

## Zeytin Karasuyunun İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımının İncelenmesi

Fatma Ekmekyapar TORUN<sup>1</sup>, İbrahim CENGİZ<sup>2\*</sup>, Sinan KUL<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Balıkesir ilinde faaliyet gösteren bir zeytinyağı üretim tesisinden temin edilen zeytin karasuyunun arıtımında ozon (O<sub>3</sub>), ozon+hidrojen peroksit (O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve fenton (Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) proseslerinin etkinlikleri incelenmiştir. İlk olarak % 10 kapasite ile O<sub>3</sub> jeneratörü çalıştırılmış ve 3 farklı pH (4.75, 10 ve 11) değerinde 6 saat boyunca ozonlama işlemi gerçekleştirilmiş ve maksimum giderim verimi pH değeri 11 olarak ayarlandığında % 15.27 olarak hesaplanmıştır. İkinci olarak % 10 kapasite ile O<sub>3</sub> jeneratörü çalıştırılmış ve ortama 500 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiştir. 6 saatlik bu deneme sonrasında giderim verimi %9.8 olarak gerçekleşmiştir. Son olarak zeytin karasuyunun arıtımı için farklı Fe<sup>2+</sup> (2.014 g L<sup>-1</sup> ve 4.028 g L<sup>-1</sup>) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (19.05, 44.44 ve 80 g L<sup>-1</sup>) konsantrasyonlarının etkilerinin incelendiği fenton prosesinde Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları arttığında deney sonunda ortamda kalan KOİ konsantrasyonları sürekli azalmıştır. Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu 4.029 mg L<sup>-1</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 80 mg L<sup>-1</sup> olarak ayarlanmış ve %81.94 oranında KOİ giderimi sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar fenton prosesinin, diğer proseslerden çok daha fazla etkinliğinin olduğunu ortaya çıkarmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Fenton (Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ileri oksidasyon prosesi (İOP), ozon (O<sub>3</sub>), zeytin karasuyu

### Investigation of Olive Mill Wastewater Treatment with Advanced Oxidation Processes

**ABSTRACT:** In this study, the effectiveness of ozone (O<sub>3</sub>), ozone+hydrogen peroxide (O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and fenton (Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) processes were investigated in the treatment of olive mill wastewater obtained from an olive oil production facility operating in Balıkesir province. Firstly, the ozone generator was operated with a 10% capacity. Ozonation was performed for 6 hours at three different pH values (4.75, 10 and 11) and the maximum removal efficiency was calculated as 15.27% when the pH value was 11. Secondly, the ozone generator was operated with a 10% capacity and an average of 500 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added. After this 6 hour experiment, the removal efficiency was obtained as 9.8%. Finally, in the fenton process, where the effects of Fe<sup>2+</sup> (2.014 g L<sup>-1</sup> and 4.028 g L<sup>-1</sup>) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (19.05, 44.44 and 80 g L<sup>-1</sup>) concentrations were examined for the treatment of olive mill wastewater, the remained concentrations of COD decreased continuously at the end of the experiment when Fe<sup>2+</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations increased. The concentrations of Fe<sup>2+</sup> and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were set at 4.029 mg L<sup>-1</sup> and 80 mg L<sup>-1</sup> respectively, and COD removal was achieved at the rate of 81.94%. The results obtained from the experiments revealed that the fenton process has much more efficiency than other processes.

**Keywords:** Fenton (Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), advanced oxidation process (AOP), ozone (O<sub>3</sub>), olive mill wastewater

<sup>1</sup>Fatma Ekmekyapar Torun (Orcid ID: 0000-0002-2289-176X), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup>İbrahim CENGİZ (Orcid ID: 0000-0003-3171-6629), Sinan KUL (Orcid ID: 0000-0002-7824-756X), Bayburt Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Acil Yardım ve Afet Yönetimi Bölümü, Bayburt, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İbrahim CENGİZ, e-mail: ibrahimcengiz@bayburt.edu.tr

## GİRİŞ

Ülkemizdeki evsel ve endüstriyel kaynaklı atıksuların büyük bir kısmı herhangi bir arıtım işlemine tabi tutulmadan, çoğunlukla insanların içme ve kullanma sularını tedarik ettikleri alıcı ortamlara bırakılmaktadır. Hızla kirlenmekte olan alıcı ortamlardaki bu içme ve kullanma sularının korunması amacıyla deşarj limitlerinin yer aldığı yönetmelikler çıkarılmakta ve çıkarılan bu yönetmeliklerle daha da kısıtlanan atıksu deşarj değerleri atıksuların arıtılması için yeni arıtma teknolojilerinin kullanılmasını gerekli kılmaktadır.

Zeytin karasuyu olarak adlandırılan atıksular da alıcı ortamların kirlenmesine sebep olan endüstriyel atıksular arasında olup, zeytin ve zeytinyağı üretimi, özellikle Akdeniz'e kıyısı olan ülkelerde çok büyük ekonomik ve sosyal öneme sahiptir (Pelillo ve ark., 2006). Doğanın ilk ağacı olarak tanımlanan zeytin ağacı, Akdeniz'i çevreleyen ülkelerin hemen hepsinde en kötü toprak koşullarında bile doğal olarak yetişebilen bir bitki olup, meyvesinin etli kısmından ve çekirdeğinden elde edilen yağ, zeytinyağı olarak adlandırılmakta ve dünyanın en sağlıklı yağı olarak bilinmektedir (Coşkun, 2010). En fazla yağ içeren meyvelerden biri olan zeytin, ortalama ağırlığının %20-30'u kadar yağ içerebilmektedir (Cabrera ve ark., 1996; Minussi ve ark., 2007).

Türkiye koşullarında kasım ayında olgunlaşmaya başlayan zeytinler, şubat ayına kadar toplanmakta ve hasat dönemini takiben zeytinyağı işleme sezonu başlamaktadır. Hasat edilen ve işletmeye getirilen zeytin, yağ ayırma işlemlerine girmeden önce, bazı ön hazırlama işlemlerine tâbi tutulmak zorunda olup işletmeye gelen zeytinler için sırasıyla, yıkama, kırma, yoğurma, katı-sıvı faz ayırma ve son olarak da yağın sudan ve tortudan ayrılması işlemleri uygulanmaktadır (Morillo ve ark., 2009).

Zeytinyağı üretim prosesleri, prosesin işletme şekline göre geleneksel sistem (presleme) ve modern sistem (sürekli) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Geleneksel sistemlerde az miktarda su kullanılmasına rağmen, işlenen zeytinin ağırlıkça yaklaşık %50'si oranında yüksek miktarda kirlilik içeren atıksu meydana gelmektedir (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005; Vlyssides ve ark., 2004). Modern sistemler ise kendi aralarında üç fazlı, iki fazlı ve iki buçuk fazlı üretim prosesleri olmak üzere üç kısımda incelenebilmektedir. Üç fazlı üretim prosesi çıkışında yağ, zeytin karasuyu ve pirina olmak üzere üç faz oluşmakta olup önemli miktarda proses suyu eklendiğinden dolayı presleme prosesinden 1.25-1.75 kat daha fazla atıksu oluşmaktadır (Demicheli ve Bontoux, 1997; Vlyssides ve ark., 2004). İki fazlı üretim prosesinde ise üretim esnasında proses suyu kullanılmamakta ve proses çıkışında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşmaktadır (Morillo ve ark., 2009; Vlyssides ve ark., 2004). Bu proses çıkışında karasu oluşmadığından, sistem ekolojik olarak oldukça cazip olup oluşan pirina kısmında %50-60 oranında su, %2-3 oranında ise yağ içermektedir (Masghouni ve Hassairi, 2000). Son olarak iki buçuk fazlı üretim prosesi, iki fazlı sistemde oluşan pirinadaki mevcut nemi azaltmak ve zeytinyağının kalitesini yükseltmek için geliştirilmiştir (Köseoğlu, 2006; Niaounakis ve Halvadakis, 2006). Bu proseste zeytinyağı üretimi esnasında herhangi bir kimyasal madde kullanılmaması, bu sektörün çevreye zararlı olmadığını düşündürse de, üretim sonrasında oluşan yan ürünlerin miktarı oldukça yüksek olup üretim teknolojisine bağlı olarak, her 100 kg zeytinden 35 kg pirina ve 55-200 L zeytin karasuyu meydana gelmektedir (Köseoğlu, 2006; Niaounakis ve Halvadakis, 2006).

Zeytin karasuyunun içeriği, miktarı ve fizikokimyasal özellikleri üretim yerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, zeytin çeşidine ve üretim metotlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (McNamara ve ark., 2008; Niaounakis ve Halvadakis, 2006; Paraskeva ve Diamadopoulou, 2006; Pelillo ve ark., 2006; Vlyssides ve ark., 2004). Zeytin karasuyun kirlilik karakteristiklerine ilişkin literatür verileri Çizelge 1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Zeytin karasuyunun karakterizasyonuna ilişkin literatürdeki bazı veriler

pH	KOİ (g L <sup>-1</sup> )	BOİ <sub>5</sub> (g L <sup>-1</sup> )	TOK (g L <sup>-1</sup> )	AKM (g L <sup>-1</sup> )	TF (g L <sup>-1</sup> )	Referans
5.20	148±13.3	67±6.64	-	14.5±1.23	2.21±0.128	(Sabbah ve ark., 2004)
5.70	48±2.1	-	26±2.4	-	8.8±0.3	(Karpouzias ve ark., 2010)
5.20	115±11	-	-	32±3	0.12±0.01	(Mert ve ark., 2010)
4.60	57.1±1	-	-	14.86±2	6.65±0.2	(Zirehpour ve ark., 2012)
5.27	65	-	25	11.9	5.6	(Belaid ve ark., 2013)
5.56	63	38	26.8	16.8	-	(Günay ve Çetin, 2013)
4.85	55.7	35.7	-	14.1	2.4	(Kul ve ark., 2015)
4.60	51.25±1.8	-	-	-	1.95±0.08	(Al-Bsoul ve ark., 2020)
4.88	80±1	18.72±0.07	-	-	4.75±0.4	(Dehmani ve ark., 2020)

Zeytin ve zeytinyağı üretim sezonu kısa sürmesine rağmen yüksek atıksu miktarı ve yüksek kirlilik potansiyeli sebebiyle zeytin karasuyunun arıtımı oldukça güçtür. Bu özelliklerinden dolayı çoğu ülke de deşarj limitleri kısıtlanmış olan zeytin karasuyunun kirlilik yükünü düşürmek için farklı arıtım prosesleri geliştirilmeye çalışılmaktadır (Beltrán ve ark., 1999; Oktav ve ark., 2003). Çizelge 1’de zeytin karasuyunun karakterizasyonuna bakıldığında yüksek organik madde içeriği, fenolik bileşikler ve yüksek miktarda askıda katı madde içeriği, üretimin sezonluk yapılması, işletmelerin küçük ve geniş bir alanda dağınık yerleşmeleri atıksuyunun arıtımında karşılaşılan güçlükler arasında yer almaktadır. İşletmeler açısından bakıldığında zeytin karasuyunun arıtımındaki bir diğer güçlükte Çizelge 2’de verilen Türkiye’de Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ne (SKKY) göre zeytin fabrikaları atıksularının alıcı ortamlara deşarj standartları ve SKKY’ne göre atıksuların atıksu arıtma tesisleriyle (AAT) veya derin deniz deşarjı (DDD) ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartlarının düşük değerlere sahip oluşudur (Anonim, 2004).

**Çizelge 2.** Zeytinyağı fabrikası atıksuları için belirlenen deşarj kriterleri ve atıksuların kanalizasyon sistemlerine deşarjında öngörülen kriterler

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 saatlik)	Kompozit Numune (24 saatlik)	AAT ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	DDD ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde
KOİ	mg L <sup>-1</sup>	250	230	4 000	600
BOİ <sub>5</sub>	mg L <sup>-1</sup>	-	-	-	400
Yağ ve gres	mg L <sup>-1</sup>	60	40	250	50
pH	-	6-9	6-9	6.5-10	6-10
Renk	Pt-Co	280	260	-	-
AKM	mg L <sup>-1</sup>	-	-	500	350

Çizelge 2 incelendiğinde ve literatürde verilen zeytin karasuyunun karakterizasyonu ile karşılaştırıldığında sıklıkla vurgulanan ve biyolojik olarak zor parçalanan fenolik maddeler hakkında bir kriter bulunmamasının yanında KOİ parametresi bakımından incelendiğinde ise çok iyi bir giderim verimine ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca yapılan araştırmalar, bu atıksuların çevreye doğrudan verilmesi halinde alıcı su ortamlarında aşırı oksijen tüketimine sebep olacağı, su yüzeyinin yağ tabakası ile kaplanarak oksijen transferinin engellenerek estetik görünümünün bozulacağını, yüksek oranda potasyum içermesi nedeniyle zirai sulamada kullanılması sonucu yüksek asidite ve tuzluluğa sebep olacağını, sığ lagünlerde buharlaştırma yoluyla uzaklaştırma uygulamalarında koku ve sivrisinek problemi ile yeraltı suyunun kirletilme riski ile karşılaşılabileceğini ve fenolik maddelerin fitotoksik ve

antibakteriyel etkileri nedeniyle hem toprağa hem de su kaynaklarına yapılacak doğrudan deşarjlarda ciddi problemler meydana gelebileceğini ortaya koymaktadır (Saez ve ark., 1992). Sıralanan bu problemlerin yanısıra zeytin karasuyu gibi yüksek organik madde ve katı madde içeren bir atıksu için Çizelge 2’de verilen deşarj standartlarını sağlamak işletmeler açısından kolay olmamaktadır. Bu amaçla bazı arıtma prosesleri ve ya kombinasyonlarının kullanılması kaçınılmaz olacaktır. Zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan prosesler çeşitlilik göstermekte olup literatürde zeytin karasuyunun arıtımı için bildirilen bir çok fiziksel (Akdemir ve Ayğın, 2019), kimyasal (Hodaifa ve ark., 2019; Tufaner, 2019), elektrokimyasal (Kul ve ark., 2015; Marmanis ve ark., 2019), biyolojik (Kul ve Nuhoglu, 2020) vb. bir çok arıtım prosesi bulunmaktadır.

Ozon (O<sub>3</sub>) ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prosesleri atıksu arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, zeytin karasuyunun arıtımı için genellikle farklı proseslerle kombine edilerek KOİ giderim verimleri arttırılmaya çalışılmaktadır (Chedeville ve ark., 2009; Drouiche ve ark., 2004). Fenton reaksiyonu (Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ise, ilk olarak 1894 yılında İngiliz Kimyager H. J. Fenton tarafından ortaya atılmış, asidik koşullar altında ve Fe<sup>2+</sup> tuzları varlığında güçlü bir oksidant olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>’in yükseltgenmiş oksidatif potansiyeli olarak tanımlanmakta olup fenton süreçlerinde yer alan reaksiyonlar Eşitlik 1-6’da verilmiştir (Ameta ve ark., 2018; Fenton, 1894).



Bu çalışmada zor arıtılan bir atıksu olması sebebiyle zeytin karasuyunun kesikli bir reaktörde O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin yer aldığı oksidasyon prosesleri ile arıtımının incelenmesi amaçlanmaktadır. Ek olarak bu oksidasyon prosesleri ile zor parçalananan zeytin karasuyunun daha düşük kirlenici yüküne sahip bir atıksuya dönüşmesi ve ozonlama neticesinde atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğinin artması amaçlanmaktadır.

## MATERYAL ve YÖNTEM

### Materyal

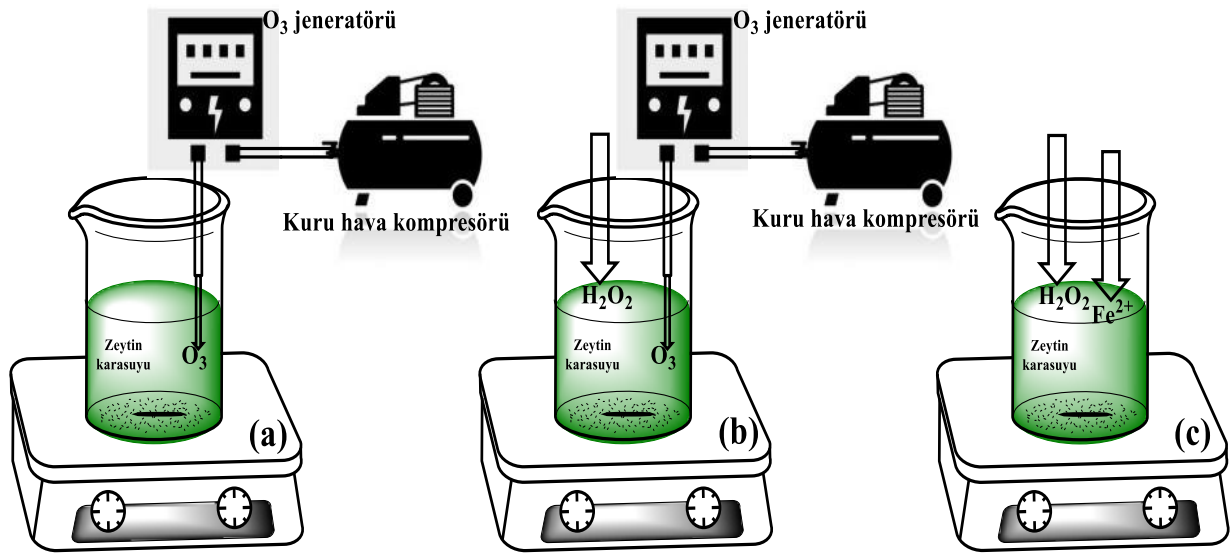
Deneyisel çalışmalarda kullanılan bütün kimyasallar ticari olarak (Merck ve Sigma kalitesinde) temin edilmiştir. Deneyisel çalışmalar için kullanılan zeytin karasuyu Balıkesir ili sınırları içerisinde zeytinyağı üretimi yapan bir tesisten temin edilmiştir.

Deneyisel çalışmalar Şekil 1’de gösterilen toplam 500 ml hacimli borosilikat cam reaktör içerisinde 250 ml zeytin karasuyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### Ozon (O<sub>3</sub>), Ozon+Hidrojen Peroksit (O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve Fenton (Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prosesleri

O<sub>3</sub> prosesi için öncelikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH kullanılarak 3 farklı başlangıç pH (4.75, 10 ve 11) için pH ayarlaması yapılmıştır. Ardından kuru hava ile ozon jeneratörü %10 kapasite ile 6 sa süresince çalıştırılmış ve ozonlama işleminden sonra alınan örnekler için standart metotlara göre KOİ analizleri yapılmıştır. O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için ise öncelikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH kullanılarak pH değeri 4.75 olarak ayarlanmıştır. Başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 500 mg L<sup>-1</sup> olacak şekilde reaktöre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiş ve

kuru hava ile ozon jeneratörü %10 kapasitede çalıştırılarak zamanla elde edilen örneklerin standart metotlara göre KOİ değerleri belirlenmiştir. Son olarak fenton prosesi için öncelikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır. pH ayarlaması yapılan atıksu içerisine ilk olarak FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (katı), ikinci olarak da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiş, atıksu 150 rpm karıştırma hızında deney boyunca sürekli karıştırılmıştır. Deney sonrasında NaOH ile numunenin pH'sı 7-8 aralığına getirilmiş ve 6 000 rpm karıştırma hızında 5 dk süresince santrifüjlenerek Fe<sup>3+</sup>'nin çökmesi sağlanmıştır. Son olarak üst fazdan numune alınarak KOİ ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analizleri yapılmıştır. Eşitlik 11 kullanılarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ oranı hesaplanmıştır.



Şekil 1. Deneysel sistem; (a) Ozon (O<sub>3</sub>) prosesi ile zeytin karasuyunun arıtımı, (b) Ozon+hidrojen peroksit (O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prosesi ile zeytin karasuyunun arıtımı, (c) Fenton (Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prosesi ile zeytin karasuyunun arıtımı

## Yöntem

### Standart ölçümler

Deneyler süresince KOİ, spektrofotometrik olarak standart metotlarda belirtildiği gibi belirlenmiştir (Anonim, 1920). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analizleri ise spektrofotometrik olarak I<sup>3-</sup> metodu kullanılarak yapılmıştır (Klassen ve ark., 1994). pH ve iletkenlik ölçümleri için WTW marka multimetre kullanılmıştır.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin varlığı aşağıdaki denklemler uyarınca KOİ deneylerine girişim yapmakta ve Eşitlik 8-10'da görülebileceği üzere sonuçlara etki etmektedir.



KOİ deneylerinde meydana gelebilecek bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> girişimini elimine etmek için Eşitlik 11'den faydalanılmıştır (Talinli ve Anderson, 1992).

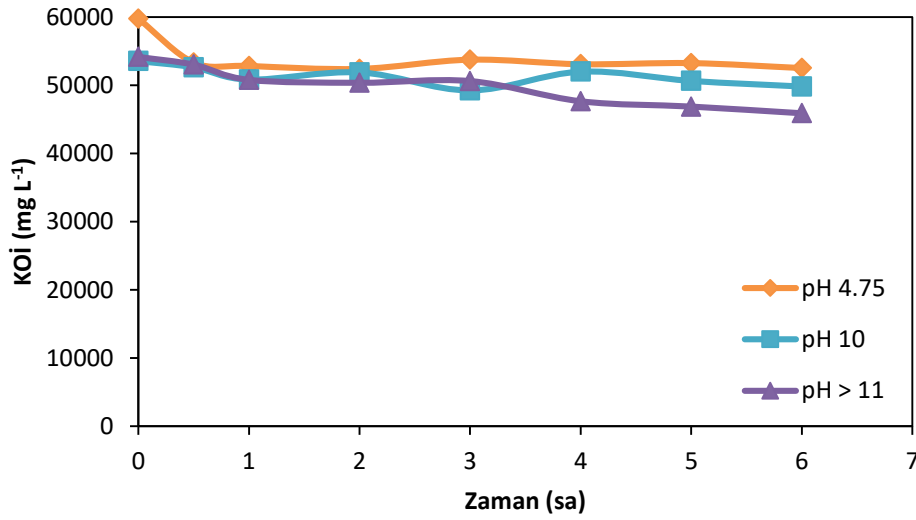
$$\text{KOİ}(\text{mg L}^{-1}) = \text{KOİ}_{\text{ölçülen}} - a.b \quad (11)$$

Eşitlik 11’de verilen “a” değeri numunede kalan  $H_2O_2$  konsantrasyonu ( $mg L^{-1}$ ), “b” değeri ise düzeltme faktörünü göstermekte olup b değeri 0.25’dir.

## BULGULAR ve TARTIŞMA

### Zeytin Karasuyunun Ozon ( $O_3$ ) Prosesi ile Arıtımının İncelenmesi

Zeytin karasuyunun kesikli bir reaktörde ozonlaması için yapılan çalışmada, kuru hava ile ozon jeneratörü %10 kapasite ile çalıştırılmış ve 3 farklı pH (4.75, 10 ve 11) değerlerinde 6 saat boyunca ozonlama işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen KOİ değerleri Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Farklı pH değerlerinde ozonlama ile zeytin karasuyunun KOİ giderim verimlerinin zamanla değişimi

Şekil 2’den de görüleceği üzere pH değeri 4.75 olarak ayarlandığında giderim verimi %12.09 olarak gerçekleşmişken pH değeri 11 olarak ayarlandığında verim azda olsa artış göstererek %15.27 olarak hesaplanmıştır. Zeytin karasuyunun yapısında bulunan zor parçalananan organik maddelerin fazla olması verimin bu kadar düşük olmasına sebep olmuş olabilir (Chedeville ve ark., 2009).

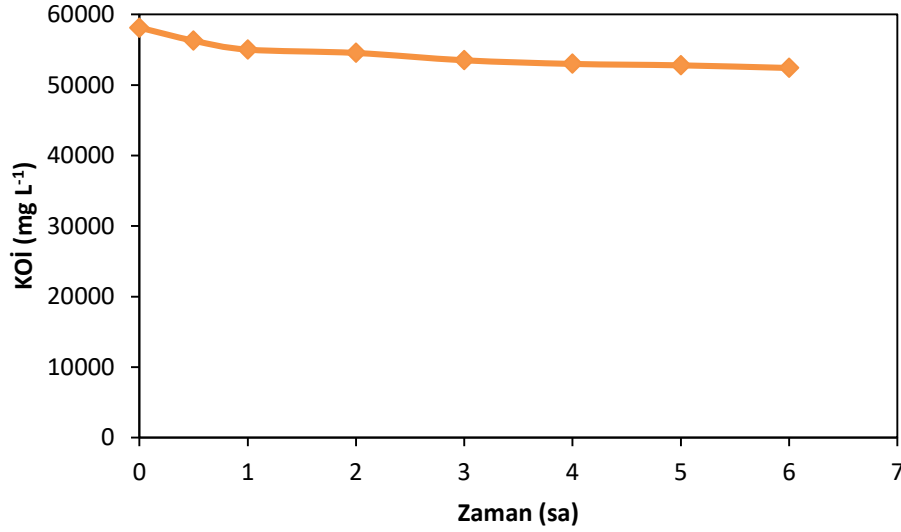
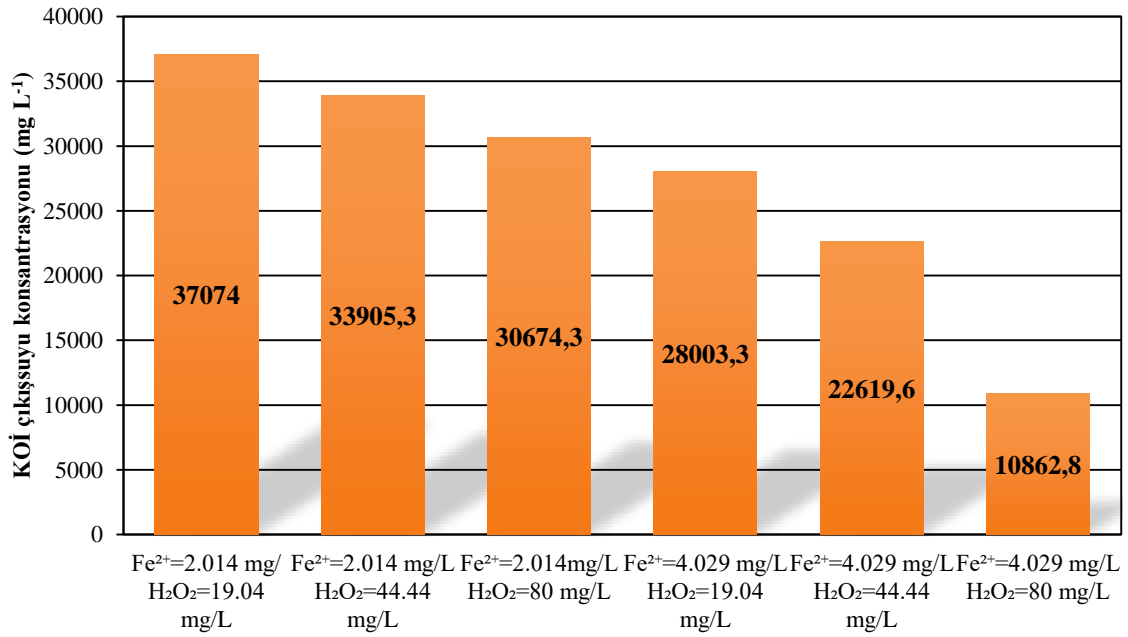
### Zeytin Karasuyunun $O_3+H_2O_2$ ile Arıtımının İncelenmesi

Zeytin karasuyunun  $O_3+H_2O_2$  kesikli reaktörde arıtımının incelenmesi için yapılan çalışmada pH = 4.75 ve  $H_2O_2=500 mg L^{-1}$  ve kuru hava ile ozon jeneratörü %10 kapasitede çalıştırılarak zamanla elde edilen KOİ değerleri Şekil 3’de gösterilmiştir.

Şekil 3’de de görüleceği üzere 6 saatlik deneme sonrasında giderim verimi %9.8 olarak gerçekleşmiş, giderim verimi bu deney şartlarında da istenilen düzeyde hesaplanamamış olup zor parçalananan organik maddelerin fazla olması buna sebep olmuş olabilir (Chedeville ve ark., 2009).

### Zeytin Karasuyunun Fenton ( $Fe^{2+}+H_2O_2$ ) Prosesi ile Arıtımının İncelenmesi

Zeytin karasuyunu fenton prosesi ile arıtımının incelenmesi için yapılan çalışmada farklı  $Fe^{2+}$  ( $2.014 g L^{-1}$  ve  $4.028 g L^{-1}$ ) ve  $H_2O_2$  ( $19.05, 44.44$  ve  $80 g L^{-1}$ ) konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Elde edilen KOİ konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4 ve Çizelge 3’de verilmiştir.

Şekil 3. O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile zeytin karasuyunun KOİ giderim verimlerinin zamanla değişimiŞekil 4. Fe<sup>2+</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile zeytin karasuyunun KOİ konsantrasyonlarının çıkış suyu değerleriÇizelge 3. Farklı Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının da KOİ konsantrasyonlarının değişimi

Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	KOİ (mg L <sup>-1</sup> )	Verim (%)
2.014	19.04	37074.0	38.37
2.014	44.44	33905.3	43.63
2.014	80	30674.3	49.01
4.029	19.04	28003.3	53.45
4.029	44.44	22619.6	62.40
4.029	80	10862.8	81.94

Şekil 4 ve Çizelge 3 ayrıntılı olarak incelendiğinde Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları arttığında deney sonunda ortamda kalan KOİ konsantrasyonları sürekli azalmıştır. Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu 2.014 mg L<sup>-1</sup> olarak sabit tutulup H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 19.04 mg L<sup>-1</sup> olarak ayarlandığında KOİ giderim verimi

%38.37 olarak gerçekleşmişken  $H_2O_2$  konsantrasyonu  $80 \text{ mg L}^{-1}$ 'ye çıkarıldığında giderim verimi yaklaşık %10'luk bir artışla %49.01 olarak gerçekleşmiştir.  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu  $4.029 \text{ mg L}^{-1}$  olarak sabit tutulup  $H_2O_2$  konsantrasyonu  $19.04 \text{ mg L}^{-1}$  olarak ayarlandığında ise KOİ giderim verimi %53.45'e kadar yükselmiş,  $H_2O_2$  konsantrasyonu  $44.44 \text{ mg L}^{-1}$ 'ye çıkarıldığında giderim verimi %62.40,  $H_2O_2$  konsantrasyonu  $80 \text{ mg L}^{-1}$ 'ye çıkarıldığında giderim verimi hızla yükselerek %81.94 seviyelerine yükselmiştir.

## SONUÇ

Zeytin karasuyunun oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin araştırılması için yapılan çalışmamızda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Tek başına  $O_3$  kullanılarak kesikli reaktörde 6 sa boyunca pH 4.75, 10 ve 11'de zeytin karasuyunun ozonlamasında KOİ giderim verimleri sırasıyla yaklaşık %12.09, %7 ve %15.27 elde edilmiştir. Yüksek KOİ içeren zeytin karasuyunun ozonlaması giderim verimi düşük olduğu gözlenmiştir. Yüksek pH değerlerin giderim verimi artmasına rağmen istenilen düzeyde olmadığı gözlemlenmiştir.

2.  $H_2O_2$  ile ozonlama işlemi için  $500 \text{ mg L}^{-1}$   $H_2O_2$  konsantrasyonu ile ozonlama verimi %9.8 civarında olduğu tespit edilmiştir.  $H_2O_2$  ile ozonlama işleminde KOİ giderimi için yetersiz olduğu tespit edilmiştir.

3- Fenton ( $Fe^{2+}+H_2O_2$ ) prosesi ile zeytin karasuyunun giderimi için yapılan çalışmada ise farklı  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonları için yapılan çalışmalarında ise diğer oksidasyonu proseslerine göre oldukça yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. En düşük giderim verimi %38.37 ( $Fe^{2+}$ :  $2.014 \text{ g L}^{-1}$ - $H_2O_2$ :  $19.04 \text{ g L}^{-1}$ ), en yüksek giderim verimi %81.94 ( $Fe^{2+}$ :  $4.029 \text{ g L}^{-1}$ - $H_2O_2$ :  $80 \text{ g L}^{-1}$ ) elde edilmiştir.

Sonuç olarak  $O_3$  ve  $O_3+H_2O_2$  prosesleri yüksek KOİ içeren zeytin karasuyu arıtımında yetersiz olduğu gözlemlenmiştir. Fenton prosesi ise zeytin karasuyu arıtımında oldukça başarılı olduğu gözlemlenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, BAP 2012/099 nolu proje kapsamında desteklenmiş olup çalışmamız için desteklerini esirgemeyen Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nün kıymetli çalışanlarına teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- Akdemir, E.O., Ayğın, E., 2019. Pretreatment of olive mill wastewater by ultrafiltration process using chitosan. *Desalination and Water Treatment* 142, 49-55.
- Al-Bsoul, A., Al-Shannag, M., Tawalbeh, M., Al-Taani, A.A., Lafi, W.K., Al-Othman, A., Alsheyab, M., 2020. Optimal conditions for olive mill wastewater treatment using ultrasound and advanced oxidation processes. *Science of The Total Environment* 700, 134576.
- Ameta, R., Chohadia, A.K., Jain, A., Punjabi, P.B., 2018. Fenton and photo-fenton processes, *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*. Elsevier, pp. 49-87.
- Anonim, 1920. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association.
- Anonim, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Resmi Gazete, Ankara.



- Belaid, C., Khadraoui, M., Mseddi, S., Kallel, M., Elleuch, B., Fauvarque, J.F., 2013. Electrochemical treatment of olive mill wastewater: treatment extent and effluent phenolic compounds monitoring using some uncommon analytical tools. *Journal of Environmental Sciences* 25, 220-230.
- Beltrán, F.J., García-Araya, J.F., Frades, J., Alvarez, P., Gimeno, O., 1999. Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Research* 33, 723-732.
- Cabrera, F., Lopez, R., Martinez-Bordiú, A., de Lome, E.D., Murillo, J., 1996. Land treatment of olive oil mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 38, 215-225.
- Chedeville, O., Debacq, M., Porte, C., 2009. Removal of phenolic compounds present in olive mill wastewaters by ozonation. *Desalination* 249, 865–869.
- Coşkun, T., 2010. Zeytin karasularının fizikokimyasal ve membran proseslerle arıtımı, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Dehmani, Y., Ed-Dra, A., Zennouhi, O., Bouymajane, A., Filali, F.R., Nassiri, L., Abouarnadasse, S., 2020. Chemical characterization and adsorption of oil mill wastewater on Moroccan clay in order to be used in the agricultural field. *Heliyon* 6.
- Demicheli, M., Bontoux, L., 1997. Novel technologies for olive oil manufacturing and their incidence on the environment. *Fresenius Environmental Bulletin* 6, 240-247.
- Drouiche, M., Mignot, V.L., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Pauss, A., Mameri, N., 2004. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> techniques. *Desalination* 169, 81–88.
- Fenton, H., 1894. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 65, 899-910.
- Günay, A., Çetin, M., 2013. Determination of aerobic biodegradation kinetics of olive oil mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 85, 237-242.
- Hodaifa, G., Gallardo, P.A.R., García, C.A., Kowalska, M., Seyedsalehi, M., 2019. Chemical oxidation methods for treatment of real industrial olive oil mill wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 97, 247-254.
- Karpouzias, D.G., Ntougias, S., Iskidou, E., Rousidou, C., Papadopoulou, K.K., Zervakis, G.I., Ehaliotis, C., 2010. Olive mill wastewater affects the structure of soil bacterial communities. *Applied soil ecology* 45, 101-111.
- Klassen, N.V., Marchington, D., McGowan, H.C., 1994. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determination by the I<sup>3-</sup> method and by KMnO<sub>4</sub> titration. *Analytical Chemistry* 66, 2921-2925.
- Köseoğlu, O., 2006. The effect of the extraction systems on the quality and bitterness of the olive oil.
- Kul, S., Boncukcuoğlu, R., Yilmaz, A.E., Fil, B.A., 2015. Treatment of olive mill wastewater with electro-oxidation method. *Journal of the Electrochemical Society* 162, G41-G47.
- Kul, S., Nuhoglu, A., 2020. Removal Kinetics of Olive-Mill Wastewater in a Batch-Operated Aerobic Bioreactor. *Journal of Environmental Engineering* 146, 04019122.
- Mantzavinos, D., Kalogerakis, N., 2005. Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview. *Environment international* 31, 289-295.
- Marmanis, D., Dermentzis, K., Christoforidis, A., Diamantis, V., Ouzounis, K., Agapiou, A., Stylianou, M., 2019. Electrochemical treatment of olive mill waste powered by photovoltaic solar energy. *Journal of Power Technologies* 98, 377-381.
- Masghouni, M., Hassairi, M., 2000. Energy applications of olive-oil industry by-products:—I. The exhaust foot cake. *Biomass and Bioenergy* 18, 257-262.

- McNamara, C.J., Anastasiou, C.C., O'Flaherty, V., Mitchell, R., 2008. Bioremediation of olive mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 61, 127-134.
- Mert, B.K., Yonar, T., Kiliç, M.Y., Kestiöglu, K., 2010. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *Journal of hazardous materials* 174, 122-128.
- Minussi, R.C., Miranda, M.A., Silva, J.A., Ferreira, C.V., Aoyama, H., Marangoni, S., Rotilio, D., Pastore, G.M., Durán, N., 2007. Purification, characterization and application of laccase from *Trametes versicolor* for colour and phenolic removal of olive mill wastewater in the presence of 1-hydroxybenzotriazole. *African Journal of Biotechnology* 6.
- Morillo, J., Antizar-Ladislao, B., Monteoliva-Sánchez, M., Ramos-Cormenzana, A., Russell, N., 2009. Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes. *Applied Microbiology and Biotechnology* 82, 25.
- Niaounakis, M., Halvadakis, C.P., 2006. Olive processing waste management: literature review and patent survey. Elsevier.
- Oktav, E., Çatalakaya, E.Ç., Şengül, F., 2003. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi* 5, 11-21.
- Paraskeva, P., Diamadopoulou, E., 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* 81, 1475-1485.
- Pelillo, M., Rincón, B., Raposo, F., Martín, A., Borja, R., 2006. Mathematical modelling of the aerobic degradation of two-phase olive mill effluents in a batch reactor. *Biochemical Engineering Journal* 30, 308-315.
- Sabbah, I., Marsook, T., Basheer, S., 2004. The effect of pretreatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems. *Process Biochemistry* 39, 1947-1951.
- Saez, L., Perez, J., Martinez, J., 1992. Low molecular weight phenolics attenuation during simulated treatment of wastewaters from olive oil mills in evaporation ponds. *Water Research* 26, 1261-1266.
- Talinli, I., Anderson, G., 1992. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water Research* 26, 107-110.
- Tufaner, F., 2019. Evaluation of COD and color removals of effluents from UASB reactor treating olive oil mill wastewater by Fenton process. *Separation Science and Technology*, 1-12.
- Vlyssides, A.G., Loizides, M., Karlis, P.K., 2004. Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *Journal of Cleaner production* 12, 603-611.
- Zirehpour, A., Jahanshahi, M., Rahimpour, A., 2012. Unique membrane process integration for olive oil mill wastewater purification. *Separation and Purification Technology* 96, 124-131.