



**ZEYTİNYAĞI ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ KİMYASAL
YÖNTEMLERLE ARITIMI**

***(TREATMENT OF OLIVE OIL MILL WASTEWATERS WITH CHEMICAL
TREATMENT METHODS)***

Ezgi OKTAV*, Ebru Ç.ÇATALKAYA*, Füsun ŞENGÜL*

ÖZET / ABSTRACT

Zeytinyağı üretimi sırasında hiçbir ilave kimyasal madde kullanılmamaktadır. Ancak, oluşan atıksular yoğun bir kirletici potansiyeline sahiptir. Bu çalışma kapsamında, zeytinyağı üretim teknolojisi tanımlanmış, üretim sonrasında oluşan karasuyun özellikleri verilmiştir. Deneysel çalışma olarak ise, farklı zeytinyağı fabrikalarından gelen atıksuların kimyasal olarak arıtılabilirliği incelenmiştir. Kimyasal çöktürmede koagülant olarak kireç kullanıldığında, KOİ giderme verimi %13 iken, HCl kullanımında verim %38'e ulaşmıştır. Kimyasal oksidasyon çalışmalarında ise oksidant olarak; $KMnO_4$, $NaOCl$, H_2O_2 ve Fenton Reaktifi kullanılmış ve %70'e varan KOİ giderme verimlerine ulaşılmıştır. Bu makale kapsamında, yapılan deneysel çalışmalar ve bu çalışmalar sonucunda elde edilen giderme verimleri sunulmuş, ayrıca yapılan arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda elde edilen bulguların, ülkemiz koşullarında uygulanabilirliği tartışılmıştır.

No chemical material used during olive oil production. But, wastewater originated from olive oil production has a great pollutant potential. In this paper, olive oil production was defined and characteristics of olive mill effluent originating from production process were given. In experimental studies, chemical treatability as a pretreatment of different olive oil factories wastewater was investigated. While COD removal efficiency was obtained 13 % by using lime as a coagulant at chemical precipitation, it reached to 38 % with HCl. In chemical oxidation study, $KMnO_4$, $NaOCl$, H_2O_2 and Fenton's Reagent were used as chemical oxidant and up to 70% COD removal efficiencies were obtained. In this paper, experimental studies and removal efficiencies achieved as a result of these studies were presented. In addition, applicability of results of these studies in our country was discussed.

ANAHTAR KELİMELELER / KEYWORDS

Karasu, Kimyasal çöktürme, Kimyasal oksidasyon, Ön arıtım, Zeytinyağı endüstrisi
*Olive oil mill wastewater, Chemical precipitation, Chemical oxidation, Pretreatment,
Olive oil industry*

1. GİRİŞ

Endüstriyel atıksulardan kalıcı ve toksik organik madde giderimi amacıyla kimyasal koagülasyon/floklaştırma, kimyasal çöktürme, biyolojik arıtma gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde, organik ve toksik madde içeriği yüksek olan atıksuların arıtım verimi düşük olmaktadır. Alıcı ortam standartlarının sürekli düşürülmesi gibi sebepler, kalıcı organik maddelerin gideriminde klasik arıtma tekniklerini yetersiz konuma getirmiş ve deşarj standartlarının sağlanabilmesi için ön veya son arıtma kademesi olarak ilave proseslere ihtiyaç duyulmuştur. Konvensiyonel arıtma tekniklerinde (biyolojik arıtma, aktif karbon adsorpsiyonu, filtrasyon, uçurma, yakma vb.) kalıcı organik maddelerin giderebildiği ancak yeterli olmadığı ve elde edilen giderme verimlerinin düşük olduğu gözlenmiştir. Distilasyon, uçurma (stripping) ve adsorpsiyon üniteleri ile yüksek verimler elde edilmesine rağmen, oldukça pahalı yöntemler olduğu için pek tercih edilmemektedir (Kahmark ve Unwin, 1998). Bu nedenle, kalıcı ve toksik organik madde içeren endüstriyel atıksuların arıtımında kimyasal oksidasyon yöntemlerinin mümkün olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Jardim, vd., 1997).

Diğer bazı çalışmalarda ise, kimyasal oksidasyon yönteminin biyolojik olarak arıtma yöntemlerinden önce ve sonra, ön arıtma veya son arıtma kademesi olarak kullanılabilirliği gözlenmiştir. Bunun ise, güçlü oksidant maddelerin kullanımı ve OH radikallerin oluşumu ile organik maddelerin okside olması sayesinde sağlanabileceği belirtilmiştir. Özellikle kimyasal oksidasyon yöntemlerinin alkaloid, deri, boya gibi işletmelerin atıksularının arıtımında olumlu sonuçlar verdiği saptanmıştır (Çokay ve Şengül, 2001).

Bu çalışma kapsamında, yüksek organik kirlilik içeren endüstriyel atıksulardan biri olan zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal çöktürme ve kimyasal oksidasyon yöntemleriyle arıtılabilirliği incelenmiştir. Kimyasal çöktürme denemelerinde ham atıksuya HCl ve Ca(OH)₂ ilavesi yapılarak atıksuların pH değerleri sırasıyla 2'ye ve 10'a ayarlanmıştır. Kimyasal oksidasyon denemelerinde ise, kimyasal oksidant olarak MnSO₄, KMnO₄, HOCl, H₂O₂ ve Fenton reaktifi kullanılmıştır. Bildiri kapsamında, yapılan deneysel çalışmalar ve bu çalışmalar sonucunda elde edilen giderme verimleri sunulmuştur.

2. ZEYTİNYAĞI ÜRETİM PROSELERİ, OLUŞAN ATIKSUYUN KİRLİTİCİ ÖZELLİKLERİ VE ARITMA YÖNTEMLERİ

2.1. Zeytinyağı Üretim Prosesleri

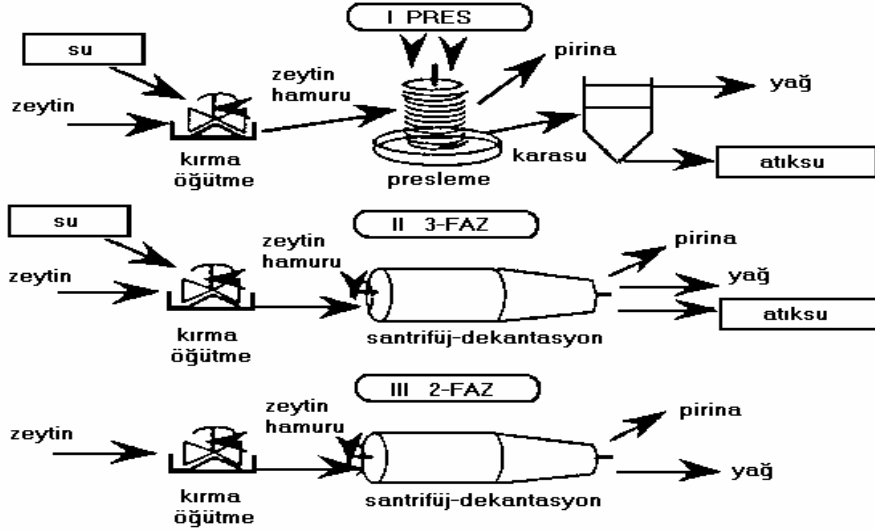
Zeytinyağı üretiminde kesikli üretim (pres prosesi) ve sürekli üretim prosesi (santrifüj prosesi) olmak üzere iki yöntem mevcuttur.

2.1.1. Pres Prosesi (Kesikli Üretim Prosesi)

Klasik üretim prosesidir. Yağ, hidrolik presler kullanılarak çıkartılır. Bu üretim sistemi besleme, hammadde depolama, temizleme, kabuk kırma ve ezme, kurutma-kavurma, sıkma, filtrasyon/dekantasyon ünitelerinden oluşur. Kırma işlemi gerek çekiçli kırıcı ile, gerekse geleneksel taş kırıcı ile yapılabilir. Oluşturulan hamurun bileşimi % 20 yağ, % 25 katı madde ve % 55 zeytin özsuyu biçimindedir (Şengül, 1991).

2.1.2. Santrifüj Prosesi (Sürekli Üretim Prosesi)

Bu üretim sistemi; besleme, yıkama, kırma ve hamur hazırlama ünitelerinden oluşmaktadır. Sürekli sistemde presin yerini santrifüj (dekantör) almıştır. Kullanılan dekantöre bağlı olarak iki farklı proses mevcuttur. Biri, proses suyu gerektiren ve üretim sonucunda üç faz (yağ, atıksu, pirina) oluşturan, diğeri ise proses suyu kullanımını gerektirmeyen ve üretim sonucunda iki faz (yağ ve pirina) oluşturan proseslerdir. Şekil 1'de zeytinyağı üretiminde kullanılan farklı prosesler özetlenmektedir (Demicheli ve Bontoux, 1996).



Şekil 1. Zeytinyağı üretim prosesleri (Demicheli ve Bontoux, 1996)

2.2. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Özellikleri

Zeytinyağlarından sızan ve elde edilen yağ içinden suyla yıkanarak alınan, organik maddece zengin karasuyun bileşimi; uygulanan teknolojiye, üretim türüne bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Çizelge 1'de zeytinyağı üretiminde kullanılan farklı proseslerin su kullanımları ve atıksu özellikleri verilmiştir (Demicheli ve Bontoux, 1996).

Çizelge 1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri (100 kg zeytin için)

Proses Tipi	Proses Suyu (L)	Atıksu Karakteristikleri	
		Hacim (L)	KOİ (g/Kg)
Kesikli (Pres)	0-40	40-50	90-130
Sürekli (3-faz)	50-70	90-110	60-90
Sürekli (2-faz)	0	5-10	10-15

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının yapısında bulunan organik maddeler, polifenoller, karbonhidratlar, polisakkaritler, şeker, azot bileşikleri, polialkoller, yağ ve gres, bu suyun önemli kirletici özellikleri arasında yer almaktadır. Bu suların BOİ seviyeleri 15000-135000 mg/L, KOİ seviyeleri 37000-318000 mg/L, AKM seviyeleri 6000-69000 mg/L, pH değerleri 4.6-5.8 arasında değişmektedir (Şengül vd., 1996).

2.3. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler

Zeytinyağı üretimi sırasında sıvı yan ürün olarak açığa çıkan karasuyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri üretim yerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, ürünün o yıl var veya yok olmasına, üretim metotlarına bağlı olarak değişiklikler göstermektedir (Vlyssides vd., 1996).

Karasu, yüksek kirlilik içeriği nedeniyle, önlem alınması ve giderilmesi gereken çevre problemleri arasında yer almaktadır. Karasuyun arıtımı ve yan ürün olarak değerlendirilmesi için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Fizikokimyasal arıtma, kimyasal ve elektrokimyasal arıtma, anaerobik ve aerobik biyolojik arıtma, ultrafiltrasyon, ters osmoz, yakma, kompost üretiminde kullanma, katı yakıt elde etme, lagünde buharlaştırma, organik gübre olarak değerlendirme, sulama amaçlı kullanma, tek hücre proteini elde etme, agro-kimyasal eldesi, aktif karbon üretimi, malzeme olarak değerlendirme, karbonhidrat olarak değerlendirme, protein ve gıda katkı maddesi olarak değerlendirme, enzim eldesi, yağ asitleri eldesi, kozmetikler ve antioksidantlar eldesi, ilaç sanayinde değerlendirme, biyokimyasal sentezler ve hayvan yemi olarak kullanma uygulanan yöntemler arasında yer almaktadır (Vitolo vd., 1999).

Avrupa'da zeytinyağı atıksularının alkol ve metan üretiminde kullanımı konusunda bir ortak proje (BIOWARE) yürütülmüştür. Karasuların uygun toplama havuzlarında depolanıp, birkaç ay tutulması ve buharlaştırılması, karasuların bertaraf edilmesinde en çok uygulanan yöntemlerinden birisidir. Bu uygulama İspanya'da yaygındır. Karasuyun anaerobik olarak arıtılmasında, anaerobik doldur-boşalt tipi çürütücüler, yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler kullanılmaktadır (Şengül vd., 1996).

Karasu ile yapılan bir kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, ferriklorür, alüm, ferrosülfat+kireç, ferrosülfat+kireç+anyonik polielektrolit, sülfürik asit, kireç+anyonik polielektrolit ayrı ayrı denenerek % 50 mertebesinde KOİ ve % 90 mertebesinde AKM giderimi elde edilmiştir (Samsunlu vd., 1998).

Zeytinyağı atıksularının sulama amaçlı kullanımı konusu, İtalya, İspanya gibi ülkelerde gündeme gelmiştir. Bu sular fenolik toksik maddeleri içermektedir. Doğrudan toprağa deşarjından önce, toksik özellikleri gözönüne alınmalı, kontrollü boşaltım yapılmalıdır. İtalyan bilim adamları, karasuyun, zeytin ağaçlarının yanısıra, mısır, ayçiçeği gibi bitkilerin yetiştiği arazilere de kontrollü olarak boşaltılabileceğini ileri sürmüşlerdir. İspanya'da yapılan bir araştırmada ise 1000 m³/hektar.yıl gibi yüksek miktardaki karasuyun boşaltıldığı topraklarda organik madde, toplam ve çözülmüş azot, fosfor, tuz, ağır metal içeriğinin arttığı gözlenmiştir. 100 m³/hektar.yıl debisindeki atıksuyun boşaltıldığı topraklarda ise biyolojik olarak parçalanma gözlenmiştir (Demicheli ve Bontoux, 1996).

3. YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında, İzmir ili Torbalı ilçesinde bulunan ve sürekli yonteme göre zeytinyağı üretimi yapan farklı iki tesis incelenmiş, bu tesislerde proses sonrasında açığa çıkan atıksuların kirlilik karakteristikleri saptanmıştır. İncelenen atıksuların yüksek kirlilik değerlerinin, deşarj edilebilecek seviyeye getirilebilmesi için birkaç kademedan oluşan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemlerinin birleşiminin kullanılması gerekmektedir. Bu araştırmada, atıksu arıtılabilirlik çalışmalarının en önemli adımını oluşturan ön arıtım alternatifi incelenmiştir. Tesislerden farklı zamanlarda numuneler alınarak, kimyasal çöktürme ve kimyasal oksidasyon denemeleri yapılmıştır.

3.1. Kimyasal Çöktürme Denemeleri

Karasuyun kimyasal arıtımı amacıyla kullanılan kimyasal bileşiklerden bazıları $FeCl_3$, H_2SO_4 , HCl ve $Ca(OH)_2$ 'dir. Yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak genellikle $Ca(OH)_2$ kullanılmıştır. Oktav vd. (2000), %26 KOİ ve %39 AKM giderme verimi, Lolos vd. (1994), % 28 AKM, % 77 yağ-gres giderme verimi, Tsonis vd. (1989) % 20-30 KOİ giderme verimi, Aktas vd. (2001) % 42-46 KOİ, % 29-47 toplam katı madde, % 41-53 uçucu katı madde, % 95-96 yağ-gres, % 63-74 polifenol, % 61-80 azot giderme verimleri elde etmişlerdir.

Bu çalışma kapsamındaki kimyasal çöktürme denemelerinde ham atıksuya HCl ve $Ca(OH)_2$ ilavesi yapılarak atıksuların pH değerleri sırasıyla 2 ve 10'a ayarlanmıştır. Numunelere 2 – 3 dakika hızlı karıştırma (200 rpm), 1 saat yavaş karıştırma (25 rpm), 2 saat bekleme sürecinden oluşan kimyasal koagülasyon-floklaştırma-çökeltim işlemleri uygulanmıştır. Çökelen numunelerin üst suları alınarak analizlenmiş ve arıtma verimleri saptanmıştır.

3.2. Kimyasal Oksidasyon Denemeleri

Hidroksil radikallerini açığa çıkararak KOİ ve fenol gideriminin sağlandığı ozonlama veya ileri oksidasyon teknikleri, karasu için de kullanılabilir. Beltran vd. 1999 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, ozon, hidrojen peroksit ve UV kombinasyonunu kullanmışlar, % 80 – 90 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir (Beltran vd., 1999). Fenton reaktifinin kullanıldığı bir başka kimyasal oksidasyon çalışmasında ise, 200 mg/L $FeSO_4$ ve 250 mg/L H_2O_2 ilavesi sonrasında % 57 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Oktav vd., 2001).

Bu çalışma kapsamında kimyasal oksidasyon yöntemleri olarak; havalandırma, katalitik oksidasyon, $KMnO_4$ ile oksidasyon, $NaOCl$ ile oksidasyon, H_2O_2 ile oksidasyon, Fenton Reaktifi ile oksidasyon denenmiştir. Hava ile oksidasyonda atıksuyun pH'ı nötral hale getirilmiş, 5 saat boyunca Sagola- Mod 777 cinsi pompa ile çeker ocak altında havalandırma işlemi yapılmış ve saatlik numuneler alınmıştır. Katalitik oksidasyon denemesinde, numunenin pH'ı nötral hale getirildikten sonra numuneye 300 mg/L $MnSO_4$ eklenerek, $MnSO_4$ 'ün katalizörlüğünde havalandırma ile oksidasyon denenmiş, 2 saat aralıklarla numune alınmıştır. $KMnO_4$ ile oksidasyon denemesinde ise hamsuyun pH'ı %10'luk $Ca(OH)_2$ çözeltisiyle 7'ye getirilmiş, numuneye farklı dozlarda (100 ve 200 mg/L) $KMnO_4$ ilave edilerek, farklı saatlerde havalandırma yapılmış, arıtılmış sulardan örnekler alınarak optimum doz ve süre saptanmıştır. $NaOCl$ ile oksidasyon denemelerinde atıksuyun pH'ı kireç çözeltisiyle 7'ye ayarlandıktan sonra, farklı dozlarda $NaOCl$ eklenmiş, maksimum giderme veriminin elde edildiği $NaOCl$ dozu saptanmıştır. H_2O_2 ile oksidasyon denemesinde de numuneye değişik dozlarda kimyasal eklenerek optimum doz ve maksimum giderme verimi saptanmıştır. Deney sonucunda kalıntı H_2O_2 konsantrasyonu ölçülmemiştir. Fenton Reaktifi ile oksidasyonda, Fenton Reaktifi olarak $FeSO_4$ ve H_2O_2 kullanılmıştır. Fenton reaktifi ile oksidasyon denemelerinde gerekli olan pH=3.5 değeri karasuyun kendi pH değeri olduğu için ham atıksuda pH ayarlaması yapılmamıştır. Değişik dozlarda $FeSO_4$ ve H_2O_2 eklenmiş, jar testi uygulanmış, çökelen atıksuyun üst kısmı ayrılarak pH'ı 7'ye getirilmiştir. 4 saat beklenerek H_2O_2 'nin giderilmesi sağlanmıştır.

Deneyisel çalışmalarda yapılan pH ayarlamaları sırasında kullanılan kimyasal maddelerden kaynaklanan seyrelme ve deney sırasında gerçekleşebilecek buharlaşmadan kaynaklanan sıvı hacmi değişimleri gözönüne alınmamıştır. Tüm oksidasyon denemelerinde arıtma verimleri,

KOİ giderme verimi cinsinden saptanmıştır. Atıksu numunelerinde KOİ analizleri ‘Dikromat Reflux Metodu’na göre yapılmıştır (Şengül ve Türkman, 1998). KOİ giderme verimleri çözülmüş KOİ’ye göre saptanmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

DeneySEL çalışmalarında iki farklı atıksu numunesinin artırılabilirliği incelenmiştir. I.numune kimyasal çöktürme denemelerinde, II. numune ise kimyasal oksidasyon denemelerinde kullanılmıştır. Bu numunelerin kirlilik karakteristikleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Ham karasuların karakterizasyonu

Parametre	I. Numune	II. Numune
pH	5.4	3.5
KOİ (mg/l)	57600	108000
AKM (mg/l)	12950	*
Yağ ve Gres (mg/l)	1488	*
Renk (Pt-Co birimi)	58000	*

* Analiz yapılmamıştır.

4.1. Kimyasal Çöktürme Denemeleri

4.1.1. Kireç İlavesi

Ham atıksu kireç ilavesi ile çöktürülmeye çalışılmıştır. 1 L atıksuya 4 gram Ca(OH)_2 ilave edilerek, pH değeri 5.37’den 10’a yükseltilmiştir. pH değeri 7, 8, 9 iken çökeltme gözlenmemiştir. Koagülasyon-floklaştırma-çökeltim işlemleri sonrasında, kahverengi olan atıksu renginin daha da koyulaştığı (58000 Pt-Co’dan 89000 Pt-Co’a çıktığı) gözlenmiştir. Çökeltme sonrasında üst sudan alınan numune analizlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3’te sunulmuştur.

Çizelge 3. Karasuda Ca(OH)_2 ilavesi ile yapılan arıtma denemesinin sonuçları

Parametre	Arıtılmış Su	Giderme Verimi (%)
pH	10.0	-
KOİ (mg/l)	50400	13
AKM (mg/l)	8900	31
Yağ ve Gres (mg/l)	1282	14
Renk (Pt-Co birimi)	89000	-

4.1.2. Asit İlavesi

Yağlı atıksuların asitlendirilmesi, yağ-su-katı emülsiyonlarını kırmak suretiyle, bu fazlar arasındaki bağları koparmakta, yağın flotasyonunu kolaylaştırmaktadır. Bu sebeple atıksuya 6 ml 1:1’lik derişik HCl çözeltisi ilave edilerek pH 2’ye getirilmiştir. Bu numuneye 2 – 3 dakika hızlı karıştırma, 1 saat yavaş karıştırma, 2 saat bekleme sürecinden oluşan jar testi uygulanmıştır. Hamsuyun renginden daha açık bir renk oluşmuştur. Bu numunenin üst suyundan alınan örnek analizlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4’te verilmiştir.

Çizelge 4. HCl ilavesi ile asit kraking sonrasında atıksu özellikleri

Parametre	Aritılmış Su	Giderme Verimi (%)
pH	2.00	-
KOİ (mg/l)	36000	38
AKM (mg/l)	2700	79
Yağ ve Gres (mg/l)	1150	23
Renk (Pt-Co birimi)	9600	84

pH=2'de uygulanan asit kraking işlemiyle, tüm parametreler için elde edilen giderme verimleri pH=10'da uygulanan kimyasal çöktürme denemelerinde elde edilen giderme verimlerinden oldukça yüksektir. Bunun nedeni, asit kraking işleminde emülsiyeye haldeki yağların parçalanması sonucunda yağ, sıvı faz ve çökelmiş kısım olmak üzere üç faz ayrımının gerçekleşmesidir.

4.2. Kimyasal Oksidasyon Denemeleri

4.2.1. Hava İle Oksidasyon

Ham numunenin 3.5 olan pH'ı, 200 ml/L % 10'luk Ca(OH)₂ çözeltisinin ilavesiyle 7'ye getirilmiştir. Bu atıksu 5 saat boyunca havalandırılmış, saatlik aralarla numuneler alınmış ve KOİ değerleri ölçülmüştür. KOİ değişimleri Çizelge 6'da verilmektedir. Maksimum KOİ giderme verimi, atıksuyun 5 saat havalandırılması sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 6. Havalandırma sonrası KOİ giderme verimleri

Süre (saat)	Ham su KOİ (mg/L)	Aritılmış Suyun KOİ Kons. (mg/L)	KOİ Giderme Verimi (%)
1	108000	84000	22
2	108000	84000	22
3	108000	80000	26
4	108000	76000	30
5	108000	72000	33

4.2.2. Katalitik Oksidasyon

Katalitik oksidasyon denemelerinde ham karasu numunesinin pH'ı 200 ml/L % 10'luk Ca(OH)₂ çözeltisinin ilavesiyle pH=7'ye getirilmiştir. 300 mg/L MnSO₄'ün katalizörlüğünde havalandırma ile katalitik oksidasyon denenmiş ve KOİ giderme verimleri saptanmıştır. Katalitik oksidasyon sırasında ortamda bulunan MnSO₄, MnO₂'ye okside edilmektedir. Bu sırada ortamda bulunan yağ taneciklerinin MnO₂'nin üzerine adsorplanması nedeniyle KOİ giderme veriminde artış gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7'de verilmiştir. Hava ile oksidasyon denemesinde olduğu gibi, katalitik oksidasyonda da maksimum KOİ giderme verimi, 5 saatlik havalandırma sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 7. Katalitik oksidasyon sonrası karasuda elde edilen KOİ giderme verimleri

Süre (saat)	Ham su KOİ (mg/L)	Arıtılmış Suyun KOİ Kons. (mg/L)	KOİ Giderme Verimi (%)
1	108000	68000	37
3	108000	64000	41
5	108000	60000	44

4.2.3. KMnO₄ İle Oksidasyon

Ham suyun pH'ı 200 ml/L %10'luk Ca(OH)₂ çözeltisi ile pH=7'ye getirilmiş, 100 ve 200 mg/L KMnO₄ ilave edilerek havalandırma yapılmış, 2. ve 4. saatlerin sonunda KOİ değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 8'de sunulmuştur. Maksimum KOİ giderme verimi, 200 mg/L KMnO₄ ilavesi ile ve 2 saatlik bir havalandırma süresi sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 8. KMnO₄ ile oksidasyon sonrası KOİ giderme verimleri

Süre (saat)	KMnO ₄ Dozu (mg/L)	Ham su KOİ (mg/L)	Arıtılmış Suyun KOİ Kons. (mg/L)	KOİ Giderme Verimleri (%)
2	100	108000	60000	44
4	100	108000	68000	37
2	200	108000	48000	56
4	200	108000	68000	37

4.2.4. NaOCl İle Oksidasyon

Ham atıksu numunesinin pH'ı 7'e getirilerek değişik dozlarda NaOCl ilave edilmiş, 10 dakika hızlı, 45 dakika yavaş karıştırma ve 2 saat çökeltme adımlarından oluşan jar testi uygulanmıştır. Her bir numunenin üst suyu ayrılarak KOİ değerleri ölçülmüş ve KOİ giderme verimleri belirlenmiş, elde edilen sonuçlar Çizelge 9'da verilmiştir. 20 ml/L NaOCl ilavesi sonrasında, maksimum KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

Çizelge 9. NaOCl ile oksidasyon sonrası KOİ giderme verimleri

Numune	NaOCl dozu (ml/L)	Ham su KOİ (mg/L)	Arıtılmış Suyun KOİ Kons. (mg/L)	KOİ Giderme Verimi (%)
1	5	108000	64000	26
2	10	108000	72000	33
3	15	108000	80000	41
4	20	108000	60000	45

4.2.5. H₂O₂ İle Oksidasyon

pH'ı 3.5 olan numuneye değişik dozlarda H₂O₂ ilave edilmiş, 2-3 dakika hızlı, 45 dakika yavaş karıştırma ve 2 saat çöktimden oluşan arıtılabilirlik denemesi sonrasında, KOİ değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 10'da özetlenmiştir. Maksimum KOİ giderme verimi (% 41), 200 mg/L H₂O₂ dozunda elde edilmiştir.

Çizelge 10. H₂O₂ ile oksidasyon sonrası KOİ giderme verimleri

Numune	H ₂ O ₂ Dozu (mg/L)	Ham su KOİ kons. (mg/L)	Aritılmış Suyun KOİ Kons. (mg/L)	KOİ Giderme Verimi (%)
1	50	108000	88000	20
2	100	108000	76000	30
3	150	108000	68000	37
4	200	108000	64000	41

4.2.6. Fenton Reaktifi İle Oksidasyon

Fenton Reaktifi olarak H₂O₂ ve FeSO₄ kullanılmıştır. Değişik dozlarda H₂O₂ ve FeSO₄ ilave edilerek, pH 3.5'ta jar testi uygulanmış, sonrasında atıksuyun pH'ı 250 ml/L %10'luk Ca(OH)₂ çözeltisi ile pH=7'e getirilmiştir. Numuneler üstü açık olarak 4 saat bekletilmiştir. Arıtılan suda ulaşılan KOİ giderme verimleri belirlenmiş, sonuçlar Çizelge 11'de verilmiştir. 50 mg/L FeSO₄ ve 100 mg/L H₂O₂ dozlarında, maksimum KOİ giderme verimi (%70) elde edilmiştir.

Çizelge 11. Fenton Reaktifi ile oksidasyon sonrasında KOİ giderme verimleri

Numune	FeSO ₄ Dozu (mg/L)	H ₂ O ₂ Dozu (mg/L)	Hamsu KOİ Kons. (mg/L)	Aritılmış Suyun KOİ Kons. (mg/L)	KOİ Giderme Verimi (%)
1	50	50	108000	64000	41
2	100	100	108000	56000	48
3	100	50	108000	48000	56
4	50	100	108000	32000	70

Karasu ile tüm kimyasal oksidasyon yöntemleri kullanılarak yapılan kimyasal oksidasyon denemelerinde elde edilen maksimum KOİ giderme verimleri saptanmış ve sonuçlar Çizelge 12'de özetlenmiştir.

Çizelge 12. Kimyasal oksidasyon denemeleri sonrasında elde edilen maksimum KOİ giderme verimleri

Kimyasal Oksidasyon Yöntemi	KOİ Giderme Verimi (%)
Hava İle Oksidasyon	33
H ₂ O ₂ İle Oksidasyon	41
Katalitik Oksidasyon	44
HOCl İle Oksidasyon	45
KMnO ₄ İle Oksidasyon	56
Fenton Reaktifi İle Oksidasyon	70

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal olarak arıtılabilirliği amacıyla yapılan kimyasal oksidasyon denemeleri sonucunda, en yüksek KOİ giderme verimi Fenton Reaktifi ile oksidasyonda elde edilmiştir. Bu sonuç, daha önce yapılan kimyasal oksidasyon denemelerini destekler niteliktedir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal ön arıtımı amacıyla, kimyasal çöktürme ve kimyasal oksidasyon yöntemleri ile arıtma alternatifleri incelenmiştir.

Karasuyun kimyasal çöktürme ile arıtımında daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, %28 AKM, %77 yağ ve gres, %20-30 KOİ giderme verimi, %42-46 KOİ, %95-96 yağ gres giderme verimi elde edilmiştir (Lolos vd., 1994; Aktaş vd., 2001; Tsonis vd., 1989). Bu çalışma kapsamında ise; asit ve alkali olarak HCl ve Ca(OH)₂ kullanılmıştır. Kireç ilavesi yapılarak, atıksuyun pH'ı 10'a getirilmiştir. Bu işlem sonucunda, zaten koyu kahverengi olan atıksuyun rengi daha da koyulaşmış, KOİ giderme verimi %13, AKM giderme verimi %31, yağ-gres giderme verimi ise %14 olarak bulunmuştur. Çalışma kapsamında karasudaki emülsiyonları bozmak amacı ile asit kraking işlemi de uygulanmıştır. Bunun için atıksuyun pH'ı 2'ye getirilmiş, %38 KOİ giderme verimi, %79 AKM giderme verimi ve %23 yağ ve gres giderme verimi elde edilmiştir. Karasuyun pH'ını düşürmekle, daha yüksek KOİ giderme verimlerine ulaşıldığı görülmüştür. Bu sonuçtan yola çıkılarak değişik pH değerlerinde KOİ değerleri ölçülmüştür. Atıksuyun pH'ı değişik dozlarda HCl ilavesi ile değiştirilmiştir. pH 4 iken %0.1 olan KOİ giderme verimi, pH 3'te %15'e, pH 2 olduğu zaman ise %38'e ulaşmıştır.

Kimyasal ve ileri oksidasyon çalışmalarında hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlayan UV kombinasyonu arıtım sonucunda %80-90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Beltran vd., 1999). Bu çalışma kapsamında yapılan kimyasal oksidasyon denemelerinde ise; havalandırma, katalitik havalandırma, KMnO₄ ile oksidasyon, HOCl ile oksidasyon, H₂O₂ ile oksidasyon, Fenton Reaktifi ile oksidasyon denemeleri yapılmıştır. Fenton Reaktifi ile oksidasyon çalışmasında, en güçlü oksidantlardan biri olan hidroksil radikallerin etkisi ile %70 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

Çalışma kapsamında yapılan arıtılabilirlik denemeleri sonucunda, kimyasal oksidasyon yöntemlerinde elde edilen KOİ giderme verimleri, kimyasal koagülanlarla arıtmadan daha yüksek bulunmuştur. Kimyasal oksidasyonda fenolik bileşiklerin belli ölçüde oksidasyonu söz konusu olup, bu işlem sonunda atıksuyun aerobik biyolojik arıtıma daha uygun hale geleceği tahmin edilmektedir. Kimyasal oksidasyon sonrası elde edilen arıtılmış suda, ekotoksisite araştırması ve biyolojik arıtılabilirlik denemeleri yapılması uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

- Aktaş E., İmre S., Ersoy L. (2001): "Characterization and Lime Treatment of Olive Mill Wastewater" Water Research, Vol. 9, pp. 2336-2340.
- Beltran F.J., Garcia-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, Vol. 33, pp. 723-732.
- Çokay Ç.E., Şengül F. (2001): "Kimyasal Oksidasyon İle Endüstriyel Atıksuların Arıtılabilirliğine İlişkin Bir Çalışma" Ulusal Sanayi ve Çevre Sempozyumu, Bildiriler Kitabı s. 148-156, 25-27 Nisan 2001, Mersin.
- Demicheli M., Bontoux L. (1996): "Survey Current Activity on the Valorization of By-Products from the Olive Oil Industry", European Commission Joint Research Centre, Final Report.

- Jardim W.F., Maraes S.G., Tokiyoma M.M.K. (1997): "Photocatalytic Degredation of Aromatic Chlorinated Compounds using Tio₂; Toxicity Of Intermediates", Water Research, 31, pp. 1728-1732.
- Kahmark K.A., Unwin J.P. (1998): "Pulp and Paper Effluent Management". Water Environmental Research, 70, pp. 667-69.
- Lolos G., Skordilis A., Parissakis G. (1994): "Polluting Characteristics and Lime Precipitation of Olive Mill Wastewater", Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering, Vol. 29, pp. 1349-1356.
- Oktav E., Şengül F. (2000): "Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Arıtılabilirliği Üzerine Bir Çalışma", İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu-2000 Bildiriler Kitabı, s. 51-58, İstanbul.
- Oktav E., Şengül F., Özer A. (2001): "Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Fizikokimyasal ve Kimyasal Yöntemler İle Arıtımı", Ulusal Sanayi ve Çevre Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, ss. 111-117, Mersin.
- Samsunlu A., Tünay O., Öztürk Z., Alp K. (1998): "Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliği", İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu'98 Bildiriler Kitabı, s. 93-99, İstanbul.
- Şengül F. (1991): "Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması", Bölüm 8, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- Şengül F., Pınar C., Yıldırım T. (1996): "Çanakkale Örneğinde Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Arıtımı ve Bertaraf Seçenekleri", Yerleşim ve Çevre Sorunları: Çanakkale İli, Bildiriler Kitabı, s. 67-74, İzmir.
- Şengül F., Türkman A. (1998): "Su ve Atıksu Analizleri", TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, İzmir, 1998.
- Tsonis S.P., Tsola V.P., Grigoropoulos S.G. (1989): "Systematic Characterization and Chemical Treatment Of Olive Oil Mill Wastewater", Toxicology and Environmental Chemistry. Vol. 20, pp. 437-457.
- Vitolo S., Petarca L., Bresci B. (1999): "Treatment of Olive Oil Industry Wastes", Bioresource Technology, v. 67, s. 129-137.
- Vlyssides A.G., Bouranis D.L., Loizidou M., Karvouni G. (1996): "A Study of Demonstration Plant for the Co-Composting of Olive Oil Processing Wastewater and Solid Residue", Bioresource Technology, v. 56, s. 187-193.