

KİMYASAL ARITMA PROSESLERİNİN KARASUYUN BOYUTSAL DAĞILIMI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

B. Hande GÜRSOY HAKSEVENLER ^{*} 

Serdar DOĞRUEL ^{**} 

İdil ARSLAN ALATON ^{**} 

Alınma:08.02.2019; düzeltme: 24.07.2019; kabul: 25.07.2019

Öz: Bu deneysel çalışmada bir zeytinyağı karasuyu örneği (KOİ: 155000 mg/L; TOK: 40000; Toplam fenol (T-Fenol): 4100 mg/L) kimyasal arıtma yöntemlerinden çöktürme, koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesi ile arıtmaya tabi tutulduktan sonra içeriğinde meydana gelen değişim, dane boyut dağılımı (DBD) analizi uygulanarak incelenmiştir. Bu kapsamda ham ve arıtılmış karasu örnekleri filtrasyon/ultrafiltrasyon temelli fiziksel ayırma prosedürü kullanılarak 1600, 450, 220, 13, 8, 5, 3, 2 ve 1 nm gözenek boyutlu filtrelerden geçirilmiştir. DBD analizlerinden elde edilen sonuçlara göre ham karasu örneğinde KOİ, TOK, BOİ₅ ve renk (absorbans) parametrelerini oluşturan bileşenlerin daha çok partiküler boyut aralığında (>1600 nm; toplam KOİ'nin %54'ü, TOK'un %43'ü, BOİ₅'in %43'ü ve rengin %57'si), T-Fenol parametresini oluşturan bileşenlerin ise kolloidal boyut aralığında (2 nm-1600 nm; %54) dağıldığı gözlenmiştir. Çalışılan arıtma proseslerinden en yüksek giderim, faz transferi ile giderim mekanizmasına dayanan koagülasyon ve çöktürme proseslerinden elde edilmiş (%55-60 KOİ, %45-48 TOK ve %32 T-Fenol), öte yandan Fenton prosesinin karasuyun organik madde giderimi için yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Arıtma prosesleri sonrasında gerçekleşen giderimlerin KOİ-TOK parametreleri için büyük oranda partiküler boyut aralığında, T-Fenol için partiküler ve kolloidal aralıklarda dağıldığı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Dane boyut dağılımı analizi, çöktürme, elektrokoagülasyon, Fenton prosesi, koagülasyon, zeytinyağı karasuyu

Investigation of Chemical Treatment Processes Effect on the Size Distribution of Olive Oil Mill Wastewater

Abstract: In this experimental study, an olive oil mill wastewater (OOMW, COD:155000 mg/L; TOC:40000; Total phenol(TPh): 4100 mg/L) was subjected to different chemical treatment processes such as precipitation, coagulation, electrocoagulation and Fenton's reagent. After the treatment processes, the change in the organic content of OOMW was investigated by applying particle size distribution (PSD) analysis. In this concept, sequential filtration/ultrafiltration procedure was followed by employing different molecular weight cut-off membranes including 1600, 450, 220, 13, 8, 5, 3, 2 and 1 nm for raw and treated OOMW samples. Accordingly, the PSD results for raw OOMW, the components of COD, TOC, BOD₅ and color (absorbance) parameters were mostly in the particle fractions (>1600 nm; 54% of COD, 43% of TOC, 43% of BOD₅ and 57% of color), while TPh parameter was distributed in the

*Marmara Üniversitesi, Siyasal Bilgiler Fakültesi, Siyaset Bilimi ve Kamu Yönetimi Bölümü, 34820, Beykoz, İstanbul, Türkiye

** İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469 Maslak, İstanbul, Türkiye

İletişim Yazarı: B.Hande GÜRSOY HAKSEVENLER (hande.gursoy@marmara.edu.tr)

colloidal fractions (2 nm-1600 nm;54%). Among the treatment processes, the highest removals were obtained from coagulation and precipitation processes (55-60% COD, 45-48% TOC and 32% TPh) that based on the phase transfer removal mechanism. Otherwise, the obtained reductions by Fenton's reagent was poor. The major removals were observed in particulate fractions for COD-TOC where the main TPh removal was observed both in particulate and colloidal fractions after treatment processes.

Keywords: Coagulation, electrocoagulation, Fenton's reagent, particle size distribution (PSD) analysis, precipitation, olive oil mill wastewater (OOMW)

1. GİRİŞ

Zeytinyağı üretimi zeytinin yetişmesine bağlı olarak sezonluk olup, lokasyon olarak birbirinden uzak olan ve pek çoğu küçük ölçekli olan tesislerde gerçekleştirilmektedir. Üretim sırasında oluşan ve karasu olarak tanımlanan atıksular, yüksek organik içeriktedir ve yapılarında karmaşık polifenolik bileşenler içermektedir. Bu sebeple ulaştıkları alıcı ortamlarda toksik etkiye neden olmaktadır (Domingues ve diğ., 2018). Karasuyun fiziksel ve kimyasal arıtılabilirliği pek çok çalışmaya konu olmuş (Rharrabti ve Yamani, 2018) ancak çalışılan yöntemlerin tek başına yetersiz olduğu (atıksuyun karmaşık yapısı vs.), ayrıca teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir olmadığı sonucuna varılmıştır (Gursoy-Haksevenler ve Arslan-Alaton, 2012; Iamarino ve diğ., 2009; Nieto ve diğ., 2011).

Karasuyun etkin olarak arıtılabilmesi için yapısının aydınlatılması ve arıtma mekanizmalarının ne şekilde etki ettiğinin anlaşılması önemlidir. Karasu gibi karmaşık yapıli atıksularda, spesifik karakterizasyon yöntemlerinin daha uygun olduğu tespit edilmektedir. Spesifik karakterizasyon yöntemleri içerisinde yer alan dane boyut dağılımı (DBD) analizi, atıksuyun partiküler, koloidal ve çözünmüş fraksiyonlarda ne şekilde dağılım gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu şekilde yalnızca atıksuyun karakterizasyonu hakkında ayrıntılı bilgi sağlanmamakta aynı zamanda atıksuların arıtımında uygulanacak fizikokimyasal (Garcia-Castello ve diğ., 2010) ve/veya biyolojik (Karahana ve diğ., 2008) arıtma süreçlerinde giderim mekanizmalarının açıklanması ve proseslerin optimizasyonu için de yararlı olacağı öngörülmektedir. Literatürdeki mevcut çalışmalarda DBD analizlerinin, mezbaha atıksuları (Sanchis ve diğ., 2003), katı atık sızıntı suları (Berthe ve diğ., 2008), deri atıksuları (Karahana ve diğ., 2008), tekstil atıksuları (Dülekğürgen ve diğ., 2007) ve evsel atıksular (Zhang ve diğ., 2007) gibi bir çok farklı yapıda atıksulara uygulandığı görülmektedir. Literatürdeki çalışmalar değerlendirildiğinde, kullanılan arıtma yöntemlerinin gerçek karasu örnekleri yerine daha çok sentetik atıksulara (polifenol ve fenolik asitler içeren) uygulandığı, yapısal değişimin ve ekotoksikolojik etkinin incelenmediği anlaşılmaktadır (Azaizeh ve diğ., 2012; Goncalves ve diğ., 2012; El-Abbasi ve diğ., 2012).

Bu çalışmada karasuya uygulanan kimyasal arıtma proseslerinin, karasuyun boyutsal yapısını nasıl değiştirdiğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, karasuyun arıtımında çöktürme, koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri seçilerek, içerdikleri farklı arıtma mekanizmalarının etkisinin araştırılması konu edinilmiştir. Ham ve farklı kimyasal prosesler ile arıtılmış karasuyun boyutsal dağılımı, farklı por büyüklüğünde filtreler kullanılarak, ardışık filtrasyon/ultrafiltrasyon sistemiyle incelenmiştir. DBD'na göre değişen organik yapı ise KOİ, TOK, toplam Fenol (T-Fenol), BOİ₅ ve renk (absorbans) parametreleri üzerinden izlenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Analitik Yöntemler

Konvansiyonel atıksu karakterizasyonunda gerçekleştirilen tüm analizler için Standart Metotlarda yer alan protokoller esas alınmıştır (APHA, 1998). KOİ analizlerinde ISO 6060 (1989) kapalı reflaks titrimetrik yöntemi kullanılmıştır. TOK analizleri markası Shimadzu, modeli VPCN olan karbon analizörü ile yapılmıştır. Renk ve T-Fenol ölçümlerinde Novaspec II/Pharmacia LKB model spektrofotometre kullanılmıştır. Renk 395 nm dalgaboyunda ölçülen absorbans değeri üzerinden belirlenmiştir. T-Fenol analizlerinde, Folin-Ciocalteu ayracı kullanılmış, numunenin içeriğindeki fenolün oluşturduğu renk üzerinden, 750 nm dalgaboyunda ölçülen absorbans değeri okunarak T-Fenol değeri tespit edilmiştir (Box, 1983). pH ölçümleri Thermo Orion 520 model pH-metre ile yapılmıştır. Akut toksisite/inhibisyon analizlerinde ISO 11348-3 (1998) protokolü esas alınarak, *Vibrio fischeri* fotobakterileri kullanılmıştır. Akut toksisitenin belirlenmesinde, 15 dk'lık inkübasyon süresi sonunda, fotobakterilerinin ışık yayınında %50 oranda inhibisyona sebep olan hacimsel seyrelme oranı (%), "ES₅₀" belirlenerek değerlendirme yapılmıştır.

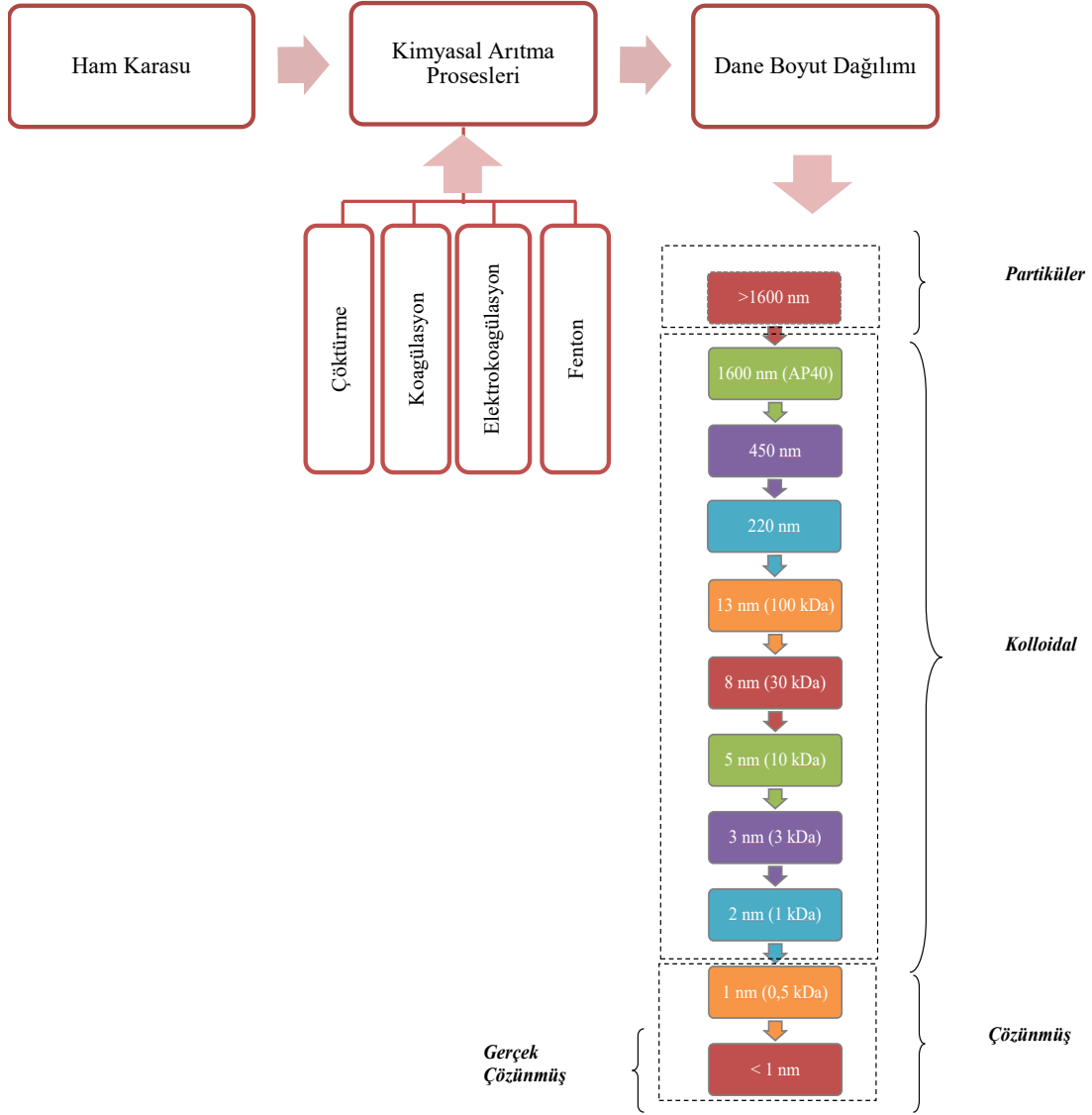
2.2. Kimyasal Arıtma Prosesleri

Karasu örneği, üç fazlı sistemle zeytinyağı üretimi yapan bir tesisten alınmış ve hiçbir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Çalışılan kimyasal arıtma proseslerindeki arıtma koşulları, ön deneyler ve bilimsel literatürdeki benzer çalışmalar dikkate alınarak seçilmiştir (Gursoy-Haksevenler ve Arslan Alaton, 2012; Ölmez-Hancı ve diğ., 2008; Doğruel ve diğ., 2009). FeCl₃ ile koagülasyon prosesinde pH=7,0 değerine karşılık gelecek şekilde 2500 mg/L FeCl₃ kullanılmıştır (pH ayarında konsantr Ca(OH)₂ eklenmiştir). Ca(OH)₂ ile çöktürme prosesinde pH=10,5 değerine karşılık gelecek şekilde 5800 mg/L Ca(OH)₂ kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesinde paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmış, akım yoğunluğu 30mA/cm² olarak seçilmiştir; elektrokoagülasyon deneyleri karasuyun orijinal pH değeri olan pH=4,9 değerinde gerçekleştirilmiştir. Fenton reaksiyonu karasuyun orijinal pH değerinde (pH=4,9), 10 mM FeSO₄ ve 100 mM H₂O₂ kullanılarak çalışılmıştır. Fenton prosesi konsantr NaOH ilavesiyle pH 7,0-7,5 aralığına getirilerek durdurulmuştur.

2.3. Dane Boyutu Dağılımı Analizleri

Tüm ardışık süzme işlemleri, azot gazı ile beslenen (0,1-2,5 barlık pozitif basınç kullanılarak), kapalı bir ultrafiltrasyon hücresinde (Millipore, Amicon 8400) gerçekleştirilmiştir. İzlenen filtrasyon/ultrafiltrasyon prosedüründe, arıtılmamış ve arıtılmış karasu örnekleri önce 1600 nm, 450 nm ve 220 nm gözenek çaplı filtrelerden geçirilmiş, takibinde gözenek boyutları 13, 8, 5, 3, 2 ve 1 nm olan membran diskler kullanılarak süzme işlemine devam edilmiştir. Hem atıksuyun karakterizasyonunu hem de farklı arıtma mekanizmalarının hangi fraksiyonlara etki ettiğinin değerlendirilmesini kolaylaştırmak üzere, incelenen aralıklar (i) >1600 nm, "partiküler fraksiyon", (ii) 1600-2 nm, "kolloidal fraksiyon", (iii) <1 nm, "gerçek çözünmüş fraksiyon" olarak tanımlanmıştır.

Çalışmada izlenen adımlar Şekil 1 üzerinde şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1:
Çalışmada izlenen adımlar

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Ham Karasuyun Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında incelenen karasuyun karakterizasyonu Tablo 1’de verilmektedir. Karasu örneğinin, toplam KOİ değeri yaklaşık 140000-155000 mg/L ve süzülüş KOİ değeri 35000-40000 mg/L (bu değer Tablo 1’de verilmemektedir) olarak bulunmuştur. Bu yüksek KOİ değerlerine bağlı olarak karasuyun organik madde içeriği açısından oldukça kuvvetli bir atıksu olduğunu söylemek mümkündür. Toplam KOİ içerisindeki süzülüş KOİ oranı, genel olarak klasik bir fiziksel dağılım (partiküler-çözünmüş) parametresi olarak kabul edilmekte, hatta kimi zaman biyolojik ayrışabilirliğin yaklaşık bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. İncelenen karasu örneğinde bu oran %33 civarlarında olup atıksudaki organik madde içeriğinin önemli bir kısmının partiküler maddelerden kaynaklandığını göstermektedir. Bu durum, yüksek askıda katı madde miktarı (yaklaşık 46000 mg/L civarı) ile de uyumlu görülmektedir. Diğer taraftan

atıksuyun toksik etkisine ve rengine sebep olan fenolik bileşen içeriğinin de yaklaşık 4000 mg/L değerinde olduğu gözlenmektedir.

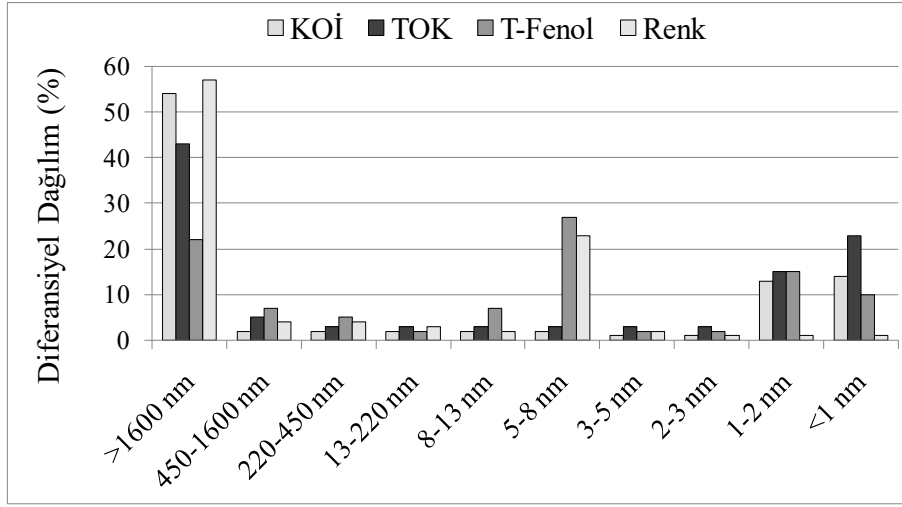
Tablo 1. Karasuyun karakterizasyonu

Parametre	Birim	Bu Çalışma	Amor ve diğ., 2019	Lee ve diğ., 2019	TÜBİTAK MAM, 2015	Azbar ve diğ., 2004
KOİ	mg/L	140000-155000	16500-190000	16500-190000	132000	40000-220000
TOK	mg/L	35000-40000	53300-74900		37000	
T-Fenol	mg/L	3800-4200	12600-21700	2000-80000		
BOİ ₅	mg/L	37000-40000	41300-68700	41300-46000		23000-100000
AKM	mg/L	46000±2000	1250-8740		26000	1000-102500
UAKM	mg/L	44000±2000				16700-81600
Yağ-gres	mg/L	16200±1000		200-10000		
TP	mg/L	320±50	730-1100	3000-11000	282	
TKN	mg/L	1064±100			1400	
İletkenlik	µS/cm	7000	5000-41000		15080	
Renk*	cm ⁻¹	145				
pH	-	4,9	4,5-5,7	4,7-5,7	5,0	3,0-5,9

*395 nm dalgaboyunda ölçülen absorbans değeri

3.2. Ham Karasuyun Dane Boyutu Dağılımı

DBD analizlerinden elde edilen sonuçlara göre ham karasu örneğinde KOİ, TOK, T-Fenol ve renk parametrelerini oluşturan bileşenlerin dağılımı Şekil 1'de verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere artılmamış karasudaki en yüksek konsantrasyonlu KOİ bileşeni partiküler (>1600 nm) boyut aralığında yer almakta ve bu bileşen toplam KOİ'nin %54'ünü oluşturmaktadır. Geriye kalan KOİ'nin önemli bir kısmı ise çözünmüş (<1-2nm ve <2 nm) boyut kategorisinde yer alarak toplam KOİ'nin %27'sini oluşturmaktadır. İzlenen diğer parametrelerden TOK için, içeriğinin önemli bir kısmının partiküler formda (%43, 17200 mg/L) olduğu belirlenmiştir. Kalan TOK bileşenlerinin %20'si kolloidal (20000 mg/L) ve %37'si çözünmüş (15000 mg/L) boyut aralıklarında bulunmaktadır. BOİ₅ içeriğinin TOK parametresi ile benzer trendler göstererek 37700 mg/L'ye karşılık gelen %46'lık kısmının partiküler boyut aralığında, %18'nin kolloidal ve %38'nin çözünmüş formda dağıldığı gözlenmektedir. T-Fenol içeriğinin bulunduğu aralıklar incelendiğinde, T-Fenol'ün %22 partiküler (4100 mg/L), %54 kolloidal ve %24 çözünmüş aralıkta dağıldığı görülmektedir. Diğer parametrelerden farklı olarak, T-Fenol içeriğinin 5-8 nm aralığında, 1100 mg/L T-Fenol'e karşılık gelecek şekilde belirgin bir dağılım gösterdiği gözlenmektedir. Renk parametresi ile ilgili olarak, 395 nm'de maksimum absorbansının 145 cm⁻¹ olarak okunduğu renk içeriğinin %57 oranda partiküler ve %40 oranda 5-8 nm aralığında dağıldığı gözlenmektedir. Çözünmüş fazda belirli bir dağılım görülmektedir.



Şekil 2:

Ham karasuyun KOİ, TOK, T-Fenol ve renk parametreleri için DBD analizi

3.3. Karasuyun Kimyasal Prosesler ile Arıtımı

Mevcut çalışmada farklı giderim mekanizmaları içeren kimyasal arıtma prosesleri karasuya uygulanarak, hangi giderim mekanizmasının daha etkin olduğu araştırılmıştır. Bu kapsamda seçilen arıtma alternatiflerinde farklı pH, konsantrasyon, akım yoğunluğu ve molar oran gibi değişkenler denenmiş, en iyi giderim verimi elde edilenler burada sunulmuştur.

Karasuyun tabi olduğu kimyasal arıtma prosesleri sonrasında elde edilen giderimler Tablo 2’de yer almaktadır. Tablodan görüldüğü üzere arıtma prosesleri arasından en yüksek giderim, 2500 mg/L FeCl₃ kullanılarak gerçekleştirilen koagülasyon sonunda elde edilmiştir. İzelenen parametreler üzerinden %59 KOİ, %45 TOK ve %32 T-Fenol giderimi gözlenmiştir. Koagülasyon prosesinin ardından gözlenen en yüksek giderimler, Ca(OH)₂ ile çöktürme prosesi sonunda tespit edilmiştir. pH 10,5 değerine karşılık gelecek şekilde 5800 mg/L Ca(OH)₂ kullanıldığında %57 KOİ, %48 TOK ve %32 T-Fenol giderimleri elde edilmiştir. Paslanmaz çelik elektrotların kullanıldığı ve 30 mA/cm² akım yoğunluğunun uygulandığı elektrokoagülasyon prosesinde, giderimler %53 KOİ, %38 TOK ve %27 T-Fenol olarak bulunmuştur. Fenton oksidasyon prosesinde ise elde edilen giderimlerin en fazla %15 mertebelerinde olduğu gözlenmiştir.

Çalışma kapsamında izlenen konvansiyonel parametrelerin yanı sıra ham ve kimyasal arıtma prosesleri ile arıtılmış karasuyun akut toksisiteyi de incelenmiştir. Akut toksisitenin belirlenmesinde kullanılan hacimsel seyrelme oranı (ES₅₀) ham karasu için %5 bulunmuştur. Bu değer arıtma prosesleri sonrasında %1-9 olarak değişmiştir, diğer bir ifadeyle arıtma proseslerinin inhibisyon üzerinde olumlu bir katkısı olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, karasuyun arıtımında kullanılan koagülasyon, çöktürme ve elektrokoagülasyon proseslerinin Fenton prosesine göre nispeten daha etkin olduğu görülmektedir. Bu durum söz konusu proseslerin karasudaki partiküler formda bulunan organik içeriğin gidermesi ile ilişkilendirilmektedir. Karasuyun karmaşık yapısı ve yüksek organik içeriği sebebiyle Fenton prosesi ile giderimin verimli olmadığı gözlenmektedir. Tüm bu veriler ışığında karasudaki organik madde gideriminin oksidasyon prosesi yerine faz transferi ile gerçekleştiğini söylemek mümkündür.

Literatürdeki benzer çalışmalara bakıldığında, farklı şartlarda deneylerin gerçekleşmesine ve tek tip karasu örneği olmamasına (dolayısıyla farklı numunelerde farklı sonuçlar alınabilmesine) bağlı olarak farklı giderim verimlerinin elde edildiği gözlenmektedir. Bu duruma örnek olmak üzere, Kiril-Mert ve Kestioğlu (2008) tarafından yapılan bir çalışmada 6000 mg/L Ca(OH)₂ eklendiğinde, KOİ giderimi %80 olarak tespit edilirken; Sarika ve arkadaşları (2005) tarafından

yapılan bir çalışmada en yüksek giderim 6660 mg/L Ca(OH)₂ varlığında %25 KOİ giderimi olarak elde edilmiştir. Koagülasyon prosesi ile ilgili olarak, Ölmez ve arkadaşları (2008) en yüksek giderimi pH 7’de 1000 mg/L FeCl₃ kullanıldığında %44 KOİ ve %33 TOK olarak elde etmiştir. Azbar ve arkadaşları (2008) tarafından karasuyun arıtımında asit kraking ardından Fe₂SO₄ ile koagülasyonu çalışmıştır. En yüksek giderimler, 6000 mg/L Fe₂SO₄ ile koagülasyon sonrasında %30 KOİ, %26 TOK, %53 T-Fenol elde edilmiştir (Asit kraking prosesi ile tek başına %15 KOİ, %26 TOK ve %5 T-Fenol giderimleri sağlandığı belirtilmiştir). Karasuyun elektrokoagülasyonla arıtımını konu alan diğer çalışmalarda bu çalışmadan farklı olarak, seyreltme (Yassine ve diğ., 2018) ve filtrasyon (Hanafi ve diğ., 2010) gibi ön işlemler uygulandığı ayrıca dışarıdan elektrolit ilavesi yapıldığı (Yahiaoui ve diğ., 2011) gözlenmiştir. Yakın zamanda Yassine ve arkadaşları (2018) tarafından gerçekleştirilmiş bir çalışmada, 30 kat seyreltilmiş karasu örneği 3A (416 A/m²) akım yoğunluğunda 3 saat elektrokoagülasyona tabi tutulduğunda, %50 KOİ ve %91 renk giderimi elde edilmiştir. Karasuyun Fenton prosesi ile arıtımını çalışan Doğruel ve arkadaşları (2009), Fe(II) için 5-50 mM, H₂O₂ için 20-200 mM değerlerini çalışmış, en yüksek giderimleri 12 mM Fe(II):120 mM H₂O₂ konsantrasyonlarında %47 KOİ, %52 TOK ve %46 T-Fenol olarak bulmuştur. Literatürdeki çalışmalarda Fenton reaksiyonunu durdurmak için pH değerinin yükseltilmesinde genelde NaOH kullanılmakla (Kiril Mert ve diğ., 2010) birlikte Ca(OH)₂ de kullanıldığı (Zorpas ve Costa, 2010; El-Gohary ve diğ. 2009) görülmektedir. Ancak literatürdeki bu çalışmalarda kullanılan Ca(OH)₂’in koagülasyon etkisinden kaynaklanabilecek giderimler üzerinde durulmamıştır.

Tablo 2. Ham ve arıtılmış karasu örneklerinin karakterizasyonu

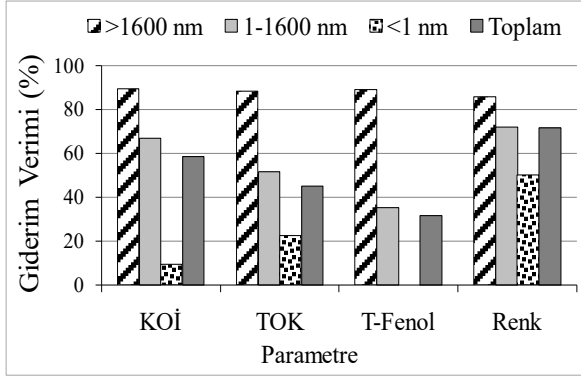
Parametre	Birim	Ham Karasu	FeCl ₃ ile Koagülasyon	Ca(OH) ₂ ile Çöktürme	Elektro-koagülasyon	Fenton Prosesi
Toplam KOİ	mg/L	155000	64000	66000	73000	135000
Toplam TOK	mg/L	40000	22000	21000	25000	32000
BOİ ₅	mg/L	40000	22000	21000	22000	32000
T-Fenol	mg/L	4100	2800	2800	3000	3800
Yağ-gres	mg/L	16300	7200	7550	7820	10000
TP	mg/L	350	135	150	170	220
TKN	mg/L	1064	756	840	870	920
Renk *	cm ⁻¹	145	41	50	77	133
ES ₅₀ **	v/v (%)	5	2	9	1	1

*395 nm dalgaboyunda ölçülen absorbans değeri

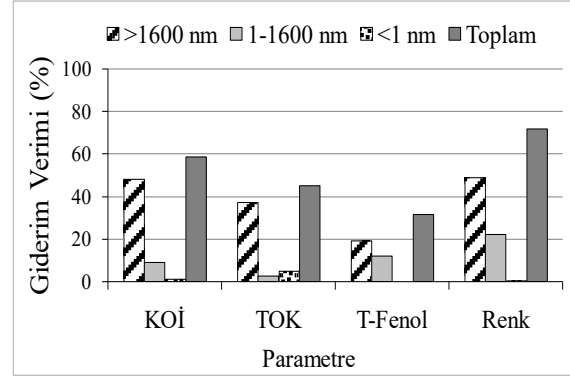
**Fotobakterilerin ışık yayınında %50 oranda inhibisyon etkisine sebep olan hacimsel seyrelme oranı

3.4. Arıtılmış Karasu Örneklerinde Dane Boyutu Dağılımı

FeCl₃ ile koagülasyon prosesinde arıtılan karasu örneğinde izlenen parametre fraksiyonlarının, kendi içerisinde ve toplamdaki giderim verimleri, ana boyut dağılımı aralıkları olan partiküler (>1600 nm), kolloidal (1-1600 nm) ve çözünmüş (<1 nm) boyut aralıkları üzerinden Şekil 3’te verilmektedir.



a) Kendi içerisinde giderim verimleri



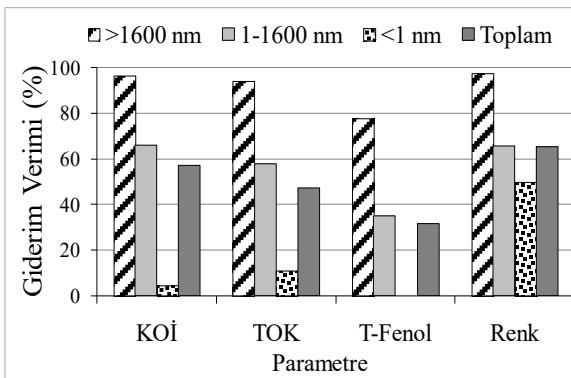
b) Toplamdaki giderim verimleri

Şekil 3:

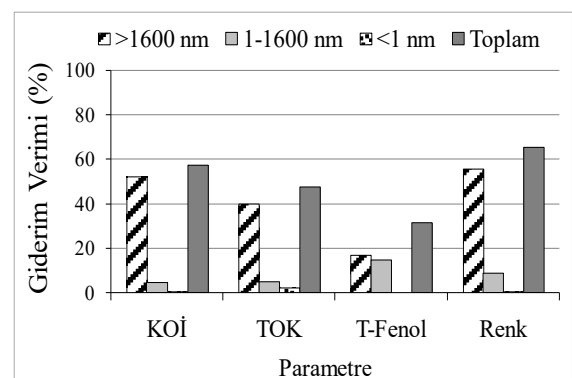
FeCl₃ ile koagülasyon prosesi sonrası elde edilen giderim verimleri (DeneySEL başlangıç koşulları: Koagulan dozu=2500 mg/L; pH₀=7; KOİ₀=64000 mg/L; TOK₀=22000 mg/L; T-Fenol₀=2800mg/L; Renk₀=41 cm⁻¹)

Şekilden görüldüğü üzere toplam giderim verimlerinin daha çok (>%80) partiküler boyut aralığında gerçekleştiği, ardından kolloidal boyut aralığının geldiği gözlenmektedir (>%50). Öte yandan, çözülmüş boyut aralığında nerdeyse giderim (%1-2) gerçekleşmemektedir. FeCl₃ ile koagülasyon prosesinde kolloidal maddelerin adsorpsiyon ve flokülasyon ile giderimine bağlı olarak arıtımın partiküler ve kolloidal dane boyutu aralıklarında gerçekleştiği görülmektedir.

Karasuyun Ca(OH)₂ ile çöktürülmesi ile elde edilen giderimlerin, boyut aralıklarına göre dağılımı Şekil 4'te verilmektedir. Şekil 4'ten, giderimlerin T-Fenol parametresi dışında %94-98 oranında partiküler boyut aralığında gerçekleştiği, T-Fenol parametresi içinse bu oranın %78 olduğu gözlenmektedir. FeCl₃ ile koagülasyon ve Ca(OH)₂ ile çöktürme prosesleri karşılaştırıldığında, organik maddeyi temsil eden KOİ ve TOK parametrelerinin çöktürme prosesi ile giderimi daha çok partiküler boyut kategorisinde (sırasıyla %96 ve %94) gerçekleşmiştir.



a) Kendi içerisinde giderim verimleri

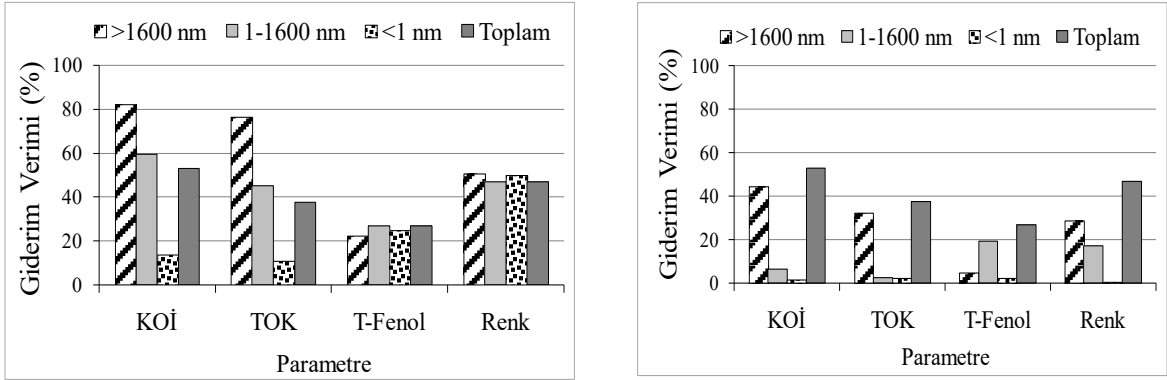


b) Toplamdaki giderim verimleri

Şekil 4:

Ca(OH)₂ ile koagülasyon prosesi sonrası elde edilen giderim verimleri (DeneySEL başlangıç koşulları: Koagulan dozu=5800 mg/L; pH₀=11; KOİ₀=66000 mg/L; TOK₀=21000 mg/L; T-Fenol₀=2800mg/L; Renk₀=50 cm⁻¹)

Elektrokoagülasyon prosesi, diğer arıtma proseslerinden farklı olarak çöktürmenin, adsorpsiyonun, indirgeme ve yükseltgemenin, flokülasyonun ve flotasyonun birlikte yer aldığı bir arıtma prosesidir (Emamjomeh ve Sivakumar, 2009). Çalışılan atıksuyun karakterizasyonu başta olmak üzere, reaksiyon sırasındaki akım yoğunluğu, pH değeri, kullanılan elektrolit miktarı gibi pek çok değişkene bağlı olarak, elektrokoagülasyon prosesinin barındırdığı giderim mekanizmalarından biri veya bir kaç daha etkin olarak öne çıkmaktadır (Hanafi ve diğ., 2010). Elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmış karasu örneğinde izlenen parametrelerin boyut aralıklarına göre dağılımı Şekil 5'te sunulmuştur. Elektrokoagülasyon prosesi sonucu toplam giderimler değerlendirildiğinde KOİ, TOK, T-Fenol ve renk parametreleri için sırasıyla %53, %38, %27 ve %47 değerlerinde giderim elde edilmiştir.



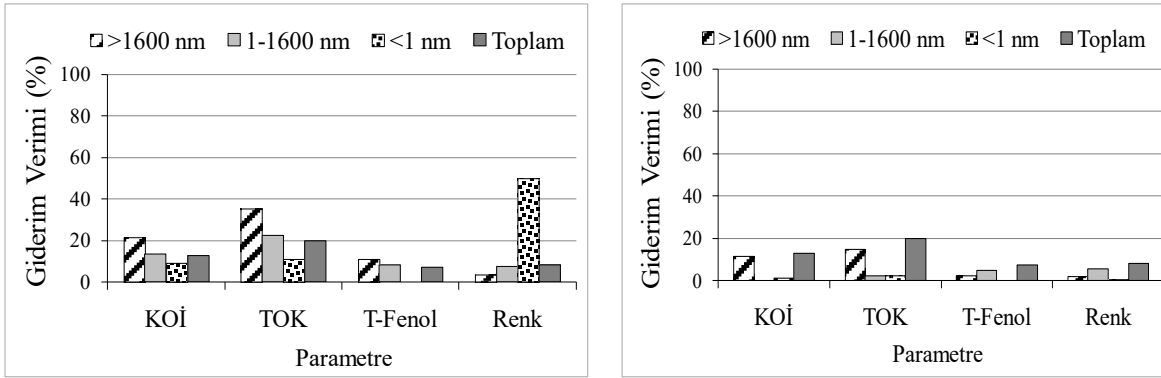
a) Kendi içerisinde giderim verimleri

b) Toplamdaki giderim verimleri

Şekil 5:

Elektrokoagülasyon prosesi sonrası elde edilen giderim verimleri (DeneySEL başlangıç koşulları: Akım yoğunluğu=30mA/cm²; süre=30 dk; pH_o=4.9; KOİ_o=73000 mg/L; TOK_o=25000 mg/L; T-Fenol_o=3000; Renk_o=77 cm⁻¹)

Ölmez ve arkadaşları (2008) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, karasuyun elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımından sonra boyutsal fraksiyonlamaya tabi tutulması konu edinilmiştir (Ölmez ve diğ., 2008). Söz konusu çalışmada elektrokoagülasyon prosesi sonrasında toplam KOİ ve TOK giderimlerinin %20-30 civarında olduğu ancak karasudaki organik içeriğin parçalanarak, 2 nm'nin altına kaydığı belirlenmiştir. %93 KOİ, %93 TOK ve %92 antioksidan aktivitesini oluşturan bileşenler 2 nm boyut aralığı altında gözlenmiştir (Ölmez ve diğ., 2008). Ölmez ve arkadaşlarının (2008) çalışması mevcut çalışma ile karşılaştırıldığında, farklı olarak partiküler boyut aralığında ve 5-8 nm aralığında karasu bileşenlerinin baskın olarak dağıldığı görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan karasu dikkate alındığında, içeriğinde daha fazla partiküler madde olduğu ve organik madde miktarının çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Mevcut çalışma ile karşılaştırıldığında elde edilen farklı sonuçlar, farklı karakterizasyondaki karasuların içeriğindeki bileşenlerin farklı boyut aralıklarında yer almasından ve elektrokoagülasyon sonucu beklenen giderimlerin gerçekleşmemesinden kaynaklanmaktadır.



a) Kendi içerisinde giderim verimleri

b) Toplamdaki giderim verimleri

Şekil 6:

Fenton prosesi sonrası karasu örneği için giderim verimleri (Deneyisel başlangıç koşulları: 10 mM Fe(II); 100 mM H₂O₂; NaOH ile pH ayarı; pH₀=4.9; KOİ₀=135000 mg/L; TOK₀=32000 mg/L; T-Fenol₀=3800 mg/L; Renk₀=133 cm⁻¹)

Karasuyun kendi orijinal pH değerinde gerçekleştirilen Fenton prosesi arıtımı sonrası izlenen parametrelerin boyut dağılımı Şekil 6'da verilmektedir. Fenton prosesi sonunda elde edilen giderim verimleri, KOİ, TOK, T-Fenol ve renk parametreleri için sırasıyla %13, %20, %7 ve %8 bulunmuştur. Çalışılan diğer arıtma prosesleri ile karşılaştırıldığında, giderimlerin çok düşük mertebelerde kaldığı görülmektedir. Fenton prosesi sonrası elde edilen düşük giderimler, prosesin daha ziyade çözülmüş yapıdaki maddelerin parçalanmasında etkin olması ile açıklanabilmektedir. Çalışılan karasu örneğindeki yüksek AKM (46000 mg/L) içeriği sebebiyle oksidasyon mekanizmasının etkin bir şekilde gerçekleşmediği düşünülmektedir. Doğruel ve arkadaşları (2009) tarafından ham ve Fenton prosesi ile arıtılmış karasuyun boyut dağılımı analizi incelenmiştir. Toplamda %50 KOİ, %46 T-Fenol ve %63 antioksidan aktivitesi giderimleri elde edilmiştir. Giderimler yüksek oranda çözülmüş boyut aralığında gerçekleşmiş, ardından partiküler boyut aralığında gözlenmiştir (Doğruel ve diğ., 2009). Doğruel ve arkadaşları (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmada elde edilen sonuçlar mevcut çalışma ile karşılaştırıldığında, fraksiyonlardaki dağılım farkı, atıksuların karakterizasyonlarındaki farklılık ile açıklanabilmektedir, söz konusu atıksuyun başta AKM değeri (5000 mg/L) olmak üzere KOİ (40000 mg/L), yağ-gres (tespit edilemeyecek kadar düşük seviyede) değerleri mevcut çalışmadaki atıksuya göre çok daha düşüktür.

Ham karasuya uygulanan DBD analizi, incelenen boyut aralıklarında filtrasyon/ultrafiltrasyon işlemlerinin her bir fraksiyonunda ne oranda giderim sağladığını ortaya koymaktadır. Elde edilen sonuçları daha belirgin olarak ortaya koymak üzere TOK parametresi üzerinden ham karasu ve kimyasal arıtma prosesleri ile arıtılmış karasu için fraksiyonlar Tablo 3'te sunulmaktadır.

Tablo 3. Ham ve kimyasal arıtma prosesleri ile arıtılmış karasudaki DBD'na göre TOK parametresinin dağılımı

Ayrıma Tekniği	Ham Karasu	Ca(OH) ₂ ile Çöktürme	FeCl ₃ ile Koagülasyon	Elektrokoagülasyon	Fenton
Toplam	40000	21000	22000	25000	32000
<i>Filtrasyon</i>					
AP40	23000	20000	20000	21000	21000
HV filtre	21000	19000	19000	20000	20000
GV filtre	20000	18000	18000	19000	19000
<i>Ultrafiltrasyon</i>					
100 kDa	19000	17000	17000	18000	18000
30 kDa	18000	16000	16000	17000	17000
10 kDa	17000	15000	15000	16000	16000
3 kDa	16000	14000	14000	15000	15000
1 kDa	15000	13000	13000	14000	14000
0,5 kDa	9000	8000	7000	8000	8000

Filtrasyonun olası etkisini değerlendirmek üzere, filtrasyon işlemi temsil eden 450 nm (HV filtre) seçilerek, TOK parametresi incelendiğinde; ham karasu için 40000 mg/L olan TOK içeriği filtrasyon (450 nm) sonrasında 21000 mg/L olarak bulunmuştur. Faz transferine dayanan Ca(OH)₂ ile çöktürme ve FeCl₃ ile koagülasyon sonrasında TOK değeri aynı şekilde 19000 mg/L olarak gözlenmiştir. Oksidasyona dayanan Fenton prosesi ile faz transferi mekanizmasının yanı sıra, redoks reaksiyonlarını da içeren elektrokoagülasyon prosesinin ardından bulunan TOK değeri ise 20000 mg/L'dir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda filtrasyon ve arıtma prosesleri ile uzaklaştırılan içeriğin neredeyse aynı oranlarda olduğu, yalnız başına filtrasyon işleminin de önemli ölçüde giderim sağladığı görülmektedir. Bir diğer ifadeyle arıtma prosesleri ile gerçekleşen giderim, büyük oranda faz transferiyle yani partiküler fraksiyonun uzaklaştırılmasıyla gerçekleşmiştir.

Gelinen sonuçlar doğrultusunda, çalışmada kullanılan karasu örneğinin organik içeriğin önemli ölçüde partiküler yapıda olmasına bağlı olarak, özellikle Fenton ve elektrokoagülasyon proseslerinin verimini arttırmak için ön işlem olarak filtrasyonun kullanılması önerilmektedir. Bununla birlikte DBD analizinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde organik içeriğin diğer önemli bir kısmının da koloidal ve çözünmüş fraksiyonlarda olduğu ancak bunların inert özellik gösterip, kullanılan arıtma prosesleri ile etkin olarak giderilemediği görülmektedir.

Türkiye'de 24.05.2011 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 5.5'de zeytinyağı üretiminin sonucunda ortaya çıkan atıksu için alıcı ortama deşarj kriterleri verilmektedir. İki saatlik ve 24 saatlik kompozit olarak belirlenen kriterlerde dikkate alınan parametreler ve değerler, pH için 6-9 aralığı, KOİ için sırasıyla 250/230 mg/L ve yağ-gres için sırasıyla 40/60 mg/L ve renk için 260 Pt-Co olarak verilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde çalışılan arıtma teknikleri ile Yönetmelikteki değerlere inmenin mümkün olmadığı görülmektedir.

4. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu çalışmada farklı arıtma mekanizmaları içeren kimyasal proseslerin, karasuyun boyutsal dağılımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre;

- Ham karasuda izlenen parametrelerdeki en yüksek dağılımın, partiküler fraksiyonda olduğu, ancak fenolik bileşiklerin önemli bir kısmının 5-8 nm boyut aralığında da yer aldığı görülmektedir.

- (ii) Genel olarak partiküler organik bileşenlerin belirgin olması, söz konusu atıksu için arıtma alternatiflerinin partiküler boyut aralığındaki etkin olan mekanizmaların araştırılması gerekliliğini göstermektedir.
- (iii) Çalışılan kimyasal arıtma proseslerinden en yüksek organik madde giderimi $FeCl_3$ ile koagülasyon ve $Ca(OH)_2$ ile çöktürme proseslerinde elde edilmiştir.
- (iv) Fenton prosesinin, çalışılan karasuyun partiküler yapıdaki yüksek organik madde içeriği nedeniyle yetersiz kaldığı tespit edilmiştir.
- (v) Fenton ve elektrokoagülasyonun proseslerinin verimini arttırmak için karasudaki yağ-gres ile partikül formda yer alan organik içeriğin ön işleme ayrılması önerilmektedir.
- (vi) Burada sunulan yaklaşımın, hem atıksuların karakterizasyonunda, hem de farklı arıtma alternatiflerinin atıksuyun organik bileşen profillerinde ne gibi değişimlere yol açtığı konularını aydınlatmada önemli ipuçları sağladığı görülmektedir.
- (vii) Önerilen yaklaşımın yalnızca karasuyun detaylı karakterizasyonunda değil, aynı zamanda benzer nitelikteki karmaşık atıksuların arıtımı sırasında uygun yöntem ve şartların seçiminde yararlı olacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, İstanbul Teknik Üniversitesi Rektörlüğü, Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. APHA/AWWA/WPCP (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st edn, ed by Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. American Public Health Association, Washington, DC.
2. Amor, C., Marchão, L., Lucas, M. S., Peres, J. A. (2019). Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. *Water*, 11(2), 205. doi.org/10.3390/w11020205
3. Azaizeh, H., Halahlih, F., Najami, N., Brunner, D., Faulstich, M., Tafesh, A. (2012). Antioxidant activity of phenolic fractions in olive mill wastewater, *Food Chemistry*, 134, 2226–2234. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.04.035
4. Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., Ozer, A. (2004). A review of waste management options in olive oil production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34(3), 209-247. doi:10.1080/10643380490279932
5. Azbar, N., Keskin, T. ve Çatalkaya, E.C. (2008). Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent (OME) by chemical pretreatment using batch systems, *Biochemical Engineering Journal*, 38, 379-383. doi: 10.1016/j.bej.2007.08.005
6. Berthe, C., Redon, E. ve Feuillade, G. (2008). Fractionation of the Organic Matter Contained in Leachate Resulting from two Modes of Landfilling: An Indicator of Waste Degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 262–271. doi 10.1016/j.jhazmat.2007.10.022
7. Box, J.D. (1983). Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters, *Water Research*, 17, 511-525. doi:10.1016/0043-1354(84)90135-0
8. Doğruel, S., Ölmez-Hancı, T., Kartal, Z., Arslan-Alaton, I., Orhon, D. (2009). Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in OMW, *Water Research*, 43, 3874-3983. doi:10.1016/j.watres.2009.06.017

9. Dülekürgen, E., Doğruel, S., Orhon, D. (2007). Effect of chemical and biological treatment on COD fingerprints of textile wastewaters, *Water Science and Technology*, 55, 277-287. doi.org/10.2166/wst.2007.332
10. Domingues, E., Gomes, J., Quina, M., Quinta-Ferreira, R., Martins, R. (2018). Detoxification of Olive Mill Wastewaters by Fenton's Process. *Catalysts*, 8(12), 662. doi: 10.3390/catal8120662
11. El-Abbassi, A., Kiai, H., Hafidi, A. (2012). Phenolic profile and antioxidant activities of olive mill wastewater, *Food Chemistry*, 132, 406-412. doi: 10.1016/j.foodchem.2011.11.013
12. El-Gohary, F.A., Badawy, M.I., El-Khateeb, M.A., El-Kalliny, A.S., (2009). Integrated treatment of omw by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1536-1541. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.098
13. Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M. (2009), Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *Journal of Environmental Management*, 90, 1663-1679. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.12.011
14. Garcia-Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C. ve Drioli, E. (2010). Recovery and Concentration of Polyphenols from Olive Mill Wastewaters by Integrated Membrane System, *Water Research*, 44, 3883 – 3892. doi: 10.1016/j.watres.2010.05.005
15. Goncalves, M. R., Costa, J.C., Marques, I. P., Alves, M. M. (2012). Strategies for lipids and phenolics degradation in the anaerobic treatment of olive mill wastewater, *Water Research*, 46, 1684-1692. doi:10.1016/j.watres.2011.12.046
16. Gürsoy-Haksevenler, B. H., Arslan-Alaton, İ. (2012). Karasuyun koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri ile kimyasal arıtılabilirliği, itüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü, 22, 11-21.
17. Hanafi, F., Assobhei, O. ve Mountadar, M. (2010). Detoxification and Discoloration of Moroccan OMWW by Electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 807-812. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.124
18. Iamarino, G., Rao, M.A., Gianfreda, L. (2009). Dephenolization and detoxification of OMW by purified biotic and abiotic oxidative catalysts, *Chemosphere*, 74, 216-223. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.09.061
19. ISO 6060 (1986). Determination of the Chemical Oxygen Demand. International Standards Organization, 1st edn, Geneva, Switzerland.
20. ISO 11348-3 (1998). Water Quality-Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio fischeri* (luminescent bacteria test)-Part 3: Method Using Freeze-Dried Bacteria, ISO, Geneva.
21. Karahan, Ö., Doğruel, S., Dülekürgen, E., Orhon, D. (2008). COD fractionation of tannery wastewaters - particle size distribution, biodegradability and modeling, *Water Research*, 42, 1083-1092. doi:10.1016/j.watres.2007.10.001
22. Kiril-Mert, B. ve Kestioğlu, K. (2008). The Research of membrane technology treatability in different industrial wastewaters, *Journal of New World Sciences Academy*, 3, 1-19.
23. Kiril-Mert, B., Yonar, T., Kılıç, M. ve Kestioğlu, 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. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.025

24. Lee, Z. S., Chin, S. Y., Lim, J. W., Witoon, T., Cheng, C. K. (2019). Treatment technologies of palm oil mill effluent (POME) and olive mill wastewater (OMW): A brief review. *Environmental technology & innovation*, 100377. doi:10.1016/j.eti.2019.100377
25. Nieto, L.M. Hodaifa, G., Rodríguez, S., Giménez, J.A., Ochando, J.(2011). Degradation of organic matter in OMW through homogeneous Fenton-like reaction, *Chemical Engineering Journal*, 173, 503-510. doi:10.1016/j.cej.2011.08.022
26. Ölmez-Hancı, T., Dülekürge, E., Arslan-Alaton, İ., Orhon, D. (2008). Effect of chemical treatment on the aromatic carbon content and particle size distribution-based organic matter profile of OMW, *Fresenius Environmental Bulletin*, 17, 1790-1795.
27. Rharrabi, Y., Yamani, M. E. (2018). Olive Mill Wastewater: Treatment and Valorization Technologies. In *Handbook of Environmental Materials Management* (pp. 1-28). Springer, Cham.
28. Sanchis, M.I.A., Saez, J., Llorens, M., Soler, A., Ortuno, J.F. (2003). Particle size distribution in slaughterhouse wastewater before and after coagulation-flocculation, *Environmental Progress*, 22, 183-188. doi:10.1002/ep.670220316
29. Sarika, R., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D. (2005). Treatment of OME: Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes, *Recent Advances in Bioremediation*, 31, 297-304. doi:10.1016/j.envint.2004.10.006
30. Su Kirliliğı Kontrolü Yönetmeliğı (2004). 24.05.2011 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete, Orman ve Su İşleri Bakanliğı, Ankara.
31. TÜBİTAK MAM (2015). Zeytin Sektörü Atıklarının Yönetimi Projesi, Çevre ve Şehircilik Bakanliğı. <https://webdosya.csb.gov.tr/db/zeytinay/webmenu/webmenu15702.pdf>
32. Wang, F., Smith D.W., El-Din, M.G. (2006). Aged raw landfill leachate: Membrane fractionation, O₃ only and O₃/H₂O₂ oxidation, and molecular size distribution analysis, *Water Research*, 40, 463-474. doi: 10.1016/j.watres.2005.11.038
33. Yahiaoui, O., Lounici, H., Abdi, N., Drouiche, N., Ghaffour, N., Pauss, A., Mameri, N. (2011). Treatment of OMWW by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactors, *Chemical Engineering and Processing*, 50, 37-41. doi:10.1016/j.cep.2010.11.003
34. Yassine, W., Akazdam, S., Zyade, S., Gourich, B. (2018). Treatment of Olive Mill Wastewater Using Electrocoagulation Process. *Journal of Applied Surfaces and Interfaces*, 4(1-3).
35. Zhang, Z., Zhao, J., Xia, S., Liu, C., Kang, X. (2007). Particle size distribution and removal by a chemical-biological flocculation process, *Journal of Environmental Science*, 19, 559-563. doi:10.1016/S1001-0742(07)60093-X
36. Zorpas, A. A. ve Costa, C. N. (2010). Combination of Fenton oxidation and composting for the treatment of the olive solid residue and the olive mill wastewater from the olive oil industry in Cyprus, *Bioresource Technology*, 101, 7984-7987. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.030