularının KOİ ve fenol konsantrasyonlarının 3 fazlı üretim prosesleri için literatürde bulunan çalışmalara kıyasla düşük olduğu görülmektedir. pH değeri ise beklediği gibi asidik seviyededir. Zeytinyağı üretim atıksuları ile yürütülen kontrol deneyinde 100 mL atıksuya 35 mL distile su ilavesiyle deney prosedürünün fenton bazlı proses deneylerine benzer şekilde uygulanması sonucunda zeytinyağı üretim atıksularının KOİ ve fenol konsantrasyonları sırasıyla 21375,70 mgKOİ/L ve 239,68 mgfenol/L olarak ölçülmüştür. Fenton ve fenton benzeri deney sonuçlarında giderim verimleri hesaplanırken, kontrol deneyi sonucu ölçülen KOİ ve fenol konsantrasyonları göz önüne alınmıştır.

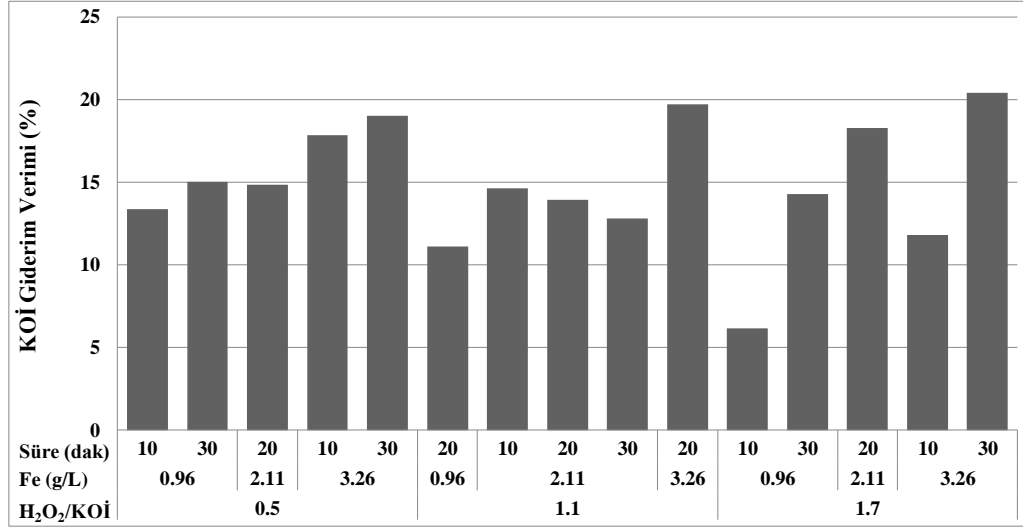
### 4.2. Zeytinyağı Üretim Atıksularının Fenton Prosesi ile Arıtımı

#### 4.2.1. Fenton prosesinin zeytinyağı atıksularından KOİ ve fenol giderimine etkisi

Zeytinyağı üretim atıksulardan fenton prosesi ile yüksek KOİ ve fenol giderim verimleri elde etmek için optimum proses işletme koşullarının araştırılması amacıyla CYY ve MKT ile oluşturulan deney planına göre fenton proses deneyleri yürütülmüştür. Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranları, Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonları ve reaksiyon süreleri uygulanarak yürütülen deneyler sonucunda arıtılmış zeytinyağı üretim atıksularında ölçülen KOİ konsantrasyonlarına göre hesaplanan KOİ giderim verimleri Şekil 4.1’de görülmektedir.

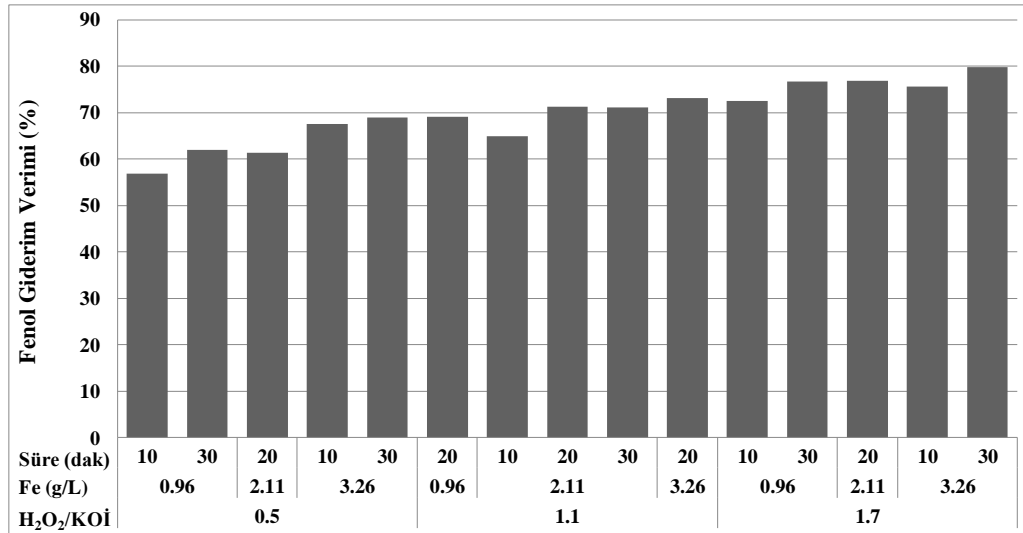
Fenton deneylerinde işletme koşullarının farklı kombinasyonlarının uygulanmasıyla en yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranının 1,7; Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunun 3,26 g/L ve reaksiyon süresinin 30 dakika olarak uygulandığı fenton deneyi sonucunda %20,4 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Benzer şekilde, 1,1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı, 3,26 g/L Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu ile 20 dakika süreyle yürütülen fenton deneyinde KOİ giderim verimi %19,7’ye ulaşmıştır. Ayrıca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranını 0,5 ve Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunun 3,26 g/L olarak uygulandığı 10 dakika ve 30 dakika süreyle yürütülen fenton deneylerinde yaklaşık % 19 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.





**Şekil 4.1.** Zeytinyağı üretim atıksularına fenton prosesi uygulanmasıyla elde edilen KOİ giderim verimleri

En düşük KOİ giderim verimi ise, %6,2 olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranının 1,7; Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunun 0,96 g/L ve reaksiyon süresinin 10 dakika olarak uygulanması sonucunda elde edilmiştir. Fenton deneyleri genel olarak değerlendirildiğinde, düşük Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarının uygulandığı deneylerde düşük KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Zeytinyağı üretim atıksularının fenton prosesi ile arıtımının ardından ölçülen fenol konsantrasyonlarına göre hesaplanan fenol giderim verimleri Şekil 4.2’de görülmektedir.



**Şekil 4.2.** Zeytinyağı üretim atıksularına fenton prosesi uygulanmasıyla elde edilen fenol giderim verimleri

Zeytinyağı üretim atıksularına fenton uygulanması sırasında, seçilen işletme parametrelerinin değerlerinin artırılmasına paralel olarak fenol giderim verimlerini arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek fenol giderim verimi seçilen bağımsız değişkenlerin en yüksek seviyeleri olan 1,7 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı, 3,26 g/L Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu ve 30

dakika reaksiyon süresi uygulanmasıyla elde edilmiştir. Bu koşullarda fenol giderim verimi %80'e ulaşmıştır.

#### 4.2.2. Zeytinyağı üretim atıksularının fenton prosesi ile gideriminin CYY MKT ile optimizasyonu

Zeytinyağı üretim atıksularının fenton prosesi ile arıtılmasının ardından ölçülen KOİ ve fenol konsantrasyonlarına ait veriler Design Expert® paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler yapılmıştır. KOİ ve fenol konsantrasyonları için sırasıyla 0,9865 ve 0,9782 gibi yüksek regresyon katsayılarına ( $R^2$ ) sahip modeller oluşturulduktan sonra optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında, en yüksek KOİ ve fenol giderim verimleri seçilen bağımsız değişkenlerin en yüksek seviyelerinde elde edildiği için  $H_2O_2/KOİ$  mol oranının daha fazla artırılmasının arıtma verimine etkisinin incelenmesine karar verilmiştir. Bu amaçla, optimizasyon çalışmalarında stokiyometrik 2 mol  $H_2O_2/mol$  KOİ oranına göre, Design expert istatistik programına  $H_2O_2/KOİ$  mol oranının en yüksek sınır değeri 2,25 olarak tanımlanmıştır. Benzer şekilde daha fazla  $Fe^{+2}$  kullanımının proses verimine etkisini incelemek amacıyla  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunun yüksek sınır değeri 4,0 g/L olarak tanımlanmıştır. Reaksiyon süresini ise, elde edilen KOİ ve fenol giderim verimleri göre sabit 30 dakika olarak uygulanmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Proses optimizasyonu sırasında fenol ve KOİ konsantrasyonunun her ikisini de en aza indirecek proses koşulları araştırılmıştır. Fenton prosesinin ardından aerobik biyolojik proses uygulanması planlandığı için öncelikli olarak mikroorganizmalara toksik olan fenol giderimi gerekmektedir. Bu nedenle, proses optimizasyonunda fenol konsantrasyonu birinci öncelikli, KOİ konsantrasyonu ise ikinci öncelikli olarak tanımlanmıştır. Bağımsız değişkenlerin sınır değerlerinin  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı için 0,5-2,25 aralığında,  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu için 0,96-4,0 g/L aralığında ve reaksiyon süresi için 30 dakika olarak tanımlanmasıyla yapılan ilk optimizasyon çalışması sonucunda program tarafından önerilen optimum koşullar ve bu koşullarda doğrulama deneylerinin yapılması ile ölçülen KOİ ve fenol konsantrasyonları Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Fenton benzeri prosesin optimizasyon sonuçları

Bağımsız Değişkenler			Proses Cevabı: KOİ (mg/l)		Proses Cevabı: Fenol (mg/l)	
$H_2O_2/KOİ$	$Fe^{+2}$ (g/L)	Süre (dak)	Model ile hesaplanan	Ölçülen	Model ile hesaplanan	Ölçülen
<b>1. Optimizasyon</b>						
2,25	2,51	30	15374	17698	42,8	46,2
2,25	2,0	30	15249	18086	42,1	47,4
<b>2. Optimizasyon</b>						
1,70	3,26	30	17229	17017	49,4	48,2

İlk optimizasyon çalışması sonucunda KOİ ve fenol konsantrasyonları için sırasıyla yüksek regresyon katsayılarına ( $R^2$ ) sahip modeller oluşturulmakla birlikte, doğrulama deneyleri sonucu elde edilen veriler modellerin uygun olmadığını göstermiştir. Bu nedenle, tekrar optimizasyon yapmak amacıyla bu iki koşulda yürütülen deneyler sonucu ölçülen KOİ ve fenol konsantrasyonları programın deney tasarımı kısmına yapılan deney olarak girilmiştir. Ardından KOİ ve fenol konsantrasyonlarının her ikisi içinde

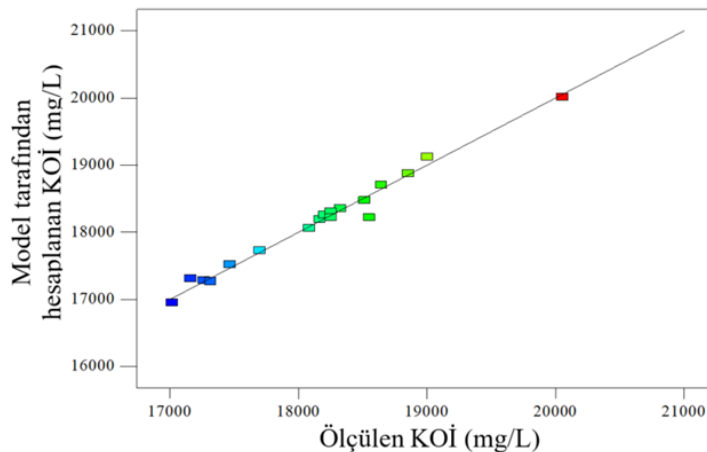
İstatistiksel değerlendirmelere yapılmış ve modeller oluşturulmuştur. İkinci optimizasyon çalışmasında, düşük fenol ve KOİ konsantrasyonlarına ulaşmak için, fenton proses deneylerinin bağımsız değişkenlerin seçilen en yüksek seviyeleri uygulanarak yürütülmesi önerilmiştir. İkinci optimizasyon çalışması sonucunda model tarafından hesaplanan ve doğrulama deneylerinin yapılması sonucu ölçülen fenol ve KOİ konsantrasyonları Çizelge 4.2’de görülmektedir. Görüldüğü üzere ikinci optimizasyon çalışması sonucu oluşturulan model tarafından önerilen konsantrasyonlar ve deneylerin yapılması sonucu ölçülen konsantrasyonlar uyumludur. Bu nedenle, oluşturulan modelin uygun olduğuna karar verilmiştir. Modelleme sonuçlarının doğrulanmasının ardından MKT model sonuçları ile KOİ ve fenol konsantrasyonlarına proses bağımsız değişkenlerinin etkisi aşağıda görülen şekilde değerlendirilmiştir.

#### 4.2.3. Fenton prosesi ile KOİ giderimi için CYY MKT model sonuçları

İstatistik analizler sonucunda KOİ giderimi regresyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,9821, düzeltilmiş regresyon katsayısı 0,9391 ve tahmin edilen regresyon katsayısı 0,8757 olan üçüncü derece (kübik) model ile tanımlanmıştır. Regresyon katsayısı toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %98,21’inin önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca düzeltilmiş- $R^2$  değerinin  $R^2$  değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir. Design Expert programı tarafından önerilen üçüncü derece modele ait gerçek değerli model eşitliği Eşitlik (4.1)’de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{KOİ (mg/L)} = & +(13492,35075)+(5949,21811 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ})+(136,00891 \times \text{Fe})+(545,36417 \times \text{Süre})- \\ & (648,77282 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Fe})-(530,04963 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Süre})+ (121,08907 \times \\ & \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}^2)-(14,57885 \times \text{Süre}^2)-(0,52420 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Fe} \times \text{Süre})+(653,93243 \times \\ & \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}^2 \times \text{Fe})-(76,26179 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}^2 \times \text{Süre})-(205,75366 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Fe}^2)+ \\ & (15,99574 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Süre}^2) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Eşitlik (4.1)’de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.3’de, model tarafından tahmin edilen ve ölçülen KOİ konsantrasyonları Çizelge 4.3’de görülmektedir.



**Şekil 4.3.** Fenton deneylerinde model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen gerçek KOİ konsantrasyonları

**Çizelge 4.3.** Fenton deneylerinde model ile tahmin edilen ve deneylerde elde edilen gerçek KOİ konsantrasyonları

Deney No	Bağımsız Değişkenler			KOİ konsantrasyonu (mg/L)		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ	Fe (g/L)	Süre (da)	Ölçülen Gerçek	Model Tahmini	Standart Sapma
1	1,7	3,26	30	17017	17229	± 106
2	1,7	3,26	10	18855	18719	± 68
3	1,7	2,11	20	17467	17832	± 182
4	1,7	0,96	30	18326	18563	± 118
5	1,7	0,96	10	20057	20011	± 23
6	1,1	3,26	20	17161	17044	± 59
7	1,1	2,11	30	18645	18405	± 120
8	1,1	2,11	20	18251	18209	± 21
9	1,1	2,11	20	18552	18209	± 171
10	1,1	2,11	10	18251	18616	± 182
11	1,1	0,96	20	19002	18776	± 113
12	0,5	3,26	30	17317	17212	± 52
13	0,5	3,26	10	17566	17269	± 148
14	0,5	2,11	20	18204	18569	± 182
15	0,5	0,96	30	18166	18286	± 60
16	0,5	0,96	10	18516	18331	± 93
17	2,25	2,51	30	17698	17744	± 23
18	2,25	2,00	30	18086	17813	± 136

Fenton prosesi uygulanmasının ardından ölçülen KOİ konsantrasyonlarına ait deneyler sonucu elde edilen değerler ve model ile hesaplanan teorik değerler Şekil 4.4'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Standart sapmalar incelendiğinde ise en fazla 182 mgKOİ/L'lik bir fark olduğu görülmektedir. Bu standart sapma yaklaşık %1'lik bir hataya karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğu sonucunu desteklemektedir.

Oluşturulan model ve seçilen bağımsız değişkenlerin proses cevabı KOİ konsantrasyonuna etkisi ANOVA test sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Fenton prosesi ile KOİ gideriminin modellenmesi için oluşturulan modele ait ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.4'de görülmektedir. Önerilen model (4.1) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir.

Model tarafından  $p < 0,05$  bulunan parametrelerin istatistiksel olarak önemli olduğu yani bu parametrelerin uygulanan proses üzerine etkisi olan parametreler olduğu kabul edilmektedir. Üçüncü derece model içerisinde yer alan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı ve Fe<sup>+2</sup> miktarı bağımsız değişkenlerine ait temel etkiler (A ve B) sahip oldukları düşük p değerleri ( $p < 0,05$ ) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Ancak, reaksiyon süresini ifade eden C değişkenine ait p değeri 0,1878 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, modele göre tek başına reaksiyon süresinin KOİ giderimi açısından istatistiksel olarak önemli olmadığı anlaşılmaktadır. Parametrelerin birbirleriyle etkileşimi sonucu ortaya çıkan etkilerden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-süre (AC) ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ ve sürenin üçüncü dereceden etkileri (A<sup>2</sup> ve C<sup>2</sup>) düşük p değerleri ( $p < 0,05$ ) nedeniyle istatistiksel açıdan önemli model terimleri

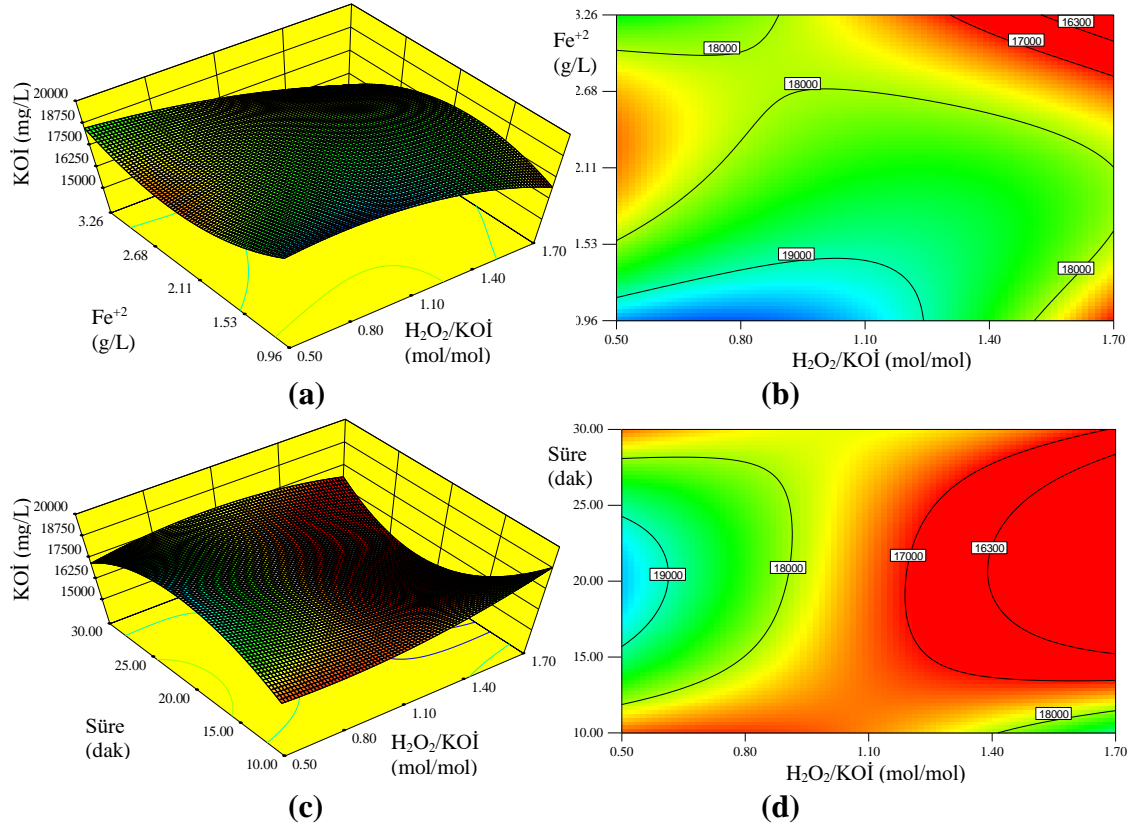
olarak bulunmuştur. Ancak,  $H_2O_2/KOİ-Fe^{+2}$  parametrelerinin birbiriyle etkileşimini ifade eden AB etkisi model açısından önemsiz bulunmuştur. Ayrıca, çok yüksek p-değerlerine sahip oldukları için modelden çıkarılan  $Fe^{+2}$ -süre (BC) etkileşimi ile  $Fe^{+2}$ 'nin üçüncü dereceden etkisinin ( $B^2$ ) model için önemsiz olduğu belirlenmiştir.

**Çizelge 4.4.** Fenton deneyleri KOİ modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob > F
Model	$9,693 \times 10^6$	$8,077 \times 10^5$	22,86	0,0014
A- $H_2O_2/KOİ$	$2,715 \times 10^5$	$2,715 \times 10^5$	7,69	0,0393
B-Fe	$2,083 \times 10^6$	$2,083 \times 10^6$	58,95	0,0006
C-Süre	82144,58	82144,58	2,32	0,1878
AB	24424,76	24424,76	0,69	0,4436
AC	$1,344 \times 10^6$	$1,344 \times 10^6$	38,04	0,0016
$A^2$	$3,204 \times 10^5$	$3,204 \times 10^5$	9,07	0,0297
$C^2$	$2,441 \times 10^5$	$2,441 \times 10^5$	6,91	0,0466
ABC	36518,73	36518,73	1,03	0,3560
$A^2B$	$2,406 \times 10^5$	$2,406 \times 10^5$	6,81	0,0477
$A^2C$	$7,699 \times 10^5$	$7,699 \times 10^5$	21,79	0,0055
AB2	$9,825 \times 10^5$	$9,825 \times 10^5$	27,81	0,0033
$AC^2$	$1,815 \times 10^6$	$1,815 \times 10^6$	51,38	0,0008
Model uyumsuzluğu	$1,315 \times 10^5$	32884,28	0,73	0,6936

Cevap değişkeni KOİ konsantrasyonuna proses değişkenlerinin etkilerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.4(a)'da cevap değişkeni KOİ konsantrasyonuna, sabit 30 dakika reaksiyon süresinde,  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı ile birlikte  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunun etkisini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Çok düşük ve çok yüksek  $Fe^{+2}$  konsantrasyonlarında  $H_2O_2/KOİ$  mol oranının artırılması ile KOİ konsantrasyonu azalmaktadır. Yaklaşık 1,54-2,8 g/L  $Fe^{+2}$  konsantrasyon aralığında ise düşük  $H_2O_2/KOİ$  mol oranının uygulanmasıyla düşük KOİ konsantrasyonu elde edilirken,  $H_2O_2/KOİ$  mol oranının artırılması KOİ konsantrasyonun artmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.4(b)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; sabit 30 dakika reaksiyon süresinde düşük KOİ konsantrasyonu elde etmek için fenton prosesinin seçilen en yüksek  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu olan 3,26 g/L ve seçilen en yüksek  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı olan 1,70 mol/mol uygulanarak yürütülmesi gerektiği görülmektedir.

Şekil 4.4(c)'de cevap değişkeni KOİ konsantrasyonunun, sabit optimizasyon çalışması sonucunda en uygun olduğu belirlenen konsantrasyon olan 3,46 g/L  $Fe^{+2}$  uygulanırken,  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Sabit 3,46 g/L  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunda, reaksiyon süresi 10 dakika olarak uygulandığında düşük yaklaşık 0,5-1,10 arası  $H_2O_2/KOİ$  mol oranlarında düşük KOİ konsantrasyonları elde edilebileceği görülmektedir. 10 dakika üzerindeki reaksiyon sürelerinde ise  $H_2O_2/KOİ$  mol oranının artırılması ile KOİ konsantrasyonunun önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Şekil 4.4(d)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; sabit 3,46 g/L  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu uygulanırken, reaksiyon süresinin 15-25 dakika arasında ve  $H_2O_2/KOİ$  mol oranının 1,40'dan yüksek uygulanması ile düşük KOİ konsantrasyonları elde edilebileceği görülmektedir.



**Şekil 4.4.** Fenton prosesi ile KOİ giderimine proses değişkenlerinin etkilerini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-Fe<sup>2+</sup> CYG; (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-Fe<sup>2+</sup> KG; (c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-süre CYG; (d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-süre KG.

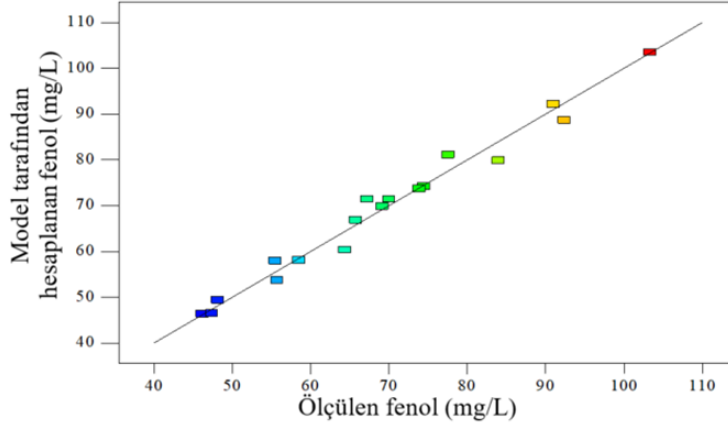
Proses optimizasyonu sırasında yüksek p-değeri nedeniyle Fe<sup>2+</sup> ve reaksiyon süresinin birlikte etkisini ifade eden BC etkisi modelden çıkarıldığı için program tarafından bu iki parametrenin etkileşimini analiz eden cevap yüzey ve kontur grafikleri oluşturulmamıştır.

#### 4.2.4. Fenton prosesi ile fenol giderimi için CYY MKT model sonuçları

Fenton prosesi ile arıtılan zeytinyağı üretim atıksularında ölçülen fenol konsantrasyonunun istatistiksel analizi sonucunda, fenton prosesi uygulanması sonucu elde edilecek fenol konsantrasyonları (R<sup>2</sup>) 0,9787, düzeltilmiş regresyon katsayısı 0,9548 ve tahmin edilen regresyon katsayısı 0,8678 olan ikinci derece (karesel) model ile tanımlanmıştır. Regresyon katsayısı toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %97,87'sinin önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca düzeltilmiş-R<sup>2</sup> değerinin R<sup>2</sup> değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir. Design Expert programı tarafından önerilen ikinci derece modele ait gerçek değerli model eşitliği Eşitlik (4.2)'de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Fenol (mg/l)} = & +141,02548 - (46,09296 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}) + (0,85268 \times \text{Fe}) - (1,99883 \times \text{Süre}) + \\ & (4,92162 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Fe}) - (0,072745 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Süre}) + (0,095845 \times \\ & \text{Fe} \times \text{Süre}) + (5,26270 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}^2) - (3,31529 \times \text{Fe}^2) + (0,034447 \times \text{Süre}^2) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Eşitlik (4.2)'de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.5'de, model tarafından tahmin edilen ve ölçülen gerçek fenol konsantrasyonları ise Çizelge 4.5'de görülmektedir.



**Şekil 4.5.** Fenton deneylerinde model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen gerçek fenol konsantrasyonları

**Çizelge 4.5.** Fenton deneylerinde model ile tahmin edilen ve deneylerde elde edilen gerçek fenol konsantrasyonları

Deney No	Bağımsız Değişkenler			Fenol konsantrasyonu (mg/L)		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ	Fe (g/L)	Süre (da)	Ölçülen Gerçek	Model Tahmini	Standart Sapma
1	1,7	3,26	30	48,2	49,4	± 0,62
2	1,7	3,26	10	58,5	58,0	± 0,24
3	1,7	2,11	20	55,5	57,9	± 1,22
4	1,7	0,96	30	55,7	53,8	± 0,98
5	1,7	0,96	10	65,8	66,8	± 0,51
6	1,1	3,26	20	64,4	60,3	± 2,03
7	1,1	2,11	30	69,2	69,9	± 0,35
8	1,1	2,11	20	70,0	71,4	± 0,70
9	1,1	2,11	20	67,2	71,4	± 2,10
10	1,1	2,11	10	84,0	79,8	± 2,08
11	1,1	0,96	20	73,9	73,7	± 0,11
12	0,5	3,26	30	74,5	74,2	± 0,15
13	0,5	3,26	10	77,6	81,1	± 1,76
14	0,5	2,11	20	92,4	88,6	± 1,88
15	0,5	0,96	30	91,0	92,1	± 0,56
16	0,5	0,96	10	103,3	103,4	± 0,06
17	2,25	2,51	30	46,2	46,4	± 0,08
18	2,25	2,00	30	47,4	46,4	± 0,48

Zeytinyağı üretim atıksularına fenton prosesi uygulandıktan sonra ölçülen fenol konsantrasyonlarına ait deneyler sonucu elde edilen değerler ve model ile hesaplanan teorik değerler Şekil 4.5'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım

göstermektedir. Standart sapmalar incelendiğinde ise en fazla 2,10 mg/L’lik bir fark olduğu görülmektedir. Bu standart sapma yaklaşık %3’lük bir hataya karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğu sonucunu desteklemektedir.

Oluşturulan model ve seçilen bağımsız değişkenlerin proses cevabı fenol konsantrasyonuna etkisi ANOVA test sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Fenton prosesi ile fenol konsantrasyonunun modellenmesi için oluşturulan modele ait ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.6’da görülmektedir. Önerilen model (4.2) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri ( $<0,0001$ ) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir.

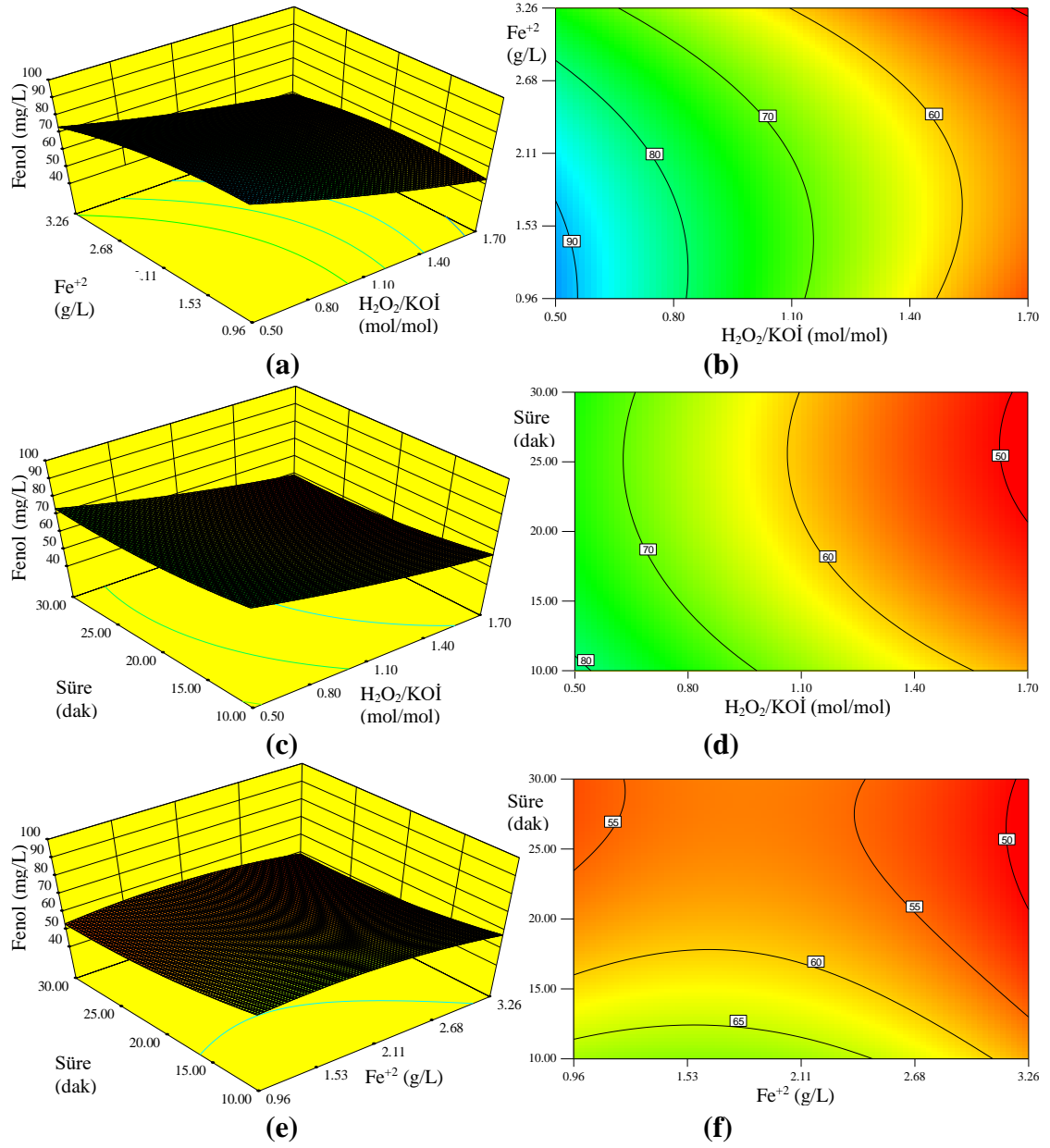
**Çizelge 4.6.** Fenton deneyleri fenol modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob > F
Model	4390,90	487,88	40,90	< 0,0001
A-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ	2529,11	2529,11	212,02	< 0,0001
B-Fe <sup>+2</sup>	450,16	450,16	37,74	0,0003
C-Süre	253,43	253,43	21,25	0,0017
AB	96,36	96,36	8,08	0,0217
AC	1,67	1,67	0,14	0,7183
BC	9,83	9,83	0,82	0,3904
A <sup>2</sup>	29,60	29,60	2,48	0,1539
B <sup>2</sup>	62,85	62,85	5,27	0,0508
C <sup>2</sup>	31,68	31,68	2,66	0,1418
Model uyumsuzluğu	91,51	13,07	3,33	0,3990

Model tarafından  $p<0,05$  bulunan parametrelerin istatistiksel olarak önemli olduğu yani bu parametrelerin uygulanan proses üzerine etkisi olan parametreler olduğu kabul edilmektedir. İkinci derece model içerisinde yer alan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı, Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenlerine ait temel etkiler (A, B ve C) sahip oldukları düşük p değerleri ( $p<0,05$ ) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Ayrıca, parametrelerin birbirleriyle etkileşimi sonucu ortaya çıkan etkilerden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-Fe<sup>+2</sup> (AB) düşük p değeri ( $p<0,05$ ) nedeniyle istatistiksel açıdan önemli model terimi olarak bulunmuştur. Ancak, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ- süre ve Fe<sup>+2</sup>-süre parametrelerinin birbiriyle etkileşimini ifade eden AC ve BC etkileri model açısından önemsiz bulunmuştur. Ayrıca, bağımsız değişkenlerin üçüncü dereceden etkilerini ifade eden A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> ve C<sup>2</sup> etkilerinin de model için önemsiz olduğu belirlenmiştir.

Cevap değişkeni fenol konsantrasyonuna proses değişkenlerinin biri belirlenen optimum değerde uygulanırken, diğer proses değişkenlerinin etkilerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.6’da verilmiştir.





**Şekil 4.6.** Fenton prosesi ile fenol giderimine proses değişkenlerinin etkilerini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a)  $H_2O_2/KO\ddot{I}$ - $Fe^{+2}$  CYG; (b)  $H_2O_2/KO\ddot{I}$ - $Fe^{+2}$  KG; (c)  $H_2O_2/KO\ddot{I}$ -süre CYG; (d)  $H_2O_2/KO\ddot{I}$ -süre KG; (e)  $Fe^{+2}$ -süre CYG; (f)  $Fe^{+2}$ -süre KG.

Şekil 4.6(a)'da cevap değişkeni fenol konsantrasyonuna, sabit 30 dakika reaksiyon süresinde,  $H_2O_2/KO\ddot{I}$  mol oranı ile birlikte  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunun etkisini açıklayan CY grafiği verilmiştir.  $Fe^{+2}$  konsantrasyonundan bağımsız olarak  $H_2O_2/KO\ddot{I}$  mol oranı arttırıldıkça fenol konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Şekil 4.6(b)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; sabit 30 dakika reaksiyon süresinde, en düşük fenol konsantrasyonu fenton prosesinin seçilen en yüksek  $H_2O_2/KO\ddot{I}$  mol oranında ve seçilen en yüksek  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunda yürütülmesiyle elde edilmektedir.

Şekil 4.6(c)'de cevap değişkeni fenol konsantrasyonun, sabit 3,96 g/L  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu uygulanırken,  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir.  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı ile birlikte  $Fe^{+2}$  konsantrasyonun etkisini açıklayan Cevap yüzey grafiğine benzer şekilde reaksiyon süresinden bağımsız olarak,  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı arttırıldıkça fenol konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Şekil 4.6(b)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; sabit 3,96 g/L  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunda, fenton prosesinin seçilen en yüksek  $H_2O_2/KOİ$  mol oranında ve seçilen en yüksek reaksiyon süresinde uygulanması ile en düşük fenol konsantrasyonu elde edilebilmektedir. Şekil 4.6(a) ve Şekil 4.6(c)'de verilen cevap yüzey grafiklerine göre  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı fenol giderim veriminde önemli etkiye sahiptir.

Şekil 4.6(e)'de verilen cevap değişkeni fenol konsantrasyonuna, sabit 1,7  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı uygulanırken,  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkisini açıklayan CY grafiği incelendiğinde, reaksiyon süresinin 15 dakikadan az uygulanması ve  $Fe^{+2}$  konsantrasyonun 0,96-2,68 g/L arasında uygulanması sonucu yüksek fenol konsantrasyonu elde edilmektedir. Sabit 1,7  $H_2O_2/KOİ$  mol oranında, 15 dakikada uzun reaksiyon sürelerinde ise,  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu ve reaksiyon süresi fenol giderim veriminde önemli rol oynamamaktadır. Şekil 4.6(f)'de verilen kontur grafiğine göre fenton prosesinde, sabit 1,7  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı uygulanırken, reaksiyon süresinin yaklaşık olarak 20-30 dakika arasında ve  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunun yaklaşık 3,26 g/L olarak uygulanması durumunda en yüksek fenol giderim verimine ulaşılabilir.

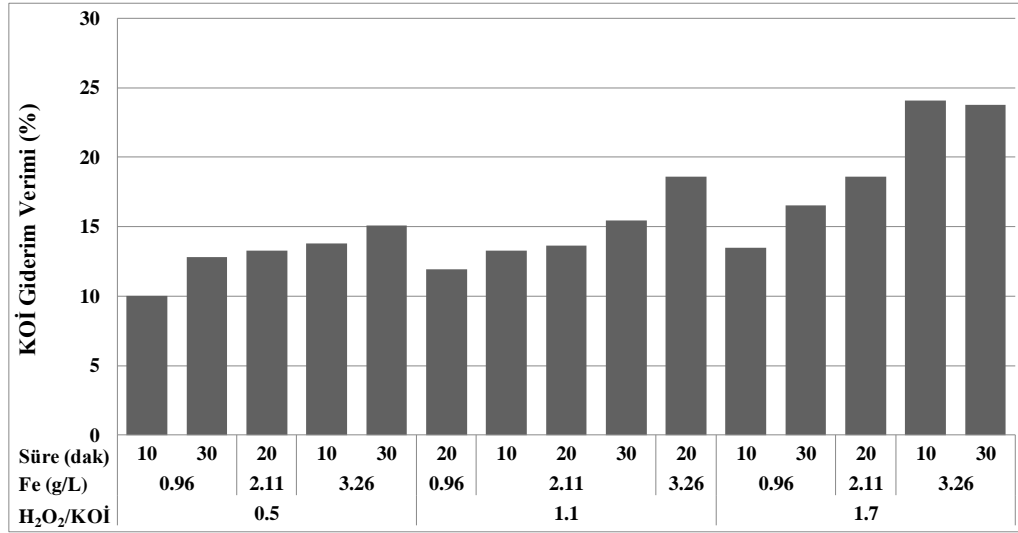
### 4.3. Zeytinyağı Üretim Atıksularının Fenton Benzeri Prosesi ile Arıtımı

#### 4.3.1. Fenton benzeri prosesin zeytinyağı atıksularından KOİ ve fenol giderimine etkisi

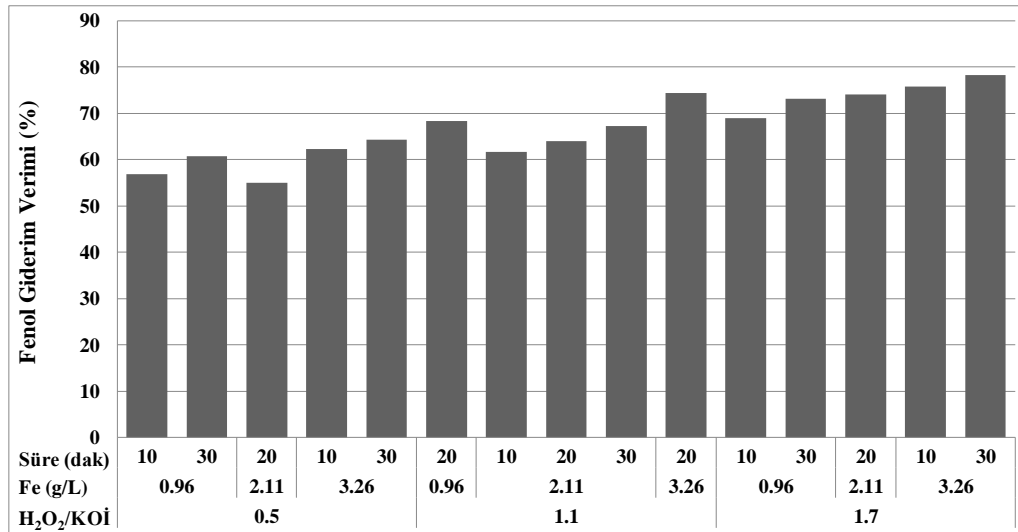
Zeytinyağı üretim atıksulardan fenton benzeri proses ile yüksek KOİ ve fenol giderim verimleri elde etmek için optimum proses işletme koşullarının araştırılması amacıyla CYY ve MKT ile oluşturulan deney planına göre fenton proses deneyleri yürütülmüştür. Farklı  $H_2O_2/KOİ$  mol oranları,  $Fe^{+3}$  konsantrasyonları ve reaksiyon süreleri uygulayarak yürütülen deneyler sonucunda arıtılmış zeytinyağı üretim atıksularında ölçülen KOİ konsantrasyonlarına göre hesaplanan KOİ giderim verimleri Şekil 4.7'de görülmektedir.

Fenton benzeri deneylerde en yüksek KOİ giderim verimleri  $H_2O_2/KOİ$  mol oranının 1,7 ve  $Fe^{+3}$  konsantrasyonu 3,26 g/L olarak 10 ve 30 dakika süreyle uygulanması sonucunda %24 olarak elde edilmiştir. Fenton ve fenton benzeri deneylerde en yüksek KOİ giderim verimleri aynı işletme koşullarında elde edilmiş olmakla beraber, bu koşulların uygulanmasıyla fenton prosesinde %20, fenton benzeri proseste ise %24 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Fenton benzeri proseste en düşük KOİ giderim verimleri ise düşük  $Fe^{+3}$  konsantrasyonlarının uygulandığı deneylerde elde edilmiştir. Uygulanan en düşük  $Fe^{+3}$  konsantrasyonu olan 0,96 g/L konsantrasyonunda  $H_2O_2/KOİ$  mol oranının azaltılması fenol giderim veriminin daha da azalmasına sebep olmuştur.

Zeytinyağı üretim atıksularının fenton benzeri proses ile arıtımının ardından ölçülen fenol konsantrasyonlarına göre hesaplanan fenol giderim verimleri Şekil 4.8'de görülmektedir.



**Şekil 4.7.** Zeytinyağı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulanmasıyla elde edilen KOİ giderim verimleri



**Şekil 4.8.** Zeytinyağı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulanmasıyla elde edilen fenol giderim verimleri

Zeytinyağı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulanması sırasında, seçilen işletme parametrelerinin değerlerinin artırılmasına paralel olarak fenol giderim verimlerini arttığı gözlenmiştir. En yüksek fenol giderim verimi seçilen bağımsız değişkenlerin en yüksek seviyeleri olan 1,7 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı, 3,26 g/L Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonu ve 30 dakika reaksiyon süresi uygulanmasıyla elde edilmiştir. Bu koşullarda fenol giderim verimi %78'e ulaşmıştır. Fenton prosesi ile karşılaştırıldığında aynı koşulların uygulanması sonucunda fenton prosesinde %80, fenton benzeri processte ise %78 fenol giderim verimi elde edilmiştir.

### 4.3.2. Zeytinyağı üretim atıksularının fenton benzeri proses ile gideriminin CYY MKT ile optimizasyonu

Zeytinyağı üretim atıksularının fenton benzeri proses ile arıtılmasının ardından ölçülen KOİ ve fenol konsantrasyonlarına ait veriler Design Expert® paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında, en yüksek KOİ ve fenol giderim verimleri seçilen bağımsız değişkenlerin en yüksek seviyelerinde elde edildiği için, fenton proses deneylerine benzer şekilde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı ve Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunun daha fazla artırılmasının arıtma verimine etkisinin incelenmesine karar verilmiştir. Proses optimizasyonu sırasında fenol ve KOİ konsantrasyonunun her ikisini de en aza indirecek proses koşulları araştırılırken fenol konsantrasyonu birinci öncelikli, KOİ konsantrasyonu ise ikinci öncelikli olarak tanımlanmıştır. Bağımsız değişkenlerin sınır değerlerinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı için 0,5-2,25 aralığında, Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu için 0,96-4,00 g/L aralığında ve reaksiyon süresi için 30 dakika olarak tanımlanmasıyla yapılan optimizasyon çalışması sonucunda program tarafından önerilen optimum koşullar ve bu koşullarda doğrulama deneylerinin yapılması ile ölçülen KOİ ve fenol konsantrasyonları Çizelge 4.7’de görülmektedir.

**Çizelge 4.7.** Fenton benzeri prosesin optimizasyon sonuçları

Bağımsız Değişkenler			Proses Cevabı: KOİ (mg/l)		Proses Cevabı: Fenol (mg/l)	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ	Fe <sup>+2</sup> (g/L)	Süre (dak)	Model ile hesaplanan	Ölçülen	Model ile hesaplanan	Ölçülen
2,15	3,51	30	15560	15839	48,8	49,3

Optimizasyon çalışması sonucunda model tarafından hesaplanan ve doğrulama deneylerinin yapılması sonucu ölçülen fenol ve KOİ konsantrasyonların birbirine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, oluşturulan modelin uygun olduğuna karar verilmiştir. Modelleme sonuçlarının doğrulanmasının ardından, fenton benzeri proses için MKT model sonuçları ile KOİ ve fenol konsantrasyonlarına proses bağımsız değişkenlerinin etkisi aşağıda görülen şekilde değerlendirilmiştir.

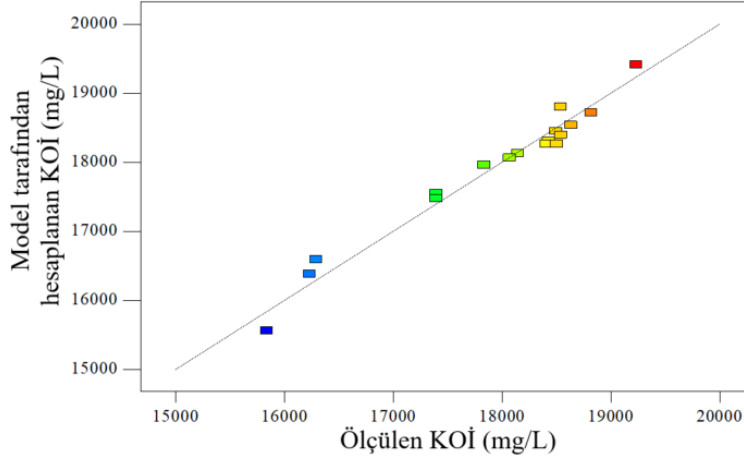
### 4.3.3. Fenton benzeri proses ile KOİ giderimi için CYY MKT model sonuçları

İstatistik analizler sonucunda KOİ giderimi regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) 0,9695, düzeltilmiş regresyon katsayısı 0,9303 ve tahmin edilen regresyon katsayısı 0,7171 olan ikinci derece (karesel) model ile tanımlanmıştır. Regresyon katsayısı toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %96,95’inin önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca düzeltilmiş-R<sup>2</sup> değerinin R<sup>2</sup> değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir. Design Expert programı tarafından önerilen üçüncü derece modele ait gerçek değerli model eşitliği Eşitlik (4.3)’de verilmiştir.

$$\text{KOI (mg/L)} = +(20037,77155 - (83,18969 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}) + (83,82351 \times \text{Fe}) - (50,97447 \times \text{Süre}) - (347,83090 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Fe}) + (15,99418 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Süre}) + (14,97993 \times \text{Fe} \times \text{Süre}) - (246,61064 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}^2) - (127,75626 \times \text{Fe}^2) - (0,37475 \times \text{Süre}^2)$$

(4.3)

Eşitlik (4.3)'de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.9'de, model tarafından tahmin edilen ve deneyler sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları Çizelge 4.8'de görülmektedir.



**Şekil 4.9.** Fenton benzeri proses deneylerinde model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen gerçek KOİ konsantrasyonları

**Çizelge 4.8.** Fenton benzeri proses deneylerinde model ile tahmin edilen ve deneylerde elde edilen gerçek KOİ konsantrasyonları

Deney No	Bağımsız Değişkenler			KOİ konsantrasyonu (mg/L)		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ	Fe (g/L)	Süre (da)	Ölçülen Gerçek	Model Tahmini	Standart Sapma
1	1,7	3,26	30	16292	16586	± 147
2	1,7	3,26	10	18503	18263	± 120
3	1,7	2,11	20	18410	18263	± 73
4	1,7	0,96	30	19235	19407	± 86
5	1,7	0,96	10	16233	16385	± 76
6	1,1	3,26	20	18146	18122	± 12
7	1,1	2,11	30	18821	18713	± 54
8	1,1	2,11	20	18542	18393	± 74
9	1,1	2,11	20	18428	18304	± 62
10	1,1	2,11	10	18539	18798	± 130
11	1,1	0,96	20	17836	17959	± 61
12	0,5	3,26	30	18635	18535	± 50
13	0,5	3,26	10	17396	17475	± 40
14	0,5	2,11	20	18071	18058	± 6
15	0,5	0,96	30	17395	17551	± 78
16	0,5	0,96	10	18498	18447	± 26

Fenton benzeri proses uygulanmasının ardından ölçülen KOİ konsantrasyonlarına ait deneyler sonucu elde edilen değerler ve model ile hesaplanan teorik değerler Şekil 4.9'dan görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Standart sapmalar incelendiğinde ise en fazla 147 mgKOİ/L'lik bir fark olduğu görülmektedir. Bu

standart sapma yaklaşık %1’lik bir hataya karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğu sonucunu desteklemektedir.

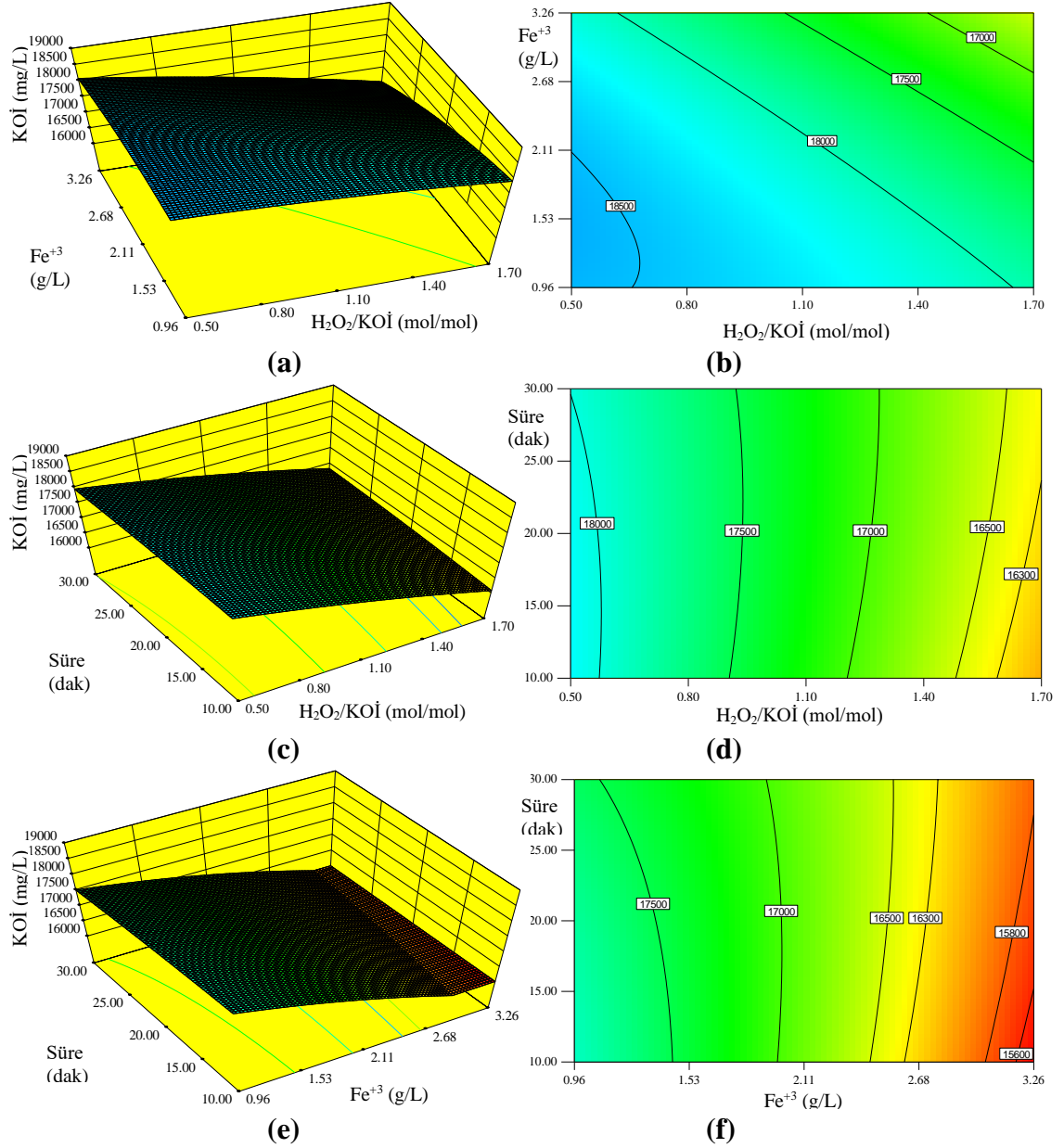
Oluşturulan model ve seçilen bağımsız değişkenlerin proses cevabı KOİ konsantrasyonuna etkisi ANOVA test sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Fenton benzeri proses ile KOİ gideriminin modellenmesi için oluşturulan modele ait ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.9’da görülmektedir. Önerilen model (4.3) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir.

**Çizelge 4.9.** Fenton benzeri proses deneyleri KOİ modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob > F
Model	$1,498 \times 10^7$	$1,664 \times 10^6$	24,73	0,0002
A-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ	$4,174 \times 10^6$	$4,174 \times 10^6$	62,04	0,0001
B-Fe <sup>+3</sup>	$3,962 \times 10^6$	$3,962 \times 10^6$	58,88	0,0001
C-Süre	$2,874 \times 10^5$	$2,874 \times 10^5$	4,27	0,0776
AB	$5,264 \times 10^5$	$5,264 \times 10^5$	7,83	0,0266
AC	80471,82	80471,82	1,20	0,3103
BC	$2,475 \times 10^5$	$2,475 \times 10^5$	3,68	0,0966
A <sup>2</sup>	32011,16	32011,16	0,48	0,5125
B <sup>2</sup>	75271,67	75271,67	1,12	0,3253
C <sup>2</sup>	3847,65	3847,65	0,057	0,8178
Model uyumsuzluğu	$4,666 \times 10^5$	77768,84	17,99	0,1785

Model tarafından  $p < 0,05$  bulunan parametrelerin istatistiksel olarak önemli olduğu yani bu parametrelerin uygulanan proses üzerine etkisi olan parametreler olduğu kabul edilmektedir. İkinci derece model içerisinde yer alan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı ve Fe<sup>+3</sup> miktarı bağımsız değişkenlerine ait temel etkiler (A ve B) sahip oldukları düşük p değerleri ( $p < 0,05$ ) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Ancak, reaksiyon süresini ifade eden C değişkenine ait p değeri 0,0776 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, modele göre tek başına reaksiyon süresinin KOİ giderimi açısından istatistiksel olarak önemli olmadığı anlaşılmaktadır. Parametrelerin birbirleriyle etkileşimi sonucu ortaya çıkan etkilerden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-Fe<sup>+3</sup> (AB) düşük p değeri ( $p < 0,05$ ) nedeniyle istatistiksel açıdan önemli model terimi olarak bulunmuştur. Ancak, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-süre ve Fe<sup>+3</sup>-süre parametrelerinin birbiriyle etkileşimini ifade eden AC ve BC etkileri model açısından önemsiz bulunmuştur. Ayrıca, bağımsız değişkenlerin üçüncü dereceden etkilerini ifade eden A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> ve C<sup>2</sup> etkilerinin de model için önemsiz olduğu belirlenmiştir.

Cevap değişkeni KOİ konsantrasyonuna proses değişkenlerinin etkilerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.10’da verilmiştir. Şekil 4.10(a)’da cevap değişkeni KOİ konsantrasyonuna, sabit 30 dakika reaksiyon süresinde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı ile birlikte Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunun etkisini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Her iki parametrenin de değerinin artırılmasıyla KOİ konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Şekil 4.10(b)’de verilen kontur grafiği incelendiğinde; sabit 30 dakika reaksiyon süresinde düşük KOİ konsantrasyonu elde etmek için fenton benzeri proses için seçilen en yüksek Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonu olan 3,26 g/L ve seçilen en yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı olan 1,70 uygulanarak yürütülmesi gerektiği görülmektedir.



**Şekil 4.10.** Fenton benzeri proses ile KOİ giderimine proses değişkenlerinin etkilerini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-Fe<sup>3+</sup> CYG; (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-Fe<sup>3+</sup> KG; (c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-süre CYG; (d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-süre KG; (e) Fe<sup>3+</sup>-süre CYG; (f) Fe<sup>3+</sup>-süre KG.

Şekil 4.10(c)'de cevap değişkeni KOİ konsantrasyonunun, sabit optimizasyon çalışması sonucunda en uygun olduğu belirlenen konsantrasyon olan 3,51 g/L Fe<sup>3+</sup> uygulanırken, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı uygulanırken, reaksiyon süresinin artırılmasının KOİ giderim veriminin artmasına katkı sağlamadığı gözlenirken, sabit reaksiyon süresinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranının artırılması ile KOİ konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Şekil 4.10(d)'de verilen kontur grafiğine göre; sabit 3,51 g/L Fe<sup>3+</sup> konsantrasyonunda, reaksiyon süresinin 10-20 dakika arasında ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranının 1,70 civarında uygulanmasıyla düşük KOİ konsantrasyonları elde edilebilir.

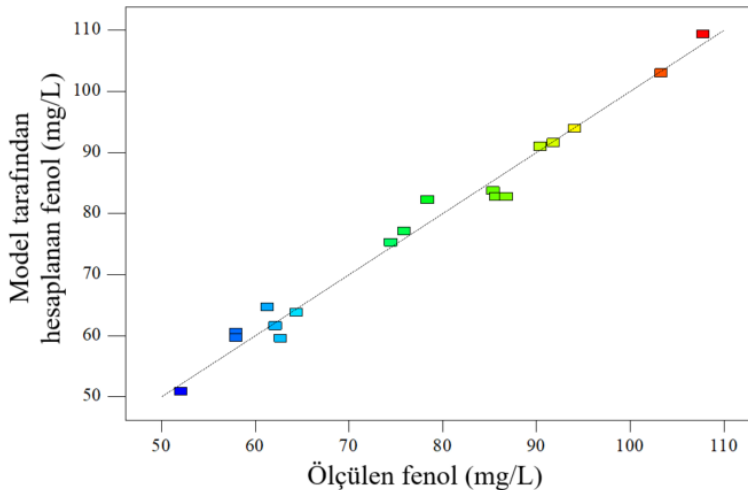
Şekil 4.10(e)'de verilen cevap değişkeni KOİ konsantrasyonuna, sabit 2,15 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı uygulanırken, Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkisini açıklayan CY grafiği incelendiğinde, reaksiyon süresinin KOİ giderimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı, Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunun artırılmasının ise KOİ konsantrasyonunun önemli oranda azalmasını sağladığı görülmektedir. Şekil 4.10(f)'de verilen kontur grafiğine göre fenton benzeri proste, sabit 2,15 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı uygulanırken, reaksiyon süresinin yaklaşık olarak 10-15 dakika arasında ve Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunun yaklaşık 3,26 g/L olarak uygulanması durumunda en yüksek KOİ giderim verimine ulaşılabilir.

#### 4.3.4. Fenton benzeri proses ile fenol giderimi için CYY MKT model sonuçları

Fenton benzeri proses ile arıtılan zeytinyağı üretim atıksularında ölçülen fenol konsantrasyonunun istatistiksel analizi sonucunda, fenton benzeri proses uygulanması sonucu elde edilecek fenol konsantrasyonları (R<sup>2</sup>) 0,9832, düzeltilmiş regresyon katsayısı 0,9524 ve tahmin edilen regresyon katsayısı 0,7539 olan üçüncü derece (kübik) model ile tanımlanmıştır. Regresyon katsayısı toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %98,32'sinin önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca düzeltilmiş-R<sup>2</sup> değerinin R<sup>2</sup> değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir. Design Expert programı tarafından önerilen ikinci derece modele ait gerçek değerli model eşitliği Eşitlik (4.4)'de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Fenol (mg/l)} = & +82,76198-(9,12906 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ})+(115,36411 \times \text{Fe})-(6,06634 \times \text{Süre})- \\ & (76,05347 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Fe})+(3,49701 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Süre})+(0,039330 \times \text{Fe} \\ & \times \text{Süre})+(7,55904 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}^2)-(28,55539 \times \text{Fe}^2)+(0,14059 \times \text{Süre}^2)+ \\ & (17,78966 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Fe}^2)-(0,089870 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Süre}^2) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Eşitlik (4.4)'de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.11'de, model tarafından tahmin edilen ve ölçülen gerçek fenol konsantrasyonları ise Çizelge 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.11. Fenton benzeri proses deneylerinde model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen gerçek fenol konsantrasyonları



**Çizelge 4.10.** Fenton benzeri proses deneylerinde model ile tahmin edilen ve deneylerde elde edilen gerçek fenol konsantrasyonları

Deney No	Bağımsız Değişkenler			Fenol konsantrasyonu (mg/L)		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ	Fe (g/L)	Süre (da)	Ölçülen Gerçek	Model Tahmini	Standart Sapma
1	1,7	3,26	30	52,1	50,9	± 0,61
2	1,7	3,26	10	86,8	82,7	± 2,04
3	1,7	2,11	20	85,7	82,7	± 1,48
4	1,7	0,96	30	103,3	103,0	± 0,17
5	1,7	0,96	10	58,0	60,5	± 1,25
6	1,1	3,26	20	85,4	83,7	± 0,87
7	1,1	2,11	30	75,9	77,1	± 0,60
8	1,1	2,11	20	91,8	91,6	± 0,14
9	1,1	2,11	20	90,4	90,9	± 0,25
10	1,1	2,11	10	107,8	109,3	± 0,75
11	1,1	0,96	20	64,4	63,8	± 0,30
12	0,5	3,26	30	94,1	93,9	± 0,09
13	0,5	3,26	10	61,3	64,6	± 1,63
14	0,5	2,11	20	78,4	82,2	± 1,91
15	0,5	0,96	30	62,2	61,6	± 0,30
16	0,5	0,96	10	74,5	75,2	± 0,37
17	2,25	2,51	30	52,1	50,9	± 0,61
18	2,25	2,00	30	86,8	82,7	± 2,04

Zeytinyağı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulandıktan sonra ölçülen fenol konsantrasyonlarına ait deneyler sonucu elde edilen değerler ve model ile hesaplanan teorik değerler Şekil 4.11'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Standart sapmalar incelendiğinde ise en fazla 2,04 mg/L'lik bir fark olduğu görülmektedir. Bu standart sapma yaklaşık %2,4'lük bir hataya karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğu sonucunu desteklemektedir.

Oluşturulan model ve seçilen bağımsız değişkenlerin proses cevabı fenol konsantrasyonuna etkisi ANOVA test sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Fenton benzeri proses ile fenol konsantrasyonunun modellenmesi için oluşturulan modele ait ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.11'de görülmektedir. Önerilen model (4.4) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir.

Üçüncü derece model içerisinde yer alan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı, Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonu ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenlerine ait temel etkiler (A, B ve C) sahip oldukları düşük p değerleri (p<0,05) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Ayrıca, Üçüncü derece etkileşimler incelendiğinde; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-(Fe<sup>+3</sup>)<sup>2</sup> (AB<sup>2</sup>) etkileşimi sonucu ortaya çıkan üçüncü derece etki düşük p değeri (p<0,05) nedeniyle istatistiksel açıdan önemli model terimi olarak bulunmuştur. Parametrelerin birbirleriyle etkileşimi sonucu ortaya çıkan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-Fe<sup>+3</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-süre ve Fe<sup>+3</sup>-süre parametrelerinin birbiriyle etkileşimini ifade eden AB, AC ve BC etkileri model açısından önemsiz bulunmuştur.

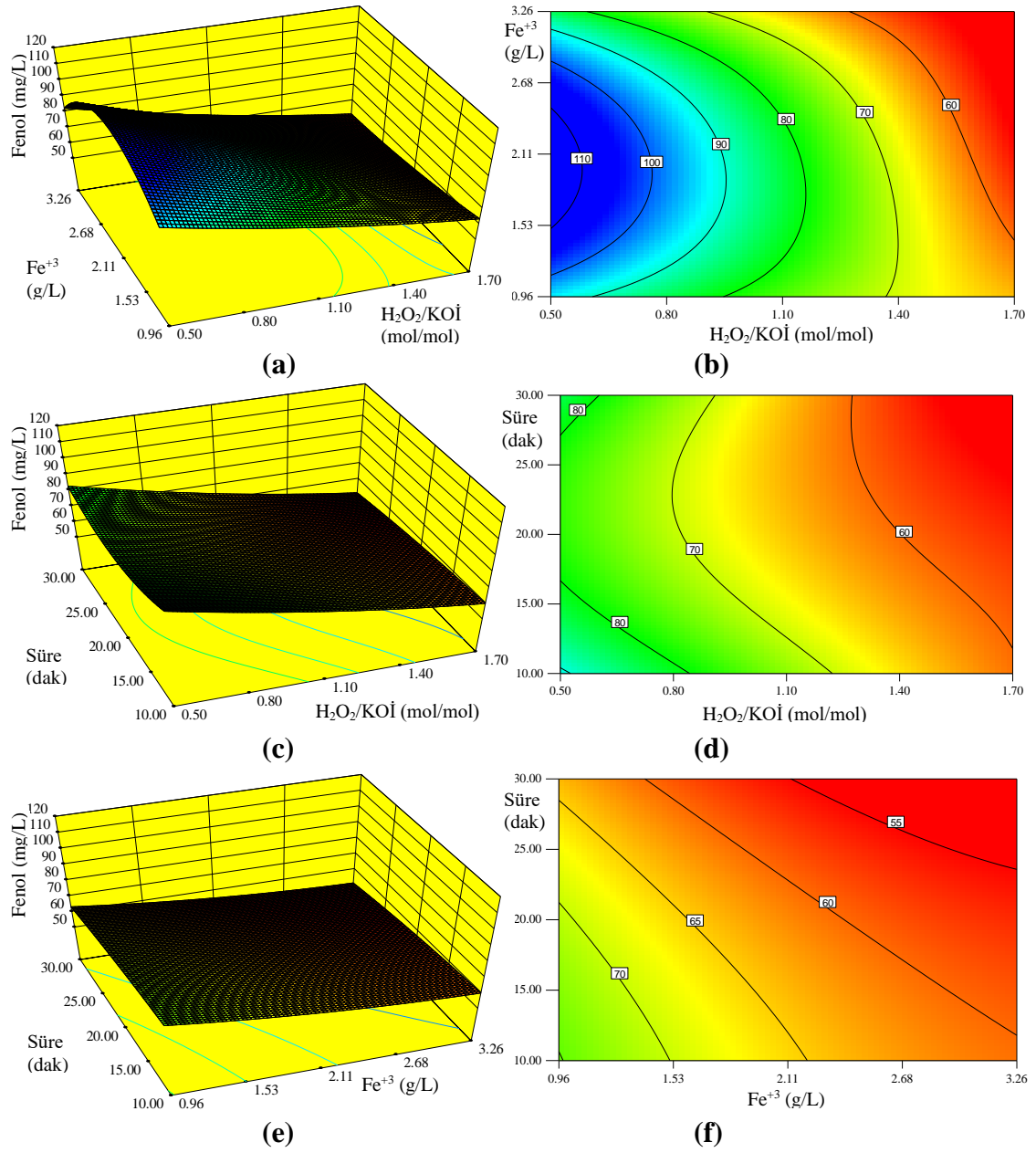
**Çizelge 4.11.** Fenton benzeri proses deneyleri fenol modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob > F
Model	4677,86	425,26	31,92	0,0002
A-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ	1239,45	1239,45	93,05	< 0,0001
B-Fe <sup>+3</sup>	399,38	399,38	29,98	0,0015
C-Süre	226,11	226,11	16,97	0,0062
AB	3,73	3,73	0,28	0,6159
AC	2,87	2,87	0,22	0,6586
BC	1,83	1,83	0,14	0,7237
A <sup>2</sup>	20,81	20,81	1,56	0,2579
B <sup>2</sup>	410,36	410,36	30,81	0,0014
C <sup>2</sup>	47,13	47,13	3,54	0,1090
AB <sup>2</sup>	388,83	388,83	29,19	0,0017
AC <sup>2</sup>	43,69	43,69	3,28	0,1201
Model uyumsuzluğu	79,30	15,86	25,29	0,1498

Cevap değişkeni fenol konsantrasyonuna proses değişkenlerinin biri belirlenen optimum değerde uygulanırken, diğer proses değişkenlerinin etkilerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12(a)'da cevap değişkeni fenol konsantrasyonuna, sabit 30 dakika reaksiyon süresinde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı ile birlikte Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunun etkisini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonundan bağımsız olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı arttırıldıkça fenol konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Şekil 4.12(b)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; sabit 30 dakika reaksiyon süresinde, en düşük fenol konsantrasyonu fenton benzeri proses için seçilen en yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranında ve 1,53 g/L'den daha yüksek Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonlarının uygulanmasıyla elde edilmektedir.

Şekil 4.12(c)'de cevap değişkeni fenol konsantrasyonun, sabit 3,51 g/L Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonu uygulanırken, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı ile birlikte Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunun etkisini açıklayan Cevap yüzey grafiğine benzer şekilde reaksiyon süresinden bağımsız olarak, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı arttırıldıkça fenol konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Şekil 4.12(b)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; sabit 3,51 g/L Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunda, fenton benzeri proses için seçilen en yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranında 10 dakika üzerinde reaksiyon süresinin uygulanmasıyla en düşük fenol konsantrasyonları elde edilebilmektedir. Bu bulgular doğrultusunda, fenton proses deneylerinde olduğu gibi, fenton benzeri deneylerde de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranının fenol giderim veriminde önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.12(e)'de verilen cevap değişkeni fenol konsantrasyonuna, sabit 2,15 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı uygulanırken, Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkisini açıklayan CY grafiği incelendiğinde, reaksiyon süresinden bağımsız olarak, Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonun 2,11 g/L'den yüksek uygulanması sonucunda yüksek fenol giderim verimleri elde edilebilmektedir. Şekil 4.12(f)'de verilen kontur grafiğine göre fenton benzeri proste, sabit 2,15 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı uygulanırken, reaksiyon süresinin yaklaşık olarak 25 dakika üzerinde, Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunun yaklaşık 3,26 g/L olarak uygulanması durumunda en yüksek fenol giderim verimine ulaşılabilir.



**Şekil 4.12.** Fenton benzeri proses prosesi ile fenol giderimine proses değişkenlerinin etkilerini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-Fe<sup>3+</sup> CYG; (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-Fe<sup>3+</sup> KG; (c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-süre CYG; (d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ-süre KG; (e) Fe<sup>3+</sup>-süre CYG; (f) Fe<sup>3+</sup>-süre KG.

#### 4.4. Ultrases Destekli Fenton Benzeri Proses Deneyleri

Zeytinyağı üretim atıksularının fenton ve fenton benzeri prosesler için giderimi amacıyla proseslerin optimizasyonunun ardından fenton benzeri deneylerin ultrases desteği ile yürütülmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ultrases destekli fenton benzeri proseslerde daha az H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>3+</sup> tüketimi ile fenton benzeri prosesden daha yüksek KOİ ve fenol giderim verimlerine ulaşmanın mümkün olup olmadığı araştırılmıştır. Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranları ve farklı Fe<sup>3+</sup> konsantrasyonlarının uygulanması ile sabit 100 W

ultrases gücünde 30 dakika süreyle yürütülen ultrases destekli fenton benzeri proses deney sonuçları Çizelge 4.12’de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.12.** Ultrases destekli fenton benzeri proses deneyleri sonuçları

Deney No	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ mol oranı	Fe <sup>+3</sup> (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>+3</sup> mol oranı	KOİ giderim verimi (%)	Fenol giderim verimi (%)
US1	0,25	0,64	20	19,9	-
US2	0,25	1,28	10	21,4	-
US3	0,74	1,31	30	19,1	70
US4	0,74	2,7	15	22,7	75
US5	1,25	3,28	20	25,8	81

İlk ultrases çalışmasında oldukça düşük H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranında, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+3</sup> mol oranının 20 olarak uygulanmasıyla yürütülen ultrases destekli fenton benzeri deney sonucunda KOİ giderim verimi %20 ile sınırlı kalmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı sabit tutularak Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunun artırılması sonucunda KOİ giderim verimi %21,4’e çıkmıştır. Ancak, bu deneylerde fenol ölçümü yapılmamıştır. Bir sonraki ultrases destekli fenton benzeri deneylerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı 0,74 olarak uygulanırken H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+3</sup> mol oranının 30 ve 15 olarak uygulanmasının KOİ ve fenol giderim verimine etkisi incelenmiştir. Bu deneyler sonucunda, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+3</sup> mol oranı 30 olarak uygulandığında %19,1 KOİ ve % 70 fenol giderim verimi elde edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+3</sup> mol oranı 15’e indirildiğinde ise KOİ ve fenol giderim verimleri sırasıyla %22,78’ye ve %75’e çıkarılmıştır. Son ultrases destekli fenton benzeri deneyde ise H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranının 1,25, Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunun ise 3,28 olarak uygulanması sonucunda %25,8 KOİ ve % 81 fenol giderim verimi elde edilmiştir.

#### 4.5. Fenton Bazlı Proses Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Zeytinyağı üretim atıksularından fenton bazlı prosesler ile yüksek verimle fenol ve KOİ giderimi sağlamak için uygun proses işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmaların sonucunda fenton prosesi, fenton benzeri proses ve ultrases destekli fenton benzeri prosesler için optimum işletme koşulları belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda elde edilen KOİ ve fenol giderim verimleri Çizelge 4.13’de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.13.** Fenton bazlı proses deney sonuçlarının benzer çalışmalar ile karşılaştırılması

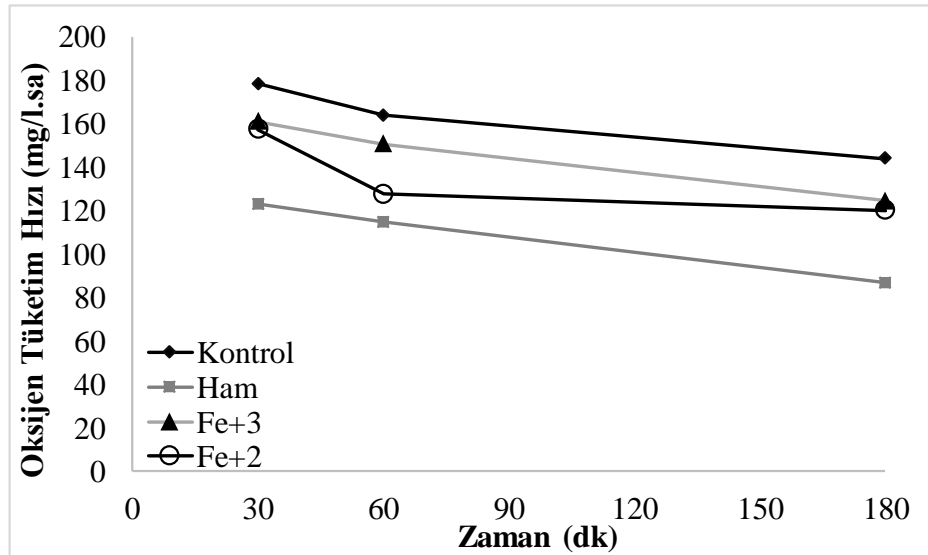
Proses	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ (mol/mol)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe (mol/mol)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	Fe (g/L)	Giderim verimleri (%)	
					KOİ	Fenol
Fenton	1,7	30	60	3,26	20	80
Fenton benzeri	2,15	35	75,4	3,51	26	79
US destekli fenton benzeri	1,25	20	43,8	3,28	26	81

Ultrases destekli fenton benzeri prosesiyle elde edilen giderim verimleri, sadece fenton benzeri prosesin uygulanmasıyla elde edilen giderim verimleri ile benzerlik göstermektedir. Fenton benzeri deneylerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ mol oranı 2,15 olarak

uygulandığında kullanılan  $H_2O_2$  konsantrasyonu 75,40 g/L olurken, aynı giderim verimlerini elde etmek için ultrases destekli fenton benzeri deneylerde 43,84 g/L  $H_2O_2$  kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Dolayısıyla, fenton benzeri deneyin ultrases desteği ile yürütülmesi aynı giderim verimlerine ulaşmayı sağlarken, 1,36 g/L  $Fe^{+3}$  ve 31,56 g/L  $H_2O_2$  tasarrufu sağlamaktadır. Bu proseslerden hangisinin daha avantajlı olduğuna karar vermek için, kimyasal madde giderlerinden sağlanacak tasarrufun, 30 dakika süreyle ultrases uygulanması sırasında harcanacak enerji giderlerine göre maliyet açısından karşılaştırılması gerekmektedir.

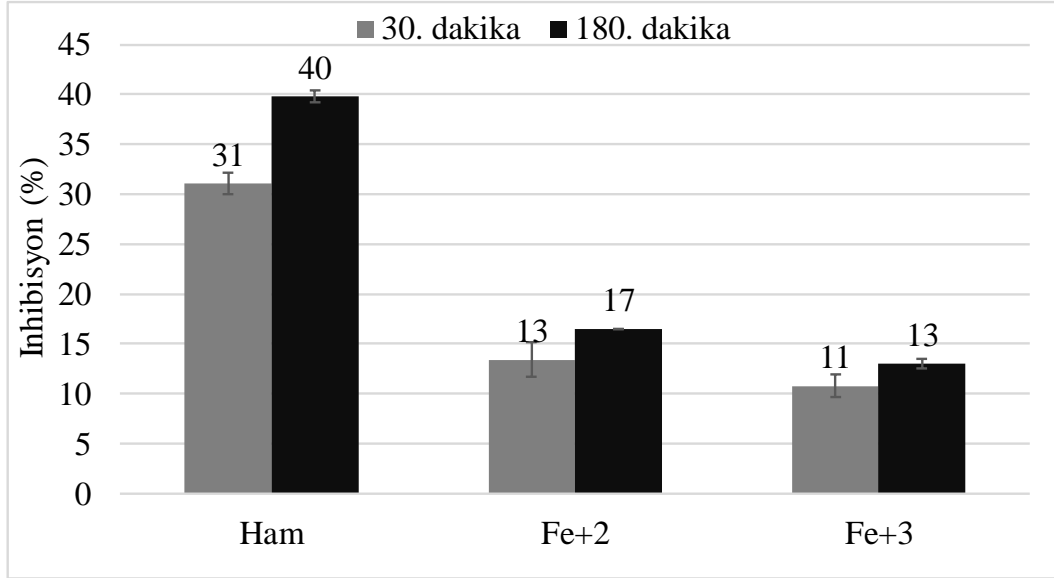
#### 4.6. Zeytinyağı Üretim Atıksularının Fenton ve Fenton Benzeri Prosesler ile Arıtımın Toksikiteye Etkisi

Zeytinyağı üretim atıksularına fenton ve fenton benzeri prosesler uygulanmasıyla yüksek fenol giderim verimleri elde edilmiştir. Bu yüksek oranda fenol gideriminin fenton ve fenton benzeri proseslerin ardından biyolojik proses uygulanması sırasında mikroorganizmaların inhibe olmamasını sağlayacak seviyede olup olmadığını araştırmak amacıyla aktif çamur inhibisyon testleri yürütülmüştür. Aktif çamur inhibisyon testlerinde aynı konsantrasyonda ham zeytinyağı üretim atıksuyu ile fenton ve fenton benzeri prosesler ile optimum işletme koşullarında arıtılmış zeytinyağı üretim atıksuları kullanılmıştır. İnhibisyon testleri sonucunda ölçülen oksijen tüketim hızları Şekil 4.13'de görülmektedir.



Şekil 4.13. Aktif çamur inhibisyon testlerinde ölçülen oksijen tüketim hızları

Şekil 4.13'den görüleceği üzere kontrol deneyinde 30. dakikada ölçülen oksijen tüketim hızı ile fenton ve fenton benzeri proseslerin uygulanmasının ardından zeytinyağı üretim atıksularında ölçülen oksijen tüketim hızları oldukça yakın bulunmuştur. Diğer yandan, ham zeytinyağı üretim atıksuyu 30. dakika itibariyle aktif çamurun inhibe olmasına sebep olmuştur. Bu inhibisyon etkisi 180. dakikaya kadar artarak devam etmiştir. Aktif çamur inhibisyon testlerinde ölçülen çözünmüş oksijen konsantrasyonlarına göre hesaplanan yüzde inhibisyon değerleri Şekil 4.14'de görülmektedir.



**Şekil 4.14.** Ham ve fenton ile fenton benzeri prosesler uygulanmış halı üretim atıksularında hesaplanan inhibisyon yüzdeleri

Ham zeytinyağı üretim atıksuyu ile yürütülen inhibisyon testleri sonucunda 30. dakika mikroorganizmaların %31'inin inhibe olduğu ve 180 dakika sonunda inhibisyonun %40'a yükseldiği belirlenmiştir. Zeytinyağı üretim atıksularının fenton prosesi ile belirlenen optimum işletme koşullarında arıtımı sonucu ise 30. dakikada %13 inhibisyon gözlenirken, 180. dakikada inhibisyon %17'ye ulaşmıştır. Zeytinyağı üretim atıksularının fenton benzeri proses ile optimum koşullarda arıtımı sonucunda ise 30. ve 180. dakikalarda sırasıyla %11 ve %13 inhibisyon gerçekleştiği belirlenmiştir. Elde edilen bu inhibisyon yüzdelerine göre, ham zeytinyağı üretim atıksularında 180. dakika itibariyle gözlenen %40 inhibisyonda fenton prosesinin uygulanmasıyla %59, fenton benzeri prosesin uygulanması ile ise %67 azalma sağlanabileceği belirlenmiştir. İnhibisyon testi sonuçları fenton ve fenton benzeri proseslerin bir ön arıtım prosesi olarak biyolojik arıtma öncesi uygulanması ile biyolojik arıtmada yüksek verimler elde edilebileceğini göstermektedir.

## 5. SONUÇLAR

Zeytinyağı üretiminden kaynaklanan atıksular, yüksek organik madde, askıda katı madde ile yağ ve gres içeren, düşük pH'a sahip, yapısındaki *tanin* ve *lignin* gibi zor parçalanabilen maddeler ve aromatik yapılu fenolik bileşikler nedeni ile yüksek toksisiteye sahip, doğrudan biyolojik arıtılabilirlikleri düşük atıksulardır. Yüksek toksisite nedeniyle zeytinyağı atıksularının biyolojik arıtımı verimli olmamaktadır. Zeytinyağı üretim atıksuyunun biyolojik arıtılabilirliğini arttırmak amacıyla toksik içeriğini gidermek amacıyla ön arıtma yöntemi olarak çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden fenton prosesi yüksek kirlilik giderimi sağlayan bir ileri oksidasyon prosesidir. Fenton prosesi verimini arttırmak ve kullanılan kimyasal maliyetini azaltmak amacıyla fenton bazlı çeşitli oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri iki değerlikli demir yerine üç değerlikli demir kullanımını içeren fenton benzeri prosesidir.

Bu tez çalışması kapsamında zeytinyağı üretim atıksularından yüksek verimle fenol ve KOİ gidermek için uygulanması gereken en uygun fenton ve fenton benzeri proses işletme koşulları araştırılmıştır. Her iki proses için cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarım uygulanarak oluşturulan deneysel planlara göre yürütülen deneylerin ardından deney sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve proses optimizasyonları yapılmıştır. Proses optimizasyonu çalışmaları sonucunda fenton prosesi için en uygun işletme koşulları  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı 1,7,  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 3,26 g/L ve reaksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda %20 KOİ ve %80 fenol giderim verimi elde edilmiştir. Fenton benzeri proses için ise optimum işletme koşulları  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı 2,15,  $Fe^{+3}$  konsantrasyonu 3,51 g/L ve reaksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Zeytinyağı üretim atıksularına bu koşullarda fenton benzeri proses uygulanması sonucunda %26 KOİ ve %81 fenol giderim verimine ulaşılmıştır.

Fenton ve fenton benzeri prosesler için belirlenen optimum işletme koşullarında arıtılmış zeytinyağı üretim atıksuları ile aktif çamur inhibisyon testleri yürütülmüştür. Aktif çamur inhibisyon testleri sonucunda ham zeytinyağı üretim atıksuları için %40 olarak belirlenen inhibisyonun fenton prosesi uygulanmasıyla %59 azaltılarak %17'ye indirildiği belirlenmiştir. Fenton benzeri proses uygulanması ile ise inhibisyonda %67 azalma olmuş ve 180. dakika sonunda inhibisyon %13 olarak belirlenmiştir. Bu verilere göre zeytinyağı üretim atıksularının arıtımı için fenton benzeri prosesin fenton prosesinden daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında, fenton benzeri prosesin ultrases desteği ile yürütülmesinin proses verimine ve kimyasal maliyetine etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonucunda fenton benzeri proses ile elde edilen seviyede fenol ve KOİ giderim verimleri elde etmek için ultrases destekli fenton benzeri prosesin 100 W ultrases gücünde,  $H_2O_2/KOİ$  mol oranı 1,25 ve  $Fe^{+3}$  konsantrasyonu 3,28 g/L uygulanarak yürütülmesi gerektiği belirlenmiştir. Ultrases desteği, 1,36 g/L  $Fe^{+3}$  ve 31,56 g/L  $H_2O_2$  tasarrufu sağlamaktadır. Çalışma sonucunda, aynı verimin elde edildiği proseslerden hangisini tercih edileceğine karar vermek için maliyet analizlerinin yapılması önerilmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Abbasi, M., Asl, N.R. 2008. Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Hazard. Mater.*, 153: 942–947.
- Adewuyi, Y.G. 2001. Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(22): 4681-4715.
- Aggelis, G.G., Gavala, H.N., Lyberatos, G. 2001. Combined and separate aerobic and anaerobic biotreatment of green olive debittering wastewater. *J. Agric. Eng. Res.*, 80(3): 283-292.
- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E., Mehranian, M. 2005. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. *J. Hazard. Mater.*, 123: 187-195.
- Aktaş, E., Imre, S., Ersoy, L. 2001. Characterization and lime treatment of olive oil mill wastewater. *Water Res.*, 35(9): 2336-2340.
- Al-Qodah, Z., Al-Bsoul, A., Assirey, E., Al-Shannag, M. 2014. Combined ultrasonic irradiation and aerobic biodegradation treatment for olive mills wastewaters. *Environ. Engineer. Manag. J.*, 13: 2109-2118.
- Alver, A., Bastürk, E., Kılıc, A., Karatas, M. 2015. Use of advance oxidation process to improve the biodegradability of olive oil mill effluents. *Process Saf. Environ. Prot.*, 98: 319–324.
- Ammary, B.Y. 2005. Treatment of olive mill wastewater using anaerobic sequencing batch reactor. *Desalination*, 177: 157–165.
- Amor, C., Lucas, M.S., Garcia, J., Dominguez, J.R., Heredia, J.B., Peres, J.A. 2015. Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process. *J. Environ. Sci. Health., Part A*, 50: 161–168.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, 53: 51–59.
- Anonim 1: Zeytinyağı üretimi, <https://tr.0wikipedia.org/index.php?q=aHR0cHM6Ly90ci53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvWmV5dGlueWHEn8Sx>, [Son erişim tarihi: 05.05.2019].
- APHA-AWWA-WEF. 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21. Baskı, Eaton, A.D. Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., eds, Washington, DC, ABD.
- Atanassova, D., Kefalas, P., Petrakis, C., Mantzavinos, D., Kalogerakis, N., Psillakis, E.



2005. Sonochemical reduction of the antioxidant activity of olive mill wastewater. *Environ. Int.*, 31: 281-287.
- Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinođlu, A., Sengul, F., Ozer, A. 2004. A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production. *Rev. Environ. Sci. Technol.*, 34: 209-247.
- Azbar, N., Keskin, T., Catalkaya, E.C. 2008. Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent (OME) by chemical pretreatment using batch systems. *Biochem. Eng. J.*, 38: 379–383.
- Babadostu, A. 2014. Zeytinyağı Sanayi Atığı Olan Zeytin Karasuyu Özütünün Bazı Özelliklerinin İncelenmesi ve Ekonomik Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 93 s.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K. 2013. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2: 557–572.
- Badawy, M.I., Ali, M.E.M. 2006. Fenton’s peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 136(3): 961–966.
- Badawy, M.I., Wahaab, R.A., El-Kalliny, A.S. 2009. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 167: 567-574.
- Basturk, E., Karatas, M. 2014. Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: A comparison between Fenton and Sono-Fenton Process. *Ultrason. Sonochem.*, 21: 1881-1885.
- Bauer, R., Fallmann, H. 1997. The Photo-Fenton Oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermed.*, 23: 341–354.
- Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., García, J., Domínguez, J.R., Tierno, J.C. 2001. Degradation of olive mill wastewater by the combination of fenton’s reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Sci. Technol.*, 44(5): 103-108.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Acero, J.L. 1999. Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74: 639-646.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J., Leal, A.I. 2001. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Res.* 35: 1338–1343.

- Bettazzi, E., Morelli, M., Caffaz, S., Caretti, C., Azzari, E., Lubello, C. 2006. Olive mill wastewater treatment: an experimental study. *Water Sci. Technol.*, 54(8): 17-25.
- Bossmann, S.H., Oliveros, E., Gob, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, Jr., Straub, M., Worner, M., Braun, A.M. 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction. *J. Phys. Chem.*, 102: 5542–5550.
- Bremmer, K. 1990. Combinable component consensus. *Cladistics*, 6(4): 369-372.
- Bremner, D.H., Di Carlo, S., Chakinala, A.G., Cravotto, G. 2008. Mineralisation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by acoustic or hydrodynamic cavitation in conjunction with the advanced Fenton process. *Ultrason. Sonochem.*, 15: 416–419.
- Bremner, D.H., Molina, R., Martínez, F., Melero, J.A., Segura, Y. 2009. Degradation of phenolic aqueous solutions by high frequency sono-Fenton systems (US–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). *Appl. Catal. B Environ.*, 90: 380–388.
- Bressan, M., Liberatore, L., D'alessandro, N., Tonucci, L., Belli, C., Ranalli, G. 2004. Improved Combined Chemical and Biological Treatments of Olive Oil Mill Wastewaters. *J. Agric. Food. Chem.*, 52(5): 1228-1233.
- Cabrera, F., Lopez, R., Martinez-Bordiu, A., Dupuy de Lome, E., Murillo, J.M. 1996. Land treatment of olive mill wastewater. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 38: 215–225.
- Caffaz, S., Caretti, C., Morelli, M., Lubello, C., Azzari, E. 2007. Olive mill wastewater biological treatment by fungi biomass. *Water Sci. Technol.*, 55(10): 89-97.
- Calban, T., Colak, S., Yeşilyurt, M. 2006. Statistical modeling of Chevreul's salt recovery from leach solutions containing copper. *Chem. Eng. Process.*, 45: 168-174.
- Chiavola, A., Farabegoli, G., Antonetti, F. 2014. Biological treatment of olive mill wastewater in a sequencing batch reactor. *Biochem. Eng. J.*, 85: 71–78.
- Cihanoğlu, A., Gündüz, G., Dükkancı, M. 2015. Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites. *Appl. Catal. B Environ.*, 165: 687–699.
- Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R., Mota, M. 2011. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pretreatments. *J. Environ. Manage.*, 92: 749-755.
- Çam, M. 2015. Heterojen Fenton Prosesi ile Sentetik Atıksudan Reactive Yellow 15 Boyar Madde Gideriminin Parametrik ve İstatistiksel İncelenmesi. Yüksek Lisans

- Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 117 s.
- Dalis, D., Anagnostidis, K., Lopez, A., Letsiou I., Hartmann, L. 1996. Anaerobic digestion of total raw olive-oil wastewater in a two-stage pilot-plant (up-flow and fixed-bed bioreactors). *Bioresour. Technol.*, 57(3): 237-243.
- Design Expert. 2011. Version 8.0.7.1.Stat-Ease, inc., MN, USA.
- De Sena, R.F., Moreira, R.F.P.M., José, H.J. 2008. Comparison of coagulants and coagulation aids for treatment of meat processing wastewater by column flotation. *Bioresour. Technol.*, 99: 8221-8225.
- Di Serio, M.G., Lanza, B., Mucciarella, M.R., Russi, F., Iannucci, E., Marfisi, P., Madeo, A. 2008. Effects of olive mill wastewater spreading on the physicochemical and microbiological characteristics of soil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 62: 403–407.
- Duesterberg, C.K., Mylon, S.E., Waite, T.D. 2008. pH Effects on Iron-Catalyzed Oxidation using Fenton's Reagent. *Environ. Sci. Technol.* 42: 8522–8527.
- Dükkancı, M., Gündüz, G., Yılmaz, S., Prihod'ko, R.V. 2010. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *J. Hazard. Mater.*, 181: 343–50.
- Dükkancı, M., Vinatoru, M., Mason, T.J. 2014. The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: effects of Fenton type reagents and UV light. *Ultrason. Sonochem.*, 21: 846–53.
- Eisenhauer, H.R. 1964. Oxidation of phenolic wastes. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 36: 1116–1128.
- Ekici, P. 2010. Farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle zeytinyağı karasuyunun arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- El-Gohary, F.A., Badawy, M.I., El-Khateeb, M.A., El-Kalliny, A.S. 2009. Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *J. Hazard. Mater.*, 162: 1536-1541.
- Elmolla, E., Chaudhuri, M. 2009. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 170: 666–672.
- Emery, R.J., Papad Aki, M., Mantzavinos, D. 2003. Sonochemical degradation of phenolic pollutants in aqueous solutions. *Environ. Technol.*, 24: 1491-1500.
- Emilio, C.A., Jardim, W.F., Litter MI, Mansilla HD. 2002. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT): Comparison with solar

- photo-Fenton treatment. *J Photochem. Photobiol. A Chem.*, 151: 121–127.
- Entezari, M.H., Nazary, S.H., Haddad Khodaparast, M.H. 2003. The Direct Effect of Ultrasound on the Extraction of Date Syrup and Its Microorganisms. *Ultrason. Sonochem.*, 11(6): 379-384.
- Erdem, S., Yarımtepe, C.C., Öz, N.A. 2015. Zeytin Karasuyunun Arıtım Yöntemleri. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 81-110.
- Ergüder, A.T.H., Güven, E., Demirer, G.N. 2000. Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochem.*, 36: 243– 248.
- Ergül, F.E., Sargın, S., Öngen, G., Sukan, F.V. 2009. Dephenolisation of olive mill wastewater using adapted *Trametes versicolor*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 63(1): 1-6.
- Fadil, K., Chahlaoui, A., Ouahbi, A., Zaid, A., Borja R. 2003. Aerobic biodegradation and detoxication of wastewaters from the olive oil industry. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 51: 37-4.
- Fenton, H.J.H. 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc., Trans.*, 65: 899-911.
- Frontistis, Z., Mantzavinos, D. 2012. Sonodegradation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in environmentally relevant matrices: Laboratory-scale kinetic studies. *Ultrason. Sonochem.*, 19: 77–84.
- Gannoun, H., Omri, I., Chouari, R., Khelifi, E., Keskes, S., Godon, J., Hamdi, M., Sghir, A., Bouallagui, H. 2016. Microbial community structure associated with the high loading anaerobic KOligestion of olive mill and abattoir wastewaters. *Bioresour. Technol.*, 201: 337–346.
- Garcia, C.A., Hodaifa, G. 2017. Real olive oil mill wastewater treatment by photo-Fenton system using artificial ultraviolet light lamps. *J. Clean. Prod.*, 162: 743-753.
- Gemicioğlu, Y. 2016. Türkiye’de Zeytinyağı Üretiminde Kullanılan Yöntemler ve Makine Sistemlerinin Varlığı. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, 51 s.
- Gianico, A., Braguglia, C.M., Mescia, D., Mininni, G. 2013. Ultrasonic and thermal pretreatments to enhance the anaerobic. *Bioresour. Technol.*, 147: 623–626.
- Goel, M., Hongqiang, H., Mujumdar, A.S., Ray, M.B. 2004. Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds-a comparative study, *Water Res.*, 38: 4247–4261.
- Gogate, P. 2007. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using

- hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward. *Science Direct*, 15: 1-15.
- Gonzalez-Garcia, J., Saez, V., Tudela, I., Diez-Garcia, M.I., Deseada Esclapez, M., Louisnard, O. 2010. Sonochemical treatment of water polluted by chlorinated organocompounds. A review., *Water*, 2: 28–74.
- Hamdi, M. 1991. Effects of agitation and pretreatment on the batch anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Bioresour. Technol.*, 36: 173-178.
- Hanafi, F., Belaoufi, A., Mountadar, M., Assobhei, O. 2011. Augmentation of biodegradability of olive mill wastewater by electrochemical pretreatment: effect on phytotoxicity and operating cost. *J. Hazard. Mater.*, 190: 94–99.
- Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J.M., Rodriguez-Vives, S., Martinez-Ferez, A. 2013. Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. *Chem. Eng. J.*, 220: 117–124.
- Hong, Q., Hardcastle, J.L., McKeown, R.A.J., Marken, F., Compton, R.G. 1999. The 20 kHz sonochemical degradation of trace cyanide and dye stuffs in aqueous media. *New J. Chem.*, 23: 845-849.
- Huang R., Fang Z., Yan X., Cheng W. 2012. Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol A by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles under neutral condition. *Chem. Eng. J.*, 197: 242–249.
- 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-Kassinou, D. 2017. Treatment efficiency and economic feasibility of biological oxidation, membrane filtration and separation processes, and advanced oxidation for the purification and valorization of olive mill wastewater. *Water Res.*, 114: 1-13.
- IOC. 2018. International Olive Oil Council. Erişim Adresi: <http://www.internationaloliveoil.org/>. [Son Erişim Tarihi: 01/05/2019].
- ISO 6060. 1986. Water quality-determination of the chemical oxygen demand. International Standards Organization. Switzerland.
- ISO 8192. 2007. ISO 8192 Water Quality- Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge for carbonaceous and ammonium oxidation. International Organization for Standardization.
- Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N., Karvouni, G. 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresour. Technol.*, 61(2): 163-170.

- Ito, K., Jian, W., Nishijima, W., Baes, A.U., Shoto, E., Okada, M. 1998. Comparison of ozonation and AOPs combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents. *Water Sci. Technol.*, 38: 179–186.
- Ito, A., Takachi, T., Kitada, K., Aizawa, J., and Umita, T. 2001. Characteristics of arsenic elution from sewage sludge. *Appl. Organomet. Chem.*, 15: 266-270.
- İnan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H., Karpuzcu M. 2004. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Sep. Purif. Technol.*, 36: 23–31.
- Jih-Gaw, L., Ying-Shih, M. 2000. Oxidation of 2-chlorophenol in water by ultrasound/Fenton method. *J. Environ. Eng.*, 126:130–137.
- Kang, Y.W., Hwang, K.Y. 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.*, 34: 2786–2790.
- Kapellakis, I.E., Tsagarakis, K.P., Crowther, J.C. 2008. Olive oil history, production and by-product management. *Rev. Environ. Sci. Bio.*, 7: 1–26.
- Kaplan, F. 2007. Zeytin Kara Suyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin, Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak, Elektrofenton Yöntemi ile Parçalanmaları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 80 s.
- Karakaya, A. 2011. Zeytinyağı fabrikası sıvı atığının rhodotorula glutinis ve debaryomyces hansenii mayaları ile biyoarıtımının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü.
- Kasapoğlu, Ö.A. 2007. Talaşlı İmalatta Bir Kalite Karakteristiğinin Modellenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 191 s.
- Katip, A. 2018. Arıtılmış Atıksuların Yeniden Kullanım Alanlarının Değerlendirilmesi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(2): 541-557.
- Kavitha, V., Palanivelu, K. 2005. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Res.* 39: 3062–3072.
- Kestioğlu, K., Yonar, T., Azbar, N. 2005. Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochem.*, 40: 2409–2416.
- Khataee, P., Gholami, B., Vahid, S.W., Joo. 2016. Heterogeneous sono-Fenton process using pyrite nanorods prepared by non-thermal plasma for degradation of an anthraquinone dye. *Ultrason. Sonochem.*, 32: 357–370.
- Khoufi, S., Aouissaoui, H., Penninckx, M., Sayadi, S. 2004. Application of electro-fenton oxidation for the detoxification of olive mill wastewater phenolic compounds. *Water Sci. Technol.*, 49: 97-102.

- Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S. 2009. Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse. *Chem. Eng. Process.*, 48: 643–650.
- Kılıç, M.Y., Kaya, G., Kestioğlu, K. 2009. Kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri ile zeytin karasuyunun arıtımına yönelik bir envanter çalışması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14(2): 183-198.
- Kılıç, M., Yonar, T., Kestioglu, K. 2013. Pilot-scale treatment of olive oil mill wastewater by physicochemical and advanced oxidation processes. *Environ. Technol.*, 34 (12): 1521-1531.
- Kiril, B.M., Kestioğlu, K., Yalılı M.K. 2008. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtma Sonrası Evsel Atıksularla Birlikte Arıtılabilirliğinin Respirometrik Yöntemle Araştırılması. *Ekoloji*, 17, 66: 39-46.
- Kitiş, M., Yiğit, N.Ö. 2009. Su ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri- Arıtılmış Atıksuların Geri Kullanımı Ders Notu, Isparta, 29 s.
- Kotronarou, A., Mills, G., Hoffman, M. R. 1991. Ultrasonic Irradiation of p-Nitrophenol in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.*, 95: 3630-3638.
- Kuan, C.C., Chang, S.Y., Schroeder, S.L.M. 2015. Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: homogeneous or heterogeneous. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54(33): 8122–8129.
- Kusic, H., Bozic, A.L., Koprivanac, N. 2006. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization. *Dyes Pigments*, 74: 380-387.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J. 1999. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fentons reagent. *Water Res.*, 33: 2110–2118.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93: 671-698.
- Liang, J., Komarov, S., Hayashi, N., Kasai, E. 2007. Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of Fenton-like reagents. *Ultrason. Sonochem.*, 14: 201–207.
- Lin, S.H., Lo, C.C. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.*, 31: 2050–2056.
- Lin, S.H., Lin, C.M., Leu, H.G. 1999. Operating characteristics and kinetics studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Res.*, 33: 1735–1741.
- Lucas, M.S., Peres, J.A. 2009. Removal of COD from olive millwastewater by Fenton's reagent: kinetic study. *J. Hazard.Mater.*, 168: 1253–1259.

- Lucas, M.S., Peres, J.A., Puma, G.L. 2010. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Sep. Purif. Technol.*, 72: 235-241.
- Lucas, M.S., Beltran-Heredia, J., Sanchez-Martin, J., Garcia, J., Peres, J.A. 2013. Treatment of high strength olive mill wastewater by Fenton's reagent and aerobic biological process. *J. Environ. Sci. Health., Part A*, 48: 954-962.
- Ma, Y.S., Huang, S.T., Lin, J.G. 2000. Degradation of 4-nitro phenol using the Fenton process. *Water Sci. Technol.*, 42: 155-160.
- Ma, Y. 2012. Short review: Current trends and future challenges in the application of sono-Fenton oxidation for wastewater treatment. *Sustain. Environ. Res.*, 271-278.
- Martinez-Garcia, G., Johnson, A.C., Bachmann, R.T., Williams, C.J., Burgoyne, A., Edyvean R.G.J. 2008. Anaerobic treatment of olive mill wastewater and piggery effluents fermented with *Candida tropicalis*. *J. Hazard. Mater.*, 164: 1398-1405.
- Martins, R.C., Quinta-Ferreira, R.M. 2011. Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: Comparative studies. *Chem. Eng. Sci.*, 66: 3243-3250.
- Mason, T. J.; Lorimer, J. P. 1988. In *Sonochemistry*; Kem, T. L., Ed.; Ellis Horwood Limited: John Wiley & Sons: New York, Chapter 7.
- Mason, R.L., Gunst, R.F., Hess, J.J. 2003. *Statistical Design and Analysis of Experiments with Applications to Engineering and Science*, John Wiley and Sons Inc., Hoboken, NJ.
- Mert, B.K., Yonar, T., Kiliç, M.Y., Kestioglu, K. 2010. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *J. Hazard. Mater.*, 174: 122-128.
- Mesquita, I., Matos, L.C., Duarte, F.M., Maldonado-Hódar, F.J., Mendes, A., Madeira L.M. 2012. *J. Hazard. Mater.*, 237-238: 30-37.
- Michailides, M., Panagopoulos, P., Akrotos, C.S., Tekerlekopoulou, A.G., Vayenas, D.V., 2011. A full-scale system for aerobicbiological treatment of olive mill wastewater. *J. Chem.Technol. Biotechnol.*, 86: 888-892.
- Misik, V., Miyoshi, N., Riesz, P. 1995. An EPR spin trapping study of the sonolysis of H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O mixtures probing the temperatures of cavitation regions. *J. Phys. Chem.*, 99: 3605-361.
- Mizuno, T., Tsuno, H., Yamada, H., Takeshima, D. 2008. Removal Characteristics of Organic Pollutants in Sewage Treatment by a Pre- Coagulation, Ozonation and



- Ozone/Hydrogen Peroxide Process. *Ozone Sci. Eng.*, 30: 263-274.
- Mohapatra, S., Pradhan, N., Mohanty, S., Sukla, L.B. 2009. Recovery of nickel from lateritic nickel ore using *Aspergillus niger* and optimization of parameters. *Miner. Eng.*, 22: 311-313.
- Myers, R.H, Montgomery, D.C. 1995. Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 2. Baskı, John Wiley and Sons, New York, NY.
- Nagarnaik, P.M., Boulanger, B. 2011. Advanced oxidation of alkylphenol ethoxylates in aqueous systems. *Chemosphere*, 85: 854-860.
- Navalon, S., Alvaro, M., Garcia H. 2010. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl. Catal. B Environ.*, 99: 1–26.
- Neppolian, B., Jung, H., Choi, H., Lee, J.H., Kang, J.-W. 2002. Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled Fenton process and persulphate ion. *Water Res.*, 36: 4699–4708.
- Neppolian, B., Park, J.S., Choi, H. 2004. Effect of Fenton-like oxidation on enhanced oxidative degradation of para-chlorobenzoic acid by ultrasonic irradiation. *Ultrason. Sonochem.*, 11: 273–279.
- Neyens, E., Baeyens, J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98: 33-50.
- Nieto, L.M., Hodaifa, G., Rodriguez, S., Gimenez, J.A., Ochando, J. 2011. Degradation of organic matter in olive oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. *Chem. Eng. J.*, 173(2): 503-510.
- Nogueira, V., Lopes, I., Freitas, A.C., Rocha-Santos, T.A.P., Gonçalves, F., Duarte, A.C., Pereira, R. 2015. Biological treatment with fungi of olive mill wastewater pre-treated by photocatalytic oxidation with nanomaterials. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 115: 234–242.
- Obied, H.K., Allen, M.S., Bedgood, D.R., Jr., Prenzler, P.D., Robards, K. 2005. Investigation of Australian olive mill waste for recovery of biophenols. *J. Agric. Food. Chem.*, 53: 9911-9920.
- Ochando-Pulido, J.M., Pimentel-Moral, S., Verardo, V., Martinez-Ferez, A. 2017. A focus on advanced physico-chemical processes for olive mill wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, 179: 161–174.
- Oktav, E., Şengül, F. 2003. Zeytinyağı üretimi atıksularının distilasyon yöntemiyle arıtımı. *SKKD*, 13(3): 8-17.

- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A. 2011. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. *Sci. Total Environ.*, 409: 4141–4166.
- Öz, N., Uzun, A. 2015. Ultrasound pretreatment for enhanced biogas production from olive mill wastewater. *Ultrason. Sonochem.*, 22: 565-572.
- Öztürk, İ., Çallı, B., Arıkan, O., Altınbaş, M. 2015. Atıksu Arıtma Çamurlarının İşlenmesi ve Bertarafı (El Kitabı), Ankara, 48 s.
- Palas, B., Ersöz, G., Atalay, S. 2017. Çevre dostu atıksu arıtımı yöntemleri ile mikrokirletici giderimi kinetiğinin incelenmesi: LaFeO<sub>3</sub> perovskit tipi katalizör varlığında metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonu. *J. Facult. Eng. and Architect. Gazi University*, 32:1181-1191.
- Papaphilippou, P.C., Yiannapas, C., Politi, M., Daskalaki, V.M., Michael, C., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinos, D. 2013. Sequential coagulation–flocculation, solvent extraction and photo-Fenton oxidation for the valorization and treatment of olive mill effluent. *Chem. Eng. J.*, 224: 82–88.
- Papoutsakis, S., Miralles-Cuevas, S., Gondrexon, N., Baup, S., Malato, S., Pulgarin, C. 2015. Coupling between high-frequency ultrasound and solar photo-Fenton at pilot scale for the treatment of organic contaminants: an initial approach. *Ultrason. Sonochem.*, 22: 527–34.
- Paredes, C., Ceggara, J., Roing, A., Sanchez-Monedero, M.A., Bernal, M.P. 1999. Characterization of olive mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes. *Bioresour. Technol.*, 67: 111–115.
- Pariante, M.I., Molina, R., Melero, J.A., Botas, J.A., Martínez, F. 2015. Intensified-Fenton process for the treatment of phenol aqueous solutions. *Water Sci Technol.*, 71(3): 359–65.
- Parsons, S. 2004. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London.
- Perez, M., Torrades, F., Garcia-Hortal, J.A., Domenech, X., Perel, J. 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and photo fenton conditions. *Appl. Catal., B*, 36: 63-74.
- Pignatello, J.J. 1992. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 944-951.
- Pisarenko, A.N., Stanford, B.D., Yan, D., Gerrity, D., Snyder, S.A. 2012. Effects of ozone and ozone/peroxide on trace organic contaminants and NDMA in drinking water

- and water reuse applications. *Water Res.*, 46: 316-326.
- Queirós, S., Morais, V., Rodrigues, C.S.D., Maldonado-Hódar, F.J., Madeira, L.M. 2015. Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor. *Sep. Purif. Technol.*, 141: 235–245.
- Quesada-Peñate, I., Julcour-Lebigue, C., Jáuregui-Haza, U.J., Wilhelm, A.M., Delmas, H. 2009. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 16: 610–616.
- Rahman, M.F., Yanful, E.K., Jasim, S.Y., Bragg, L.M., Servos, M.R., Ndongue, S., Borikar, D. 2010. Advanced Oxidation Treatment of Drinking Water: Part I. Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Endocrine- Disrupting Compounds from Lake Huron Water. *Ozone Sci. Eng.*, 32: 217-229.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Frades, J. 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J. Agric. Food. Chem.*, 49: 1873-1880.
- Roig, A., Cayuela, M.L., Sanchez Monedero, M.A. 2006. An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Manage.*, 26: 960–969.
- Safarzadeh-Amiri, Bolton J.R., Cater S.R. 1997. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Res.*, 31:787–798.
- Saghafinia, M.S., Emadian, S.M., Vossoughi, M. 2011. Performances Evaluation of Photo-Fenton Process and Sonolysis for the Treatment of Penicillin G Formulation Effluent. *Procedia Environ. Sci.*, 8: 202–208.
- Sedlak, D.L., Andren, A.W. 1991. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 777-783.
- Segura, Y., Molina, R., Martinez, F., Melero, J.A. 2009. Integrated heterogeneous sono-photo Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.*, 16: 417–424.
- Segura, Y., Martínez, F., Melero, J.A., Fierro, J.L.G. 2015. Zero valent iron (ZVI) mediated Fenton degradation of industrial wastewater: Treatment performance and characterization of final composites. *Chem. Eng. J.*, 269: 298–305.
- Sellers R.M. 1990. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate. *Analyst*, 105:950–954
- Sen, N., Bektas, N., Tekbas, M., Yatmaz, H.C. 2013. Investigation of Total Organic Carbon (TOC) Removal in Domestic Wastewater by Photo-Fenton Process. *Ekoloji*, 22(88): 58-64.
- Serpone, N.R., Terzan, P., Colarusso, P., Minerco, C., Pelizzetti, E., Hidaka, H. 1992.

- Sonochemical oxidation of phenol and three of its intermediate products in aqueous media: catechol, hydroquinone, and benzoquinone, kinetic and mechanistic aspects. *Res. Chem. Intermed.*, 18: 183–202.
- Serra, A., Brillas, E., Domènech, X., Peral, J. 2011. Treatment of biorecalcitrant  $\alpha$ -methylphenylglycine aqueous solutions with a solar photo-Fenton-aerobic biological coupling: Biodegradability and environmental impact assessment. *Chem. Eng. J.*, 172: 654-664.
- Sert, N.D. 2006. İlaç Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 81 s.
- Siciliano, A., Stillitano, M.A., De Rosa, S. 2016. Biogas production from wet olive mill wastes pretreated with hydrogen peroxide in alkaline conditions. *Renew. Energy*, 85: 903-916.
- Siddique, M., Farooq, R., Price, G.J. 2014. Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19, *Ultrason. Sonochem.*, 21: 1206–12.
- Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A., Malato, S. 2009. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Res.*, 43: 661-668.
- SKKY, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31.12.2004 Tarih ve 25687 Sayılı Resmi Gazete.
- Snell, D.F., Hilton, C.L. 1968. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Interscience Publishers New York.
- Sponza, D., Oztekin, R. 2013. Treatment of the Olive Mill Industry Wastewater with Ultrasound and Some Nano-Sized Metal Oxides. *Chem. Eng. Process.*, 4-2: 1-9.
- Stoller, M., Bravi M. 2010. Critical flux analyses on differently pretreated olive vegetation wastewater streams: some case studies. *Desalination*, 250: 578-582.
- Suslick, K.S. 1988. Ultrasound its chemical, physical and biological effects. VCH Publ., Inc., Newyork.
- Tezcan Ün, U., Altay, U., Koparal, A.S., Ogutveren, U.B. 2008. Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. *Chem. Eng. J.*, 139: 445–452.
- Tezcan, H. 2010. Zeytinyağı atıksularının Fenton prosesi ile arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 99 s.
- TUIK, 2016. Türkiye İstatistik Kurumu. Bitkisel Üretim İstatistikleri. Erişim Adresi: <https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>. [Son Erişim Tarihi: 17/05/2019].

- Tunç, M.S., Ünlü, A. 2015. Zeytinyağı Üretim Atıksularının Özellikleri, Çevresel Etkileri ve Arıtım Teknolojileri. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Cilt 4(2): 44-74.
- Turan, M.D., Altundoğan H.S., 2011. Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin (YYY) Kullanımı. *Madencilik*, 50: 11-23.
- Turan, M.D., Arslanoğlu, H., Altundoğan, H.S. 2015. Optimization of the leaching conditions of chalcopyrite concentrates using ammonium persulfate in an autoclave system. *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.*, 50: 49-55.
- Tünay, O., Erdem, E., Kabdaşlı, I., Ölmez, T. 2008. Advanced treatment by chemical oxidation of pulp and paper effluent from a plant manufacturing hardboard from waste paper. *Environ. Technol.*, 29: 1045-1051.
- Vassilakis, C., Pantidou, A., Psillakis, E., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D. 2004. Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability. *Water Res.*, 38: 3110-3118.
- Vaishnav, P., Kumar, A., Ameta, R., Punjabi, P.B., Ameta, S.C. 2014. Photo oxidative degradation of azure-B by sono-photo-Fenton and photo-Fenton reagents. *Arab. J. Chem.*, 7: 981-985.
- Velichkova, F., Julcour-Lebigue, C., Koumanova, B., Delmas, H. 2013. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles. *J. Environ. Chem. Eng.*, 1: 1214-1222.
- Vinodgopal, K., Peller, J.R. 2003. Hydroxyl radical-mediated advanced oxidation processes for textile dyes: A comparison of the radiolytic and sonolytic degradation of the monoazo dye Acid Orange 7. *Res. Chem. Intermediat.*, 29(3): 307-316.
- Wang, J., Sun, W., Zhang, Z., Zhang, X., Li, R., Ma, T., Zhang, P., Li, Y. 2007. Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of micron-sized and nano-sized rutile titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 272: 84-90.
- Wang, X.-J., Song, Y., Mai, J.-S. 2008. Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. *J. Hazard. Mater.*, 160: 344-348.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P. 2016. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4(1): 762-787
- Xu, B., Gao, N., Cheng, H., Xia, S., Rui, M., Zhao, D. 2009. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J. Hazard. Mater.*, 162: 954-959.

- Yoon, I.-H., Yoo, G., Hong, H.-J., Kim, J., Kim, M.G., Choi, W.-K., Yang, J.-W. 2016. Kinetic study for phenol degradation by ZVI-assisted Fenton reaction and related iron corrosion investigated by X-ray absorption spectroscopy. *Chemosphere.*, 145: 409–415.
- Zazo, J.A., Rey, A., Casas, J.A., Bahamonde, A., Rodríguez, J.J. 2011. *Appl. Catal. A*, 402: 146–155.
- Zhang, H., Zhang, D., Zhou, J. 2006. Removal of KOI from landfill leachate by electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.*, 135: 106–111.
- Zhang, Y., Pagilla, K. 2010. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. *Desalination*, 263: 36-44.
- Zhang, Z., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zang, Z., Zang, L., Fernandez, Y., and Menendez, J.A. 2010. Leaching zinc from spent catalyst: Process optimization using response surface methodology. *J. Hazard. Mater.*, 176: 1113-1117.

## ÖZGEÇMİŞ

**Emine Selinay SARICA**

**emineselinay@hotmail.com**



## ÖĞRENİM BİLGİLERİ

<b>Yüksek Lisans</b> <b>2017-2019</b>	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya
<b>Lisans</b> <b>2013-2017</b>	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya

## ESERLER

### **Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler**

1- Sarıca E.S., Ciggin A.S. (2019). Effect of ultrasound on the treatment of olive mill wastewaters. 10. International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries (AGRO 2019).