



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



ZEYTİN KARASUYUNUN
ARITILABİLİRLİĞİ

Ferda IŞIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalını

Temmuz-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Ferda IŞIK(TARTAR) tarafından hazırlanan “Zeytin Karasuyunun Arıtılabilirliği ” adlı tez çalışması 01/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof.Dr. H. Kurtuluş ÖZCAN

Danışman

Doç.Dr. Esra YEL

Üye

Dr.Öğr.Üy. Merve SOĞANCIOĞLU

İmza

K.Özcan

Esra Yel

Merve Soğancioğlu

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hakan KARABÖRK
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this seminar document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Ferda IŞIK

10.07.2019



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEYTİN KARASUYUNUN ARITILABİLİRLİĞİ

FERDA IŞIK

Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Esra YEL

2019,71 Sayfa

Jüri

Doç.Dr. Esra YEL (Danışman)
Dr.Öğr.Üy.Merve SOĞANCIOĞLU
Prof.Dr. H.Kurtuluş ÖZCAN

Zeytinyağı üretimi sırasında oluşan zeytin karasuyu, Akdeniz ülkelerinde başlıca çevresel sorunlardan biridir. Uzun yıllardır zeytin işleyen ve zeytinyağı üreten tesislerden kaynaklı atıkların değerlendirilmesine ve/veya çevresel zararlarının önlenmesine yönelik ulusal ve uluslararası çalışmalar sürdürülmektedir. Bu çalışmada zeytinyağı üretiminden kaynaklanan karasuyun fizikokimyasal arıtılabilirliğini optimize eden akım şeması oluşturulmuş ve performansı ortaya konmuştur. Zeytin karasuyundan ilk aşamada ön çöktürme ile çökebilen katı maddeler uzaklaştırılırken aynı zamanda gazete kağıdından elde edilen adsorban madde ile yağ-gres içeriği yüzeyden toplanmıştır. Ön arıtım çıkış suyuna koagülasyon-flokülasyon-çöktürme prosesleri uygulandığında 4000 mg/L alum dozu optimum doz olarak belirlenmiş ancak oluşan çamurda çökme problemi gözlenmiştir. Sonifikasyon ön işlemi(90 W t=3 dk) ve yardımcı koagülan madde(pirininin pirolizinden elde edilen çar) ilavesiyle tamamlanan akım şeması uygulandığında oluşan çamurun iyi çökeldiği ve daha verimli arıtım sağlandığı gözlemlenmiştir. Başlangıç KOİ, BOİ, TKN, AKM, Cu, Organik madde ve Mn içerikleri sırasıyla 107200,43570,9700,8773,4677,6500,4190 mg/L olan atıksuyun arıtım çıkış suyunda KOİ %59,7, BOİ %57,1 TKN %93,5 AKM %68,3, Cu %55,1 Organik Madde %52,3, Mn %48,7 giderilmiştir. Atıksuda eser miktarda bulunan diğer kirleticilerde de arıtım sağlanmıştır. Zeytin karasuyunun arıtım süreci öncesinde ve sonrasında yapısında bulunan organik bileşikler tanımlanmıştır. Bu organik bileşiklerin farklı endüstrilerde hammadde ve katkı maddesi olarak kullanıldığı görülmüştür. Madde geri kazanımı yapılabiliği açısından zengin içeriğe sahip karasudan arıtım öncesinde bu organik bileşiklerin kazanılması karasuyun kirlilik seviyesinin düşürülmesine de yardım edecektir. Bunun yanında arıtım sonrasında da geri kazanım yapılabilecek bileşime sahiptir. Geri kazanım teknikleri ve optimizasyonu ile arıtma çamuru karakterizasyonu ile madde geri kazanımı bu çalışmanın devamında önerilen çalışmalardır.

Anahtar kelimeler: Arıtılabilirlik, Flokülasyon, Koagülasyon, Sonifikasyon, Zeytin karasuyu

ABSTRACT

MASTER OF SCIENCE THESIS

TREATABILITY OF OLIVE MILL WASTEWATER

FERDA IŞIK

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Esra YEL

2019,71 Pages

**Jury
Assoc.Prof.Dr. Esra YEL
Asst.Prof.Dr.Merve SOĞANCIOĞLU
Prof.Dr. H.Kurtuluş OĞZCAN**

Olive water produced during olive oil production is one of the main environmental problems in Mediterranean countries. National and international studies are ongoing for the evaluation of wastes originating from olive processing and olive oil producing plants for many years and / or prevention of environmental damages. In this study, a flowchart which optimizes the physicochemical treatability of the wastewater originating from olive oil production has been created and its performance has been demonstrated. In the first stage, the solid materials which can be precipitated by pre-precipitation were removed from the olive water, while the oil-grease content was collected by the adsorbent material obtained from the newspaper. When the coagulation-flocculation-precipitation processes were applied to the pretreatment effluent, the dose of 4000 mg / L alum was determined as the optimum dose, but the sludge settling problem was observed. When the flow chart completed by sonification pretreatment (90 W t = 3 min) and the addition of auxiliary coagulant (cz obtained from pyrolysis of pyrina), the sludge formed was well settled and more efficient treatment was observed. Initially COD, BOD, TKN, TSS, Cu, Organic matter and Mn content of 107200, 43570, 9700, 8773, 4677, 6500, 4190 mg/L were removed as COD 59.7%, BOD 57.1% TKN 93.5% TSS 68.3%, Cu 55.1% Organic Matter 52.3%, Mn 48.7% in wastewater treatment effluent. Other trace pollutants in wastewater were also treated. Organic compounds found in the structure of olive water before and after the treatment process were identified. It has been indicated that these organic compounds are being used as raw materials and additives in different industries. The recovery of these organic compounds prior to purification from land which is rich in content recovery feasibility will also help to reduce the pollution level of wastewater. It also has a composition that can be recovered after treatment. Recycling techniques and optimization and treatment of sludge characterization and material recovery are recommended following this study.

Keywords: Coagulation, Flocculation, Olive wastewater, Sonification, Treatability

ÖNSÖZ

Zeytin Karasuyu Arıtılabilirliği' isimli tez çalışmam boyunca her konuda bilgi ve destek veren danışmanım Doç. Dr. Esra YEL ve Arş Grv. Gamze DİNÇ'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamın deneysel aşamasında maddi ve manevi katkılarından dolayı Zeytin karasuyu temin ettiğimiz fabrika müdürü Sayın Muhammed GÖK'e ve tüm idari ve teknik personeline sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın deneysel aşamasında maddi ve manevi katkılarından dolayı çalışmakta bulunduğum ENVIROLAB Laboratuvar müdürü Sayın Mustafa NUZUMLA'ya ve tüm idari ve teknik personel çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında maddi ve manevi her konuda destek veren sevgili eşime, anneme, babama ve kardeşlerime teşekkürü bir borç bilirim.

Ferda IŞIK
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Zeytin.....	1
1.2. Dünyada Ve Türkiye’de Zeytin Üretimi	2
1.3. Zeytinyağı Üretimi	3
1.4 Zeytinyağı Üretimi Atıkları	5
1.4.1 Zeytinkarasuyu	5
1.4.2 Pirina	7
1.5 Çalışmanın Amacı	8
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	10
2.1. Zeytin Karasuyu Fiziksel Arıtımı	10
2.1.1. Zeytin Karasuyu Adsorpsiyon İle Arıtımı	11
2.2. Zeytin Karasuyu Kimyasal Arıtımı	12
2.3.Zeytin Karasuyu İleri Arıtımı	13
2.4.Ardışık Arıtım Prosesleri	14
2.5. Sonifikasyon	15
2.6. Pirinanın Pirolizi	17
3.MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1.Zeytin Karasuyu ve Karakterizasyonu	18
3.2.Zeytin Karasuyu Fiziksel Ön işleme	18
3.2.1.Atık Gazete Kâğıdından Elde Edilen Adsorban ile Ön Arıtım Sonrası Arıtılabilirlik Çalışmaları	19
3.3.Zeytin Karasuyunun Arıtılabilirlik Denemeleri	20
3.3.1.Koagülant Doz Denemeleri	20
3.3.2.pH optimizasyonu	22
3.3.3.Sonifikasyon Ön İşlemi	23
3.3.4.Yardımcı flokülant denemeleri	24
3.4. Analiz Yöntemleri	25
3.4.1 pH tayini	25
3.4.2. Bulanıklık Tayini	25
3.4.3. KOİ tayini	25
3.4.4. Yağ-Gres tayini	26
3.4.5. Askıda Katı Madde (AKM) Tayini	27
3.4.6. BOİ Tayini	28
3.4.7. Toplam Kjeldahl Azotu(TKN) tayini	29
3.4.8. Fenol Tayini	30
3.4.9. Organik Madde Tayini	31
3.4.10. ICP-OES ile Ağır metal ve Mineral Tayini	32
3.4.11. GC-MS ile Organik Bileşen Tayini	33
3.4.12 GC-FID Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) tayini	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	36
4.1. Zeytin Karasuyunun Karakteristiği	36

4.2. Zeytin Karasuyunun Alum ve FeCl ₃ ile Arıtılabilirliği	37
4.3. Alum ile koagülasyonda optimum pH seçimi	41
4.4. Sonifikasyon Ön İşlemi ile Arıtım	41
4.5. Yardımcı koagülant olarak piroliz çarının etkileri	43
4.6. Zeytin Karasuyunun Organik Bileşenleri	48
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
6.KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$: Alüminyum sülfat
 Ag_2SO_4 : Gümüş Sülfat
B : Bor
Ca : Kalsiyum
Cu : Bakır
 $Ca(OH)_2$: Kalsiyum Hidroksit
 $CaCl_2$: Kalsiyum Klorür
Fe : Demir
 $FeCl_3$: Demir(III)klorür
 $FeSO_4$: Demir(II) sülfat
 Fe^{+2} : Demir +2 değerlikli
 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$: Demir(III) Klorür Hekzahidrat
HCl : Hidroklorik Asit
 H_2SO_4 : Sülfürik asit
 H_2O_2 : Hidrojen Peroksit
 $HgSO_4$: Civa sülfat
 H_3BO_3 : Borik Asit
K : Potasyum
 K_2CO_3 : Potasyum Karbonat
 $KMnO_4$: Potasyum Permanganat
 $K_2Cr_2O_7$: Potasyum Dikromat
KCl : Potasyum Klorür
KOH : Potasyum Hidroksit
 KH_2PO_4 : Mono Potasyum Fosfat
 K_2HPO_4 : Dipotasyum Fosfat
 K_2SO_4 : Potasyum Sülfat
 $K_3Fe(CN)_6$: Potasyum ferrik siyanür
M : Molarite
Mg : Magnezyum
Mn : Mangan
 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$: Magnezyum Sülfat Heptahidrat
N : Azot
Na : Sodyum
NaOH : Sodyum Hidroksit
 $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$: Sodyum Monohidrojen Fosfat Heptahidrat
 NH_4Cl : Amonyum Klorür
 $Na_2S_2O_3$: Sodyum Tiyosülfat pentahidrat
 NH_4OH : Amonyum Hidroksit
 Na_2SO_4 : Sodyum Sülfat
 Na_2CO_3 : Sodyum karbonat
 O_3 : Ozon
P : Fosfor
Pb : Kurşun
Ti : Titanyum
Zn : Çinko
 $ZnCl_2$: Çinko Klorür

W : Watt
° : Derece
% : Yüzde

Kısaltmalar

AKM : Askıda katı madde
BOİ : Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ₅ : 5 günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı
dk : Dakika
DAS : Demir Amonyum Sülfat
FAOSTAT : Food and agriculture organization of the United Nations
g : Gram
GC-MS : Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi
GC-FID : Gaz Kromatografisi - Alev İyonizasyon Dedektörü
ICP-OES : İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
İOP : İleri oksidasyon prosesi
kg : Kilogram
KOİ : Kimyasal oksijen ihtiyacı
L : Litre
mg : miligram
MF : Mikrofiltrasyon
nm : Nanometre
NF : Nanofiltrasyon
RO : Ters osmoz
rpm : Dakikadaki devir sayısı
sa : Saat
SKKY : Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
TUIK : Türkiye İstatistik Kurumu
TOK : Toplam Organik Karbon
TÇKM : Toplam çökebilir katı madde
TKN : Toplam kjeldahl azotu
TPH : Toplam Hidrokarbonlar
UV : Ultraviyole
UF : Ultrafiltrasyon
µg : Mikrogram

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 1.1. Dünyada ve Türkiye’de 2009-2017 yılları zeytin ekili hasat alanı
Şekil 1.2. Dünyada ve Türkiye’de 2009-2017 yılları zeytin üretim miktarı
Şekil 1.3. Türkiye’de 2009-2018 yılları yağlık zeytin üretim alanı ve zeytinyağı üretimi
Şekil 1.4. Zeytinyağı üretimi akım şeması
Şekil 3.1. Atık gazete kâğıdından elde edilen adsorban
Şekil 3.2. Atıksu numunesinin adsorban madde ile karıştırıldıktan sonra çöken çamur miktarı ile adsorban madde olmadan çöken çamur miktarı
Şekil 3.3. Jar testi düzeneği
Şekil 3.4. Koagülasyon sonrası çökme gözlemlenemeyen numune
Şekil 3.5. Ultrasonik ses dalgaları veren Sonifikasyon cihazına yerleştirilmiş zeytin karasuyu numunesi
Şekil 3.6. Ham Pirina-Piroliz Cihazı ve elde edilen piroliz çarı
Şekil 3.7. Atıksu numunesinin RTW çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra faz ayrımı
Şekil 4.1. Ham atıksu numunesi ICP-OES ağır metal ve mineral değerleri
Şekil 4.2. (a) Alum dozu ile KOİ ve BOİ değişimi, (b) FeCl₃ dozu ile KOİ değişimi
Şekil 4.3. Alum dozu ile (a) TKN, Fenol, AKM ve Organik Madde, (b) Bulanıklık, Yağ-Gres ve TPH, (c) Mn, Mg, Cu, Fe ve K katyonları, (d) Ca, Zn, P, Na ve B katyonları değişimleri
Şekil 4.4. Zeytin karasuyunun alum ve FeCl₃ koagülasyonundan sonra görüntüsü
Şekil 4.5. 4000 mg/L alum dozunda pH ile KOİ değişimi
Şekil 4.6. Sonifikasyon Hızı ile KOİ değişimi
Şekil 4.7. Sonifikasyon süresi ile KOİ değişimi
Şekil 4.8. Yardımcı koagülant olarak çar eklenmesinin KOİ arıtım performansına etkileri
Şekil 4.9. Çar eklenerek yapılan arıtım çıkış suyu karakteristiği ve ham atıksu ile kıyaslaması
Çizelge 5.1. 4000 mg/L alum dozunda ve sonifikasyon ön işlem ve çar eklenmiş atıksuyun arıtılabilirlik prosesi sonucu arıtım verimleri

ÇİZELGE LİSTESİ

- Çizelge 1.1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristiği
Çizelge 1.2. Zeytinyağı üretiminde ortaya çıkan atıksuyun karakteristik özelliği
Çizelge 1.3. Zeytinyağı üretiminde ortaya çıkan atıksuyun karakteristik özelliği
Çizelge 1.4. Zeytinyağı Üretimi Alıcı Ortama Deşarj Standartları
Çizelge 1.5. Ham pirinanın temel karakteristik özelliği
Çizelge 2.1. Karasuyun kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerle arıtım prosesleri
Çizelge 2.2. Karasuyun ileri arıtıma yöntemleri , karasuyun karakteristik özellikleri ve verimi
Çizelge 2.3. Karasuyun Ön Arıtma ve İleri Arıtma Yöntemleriyle Arıtımı
Çizelge 3.1. Zeytin Karasuyu karakterizasyonunda kullanılan Analiz metotları
Çizelge 3.2. Koagülant olarak kullanılan bazı maddeler ve özellikleri
Çizelge 3.3. Jar test deneylerinde numunelerin karıştırma süresi ve hızı
Çizelge 4.1. Ham atıksu karakteristiği
Çizelge 4.2. Yardımcı koagülant olarak eklenen çarın KOİ ve çamur hacmi üzerine etkisi
Çizelge 4.3. Çar ile Yapılan Arıtım Sonucu Herbir Parametrenin Giderim Verimleri
Çizelge 4.4. Ham atıksuda ve arıtım sonrasında atıksu içeriğinde belirlenen organik bileşenler
Çizelge 4.5. Zeytin karasuyunda belirlenen organik bileşenlerin sınıflandırılması
Çizelge 4.6. Hexanoic Asitin gıda endüstrisinde kullanım alanları ve oranları
Çizelge 4.7. Alpha-Pinen gıda endüstrisinde kullanım alanları ve oranları

1. GİRİŞ

1.1.Zeytin

Sanayileşme, hızlı nüfus artışı, kentleşme, tüketim alışkanlıklarına bağlı gelişmeler, üretim yöntemlerinde meydana gelen değişimler, çevre kirliliğine sebep olan ve çoğalan atıklar tarımsal üretim alanlarını, tarımsal verimliliği ve oluşan biyoçeşitliliği etkilemektedir. İnsanların yaşam için gereksinim duyduğu besine doğrudan ulaşımı zorlaştırmaktadır. Dünyanın genelinde nüfus artışı ile doğru orantılı büyük bir gıda talebi oluşmaktadır. Özellikle de güvenilir gıda arayışında gıda güvenliği risk altındadır. Tarım alanlarının zaman içerisinde giderek azalmakta ve üretimin yok olmaktadır. Kentleşme, sanayileşme ve tarımsal arazilerin turizm amaçlı kullanılması ile çevreye yarattığı özellikle iklim farklılaşması tarım arazilerinin kullanımını ve verimliliği üzerinde düşüşe neden olmaktadır. Tarım alanlarının yol kenarlarına, şehir yerleşim yerlerine ve sanayi bölgesine yakınlığının olması ortaya çıkan tarım ürünlerinin içeriğinde ki ağır metaller oranları bu bölgelerden uzak alanlara göre daha fazla etkilenmektedir. Ağır metaller çevre kirliliğine yol açan en önemli etkenler arasındadır ve bunların çoğu çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etkiye sahiptir.

Zeytin, zeytinyağı ve sabun üretimi, ham meyvesinin tüketimi ve atıklarının farklı alanlarda değerlendirilmesi açısından oldukça önemli ekonomik değere sahip tarımsal ürün özelliğine sahiptir. Zeytin, işlenmesinden ardından elde edilen ürün gıda sanayisine hammadde olarak kullanılmakta bunun sonucunda zeytin işlenmesi sonrasında oluşan yan ürünler bazı çevresel sorunlara ve kirliliğe neden olmaktadır. Zeytin, kullanım alanlarının başında gelen tüketim amaçlı yağ üretimi için kullanıldığında üretim sonrasında oluşan en zararlı kirleticiler zeytinyağı işleme teknolojisi sonrasında oluşan atıklardır. Zeytinyağı üretim teknolojisinde farklı sistemler kullanılmaktadır. Farklı üretim sistemleri kullanılmasına rağmen bütün sistemlerde üretim prosesi sonrasında pirina ve karasu olarak adlandırılan iki farklı yan ürün elde edilmektedir. Bu yan ürünlerden pirina, farklı bir işlemde geçtikten sonra gıda, endüstri ve enerji sektörlerine hammadde oluşturmaktadır. Karasu ise henüz ekonomik anlamda değerlendirilememektedir (Tunalıoğlu ve Bektaş, 2010; Karaca ve ark., 2015).

Bir çok zamandır zeytini hammadde olarak kullanan ve zeytinyağı üretimi yapan tesislerden kaynaklı oluşan atıklarının bertarafı ve geri kazanımına yönelik ulusal ve uluslararası düzeyde araştırmalar devam etmektedir. Bu çalışmalar çoğunlukla

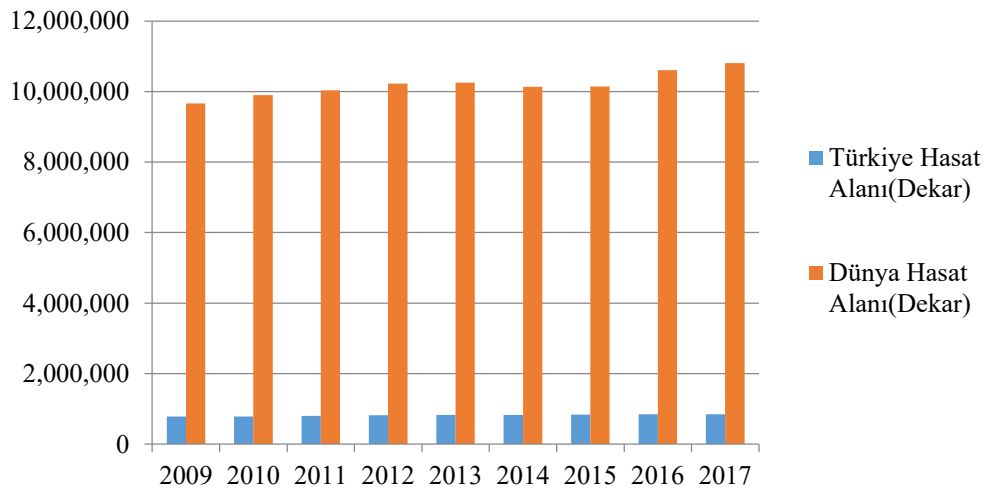
zeytinlerin toplanmasının ardından ilk adım olarak üretime girmeden yıkanması sırasında açığa çıkan yıkama sularının ve zeytinyağı üretimi esnasında oluşan karasuyun artırılması ve geri kazanımı konusunda çalışmalar yapılmaktadır (Oktav ve Özer, 2002; Şengül ve ark., 2003).

1.2.Dünyada ve Türkiye’de Zeytin Üretimi

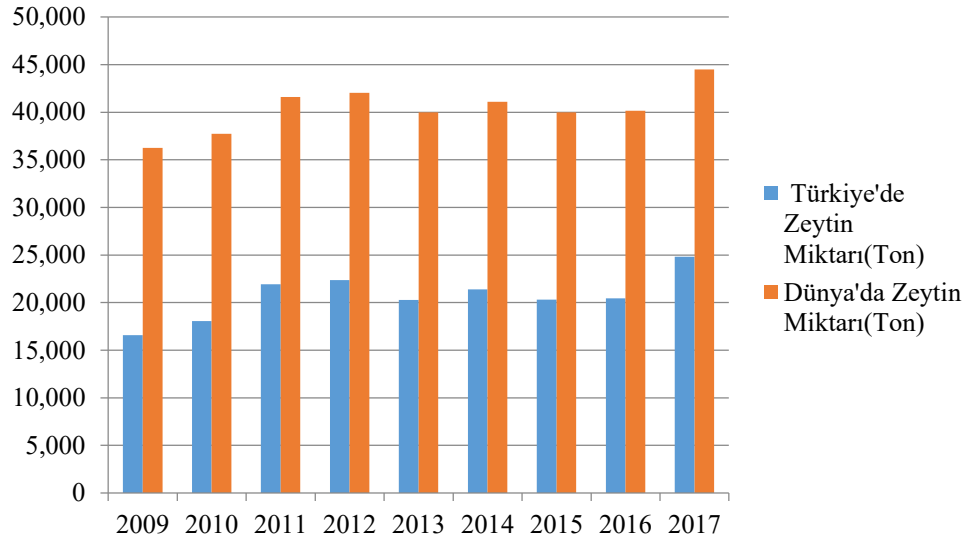
Dünya zeytin ve zeytinyağı üretiminde İtalya, İspanya gibi diğer Akdeniz ülkeleri zeytin üretiminde başında gelmektedir. Türkiye’nin coğrafi konumuna bağlı Akdeniz iklimi etkisinin olmasından dolayı İtalya, İspanya, Yunanistan ve Tunus gibi diğer Akdeniz ülkeleriyle birlikte dünyada en fazla zeytin hasadı ve zeytinyağı işleme tesislerinin arasında olmaktadır. Dünyada ve Türkiye’de ekili olan zeytin hasat alanı ve zeytin üretimi Şekil 1.1-1.3’de farklı veri kaynaklarından alınarak gösterilmektedir. Zeytin ağacının büyümesi, meyve vermesi ve olgunlaşmasında;

- İklim etkileri,
- Zeytin çeşidinin,
- Rüzgar yönünün,
- Toprak yapısının,
- Ağaç için salgın hastalığın,
- Ulaşımın,
- Arazi elverişliliğinin zeytin üretiminde etkisi vardır.

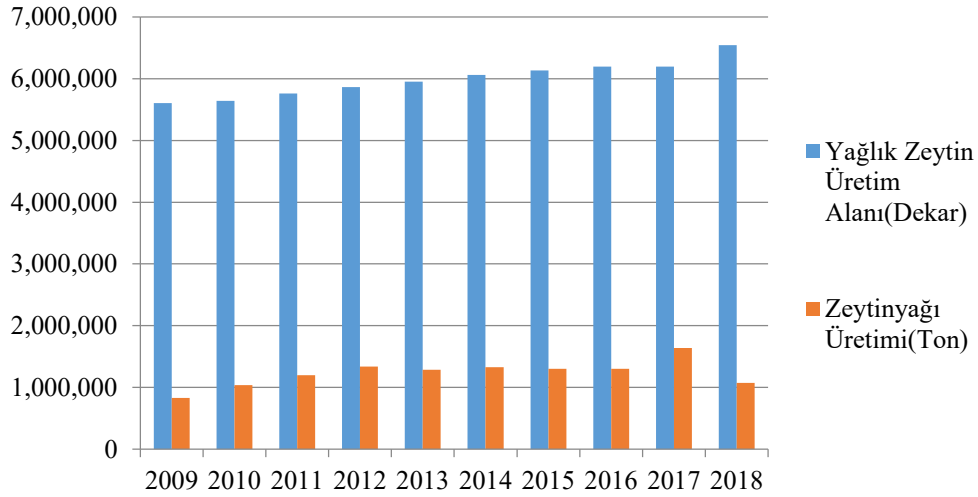
İklimde içinde en etkili değişkenler sıcaklık, yağış, rüzgardır (Efe ve ark., 2009; Korkmaz ve ark., 2018).



Şekil 1.1.Dünyada ve Türkiye’de 2009-2017 yılları zeytin ekili hasat alanı (FAOSTAT,2019)



Şekil 1.2. Dünyada ve Türkiye’de 2009-2017 yılları zeytin üretim miktarı (FAOSTAT,2019)

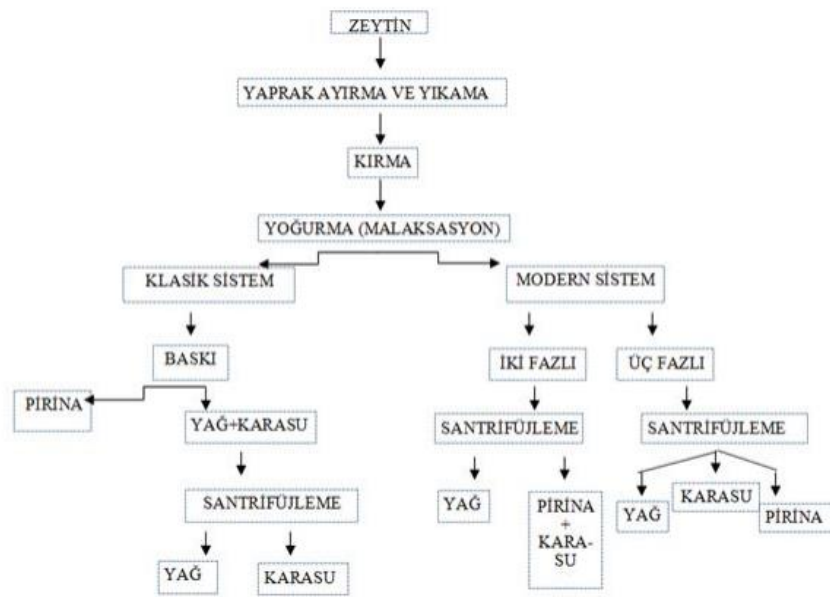


Şekil 1.3. Türkiye’de 2009-2018 yılları yağlık zeytin üretim alanı ve zeytinyağı üretimi (TUİK, 2019)

1.3.Zeytinyağı Üretimi

Zeytinyağı üretimi; 3 farklı yöntem kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemler sulu (hidrolik), kuru ve kontinü yöntemleridir. Bu yöntemlerden; sulu(hidrolik) yöntem pres yöntemi olarak da bilinmektedir. Sulu(hidrolik) üretim yerine, kontinü üretimin kullanılmasına geçiş esnasında uygulanan bir yöntem olan kuru sistem ise daha fazla basınç ile diskler arasında zeytinyağı üretim prosesinin yapıldığı sıkım tekniğidir. Kuru sistem kullanılmasında yağ eldesinin sulu prosese oranlar daha yüksek miktarda ve oluşan ürün kalitesinin daha kaliteli olduğu görülmektedir. 3. Sistem olan Kontinü ; bu

sıkım yöntemleri içerisinde modern ve gelişmiş olan ve yan ürün olarak oluşan pirinada ayrıştırılmayan yağ içeriğinin diğerlerine oranla daha minimum düzeyde olması, daha hijyenik sıkım yöntemleri, daha verimli zeytinyağı eldesi sağlaması gibi avantajlar olmasından dolayı daha çok kullanılmaktadır. Zeytinyağı üretim tekniklerine göre ayrılan sistemleri ve ortaya çıkan atık türleri Şekil 1.4'de gösterilmektedir (Can Yarımtepe ve ark., 2015). Zeytinkarasuyu, zeytin üretimi yapan bütün ülkelerde oluşturduğu kötü koku, depolanması ve bertarafının zor olması sebebiyle çevre kirliliğine sebep olan bir unsur olarak kabul edilmiştir.



Şekil 1.4. Zeytinyağı üretimi akım şeması(Can Yarımtepe ve ark., 2015)

Zeytinyağı üretimi esnasında farklı proseslerin atıksu özellikleri farklı değerlerde oluşmaktadır. Kullanılan proses tipine bağlı olarak oluşan atıksu karakteristikleri Çizelge 1.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristiği(Çelikkalkan, 2015)

Parametre	Klasik Sıkım Tekniği	Sürekli Sıkım Tekniği
pH	4,5 - 5	4,7 - 5,2
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı(mg/L)	90000-100000	33000
Toplam Uçucu Katı Madde(%)	10,5	2,6
Askıda Katı Madde(%)	0,1	0,9
Yağ(%)	0,03-10	0,5-2,3
Toplam Katı Madde(%)	12	3
Toplam Azot(%)	2-5	0,28
Kimyasal Oksijen İhtiyacı(mg/L)	120000-130000	40000

1.4.Zeytinyağı Üretimi Atıkları

Zeytinin toplanması ve işlenmesi sonucunda, karasu, pirina ile budama atıkları oluşmaktadır. Türkiye’de budama atıkları farklı şekilde değerlendirildiği için zeytinyağı üretimi esnasında oluşan atıklar, pirina (zeytin katı parçaları ve çekirdeği) ve zeytin karasudan oluşmaktadır. Pirina ve karasuyun çevreye zarar vermeden arıtımı, geri kazanımı ve bertarafı zeytinyağı üreticisi olan Türkiye içinde önemli bir çevre problemi haline gelmektedir.

Zeytinyağı üretiminde sonucunda meydana gelen karasu ve pirina, içerdiği kirleticiler ile çevresine verdiği koku problemi sonucunda büyük ölçekte kirlilik potansiyeline sahiptir. Karasu olarak bilinen atıksu, içeriğindeki yüksek miktardaki yağ miktarından yüksek miktardaki KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) ve BOİ (biyokimyasal oksijen ihtiyacı) değerinden ve düşük molekül ağırlığına sahip fenolik maddeler nedeniyle arıtılabilirliği zor olan atıksu olmaktadır. Pirinanın bertarafı ve karasuyun arıtımı çevreye zarar vermeden bu atıkların giderilmesi önem taşımaktadır (Özkaya ve ark., 2010).

1.4.1. Zeytin Karasuyu

Zeytinkarasuyu, zeytinyağı fabrikalarında üretim esnasında zeytinyağı ve pirina kısmı ayrıldıktan sonra geriye kalan koyu kırmızı renkli, asidik atıksu ya da artık olarak adlandırılmaktadır. Zeytinyağı üretimi sırasında zeytin meyvesi dışında farklı bir yan ürün üretimde olmamasına rağmen, oluşan zeytin karasuyun organik içeriği, katı madde içeriği ve yağ içeriği maksimum düzeydedir. Zeytin karasuyunun karakteristik özellikleri Çizelge 1.2’de gösterilmektedir. Yapılan araştırmalarda karasuyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma uygulamadan direk kullanılması ve alıcı ortama deşarj edilmesinin çevreye zarar verdiği belirtilmiştir (Tunalıoğlu ve Bektaş, 2010). Türkiye’de bir çok işletmenin üretim sonucunda çıkan karasuyu doğrudan çevreye (toprak, akarsu, dere, göl vs.) bırakması çevreyi ciddi ölçüde kirletmektedir. Karasuyun diğer atıksu türlerine daha fazla kirliliğe sahip olduğu için daha zor arıtıldığı bilinmektedir (Oktav ve Özer, 2002). Arıtımı gerçekleştirilemeyen, doğal havuzlarda beklettikten sonra su kısmı buharlaşan karasu, katı ürün olarak yakıt veya gübre olarak farklı endüstrilerde kullanılmaktadır. Karasuya arıtımına sunulan çözüm önerileri

belirlenirken zeytinyağı işleme yöntemleri ve bu yöntemlerin kurulum ve işletme maliyetlerinin göz önünde bulundurulması gereklidir.

Zeytinyağı üretiminden oluşan atıksu, aşağıdaki tipik özelliklere sahiptir;

Yoğun koyu kırmızı renge sahip

Kuvvetli, zeytinyağına özgü bir koku,

Yüksek derecede organik kirlilik (220 g/L'ye kadar KOİ değerleri ile KOİ/BOİ oranı 2.5-5 arasındadır)

pH değeri 3 - 5.9 aralığında,

Yüksek miktarda polifenol içeriği (80 g/L'ye kadar),

Yüksek miktarda katı madde içeriği (20 g/L'ye toplam katı madde 'ye kadar).

Yüksek miktarda yağ içeriği (23 g/L'ye kadar)

Çizelge 1.2. Zeytinyağı üretiminde ortaya çıkan atıksuyun karakteristik özelliği(Yılmaz, 2015)

Parametre	Pompei (1974)	Fiestas (1981)	Steegmans (1992)	Hamadi (1993)	Andreozzi (1998)
pH	-	4,7	5,3	3-5,9	5,09
KOİ(g/L)	195	-	108,6	40-220	121,8
BOİ(g/L)	38,44	-	41,3	23-100	-
TKM(g/L)	-	1-3	19,2	1-20	102,5
Yağ(g/L)	-	-	2,33	1-23	9,8
Polifenoller(g/L)	17,5	3-8	0,002	5-80	6,2
Uçucu organik asitler(g/L)	-	5-10	0,78	0,8-10	0,96
TN(g/L)	0,81	0,3-0,6	0,6	0,3-1,2	0,95

Çizelge 1.3. Zeytin işlemeden ortaya çıkan atıksuyun karakteristik özelliği(Boz ve ark., 2003)

Parametre(mg/kg)	Değer
Cu	30
N (g/kg)	18.0
Na	240
Mn	120
K	3500
Mg	1657
Fe	5710
Zn	75
B	34
P	154
Ca	1000

Çizelge 1.4. Zeytinyağı Üretimi Alıcı Ortama Deşarj Standartları(SKKY, 2008)

Parametre	Kompozit Numune(2 sa)	Kompozit Numune(24 sa)
KOİ(mg/L)	250	230
Yağ ve Gres(mg/L)	60	40
pH	6-9	6-9

1.4.2. Pirina

Pirina, zeytinin et kısmından ve çekirdeğinden meydana gelen üretim sonucunda meydana gelen katı üründür. Pirina karakteristik içeriği incelendiğinde yakıt olarak kullanıma çok elverişlidir. Klasik veya modern üretim prosesleri ile çalışan fabrikalar farklı sıkım sistemleri kullanılmasına göre iki farklı pirina çeşidi meydana gelmektedir. Bu pirinalar klasik sistemde % 25-30 civarında ve modern sistemde % 45-55 civarında nem içeriğine sahiptirler.

Modern sistem üretimi sonucunda oluşan pirina klasik sistemlerde oluşan pirinaya göre daha fazla miktarda nem içeriğine, daha azınlıkta ise yağ oranına sahiptir. Bundan dolayı daha düşük ticari değer taşımaktadır. Pirinanın içeriğinde ki yüksek lignin sebebiyle diğer organik atıklara oranla piroliz yoluyla aktif karbon elde edilmesinin daha verimli olacağı belirlenmiştir (Karaca ve ark., 2015). Ham pirinanın genel karakteristikleri Çizelge 1.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.5. Ham pirinanın temel karakteristik özelliği (DİNÇ, 2018)

Parametreler	Aralık Değerleri
Nem(%)	71
pH (suda)	5
Elektriksel İletkenlik (dS/m)	3
Organik madde (g/kg)	952
Lignin (g/kg)	449
Selüloz (g/kg)	207
Hemiselüloz (g/kg)	309
Toplam organik karbon (g/kg)	539
Toplam Azot (g/kg)	12
Karbon/Azot oranı	44
Fosfor(P) (g/kg)	2
Potasyum(K) (g/kg)	16
Kalsiyum(Ca) (g/kg)	4
Magnezyum(Mg) (g/kg)	2
Demir(Fe) (g/kg)	390
Bakır(Cu) (g/kg)	13
Mangan(Mn) (g/kg)	12
Çinko(Zn) (g/kg)	17

1.5. Çalışmanın Amacı

Zeytinyağı üretim atıksuları; mevsimsel üretim olması, tesis kurulumlarının geniş arazilerin üzerine yapılması, yüksek kirlilik yüke sahip atıklarının olması gibi çeşitli sebeplerden zeytinyağı üreticisi yapan bütün ülkelerde önemli bir çevresel soruna ve çevresel kirliliğe neden olmaktadır. Bu atıksuların hacimsel debisi ve içeriğindeki kirleticiler, kullanılan sıkım tekniğine, mevsimsel koşullarına ve mevsimsel değişikliklere göre sürekli farklılaşmaktadır. Zeytinyağı üretim sürecinden oluşan zeytin karasuyu hem organik hem de inorganik bileşikler açısından zengindir. Yüksek organik maddeye sahip olması ve toksik maddeler içermesi atıksuyun arıtımını zorlaştırmaktadır. Ayrıca belirli sezonda üretim yapılması ve bu sezonda fabrikaların çalışması bu atıksuların arıtımı konusunda zorluk yaşanmaktadır. Çevreye doğrudan verilen arıtılmamış veya arıtımı tamamlanmamış üretim sonucu oluşan zeytin karasuyunun deşarj edilen alan üzerinde kötü etkileşimler oluşmaktadır. Çevre ve yerleşim alanı etrafındaki negatif etkilerini gidermek bu etkileri iyileştirmek ve yüksek kirliliğe sahip atıksuları arıtmak için bir çok arıtma yöntemi araştırılmakta ve geliştirilmektedir.

Çalışmanın amacı zeytin karasuyu arıtımında çeşitli fizikokimyasal arıtım yöntemlerinin uygulanabilirliğini ve arıtım verimini yükseltmek için farklı ön işlemlerin etkilerini ve kullanılabilirliğini belirlemektir. Bu bağlamda çalışmanın hedefleri şu şekildedir:

- Atıksuya eklenen iki farklı koagülant maddenin arıtımda etkinliğinin kıyaslamasını yapmak, optimum pH seviyesini belirlemek
- Arıtım denemelerinde atık gazete kâğıdından elde edilen adsorban ile ön işlem yapılabilirliğini ve arıtım verimine etkilerini belirlemek,
- Sonifikasyon ön işleminin etkisini incelemek ve sonifikasyon işlemi için en uygun süre ve hızı saptamak,
- Yardımcı flokülant olarak piroliz çarının flokların çökmesine etkisini incelemek,
- Arıtım esnasında oluşan şişkin çamurun yapısının değişmesi ve çökmesinin sağlanması için alternatif çözümler üretmek
- Zeytin karasuyunun her arıtım adımı sonrasında karakteristiğini incelemek ve arıtım verimlerini belirlemek,

- Atıksuyun içeriğindeki organik bileşenleri tanımlamak, bu bileşenleri organik yapılara dayanarak sınıflandırmak ve hangi tür malzemelerin geri kazanma potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymak



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Zeytin Karasuyu Fiziksel Arıtımı

Zeytin karasuyunda fiziksel arıtım olarak kullanılan arıtım yöntemleri; buharlaştırma, çöktürme prosesleridir. Lagünlerde buharlaştırma ucuz olduğu için ülkemizde genelde kullanılan bir fiziksel arıtım yöntemidir(Erdem ve ark., 2015a). Buharlaştırma yönteminde tasarlanan havuzların derinliği ve kurulduğu tesis alanı oldukça büyük önem taşımakta ve arıtım verimini doğrudan etkilemektedir. Buharlaştırma havuzlarının derinliği, mevsimsel sıcaklıklar, yağmur alma günü buharlaşma süresini etkilemektedir. Bu proses ön arıtım prosesi olarakta kullanılmakta bu şekilde karasuyun içindeki çökebilir katı maddeleri çöktürme havuzları kullanılarak karasudan ayrılması sağlanmaktadır. Bu proses tasarımı için büyük ölçekli arazilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu geniş alanların her zeytinyağı üretimi yapan tesislerin çevresinde olmaması sebebiyle, atıksuların lagün havuzlarına ulaştırma sorunu meydana gelmiş ve bu durumda atıksuların araçla taşınması ekstra maliyete sebep olması proses için dezavantaj oluşturmuştur. Lagün arıtım prosesinde KOİ parametresinde arıtım verimi düşük, arıtma prosesinin ihtiyacı olan alan yüksek olmasına rağmen maliyeti daha elverişlidir(Tunç ve Ayhan, 2015). Lagünde aslında arıtım yapılmamakta, sadece suyu uçurulup tüm atık içeriği aynen kalmaktadır. Bu da geriye kalan katının zararlı etkilerinin, sinek, böcek, koku, zararlı uçucuların havaya karışması, toprak kirliliği ve arazi işgali gibi problemlerin halen devam etmesi anlamına gelmektedir.

Başka bir buharlaştırma yaklaşımında 30° eğimli plakalara sahip buharlaştırma panellerinde katı ve sıvı faz ayrımı yapılmaktadır. Çevre şartları sayesinde ayrılan atıksuyun sıvı içeriği buharlaşmakta, çökebilir katı kısmı plakaların üzerinde buharlaşmadan ayrılmaktadır. Plaka üzerinde kalan katı kısmın plakalardan ayrılarak tarımsal arazilerde gübre olarak kullanımı yapılabilmektedir(Şengül ve ark., 2003).

Diğer arıtım yaklaşımı olarak tanımlanan çöktürme numunede pH değiştirme ile çökelek oluşturma esasına dayanmaktadır. Aslında bu özelliği ile işlem daha çok kimyasal bir işlem olmakla birlikte Erdem ve ark., (2015) tarafından pH değişimi fiziksel yöntemler arasında tanıtılmıştır. Bu uygulamada ilk olarak, 2 saat boyunca pH 2'de çöktürme prosesi uygulanmış ve çöken katılardan ayrılan üst suyu ayrılmıştır. Bu üst suyu daha sonra pH 10 değerine yükseltilerek 2 saat boyunca çöktürme işlemi için bekletilmiş ve üst suya distilasyon prosesi uygulanarak %99 gibi yüksek KOİ giderim

verimine ulaşılmıştır(Erdem ve ark., 2015a). Ham KOİ değeri 92 g/L olan atıksuda arıtım sonucu KOİ konsantrasyonu çıkışta 0,98 g/L olarak bulunmuştur.

Fiziksel yöntemlerde elde edilen arıtım yüzdeleri her ne kadar yüksek gibi görünse de karasuyun KOİ düzeylerinin halen standartların üzerinde olduğu gözlemlenmektedir. Atıksu asidik, organik içerik ve fenolik bileşenler bakımından yüksek kirleticiliğe sahiptir (Coskun ve ark., 2010). Bu nedenle zeytin karasuyunun fiziksel arıtım metotları bir ön işlem olarak kullanılmakta olup ardından kimyasal ve ileri arıtım teknikleri uygulanarak daha yüksek verimlerde arıtım gerçekleştirilebileceği sonucuna varılmaktadır.

2.1.1. Zeytin Karasuyu Adsorpsiyon İle Arıtımı

Adsorpsiyon zelti içerisinde znmş olan maddelerin bir ara yüzey üzerinde ayrıştırılması olarak ifade edilmektedir. Yüzey yapılarına ve kimyasal özelliklerine göre eitliliği sağlanan farklı adsorban maddeler kullanılmaktadır. Genelde kullanılan absorban aktif karbondur, bunun haricinde; eitli polimerler, doğal ve sentetik formları bulunmaktadır(Stokes ve Evans, 1997).

Tzm ve Sevindir (2010) tarafından yapılan çalışmada karasudan 320 g/L KOİ'nin 24 g/L aktif karbon dozunda en iyi adsorplama verimi 4 saatten daha az bir sürede olduğu ve bu sürede %83 oranında organik madde arıtımı ve %94 fenol arıtımı yapıldığı grlmştir (Tzm ve Sevindir, 2010).

İncelenen bir diğer çalışmada, zeytin karasuyunun arıtımını gerçekleştirmek için; ilk olarak kireçle çöktürme, laboratuvar ölçekli membran filtrasyonu ve aktif karbonla adsorpsiyon metotları ile birlikte 3 farklı arıtım prosesleri denenmiştir (Al-Malah ve ark., 2000). Karasuyun ham veriler şu şekildedir; KOİ parametresi 51867 mg/L, BOİ parametresi 1380 mg/L, Fenol parametresi 3395 mg/L'dir. Kireçle ktrme arıtım denemesinde %39 KOİ, %88 BOİ ve %71 fenol giderim sağlanmıştır, ancak bu arıtım verimlerine tezat olarak AKM değerinde artış olduğu belirlenmiştir. Bir başka çalışmada kireçle çöktürme ve aktif karbon ile adsorpsiyon çalışması birleştirilmiş proses olarak çalışıldığında ise organik madde parametresinin %99,7 fenol parametresinde ise %80 oranında arıtım yapıldığı belirlenmiştir (Al-Malah ve ark., 2000).

İncelenen adsorpsiyon ile arıtılabilirlik çalışmalarında karasuyun içerdiği parametrelerin bazılarında önemli verimler gözlenirken bazı parametrelerde verimler oldukça düşüktür. Deşarj standartlarına ise çoğu parametrede ulaşamamaktadır.

2.2.Zeytin Karasuyu Kimyasal Arıtımı

Zeytin karasuyunun kimyasal arıtma proseslerinde çoğunlukla kimyasal koagülasyon-flokülasyon (pıhtılaştırma-yumaklaştırma), oksidasyon, çöktürme prosesleri kullanılmaktadır. Kimyasal arıtmada genellikle $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Ca(OH)_2$, HCl , H_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$ (alum) gibi koagülantlar kullanılmaktadır (Aktas ve ark., 2001).

Koagülasyon, flokülasyon ardından çöktürme prosesleri uygulanmasının ardından elde edilen arıtım verimleri şu şekildedir; %38 KOİ, %79 AKM(askıda katı madde) ve %23 yağ giderimi yapıldığı görülmüştür (Hodaifa ve ark., 2013); Erdem ve ark., 2015). Karasuyun arıtımında koagülant($FeSO_4$, $FeCl_3$, alum)'ın yanında asit parçalama (cracking) yöntemlerini kıyaslamışlar ve KOİ parametresinde verim sağlamak için fenton prosesi öncesi asit parçalama işleminin uygulanmasını önermişlerdir. Fenton oksidasyonunda Fe^{+2} için 4500 mg/L dozunda, H_2O_2 için 3000 mg/L dozunda ve pH değeri 4 ile %91 KOİ parametresinde verim sağlandığı görülmüştür (Erdem ve ark., 2015a).

Kitosan kullanılarak yapılan hava flotasyonu uygulamasında, 100 mg/L kitosan dozunda, 45 sn havalandırma süresi, 3 L/dk hava akış oranı yapılarak, atıksu pH değeri 6'da sabit tutulup ve atıksu 20°C sıcaklık koşullarında sağlandıktan sonra KOİ parametresinde %95 arıtım sağlanmıştır (Meysami ve Kasaeian, 2005).

Kimyasal arıtımla zeytin karasuyunun inorganik içeriği arıtım verimlerine bakıldığında büyük ölçüde arıtılırken, organik içeriğinin arıtımında yine çok ileri derecede yüksek verim sağlanamamaktadır. Zeytinyağı üretim sürecinde kimyevi malzeme kullanılmamasına rağmen, kimyasal arıtım sonucunda fazla miktarda bertarafı zor ve maliyetli çamur oluşmaktadır.

İncelenen arıtım proseslerinin verimleri Çizelge 2.1'de kıyaslanmaktadır ancak bunlar yüksek kirlilik yüküne sahip karasuyun arıtımı için Çizelge 1.4'de verilen deşarj standartlarını sağlamamaktadır.

Çizelge 2.1.Karasuyun kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerle arıtım prosesleri(Erdem ve ark., 2015a)

Arıtım prosesi	Koşullar	Atıksu içeriği	Arıtım verimleri
Kimyasal ilavesiyle çöktürme	Ca(OH) ₂ ilavesi		KOİ=%26 giderimi AKM= %39 giderimi
			AKM=%28 giderimi Yağ-Gres=%77 giderimi
Koagülasyon - flokülasyon	HCl ilavesi pH=2 Ca(OH) ₂ ilavesi pH=10	57 g/L KOİ, 13 g/L AKM, 1,4 g/L Yağ-gres	KOİ=%38 giderimi AKM= %79 giderimi Yağ-Gres= %23 giderimi
Hava Flotasyonu	100 Ppm Kitosan, 45 S 3 L/Dk Hava, pH 6, 20°C		KOİ=%95 Giderimi

2.3.Zeytin Karasuyu İleri Arıtımı

Klasik arıtma prosesleri sonucunda elde edilen arıtılmış atıksu içerisinde kalan AKM, çözülmüş madde, organik kirleticiler vb. gibi kirleticileri istenilen düzeye indirmek için ileri arıtma sistemlerini gerektirmektedir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Karasuyun ileri arıtma yöntemleri , karasuyun karakteristik özellikleri ve verimi (Erdem ve ark., 2015)

Arıtma prosesleri	Çalışma şartları	Ham karakterizasyon	Giderim verimleri
Ozonlama, Fenton prosesi ve kireçle koagülasyon prosesi	pH=12'de kireçle koagülasyon pH=12'de O ₃ oksidasyon		%37 fenol ve %26 KOİ giderimi %91 fenol ve %19 KOİ giderimi
Hidrojenperoksit/UV	T=32°C 2,75 mg H ₂ O ₂ ilavesi	2160 mg/L KOİ	%95 renk ve %90 KOİ giderimi
Hidrojenperoksit		pH=4,5, 61g/L KOİ, 21610 mg/L TOK, 2358,5mg/L T-fenol, 22,15g/L AKM	%99,6 TOK giderimi
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	pH=13'de 25 kat seyreltilerek	22-25g/L KOİ, 1,7- 2,2 g/L BOİ, pH=12,9	%80-90 KOİ giderimi
UV (fotokimyasal oksidasyon)		2,2-2,5 g/L KOİ, 1,45-1,52 g/L BOİ ₅ , 244 mg/L, T-fenol, 8,16 g/L AKM, 2,01 g/L UAKM	%35 KOİ giderimi OH ⁻ radikallerinin etkisiyle %41-76 KOİ giderimi
H ₂ O ₂ /UV	1/10 oranında sentetik evsel atıksu ile seyreltilerek, T=180°C P=7Mpa	35-110 g/L BOİ ₅ , 45-170 g/L KOİ, 1- 9 g/L AKM	%30 KOİ ve %80 fenol giderimi
Fenton prosesi		158,18 ± 32,63 g/L KOİ, 75g/L BOİ ₅ , 17,15 ± 4,55 g/L fenol	%60 KOİ, %40 BOİ ve %100 fenol giderimi
Solar Fenton prosesi	[Fe ⁺²] ¹ / ₄ 0.08 g/L; [H ₂ O ₂] ¹ / ₄ 1g/L	pH=5,7±0,5, 13,5±5,1 g/L KOİ, 19,5±7,8 g/L AKM	%87 KOİ giderimi

Oksidasyon ve ileri oksidasyon prosesleri verimli arıtılabilirlik sağladığı için bu prosesler zeytin karasuyunun arıtımında kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri (İOP); organik kirleticilerin, oksidasyon gücü yüksek olan hidroksil radikalleri ile oksidatif parçalanması olarak tanımlanmaktadır. OH⁻ radikalleri; H₂O₂ ve O₃ daha hızlı tepkimeye girerek arıtımı yüksek verimlerde gerçekleştirir (Loraine ve Glaze, 1992). Karasuyunun arıtımında fenton prosesi ve Solar foto-Fenton prosesinin tercih edildiği arıtım denemelerinde yüksek arıtım polifenol üzerinde etkisi olduğu gözlenmektedir (Rajkumar ve Palanivelu, 2004). AKM gideriminde Fenton prosesinde %97 (Mavros ve ark., 2008) ve Fenton ve foto-Fenton prosesinde %81 verim sağlamaktadır (Gernjak ve ark., 2004). KOİ’de, %90’ın üzerinde verim H₂O₂/UV ve O₃/UV proseslerinde elde edilmiştir (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006).

İleri arıtım prosesleriyle arıtılabilirlik çalışırken, atıksuda asitlik bazlık değişimi, seyreltme uygulanması, kimyasal madde ilavesi vb. ile KOİ ve özellikle fenol parametresinde yüksek oranlarda giderim verimleri gözlemlenmektedir. İleri arıtım proseslerinin dezavantajı olarak, uygulamada enerji sarfiyatının ve kimyasal ihtiyacının yüksek olması yüksek oranlarda arıtım verimleri göz önüne alındığında tercih edilmektedir (Dogruel ve ark., 2009).

Atıksuların arıtımında kullanılan yöntemlerinden daha yüksek arıtma verimlerini sağlayan ardışık ve bileştirilmiş ardışım arıtma sistemlerinin arıtılması zor endüstriyel atık suların arıtımında kullanıldığı çalışmalar görülmektedir (Sayiter Yıldız, 2013).

2.4. Ardışık Arıtım Prosesleri

Yüksek konsantrasyonda kirletici içeren karasuyun tek tek arıtım çalışmalarında ulaşılanlardan daha yüksek verimle arıtımı için farklı proses kombinasyonlarının denenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda fiziksel-kimyasal-ileri arıtma yöntemlerinin yüksek verim ile arıtım sağlanabilmesi sonucunda dahi tek proses olarak kullanıldığında gereken arıtım sağlanamamıştır. Ayrıca özellikle biyolojik arıtma için atıksuyun içeriğinde ki toksik maddelerden etkileneceği daha kolay etkilenen proseslerin verimli çalışabilmeleri için ön arıtım proseslerini içeren kombine sistemlerin daha verimli olacağı belirlenmiştir (Yalılı Kılıç ve ark., 2013). Karasuyun karakteristik özelliğine göre ardışık arıtım prosesleri ve buna bağlı olarak da arıtım verimleri Çizelge 2.3’de gösterilmektedir. Kimyasal oksidasyon olarak fenton ve ozonlama proseslerinin ardından aerobik proses kullanımı sonucunda %70 oranında KOİ ve %90 oranında fenol

giderimi yapıldığı görülmüştür (Walker ve ark., 2001). Bir başka fizikokimyasal ön arıtım denemelerinden sonra mikrofiltrasyon (MF) işlemi uygulanmış ve bu proses sonucunda Fiziksel+MF ile KOİ parametresinde %48, TOK parametresinde %55.6, AKM parametresinde %85, yağ ve gres parametresinde %75 oranında giderim sağlanmıştır. Kimyasal arıtım ve mikrofiltrasyonun ardışık proses olarak çalışıldığında atıksudaki AKM, TOK, KOİ ve Yağ-gres parametrelerinde sırasıyla %98, %75.4, %74.2, %94 oranında giderim sağlanmıştır (Akdemir ve Ozer, 2009). Ultrafiltrasyon(UF)+nanofiltrasyon(NF), UF+ters osmoz(TO) proseslerinin birleştirilerek ardışık prosesle karasu arıtılabilirliği çalışmıştır. UF prosesi sonucunda askıda katı maddeler ayrışımı sağlanmıştır. Karasudaki içeriğindeki fenol parametresinde Nanofiltrasyon ile %95 oranında giderim sağlanmıştır. (Akdemir ve Ozer, 2009).

Yüksek kirlilik yüküne sahip karasu tek bir fiziksel, kimyasal arıtım prosesi veya ileri arıtma yöntemi ile arıtıldığında elde edilen arıtım verimlerinden daha yüksek arıtım performansına ardışık sistemlerle arıtımda ulaşılmaktadır. Standartları sağlanamasa da ardışık arıtım uygulamalarında standarda daha yakın sonuçlar elde edildiği Çizelge 2.3'de görülmektedir.

2.5. Sonifikasyon

Sonifikasyon; Ultrases dalgaları oluşturarak sıvı içerisinde ince kabarcıklanma yaratır. Böylece atıksu içerisinde bulunan katı maddeleri ve bakterilerin parçalanmasını sağlamaktadır (Esmer ve ark., 2016).

Ultrasonik arıtma işleminde hidro-mekanik kesme kuvvetleri, çamurdaki hidrofobik uçucu maddelerin termal birikimi ve ultrasonik radyasyon altında oluşan radikaller olmak üzere üç temel mekanizma bulunmaktadır(Öztekin ve Sponza, 2010).

Reaksiyonun hızlanması, oksitlenme olması, bileşimlerin bozunması, kristalize olması, molekül zincirlerinin parçalanması ultrasesin oluşturduğu basınç farkı iri biyolojik parçacıkların elektriksel kutuplanmasına neden olmaktadır. Bu işlem ile ultrases cihazında belirlenen kimyasalların dozlanmasıyla belli zaman aralığında parçalama işlemi gerçekleşmiş olur(Ildirar ve Findik, 2017).

Atıksuda ultrasonik ses salgısı ile arıtım uygulamasıyla atıksuda kiorganikleri parçalanmıştır. Organiklerin parçalanması sonucunda KOİ parametresinde artış olmakta ve çamur katı maddeleri parçalama sonucunda indirgenmektedir(İleri ve ark., 2017).

Çizelge 2.3. Karasuyun Ön Arıtım ve İleri Arıtım Yöntemleriyle Çalışma Yöntemleri(KILIÇ ve ark.)

Prosesler	Arıtım Verimleri	Çalışma Yöntemleri	Kaynak
Kimyasal Arıtma (asitle parçalama)+ Fenton Prosesi	Asitle parçalama ile %38 KOİ giderimi, kireç ile %13 KOİ giderimi H ₂ O ₂ /FeSO ₄ =0.5 mg/L dozunda Fenton prosesiyle %70 KOİ giderimi	asitle parçalamada pH=2'de, kireçle koagülasyonda pH=10'da çalışılmıştır.	(Oktav ve Özer, 2002)
UF+UV/H ₂ O ₂	UF ile %94 KOİ giderimi, UF+UV/H ₂ O ₂ ile KOİ 52 mg/L'ye ve TOK 17 mg/L'ye indirilmiştir.	UV/H ₂ O ₂ 190-350 nm'de, 100 mmol/L H ₂ O ₂ dozunda denenmiştir.	(Malik ve Sanyal, 2004)
Kimyasal Koagülasyon + Çökelme + Fenton Oksidasyonu	%60 KOİ, %40 BOİ ve %100 fenol giderimi elde edilmiştir.	pH=2.5'da 120 dk. KOİ 80250 mg/L'den 30000 mg/L'ye indirilmiştir.	(Vlyssides ve Karlis, 2004)
Fizikokimyasal Arıtma (asitle parçalama + koagülasyon) + İleri Oksidasyon	Asitle parçalama ile %38 KOİ, Kimyasal arıtmada %95 KOİ, ileri oksidasyonun iki yönteminde de pH=2-9'da H ₂ O ₂ =500 mg/L dozunda %99 KOİ giderimi sağlanmıştır.	İleri oksidasyon prosesinde H ₂ O ₂ /UV ve O ₃ /UV denenmiştir.	(Kestioğlu ve ark., 2005)
Kimyasal Arıtma (kireç, demir, magnezyum ve alüminyum tuzları ve anyonik, katyonik polielektrolit)+ Fenton Prosesi	Kimyasal arıtmada %40 KOİ, %80 fenol giderilmiş, %60KOİ giderimi Fentonla sağlanmıştır.		(Ginos ve ark., 2006)
Koagülasyon+İleri Oksidasyon Prosesleri	Kireç ile koagülasyon sonucu fenol %37, KOİ %26 giderilmiş, ozonlama ile %91 fenol, %19 KOİ giderilmiş ve Fenton prosesi ile %60 KOİ giderilmiştir.	ozonlama, Fenton prosesi ve kireçle koagülasyonun uygulanabilirliği araştırılmıştır.	(Bettazzi ve ark., 2007)
Asitle parçalama+Kimyasal Arıtma+ Fenton Prosesi	Asitle parçalama+kimyasal arıtma ile %73 KOİ, Fenton prosesi ile pH=3'de Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ =1 oranında %89 KOİ giderimi elde edilmiştir.	5 ppm anyonik ve 10 ppm katyonik polielektrolit çalışılmıştır. Katyonik polielektrolit kullanılan suya Fenton prosesi uygulanmıştır.	(Gomec ve ark., 2007)
Kireçle Çökelme+ Filtrasyon+ Adsorpsiyon	Kireçle çökelme ile %71 fenol, %39 KOİ, %88 BOİ giderimi, adsorpsiyon prosesiyle toplam organiklerin ve fenollerin giderimleri sırasıyla %99.7 ve %80'dir.	membran ve aktif karbon ile adsorpsiyon prosesleri araştırılmıştır.	(El-Shafey ve ark., 2005)
Koagülasyon+ Süzme+ Filtrasyon+ Adsorpsiyon	pH=5'te, T=32°C'de, 6 saatlik UV ışınları altında, 2.75 g H ₂ O ₂ /g KOİ/L şartlarında %95 renk ve %90 KOİ giderimi sağlanmıştır.	UV altında H ₂ O ₂ bozunmasıyla oluşan hidroksil radikalleri ile organikler parçalanmıştır	(Bedoui ve ark., 2008)

2.6. Pirinanın Pirolizi

Piroliz karbonlu malzemenin havasız ortamda, yüksek sıcaklıklarda termal olarak parçalanma işlemidir. Pirinadan yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz gibi yöntemler ile enerji elde edilmektedir. Biyokütle olarak ortaya çıkan pirinanın bertaraf yöntemlerinden biri olarak kullanılan piroliz yöntemi, son yıllarda ilgi çekici bir konu olmaya başlamıştır(Karaca ve ark., 2015; Dinç, 2018). Piroliz, biyokütlenin ısı dönüşüm süreçlerindeki en avantajlı yöntemlerden biri olmakta bu yöntem çoğunlukla sıvı hidrokarbon üretiminde kullanılmaktadır(Selda vd., 2015).

Piroliz işleminde sıcaklık artışına bağlı olarak her safhada farklı bozunmalar, dolayısıyla farklı ürünler (katı, sıvı, gaz) elde edilebilmektedir. İşlem esnasındaki bu safhalar; sistemin basıncına, sıcaklığına, işlem süresine ve piroliz edilen maddeye göre değişkenlik göstermektedir (Demirci ve ark., 2014).

Çağlar (2002) tarafından farklı sıcaklıklar (775, 850, 925, 975 ve 1025 K) çalışılmış ve verimliliği arttırmak için çeşitli katalizörler (K_2CO_3 , $ZnCl_2$ ve Na_2CO_3) kullanılarak hidrojen gazı üretimleri karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışma sonunda en iyi verim, sıcaklık 1025 K olduğunda ve katalizör olarak $ZnCl_2$ kullanıldığında elde edilmiştir. Ayrıca piroliz prosesinde sıcaklık artışının üretilen gaz hacmini arttırdığı ortaya konmuştur (Çağlar, 2002).

Sabit yataklı reaktörde, farklı sıcaklıklarda (400-700°C) pirinadan piroliz yöntemiyle sıvı yakıt üretilmesi denenmiştir. Çalışma sonunda en iyi sıvı üretim verimi, sıcaklık 7°C/dk arttırıldığında ve son sıcaklık 500°C olduğunda gerçekleşmiş olup en iyi sıvı oranı %27,26 olarak bulunmuştur. Ayrıca piroliz sıcaklığı ve reaktör içindeki atmosfer şartları, sentetik sıvı yakıt verimini ve içeriğini etkilemede önemli rol oynadığı görülmüştür (Pütün, 2006).

Pirinanın pirolizi üzerine ülkemizde ve birçok ülkede çalışmalar yapılmış, fakat piroliz ürününün, özellikle de katı ürünün atıksu arıtımında kullanıldığı çalışmaya rastlanmamıştır.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Zeytin Karasuyu ve Karakterizasyonu

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının arıtılabilirliği üzerine yapılmış olan bu çalışmada Mersin’de faaliyet gösteren zeytinyağı fabrikasının üretim çıkışından alınan ham atıksu numunesi kullanılmıştır.

Zeytin karasuyu numunelerinin karakteristik özellikleri; fabrikanın kullanmış olduğu zeytin sıkım tekniği, zeytinin yetiştiği bölgedeki iklim koşulları, bölge yetiştirilmekte olan dikili zeytin türü vs. gibi faktörlere bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu sebeple alınan numunenin kendi karakteristik değerleri belirlenmiştir ve bu karakterizasyon için kullanılan analiz metotları Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Zeytin Karasuyu karakterizasyonunda kullanılan Analiz metotları

Parametre	Analiz metodu	Standart adı
pH	Elektrokimyasal Metot	SM 4500 H ₃ B
İletkenlik	Laboratuvar Metodu	SM 2510 B
Bulanıklık	Nefhelometrik Metot	SM 2130 B
AKM	Gravimetrik Metot	SM 2540 D
KÖİ	Kapalı Reflaks Metodu	SM 5520 C
Yağ Gres	Soxhlet Ekstraksiyon	SM 5520 D
BOİ	Respirometrik Metot	SM 5210 D
Ağır Metal Tayini	ICP-OES Metodu	EPA 200.7
Ağır Metal Ön İşlemler	E=Nitrik Asitle Özütleme K=Mikrodalga ile Özütleme	SM 3030 E, K
Organik Madde Tayini	KMnO ₄ metodu	TS 6288 EN ISO 8467
Hidrokarbonlar Tayini	GC-FID Metodu Hidrokarbonlar	TS EN ISO 9377-2
Toplam Kjeldahl Azotu Tayini	Makro Kjeldahl Metodu	SM 4500-Norg B
Fenol Tayini	Spektrofotometrik Metot	SM 5530 B SM 5530 D

3.2.Zeytin Karasuyu Fiziksel Ön işlemleri

Alınan karasu numunesinin içerisinde üretim esnasında tam ayrıştırılmayan zeytin parçaları, çekirdek parçaları, zeytin yaprakları vs. çökebilen katı maddeler

bulunmaktadır. Bu yüzden arıtım denemelerine başlamadan önce alınan numuneden çökebilene katı maddeleri ayırma için 24 saat bekleme süresi ile sudan ayrılarak suyun üst fazı ile arıtılabilirlik çalışmalarına devam edilmiştir.

3.2.1. Atık Gazete Kâğıdından Elde Edilen Adsorban ile Ön Arıtım Sonrası Arıtılabilirlik Çalışmaları

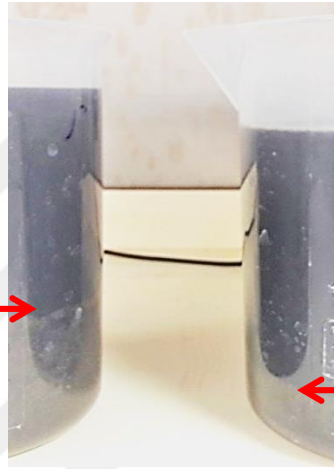
Zeytin karasuyu yüksek yağ içeriğine sahiptir. Gazete kağıdı işlemden geçirilerek elde edilen adsorbanın yüzey alanının yüksek olduğu ve lifli yapısının geliştiği rapor edilmiştir (BİNİCİ ve ark., 2015). Ayrıca başka bir çalışmada bu adsorbanın yağ-gres tutmada etkinliği ortaya konmuştur (İskender ve ark., 2015). Bu bilgiler ışığında gazete kağıdından elde edilecek adsorbanın ön arıtım sırasında zeytin karasuyunun içeriğindeki yağı tutabileceği ve sonraki arıtım proseslerini kolaylaştırabileceği öngörülmüştür. Bu sebeple atık gazete kağıdından adsorban elde edilmiş ve karasuyun arıtımındaki etkinliği çalışılmıştır.

Atık gazete kağıdı yaklaşık 1x1 cm boyutlarına parçalanmış, 24 saat boyunca saf suda bekletilip süzgeçten geçirilmiştir. Etüvde 50°C’de kurutulan hamurlaşmış gazete parçaları parçalayıcıda öğütülmüştür. Elde edilen hamurun 1 gramına karşılık 40 mL 1 M sitrik asit çözeltisi eklenmiş, 2 saat boyunca 90°C’de 300 rpm hızda karıştırılmıştır. Asit-hamur karışımı 50°C’de 1 gece boyunca kurutulmuştur. Kuruyan hamurun pH değeri 6,5-7 civarına gelinceye kadar saf suyla yıkanmış ve tekrar etüvde kurutulup öğütücüden geçirilerek lifli yapıda bir adsorban elde edilmiştir (Şekil 3.1) (Tanyıldızı 2017).



Şekil 3.1. Atık gazete kâğıdından elde edilen adsorban

Karasuyun Bölüm 3.1’de anlatılan ön arıtım işlemi bu aşamadaki çalışmalarda gazete kağıdı adsorban da kullanılarak tekrarlanmıştır. Ön arıtımda bu sefer atıksuyun 5 litresine 5 gram gazete kağıdından elde edilmiş adsorban madde eklenerek hava kabarcıkları sayesinde karışımı ve bu karışım esnasında adsorban maddenin atıksu ile tamamen homojen bir şekilde 1 saat temas etmesi sağlanmıştır. Eklenen adsorban hem yağı toplamış hem de kendisi çökerken katı madde konsantrasyonunu arttırdığı için süpürme mekanizması ile daha fazla katının çökmesini sağlamıştır (Şekil 3.2). Ön işlem sonunda atıksuyun üst fazı alınarak arıtılabilirlik çalışmasına devam edilmiştir.



Şekil 3.2. Atıksu numunesinin adsorban madde ile karıştırıldıktan sonra çöken çamur miktarı ile adsorban madde olmadan çöken çamur miktarı

Ön arıtımı yapılmış atıksuyun üst fazından alınan numunelere laboratuvar ortamında farklı koagülantlar ile arıtılabilirlik denemeleri uygulanmış, en yüksek verimin sağlandığı koşullar ile arıtıma çalışmalarına devam edilmiştir.

3.3.Zeytin Karasuyunun Arıtılabilirlik Denemeleri

3.3.1.Koagülant Doz Denemeleri

Fiziksel ön işlem sonrasında atıksuyun arıtılabilirlik denemelerinde koagülasyon-flokülasyon-çöktürme çalışmalarında koagülant madde olarak Çizelge 3.2’de gösterilen kimyasallar kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Koagülant olarak kullanılan bazı maddeler ve özellikleri

Bileşik adı	Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Özelliği
Alüminyum sülfat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666	Asidik
Demir-3-klorür	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270	Asidik

Arıtım denemelerinde koagülantın farklı dozlarında oluşan yumaklaşmada değişkenlik gösterdiği bilindiği için atıksuyun kendi pH değerinde farklı dozlarda 500,1000,2000,4000,6000 mg/L alum ve 500,1000,2000,4000,6000 mg/L $FeCl_3$ dozu çalışmalarıyla zeytin karasuyunda işlemler Çizelge 3.3’de gösterildiği gibi tamamlanmış olup arıtım verimini yüksek oranda gerçekleştiren koagülant dozu seçilmiştir.

Çizelge 3.3. Jar test deneylerinde numunelerin karıştırma süresi ve hızı

Hızlı Karıştırma	t=3 dk
Yavaş Karıştırma 60 rpm	t=0-10. dk
Yavaş Karıştırma 45 rpm	t=10-20. dk
Yavaş Karıştırma 30 rpm	t=20-30. dk
Çöktürme	t= 1 sa



Şekil 3.3. Jar testi düzeneği

Arıtım denemelerinde hızlı karıştırma tamamlandıktan sonra yavaş karıştırmaya geçilerek ve Çizelge 3.3’de belirtildiği gibi zamana bağlı olarak oluşan flokların yapısını bozmamak daha kararlı hale getirmek için hız azaltılarak yavaş karıştırma süresi tamamlanmıştır (Şekil 3.3). Jar testi düzeneğinden alınan numuneler 1 saat çöktürmeye bırakılmıştır. Fakat numunede floklar oluştuğu ancak oluşan çamurun gevşek yapıda olduğu ve çökme süresi tamamlandığında da çamurun şişkin çamur

halinde kaldığı ve çökmediği gözlemlenmiştir. Askıda kalan floklar 0,45 µm membran filtre yardımıyla sudan uzaklaştırılarak üstsuyu analizleri yapılmıştır.

Doz denemelerinde iki koagülantın atıksuyun kendi pH değerinde ve aynı dozlarda kullanılmasıyla birlikte koagülant kıyaslaması yapılarak zeytin karasuyu arıtımında devam edilecek koagülant belirlenmiştir.

Atıksuyun arıtımında kullanılan $FeCl_3$ ve alum koagülantları yüksek dozlarda arıtım sağladığı için yüksek konsantrasyonlarda kullanılmıştır. Hazırlanan stok çözeltilerden atıksuya hacimsel olarak fazla dozlanması gerektiği için seyrelme etkisine karşı kullanılan kimyasallar stok çözelti yerine katı kimyasal olarak tartılarak atıksuya dozlanmıştır.

3.3.2.pH optimizasyonu

Koagülan dozu belirleme için atıksuyun kendi pH değerinde çalışılmıştır. Bu pH değerine ek olarak en verimli pH değerini belirlemek için 4,6,8,10 pH'larda her birine sabit koagülan dozuyla pH'ı değişken tutarak koagülasyon-flokülasyon-çöktürme prosesleri uygulanmıştır. Proseslerin uygulanması sonucunda çamur oluşumunun gözlemlendiği fakat yine çamurun şişkin ve gevşek yapıda olduğu ve bu nedenle çamurun askıda kaldığı ve çökmediği görülmüştür. Atıksuyun yüksek pH değerlerinde arıtım performansı değişmezken atıksuyun koyu siyah rengine yakın çamurun daha da yoğunlaştığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.4). Bu durum sonrasında atıksuyun pH ayarlamasında kimyasal malzeme kullanımı gerektiği de dikkate alınarak atıksuyun kendi pH değerinde arıtım çalışmalarına devam edilmiştir.



Şekil 3.4. Koagülasyon sonrası çökme gözlemlenemeyen numune

3.3.3.Sonifikasyon Ön İşlemi

Denemelerde oluşan ve çökme problemi olan şişkin çamurun yapısının değişmesi ve çökmesinin sağlanması için sisteme müdahale edilmesi gerekliliğinden hareketle Sonifikasyon ön işleminin etkilerinin ortaya konması amaçlanmıştır. Ultrasonik ses dalgaları vererek arıtımı sağlayan sonifikasyon cihazı Şekil 3.5’de gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Ultrasonik ses dalgaları veren Sonifikasyon cihazına yerleştirilmiş zeytin karasuyu numunesi

Gazete kağıdı ile katı maddeleri ve yağ içeriği ayrılan atıksu sonifikasyon işlemine tâbi tutulmuştur. Bu işlem için sonifikasyon cihazına numune yerleştirilmeden önce flokülant eklenmiş ve numuneye 3 dk boyunca 30, 90 ve 150 W(kHz) gücünde ultrases uygulanmıştır. Bu işlem aynı zamanda hızlı karıştırma işlemi olmuş, yani Ultrasonik ön işlem ile hızlı karıştırma tek proseste birleştirilmiştir. Bunun ardından numunelere jar testi düzeneğinde yavaş karıştırma uygulanmış, sonra çöktürmeye bırakılmıştır. Bu arıtım sonrasında oluşan çamurun yine şişkin ve gevşek yapıda olduğu görülmüş, beklenenin aksine atıksuyun kirlilik göstergesi olan KOİ parametresinde de artış gözlemlenmiştir. Literatürde belirtildiği gibi ultrases dalgaları atıksu içerisinde bulunan katı maddelerin ve bakterilerin parçalanmasını sağlamaktadır. Burada da ilk denemelerde atıksuyun içeriğinin değiştiği ve koagülant bileşiminin bozulabilmesinin

sonucu ultrasonik arıtma uygulaması ile beklenen arıtımın sağlanamadığı ve buna bağlı kirletici konsantrasyonun arttığını gözlemlenmiştir.

İlk Sonifikasyon denemelerinde atıksuya önce koagülant eklenmişti. Fakat sonifikasyon esnasında eklenen kimyasalların koagülant etkisini göstermediği gözlemlenmiştir. Bundan dolayı sonifikasyondan sonrasında koagülant eklenerek aynı deneyler yapılmış, aradaki fark gözlemlenmiş ve kimyasalın ultrasonik ses dalgası düzeneğinde yapısının değiştiği ve koagülant özelliğini kaybettiği belirlenmiştir. Bu sebeple koagülant maddenin atıksuya ilave edilmesi ile koagülasyon-flokülasyon-çöktürme adımlarının sonifikasyondan işleminden sonra yapılmasına karar verilmiştir.

Farklı sonifikasyon hızlarında atıksuyun yapısının değiştiği hıza göre oluşan flokların büyüklüğünün farklılaştığı gözlemlenmiştir. En uygun hız olarak seçilen 90 Watt'ta farklı sürelerde oluşan flokların yapısı ve oluşan floklarda çökme olup olmadığı gözlemlenmiştir. Süre denemelerinde verimlerine bakılmış ve en verimli arıtma için süre belirlerken sonifikasyon esnasında kullanılan enerji sarfiyatı da düşünülerek en uygun süre seçilmiştir.

3.3.4.Yardımcı flokülant denemeleri

Arıtım denemeleri esnasında flokların oluştuğu gözlenmiş fakat çökme sağlanamamıştır. Oluşan flokların askıda kaldığı gözlemlenmiştir. Çökmenin daha iyi sağlanabilmesi için yardımcı flokülanttan yararlanılmıştır.

Yardımcı flokülant olarak pirinin pirolizinden elde edilen piroliz çarı kullanılmıştır (Şekil 3.6). Piroliz çarı, genel olarak aromatik organik bir yapıya sahiptir, Piroliz edilmiş biyokütle malzemelerin içindeki inorganikler piroliz çarında kalmaktadır. Bu ürün yakıt, toprak iyileştirici, kompost katkı maddesi, katalizör, adsorban veya ham olarak kullanılabilir (DİNÇ, 2018).

Elde edilen pirina piroliz çarının bu çalışmada flokların çökmesine yardımcı koagülant olarak etkisi ortaya konmuştur. Sonuçta herbir aşamada yapılan gözlemler ve bulgular ile bir sonraki aşamaya karar verilerek ilerlenmiştir. Son gelinen noktada Sonifikasyondan çıkan atıksuya belirlenen dozda alum eklenerek 120 rpm'de 3 dk hızlı karıştırma ardından flokülant olarak elde edilmiş olan pirina çarı ilave edilerek yavaş karıştırmaya geçilmiştir. Yavaş karıştırmada zamanla flokların yapısını bozmamak için hızı kademeli olarak azaltılarak işlem tamamlanmıştır. Daha sonra çökmeye bırakılan atıksuda çöken hacimdeki değişiklik ve arıtım verimleri belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Ham Pirina-Piriliz Cihazı ve elde edilen piriliz çarı

3.4. Analiz Yöntemleri

3.4.1 pH tayini

Numunelerin pH'ı pH metre cihazı ile tespit edilmiştir (APHA, 2017a)

3.4.2. Bulanıklık Tayini

Bulanıklığı ölçülecek numune iyice çalkalanarak numunenin arıtım sıralamasına göre seyreltme uygulanarak türbidimetre cihazında ölçüm yapılmıştır. Cihazdan bakılan okumalar NTU birimindedir (APHA, 2017b).

3.4.3 KOİ tayini

KOİ sudaki yükseltgenebilir maddelerin kimyasal yolla oksitlenmeleri için gerekli oksijen miktarıdır. KOİ tayininde Standart Methods 5220 Chemical Oxygen Demand (COD) (Editorial revisions, 2017) metodu uygulanmıştır (APHA, 2017c). Bu metotta kullanılan kimyasallar;

- **Potasyum Dikromat Çözeltisi:** 5,884 g $K_2Cr_2O_7$ ($105^\circ C$ 'de 2 saat kurutulmuş) bir miktar saf suda çözülerek 1 litreye tamamlanmıştır.
- **Amonyum Ferro Sülfat Çözeltisi:** 47,1 g $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ bir miktar saf suda çözülmüştür. Üzerine 20 mL H_2SO_4 ilave edilip oda sıcaklığına soğutulduktan sonra saf suyla 1 litreye tamamlanmıştır.
- **Feroin İndikatörü:** Ticari olarak satın alınmıştır.

- **Sülfirik Asit - Gümüş Sülfat Karışım Çözeltisi:** 5,5 g Gümüş Sülfat (Ag_2SO_4) tartılıp balon jojeye alınarak 543,5 mL H_2SO_4 yavaş yavaş ilave edilmiştir.
- **Potasyum Dikromat - Cıva Sülfat Çözeltisi:** 80 g cıva sülfat HgSO_4 800 ml saf su ve 100 mL derişik H_2SO_4 (1,84 g/mL) içinde çözülmüştür. Soğutulmuş çözeltiliye 5,884 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (105°C de 2 saat kurutulmuş) ilave edilip saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır

Karasuyun aşırı yüksek KOİ değeri sebebiyle numunelere 250 kat seyreltme uygulanmış ve bu seyreltilmiş numuneden 2,5 mL KOİ tüpüne alınmıştır. Her bir tüpe 1,5 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve 3,5 ml gümüşlü sülfirik asit eklenmiştir. Ağız kapatılan tüpler termoreaktörde 150°C'de ve 2 saat bekletilmiştir. 2 saat sonunda çıkarılıp soğutulan numunelere 2 damla Ferroin indikatör çözeltisi ilave edilerek amonyum ferrosülfat çözeltisi ile renk kırmızı'ya dönene kadar titre edilmiştir. Aynı işlemler şahit numune olarak 2,5 mL saf su için de yapılmıştır. Hesaplama eşitlik [3.1] kullanılmıştır. Elde edilen sonuç seyreltme faktörü ile çarpılmıştır.

$$\text{KOİ (mg/L)} = \frac{((A-B) \times N \times 8000)}{\text{mL numune}} \quad [3.1]$$

A= Şahit için harcanan FAS sarfiyatı

B= Numune için harcanan FAS sarfiyatı

N= FAS normalitesi

3.4.4. Yağ-Gres tayini

Yağ ve gres ekstrakte edilerek gravimetrik yöntemle ölçülmüştür(APHA, 2017d). Bu metodda kullanılan kimyasallar;

- **Hekzan:** %99 saflıkta ticari olarak satın alınmıştır.
- **Celite Çözeltisi:** 10 g celite tartılıp ve 1 litreye saf su ile tamamlanmıştır.

Bir Buhner hunisine muslin bezi bir yerleştirilmiş ve muslin bezinin üzerine yağ gres filtresi ıslatılarak huninin etrafına iyice yapışması sağlanmıştır. Süzölmeye hazır hale gelen buhner hunisinden 100 mL celite çözeltisi süzölmüştür. 1 L saf su ile filtre üzerinde kalan celite yıkanmıştır. Bu işlem tamamlandıktan sonra numunenin pH'ı 2'nin altına düşürölmüş numuneden 100 mL süzölmüştür. Süzme işlemi bittikten sonra

filtre kağıdı bir pens ile alınıp rulo halinde sarılarak ekstraksiyon kartuşunun içerisine yerleştirilmiş ve kartuş 103⁰C'de 30 dk boyunca etüvde kurutulmuştur. Sabit tartıma getirilmiş ekstraksiyon balonu tartılıp Sokslet cihazına takılmış ve 160 mL hekzan ilave edilip 4 saat boyunca ekstraksiyon devam etmiştir. Süre tamamlandıktan sonra yağ-gres balonu evaporatöre yerleştirilerek balonun içerisindeki hekzan uçurulmuştur. Balonun içerisindeki kalıntı hekzan kalmasına karşın etüvde 103⁰C'de 30 dk şartlanmış ve daha sonra desikatöre alınmış ve sabit tartıma geldikten sonra tartımı yapılmıştır (Standart Methods 5520 Oil and Grease (Editorial revisions, 2011). Eşitlik [3.2] ile konsantrasyon hesaplanmıştır.

$$\text{Yağ-gres(mg/L)} = \frac{((B-A) \times 1000 \times 1000)}{V} \quad [3.2]$$

A=Balonun boş tartımı (g)

B=Balonun dolu tartımı (Etüv sonrası,g)

V=Numune hacmi (mL)

3.4.5 Askıda Katı Madde (AKM) Tayini

Toplam AKM, su numunesi içerisindeki çökebilen ve çökemeyen katı maddelerin toplamıdır. Toplam AKM suyun bulanıklaşmasını, yoğunlaşmasını, toksisitesini artırabileceği gibi ışık geçirgenliğini ve oksijen miktarını azaltarak fauna ve flora üzerine çökerek su canlılarına zarar verir. AKM'lerin etki derecesi bu maddelerin türüne, miktarına, su canlılarının cinsi ve büyüklüğüne göre değişmektedir.

AKM'si yapılacak olan numune iyice homojen bir şekilde çalkalandıktan sonra numune alınmıştır. Numuneyi süzmeden önce kullanılacak olan filtre 105⁰C'de etüvde 1 saat şartlandırılmıştır. Etüvden çıkan filtreler desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra ilk tartımları alınmıştır. AKM düzeneğine filtre yerleştirildikten sonra filtrenin süzebileceği numune hacmi süzülmüştür. Süzülen numuneden sonra filtre kağıdı tekrar etüvde şartlandırıldıktan sonra desikatörde bekletilip son tartımı alınmış ve eşitlik [3.3] ile AKM konsantrasyonu hesaplanmıştır(APHA, 2017e).

$$\text{AKM(mg/L)} = \frac{((B-A) \times 1000 \times 1000)}{V} \quad [3.3]$$

A=Filtrenin ilk tartımı (g)

B= Filtrenin son tartımı (g)

V=Numune hacmi (mL)

3.4.6 BOİ Tayini

BOİ, aerobik bakteriler tarafından parçalanabilen organik maddeler için tüketilen oksijen miktarıdır. BOİ, sudaki kirlilik yükünün genel bir göstergesidir. BOİ testinde doğal şartlar olabildiğince benzetilmeye çalışılır ancak numunelerin havayla teması önlenmelidir. Mikroorganizmaların karbonun sınırlayıcı değişken olduğundaki oksijen ihtiyacı belirlenir. Yeterli mikroorganizma barındıran atıksular için (evsel atıksu) aşısız BOİ testi uygulanabilir. Ancak sanayi kaynaklı atıksular için aşılama (aerobik bakteri kültürü) yapılması gerekir. Bu metotta kullanılan kimyasallar;

- **Fosfat tampon çözeltisi:** 8.5 g KH_2PO_4 , 21.75 g K_2HPO_4 , 33.4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 1.7 g NH_4Cl tartılmış olup, yaklaşık 500 mL saf suda çözülmüştür. Çözülmesi tamamlandıktan sonra 1 litreye tamamlanmıştır. (Çözelti şişesinde herhangi bir biyolojik büyüme varsa, reaktif atılmalıdır).
- **Magnezyum sülfat çözeltisi:** 22.5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bir miktar saf suda çözülerek 1 litreye tamamlanmıştır.
- **Kalsiyum klorür çözeltisi:** 27.5 g CaCl_2 bir miktar saf suda çözülerek 1 litreye tamamlanmıştır.
- **Ferrik klorür çözeltisi:** 0.25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bir miktar saf suda çözülerek 1 litreye tamamlanmıştır.
- **Nitrifikasyon inhibitörü:** Ticari olarak satın alınmıştır.
- **Glikoz-glutamik asit çözeltisi:** Glikoz ve Glutamik asit kimyasalları 103°C 'de 1 saat kurutulmuştur. 150 mg glikoz ve 150 mg glutamik asit bir miktar saf suda çözülerek 1 litreye tamamlanmıştır. Çözelti kullanımdan hemen önce hazırlanmalıdır.

BOİ deneyi yapılacak numunenin pH değeri 6,5-7,5 aralığına getirilmiştir. Numunenin yüksek kirlilik içerdiği ve yapılan KOİ analizinin sonuçları bilindiği için hazırlanmış olan seyreltme suyu ilave edilerek numunede seyreltme 250 kat uygulanmıştır. Seyreltilen numuneden 157 mL numune hacmi BOİ şişesine

konulmuştur. Numuneye 5 mL aşı ve 1 mL fosfat tampon 1 mL KCl 1 mL KOH ve 5 damla nitrikasyon inhibitörü ilave edilmiştir. BOİ şişesinin içerisine manyetik karıştırıcı eklenerek 5 gün boyunca tam karışım olması sağlanmıştır. BOİ şişesinin üzerine konulan tıpanın içerisine 2 tane NaOH tabletleri konulmuştur. Ağzı kapatılarak sete yerleştirilen şişelerin 5 gün sonunda okuması yapılmıştır. Elde edilen numune sonucu seyreltme faktörü ile çarpılmıştır(APHA, 2017f).

3.4.7.Toplam Kjeldahl Azotu(TKN) tayini

Azot ve azotlu bileşikler çevre kirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Kjeldahl azot tayinin esası, suyun içindeki organik maddeleri kuvvetli oksitleyici koşullarda parçalama işlemi ile amonyak azotuna dönüştürmek ve amonyak tayininde kullanılan titrasyon yöntemi ile tayin edilir. Bu metodda kullanılan kimyasallar;

- **Digestion Çözeltisi:** 134 g K_2SO_4 ve 7,3 g $HgSO_4$ 650 mL saf su ve 134 mL derişik H_2SO_4 içerisinde çözülmüştür. Soğutulmuş çözelti saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.
- **Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi:** 500 g NaOH ve 25 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ bir miktar saf suda çözülmüştür. Soğutulmuş çözelti saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.
- **Borik Asit Çözeltisi:** 20 g H_3BO_3 bir miktar saf suda çözülmüştür. Çözüldükten sonra 10 mL karışık indikatör eklenerek 1 litreye tamamlanmıştır.
- **0,02 N H_2SO_4 Çözeltisi:** Derişik sülfirik asit 0,60 mL alınarak saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

Toplam Kjeldahl Azotuna bakılacak olan numunenin pH değeri 2'nin altına düşürülmüştür. TKN balonun içerisine 100 mL numuneden eklenmiştir. Numunenin üzerine 50 mL digestion çözeltisi ilave edilip içerisine 4-5 adet kaynama taşı eklemiştir. Derişik asitli ortamda kaynama balonundaki suyun buharlaşması, sülfirik asitin $385^\circ C$ ' de kaynamaya başladığı beyaz renkli duman çıkarması ile başlamıştır. Organik kısım önce kararır, sonra karbonun kabarcıklar halinde CO_2 olarak ortamdan uzaklaşması gerçekleşir. Numune tekrar berraklaştıktan 20 dk sonra reaksiyon sona erer. Böylece tüm organik azotun amonyak azotuna dönüştüğü kabul edilir. TKN balonu numune balonun tabanın yeşil disk halini alıncaya kadar yakmaya devam edilmiştir. Yakma

işlemi tamamlandıktan sonra TKN balonu soğumaya bırakılır ve disk donmaya başlar. 2 saat sonunda oluşan disk tamamen donduktan sonra balonun içerisine 300 mL saf su eklenerek şiddetli çalkanarak balonun dibinde donmuş olan tabaka suyun içerisinde çözülmesi sağlanmıştır. Çözme işlemi tamamlandıktan sonra balonun içerisine 50 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi eklenmiştir. Boş bir behere 50 mL borik asit eklenmiştir. Distilasyon cihazında üst kısma TKN balonu distilatın toplanacağı kısma borik asit içeren beher yerleştirilmiştir. Borik asit içerisinde toplanan numune hacmi 200 mL oluncaya kadar distilasyona devam edilmiştir. Toplanan distilat kısımda 0,02 N H_2SO_4 ile mor menekşe rengine dönünceye kadar titre edilmiştir. Aynı işlemler saf su içinde yapılarak şahit okuması yapılmıştır (APHA, 2017g). Eşitlik [3.4] ile TKN konsantrasyonu hesaplanmıştır.

$$\text{TKN (mg/L)} = \frac{(A-B) \times 280}{V} \quad [3.4]$$

A= Numune için harcanan sarfiyat(mL)

B=Şahit için harcanan sarfiyat(mL)

V=Numune hacmi(mL)

3.4.8.Fenol Tayini

Fenoller, benzenin hidroksi türevleridir. Suda bulunan fenolik maddeler bazı kirliliklerin suya karışmasından meydana gelir. Fenoller, dezenfektanlar ve birçok organik bileşiklerin sentezinde çok miktarda kullanılır. Petrol rafinerileri, kok ve kimyasal fabrikaların bulunduğu alanlarda meydana gelen atıklarda bulunur. Bu metotta kullanılan kimyasallar;

- **Fosfat Tampon çözeltisi:** 104,5 g K_2HPO_4 ve 72,3 g KH_2PO_4 bir miktar saf su ile çözülerek 1 litreye tamamlanmıştır.
- **4-amino antipyrine çözeltisi:** 1 g 4-amino antipyrine bir miktar saf suda çözülerek 50 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözelti haftalık hazırlanmalıdır.
- **Potasyum ferrik siyanür çözeltisi:** 8 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ bir miktar saf su ile çözülerek 100 mL'ye tamamlanmıştır. Çözelti koyu renkli cam şişede bir hafta saklanabilir.

- **NH₄OH çözeltisi:** Bir miktar saf suyun içerisine 3,5 mL derişik NH₃ eklenerek saf ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Karasuyun fenolik içeriği yüksek olması sebebiyle numunelere 250 kat seyreltme uygulanmış ve bu seyreltilmiş numuneden 500 mL numune distilasyon balonuna alınmıştır. Numunenin pH değeri H₃PO₄ ilavesi ile 4'e ayarlanmıştır. pH ayarlaması yapılan numuneler distilasyon cihazına yerleştirilmiştir. Distilatın toplanması için alt bölümüne beher yerleştirilmiştir. Beherde toplanan numune hacim 400 mL olduğunda kaynayan numunenin üzerine 50 mL sıcak su eklenmiştir. Distilatın hacmi 500 mL oluncaya kadar distilasyona devam edilmiştir. Toplanan distilattan başka bir behere 100 mL numune alınmıştır. Beherlere. 2.5 mL 0.5 N NH₄OH çözeltisi eklenmiştir ve suyun pH değeri 10'un üzerine çıkarılmıştır. Numuneye fosfat tampon ilavesi ile pH'ı 7.9±0.1'e ayarlanmıştır. 1 mL 4-aminoantipirin ve 1 mL K₃Fe(CN)₆ kimyasalı eklendikten sonra bir damlalık yardımıyla iyice karıştırılmıştır. 15 dakika bekletildikten absorbanı 500 nm'de okumaları yapılmıştır (APHA, 2017h).

Fenol analizi için bahsedilen bütün işlemler saf su için de uygulanmış olup bu analiz sonucu numunenin şahiti olarak spektrofotometrenin sıfırlanmasında kullanılmıştır. Elde edilen numune absorbanı sonucu kalibrasyon denklemi ($y=0,1007097*x$) yardımıyla konsantrasyona çevrilmiş ve seyreltme faktörü ile çarpılmıştır.

3.4.9. Organik Madde Tayini

Toplam organik madde, suda bulunan doğal ve parçalanabilen organik maddelerin toplamını temsil eden bir parametredir. Asidik çözeltide potasyum permanganatın fazlasının kaynar su içinde 30 dk. kadar bir zaman aralığında, numune tarafından harcanan miktarının oksijen eşdeğeri olarak tanımlanmıştır. Bu metotta kullanılan kimyasallar;

- **H₂SO₄ (%35'lik):** Balon joje içerisine 650 mL saf su eklenmiştir. Saf su üzerine derişik 350 mL derişik H₂SO₄ dikkatli ve yavaş yavaş ilave edilmiştir.
- **Standard amonyum okzalat (0.0125 N) :** 0.8881 g amonyum okzalat bir miktar saf suda çözülerek 1 litreye tamamlanmıştır.

- **Standard KMnO₄ (0.0125 N):** 0.4 g KMnO₄ bir miktar saf suda çözülerek 1 litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti cam pamuğundan süzülerek ve amonyum okzalat çözeltisine karşı titre edilmiştir. Bu çözelti koyu renkli şişede saklanmalıdır.

100 mL numune bir beherin içerisine alınmıştır. Numune üzerine 5 mL H₂SO₄ ve 5 mL permanganat çözeltisi eklenmiştir. Numuneye eklenen kimyasallardan sonra permanganatın rengi çalkalayınca yüksek organik maddeye sahip olduğu için kaybolmuştur. Permanganatın rengi atıksuyun içerisinde kaybetmesinden sonra tekrardan üzerine permanganat çözeltisi ilave edilmiştir. Kimyasalları eklenen atıksu numunesi ısıtıcının üzerinde 10 dk boyunca kaynatılmıştır. Kaynaması tamamlandıktan sonra ilk başta eklenen her permanganat çözeltisi için aynı miktarda oksalik asit eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı üzerine alınan numune 0,01 N permanganat çözeltisi ile hafif pembe renk oluncaya kadar titre edilmiştir (TSE, 1998). Eşitlik [3.5] ile organik madde konsantrasyonu hesaplanmıştır.

$$\text{mg/L organik madde} = \frac{\text{Sarfiyat} \times 0,08 \times 1000}{V(\text{mL})} \quad [3.5]$$

V=Numune hacmi(mL)

3.4.10. ICP-OES ile Ağır metal ve Mineral Tayini

Atıksuyun yapısında bulunan ağır metaller ve minerallerin okuması ICP-OES cihazında yapılmıştır. Atıksu numunelerinin bulanıklık değeri 1 NTU üzerinde olduğu için numune ön işlem olarak SM 3030 E metoduna göre mikrodalgada ön işlemi uygulanmıştır. Bunun için numuneden 0,5 g tartılmıştır. Mikrodalga viallerinin içerisinde numunenin üzerine 3 mL konsantre HCl, 9 mL HNO₃ eklendikten sonra tüpler mikrodalga cihazının içerisine yerleştirilerek 180°C'de yaklaşık 1 saat süreyle mikrodalgada parçalanan numuneler oda sıcaklığına geldiğinde kapakları açılmıştır. Numune 25 mL'lik behere alınmış, saf su ile mikrodalga tüpün içerisi yıkanarak tüm hacim 25 mL'ye tamamlanmıştır. Beherde toplanan numune 0.45 µm membran filtreden geçirilerek ICP-OES'de okuması yapılmıştır (EPA., 1994)

Mikrodalga cihaz özellikleri ve çalışma koşulları şöyledir;

- Cihaz: Microwave Digestion System Milestone Srl
- Sıcaklığı : 175±5 °C
- %37 saflıkta HCL
- %65 saflıkta HNO₃
- Yakma süresi: 40 dk
- Soğutma süresi: 50 dk
- Çekiş gücü: 180 Watt

ICP-OES cihaz özellikleri ve çalışma koşulları şöyledir;

- Cihaz: THERMO ICAp 6000 SERIES
- Taşıyıcı Gaz : ARGON
- Gaz Basıncı : 6 – 6,5 bar (87 psi)
- Gaz Saflık Derecesi: %99,995
- Argon gaz akışı : 0,5 L/dk
- Okuma süresi: 1 dk
- Nebulizer gaz akışı hızı : 0,5 L/dk
- Dalga boyu aralığı : 160-900 nm
- RF gücü: 1150 W

3.4.11. GC-MS ile Organik Bileşen Tayini

Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS); gaz kromatografi kolonunda ayrılan maddelerin teşhisi, tayini ve yapı analizi için kullanılan cihazdır. Gaz kromatografisi karışımdaki gazları birbirinden ayırıp iyonlaştırırken kütle spektrometresi bu maddelerin kütlelerine bağlı olarak tayinini vermektedir.

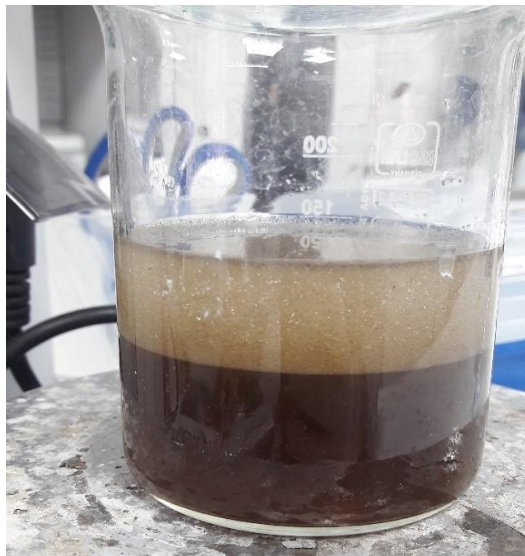
GC-MS; headspace enjeksiyon ünitesi, kolon, dedektör, kolon fırını ve oto örnekleyici olmak üzere beş kısımdan oluşmaktadır. Numune 20 mL lik headspace vialı ile cihaza verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan GC-MS analiz koşulları şöyledir:

- Cihaz: Shimadzu QP2020 GC-MS
- Kolon : DB-5MS (30 m x 0.25 um X 0.25 um) (uzunluk x çap x film kalınlığı)
- Fırın Sıcaklığı: 40 derece ile başladı. Dakikada 8⁰C artış ile 300⁰C'ye çıktı ve 12.5 dakika bu sıcaklıkta bekledi.

- Enjeksiyon Hacmi: 1 μ L
 - Enjeksiyon Sıcaklığı: 250 $^{\circ}$ C
 - Akış Hızı: 1.2 mL/dk
 - Taşıyıcı Gaz : Helyum
 - Dedektör: MS
 - Taranan Kütle aralığı: 30-800 m/z
 - Enjeksiyon: HS-20 Headspace enjeksiyon
- Headspace şartları şöyledir;
- Fırın Sıcaklığı: 85 $^{\circ}$ C
 - Sample Line Sıcaklığı: 110 $^{\circ}$ C
 - Transfer Line Sıcaklığı: 110 $^{\circ}$ C
 - Okuma süresi: 30 dk

3.4.12 GC-FID Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) tayini

Ham atıksu ve arıtım denemeleri çıkış sularından 100 mL numune alınmış ve üzerine n-Heptan ile hazırlanan 50 mL RTW(n-decane ve n-tetracontane) çözeltisi eklenmiştir (Şekil 3.7). 1 saat karıştırıldıktan sonra dinlemeye bırakılmıştır. Faz ayrımı net olarak gözlenen numunenin üst fazı ayrı bir balona alınmıştır. Önceden ısıtılmış evaporatöre yerleştirilerek 10 mL kalıncaya kadar içerisindeki n-Heptan uçurulmuştur.



Şekil 3.7. Atıksu numunesinin RTW çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra faz ayrımı

Ayrı bir yerde ayırma kolonu hazırlanmıştır. Kolonda en alt kısma cam yünü, üzerine 140° C'de 16 saat şartlandırılmış 2 g florosil eklenmiştir. Florosilin üzerine numuneyi susuzlaştırmak için 2 g Na₂SO₄ eklenmiştir. Ayırma kolonu hazırlandıktan sonra 10 mL numune süzülerek GC vialine alınıp okuması yapılmıştır(TSE, 2002). Elde edilen numune sonucu seyreltme faktörü ile çarpılmıştır. GC-FID cihaz özellikleri ve çalışma koşulları şöyledir:

- Cihaz: GC-2010 PLUS
- Kolon :RTX- 5HT (30 m x 0.25 um X 0.25 um) (uzunluk x çap x film kalınlığı)
- Fırın Sıcaklığı: 40 derece ile başladı. Dakikada 8 °C artış ile 300 °C çıktı ve 12.5 dakika bu sıcaklıkta bekledi.
- Enjeksiyon Hacmi: 1 uL
- FID Sıcaklığı: 250 °C
- Akış Hızı: 1.2 mL/dk
- Taşıyıcı Gaz : Helyum
- Dedektör: FID
- Çözücü: n-Heptane

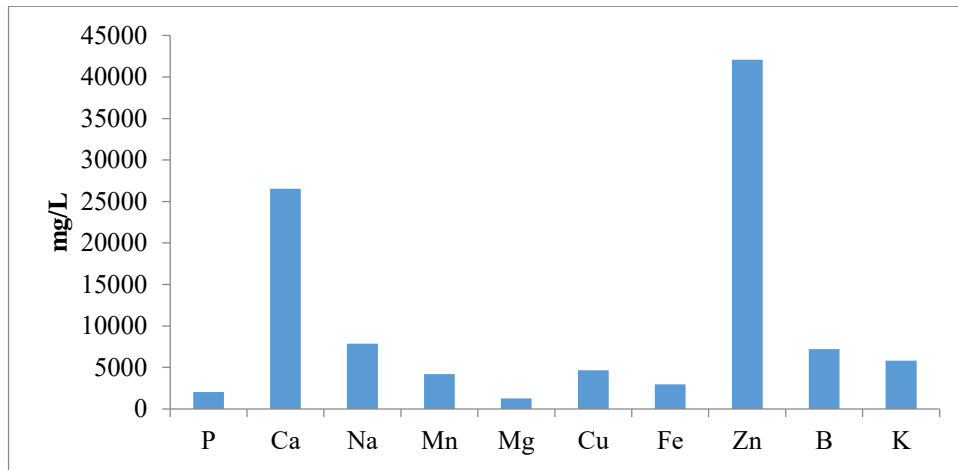
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Zeytin Karasuyunun Karakteristiği

Atıksu numunesinin karakteristik belirleme çalışmasında atıksuyun homojen olması için numune iyice çalkalanarak alınmış ve 30 dk n oktrme yaptırılarak atıksuyun içerisinde okebilen katı maddeler ayrılmıştır. Analiz sonuçları izelge 4.1’de verilmiştir. Atıksu numunesinde bulunan katyonlar Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Ham atıksu karakteristiği

Parametre	Değer
pH	4-5
İletkenlik	25.4 ms/cm
Bulanıklık	4300 NTU
KOİ	107200 mg/L
BOİ	43570 mg/L
Organik Madde	6500 mg/L
AKM	8773 mg/L
Yağ-Gres	2186 mg/L
Fenol	8900 mg/L
TKN	9700 mg/L
TPH	3729 mg/L



Şekil 4.1. Ham atıksu numunesi ICP-OES ağır metal ve mineral değerleri

Çizelge 4.1’de yer alan analiz sonuçları incelediğinde ilk olarak atıksuyun asidik özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Atıksuyun iletkenliği sudaki iyonların toplam ve bağıl konsantrasyonlarına, hareketliliğine, değerliklerine ve sıcaklığa bağlıdır. Yüksek

iletkenliğe sahip olan zeytin karasuyu iyon miktarının ve buna bağlı olarak tuzluluk seviyesinin yüksek olduğuna dair çıkarım yapılmıştır.

Bulanıklığa organik veya inorganik maddeler sebep olabilmektedir. Bulanıklığın yüksek olması; ışık geçirgenliğinin az olması ve atıksuyun içerisindeki askıda ve kolloidal katı maddenin yüksek olduğunu göstermektedir. AKM değeri de bulanıklık sonucu ile ilgili çıkarımı desteklemektedir.

Arıtım verimi belirleyici olarak seçilen KOİ parametresi oldukça yüksektir. Atıksuyun içerisinde oksitlenebilir organik maddelerin fazlalığını göstermektedir. BOI/KOI oranı 0,41 bulunmuştur. Literatür taramalarında BOI/KOI 0,4-0,8 aralığında rapor edilmiştir (Öztürk ve ark.) ve bulunan analiz sonucunun bu oranın alt sınırına yakın olduğu görülmektedir. Bu oran 1'e yaklaştıkça atıksudaki tüm organiklerin biyolojik olarak parçalanabilir nitelikte olduğunu, oran yükseldikçe de inert organiklerin arttığını göstermektedir. Bu durumda zeytin karasuyunda biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan organiklerin fazla olduğu görülmektedir. Bu sebeple bu atıksuyun arıtımı zordur ve biyolojik arıtım tek başına yeterli olmamaktadır. Atıksuya koyu renk veren fenollerin ve fenol türevlerinin bulunması da karasuyun fitotoksik ve antimikrobiyal etki göstermesine neden olmaktadır (Kıvrak, 2018).

Atıksuyun içeriğinde azot, fosfat, kalsiyum, magnezyum, potasyum ve sodyum parametrelerinin olması bitkiler için besin niteliği taşıdığını göstermektedir. Bu bileşenler zeytin meyvesinin de besleyici özelliğini oluşturmaktadır ve yağ eldesi sırasında atıksuya geçmektedir. Atıksuda nitrifikasyon bakterilerinin büyüme hızları, iz elementlerin varlığı ile doğru orantılıdır. Kalsiyum, bakır, demir, magnezyum, mangan, fosfor, sodyum ve çinko gibi elementler büyüme için gereklidir.

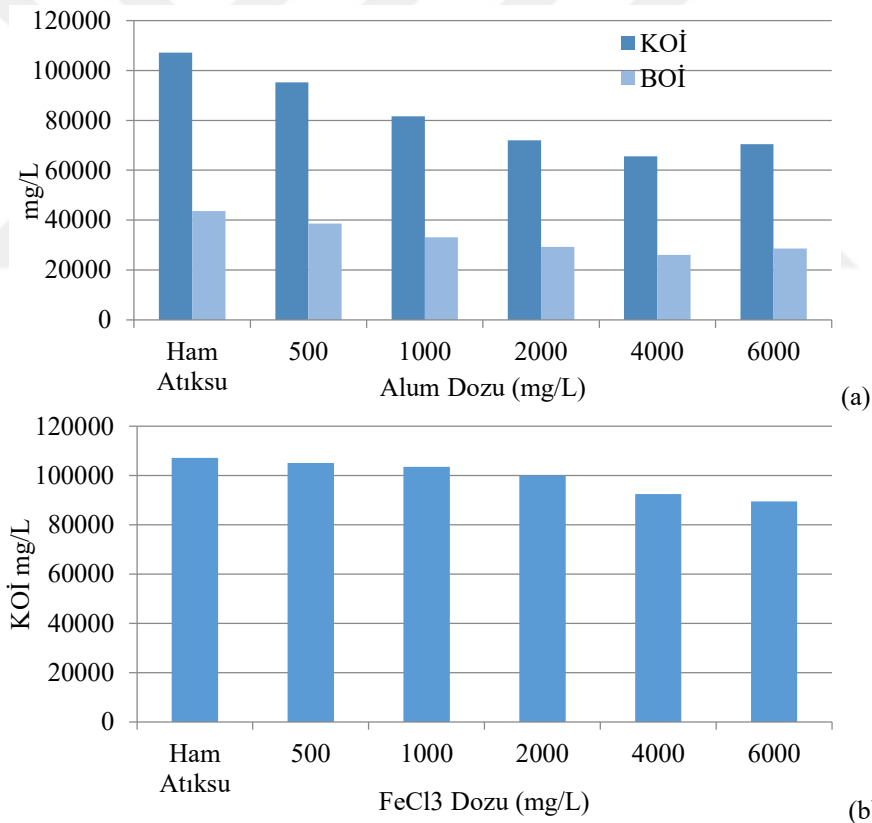
Enzimler; aktivitelerine bağlı olarak protein yapısındadırlar. Protein yapısında olmayan ve 'kofaktör' diye adlandırılan maddelere gereksinim gösterirler. Metalik kofaktörler arasında çinko, magnezyum, demir, bakır, potasyum ve sodyum sayılabilmektedir (Samsunlu, 2013)

4.2 Zeytin Karasuyunun Alum ve FeCl₃ ile Arıtılabilirliği

Arıtım çalışmalarında ilk aşamada iki farklı koagülantın zeytin karasuyu koagülasyonundaki performansını ortaya koymak ve karşılaştırmak için atıksuyun kendi pH değerinde alum ile FeCl₃ kimyasalları atıksuya dozlanmıştır. Atıksudaki kirlilik

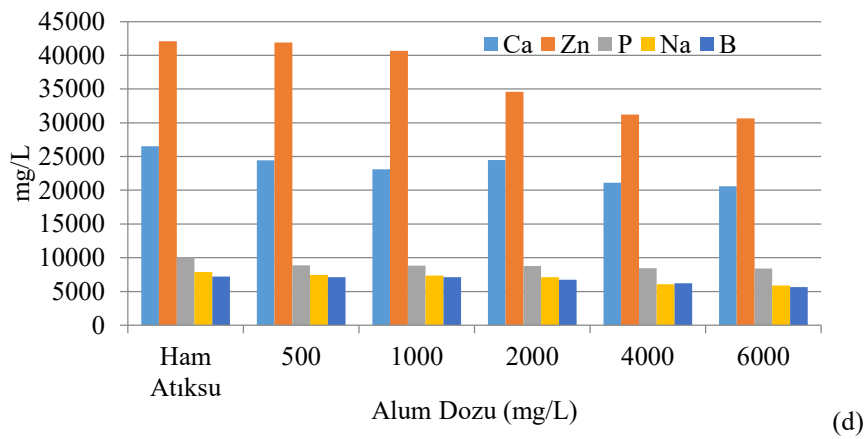
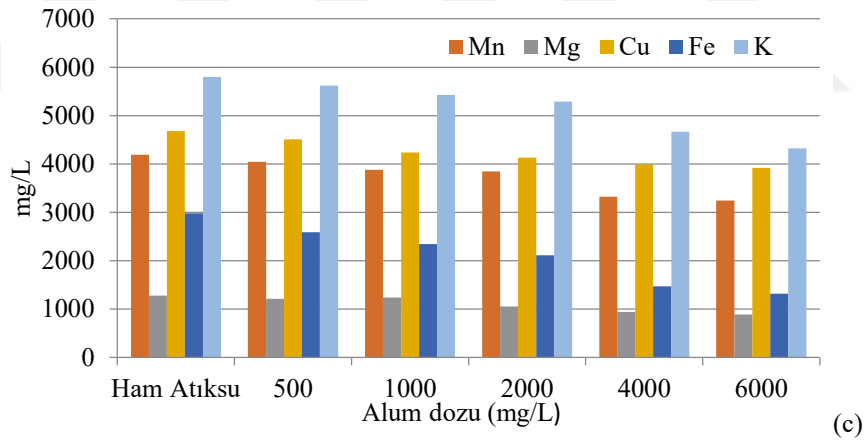
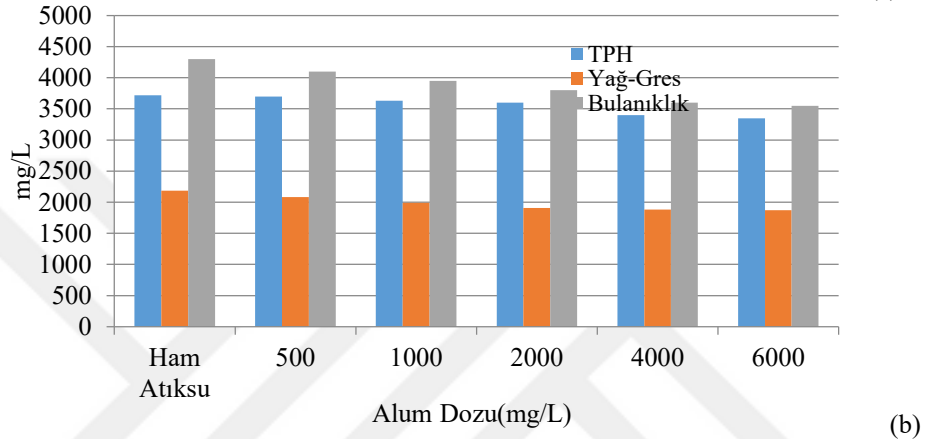
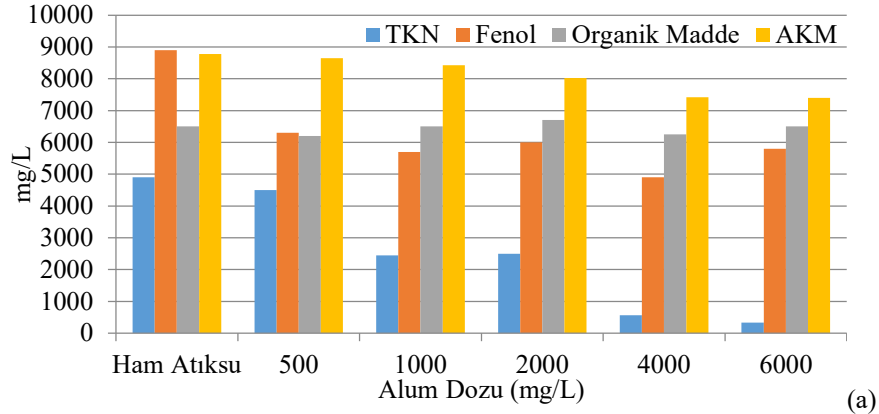
parametrelerine ilaveten her arıtım denemesi sonunda oluşan çamur miktarı, çamur yapısı da gözlemsel olarak incelenmiştir.

Koagülan dozuna karşılık atıksudaki KOİ değişimi alum ve FeCl_3 için Şekil 4.2’de kıyaslanmıştır. Zeytin karasuyunun kirlilik göstergesi olarak bu çalışmada öncelikli olarak takip edilen KOİ parametresi için; 4000 mg/L alum ile giderim verimi %38,8 (Şekil 4.2a) FeCl_3 ile arıtım verimi %13,8, 6000 mg/L FeCl_3 dozunda arıtım verimi %16,5’dir (Şekil 4.2.b). Daha yüksek dozda koagülant madde kullanılarak elde edilen arıtım verimindeki ilave artış alum kullanıldığında ters yönde, FeCl_3 kullanıldığında ise %2,7’dir. Bu oranın 2000 mg/L’ye karşılık geldiği göz önünde bulundurularak ve daha fazla kimyasal sarf edilmemesi için en uygun doz her iki kimyasal için de 4000 mg/L seçilmiştir. FeCl_3 ile dikkate değer bir KOİ giderim verimine ulaşılmadığından çalışmanın bundan sonrasında arıtım denemelerinde kullanılacak olan koagülant olarak alum belirlenmiştir.



Şekil 4.2. (a) Alum dozu ile KOİ ve BOİ değişimi, (b) FeCl_3 dozu ile KOİ değişimi

Karasuda 4000 mg/L alum dozu ile %12,4 TKN, %44,9 Fenol, %3,8 Organik Madde, %3,8 AKM, %16,3 Bulanıklık, %13,9 Yağ-Gres, %16,3 TPH, %20,8 Mangan, %26,4 Magnezyum, %14,7 Bakır, %50,7 Demir %19,6 Potasyum, %20,5 Kalsiyum, %25,8 Çinko, %16,1 Fosfor, %23 Sodyum, %14 Bor arıtımı sağlanmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Alum dozu ile (a) TKN, Fenol, AKM ve Organik Madde, (b) Bulanıklık, Yağ-Gres ve TPH, (c) Mn, Mg, Cu, Fe ve K katyonları, (d) Ca, Zn, P, Na ve B katyonları değişimleri

Bu arıtım verimleri incelediğinde parametreler arasından fenol giderimi dikkat çekmektedir. Fenol atıksuda biyolojik ayrışmayı inhibe etmekte ve belli ölçüde ekotoksosite oluşturmaktadır. Yüksek derişimlerde fenol ve türevi bileşikleri içeren atıksuların arıtılmadan deşarj edilmesi alıcı ortamdaki flora ve faunayı olumsuz etkilemektedir. Fenol giderimi, karasuyun içeriğinde bulunan organik maddelerin tüketimiyle bağlantılıdır.

TKN parametresinde yüksek oranda arıtım verimi gözlemlenmiştir. Arıtılabilirlik denemeleri arasında organik azotun amonyum azotuna dönüşmesi sonrasında TKN parametresinde yüksek miktarda azalma meydana gelmiştir.

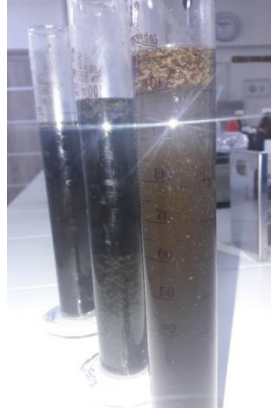
Atıksuyun içeriğindeki fosfor ön çöktürme ve koagülasyon –flokülasyon ile atıksuda çökerek uzaklaşan fosfor türleri sudan uzaklaştırılarak arıtım verimi sağlanmıştır.

Alum sudaki alkalinite ile reaksiyona girmektedir [4.1].



Alum; kalsiyum ve magnezyum bikarbonat alkalinitesi içeren atık sulara ilave edildiğinde Eşitlik [4.1]'de gösterildiği gibi CaSO_4 ve MgSO_4 bileşiğine dönüşüp suya sertlik kazandırmaktadır.

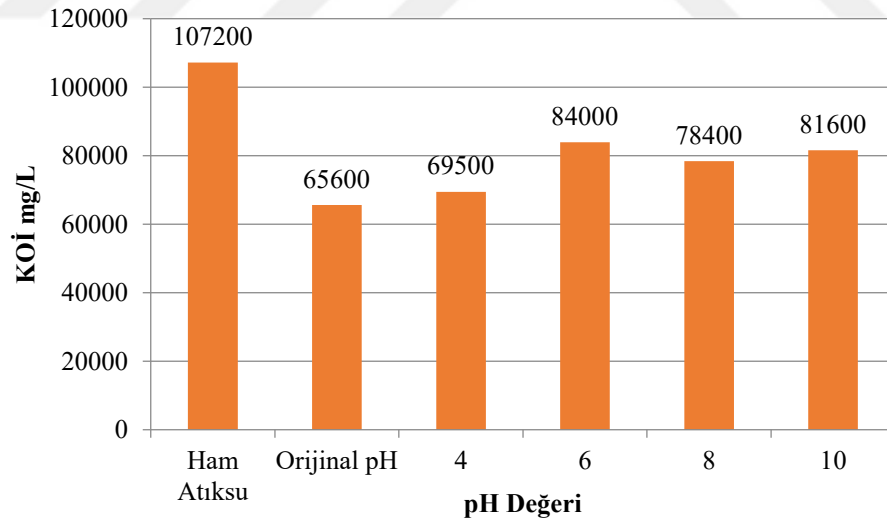
Arıtım çalışmalarında flokların gözle görülür şekilde oluştuğu ancak atıksuyun yüksek yağ içeriği sebebiyle çamurun şişkin çamur olarak kaldığı ve çökemediği gözlenmiştir. Buna karşılık FeCl_3 kullandıktan sonra yapılan koagülasyon-flokülasyon ve çöktürmeden sonra oluşan çamurun çöktüğü ancak kimyasalın atıksuya eklenmesinin ardından atıksuyun kendine has kahverengi olan renginin siyaha dönüştüğü görülmüştür (Şekil 4.4). Oluşan flokların daha fazla çökerek atıksudan uzaklaştırılması ile arıtım verimlerinin yükseleceği beklenmektedir. Bu sebeple aynı alum dozunda ilave prosesler ile daha çökebilir çamur ve daha verimli arıtım hedeflenmiş, ileriki kısımlarda bunun üzerine çalışılmıştır.



Şekil 4.4. Zeytin karasuyunun alum ve FeCl₃ koagülasyonundan sonra görüntüsü

4.3 Alum ile koagülasyonda optimum pH seçimi

İlk denemeler atıksuyun orijinal pH değerinde (yaklaşık 5) yapılmıştı. İkinci aşamada farklı pH değerlerinde ulaşılabilecek verim farklılıklarını belirlemek için arıtım 4000 mg/L alum dozunda pH değeri 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde 4 ayrı deneme yapılmıştır. pH ayarlaması 1N H₂SO₄ ve 1N NaOH ile yapılmıştır. Arıtım performansının belirlenmesinde KOİ parametresi esas alınmıştır (Şekil 4.5).



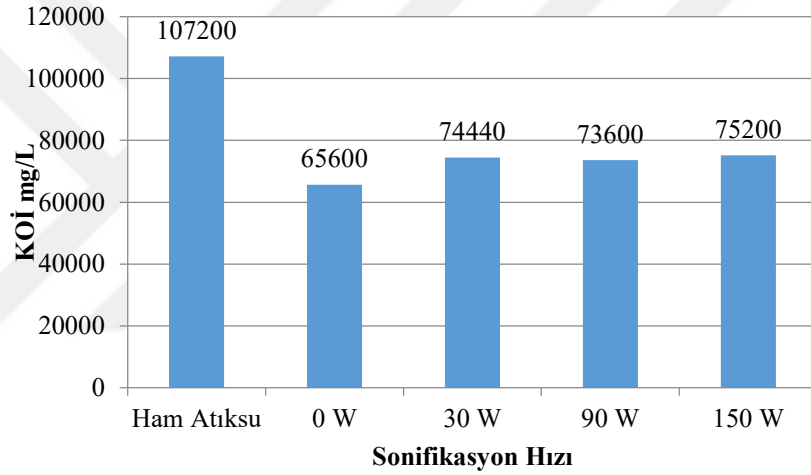
Şekil 4.5. 4000 mg/L alum dozunda pH ile KOİ değişimi

Elde edilen veriler incelendiğinde atıksuyun orijinal pH değerinde elde edilen %38,8'den sonraki en yüksek arıtım verimi pH 4 değerinde %35,2 bulunmuştur. Zeytin karasuyunun pH denemelerinde oluşan çamurun da gevşek yapıda olduğu ve buna bağlı olarak oluşan çamurun çökmediği gözlemlenmiştir. Farklı pH'larda daha yüksek verim

elde edilmediğinden arıtım çalışmalarına pH değişikliği yapmadan zeytin karasuyunun kendi pH değerinde devam edilmesine karar verilmiştir.

4.4 Sonifikasyon Ön İşlemi ile Arıtım

Zeytin karasuyuna 4000 mg/L alum dozu ve atıksuyun kendi pH değerinde 30W, 90W, 150W hızlarında sonifikasyon uygulanarak arıtım denemeleri yapılmıştır. Sonifikasyon süresi t=3 dk tutulmuş olup hızlı karıştırma prosesi ile birleştirilen sonifikasyondan çıkan numuneler yavaş karıştırmaya alınmıştır. Yavaş karıştırma sonrasında 1 saat çöktürmeye bırakılan numunelerin üst suyundan alınarak KOİ analiz edilmiştir (Şekil 4.6).

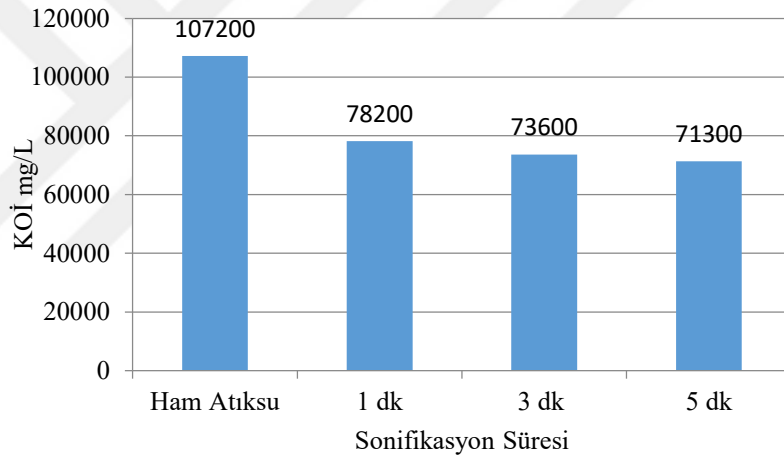


Şekil 4.6. Sonifikasyon Hızı ile KOİ değişimi

Hızlı karıştırma aşaması olarak uygulanmış sonifikasyon, ardından yavaş karıştırma ve 1 saat çöktürme sonucunda oluşan flokların boyutu daha büyüktür fakat çamur halen şişkin çamurdur ve çökme meydana gelmemiştir. 30, 90 ve 150 W sonifikasyon için ulaşılan KOİ giderim verimleri sırasıyla %30,6, %31,3 ve %29,9 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.6). Aynı koşullarda sonifikasyon olmadan arıtım denemesinde arıtım verimi %38,8 idi. Sonifikasyon sonrası KOİ parametresinde düşüş beklerken arıtım verimi düşmüştür. Bunun sebebi olarak (İleri ve ark., 2017)'nin çalışmasında da vurgulandığı gibi ultrasonik ses dalgalarının uzun zincirli karbon yapısını parçaladığı ve daha fazla organik suda çökelmeden kaldığı hatta çözüldüğü düşünülmektedir. Çöktürme sonrası oluşan flokların boyutlarının büyüklüklerinin arttığı gözlemlenmişti. KOİ giderim veriminin düşmesine rağmen sonifikasyonun arıtıma

olumlu katkısı olduğu düşünülmüştür. Bu sebeple çalışılan hızlar arasında en yüksek KOİ giderim verimi sağlayan 90 W hız sabit tutulup sonifikasyon süresi 1, 3, 5 dk olarak çalışılmıştır (Şekil 4.7).

Daha önceki durumlara benzer şekilde farklı sonifikasyon sürelerinden sonraki yavaş karıştırma ve çökeltme sonunda yine şişkin ve çökelemeyen çamur elde edilmiştir. Buna bağlı olarak da üst suyunda KOİ değerleri yüksek bulunmaktadır. sonifikasyon süresine bağlı olarak arıtım veriminin yükseldiği görülmüştür. Ancak 3 dk ve 5 dk sonifikasyon hızının arasında %2,2 oranında arıtım verimi farkı olduğu, artan süreye rağmen oluşan çamurda çökme meydana gelmediği de göz önünde bulundurularak ve daha yüksek sonifikasyona tâbi tutulan numuneye daha fazla enerji sarfedileceği için 90 W, 3 dk sonifikasyon uygulanması ile çalışmanın devam ettirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.7.Sonifikasyon süresi ile KOİ değişimi

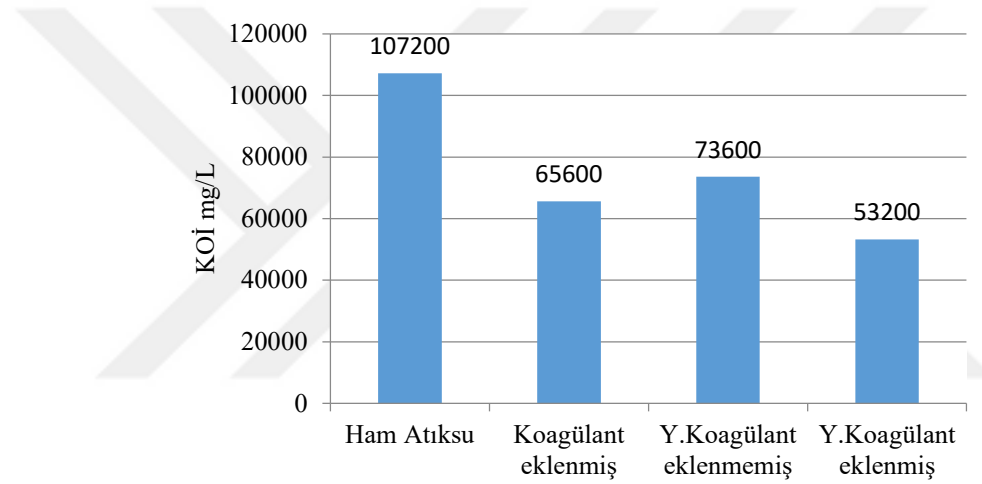
4.5 Yardımcı koagülant olarak piroliz çarının etkileri

Arıtım denemelerinde karşılaşılan en büyük sorun şişkin çamurun çökmemesi ve buna bağlı olarak üst sularda KOİ'nin yüksek ölçülmesidir. Aslında oluşan flokların büyük olduğu ancak çökmediği atıksuyun içerisinde askıda kaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum çökmeye yardımcı olacak çözümler gerektiğini göstermiştir. Bu çözümlerden biri yardımcı koagülant (flokülant) kullanılmasıdır (Metcalf & Eddy Inc., 1979). Yaygın kullanılan flokülantların başında ortamdaki kolloidal tanecik konsantrasyonunu arttıran kil vb maddeler gelmektedir. Zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan katı posa olan pirinanın oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıkta pirolizi sonucu elde edilen katı fraksiyon

pirina çarı olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışmada aynı zeytin fabrikasının pirinasının piroliz çarının flokların çökmesine etkisi incelenmiştir.

Önceki denemelerde belirlenen koşullar olan 4000 mg/L alum dozu, 90 W Sonifikasyon hızı ve 3 dk sonifikasyon süresi ile hızlı karıştırma yapıldıktan sonra 1 g çar eklenerek yavaş karıştırma uygulanmış ve 1 saat çökme sonucunda üst suyunda KOİ ölçülmüştür (Şekil 4.8).

Yardımcı koagülant ilavesi ile KOİ arıtım veriminin yükseldiği ve oluşan çamurun iyi çöktüğü gözlemlenmiştir. Pirinadan elde edilen çar hem atıksuyun arıtım çıkışında KOİ parametresinde düşüş göstermiş hem de aynı zamanda oluşan çamurun çökmesini sağlamıştır (Çizelge 4.2).



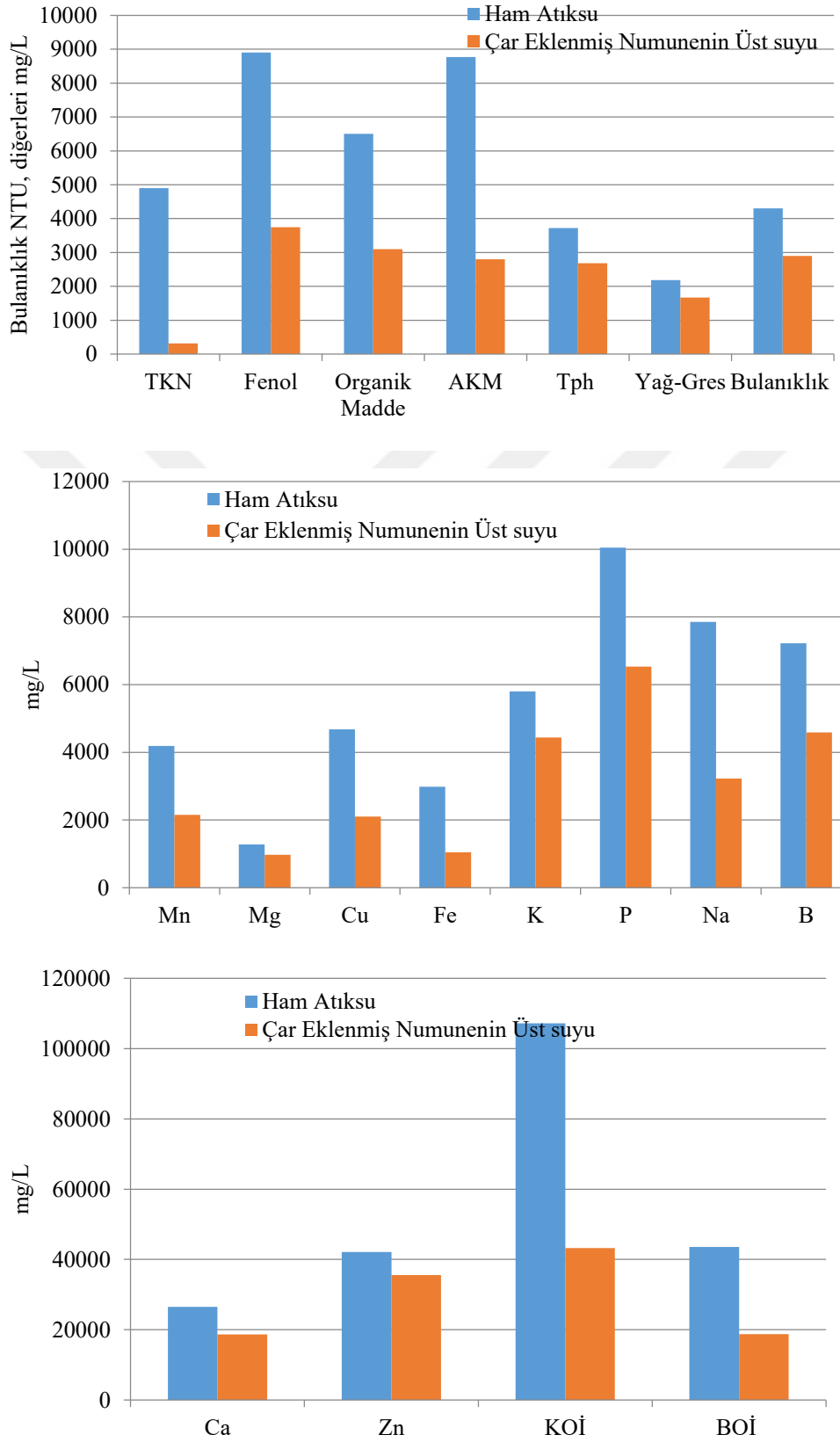
Şekil 4.8. Yardımcı koagülant olarak çar eklenmesinin KOİ arıtım performansına etkileri

Çizelge 4.2. Yardımcı koagülant olarak eklenen çarın KOİ ve çamur hacmi üzerine etkisi

Aritım Aşaması	KOI Değeri (mg O ₂ /L)	Çöken Çamur Hacmi (mL/L)
Ham Atıksu	107200	-
Sonifikasyonsuz, sadece koagülant ile	65600	850
Sonifikasyonlu Y.Koagülant eklenmemiş	73600	940
Sonifikasyonlu Y.Koagülant eklenmiş	43200	120

Sonifikasyonlu ve yardımcı koagülant eklenmiş arıtımın çalışılan koşullar arasında en başarılı performansı gösterdiği Çizelge 4.2’de görülmektedir. Bu arıtım sonucunda atıksudaki diğer kirletici parametrelerin çıkış değerleri Şekil 4.9’da ham

atıksu değerleri ile karşılaştırılmakta, herbir parametre için arıtım verimleri de izelge 4.3’de sunulmaktadır.

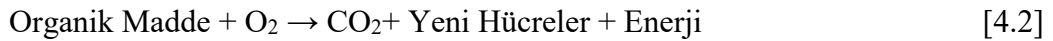


Şekil 4.9. ar eklenerek yapılan arıtım çıkış suyu karakteriştiği ve ham atıksu ile kıyaslaması

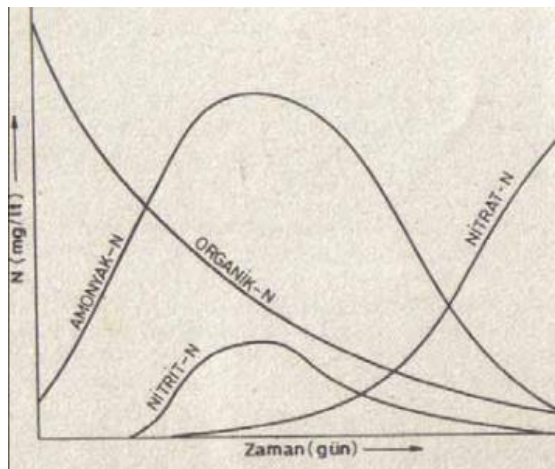
Çizelge 4.3. Çar ile Yapılan Arıtım Sonucu Herbir Parametrenin Giderim Verimleri

Parametre	Arıtım Verimi(%)	Parametre	Arıtım Verimi(%)
TKN	93,5	B	36,4
AKM	68,1	P	35
Fe	65	Bulanıklık	32,6
KOI	59,7	Ca	29,8
Na	59	TPH	28
Fenol	57,9	Mg	24,1
BOİ	57,1	Yağ-Gres	23,6
Cu	55,1	K	23,5
Organik Madde	52,3	Zn	15,5
Mn	48,7		

KOI ve BOI arıtım verimleri incelendiğinde arıtım verimleri yüzdeleri birbirine oldukça yakındır. KOI ve BOI parametresi sudaki kirlilik yükünün genel bir göstergesidir. Organik maddenin mikroorganizmalar tarafından parçalanması sırasında tüketilen oksijen miktarı suyun BOİ'sine eşittir(Samsunlu, 2013). Buna göre Eşitlik[4.2] reaksiyonu ve organik madde arıtımı da göz önünde bulundurulduğunda KOI-BOI-Organik madde arıtım verimleri ortalaması yaklaşık % 55 civarında organik madde giderim verimi görülmüştür.



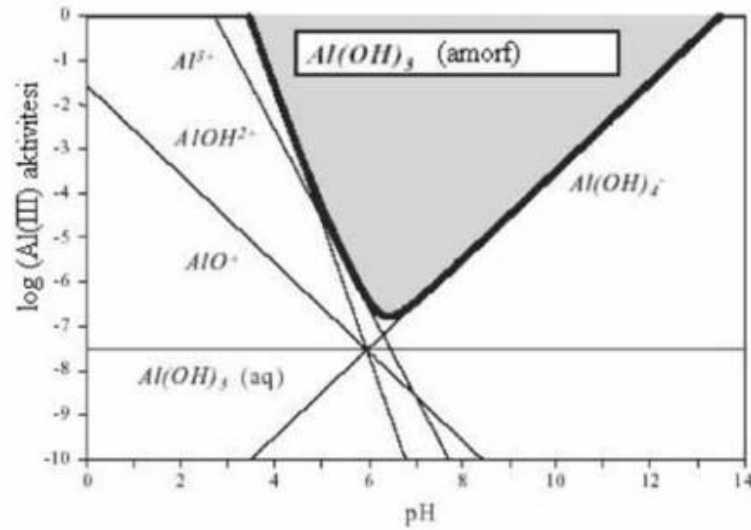
Arıtım aşaması tamamlanan atıksu arıtım verimleri incelendiğinde; TKN parametresinde Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi %93,5 arıtım sağlanmıştır. Atıksu içerisinde organik azotun yapılan arıtım işlemlerinde Şekil 4.9 grafiğine göre diğer azot türlerine dönüştüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.9. Azot Formları aerobik şartlarda zamanla değişimi(Samsunlu, 2013)

Fenol arıtımında %57,9 arıtım verimi gözlemlenmiştir. Ancak (Erdem ve ark., 2015b)'in çalışmasında fenol giderimi yerine atıksudan fenol geri kazanımı yapıldığı görülmektedir.

Atıksuya koagülant olarak alum eklendiğinde atıksuyun pH değeri 4-5 aralığındadır. Eşitlik [4.1]'de gösterilen denklemde oluşan ürünler arasında $Al(OH)_3$ oluşmuştur. $Al(OH)_3$ 'in pH'a bağlı çözünme grafiği Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



Şekil 4.10. $Al(OH)_3$ 'in pH'a bağlı form değişimi

Şekil 4.9'a göre oluşan $Al(OH)_3$ bileşiği pH değerine göre atıksuyun pH değerini yükseltmektedir. Atıksuyun içeriğinde bazik ortam oluşmasıyla birlikte Eşitlik [4.3]'de gösterildiği gibi ağır metaller ortamdaki hidroksit ile bileşik oluşturarak metallerin çökmesi sağlanmıştır.



Kimyasal pıhtılaştırma ve çöktürme ile arsenik, baryum, kadminyum, krom, bakır, kurşun, civa, nikel, gümüş ve çinko gibi ağır metal iyonlarında giderim sağlanmaktadır (Reynolds ve Richards, 2011). Buna göre Cu ve Zn parametrelerinde %55,1 ve %15,5 arıtım verimleri kimyasal pıhtılaştırma ve çöktürme ile sağlanmıştır.

Atıksuda, çözünmemiş halde olan ve atıksudaki fosforun yaklaşık %10'una karşılık gelen katı formdaki fosfor ön çöktürme ile giderilir (Öztürk ve ark.) Fosfor gideriminde kimyasal çöktürme ile fosfor giderimi yapılmaktadır. Alumla fosfor giderimi reaksiyonu Eşitlik [4.4]'de gösterilmektedir.



Fosfor giderim pH'a bağlıdır. Bu reaksiyon asidik şartlarda gerçekleşmektedir(Metcalf & Eddy Inc., 1979). Fosforun Eşitlik [4.4]'e göre %35 oranında giderimi sağlanmıştır.

4.6 Zeytin Karasuyunun Organik Bileşenleri

Organik bileşikler, yapılarında karbon atomu olan bileşiklerdir. Bütün hücreleri sentezleme ve dışarıdan da alabilme özellikleri olan organik bileşiklerde uzun karbon zincirleri bulunur. Bu organik bileşikler parçalanmaya karşı dirençlidir. Organik madde içeren endüstriyel atıksular geleneksel arıtım ünitelerinde tatmin edici bir verimle arıtılamazlar. Bu durum organik maddenin molekül yapısından kaynaklanmaktadır. (Uğurlu ve ark., 2016)

Zeytin karasuyunda arıtım öncesinde ve uygulanan arıtım işlemi sonunda yapılan GC-MS taraması ile belirlenen organik bileşenler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ham atıksuda ve arıtım sonrasında atıksu içeriğinde belirlenen organik bileşenler

Bileşik Adı-Molekül Ağırlığı	Molekül formülü	Atıksuda	Arıtılmış suda
Pentanoic acid-102	C ₅ H ₁₀ O ₂	√	
Pentanoic acid-120	C ₅ H ₁₀ O ₂		√
Hexanoic acid-116	C ₆ H ₁₂ O ₂	√	√
Hexanoic acid, ethyl ester-144	C ₈ H ₁₆ O ₂	√	√
2-Heptenoic acid-156	C ₉ H ₁₆ O ₂	√	√
Formic acid-158	C ₉ H ₁₈ O ₂	√	
5-Hydroxy-2-heptanone-130	C ₇ H ₁₄ O ₂	√	√
Cyclohexanecarboxylic acid-128	C ₇ H ₁₂ O ₂	√	√
Cyclohexanecarboxylic acid-156	C ₉ H ₁₆ O ₂	√	√
Cyclohexanecarboxylic acid-142	C ₈ H ₁₄ O ₂	√	√
Benzene, 1,4-dimethoxy-138	C ₈ H ₁₀ O ₂	√	√
2-Methoxy-5-methylphenol-138	C ₈ H ₁₀ O ₂	√	√
Creosol-138	C ₈ H ₁₀ O ₂	√	√
Alpha-Pinene -136	C ₁₀ H ₁₆	√	
Mequinol-124	C ₇ H ₈ O ₂		√

Zeytin karasuyu organik içeriğinde asit türevleri, keton türevleri, benzen türevleri, ester türevleri ve fenol türevleri görülmektedir (Çizege 4.4). Ham atıksuda bulunan pentanoic acid-102, formic acid ve alpha-pinene bileşikleri arıtım sonrasında bulunmamıştır.

İçeriğinde belirlenen organik bileşenler, karasuyun yüksek fenolik içeriği, poliaromatik hidrokarbon içeriği, renkli ve yüksek organik içeriği ve kötü fitotoksik

kokusunun sebebini ortaya koymuştur(Sağır, 2003).Organik bileşiklerin sınıflandırılması Çizelge 4.5’ de verilmiştir.

Çizelge 4.5.Zeytin karasuyunda belirlenen organik bileşenlerin sınıflandırılması

Parametre	Asit	Keton	Terpen	Benzen	Esterler	Fenol
Pentanoic acid-102	√					
Pentanoic acid-120	√					
Hexanoic acid-116	√					
Hexanoic acid, ethyl ester-144					√	
2-Heptenoic acid-156					√	
Formic acid-158	√					
5-Hydroxy-2-heptanone-130		√				
Cyclohexanecarboxylic acid-128	√					
Cyclohexanecarboxylic acid-156					√	
Cyclohexanecarboxylic acid-142					√	
Benzene, 1,4-dimethoxy-138				√		
2-Methoxy-5-methylphenol-138						√
Creosol-138						√
Alpha-Pinene -136			√			
Mequinol-124						√

Organik Asitler; organik maddenin oksidasyon aşamasındaki maddeleridir. Daha fazla okside olduklarında en son ürün olarak CO₂ ve H₂O oluşmaktadır. Doğal yağ asitlerinden formic acid keskin kokuludur ve atıksu içeriğinde bulunduğu koku problemine yol açmaktadır(Samsunlu, 2013). R-COOH yapısına sahip olan ve organizmada metabolik olaylar sonucunda doğal olarak meydana gelen karboksilik asitlerdir. Organik asitler, başta insan gıdalarında olmak üzere kanatlı yemlerinde de koruyucu olarak küf ve diğer mikroorganizmaların kontrolünde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Avrupa Birliği’nde organik asitler ve bunların tuzları “yem koruyucuları” adı altında değerlendirilmektedir(Üstündağ ve Özdoğan, 2017).

Pentanoik asit; C₅H₁₀O₂ kimyasal formülüne sahip düz zincirli bir alkil karboksilik asittir. Diğer düşük moleküler ağırlıklı karboksilik asitler gibi, çok hoş olmayan bir kokusu vardır. Parfümlerde ve kozmetik ürünlerde kullanılır. Etil valerat ve pentil valerat meyveli lezzetleri nedeniyle gıda katkı maddesi olarak kullanılır. Saf halde aşındırıcı özelliğe sahiptir. Cilt yoluyla emilebilir ve zararlıdır (ÇELİK ve ark.; Sezer, 2010).

Hexanoic acid; C₆H₁₂O₂ kimyasal formülasyonuna sahip bir asittir. Hexanoic acid birçok meyvede bulunur ve lezzet verici maddedir. Hexanoic acid, aynı zamanda

etil bütarat olarak da bilinir. Parfümlerde bir koku olarak kullanılır. Solvent olarak da kullanılır. Gıda endüstrisinde kullanım alanları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Hexanoic Asitin gıda endüstrisinde kullanım alanları ve oranları(Pubchem)

Gıda Kategorisi	Ortalama(ppm)	Maksimum(ppm)
Alkollü İçecekler	16.05	23.97
Piştirilmiş Ürünler	95.87	136.60
Sakız	831.90	1393.00
Çeşniler	15.67	25.01
Puding	56.37	82.15
Şeker	59.74	168.00
Et Ürünler	5.88	18.60
Alkolsüz İçecekler	25.23	37.88

Esterler; asitlerin ve alkollerin reaksiyona girmesi sonucu oluşan bileşiklerdir. Çok sayıda ester hoş kokuludur. Antibiyotiklerin saflaştırılması ve ayrılmasında çözücü olarak kullanılmaktadır. Esterlerin çoğu türevi gıda ve parfüm sanayiinde kullanılmaktadır(Samsunlu, 2013).

Fenoller; bir veya daha fazla hidroksil (-OH) grubunun bağlandığı benzen halkasına sahip bileşiklerdir. Zeytinyağının temel antioksidanlaro karotenler ile hidrofilik ve lipofilik fenoliklerdir. Lipofilik fenoller diğer bitkisel yağlarda da bulunabilirken; hidrofilik fenolik maddeler zeytinyağına özgüdür . Zeytin meyvesi meyve etinin %1-3'ünü oluşturacak düzeyde fenolik madde içermektedir. Zeytinyağı fenolikleri fiziksel yağ ekstraksiyonu sırasında zeytin meyve fenoliklerinin yağa geçmesi şeklinde ortaya çıkmaktadır(Yorulmaz ve ark., 2017). Zeytinyağlarında bulunan fenol bileşiklerinin miktarı çeşide, iklim koşullarına, meyve olgunluğuna ve yağ ekstraksiyon yöntemine bağlı olarak değişmektedir(Kelebek ve ark., 2012). Zeytinyağında belirlenen başlıca fenoliklerin antioksidan etkileri mevcuttur. Antioksidanlar açısından zengin olan zeytinyağlarının tüketilmesi durumunda oksidatif stres engellenerek, çeşitli kanser türleri (kolon, meme ve deri kanseri gibi), kronik kalp rahatsızlıkları ve yaşlanmaya karşı koruyucu etki sağlanabilir(Kara ve ark., 2018). Zeytin karasuyu ve zeytin yaprağının yapısında bulunan fenolik bileşenlerin anti kanserojenik etkileri olabileceği, DNA hasarı deneylerinde DNA hasarını düşürerek hücreleri koruyucu etkisi olduğu saptanmıştır(Boyacıoğlu, 2019). Sentez ile fenol üretimi yapılmaktadır(Samsunlu, 2013)

Alpha-Pinene; $C_{10}H_{16}$ kimyasal formülasyonuna sahiptir. Terebentin kokusu olan berrak, renksiz bir sıvıdır. Yoğunluğu sudan daha azdır($d=0,8592$). Suda çözünmez. Bitki metabolizmasında bulunur. Kozmetik, yiyecek, içecek gıda katkı

maddesi olarak kullanılabilir. Parfüm üretiminde ham madde olarak kullanılabilceği görülmüştür(Şanlı ve ark., 2008). Sentetik reçine ve reçine türevleri yapımında kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinde kullanım alanları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Alpha-Pinen gıda endüstrisinde kullanım alanları ve oranları(Pubchem)

Gıda Kategorisi	Ortalama(ppm)	Maksimum(ppm)
Alkollü İçecekler	5.52	10.55
Piştirilmiş Ürünler	35.06	110.70
Sakız	159.90	279.60
Çeşniler	46.71	93.41
Puding	6.14	12.13
Şeker	252.50	265.30
Et Ürünler	10.00	20.00
Alkolsüz İçecekler	9.42	22.89

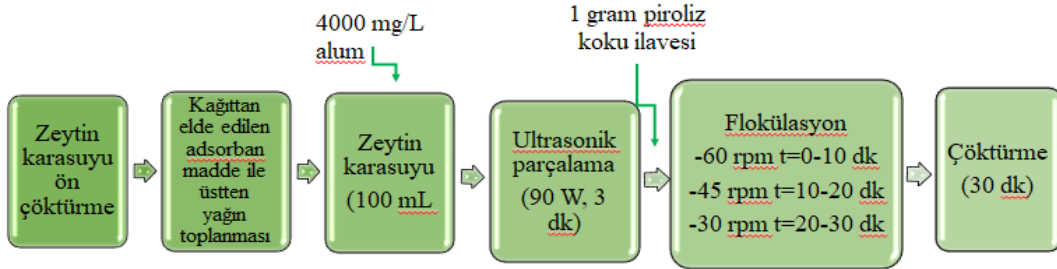
Hexanoic acid, ethyl ester; $C_8H_{16}O_2$ kimyasal formülasyonuna sahip doymuş yağ asididir. Doğal olarak çeşitli memelilerin sütünde bulunur ve hindistancevizi yağı ve hurma çekirdeği yağının bir bileşenidir. Antibakteriyel bir madde olarak kullanımı görülmektedir. Bakteri, virüs, koku giderici olarak duvarlarda, zeminlerde, lavabolarda ve tuvaletlerde gıdaya temas etmeyen yüzeylerde kullanımı görülmüştür. Çeşitli boyaların, ilaçların, parfümlerin, antiseptiklerin yapımında kullanılır. Alev geciktiriciler ve yangın önleyici maddeler yapımında kullanıldığı görülmüştür(Konuk ve Ergüden, 2018).

Cyclohexanecarboxylic acid; $C_8H_{14}O_2$ kimyasal formülasyonuna sahip bir esterdir. Lezzetlendirici madde olarak kullanımına rastlanmıştır(Soyal, 2014). Çözücü olarak bazı metal temizleme sanayidelerde kullanılmaktadır(Batır, 2004).

2-Methoxy-4-methylphenol; $C_8H_{10}O_2$ kimyasal formülasyonuna sahip bir fenol türevidir. Gıda endüstrisinde tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır(Jiang ve ark., 2013). Atıksuyun içeriğinde belirlenen organik bileşiklerin gıda, parfüm ve farklı endüstrilerde hammadde ve katkı maddesi olarak kullanıldığı görülmüştür. Bu sebeple bu ürünlerin atıksu arıtımına başlamadan geri kazanımının yapılması durumunda sağlanacak madde kazanımının yanı sıra aynı zamanda zor arıtılan bu maddelerin önceden atıksudan ayrıştırılması sayesinde atıksuyun arıtılabilirliğinin kolaylaştırılabileceği öngörülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada zeytin karasuyunun koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme yöntemiyle arıtımı sağlanmıştır. Denemeler sonucu önerilen arıtım akım şeması Şekil 5.1'de gösterilmektedir. Ulaşılan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 5.1. Zeytin karasuyu için önerilen arıtım akım şeması

- Gazete kağıdından elde edilen adsorban ön arıtım sırasında zeytin karasuyunun içeriğindeki yağı adsorplayarak ardından gelen arıtım proseslerine olumlu bir katkı sağlamıştır. Adsorban hem yağı toplamış hem de kendisi çökerken katı madde konsantrasyonunu arttırdığı için süpürme mekanizması ile daha fazla katının çökmesini sağlamıştır.
- Fizikokimyasal arıtım çalışmalarında iki farklı koagülant ile zeytin karasuyu koagülasyonunda arıtım verimleri alum ile %38,8, FeCl_3 ile %13,8'dir. Buna göre koagülant olarak alumun daha başarılı olduğu belirlenmiştir.
- Atıksuyun arıtımında kullanılan koagülantlar yüksek dozlarda arıtım sağladığı için stok çözelti hazırlanmaksızın katı halde dozlanmasına karar verilmiştir.
- Ultrasonik ön işlem sonrasında KOİ parametresinde artış tespit edilmiştir. Bu artışın sebebi ultrasonik ses dalgalarının uzun zincirli karbon yapısını parçalaması ve daha fazla organik maddenin suda çökmeden kalması hatta çözülmüş olması olarak düşünülmektedir.
- Sonifikasyon ön işlemi için en uygun hız 90 W ve süre 3 dk olarak önerilmektedir.
- Sonifikasyonun ardından yapılan koagülasyon-flokülasyon-çöktürme prosesi sonucunda arıtım sağlansa bile oluşan çamurun çökmediği, şişkin çamur olarak kaldığı ve bu yüzden çöktürebilmek için yardımcı koagülant kullanılması gerektiği belirlenmiştir.

- Yardımcı koagülant olarak pirininin pirolizinden elde edilmiş olan katı ürün (çar) kullanılarak daha çökebilir çamur ve daha verimli arıtım sağlanmıştır.
- Yapılan arıtılabilirlik çalışması sonucunda 4000 mg/L alum dozunda ve buna ilave sonifikasyon ön işlem, çar ilavesiyle elde edilen arıtım verimleri Çizelge 5.1' de gösterilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi sadece alum ile koagülasyon birçok parametrede giderim sağlasa da Şekil 5.1'de önerilen ön işlemler ile birlikte akım şeması uygulandığında çok daha yüksek verimlere ulaşılabilmektedir.

Çizelge 5.1. 4000 mg/L alum dozunda ve sonifikasyon ön işlem ve çar eklenmiş atıksuyun arıtılabilirlik prosesi sonucu arıtım verimleri

Parametre	4000 mg/L Alum Dozu Arıtım Verimi(%)	Çar eklenerek Yapılan Arıtım Verimi(%)
TKN	12,4	93,5
AKM	15,5	68,1
Fe	50,7	65
KOİ	38,8	59,7
Na	23	59
Fenol	44,9	57,9
BOİ	40,3	57,1
Cu	14,7	55,1
Organik Madde	3,8	52,3
Mn	20,8	48,7
B	14	36,4
P	16,1	35
Bulanıklık	16,3	32,6
Ca	20,5	29,8
TPH	16,3	28
Yağ-Gres	13,9	23,6
K	19,6	23,5

- Ham ve arıtılmış atıksuda organik bileşikleri belirlenmiş ve organik yapılara göre sınıflandırılmıştır. Atıksu içeriğinde asit, keton, terpen, benzen, ester ve fenol türevleri belirlenmiştir. Atıksu da belirlenen organik bileşiklerin bütünü farklı endüstrilerde ham madde veya yan ürün olarak kullanılmaktadır. Bu organik bileşiklerin geri kazanımı ile atıksuda belirli bir oranda arıtım sağlanabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akdemir, E. O. ve Ozer, A., 2009, Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater, *Desalination*, 249 (2), 660-666.
- Aktas, E. S., Imre, S. ve Ersoy, L., 2001, Characterization and lime treatment of olive mill wastewater, *Water Research*, 35 (9), 2336-2340.
- Al-Malah, K., Azzam, M. O. ve Abu-Lail, N. I., 2000, Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay, *Separation and Purification Technology*, 20 (2), 225-234.
- APHA, 2017a, SM 4500-H+ pH Value, In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Eds, p.
- APHA, 2017b, SM 2130 Turbidity, In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Eds, p.
- APHA, 2017c, SM 5220 Chemical Oxygen Demand(COD) In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Eds, p.
- APHA, 2017d, SM 5520 Oil and Grease, In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Eds, p.
- APHA, 2017e, SM 2540 Solids, In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Eds, p.
- APHA, 2017f, SM 5210 Biochemical Oxygen Demand (BOD), In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Eds, p.
- APHA, 2017g, SM 4500-Norg Nitrogen (Organic) In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Eds, p.
- APHA, 2017h, SM 5530 Phenols, In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Eds, p.
- Batır, D., 2004, Su-Karboksilik Asit-Çözücü sistemlerinin sıvı-sıvı denge verilerinin incelenmesi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Bedoui, A., Sindi, K. ve Bensalah, N., 2008, Treatment of Refractory Organics Contained in Actual Agro-Industrial Wastewaters by UV/H₂O₂, *CLEAN-Soil, Air, Water*, 36 (4), 373-379.
- Bettazzi, E., Caretti, C., Caffaz, S., Azzari, E. ve Lubello, C., 2007, Oxidative processes for olive mill wastewater treatment, *Water science and technology*, 55 (10), 79-87.
- Binici, H., Sevinç, A. H., Mustafa, E. ve Velit, E., 2015, Atık Gazete Kağıdından Yalıtım Malzemesi Üretimi, *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30 (2), 13-24.
- Boyacıoğlu, O., 2019, Zeytin Karasuyu fenoliklerinden 3,4-Dihidroksifenil etanolün farklı prostat kanseri hücre hatlarındaki sitotoksik etkileri, *FOOD and HEALTH*, 5 (2), 95-100.
- Boz, Ö., Doğan, M. ve Albay, F., 2003, Olive processing wastes for weed control, *Weed Research*, 43 (6), 439-443.
- Can Yarımtepe, C., Erdem, S. ve Ayman Öz, N., 2015, Zeytin karasuyunun arıtım yöntemleri.
- Coskun, T., Debik, E. ve Demir, N. M., 2010, Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Desalination*, 259 (1), 65-70.
- Çelik, C., Dumanoğlu, Y., Kara, M., Altıok, H., Bayram, A. ve Odabaşı, M., Koku Oluşumuna neden olan uçucu organik bileşiklerin zeolit adsorbsiyonu ile giderimi.
- Çelikkalkan, E., 2015, Zeytinyağı Üretimi Proses Atıksularının Fizikokimyasal Ön Arıtımı, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.

- Demirci, Y., Turgay, D. ve Gönüllü, M. T., 2014, Adıyaman İlinde Piroliz Teknolojisini Kullanarak Ömrünü Tamamlamış Lastiklerden Aktif Karbon Üretimi: Fizibilite Çalışması, *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 1 (1), 31-41.
- Dinç, G., 2018, Towards a sustainable waste management in olive mill through olive pomace pyrolysis Master of Science Thesis, Selcuk University.
- Dogruel, S., Olmez-Hanci, T., Kartal, Z., Arslan-Alaton, I. ve Orhon, D., 2009, Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater, *Water Research*, 43 (16), 3974-3983.
- Efe, R., Soykan, A., Sönmez, S. ve Cürebal, İ., 2009, Sıcaklık Şartlarının Türkiye'de Zeytinin (*Olea europaea* L. subsp. *europaea*) Yetişmesine, Fenolojik ve Pomolojik Özelliklerine Etkisi, *Ekoloji Dergisi*, 18 (70).
- El-Shafey, E., Correia, P. ve De Carvalho, J., 2005, An integrated process of olive mill wastewater treatment, *Separation science and technology*, 40 (14), 2841-2869.
- EPA., U. S., 1994, Method 200.7: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry.
- Erdem, S., Yarımtepe, C. C. ve Öz, N. A., 2015a, Zeytin Karasuyunun Arıtım Yöntemleri, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1 (1), 81-109.
- Erdem, S., Yarımtepe, C. C. ve Öz, N. A., 2015b, Zeytin Karasuyunun Arıtım Yöntemleri, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1, 81-110.
- Esmer, H. E., Kaymak, G., Tartar, Ş. ve Kayhan, F. E., 2016, Su arıtımında ultrases uygulaması: arıtma yöntemlerine farklı bir yaklaşım, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2 (1), 84-110.
- Gernjak, W., Maldonado, M., Malato, S., Cáceres, J., Krutzler, T., Glaser, A. ve Bauer, R., 2004, Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton, *Solar Energy*, 77 (5), 567-572.
- Ginos, A., Manios, T. ve Mantzavinos, D., 2006, Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity, *Journal of hazardous materials*, 133 (1), 135-142.
- Gomec, C. Y., Erdim, E., Turan, I., Aydın, A. F. ve Ozturk, I., 2007, Advanced oxidation treatment of physico-chemically pre-treated olive mill industry effluent, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42 (6), 741-747.
- Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J., Rodriguez-Vives, S. ve Martinez-Ferez, A., 2013, Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process, *Chemical engineering journal*, 220, 117-124.
- Ildirar, D. ve Findik, S., 2017, Ultrasonic treatment of baker's yeast effluent using SnO₂/TiO₂ composite, *Polish Journal of Chemical Technology*, 19 (2), 26-32.
- İleri, B., Ayyıldız, Ö., İrem, D. ve Yalçın, M., 2017, Deri Atıksuyunun Sono-Elektrokimyasal Arıtımı, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3 (1), 1-23.
- İskender, N. C., M., S., E., Y. ve N., Y., 2015, Removal of Oil-Grease from Dairy Industry Wastewater Using an Adsorbent Obtained from Waste Material. The International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE, 2015). Cappadocia, Turkey, May 20-23, 2015: Conference Book, 634-640.
- Jiang, Q., Sheng, W., Guo, X., Tang, J. ve Guo, C., 2013, Metalloporphyrin-catalyzed aerobic oxidation of 2-methoxy-4-methylphenol as a route to vanillin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 373, 121-126.

- Kara, H. H., Kıralan, M., Çalikoğlu, E. ve Bayrak, A., 2018, Phenolic Compounds of Olive Oils from Aegean Region, *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 6 (1), 07-15.
- Karaca, C., Bozoğlu, B. ve Polat, O., 2015, Hatay İli Pirina Atık Miktarının ve Enerji Potansiyelinin Haritalanması, *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 29 (2).
- Kelebek, H., Kesen, S. ve Selli, Ç. S. S., 2012, Gemlik zeytin çeşidinden elde edilen natürel zeytinyağında fenol bileşiklerinin ve antioksidan kapasitenin belirlenmesi, *Gıda*, 37 (3), 133-140.
- Kestioğlu, K., Yonar, T. ve Azbar, N., 2005, Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME), *Process Biochemistry*, 40 (7), 2409-2416.
- Kılıç, M. Y., Gonca, K. ve Kestioğlu, K., Kimysal, Biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri ile zeytin karasuyununun arıtımına yönelik bir envanter çalışması.
- Kıvrak, M., 2018, Zeytincilik ve Zeytin İşleme Teknolojisi, 107.
- Konuk, H. B. ve Ergüden, B., 2018, Çeşitli zayıf organik asitler ve kombinasyonlarının *Saccharomyces Cerevisiae*'ye Karşı Antifungal Etkileri, *Journal of Advances in VetBio Science and Techniques*, 3 (3), 28-34.
- Korkmaz, Ş. ve AK, B. E., 2018, GAP Bölgesinde Yetiştirilen Bazı Zeytin Çeşitlerinin Kendine Verimlilik Durumlarının Belirlenmesi, *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 22 (4), 471-477.
- Lorraine, G. ve Glaze, W., 1992, 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings', Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- Malik, P. ve Sanyal, S., 2004, Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process, *Separation and Purification Technology*, 36 (3), 167-175.
- Mavros, M., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D. ve Diamadopoulos, E., 2008, Complete treatment of olive pomace leachate by coagulation, activated-carbon adsorption and electrochemical oxidation, *Water Research*, 42 (12), 2883-2888.
- Metcalf & Eddy Inc., G. T., Franklin L Burton, H. David Stensel 1979, Wastewater Engineering Treatment and Reuse p.
- Meysami, B. ve Kasaeian, A., 2005, Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation, *Bioresource technology*, 96 (3), 303-307.
- Oktav, E. ve Özer, A., 2002, Zeytinyağı endüstrisi atıksularının özellikleri ve arıtım alternatifleri, 1, *Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, Zeytinli/Edremit-Balıkesir, Bildiriler Kitabı*, 51-65.
- Özkaya, M., Tunalioglu, R., Eken, Ş., Ulaş, M., Tan, M., Danacı, A., İnan, N. ve Tibet, Ü., 2010, Türkiye zeytinciliğinin sorunları ve çözüm önerileri, *TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi*, 11-15.
- Öztekin, R. ve Sponza, D., 2010, Demir (II), demir (III) ve hidrojen peroksit gibi işletme parametrelerinin petrol endüstrisi atıksularının arıtımına etkisi, *İTÜDERGİSİ/e*, 19 (1-2).
- Öztürk, İ., TİMUR, H. ve KOŞKAN, U., Atıksu Arıtımının Esasları- Evsel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü, p. 467.
- Paraskeva, P. ve Diamadopoulos, E., 2006, Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81 (9), 1475-1485.
- Pubchem, Alpha-Pinen gıda endüstrisinde kullanım alanları ve oranları,
- Rajkumar, D. ve Palanivelu, K., 2004, Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Journal of hazardous materials*, 113 (1), 123-129.

- Reynolds, T. D. ve Richards, P. A., 2011, Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Süreçler, p.
- Samsunlu, A., 2013, Çevre Mühendisliği Kimyası, p.
- Sayiter Yıldız, O. Ö. N., Mehmet Çekim, 2013, Atıksu arıtma teknolojilerindeki tarihsel gelişmeler, *S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg.*, 13.
- Sezer, K., 2010, Sanayi atıksuları ve sedimentlerindeki sentetik organik kirleticilerin karakterizasyonu.
- SKKY, 2008, SU KİRLİLİĞİ KONTROLÜ YÖNETMELİĞİ
<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2004/12/Su%20Kirlili%C4%9Fi%20ekleri.htm>:
- Soyal, S., 2014, Aspergillus tubingensis tarafından üretilen fitaz enziminin üretimi, saflaştırılması ve karakterizasyonu, *Adnan Menderes Üniversitesi*.
- Stokes, R. J. ve Evans, D. F., 1997, Fundamentals of interfacial engineering, John Wiley & Sons, p.
- Şanlı, A., Karadoğan, T. ve Baydar, H., 2008, Doğal Olarak Yetişen Tatlı Rezene (*Foeniculum vulgare* Mill. var. dulce)'nin Farklı Büyüme ve Gelişme Dönemlerinde Uçucu Yağ Miktarı ile Bileşenlerinin Belirlenmesi, *SDÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 9 (2), 17-22.
- Şengül, F., Özer, A., Çatalkaya, E., Oktav, E., Evcil, H., Çolak, O. ve Şağır, Y., 2003, Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi, *Izmir, Turkey: Department of Environment Engineering, Engineering Faculty, TC Dokuz Eylül University*.
- Tanyıldızı, H. S. A., 2017, Sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Çam Kozalağıyla Katyonik Boya Giderimi, *Fırat Üniv. Fen Bilimleri Dergisi*, 1-8.
- Tözüm, S. ve Sevindir, H. C., 2010, Removal of COD from Olive Mill Wastewater (Blackwater) with Adsorption onto Pumice Stone, *Journal of Natural & Applied Sciences*, 14 (1).
- TSE, 1998, Permanganat indeksi tayini.
- TSE, 2002, TS EN ISO 9377-2 Su kalitesi- Hidrokarbon yağ indeksinin tayini. Çözücü ekstrasyon ve gaz kromatografisi yöntemi.
- Tunalıoğlu, R. ve Bektaş, T., 2010, Türkiye Zeytinciliğinde Karasu Sorunu, *Zeytin Bilimi/Cilt 1 Sayı 2 Aralık 2010/ISSN 1309-5889*, 65.
- Tunç, M. S. ve Ayhan, Ü., 2015, Zeytinyağı Üretim Atıksularının Özellikleri, Çevresel Etkileri ve Arıtım Teknolojileri, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4 (2), 44-74.
- Uğurlu, M., Karaoğlu, M. H., Duru, M. E., Tel, G., Vaizoğullar, A. İ. ve Baştan, S., 2016, O₃/UV/NaBO₃ İle Fotolitik Olarak Arıtılan Zeytin Karasuyundaki Organik Bileşiklerin Spektroskopik Analizleri, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14 (1), 77-92.
- Üstündağ, A. Ö. ve Özdoğan, M., 2017, Kanatlı Beslemede Alterbiyotik Kullanımı: Probiyotikler, Prebiyotikler, Organik Asitler ve Bakteriyosinler, *Türkiye Klinikleri Veteriner Bilimleri-Farmakoloji ve Toksikoloji Özel Dergisi*, 3 (3), 1-16.
- Vlyssides, A. ve Karlis, P., 2004, Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion, *Bioresource technology*, 91 (2), 201-206.
- Walker, A. B., Tsouris, C., DePaoli, D. W. ve Thomas Klasson, K., 2001, Ozonation of soluble organics in aqueous solutions using microbubbles, *Ozone Science and Engineering*, 23 (1), 77-87.

- Yalılı Kılıç, M., Yonar, T. ve Kestioğlu, K., 2013, Pilot-scale treatment of olive oil mill wastewater by physicochemical and advanced oxidation processes, *Environmental technology*, 34 (12), 1521-1531.
- Yılmaz, C., 2015, Zeytin ve zeytin ürünlerinin bazı makro ve mikro inorganik bileşenlerinin analizi.
- Yorulmaz, A., Erinç, H., Tatlı, A. ve Tekin, A., 2017, Güneydoğu Anadolu Bölgesinde yetiştirilen Gemlik Çesidi Zeytinlerde *Verticillium* solgunluğunun zeytinyağı kalite parametreleri ve fenolik bileşenlere etkisi, *Gıda*, 42 (2), 197-203.
- URL1: <http://faostat.fao.org> (07.04.2019)
- URL2: <http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Asp?MevzuatIliski=0&MevzuatKod=7.5.7221&sourceXmlSearch>



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ferda IŞIK
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Çumra, 10.02.1994
Telefon : 05076133342
Faks : -
e-mail : ferda.trtr@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Erdemli Lisesi, Erdemli, Mersin	2011
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2015
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Üniversitesi, Selçuklu, Konya	Devam

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2015	MRT ÇEVRE(Mert Mühendislik)	Çevre Görevlisi
2016	Envirolab Ölçüm ve Analiz Laboratuvarı	Deney Personeli
2018	Envirolab Ölçüm ve Analiz Laboratuvarı	Analiz Sorumlusu

YAYINLAR

Sogancioglu M., Yel E., Tartar F., Iskender N.C., 2016. Co-pyrolysis of Olive Pomace with Plastic Wastes and Characterization of Pyrolysis Products, International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering, 10(4), 463-466.

Yel, E., Dinç, G., Tartar, F., 2017. Pyrolysis of Olive Pomace: Effects of Heating Rate and Retention, XIII. Congress of Ecology and Environment With International Participation, UKECEK-2017, Abstract Book, September 12-15 2017, Edirne, Turkey.

Sogancioglu M., Yel E., Tartar F., Iskender N.C., "Co-pyrolysis of Olive Pomace with Plastic Wastes and Characterization of Pyrolysis Products", 18th International Conference on Biobased Materials and Composites (ICBMC 2016), Abstracts, April 25-26, Paris, France, 2050-2052.

Dinç, G., Tartar, F., Yel, E., 2018. Pirinanın Farklı Koşullarda Elde Edilen Piroliz Kokunun İnorganik Bileşimi, 9. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi - UKAY'2018, 9-12 Mayıs 2018, Konya, Bildiri Özetleri, 39-40.