

Karasuyun koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri ile kimyasal arıtılabilirliği

B. Hande GÜRSOY-HAKSEVENLER, İdil ARSLAN-ALATON

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469 Maslak, İstanbul

Özet

Zeytinyağı üretimi sonucunda oluşan ve karasu olarak adlandırılan atıksular, karmaşık yapıları ve içeriklerinde bulunan yüksek miktarda organik kirletici, inorganik tuz ve yağ-gres nedeniyle konvansiyonel yöntemlerle arıtılmamaktadır. Günümüzde biyolojik aktif çamur sistemleri ile arıtmaya uygun olmayan karasuar için alternatif fizikokimyasal yöntemler araştırılmaktadır. Bu deneysel çalışmada gerçek karasu numunesinden (KOİ=140000 mg/L; TOK=35000 mg/L; toplam fenol=3500 mg/L) organik madde giderimi için koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri araştırılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında kimyasal arıtma proseslerine reaksiyon pH'sı, koagülan, oksidan ve katalizör konsantrasyonu ile akım yoğunluğu gibi bu prosesler için önemli olan işletim parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Arıtma proseslerinin performansı, KOİ, TOK ve toplam fenol kolektif parametreleri üzerinden değerlendirilmiştir. Çalışmada ayrıca "Vibrio fischeri" fotobakterileri ile akut toksisite (inhibisyon) ve biyolojik ayrışabilirlik oranları ölçülmüştür. Uygulanan kimyasal arıtma prosesleri arasında en yüksek giderim verimleri demir klorür ile koagülasyon prosesi için elde edilmiştir. Karasuyun koagülasyon prosesi ile arıtımı sonunda %88 KOİ, %78 TOK ve %87 toplam fenol giderimi elde edilmiştir. Koagülasyon prosesinden sonra en iyi arıtma verimi paslanmaz çelik elektrodlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda 67 KOİ, %55 TOK ve %60 toplam fenol olarak bulunmuştur. Fenton oksidasyon prosesi ile, çalışılan en yüksek demir (50 mM) ve hidrojen peroksit (100 mM) konsantrasyonlarında bile oldukça yetersiz (% 15 mertebelerinde) giderim verimi elde edilmiştir. Ancak Fenton prosesinde pH ayarı için sönmüş kireç kullanıldığında organik madde giderim verimlerinin %70'e kadar yükseldiği gözlenmiştir. Kimyasal arıtma proseslerinin karasuya uygulanması ile atıksuyun akut toksisitesinde ve biyoayrışabilirliğinde önemli bir değişiklik tespit edilememiştir.

Anahtar Kelimeler: Karasu, kimyasal arıtma, koagülasyon, elektrokoagülasyon, Fenton prosesi, akut toksisite, biyoayrışabilirlik.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: B.Hande GÜRSOY-HAKSEVENLER. hande.gursoy@mam.gov.tr; Tel:(262) 677 34 40. Bu makale, 17-20 Kasım 2011 tarihinde Namık Kemal Üniversitesi'nde gerçekleştirilen I. Ulusal Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu'nda sunulmuştur. Makale metni 29.02.2012 tarihinde dergiye ulaştı, 22.05.2012 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.09.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir. Bu makaleye "Gürsoy-Haksevenler, B. H., Arslan-Alaton, İ., (2012) 'Karasuyun koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri ile kimyasal arıtılabilirliği', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 22: 1, 11-21" şeklinde atıf yapılabilir.

Treatment of a blackwater sample by coagulation, electrocoagulation and Fenton processes

Extended abstract

Olive Mill Wastewater (OMW) is one of the most problematic effluents mainly being generated in the Mediterranean region. Direct discharge of OMW to natural water bodies results in environmental deterioration due to its strong organic carbon content being composed of a variety of complex and bioinhibitory polyphenolic compounds. Hence, today many studies focused on the alternative physical and chemical treatability of blackwater. In these studies significant drawbacks have been reported and it was concluded that no single technology could be applied to OMW as a stand-alone treatment option. On the other hand, most of these treatment methods are energy-intensive and thus rather costly. Considering recent publications that have mainly been devoted to the treatment of synthetic OMW (aqueous solutions of polyphenols and phenolic acids), it is important to investigate the transformation and ecotoxicological behavior of real OMW during the application of treatment processes, due to the fact that the latter one is much more complex and its ecotoxicological behavior during treatment difficult to anticipate. Besides, regarding the formerly published related experimental work, it is evident that the above treatment methods have mostly been applied to synthetic wastewaters (i.e. aqueous solutions of polyphenols and phenolic acids) and not to real blackwater. Among the available treatment processes, coagulation, electrocoagulation and Fenton's reagent seem to be more promising and suitable for the treatment of OMW, since these chemical processes involve multiple removal mechanisms and could cope with high-strength, complex wastewater matrices. Considering the above mentioned facts, the present study aimed at investigating the chemical treatability as well as detoxification of OMW by coagulation, electrocoagulation using stainless steel electrodes and Fenton's reagent.

OMW was obtained from a three-phase olive mill extraction plant located in Bursa, Turkey. Coagulation experiments were carried out with FeCl_3 , FeSO_4 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Precipitation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was also examined. Process dosage and pH were selected according to formerly published scientific literature. Electrocoagulation experiments were performed with stainless steel electrodes at the original OMW pH and varying current densities (10, 20 and 30

mA/cm^2). Fenton experiments were conducted at the original pH (=4.3) of the OMW sample and at pH 3, that is known as the optimum pH of Fenton's reagent. Fenton's reagent was applied at different Fe^{2+} and H_2O_2 concentrations in the molar range of 5-50 mM and 50-200 mM, respectively. The Fenton process was quenched by increasing the pH of the reaction solution to 7.0-7.5 with concentrated NaOH or alternatively with $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

According to the experimental findings, treatment efficiencies generally increased with increasing coagulant dose in the coagulation experiments. However, a dose of 2500 mg/L FeCl_3 was found to be most efficient accompanied with 88% COD, 78% TOC and 87% total phenols removals, respectively. This treatment performance was followed by precipitation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ resulting in 70% COD, 53% TOC and 56% total phenols removal efficiencies at a dose of 5800 mg/L at pH 10.5. In the electrocoagulation process, increasing the current density slightly improved the obtained treatment efficiencies under the studied process conditions. At an initial current density of 30 mA/cm^2 , 63% COD, 53% TOC and 56% total phenols removals were achieved after 30 min treatment. For OMW treatment with the Fenton's reagent, no difference was obtained in removal efficiencies for the experiments conducted at an initial pH of 3.0 and 4.3. The removal rates changed with respect to the chemical used to quench the reaction. For each examined parameter, removal efficiencies increased from 15% to 60-65% when $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was used to cease the Fenton's reaction. This experimental observation manifests the contribution of combined coagulation and precipitation processes to the dominant removal mechanism and overall treatment performances obtained for OMW. Regarding the acute toxicity test results, the effective dilution causing 50% inhibition of the test organism, originally being 5% for the raw OMW, was found to be 9%, 5% and 1% after coagulation with FeCl_3 , electrocoagulation and Fenton's reaction, respectively. The above results revealed that the toxicity of OMW did not change after chemical treatment. It could be demonstrated that coagulation and electrocoagulation processes were superior to the Fenton's reagent in treating real OMW. Besides, it could be elucidated that the dominant removal mechanism for organic carbon (COD, TOC, total phenols) was phase transfer rather than oxidation.

Keywords: Acute toxicity, chemical treatment, coagulation, electrocoagulation, Fenton's process, olive mill wastewater (blackwater).

Giriş

Zeytinyağı endüstrisinden kaynaklanan atıksular, zeytinyağı üretiminin yoğun olarak gerçekleştirildiği, Türkiye'nin de içinde bulunduğu Akdeniz ülkelerinde ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Zeytinyağı karasuları, üretimi açısından bölgesel ve mevsimsel (genellikle Kasım-Şubat ayları arasında) olup, 10-100 m³/gün aralığında değişen düşük debilerde oluşmaktadır. KOİ değeri 80-200 g/L arasında olan karasu, yüksek oranda şeker, lipid, polialkol, pektin içermektedir. Ayrıca yapısındaki tanninler, polifenoller ve polialkoller nedeniyle yüksek toksisiteye sahip olabilmekte, dolayısıyla biyolojik olarak arıtılabilirlikleri de zorlaşmaktadır (Mulinacci vd., 2001). Dünya çapında yapılan çalışmalar doğrultusunda karasuyun arıtımı konusunda teknik ve ekonomik olarak uygulanabilir ve konvansiyonel yöntemlerle kolaylıkla entegre edilebilir bir arıtma sistemi bulunamamış ve dolayısıyla karasuyun arıtımı için uygulanamamıştır. Ayrıca zeytinyağı üretim tesislerinin sezonluk çalışması, genelde küçük ve birbirinden farklı lokasyonlarda olması biyolojik arıtma sistemlerinin uygulanmasını mümkün kılmamaktadır.

Literatürdeki deneysel çalışmalar gözden geçirildiğinde, arıtma yöntemlerinin daha çok sentetik atıksulara (polifenollere ve fenolik asitlere) uygulandığı, incelenen pek çok arıtma teknolojinin karasu içerisindeki kirleticilerin (organik karbon başta olmak üzere) gideriminde yetersiz kaldığı (Khoufi vd., 2007), ayrıca arıtma performanslarının sadece KOİ, TOK gibi kolektif çevre parametreleri ile izlendiğini ortaya çıkarmaktadır. Bu durum, zeytinyağı atıksularının etkili ve ekonomik bir şekilde arıtımı için fizikokimyasal arıtma yöntemlerinin uygulanabilirliğinin daha ayrıntılı olarak incelenmesi gerektiğini göstermektedir. Bu bağlamda, çalışma kapsamında gerçek karasu numunelerinde askıda ve çözünmüş halde bulunan organik bileşiklerin koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri ile arıtımının karşılaştırmalı olarak incelenmesi hedeflenmiştir. Seçilen arıtma prosesleri, pH, koagülan dozu, oksidan dozu, akım yoğunluğu gibi bu prosesler için önemli olan işletim parametreleri bazında optimize edilmiş-

tir. Kimyasal arıtma proseslerinin performansı, KOİ, TOK ve toplam fenol (T-Fenol) parametreleri üzerinden incelenmiş, ayrıca ham ve arıtılmış karasuyun akut toksisitesi *Vibrio fischeri* fotobakterileri ile değerlendirilmiştir.

Materyal ve yöntem

Karasu

Bu çalışma kapsamında incelenen karasu örneği, Bursa ilinde bulunan ve sürekli ekstraksiyon yöntemine göre zeytin ve zeytinyağı üretimi yapan bir tesisten alınmıştır. Karasu numuneleri +4°C'de saklanmış ve hiçbir ön işleme (dekantasyon, filtrasyon, seyreltme vb.) tabi tutulmadan kullanılmıştır. Karasuyun çevresel karakterizasyonu Tablo 1'de verilmektedir. Karasu örneğindeki organik içeriğin boyutsal dağılıma göre değerlendirilmesi için, karasu 1200~1600nm, 450 nm ve 220 nm gözenek çaplı filtrelerden süzülerek, KOİ, TOK ve T-Fenol içerikleri incelenmiştir (Tablo 2).

Tablo 1. Karasuyun çevresel karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
Toplam KOİ	mg / L	130000-140000
Toplam TOK	mg / L	32000-35000
T-Fenol	mg / L	3300-3800
BOİ ₅	mg / L	40000
AKM	mg / L	46000
UAKM	mg / L	44000
Yağ-gres	mg / L	12800±1000
TP	mg / L	171.6
TKN	mg / L	800±100
İletkenlik	µS /cm	9000
Renk (395 nm)	cm ⁻¹	103
pH	-	4.3

Tablo 2. Karasuyun boyutsal dağılıma göre organik madde açısından karakterizasyonu

Partikül boyutu	KOİ	TOK	T-Fenol
	mg/L	mg/L	mg/L
Toplam	140000	35000	3500
<1600 nm	46000	16000	1600
<450 nm	45000	14200	1500
<220 nm	35000	13500	1200

Koagülasyon deneyleri

Koagülasyon deneyleri hacimleri 100 mL olan cam beherlerde sönmüş kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), demir(III)klorür (FeCl_3), demir(II)sülfat (FeSO_4) ve alüminyum-sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon pH değerleri ve koagülan dozları bilimsel literatürde kullanılan değer aralıklarından seçilmiştir (Ölmez vd., 2008; Kestioglu vd., 2005). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ için pH 10.5 (doz=5800 mg/L), FeCl_3 için pH=6.5-7.0, doz 2000-2500-3000 mg/L; FeSO_4 için pH=7.0-7.5, doz=2000-2500-3000 mg/L ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ için pH=5.5-6.0, doz=2000-3000-4000 mg/L olarak seçilmiştir. Koagülan ilavesinin ardından, önce hızlı karıştırma (5 dk.), sonra yavaş karıştırma (30 dk.) yapılmıştır. Karıştırma işleminden sonra karasu çökmesi için bırakılmış, üst fazı üzerinden giderim verimleri değerlendirilmiştir. Koagülasyon deneylerinde pH ayarı için $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve NaOH kullanılmıştır.

Elektrokoagülasyon deneyleri

Elektrokoagülasyon deneyleri için korozif kimyasallara dayanıklı cam ve polietilen malzemedan yapılmış dikdörtgen kesitli bir elektrokoagülasyon reaktörü kullanılmıştır (uzunluk: 34.3 cm, genişlik: 12.5 cm, yükseklik: 28.3 cm). Reaktörde, altı adet paralel bağlı elektrot, reaktör tabanına yatay olarak 2 mm aralıklarla yerleştirilmiş olup; tamamen çözeltiliye batmış durumdadır. Elektrokoagülasyon deneylerinde her biri 11.9 cm uzunluğunda, 1.02 cm çapında 38.5 cm^2 aktif yüzey alanına sahip 316 SS paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Elektrokoagülatörde akım ve voltaj kontrolü dijital, 0-20 V gerilim ve 0-60 A akım ayarlı, doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Elektrokoagülasyon çalışmalarında akım yoğunlukları daha önceki deneysel sonuçlara ve bilimsel literatür bilgilerine dayanarak 10, 20 ve 30 mA/cm^2 olarak seçilmiştir (Hanafi vd., 2010). Atıksuyun orijinal pH'sında çalışılmış, atıksuyun iletkenliği yeterli olduğu için ilgili olarak dışarıdan elektrolit kullanımına ihtiyaç duyulmamıştır.

Fenton deneyleri

Fenton deneyleri 500 mL numune hacimlerinde gerçekleştirilmiştir. Fenton deneylerinde karasuyun kendi pH'sında (pH=4.3) ve Fenton reaktanı için en uygun pH olarak belirlenen pH 3 değerinde

de çalışılmıştır (Whan-Kang ve Hwang, 2000). Başlangıç pH'sı 3 olarak seçilen deneylerde pH ayarı için 6 N H_2SO_4 (Merck) çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyonun başlatılması için Fe^{2+} iyonları (kaynağı: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Fluka) ve H_2O_2 (ağırlıkça %35, Fluka) ilavesi yapılmıştır. Fenton deneylerinde Fe^{2+} için 5-50 mM, H_2O_2 için ise 50-200 mM konsantrasyon aralıklarında çalışılmıştır. Fenton deneyleri sonunda numunelerin pH'ları, konsantre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve NaOH ile $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün en iyi çökeltme aralığı olan 7.0-7.5 değerlerine ayarlanmıştır. Atıksuyun zor çöken yapısını dikkate alarak, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökmesi için bir gece beklenmiş, oluşan üst faz üzerinden giderim verimleri değerlendirilmiştir.

Analitik yöntemler

Çalışmada kullanılan karasu numuneleri, Standart Metotlara göre (APHA-AWWA-WPCF, 1998) analiz edilmiştir. KOİ ölçümleri ISO 6060 (1989) kapalı reflaks titrimetrik yöntemle yapılmıştır. TOK ölçümleri Shimadzu marka VPCN model karbon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toplam fenol değerleri, Folin-Ciocalteu ayracı ile numunedeki fenol içeriğinin oluşturduğu rengin, 750 nm'de Novaspec II/Pharmacia LKB model spektrofotometrede absorbans olarak okunması ile ölçülmüştür (Box, 1983). Deneyler sırasında pH ölçümlerinde Thermo Orion 520 model pH-metre kullanılmıştır.

Akut toksisite ölçümleri, ISO 11348-3 (1998) protokolüne göre, *Vibrio fischeri* fotobakterilerinin ışık yayılım özelliğinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin akut toksisite oranları, %50 oranında inhibisyona neden olan hacimsel seyrelme oranı anlamına gelen "ES₅₀" değeri üzerinden değerlendirilmiştir.

Sonuçlar ve tartışma

Karasuyun çevresel karakterizasyonu

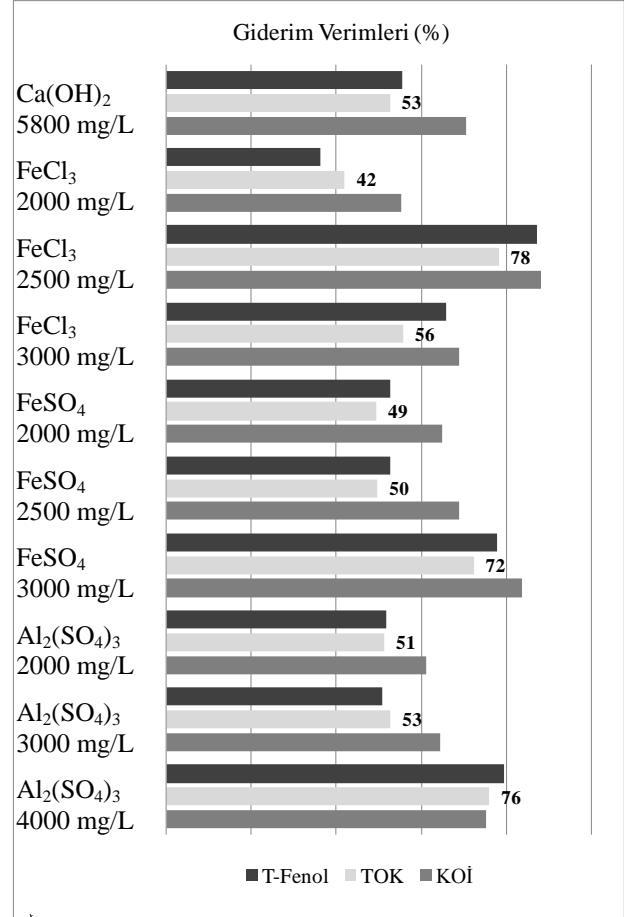
Bulunan değerler Tablo 1'de, atıksuyun boyutsal dağılıma göre karakterizasyonu Tablo 2'de verilmiştir. Türkiye'de 24.05.2011 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Tablo 5.5.'de zeytinyağı üretiminden oluşan atıksuların yüzeysel suya deşarj kriterlerinin, pH=6-9,

KOİ=230 mg/L, yağ-gres=40 mg/L, renk=260 Pt-Co olması istenmektedir. Çalışılan atıksuyun değerleri dikkate alındığında, standartlara uymak için %99 üzerinde giderim yapılması gerekmektedir.

Bilimsel literatürde rapor edilen deneysel çalışmalar dikkate alındığında atıksu karakterinin üretim tesislerine göre farklılık gösterdiği görülmektedir. Doğruel ve diğerleri (2009) tarafından yapılan bir çalışmada kullanılan karasu örneğinde, Toplam-KOİ ve Toplam-TOK değerinin sırasıyla 40000 mg/L ve 13400 mg/L bulunmuştur. Süzülmuş (450 nm filtreden) atıksu için bu değerler KOİ için 28400, TOK için 10200 mg/L olarak elde edilmiştir. Filtrasyonda 450 nm altında kalan fazın, çözünmüş faz olduğu kabulü yapılarak, atıksuda önemli miktarda KOİ ve TOK içeren bileşiklerin çözünmüş formda olduğu görülmüştür. Aynı değerlendirme bu çalışmada kullanılan atıksu için yapıldığında, Doğruel tarafından çalışılan atıksudan farklı olarak, organik içeriği temsil eden önemli bir fraksiyonunun partiküler formda olduğu görülmektedir. Kiril ve diğerleri (2010) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise toplam KOİ 115000 mg/L değerinde iken süzülüş KOİ 34000 mg/L olarak bulunmuştur.

Koagülasyon deneyleri

Kullanılan koagülanların farklı dozlar ve pH'larda performansları, KOİ, TOK ve T-Fenol kolektif parametreleri açısından karşılaştırılmıştır. Şekil 1'de bu karşılaştırma sonuçları yer almaktadır. Koagülasyon ile daha çok karasudaki askıda katı, kolloidal ve supra-kolloidal madde içeriğinin azalması beklenmektedir. Çalışılan konvansiyonel koagülanlar için, genel olarak artan dozaja paralel olarak organik karbon gideriminde hafif bir iyileşme gözlenmiştir. Öte yandan, FeCl₃ ile giderim verimleri 2500 mg/L'den yüksek dozlarda daha fazla iyileşmezken, FeSO₄, Ca(OH)₂ ve Al₂(SO₄)₃ için artan dozla birlikte gerek KOİ gerekse TOK giderimi artmaya devam etmiştir. Kullanılan koagülanlar arasından en yüksek giderim verimi 2500 mg/L FeCl₃ dozajında %88 KOİ, %78 TOK ve %87 T-Fenol olarak elde edilmiştir (Şekil 1).

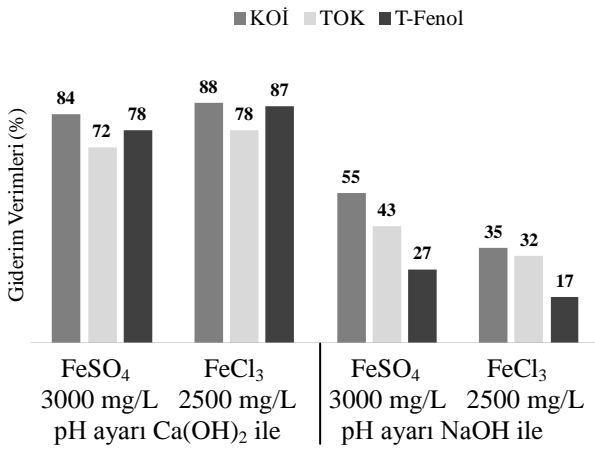


Şekil 1. Karasuyun koagülasyon prosesleri ile arıtımı (Başlangıç koşulları: KOİ=140000 mg/L; TOK=35000 mg/L; T-Fenol=3500 mg/L)

Sarika ve diğerleri (2005) tarafından yapılan bir çalışmada karasuyun FeCl₃ ile koagülasyonu incelenmiştir. pH 4.5-5.5 aralığında, 670-8300 mg/L aralığında FeCl₃ kullanılmıştır. En iyi sonuç 670 mg/L FeCl₃ dozunda %21 KOİ giderimi olarak gözlenmiştir. Artan dozlarda ise KOİ giderimi azalmıştır. Bir diğer çalışmada pH 7.0'de 200-2000 mg/L aralığında FeCl₃ ile çalışılmış, en yüksek giderim verimleri 1000 mg/L dozu için %44 KOİ ve %33 TOK olarak elde edilmiştir (Ölmez vd., 2008). Benzer olarak, 1000-6000 mg/L FeCl₃ dozunda, pH 8.0 değerinde gerçekleştirilen deneylerde, en yüksek giderim 3000 mg/L dozunda elde edilmiştir (Kestioğlu vd., 2005). Asit kriting ve koagülasyon proseslerinin ardışık olarak uygulanması ile gerçekleştirilen bu deneysel çalışmada, KOİ giderimi %95 ve T-Fenol %90 olarak bulunmuştur;

asit kraking tek başına %38 KOİ ve %23 T-Fenol giderimi sağlamıştır.

Kimyasal arıtma çalışmalarında pH ayarında kullanılan sönmüş kirecin giderim verimini etkileyeceği dikkate alınarak, bunun ne ölçüde gerçekleştiğini görmek amacı ile seçilen en iyi koagülasyon koşullarında pH ayarı için NaOH kullanılmıştır. En yüksek giderimlerin elde edildiği FeCl₃-2500 mg/L ve FeSO₄-3000 mg/L koagülant ve dozlarında, pH ayarı için NaOH ve Ca(OH)₂ etkisi karşılaştırılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Seçilen koagülasyon çalışmalarında, pH ayarı için kullanılan NaOH ve Ca(OH)₂'in etkisi (Başlangıç koşulları: KOİ=140000 mg/L; TOK=35000 mg/L; T-Fenol=3500 mg/L)

Şekil 2'den de görüldüğü üzere pH ayarında kullanılan Ca(OH)₂'in etkisi, NaOH kullanımına göre çok yüksektir ve yüksek giderim verimlerine neden olmaktadır. pH ayarında Ca(OH)₂ kullanılmadığında, FeSO₄-3000mg/L ile yapılan koagülasyon deneyinde giderim verimleri KOİ için %55, TOK için %43 ve T-Fenol için %27 bulunmuştur. FeCl₃-2500 mg/L kullanılarak yapılan koagülasyon çalışmasında giderim verimleri KOİ için %35, TOK için %32 ve T-Fenol için %17 bulunmuştur. Sonuç olarak Ca(OH)₂ kullanımının %30-50 oranlarında giderim verimini etkilediği görülmektedir.

Sarika ve diğerleri (2005) tarafından yapılan bir çalışmada karasuya pH 11.0-12.0 değerlerinde olacak şekilde Ca(OH)₂ eklenmiştir. pH değerinin 11.0'e gelmesi için eklenen Ca(OH)₂ mikta-

rının 6600 mg/L olarak tespit edilip, bu dozdaki KOİ giderimi %25 olarak elde edilmiştir. Ca(OH)₂ miktarı 20000 mg/L kadar dozlanmış, konsantrasyon arttıkça giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum kolloidlerin stabilizasyonu ile açıklanmıştır.

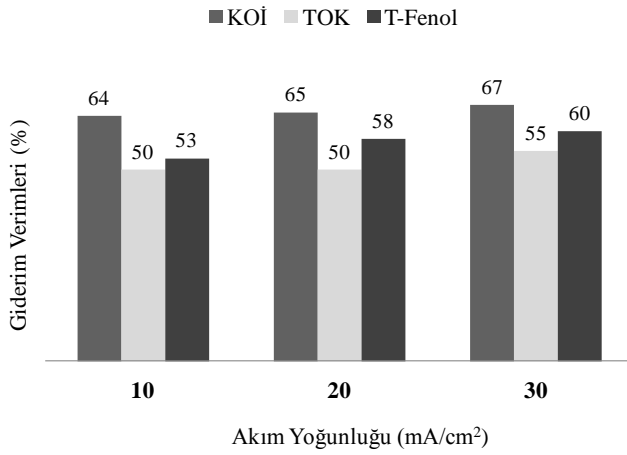
Yapılan koagülasyon çalışmaları değerlendirildiğinde, en yüksek giderim gözlenen FeCl₃ (dozaj=2500 mg/L) ve Ca(OH)₂ (dozaj=5800 mg/L) ile koagülasyon prosesleri, diğer kimyasal arıtma prosesleri ile karşılaştırmak üzere uygun bulunmuştur.

Elektrokoagülasyon deneyleri

Paslanmaz çelik elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokoagülasyon çalışmalarında farklı akım yoğunlukları (10, 20 ve 30 mA/cm²) kullanılarak, giderimler KOİ, TOK ve T-Fenol parametreleri ile karşılaştırılmıştır. Deneyler atıksuyun orijinal pH'sında, dışarıdan elektrolit eklenmeden gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, giderim verimleri akım yoğunluğuna paralel olarak artış göstermiştir. Elde edilen giderimlerin ilk 20 dakikada çok hızlı gerçekleştiği, ardından özellikle KOİ ve TOK için neredeyse hiç değişmediği gözlenmiştir. Bu durumda farklı akım yoğunluklarını karşılaştırmak üzere 30. dakikada gerçekleşen giderimler Şekil 3'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere akım yoğunluğunun artmasıyla giderim verimleri de yükselmektedir. En yüksek giderim verimleri 30 mA/cm²'de gözlenmiştir. Bu akım yoğunluğunda giderim verimleri KOİ için %67, T-Fenol için %60, TOK için %55 olarak bulunmuştur.

Bilimsel literatürde karasuyun elektrokoagülasyon prosesi üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde; Hanafî ve diğerleri (2010) tarafından yapılan bir çalışmada filtre edilmiş ve beş kez seyreltilmiş karasu örneğinde 40 mA/cm² akım yoğunluğuna kadar çıkılmış, en yüksek giderim verimleri ise 25 mA/cm² değerinde elde edilmiştir. Alüminyum elektrotlar kullanarak, karasuyun kendi pH'sında ve 25 mA/cm² akım yoğunluğunda %80 KOİ, %77 T-Fenol ve %88 renk giderimi (reaksiyon süresi: 15 dk.) gözlenmiştir. Daha yüksek akım yoğunluklarında (38 mA/cm² gibi) giderimlerin azaldığı gözlen-

miştir. Bu durum, akım yoğunluğunun arttıkça koagülasyon prosesi yanı sıra alüminyum iyonları oluşumunun hızlanarak verimde azalmaya neden olması ile açıklanmaktadır. Bir diğer deneysel çalışmada 10-40 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH 4-9 aralığında, demir ve alüminyum elektrotlarla çalışılmıştır. Demir elektrotlarla çalışıldığında, 30 dakikalık reaksiyon süresinde %42 KOİ, %96 renk; alüminyum elektrotlarla çalışıldığında ise %52 KOİ ve %96 renk giderimi gözlenmiştir (İnan vd., 2004). Adhoum ve Monser (2004), alüminyum elektrotlarla 75 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 25 dk. reaksiyon süresinde %75 KOİ, %91 T-Fenol ve %95 renk giderimi sağlamıştır.



Şekil 3. Farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneyleri (Başlangıç koşulları: KOİ=140000 mg/L; TOK=35000 mg/L; T-Fenol=3500 mg/L; t=30 dk. pH=4.3)

Mevcut çalışmalarda, bu çalışmadan farklı olarak dışarıdan elektrolit ilavesi olduğu görülmektedir. Yahiaoui ve diğerleri (2011) çalışmasında elektrokoagülasyon prosesinin ultrafiltrasyon işlemi ardından kullanmıştır. Sisteme 100-1500 mg/L aralığında NaCl eklenerek atıksuyun iletkenliği 32 mS/cm değerine ayarlanmıştır. Hanafi ve diğerleri (2010), ise iletkenliği 3.6 mS/cm olan atıksuya, 500-3000 mg/L NaCl eklemiştir

Fenton deneyleri

Uygun reaksiyon pH değerinin belirlenmesi: Fenton reaktanı ile yapılan çalışmalarda farklı

başlangıç pH'ların (pH=3 ve orijinal pH) ve Fe²⁺:H₂O₂ molar oranların etkileri, KOİ, TOK ve T-Fenol giderimleri açısından karşılaştırılmıştır. Uygun pH değerinin belirlenmesinde, Fenton reaksiyonu için en iyi sonuç verdiği bilinen pH3 (Whan-Kang ve Hwang, 2000) değerindeki sonuçlar, çalışılan karasuyun orijinal pH'sı olan pH=4.3 değerindeki giderim verimleri ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla 50 mM:100 mM; 20 mM:100 mM ve 10 mM:100 mM Fe²⁺: H₂O₂ koşullarında, toplam 240 dakikalık deneyler yapılmıştır. Deneysel sonuçlardan, farklı iki pH değerinde yürütülen Fenton deneylerinde belirgin bir fark gözlenmeden KOİ için %65-75, TOK için %58-65 ve T-Fenol %65-75 oranlarında giderim elde edilmiştir. Ayrıca giderimler reaksiyonun ilk dakikalarında (10 dk.) gerçekleşip, reaksiyon boyunca neredeyse değişmeden kalmıştır. Bu sonuç, hidrojen peroksit tüketiminin reaksiyonun ilk dakikalarda tamamlanmasına bağlanabilir. Bilimsel araştırmalar incelendiğinde, benzer sonuçlar elde edilerek, Fenton prosesi için optimum olarak belirlenen pH 3 değerinde ve karasuyun orijinal pH'sında paralel sonuçların elde edildiği gözlenmiştir. Deneysel çalışmaların devamında karasuyun orijinal pH'sında çalışılmasına karar verilmiştir. Örneğin, Doğruel ve diğerleri (2009) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada pH3 değerinde giderim %48 KOİ, %39 TOK ve %40 T-Fenol; orijinal pH (pH 4,6) değerinde %42 KOİ, %34 TOK ve %35 T-Fenol olarak gözlenmiştir. Fenton reaktanı kullanılarak yapılan benzer bir çalışmada pH 2-7 aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek giderim verimi pH 3'te elde edilmiştir. pH 3 değerinde, 500 mg/L FeSO₄.7H₂O (1.8 mM) ve H₂O₂ (15 mM) kullanılarak yapılan deneylerde giderim verimleri sırasıyla KOİ için %21, T-Fenol için %23 bulunmuştur (Kiril-Mert vd., 2010).

Uygun reaksiyon süresinin belirlenmesi: Fenton prosesinde başlangıçta 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 ve 30 dk. olmak üzere sık aralıklarda numune alınmıştır. Farklı molar oranlarda Fe²⁺:H₂O₂ kullanılarak gerçekleştirilen Fenton reaksiyonlarında ilk dakikalardan itibaren yüksek giderimler gerçekleşmiştir. Çalışılan her üç proses koşulu için reaksiyonun 5. dakikasında %70 KOİ, %60

TOK ve %80 T-Fenol giderim verimleri elde edilmiştir. Bilimsel literatürde karasuyun Fenton prosesi ile arıtımı üzerine yapılan çalışmalarda farklı reaksiyon süreleri kullanılmıştır. El-Gohary ve diğerleri (2009) tarafından yapılan çalışmada deney süresi 120 dk. tutulmuş, bu sürede 1 Fe²⁺:50 H₂O₂ molar oranında %91 KOİ, %85 BOİ₅ ve %86 TOK giderimi gözlenmiştir. Doğruel ve diğerleri (2009) tarafından yapılan başka bir araştırmada ise reaksiyon süresi 40 dk. olarak seçilmiş, 1 mM Fe²⁺:10 mM H₂O₂ koşulunda %34 KOİ, %42 TOK ve %15 T-Fenol giderimi elde edilmiştir. Başka ilgili bir çalışmada reaksiyon süresi 1-8 saat olarak seçilmiş, %80-90 KOİ giderimi sağlanmıştır (Zorpas ve Costa, 2010).

Bu çalışmada Fenton prosesi için seçilen reaksiyon süresinin sonunda en yüksek giderim verimi 20mM:200mM Fe²⁺:H₂O₂ konsantrasyonlarında ve 1:10 molar oranında bulunmuştur. Giderim verimleri; KOİ için %77, TOK için %67 ve T-Fenol için %86 olarak elde edilmiştir.

Ca(OH)₂ ve NaOH kullanılarak Fenton reaksiyonunun durdurulması: Yapılan deneysel çalışmalar ve ilgili bilimsel literatürdeki değerlendirmeler dikkate alındığında Fenton reaksiyonu için 10 mM:100 mM Fe²⁺:H₂O₂ konsantrasyonlarının (1:10 molar oranının) uygun olacağı düşünülmüş, diğer proseslerle karşılaştırmak üzere bu deneysel koşul seçilmiştir. Benzer olarak Doğruel ve diğerleri (2009) tarafından yapılan çalışmada sırasıyla Fe²⁺ için 5-50 mM, H₂O₂ için 20-200 mM aralıkları seçilmiş, en iyi sonuç 12 mM Fe²⁺:120 mM H₂O₂ koşullarında gerçekleştirilen Fenton reaktanı için sağlanmıştır. Başka bir çalışmada Fenton deneyleri 1.8-12.5 mM aralığında Fe²⁺, 15-118 mM aralığında H₂O₂ ile çalışılmış, 10.7 mM Fe²⁺:100 mM H₂O₂ konsantrasyonlarında Fenton prosesi için en yüksek giderim verimi elde edilmiştir (Kiril-Mert vd., 2010).

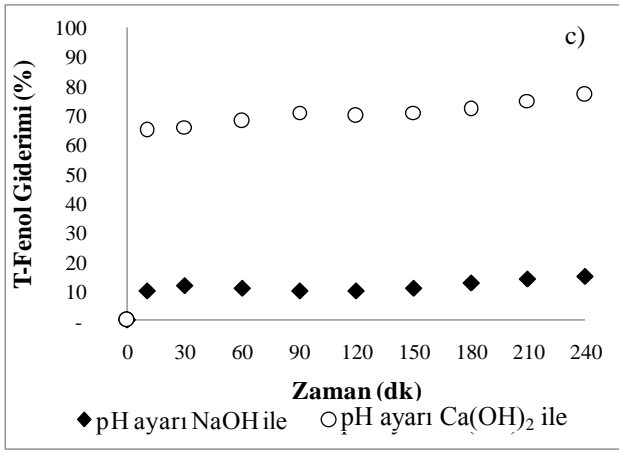
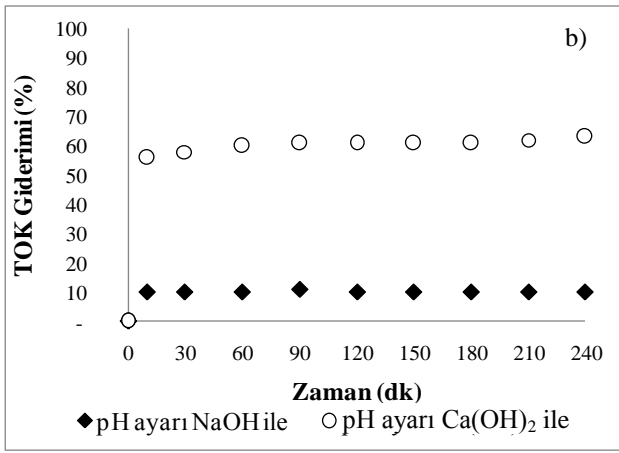
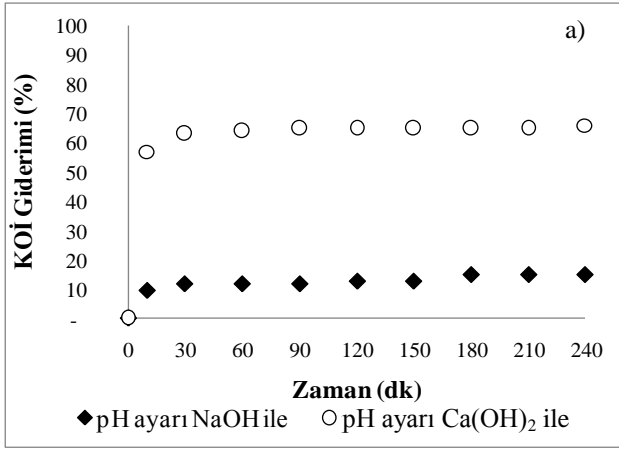
Bilindiği üzere Fenton prosesinde, Fenton oksidasyonunu sonunda reaksiyonu durdurmak ve demiri (Fe²⁺/Fe³⁺) reaksiyon ortamından uzaklaştırmak amacı ile pH ayarı yapıldığından Fenton koagülasyonu olarak adlandırılan bir süreç

izlemekte ve ek kirletici giderimine neden olmaktadır. Bu deneysel çalışmada, pH ayarında Ca(OH)₂ ve NaOH kullanımından kaynaklanan giderim verimlerinin farkı incelenmiştir. Giderimin uzun sürede nasıl değişebileceğini görmek için 10mM:100mM Fe²⁺:H₂O₂, yani 1:10 molar oranında 240 dk. reaksiyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Şekil 4'ten görüldüğü üzere, NaOH kullanılarak pH ayarı yapılan deneyde giderim verimleri sadece KOİ için %16, TOK için %12 ve T-Fenol için %12 civarlarında bulunmuştur. Ca(OH)₂ kullanarak pH ayarı yapılan deneyde ise ilk dakikalardan itibaren giderimler belirgin olarak yüksek bulunmuştur. Giderim verimleri KOİ için %65, TOK için %58 ve T-Fenol için %66 olarak bulunmuştur. İki deney arasındaki verim farkı KOİ ve TOK için %40, T-Fenol için %50 üzerinde olarak görülmektedir. Benzer bilimsel araştırmalar dikkate alındığında, Fenton reaksiyonunun durdurmak ve pH değerini yükseltmek için genelde NaOH kimyasalının kullanıldığı görülmektedir (Kiril Mert vd., 2010). Ancak Ca(OH)₂ ile pH ayarı yapılan çalışmalar da mevcuttur. Gohary ve diğerleri (2009), tarafından yapılan bir çalışmada reaksiyon Ca(OH)₂ eklenip, pH'nın 10 değerine çıkarılması ile durdurulmuştur. Bir başka çalışmada ise yine kireç kullanılarak pH 8 değeri üzerine çıkarılmış ve reaksiyon durdurulmuştur (Zorpas ve Costa, 2010). Ancak her iki deneysel çalışmada Ca(OH)₂ ile koagülasyondan kaynaklanabilecek giderim verimi üzerinde durulmamıştır.

Çalışma kapsamında karasuyun arıtımı için seçilen kimyasal proseslerin KOİ, TOK ve toplam fenol parametreleri üzerinden giderim verimleri Şekil 5'te karşılaştırılmıştır.

Akut toksisitenin değerlendirilmesi

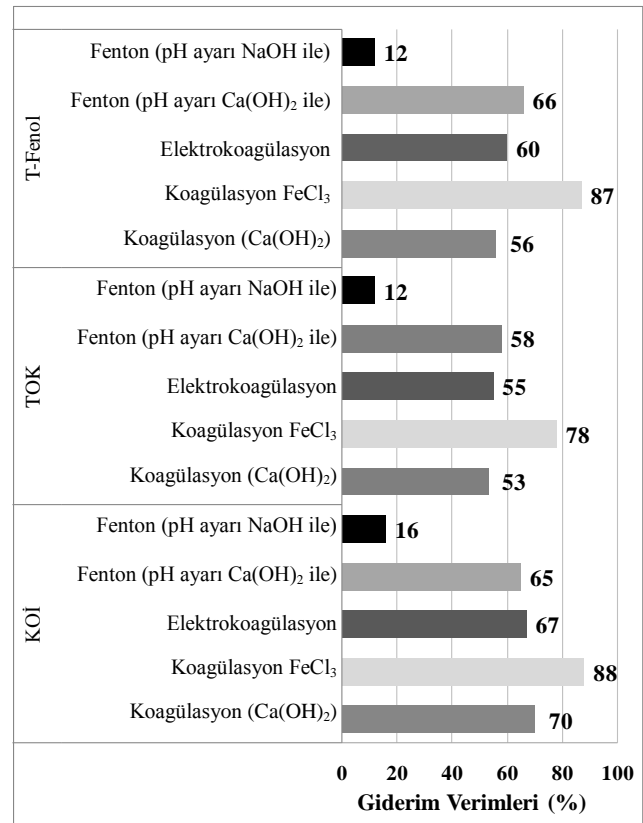
Ham ve arıtılmış karasu örneklerinin, *Vibrio fischeri* fotobakterileri kullanılarak akut toksisite testleri, ayrıca BOİ₅/KOİ oranları ile biyolojik ayrışabilirliği incelenmiştir. Tablo 3'ten görüldüğü üzere, ham karasu için %5 (v/v) olan ES₅₀ değeri arıtmaya tabi tutulduktan sonra, en fazla FeCl₃ ile koagülasyon prosesi sonrası %9 değerine yükselerek, az da olsa bir iyileşme göstermemiştir. Arıtma sonrası elde edilen ES₅₀ değerlerine (hacimsel olarak %1-9 aralığında



Şekil 4. Fenton reaksiyonunun Ca(OH)_2 ve NaOH kullanarak durdurulmasıyla elde edilen KOİ, TOK ve T-Fenol Giderim Verimleri (Başlangıç koşulları: $\text{KOİ}=140000 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}=35000 \text{ mg/L}$; $\text{T-Fenol}=3500 \text{ mg/L}$; $\text{pH}=4.3$; $\text{Fe}^{2+}=10 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2=100 \text{ mM}$)

olmak üzere) göre, karasu örneklerinin, gerek ham gerekse arıtma sonrasında alıcı su ortamlarında yüksek oranda inhibisyon etkisi gösterme-

si beklenmektedir. Diğer taraftan karasuyun biyolojik ayrışabilirliğini sadece kabaca ifade edebilen $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$ oranı dikkate alındığında, bu oranın ham karasu için 0.28 olduğu, seçilen arıtma prosesleri sonrasında ise en fazla 0.33-35 değerlerine çıkabildiği gözlenmiştir. Bilimsel literatürde $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$ oranı 0.4 değerini geçen atıksuların biyolojik olarak arıtılabildikleri kabul edilmektedir (Chamarro vd., 2001; Sarria vd., 2003). Fakat toksisite sonuçlarının, BOI sonuçları ile karşılaştırılması yanıltıcı değerlendirmelere yol açabilmektedir; nitekim parametreler farklı ekotoksikolojik etkileri temsil etmekte ve farklı organizmalarla gerçekleştirilmektedir. Deneysel sonuçlar seçilen kimyasal arıtma yöntemlerinin, karasuyun biyolojik olarak arıtılabilirliğinin geliştirilmesi için yeterli olmadığını göstermektedir. Ayrıca toksisite test sonuçları ile $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$ oranı karşılaştırıldığında, aralarında bir ilişki söz etmenin pek de mümkün olmadığı görülmektedir.



Şekil 5. Kimyasal arıtma proseslerinin karşılaştırılması (Başlangıç koşulları: $\text{KOİ}=140000 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}=35000 \text{ mg/L}$; $\text{T-Fenol}=3500 \text{ mg/L}$)

Tablo 3. Çalışılan kimyasal arıtma proseslerinin, karasuyun akut toksisitesine (% hacimsel ES_{50} değerleri) ve biyolojik ayrışabilirliğine (BOI_5/KOI oranına) etkileri

Arıtma Prosesi	Koşullar	ES_{50} (%)*	BOI_5/KOI (-)
Karasu	-	5	0.28
Koagülasyon ($Ca(OH)_2$ ile)	$pH_o = 11.0$ Doz:5800 mg/L	7	0.34
Koagülasyon ($FeCl_3$ ile)	$pH = 7.0$ Doz:2500 mg/L (pH ayarı $Ca(OH)_2$ ile)	9	0.33
Elektrokoagülasyon	$pH=4.3$ (orijinal) $A=30$ mA/cm ² Elektrot: Paslanmaz çelik	5	0.32
Fenton prosesi (NaOH ile reaksiyon durdurma)	$pH= 4.3$ (orijinal) $Fe^{2+}:H_2O_2 = 10:100$ (mM:mM)	1	0.33
Fenton prosesi ($Ca(OH)_2$ ile reaksiyon durdurma)	$pH=4.3$ (orijinal) $Fe^{2+}:H_2O_2=10:100$ (mM:mM)	3	0.32

* %50 oranında inhibisyona/akut toksik etkiye neden olan % hacimsel seyrelme oranı

Sonuçlar

Bu deneysel çalışmada gerçek karasu numunelerin organik karbon içeriğinin farklı kimyasal arıtma prosesleri ile giderimi, bu proseslerin uygulanması sırasında akut toksisite ve biyolojik ayrışabilirlik değerlerindeki değişimler araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Seçilen kimyasal arıtma proseslerinden koagülasyon ve elektrokoagülasyon, karasu numunelerindeki askıda katı /partiküller formda bulunan organik maddenin gideriminde etkin rol oynamaktadır.
- Karasuyun yüksek organik madde içeriği ve karmaşık yapısı nedeniyle Fenton (salt oksidasyon) prosesinin organik madde gideriminde başarılı olmadığı görülmüştür.
- İncelenen kimyasal arıtma proseslerinin atıksuyun akut toksisitesinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı, atıksuyun biyolojik arıtılabilirliğinin de kimyasal arıtma uygulamaları sonucunda önemli oranda değişmediği tespit edilmiştir.
- Elde edilen deneysel sonuçlar doğrultusunda karasudaki organik maddenin giderimini

sağlayan esas mekanizmanın karasuyun yapısı nedeniyle faz transferi (partiküller/askıda/kolloidal madde giderimi) olduğunu söylemek mümkündür.

Teşekkür

Yazarlar, İTÜ Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine maddi desteği (Doktora Proje No: 36035) için teşekkür eder.

Kaynaklar

- Adhoum, N., Monser, L., (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from OMWW by electrocoagulation, *Chemical Engineering and Processing*, **43**, 1281-1287.
- 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.
- Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S., (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, **35**, 1047-1051.
- Doğruel, S., Ölmez-Hancı, T., Kartal, Z., Arslan-Alaton, İ., Orhon, D., (2009). Effect of Fenton's

- oxidation on the particle size distribution of organic carbon in OMWW, *Water Research*, **43**, 3874-3983.
- 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.
- Hanafi, F., Assobhei, O., Mountadar, M., (2010). Detoxification and discoloration of Moroccan OMWW by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 807-812.
- 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.
- İnan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H., Karpuzcu, M., (2004). OMWW treatment by means of electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, **36**, 23-31.
- Kestioğlu, K., Yonar, T., Azbar, N., (2005). Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of OME, *Process Biochemistry*, **40**, 2409-2416.
- Khoufi, S., Feki, F., Sayadi, S., (2007). Detoxification of OMWW by electrocoagulation and sedimentation processes, *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 58-67.
- Kiril Mert, B., Yonar, T., Kilic, M., Kestioğlu, K., (2010). Pre-treatment studies on OME using physicochemical, Fenton and Fenton-Like oxidations processes, *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 122-128.
- Mulinacci, N., Romani, A., Galardi, C., Pinelli, P., Giaccherini, C., Vincieri, F.F., (2001). Polyphenolic content in OMWW and related olive samples, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**, 3509-3514.
- Ölmez, T., Dülekürgen, E., Arslan-Alaton, İ., Orhon, D., (2008). Zeytinyağı karasularında organik karbon giderimi ve danecik boyut dağılımı bazlı organik madde profili üzerine kimyasal arıtmanın etkisi, *İ.T.Ü. 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 11-13 Haziran 2008.
- Sarria, V., Deront, M., Péringier, P., Pulgarin, C., (2003). Degradation of biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewater by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment, *Applied Catalysis B:Environmental*, **40**, 231-246.
- 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.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, (2004). 24.05.2011 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara.
- 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.
- Whan-Kang, Y., Hwang, K., (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Research*, **34**, 2786-2790.