

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL ARITMA UYGULAMALARININ ORGANİK MADDELERİN
YAPILARI ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI: KARASU İLE
ÖRNEK ÇALIŞMA**

DOKTORA TEZİ

Betül Hande GÜRSOY HAKSEVENLER

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL ARITMA UYGULAMALARININ ORGANİK MADDELERİN
YAPILARI ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI: KARASU İLE
ÖRNEK ÇALIŞMA**

DOKTORA TEZİ

**Betül Hande GÜRSOY HAKSEVENLER
(501072701)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON

MAYIS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501072701 numaralı Doktora Öğrencisi **Betül Hande GÜRSOY HAKSEVENLER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**KİMYASAL ARITMA UYGULAMALARININ ORGANİK MADDELERİN YAPILARI ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI: KARASU İLE ÖRNEK ÇALIŞMA**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Miray BEKBÖLET
Boğaziçi Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail TORÖZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Eyüp DEBİK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Nisan 2014**
Savunma Tarihi : **14 Mayıs 2014**

Sevgili Aileme,

ÖNSÖZ

Danışmanlığında doktora çalışması yapma fırsatını veren ve ilgisini, bilgisini ve desteğini çalışma boyunca bir an olsun esirgemeyen Sevgili Hocam Sn. Prof.Dr. İdil ARSLAN ALATON'a, Tez İzleme süresince vermiş oldukları destekten ötürü Sn. Prof.Dr. Bilsen BELER BAYKAL'a, Sn. Prof.Dr. Miray BEKBÖLET'e, Doç.Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI'ya, Doç.Dr. Serdar DOĞRUEL'e, İTÜ Çevre Mühendisliği öğretim üyelerine ve eğitimimde katkısı olan tüm hocalarıma çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın devam etmesinde TÜBİTAK MAM altyapısını kullanmama olanak sağlayan Çevre Enstitüsü Müdür Yardımcısı Sn. Dr. Selma AYAZ'a ve başta H. Rahmi YILMAZ, Sedat ÇELİK, Gülcan ENGİNSOY, Kenan SAPMAZ, İlker BAKIR, Coşkun DUMAN, Turgay AKYOL, Özcan İNAL, Deniz ÇALIŞKAN, Osman BİLİM, Mehmet ÜNSAL, Harun TÜRKÇÜ, Hüseyin DEMİR, Baki KALAY, Recep KARADEMİR, Hakan ATABAY, Cemil DIZMAN olmak üzere TÜBİTAK MAM Çevre ve Kimya Enstitüleri laboratuvar personeline ayrı ayrı şükranlarımı sunarım.

Dostluklarını benden esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Elif ATASOY AYTİŞ, Dr. Merve BAŞAR, Dr. Nur FINDIK ÇINAR, Nail ERDOĞAN, Mehmet DİLAVER, Mehmet BEŞİKTAŞ, Gökçe TÜRELİ BALOCH, Gülniyaz TAHRALI, Yelda ERDEN'e ve çalışma sürem boyunca moral destekleri ile yanımda olan tüm çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler.

Her zaman yanımda olan ve daima destek veren çok değerli aileme; annem Prof.Dr. Belkıs GÜRSOY'a, babam Prof.Dr. Kenan GÜRSOY'a, canım ağabeyim Mahir GÜRSOY'a, babaannem Kainat BÜYÜKAKSOY'a, dedem Prof.Dr. Kemal GÜRSOY'a ve çok değerli eşim Tansu HAKSEVENLER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2014

Betül Hande Gürsoy Haksevenler
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	3
2. LİTERATÜR TARAMASI	7
2.1 Zeytinyağı Karasuyu	7
2.2 Zeytinyağı Üretimi Proses Profili	8
2.2.1 Kesikli (geleneksel presleme) üretim sistemi	8
2.2.2 Sürekli (kontinü) üretim sistemi	9
2.3 Karasuyun Kirletici Özellikleri	11
2.4 Karasudan Kaynaklanan Çevresel Sorunlar	13
2.5 Karasuyun Arıtımı	14
2.5.1 Fiziksel arıtma yöntemleri	14
2.5.1.1 Lagünlerde buharlaştırma.....	14
2.5.1.2 Koagülasyon-flokülasyon-çöktürme	14
2.5.1.3 Adsorpsiyon	15
2.5.1.4 Membran filtrasyon.....	16
2.5.2 Biyolojik arıtma yöntemleri	17
2.5.2.1 Aerobik arıtma	17
2.5.2.2 Anaerobik arıtma.....	19
2.5.3 İleri oksidasyon prosesleri	20
2.5.3.1 Fenton, Foto-Fenton prosesi.....	21
2.5.3.2 Elektrokoagülasyon prosesi	22
2.6 Fraksiyonlama Çalışmaları.....	24
2.6.1 Boyutsal fraksiyonlama.....	24
2.6.2 Yapısal fraksiyonlama.....	31
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	41
3.1 Karasu Numuneleri	41
3.2 Çöktürme Deneyleri	43
3.3 Koagülasyon Deneyleri	43
3.4 Elektrokoagülasyon Deneyleri	43
3.5 Fenton Deneyleri	44
3.6 Asit Kraking Deneyleri	44
3.7 Dane Boyutu Dağılımı Analizleri.....	45
3.8 Yapısal Fraksiyonlama Analizleri	48
3.9 Diğer Analitik Yöntemler.....	55
4. KARASU NUMUNELERİNİN KARAKTERİZASYONU	59

5. KİMYASAL ARITMA DENEYLERİ	67
5.1 Çöktürme Prosesi.....	67
5.2 Koagülasyon Prosesi	68
5.3 Elektrokoagülasyon Prosesi.....	72
5.4 Fenton Prosesi	74
5.5 Asit Kraming Prosesi.....	78
5.6 İzlenen Parametreler Açısından Proseslerin Karşılaştırılması	81
5.7 Enstrümantal Analizler	83
5.8 Maliyet Analizi	88
5.9 Değerlendirme	90
6. DANE BOYUT DAĞILIMI ANALİZLERİ	93
6.1 Ham Karasu	94
6.2 Çöktürme Prosesi.....	98
6.3 Koagülasyon Prosesi	101
6.4 Elektrokoagülasyon Prosesi.....	104
6.5 Fenton Prosesi	107
6.6 Asit Kraming Prosesi.....	110
6.7 İzlenen Parametreler Açısından Proseslerin Karşılaştırılması	113
6.8 Enstrümantal Analizler	120
6.9 Değerlendirme	124
7. YAPISAL FRAKSİYONLAMA ÇALIŞMALARI	127
7.1 Yapısal Fraksiyonlama Çalışmalarına Ön Hazırlık	127
7.1.1 Asit kraming prosesi.....	128
7.1.2 Asit kraming + koagülasyon prosesi	129
7.1.3 Asit kraming + elektrokoagülasyon prosesi	130
7.1.4 Asit kraming + Fenton prosesi	131
7.1.5 İzlenen parametreler açısından proseslerin karşılaştırılması.....	133
7.1.6 Enstrümantal analizler	136
7.1.7 Değerlendirme	139
7.2 Yapısal Fraksiyonlama Çalışmaları.....	140
7.2.1 Ham karasuyun yapısal olarak fraksiyonlanması.....	140
7.2.2 Asit kraming prosesi.....	145
7.2.3 Asit kraming + koagülasyon prosesi	148
7.2.4 Asit kraming + elektrokoagülasyon prosesi	151
7.2.5 Asit kraming + Fenton prosesi	155
7.2.6 İzlenen parametreler açısından proseslerin karşılaştırılması.....	159
7.2.7 Enstrümantal analizler	164
7.2.8 Değerlendirme	171
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	173
KAYNAKLAR.....	177
EKLER.....	189
ÖZGEÇMİŞ.....	199

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
AKr	: Asit Kreaking
AOA	: Antioksidan Aktivitesi
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DBD	: Dane Boyut Dağılımı
EK	: Elektrokoagülasyon
ES₅₀	: %50 oranda inhibisyona neden olan hacimsel seyrelme oranı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrumu
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
HPİ	: Hidrofilik
HPİA	: Hidrofilik Asit
HPİB	: Hidrofilik Baz
HPİN	: Hidrofilik Nötral
HPO	: Hidrofobik
HPOA	: Hidrofobik Asit
HPOB	: Hidrofobik Baz
HPON	: Hidrofobik Nötral
ISO	: International Organization for Standardization
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MAM	: Marmara Araştırma Merkezi
MF	: Mikrofiltrasyon
RAK	: Reçine Adsorpsiyon Kromatografisi
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
SUVA	: Spesifik UV Absorbansı
TAKM	: Toplam Askıda Katı Madde
T-Fenol	: Toplam Fenol
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TN	: Toplam Azot
TOK	: Toplam Organik Karbon
TRANS	: Transfilik
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UF	: Ultrafiltrasyon

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Üretim teknolojisine bağlı olarak karasuyun kirlilik karakteristikleri (Şengül ve Özer, 2003)	10
Çizelge 2.2 : Zeytin karasuyunun çevresel karakterizasyonu.....	12
Çizelge 2.3 : Farklı tipte atıksuların boyutsal fraksiyonlanması üzerine yapılan çalışmalar	25
Çizelge 2.4 : Farklı tip su matrislerinde yapısal fraksiyonlanma çalışmaları.....	32
Çizelge 2.5 : Farklı tip su matrislerinde organik bileşiklerin sınıflandırılması	38
Çizelge 3.1 : Farklı zamanlarda alınan karasu numunelerinin karakterizasyonu	41
Çizelge 3.2 : Birinci karasu numunesi - boyutsal dağılıma göre karakterizasyon.....	42
Çizelge 3.3 : İkinci karasu numunesi - boyutsal dağılıma göre karakterizasyon	42
Çizelge 3.4 : Üçüncü karasu numunesi - boyutsal dağılıma göre karakterizasyon ...	42
Çizelge 4.1 : Evaporasyon sonrası karasuyun karakterizasyonu	60
Çizelge 4.2 : FTIR spektrumunda yer alan temel absorban dağılımları ve tanımlanan fonksiyonel gruplar	63
Çizelge 4.3 : Ham karasuda GC-MS analizi ile tespit edilen bileşikler	65
Çizelge 4.4 : 254, 280 ve 284 nm dalga boylarında UV tarama sonuçları (II. karasu numunesi).....	65
Çizelge 5.1 : Asit kraking prosesi sonrası karasuyun çevresel karakterizasyonu.....	81
Çizelge 5.2 : I, II ve III. karasu numunelerinde kullanılan farklı arıtma prosesleri sonrası giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	82
Çizelge 5.3 : Çalışılan kimyasal arıtma proseslerinin karasuyun akut toksisitesine etkisi	83
Çizelge 5.4 : Çalışılan kimyasal arıtma proseslerinin işletme maliyetleri	90
Çizelge 6.1 : Ham karasuda DBD-temelli KOİ, TOK, BOİ ₅ , T-Fenol ve renk parametrelerinin dağılımı	95
Çizelge 6.2 : Ca(OH) ₂ ile çöktürme prosesi sonrası karasuda DBD-temelli KOİ, TOK, BOİ ₅ , T-Fenol ve renk parametrelerinin dağılımı.....	99
Çizelge 6.3 : FeCl ₃ ile koagülasyon prosesi sonrası karasuda DBD-temelli KOİ, TOK, BOİ ₅ , T-Fenol ve renk parametrelerinin dağılımı.....	102
Çizelge 6.4 : Elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasuda DBD-temelli KOİ, TOK, BOİ ₅ , T-Fenol ve renk parametrelerinin dağılımı	105
Çizelge 6.5 : Fenton prosesi sonrası karasuda DBD-temelli KOİ, TOK, BOİ ₅ , T-Fenol ve renk parametrelerinin dağılımı	108
Çizelge 6.6 : Asit kraking prosesi ile arıtılmış karasuda DBD-temelli KOİ, T-Fenol ve renk parametrelerinin dağılımı	111
Çizelge 6.7 : Seçilen boyut aralıklarında ham ve arıtılmış karasuyun inhibisyon etkisi ve biyolojik ayrışabilirliği	119
Çizelge 7.1 : Asit kraking prosesi sonrası karasuyun çevresel karakterizasyonu....	128
Çizelge 7.2 : Asit kraking+FeCl ₃ koagülasyonu sonrası karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir)	129

Çizelge 7.3 : Asit kraking + elektrokoagülasyon sonrası karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir).	130
Çizelge 7.4 : Asit kraking + Fenton prosesi sonrası karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir).	132
Çizelge 7.5 : Ham ve arıtılmış karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir)	133
Çizelge 7.6 : Ham, ön arıtılmış ve kimyasal prosesler ile arıtılmış karasuyun bağıl inhibisyon değerleri	134
Çizelge 7.7 : Ön arıtma olarak kullanılan asit krakingin, kimyasal arıtma prosesleri üzerinde etkisi	135
Çizelge 7.8 : Ham karasuda izlenen parametrelerin yapısal fraksiyonlar arasındaki dağılımı	140
Çizelge 7.9 : Ham ve asit kraking prosesi ile arıtılmış karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir).	145
Çizelge 7.10 : Asit kraking prosesi ile giderilen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı	146
Çizelge 7.11 : Asit kraking prosesi ile arıtılmış karasuda izlenen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı	147
Çizelge 7.12 : Ham ve asit kraking+koagülasyon prosesi ile arıtılmış karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir)	148
Çizelge 7.13 : Asit kraking+koagülasyon prosesi ile giderilen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı	149
Çizelge 7.14 : Asit kraking+koagülasyon prosesi ile arıtılmış karasuda izlenen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı	150
Çizelge 7.15 : Ham ve asit kraking+elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmış karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir)	151
Çizelge 7.16 : Asit kraking+elektrokoagülasyon prosesi ile giderilen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı	152
Çizelge 7.17 : Asit kraking+elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmış karasuda izlenen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı	154
Çizelge 7.18 : Ham ve asit kraking+Fenton prosesi ile arıtılmış karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir)	155
Çizelge 7.19 : Asit kraking+Fenton prosesi ile giderilen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı	156
Çizelge 7.20 : Asit kraking+Fenton prosesi ile arıtılmış karasuda izlenen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı	158
Çizelge 7.21 : Kimyasal prosesler ile arıtılan karasuyun yapısal fraksiyonlarında bağıl inhibisyon etkisi	164

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Deneysel çalışma kapsamının şematik olarak gösterimi.....	5
Şekil 2.1 : Kesikli üretim sistemi akım şeması (Şengül ve Özer, 2003)	8
Şekil 2.2 : Üç fazlı üretim sistemi akım şeması (Şengül ve Özer, 2003)	9
Şekil 2.3 : İki fazlı üretim sistemi akım şeması (Şengül ve Özer, 2003)	9
Şekil 3.1 : Boyutsal fraksiyonlama çalışmalarında kullanılan ultrafiltrasyon seti	46
Şekil 3.2 : Boyutsal fraksiyonlama çalışmalarında izlenen adımlar.....	47
Şekil 3.3 : Yapısal fraksiyonlama çalışmaları deney düzeneği	54
Şekil 3.4 : Yapısal fraksiyonlama çalışmalarında izlenen adımlar.....	54
Şekil 4.1 : Ham karasuyun evaporasyonu ile elde edilen distilat ve konsantre kısım	60
Şekil 4.2 : Ham karasuyun solventte (etil asetat) çözünürlüğü	61
Şekil 4.3 : Ham karasuda FTIR analizi.....	62
Şekil 4.4 : Ham karasuda GC-MS analizi, ekstrakte edilmemiş (a), etil asetat ile ekstrakte edilmiş (b).....	64
Şekil 4.5 : Ham karasuyun farklı konsantrasyonlarında UV taraması (I.karasu numunesi).....	66
Şekil 4.6 : Ham karasuyun farklı pH'larında UV taraması (I.karasu numunesi ile 1:100 oranında seyreltilmiş numunelerde çalışılmıştır).....	66
Şekil 5.1 : Farklı karasu numunelerinde çöktürme prosesinin karşılaştırılması (pH=10,5, Ca(OH) ₂ =5800 mg/L).....	68
Şekil 5.2 : Koagülasyon çalışmalarının karşılaştırılması (KOİ ₀ =140000 mg/L; TOK ₀ =35000 mg/L; T-Fenol ₀ =3500 mg/L).....	70
Şekil 5.3 : Koagülasyon çalışmalarında, pH ayarı için kullanılan NaOH ve Ca(OH) ₂ 'in etkisi (FeCl ₃ =2500 mg/L, FeCl ₃ =3000 mg/L).....	71
Şekil 5.4 : Farklı karasu numunelerinde koagülasyon prosesinin karşılaştırılması (FeCl ₃ =2500 mg/L, pH ayarı NaOH ile).....	71
Şekil 5.5 : Elektrokoagülasyon prosesinde akım yoğunluğunun KOİ (a), TOK (b) ve T-Fenol (c) parametreleri üzerindeki etkisi (KOİ ₀ =140000 mg/L, TOK ₀ =35000 mg/L, T-Fenol ₀ =3500 mg/L).....	72
Şekil 5.6 : Farklı karasu numunelerinde elektrokoagülasyon prosesinin karşılaştırılması (pH ₀ =4,26, A=30 mA/cm ² , t=30 dk)	74
Şekil 5.7 : Fenton prosesinde pH ayarı için kullanılan Ca(OH) ₂ ve NaOH'in KOİ (a), TOK (b), T-Fenol (c) parametreleri üzerindeki etkisi (KOİ ₀ =140000 mg/L, TOK ₀ =35000 mg/L, T-Fenol ₀ =3500 mg/L)	76
Şekil 5.8 : Farklı karasu numunelerinde Fenton prosesinin karşılaştırılması (pH ₀ =4,26, Fe(II):H ₂ O ₂ , 10:100mM, pH ayarı NaOH ile).....	78
Şekil 5.9 : Karasuyun asit kraking prosesi ile arıtımı (pH=2,0, T= 70°C, t=60 dk) .	79
Şekil 5.10 : Asit kraking prosesi aşamalarında elde edilen giderim verimleri	80
Şekil 5.11 : Kimyasal arıtma prosesleri sonrası a) hekzan, b) etil asetat ile ekstrakte edilmiş karasu numunelerinde FTIR analizi	84
Şekil 5.12 : Ham (a) ve FeCl ₃ ile koagülasyon (b), Ca(OH) ₂ ile çöktürme (c), elektrokoagülasyon (d), Fenton-1 (e), Fenton-2 (f) prosesleri ile arıtılmış karasu numunelerinde GC-MS analizi	85

Şekil 6.1 : Ham karasuda DBD-temelli KOİ (a), TOK (b), BOİ ₅ (c), T-Fenol (d) ve renk (e) parametrelerinin dağılımı.....	96
Şekil 6.2 : Ham karasuda DBD-temelli KOİ, TOK, BOİ ₅ ve T-Fenol bileşenleri profili (KOİ ₀ =155000 mg/L, TOK ₀ =40000 mg/L, BOİ ₅₀ =40000, T-Fenol ₀ =4100 mg/L)	97
Şekil 6.3 : Ca(OH) ₂ ile çöktürme prosesi sonrası karasuyun kendi içerisinde (a), toplamdaki (b) giderim verimleri (KOİ ₀ =66000 mg/L, TOK ₀ =21000 mg/L, T-Fenol ₀ =2800mg/L, Renk ₀ =50 cm ⁻¹).....	100
Şekil 6.4 : FeCl ₃ ile koagülasyon prosesi sonrası karasuyun kendi içerisinde (a), toplamdaki (b) giderim verimleri (KOİ ₀ =64000 mg/L, TOK ₀ =22000 mg/L, T-Fenol ₀ =2800mg/L, Renk ₀ =41 cm ⁻¹).....	103
Şekil 6.5 : Elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasuyun kendi içerisinde (a), toplamdaki (b) giderim verimleri (KOİ ₀ =73000 mg/L, TOK ₀ =25000 mg/L, T-Fenol ₀ =3000, Renk ₀ =77 cm ⁻¹)	106
Şekil 6.6 : Fenton prosesi sonrası karasuyun kendi içerisinde (a), toplamdaki (b) giderim verimleri (KOİ ₀ =135000 mg/L, TOK ₀ =32000 mg/L, T-Fenol ₀ =3800 mg/L; Renk ₀ =133 cm ⁻¹)	109
Şekil 6.7 : Asit kraking prosesi sonrası karasuyun kendi içerisinde (a), toplamdaki (b) giderim verimleri (KOİ ₀ =63000 mg/L, TOK ₀ =23420 mg/L, T-Fenol ₀ =2000mg/L, Renk ₀ =40 cm ⁻¹)	112
Şekil 6.8 : Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasuda DBD temelli diferansiyel KOİ bileşenleri dağılımı (a) ve ana boyut kategorilerindeki % KOİ giderimi (b)	113
Şekil 6.9 : Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasuda DBD temelli diferansiyel TOK bileşenleri dağılımı (a) ve ana boyut kategorilerindeki %TOK giderimi (b)	115
Şekil 6.10 : Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasuda DBD temelli diferansiyel T-Fenol bileşenleri dağılımı (a) ve ana boyut kategorilerindeki % T-Fenol giderimi (b).....	116
Şekil 6.11 : Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasuda DBD temelli diferansiyel renk bileşenleri dağılımı (a) ve ana boyut kategorilerindeki % renk giderimi (b)	117
Şekil 6.12 : Boyutsal fraksiyonlarına ayrılmış karasu örneği	118
Şekil 6.13 : Ham karasuda >1600 nm (a), 5 nm-8 nm (b) ve <2 nm boyut aralıklarında GC-MS analizi	120
Şekil 6.14 : Ham ve arıtılmış karasu örnekleri için UV floresans taraması.....	122
Şekil 6.15 : a)1600-450 nm, b) 8-5 nm, c) < 1 nm boyut aralıklarındaki ham ve arıtılmış karasu örnekleri için UV floresans taraması	123
Şekil 7.1 : Yapısal fraksiyonlama çalışmalarına ön hazırlık	127
Şekil 7.2 : Kimyasal arıtma prosesleri sonucu elde edilen giderim verimleri	134
Şekil 7.3 : Ham karasuda GC-MS analizi.....	136
Şekil 7.4 : Asit kraking (a), koagülasyon (b), elektrokoagülasyon (c) ve Fenton prosesi (d) sonrası karasuda GC-MS analizi	137
Şekil 7.5 : Ham (filtre edilmiş) karasuda parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı (a), fraksiyonlarda yer alan parametreler (b) (KOİ ₀ =70000 mg/L, TOK ₀ =27000 mg/L, T-Fenol ₀ =3070 mg/L, Renk ₀ =2920 m ⁻¹).....	141
Şekil 7.6 : Ham karasuyun fraksiyonları (1: HPOA, 2:HPOB, 3:HPİ, 4:HPİA, 5: HPİB, 6:HPİN, 7: HPON)	143

Şekil 7.7 : Asit kraking prosesi ile gerçekleşen giderimlerin fraksiyonlarda % dağılımı ($KOI_o=65000$ mg/L, $TOK_o=24500$ mg/L, $T-Fenol_o=2300$ mg/L, $Renk_o=2650$ m ⁻¹)	146
Şekil 7.8 : Asit kraking prosesi sonrası izlenen parametrelerin fraksiyonlarda % dağılımı ($KOI_o=65000$ mg/L, $TOK_o=24500$ mg/L, $T-Fenol_o=2300$ mg/L, $Renk_o=2650$ m ⁻¹)	147
Şekil 7.9 : Asit kraking + koagülasyon prosesi ile gerçekleşen giderimlerin fraksiyonlarda % dağılımı ($KOI_o=52500$ mg/L, $TOK_o=22200$ mg/L, $T-Fenol_o=2210$ mg/L, $Renk_o=2670$ m ⁻¹).....	149
Şekil 7.10 : Asit kraking + koagülasyon prosesi sonrası izlenen parametrelerin fraksiyonlarda % dağılımı ($KOI_o=52500$ mg/L, $TOK_o=22200$ mg/L, $T-Fenol_o=2210$ mg/L, $Renk_o=2670$ m ⁻¹).....	150
Şekil 7.11 : Asit kraking + elektrokoagülasyon prosesi ile gerçekleşen giderimlerin fraksiyonlarda % dağılımı ($KOI_o=50500$ mg/L, $TOK_o=19500$ mg/L, $T-Fenol_o=1130$ mg/L, $Renk_o=3500$ m ⁻¹).....	153
Şekil 7.12 : Asit kraking+elektrokoagülasyon prosesi sonrası izlenen parametrelerin fraksiyonlarda % dağılımı ($KOI_o=50500$ mg/L, $TOK_o=19500$ mg/L, $T-Fenol_o=1130$ mg/L, $Renk_o=3500$ m ⁻¹).....	154
Şekil 7.13 : Asit kraking + Fenton prosesi ile gerçekleşen giderimlerin fraksiyonlarda % dağılımı ($KOI_o=54000$ mg/L, $TOK_o=20300$ mg/L, $T-Fenol_o=1550$ mg/L, $Renk_o=3150$ m ⁻¹).....	156
Şekil 7.14 : Asit kraking+Fenton prosesi sonrası izlenen parametrelerin fraksiyonlarda % dağılımı ($KOI_o=54000$ mg/L, $TOK_o=20300$ mg/L, $T-Fenol_o=1550$ mg/L, $Renk_o=3150$ m ⁻¹).....	158
Şekil 7.15 : Kimyasal arıtma prosesleri ile gerçekleşen KOI gideriminin fraksiyonlarda % dağılımı ($KOI_o=70000$ mg/L).....	159
Şekil 7.16 : Kimyasal arıtma prosesleri ile gerçekleşen TOK gideriminin fraksiyonlarda % dağılımı ($TOK_o=27000$ mg/L).....	161
Şekil 7.17 : Kimyasal arıtma prosesleri ile gerçekleşen $T-Fenol$ gideriminin fraksiyonlarda % dağılımı ($T-Fenol_o=3070$ mg/L)	162
Şekil 7.18 : Kimyasal arıtma prosesleri ile gerçekleşen renk gideriminin fraksiyonlarda % dağılımı ($Renk_o=2920$ m ⁻¹).....	163
Şekil 7.19 : Ham karasuyun $HPOA$ (a), $HPOB$ (b), $HPON$ (c) ve $HPİ$ (d) fraksiyonlarında GC-MS analizi	166
Şekil 7.20 : Ham karasuyun $HPOA$, $HPOB$, $HPON$ ve $HPİ$ fraksiyonlarında FTIR analizi	168
Şekil 7.21 : Elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasuda FTIR analizi.....	168
Şekil 7.22 : Ham karasuyun $HPOA$, $HPOB$, $HPON$ ve $HPİ$ fraksiyonlarında UV floresans analizi.....	169
Şekil 7.23 : Elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasuda UV floresans analizi	170
Şekil 8.1 : Deneysel çalışmadan elde edilen sonuçların şematik olarak gösterimi	175

KİMYASAL ARITMA UYGULAMALARININ ORGANİK MADDELERİN YAPILARI ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI: KARASU İLE ÖRNEK ÇALIŞMA

ÖZET

Dünya zeytinyağı üretiminin büyük bir kısmı Türkiye, Suriye, İspanya, İtalya ve Yunanistan olmak üzere Akdeniz ülkelerinde yapılmaktadır. Zeytinyağı üretimi sırasında yıkama ve sıkma prosesleri sonucu zeytin karasuyu adı verilen atıksu ortaya çıkmaktadır. Bu karmaşık yapıdaki atıksu biyolojik olarak zor ayrışmakta, çevresel ve ekotoksikolojik açıdan sorun yaratmaktadır. Bugüne kadar yapılmış deneysel çalışmalar gözden geçirildiğinde, incelenen pek çok arıtma teknolojisinin karasuyun arıtımında yetersiz kaldığı gözlenmektedir. Ayrıca arıtılmış karasuyun, uğradığı yapısal değişikliklerin henüz araştırılmadığı görülmektedir. Zeytinyağı üretim endüstrilerden kaynaklanan atıksuların arıtımı konusunda geliştirilecek sürdürülebilir çözümler için başlangıç noktasını, “ham atıksuyun karakterizasyonu” ve “arıtmanın atıksuyun yapısını ne şekilde değiştirdiği” konuları oluşturmaktadır.

Bu çalışmada karasuyun kimyasal prosesler ile arıtmanın, boyutsal ve yapısal olarak karasuyun organik içeriğini nasıl değiştirdiği araştırılmıştır. Çalışmanın birinci bölümünde karasuyun detaylı karakterizasyonu konvansiyonel analizlerin, yanı sıra enstrümantal analizler kullanılarak yapılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde, ham karasu çöktürme, koagülasyon, elektrokoagülasyon, Fenton oksidasyonu ve asit kraking proseslerine tabi tutulmuş; organik madde giderimi göz önüne alınarak en uygun arıtma koşulları belirlenmiştir. Çalışmanın üçüncü aşamasında kimyasal arıtma proseslerinin karasu üzerindeki etkileri, filtrasyon/ultrafiltrasyon sistemi kullanılarak, dane boyut dağılımı analizi ile değerlendirilmiştir. Ardından ham ve arıtılmış karasu numuneleri, reçine adsorpsiyon kromatografisi ile yapısal olarak fraksiyonlanmıştır.

Çalışılan kimyasal arıtma prosesleri sonucu en yüksek giderim, %60 KOİ, %45 TOK ve %32 toplam fenol olarak elde edilmiştir. Boyutsal fraksiyonlama analizlerinden ham karasuda izlenen parametrelerin belirgin olarak partiküler fraksiyonda (>1600 nm) yer aldığı (%54 KOİ, %43 TOK ve %22 toplam fenol), toplam fenollerin ise 5-8 nm aralığı başta olmak üzere, kolloidal fraksiyonda toplandığı gözlenmiştir. Çalışılan arıtma prosesleri ile KOİ ve TOK için partiküler boyut aralığındaki bileşikler giderilmiş, toplam fenol parametresi için partiküler ve kolloidal bileşikler giderilmiştir. Çözünmüş ve kolloidal boyut aralıklarındaki bileşikler arıtmaya direnç göstermiştir. Ham karasuyu oluşturan organik bileşenlerin %75-95 oranda hidrofobik yapıda olduğu gözlenmiştir. Karasuda toksik özellik gösteren bileşiklerin tamamının hidrofobik nötral fraksiyonda toplandığı belirlenmiştir. Arıtma prosesleri ile elde edilen giderim, hidrofobik fraksiyonlarda gerçekleşmiş, hidrofilik fraksiyonlarda net artış olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, önerilen yaklaşım ile sadece karasuyun değil, bu tip karmaşık yapıları atıksuların karakterize edilebildiği, atıksudaki hangi yapının çevresel açıdan zararlı olduğu/arıtmaya dirençli olduğu, atıksu için uygun arıtma yöntemi seçimi ve optimizasyonunun mümkün olduğu belirlenmiştir.

EFFECT OF CHEMICAL TREATMENT PROCESSES ON THE STRUCTURAL CHANGES OF OLIVE OIL MILL WASTEWATER

SUMMARY

The olive oil industry has a fundamental economic importance for many Mediterranean countries such as Turkey, Syria, Spain, Italy, and Greece. In the olive oil production process, huge amounts (about 3×10^7 m³ ton/year) of effluent named olive mill wastewater (OMW) are formed which is the most polluting agro-alimentary by-product as a major issue of environmental concern. 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. OMW's organic matter is characterized by high concentrations of fatty acids, flavenoids, tannins and polyphenols. The pollution load of OMW is typically in the range of 50000-100000 mg/L BOD₅, 80000-200000 mg/L COD, 2000-15000 mg/L total phenols.

Hence, today many studies focused on the alternative physical and chemical treatability of OMW. However, most of them appeared to be rather inefficient and economically unattractive since it is rather difficult to treat complex wastewater without knowledge regarding its structural properties. Besides, only global (collective) parameters can be used to define the impact and efficiency of treatment methods on complex, difficult-to-treat industrial effluent. A comprehensive tool to characterize OMW is essentially missing and important to understand how its organic matter content affects treatment performance and which components of OMW are toxic, recalcitrant and thus critical factors for its efficient treatment. This challenge is of great interest to develop strategies for improving treatment of OMW and other industrial wastewater types.

In the present study, the effects of chemical treatment processes on the structural changes brought about in OMW were investigated. In the first part of the experimental work, chemical treatment processes including ferric chloride coagulation, lime precipitation, electrocoagulation Fenton's reagent and acid cracking have been examined by considering their organic matter removal performances. In the second part of the study, size fractionation of olive mill wastewater before and after chemical treatment employing different molecular weight cut-off membranes was investigated to examine the fate of organic matter of different molecular sizes. In the last step of the study, the organic matter content in original and chemically treated olive oil mill wastewater was profiled by resin adsorption chromatography to evaluate changes in its characteristics due to its hydrophobic and hydrophilic tendency.

OMW (COD:150000 mg/L; TOC:35000 mg/L and total phenols:3500 mg/L) was obtained from Marmarabirlik Oil Processing Plant located in Bursa. It was characterized that the main part of (75-80%) organic and phenolic content were composed of a structure which had high molecular weight, dark color, viscose and

water-soluble. This part was determined as lignin-like structure. The rest (20-25%) was composed of a structure which had low molecular weight, insoluble in water and able to be fractionated as distillate by evaporation.

In the study of chemical treatability of olive oil mill wastewater coagulation, precipitation, electrocoagulation Fenton's reagent and acid cracking were investigated. The effect of the operating parameters initial process pH, reaction time, type of reagent (caustic soda versus hydrated lime) used to cease the Fenton's reaction, most suitable Fe^{2+} : H_2O_2 molar ratio for the Fenton's reagent, as well as applied current density and reaction time for the electrocoagulation process, have been examined on the collective environmental parameters COD, TOC, total phenols and acute toxicity towards *Vibrio fischeri*. Experimental results have indicated that FeCl_3 coagulation (at a dose of 2500 mg/L) 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. Direct Fenton's oxidation was not effective in the removal (<15%) of the studied process parameters even at high reagent concentrations; removal efficiencies reached 60-65% for all environmental parameters when hydrated lime was used for pH adjustment, speaking for a phase-transfer (coagulation+precipitation) dominated removal mechanism. For the electrocoagulation process removal efficiencies increased with increasing current density. At an initial current density of 30 mA/cm², 63% COD, 53% TOC and 56% total phenols removals were achieved. Acid cracking process was resulted with significant amounts of oil-grease (95%) and particulate matter (96%), corresponding to 58%, 43% 39%, 80% COD, TOC, total phenols and color removals, respectively. No significant toxicity reduction was evident after OMW treatment via both processes. Even relatively higher removal efficiencies obtained after coagulation and precipitation processes, the supernatant phase occurred after settling was in less volume. Also the treatment experiments repeated with different season samples were resulted with lower removal ratios.

For particle size distribution analysis of the untreated and treated OMW samples, a consecutive filtration/ultrafiltration procedure was applied in a continuously stirred cell. The procedure was initiated by passing the OMW samples firstly through conventional disposable filters with pore sizes of 1600, 450 and 220 nm. The filtrate from the 220 nm membrane filter was used as the feed in the following ultrafiltration experiments, where membrane discs with nominal molecular weight cut-off values of 100, 30, 10, 3, 1 and 0.5 kDa were used. According to the experimental findings, PSD-based fractionation of raw OMW indicated that the major components were distributed above the 1600 nm size interval (particulate fraction) representing 54% for COD, 43% for TOC and 22% for total phenols. For the total phenols parameter, a dominant fraction with a range of 54% appeared in the colloidal (5-8 nm) size range besides significant particulate and soluble size fractions. It was observed that the removal efficiencies obtained within the ranges of 40-50% for COD and TOC contents, by ferric chloride coagulation, lime precipitation and electrocoagulation, were mostly in particulate fractions (80-90%). Total phenols removal which was in the range of 30% was distributed in both ranges as particulate (~60%) and colloidal (~40%). After treatment the the rest of the organic matter was distributed in soluble fractions (>60%). On the other hand, Fenton's reagent gave the lowest treatment performance that the removals occurred in the particulate

fraction. Inhibition ratio of the samples decreased by the pore size. The compounds above the 5 nm size interval observed as having higher inhibition effect.

For an effective resin fractionation, all chemical treatability experiments were carried out using acid cracked and pre-filtered samples for removing oil-grease and particulate content previously. Acid craking as a pre-treatment step, appeared to be significant in the removal of oil-grease (95%), particulate matter (75%) and prameters characterizing organic matter (58% COD, 43% TOC, 39% total phenols). Treatment processes slightly improved COD and TOC removals (10-15%) while total phenols removals increased to 53-63% by both processes. Untreated and chemically treated wastewater samples were fractionated into hydrophobic (acids-bases-neutrals) and hydrophilic (acids-bases-neutrals) structures using XAD-8, XAD-4, AG-MP-50 and Duolite A-7 resins. Structural distribution analysis of the untreated sample indicated that hydrophobic moities were the major (75-95%) components of the wastewater's organic matter content. For the total phenols parameter, a significant fraction (56%) appeared to be hydrophobic neutral coinciding with the toxicity of the wastewater. The removals obtained by treatment processes were mainly observed in hydrophobic fractions. After electrocoagulation and the Fenton's reagent, a shift in the structural distribution pattern was observed from hydrophobic to hydrophilic fractions. However these results conflicted with the hydrophilic characterization of original olive oil mill wastewater. It was concluded that the main part of the wastewater composed of an amphilic nature.

In the light of observed data, the dominant removal mechanism for organic carbon was appeared as phase transfer mechanism. The removal was the result of eliminating particulate content. The rest part was resistant for treatment. This lignin-like structure, mainly accumulated in 5 nm-8 nm size intervals and in amphilic nature. For an efficient treatment, it has a priority to remove this structure. Conclusively, fractionation methods are useful tools to examine the effect of treatment on the characteristics and nature of complex industrial wastewater.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Zeytinyağı endüstrisi, Akdeniz ülkelerinin ihracatları açısından büyük önem taşımaktadır. Dünyadaki zeytinyağı üretiminin %95'i Akdeniz ülkeleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Zeytin yetiştirilen ülkeler arasında en fazla zeytinyağı üretenler, sırası ile İspanya, İtalya, Yunanistan, Suriye, Türkiye ve Tunus'tur. Zeytinyağı endüstrisinden kaynaklanan atıksular, zeytinyağı üretiminin yoğun olarak gerçekleştirildiği Akdeniz ülkelerinde ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. "Agro-atığı" olarak sınıflandırılan zeytinyağı karasuları, zeytinyağı üretimi sırasında oluşan, değişken ve karmaşık yapılı, yüksek organik yüke sahip atıksular olarak tanımlanmaktadır (Gotsi ve diğ, 2005). Zeytinyağı üretim prosesine göre, oluşan karasu oluşumu farklılık göstermektedir. Türkiye'de yaygın olarak kullanılan üç fazlı üretim sistemlerinde, tesis başına ortalama 10-100 m³/gün aralığında karasu oluşurken, iki fazlı üretim sistemlerinde karasu oluşmamaktadır, karasu yerine sulu pirina oluşmaktadır. Kasım-Şubat ayları arasında gerçekleşen zeytinyağı üretimi sonucunda oluşan, karasu alıcı ortama karıştığına, doğal suları renklendirme, sucul yaşamı tehdit etme, yüzey ve yeraltı sularını kirletme, toprak kalitesini ve bitki büyümesini değiştirme ve koku yaratma gibi çevre üzerinde çeşitli olumsuz etkiler oluşturmaktadır (Tezcan-Ün ve diğ, 2008).

Türkiye'de Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY) Tablo 5.5'te zeytinyağı üretiminden oluşan atıksuların yüzeysel suya deşarj kriterleri, pH=6-9, KOİ=230 mg/L, yağ-gres=40 mg/L, renk=260 Pt-Co olarak belirlenmiştir (SKKY, 24.05.2011). Ancak zeytin karasuyunun kalitesini bu değerlere indirmek çok maliyetli, ekonomik ve teknolojik açıdan zordur. Ayrıca zeytinyağı üretimi zeytin meyvesinin gelişme sezonuna bağlı olarak, yılın sadece 100-120 günlük bir döneminde yapılmaktadır. Bu sezonluk üretim, karasuyun arıtılmasını zorlaştırmakta ve genellikle küçük aile işletmesi olan zeytinyağı üreticilerini çevresel standartları sağlamada zor durumda bırakmaktadır. Dünyada bu konuda çalışmalar yapılmakla birlikte, henüz net sonuçlara ulaşılamamıştır. Dolayısıyla bu derece yüksek miktarda

organik kirlilik içeren zeytin karasuyunun arıtımı ve uzaklaştırılması, sadece Türkiye’de değil, zeytinyağı üretimi yapan bütün Akdeniz ülkelerinde çözüm bekleyen, önemli bir çevresel problem olarak kabul edilmektedir.

Zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan karasuyun miktarı ve özellikleri, üretim teknolojisine, zeytin çeşidine, zeytin ağaçlarının yetiştiği toprak ve iklim özelliklerine, zeytin hasat zamanına ve olgunluk derecesine, pestisit ve gübre kullanımına göre değişmektedir. 1 ton zeytinyağı başına ortaya çıkan karasu miktarı 0,5-1 m³ arasındadır. Zeytinyağı üretiminde başı çeken ve içlerinde Türkiye ve Suriye’nin de bulunduğu altı Akdeniz ülkesi, dünyada üretilen toplam 30 milyon m³/yıllık karasuyun %80-85’ini deşarj etmektedirler (Ergüder ve diğ, 2000). Karasuyun, yüksek biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK), askıda katı madde ve yağ ve gres içeriği nedeniyle, arıtımı ve bertaraf edilmesi zor olmaktadır. Zeytinyağı karasularının yapılarında bulunan tanninler, polifenoller ve polialkoller, antimikrobiyal aktiviteye ve bu nedenle de yüksek toksisiteye sahiptirler (D’annibale ve diğ, 1998; Bisignano ve diğ, 1999). Polifenol (tirosol, hidroksitirosol, kafeik asit, sinamik asit, vb.), polialkol, lipid, pektin, şeker ve tannin içerikleri nedeniyle yüksek organik karbon konsantrasyonuna sahip zeytinyağı endüstrisi atıksuları, özellikle 10 g/L’yi aşan fenolik ve tannik asit içerikleri nedeniyle biyolojik olarak zor ayrışmaktadır (Mulinacci ve diğ, 2001).

Bugüne kadar yapılmış deneysel çalışmalar gözden geçirildiğinde, arıtma yöntemlerinin daha çok sentetik atıksulara (polifenollere ve fenolik asitlere) uygulandığı; incelenen pek çok arıtma teknolojisinin karasu içerisindeki kirleticilerin (organik karbon başta olmak üzere) gideriminde yetersiz kaldığı (Longhi ve diğ, 2001; Khoufi ve diğ, 2004); ayrıca arıtma performanslarının yalnızca KOİ, TOK gibi kollektif çevre parametreleri ile takip edildiği görülmektedir. Bunun dışında arıtmanın karasu üzerinde neden olduğu yapısal değişikliklerin de araştırılmadığı tespit edilmektedir. Bu çalışma ile kimyasal arıtma proseslerinin ham karasuyun yapısını ne şekilde değiştirdiği, kapsamlı bir karakterizasyon çalışması ile ortaya konmuş olacaktır.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Zeytinyağı endüstrisi Akdeniz ülkeleri için ekonomik olarak oldukça önemli olan faaliyetlerden biridir. Ülkemiz de bu ülkeler içerisinde yer alıp, zeytinyağı üretiminde karasuyun nispeten daha yüksek miktarlarda olduğu üç fazlı üretim sistemi kullanılmaktadır. Karasu polifenol (tirozol, hidroksitirozol, kafeik asit, sinamik asit, vb.), polialkol, lipid, pektin, şeker, tannin içerikleri ve yüksek organik kirletici konsantrasyonu nedeniyle kompleks yapılı atıksular arasındadır.

Bu çalışmanın amacı, karmaşık, çok bileşenli, biyolojik olarak zor ayrışabilen, hatta biyotoksik yapısı nedeniyle üretildiği bölgelerde ciddi çevresel sorunlara yol açan, bu nedenle konvansiyonel yollarla arıtımı zor olan karasudaki organik bileşiklerin, kimyasal arıtım sonrasındaki boyutsal ve yapısal değişikliğini incelemektir.

Zeytinyağı üretim endüstrilerden kaynaklanan atıksuların arıtımı konusunda geliştirilecek sürdürülebilir çözümler için başlangıç noktasını “ham atıksuyun karakterizasyonu” ve “arıtmanın atıksuyun yapısını ne şekilde değiştirdiği” oluşturmaktadır. Bu bağlamda arıtma proseslerinin atıksuyun boyutsal ve yapısal dağılımı üzerindeki etkisinin incelenmesi ile farklı arıtma yöntemlerinin, karasuyun yapısını ne şekilde etkilediğine ışık tutması hedeflenmiştir.

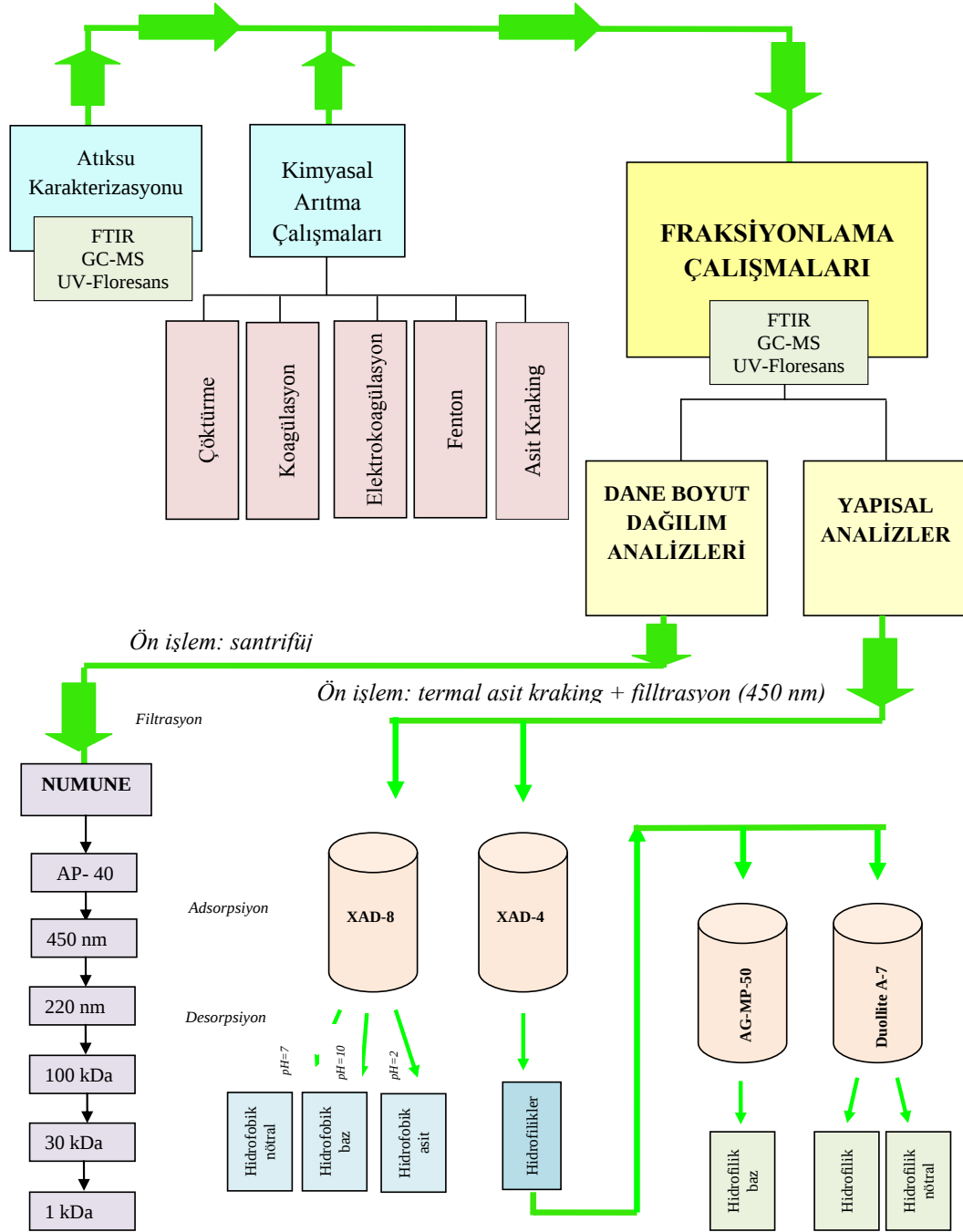
Önerilen yaklaşımın sadece karasuyun arıtımında değil, bu tip karmaşık yapılı atıksuların arıtımında uygulanan/uygulanacak fiziko-kimyasal ve/veya biyolojik arıtma süreçlerinin optimizasyonu için de yararlı olacağı düşünülmektedir.

Yukarıdaki hususları göz önünde bulundurarak bu çalışmada zeytinyağı atıksularının karakterizasyonu, karasuyun kimyasal prosesler ile arıtmanın, boyutsal ve yapısal olarak karasuyun organik içeriğini nasıl değiştirdiği konularındaki eksikliklerin giderilmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda, gerçek zeytinyağı endüstrisinden farklı dönemlerde alınmış karasularının karakterizasyonu, detaylı olarak yapılmıştır. Bununla birlikte çeşitli kimyasal arıtma yöntemleri kullanılarak (koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri) zeytinyağı karasularının arıtılabilirliği incelenmiştir. Seçilen kimyasal arıtma prosesleri, kendilerine ve atıksuya özel olan işletme parametreleri olan pH, koagülant dozu, oksidan dozu, akım yoğunluğu, v.s. açısından optimize edilmiştir. Arıtma verimini sürekli olarak izlemek üzere arıtılmış karasudaki organik bileşiklerin giderimi (oksidasyon kademesindeki değişimi temsil

için KOİ; tam oksidasyonu/mineralizasyonu temsil için TOK) ve toplam fenol (T-Fenol) içeriği incelenmiştir.

Ardından çalışılan her bir arıtma prosesi için, en yüksek verimin elde edildiği koşullarda boyutsal fraksiyonlama çalışması yapılmıştır. Bu amaçla ham ve farklı kimyasal proseslere (kireç ile çöktürme, koagülasyon, elektrokoagülasyon, Fenton prosesleri olmak üzere) tabi tutulmuş karasuyun dane boyut dağılımı, farklı por büyüklüğünde filtreler (0,45 nm, 0,22 nm, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa, 3 kDa, 1 kDa ve 0,5 kDa olmak üzere) kullanılarak, ultrafiltrasyon sistemiyle incelenmiştir. Dane boyut dağılımına göre değişen organik yapı KOİ, TOK, T-Fenol, BOİ₅ ve renk parametreleri üzerinden izlenmiştir. İncelenen boyut aralıklarında ham ve arıtılmış karasu örneklerinin, akut toksisite ve biyolojik ayrışabilirliği incelenmiş; GC-MS, UV-Floresans, FTIR analizleri ile numuneler karakterize edilmiştir.

Son aşamada, bu deneysel çalışmanın esas hedefini oluşturan, reçine adsorpsiyon kromatografisi yönteminin kullanıldığı, yapısal fraksiyonlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada karasudaki yağ-gres ile partiküler madde içeriklerini gidermek için asit kraking prosesi ön arıtma olarak kullanılmıştır. Partiküler ve yağ-gres içeriği uzaklaştırılan karasu örneklerine seçilen arıtma prosesleri uygulanarak, ham ve arıtılmış karasuyun yapısal fraksiyonları incelenmiştir. Atıksuyun hidrofilik-hidrofobik eğilimi ve yüklerin anyonik, katyonik ve nonyonik olmak üzere dağılımına göre, karasu örnekleri, hidrofobik asit-baz-nötral ve hidrofilik asit-baz-nötral olmak üzere altı fraksiyona ayrılmıştır. Organik yapının farklı fraksiyonlarda dağılımı KOİ, TOK, T-Fenol ve renk parametreleri ile akut toksisite üzerinden izlenmiştir. Çalışma kapsamının şematik olarak gösterimi Şekil 1.1'de yer almaktadır.



Şekil 1.1 : Deneysel çalışma kapsamının şematik olarak gösterimi.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Zeytinyağı Karasuyu

Zeytin ve zeytinyağı üretimi Türkiye'nin de içinde bulunduğu Akdeniz ülkelerinin ekonomisinde önemli bir yer tutmaktadır. Zeytinyağı üretimi yapan ülkeler arasında Türkiye'nin yeri incelendiğinde, İspanya (607000 ton/yıl), Yunanistan (360000 ton/yıl), Tunus (220000 ton/yıl) ve Suriye (198000 ton/yıl)'den sonra Türkiye (195000 ton/yıl)'nin 5.sırada olduğu görülmektedir. Türkiye'nin kendi içindeki durum değerlendirildiğinde ise 2008-2009 döneminde 130000 ton civarlarında olan zeytinyağı üretiminin, 2012-2013 döneminde 195000 ton ile artış gösterdiği görülmektedir (Url-1).

Zeytinyağı kalitesi ve verimi, zeytinin çeşidine, sulama ve gübrelemeye, zirai ilaç kullanımına, hasat şekli ve zamanına, zeytinlerin depolanma şekli ve süresine bağlı olarak değişmektedir. Bunların dışında zeytinyağı üretim sistemleri ve işlem parametreleri üretimi doğrudan etkilemektedir.

Ülke ekonomisinde çok önemli bir yere sahip olan zeytin üretiminde, yağlık ve sofralık zeytin ile zeytinyağı gibi ana ürünlerin yansıra zeytinyağı fabrikalarında ortaya çıkan “pirina” ve “karasu” gibi katı ve sıvı yan ürünler de oluşmaktadır. Ekonomik olarak değerlendirilebilen pirinaya karşı, karasu çevreye gelişigüzel bırakılmaktadır. Zeytin karasuyu yüksek organik yükler, asidik pH ve toksik özellikte fenolik ve yağlı bileşikler içerdiği için ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır. Bu atıklar doğrudan doğaya deşarj edildiklerinde kötü kokular oluşmakta, doğal suların yapısı bozulmakta, ortamdaki çözünmüş oksijen azalmakta, toprak kalitesi bozulmakta ve bitkiler olumsuz etkilenmektedir. Bu nedenlerden dolayı karasuyun alıcı ortama doğrudan deşarjına izin verilmemekte ve arıtılması gerekmektedir.

KOİ değeri 30000-180000 mg/L arasında olan karasu, yüksek oranda şeker, lipid, polialkol, pektin içermektedir. Ayrıca yapısındaki tanninler, polifenoller ve polialkoller nedeniyle yüksek toksisiteye sahip olmakta, dolayısıyla biyolojik olarak

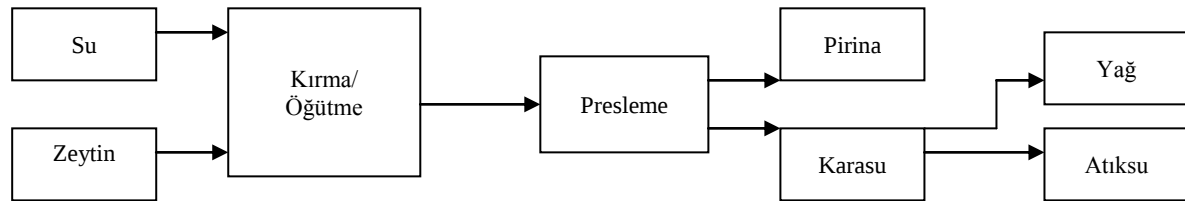
arıtılabilirlikleri de zorlaşmaktadır (Mulinacci ve diğ, 2001). Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY) Tablo 5.5.'e göre 2 saatlik/24 saatlik kompozit bir numune için deşarj kriterleri, KOİ için 250/230 mg/L, yağ-gres için 60/40 mg/L ve pH için 6-9 olarak belirlenmiştir. Fenol için bir kriter yoktur, ancak toksik etkisi nedeniyle fenol parametresinin de değerlendirilmesi önemlidir.

2.2 Zeytinyağı Üretimi Proses Profili

Günümüzde zeytinyağı üretiminde kullanılan yöntemler, geleneksel presleme (kesikli) yöntemi ve sürekli (kontinü) üretim yöntemi (üç fazlı ve iki fazlı) olarak ikiye ayrılmaktadır. Geleneksel presleme yöntemi, yağın hidrolik presler yardımıyla çıkarılması esasına dayanır. Sürekli sistemler ise daha modern bir yöntem olup, yağın santrifüjle çıkarılması esasına dayanır.

2.2.1 Kesikli (geleneksel presleme) üretim sistemi

Kesikli (geleneksel presleme) üretim sisteminde (Şekil 1.3.), zeytinler proses suyu ilavesiyle yıkanmakta, ezilerek öğütülmekte ve sıcak suyla yoğrulmaktadır. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek, yağ fazı ayrılmaktadır. Bu üretim sistemi besleme, hammadde depolama, temizleme, kabuk kırma ve ezme, kurutma-kavurma, sıkma, filtrasyon/dekantasyon ünitelerinden oluşmaktadır. Oluşturulan hamurun birleşimi %20 yağ, %25 katı madde, %55 zeytin öz suyu biçimindedir (Şengül, 1991). Presleme prosesinde zeytinlerin yıkanması ve yoğrulması aşamasında kullanılan su, atıksu olarak ortaya çıkar. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek, yağ ve vejetasyon suyu (karasu) ayrılır, katı faz ise bir yan ürün olan pirina olarak elde edilir. Presleme yöntemi sonrasında bir ton sıkılan zeytin başına yaklaşık karasu oluşum miktarı 0,4-0,5 m³ mertebelerinde olmaktadır. Karasuyun çevresel karakterizasyonu, BOİ₅=90000-100000mg/L, KOİ=120000-130000mg/L, pH=4,5-5,0 arasında değişmektedir (Azbar ve diğ, 2008a).



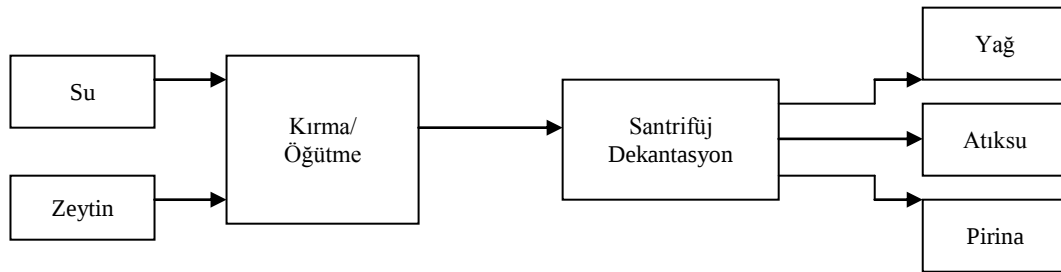
Şekil 2.1 : Kesikli üretim sistemi akım şeması (Şengül ve Özer, 2003).

2.2.2 Sürekli (kontinü) üretim sistemi

Zeytin hamurundaki sıvı fazın (yağ ve karasu) katı fazdan yüksek hızda dönen santrifüjler-dekantörler yardımıyla ayrılması esasına dayanır. Bu üretim sistemi, besleme, yıkama, kırma ve hamur hazırlama ünitelerinden oluşmaktadır. Sürekli sistemlerde presin yerini santrifüj (dekantör) almıştır. Bu yöntemde ayırma metoduna bağlı olarak üç fazlı ve iki fazlı olmak üzere iki üretim sistemi tanımlanmaktadır.

Üç Fazlı Üretim Sistemi

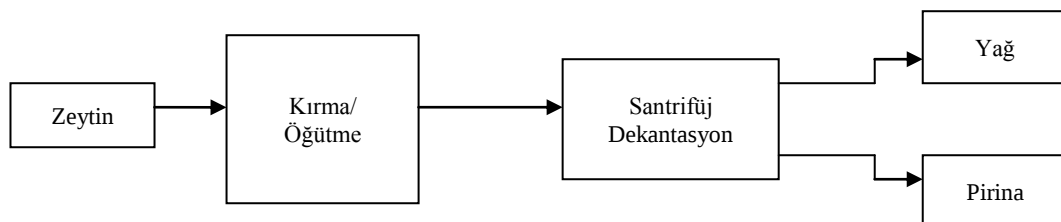
Üç fazlı üretim sistemi ilk defa 1970’li yıllarda işçilik maliyetini azaltmak ve proses kapasitesini arttırmak için geliştirilmiştir. Geleneksel presleme yöntemi ile günde 8-10 ton zeytin işlenebilirken, üç fazlı üretim sistemi ile proses kapasitesi 30-32 güne çıkmıştır. Ancak bu teknoloji ile basit presleme yöntemine göre üç katına kadar daha fazla su kullanılması gerekmektedir (Masghouni ve Hassairi, 2000).



Şekil 2.2 : Üç fazlı üretim sistemi akım şeması (Şengül ve Özer, 2003).

İki Fazlı Üretim Sistemi

Üç fazlı üretim sisteminin ardından, iki fazlı sistem geliştirilmiştir. Bu sistem ile üç fazlı üretim sistemine göre nerdeyse atıksu çıkışı olmamaktadır. Sistemden atık olarak yalnızca sulu pirina (bulamaç halinde) çıkmaktadır. Çıkan pirina, atıksudan arındırılmadan kompost olarak kullanılamamaktadır. Dolayısıyla katı atık maliyeti iki katına çıkmaktadır. Diğer taraftan bu atık sabun üretimi için de elverişsizdir (Azbar ve diğ, 2008a).



Şekil 2.3 : İki fazlı üretim sistemi akım şeması (Şengül ve Özer, 2003).

Zeytinyağı üretimi yapılan ülkelerde, oluşan atıksuyun kirletici etkilerini azaltmak amacıyla, daha az atıksu oluşan iki fazlı üretim sistemine geçilmesi önerilmektedir. Bu proses ile ilgili avantajlar ve dezavantajlar aşağıda sıralanmaktadır.

- Dekantöre su ilave edilmediğinden atıksu oluşumu engellemiştir. Ayrıca su ve enerji tasarrufu sağlanmaktadır.
- Dikey santrifüj ve su tankı gereksinimi azalması nedeniyle yatırım masrafları daha azdır.
- Zeytin özsuyu ile birlikte sistemden uzaklaşırken, doğal antioksidan olan ve suda çözünen polifenollerin çoğu da yağın içinde kalmakta, böylece üretilen yağda, üç fazlı sistemin yağına göre daha dayanıklı olmaktadır.
- Diğer taraftan iki fazla sistemde oluşan sulu pirina, pirinanın bertaraf ve taşıma maliyetlerini arttırmaktadır.

Zeytinyağı üretim proseslerinde oluşan atıksuyun miktarı ve kirlilik özellikleri, üretimde kullanılan yöntem ve teknolojiye bağlı olarak farklılık göstermektedir. Kesikli yöntemde, 1 ton zeytin için 0,4-0,5 m³ atıksu oluşurken, sürekli yöntemde (üç fazlı) 1-1,5 m³ atıksu oluşmaktadır (Erses Yay ve diğ, 2012). Çizelge 1.3'te kullanılan üretim teknolojisine bağlı olarak 1 ton zeytinin işlenmesi sonucunda oluşan karasu miktarı ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Üretim teknolojisine bağlı olarak karasuyun kirlilik karakteristikleri (Şengül ve Özer, 2003).

Proses Tipi	Proses Suyu (m ³)	Atıksu Karakteristiği	
		Atıksu Hacmi (m ³)	KOİ (mg/L)
Kesikli (presleme)	0-0,4	0,4-0,5	90000-130000
Sürekli (3 fazlı)	0,5-0,7	1,0-1,5	60000-90000
Sürekli (2 fazlı)	0	0,5-1	10000-15000

Çizelge 2.1'de görüldüğü üzere kesikli ve sürekli (üç fazlı ve iki fazlı) üretim sistemleri sonucunda farklı miktarlarda atıksu ve farklı konsantrasyonlarda kirletici yük oluşmaktadır. Karşılaştırma yapıldığında en fazla karasu oluşumu üç fazlı üretim sistemlerinde, en yoğun kirlilik ise kesikli sistemlerde oluşmaktadır.

2.3 Karasuyun Kirletici Özellikleri

Zeytin karasuyu, zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan atıksudur. Karasuyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri üretim yerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, ürünün o yıl var veya yok olmasına, zeytin çeşidine ve ekstraksiyon metotlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (El-Abbassi ve diğ, 2014).

Karasu, koyu kahverengi-kırmızı tonlarından siyaha kadar değişen renklerde dir. Değerli iz elementler, potasyum, fosfor gibi elementler ve organik bileşikler içermektedir. Organik bileşiklerin başında şeker, azot bileşikler i, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller ve taninler gelmektedir (Niaounakis ve Halvadakis, 2006).

Fenolik bileşikler zeytinin çekirdeğinde ve etli kısmında bulunmaktadır ve yağa nazaran sudaki çözünürlüğü daha fazladır. Böylece konsantrasyonu normalde 500 mg/L civarlarındayken, atıksuda 2500 mg/L olabilmektedir. Karasuda otuzdan fazla fenolik bileşik tespit edilmiştir (McNamara, 2007). Karasuyun içerdiği fenolik bileşiklerden olan monomerik ve polimerik yapı lı fenoller yüksek miktarda KOİ ve BOİ içermektedir. Monomerik fenoller fitotoksik ve antimikrobiyal aktivite göstermektedir. Diğer taraftan polimerik fenoller ise yapısal olarak lignine benzemekte olup, karasuya tipik rengini vermektedir (Hamdi, 1993).

Karasuyun çevresel karakterizasyonu, üretim prosesine ve işletim koşullarına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Genellikle üretim sırasında, 1 ton zeytinin işlem görmesi sırasında 0,5–1,5m³ kadar atıksu oluşmaktadır (Rozzi ve Malpei, 1996). Bu atıksu içerdiği KOİ (25000–100000 mg/L KOİ) değeri ile evsel atıksuya göre (yaklaşık 500 mg/L KOİ) 200 kat daha kirletici özelliğe sahiptir. Karasu için yapılan çeşitli karakterizasyon çalışmalarının sonuçları Çizelge 2.2’ de verilmiştir. Sonuçların farklılığı, zeytinin yetiştirildiği bölgenin toprak ve iklim özelliklerine, işletmede kullanılan suyun kimyasal özelliklerine, zeytinyağı üretim sistemi gibi birçok faktöre bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Genellikle karasuyun kirlilik değerleri BOİ₅=35000-130000mg/L, KOİ=30000-180000mg/L, AKM=10000-90000 mg/L, T-Fenol=500-24000mg/L arasında değişmektedir (Paraskeva ve Diamadopoulou, 2006). Karasuyun kirlilik karakteristiklerine ilişkin literatür verileri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Zeytin karasuyunun çevresel karakterizasyonu.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
KOİ (mg/L)	43300	65000	89000	126632	180000	30000-320000
TOK(mg/L)	9900	25000	40000	66488	-	20190-39800
BOİ ₅ (mg/L)	9200		59000	81254	90000	35000-132000
T-Fenol(mg/L)	1500	5600		4090	2400	630-5450
Yağ ve Gres (mg/L)	-	110		640	-	300-4250
AKM (mg/L)	17600	11900		53	-	25000-30000
TN (mg/L)	160		980	248	-	
TP (mg/L)	100		280	630	-	
pH	5,1	5,27	4,8	4,16	4,5	2,24-5,59
İletkenlik (mS/cm)	-	15,1	6,8		9	5,5-10

(a)Papaphilippou ve diğ. (2012); (b) Belaid ve diğ. (2013); (c) Poerschmann ve diğ. (2013);(d) Sponza ve Öztekin (2014); (e) Ochando-Pulido ve diğ. (2013); (f) Dermeche ve diğ. (2013)

Daha önce yapılan çalışmalarda bulunan karasu karakterizasyonları değerlendirildiğinde, yüksek oranlarda kirletici içerdiği görülmektedir. Karasuyun içerdiği yüksek organik kirlilik yanında T-Fenol varlığı, inhibisyon etkisinden dolayı ayrıca dikkat çekmektedir.

SKKY’de Gıda Sanayi (zeytinyağı ve sabun üretimi, katı yağ rafinasyonu) için Tablo 5.5.’te verilen 2 ve 24 saatlik kompozit numunelerin içermesi gereken parametreler en yüksek KOİ değerleri sırasıyla 250 ve 230 mg/L’dir. Literatürde ifade edilen karasuların özelliklerine göre 40000-200000 mg/L KOİ arasında değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlara bakılarak SKKY’e göre uyulması gereken deşarj standartları ile karasuyun içerdiği değerler arasında çok büyük farklar olduğu görülmektedir Diğer taraftan, T-Fenol parametresinin kriter olarak yer aldığı SKKY’nde “Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları”na göre kanalizasyonları tam arıtma ile sonuçlanan atıksu alt yapı tesislerinde 20 mg/L’nin altında olması gerektiği görülmektedir. Derin deniz deşarjı ile sonuçlanan alt yapı tesislerinde ise bu değer 10 mg/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca, kıta içi su kaynaklarına göre kalite parametrelerinde T-Fenol parametresi 1. sınıf kalite için en yüksek değer 0,002 mg/L; 4. sınıf kalite için en düşük değer 0,1 mg/L olarak verilmiştir. Karasuyun çevresel karakterizasyonu ve ilgili standartlar karşılaştırıldığında, karasuyun kapsamlı bir arıtmaya ihtiyaç duyduğu

anlaşılmaktadır. Uygun bertaraf yöntemlerinin araştırılmasının yanında bitkisel bir hammadde olan karasuyun yeniden kullanım yöntemlerinin de araştırılması bu noktada büyük önem kazanmaktadır.

2.4 Karasudan Kaynaklanan Çevresel Sorunlar

Zeytin ve zeytinyağı üretimi Akdeniz ülkelerinin ekonomisinde önemli yer tutmaktadır. Zeytinyağı üretimi sırasında oluşan atıksular, bulundukları bölge için önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Akdeniz ülkelerinde zeytinyağı üretimi sonucunda 10–30 milyon m³/yıl karasu oluşurken, Türkiye’de 1-1,3 milyon m³/yıl karasu oluşmaktadır (Azbar ve diğ, 2008a). Bu atıksular yüksek organik içerikleri ve yapılarındaki karmaşık polifenolik bileşenler nedeni ile deşarj edildikleri ortamda; veya alıcı ortamda toksik etkiye neden olmaktadırlar (Erses-Yay diğ, 2012).

Karasuyun sahip olduğu koyu renk, yüksek BOİ, KOİ ve fitotoksik içerik bu atıksuların doğrudan temiz sulara ve kıyı sularına deşarjını olanaksız kılmaktadır. Yüzeysel sularda ise karasuyun içerdiği başlıca organik maddelerden olan şekerler yüksek konsantrasyonlarda olduğunda mikrobiyal solunumu arttırabilmekte ve bu sebeple bu sulardaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu düşebilmektedir (McNamara, 2007). Karasuyun hiçbir arıtmadan geçirilmeden toprağa doğrudan deşarjında ise toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri olumsuz yönde etkilenebilmektedir (Niaounakis ve Halvadakis, 2006). Bununla birlikte karasuyun arıtılmadan tarımsal amaçlı sulamada kullanılmasının önündeki başlıca engel ise bu atıksuyun içerdiği fenolik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin yüksek konsantrasyonları bitkiler üzerinde fitotoksik etkilere sahiptir ve tohumların filizlenmesine engel olabilmektedir. Karasuyun alıcı ortamdaki çevresel etkileri,

- Doğal suları renklendirme,
- Sucul yaşamı tehdit etme,
- Yüzey ve yeraltı suyu kirliliğine neden olma,
- Toprak kalitesini ve bitki büyümesini değıştirme,
- Koku yaratma

olarak sıralanmaktadır (Niaounakis ve Halvadakis, 2006).

2.5 Karasuyun Arıtımı

2.5.1 Fiziksel arıtma yöntemleri

Yüksek konsantrasyonlarda KOİ, BOİ₅ ve T-Fenol içeriğine sahip olan karasuyun fiziksel olarak arıtmak amacıyla, santrifüjleme, çökeltim, filtrasyon, adsorpsiyon, buharlaştırma, distilasyon ve havalandırma yöntemleri kullanılmaktadır. Fizikokimyasal arıtma yöntemlerinde ise organik maddenin parçalanmasını sağlayacak kimyasallar sisteme eklenmektedir. Asit kraking, kimyasal koagülasyon ve kimyasal çöktürme en sık kullanılan yöntemlerdir. Ancak bu proseslerin hiçbirinin tek başına kullanımı karasuyun istenen verimde arıtılması için yeterli değildir.

Fiziksel ve fizikokimyasal arıtma yöntemlerinden, bu çalışma ile ilişkili olanlar aşağıda daha detaylı olarak anlatılmaktadır.

2.5.1.1 Lagünlerde buharlaştırma

Türkiye'nin de içinde yer aldığı Akdeniz ülkelerinin çoğunda, karasuyun bertarafı için lagünlerde toplama ve buharlaştırma işlemi uygulanmaktadır. Akdeniz ülkelerinde iklim buharlaşmaya imkan verse de zeytinyağı üretimi dönemi yağışların yoğun olduğu Kasım-Şubat aylarında gerçekleşmektedir. Zeytinyağı üretiminin veya yağışların yoğun olduğu dönemlerde, lagünlerde taşmalar gerçekleşmekte ve oluşan atıksu alıcı yüzey ve yeraltı sularını kirletmektedir. Yaz ayları sonunda tüm suyun buharlaşmasının ardından lagünde kalan kek şeklinde kuru atık toplanarak gübre olarak değerlendirilebilmektedir (Oktav ve Özer, 2002). Atıksuyun lagünlerde buharlaştırılarak uzaklaştırılmasının maliyeti düşük olmakla birlikte, alan gereksinimi yüksek, organik madde giderimi düşüktür. Diğer taraftan buharlaşma ile karasu içerisinde uçucu halde bulunan birçok toksik madde bu yöntemle havaya karışmaktadır (Ekici, 2010).

2.5.1.2 Koagülasyon-flokülasyon-çöktürme

Koagülasyon, askıda ve kolloid formdaki atık maddelerin giderilmesinde kullanılan bir prosestir. Kolloidal maddelerin kararlılığı önemli ölçüde elektrostatik yüke bağlı olduğundan flokülasyon ve koagülasyonu sağlamak için bu yükün nötralizasyonu gerekmektedir. Elektrostatik yükün büyüklüğü dolayısıyla stabilizasyonun derecesi olan zeta potansiyeli düşürülerek, stabilizasyonun bozulması ve çökmenin

sağlanması gerekmektedir. Endüstriyel atıksuların çoğunda kolloidal maddeler negatif yüklü olduğundan atıksuya yüksek değerlikli katyon ilavesi ile zeta potansiyeli düşürülmektedir. Atıksu arıtımında en çok kullanılan koagülantlar FeCl_3 , Ca(OH)_2 , FeSO_4 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'dür.

Zeytinyağı karasularının arıtımında koagülasyon-flokülasyon-sedimentasyon-filtrasyon prosesleri ve Ca(OH)_2 ile çöktürme uygulamaları birçok çalışmaya konu olmuştur. Literatürde karşılaşılan bu çalışmalarda %95'in üzerinde yağ- gres giderimi ve %40'ın üzerinde KOİ giderimi rapor edilmiştir (Aktaş ve diğ, 2001; Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006).

Kiril-Mert ve diğ. (2008), yaptıkları çalışmada; Bursa ilinde bulunan ve sürekli yonteme (3-fazlı) göre zeytinyağı üreten tesisten alınan karasuyun fizikokimyasal prosesler sonrasında evsel atıksularla arıtılıp arıtilamayacağı respirometrik yöntemlerle araştırmışlardır. İlk aşamada karasuya asit kraking uygulanmış, yağ-gres içeriği giderilmiş; ardından $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeCl_3 koagülasyonu ve Ca(OH)_2 ile çöktürme çalışmaları yapılmıştır. En yüksek KOİ giderimi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile %69; FeCl_3 %80; Ca(OH)_2 ile %80 olarak elde edilmiştir.

Yalılı-Kılıç ve diğ. (2013) tarafından pilot ölçekte gerçekleştirilen çalışmada, karasuyun arıtımı için fizikokimyasal prosesler, ultrafiltrasyon ve ileri oksidasyon proseslerini içeren entegre bir sistem oluşturulmuştur. Kademeli olarak arıtmanın gerçekleştiği bu sistemde, asit kraking ve ardından uygulanan FeCl_3 ile koagülasyon prosesleri ile %85 KOİ, %97 yağ-gres, %99 AKM ve %92 oranda T-Fenol giderilmiştir.

2.5.1.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir ara yüzey üzerinde çözeltide çözünmüş olan maddelerin toplanması işlemidir. Günümüzde yüzey yapılarına, kimyasal özelliklerine, göre farklı adsorbanlar kullanılmaktadır. En yaygınları aktif karbon başta olmak üzere, doğal zeolit, bentonit ve kil sıklıkla kullanılmaktadır (Stokes ve Evans, 1997).

Bu yöntem, suda bulunan çözünmüş organik kirliliklerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Karasuya renk veren, biyolojik olarak ayrışamayan, inhibisyon etkisi gösteren bileşikler adsorpsiyon yöntemi ile giderilebilmektedir. Ancak yöntemde kullanılan aktif karbonun yeniden kullanımı mümkün olmadığından, çok fazla katı atık oluşmaktadır (El-Shafey ve diğ, 2005).

Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin boyut ve yapısına, içinde bulunduğu çözeltinin karakterine, adsorbanın yapısına bağlı olarak değişim göstermektedir. Ayrıca adsorplanan maddenin ağırlığı, çözünürlüğü, polaritesi adsorpsiyon mekanizmasında etkin olup molekül ağırlığı arttıkça adsorpsiyon artmakta ve polar olmayan moleküller polar olanlara göre (fenol gibi) daha kolay ayrılmaktadır (Viraraghavan ve Alfaro, 1998).

Karasu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, hazırlanan aktif killer farklı oranlarda 50 mL karasu örneklerine katılmış ve 4 saatlik deneme süresi sonucunda %81 T-Fenol ve %71 KOİ giderimleri elde edilmiştir (Al-Malah ve diğ, 2000).

Bir başka çalışmada, çöktürme, santrifüj ve filtrasyonla ön arıtımı yapılan karasuya aktif karbonla adsorpsiyon uygulanmıştır. Maksimum adsorplama kapasitesi 4 saatten az bir sürede elde edilmiş ve aktif karbon konsantrasyonu 24 g/L'de maksimum T-Fenol giderimi %94, organik madde giderimi %83 oranında sağlanmıştır (Azzam ve diğ, 2004).

Zeytin karasuyunu arıtmak için kireçle çöktürme ve aktif karbonla adsorpsiyon prosesleri araştırılmıştır. Kireçle çökeltme işlemiyle %71 T-Fenol, %39 KOİ, %88 BOİ giderme verimleri elde edilmiştir, ancak AKM değerinde artış gözlenmiştir. Kireçle çöktürme ve aktif karbon ile adsorpsiyon proseslerinde toplam organiklerin ve fenolik bileşenlerin maksimum giderimleri sırasıyla, %99 ve %80 oranlarında olmuştur (El-Shafey ve diğ, 2005).

2.5.1.4 Membran filtrasyon

Filtrasyon, büyüklüklerine bağlı olarak bir veya daha çok partikül boyutundaki bileşiklerin sıvılardan veya gazlardan ayrılması işlemidir. Membran prosesler ile bu uygulama daha da genişletilerek, çözünmüş maddelerin de sıvılardan ve gazlardan ayrılmasını mümkün hale getirilmiştir.

Membran proseslerin kullanımı, çok az yer ihtiyacı olması, modüler olarak kullanılabilmesi, çok yüksek konsantrasyonlarda uygulanabilmesi, taşınabilir olması, herhangi bir inşaat gerektirmemesi ve maliyetinin gün geçtikçe azalması bakımından avantajlı olurken; konsantrasyon faktörü, membran proseslerin kullanımını kısıtlamaktadır.

Yapılan çalışmalarda, daha çok ön arıtma sonrasında membran proseslerin kullanıldığı görülmektedir. Oktav-Akdemir ve Özer (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, karasuyun fiziksel ve kimyasal ön arıtımından sonra mikrofiltrasyon prosesi uygulanmıştır. Fiziksel ön arıtım ve mikrofiltrasyon ile KOİ %48, TOK %56, AKM %85, yağ ve gres %75 oranında giderilmiştir. Kimyasal ön arıtım ve mikrofiltrasyon ile atıksudan %98 AKM, %75 TOK, %74 KOİ ve %94 yağ-gres giderilmiştir. Bir başka çalışmada, filtrasyon deneylerinden önce ön arıtma olarak santrifüj denenmiş ve %90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Turano ve diğ., 2002). Paraskeva ve diğ. (2007) tarafından ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon ile ultrafiltrasyon ve ters ozmos prosesleri ardışık olarak uygulanmıştır. Ultrafiltrasyon prosesi sonucunda yüksek molekül ağırlıklı askıda katı maddeler ayrılmıştır. Karasudaki mevcut fenoller ise nanofiltrasyon ile %95 oranında giderilmiştir. Karasuyun arıtımında en yüksek verime ultrafiltrasyon ve ters ozmos ile ulaşılmıştır.

2.5.2 Biyolojik arıtma yöntemleri

Karasuyun içeriğindeki organik maddeler biyolojik olarak parçalanabilir olmakla birlikte, fenolik bileşenler inhibisyona neden olmaktadır (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006). Ancak biyoremediasyon çalışmalarında, başarılı sonuçlar elde edildiği görülmektedir (Olivieri ve diğ., 2012).

2.5.2.1 Aerobik arıtma

Aerobik prosesler, genelde atıksuda düşük konsantrasyonlarda bulunan çözünmüş ve kolloidal haldeki kirleticileri arıtmak için kullanılmaktadır. Aerobik proseslerin etkili işletilmesi ancak 1000 mg/L KOİ gibi düşük konsantrasyonlarda mümkün olabilmektedir. Bu nedenle zeytinyağı karasuyunun aerobik biyolojik arıtımı, yüksek KOİ ve T-Fenol içeriği nedeniyle uygun olmamaktadır. Karasuyun aerobik biyoremediasyonu ile ilgili çalışmalara bakıldığında bazı mikroorganizmalar tarafından fenollerin zararsız hale dönüşebildiği görülmektedir. Bazı aerobik bakteri ve funguslar fenollerini karbon ve enerji kaynağı olarak değerlendirip, belirli konsantrasyonlara kadar parçalayabilmektedir. Zeytinyağı karasuyunda gelişen mikroorganizmaların fenolik bileşiklerini metabolize etmeleri ya da metabolize edebilecekleri bileşiklere dönüştürmeleri gerekir. Fenolik bileşiklerin giderilmesinde lakkaz ve benzeri peroksidazların üretimi önemli rol oynamaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda tam olarak parçalanmayan (mineralize olmayan) polifenollerin,

bileşimin yapısına ve biyolojik reaksiyonun ilerleyişine bağlı olarak daha toksik yapıda ara ürünlere dönüşebildiği tespit edilmiştir (Gianfreda ve diğ, 2006; Olivieri ve diğ, 2006; Papazi ve Kotzabasis, 2008; Asses ve diğ, 2009).

Hamdi ve diğ. (1991) çalışmalarında *Geotrichum sp.*, *Aspergillus sp.* ve *Candida tropicallis* bakterilerinin karasuyun biyolojik ayrışmasına etkilerini ve karasuyun organik ve fenolik içeriğinin azaltılmasındaki etkisini inceleyen araştırmalar yürütmüştür. Yapılan araştırmalar sonucunda yüksek konsantrasyonlardaki organik yüklemenin aerobik koşullar altında mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon etkisi gösterdiği belirlenmiştir. Hafidi ve diğ. (2005) çalışmalarında farklı türler ile yürütülen aerobik biyolojik arıtılabilirlik deneylerinde KOİ ve polifenol gideriminin farklı verimlerde olmasında farklı bakteri türlerinin doğrudan etkili olduğunu ortaya koymuşlardır. Ham atıksuyun fizikokimyasal özellikleri incelendiğinde fenolik asit ve yağ asidi bileşiklerinin atıksudaki varlığı nedeniyle atıksu pH değerinin düşük (pH=4,8) olduğu saptanmıştır (Hafidi ve diğ, 2005). Arıtma sonrası aerobik reaktördeki mikrobiyal aktiviteler sonucu polifenoller ve benzeri birçok organik birleşimin biyolojik olarak ayrıştığı saptanmıştır. Arıtma sırasında, bu bileşiklerin konsantrasyonundaki azalma, mikroorganizmaların polifenol bileşiklerini karbon kaynağı olarak kullanabildiğini göstermektedir. Bir başka araştırmada (Beltran ve diğ, 2008) zeytinyağı karasuyunun aerobik arıtımında yüksek organik yükleme uygulanarak değişen KOİ beslemeleri ve değişen biyokütle konsantrasyonları ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan deneyler süresince substrat, biyokütle ve toplam polifenol bileşikleri konsantrasyonları gözlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu fenolik bileşiklerin mikrobiyal çoğalmada kullanılması ve fenatlara vb. bileşiklere dönüşü ile büyük oranda azaldığı belirlenmiş ve deneysel sonuçların modellenmesi ile başlangıç substrat konsantrasyonunun artmasıyla kinetik katsayıların değerlerinin azaldığı belirlenerek inhibisyonun etkisi belirlenmiştir. Asses ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada *Geotrichum candidum*'un karasudaki polifenol türevlerini biyolojik olarak parçalaması araştırılmıştır. Karasu dışında ekstra karbon kaynağı eklenmediğinde mikroorganizmanın inhibe olduğu gözlenmiştir. Bu durum polifenollerin parçalanarak, inhibe edici bir yapıya dönüşmesiyle açıklanmıştır. Benzer olarak Papazi ve Kotzabasis (2008) tarafından mikroalgler kullanılarak fenolik bileşiklerin biyolojik olarak parçalanabilirliği incelenmiştir. Reaksiyon sürecinde mikroalglerin

büyüme hızının inhibisyonla ilgili olarak yavaşladığı tespit edilmiştir. Biyolojik parçalanabilirliğin oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarına bağlı olduğunu ifade ederek, tam olarak parçalanmayan polifenollerin, bileşiğin yapısına ve biyolojik reaksiyonun ilerleyişine bağlı olarak daha toksik yapıda ara ürünlere dönüşebildiği tespit edilmiştir.

2.5.2.2 Anaerobik arıtma

Anaerobik prosesler, KOİ konsantrasyonu 1500 mg/L'den yüksek atıksuların arıtımında kullanılması, düşük miktarda atık çamur oluşması, proses sırasında açığa çıkan biyogazın kullanılabilmesi ve az yer işgal etmesi nedeniyle, karasuyun arıtımı için önerilen en önemli arıtma alternatifleri arasında yer almaktadır. Ancak anaerobik arıtma ile yapılmış olan çalışmalar, ham karasuyun yüksek toksisite, düşük biyolojik ayrışabilirlik ve reaktörlerin asidifikasyonu gibi birçok soruna neden olduğunu ortaya koymuştur (Azbar ve diğ., 2008b). Bu sebeple, zeytinyağı karasuyunda inhibe edici bileşiklerin giderilmesi amacıyla, fizikokimyasal ön arıtma yöntemleri araştırılmıştır. Filidei ve diğ. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, karasu pH ayarına ve filtrasyona tabi tutulduktan sonra anaerobik reaktöre beslenmiştir. Ön işlem olarak karasuya uygulanan filtrasyon işlemi ile organik maddenin % 60'ı giderilmiştir. Anaerobik arıtım ile kalan KOİ'nin %89'u giderilirken, fenolik bileşiklerin ise %20'si giderilmiştir.

Azbar ve diğ. (2008b), asit kraking prosesi ardından, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve $FeSO_4$ ile koagülasyon proseslerini uygulamıştır. Arıtma sonrasında karasuyun KOİ'sinin %25-50 oranlarda giderildiğini tespit edilmiştir. En yüksek renk ve KOİ giderimleri $Al_2(SO_4)_3$ ile koagülasyon sonunda gözlenmiştir. T-Fenol giderimindeki en yüksek verim ise $FeSO_4$ ile koagülasyon sonrası elde edilmiştir. Arıtma yöntemleri arasından $Al_2(SO_4)_3$ ile koagülasyon prosesinin, biyolojik arıtılabilirliğin iyileştirilmesi açısından en iyi sonucu verdiği görülmüştür.

Azbar ve diğ. (2008b) tarafından yapılan bir başka çalışmada, asit kraking ile ön arıtmadan sonra $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve $FeSO_4$ ile koagülasyon, Fenton, Foto-Fenton, ultraviyole (UV), ultrases (US), O_3 prosesleri tek başına denenmiş ve daha sonra bunların çeşitli kombinasyonları karasuya uygulanmıştır. Ardından ham ve arıtılmış karasu biyokimyasal metan potansiyeli denemelerine tabi tutulmuştur. Asit kraking ardından uygulanan $Al_2(SO_4)_3$ koagülasyonu ile %65 KOİ, %66 T-Fenol giderimi

elde edilmiştir. FeSO_4 koagülasyonu ile %40 KOİ gideriminin yanı sıra %53 T-Fenol giderimi sağlanmıştır. Fenton ve Foto-Fenton prosesleri ile %70'lere ulaşan KOİ giderimi ve %97'lere ulaşan renk giderimi elde edilmiştir. Diğer ileri oksidasyon prosesleri ile %30-50 KOİ ile %50-80 arasında T-Fenol giderimi tespit edilmiştir. KOİ ve T-Fenol giderimlerinin biyolojik parçalanabilirlik üzerine olumlu etkileri olduğu, ham karasudan daha yüksek biyogaz üretim değerleri elde edildiği gözlenmiştir.

Khoufi ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada karasuyun elektrokoagülasyon prosesi ile arıtdıktan sonra çöktürülmüş ve prosesin askıda katı madde, bulanıklık, fenolik maddeler ve biyotoksinite açısından verimi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar elektrokoagülasyondan sonra pH'nın 7,2'ye yükseldiğini ve çözünmüş KOİ'nin %34 kadar azaldığını göstermiştir. Ayrıca renk %75 oranda azalırken, basit monomerlerin %76 oranda azaldığı gözlenmiştir. Çalışmada, elektrokoagülasyonun katı madde ve bulanıklık giderim verimi sırasıyla %71 ve %75 olarak belirlenmiştir. Karasuya uygulanan elektrokoagülasyon-çöktürme yöntemi ile yüksek miktarda kalıcı polifenolik madde ve akut toksinite giderimi elde edilmiştir. Ham ve elektrokoagülasyon sonrası karasuyun anaerobik arıtımın veriminin arttığı gözlenmiştir.

2.5.3 İleri oksidasyon prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin ($\text{HO}^\bullet$) üretilmesi prensibine dayanmaktadır. Hidroksil radikali ($\text{HO}^\bullet$) ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltmaktadır. Ayrıca $\text{HO}^\bullet$ radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidandır (Loraine ve Glaze, 1999). İOP'de, oksidanın oksidasyon potansiyeli ve temas süresine bağlı olarak tam mineralizasyon gerçekleşmektedir. Su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon kullanılmasının amacı istenmeyen kimyasal maddelerin zararsız hale dönüştürülmesidir. Kimyasal oksidasyon ile inorganik maddeler ve organik maddeler (fenoller, aminler, hümik asitler, ve diğer renk, tat ve koku oluşturan, toksik bileşikler) arıtılabilmektedir. O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, VUV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon ($\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$, US/O_3 vb.), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan prosesler

olduğu bilinmektedir (Legrini ve diğ, 1993; Zhou ve diğ, 2002; Gogate ve Pandit, 2004a; Gogate ve Pandit, 2004b; Yonar, 2005).

İOP'nin farklı moleküler yapıdaki organik ve inorganik kirleticileri kısa sürede giderebilmesinin yanı sıra oksidanın seçici olmaması; pH, sıcaklık ve reaksiyon süresinin optimizasyonun/kontrolünün gerekliliği; türbidite, klorür ve alkaliniteden olumsuz yönde etkilenmesi ve yüksek işletim maliyeti (yüksek elektrik enerjisi tüketimi) İOP'lerinin dezavantajları olarak sayılabilmektedir.

İleri oksidasyon proseslerinden, bu çalışmada konu alınan Fenton ve elektrokoagülasyon prosesleri daha detaylı olarak aşağıda anlatılmaktadır.

2.5.3.1 Fenton, Foto-Fenton prosesi

Fenton prosesi, katalizör olarak Fe(II) veya Fe(III) iyonlarının kullanılması ile asidik koşullarda (pH=2-5) H₂O₂'in HO• radikali oluşturan redoks reaksiyonuna dayanmaktadır (Walling, 1975). Atıksuya demir ve hidrojen peroksit ilavesinden sonra, hidroksit radikalleri oluşturmak üzere reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerle gösterilmiştir (Pignatello, 1992; Walling, 1975).



Fenton reaksiyonu elektron alış verişine dayanan bir redoks tepkimesidir. Etkinliği ise meydana geldiği ortamda radikallerin oluşmasıyla ortaya çıkmaktadır. Çok aktif yapılara sahip olan kimyasal radikaller, çok hızlı reaksiyon vermektedir. Proses sırasında, hidroksil radikalleri ve organik bileşikler arasında gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki denklemde gösterilmiştir (Pignatello, 1992; Walling, 1975).



UV ışınları ile gerçekleştirilen fotokimyasal oksidasyon işlemlerinde HO• radikalının üretilmesi için belirli dalga boyları kullanılmaktadır. UV radyasyon cihazı olarak genellikle civa lambaları kullanılmaktadır. UV kullanımında önemli olan sadece lambanın gücü değil, aynı zamanda işleme tabi tutulan maddenin konsantrasyonu ve kaynağa uzaklığıdır. Organik maddelere UV ışığı aracılığıyla yapılan hidroksil radikali bombardımanı ile organik maddelerin yükseltgenmesi sağlanmaktadır. Foto-

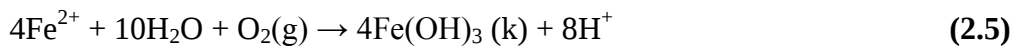
Fenton prosesi, Fenton reaktanına göre daha az demir(II) kaynağına ihtiyaç duymaktadır.

Kiril Mert ve diğ. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, fizikokimyasal ön arıtmadan geçmiş karasuyun Fenton ve Fenton benzeri prosesler ile artımı ve arıtmanın aktif çamur inhibisyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Fenton ve Fenton-benzeri yöntemler ile arıtılmış karasuda %80 üzerinde KOİ, %85 üzerinde T-Fenol bileşiklerinin giderimi gözlenmiştir. Arıtılmış ve ham karasu karşılaştırıldığında, arıtmanın inhibisyon etkisini önemli ölçüde azalttığı görülmüştür. Lucas ve Peres (2009) tarafından yapılan bir çalışmada pH=3,5 değerinde, $H_2O_2/Fe^{2+}=5$ molar oranında, %70 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Doğruel ve diğ. (2009) ise, Fenton oksidasyonu ile pH=3,0-4,6'da, %46-63 T-Fenol, %40-50 KOİ giderme verimi sağlamışlardır. Lucas ve Peres (2009) ise, Fenton prosesi ile pH=3,5 ve $H_2O_2/Fe^{2+}=15$ molar oranında %97 KOİ giderimi, Fenton sonrası kireçle nötralizasyon işlemi sonucunda da, %99 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir.

2.5.3.2 Elektrokoagülasyon prosesi

Elektrokoagülasyon, oldukça basit ve etkili bir elektrokimyasal arıtma yöntemidir. Tıpkı koagülasyon-flokülasyon prosesi gibi kolloidal maddelerin, süspansiyonların ve emülsiyonların stabilitesinin şarj nötralizasyonu yolu ile giderilmesi prensibine dayanmaktadır (Koparal ve Öğütveren, 2002). Koagülan tuzları yerine demir, çelik ve alüminyum gibi kurban elektrot malzemeleri kullanılmaktadır. Başka bir deyişle, koagülan, elektroliz sırasında anotta oluşturulmaktadır. Bunu, örneğin demir(II) iyonlarının hidrolizi ve havada demir(III)'e oksidasyonu izlemektedir (Rajkumar ve Palanivel, 2004);

Anot reaksiyonu (demir ve çelik elektrot malzemesi için):



Katotta ise flotasyonu sağlayan hidrojen gazı açığa çıkmaktadır;



Demir elektrot kullanıldığında Fe^{3+} iyonları ortamın pH'ına bağlı olarak $Fe(OH)_3$ monomerik hidrokompleks türleri ve $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$

ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ gibi polimerik hidroksi kompleksleri oluşmaktadır (Mollah ve diğ, 2004).

Karasuyun elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, KOİ giderme veriminin reaksiyon süresinin artışı ile arttığı, 30 dakikalık sürede verimin % 51'e ulaşıldığı görülmüştür. Kullanılan alüminyum ve demir elektrotlar için en uygun pH değeri 6,0 olarak belirlenmiş ve KOİ gideriminde demir elektrodun alüminyum elektroda göre bir miktar daha iyi verim sağladığı tespit edilmiştir. Proses süresinin artması ise renk gideriminin arttığı, ancak 10 dakikalık reaksiyon süresinden sonra renk gideriminin her iki elektrot için % 95 seviyesinde kaldığı ve zamanla AKM giderme veriminin arttığı gözlenmiştir (İnan ve diğ, 2002).

Tezcan Ün ve diğ. (2008) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, KOİ giderme verimini arttırmak için oksidan olarak H_2O_2 ve koagülant olarak polialüminyum klorid kullanılmıştır. Araştırma sonunda %62-86 oranda KOİ ve %100 oranda yağ-gres giderimi gözlenmiştir. Karasuyun alüminyum ve demir elektrotları kullanılarak elektrokoagülasyon tekniği ile arıtıldığı bir diğer çalışmada, demir elektrodu kullanıldığında lignin, T-Fenol, KOİ ve rengin sırasıyla %55, %80, %65 ve %80 oranlarında; alüminyum elektrodu kullanıldığında ise, %49, %70, %35 ve %90 oranlarında giderildiği tespit edilmiştir (Uğurlu ve diğ, 2006). Başka bir çalışmada alüminyum elektrotlar ile %76 KOİ, %91 T-Fenol ve %95 renk giderimi sağlanmıştır (Adhoum ve Monser, 2004).

2.6 Fraksiyonlama Çalışmaları

Atıksuyun yapısını inceleyen çalışmalar değerlendirildiğinde, daha çok partiküler boyut dağılımının konu alındığı görülmektedir. Bunun dışında birkaç çalışmada yapısal değişiklik (hidrofilik hidrofobik ayırım, polarite ve yük dağılımı gibi ayırma işlemleri) incelenmiştir. Mevcut çalışma ile paralellik gösterecek ve ışık tutabilecek çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

2.6.1 Boyutsal fraksiyonlama

Literatürdeki dane boyut dağılımı (DBD) üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, DBD ile atıksuyun partikül, kolloid ve çözünmüş fraksiyonlarının belirlenmiş olmasının sadece kapsamlı bir karakterizasyon bilgisi vermeyip, aynı zamanda fizikokimyasal ve biyolojik arıtma proseslerinin dönüşüm mekanizması hakkında da bilgi verdiği tespit edilmiştir (Dogruel ve diğ., 2006; Dülekürgen ve diğ., 2007, Karahan ve diğ., 2008). Sanchis ve diğ. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada mezbaha atıksularının arıtımında alümin koagülant olarak kullanıldığı koagülasyon-flokülasyon prosesinde, arıtmadan önce ve sonra partikül sayısı ve DBD parametreleri dikkate alınarak arıtma verimi belirlenmiştir. Diğer bir çalışmada, koagülasyon prosesinin kullanıldığı bir ön arıtmada, en iyi işletim koşullarının elde edilmesi için koagülant tipi, dozu, karıştırma hızı ve temas süresi belirlenirken TAKM ve DBD kriterleri kullanılmıştır; bu iki parametre karşılaştırıldığında DBD'nin işletim ve dizayn şartlarını belirlemede çok etkin olduğu ifade edilmiştir (Chavez ve diğ., 2006). Xue ve diğ. (2009), yaptıkları bir çalışmada, kimyasal ön arıtmadan geçen evsel atıksu örneğinde DBD'nı incelemiş, farklı kirleticilerin giderim verimleri ile bu kirleticilerin partikül boyutlarına göre dağılımı arasında ilişki olduğunu açıklamıştır. Neis ve Tiehm (1997), birincil ve ikincil arıtım basamaklarından çıkan farklı atıksuların DBD'nı ve kirletici dağılımını incelemiş, her atıksu örneğinin DBD'na bağlı olarak partiküler formda KOİ ve fosfor içerikleri olduğu tespit edilmiştir. Karasu ile yapılan farklı bir çalışmada organik karbon bazlı DBD incelenmiştir. Koagülasyon-flokülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton oksidasyonu ile arıtım öncesi ve sonrası DBD ve KOİ arasındaki ilişki incelenmiştir (Ölmez-Hancı ve diğ., 2008). Farklı tipte atıksularla olmak üzere literatürde yapılan boyutsal fraksiyonlama çalışmaları Çizelge 2.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.3 : Farklı tipte atıksuların boyutsal fraksiyonlanması üzerine yapılan çalışmalar.

Atıksu Karakteri	Çalışmanın Amacı	Kullanılan Materyal ve Yöntem	Elde Edilen Bulgular	Kaynak
Yüzeysel sular	Yüzeysel sularda doğal organik maddenin arıtmadan önce ve sonra DBD'nin değerlendirilmesi	Kullanılan Arıtma Yöntemi: Konvansiyonel Arıtma Sistemi, Adsorpsiyon (Aktif Karbon), Filtrasyon, Ozonlama prosesleri ve kombinasyonları Dane Boyut Dağılımı: Yüksek Performans Boyut Eksklüzyon Kromatografi (HPSEC) İncelenen Parametreler: TOK ve KOİ	Konvansiyonel arıtma prosesleri ile diğer prosesler karşılaştırılmış, diğer proseslerle arıtılan organik yapıda bütün hümitik fraksiyonların giderildiği görülmüştür. Hümitik fraksiyonların KOİ ve TOK ile korelasyon içinde olduğu tespit edilmiştir.	Nissinen ve diğ. (2001)
Yüzeysel sular (İçme suyu amaçlı kullanılan)	Dezenfeksiyon yan ürünü oluşmasında çözünmüş organik maddenin reaktivitesinin değerlendirilmesi	Adsorpsiyon: XAD-8 adsorpsiyon reçinesi Dane Boyut Dağılımı: UF - 5, 3 ve 1 kDa por çaplı filtreler İncelenen Parametreler: SUVA ₂₅₄ , THM, TOK, AA ₉ , Bromin	Dezenfeksiyon yan ürünü oluşumu ve ÇOM moleküler boyut dağılımı arasında korelasyon bulunamamıştır ÇOM'nin hidrofilik fraksiyonlarının, en reaktif bileşikler olduğu bulunmuştur.	Kitis ve diğ. (2002)
Mezbaha atıksuyu	Koagülasyon – Flokülasyon Prosesi öncesi ve sonrasında DBD'nin değerlendirilmesi	Kullanılan Arıtma Yöntemi: Al ₂ (SO ₄) ₃ ve yardımcı koagülantlarla koagülasyon-flokülasyon Dane Boyut Dağılımı: MF, UF (0,5-10 µm) İncelenen Parametreler: Partikül sayısı	DBD analizinin, koagülasyon-flokülasyon prosesini değerlendirilmesinde uygun bir kriter olduğu tespit edilmiştir.	Sanchiz ve diğ. (2003)

Çizelge 2.3 (devam): Farklı tipte atıksuların boyutsal fraksiyonlanması üzerine yapılan çalışmalar.

Atıksu Karakteri	Çalışmanın Amacı	Kullanılan Materyal ve Yöntem	Elde Edilen Bulgular	Kaynak
Evsel, endüstriyel ve tarımsal amaçlı kullanılan atıksu	DBD’na göre içerdikleri organik maddenin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi; atıksu arıtma tesisi planlamalarında uygun dizayn ve işletme şartlarının tespit edilmesi	DBD Analizi: MF, UF (160 nm-2nm) İncelenen Parametreler: KOİ, protein, karbonhidrat ve yağ-gres	DBD’nın dizayn ve işletme parametrelerini belirlenmesinde önemli bir kriter olduğu tespit edilmiştir.	Sophonsiri ve diğ. (2004)
Evsel atıksu ve tekstil atıksuyu	Evsel ve tekstil atıksuyu örneklerinde fiziksel ayırım ve biyodegradasyon arasında ilişki kurulması	Dane Boyut Dağılımı: MF, UF (1600nm-2nm) Değerlendirme: KOİ, renk profili, oksijen tüketim hızı	Farklı boyut dağılımlarında, KOİ fraksiyonları her 2 atıksu için farklı sonuçlar vermiş (evsel atıksuda sadece küçük bir kısım çözünmüş formda kalırken; tekstil atıksuyunda çok daha fazla çözünmüş formda dağıldığı görülmüştür).	Dülekürgen ve diğ. (2006)
Sulama suyu (arıtılmış evsel atıksu)	Evsel atıksuyu sulama amaçlı kullanmak üzere koagülasyon-flokülasyon prosesinin DBD ile değerlendirilmesi (AKM parametresi dikkate alınarak)	Kullanılan Arıtma Yöntemi: $Al_2(SO_4)_3$ ile koagülasyon-flokülasyon DBD Analizi: Kültür sayacı (elektriksel rezonans bölgesinin değişimine göre; 0,5-60 μm) İncelenen Parametreler: AKM, elektriksel rezonans bölgesi	DBD’nın işletme parametrelerini değerlendirmede uygun bir kriter olduğu tespit edilmiştir.	Chavez ve diğ. (2006)

Çizelge 2.3 (devam): Farklı tipte atıksuların boyutsal fraksiyonlanması üzerine yapılan çalışmalar.

Atıksu Karakteri	Çalışmanın Amacı	Kullanılan Materyal ve Yöntem	Elde Edilen Bulgular	Kaynak
Katı atık sızıntı suyu (bekletilmiş)	O ₃ ve O ₃ /H ₂ O ₂ proseslerine tabi tutulmuş sızıntı suyunun DBD'nin değerlendirilmesi	Kullanılan Arıtma Yöntemi: O ₃ ve O ₃ /H ₂ O ₂ prosesleri Dane Boyut Dağılımı: MF, UF (0,8 µm-1000 Da) İncelenen Parametreler: BOİ ₅ , KOİ, renk, metal	Ham Atıksuda Metaller: 0,45 µm -10.000 Da KOİ, BOİ ₅ : <10.000 Da Renk: > 1.000 Da Oksidasyon prosesinin KOİ ve renk giderimini arttırdığı, büyük molekülleri azalttığı gözlenmiştir. Ancak BOİ ₅ parametresi ile korelasyon kurulamamıştır.	Wang ve diğ. (2006)
Evsel atıksu	Evsel atıksu arıtma prosesleri öncesi ve sonrası DBD'nin değerlendirilmesi	Kullanılan Arıtma Yöntemi: Kimyasal (flokülasyon, kimyasal ön arıtım ve ön çöktürme prosesleri) ve Biyolojik Dane Boyut Dağılımı Analizi: Lazer Difraksiyon Cihazı (0,4-2000 µm) İncelenen Parametreler: KOİ, AKM, TP, NH ₄ ⁺ -N, ağır metal	Özellikle kimyasal-biyolojik arıtma sonrasında küçük partiküllerin daha kolay olarak toplanıp, flokleştiği tespit edilmiştir.	Zhang ve diğ. (2007)

Çizelge 2.3 (devam): Farklı tipte atıksuların boyutsal fraksiyonlanması üzerine yapılan çalışmalar.

Atıksu Karakteri	Çalışmanın Amacı	Kullanılan Materyal ve Yöntem	Elde Edilen Bulgular	Kaynak
Tekstil atıksuyu	Tekstil atıksuyunun kimyasal ve biyolojik arıtma öncesi ve sonrası DBD'na göre KOİ ve renk profilinin değerlendirilmesi	Kullanılan Arıtma Yöntemi: Kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon), Biyolojik arıtma (aktif çamur Sistemi) DBD Analizi: MF, UF (1600 nm-2 nm) İncelenen Parametreler: KOİ, renk	KOİ gideriminde, kimyasal arıtımın daha çok partiküler formda etkili olduğu, biyolojik arıtmanın ise hem partiküler hem çözünmüş formda etkili olduğu bulunmuştur. Renk gideriminde kimyasal arıtmanın, biyolojik arıtmaya göre daha etkin olduğu tespit edilmiştir.	Dülekürgen ve diğ. (2007)
Zeytinyağı karasuyu	Karasuyun UF, NF ve TO Sistemleri ile arıtımı ve fraksiyonlanması	Kullanılan Arıtma Yöntemi: Ultrafiltrasyon, Nanofiltrasyon ve Ters Ozmos Sistemleri İncelenen Parametreler: KOİ, TOK, T-Fenol, AKM, iyonlar, metaller, şeker	Ultrafiltrasyon Prosesi: Yüksek molekül ağırlıklı (AKM) maddelerin giderilmesinde Nanofiltrasyon: Fenollerin giderilmesinde etkin olmuştur.	Pareskava ve diğ. (2007)
Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretim Endüstrisi Atıksuyu	Biyolojik arıtmanın, DBD üzerindeki etkisinin araştırılması	Kullanılan Arıtma Prosesi: Aktif çamur sistemi Dane Boyut Dağılımı: MF - 8, 3, 0,45 ve 0,22 µm por çaplı, UF - 100, 50, 30, 3 kDa por çaplı filtreler İncelenen Parametreler: KOİ, BOİ ₇ , TOK, TP, Zeta potansiyeli, bulanıklık, iletkenlik	Çözünmüş organik bileşiklerin DBD ile KOİ, BOİ ve TP parametreleri arasında ilişki kurulmuştur.	Leiviska ve diğ. (2008)

Çizelge 2.3 (devam): Farklı tipte atıksuların boyutsal fraksiyonlanması üzerine yapılan çalışmalar.

Atıksu Karakteri	Çalışmanın Amacı	Kullanılan Materyal ve Yöntem	Elde Edilen Bulgular	Kaynak
Düzenli depolama tesisinden kaynaklanan katı atık sızıntı suyu	Katı atık sızıntı suyunun degradasyonunun incelenmesi (geri devredildiğinde ve depolanmadan önce mekanik-biyolojik ön arıtmadan geçirildiğinde)	Kullanılan Arıtma Prosesi: geri devretme ve mekanik-biyolojik ön arıtım Adsorpsiyon: DAX-8, XAD-4 reçineleri Dane Boyut Dağılımı: UF - 30, 3 ve 1 kDa por çaplı filtreler İncelenen Parametreler: KOİ, TOK, BOİ ₅ , SUVA	Organik maddenin yapısal ve boyutsal fraksiyonu ile hümfikasyon hızına göre atık degradasyonu belirlenmiştir.	Berthe ve diğ. (2008)
Deri endüstrisi atıksuları	Deri endüstrisi atıksuyunun fiziksel ayrımı ve biyodegradasyonu arasında ilişki kurulması	Dane Boyut Dağılımı: MF, UF (1600 nm-2 nm) Değerlendirme: KOİ fraksiyonları, oksijen tüketim hızı (ASM3 Modelle desteklenerek çalışılmıştır)	Toplam KOİ'nin %60'ı partiküler formda; %25'i çözünmüş formda olarak bulunmuştur. Kalan %15 kolloidal aralıkta dağılmıştır.	Karahan ve diğ. (2008)
Zeytinyağı karasuyu	Fenton oksidasyonunun, karasuyun boyutsal dağılımına olan etkisinin incelenmesi	Kullanılan Arıtma Prosesi: Fenton oksidasyonu Dane Boyut Dağılımı: Filtrasyon - 450 nm ve 220 nm por çaplı, UF - 100, 50, 30, 3, 1 kDa por çaplı filtreler İncelenen Parametreler: KOİ, TOK, T-Fenol, AOA	DBD'nın arıtmanın verimini değerlendirmek üzere önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir. DBD'na göre yapılan KOİ fraksiyonlamasında, bileşiklerin daha çok çözünmüş (%49) ve partiküler (%20) formda olduğu, kalanın kolloidal ve superkolloidal bölge aralığında kaldığı tespit edilmiş,	Doğruel ve diğ. (2009)

Çizelge 2.3 (devam): Farklı tipte atıksuların boyutsal fraksiyonlanması üzerine yapılan çalışmalar.

Atıksu Karakteri	Çalışmanın Amacı	Kullanılan Materyal ve Yöntem	Elde Edilen Bulgular	Kaynak
Zeytinyağı karasuyu	Farklı ön arıtma proseslerinden geçen karasuda, kritik akının değerlendirilmesi	Ön Arıtma: Koagülasyon, Aerobik Arıtma, Fotokatalitik Oksidasyon Dane Boyut Dağılımı: MF, UF, NF, TO (0,8 nm-6,5µm)	Farklı arıtma proseslerinin, DBD'nı farklı şekilde etkilediği tespit edilmiştir.	Stoller ve Bravi (2010)
Zeytinyağı karasuyu	Karasudaki polifenollerin UF, NF ve TO Sistemleri ile geri kazanılması	Kullanılan Geri Kazanma Yöntemi: UF, NF ve TO İncelenen Parametreler: TOK, Polifenoller, AKM, şeker	Polifenollerin geri kazanımında etkin sonuç alınmıştır.	Garcia-Castello ve diğ. (2010)
Zeytinyağı karasuyu	Karasuyun NF ve TO sistemleri ile arıtımı	Kullanılan Arıtma Yöntemi: UF, NF, TO İncelenen Parametreler: KOİ	Membran proseslerin karasuyun arıtımında etkin olduğu tespit edilmiştir.	Coşkun ve diğ. (2010)
Zeytinyağı karasuyu	UF prosesi ile karasuyun arıtılması ve polifenollerin geri kazanılması	Kullanılan Arıtma- Geri Kazanma Yöntemi: UF - 4, 5 ve 10 kDa İncelenen Parametreler: T-Fenol, AOA, TOK	Nanofiltrasyon membranlarının spesifik fenol sınıflarını ayırmada etkin olduğu tespit edilmiştir.	Cassona ve diğ. (2011)

AOA: Antioksidan aktivitesi

2.6.2 Yapısal fraksiyonlama

Yapısal fraksiyonlama ile ilgili literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, daha çok, içme suyu amaçlı kullanılan yüzey suyu örneklerinin konu alındığı gözlenmiştir. Reçineler kullanılarak yapılan fraksiyonlama çalışmaları Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Marhaba ve diğ. (2003), tarafından yapılan çalışmada, iki farklı yüzey suyu numunesi ve arıtılmış atıksu numunesi (konvansiyonel arıtma sonrası) altı ayrı fraksiyona (hidrofobik, asit, baz, nötral ve hidrofilik asit, baz, nötral) ayrılmıştır. Hidrofilik asit fraksiyonunun diğerleri içerisinde baskın olduğu, hidrofilik asit, nötral ve hidrofobik asit fraksiyonun arıtma tesisinde %65 oranında arıtılarak en iyi giderilen fraksiyonlar olduğu belirtilmiştir. Çalışmada XAD-8 adsorpsiyon reçinesi ile AG-MP-50 ve WA-10 olmak üzere katyonik ve anyonik reçineler kullanılmıştır. Panyapinyopal ve diğ. (2005) tarafından XAD-8, AG-MP-50 ve WA-10 kullanarak yüzey suyu örneğini fraksiyonlarına ayrılmıştır. Fraksiyonlar yoğunluktan daha az yoğunluğa doğru sıralandığında; hidrofilik nötral > hidrofobik asit > hidrofilik asit > hidrofobik nötral > hidrofilik baz > hidrofobik baz olarak izlenmiştir.

Kanokkantung ve diğ. (2006), XAD-8, AG-MP-50 ve WA-10 reçineleri kullanılarak yüzey suyu örneği altı fraksiyona ayrılmıştır. Hua ve Rechow (2007), çalışmalarında XAD reçinelerini ve ultrafiltrasyon membranları kullanarak sularda bulunan organik maddeleri fraksiyonlarına ayırmıştır. Deneyler klorlama sonucu, yüksek moleküler ağırlıklı ve hidrofobik karakterdeki organiklerin (>0,5 kDa) düşük moleküler ağırlıklı (<0,5 kDa) ve hidrofilik karakterdeki organiklere göre daha yüksek oranda toplam organik halojen oluşturduğunu göstermiştir. Song ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada üç yüzeysel su kaynağından ters ozmos ile çözünmüş organik madde izole edilmiş ve reçine kullanılarak fraksiyonlanmıştır. Çözünmüş organik maddenin kütle dengesi kurularak ters ozmos prosesinin etkinliği incelenmiştir.

Farklı tipte su matrislerinde gerçekleştirilen yapısal fraksiyonlama çalışmaları Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Farklı tip su matrislerinde yapısal fraksiyonlama çalışmaları.

Atıksu Karakteri	Çalışmanın Amacı	Kullanılan Materyal ve Yöntem	Elde Edilen Bulgular	Kaynak
Evsel Atıksu Arıtma Tesisi Çıkış Suyu	Evsel atıksuyun biyolojik olarak arıtılmasından önce ve sonra organik madde içeriğinin fraksiyonlanması	Kullanılan Arıtma Yöntemi: Aktif Çamur Sistemi Adsorpsiyon: DAX-8, AGMP-50 ve A-21 adsorpsiyon reçineleri İncelenen Parametreler: KOİ, TOK, TKN	Biyolojik arıtmada inert organik maddelerin belirlenmesinde bu fraksiyonlama metodunun etkin olduğu tespit edilmiştir.	Namour ve diğ. (1998)
Yüzeysel Su ve Atıksu Arıtma Tesisi Çıkış Suyu	Yüzeysel su ve atıksu örneklerinde organik yapının karakterizasyon ve fraksiyonlarının karşılaştırılması	Kullanılan Arıtma Yöntemi: Ters Ozmos Sistemi (Ters Ozmos Sistemi ile arıtılmış numunelerle çalışılmış), Adsorpsiyon: DAX-8 reçinesi İyon Değişimi: 50WX8 (katyon değiştirici) İncelenen Parametreler: Elemental, E4/E6 oranı ve NMR analizleri	Hümkik asit, fulvik asit ve hidrofilik fraksiyonlar XAD-8 ve 50WX8 reçineleri ile etkin olarak izole edilebilmiştir.	Ma ve diğ. (2001)
Evsel Atıksu Arıtma Tesisi Çıkış Suyu	Evsel atıksu arıtma tesisi çıkış sularındaki çözünmüş organik maddenin karakterizasyonu	Kullanılan Arıtma Prosesi: Koagülasyon, Ultrafiltrasyon, Aktif karbon adsorpsiyonu, ozonlama (Farklı proseslerde arıtma yapılan tesislerden alınan örneklerle çalışılmıştır) Adsorpsiyon : XAD-8 adsorpsiyon reçinesi İyon Değişimi: AG-MP 50 katyonik reçine AG-MP 1 anyonik reçine Dane Boyut dağılımı: Jel-filtrasyon kromatografisi İncelenen Parametreler :TOK ve UV absorbans	Farklı arıtma tesisi çıkış suları incelenerek arıtılmış atıksuların benzer olarak çok daha küçük por çaplı ve hidrofilik yapıya dönüştükleri tespit edilmiştir. Farklı arıtma çıkışlarının hepsinde UV:TOK oranı benzer şekilde Akuatik Hümkik Madde>Toplam Çözünmüş Organik Madde>Hidrofilik asit dağılımı göstermiştir.	Imai ve diğ. (2002)

Çizelge 2.4 (devam): Farklı tip su matrislerinde yapısal fraksiyonlama çalışmaları.

Atıksu Karakteri	Çalışmanın Amacı	Kullanılan Materyal ve Yöntem	Elde Edilen Bulgular	Kaynak
İçme Suyu Amaçlı Kullanılan Yüzeysel Su	Dezenfeksiyon yan ürünü oluşmasında çözünmüş organik maddenin reaktivitesinin değerlendirilmesi	Adsorpsiyon : XAD-8, adsorpsiyon reçinesi Dane Boyut Dağılımı: UF - 5, 3 ve 1 kDa por çaplı filtreler İncelenen Parametreler: SUVA ₂₅₄ , THM, TOK, AA ₉ , Bromin	Dezenfeksiyon yan ürünü oluşumu ve ÇOM moleküler boyut dağılımı arasında korelasyon bulunamamıştır. ÇOM'nin hidrofilik fraksiyonlarının, en reaktif bileşikler olduğu bulunmuştur.	Kitis ve diğ. (2002)
İçme Suyu Arıtma Tesisinde Arıtılmış Yüzeysel Su	Yüzeysel sularda çözünmüş organik maddenin (ÇOM) fraksiyonlanması	Kullanılan Arıtma Yöntemi: Koagülasyon-Sedimentasyon-Filtrasyon, Klorlama veya Ozonlama Adsorpsiyon: DAX-8 adsorpsiyon reçinesi İyon Değişimi: AG-MP-50 katyonik reçine WA-10 anyonik reçine	Önerilen fraksiyonlama prosedürünün çok düşük ÇOM (<5mg:C/L) varlığında bile kullanılabildiği ve benzer şekilde başka örneklerle de uygulanabileceği tespit edilmiştir.	Marhaba ve diğ. (2003)
Katı Atık Sızıntı Suyu	Katı atık sızıntı suyu içeriğindeki organik yapının boyutsal ve yapısal olarak fraksiyonlanması	Adsorpsiyon: XAD-8 ve XAD-4 reçineleri Dane Boyut Dağılımı: UF-100, 10, 8, 3,5, 2,5 ve 1 kDa İncelenen Parametreler: KOİ, BOİ ₅ , TP, NH ₄ ⁺ -N ve iletkenlik	XAD reçineleri ile sızıntı suyu hümkik asit, fulvik asit, hidrofobik bileşikler ve hidrofilik asitlere fraksiyonlanmıştır. Fulvik asitin en baskın oranda olduğu (%64) tespit edilmiştir. Moleküler boyut dağılımında ise organik yapının en çok 1 kDa'dan küçük (%45) ve 1-3,5 kDa arasında (%43) olduğu bulunmuştur.	Xu ve diğ. (2006)

Çizelge 2.4 (devam): Farklı tip su matrislerinde yapısal fraksiyonlama çalışmaları.

Atıksu Karakteri	Çalışmanın Amacı	Kullanılan Materyal ve Yöntem	Elde Edilen Bulgular	Kaynak
İçme suyu arıtma tesisi çıkış suyu	Dezenfeksiyon prosesinin organik yapı üzerindeki etkisinin incelenmesi	Kullanılan Arıtma Yöntemi: Klorlama, Ozonlama Adsorpsiyon: DAX-8 ve XAD-4 İncelenen Parametreler: TOK, UV ₂₅₄ , THMFP ve HAAFP, Aktivasyon Enerjisi	Klorlama sonucunda hidrofilik yapıya dönüşte artış olduğu ve değerlerin sıcaklığa (aktivasyon enerjisine) göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir.	Velasco ve diğ. (2007)
Düzenli Depolama Tesisinden Kaynaklanan Katı Atık Sızıntı Suyu	Katı atık sızıntı suyunun degradasyonunun incelenmesi (geri devredildiğinde ve depolanmadan önce mekanik-biyolojik ön arıtmadan geçirildiğinde)	Kullanılan Arıtma Prosesi: geri devretme ve mekanik-biyolojik ön arıtım Adsorpsiyon: DAX-8, XAD-4 adsorpsiyon reçineleri Dane Boyut Dağılımı : UF - 30, 3 ve 1 kDa por çaplı filtreler İncelenen Parametreler: KOİ, TOK, BOİ ₅ , SUVA	Organik maddenin yapısal ve boyutsal fraksiyonu ile hümfikasyon hızına göre atık degradasyonu belirlenmiştir.	Berthe ve diğ. (2008)
Evsel Atıksu Arıtma Tesisi Çıkış Suyu	Biyolojik olarak arıtılmış evsel atıksuya Ozon ve UV/Ozon prosesleri uygulandığında organik yapının değişiminin incelenmesi	Kullanılan Arıtma Yöntemi : Aktif Çamur Sistemi (biyolojik olarak arıtılmış numunelerle çalışılmış), Ozon ve UV/Ozon Adsorpsiyon: XAD-8, XAD-4 adsorpsiyon reçineleri İncelenen Parametreler: TOK, UV absorbansı	Ozonun aromatik-hidrofobik, transfilik ve hidrofilik yapılarla reaksiyona girdiği; UV varlığında ise hidrofobik-asit; asit olmayan-hidrofobik, transfilik ve hidrofiliklerle reaksiyona girdiği görülmüştür. .	Gong ve diğ. (2008)
Yüzeysel Su ve Katı Atık Sızıntı Suyu	Biyolojik olarak parçalanabilen organik bileşikler ile XAD fraksiyonu arasında ilişki kurulması	Adsorpsiyon: DAX-8, XAD-4 adsorpsiyon reçineleri Dane Boyut Dağılımı: UF-30 kDa, 3 kDa ve 0.5kDa İncelenen Parametreler: SUVA ₂₅₄ , BTOK, AOK	XAD fraksiyonlamasının, biyodegradasyonu ile ilişkisi net olarak tespit edilememiştir.	Labanowaki ve Feuillede (2009)

Çizelge 2.4 (devam): Farklı tip su matrislerinde yapısal fraksiyonlama çalışmaları.

Atıksu Karakteri	Çalışmanın Amacı	Kullanılan Materyal ve Yöntem	Elde Edilen Bulgular	Kaynak
Katı Atık Sızıntı Suyu	Katı atık sızıntı suyunun arıtımında koagülasyon ve elektrokoagülasyon proseslerinin veriminin, organik içeriğindeki boyut ve yapı değişikliğini dikkate alarak değerlendirilmesi	Kullanılan Arıtma Yöntemi: Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon Adsorpsiyon: DAX-8 ve XAD-4 reçineleri Dane Boyut Dağılımı: UF-0,5, 3 ve 30 kDa İncelenen Parametreler: TOK, KOİ, UV ₂₅₄ , anyon-kasyon konsantrasyonları	Her iki proses için de kalıcı organik maddenin aynı miktarda olduğu bulunmuştur. Ancak elektrokoagülasyon prosesi ile organik yapının değiştiği gözlenmiştir. Proses ile biyolojik olarak daha zor parçalanabilen küçük hidrofilik yapılar olduğu görülmüştür.	Labonowski ve diğ. (2010)
Zeytinyağı Karasuyu	Karasudaki düşük moleküler ağırlıklı fenollerin geri kazanılması	Adsorpsiyon: XAD-4, XAD-7, XAD-16, IRA 96 ve ENV ⁺ adsorpsiyon reçineleri	En yüksek fenol adsorpsiyonunun %76 oranlarında gerçekleştiği (IRA 96 ile); bileşiğin polaritesine göre adsorpsiyonun değiştiği tespit edilmiştir	Ferri ve diğ. (2011)
Yüzeysel Su ve Katı Atık Sızıntı Suyu	Organik maddeden XAD reçineleri ile izole edilen hidrofilik yapıların incelenmesi	Adsorpsiyon: DAX-8 adsorpsiyon reçinesi İncelenen Parametreler: TOK, UV absorban, floresans spektroskopisi	Hidrofilik bileşiklerin izole edilmesinde k' katsayısının ve TOK konsantrasyonunun önemli etkisi olduğu; bu tip çalışmalarda düşük k' katsayısında ve TOK konsantrasyonlarında çalışılması önerilmiştir.	Labanowaki ve Feuillade (2011)

Çizelge 2.4 (devam): Farklı tip su matrislerinde yapısal fraksiyonlama çalışmaları.

Atıksu Karakteri	Çalışmanın Amacı	Kullanılan Materyal ve Yöntem	Elde Edilen Bulgular	Kaynak
İçme suyu arıtma tesisi çıkış suyu	Konvansiyonel ve ileri arıtma yöntemlerinin organik yapı üzerindeki etkisinin incelenmesi	Kullanılan Arıtma Yöntemi: filtrasyon, koagülasyon-flokülasyon, ozonlama, aktif karbonla adsorpsiyon, biyolojik aktif karbon ve kombinasyonları Adsorpsiyon: XAD-8 İncelenen Parametreler: TOK, UV ₂₅₄ , THMFP ve HAAFP	Farklı arıtma prosesleri ile arıtmanın organik yapıyı değiştirdiği ve bu değerlendirmenin arıtma prosesi verimliliğini belirlemek üzere standartlaştırılması gerekliliği vurgulanmıştır.	Chen ve diğ. (2011)
İçme suyu arıtma tesisi çıkış suyu	UV/H ₂ O ₂ prosesi ve konvansiyonel arıtma yöntemlerinin dezenfeksiyon yan ürünü oluşması üzerindeki etkisinin belirlenmesi	Kullanılan Arıtma Yöntemi:UV/H ₂ O ₂ , koagülasyon-flokülasyon Adsorpsiyon:DAX-8, XAD-4 ve IRA-958 reçineleri İncelenen Parametreler: TOK, UV ₂₅₄ ve THMFP	Konvansiyonel arıtmanın UV/H ₂ O ₂ prosesine göre hidrofobik fraksiyonları, hidrofilik yapıya daha verimli şekilde dönüştürdüğü gözlenmiştir. Klorlama prosesinden sonra THM oluşumunda en etkin durumun, organik içeriğin hidrofobik yapıda olmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir.	Lin ve Wang. (2011)

BTOK: Biyolojik olarak parçalanabilen çözünmüş organik karbon

AOK: Asimile olabilen organik karbon

HAAFP: Haloasetik asit oluşma potansiyeli

THMFP: Trihalometan oluşma potansiyeli

Çizelge 2.4 incelendiğinde, başta yüzeysel su olmak üzere, evsel atıksu, katı atık sızıntı suyu ve hatta karasu üzerinde yapısal fraksiyonlama çalışmalarının yapıldığı görülmektedir. Ancak farklı kimyasal arıtma proseslerine maruz kalmış gerçek endüstriyel atıksuyun henüz incelenmediği görülmektedir. Bu çalışma ile kimyasal arıtma proseslerin karasu üzerindeki etkisi incelenmiş olacaktır.

Farklı tip su örneklerinin hidrofobik ve hidrofilik fraksiyonlarında hangi organik içeriğin toplandığı Çizelge 2.5'te özetlenmiştir. Çizelgen görüldüğü üzere, hidrofobik yapılarda hidrokarbonlar, taninler, fulvik asitler toplanırken; hidrofilik yapılarda peptit, amino asit, glukoz gibi bileşikler toplanmaktadır.

Çizelge 2.5 : Farklı tip su matrislerinde organik bileşiklerin sınıflandırılması.

Fraksiyon	Çalışılan Matris	Organik Bileşiklerin Sınıflandırılması	Kaynak
HPON	Arıtılmış Evsel Atıksu	Hidrokarbonlar; >C ₅ alifatik alkoller, amidler, esterler, ketonlar ve aldehitler; >C ₉ alifatik karboksilik asitler ve aminler; 3-halkalı aromatik karboksilik asitler ve aminler; klorofil ve ilgili pigmentler; lineer alkil benzen sülfonat (LAS) ve optik beyazlatıcılar	Barber ve diğ.(2001)
	Doğal Sular	Hidrokarbonlar, pestisitler, karbonil bileşikleri ve LAS	Imai ve diğ.(2001)
	Yüzeysel Sular	Hidrokarbonlar, taninler	Leenheer ve Croue (2003)
	Bira Üretim Endüstrisi Atıksuları	Hidrokarbonlar, taninler	Janhom ve diğ. (2011)
HPOB	Arıtılmış Evsel Atıksu	1-ve 2-halkalı aromatik aminler (piridin dışındaki), protein bileşikleri, katyonik yüzey aktif maddeler	Barber ve diğ. (2001)
	Yüzeysel Sular	Aromatik aminler	Leenheer ve Croue (2003)
	Bira Üretim Endüstrisi Atıksuları	Aromatik aminler	Janhom ve diğ. (2011)
HPOA	Arıtılmış Evsel Atıksu	C ₅ -C ₉ alifatik karboksilik asitler, 1-ve 2-halkalı aromatik karboksilik asitler, 1-ve 2-halkalı fenoller, fulvik asitler, LAS, LAS degradasyonu ürünleri	Barber ve diğ. (2001)
	Doğal Sular	Akuatik hümik maddeler (hümik ve fulvik asitler)	Imai ve diğ. (2001)
	Yüzeysel Sular	Fulvik asitler	Leenheer ve Croue (2003)
	Bira Üretim Endüstrisi Atıksuları	Fulvik asitler	Janhom ve diğ. (2011)
HPİB	Arıtılmış Evsel Atıksu	<C ₉ alifatik aminler, piridin, amino asitler	Barber ve diğ. (2001)
	Yüzeysel Sular	Peptit, amino asitler	Leenheer ve Croue (2003)
	Bira Üretim Endüstrisi Atıksuları	Peptit, amino asitler	Janhom ve diğ. (2011)
HPİA	Arıtılmış Evsel Atıksu	<C ₅ alifatik karboksilik asitler, polifonksiyonel karboksilik asitler, LAS degradasyonu ürünleri	Barber ve diğ. (2001)
	Doğal Sular	Şeker asitleri, yağ asitleri, hidroksil asitleri	Imai ve diğ. (2001)

Çizelge 2.5 (devam): Farklı tip su matrislerinde organik bileşiklerin sınıflandırılması.

Fraksiyon	Çalışılan Matris	Organik Bileşiklerin Sınıflandırılması	Kaynak
HPİN	Yüzeysel Sular	Poliüronik asitler	Leenheer ve Croue (2003)
	Bira Üretim Endüstrisi Atıksuları	Poliüronik asitler	Janhom ve diğ. (2011)
	Arıtılmış Evsel Atıksu	<C ₅ alifatik amidler, alkoller, aldehitler, esterler ve ketonlar; polifonksiyonel alkoller, karbonhidratlar, siklik amidler	Barber ve diğ. (2001)
	Doğal Sular	Oligosakkaritler, polisakkaritler	Imai ve diğ. (2001)
	Yüzeysel Sular	Glikoz	Leenheer ve Croue (2003)
	Bira Üretim Endüstrisi Atıksuları	Glikoz	Janhom ve diğ. (2011)

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Karasu Numuneleri

Deneyisel çalışmada kullanılan karasu numuneleri Bursa ilinde bulunan üç fazlı yöntemle göre zeytinyağı üretimi yapan Marmarabirlik Tesisi'nden temin edilmiştir. Ancak zeytinyağı üretiminin sezonluk olması sebebiyle sırasıyla Ocak-2010, Aralık-2011 ve Şubat-2012 tarihlerinde numune alınmıştır. Farklı zamanlarda alınan bu numunelerin karakterizasyonları Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1 : Farklı zamanlarda alınan karasu numunelerinin karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Birinci Karasu Numunesi (2010)	İkinci Karasu Numunesi (2011)	Üçüncü Karasu Numunesi (2012)
Toplam KOİ	mg / L	145000±10000	150000±10000	140000±10000
Toplam TOK	mg / L	35000±5000	35000±5000	35000±5000
Toplam Fenol	mg / L	3500±500	3800±500	3500±500
BOİ ₅	mg / L	35000±5000	40000±5000	40000±5000
AKM	mg / L	45000±5000	45000±5000	40000±5000
UAKM	mg / L	44000±5000	43000±5000	43000±5000
Yağ-gres	mg / L	12800±1000	16500±1000	8000±1000
TP	mg / L	180±20		
TKN	mg / L	800±100		
İletkenlik	µS /cm	9000±1000	8000±1000	7000±1000
Renk (400 nm)	cm ⁻¹	125±20	130±20	130±140
Toksisite (V. fischeri)	-	%100	%100	%100
pH	-	4,50±0,30	4,80±0,20	4,80±0,20

Çizelge 3.1'den görüldüğü üzere üç farklı sezonda alınan numunelerin karakterleri benzer özellik göstermektedir. Ancak mevsim, yağış ve üretim prosesleri gibi değişkenlere bağlı kalarak farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Toplam KOİ değeri yaklaşık 140000-150000 mg/L değerlerinde iken, Toplam TOK değeri 35000-40000 mg/L olarak ölçülmüştür. Atıksuyun yapısındaki organik içeriğin önemli bir kısmı

içerisindeki partiküler yapıdan kaynaklanmaktadır. T-Fenol parametresi, farklı dönemlerde %10-15 değişiklik göstererek 3500-4300 mg/L değerleri arasında ölçülmüştür. Yağ-gres parametresi ise üretime bağlı olarak üç dönemde farklı konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Karasuyun içeriğindeki fenolik asit ve yağ asiti bileşikleri pH değerini etkileyerek, karasuda değişkenlik göstermektedir. Ancak genel olarak bakıldığında pH değeri 4,50-5,0 arasındadır. Karasu içerisindeki fenolik bileşenlere bağlı olarak toksik özellik göstermektedir.

Farklı por büyüklüklerine göre KOİ, TOK ve T-Fenol değerleri Çizelge 3.2, 3.3 ve 3.4'te verilmektedir. Farklı sezon örnekleri için değerler karşılaştırıldığında, por çapının azalmasına bağlı olarak, parametrelerde azalma olduğu görülmektedir. İzlenen parametreler, karasuyun alındığı sezonlara göre farklı dağılımlar göstermiştir.

Çizelge 3.2 : Birinci karasu numunesi - boyutsal dağılıma göre karakterizasyon.

	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	T-Fenol (mg/L)
Toplam (ham atıksu)	140000	35000	3350
1,22'den süzölmüş (AP40)	53000	16000	1600
0,45'ten süzölmüş	45000	14200	1500
0,22'den süzölmüş	41000	13600	1350

Çizelge 3.3 : İkinci karasu numunesi - boyutsal dağılıma göre karakterizasyon.

	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	T-Fenol (mg/L)
Toplam (ham atıksu)	155000	40000	4100
1,22'den süzölmüş (AP40)	63000	27000	3200
0,45'ten süzölmüş	55000	24000	2900
0,22'den süzölmüş	52000	20000	2700

Çizelge3.4 : Üçüncü karasu numunesi - boyutsal dağılıma göre karakterizasyon.

	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	T-Fenol (mg/L)
Toplam (ham atıksu)	150000	36000	3800
1,22'den süzölmüş (AP40)	69000	27000	3200
0,45'ten süzölmüş	67000	25000	2850
0,22'den süzölmüş	55000	22000	2600

3.2 Çöktürme Deneyleri

Literatürde karasuyun kireç ile arıtımı üzerine yapılan çalışmalardan en uygun pH aralığının 10,0-11,0 olduğu tespit edilmiştir (Kartal ve diğ, 2008; Ekici ve Ersi, 2012). Buna bağlı olarak, sönmüş kireç (Ca(OH)_2) kullanılarak gerçekleştirilen çöktürme işleminde pH 10,5 (dozaj=5800 mg/L) değerinde çalışılmıştır. Ca(OH)_2 'in eklenmesinden sonra, 5 dk hızlı ve 30 dk yavaş olmak üzere karıştırma yapılmıştır. Karıştırma işleminden sonra karasu çökmesi için bir gece bırakılmış, üst fazı üzerinden giderim verimleri değerlendirilmiştir.

3.3 Koagülasyon Deneyleri

Koagülasyon deneyleri, hacimleri 500 mL olan cam beherlerde 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 koagülant dozları literatürde kullanılan değer aralıklarından seçilmiştir (Ölmez ve diğ, 2008; Kestioğlu ve diğ, 2005). 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. Koagülant ilavesinin ardından önce hızlı karıştırma, sonra yavaş karıştırma yapılmıştır. Karıştırma işleminden sonra karasu çökmesi için bırakılmış, üst fazı üzerinden giderim verimleri değerlendirilmiştir. Koagülasyon deneylerinde pH ayarı için Ca(OH)_2 ve NaOH kullanılmıştır.

3.4 Elektrokoagülasyon Deneyleri

Elektrokoagülasyon deneyleri için korozif kimyasallara dayanıklı cam ve polietilen malzemeden yapılmış dikdörtgen kesitli 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 çözeltiye batmış durumdadır. Elektrokoagülasyon deneylerinde her biri 11,9 cm uzunluğunda, 1,02 cm çapında 38,5 cm² 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 literatür bilgilerine dayanarak 10, 20 ve 30 mA/cm² olarak

seçilmiştir (Hanafi ve diğ., 2010). Atıksuyun orijinal pH'sında çalışılmış, atıksuyun karakteriyle ilgili olarak dışarıdan elektrolit kullanımına ihtiyaç duyulmamıştır.

3.5 Fenton Deneyleri

Fenton deneyleri 500 mL numune hacimlerinde gerçekleştirilmiştir. Fenton deneylerinde karasuyun orijinal pH'sı ($\text{pH}=4,3-5,0$) ve Fenton reaktanı için en uygun pH olarak belirlenen pH 3,0'te ve karasuyun orijinal pH'sında çalışılmıştır (Whan-Kang ve Hwang, 2000). Başlangıç pH'sı 3,0 olarak seçilen deneylerde pH ayarı için konsantre H_2SO_4 (Merck) çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyonun başlatılması için Fe(II) 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(II) için 5-50 mM, H_2O_2 için ise 50-200 mM konsantrasyon aralıklarında çalışılmıştır. Fenton deneylerinin sonunda numunelerin pH'ları, konsantre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve NaOH ile $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'in en iyi çökelme aralığı olan 7,0-7,5 arasına ayarlanmıştır. Atıksuyun zor çöken yapısını dikkate alarak, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökmesi için 1 gece beklenmiş, oluşan üst faz üzerinden giderim verimleri değerlendirilmiştir.

3.6 Asit Kreaking Deneyleri

Asit kreaking prosesi, Yalılı-Kılıç ve diğ., (2013) tarafından uygulandığı şekilde çalışılmıştır. Karasuya konsantre H_2SO_4 eklenerek pH değeri pH 2,0'ye indirilmiştir. Karasudaki yağların kolayca üst fazdan sıyrılması için su banyosu içerisinde 60-70°C'ye kadar ısıtma gerçekleştirilmiş, sıcaklık termometre yardımıyla ölçülmüştür. Isıtma işlemi sırasında üst faza toplanan yağlar sıyrılmıştır. 60 dk su banyosunda tutulan karasu, ayırma hunisine alınarak 30 dk bekletilmiş, faz ayrımı gerçekleşince, partiküllü kısım ayrılmış, üst faz kullanılmıştır. Reçinelere tatbik edilecek numunedeki partiküler madde içeriğinin tamamen ayrıldığına emin olmak için karasu, 450 nm por çaplı filtreden süzölmüştür.

Asit kreaking prosesi, karasuyun içeriğindeki yağ-gres ve partiküler maddenin uzaklaştırılması amacıyla, yapısal fraksiyonlama çalışmaları öncesinde, ön artıma olarak kullanılmıştır.

3.7 Dane Boyutu Dağılımı Analizleri

Dane boyut dağılımı analizlerinde filtrasyon/ultrafiltrasyon temelli klasik fiziksel ayırma tekniği kullanılmıştır. Süzme işlemlerinin, gözenek çaplarına göre büyükten küçüğe sıralanmış filtrelerden ardışık olarak yapılması sayesinde örnek içerisindeki bileşenlerin dane boyutlarına göre farklı kategorilere ayrılabilmesi ve her bir boyut kategorisindeki organik madde içeriğinin ölçülmesi mümkün olmuştur. Dane boyut dağılımına göre değişen organik yapı, KOİ, TOK, BOİ₅, T-Fenol ve renk parametreleri üzerinden izlenmiştir.

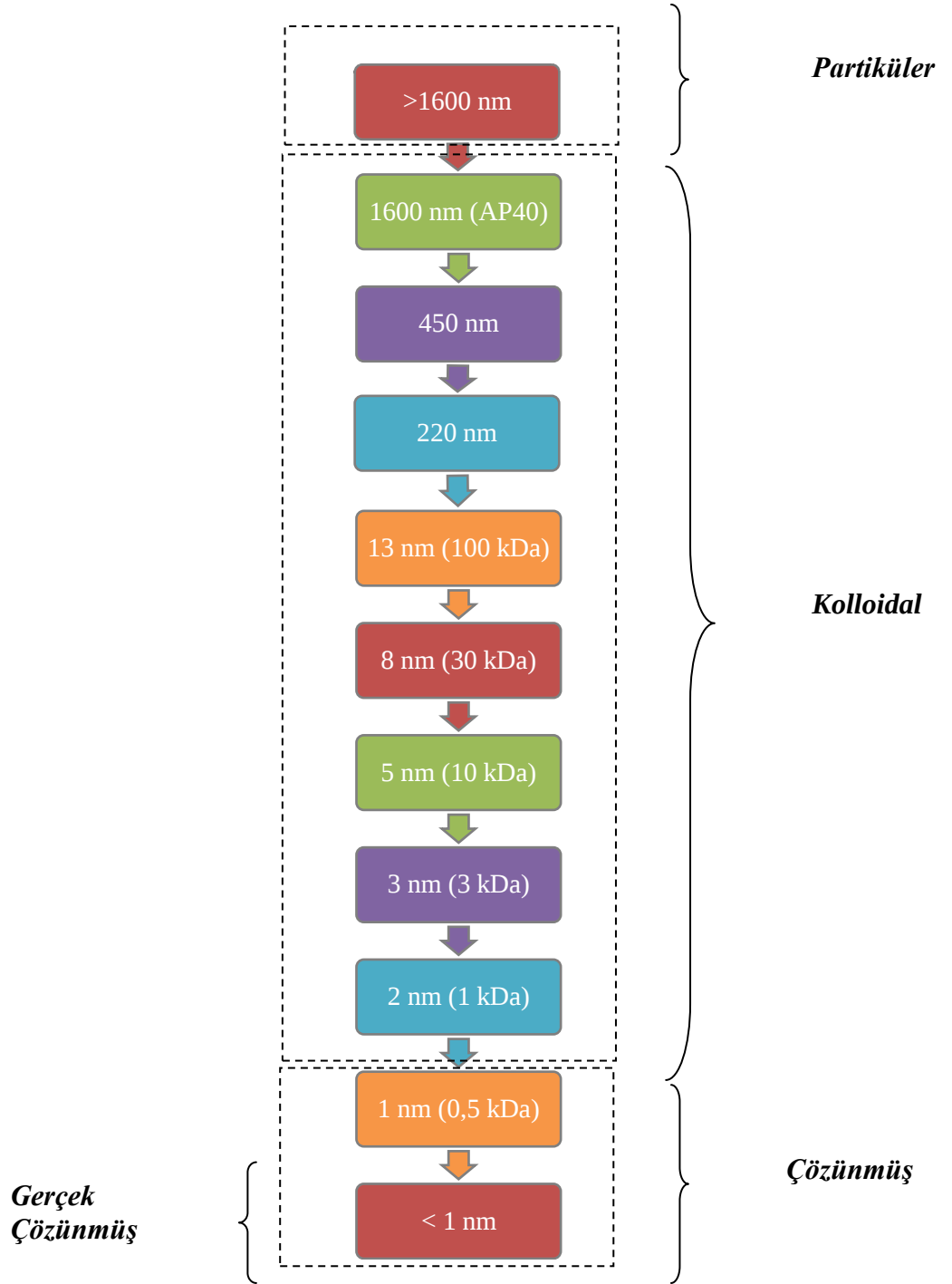
Tüm ardışık süzme işlemleri, 400 mL kapasiteli ve membran yüzeyine temas etmeyen özel tasarımlı askıda bir manyetik karıştırıcısı olan kapalı bir ultrafiltrasyon hücresinde (Millipore, Amicon 8400), azot gazı beslemesi ile sağlanan 0,1-2,5 barlık pozitif basınç altında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan pozitif basınç seviyesi, kullanılan filtrenin/membranın özelliklerine göre ayarlanmıştır. İncelenen atıksuların pH değerlerinin kullanılan filtre/membranlar için önerilen pH aralığında olması nedeniyle süzme öncesi herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır. Ardışık süzme işlemlerine, tek kullanımlık konvansiyonel AP40 cam-elyaf filtreler ile başlanmıştır (Millipore Corp.). 1200~1600 nm gözenek çaplı AP40 filtrelerden süzülen örnekler, 450 nm gözenek çaplı filtrelerden (Durapore™ HV, poliviniliden florür, PVDF), buradan elde edilen süzüntüler de 220 nm gözenek çaplı (Durapore™ GV, PVDF) filtrelerden geçirilmiştir (Millipore Corp.). Ardışık süzme işlemlerine, tekrar kullanılabilir ve nominal dane ağırlık sınır değerleri sırasıyla 100, 30, 10, 3, 1 ve 0,5 kDa olan ultrafiltrasyon membran diskleri (PL serisi, Millipore, MA) ile devam edilmiştir. Süzme işlemleri sırasında gerçekleştirilecek filtre tıkanması, kontaminasyon, adsorpsiyon ve benzeri istenmeyen etkileri önlemek için üretici firma tarafından önerilen temizleme, şartlandırma, koruma ve benzeri tüm işlemler gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemleri sırasında, askıdaki manyetik karıştırıcının oluşturduğu vorteksin yüksekliği toplam örnek yüksekliğinin 1/3'ü olacak şekilde karıştırma hızı sürekli olarak ayarlanmış ve böylece filtre üzerinde kek oluşumu ve örnekte polarizasyon gibi istenmeyen etkiler bertaraf edilmiştir. Kullanılan konvansiyonel filtrelerin ve ultrafiltrasyon membran disklerin bileşimlerinin pek çok çözücüye karşı dayanıklı olması ve çözünmüş organik maddeleri adsorplama kapasitelerinin olmaması nedeniyle, filtreler/membranlar ile süzülen örnekler arasında istenmeyen herhangi bir kimyasal tepkime oluşumu öngörülmemiştir. 250-

300 mL ham örnek hacmiyle başlanan ardışık filtrasyon/ultrafiltrasyon işlemlerinde, her bir süzme adımından elde edilen süzüntüden 15-50 mL ayrılarak analitik ölçümler için saklanmıştır. Boyutsal fraksiyonlama çalışmalarında kullanılan filtrasyon seti Şekil 3.1’de yer almaktadır. Filtrasyon ve ultrafiltrasyon tekniklerinin sonuçlarının beraber yorumlanabilmesi için, boyut birimi kDa cinsinden ve nominal dane ağırlık sınır değeri olarak verilen membran disklerin boyut birimlerinin konvansiyonel filtrelerin gözenek çap birimleri olan nm cinsinden ifade edilmesi gerekmektedir. Ultrafiltrasyon membran disklerin 100, 30, 10, 3 ve 1 kDa olan boyut birimlerinin metrik sistemdeki karşılıkları, daha önceki bir çalışmada sırasıyla 13, 8, 5, 3 ve 2 nm olarak belirlenmiştir (Dülekürgen ve diğ, 2006). Elde edilen verilerin atıksu karakterizasyonu ve arıtımı açısından daha anlamlı şekilde yorumlanabilmesi amacıyla, dane boyut değerleri, 3 temel boyut kategorisi altında gruplanmıştır. Bu boyut kategorileri, (i) AP40 cam-elyaf filtre üzerinde kalan (>1600 nm) ve çökelebilen maddeler ($>10^5$ nm) ile *suprakolloidal* maddelerin çoğunu (10^3 - 10^5 nm) içeren *partiküler* kısım, (ii) 1600 ile 2 nm arasında (AP40 filtre altında ve 1 kDa ultrafiltrasyon membran üstünde) kalan *kolloidal* kısım, (iii) 1 nm’den küçük maddeleri de içeren *çözülmüş* kısım (<1 nm; 0,5 kDa ultrafiltrasyon membran altı) olarak sıralanmaktadır.



Şekil 3.1 : Boyutsal fraksiyonlama çalışmalarında kullanılan ultrafiltrasyon seti.

Gerçekleştirilen dane boyutu fraksiyonlama çalışmalarında izlenen yöntem Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2 : Boyutsal fraksiyonlama çalışmalarında izlenen adımlar.

3.8 Yapısal Fraksiyonlama Analizleri

Literatürdeki çalışmalar dikkate alınarak, karasudaki organik yapının fraksiyonlanması için reçine adsorpsiyon kromatografisi yöntemi kullanılmıştır. Bu kromatografik ayırım yönteminde, karasuyun organik içeriği, değişik sentetik reçinelerdeki adsorpsiyon ve geri eluasyon ilgilerine göre izole edilip, fraksiyonlanmıştır. Bu farklı özellikte reçinelerin kullanımıyla, hidrofobik asit-baz-nötral ve hidrofilik asit-baz-nötral fraksiyonlar elde edilmiştir. Hidrofobik yapıların ayırımında XAD-8 olarak adlandırılan iyonik olmayan, yüksüz, geniş yüzey alanlı makroporlu kopolimerlerden (iki ya da daha çok monomerden oluşan kimyasal bileşik) oluşan reçine kullanılmıştır. XAD-8 reçinesinin ardından XAD-4 reçinesi eklenerek, boyut ve polarlığa göre sınıflanan transfilik (hidrofilik ve hidrofobikler arasında ara polariteye sahip yapılar) organik içerik ayrılmıştır. XAD-8 ve XAD-4 reçinelerinin ardışık kullanımı ile organik içerik, hidrofobik asitler, nötraller ve bazlar ile hidrofilik fraksiyonlara ayrılmıştır. Bir sonraki aşamada AG-MP-50 katyon değiştirici ve Duolite A-7 anyon değiştirici reçineler kullanılarak, hidrofilik yapının asit, baz ve nötral fraksiyonlara ayrılması hedeflenmiştir.

XAD-8 (Supelco) reçinenin özellikleri incelendiğinde akrilik ester yapılı, küçük spesifik yüzey alanlı ($140 \text{ m}^2/\text{g}$), geniş por çaplıdır (250 Å^0), hidrofobik asit fraksiyonuna (fulvik asitler) ilgili olduğu görülmüştür. Bu özelliklerinden dolayı fulvik asit gibi büyük moleküller porlara kolayca difüze olabilmektedir. 5-9 karbonlu alifatik karboksilik asitler, 1 ve 2 halkalı aromatik karboksilik asitler, 1-2 halkalı fenoller gibi sudaki hümitik maddeleri tutabilmektedirler.

XAD-4 (Amberlite) reçinenin özellikleri ise stiren divinil benzen reçine olması, yüzey alanı geniş ($750 \text{ m}^2/\text{g}$) olması ve küçük porlu olması şeklinde sıralanabilir. İlgisi transfilik asit fraksiyonu üzerinedir. Küçük porlu olması yönüyle, küçük organik asitler için daha etkili olmaktadır. Polifonksiyonel organik asitler, 5 ya da daha az karbonlu düşük moleküler ağırlıklı alifatik asit çözeltilerini izole edebilir. Bu ilgi organik maddelerin sudaki çözünürlüğünün ve reçinenin kullanılabilir yüzey alanının bir fonksiyonudur.

Polar olmayan çözünmüş organik maddelerin reçine üzerine adsorpsiyonunda sürücü kuvvet hidrofobik etkidir. Her iki reçine de yüksüz haldeki, asitleri adsorplamakta, desorpsiyonda ise asitlerin iyonik formda olduğu durumu tercih etmektedir.

Duolite A-7 (Aldrich) anyonik reçine, zayıf bazik, makroporoz, fenol-formaldehit yapıdaki reçine amin işlevselliğine sahiptir. AG-MP-50 (Bio-Rad) katyonik reçine, kuvvetli asit, sulfonlanmış, polistiren makroporoz reçine analitik saflıktadır ve toplam kapasitesi, 1 g kuru reçine için 3,5 meq ve 1 mL reçine yatağı için 1,5 meq'dir. Hidrojen formu reçinenin tanecik çapı 100-200 mesh, 75-150 μm 'dir. Ağırlıkça % 44-50 nem oranına sahip reçinenin yoğunluğu 0,8 g/mL'dir.

Deneyler sırasında, tüm reçineler 1 cm iç çapında ve 60 cm yüksekliğinde cam kolonlara yerleştirilmiştir. Her bir reçineden farklı hacimlerde kullanılmıştır ve reçine hacimlerinin belirlenmesinde Leenheer (1981) ve Thurman ve Malcolm (1981) tarafından geliştirilmiş metotlardan faydalanılmıştır. Reçineler kolonda alt ve üst kısımlarından cam yünü ile desteklenmiştir. Reçinelerin şartlandırılması ve fraksiyonlama çalışmalarında minimum 0,3 mL/dk debi geçirebilecek hassasiyette bir peristaltik pompa kullanılmıştır. Uygun debi aralığını belirleyebilmek için Heidolph marka 5201 model pompa ve SP quick model pompa başlığı kullanılmıştır. Peristaltik pompa hortumu olarak, asit, baz ve kullanılan çözücülere dayanıklı Pharmed hortumlar kullanılmıştır. Uygun debinin sağlanabilmesi için iç çapı 0,8 mm, dış çapı 4 mm ve duvar kalınlığı 1,6 mm olan hortum tercih edilmiştir. Tüm bu şartların sağlanması halinde 0,3-8,0 mL/dk debi aralığında akış sağlanabilmektedir. Kolonların giriş ve çıkışlarında muhtemel girişimlere engel olmak için cam veya teflon bağlantılar kullanılmasına özen gösterilmiştir.

Reçinelerin Temizlenmesi ve Şartlandırılması

Reçineler, kullanılmadan önce sahip oldukları safsızlıklardan temizlenmesi için Leenheer ve Croue (2003) tarafından kullanılan temizleme prosedürüne tabi tutulmuştur. Yapılan işlemler aşağıda sıralandığı gibidir.

1. 0,1 N NaOH içerisinde bir gün bekletme,
2. Distile su ile yıkama, asetondan geçirme,
3. Soksilet ekstraktöründe aseton ile 24 saat boyunca işleme tabi tutma,
4. Soksilet ekstraktöründe hekzan ile 24 saat boyunca işleme tabi tutma,
5. Kullanıncaya kadar metanol içerisinde saklama,
6. Cam kolon kullanılmadan önce içini metanol ile yıkama, ardından reçineyi kolona alma,
7. Kolon içerisindeki reçineyi distile su ile yıkama,
8. Yatak hacmini 2,5 katı kadar hacimde 0,1 N NaOH'e tabi tutma,

9. Yatak hacmini 2,5 katı kadar hacimde 0,1 N HCl'e tabi tutma,
10. Reçinenin çıkış suyunun çözünmüş karbon (DOC) değeri 3 mg/L'ye ve iletkenlik değeri 10µs/cm altına düşünceye kadar distile su ile yıkayarak kullanmaya başlama

Reçinelerin Kullanılması

Ham ve arıtılmış karasu örneklerindeki yapısal değişimi izlemek üzere kullanılması hedeflenen kapsamlı fraksiyonlamada numune birbirini takip eden ardışık reçinelerden geçirilmiştir. İzlenen fraksiyonlama adımları, Leenheer (1981) ve Marhaba ve diğ. (2003) tarafından önerildiği şekliyle uygulanmıştır. Reçinelerin çalışma mekanizmaları ise aşağıdaki gibidir;

- **XAD-8 Reçinesi, pH=7'de:** Bu adım hidrofobik nötral fraksiyonu toplamaktadır. Reçine üzerinde tutulan hidrofobik nötraller metanol kullanılarak reçineden desorbe edilmektedir.
- **XAD-8 Reçinesi, pH=10'da:** Bu adım hidrofobik baz fraksiyonu toplamaktadır. Reçine üzerinde tutulan hidrofobik bazlar 0,1 N HCl kullanılarak reçineden desorbe edilmektedir.
- **XAD-8 Reçinesi, pH=2'de:** Bu adım hidrofobik asit fraksiyonu toplamaktadır. Reçine üzerinde tutulan hidrofobik asitler 0,1 N NaOH ile desorbe edilmektedir.
- **XAD-4 Reçinesi, pH=2'de:** Bu adım transfilik olarak adlandırılan, hidrofobik ve hidrofilik fraksiyonlar arasında yer alan yapıları tutmaktadır. Reçinede tutulmayanlar, hidrofilik yapılar olarak ayrılmaktadır.
- **AG MP-50 Katyon Değiştirici Reçine, pH=2'de:** Bu güçlü, asit makroporlu, polistiren sülfonat reçine, hidrofilik baz fraksiyonunu absorbe etmektedir. Hidrofilik bazlar reçineden 1 N amonyum hidroksit (NH₄OH) ile desorbe edilmektedir.
- **Duolite A-7 Anyon Değiştirici Reçine, pH=2'de:** Bu zayıf baz, makroporlu, polifenolik reçine hidrofilik asit fraksiyonunu absorbe etmektedir. Hidrofilik asitler reçineden 3 N NH₄OH'la desorbe edilmektedir.

- **Kalan Çözelti:** Hidrofilik nötral fraksiyonu bütün reçinelerden geçebilme özelliğine sahiptir. (Thurman ve Malcolm, 1981; Leenheer, 1981; Leenheer ve Croue, 2003).

Fraksiyonlama Adımları

Atıksu Geçirilmeden Önce Yapılan Ön İşlemler

- İlk aşamada XAD-8 ve XAD-4 reçineleri için kırılma noktası eğrileri (breakthrough eğrileri) oluşturularak, ne kadar reçineden, ne miktarda atıksu geçirilebildiği tespit edilmiş, 50 mL reçineden, 200 mL kadar atıksu geçirilmesinin uygun olduğu görülmüştür.
- Ham ve arıtılmış karasu örnekleri reçinelerden geçirilmeden önce 450 nm por çaplı filtreden süzölmüştür.
- Reçineler kullanılmadan önce, yukarıda bahsedildiği şekilde, temizlenmiş ve şartlandırılmıştır.
 - Reçinelerin şartlandırma aşamasında, XAD-8 ve XAD-4 reçineleri kullanılmadan önce bulundukları kolondan 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl geçirilmiş, ardından iletkenlik değeri 10 µs/cm olana kadar distile su ile yıkanmıştır.
 - AG-MP-50 reçinesi üzerinden 3 N NH₄OH (amonyumun breakthrough değerine karşılık gelecek hacimde) ve 2 N HCl (4 yatak hacminde) geçirilmiş, ardından iletkenlik değeri 10 µs/cm olana kadar distile su ile yıkanmıştır.
 - Duolite A7 reçinesi üzerinden 1 N HCl TOK değeri 1 mg/L altında olacak hacimde geçirilmiştir. Ardından reçine serbest baz formuna dönüşünceye kadar 3N NH₄OH kolona verilmiştir. Son olarak iletkenlik değeri 10 µs/cm olana kadar distile su ile yıkanmıştır.

Hidrofobik-Nötral (HPON) Yapının Fraksiyonlanması

- Fraksiyonlama adımlarına, Marhaba ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada önerildiği şekilde HPON'in fraksiyonlanması işlemi ile başlanmıştır. Bu amaçla 50 mL hacimde alınan XAD-8 reçinesinden, pH'sı 7,0±0,2'ye ayarlanmış karasu örneği, 4 mL/dk hızdan düşük olacak şekilde geçirilmiştir (önerilen metoda göre 12 yatak hacmi/sa hızından düşük olması gerekmektedir).

- Reçine üzerinde kalan numunenin temizlenmesi için 50 mL (1 yatak hacminde) distile su geçirilmiş ve kullanılmamak üzere atılmıştır. Kolon içerisindeki reçine basınç yardımıyla kolondan çıkarılarak, desikatörde bekletilmiş (en az 15 sa kalacak şekilde), reçine içeriğindeki yapı metanol ile ekstrakte edilmiştir.
- Ekstraksiyon sonrasında kalan sıvı faz alınarak içeriğindeki metanol vakum buharlaştırıcı ile 60-70°C’de uçurulmuştur.
- Ekstraksiyon sonrasında kalan reçine 103°C’de 1 saat bekletildikten sonra desikatörde bekletilmiş ve sabit tartımı alınmıştır. Okunan değer kalan TOK olarak alınmıştır. Elde edilen bu TOK değeri HPON fazda dağılım gösteren değer olarak kabul edilmiştir.
- Diğer taraftan, bu yöntemi karşılaştırmak üzere, bir miktar reçine üzerinde “katı maddede TOK analizi” (ekstraksiyon-buharlaştırma-sabit tartım yapılmadan) yapılmıştır. Ancak uygun sonuçlar alınamamıştır.

Hidrofobik-Baz (HPOB) Yapının Fraksiyonlanması

- İlk XAD-8 kolonundan çıkan numunenin pH’sı konsantre NaOH kullanılarak pH 10,0 değerine ayarlanmış ve ikinci XAD-8 kolonundan (50 mL reçine içeren) 4 mL/dk hızda geçirilmiştir.
- Reçine üzerinde tutulan HPOB yapıyı fraksiyonlamak için önce 0,25 yatak hacmi kadar (12,5 mL) 0,1 N HCl geçirilmiş; ardından 1,5 yatak hacmi kadar (75 mL) 0,01 N HCl geçirilmiş (2 mL/dk hızda olmak üzere) ve bu iki fraksiyon toplanarak HPOB yapı elde edilmiştir.

Hidrofobik-Asit (HPOA) Yapının Fraksiyonlanması

- İkinci XAD-8 kolonundan çıkan numunenin pH’sı konsantre H₂SO₄ ile pH 2,0 değerine ayarlanarak, üçüncü XAD-8 kolonundan (50 mL reçine içeren) 4 mL/dk hızda geçirilmiştir.
- Reçine üzerinde tutulan HPOA yapıyı fraksiyonlamak için önce 0,25 yatak hacmi kadar (12,5 mL) 0,1 NaOH geçirilmiş; ardından 1,5 yatak hacmi kadar (75 mL) 0,01 N NaOH geçirilmiş (2 mL/dk hızda olmak üzere) ve bu iki fraksiyon toplanarak HPOA yapı elde edilmiştir.

Transfilik (TRANS) Yapının Fraksiyonlanması

- Hidrofobik ve hidrofilik arasında polariteye sahip yapılar olarak adlandırılan transfilik yapıların ayrılması için üçüncü XAD-8 kolonundan çıkan numune XAD-4 kolonundan, 4 mL/dk hızda geçirilmiştir.
- Reçine üzerinde kalanlar transfilik yapılar,
- Reçineden geçenler ise HPI yapılar olarak fraksiyonlanmıştır.

Hidrofilik-Baz (HPİB) Yapının Fraksiyonlanması

- XAD-4 kolonundan çıkan numune AG-MP-50 kolonundan (30 mL hacimde reçine kullanılarak) 3 mL/dk hızda geçirilmiştir.
- Reçine üzerinde tutulan HPİB yapıyı fraksiyonlamak için önce 0,5 yatak hacmi kadar (15 mL) 1 N NH₄OH geçirilmiş; ardından 1 yatak hacmi kadar (30 mL) distile su geçirilmiş (2 mL/dk hızda olmak üzere) ve bu iki fraksiyon toplanarak HPİB yapı elde edilmiştir.

Hidrofilik-Asit (HPİA) Yapının Fraksiyonlanması

- AG-MP-50 kolonundan çıkan numune, Duolite A7 kolonundan (30 mL hacimde reçine kullanılarak) 3 mL/dk hızda geçirilmiştir.
- Reçine üzerinde tutulan HPİA yapıyı fraksiyonlamak için önce 2 yatak hacmi kadar (60 mL) 3 N NH₄OH geçirilmiştir. Bu fraksiyon hem organik asitleri, hem de amonyum tuzlarının organik anyonlarını içermektedir. Amonyum tuzlarını ortamdaki ayırmak için evaporasyon yapılmıştır.

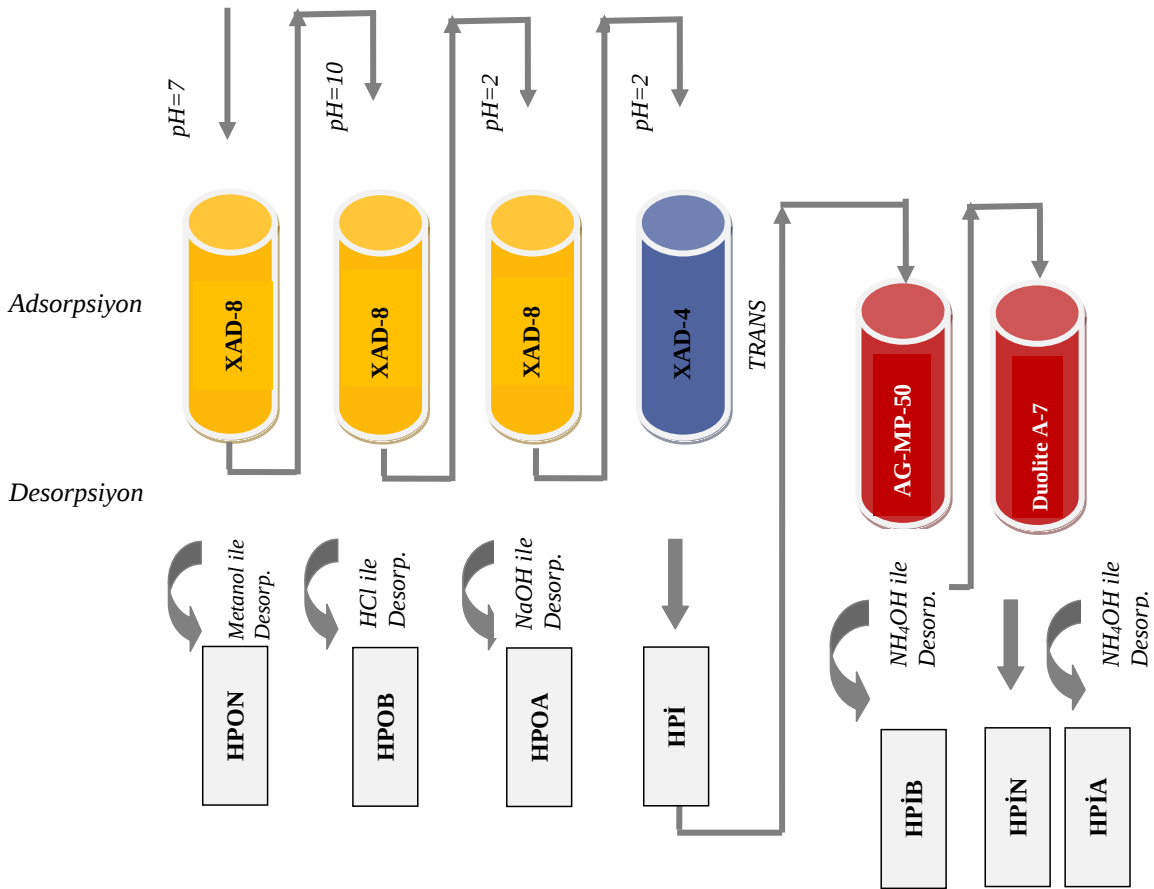
Hidrofilik-Nötral (HPİN) Yapının Fraksiyonlanması

- Duolite A-7 kolonundan çıkan (tutulmayan) yapı HPİN olarak fraksiyonlanmıştır.

Gerçekleştirilen fraksiyonlama çalışmalarında kullanılan deney düzeneği Şekil 3.3'te, izlenen fraksiyonlama adımları Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3 : Yapısal fraksiyonlama çalışmaları deney düzeneği.



Şekil 3.4 : Yapısal fraksiyonlama çalışmalarında izlenen adımlar.

3.9 Diğer Analitik Yöntemler

Konvansiyonel atıksu karakterizasyonu kapsamındaki tüm parametreler, Standart Yöntemlerde verilen deney protokollerine göre ölçülmüştür (APHA, 2012). KOİ ölçümleri ISO 6060 (1989) kapalı reflaks titrimetrik yöntemle yapılmıştır. TOK ölçümleri Shimadzu marka VPCN model karbon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. T-Fenol ölçümleri, Folin-Ciocalteau ayracı ile numunedeki fenol içeriğinin oluşturduğu rengin, 750 nm’de absorbansının Novaspec II/Pharmacia LKB model spektrofotometrede ışık yolu 10 mm olan küvet kullanılarak okunması ile gerçekleştirilmiştir (Box, 1983). Renk ölçümleri 400 nm dalga boyunda aynı spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Yağ-gres analizi kısmi gravimetrik yönteme göre yapılmıştır (APHA, 2012). Deneyler sırasında pH ölçümlerinde Thermo Orion 520 model pH-metre kullanılmıştır.

Akut Toksisite Analizleri

Kirleticilerin zehirlilik (toksisite) etkisinin belirlenmesi, genellikle laboratuvar ölçeğinde (in vitro) gerçekleştirilen biyodeneyle ile gerçekleştirilmektedir. Işık yayan deniz bakterisi olan *Vibrio fischeri* ile yapılan zehirlilik testleri özellikle son yıllarda endüstriyel atıksularda, hızlı hassas ve tekrarlanabilir olması sebebiyle kirleticiye özgü inhibisyon ve efektif konsantrasyonların belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. *Vibrio fischeri* ile yapılan toksisite testlerinde (ISO 11348-3, 1998) bu mikroorganizmanın ışık yayılım özelliğinden yararlanılmaktadır. Mikroorganizmalar ATP üretimi sırasında ışık yaydıkları için ışık yayılımındaki herhangi bir azalma, ortamdaki kirleticinin metabolik faaliyetlerde yarattığı inhibisyonu göstermektedir. *Vibrio fischeri*, standart toksisite testlerinde kullanılan test organizmalarına benzer tepki veren, son derece hassas canlılar olmakla birlikte, çeşitli kirletici gruplarına rahatlıkla uygulanabilecek test protokollerinde kullanılmaya başlanmış ve gerek toksikolojik/ekotoksikolojik bakteri testlerinde, gerekse toksisite hızlı (ön) tarama test protokolleri içinde yer alan standartlaşmış bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Bir kirleticinin ve atıksuyun toksikolojisi ve ekotoksikolojisi hakkında hassas, kesin sonuç veren bu test protokolünün, aynı zamanda kısa sürede cevap veren pratik ve ekonomik bir yöntem olduğu literatürde belirtilmektedir (Parvez ve diğ, 2006).

Inhibisyon testi yapılan örneklerde, ön işlem olarak,

- 450 nm por çapında filtreler kullanılarak süzme yapılış,
- Numunenin pH'sı 7,0-7,2 değerine ayarlanmış,
- Numunelere tuzluluk oranı %2 olacak şekilde NaCl eklenmiş,
- Numunedeki znmş oksijen değerini doygun hale getirmek için 1 saat karıştırma işlemi yapılıştır.

Çalışma kapsamında, ham ve arıtılmış (en iyi verim alınan arıtma prosesinden çıkan) numunelerde akut toksisiteye bakılmıştır. Bu amaçla 1/1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32, 1/64, 1/128, 1/256 ve 1/512'lik seyreltmelerde biyolüminesans bakteri olan *Vibrio fischeri* inhibisyon denemesi yapılıştır ve numunenin değişik konsantrasyonlarında % fotolüminesans inhibisyon değerleri tespit edilmiştir. Toksisite, %50 oranında inhibisyon/akut toksik etkiye neden olan hacimsel seyrelme oranı (%), “ES₅₀” değeri üzerinden tespit edilmiştir.

İnhibisyon etkisi incelenen ham ve arıtılmış karasu örneklerinde ES₅₀ değerlerine karşılık gelen seyrelme oranı dikkate alınarak, uygun seyreltmeler yapılış ve aşağıdaki denklem kullanılarak rölatif inhibisyon hesaplanmıştır.

$$INH (\%) = 100 - 100 \times (S_{15} / F \times S_0) \quad (3.1)$$

$$F = C_{15} / C_0 \quad (3.2)$$

S₁₅ = Numunede 15 dk inkübasyon sonrası ölçülen lüminesans yoğunluğu

S₀ = Numunede başlangıçta ölçülen lüminesans yoğunluğu

F = Düzeltme faktörü

C₁₅ = Kontrol numunesinde 15 dk inkübasyon sonrası ölçülen lüminesans yoğunluğu

S₀ = Kontrol numunesinde başlangıçta ölçülen lüminesans yoğunluğu

UV Görünür Bölge Spektroskopisi

UV/vis spektrumları, çift işınlı, Perkin- Elmer Lambda 35 spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılıştır. 200-800 nm dalga boyu ölçüm aralığında örneklerin absorbansları kaydedilmek suretiyle spektrumlar elde edilmiştir. Örneklerin spektrumları ultrasaf suya (Millipore, Milli-Q Gradient, iletkenliği 18,2 S/cm) karşı düzeltilerek okunmuştur. Numune 1,0 absorbans değerini geçmemek üzere, uygun oranlarda seyreltilmiştir.

UV Floresans Analizleri

Örneklerin floresans spektrumları emisyon ve senkron tarama metoduyla, 150W Xenon ark lambalı, kızıl-hassas fotoçoğaltıcılı tüple donatılmış, Perkin-Elmer LS 55 Luminesans Spektrometre cihazı ile yapılmıştır. Emisyon spektrumları, 350 nm sabit dalga boyunda uyarılan örneklerin 400-600 nm dalga boyu aralığında floresans yoğunluğu (F.Y) kaydedilmek suretiyle çıkartılmıştır. Senkron taramayla elde edilen spektrumlar ise, uyarılma ve emisyon monokromatörleri arasındaki dalga boyu farkı ($\Delta\lambda$) 18 nm olacak şekilde, 200-700 nm uyarım dalga boyu aralığındaki floresans yoğunluklarını kaydederek elde edilmiştir.

UV Floresans taraması yapılan numuneler 0,45 nm'den süzülerek, hekzan ile ekstrakte edilmiştir (Poullia ve diğ, 2007) Diğer taraftan dane boyut dağılımı analizleri ile incelenen numunelerden bulunduğu boyut aralığına göre belirgin farklılıklar gösterenler, 1:100 oranda distile su ile seyreltilmiştir (Provenzano ve diğ, 2011; Droussi ve diğ, 2009). Uygulanan her iki ön işlem de literatürde yer almaktadır ve karşılaştırmalarda önemli farklar gözlenmemiştir.

FTIR Analizleri

Ham ve arıtılmış karasu örneklerindeki organik maddelerin fonksiyonel grupları ASTM E1252 metoduna uygun olarak yapılan Fourier Transform Infrared (FTIR) analizi ile belirlenmiştir. FTIR spektroskopisi, Perkin Elmer marka Spectrum ONE modeli, LR64912C seri no'lu FTIR cihazı ile 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında tanımlanmıştır. Hazırlanan örnek, çukur ZnSe tabakaya, 1 mm'den daha ince olacak şekilde yerleştirilmiş ve tarama yapılmıştır.

FTIR analizlerinde numune süzülüp, döner evaparatörde (Heidolph Marka, 4011 Digital Model) su fazı uçurulduktan sonra, solvent kullanılmadan okuma yapılmıştır. Yapılan farklı denemelerde, en iyi sonuç bu şekilde alınmıştır. Ancak çok sayıda numune için döner evaparatör ile su fazının uçurulup, analiz yapılması mümkün olmadığından, solvent ile ekstraksiyona gidilmiştir. Bu amaçla hekzan, etil asetat, dietileter ve kloroform gibi farklı solventler kullanılmış ancak, fenolle ilişkilendirilebilecek 3000-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında en iyi okuma etil asetat ile sağlanmıştır. Fakat etil asetat 1600 cm^{-1} 'den itibaren FTIR okumalarında kendi piklerini vermektedir, doğru okuma yapılamamaktadır. 4000-3000 cm^{-1} arası etil

asetat ile ekstrakte edilmiş karasu örnekleri, 1600 cm^{-1} den itibaren hekzan ile ekstrakte edilmiş karasu örnekleri dikkate alınmıştır.

GC-MS Analizleri

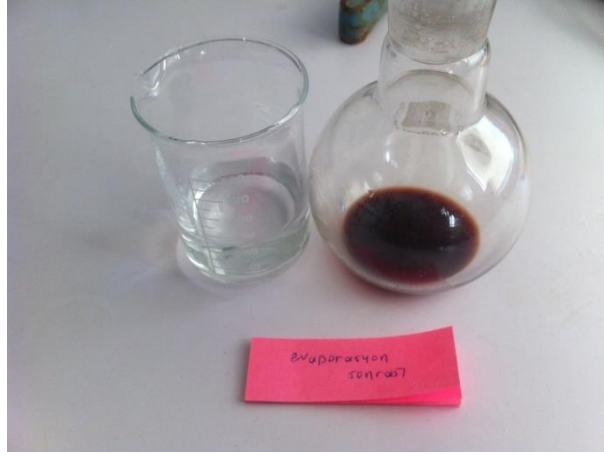
Karasu örneklerindeki organik içeriği tanımlamada Agilent marka, 5975C inert MSD model GC-MS cihazı ve HP5-MS taşıyıcı kolonu kullanılmıştır. GC-MS cihazı ile 50-400 Da molekül ağırlığında bileşikler okunabilmektedir. Analiz öncesi numuneler, etil asetat ile ekstrakte edilmiştir. Elde edilen bileşikler alıkonma süreleri ve molekül ağırlıklarına göre kütüphane taramasında yüksek olasılık verenler üzerinden değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmede Poerschmann ve diğ. (2013) tarafından yapılan çalışmadan yararlanılmıştır. Analiz sırasında gaz fazına geçen bileşikler tespit edilebildiği için, karasuyun tamamı değil, ancak düşük molekül ağırlıklı organik bileşikler tespit edilmiştir.

4. KARASU NUMUNELERİNİN KARAKTERİZASYONU

Bölüm 3.1’de verildiği üzere, incelenen karasu, yaklaşık 140000-155000 mg/L’lik toplam KOİ ve 35000-40000 mg/L’lik süzölmüş (filtre gözenek çapı; 450 nm) KOİ değeri ile organik madde içeriği açısından oldukça kuvvetli bir atıksudur. Toplam KOİ içeriisindeki süzölmüş KOİ oranı, genel olarak klasik bir fiziksel dağılım (partiköler-çözönmüş) 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 partiköler maddelerden kaynaklandığına göstermektedir, bu durum, yüksek askıda katı madde miktarı ile de uyumlu görölmektedir. Diğer taraftan atıksuyun toksik etkisine ve rengine sebep olan fenolik bileşen içeriğinin de yaklaşık 3500 mg/L değeriinde olduğu görölmektedir.

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 değeri dikkate alındığında (Çizelge 4.1), standartlara uymak için %99 üzerinde giderim yapılması gerekmektedir. Literatürdeki çalışmalar dikkate alındığında, atıksu karakterinin üretim tesislerine göre farklılık gösterdiği görölmektedir. Doğruel ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada kullanılan karasu örneğinde, toplam-KOİ ve toplam-TOK değeriinin sırasıyla 40000 mg/L ve 13400 mg/L bulunmuştur. Süzölmüş (450 nm filtreden) atıksu için bu değeri KOİ için 28400, TOK için 10200 mg/L olarak elde edilmiştir. Filtrasyonda 450 nm altında kalan fazın, çözönmüş faz olduğu kabulü yapılarak, atıksuda önemli miktarda KOİ ve TOK içeren bileşiklerin çözönmüş formda olduğu görölmüştür. Aynı değeriendirme bu çalışmada kullanılan atıksu için yapıldığında, Doğruel ve diğ. (2009) tarafından kullanılan atıksudan farklı olarak, organik içeriği temsil eden önemli bir kısmın partiköler formda olduğu görölmüştür. Kiril ve diğ. (2010) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise toplam KOİ 115000 mg/L değeriinde iken süzölmüş KOİ 34000 mg/L olarak bulunmuştur.

Karasuyun içeriğindeki organik yapının evaporasyon sonrası ayrımı araştırılmış, bu amaçla vakumlu evaporatör kullanılmıştır. Evaporasyon sonrası karasu, distilat ve konsantre kısmına fraksiyonlanmıştır (Şekil 4.1). Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmektedir.



Şekil 4.1 : Ham karasuyun evaporasyonu ile elde edilen distilat ve konsantre kısım.

Çizelge 4.1 : Evaporasyon sonrası karasuyun karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Ham Karasu	Distilat
pH		4,8-5,0	3,3
İletkenlik	$\mu\text{s}/\text{cm}$	6000-6500	110
Renk	cm^{-1}	130-140	-
KOİ	mg/L	140000-150000	16200
TOK	mg/L	35000-40000	5950
T-Fenol	mg/L	3500-4200	-
Yağ-gres	mg/L	8000-9000	-

Çizelge 4.1’den görüldüğü üzere, karasuyun distilat kısmı renksiz olup, toplam KOİ ve TOK’un %10’nu içermektedir (süzülmüş KOİ ve TOK’un ise %25’ine karşılık gelmektedir). T-Fenol parametresine ise nerdeyse rastlanmamıştır. KOİ ve TOK’un %10’na karşılık gelen bu yapı, karasuyun içerdiği şeker ve uçucu organik kısmın fermentasyonundan oluşan alkol ürünlerinden oluşmaktadır. Evaporasyon sonrası elde edilen konsantre kısım T-Fenol parametresinin tamamını, KOİ ve TOK’un %90’nı oluşturmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda su fazı uçurulmuş bu konsantre fazın, enerji amaçlı tekrar kullanılabilirliği araştırılmaktadır (Miccio, 2009). Konsantre kısmın üst ısı değeri 3500 kcal/kg olarak ölçülmüştür. Bu değer, linyit

kömürü ile karşılaştırıldığında (linyit kömürü kalorifik değeri yaklaşık 2800-3000 kcal/kg'dır), daha yüksek olduğu tespit edilmiştir; dolayısıyla enerji amaçlı kullanımı mümkün görünmektedir.

FTIR Analizleri

Ham karasuda yer alan fonksiyonel grupların değerlendirilmesi için, karasu farklı aşamalarda FTIR analizine tabi tutulmuştur.

Ham karasuyun analizinde;

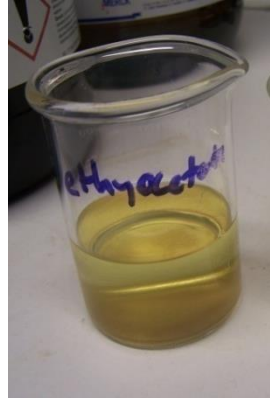
- İlk olarak su içeriği evaporasyon ile uzaklaştırılmış ve geride kalan renkli, yapışkan-kırılgan, zeytinyağı kokusu olan reçinemi yapı, metanolde çözüldükten ve solvent (metanol) uçurulduktan sonra FTIR analizine tabi tutulmuştur.

Ham karasuyun solvente (etil asetat) geçen ve geçmeyen kısımlarının analizinde;

- Etil asetat ile ekstrakte edilen yapı, evaporasyon işleminden geçirilmiş ve kalan yapışkan yapı, metanolde çözülmüş, solvent uçurulduktan sonra FTIR analizi yapılmıştır.
- Ardından, solventten geride kalan yapı, evapore edilmiş, kalan yapışkan yapı metanolde çözülmüş, solvent uçurulduktan sonra FTIR taraması yapılmıştır.



Ham-toplam
(evaporasyon sonrası)



Solvente geçen
(etil asetat)

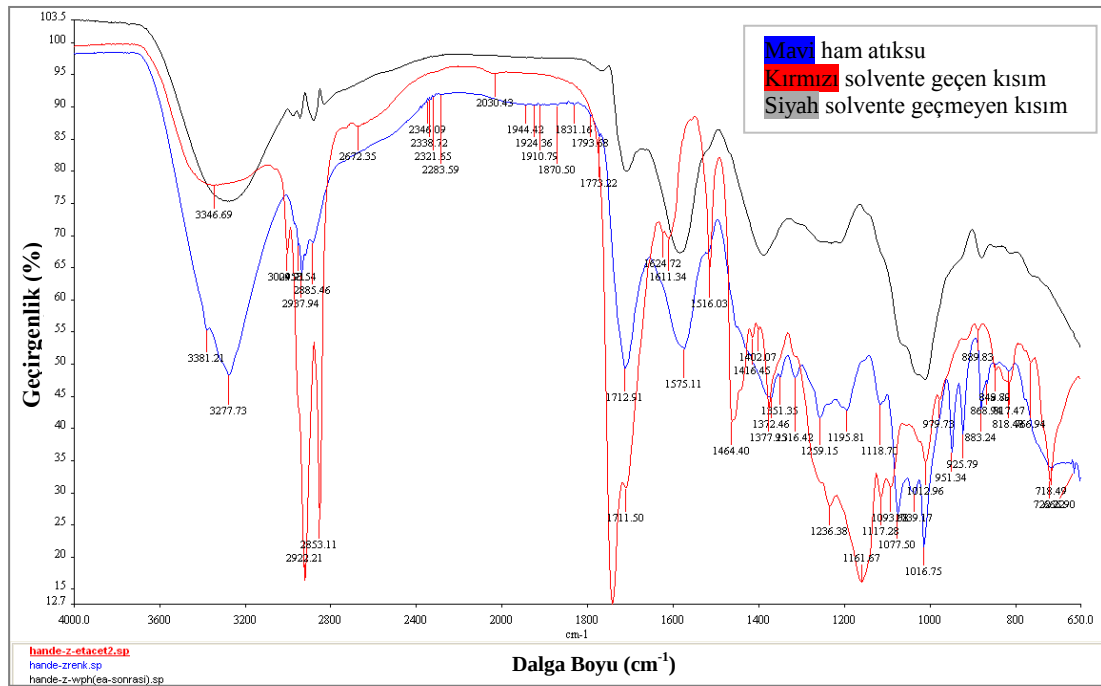


Solvente geçmeyen

Şekil 4.2 : Ham karasuyun solvente (etil asetat) çözünürlüğü.

FTIR spektroskopisi taramaları $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Şekil 4.3'te görüldüğü üzere ham-toplam için elde edilen en belirgin pikler 3277 cm^{-1} , 2937 cm^{-1} , 1713 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} ve 1077 cm^{-1} dalga boylarında gözlenmektedir. 3277 cm^{-1} dalga boylarında görülen

kuvvetli OH pikleri fenol bileşikleri olarak tanımlanmaktadır, bu pik solvenete geçen ve geçmeyen kısımlarda da görülmekte, ancak solvenete geçmeyen kısımda daha belirgin olarak gözlenmektedir. 1713 cm^{-1} dalga boyunda yer alan pik, karboksilik gruplar olarak tanımlanmaktadır. Solvenete geçen kısımda 1742 cm^{-1} 'de esterik yapılar olduğu görülmektedir. 1077 cm^{-1} civarlarında gözlenen pikler ise C-O veya C-N içerikli yapılar olarak tanımlanmaktadır. Çizelge 4.2'de FTIR spektrumunda yer alan temel absorpsiyon dağılımları ve tanımlanan fonksiyonel gruplar özetlenmektedir. Elde edilen dalga boyları ile tanımlanan karşılıkları literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.3 : Ham karasuda FTIR analizi.

FTIR spektroskopisi tarama sonuçları ve renk bileşenlerinin dağılımı karşılaştırıldığında, rengin yoğun olarak yer aldığı ham-toplam ve solvenete geçmeyen fazlardaki ortak olup, solvenete geçen fazda olan gruplar karşılaştırıldığında, iki farklı pik olduğu görülmektedir. Bunlardan ilkinin fenol bileşiklerini temsil eden $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik; ikincisinin ise 1500 cm^{-1} civarlarında aromatik, çift bağlı yapıları temsil eden pik olduğu görülmektedir.

Yukarıdaki sonuçlardan görüldüğü üzere, karasuda renk oluşturan bileşikler büyük oranda solvenete geçmeyen kısımda yer almaktadır. Solvenete geçenlerin düşük molekül ağırlıklı fenolik bileşikler olduğu bilinmektedir (De Marco, 2007). T-Fenol

%75 oranda yüksek molekül ağırlıklı fenoliklerden oluşmaktadır. Renk de bu yapıdan kaynaklanmaktadır. Solvente geçen kısımda renk oluşturan bileşiklerin başında kumaril asit olabileceği, GC-MS sonuçlarından tespit edilmektedir. Diğer taraftan solvente geçmeyen kısmın amfilik özellik gösteren, yüksek molekül ağırlıklı lignin ve tanin benzeri bileşikler olduğu düşünülmektedir (Niaounakis ve Halvadakis, 2006). Bu yapıdaki benzen grupları organik içeriği ve rengi oluştururken, bu yapıya bağlı OH grupları suda çözünürlüğü sağlamaktadır.

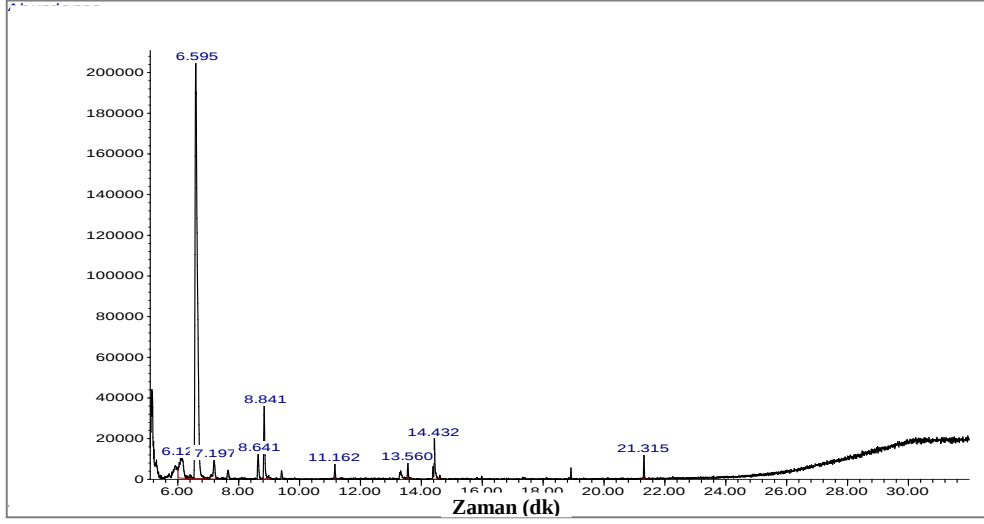
Çizelge 4.2 : FTIR spektrumunda yer alan temel absorbands dağılımları ve tanımlanan fonksiyonel gruplar.

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Tanımlanan fonksiyonel gruplar
3400	-OH (fenoller, alkoller ve karboksilik gruplar)
2925-2854	C-H içerikli alkil yapılar
1710-1740	C=O içerikli karboksiller, asitler ve ketonlar
1630-1650	Aromatik C=C, C=O amidler (I), keton
1660	Aromatik C=C, COO ⁻ , C=O bağları
1520-1550	Amid II
1450-1460	C-H içerikli alifatik yapılar
1400	COO ⁻ , -CH ₃ , OH-fenol
1380	COO ⁻ antisimetrik içerikler, C-H ve CH ₂ ve CH ₃ grupları
1200-1100	C-O içerikli aril eterler ve fenoller, C-O içerikli ikincil alkoller
1043-1034	C-O içerikli polisakkaritler

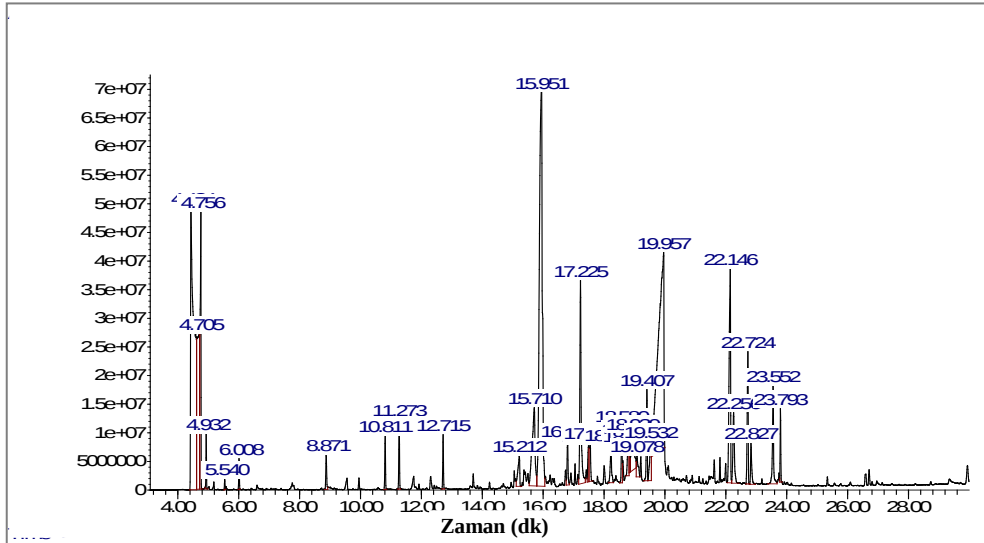
GC-MS Analizleri

Ham karasuyun organik içeriğindeki fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR, organik içeriği belirlemek içinse GC-MS analizi çalışmaları yapılmıştır. GC-MS taraması öncesi, numune iki farklı şekilde ön işlemden geçirilmiştir. İlkinde ön işlem olarak numune, 0,45 nm filtrelerden süzölmüş, diğerinde numune süzöldükten sonra etil asetat ile ekstrakte edilmiştir. Elde edilen bileşikler, alıkonma süreleri ve molekül ağırlıklarına göre, kütüphane taramasında yüksek olasılık verenler üzerinden tespit edilmiştir. Bu değerlendirmede Poerschmann ve diğ. (2013) tarafından yapılan çalışmadan yararlanılmıştır. GC-MS taramasından çıkan sonuçlar, Şekil 4.4'te, molekül ağırlığına göre elde edilen bileşikler Çizelge 4.3'te verilmektedir. Şekil 4.4'ten görüldüğü üzere, ekstrakte edilmiş karasu ile daha belirgin ve anlamlı sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te özetlenmektedir. Ancak

ekstrakte edilmiş fazda elde edilen bileşikler, karasudaki bileşiklerin tamamı değil, ancak düşük molekül ağırlıklı (<350 Da) olanlarıdır (De Marco ve diğ, 2007).



(a)



(b)

Şekil 4.4 : Ham karasuda GC-MS analizi, ekstrakte edilmemiş (a), etil asetat ile ekstrakte edilmiş (b).

Çizelge 4.3 : Ham karasuda GC-MS analizi ile tespit edilen bileşikler.

Bileşik	Molekül ağırlığı (Da)
Gliserol	92
Fenol	94
Katekol	110
Valerik asit	116
Kapronik asit	116
4-vinil fenol	120
Hidrokinon	124
Tirosol	138
Kaprinik asit	144
Benzoik asit	150
Hidroksitirosol	154
Kumarik asit	164
Vanilik asit	168
Galaktitol	182
Oleik asit	282

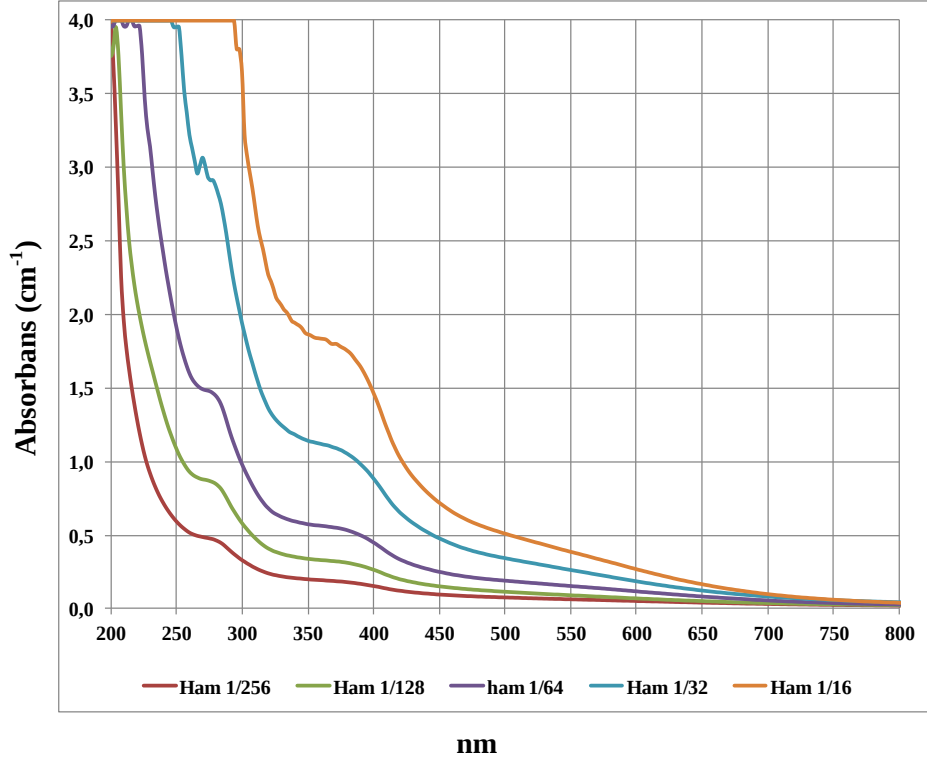
Spektroskopik Tarama Sonuçları

Ham ve atıksuyun hangi dalga boylarında absorbans vereceğini görmek üzere spektroskopik tarama yapılmıştır. Taramalar farklı seyreltme oranlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışılan farklı seyreltmeler arasından 1:100 oranı uygun bulunmuştur (Şekil 4.5). Diğer taraftan karasuyun, farklı pH'larda, aynı dalga boyunda, farklı absorbanslar verdiği gözlenmiştir (Şekil 4.6).

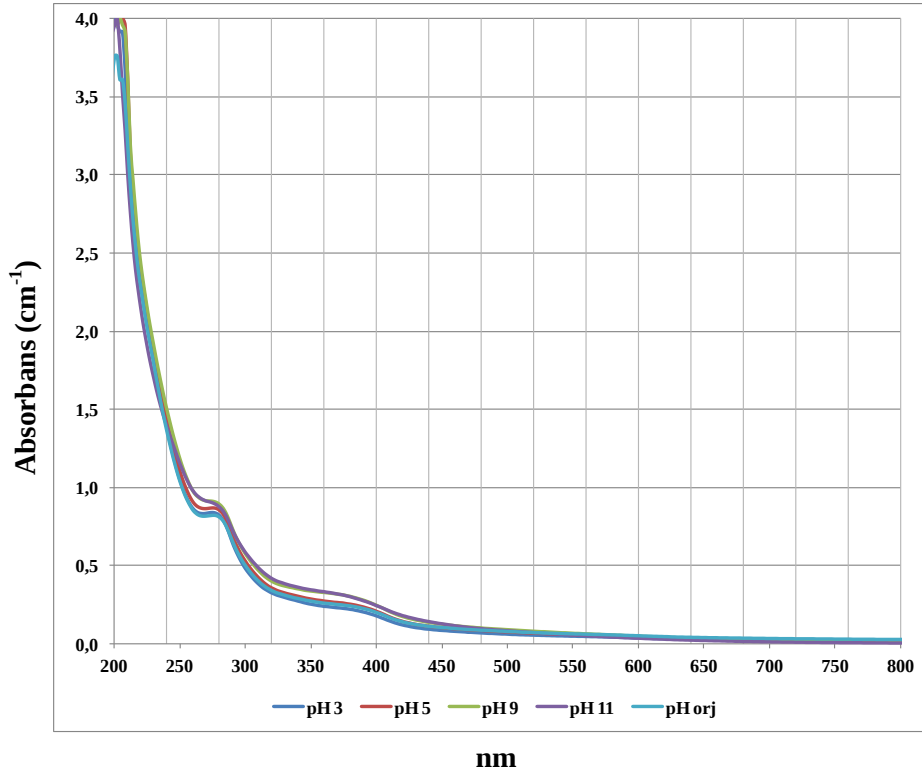
Organik madde içeriğini temsil eden 254 nm, 280 nm ve 284 nm dalga boylarında okunan absorbanslar Çizelge 4.4'te verilmektedir. Şekil 4.5 ve 4.6'da UV tarama sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 4.4 : 254, 280 ve 284 nm dalga boylarında UV tarama sonuçları (II. karasu numunesi).

Dalga Boyu (nm)	Birim	İkinci Karasu Numunesi
UV-254 nm	cm ⁻¹	0,367
UV-280 nm	cm ⁻¹	0,309
UV-284 nm	cm ⁻¹	0,305



Şekil 4.5 : Ham karasuyun farklı konsantrasyonlarında UV taraması (I.karasu numunesi).



Şekil 4.6 : Ham karasuyun farklı pH'larında UV taraması (I.karasu numunesi ile 1:100 oranında seyreltilmiş numunelerde çalışılmıştır).

5. KİMYASAL ARITMA DENEYLERİ

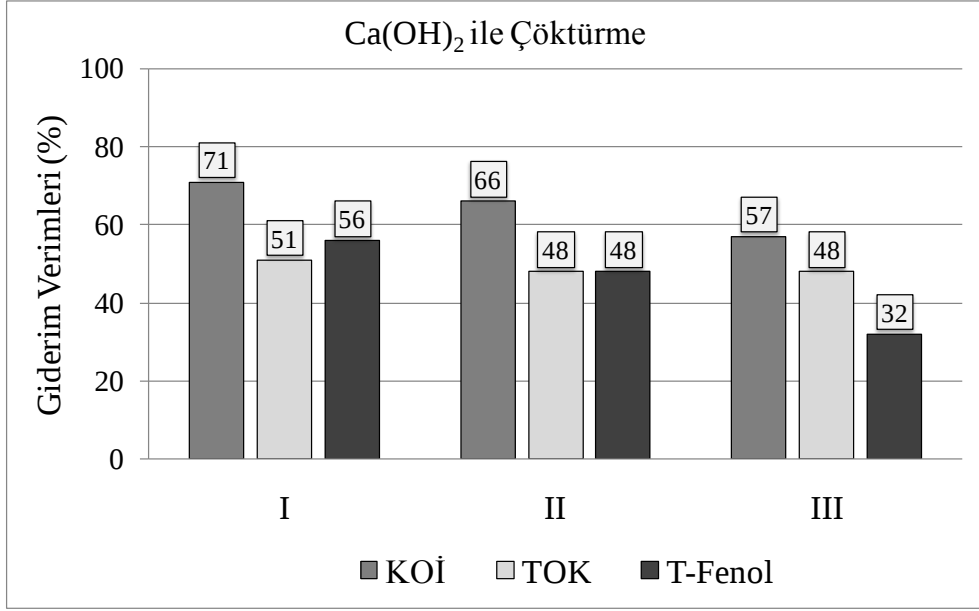
5.1 Çöktürme Prosesi

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile çöktürme çalışmalarında literatürdeki dozlar dikkate alınarak (Kiril-Mert ve Kestioğlu, 2008; Kartal ve diğ., 2008) pH değeri 10,0-11,0 değerine karşılık gelecek şekilde 5800-6000 mg/L olarak seçilmiştir. Çökmenin tam gerçekleşmesi için 1 gün beklenmiş, ertesi gün oluşan üst fazdan analizler yapılmıştır. Elde edilen giderim verimleri KOİ için %71, TOK için %51 ve T-Fenol için %56 olarak bulunmuştur. Çökme sonrası belirli oranlarda faz ayrımı ve giderim verimi elde edilse de, istenilen ölçüde çökme gerçekleşmemiştir.

Literatürdeki çalışmalara bakıldığında, 112000 mg/L giriş KOİ'si olan karasu örneğine 6000 mg/L kireç eklendiğinde, KOİ giderme verimi %80 olarak tespit edilmiştir (Kiril-Mert ve Kestioğlu, 2008). Kireç dozu arttırılarak 6000 mg/L'den 8000 mg/L'ye çıkarıldığında arıtma verimi yine %80 olmuştur. Kireç dozu 10000 mg/L'ye çıkarıldığında ise arıtma veriminin %80'den %71'e düştüğü gözlenmiştir. Bu durumda karasuyun kireçle koagülasyonun da uygun doz aralığının 6000–8000 mg/L olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak tek tip karasu örneği olmadığı, dolayısıyla başka karasu numunelerinde farklı sonuçlar alınabileceği dikkate alınmalıdır. Sarika ve diğ., (2005) tarafından yapılan bir çalışmada karasuya pH=11,0-12,0 değerlerinde olacak şekilde kireç eklenmiştir. pH 11,0'e gelmesi için eklenen kireç miktarın 6660 mg/L olarak tespit edilip, bu konsantrasyondaki KOİ giderimi %25 olarak elde edilmiştir. Kireç miktarı 20000 mg/L kadar dozlanmış, konsantrasyon arttıkça giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum kolloidlerin stabilizasyonu ile açıklanmıştır.

Farklı Karasu Numunelerinde Çöktürme Prosesinin Karşılaştırılması

Farklı karasu numuneleri, aynı şartlar altında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile çöktürme prosesine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, elde edilen sonuçlar benzer olmakla birlikte birinci karasu numunesinden elde edilen giderimler, II ve III. karasu numunelerine göre daha yüksek olmuştur.



Şekil 5.1 : Farklı karasu numunelerinde çöktürme prosesinin karşılaştırılması (pH=10,5, Ca(OH)_2 =5800 mg/L).

5.2 Koagülasyon Prosesi

Karasuya FeCl_3 , Fe_2SO_4 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ekleyerek gerçekleştirilen koagülasyon deneylerinde kullanılan koagülant dozları ve pH değerleri, literatürde verilen optimum değerlere göre seçilmiştir. 5 dakika hızlı, 30 dakika yavaş karıştırma yapıldıktan sonra 1 gece bekletilmiştir. Atıksuyun pH'sı konsantre Ca(OH)_2 ve H_2SO_4 ile ayarlanmıştır. Farklı dozlar ve pH'larda kullanılan koagülantlar KOİ, TOK ve T-Fenol parametreleri açısından karşılaştırılmıştır.

FeCl_3 ile gerçekleştirilen koagülasyon çalışmalarında pH 6,5-7,0 değerinde 2000 mg/L, 2500 mg/L ve 3000 mg/L FeCl_3 dozu kullanılmıştır. En yüksek giderim KOİ için %88, TOK için %78 ve T-Fenol için %87 değerleri ile 2500 mg/L FeCl_3 kullanımından elde edilmiştir. FeCl_3 dozu arttıkça, giderimde azalma olduğu gözlenmiştir. Bu durum koagülasyonun gerçekleştiği uygun dozun üzerine çıktığında, kolloidlerin restabilize olarak faz ayrımının gerçekleşmemesi ile ilişkilidir (Ginos ve diğ., 2006). Giderim verimlerinin, kullanılan FeCl_3 konsantrasyonu ile doğru orantılı olmaması durumuna benzer örnekler literatürde yer almaktadır. Sarika ve diğ. (2005), tarafından yapılan bir çalışmada karasuyun FeCl_3 ile koagülasyonu değerlendirilmiştir. pH 4,5-5,5 aralığında, 670-8300 mg/L aralığında dozlarda FeCl_3 kullanılmıştır. En iyi sonuç 670 mg/L FeCl_3 konsantrasyonunda, % 21 KOİ giderimi olarak gözlenmiştir. Artan dozlarda KOİ

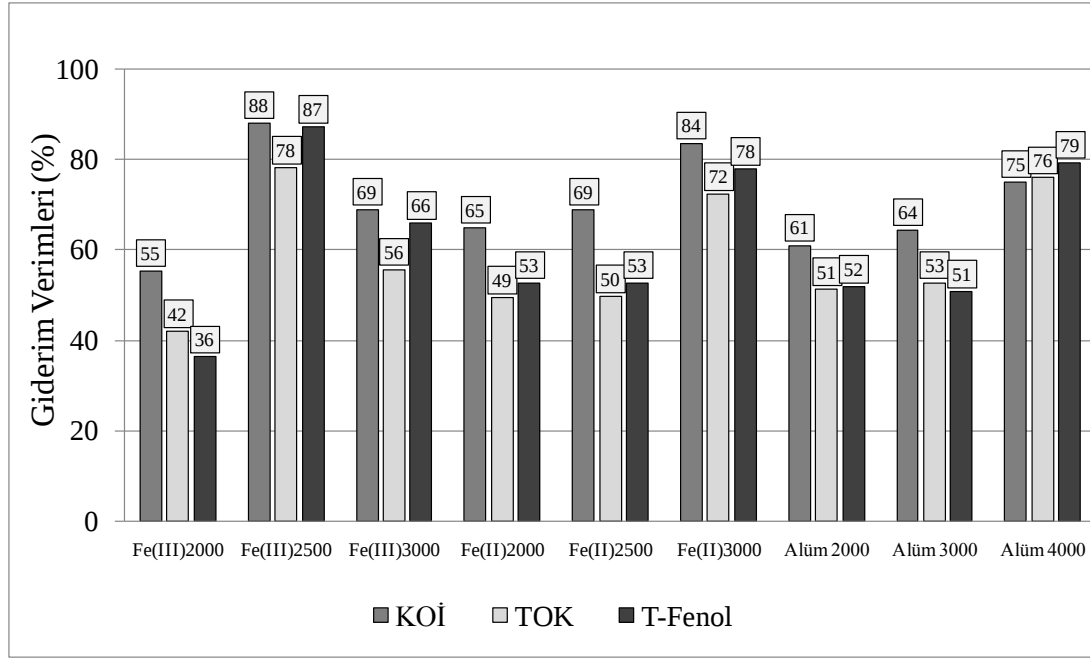
giderimi azalmıştır. Bir diğer çalışmada pH 7’de 200-2000 mg/L aralığında FeCl_3 ile çalışılmış, en yüksek giderim 1000 mg/L değerinde %44 KOİ ve %33 TOK olarak elde edilmiştir (Ölmez ve diğ., 2008).

Azbar ve diğ. (2008b) tarafından asit kraking arkasından 500-6000 mg/L aralığında Fe_2SO_4 dozları kullanılarak koagülasyon çalışmaları yapılmıştır. En yüksek giderim, 6000 mg/L Fe_2SO_4 varlığında, %30 KOİ, %26 TOK, %53 olarak bulunmuştur. Asit kraking prosesi tek başına %15 KOİ, %26 TOK ve %5 T-Fenol giderimi sağlamıştır.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile yapılan koagülasyon çalışmalarında pH 5,0-5,5 değerinde 2000 mg/L, 3000 mg/L ve 4000 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılmıştır. En yüksek giderim KOİ için %75, TOK için %76 ve T-Fenol için %79 değerleri ile 4000 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanımından elde edilmiştir. Meyssami ve Kasaeian (2005) tarafından yapılan bir çalışmada karasuyun arıtımında nişasta, çitosan, alüm ve Fe(III) koagülantlarının verimi karşılaştırılmıştır. Çalışmada alümün diğer koagülantlara göre çok daha verimli olduğu, pH=6,5 ve 225 mg/L’de %95 civarında KOİ giderimi gözlenmiştir. Bir diğer çalışmada asit kraking işlemi ardından 500-6000 mg/L arasında alüm kullanılmış, en verimli sonuç pH 8,0 değerinde 5000 mg/L alüm dozlandığında bulunmuştur (Kiril-Mert ve diğ., 2010). Elde edilen verimler %64 KOİ, %63 T-Fenol, %99 AKM ve %99 yağ-grestir (asit kraking işleminde % 46 KOİ, %37 T-Fenol ve %94 yağ-gres giderilmiştir). Kestioğlu ve diğ. (2005), 1000-6000 mg/L alüm kullanmış, doz artışı ile giderim verimlerinin yükseldiği gözlenmiştir. 6000 mg/L alüm kullanıldığında %56 KOİ ve %68 KOİ giderimi elde edilmiştir

Farklı dozlarda kullanılan, farklı koagülantlar için KOİ, TOK ve T-Fenol giderim verimleri Şekil 5.1’de verilmektedir. Şekil 5.2’den de görüldüğü üzere, elde edilen verimler değerlendirildiğinde, en yüksek giderimin 2500 mg/L olarak kullanılmış Fe(III) ile 3000 mg/L olarak kullanılmış Fe(II) ile elde edildiği gözlenmiştir.

Fe(III)-2500 mg/L için elde edilen giderim verimleri sırasıyla KOİ için %88, TOK için %78 ve T-Fenol için %87’dir. Fe(II)-3000 mg/L için elde edilen giderim verimleri sırasıyla KOİ için %84, TOK için %72 ve T-Fenol için %78’dir. Elde edilen sonuçlardan koagülasyon prosesi ile verimli sonuçlar alınabildiği görülse de, çökme sonrası, faz ayrımı için uzun bekleme sürelerine ihtiyaç duyulmuş (gün mertebesinde), ancak çökme istenen verimde gerçekleşmemiştir. Koagülasyon sonrası çok düşük hacimlerde üst faz oluşabilmiştir.

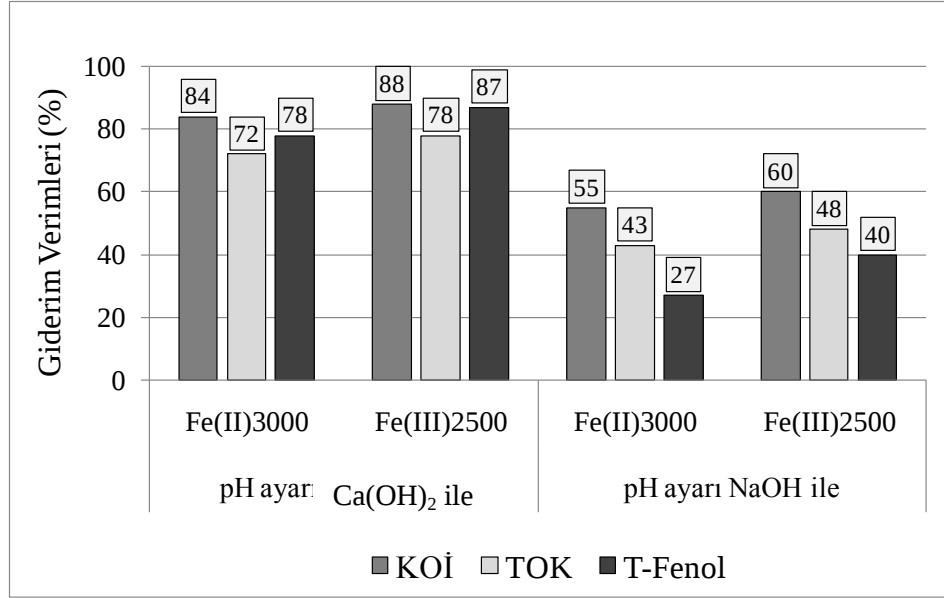


Şekil 5.2 : Koagülasyon çalışmalarının karşılaştırılması ($KOİ_0=140000$ mg/L; $TOK_0=35000$ mg/L; $T-Fenol_0=3500$ mg/L).

Yapılan kimyasal arıtma çalışmalarında pH ayarında kullanılan $Ca(OH)_2$ giderim verimini etkileyeceği dikkate alınarak, eklenen $Ca(OH)_2$ 'nin giderim verimlerini ne ölçüde değiştirdiğini görmek için en yüksek giderimlerin elde edildiği Fe(III)-2500 mg/L ve Fe(II)-3000 mg/L koagülant ve dozlarında, pH ayarı için NaOH ve $Ca(OH)_2$ etkisi karşılaştırılmıştır (Şekil 5.3). pH ayarında kullanılan $Ca(OH)_2$ etkisi, NaOH kullanımına göre çok yüksektir. pH ayarında $Ca(OH)_2$ kullanılmadığında, Fe(II)-3000 mg/L ile yapılan koagülasyon deneyinde giderim verimleri KOİ için %55, TOK için %43 ve T-Fenol için %27 bulunmuştur. Fe(III)-2500mg/L kullanılarak yapılan koagülasyon çalışmasında giderim verimleri KOİ için %60, TOK için %48 ve T-Fenol için %40 bulunmuştur. Sonuç olarak $Ca(OH)_2$ kullanımının %30-50 oranlarında giderim verimini etkilediği tespit edilmektedir.

$Ca(OH)_2$ ile yapılan çalışmada Fe(III)-2500mg/L'nin, Fe(II)-3000mg/L'ye göre daha etkili olduğu görülmüştür. Ancak NaOH kullanılarak yapılan çalışmada bu durumun tersi gözlenmiştir. Bu durumun pH ayarında kullanılan kireç miktarı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Koagülasyon çalışmaları değerlendirildiğinde, en yüksek giderim verimi görülen koagülant ve doz “Fe(III)-2500 mg/L” olarak bulunmuştur. Ancak pH ayarında $Ca(OH)_2$ kullanımının etkisi büyüktür. Diğer taraftan tek başına kullanılan “ $Ca(OH)_2$ ” hem kendi çöktürme etkisi ile etkili bir giderim sağlamış, hem de pH

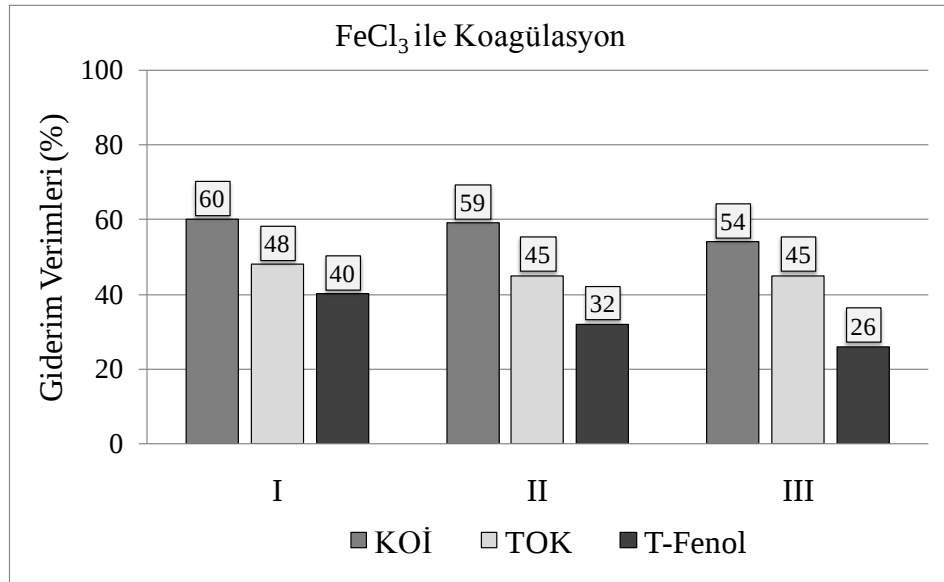
ayarında kullanılabilmiştir. Ancak çalışmanın ileriki adımlarında, koagülasyon prosesinin tek başına etkisini görmek üzere, NaOH kullanılarak pH ayarı yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 5.3 : Koagülasyon çalışmalarında, pH ayarı için kullanılan NaOH ve Ca(OH)₂'in etkisi (FeCl₃=2500 mg/L, FeCl₃=3000 mg/L).

Farklı Karasu Numunelerinde Koagülasyon Prosesinin Karşılaştırılması

FeCl₃ (2500 mg/L) ile koagülasyon prosesi II. ve III. karasu numunelerine de uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.4'te verilmektedir.



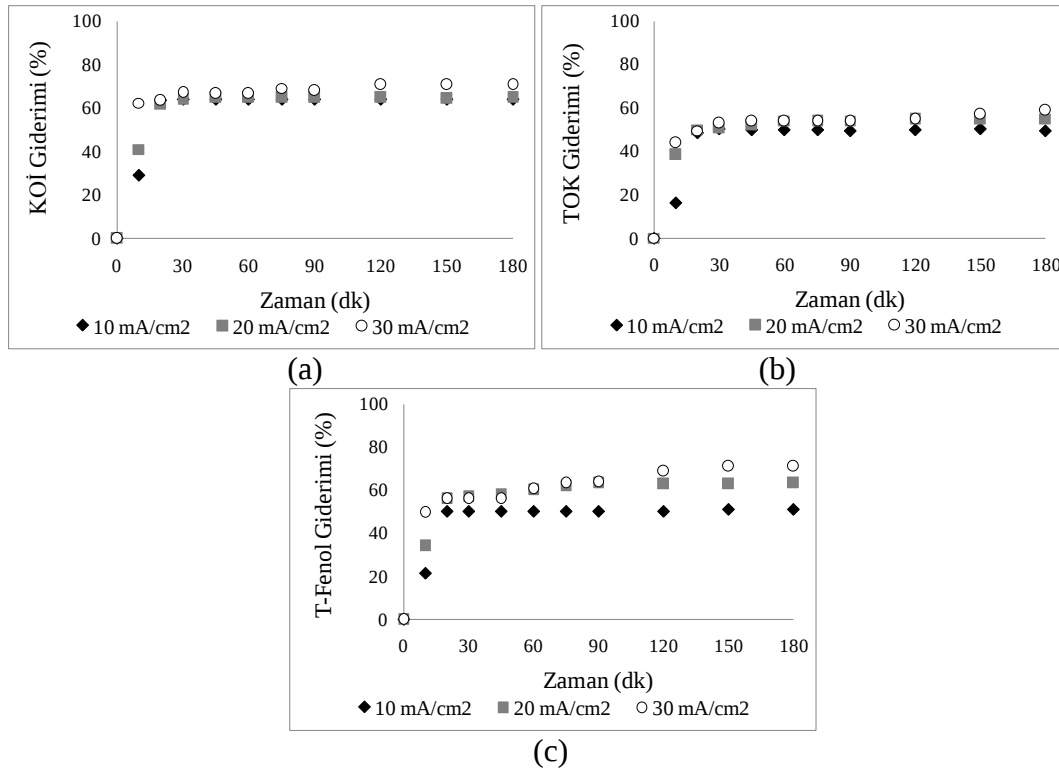
Şekil 5.4 : Farklı karasu numunelerinde koagülasyon prosesinin karşılaştırılması (FeCl₃=2500 mg/L, pH ayarı NaOH ile).

Koagülasyon prosesinin tek başına etkisini görmek için, pH ayarında NaOH kullanılmıştır. Her üç sezonda da alınan karasu örnekleri için koagülasyon prosesi ile edilen giderim yakındır.

5.3 Elektrokoagülasyon Prosesi

Elektrokoagülasyon prosesi çöktürme, adsorpsiyon, indirgeme-yükseltgeme, flokülasyon ve flotasyon gibi pek çok arıtma mekanizmaları içermektedir (Chen, 2004). Reaksiyon şartlarına (akım yoğunluğu, atıksu karakteri, çalışılan pH, elektrolit miktarı, vb.) ve atıksuyun yapısal özelliklerine bağlı olarak giderim mekanizmalarından biri veya bir kaç baskın hale gelmektedir (Hanafi ve diğ, 2010).

Mevcut çalışmada elektrokoagülasyon deneyleri paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak 10, 20 ve 30 mA/cm² akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Reaktörde meydana gelen ısınma nedeniyle daha üst akım yoğunluklarına çıkılamamıştır. Yapılan literatür çalışmaları dikkate alınarak atıksuyun orijinal pH'sı olan 4,30'da çalışılmıştır. Reaksiyon süresince 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 ve 180. dk'larda numuneler alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5 : Elektrokoagülasyon prosesinde akım yoğunluğunun KOİ (a), TOK (b) ve T-Fenol (c) parametreleri üzerindeki etkisi (KOİ₀=140000 mg/L, TOK₀=35000 mg/L, T-Fenol₀=3500 mg/L).

Gerçekleştirilen elektrokoagülasyon çalışmalarında giderimlerin ilk 20 dk'dan sonra neredeyse hiç değişmediği gözlenmiştir. Şekil 5.5'ten görüldüğü üzere akım yoğunluğunun artmasıyla giderim verimleri de artmıştır. En yüksek giderimler 30 mA/cm²'de elde edilmiştir. KOİ için %67, T-Fenol için %60, TOK için %55 olarak elde edilmiştir.

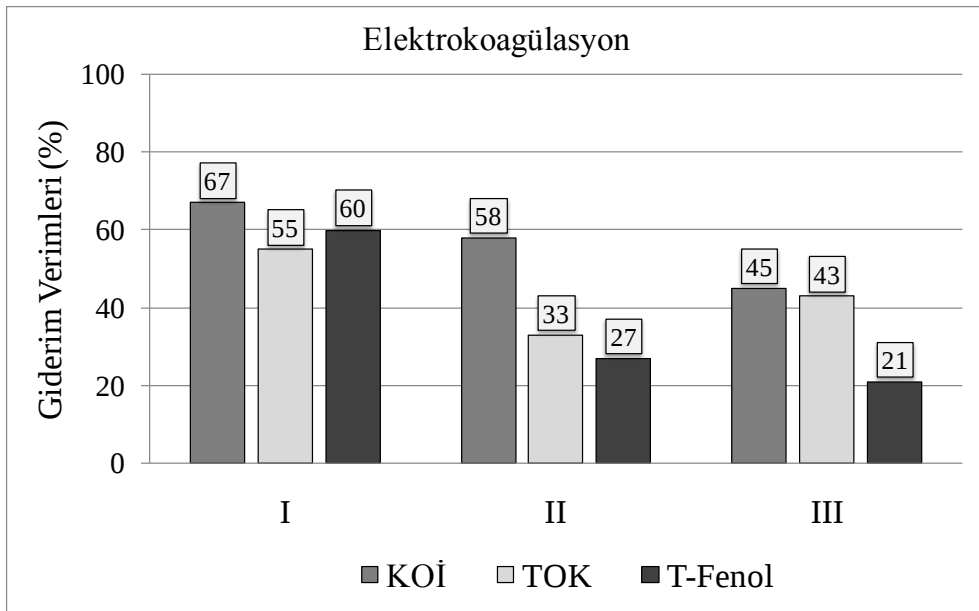
Literatürde karasuyun elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı üzerine yapılan çalışmaların çok sayıda olduğu görülmektedir. Hanafı ve diğ. (2010), filtre edilmiş ve beş kez seyreltilmiş karasuyun elektrokoagülasyon ile arıtımını incelemiştir. 40 mA/cm² akım yoğunluğuna kadar çıkılmış, en yüksek giderim 25 mA/cm² değerinde elde edilmiştir. Alüm 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 gözlenmiştir. Bu durum, akım yoğunluğu arttıkça koagülasyon prosesi yanı sıra alüminyum iyonları oluşumunun hızlanarak verimde azalmaya neden olması ile açıklanmıştır.

Bir diğer çalışmada 10-40 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH 4,0-9,0 aralığında, demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak, karasuyun arıtımı araştırılmıştır (İnan ve diğ, 2004). Demir elektrotlarla çalışıldığında, 30 dk reaksiyon süresinde %42 KOİ, %96 renk giderimi; alüminyum elektrotlarla çalışıldığında ise %52 KOİ ve %96 renk giderimi gözlenmiştir. 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.

Literatürdeki çalışmalarda, bu çalışmadan farklı olarak dışarıdan elektrolit ilavesi olduğu görülmektedir. Yahiaoui ve diğ. (2011) çalışmasında elektrokoagülasyon prosesinin ultrafiltrasyon işlemi ardından uygulanmıştır. Sisteme 0,1-1,5 g/L aralığında NaCl eklemiştir (atıksuyun iletkenliği 32 mS/cm). Hanafı ve diğ. (2010), iletkenliği 3,6 mS/cm olan atıksuya, 0,5-3 g/L NaCl eklemiştir. Giderim verimlerinin akım yoğunluğuna paralel olarak arttığı gözlenmiştir.

Farklı Karasu Numunelerinde Elektrokoagülasyon Prosesinin Karşılaştırılması

En yüksek giderim karasuyun orijinal pH'sında ve 30 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Aynı şartlar altında elektrokoagülasyon prosesi II. ve III. karasu numunelerine de uygulanmıştır (Şekil 5.6). Farklı karasu numuneleri birbirleri ile karşılaştırıldığında, II ve III. karasudaki giderim verimlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum T-Fenol parametresi için daha belirgindir. Elde edilen sonuçlar, aynı tesisten, farklı dönemlerde alınmış karasu numunelerinin, farklı karakterizasyonlarda olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.6 : Farklı karasu numunelerinde elektrokoagülasyon prosesinin karşılaştırılması (pH₀=4,26, A=30 mA/cm², t=30 dk).

5.4 Fenton Prosesi

Fenton prosesi ile yapılan çalışmalarda farklı başlangıç pH'ların (pH=3,0 ve orijinal pH) ve Fe(II):H₂O₂ molar oranların etkileri KOİ, TOK ve T-Fenol giderimleri açısından karşılaştırılmıştır. Uygun pH değerinin belirlenmesinde, Fenton oksidasyonu için en iyi sonuç verdiği bilinen pH ≈ 3,0 (Whan-Kang ve Hwang, 2000) değeri ve çalışılan karasuyun orijinal pH'sı olan pH=4,3 karşılaştırılmıştır. Bu amaçla 50mM:100mM; 20mM:100mM ve 10mM:100mM Fe(II): H₂O₂ molar oranlarında, toplam 4'er saatlik (10, 30, 60, 90, 120, 180 ve 240.dk'larda numune alarak) deneyler yapılmıştır. pH ayarlarında konsantre H₂SO₄ ve Ca(OH)₂ kullanılmıştır.

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 ilk dakikalardan (10 dk) itibaren gerçekleşip, reaksiyon boyunca neredeyse değişmeden ilerlemiştir. Çalışmanın devamında karasuyun orijinal pH'sında çalışılmasına karar verilmiştir. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında, Doğruel ve diğ.(2009), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada pH 3,0 değerinde giderimler %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 prosesi kullanılarak yapılan benzer bir çalışmada pH 2-7 aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek giderim verimi pH 3'te elde edilmiştir. pH 3,0 değerinde, 500 mg/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1,79 mM) ve H_2O_2 (15 mM) kullanılarak yapılan çalışmada giderimler sırasıyla KOİ için %21, T-Fenol için %23 bulunmuştur (Kıril-Mert ve diğ., 2010).

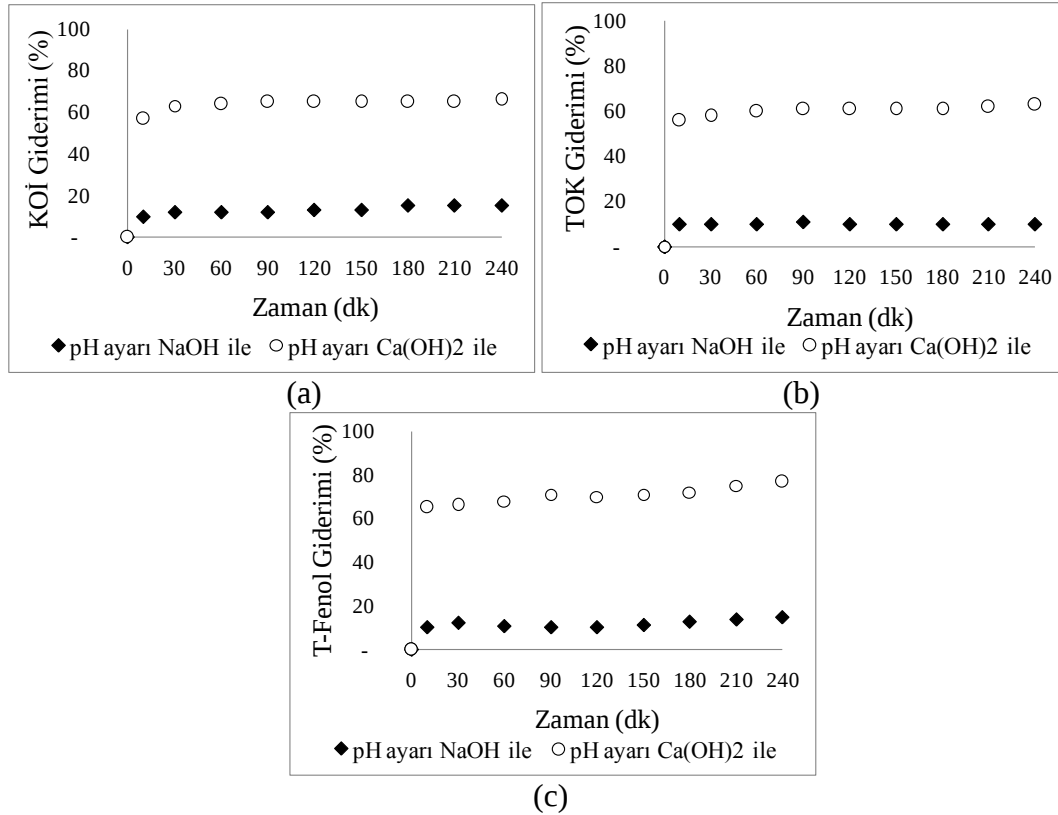
Fenton prosesi için uygulanan toplam süre 30 dakika olarak belirlenmiş ve 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 ve 30 dk olmak üzere sık aralıklarda numune alınmıştır. Konsantre H_2SO_4 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak, pH ayarı yapılmıştır. Çökmesi için bir gece bekletilen numunelerin üst fazından numuneler alınarak KOİ, TOK ve T-Fenol analizleri yapılmıştır. Azaltılan zaman aralıklarında Fenton prosesi için yüksek olabilecek konsantrasyonlar olan; 20mM:200mM, 5mM:100mM ve 5mM:50mM $\text{Fe}(\text{II})$: H_2O_2 değerlerinde çalışılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda $\text{Fe}(\text{II})$: H_2O_2 kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda ilk dakikalardan itibaren yüksek giderim gerçekleşmiştir. Reaksiyonun ilk 5 dk'sı içerisinde her üç molar konsantrasyonda KOİ için %70, TOK için %60 ve T-Fenol için %80 oranlarında giderim görülmüştür.

Literatürde karasuyun Fenton prosesi ile arıtımı üzerine yapılan çalışmalarda farklı reaksiyon süreleri kullanılmıştır. El-Gohary ve diğ, (2009) tarafından yapılan çalışmada deney süresi 120 dk tutulmuş, bu sürede 1 $\text{Fe}(\text{II})$:50 H_2O_2 molar konsantrasyonunda %91 KOİ, %85 BOI_5 ve %86 TOK giderimi gözlenmiştir. Doğruel ve diğ. (2009) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise reaksiyon süresi 40 dk olarak alınmış, 1 mM $\text{Fe}(\text{II})$:10 mM H_2O_2 konsantrasyonunda %34 KOİ, %42 TOK ve %15 T-Fenol giderimi elde edilmiştir. Diğer bir çalışmada reaksiyon süresi 1-8 sa olarak alınmış, %80-90 KOİ giderimi sağlanmıştır (Zorpas ve Costa, 2010).

Toplam reaksiyon süresi 30 dk olarak seçilen bu çalışmalarda giderim verimi en yüksek 20mM:200mM $\text{Fe}(\text{II})$: H_2O_2 konsantrasyonunda bulunmuştur. Sırasıyla

giderim verimleri KOİ için %77, TOK için %67 ve T-Fenol için %86 olarak elde edilmiştir. Ancak giderim verimlerinin 2. dk'dan itibaren üç farklı molar için de aynı trendi takip ediyor olması, pH ayarında eklenen Ca(OH)_2 verimi ne şekilde etkileyebileceği sorusunu akla getirmiş ve reaksiyonun farklı şekillerde durdurulmasına karar verilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar ve literatürdeki değerlendirmeler dikkate alındığında Fenton reaksiyonu için 10mM:100mM $\text{Fe(II):H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonunun uygun olacağı düşünülmüş, diğer proseslerle karşılaştırmak üzere bu oran seçilmiştir. Benzer olarak Doğruel ve diğ., (2009) tarafından yapılan çalışmada sırasıyla Fe(II) için 5-50 mM, H_2O_2 için 20-200 mM değerleri çalışılmış, en iyi sonuç 12 mM $\text{Fe(II):120 mM H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonlarında sağlanmıştır. Başka bir çalışmada 1,79-12,5 mM aralığında Fe(II) , 15-118 mM aralığında H_2O_2 ile çalışılmış, 10,74 mM $\text{Fe(II):100 mM H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonunda en yüksek giderim verimi elde edilmiştir (Kiril-Mert ve diğ., 2010).



Şekil 5.7 : Fenton prosesinde pH ayarı için kullanılan Ca(OH)_2 ve NaOH'in KOİ (a), TOK (b), T-Fenol (c) parametreleri üzerindeki etkisi ($\text{KOİ}_0=140000 \text{ mg/L}$, $\text{TOK}_0=35000 \text{ mg/L}$, $\text{T-Fenol}_0=3500 \text{ mg/L}$)

Reaksiyon sürecinde, pH ayarında Ca(OH)_2 ve NaOH kullanımından kaynaklanan giderim verimlerinin farkı incelenmiştir. Giderimin uzun sürede nasıl değişebileceğini görmek için 10mM:100mM $\text{Fe(II):H}_2\text{O}_2$ oranında 240 dk süresince reaksiyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.7).

Şekil 5.7’den görüldüğü üzere, NaOH kullanılarak pH ayarı yapılan deneyde giderim verimleri 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 yüksektir. 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.

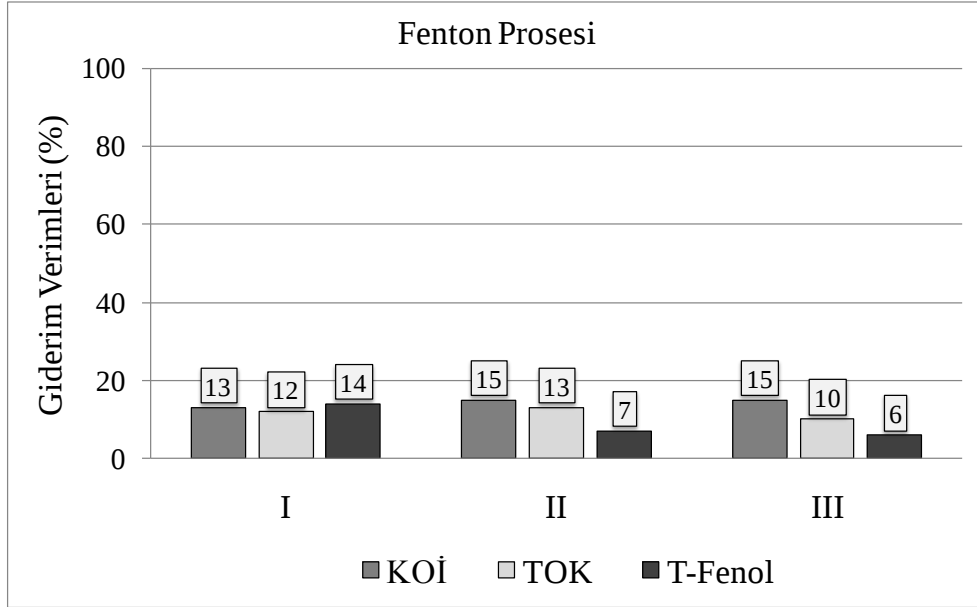
Literatürde yapılan çalışmalar dikkate alındığında Fenton reaksiyonunun durdurmak için genelde NaOH ile pH değerinin yükseltildiği görülmektedir (Kiril Mert ve diğ., 2010). Ancak Ca(OH)_2 ile pH ayarı yapılan çalışmalar da mevcuttur. Gohary ve diğ. (2009), tarafından yapılan bir çalışmada reaksiyon Ca(OH)_2 eklenip, pH’ın 10,0 değerine çıkarılması ile durdurulmuştur. Bir başka çalışmada ise yine Ca(OH)_2 kullanılarak pH 8,0 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.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde çalışılan farklı molar konsantrasyonlarda giderimlerin izlenen her üç parametre içinde %15-20 civarlarında olduğu gözlenmiştir. Ancak pH ayarının, NaOH yerine Ca(OH)_2 kullanılarak yapıldığı deneylerde giderimlerde önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Sonuç olarak karasuyun arıtımında Fenton prosesinin tek başına yeterli olmadığı gözlenmiştir. Diğer proseslerle karşılaştırmak üzere seçilen prosesin, literatürdeki çalışmalarla da uyumlu olacak şekilde 10mM:100mM $\text{Fe(II):H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonlarında olmasına karar verilmiştir.

Farklı Karasu Numunelerinde Fenton Prosesinin Karşılaştırılması

Belirlenmiş olan işletim koşullarında Fenton prosesi II ve III. karasu örneğine uygulanmıştır. Ancak Fenton prosesinin tek başına etkisini görmek üzere hem pH ayarında NaOH kullanılmıştır. I. karasu numunesinde gözlenen, %10-15 civarı verimler, II ve III. karasu numunelerinde de gözlenmiştir (Şekil 5.8).

Giderim verimindeki değişikliği görmek üzere Fenton prosesinin pH ayarında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmıştır. I. karasu numunesinden farklı olmak üzere, pH ayarı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile yapıldığında bile II. ve III. karasu rneklelerinde çökme gözlenmemiştir. Çökmenin olamamasına bağlı olarak, faz ayrımı oluşmamıştır (bu sonuçlar şekilde yer almamıştır).



şekil 5.8 : Farklı karasu numunelerinde Fenton prosesinin karşılaştırılması ($\text{pH}_0=4,26$, $\text{Fe}(\text{II}):\text{H}_2\text{O}_2$, 10:100mM, pH ayarı NaOH ile).

5.5 Asit Kreaking Prosesi

Çalışılan arıtma proseslerine alternatif olmak üzere III. karasu örneğinde asit kreaking prosesi uygulanmıştır. Asit kreaking prosesi ile karasuyun yağ-gres ve askıda katı madde içeriğinin giderimi hedeflenmiştir.

Asit kreaking prosesi, literatürde atıksuyun pH'sının 1,0-2,0 aralığına getirilmesi ile gerçekleşen giderim olarak yer almaktadır. Ancak bu çalışmada, sadece pH'ın 1,0-2,0 değerine getirilmesi bu amaç için yeterli olmamış, giderim veriminin arttırılması için pH ayarının ardından ısıtma işlemi uygulanmıştır. İlk aşamada, orijinal pH'sı 4,7 değerinde olan karasu, konsantre H_2SO_4 kullanılarak literatürde (Kiril-Mert ve diğ, 2010) nerildiği gibi pH 1,0 değerine getirilmiştir. Ancak karasuyun pH 1,0 değerindeki yüksek tampon etkisi sonucunda çok miktarda kimyasal sarfiyatı olduğu tespit edilmiş, karasuyun pH'sının 2,0 değerine getirmenin uygun olduğu grlmştir. pH değişimi ile karasuyun partiküler içeriğinde floklaşma gözlenmiştir, fakat yüksek oranda AKM içeriğinden (44000 mg/L) kme gerçekleşmemiştir. Bir

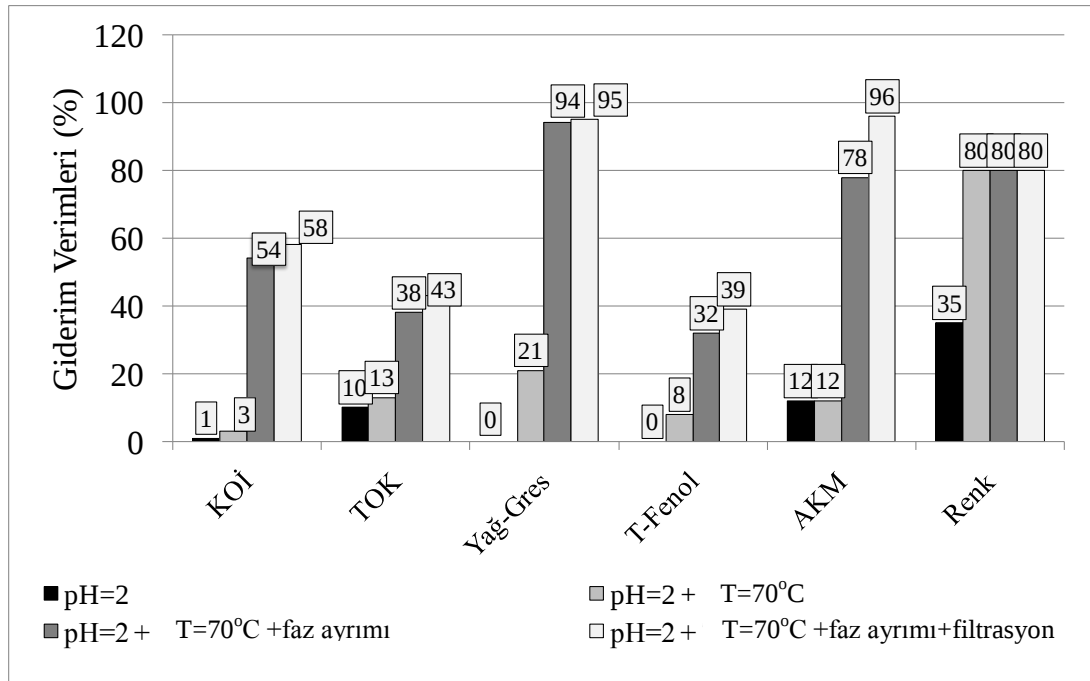
sonraki adımda pH'sı 2,0'ye ayarlanmış karasu, 70°C'de, su banyosunda 60 dk boyunca bekletilmiştir. Sıcaklığın artırılması sonucu üst fazda yağ tabakası toplandıkça, sıyırma işlemiyle alınmıştır. pH'sı ayarlanmış ve ısıtma işlemine tabi tutulmuş karasu örneği ayırma hunisine alınarak faz ayrımı gerçekleşmesi için 30 dk kadar bekletilmiştir. Faz ayrımı gerçekleştikten sonra daha duru olan tabaka ayrılmış, 15 dk 4000 rpm'de santrifüj edilmiş ve ardından partiküler fazın tamamen ayrıldığına emin olmak üzere 450 nm por çaplı filtreler kullanılarak süzölmüştür. Asit kraking prosesi adımları (pH ayarı, su banyosunda ısıtma ve ayırma hunisinde bekletme) Şekil 5.9'da verilmektedir.



Şekil 5.9 : Karasuyun asit kraking prosesi ile arıtımı (pH=2,0, T= 70°C, t=60 dk).

Asit kraking prosesi sonrasında elde edilen giderimin hangi aşamada gerçekleştiğini değerlendirmek üzere, kontrol deneyleri yapılmış, yalnızca filtrasyon, yalnızca pH değişimi ve yalnızca sıcaklık etkisi ile ne oranda giderimler olduğu araştırılmıştır. Arıtma işleminin adımlarında elde edilen sonuçlar Şekil 5.9 ve Çizelge 5.1'de verilmektedir. Şekil 5.9 ve Çizelge 5.1'den görüldüğü üzere sadece pH ayarının

karasuyun giderimi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Isıtma işlemiyle yağ-gres içeriği parçalanmış ve yoğunluk farkı ile üst fazda toplanmıştır. Isıtma işleminin uygulanmasıyla % 52 KOİ, % 24 TOK, % 46 T-Fenol, %95 yağ-gres ve % 75 AKM giderimleri gözlenmiştir. Birçok deneme sonucunda bu faz ayırımının gerçekleşebildiği en iyi hidrolik yapının ayırma hunisi olduğu gözlenmiştir. Ancak 1000 mL numunede en fazla 400-500 mL kadar net faz eldesi gerçekleşebilmiştir. Dolayısıyla bu yöntemin gerçek ölçekte ancak modifiye edilerek uygulanabileceği düşünülmektedir. Süzme işleminin, izlenen parametreler üzerindeki etkisi incelendiğinde organik parametreler olan KOİ ve TOK üzerinde çok fazla etkisi olmadığı görülmüştür. Ancak bu deneysel çalışmanın asıl hedefini oluşturan yapısal fraksiyonlama çalışmalarında, kullanılan reçineler için partiküler faz ile yağ-gresin giderilmesi önemlidir. Şekil 5.10'dan görüldüğü üzere gerçekleşen giderimin, faz ayrımı ile sağlandığı görülmektedir. Tez çalışması kapsamında önceki aşamalarda yapılan filtrasyon çalışmalarında ham atıksu, normal şartlar altında çok zor filtre edilebilmiştir. Diğer taraftan faz transferine dayanan koagülasyon çalışmalarında, çökme çok zor gerçekleşmiştir. Çalışılan asit kraking prosesinde, tek başına pH değişiminin etkisi olmadığı görülmektedir. Ancak sıcaklık ve pH değişiminin bir arada gerçekleştirilmesi ile sinerjik bir etki oluştuğu ve yapı değişerek, faz ayırımının sağlandığı gözlenmiştir.



Şekil 5.10 : Asit kraking prosesi aşamalarında elde edilen giderim verimleri.

Çizelge 5.1 : Asit kraking prosesi sonrası karasuyun çevresel karakterizasyonu.

Parametre	Ham Karasu	pH=2	pH=2 T=70°C (üst faz)	pH=2 T=70°C Ayırma Hunisi	pH=2 T=70°C Ayırma Hunisi Süzme İşlemi	Birim
KOİ	140000	135000	130000	68000	67100	mg/L
TOK	35000	33500	33000	28000	26490	mg/L
Yağ-gres	8200	8200	6500	500	400	mg/L
T-Fenol	3500	3300	3100	2800	1900	mg/L
AKM	50000	44000	44000	11000	2000	mg/L
Renk	131	131	85	68	40	cm ⁻¹

Literatürde asit kraking üzerine yapılan bir çalışmada, pH değeri 2,0'nin altına indirilmiş ve KOİ'de %38, T-Fenol'de %23, yağ-greste %99 oranında giderim verimleri elde edilmiştir (Kestioğlu ve diğ., 2005). Yalılı-Kılıç ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, H₂SO₄ kullanılarak karasuyun pH değeri 1,3'e indirilmiş ve bu işlem sonucunda %53 KOİ, %91 AKM, %31 T-Fenol oranlarında giderim elde edilmiştir. Kiril-Mert ve diğ. (2010) tarafından H₂SO₄ kullanılarak yapılan asit kraking işlemi neticesinde, pH değeri 2'nin altına indirilmiş ve bu işlemle %46 KOİ, %37 T-Fenol, %94 yağ-gres ve %92 AKM oranlarında giderim gözlenmiştir.

5.6 İzlenen Parametreler Açısından Proseslerin Karşılaştırılması

Çalışılan kimyasal arıtma prosesleri için seçilen en iyi koşullarda, I, II ve III. karasu örneklerindeki giderim verimleri Çizelge 5.2'de özetlenmektedir. Görüldüğü üzere faz transferi mekanizmasına dayanan Ca(OH)₂ ile çöktürme ve FeCl₃ ile koagülasyon prosesleri sonrası en yüksek giderimler gözlenmiştir. Fenton prosesi ile arıtılabilirlik çalışmalarında oksidasyon prosesinin değil, pH ayarında kullanılan Ca(OH)₂'in çöktürme etkisinin etkin olduğu gözlenmiştir. Karasuyun karakterizasyonu sezona bağlı olarak değişmiş ve aynı şartlar altında arıtma prosesleri uygulandığında farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.2 : I, II ve III. karasu numunelerinde kullanılan farklı arıtma prosesleri sonrası giderim verimlerinin karşılaştırılması.

Proses	Koşullar	Karasu*	Giderim Verimleri (%)		
			KOİ	TOK	T-Fenol
Çöktürme (Ca(OH) ₂ ile)	pH =11,00 Kullanılan Doz: 5800 mg/L	I	71	51	56
		II	66	48	48
		III	56	48	32
Koagülasyon (FeCl ₃ ile)	pH =7,00 Kullanılan Doz: 2500 mg/L (pH ayarı NaOH ile)	I	60	48	40
		II	59	45	42
		III	54	45	26
Elektrokoagülasyon	pH=pH _{orijinal} Akım Yoğunluğu:30mA/cm ² Kullanılan Elektrot: Çelik Reaksiyon süresi: 30 dk	I	67	55	60
		II	58	33	27
		III	45	43	21
Fenton Oksidasyonu (Reaksiyon durdurma: NaOH ile)	pH=pH _{orijinal} Fe(II): H ₂ O ₂ :10mM:100mM Reaksiyon süresi: 30 dk	I	15	10	6
		II	2	7	2
		III	2	5	2
Asit Kraking	pH=2 T=70°C	III	58	43	39

*I.Karasu Numunesi: KOİ₀ =135000 mg/L, TOK₀=35000 mg/L, T-Fenol₀=3500 mg/L

II.Karasu Numunesi: KOİ₀ =150000 mg/L, TOK₀=40000 mg/L, T-Fenol₀=3800 mg/L

III. Karasu Numunesi: KOİ₀ =140000 mg/L, TOK₀=40000 mg/L, T-Fenol₀=3700 mg/L

Akut Toksisite ve Biyolojik Arıtılabilirliğin Değerlendirilmesi

Ham ve kimyasal arıtma prosesleri ile arıtılmış karasu örneklerinin *V. fischeri* bakterileri üzerinden akut toksisitesi ve BOİ₅/KOİ oranı üzerinden biyolojik ayrışabilirliği incelenmiştir. Çizelge 5.3'te görüldüğü üzere, ham karasu için %5-10 olan ES₅₀ değeri arıtma proseslerinden sonra iyileşme göstermiştir. Diğer taraftan karasuyun biyolojik ayrışabilirliğini ifade eden yaklaşımlardan BOİ₅/KOİ oranı dikkate alındığında, literatürde bu değer 0,4 değerini geçtiğinde, atıksuyun biyolojik olarak arıtılabilir olduğu kabul edilmektedir (Chamarro ve diğ, 2001). Ancak çalışılan atıksuda bu oranın ham karasu için 0,28 olduğu, seçilen arıtma prosesleri sonrasında en fazla 0,32 değerine yükseldiği gözlenmiştir (bu veri çizelgede yer almamaktadır). Dolayısıyla biyolojik ayrışabilirlik ifadesi üzerinden de arıtmanın iyileştirici etkisi olmadığını söylemek mümkündür.

Çizelge 5.3 : Çalışılan kimyasal arıtma proseslerinin karasuyun akut toksisitesine etkisi.

Proses	Koşullar	ES ₅₀ (%)*		
		I.Karasu	II. Karasu	III. Karasu
Ham Atıksu	-	5	7	10
Koagülasyon (FeCl ₃ ile)	pH=7,0 Doz:2500 mg/L (pH ayarı Ca(OH) ₂ ile)	8	12	12
Koagülasyon (Ca(OH) ₂ ile)	pH _o =10,5 Doz:5800 mg/L	6	10	9
Elektrokoagülasyon	pH=pH _{orijinal} A=30mA/cm ² Elektrot: Paslanmaz Çelik	5	10	9
Fenton Prosesi (Reaksiyon durdurma: Ca(OH) ₂ ile)	pH=pH _{orijinal} Fe(II):H ₂ O ₂ :10:100 (mM:mM)	5	10	10
Asit Kraking	pH=2 T=70°C	-	-	3

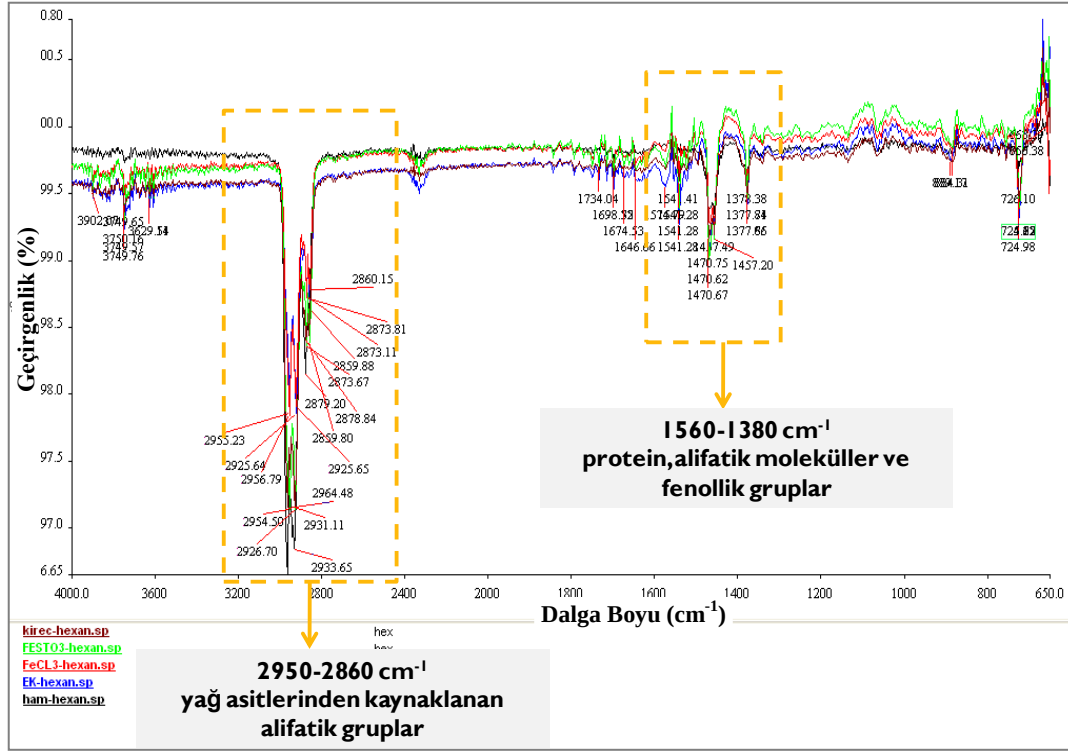
* 15 dk inkübasyon süresi sonunda %50 oranında inhibisyon/akut toksik etkiye neden olan % hacimsel seyrelme oranı

5.7 Enstrümantal Analizler

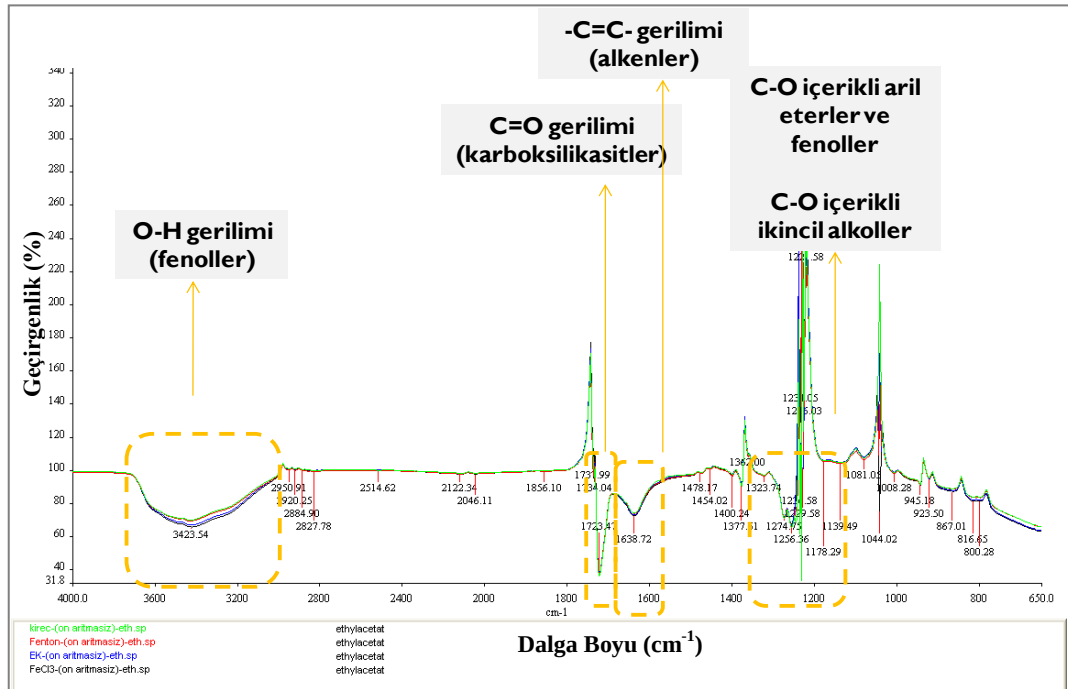
FTIR Analizleri

Ham ve arıtılmış karasu örneklerindeki fonksiyonel grupları tanımlayabilmek için FTIR analizi yapılmıştır. Ham ve arıtılmış karasu örneklerinin içeriğinde yer alan fonksiyonel gruplar, FTIR spektroskopisinin 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında taranmıştır. FTIR analizinde hekzan ve etil asetat olmak üzere iki farklı solvent ile çalışılmıştır. Hekzan ile ekstrakte edilmiş örneklerde çok düşük pikler gözlenmesi sonucu, etil asetat kullanımına gidilmiştir. Ancak etil asetat 1600 cm⁻¹'den itibaren FTIR okumalarında kendi piklerini vermektedir ve doğru okuma yapılamamaktadır. Dolayısıyla 4000-3000 cm⁻¹ arası etil asetat ile ekstrakte edilmiş karasu örnekleri, 1600 cm⁻¹'den itibaren hekzanla ekstrakte edilmiş karasu örnekleri dikkate alınmıştır. Hekzan ve etil asetat kullanılarak gerçekleştirilen analizler, Şekil 5.11'de sunulmuştur. Şekil 5.11-a'dan görüldüğü üzere hekzan ile ekstrakte edilmiş numunede, en belirgin pikler 2950-2860 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenmektedir. Ardından daha az belirgin olmakla birlikte 1377 cm⁻¹, 1470 cm⁻¹, 1540 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹ ve 1734 cm⁻¹ dalgaboylarında pikler gözlenmektedir. 2950-2860 cm⁻¹ dalga boyu aralığında gözlenen pikler, yağ asitlerinden kaynaklanan alifatikler grupları ile

tanımlanmıştır (Provenzano ve diğ., 2011). İncelenen numunelerde bu dalga boylarındaki dağılım incelendiğinde en fazla pikin ham karasudan, en az pikin ise FeCl_3 ile koagüle edilen karasudan geldiği görülmüştür.



(b)



(a)

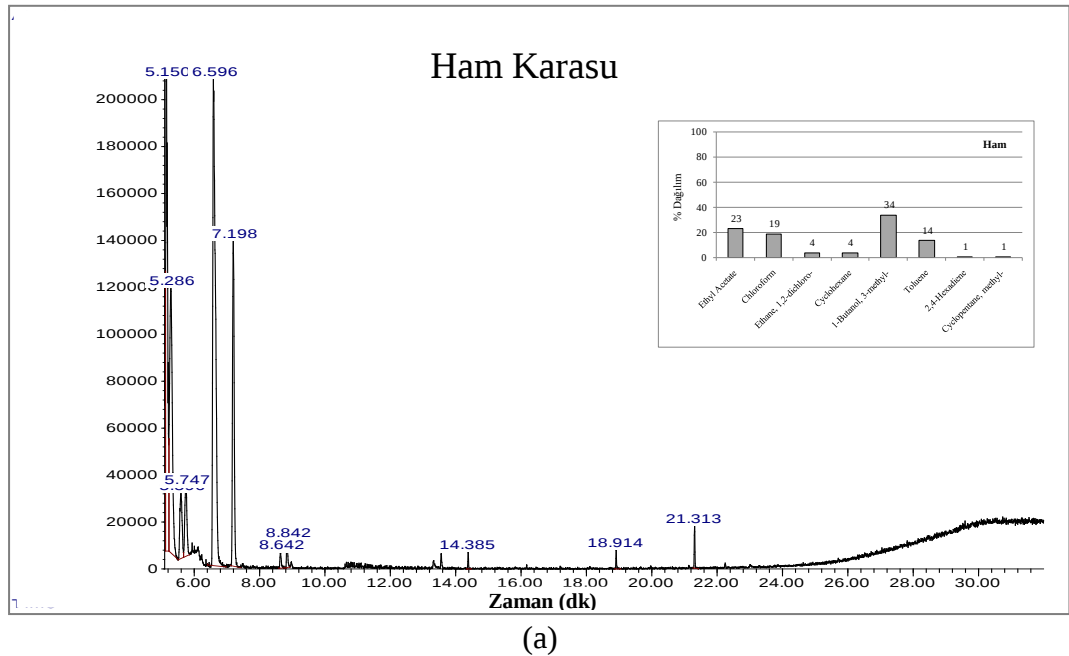
Şekil 5.11 : Kimyasal arıtma prosesleri sonrası a) hekzan, b) etil asetat ile ekstrakte edilmiş karasu numunelerinde FTIR analizi.

Piklerdeki dağılım genel olarak arıtma proseslerinden elde edilen sonuçlar ile paraleldir. 1560-1380 cm^{-1} arasındaki dağılım ise protein, alifatik moleküller ve fenolik gruplardan kaynaklandığı belirtilmektedir (Provenzano ve diğ., 2011). 1470 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} ve 1734 cm^{-1} dalgalıboylarında pikler ise heterojen yapıda yer alan kimyasallar olarak tanımlanmaktadır.

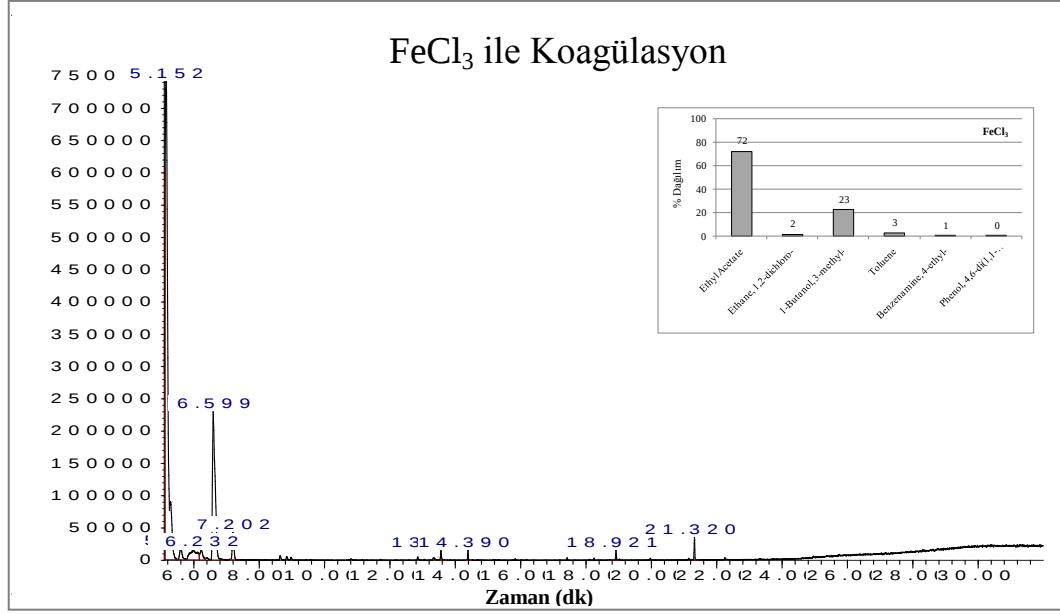
Etil asetat ile ekstrakte edilmiş örnekler ile gerçekleştirilen FTIR analizi Şekil 5.11-b’de verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere ham karasu için elde edilen en belirgin pikler 3425 cm^{-1} ve 1723 cm^{-1} dalga boylarında gözlenmiştir. 3425 cm^{-1} dalga boylarında görülen kuvvetli OH pikleri fenol bileşikleri olarak tanımlanmaktadır. 1723 cm^{-1} dalga boyunda yer alan pik ise karboksilik gruplar olarak tanımlanmaktadır.

GC-MS Analizleri

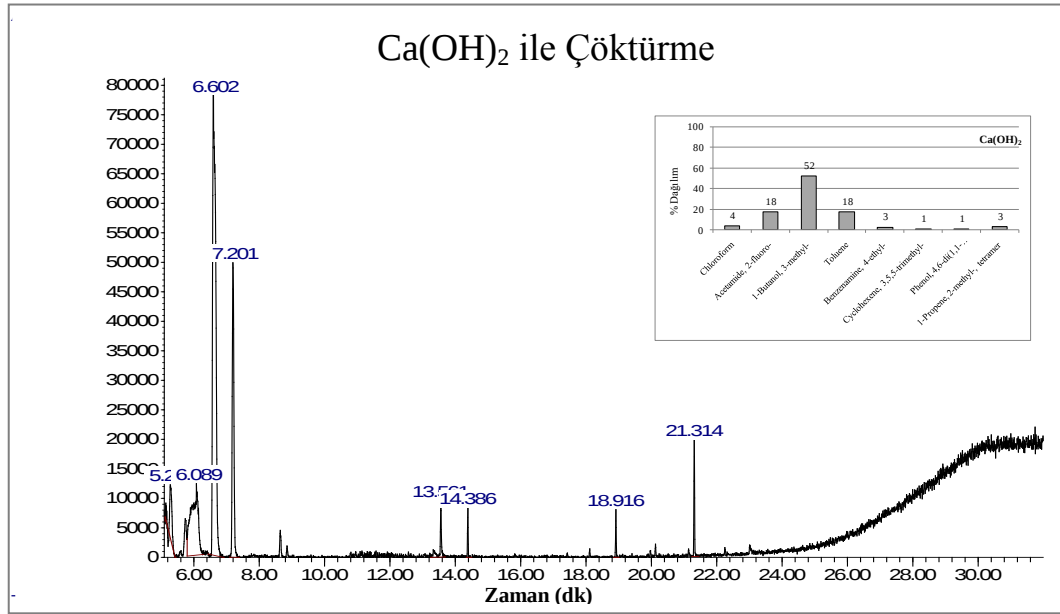
Ham ve arıtılmış karasu numunelerinin organik içeriğini belirlemek için GC-MS analizi yapılmıştır. 0,45 nm filtreden süzöldükten sonra analiz edilen birleşikler farklı alıkonma sürelerine ve kütüphane taramasında yüksek olasılık değeriine göre belirlenmiştir. Şekil 5.12’de tespit edilen bileşikler, alıkonma süreleri ve numune içerisindeki oransal (%) dağılımı yer almaktadır.



Şekil 5.12 : Ham (a) ve FeCl_3 ile koagölasyon (b), Ca(OH)_2 ile çöktürme (c), elektrokoagölasyon (d), Fenton-1 (e), Fenton-2 (f) prosesleri ile arıtılmış karasu numunelerinde GC-MS analizi.

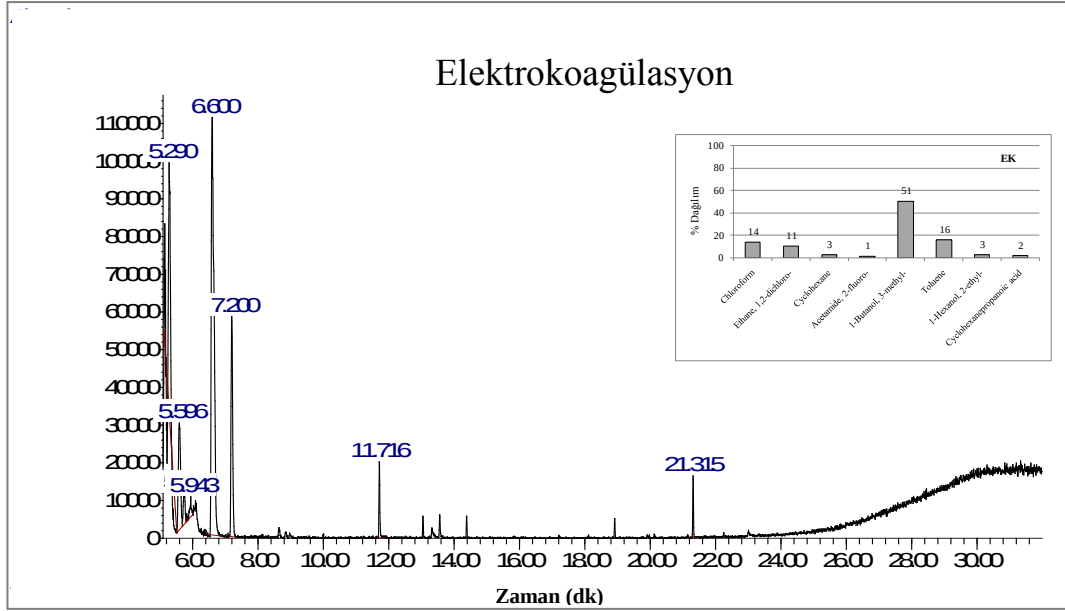


(b)

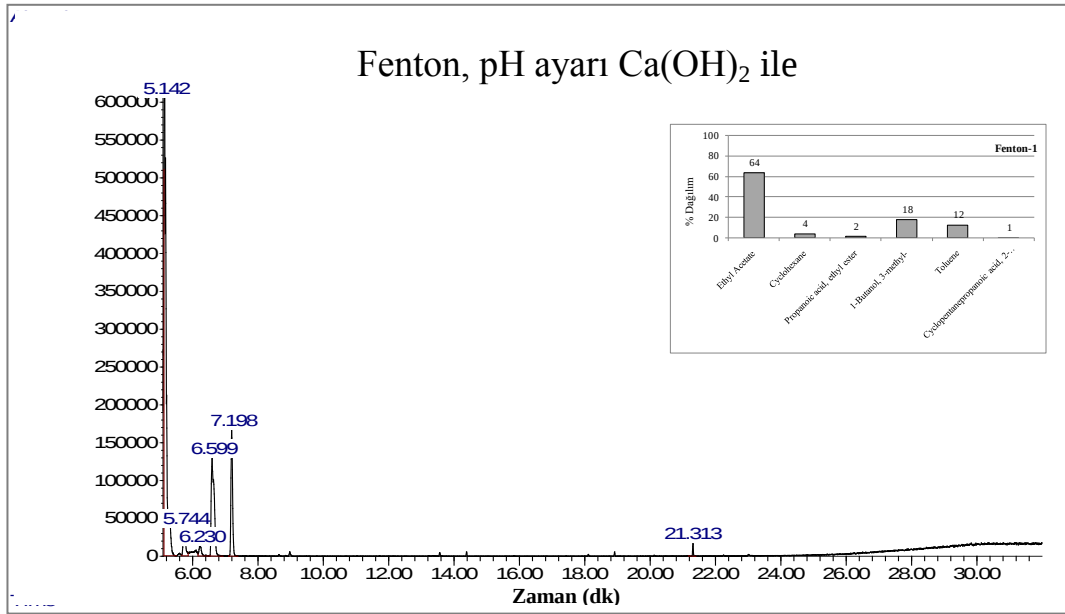


(c)

Şekil 5.12 (devam) : Ham (a) ve FeCl₃ ile koagülasyon (b), Ca(OH)₂ ile çöktürme (c), elektrokoagülasyon (d), Fenton-1 (e), Fenton-2 (f) prosesleri ile arıtılmış karasu numunelerinde GC-MS analizi.

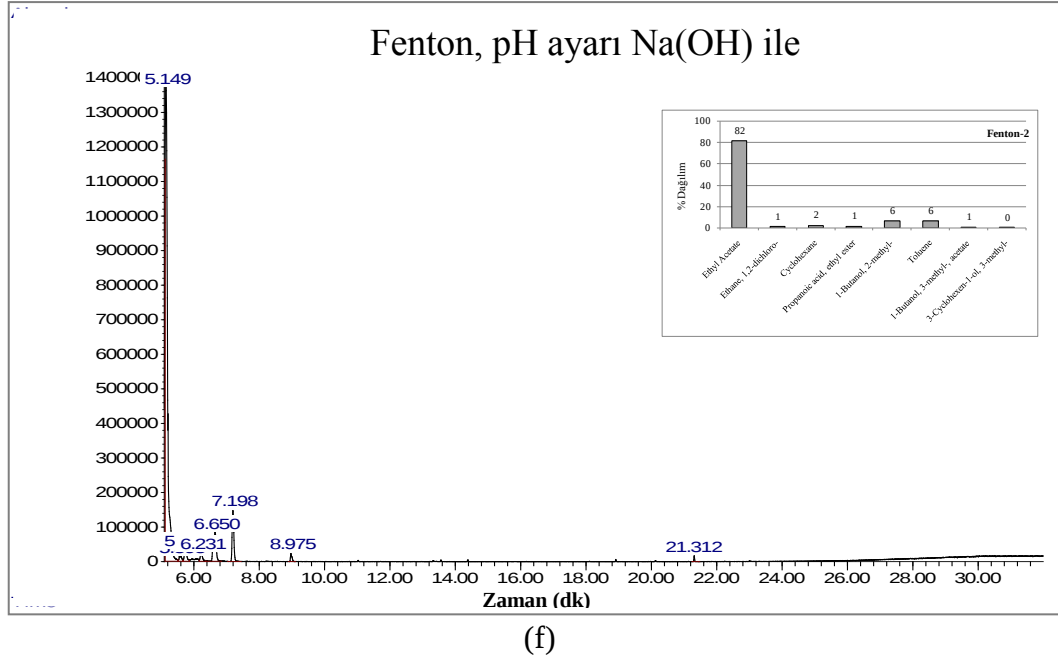


(d)



(e)

Şekil 5.12 (devam) : Ham (a) ve FeCl_3 ile koagülasyon (b), Ca(OH)_2 ile çöktürme (c), elektrokoagülasyon (d), Fenton-1 (e), Fenton-2 (f) prosesleri ile arıtılmış karasü numunelerinde GC-MS analizi.



Şekil 5.12 (devam) : Ham (a) ve FeCl_3 ile koagülasyon (b), Ca(OH)_2 ile çöktürme (c), elektrokoagülasyon (d), Fenton-1 (e), Fenton-2 (f) prosesleri ile arıtılmış karasu numunelerinde GC-MS analizi.

5.8 Maliyet Analizi

Seçilen arıtma proseslerinin performanslarını, daha kapsamlı değerlendirmek için işletme maliyetleri yapılmıştır. Hesaplama yapılırken, arıtma proseslerinde kullanılan kimyasallar için ortalama maliyet değeri alınmıştır. Çöktürme ve koagülasyon deneylerinde kullanılan Ca(OH)_2 , FeCl_3 , FeSO_4 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; Fenton prosesinde kullanılan H_2O_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, asit kraking prosesi ve pH ayarında kullanılan H_2SO_4 ve NaOH kimyasallarının, m^3 atıksu başına birim sarfiyatları hesaplanarak, maliyet hesabı yapılmıştır. Ayrıca işletme karıştırıcı ve su banyosu kullanımından kaynaklanan elektrik sarfiyatı da maliyet hesabında göz önünde bulundurulmuştur.

Diğer proseslerden farklı olarak, elektrokoagülasyon prosesinin işletme maliyeti hesaplanırken, elektrik tüketimi, elektrot materyali tüketimi (paslanmaz çelik elektrot) ve oluşan çamurun bertarafı olmak üzere üç ana parametre dikkate alınmıştır. Bu değerlendirme için aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Bayramoğlu ve diğ., 2007);

$$\text{İşletme Maliyeti (EK)} = (a \times C_{\text{enerji}}) + (b \times C_{\text{elektrot}}) + (c \times C_{\text{çamur}}) \quad (5.1)$$

Denklemden yer alan C_{enerji} (kWh/m³) ve C_{elektrot} (kg elektrot/m³) tüketilen elektrik ve elektrot üzerinden belirlenirken, $C_{\text{çamur}}$ (kg/m³) elektrokoagülasyon prosesi sırasında oluşan çamur üzerinden belirlenmektedir. Denklem (5.1)'de **a**, **b**, ve **c** olarak yer alan sabitlerden “a” birim elektrik tüketimi olup 0,07 €/kWh (Url-2) olarak alınmış; “b” birim elektrot tüketimi olup 1,4 €/kg (Bayramoglu ve diğ, 2007) olarak alınmış; “c” ise birim çamur bertarafı olup 0,04 €/kg (Ölmez-Hancı ve diğ, 2012) olarak alınmıştır.

Elektrokoagülasyon sırasında elektrik tüketimi (kWh/m³), reaksiyon süresince atıksu hacmine uygulanan akım I (A) ve elektrotlar arası voltaj değişimi U (V) üzerinden, aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$C_{\text{enerji}} = U \times I \times t / V \quad (5.2)$$

Elektrokoagülasyon prosesinde uygulanan akım (i , amper) ve işletme süresi (t_{EC} , s) Faraday Yasası'na göre anot elektrotlarda çözünen metal miktarını (C_{elektrot} , kg/m³) kontrol etmektedir.

$$C_{\text{elektrot}} = I \times t \times M_{\text{Fe}} / z \times F \times V \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte yer alan M_{Fe} :elektrotun molekül ağırlığı (55,86 g/mol), F : Faraday sabiti (96487 C/eq), $z_{\text{Fe}} = 2$: elektron sayısı (eq/mol) ve V EC reaktöründeki atıksu hacmini (m³) ifade etmektedir.

Faraday Yasası'na göre i ve t , elektrokoagülasyon arttıkça çözünen anot miktarı artmaktadır. Anot elektrotlardan çözünerek çözeltiye geçen metal iyonları, çözelti kimyasına bağlı olarak hidroliz reaksiyonlarını oluşturmaktadır.

Çalışılan arıtma proseslerinin işletme maliyetleri Çizelge 5.4'te €/m³ olarak verilmektedir. Çizelge 5.4'te görüldüğü üzere elektrokoagülasyon ve Fenton proses ile yaklaşık olarak aynı işletim maliyetlerindedir. Bu prosesler, çöktürme ve koagülasyon ile karşılaştırıldığında neredeyse yarı yarıya fark olduğu görülmektedir. Asit kreaking prosesinde ise kullanılan H₂SO₄ ve sıcaklık kullanımına bağlı olarak, işletme bedeli arada değer almaktadır.

Çizelge 5.4 : Çalışılan kimyasal arıtma proseslerinin işletme maliyetleri.

Proses	Koşullar	İşletme Maliyeti* (€/m ³)
Koagülasyon (FeCl ₃ ile)	pH=7,0 Doz:2500 mg/L (pH ayarı Ca(OH) ₂ ile)	3,21
Koagülasyon (Ca(OH) ₂ ile)	pH ₀ =10,5 Doz:5800 mg/L	3,54
Elektrokoagülasyon	pH=pH _{orijinal} A=30mA/cm ² Elektrot: Paslanmaz Çelik	6,08
Fenton Prosesi (Reaksiyon durdurma: Ca(OH) ₂ ile)	pH=pH _{orijinal} Fe(II):H ₂ O ₂ :10:100 (mM:mM)	6,13
Asit Kreaking	pH=2 T=70°C	4,66

*1 € yaklaşık 3,00 TL'ye karşılık gelmektedir (Url-3)

5.9 Değerlendirme

Deneysel çalışmanın bu aşamasında, karasu örneğine çöktürme, koagülasyon, Fenton, elektrokoagülasyon ve asit kreaking prosesleri uygulanmış, farklı olan işletim koşullarında KOİ, TOK ve T-Fenol parametreleri dikkate alınarak giderim verimleri ölçülmüştür.

- Çöktürme ve koagülasyon prosesleri ile karasudaki askıda katı, kolloidal ve suprakolloidal madde içeriğinin azalması hedeflenmiştir. Ca(OH)₂ ile çöktürme sonucunda %56 KOİ, %51 TOK ve %56 T-Fenol giderimleri elde edilmiştir. Koagülasyon prosesinde Fe₂SO₄ ve Al₂(SO₄)₃ konsantrasyonlarının artışına bağlı olarak, giderim verimlerinde hafif bir artış olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan, FeCl₃ ile koagülasyonda, giderim verimleri 2500 mg/L'den yüksek dozlarda daha fazla iyileşme göstermemiştir. Kullanılan koagülantlar arasından en yüksek giderim verimi 2500 mg/L FeCl₃ dozajında %88 KOİ, %78 TOK ve %87 T-Fenol olarak elde edilmiştir. Bunların dışında, pH ayarı için eklenen Ca(OH)₂ koagülasyon verimini etkileyeceği düşünülerek, seçilen en iyi koagülant ve dozlarında pH ayarı için Ca(OH)₂ ve NaOH kullanımı karşılaştırılmıştır. pH ayarında kullanılan Ca(OH)₂'in koagülasyona etkisinin %40-50 civarlarında olduğu gözlenmiştir. Yapılan koagülasyon çalışmaları değerlendirildiğinde en yüksek giderim verimi elde edilen FeCl₃ ile koagülasyon (doz: 2500 mg/L)

ve Ca(OH)_2 ile çöktürme prosesleri, diğer proseslerle karşılaştırmak üzere uygun bulunmuştur.

- Elektrokoagülasyon prosesi çalışmalarında, çelik elektrotlar kullanılarak, farklı akım yoğunlukları (10, 20 ve 30 mA/cm^2), KOİ, TOK ve T-Fenol giderimleri açısından karşılaştırılmıştır. Deneyler atıksuyun orijinal pH'sında, dışarıdan elektrolit eklemekten gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, giderim verimleri akım yoğunluğuna paralel olarak artış göstermiştir. En iyi giderim verimi, 30 mA/cm^2 işletim koşulları için 30 dk sonunda, %67 KOİ, %55 TOK ve %60 T-Fenol giderimi olarak elde edilmiştir.
- Fenton prosesi ile yapılan çalışmalarda farklı pH'ların (pH=3,0 ve pH orijinal) ve $\text{Fe(II):H}_2\text{O}_2$ molar oranların etkileri KOİ, TOK ve T-Fenol giderimleri açısından karşılaştırılmıştır. Ayrıca pH ayarında kullanılan NaOH ve Ca(OH)_2 kullanımının etkisi araştırılmıştır. Atıksuyun orijinal pH'sında çalışmanın, giderimi etkilemediği görülmüştür. Çalışılan farklı molar oranlarda giderimlerin izlenen her üç parametre içinde %15-20 civarlarında olduğu gözlenmiştir. Ancak pH ayarının, NaOH yerine Ca(OH)_2 kullanılarak yapıldığı deneylerde %65 KOİ, %58 TOK ve %69 T-Fenol giderimi gözlenmiştir. Bir diğer ifadeyle pH ayarında kullanılan Ca(OH)_2 , koagülasyon etkisi oluşturarak, verimi %50 oranlarında etkilediği gözlenmiştir. Sonuç olarak Fenton prosesinin daha çok çözünmüş organik madde gideriminde etkin olmasına bağlı olarak, karasuyun arıtımında tek başına yeterli olmadığı gözlenmiştir. Ancak diğer proseslerle karşılaştırmak üzere seçilen prosesin, literatürdeki çalışmalarla da uyumlu olacak şekilde 10mM:100mM $\text{Fe(II):H}_2\text{O}_2$ oranlarında olmasına karar verilmiştir. Proseste oksidasyonun etkisini görmek amacıyla, pH ayarları Na(OH) ile gerçekleştirilmiştir.
- Belirlenmiş olan işletim koşullarında seçilen arıtma prosesleri, II. ve III. karasu örneklerine de uygulanmıştır. II. ve III. karasu numunelerinde giderim verimlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, aynı tesisten farklı sezonlarda alınan karasu örneklerinde, çevresel karakterizasyon benzer olsa bile, farklı arıtılabilirlikleri olduğunu göstermiştir.
- Karmaşık yapılu bu atıksu için arıtma proseslerinin tek başına yeterli olmadığı görülmüştür. Hem giderim verimlerinin artırılması hem de bu çalışmanın

ilerleyen adımlarını (yapısal fraksiyonlama çalışmaları) dikkate alarak karasudaki yağ-gres ile partikül formdaki içeriğin ayrılması gerektiği düşünülmüştür. Bu amaçla, düşük pH ve yüksek sıcaklık kullanılarak asit kraking prosesi karasuya uygulanmıştır. Düşük pH ve yüksek sıcaklığın sinerjistik etkisi ile karasudaki partiküler içerik ve yağ-gres uzaklaştırılmıştır. Bu yapının ayrılması ile yağ-gres giderimi (%95) ve partiküler madde giderimi (%96) elde edilmiştir. Buna bağlı olarak %58 KOİ, %43 TOK, %39 T-Fenol ve %80 renk giderilmiştir.

- Yapılan toksisite testi ve biyolojik ayrışabilirlik çalışmalarında, kimyasal arıtma prosesleri sonucu etkin bir iyileşme gerçekleşmediği gözlenmiştir.
- Çalışılan arıtma proseslerinin işletme maliyetleri hesaplanmış, seçilen arıtma prosesleri arasında kullanılan kimyasallara bağlı olarak Fenton prosesi ile tüketilen elektrik ve elektrota bağlı olarak elektrokoagülasyon prosesinin daha yüksek maliyetlere sahip olduğu görülmüştür.

6. DANE BOYUT DAĞILIMI ANALİZLERİ

Kimyasal arıtma proseslerinin karasuyun boyutsal yapısını ne şekilde etkilediğini anlamak amacıyla, ham ve arıtılmış karasu numuneleri DBD analizlerine tabi tutulmuştur. Bu kapsamda Bölüm 5’te belirtilen kimyasal arıtma prosesleri karasuya uygulanmıştır. Bu bölümde yapılan çalışmalar II. karasu numunesi ile gerçekleştirilmiştir.

DBD analizlerinde filtrasyon/ultrafiltrasyon temelli klasik fiziksel ayırma tekniği kullanılmıştır. Süzme işlemleri, gözenek çaplarına göre büyükten küçüğe doğru sıralanmış filtrelerden, ardışık olarak yapılmıştır. Bu sayede örnek içerisindeki bileşenlerin dane boyutlarına göre farklı kategorilere ayrılabilmesi ve her bir boyut kategorisindeki organik madde içeriğinin ölçülmesi mümkün olmuştur. DBD’na göre değişen organik yapı KOİ, TOK, T-Fenol, BOİ₅ ve renk parametreleri üzerinden izlenmiştir.

Ardışık süzme işlemlerine, tek kullanımlık konvansiyonel AP40 cam-elyaf filtreler ile başlanmıştır. 1200~1600 nm gözenek çaplı AP40 filtrelerden süzülen örnekler, 450 nm gözenek çaplı filtrelerden (Durapore™ HV, poliviniliden florür, PVDF) süzülüş, buradan elde edilen süzüntüler de 220 nm gözenek çaplı filtrelerden geçirilmiştir. Ardışık süzme işlemlerine, tekrar kullanılabilir ve nominal dane ağırlık sınır değerleri sırasıyla 100, 30, 10, 3 ve 0,5 kDa olan ultrafiltrasyon membran diskleri ile devam edilmiştir. DBD analizlerinde kullanılan tek kullanımlık konvansiyonel filtreler ve ultrafiltrasyon membran diskleri için kullanılan boyut birimleri nm ve kDa olarak farklılık göstermektedir. Ultrafiltrasyon membranları için kullanılan “kDa” birimi Cheryan (1986) ve McGregor (1986) tarafından belirlenen yaklaşım ile “nm” üzerinden de değerlendirilmiştir.

Elde edilen verilerin atıksu karakterizasyonu ve arıtımı açısından daha anlamlı şekilde yorumlanabilmesi amacıyla, dane boyut değerleri, üç temel boyut kategorisi altında gruplanmıştır. Bu boyut kategorileri,

- (i) AP40 cam-elyaf filtre üzerinde kalan (>1600 nm) ve *çökelebilen* maddeler ($>10^5$ nm) ile *suprakolloidal* maddelerin çoğunu (10^3 - 10^5 nm) içeren *partiküler* kısım,
- (ii) 1600 ile 2 nm arasında (AP40 filtre altında ve 1 kDa ultrafiltrasyon membran üstünde) kalan *kolloidal* kısım,
- (iii) 1 nm'den küçük maddeleri de içeren *çözünmüş* kısım (<1 nm; 0,5 kDa ultrafiltrasyon membran altı) olarak sıralanmaktadır.

6.1 Ham Karasu

Çalışılan karasu örneğinde KOİ, TOK, BOİ₅, T-Fenol ve renk fraksiyonlarının, incelenen boyut aralıklarına dağılımı kümülatif ve diferansiyel olarak Çizelge 6.1'de verilmiştir.

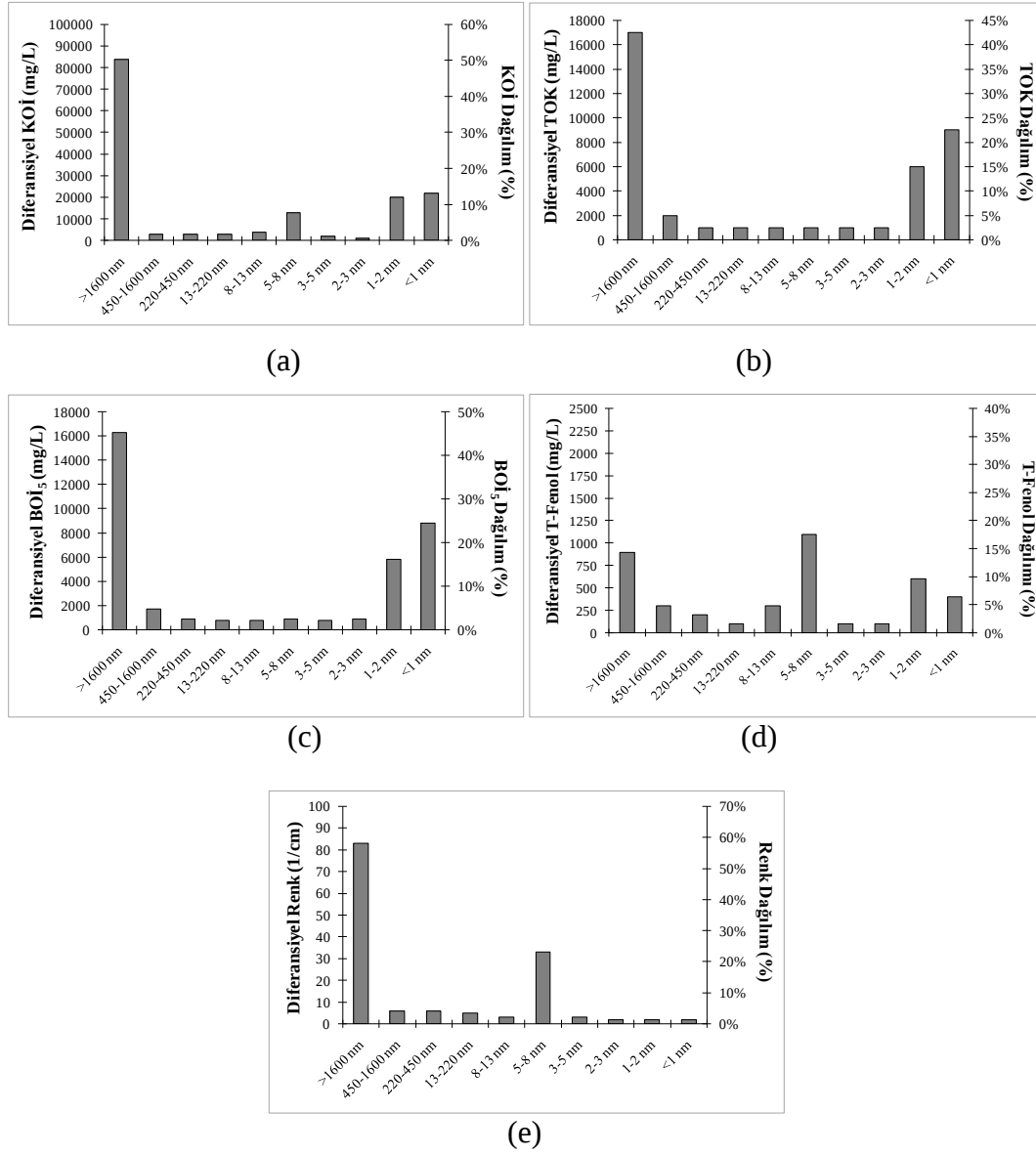
Ham karasudaki KOİ bileşenleri belirgin olarak, partiküler (>1600) ve çözünmüş (<1 -2 nm ve <1 nm) fraksiyonlarda yer almıştır. Dağılımın % 50'si (84000 mg/L) partiküler boyut aralığında, %27'si ise <1 nm ve <1 -2 nm aralığında (42000 mg/L) toplanmıştır. Göze çarpan diğer bir fraksiyonun 5-8 nm olduğu, toplam KOİ'nin % 8'nin (13200 mg/L) bu aralıkta olduğu gözlenmiştir. TOK ve BOİ₅ parametreleri KOİ ile benzer dağılımlar göstermiştir. TOK parametresinin %43'ü partiküler formda (17200 mg/L), % 20'si kolloidal (20000 mg/L) ve % 37'si 1-2 nm (15000 mg/L) boyut aralıklarındadır. BOİ₅ içeriğinin %46'sı (37700 mg/L) partiküler, %18'i kolloidal ve %38'i 1-2 nm boyut aralıklarında dağılmıştır.

T-Fenol parametresi diğerlerinden farklı olarak, daha çok kolloidal boyut aralığında yer almıştır. Dağılım, % 22 partiküler, %54 kolloidal ve %24 çözünmüş aralıklarda gözlenmiştir. Kolloidal boyut aralıkları içerisinde, 5-8 nm'nin 1100 mg/L T-Fenol içeriği ile öne çıktığı tespit edilmiştir. Renk parametresini oluşturan bileşenlerin dağılımı, T-Fenol parametresine benzerdir. Partiküler fraksiyondan sonra (%57), 5-8 nm aralığında (%23) yer aldığı gözlenmiştir. Çözünmüş fazda belirgin bir dağılım görülmemiştir.

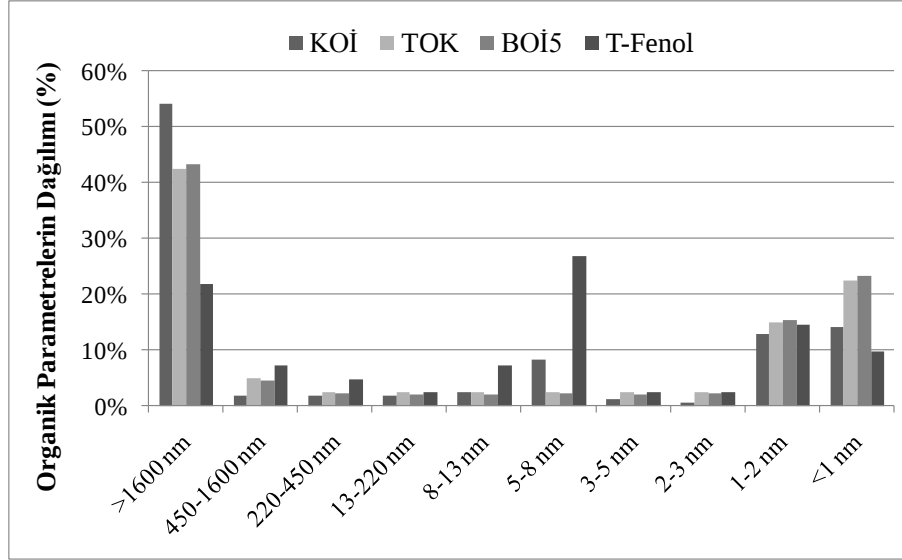
Çizelge 6.1 : Ham karasuda DBD-temelli KOİ, TOK, BOİ₅, T-Fenol ve renk parametrelerinin dağılımı.

Ayrıma Tekniği	Partikül Boyutu (nm)	Kümülatif (mg/L)					Boyut Kategorisi (nm)	Diferansiyel (mg/L)				
		KOİ	TOK	BOİ ₅	T-Fenol	Renk (400 nm)		KOİ	TOK	BOİ ₅	T-Fenol	Renk (400 nm)
Toplam		155000	40000	40000	4100	145						
<i>Filtrasyon</i>												
AP40	1600	71000	23000	21800	3200	62	>1600	84000	17000	18200	900	83
HV filtre	450	68000	21000	19130	2900	56	450-1600	3000	2000	2670	300	6
GV filtre	220	65000	20000	18975	2700	50	220-450	3000	1000	155	200	6
<i>Ultrafiltrasyon</i>												
100 kDa	13	62000	19000	18590	2600	45	13-220	3000	1000	385	100	5
30 kDa	8	58000	18000	18000	2300	42	8-13	4000	1000	590	300	3
10 kDa	5	45000	17000	15060	1200	9	5-8	13000	1000	2940	1100	33
3 kDa	3	43000	16000	14380	1100	6	3-5	2000	1000	680	100	3
1 kDa	2	42000	15000	13400	1000	4	2-3	1000	1000	980	100	2
0,5 kDa	1	22000	9000	12000	400	2	1-2	20000	6000	1400	600	2
							<1	22000	9000	12000	400	2

Ham atıksuyun karakteri ile ilgili genel bir değerlendirme yapıldığında, izlenen organik parametreler olan KOİ, TOK ve BOİ₅'in yüksek oranda > 1600 nm ve <2 nm boyut aralıklarında yer aldığı gözlenmiştir. T-Fenol ve renk için farklı olarak, partiküler formdan sonra, kolloidal formun (özellikle 5-8 nm arasında olmak üzere) baskın olduğu tespit edilmiştir. İzlenen organik parametrelerin boyut aralıklarındaki dağılımı Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de verilmektedir.



Şekil 6.1 : Ham karasuda DBD-temelli KOİ (a), TOK (b), BOİ₅ (c), T-Fenol (d) ve renk (e) parametrelerinin dağılımı.



Şekil 6.2 : Ham karasuda DBD-temelli KOİ, TOK, BOİ₅ ve T-Fenol bileşenleri profili (KOİ₀=155000 mg/L, TOK₀=40000 mg/L, BOİ₅₀=40000, T-Fenol₀=4100 mg/L).

Literatürdeki çalışmalar değerlendirildiğinde, Ölmez ve diğ. (2008) tarafından, bir karasu örneği fraksiyonlanarak KOİ, TOK ve AOA parametreleri incelenmiştir. Karasudaki en yüksek KOİ ve TOK içerikli bileşenler <2nm boyut aralığında bulunmuştur. Toplam KOİ ve TOK parametreleri, %69-74 oranında <2nm aralığında yer alırken, KOİ'nin yaklaşık %10'u ve TOK'un %7'si ikinci yüksek boyut aralığı olan 5-8 nm'de tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu çalışmayla karşılaştırıldığında farklı olarak, partiküler boyut aralığında tutulan bir yapı olmadığı gözlenmektedir. Bu durum karasuyun karakterizasyonu ile ilgilidir. Çalışmada karasuyun AKM değeri 3500 mg/L olarak bulunurken, mevcut çalışmada kullanılan karasuyun AKM değeri ise 46000 mg/L olarak ölçülmüştür.

6.2 Çöktürme Prosesi

Ca(OH)_2 ile çöktürme prosesi ile karasudan %57 KOİ, %48 TOK ve % 32 oranda T-Fenol giderilmiştir. Çöktürme prosesi ile arıtılmış karasu örneğinde KOİ, TOK, BOI_5 , T-Fenol ve renk parametrelerinin, incelenen boyut aralıklarında dağılımı kümülatif ve diferansiyel olarak Çizelge 6.2’de, giderimleri ise Şekil 6.3’te verilmektedir.

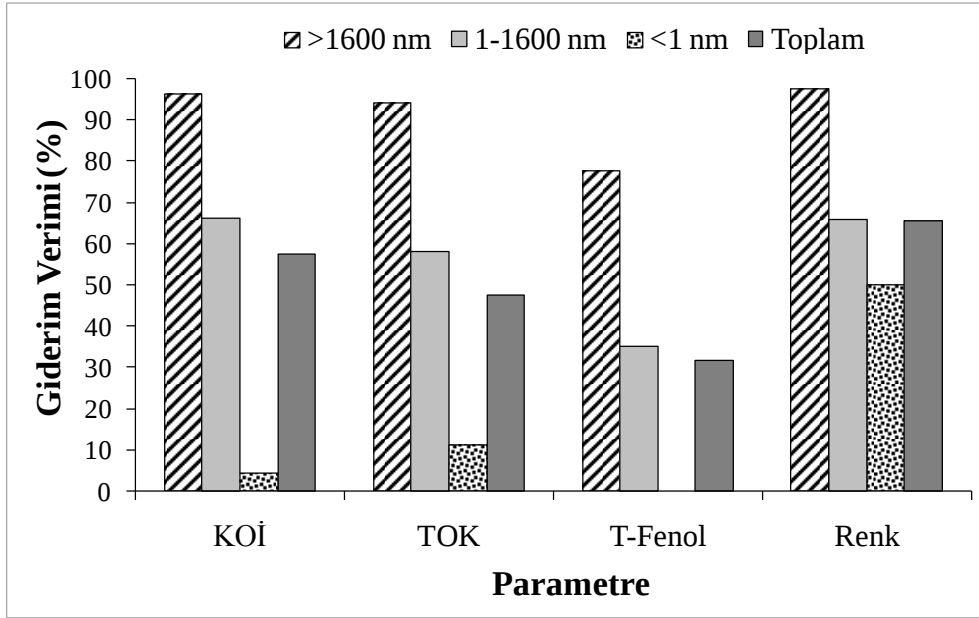
Arıtma prosesi ile %57 oranda gerçekleşen KOİ giderimi, önemli ölçüde (%52) partiküler fraksiyonda gözlenmiştir. Benzer şekilde, %48 oranda gerçekleşen TOK gideriminin %39’u partiküler fraksiyondadır. T-Fenol parametresi için %32 olan giderimin, %17’si partiküler, %15’i kolloidal fraksiyonda gözlenmiştir. %66 oranda giderilen renk içeriğinin ise %56’sı partiküler, kalan %9’u kolloidal boyut aralıklarında yer almıştır.

Ca(OH)_2 ile çöktürme prosesinde gerçekleşen giderimin daha çok partiküler boyut aralığında olması durumu, çöktürme işleminin kolloidal ve suprakolloidal dane boyutu aralıklarında yer alan bileşenleri etkilemesi ile ilişkilidir.

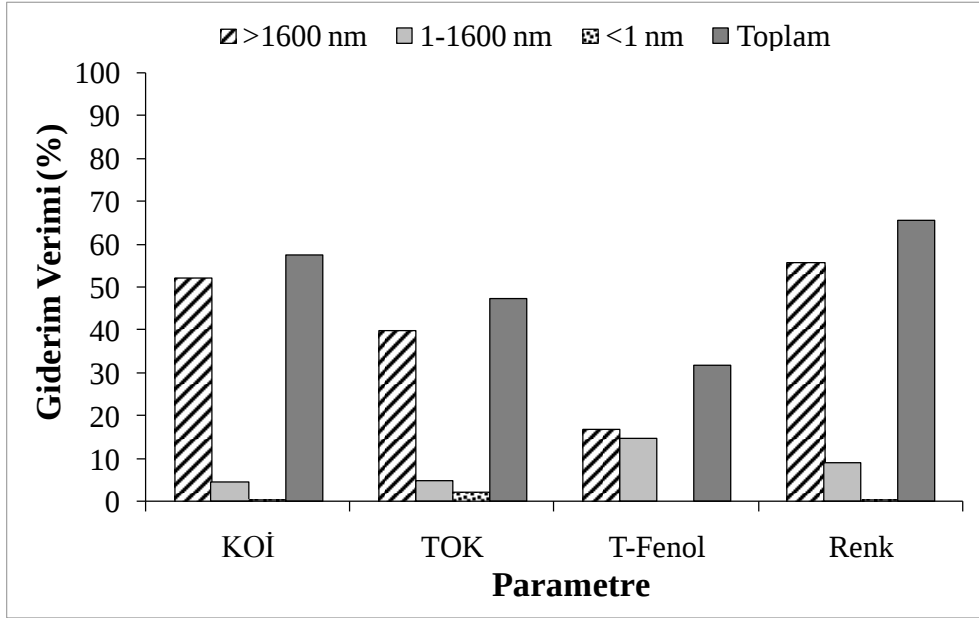
Arıtma prosesi sonrası kalan bileşiklerin dağılımına bakıldığında, izlenen parametrelerden KOİ, TOK, BOI_5 ve T-Fenol’ün önemli ölçüde < 2 nm aralığında toplandığı gözlenmiştir. Bu durum çöktürme prosesinin, karasudaki çözünmüş boyut aralıklarında yer alan bileşiklerin gideriminde etkili olmadığını göstermektedir.

Çizelge 6.2 : Ca(OH)₂ ile çöktürme prosesi sonrası karasuda DBD-temelli KOİ, TOK, BOİ₅, T-Fenol ve renk parametrelerinin dağılımı.

Ayrıma Tekniği	Partikül Boyutu (nm)	Kümülatif (mg/L)					Boyut Kategorisi (nm)	Diferansiyel (mg/L)				
		KOİ	TOK	BOİ ₅	T-Fenol	Renk (400 nm)		KOİ	TOK	BOİ ₅	T-Fenol	Renk (400 nm)
Toplam		66000	21000	21000	2800	50						
<i>Filtrasyon</i>		-	-	-	-	-						
AP40	1600	63000	20000	20000	2600	48	>1600	3000	1000	1000	200	2
HV filtre	450	60000	19000	18145	2400	46	450-1600	3000	1000	1855	200	2
GV filtre	220	57000	18000	17925	2300	44	220-450	3000	1000	220	100	2
<i>Ultrafiltrasyon</i>		-	-	-	-	-						
100 kDa	13	54000	17000	16600	2200	42	13-220	3000	1000	1325	100	2
30 kDa	8	51000	16000	15280	2100	39	8-13	3000	1000	1320	100	3
10 kDa	5	43000	15000	14560	1200	8	5-8	8000	1000	720	900	31
3 kDa	3	42000	14000	14320	1100	5	3-5	1000	1000	240	100	3
1 kDa	2	41000	13000	10200	1000	3	2-3	1000	1000	4120	100	2
0,5 kDa	1	21000	8000	9200	400	1	1-2	20000	5000	10000	600	2
							<1	21000	8000	9200	400	1



(a)



(b)

Şekil 6.3 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile çöktürme prosesi sonrası karasuyun kendi içerisinde (a),toplamdaki (b) giderim verimleri ($\text{KOİ}_0=66000 \text{ mg/L}$, $\text{TOK}_0=21000 \text{ mg/L}$, $\text{T-Fenol}_0=2800 \text{ mg/L}$, $\text{Renk}_0=50 \text{ cm}^{-1}$).

6.3 Koagülasyon Prosesi

FeCl_3 koagülasyonu ile arıtılan karasu örneğinde, KOİ, TOK, BOİ₅, T-Fenol, ve renk parametrelerinin, incelenen boyut aralıklarında dağılımı kümülatif ve diferansiyel olarak Çizelge 6.3 ve kendi içerisinde ve toplamdaki giderim verimleri olarak Şekil 6.4'te verilmiştir.

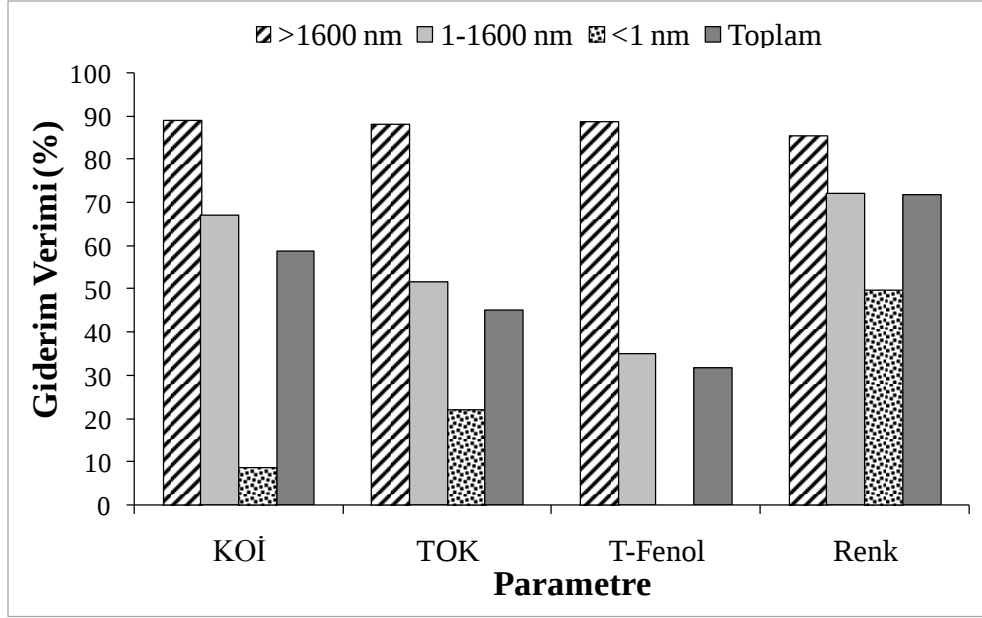
Koagülasyon prosesi ile KOİ'nin %59'u giderilmiştir. Gerçekleşen giderim, %49 oranda partiküler (>1600 nm), %9 oranda kolloidal (1-1600 nm) boyut aralıklarında gözlenmiştir. Bu iki fraksiyonunu dışında çözünmüş (< 1 nm) boyut aralığındaki giderim toplam KOİ'nin %1'ine karşılık gelmiştir. Koagülasyon prosesi ile TOK giderimi %45 oranda gerçekleşmiştir. Giderilen TOK içeriğinin %38'i partiküler (>1600 nm) boyut kategorisinde, kalan %7'si kolloidal ve çözünmüş fraksiyonda tespit edilmiştir. Elde edilen T-Fenol giderimi %32 oranda gözlenmiştir. Bu giderimin %20'si partiküler, %12'si kolloidal boyut aralıklarındadır. % 72 oranla giderilen renk içeriğinin ise %49'u partiküler, %22'si kolloidal fraksiyonlarda yer almıştır.

Koagülasyon prosesi sonrası, kalan (giderilemeyen) bileşenlerin dağılımı incelendiğinde, toplanmanın, büyük oranda <2nm boyutlarında olduğu gözlenmiştir. Arıtma sonrası giderilemeyen bileşiklerin bir kısmının da 5-8 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir.

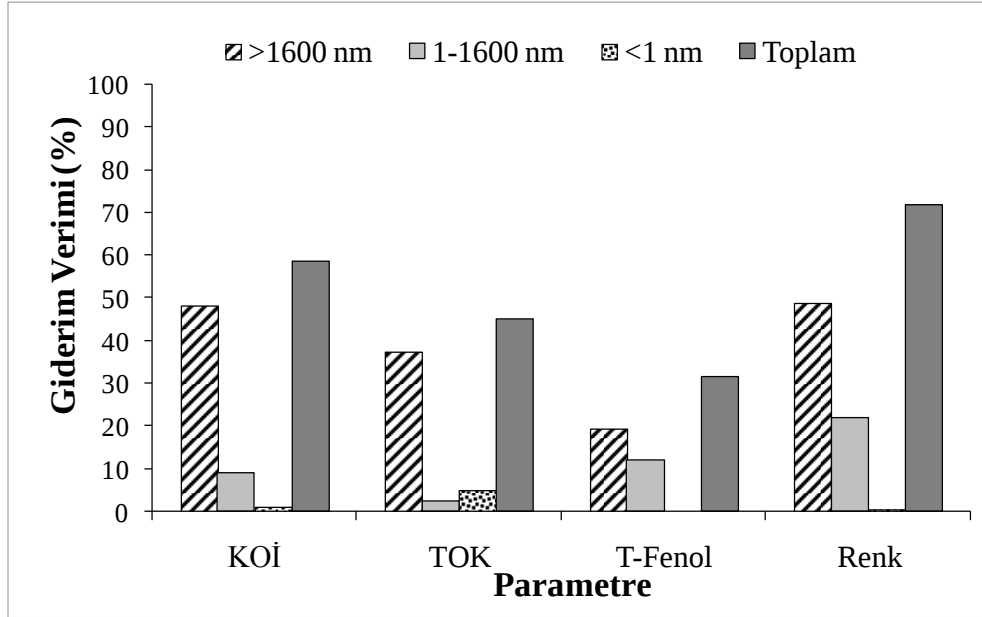
FeCl_3 ile koagülasyondan ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çöktürme proseslerinden elde edilen sonuçların birbirine benzer olduğu görülmektedir. KOİ ve TOK açısından, her iki proses ile partiküler fraksiyonda yer alan bileşikler giderilebilmiş, özellikle <2 nm altındaki bileşikler giderilememiştir.

Çizelge 6.3 : FeCl₃ ile koagülasyon prosesi sonrası karasuda DBD-temelli KOİ, TOK, BOİ₅, T-Fenol ve renk parametrelerinin dağılımı.

Ayrırma Tekniği	Partikül Boyutu (nm)	Kümülatif (mg/L)					Boyut Kategorisi (nm)	Diferansiyel (mg/L)				
		KOİ	TOK	BOİ ₅	T-Fenol	Renk (400 nm)		KOİ	TOK	BOİ ₅	T-Fenol	Renk (400 nm)
Toplam		64000	22000	22000	2800	41						
<i>Filtrasyon</i>		-	-	-	-	-						
AP40	1600	55000	20000	19750	2700	29	>1600	9000	2000	2250	100	12
HV filtre	450	54000	19000	17740	2400	28	450-1600	1000	1000	2010	300	1
GV filtre	220	53000	18000	17625	2300	27	220-450	1000	1000	115	100	1
<i>Ultrafiltrasyon</i>		-	-	-	-	-						
100 kDa	13	52000	17000	16440	2200	26	13-220	1000	1000	1185	100	1
30 kDa	8	51000	16000	13280	2000	23	8-13	1000	1000	3160	200	3
10 kDa	5	41000	15000	12640	1100	6	5-8	10000	1000	640	900	17
3 kDa	3	39000	14000	11460	1000	3	3-5	3000	1000	1180	100	3
1 kDa	2	38000	13000	10200	900	2	2-3	1000	1000	1260	100	1
0,5 kDa	1	20000	7000	9000	400	1	1-2	18000	6000	1200	500	1
							<1	20000	7000	9000	400	1



(a)



(b)

Şekil 6.4 : FeCl₃ ile koagülasyon prosesi sonrası karasuyun kendi içerisinde (a) toplamdaki (b) giderim verimleri (KOİ₀=64000 mg/L, TOK₀=2200 mg/L, T-Fenol₀=2800mg/L, Renk₀=41 cm⁻¹).

6.4 Elektrokoagülasyon Prosesi

Elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmış karasu örneğinde KOİ, TOK, BOİ₅, T-Fenol ve renk fraksiyonlarının, incelenen boyut aralıklarında dağılımı kümülatif ve diferansiyel olarak Çizelge 6.4; kendi içerisinde ve toplamdaki giderim verimleri ise Şekil 6.5'te verilmektedir.

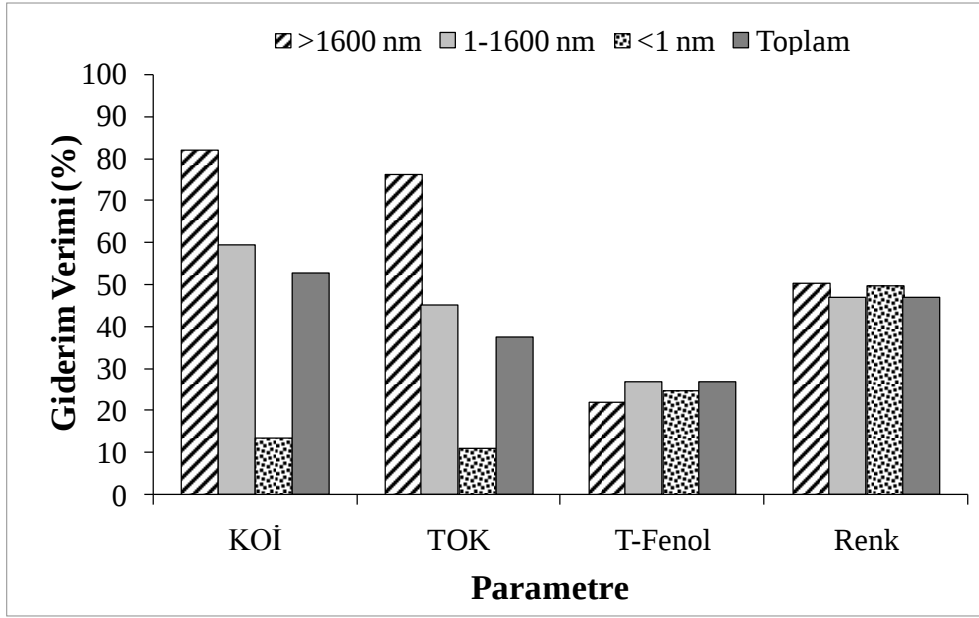
Elektrokoagülasyon ile arıtılmış karasudaki KOİ giderimi %53 olup, giderilen KOİ'nin %43'ü partiküler boyut kategorisinde yer almış, geriye kalan KOİ'nin %8'i kolloidal ve çözünmüş boyut aralıklarında dağılmıştır. İzlenen diğer parametrelerden TOK %38 oranda giderilmiş olup, giderilen TOK içeriğinin %33'ü partiküler fraksiyonda gözlenmiştir. T-Fenol için giderim %27 oranında olup, bunun % 20'si kolloidal boyut aralığında yer almıştır. Elektrokoagülasyon ile rengin %47 'si giderilmiş olup, bunun %29'u partiküler, %17'si kolloidal aralıklarda gözlenmiştir.

Elektrokoagülasyon prosesi ile gerçekleşen giderimlerin çöktürme ve koagülasyon proseslerine benzer olarak KOİ ve TOK için partiküler fraksiyonda, T-Fenol için partiküler ve kolloidal fraksiyonlarda olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan elektrokoagülasyon prosesi ile giderilemeyen bileşiklerin dağılımına bakıldığında, bileşiklerin daha çok 2 nm altında toplandığı gözlenmiştir. Elektrokoagülasyon ile çözünmüş boyut aralığındaki bileşikler giderilememiştir. Kolloidal fraksiyonda ise 5-8 nm aralığındaki bileşenlerin arıtmaya dirençli olduğu görülmektedir. Koagülasyon ve çöktürme proseslerinde etkin rol alan faz transferi mekanizmasının yanı sıra, redoks reaksiyonlarını da içeren elektrokoagülasyon prosesinin, bu bileşikleri gidermede etkin olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

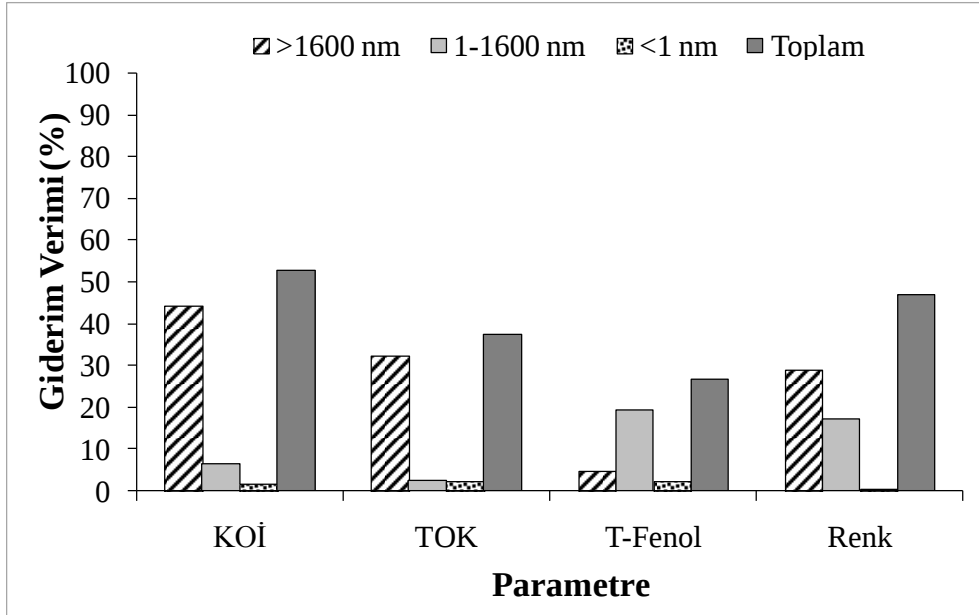
Benzer bir çalışmada, karasu elektrokoagülasyon prosesine tabi tutulduktan sonra dane boyut dağılımı araştırılmıştır. Elektrokoagülasyon sonucunda dane boyutunun 2 nm'nin altına (çözünmüş fraksiyon) kaydığı, izlenen KOİ, TOK ve AOA parametreleri değerlerinin ise sırası ile % 93, %93 ve %92 oranında < 2 nm boyut aralığında bulunduğu tespit edilmiştir (Ölmez ve diğ, 2008). Yapılan çalışma ile mevcut çalışma karşılaştırıldığında, gerçekleşen giderimlerin farklı fraksiyonlarda yer alması, karasuyun farklı karakterizasyonlarda olması ile ilişkilidir.

Çizelge 6.4 : Elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasuda DBD-temelli KOİ, TOK, BOİ₅, T-Fenol ve renk parametrelerinin dağılımı.

Ayrırma Tekniği	Partikül Boyutu (nm)	Kümülatif (mg/L)					Boyut Kategorisi (nm)	Diferansiyel (mg/L)				
		KOİ	TOK	BOİ ₅	T-Fenol	Renk (400 nm)		KOİ	TOK	BOİ ₅	T-Fenol	Renk (400 nm)
Toplam		73000	25000	22000	3000	77						
<i>Filtrasyon</i>		-	-	-	-	-						
AP40	1600	58000	21000	21305	2300	36	>1600	15000	1000	700	695	41
HV filtre	450	55000	20000	16505	2100	32	450-1600	3000	1000	200	4,8	4
GV filtre	220	54000	19000	15935	2000	28	220-450	1000	1000	100	570	4
<i>Ultrafiltrasyon</i>		-	-	-	-	-						
100 kDa	13	53000	18000	14905	1900	24	13-220	1000	1000	100	1,03	4
30 kDa	8	52000	17000	14060	1800	21	8-13	1000	1000	100	845	3
10 kDa	5	40000	16000	13700	1100	4	5-8	12000	2000	700	360	17
3 kDa	3	38000	15000	11820	1000	3	3-5	2000	1000	100	1,88	1
1 kDa	2	37000	14000	11400	900	2	2-3	1000	1000	100	420	1
0,5 kDa	1	19000	8000	8000	300	1	1-2	18000	6000	600	3400	1
							<1	19000	8000	300	8000	1



(a)



(b)

Şekil 6.5 : Elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasuyun kendi içerisinde (a), toplamdaki (b) giderim verimleri ($KOİ_0=73000$ mg/L, $TOK_0=25000$ mg/L, $T-Fenol_0=3000$, $Renk_0=77$ cm⁻¹).

6.5 Fenton Prosesi

Fenton prosesi ile arıtılmış karasu örneğinde KOİ, TOK, BOİ₅, T-Fenol ve renk fraksiyonlarının, incelenen boyut aralıklarında dağılımı kümülatif ve diferansiyel olarak Çizelge 6.5; kendi içerisinde ve toplamdaki giderim verimleri ise Şekil 6.6'da verilmiştir.

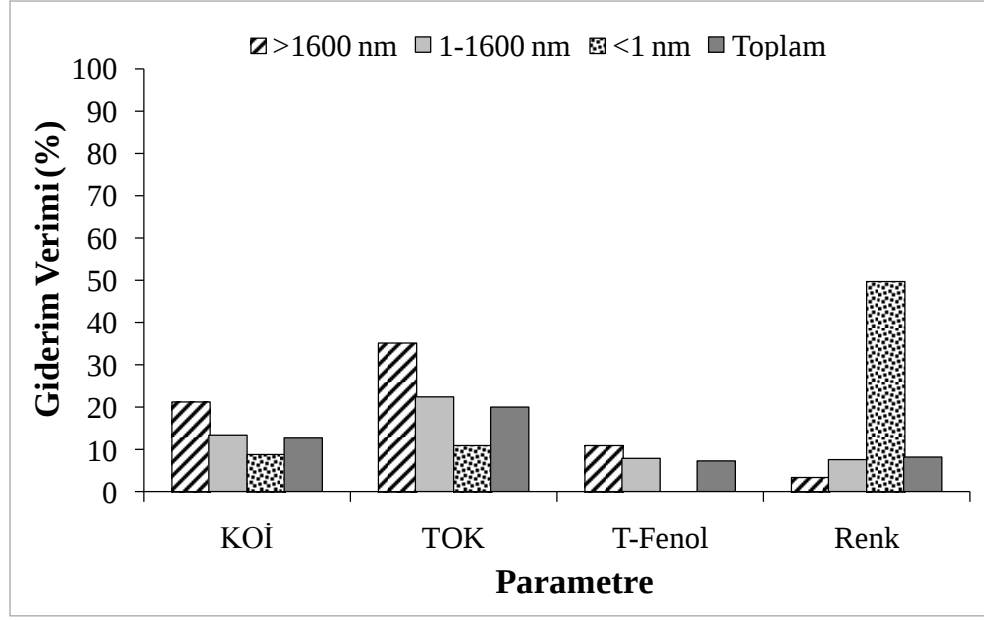
Fenton prosesi ile arıtılmış karasudaki KOİ giderimi %15 oranda gerçekleşmiş, bu giderim %12 oranında partiküler (>1600 nm) boyut aralığında gözlenmiştir. İzlenen diğer parametrelerden TOK bileşeni, %13 oranda giderilmiş, giderim KOİ'ye benzer olarak %10 oranda partiküler (>1600 nm) boyut kategorisinde yer almıştır. T-Fenol ve renk için sırasıyla %7 ve %8 oranda giderim gözlenmiş, giderimlerin daha yüksek oranda (%5) kolloidal boyut aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Diğer prosesler ile karşılaştırıldığında Fenton prosesi ile çok düşük giderim verimleri elde edildiği gözlenmektedir. Bu durum, Fenton prosesinin daha çok çözünmüş yapıdaki maddelerin gideriminde etkin olması ve karasuyun içeriğindeki yüksek AKM'den dolayı oksidasyon mekanizmasının gerçekleşmemesi ile ilişkilendirilmiştir. Karasuyun gideriminde, Fenton prosesinin etkin olmamasına bağlı olarak, arıtılmış karasu ham karasudakine benzer dağılımlar göstermiştir.

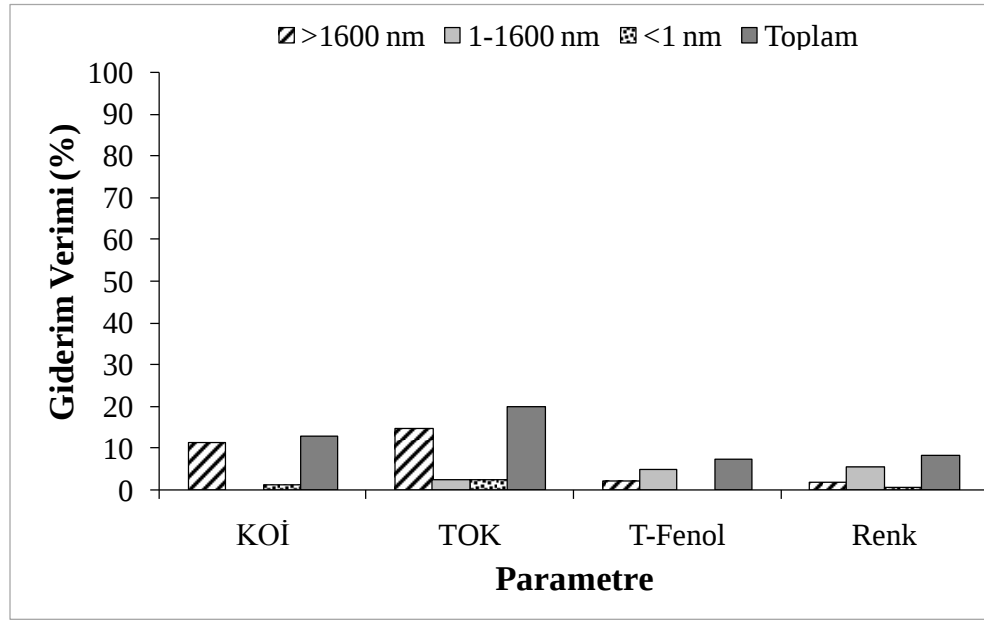
Doğruel ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, ham ve Fenton prosesine tabi tutulmuş karasuyun DBD analizi yapılmıştır. Ham karasuda izlenen KOİ, TOK, T-Fenol ve AOA parametrelerinin, yüksek oranda partiküler ve çözünmüş boyut aralıklarında dağıldığı görülmüştür. Fenton prosesi ile gerçekleşen %52 TOK ve %46 T-Fenol giderimlerinin daha çok çözünmüş boyut aralığında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar mevcut çalışma ile karşılaştırıldığında, gerek arıtma veriminin yüksek olması, gerek gerçekleşen giderimlerin ayrı fraksiyonlarda olmasına bağlı olarak, farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum, karasu örneklerinin karakterizasyonu ile ilişkilidir. Mevcut çalışmada yüksek AKM içeren karasu, Fenton prosesi ile beklenen verimde arıtılamamıştır.

Çizelge 6.5 : Fenton prosesi sonrası karasuda DBD-temelli KOİ, TOK, BOİ₅, T-Fenol ve renk parametrelerinin dağılımı.

Ayrırma Tekniği	Partikül Boyutu (nm)	Kümülatif (mg/L)					Boyut Kategorisi (nm)	Diferansiyel (mg/L)				
		KOİ	TOK	BOİ ₅	T-Fenol	Renk (400 nm)		KOİ	TOK	BOİ ₅	T-Fenol	Renk (400 nm)
Toplam		135000	32000	32000	3800	133						
<i>Filtrasyon</i>												
AP40	1600	69000	21000	20000	3000	53	>1600	66000	11000	12	800	80
HV filtre	450	66000	20000	18010	2800	48	450-1600	3000	1000	1,99	200	5
GV filtre	220	63000	19000	18000	2600	44	220-450	3000	1000	0	200	4
<i>Ultrafiltrasyon</i>												
100 kDa	13	61000	18000	17580	2500	39	13-220	2000	1000	955	100	5
30 kDa	8	57000	17000	14360	2200	36	8-13	4000	1000	3,22	300	3
10 kDa	5	44000	16000	13900	1200	8	5-8	13000	2000	460	1	28
3 kDa	3	42000	15000	12440	1100	5	3-5	2000	1000	1,46	100	3
1 kDa	2	40000	14000	12280	1000	3	2-3	1000	1000	160	100	2
0,5 kDa	1	20000	8000	10000	400	1	1-2	20000	6000	2280	600	2
							<1	20000	8000	10000	400	1



(a)



(b)

Şekil 6.6 : Fenton prosesi sonrası karasuyun kendi içerisinde (a), toplamdaki (b) giderim verimleri ($KOİ_o=135000$ mg/L, $TOK_o=32000$ mg/L, $T-Fenol_o=3800$ mg/L; $Renk_o=133$ cm⁻¹).

6.6 Asit Kraming Prosesi

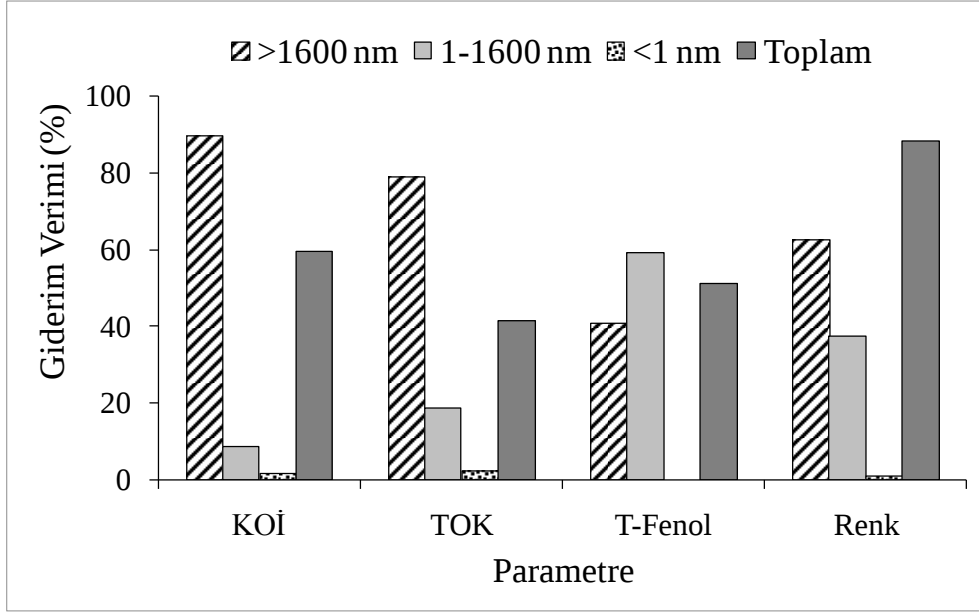
Asit kraming ile arıtılmış karasu 6rneğinde yağ-gres ve partik6ler yapı giderilmiştir. KOİ, TOK, T-Fenol ve renk parametrelerinde geręekleřen giderim, partik6ler yapının uzaklaştırılması ile ilişkilidir. Asit kraming prosesi sonrası, kalan bileşenlerin dağılımı daha 6ok kolloidal ve 66z6nm6ř fraksiyonlardadır. Arıtılmış karasuda KOİ, TOK, T-Fenol ve renk fraksiyonlarının, incelenen boyut aralıklarında dağılımı 6izelge 6.6 ve giderimleri şekil 6.7’de verilmektedir.

Asit kraming ile geręekleřen %58 KOİ gideriminden %52’si ve %43 TOK gideriminden %34’6 partik6ler boyut aralığındadır. % 39 oranda giderilen T-Fenol parametresinin %16’sı partik6ler, %23’6 kolloidal boyut aralıklarındadır. Asit kraming prosesinin 66z6nm6ř boyut aralıklarında yer alan bileşikleri gidermediği g6zlenmiştir.

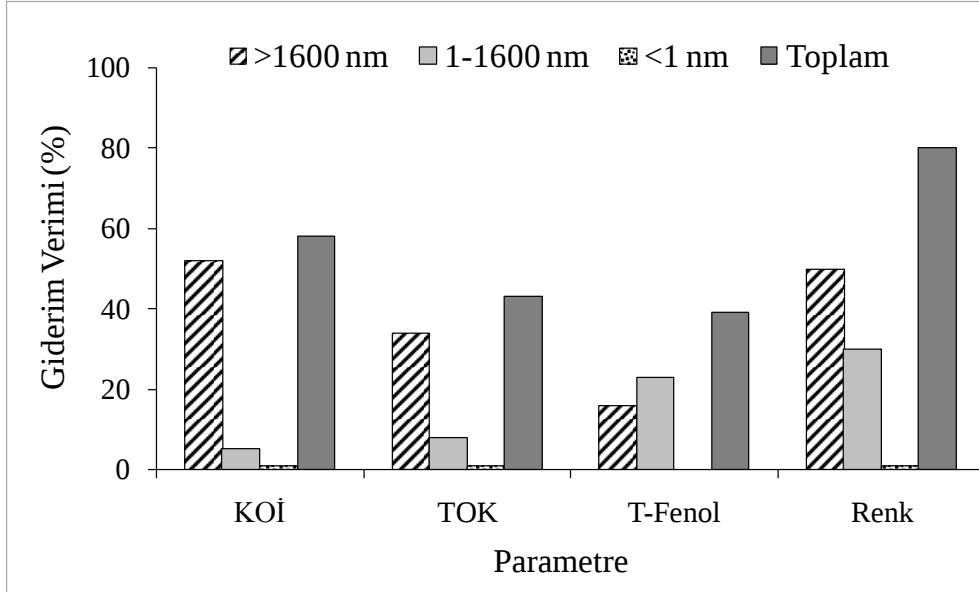
şekil 6.7’den g6r6ld6ę6 6zere kalan bileşenlerden (giderilemeyen), KOİ parametresinin %65’i, TOK’un %51’i ve T-Fenol’6n %43’6 <2 nm altında yer almıştır. Giderim g6zlenmeyen diğer bir boyut aralığının, 5-8 nm olduğu tespit edilmiştir. Ham ve arıtılmış karasu numuneleri karşılaştırıldığında, izlenen parametrelerin, ham atıksu i6in daha 6ok partik6ler boyut aralığında, arıtılmış atıksu i6eriğinin ise 66z6nm6ř aralıkta yer aldığı g6r6lmektedir. Bu durum arıtma ile partik6ler maddenin uzaklaştırılmasından ileri gelmektedir.

Çizelge 6.6 : Asit kraking prosesi ile arıtılmış karasuda DBD-temelli KOİ, T-Fenol ve renk parametrelerinin dağılımı.

Ayrıma Tekniği	Partikül Boyutu (nm)	Kümülatif (mg/L)				Boyut Kategorisi	Diferansiyel (mg/L)			
		KOİ	TOK	T-Fenol	Renk (400nm)		KOİ	TOK	T-Fenol	Renk (400nm)
Toplam		63000	23420	2000	17					
<i>Filtrasyon</i>										
AP40	1600	61371	21130	1753	12	>1600 nm	1629	2290	247	5,0
HV filtre	450	58971	20690	1676	11	450-1600 nm	2400	440	77	0,7
GV filtre	220	55543	19560	1610	11	220-450 nm	3429	1130	66	0,3
<i>Ultrafiltrasyon</i>										
100 kDa	13	51429	18500	1576	11	13-220 nm	4114	1060	34	0,6
30 kDa	8	50400	18000	1551	10	8-13 nm	1029	500	25	0,5
10 kDa	5	44229	14290	1100	8	5-8 nm	6171	3710	451	1,9
3 kDa	3	41829	13600	900	5	3-5 nm	2400	690	200	3,0
1 kDa	2	40800	12000	850	3	2-3 nm	1029	1600	50	2,0
0.5 kDa	1	20000	8500	380	1	1-2 nm	20800	3500	470	2,0
						<1nm	20000	8500	380	1,0



(a)



(b)

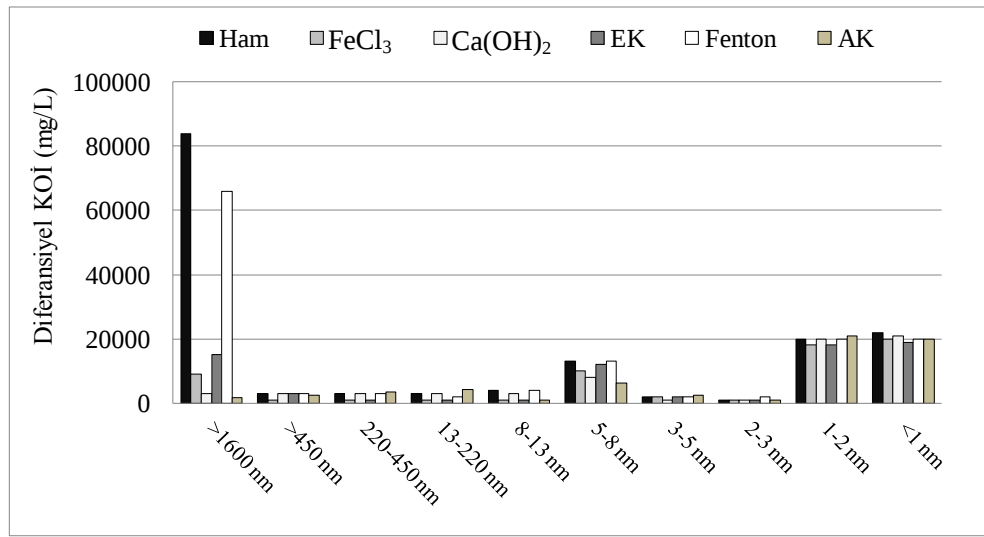
Şekil 6.7 : Asit kraking prosesi sonrası karasuyun kendi içerisinde (a), toplamdaki (b) giderim verimleri ($KOI_o=63000$ mg/L, $TOK_o=23420$ mg/L, $T-Fenol_o=2000$ mg/L, $Renk_o=40$ cm⁻¹).

6.7 İzlenen Parametreler Açısından Proseslerin Karşılaştırılması

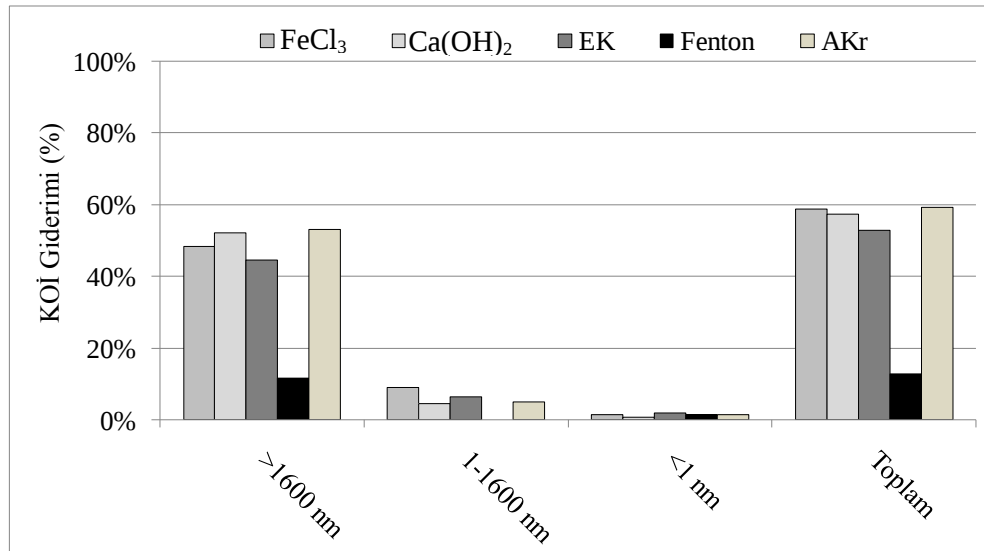
Çalışılan prosesler için KOİ, TOK, T-Fenol ve renk fraksiyonlarının, incelenen boyut aralıklarına dağılımı diferansiyel ve % giderim verimleri olarak Şekil 6.8-6.11’de verilmiştir.

KOİ Giderimi

KOİ giderimi, FeCl_3 ile koagülasyonda %59, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile çöktürmede %57, elektrokoagülasyonda %53, Fenton prosesinde %15 ve asit kraking prosesinde %58 oranlarında giderilmiştir. Gerçekleşen giderimler Şekil 6.8’de verilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.8 : Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasuda DBD temelli diferansiyel KOİ bileşenleri dağılımı (a) ve ana boyut kategorilerindeki %KOİ giderimi (b).

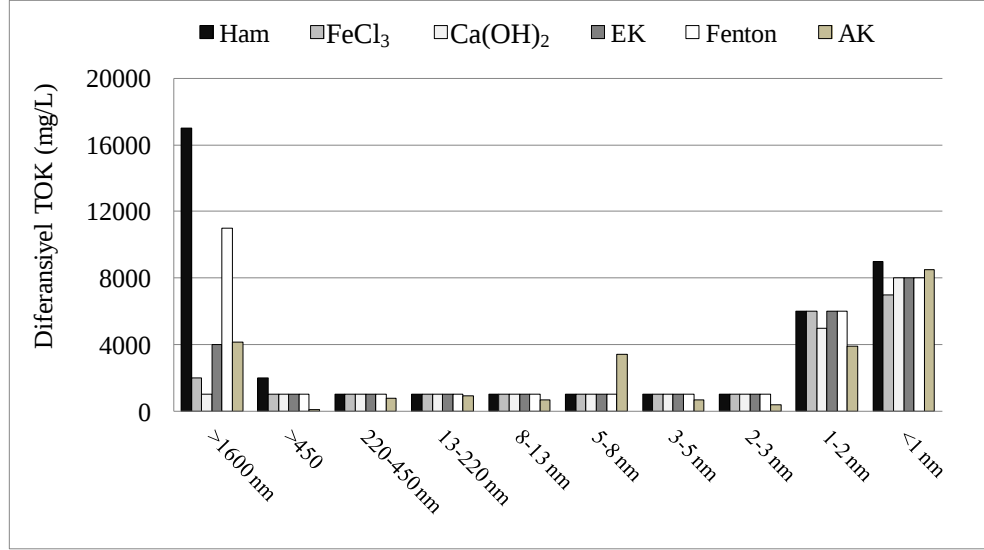
Farklı prosesler ile gerçekleşen KOİ gideriminin belirgin olarak partiküler (>1600 nm) fraksiyonda yer aldığı gözlenmiştir. Arıtma prosesleri sonrası kalan KOİ, çözülmüş (<2 nm) boyut aralığında yer almıştır. Kolloidal boyut aralıkları arasında 5-8 nm'nin, bu fraksiyonu izlediği tespit edilmiştir (Şekil 6.8).

Giderimin gerçekleştiği partiküler boyut aralığında, en etkin prosesler, Ca(OH)_2 ile çöktürme, FeCl_3 ile koagülasyon, elektrokoagülasyon ve asit kraking olarak gözlenirken, Fenton prosesinin yetersiz kaldığı görülmektedir. Ham karasuda KOİ fraksiyonunun önemli bir kısmının partiküler boyut aralığında olması (84000 mg/L KOİ ile yaklaşık %50'sine karşılık gelmektedir) ve Fenton prosesinin daha çok çözülmüş organik maddelerin gideriminde etkin olması bu durumun bir sonucudur. Kimyasal arıtma prosesleri ile giderilemeyen çözülmüş ve kolloidal (özellikle 5-8 nm) boyut aralıklarındaki bileşiklerin arıtmaya dirençli oldukları, gerçekleşen giderimin yalnızca faz transferi üzerinden olduğu görülmektedir.

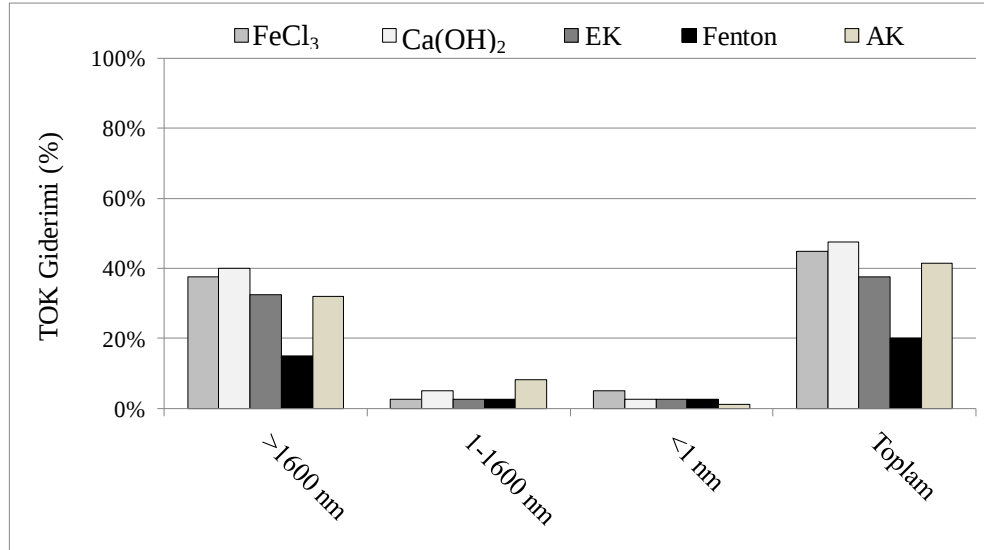
TOK Giderimi

TOK giderimi, Ca(OH)_2 ile çöktürmede %48 ve FeCl_3 ile koagülasyonda %45, asit krakingte %43, elektrokoagülasyonda %38 ve Fenton prosesinde %13 oranlarında elde edilmiştir. Farklı prosesler açısından TOK parametresi değerlendirildiğinde, KOİ profiline benzer olarak, giderimin daha çok partiküler boyut aralığında olduğu görülmektedir (Şekil 6.9). Arıtma prosesleri sonrası kalan TOK'un çözülmüş boyut aralığında (<2 nm) toplandığı gözlenmiştir. Bunun dışında kalan TOK bileşenleri kolloidal boyut aralıklarında neredeyse homojen olarak dağılmıştır.

Giderimin gerçekleştiği partiküler boyut aralığında, en etkin prosesler, Ca(OH)_2 ile çöktürme (%39), FeCl_3 ile koagülasyon (%37), elektrokoagülasyon (%33) ve asit kraking olarak (%34) gözlenmiştir. Fenton prosesi ile KOİ giderimine benzer olarak düşük giderimler sağlanmıştır. Bu oran partiküler boyut aralığında %10 mertebelerindedir.



(a)



(b)

Şekil 6.9 : Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasuda DBD temelli diferansiyel TOK bileşenleri dağılımı (a) ve ana boyut kategorilerindeki %TOK giderimi (b).

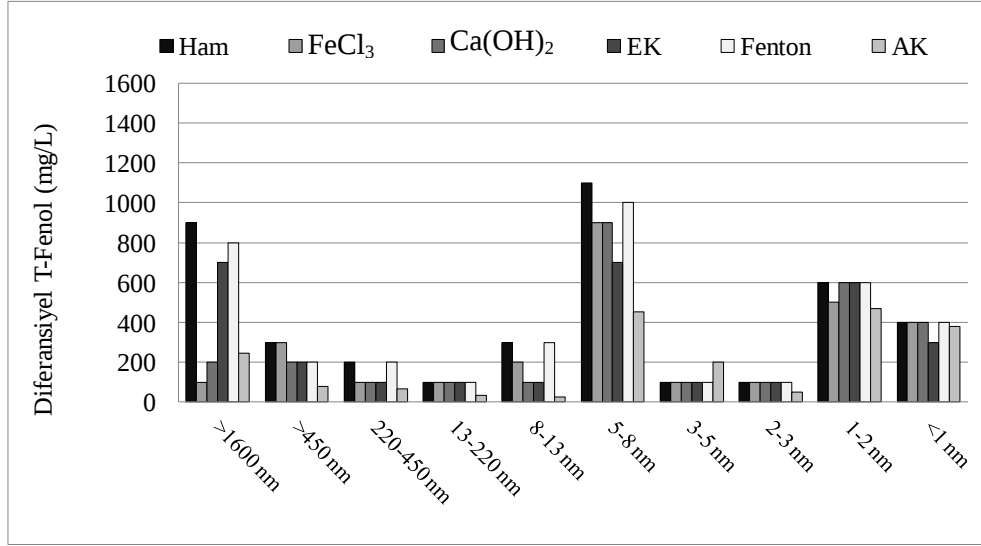
T-Fenol Giderimi

Ham karasu için T-Fenol bileşenlerinin, diğer parametrelerden farklı olarak daha çok 5-8 nm aralığında yer aldığı gözlenmiştir. T-Fenol giderimi, Ca(OH)₂ ile çöktürmede %32 ve FeCl₃ ile koagülasyonda %32, asit krakingte %39, elektrokoagülasyonda %27 ve Fenton prosesinde %7 oranlarında elde edilmiştir.

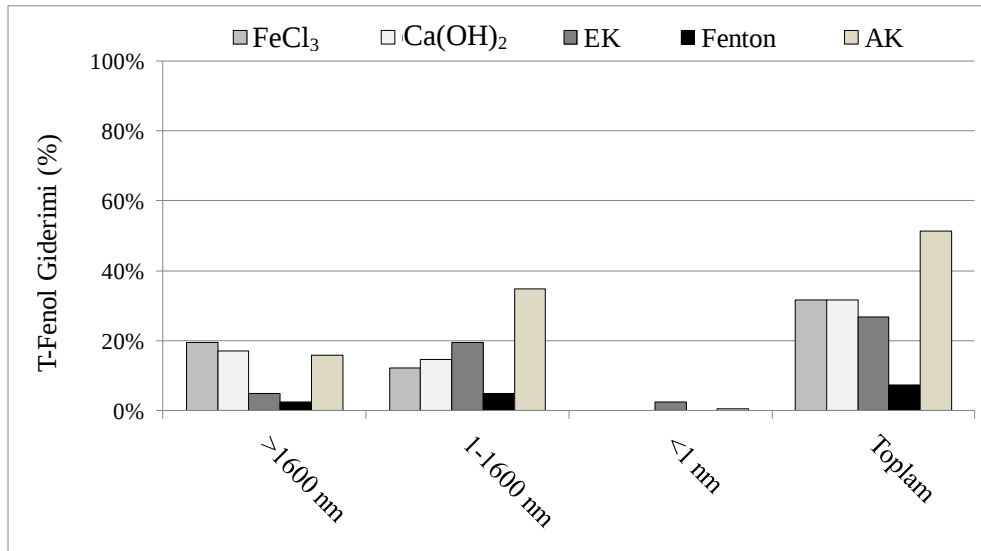
Gerçekleşen giderimler, KOİ ve TOK parametrelerinden ayrı olarak, koloidal ve partiküler fraksiyonda gözlenmiştir. En yüksek T-Fenol gideriminin gözlemlendiği asit

kraking prosesinde elde edilen %39 T-Fenol gideriminin, %16'sı partiküler, %23'ü kolloidal boyut aralıklarında yer almıştır.

Arıtma prosesleri sonrası kalan T-Fenol parametresinin dağılımı incelendiğinde, toplanma en fazla <2 nm ve 5-8 nm aralıklarında gözlenmiştir. Kimyasal prosesler ile bu boyut aralıklarında dağılan fenolik bileşenler giderilememiştir.



(a)

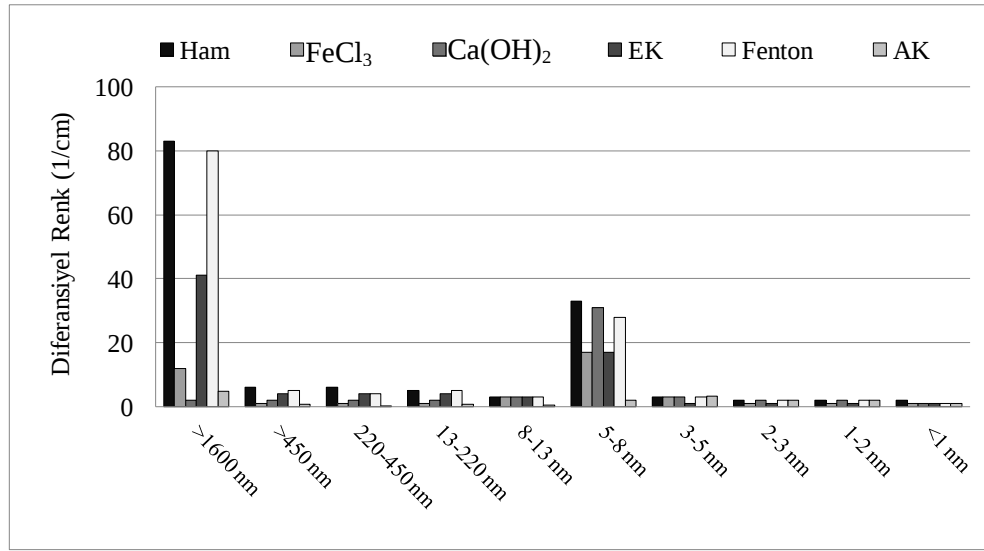


(b)

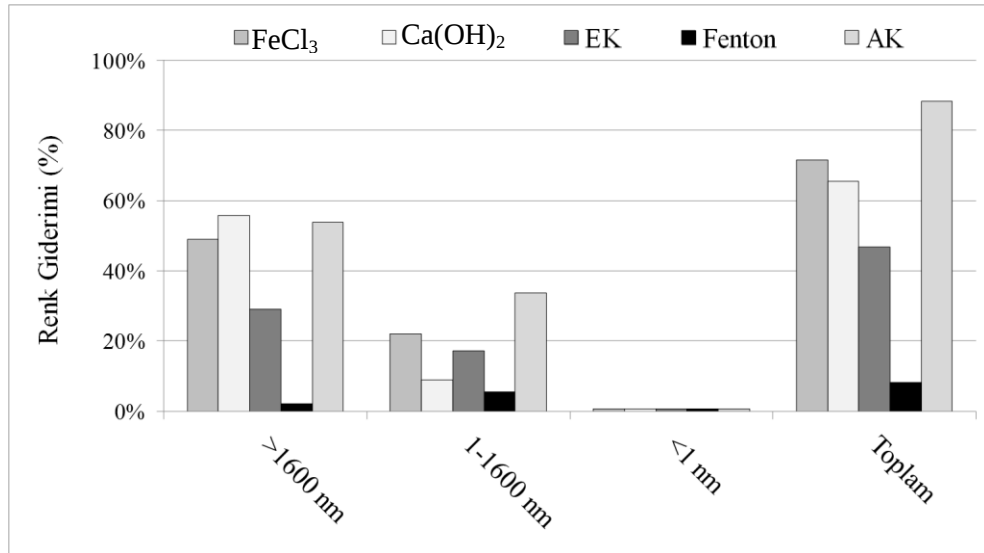
Şekil 6.10 : Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasuda DBD temelli diferansiyel T-Fenol bileşenleri dağılımı (a) ve ana boyut kategorilerindeki %T-Fenol giderimi (b).

Renk Giderimi

Karasuyun alıcı ortama deşarjı için önemli kriterler arasında yer alan renk parametresinin, ham karasuda partiküler ve kolloidal (özellikle 5-8 nm) boyut aralıklarında yer aldığı gözlenmiştir. Buna bağlı olarak gerçekleşen giderimler de partiküler ve kolloidal fraksiyonlarda olmuştur. %80 oranla en yüksek renk giderimin gerçekleştiği asit kraking prosesi ile giderim, %50 oranda partiküler, %30 oranda kolloidal fraksiyonda yer almıştır (Şekil 6.11).



(a)



(b)

Şekil 6.11 : Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasuda DBD temelli diferansiyel renk bileşenleri dağılımı (a) ve ana boyut kategorilerindeki % renk giderimi (b).

Kolloidal boyut aralıkları arasında >450 nm'den 8 nm'ye kadar rengin neredeyse değişmediği; 8 nm'den, 5 nm'ye geçerken ise rengin önemli derecede giderildiği gözlenmiştir (Şekil 6.12). Bu durum, kolloidal boyut aralığında renk oluşturan bileşenlerin 5 nm- 8 nm arasında toplandığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar, T-Fenol parametresi ile korelasyon göstermektedir.



Şekil 6.12 : Boyutsal fraksiyonlarına ayrılmış karasu örneği.

Akut Toksikite ve Biyolojik Arıtılabilirlik

İnhibisyon çalışmalarında, 15 dk'lık inkübasyon sonunda ham ve arıtılmış karasu örneğine maruz kalan *V. Fischeri* bakterilerinin verdiği tepki (ışıma) izlenmiştir. Ham karasuyun inhibe edici etkisi incelendiğinde, bu tepkiyi ifade edecek değer olan “ES₅₀” değerinin %10 olduğu tespit edilmiştir. Diğer bir ifadeyle inkübasyon (15 dk) sonunda %50 oranda inhibisyona neden olan seyrelme oranının %10 olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla inhibisyon analizlerinde bu seyrelme oranı kullanılmıştır. Dane boyut dağılımı analizlerine tabi tutulan ham ve arıtılmış karasu örneklerinde rölatif inhibisyon ve biyolojik ayrışabilirlik durumlarını incelemek için, izlenen kolektif parametreler üzerinde önemli dağılım gösteren 450-1600 nm, 5-8 nm ve <1 nm boyut aralıklarındaki numuneler seçilerek değerlendirmeye tabi tutulmuştur.

Çizelge 6.7'den görüldüğü üzere incelenen boyut aralıklarında por çapı küçüldükçe inhibisyon etkisi azalmaktadır. Bu durum, partiküler fazdan çözünmüş faza geçerken, inhibisyon oluşturan bileşiklerin giderildiğini göstermektedir. Ham atıksu için

inhibisyon etkisi %67'den %33 değerine kadar inerken, çalışılan arıtma prosesleri ile inhibisyon etkisinin daha da azaldığı görülmektedir. Diğer proseslerden farklı olarak, asit kraking prosesi ile arıtılmış karasuyun, ham karasuya göre inhibisyon etkisi artış göstermiştir. Bu durum, arıtma sırasında oluşan ara ürünler ile ilişkilendirilmektedir. Diğer taraftan BOİ₅/KOİ oranları ele alındığında, 450-1600 nm aralıklarında 0,27-0,28 oranları ile en düşük ayrışabilirliği gösteren ham ve Fenton prosesi ile arıtılmış karasu örneklerinde, süzölmüş fazlara geçildiğinde (<1 nm) 0,55 ve 0,50 değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Süzölmüş faz aralığında yer alan ham karasu, diğerleri ile karşılaştırıldığında en yüksek biyolojik ayrışabilirliği göstermektedir. Bu durum arıtma sırasında oluşan yan ürünlerin ayrışmayı olumsuz yönde etkilemesi ile açıklanabilmektedir.

Çizelge 6.7 : Seçilen boyut aralıklarında ham ve arıtılmış karasuyun inhibisyon etkisi ve biyolojik ayrışabilirliği.

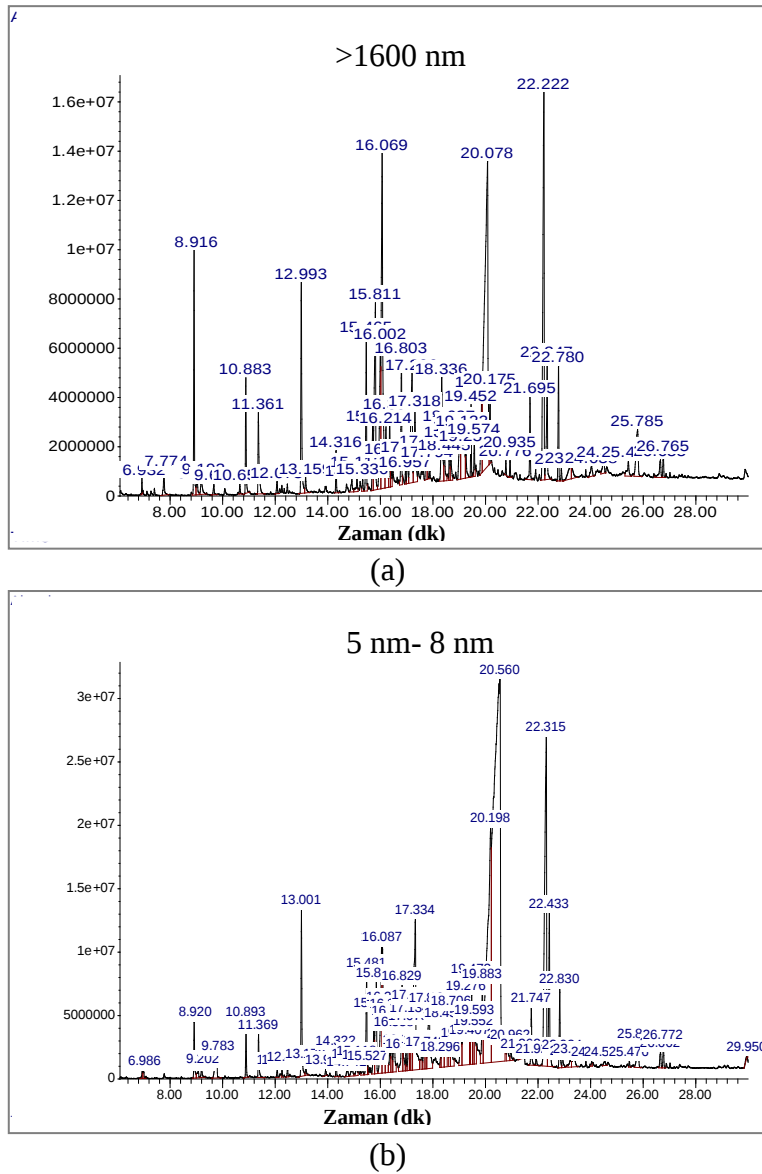
Proses	Bağıl İnhibisyon (%)			BOİ ₅ /KOİ(-)		
	450-1600 nm	5-8 nm	<1 nm	450-1600 nm	5-8 nm	<1 nm
Ham Atıksu	67	38	33	0,28	0,33	0,55
Koagülasyon	60	31	15	0,32	0,33	0,45
Çöktürme	49	15	5	0,30	0,34	0,44
Elektrokoagülasyon	65	17	10	0,30	0,34	0,42
Fenton Prosesi*	52	10	2	0,27	0,32	0,50
Asit Kraking Prosesi	70	60	56	0,25	0,27	0,30

*Reaksiyon Ca(OH)₂ ile durdurulmuştur.

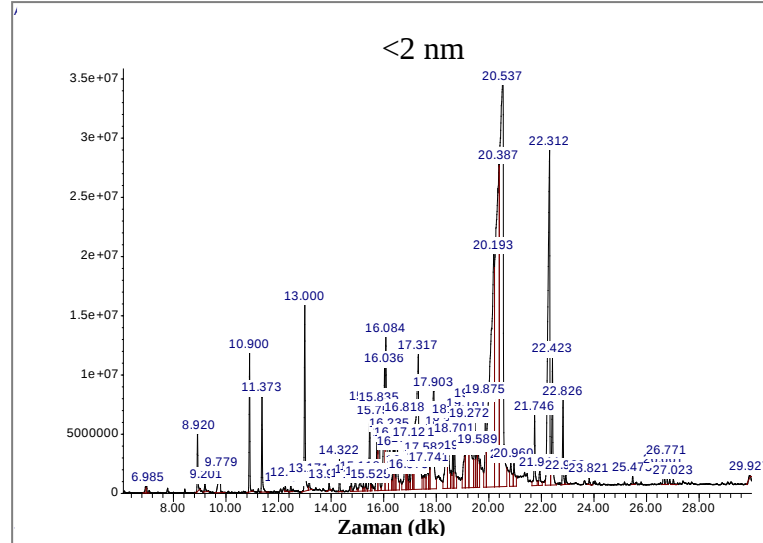
6.8 Enstrümantal Analizler

GC-MS Analizleri

Ham karasuyun boyutsal fraksiyonlarında toplanan bileşikler tespit etmek amacıyla GC-MS analizi yapılmıştır. Ana boyut kategorilerini temsil etmek üzere >1600 nm, 5 nm- 8nm ve <2 nm aralıklarında yer alan karasu numuneleri analize tabi tutulmuştur. Karasuyun karmaşık yapısı nedeniyle analizden önce, etil asetat ile ekstraksiyon yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.13'te verilmektedir.



Şekil 6.13 : Ham karasuda >1600 nm (a), 5 nm-8 nm (b) ve <2 nm boyut aralıklarında GC-MS analizi.



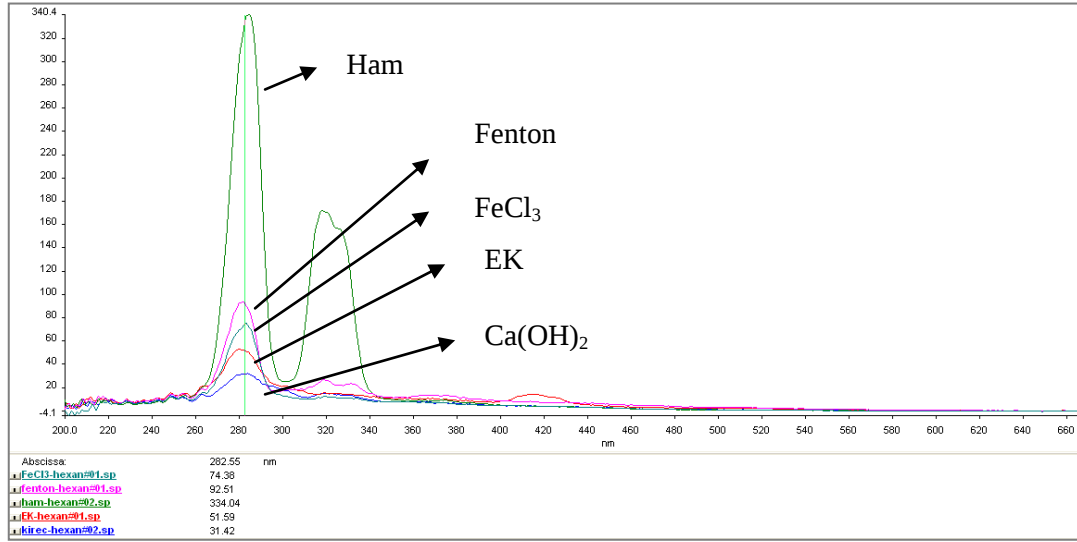
Şekil 6.13 (devam): Ham karasuda >1600 nm (a), 5 nm-8 nm (b) ve <2 nm boyut aralıklarında GC-MS analizi.

Şekil 6.13 incelendiğinde, üç farklı boyut kategorisinde yer alan bileşiklerin benzer olduğu görülmektedir. KOİ, TOK, T-Fenol ve renk olmak üzere izlenen parametrelerin verdiği sonuçlar ile GC-MS analizi sonuçları karşılaştırıldığında, farklı olarak, boyutun azalması ile sonuçların değişmediği tespit edilmiştir. Bu durum, analiz öncesi etil asetat ile ekstrakte edilen ve GC-MS ile tespit edilen bileşiklerin, düşük molekül ağırlıklı bileşikler olması ile ilişkilidir. Elde edilen sonuçlar, düşük molekül ağırlıklı bu bileşiklerin, 2 nm boyut aralığının altında olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla her üç fraksiyonda da benzer bileşikler elde edilmiştir.

UV Floresans Spektroskopisi

Sağladığı yüksek orandaki çözünürlük ve pik ayırımı sayesinde özellikle kimyasal niteliği bilinmeyen çözeltilerin analizinde senkron taramalı floresans spektroskopisi ayrıntılı sonuçlar vermektedir (Senesi, 1991; Santos ve diğ, 2001; Peuravuori ve diğ, 2002). Ham ve arıtılmış karasu örneklerinde floresans spektrumları dikkate alınarak gerçekleşen değişimlerin karakterize edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, incelenen numunelerin yapı ve miktar durumlarına göre farklı ön işlemler uygulanmıştır. Şekil 6.14'te, ham ve arıtılmış numuneler 0,45 nm'den süzülerek, hekzan ile ekstrakte edilmiştir (Poulliaive diğ, 2007). Diğer taraftan dane boyut dağılımı analizleri ile incelenen numunelerden bulunduğu boyut aralığına göre belirgin farklılıklar gösterenler, 1:100 oranda distile su ile seyreltilmiştir (Provenzano ve diğ, 2011;

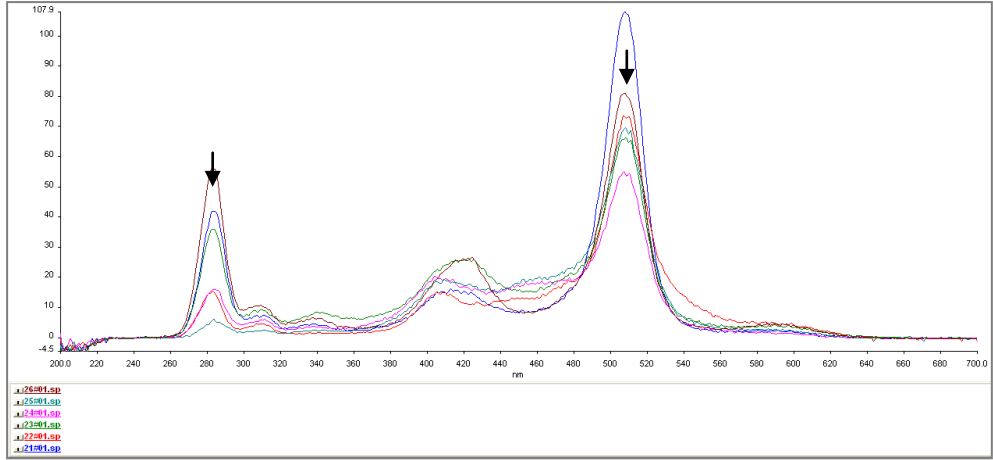
Droussi ve diğ, 2009), (Şekil 6.14). Uygulanan her iki ön işlem de literatürde yer almaktadır ve karşılaştırmalarda önemli farklılar gözlenmemiştir.



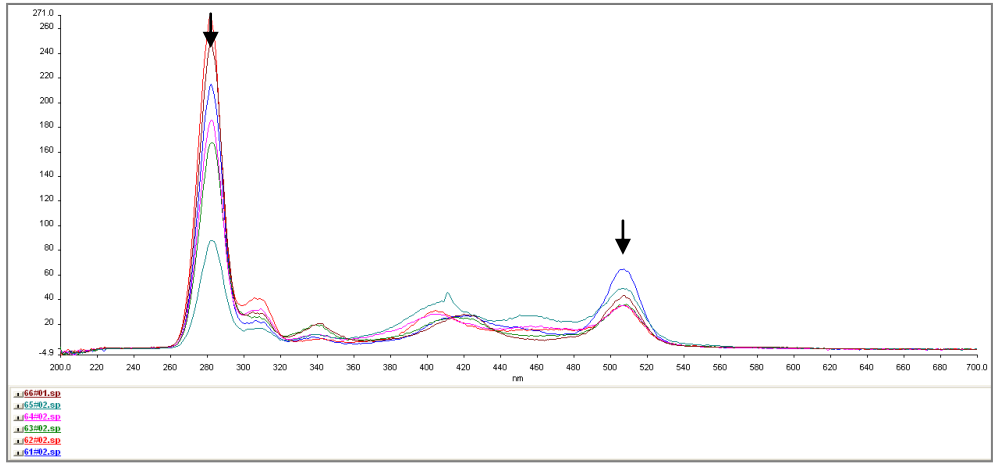
Şekil 6.14 : Ham ve arıtılmış karasu örnekleri için UV floresans taraması.

Şekil 6.14'ten görüldüğü üzere 200-700 nm arasında yapılan floresans taramasında 282 nm ve 320 nm dalga boylarında pikler oluştuğu gözlenmektedir. 282 nm'de yer alan ve organik yapıları (fenolik arenler, benzoik asitler, anilin türevleri, 2 veya daha çok zincirli polisiklik aromatik hidrokarbonlar) temsil eden pikler, beklendiği üzere en yüksek floresans şiddetini ham karasu örneğinde, en düşük şiddeti Ca(OH)_2 ile çöktürme prosesi ile arıtılmış karasu örneğinde göstermektedir. Daha düşük değerlerde olmak üzere 320 nm dalga boylarında oluşan pikler ile ilgili olarak, literatürde 320-350 nm dalga boylarında protein-benzeri veya fenol-benzeri bileşiklerin yer aldığı belirtilmiştir (Leenheer, 2003). Başka bir çalışmada bu değerlerin fulvik asitler ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir (Senesi ve diğ, 1991).

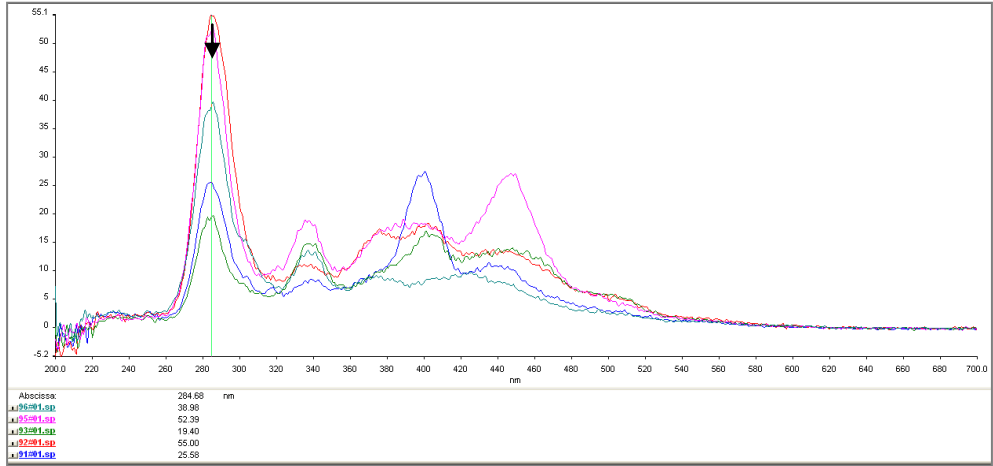
DBD analizi çalışmalarında filtrasyon-ultrafiltrasyon işlemleri ile orantılı olarak, belirgin farklılıklar gösteren, boyut aralıklarından 1600-450nm (partiküler), 8-5 nm (kolloidal), <1 nm (çözünmüş) boyut aralıkları seçilerek floresans spektroskopileri taranmıştır. Elde edilen sonuçlar 6.15'te verilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.15 : a)1600-450 nm, b) 8-5 nm, c) < 1 nm boyut aralıklarındaki ham ve artırılmış karasu örnekleri için UV floresans taraması.

Farklı üç boyut aralığında yapılan taramalarda 280-285 nm, 400-440 nm, 500-510 nm dalga boyu aralıklarında pikler; 320-360 nm ve 300-320 nm yan pikler görülmektedir. Bu piklerden 505 nm’de yer alan ham karasuyun konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu, diğer pikler için konsantrasyonla birebir uyumlu olmadıkları söylenebilmektedir. Literatürde <380 nm dalga boylarının daha çok protein kaynaklı maddelerden, >380 nm dalga boylarının hümik maddeler ile ilişkilendirildiği görülmektedir (Chen ve diğ, 2003). Yüksek dalga boyları olarak kabul edilebilecek 505-510 nm aralığında yer alan ve konsantrasyonla ilişkili olduğu düşünülen bu piklerin moleküler boyut aralığı, aromatik polikondensasyon, kromofor grupların seviyesi ve hümifikasyon derecesi ile de doğru orantılı olduğu yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir (Plaza ve diğ, 2007).

6.9 Değerlendirme

Sunulan deneysel çalışmada, filtrasyon/ultrafiltrasyon temelli klasik fiziksel ayırma tekniği kullanılarak, ham ve farklı proseslerle arıtılmış karasuyun, her bir boyut kategorisindeki organik madde içeriği değerlendirilmiştir. Bu amaçla, DBD’na göre değişen organik yapı KOİ, TOK, BOİ₅, T-Fenol ve renk parametreleri üzerinden izlenmiştir.

- DBD analizi sonucunda ham karasuyun, KOİ ve TOK içeriğinin daha çok partiküler boyut aralığında (%50 KOİ, %43 TOK), T-Fenol bileşenlerinin ise kolloidal (%54 T-Fenol) boyut aralığında yer aldığı gözlenmiştir.
- T-Fenol bileşenleri kolloidal boyut aralıkları arasından belirgin olarak 5-8 nm boyut aralığında toplanmıştır. Renk parametresi ise T-Fenol ile paralel dağılımlar göstermiştir.
- FeCl₃ ile koagülasyon ve Ca(OH)₂ ile çöktürme proseslerine uygulanan DBD analizi sonucunda, gerçekleşen giderimlerin partiküler boyut aralığında olduğu gözlenmiştir.
- Elektrokoagülasyon ve asit kraking prosesleri ile gerçekleşen giderimler KOİ ve TOK için partiküler fraksiyonda gözlenirken, T-Fenol parametresindeki giderimin partikülerin yanı sıra kolloidal boyut aralıklarında da gözlenmiştir. Bu durum yapının bozulması ile ilişkilendirilmiştir.
- Diğer proseslerle karşılaştırıldığında en düşük arıtma verimi, Fenton proseslerinde gözlenmiştir. Bu durum, Fenton prosesinin daha çok çözünmüş

organik maddelerin gideriminde etkin olması ile açıklanabilmektedir. Proses sonucunda hiç çökme gözlenmemesi ve organik bileşiğin daha çok partiküler boyut aralığında yer alması oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin etkin bir şekilde gerçekleşmemesinden kaynaklanmaktadır. Fenton prosesi ile gerçekleşen giderim çok düşük mertebelerde, partiküler fraksiyonda yer almıştır.

- Çalışılan prosesler ile çözünmüş boyut aralığında yer alan bileşikler hiç giderilemezken, kolloidal fraksiyonda yer alanlar ise arıtmaya direnç göstererek ancak düşük mertebelerde giderilebilmiştir.
- DBD'na göre çözünmüş fraksiyonlarda inhibisyon etkisinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, partikül fazdan çözünmüş faza geçerken, inhibisyon oluşturan bileşiklerin giderildiğini göstermektedir.
- Karasuyun kendi içeriği dikkate alındığında, organik fraksiyonun önemli ölçüde partiküler ve çözünmüş boyut aralığında olduğu dikkat çekmektedir.
- Dolayısıyla faz transferine dayalı kimyasal proseslerin karasuyun arıtımında ümit verici olacağı görülmektedir. Diğer taraftan çözünmüş boyut aralığındaki bileşenlerin, çalışılan farklı prosesler ile giderilemediği gözlenmiştir. Bu amaçla entegre bir arıtma sistemine ihtiyaç olduğu görülmektedir.
- Yapılan çalışmalardan, arıtma prosesinin performansının atıksuyun yapısına bağlı olduğu, dolayısıyla hem atıksuya özgü bilgiler elde edilebilmesi, hem de söz konusu atıksuların uygulanan arıtma alternatiflerinden ne yönde etkilendiği konusunda DBD analizinin önemli ipuçları sağladığı saptanmıştır.
- Öte yandan Fenton prosesi başta olmak üzere, çalışılan kimyasal arıtma yöntemlerinin giderim verimlerini arttırmak için yağ-gres ile partikül formdaki organik maddeyi ayırmak üzere ön işlem uygulanması gerekli görülmektedir.

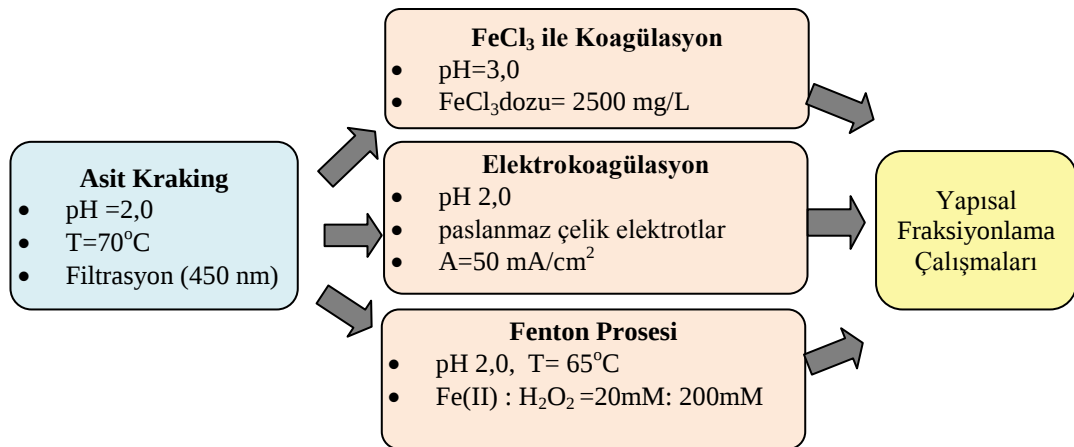
7. YAPISAL FRAKSİYONLAMA ÇALIŞMALARI

Arıtma proseslerinin karasuyun yapısını ne şekilde değiştirdiğini incelemek amacıyla, ham ve arıtılmış karasu numuneleri reçine adsorpsiyon kromatografisi yöntemine tabi tutularak yapılarına ayrılmıştır. Bu kapsamda Bölüm 5’te belirlenmiş olan kimyasal arıtma prosesleri III. karasu numunesine uygulanmıştır.

Karasuyun, reçinelerden geçirilmesi için yağ-gres ve askıda madde içeriğini uzaklaştırmak gerekmiştir. Bu amaçla ilk aşamada, karasu asit kraking prosesine tabi tutulmuş, ardından seçilen arıtma prosesleri uygulanmıştır. İkinci aşamada ham ve arıtılmış karasu numuneleri reçinelerden geçirilmiştir. Arıtma prosesleri ile gerçekleşen giderimin hangi fraksiyonda gerçekleştiğini değerlendirmek için filtre edilmiş ham karasu numunesi “referans” olarak alınmıştır.

7.1 Yapısal Fraksiyonlama Çalışmalarına Ön Hazırlık

Reçinelerden geçirilecek karasuyun, yağ-gres ve askıda madde içeriğini uzaklaştırmak amacıyla, karasu asit kraking prosesine tabi tutulmuştur. Asit kraking prosesi ardından seçilen arıtma prosesleri uygulanmıştır. İzlenen adımlar Şekil 7.1’de verilmektedir.



Şekil 7.1 : Yapısal fraksiyonlama çalışmalarına ön hazırlık.

7.1.1 Asit kraking prosesi

Ön arıtma olarak kullanılan asit kraking prosesinde, karasuyun pH'sı 2,0'ye ayarlanmış ve sıcaklığı 70°C'ye çıkarılmış, 30 dk bekleme sonrasında, ayırma hunisi yardımıyla fazları ayrılmıştır. Duru olarak ayrılan faz, partiküler madde giderimine emin olmak üzere, filtre edilmiştir. Proses sonunda %95 yağ-gres ile %96 partiküler madde uzaklaştırılmış, buna bağlı olarak %58 KOİ, %43 TOK, %39 T-Fenol ve %80 renk giderilmiştir. Asit kraking prosesi ile elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1'de verilmektedir.

Çizelge 7.1 : Asit kraking prosesi sonrası karasuyun çevresel karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Ham karasu	Asit kraking sonrası
KOİ	mg/L	140000	67100
TOK	mg/L	35000	26490
Yağ-gres	mg/L	8200	400
T-Fenol	mg/L	3500	1900
AKM	mg/L	50000	2000
Renk*	cm ⁻¹	131	40

* 400 nm'de ölçülen absorbanans değeri

Giderimin hangi aşamada gerçekleştiğini değerlendirmek üzere, kontrol deneyleri yapılmış, yalnızca filtrasyon, yalnızca pH değişimi ve yalnızca sıcaklık etkisi ile ne oranda giderimler olabileceği araştırılmıştır. Ham atıksu, normal şartlar altında çok zor filtre edilebilmiştir, ancak izlenen parametrelerdeki giderimler %56 KOİ, %40 TOK, %29 T-Fenol ve %58 renk giderimi olarak elde edilmiştir. Diğer taraftan tek başına pH ve sıcaklık değişiminin etkisi olmadığı gözlenmiştir. Sıcaklığın ve pH değişiminin bir arada gerçekleştirilmesi ile sinerjik bir etki olduğu ve yapı değişerek, faz ayrımının gerçekleşmesinin çok daha kolay olduğu gözlenmiştir. Asit kraking prosesi ve filtrasyon işlemi sonrası giderimler arasındaki fark ise asit kraking prosesine bağlı olarak gerçekleşen yağ-gres giderimi ile ilişkilidir. Ham karasuda belirlenen inhibisyon etkisi %75 iken, asit kraking prosesi sonrası bu değer %80'e yükselmiştir (bu değerlendirme Çizelge 7.1'de yer almamaktadır). Bu durum asit kraking prosesi sırasında oluşan ürünlerin, orijinal yapıya göre daha toksik olması ile ilişkilidir.

7.1.2 Asit kraking + koagülasyon prosesi

Ayrıntılı olarak Bölüm 5.2’de bahsedilen koagülasyon deneylerinde, en yüksek giderim, 2500 mg/L FeCl_3 varlığında ve pH 6,5-7,0’de elde edilmiştir. Proses sonunda %57 KOİ, %45 TOK ve %26 oranda T-Fenol giderilmiştir. Asit kraking prosesine tabi tutulmuş karasuyun pH’sının pH 2,0 olduğu göz önüne alınarak, literatürde yapılan benzer çalışmalar araştırılmış, pH 3,0 değerinde de verimli sonuçlar alındığı gözlenmiştir (Yalılı-Kılıç ve diğ, 2013). Elde edilen sonuçlardan, farklı pH’larda benzer sonuçlar elde edilmiş, giderimler %61-62 KOİ; %47-48 TOK ve %45-47 T-Fenol olarak gözlenmiştir. Çizelge 7.2’den görüldüğü üzere asit kraking ve FeCl_3 ile koagülasyon proseslerinin tek ve birlikte kullanılmasının giderimleri çok etkilemediği (%5-8) tespit edilmiştir (Çizelge 7.2). Ancak FeCl_3 koagülasyonu tek başına uygulandığında, çökme işlemi çok zor gerçekleşmiş ve düşük hacimde üst faz elde edilmiştir. Dolayısıyla karasuyun arıtımında koagülasyon prosesinin tek başına uygulanabilir olmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 7.2 : Asit kraking+ FeCl_3 koagülasyonu sonrası karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir).

Parametre	Ham (pH=5,0)	FeCl_3 Koagülasyonu (pH=7,0)	AKr (pH=2,0)	AKr(pH=2,0)+ FeCl_3 Koagülasyonu (pH=7,0)**	AKr(pH=2,0)+ FeCl_3 Koagülasyonu (pH=3,0)**
KOİ (mg/L)	150000	65000 (57%)	63000 (58%)	58750 (61%)	57500 (62%)
TOK (mg/L)	40000	21820 (45%)	23000 (43%)	21250 (47%)	21000 (48%)
Yağ-Gres (mg/L)	8200	7550 (8%)	400 (95%)	367 (96%)	350 (96%)
T-Fenol (mg/L)	3800	2831 (26%)	2300 (39%)	2100 (45%)	2000 (47%)
Renk* (cm^{-1})	131	25 (80%)	25 (80%)	25 (80%)	25 (80%)

* 400 nm’de ölçülen absorpsiyon değeri

** FeCl_3 dozu=2500 mg/L

Kestioğlu ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, karasuya asit kraking prosesi ardından pH 8,0’de 3000 ve 6000 mg/L dozlarında FeCl_3 koagülasyonu uygulanmıştır. 3000 mg/L FeCl_3 kullanıldığında %95 KOİ, %90 T-Fenol giderimi elde edilirken, 6000 mg/L FeCl_3 kullanıldığında % 94 KOİ, %91 T-Fenol giderimleri

gözlenmiştir. Kiril-Mert ve diğ. (2010) tarafından yapılan benzer bir çalışmada karasu asit kraking prosesi ile arıtıldıktan sonra FeCl_3 koagülasyonuna tabi tutulmuştur. Giderimler, KOİ için %46'dan %67 değerine, T-Fenol için %37'den %72 değerine yükselmiştir.

7.1.3 Asit kraking + elektrokoagülasyon prosesi

Ayrıntılı olarak Bölüm 5.3'te sunulan elektrokoagülasyon prosesinde, en yüksek giderim, paslanmaz çelik elektrotlar ile karasuyun orijinal pH'sında (pH 5,0), 30 mA/cm² akım yoğunluğunda 30 dk reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Proses sonunda %43 KOİ, %46 TOK ve %21 oranda T-Fenol giderilmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde, demir elektrotlarla (30 dk reaksiyon süresi) %42 KOİ ve %96 renk giderimi; alüminyum elektrotlarla (30 dk reaksiyon süresi) %52 KOİ ve %96 renk giderimi gözlenmiştir (İnan ve diğ., 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.

Mevcut çalışmada, giderimde artış olabileceği dikkate alınarak, ön arıtılmış karasu numunesine, pH 2,0'de, 50 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 120 dk süresince elektrokoagülasyon uygulanmıştır.

Çizelge 7.3 : Asit kraking + elektrokoagülasyon sonrası karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir).

Parametre	Ham (pH=5,0)	EK-1**	AKr (pH=2,0)	AKr (pH=2,0)+ EK-2***
KOİ (mg/L)	150000	84890 (43%)	63000 (58%)	51000 (66%)
TOK (mg/L)	40000	24000 (46%)	23000 (43%)	18500 (54%)
Yağ-Gres (mg/L)	8200	7820 (5%)	400 (95%)	325 (96%)
T-Fenol (mg/L)	3800	3012 (21%)	2300 (39%)	1065 (72%)
Renk* (cm ⁻¹)	131	100 (25%)	25 (80%)	25 (80%)

* 400 nm'de ölçülen absorpsiyon değeridir.

**EK-1:pH=5,0;A=30 mA/cm²

***EK-2:pH=2,0; A=50 mA/cm²

Çizelge 7.3'ten görüldüğü üzere, asit kraking ardından uygulanan elektrokoagülasyon prosesi sonunda, %66 KOİ, %54 TOK ve %72 T-Fenol

giderimleri elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, esas giderimin asit kraking ile gerçekleştiği, elektrokoagülasyon prosesi ile KOİ ve TOK giderimi değişmezken (giderimdeki artış <%10), T-Fenol gideriminin arttığı (giderimdeki artış %32) gözlenmiştir.

Asit kraking prosesi sonrası karasudaki organik içeriğin daha polar ve suda çözünür forma geçtiği, dolayısıyla arıtmaya daha çok direnç gösterdiği düşünülmektedir. Karasudaki dirençli organik yapının giderilmesi için daha parçalayıcı (oksidatif) arıtmalara ihtiyaç duyulmaktadır. KOİ ve TOK parametrelerine göre T-Fenolün daha etkin giderilebilmesi asit kraking ardından uygulanan elektrokoagülasyonun adsorpsiyon, koagülasyon ve redoks reaksiyonları gibi farklı giderim mekanizmaları ile ilişkilidir.

7.1.4 Asit kraking + Fenton prosesi

Ayrıntılı olarak Bölüm 5.4'te sunulan Fenton deneylerinde 5-50 mM ve 50-200 mM olmak üzere farklı Fe(II) ve H₂O₂ konsantrasyonları uygulanmıştır. Karasuyun orijinal pH'sı (pH=5,0) ve reaksiyon için optimum olarak belirlenmiş pH 3,0'te çalışılmıştır (Chamarro ve diğ., 2001). Elde edilen sonuçlar incelendiğinde farklı koşullar altında benzer sonuçlar gözlenmiş, izlenen parametrelerdeki giderim <%15 olmuştur. Bu durum, karasuyun kendi içeriğindeki organik bileşenlerin önemli bir kısmının partiküler boyut aralığında olması ve Fenton prosesinin daha çok çözünmüş organik maddelerin gideriminde etkin olması ile açıklanmıştır.

Asit kraking + Fenton prosesinin giderimler üzerindeki etkisini incelemek üzere, karasuyun orijinal pH'sında (pH 5,0), 10mM:100mM Fe(II):H₂O₂ konsantrasyonlarında ve 30 dk süresince reaksiyon gerçekleştirilmiş (bu proses Fenton-1 olarak tanımlanmıştır), KOİ, TOK ve T-Fenol giderimleri %10 civarında bulunmuştur. Asit kraking prosesi ardından Fenton prosesi (aynı koşullar altında) uygulandığında, %61 KOİ, %50 TOK ve %49 T-Fenol giderimleri gözlenmiştir.

Giderimlerin artabileceği düşünülerek, asit kraking ardından uygulanan Fenton prosesi koşulları, pH 2,0, 20mM Fe(II) ile 200mM H₂O₂ konsantrasyonları, 65°C sıcaklık ve 120 dk reaksiyon süresi olarak değiştirilmiştir (bu proses Fenton-2 olarak tanımlanmıştır). Reaksiyon sonunda %63 KOİ, %50 TOK, %61 T-Fenol giderimi elde edilmiştir. KOİ ve TOK parametrelerindeki esas giderim asit kraking ile sağlanmış, Fenton prosesi ile %5 oranda KOİ ve %7 oranda TOK giderimleri

artmıştır. T-Fenol gideriminde ise %22 oranda artış gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4'te verilmektedir.

Asit kraking ve Fenton prosesleri ile birlikte ardışık olarak kullanıldığında, daha yüksek giderim verimleri sağlanmıştır. Bunun nedeni, asit kraking prosesinin yapıyı kısmen parçalamış olması ve Fenton proseslerinin koloidal ve çözünmüş fraksiyonlar üzerindeki etkilerini ortaya çıkarmasıdır. Özellikle T-Fenol parametresi üzerinde bu etki belirgin olarak gözlenmektedir, giderim %39'dan %61 değerlerine kadar yükselmiştir.

Çizelge 7.4 : Asit kraking + Fenton prosesi sonrası karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir).

Parametre	Ham (pH=5,0)	Fenton prosesi (pH=5,0)	AKr (pH=2,0)	AKr (pH=2,0)+ Fenton-1**	AC (pH=2,0)+ Fenton-2***
KOİ (mg/L)	150000	130000 (13%)	63000 (58%)	58000 (61%)	56000 (63%)
TOK (mg/L)	40000	36000 (10%)	23000 (43%)	20000 (50%)	20000 (50%)
Yağ-Gres (mg/L)	8200	8000 (2%)	400 (95%)	320 (96%)	320 (96%)
T-Fenol (mg/L)	3800	3500 (8%)	2300 (39%)	1950 (49%)	1480 (61%)
Renk* (cm ⁻¹)	130	100 (25%)	25 (80%)	25 (80%)	25 (80%)

* 400 nm'de ölçülen absorbans değeridir.

**Fenton -1: pH=2,0; T=25°C; Fe²⁺=10 mM; H₂O₂=100 mM; t=30 dk

***Fenton-2:pH=2,0; T=65°C; Fe²⁺=20 mM; H₂O₂=200 mM, t=120 dk

Kiril-Mert ve diğ. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada asit kraking prosesi ardından Fenton prosesi uygulanmıştır. Fenton prosesi ile KOİ giderimi %46'dan %90'a, T-Fenol giderimi ise %37'den %91'e yükselmiştir. Papaphilippou ve diğ. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, Fe(II) koagülasyonu ile ön arıtılmış karasu, foto-Fenton prosesine tabi tutulmuştur. Foto-Fenton prosesi için reaksiyon koşulları, pH 3,0, 3,5 mM Fe(II) ile 147 mM H₂O₂ konsantrasyonları ve 240 dk reaksiyon süresi olarak seçilmiştir. Arıtma sonunda %73 KOİ ve %40 T-Fenol giderimleri elde edilmiştir.

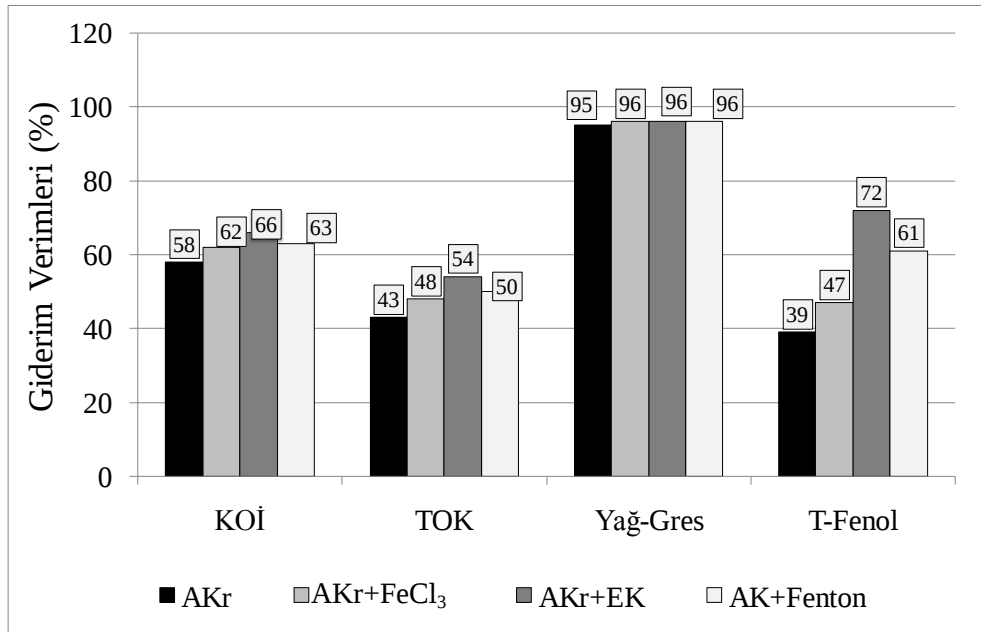
7.1.5 İzlenen parametreler açısından proseslerin karşılaştırılması

Asit kraking ardından uygulanan kimyasal arıtma prosesleri sonucu elde edilen KOİ, TOK, yağ-gres ve T-Fenol giderimler Çizelge 7.5 ve Şekil 7.2’de verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere esas giderim partiküler madde ve yağ-gres giderimine bağlı olarak asit kraking prosesi ile gerçekleşmiştir (%58 KOİ, %43 TOK ve %39 T-Fenol). Kimyasal arıtma proseslerinin KOİ ve TOK gideriminde önemli bir etkisi olmadığı, giderim veriminin ancak %5-10 oranda arttığı gözlenmiştir. Bu durum karasudaki karmaşık ve yüksek organik içeriği arıtmaya direnç göstermesi ile ilişkilidir. Asit kraking prosesi ile %39 T-Fenol giderim verimi elde edilmiştir, asit kraking prosesi ardından uygulanan elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri sırasıyla %72 ve % 61 giderim verimi sağlanmıştır. Renk parametresi %80 oranla asit kraking ile giderilmiş ve ardından uygulanan arıtma prosesleri ile giderim değişmemiştir, bu durum rengin önemli ölçüde partiküler içerik ile ilişkili olduğu sonucuna ulaştırmıştır. Diğer taraftan rengin okunduğu absorbans değeri olan 400 nm sarı rengi temsil etmektedir. Asit kraking prosesinde kullanılan konsantre H₂SO₄ ile renk pH’ya bağlı olarak, vişne çürüğüne dönmüş ve uygulanan arıtma prosesleri sonrası bu renk değişmemiştir. Dolayısıyla rengin değişimine bağlı olarak, okunan absorbans değeri (400 nm) üzerinden, doğru değerlendirme yapılamayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 7.5 : Ham ve arıtılmış karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir).

Arıtma Prosesi	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	Yağ-Gres (mg/L)	T-Fenol (mg/L)	Renk* (cm ⁻¹)
Ham Karasu	150000	40000	8200	3800	131
Asit Kraking	63000 (58%)	23000 (43%)	400 (95%)	2300 (39%)	25 (80%)
Asit Kraking + FeCl ₃ Koagülasyon	57500 (62%)	21000 (48%)	350 (96%)	2000 (47%)	25 (80%)
Asit Kraking + Elektrokoagülasyon	51000 (66%)	18500 (54%)	325 (96%)	1065 (72%)	25 (80%)
Asit Kraking + Fenton Prosesi	56000 (63%)	20000 (50%)	320 (96%)	1480 (61%)	25 (80%)

* 400 nm’deki absorbans değeridir.



Şekil 7.2 : Kimyasal arıtma prosesleri sonucu elde edilen giderim verimleri.

Ham ve arıtılmış karasuya uygulanan akut toksisite testleri sonucunda, ham karasuyun inhibisyon etkisi %75 değerinde bulunmuştur. Koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri tek başına uygulandığında, inhibisyon etkisinin azalarak, %67, %62 ve %60 değerlerine düştüğü gözlenmiştir. Asit kraking ile artan inhibisyon etkisi, reaksiyon sırasında oluşan ürünlerin, orijinal yapıya göre daha toksik olması ile ilişkilidir. Asit kraking ardından uygulanan prosesler sonucu inhibisyon etkisinin azalmayarak, %82-89 değerlerinde olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 7.6).

Çizelge 7.6 : Ham, ön arıtılmış ve kimyasal prosesler ile arıtılmış karasuyun bağıl inhibisyon değerleri.

Arıtma Prosesi	Bağıl İnhibisyon (%)*
Ham	75%
Asit Kraking	83%
FeCl ₃ Koagülasyonu	67%
Asit Kraking + FeCl ₃ Koagülasyonu	84%
Elektrokoagülasyon	62%
Asit Kraking + Elektrokoagülasyon	89%
Fenton Prosesi	60%
Asit Kraking +Fenton Prosesi	82%

*İnhibisyon deneyleri 1/10 seyreltilmiş karasu numuneleri ile gerçekleştirilmiştir.

Arıtma prosesleri değerlendirildiğinde, esas giderimin asit kraking prosesi ile gerçekleştiği, bu giderimin ise partiküler fazın ayrımı ile ilişkili olduğu görülmektedir. Yalnızca faz ayrımının etkisinin ne ölçüde olduğunun değerlendirmek üzere, filtre edilmiş karasu örneği ile asit kraking prosesi sonrası karasu örneği karşılaştırılmıştır. KOİ ve TOK parametreleri neredeyse aynı iken, asit kraking prosesi sonrası karasudaki T-Fenol parametresinde azalma olduğu görülmüştür. Bu durum, düşük molekül ağırlıklı fenoliklerin giderimi ile ilişkilendirilmiştir.

Asit kraking prosesi ardından uygulanan ve farklı mekanizmalar içeren arıtma prosesleri sonucu organik maddenin giderilemediği (giderim %10 oranlarında), ancak elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri ile T-Fenol bileşenlerinin daha yüksek oranda giderildiği gözlenmiştir. Bu durum, proseslerdeki redoks reaksiyonlarının daha etkin olması ile ilgilidir.

Ön arıtmanın farkını ortaya koyacak şekilde elde edilen giderimler Çizelge 7.7’de verilmektedir. Özellikle Fenton prosesi için ön arıtmanın çok etkin olduğu görülmüştür. Diğer prosesler incelendiğinde ön arıtmanın giderimleri çok değiştirmedeği tespit edilmiştir. Ancak bu prosesler tek başına kullanıldığında, çökme işlemi çok zor gerçekleşmiş ve çok düşük hacimde üst faz elde edilmiştir. Dolayısıyla arıtma proseslerinin, ön arıtma olmadan kullanımı uygun bulunmamaktadır.

Çizelge 7.7 : Ön arıtma olarak kullanılan asit krakingin, kimyasal arıtma prosesleri üzerinde etkisi.

Arıtma Prosesi	Arıtma Prosesleri* Giderim Verimi (%)				Asit Kraking+Arıtma Prosesleri** Giderim Verimi (%)			
	KOİ	TOK	T-Fenol	Yağ-Gres	KOİ	TOK	T-Fenol	Yağ-Gres
Koagülasyon (FeCl ₃ ile)	54	45	26	40	57	47	46	95
Koagülasyon (Ca(OH) ₂ ile)	56	47	26	38	58	47	54	93
Elektro-koagülasyon	45	43	21	35	66	54	72	95
Fenton Oksidasyonu	15	10	6	16	59	46	61	95

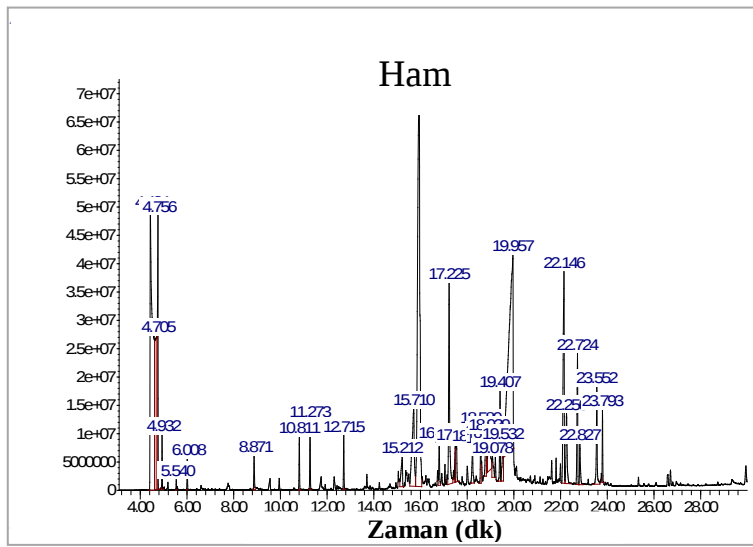
*KOİ₀=140000 mg/L, TOK₀=35000 mg/L, T-Fenol₀=3500 mg/L, renk₀=131 cm⁻¹

**KOİ₀=67100 mg/L, TOK₀=26490 mg/L, T-Fenol₀=1900 mg/L, renk₀=40 cm⁻¹

7.1.6 Enstrümantal analizler

GC-MS Analizleri

Ham ve arıtılmış karasudaki bileşikleri tespit etmek amacıyla GC-MS analizi yapılmıştır. Karasuyun karmaşık yapısı nedeniyle analizlerden önce ön işlem yapılmasına ihtiyaç duyulmuş, bu amaçla etil asetat ile ekstraksiyon yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.3'te gösterilmektedir. GC-MS analizi ile tespit edilen bileşiklerin tirosol, hidrokinon, katekol, hidroksitirosol olduğu belirlenmiştir. Ancak bu bileşikler düşük molekül ağırlıklı olup, karasuyun tamamını karakterize etmemektedir.



Şekil 7.3 : Ham karasuda GC-MS analizi.

Arıtma prosesleri sonrası karasuda tespit edilen düşük molekül ağırlıklı bileşikler Şekil 7.3'te verilmiştir. Ham karasuda tirosol, hidrokinon, katekol, hidroksitirosol bileşenleri çok yüksek oranda iken, asit kraking prosesi sonrası vanilin, siklopentan, ferulik asit bileşenlerinin yüksek oranda olduğu gözlenmiştir. Kantitatif olarak net bir değer verilemese de, sonuçların yer aldığı grafiklerin skalaları karşılaştırıldığında ham karasudan üç kat fazla olduğu görülmektedir (7.4-a).

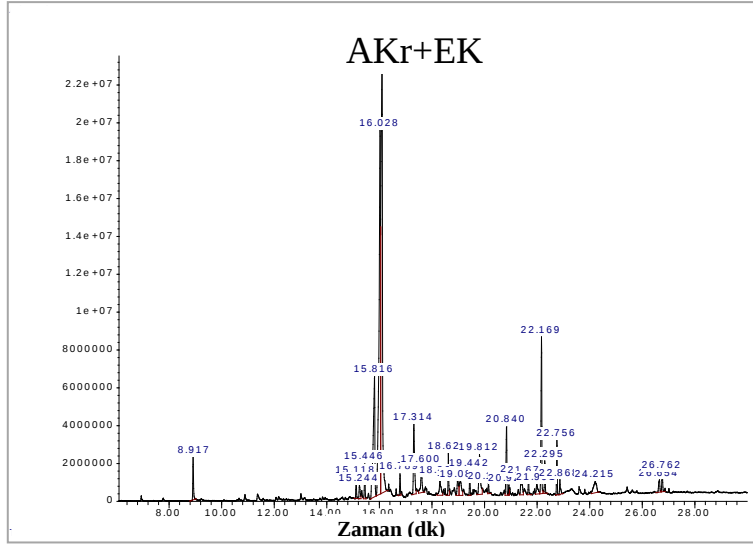
Koagülasyon prosesi sonrası, ham karasuda tespit edilen bileşenlerin azaldığı görülmektedir (7.4-b). Koagülasyon prosesi sonrası en yüksek gözlenen pik tirosol hidrokinon, katekol, 2-ve 3-fenil alkol bileşiklerine karşılık gelmektedir.

Elektrokoagülasyon prosesi sonrası, ham karasuda gözlenen ilk piklerin kaybolduğu görülmektedir (7.4-c). Bir diğer ifade ile daha düşük molekül ağırlıklı bileşikler,

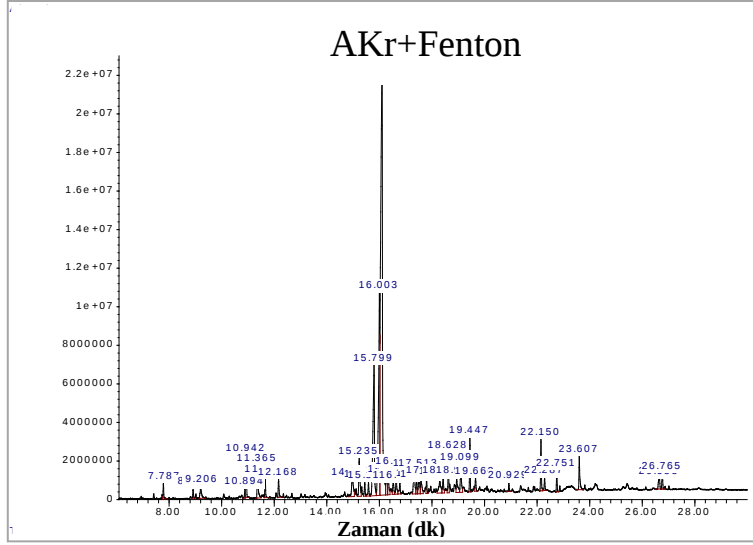
Fenton prosesi ile elektrokoagülasyon prosesine benzer olarak ham karasuda gözlenen ilk piklerin kaybolduğu görülmektedir (7.4-d). Fenton prosesi sonrası en yüksek gözlenen pik, 16 dk alıkonma süresi civarlarında gözlenen tirosol hidrokinon, katekol, 2-ve 3-fenil alkol bileşikleridir. Ardından vanilin (19.dk), palmitikoleik asit (22.dk) ve oleik asit (23.dk) yüksek pikler olarak görülmektedir.



137



(c)



(d)

Şekil 7.4 (devam): Asit kraking (a), koagülasyon (b), elektrokoagülasyon (c) ve Fenton prosesi (d) sonrası karasuda GC-MS analizi.

7.1.7 Değerlendirme

Yapısal fraksiyonlama çalışmaları öncesinde, reçinelerden geçirilecek karasudan yağ-gres ile partiküler yapının uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla asit kraking prosesi ön arıtma olarak kullanılmış, ardından Bölüm 5’te belirlenmiş olan kimyasal arıtma prosesleri karasuya uygulanmıştır.

- Asit kraking prosesi sonrası karasudan yağ-gres ve partiküler yapının uzaklaşmasıyla, %58 KOİ, %43TOK ve %39 T-Fenol giderilmiştir.
- Asit kraking prosesi sonrası karasuda inhibisyon etkisinin arttığı tespit edilmiştir. Asit kraking prosesi ardından ardışık olarak kullanılan arıtma prosesleri sonrasında da iyileşme gözlenmemiştir.
- Asit kraking ardından arıtma prosesleri uygulandığında, esas giderimin asit kraking ile gerçekleştiği gözlenmiştir. Partiküler fazın ayrılması ile giderimler elde edilmiştir.
- Kimyasal arıtma proseslerinin KOİ ve TOK parametrelerine çok etkisi olmamıştır. Asit kraking ardından uygulanan arıtma proseslerinin giderime etkisi <%10 oranlarındadır.
- Elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri sonrasında T-Fenol gideriminde artış gözlenmiştir (giderim verimi %39’dan % 61-72’e yükselmiştir).
- Asit kraking ardından uygulanan Fenton ve elektrokoagülasyon prosesleri ile gerçekleşen T-Fenol gideriminin yalnızca, partiküler fraksiyonda değil, aynı zamanda çözünmüş (<2 nm) ve kolloidal (5-8 nm) fraksiyonlarda gerçekleştiği düşünülmektedir.
- Bu durum elektrokoagülasyon ve Fenton proseslerinin karasu üzerindeki etkinliğinin, asit kraking sonrası artması ile ilgilidir.

7.2 Yapısal Fraksiyonlama Çalışmaları

Karmaşık yapılı atıksularda organik madde içeriğinin karakterize edilmesi çok zor olduğundan, organik maddeyi yapısal özelliklerine göre sınıflandırmaya dayanan reçine fraksiyonlama metodu kullanılmıştır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, bu metodun, daha çok temiz sularda (içme suyu kaynakları, yüzey suları gibi) uygulandığı gözlenmiştir. Bunun dışında katı atık sızıntı suyu (Labanowski ve diğ, 2009) ve bira üretiminden çıkan atıksu (Janhom ve diğ, 2011) gibi bir kaç çalışmada, gerçek atıksu ile çalışıldığı tespit edilmiştir. Fraksiyonlama çalışmalarında, Leenheer (1981) ve Marhaba ve diğ. (2003) tarafından önerilen fraksiyonlama yöntemi izlenmiş ve organik yapı hidrofobik asit, baz, nötral ile hidrofilik asit, baz, nötral olmak üzere altı fraksiyona ayrılmıştır.

7.2.1 Ham karasuyun yapısal olarak fraksiyonlanması

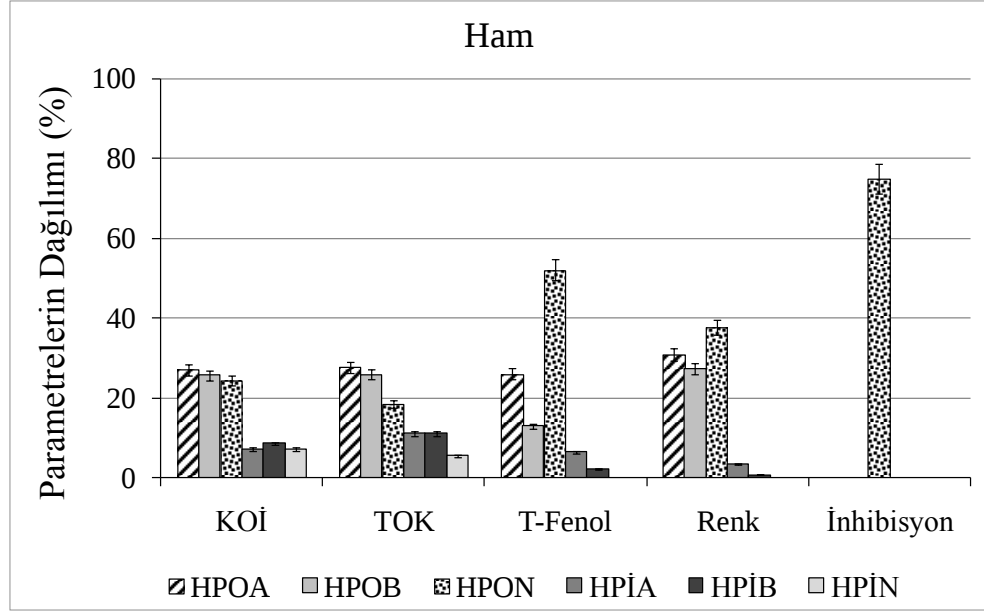
Fraksiyonlama çalışmalarında reçinelerin tıkanmaması için, karasu 450 nm por çaplı filtreden süzölmüştür. Filtre edilmiş ham karasu, arıtma prosesleri sonrası giderimlerin ne oranda olduğunu belirlemek üzere, “referans” olarak alınmıştır. Fraksiyonlama ile hidrofobik ve hidrofilik yapılarına ayrılan karasuda KOİ, TOK, T-Fenol ve renk (400 nm) parametreleri ile inhibisyon etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.8 ve Şekil 7.5’te özetlenmektedir.

Çizelge 7.8 : Ham karasuda izlenen parametrelerin yapısal fraksiyonlar arasındaki dağılımı.

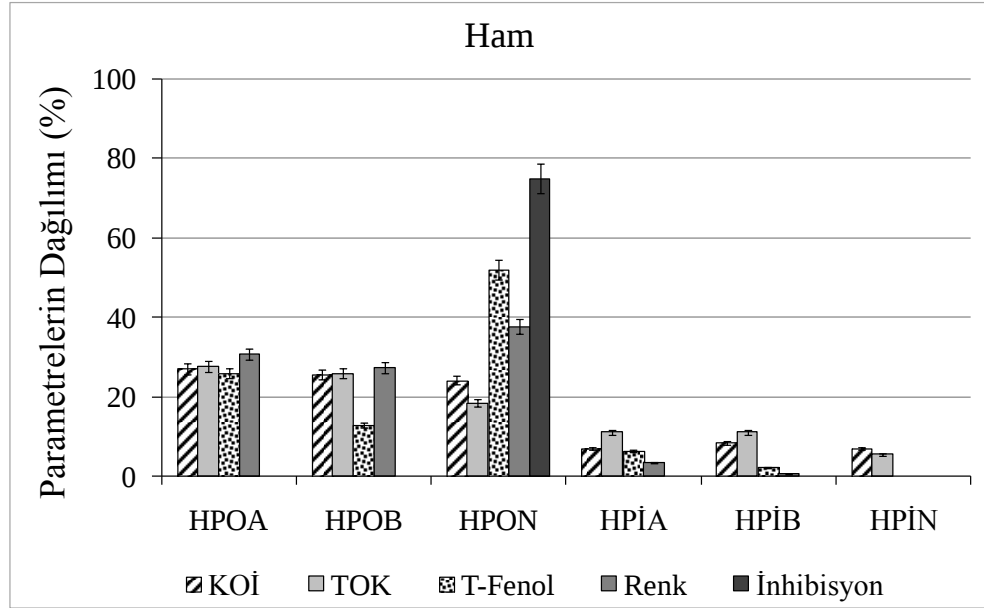
Fraksiyon	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	T-Fenol (mg/L)	Renk* (cm ⁻¹)	Bağıl İnhibisyon** (%)
HPOA	19000	7500	800	9	0
HPOB	18000	7000	400	8	0
HPON	17000	5000	1600	11	75
HPİA	5000	3000	200	1	0
HPİB	6000	3000	70	0,2	0
HPİN	5000	1500	0	0	0
Toplam	70000	27000	3070	29	75

* 400 nm’deki absorbans değeridir.

** İnhibisyon testleri 1/10 seyreltilmiş karasu numuneleri ile 15 dk inkübasyon periyodunda gerçekleştirilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 7.5 : Ham (filtre edilmiş) karasuda parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı (a) fraksiyonlarda yer alan parametreler (b) ($KOİ_o=70000$ mg/L, $TOK_o=27000$ mg/L, $T-Fenol_o=3070$ mg/L, $Renk_o=2920$ m⁻¹).

İzlenen parametrelerin fraksiyonlardaki dağılımı incelendiğinde, organik içeriğin daha çok hidrofobik yapılarda toplandığı görülmüştür. Toplamda 70000 mg/L'ye karşılık gelen KOİ parametresinin %27'si (19000 mg/L) HPOA, %26'sı (18000 mg/L) HPOB; %20'si (17000) HPON ve %23'ü (7500 mg/L) hidrofilik (HPİA, HPİB ve HPİN) fraksiyonlarda dağılmıştır. TOK parametresi incelendiğinde, KOİ'ye benzer bir dağılım elde edilmiş, %62 oranla (19500 mg/L) önemli bir kısmı hidrofobik fraksiyonlarda yer almış, kalanı (7500 mg/L) hidrofilik yapıda

toplanmıştır. Ham karasuda 3070 mg/L olarak ölçülen T-Fenol parametresi %91 oranda hidrofobik ve %9 oranda hidrofilik yapılarda yer almıştır; daha detaylı incelendiğinde, T-Fenol içeriğinin %52'sinin (1600 mg/L) HPON fazda olduğu görülmüştür.

Karasudaki inhibisyon etkisinin belirlenmesinde *V.fischeri* fotobakterileri ile yapılan akut toksisite testleri sonucunda, inhibisyon etkisinin yalnızca HPON fraksiyonda olduğu görülmüştür. HPON fazda yüksek dağılım gösteren T-Fenol içeriğinin inhibisyon ile ilişkili olduğu gözlenmiştir.

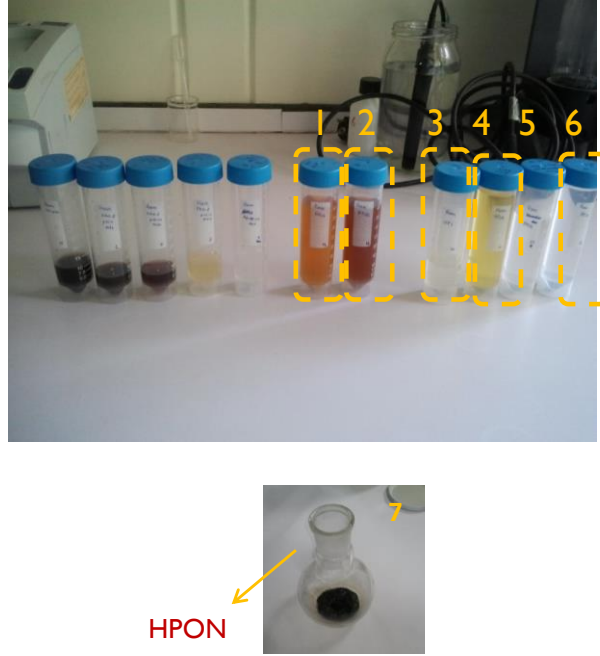
Literatürde *Aspergillus niger* kullanılarak, karasuyun aerobik olarak arıtımını konu alan bir çalışmada, inhibisyon etkisi gösteren polifenolik bileşiklerin iki ana grupta toplandığı tespit edilmiştir (Hamdi ve diğ, 1992). İlk grup daha basit yapılı ve düşük moleküler ağırlıklı şirincik asit, 4-hidroksifenil asetik, vanilik, veratrik, kafeik, protokatekuik, p-kumarik ve sinamik asitler ve fenolik alkolleler olarak belirlenmiştir. İkinci grup ise ilk grubun oksidasyonu ve polimerizasyonu sonucu oluşan koyu renkli polimerik bileşenler olarak tanımlanmıştır.

Dewhirst (1980) tarafından yapılan başka bir çalışmada, en çok rastlanan fenolik bileşenlerin inhibisyon etkileri oksijen aktivitesi üzerinden değerlendirilmiştir. İnhibisyonun daha çok hidrofobik fraksiyonda toplanan polifenolik bileşenlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir. İnhibisyon etkisi gösteren fenolik bileşenlerin iki aromatik halkalı yapıda olduğu belirtilmiştir. İncelenen fenolik bileşenlerden 2,4,6-trimetilfenol, 2-(2-hidroksifenil)benzotriazol, 2-benziloksifenol ve 2-hidroksibenzofenon inhibitör olarak bulunmuştur.

Renk parametresi olarak okunan 400 nm'deki absorbansın, hidrofobik fraksiyonlarda toplandığı görülmüştür (Şekil 7.6). Fraksiyonlar arasında en belirgin dağılım, T-Fenol parametresine paralel olarak, HPON fazdadır (%38). Şekil 7.5'ten görülen HPİA fazdaki sarı renk, fraksiyonlama sırasında desorpsiyon amaçlı kullanılan NH_3OH 'dan kaynaklanmıştır. Kullanılan NH_3OH uzaklaştırılması için evaporasyon yapılmış, ancak sonuç alınamamıştır.

Hamman ve diğ. (1992) tarafından yapılan bir çalışmada, karasudaki renk bileşenleri üç farklı grupta kategorize edilmiştir; i) kısa zincirli karboksilik asitler (2-hidroksipropanoik, 2-hidroksiasetik, butanedioik, metilbutanedioik, 2,3-dihidroksipropanoik, 2-butenedioik gibi); ii) aromatikler (2,5-sikloheksadien-1, 4-

dion, 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, 1,2-benzendioik asit, 3,4-dimetoksibenzoikasit, 3-metoksi-4-hidroksibenzoik asit) ve iii) yağ asitleri (dodekanoik, tetradekanoik, hekzadekanoik, oktadekanoik asit). Elde edilen sonuçlar doğrultusunda ham karasuyun renginin fenol bileşenleri ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada, karasudaki rengin, tanin-lignin bileşiklerinin oksidasyonu ve polimerizasyonu ile koyu renkli polifenollerden kaynaklandığı belirtilmiştir (Assas ve diğ, 2002).



Şekil 7.6 : Ham karasuyun fraksiyonları (1: HPOA, 2:HPOB, 3:HPİ, 4:HPİA, 5: HPİB, 6:HPİN, 7: HPON).

Karasudaki organik bileşikler zeytinyağı üretim prosesi sırasında, su ve yağ fazı arasında açığa çıkmakta veya oluşmaktadır (Niaounakis ve Halvadakis, 2006). Dolayısıyla bileşiklerin dağılımı, bu iki faz arasındaki çözünürlük eğilimine göre değişmektedir. Fenolik bileşikler zeytinin çekirdeğinde ve etli kısmında bulunmaktadır ve yağa göre sudaki çözünürlükleri daha fazladır. Dolayısıyla atıksudaki fenolik bileşiklerin konsantrasyonu, normaldekinin 5-10 katına çıkabilmektedir. (McNamara, 2007).

Fenolik bileşikler, basit fenollerden, molekül ağırlığı 60 kDa değeri üzerindeki polifenollere kadar farklı yapılarda olabilmektedir (Sayadi ve diğ, 2000). Karasudaki fenolikler olan monomerik ve polimerik yapıları fenoller yüksek miktarda KOİ ve BOİ

içermektedir. Karasuyun toksik etkisi fenolik veya polifenolik bileşenler ile ilişkilidir.

Mevcut çalışmada karasu örneğinin yapısını daha iyi karakterize edebilmek için, ön işlem olarak etil asetat, diklorometan, dietileter, hekzan ve tetrahidrofuran gibi farklı solventler kullanılmış ve sıvı-sıvı ekstraksiyon yapılmıştır. Karasudaki bir kısım bileşikler, solvente geçerken; rengi oluşturan önemli bir kısmın geçmediği gözlenmiştir. Solvente geçmeyen, kısmın TOK ve T-Fenol içeriğinin yaklaşık %75'ini oluşturduğu tespit edilmiştir. Solvente geçmeyen fazın farklı solventlere tepkisi araştırılmış, en iyi çözünme suda gerçekleşmiştir. Diğer bir ifade ile karasudaki organik içeriği, fenolik bileşikler ve rengi oluşturan kısım hidrofilik özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Literatürdeki çalışmalarda, karasudaki polimerik fenollerin yapısal olarak lignine benzemekte olduğu ve karasuya özgün rengini verdiği belirtilmektedir (Hamdi, 1993; Assas ve diğ, 2002; D'Annibale, 2004; Della Greca, 2004). El-Gohary ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, karasuyun bileşenleri araştırılmıştır. Karasuyun fenolik içeriği 21000 mg/L değerinde bulunurken, fenolik bileşik olarak değerlendirilen lignin, 15590 mg/L olarak tespit edilmiştir. Karasuya renk veren ve T-Fenol'ün %72'sini oluşturan yapının lignin ve hümik asitler olduğu belirtilmiştir.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, karasuyun esas kısmını oluşturan yapının hidrofilik olması durumu ile reçineler kullanılarak gerçekleştirilen fraksiyonlama çalışması sonuçları birbirinden farklılık göstermiştir. Bu durum, literatürde, lignin-benzeri olarak tanımlanan yapının amfilik özellik göstermesi ile ilişkilidir. Büyük molekül ağırlıklı bu yapıdaki OH grupları suda çözünmeyi sağlarken, aromatik kısım suda çözünmemektedir. Buna bağlı olarak, fraksiyonlama çalışmalarında, hidrofobik fraksiyonu ayırmak için kullanılan reçinelerin üzerinde tutunduğu tespit edilmiştir.

Çalışılan karasu örneğindeki organik içeriğin, fenolik bileşenlerin ve rengin ana kaynağının amfilik özellik gösteren lignin-benzeri yapı olduğu sonucuna varılmakla birlikte, çalışma kapsamında reçineler kullanılarak gerçekleştirilen ayrımı ifade etmek amacıyla, "hidrofobik, hidrofilik" terimlerinin kullanımına gidilmiştir

7.2.2 Asit kraking prosesi

Asit kraking prosesi sonrası yağ-gres ile partiküler içeriği giderilen karasu, fraksiyonlama ile hidrofobik ve hidrofilik yapılarına ayrılmıştır. Yapılarına ayrılan numunelerde KOİ, TOK, T-Fenol ve renk (400 nm) parametreleri ile inhibisyon etkisi incelenmiştir. Bu değerlendirmeler yapılırken, bir önceki bölümde belirtildiği üzere, çalışılan karasu örneğindeki organik içeriğin, fenolik bileşenlerin ve rengin esas kaynağının amfilik özellik gösteren lignin-benzeri yapı olduğu göz ardı edilmemelidir. Reçineler kullanılarak gerçekleşen ayrımı ifade etmek amacıyla, hidrofobik, hidrofilik terimlerinin kullanımına gidilmiştir.

Asit kraking prosesi ile ham karasuda %58 KOİ, %43 TOK, %39 T-Fenol ve %80 renk giderimi gözlenmiştir. Fraksiyonlama çalışmalarında, reçinelerden geçirmek amacıyla ham karasu filtre edilmiştir. Dolayısıyla yapısal fraksiyonlama çalışmalarında ham karasu yerine filtre edilmiş karasu örneği referans olarak alınmıştır. Bu örnek üzerinde asit kraking prosesinin etkisi incelendiğinde, <%10 KOİ ve TOK, %25 T-Fenol ve <%10 renk giderimi olduğu gözlenmiştir. Ham (filtre edilmiş) ve arıtılmış karasudaki KOİ ve TOK değerlerinin neredeyse değişmemesi durumu, asit kraking prosesi ile elde edilen giderimin faz ayrımına dayandığını göstermektedir. Aradaki <%10 orandaki fark ise yağ-gres gideriminden kaynaklanmıştır. Asit kraking prosesi sonrası %25 orandaki T-Fenol giderimi, düşük molekül ağırlıklı fenolik bileşiklerin giderimi ile ilişkilendirilmiştir. Ham karasudaki fenolik bileşenlerin %75'nin lignin-benzeri yapıdan kaynaklandığı, kalan %25'in düşük molekül ağırlıklı bileşiklerden oluşması durumu, bu sonucu desteklemektedir. Arıtma sonrası karasuyun karakterizasyonu Çizelge 7.9'da verilmektedir.

Çizelge 7.9 : Ham ve asit kraking prosesi ile arıtılmış karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir).

Parametre	Birim	Ham (filtre edilmiş)	AKr
KOİ	mg/L	70000	65000 (%7)
TOK	mg/L	27000	24500 (%9)
T-Fenol	mg/L	3070	23000 (%25)
Renk*	m ⁻¹	2920	2650 (%9)

*400 nm'de okunan absorbans değeridir.

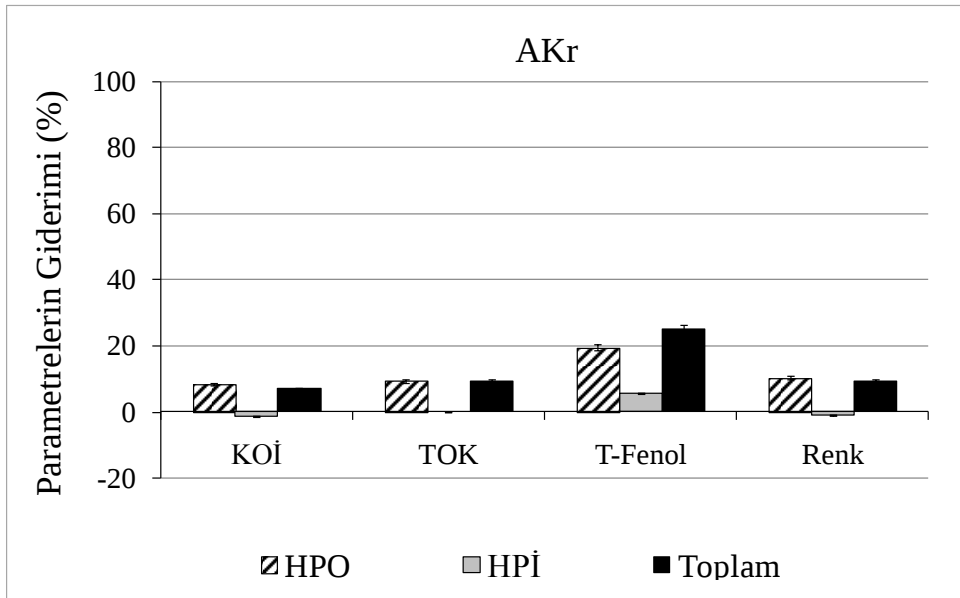
Asit kraking prosesi ile gerçekleşen giderimlerin hangi fraksiyonlarda olduğu Çizelge 7.10 ve Şekil 7.7’de gösterilmektedir. İzlenen parametrelerden KOİ ve TOK için gerçekleşen %7 (6000 mg/L) ve %9 (2500 mg/L) orandaki giderimler, hidrofobik fazlarda gözlenmiştir. Hidrofilik kısımda yer alan organik yapıda ise hiç giderim olmamıştır. Diğer taraftan proses sırasında, KOİ ve renk bileşenlerinde, hidrofobikten hidrofilliğe doğru geçiş gözlenmiştir. %25 oranda (770 mg/L) gerçekleşen T-Fenol giderimi önemli ölçüde (600 mg/L) hidrofobik fraksiyonda olmuştur. Bu fraksiyonlar arasında en belirgin giderim HPOA fazda (400 mg/L) gözlenmiştir. Renk parametresi incelendiğinde <%10 oranındaki giderim, diğer parametreler gibi hidrofobik fraksiyondadır.

Çizelge 7.10 : Asit kraking prosesi ile giderilen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı.

Yapısal Fraksiyon	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	T-Fenol (mg/L)	Renk * (m ⁻¹)
HPOA	2000	1500	400	100
HPOB	2000	1000	100	200
HPON	2000	0	100	0
HPİA	-2000**	500	150	0
HPİB	1000	0	20	-30**
HPİN	0	-500	0	0
Toplam	5000	2500	770	270

* 400 nm’deki absorbans değeridir.

**Eksi ile ifade edilmiş değerler, ilgili parametrede azalma değil, artış olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.7 : Asit kraking prosesi ile gerçekleşen giderimlerin fraksiyonlarda % dağılımı (KOİ₀=65000 mg/L, TOK₀=24500 mg/L, T-Fenol₀= 2300 mg/L, Renk₀=2650 m⁻¹).

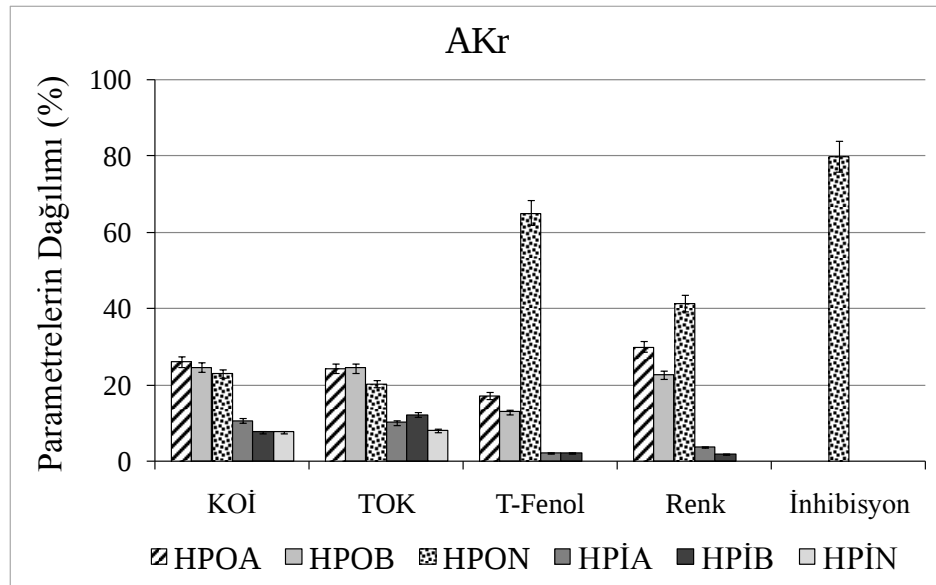
Asit kraking prosesi ile giderilemeyen, diğ er bir ifade ile arıtmaya direnç gösteren bileş enlerin dağı lımı incelendiğ inde, kalan parametrelerin önemli ölç üde hidrofobik fazlarda olduğu görölmektedir. Çevresel açıdan önemli olan T-Fenol parametresi, belirgin olarak HPON fraksiyonda toplanmış (%65), hidrofilik yapıda (%4) neredeyse hiç dağı lmamış tır. Renk parametresi ise HPON (%42), HPOB (%23) ve HPOA (%30) fazlarında toplanmış tır. Asit kraking sonrası %80 civarında gözlenen inhibisyon etkisinin, HPON fazda toplanan bileşiklerden kaynaklanmış tır. Diğ er fazların hiç birinde akut toksisite etkisi gözlenmemiş tir. HPON fazda toplanan T-Fenol ile inhibisyon etkisi iliş kilidir. Ç izelge 7.11 ve Ş ekil 7.8’de arıtma sonrası kalan parametrelerin dağı lımı verilmiş tir.

Ç izelge 7.11 : Asit kraking prosesi ile arıtılmış karasuda izlenen parametrelerin fraksiyonlarda dağı lımı.

Yapısal Fraksiyon	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	T-Fenol (mg/L)	Renk * (400 nm) (m ⁻¹)	Bağ lı İnhibisyon** (%)
HPOA	17000	6000	400	800	0
HPOB	16000	6000	300	600	0
HPON	15000	5000	1500	1100	80
HPİA	7000	2500	50	100	0
HPİB	5000	3000	50	50	0
HPİN	5000	2000	0	0	0
Toplam	65000	24500	2300	2650	80

* 400 nm’deki absorbans değ eridir.

** İnhibisyon testleri 1/10 seyreltilmiş karasu numuneleri ile 15 dk inkübasyon periyodunda gerçekleştirilmiştir.



Ş ekil 7.8 : Asit kraking prosesi sonrası izlenen parametrelerin fraksiyonlarda % dağı lımı (KOİ₀=65000 mg/L, TOK₀=24500 mg/L, T-Fenol₀=2300 mg/L, Renk₀=2650 m⁻¹).

7.2.3 Asit kraking + koagülasyon prosesi

Asit kraking arkasından uygulanan koagülasyon prosesi ile ham karasuya göre %60 KOİ, %48 TOK ve %47 T-Fenol giderimleri elde edilmiştir. Ancak fraksiyonlama çalışmalarında, referans olarak alınan, filtre edilmiş karasu üzerinden değerlendirme yapıldığında, %14 KOİ ve %18 TOK, %28 T-Fenol ve %9 renk giderilmiştir. Bu giderimler üzerinde, koagülasyonun tek başına etkisi incelendiğinde, bu etki <%10 civarındadır. Karasuyun arıtımında gerçekleşen giderim, partiküler fazın ayrılması üzerinedir. Geride kalan arıtmaya dirençli yapının (lignin-benzeri olduğu varsayılan), koagülasyon (asit kraking arkasından uygulanan) prosesi ile giderilemediği sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.12’de verilmektedir.

Çizelge 7.12 : Ham ve asit kraking+koagülasyon prosesi ile arıtılmış karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir).

Parametre	Birim	Ham (filtre edilmiş)	AKr	AKr+Koagülasyon
KOİ	mg/L	70000	65000 (%7)	60500 (%14)
TOK	mg/L	27000	24500 (%9)	22200 (%18)
T-Fenol	mg/L	3070	2300 (%25)	2210 (%28)
Renk*	m ⁻¹	2920	2650 (%9)	2670 (%9)

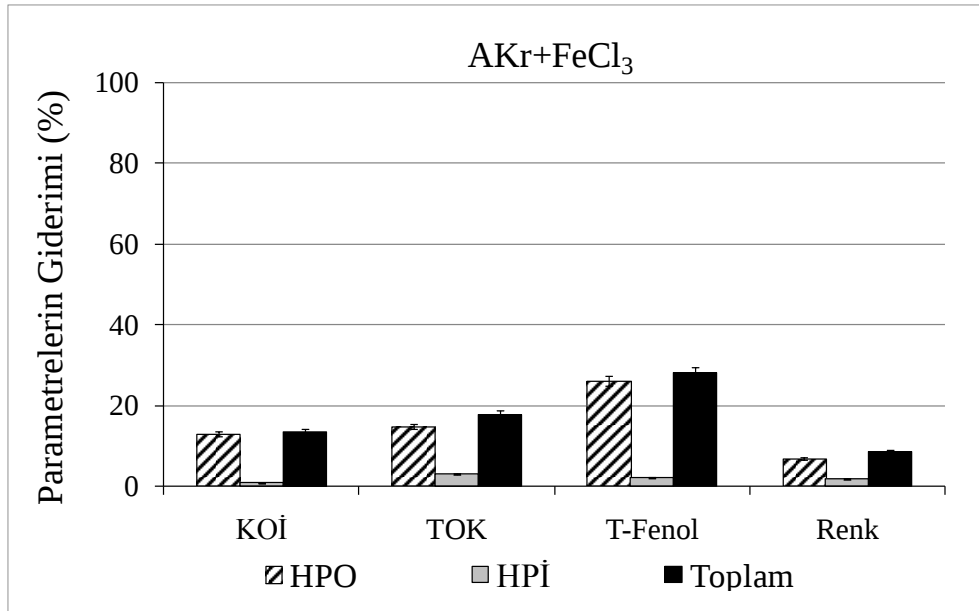
*400 nm’de okunan absorbans değeridir.

Asit kraking+koagülasyon prosesi ile gerçekleşen giderimlerin hangi fraksiyonlarda olduğu Çizelge 7.13 ve Şekil 7.9’da gösterilmiştir. Giderimlerin yer aldığı fraksiyonlar incelendiğinde; KOİ ve TOK için gerçekleşen %14 ve %18 giderim, önemli ölçüde hidrofobik fraksiyonda gözlenmiştir. Giderilen KOİ parametresinin 9000 mg/L’si hidrofobik, 500 mg/L’si hidrofilik yapıda; TOK parametresinin ise 4000 mg/L’si hidrofobik, 800 mg/L’si hidrofilik yapıdadır. Ham karasuda %91 oranda hidrofobik fraksiyonda yer alan T-Fenol bileşenlerinin, koagülasyon prosesi ile %28’i (860 mg/L) giderilmiş, bu giderim hidrofobik fraksiyonda (800 mg/L T-Fenol) gerçekleşmiştir. Renk parametresi incelendiğinde <%10 oranındaki giderim, diğer parametreler gibi hidrofobik fraksiyonda görülmüştür.

Çizelge 7.13 : Asit kraking+koagülasyon prosesi ile giderilen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı.

Yapısal Fraksiyon	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	T-Fenol (mg/L)	Renk * (m ⁻¹)
HPOA	3000	1500	450	100
HPOB	3000	1500	150	100
HPON	3000	1000	200	0
HPİA	1000	300	50	50
HPİB	-500	500	10	0
HPİN	0	0	0	0
Toplam	9500	4800	860	250

* 400 nm'deki absorpsiyon değeridir.



Şekil 7.9 : Asit kraking + koagülasyon prosesi ile gerçekleştirilen giderimlerin fraksiyonlarda % dağılımı (KOİ₀=52500 mg/L, TOK₀=22200 mg/L, T-Fenol₀=2210 mg/L, Renk₀=2670 m⁻¹).

Elde edilen sonuçlardan koagülasyon prosesi ile giderimlerin, daha çok hidrofobik fraksiyonlarda olduğu gözlenmiştir. Bu durum koagülasyon prosesinin, hidrofiliklere göre, hidrofobik yapıları gidermeye daha eğilimli olması ile ilişkilidir. Hidrofobik yapılar, metal oksitlerine ilgi duymaktadır. Hidrofobik yapıların koagülasyonu sonrası, kalan hidrofiliklerin giderimi düşük verimde gerçekleşmektedir. Benzer bir çalışmada, koagülasyon prosesi ile yüzeysel su örneğinin giderimi incelenmiş, hidrofobik yapılardaki giderim %70 üzerinde gerçekleşirken, hidrofilik yapılardaki giderimin %16 değerinin altında olduğu tespit edilmiştir (Fearing ve diğ, 2004).

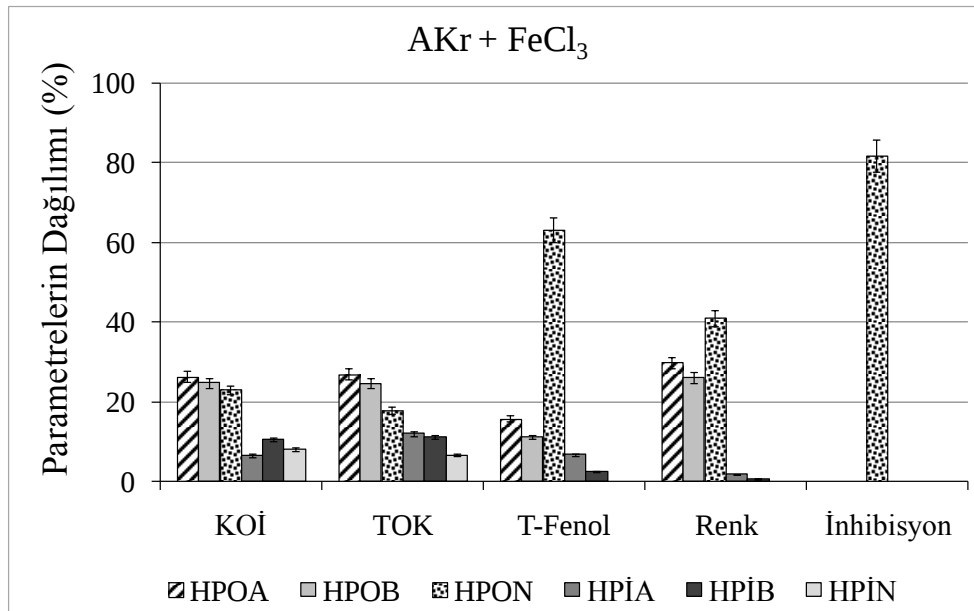
Arıtma sonrası karasuyun karakterizasyonu Çizelge 7.14'te ve Şekil 7.10'da verilmektedir. Görüldüğü üzere, organik yapıyı temsil eden KOİ parametresi için en yüksek dağılım %30 oranla HPOA fazda görülürken, kalanın önemli bir kısmı HPON (%23) ve HPOB (%19) fazda gözlenmiş, en az dağılım ise hidrofilik yapılarda tespit edilmiştir. TOK parametresi için dağılım sırasıyla HPOA (%27), HPOB (%25), HPON (%20) ve hidrofilik (%28) fazlarda gerçekleşmiştir. T-Fenol parametresi belirgin olarak HPON (%63) fazda toplanmış; hidrofilik yapılarda nerdeyse yer almamıştır. Renk parametresindeki dağılım ise HPON (%41) ve HPOA (%30) fraksiyonlarda gözlenmiştir. İnhibisyon etkisi %82 oranda yalnızca HPON fazda tespit edilmiştir.

Çizelge 7.14 : Asit kraking+koagülasyon prosesi ile arıtılmış karasuda izlenen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı.

Yapısal Fraksiyon	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	T-Fenol (mg/L)	Renk * (m ⁻¹)	Bağıl İnhibisyon** (%)
HPOA	16000	6000	350	800	0
HPOB	10000	5500	250	700	0
HPON	12000	4000	1400	1100	82
HPİA	3000	2700	150	500	0
HPİB	6500	2500	60	200	0
HPİN	5000	1500	0	0	0
Toplam	52500	22200	2210	2670	82

* 400 nm'deki absorbans değeridir.

** İnhibisyon testleri 1/10 seyreltilmiş karasu numuneleri ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.10 : Asit kraking + koagülasyon prosesi sonrası izlenen parametrelerin fraksiyonlarda % dağılımı (KOİ₀=52500 mg/L, TOK₀=22200 mg/L, T-Fenol₀=2210 mg/L, Renk₀=2670 m⁻¹).

7.2.4 Asit kraking + elektrokoagülasyon prosesi

Asit kraking ardından uygulanan elektrokoagülasyon prosesi ile ham karasuda %66 KOİ, %54 TOK ve %72 T-Fenol giderimi gözlenmiştir. Ancak fraksiyonlama çalışmalarında, referans olarak alınan filtre edilmiş karasu üzerinden değerlendirme yapıldığında, %27 KOİ ve %27 TOK, %63 T-Fenol giderilmiş, renk parametresinde ise giderim gözlenmemiştir. Elektrokoagülasyonun tek başına etkisi incelendiğinde, giderimi KOİ için %20, TOK için %28 ve T-Fenol için %38 oranda arttırdığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.15'te sunulmuştur.

Çizelge 7.15 : Ham ve asit kraking+elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmış karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir).

Parametre	Birim	Ham (filtre edilmiş)	AKr	AKr+ Elektrokoagülasyon
KOİ	mg/L	70000	65000 (%7)	50500 (%27)
TOK	mg/L	27000	24500 (%9)	19500 (%27)
T-Fenol	mg/L	3070	2300 (%25)	1130 (%63)
Renk*	m ⁻¹	2920	2650 (%9)	3500 (%-)

*400 nm'de okunan absorbens değeridir.

Elektrokoagülasyon prosesi ile KOİ ve TOK giderimlerinde %20-28 oranlarında artış gözlenirken, fenolik bileşiklerin nispeten daha fazla giderilmiş olması (%38), düşük molekül ağırlıklı fenoliklerin giderimi ile açıklanabilmektedir. Diğer taraftan, KOİ ve TOK parametrelerindeki düşük giderimler ise lignin-benzeri olduğu varsayılan dirençli yapının parçalanamaması/giderilememesi ile ilişkilidir. Ham karasu (filtre edilmiş) ile elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasu karşılaştırıldığında KOİ 70000 mg/L'den 50500 mg/L değerine düşerken; TOK 27000 mg/L'den 19500 mg/L değerine düşmüştür. T-Fenol parametresi incelendiğinde, ham karasuda (filtre edilmiş) 3070 mg/L olan değer, asit kraking prosesi sonrası 2300 mg/L, koagülasyon sonrası 1130 mg/L değerindedir.

Karasuyun arıtımı ile ilgili yapılan benzer çalışmalarda, T-Fenol parametresinin, KOİ ve TOK parametresine göre daha yüksek oranda giderildiği tespit edilmiştir. Justino ve diğ. (2009) tarafından foto-Fenton prosesi uygulanan karasu örneğinde

KOİ giderimi %53-76 ve T-Fenol giderimi %81-92 olarak bulunmuştur. Fenton ve Fenton-benzeri prosesleri kullanılarak, karasuyun arıtımını konu alan başka bir çalışmada KOİ giderimi %80 civarlarında bulunurken, T-Fenol gideriminin %85 üzerinde olmuştur. Literatürdeki araştırmalarda elde edilen giderimler ile mevcut çalışma karşılaştırıldığında, daha yüksek giderimler elde edildiği görülmektedir. Bu durum karasuyun farklı karakterizasyonlarda olması ve arıtmaya farklı tepkiler vermesi ile ilişkilidir.

Asit kraking+elektrokoagülasyon prosesi ile gerçekleşen giderimlerin yer aldığı fraksiyonlar, Çizelge 7.16 ve Şekil 7.11’de gösterilmektedir. İzlenen parametrelerden KOİ ve TOK için gerçekleşen %27 orandaki giderimler (sırasıyla 19500, 7500 mg/L) hidrofobik fazlarda gözlenmiştir. Hidrofilik kısımda yer alan organik yapıda ise hiç giderim olmamıştır. Diğer taraftan hidrofobik yapıdan hidrofilğe doğru kayma olduğu tespit edilmiştir. %63 oranda giderilen T-Fenol’ün (1130) neredeyse tamamı (1100 mg/L), hidrofobik fraksiyonlarda gözlenmiştir, bu giderimin 900 mg/L’si HPON fazdadır.

Çizelge 7.16 : Asit kraking+elektrokoagülasyon prosesi ile giderilen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı.

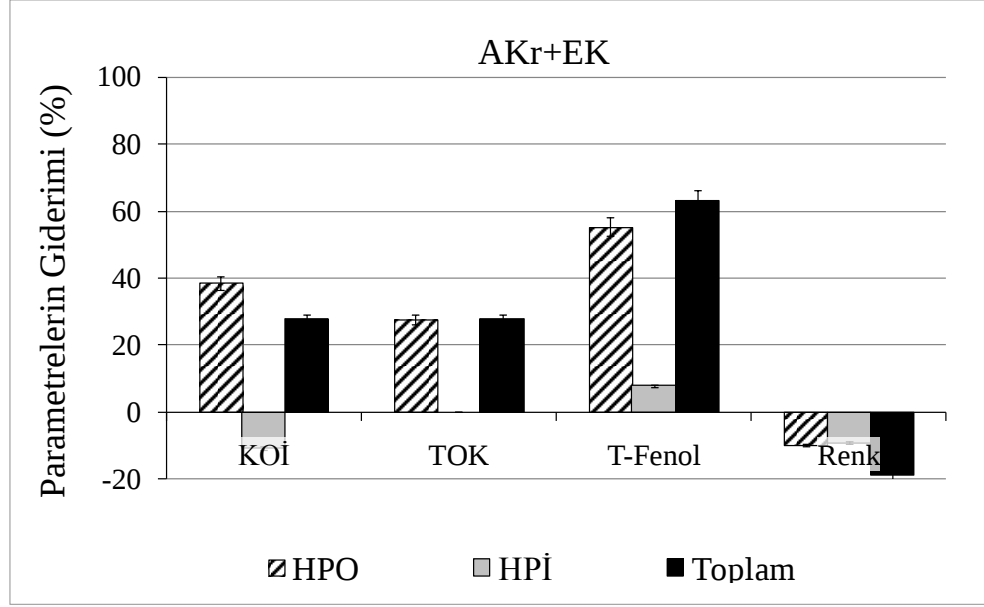
Yapısal Fraksiyon	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	T-Fenol (mg/L)	Renk * (m ⁻¹)
HPOA	10000	3000	550	-100**
HPOB	9000	3000	250	0
HPON	8000	1500	900	-200**
HPİA	-4000**	200	180	-100**
HPİB	-1500**	100	60	-80**
HPİN	-2000**	-300**	0	-100**
Toplam	19500	7500	1940	-580**

* 400 nm’deki absorbans değeridir.

**Eksi ile ifade edilmiş değerler, ilgili parametrede azalma değil, artış olduğunu göstermektedir.

Elektrokoagülasyon prosesinin, karasu üzerindeki giderim mekanizması incelendiğinde, fenolik madde gideriminin, organik madde gideriminden yüksek olduğu, bu durumun lignin-benzeri yapının tamamının değil ancak en dış kısımda kırılmalar/parçalanmalar ile ilgili olduğu tespit edilmiştir. Amfilik özellik gösteren

bu yapıdaki kırılmalar/parçalanmalar, organik maddede (KOİ ve TOK) giderimi yerine, hidrofobikten hidrofilik yapıya doğru kayma ile sonuçlanmıştır.



Şekil 7.11 : Asit kraking + elektrokoagülasyon prosesi ile gerçekleşen giderimlerin fraksiyonlarda % dağılımı ($KOİ_0=50500$ mg/L, $TOK_0=19500$ mg/L, $T-Fenol_0=1130$ mg/L, $Renk_0=3500$ m⁻¹).

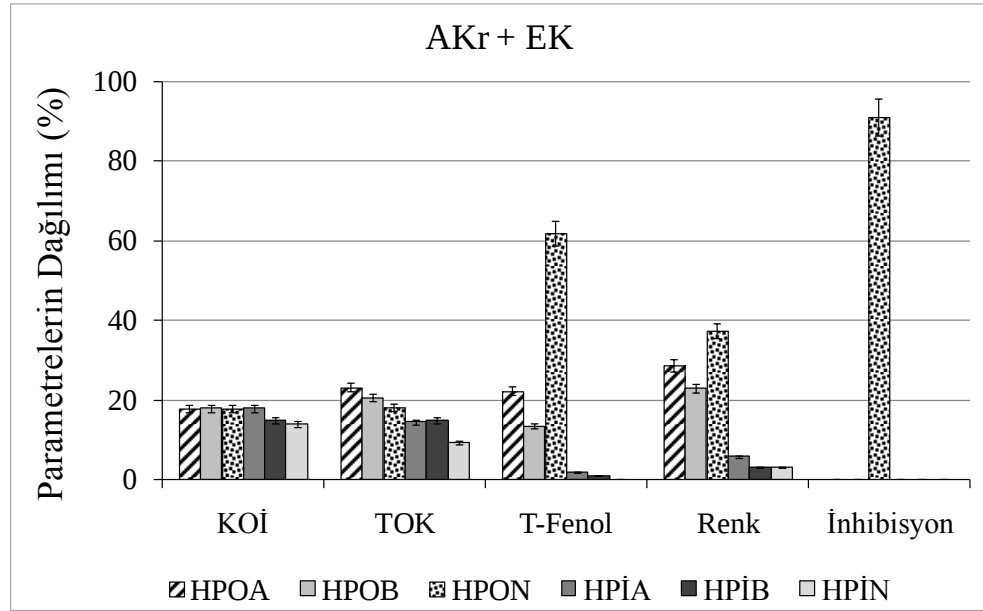
Asit kraking ve elektrokoagülasyon sonrası karasuyun karakterizasyonu, Çizelge 7.17’de ve Şekil 7.12’de verilmektedir. Çizelge 7.17’den görüldüğü üzere KOİ parametresindeki dağılım %15-20 oranlarında hidrofobik ve hidrofilik fraksiyonlar arasında dağılmıştır. Ancak asit kraking sonrası dağılım ile karşılaştırıldığında %73 oranda hidrofobik yapıda toplanan KOİ içeriği elektrokoagülasyon prosesinin entegre edilmesi ile %54 oranında azalma göstermiştir. Bir diğer ifadeyle hidrofilik yapıya doğru kayma olduğu gözlenmiştir. TOK parametresi için dağılım, asit kraking sonrası dağılıma paralel olarak hidrofobik yapıda daha baskın (%62 oranda hidrofobik, %38 oranda hidrofilik) olarak gözlenmiştir. T-Fenol parametresi, %65 oranla HPON fazda toplanmıştır. İnhibisyon etkisi %91 değeri ile, ham ve asit kraking sonrası karasuya göre artmış olarak, HPON fazda gözlenmiştir. T-Fenol ile ilişkilendirilen akut toksisitenin, neden artış gösterdiği araştırıldığında, reaksiyon sırasında oluşan ara ürünlerin toksik etki göstermiş olması dikkat çekmektedir.

Çizelge 7.17 : Asit kraking+elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmış karasuda izlenen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı.

Yapısal Fraksiyon	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	T-Fenol (mg/L)	Renk * (m ⁻¹)	Bağıl İnhibisyon** (%)
HPOA	9000	4500	250	10	0
HPOB	9000	4000	150	8	0
HPON	9000	3500	700	13	91
HPİA	9000	2800	20	2	0
HPİB	7500	2900	10	1	0
HPİN	7000	1800	0	1	0
Toplam	50500	19500	1130	35	91

* 400 nm'deki absorbans değeridir.

** İnhibisyon testleri 1/10 seyreltilmiş karasu numuneleri ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.12 : Asit kraking+elektrokoagülasyon prosesi sonrası izlenen parametrelerin fraksiyonlarda % dağılımı (KOİ₀=50500 mg/L, TOK₀=19500 mg/L, T-Fenol₀=1130 mg/L, Renk₀=3500 m⁻¹).

Şekil 7.12'den asit kraking+elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasuda yer alan parametrelerin dağılımı incelendiğinde, en dikkat çeken fraksiyonun HPON olduğu görülmektedir. İnhibisyona neden olan bileşikler yalnızca bu fraksiyonda toplanmıştır. Diğer taraftan inhibisyona neden olan bileşikler arasında yer alan fenolik içeriğin de en çok HPON fraksiyonda toplandığı tespit edilmiştir.

7.2.5 Asit kraking + Fenton prosesi

Asit kraking ardından uygulanan Fenton prosesi ile ham karasudan %59 KOİ, %46 TOK ve %61 T-Fenol giderimi elde edilmiştir. Ancak fraksiyonlama çalışmalarında, referans olarak alınan filtre edilmiş karasu üzerinden değerlendirme yapıldığında, %23 KOİ ve %25 TOK, %50 T-Fenol giderilmiş, renk parametresinde ise artış gözlenmiştir. Bu giderimler üzerinde, Fenton prosesinin tek başına etkisi incelendiğinde, bu etki KOİ ve TOK için %16, T-Fenol için %25 değerindedir. Fenton prosesi, KOİ ve TOK parametrelerine göre, T-Fenol gideriminde daha etkili olmuştur (giderim %39'dan %61'e yükselmiştir). T-Fenol parametresi incelendiğinde, asit kraking prosesi ile düşük molekül ağırlıklı fenolikler giderilmiş; Fenton prosesi ile T-Fenol'ün büyük bir kısmını oluşturan ve lignin-benzeri olduğu varsayılan yapı oksidasyondan etkilenmiştir. Fenton prosesinden elde edilen sonuçlar, elektrokoagülasyon sonuçları ile paralellik göstermektedir. Ham ve asit kraking + Fenton prosesi ile arıtılmış karasuyun çevresel karakterizasyonu Çizelge 7.18'de verilmektedir.

Çizelge 7.18 : Ham ve asit kraking+Fenton prosesi ile arıtılmış karasuyun çevresel karakterizasyonu (parantez içerisinde giderim verimleri verilmiştir).

Parametre	Birim	Ham (filtre edilmiş)	AKr	AKr+ Fenton
KOİ	mg/L	70000	65000 (%7)	54000 (%23)
TOK	mg/L	27000	24500 (%9)	20300 (%25)
T-Fenol	mg/L	3070	2300 (%25)	1550 (%50)
Renk*	m ⁻¹	2920	2650 (%9)	3150 (%-)

*400 nm'de okunan absorbans değeridir.

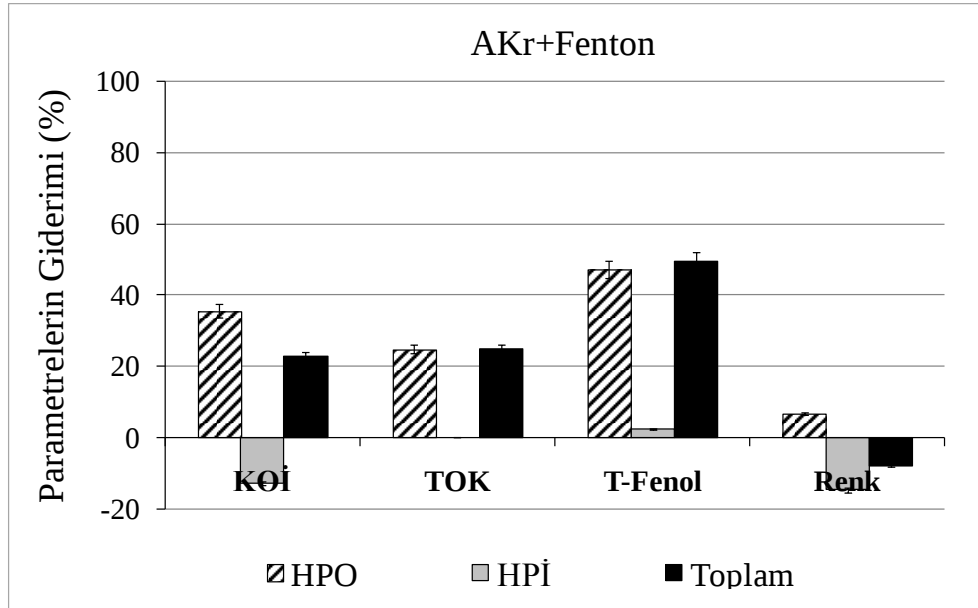
Asit kraking+Fenton prosesleri ile gerçekleşen giderimlerin yer aldığı fraksiyonlar Çizelge 7.19 ve Şekil 7.13'te gösterilmektedir. KOİ ve TOK için gerçekleşen %23 (16000 mg/L) ve %25 (6700 mg/L) orandaki giderimler, hidrofobik fazlarda gözlenmiştir. Hidrofilik kısımda yer alan organik yapıda ise hiç giderim olmamıştır. Diğer taraftan proses sırasında, KOİ ve renk bileşenlerinde, hidrofobikten hidrofilliğe doğru geçiş gözlenmiştir. %50 oranda (1520 mg/L) gerçekleşen T-Fenol giderimi önemli ölçüde (1450 mg/L) hidrofobik fraksiyonda olmuştur. Bu fraksiyonlar arasında en belirgin giderim HPON ve HPOA fazdadır.

Çizelge 7.19 : Asit kraking+Fenton prosesi ile giderilen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı.

Yapısal Fraksiyon	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	T-Fenol (mg/L)	Renk * (m ⁻¹)
HPOA	9000	2500	550	100
HPOB	8000	3000	200	200
HPON	8000	1200	700	-100**
HPİA	-5000**	0	140	-200**
HPİB	-2000**	100	-60**	-180**
HPİN	-2000**	-100**	-10**	-50**
Toplam	16000	6700	1520	-230**

* 400 nm'deki absorbans değeridir.

**Eksi ile ifade edilmiş değerler, ilgili parametrede azalma değil, artış olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.13 : Asit kraking + Fenton prosesi ile gerçekleşen giderimlerin fraksiyonlarda % dağılımı (KOİ₀=54000 mg/L, TOK₀=20300 mg/L, T-Fenol₀=1550 mg/L, Renk₀=3150 m⁻¹).

Evsel atıksuyun ozonlama ve H₂O₂/UV-C prosesleri ile arıtımını konu alan bir çalışmada, XAD-8, XAD-4 ve IRA-958 reçineleri kullanılmış, organik yapı hidrofobik asitler, zayıf hidrofobik asitler, yüklü hidrofilikler ve nötral hidrofilikler olarak ayrılmıştır (Audenaert ve diğ., 2013). Çalışılan her iki prosesin de benzer sonuçlar verdiği görülmüştür. 70 dakikalık reaksiyon sonunda, KOİ giderimi %20-30 mertebelerinde iken, TOK giderimi neredeyse gözlenmemiştir. Önemli ölçüde hidrofobik özellik gösteren atıksu (%35 hidrofobik, %65 hidrofilik), arıtma prosesleri sonrasında, %70-80 oranda hidrofilik yapıya doğru eğilim göstermiştir.

Gong ve diğ.(2008) tarafından yapılan bir çalışmada, biyolojik olarak arıtılmış evsel atıksuyun O₃ ve UV/O₃ prosesleri ile oksidasyonu araştırılmıştır. XAD-8 ve XAD-4 reçineleri kullanılarak, organik yapı, hidrofobik, asit içermeyen hidrofobik, transfilik ve hidrofilik olarak ayrılmıştır. Ozonlama prosesinde sırasıyla aromatik hidrofobik, transfilik ve hidrofiliklerin giderildiği, ancak UV/O₃ prosesinde aynı anda, bütün fraksiyonlardaki organikler ile reaksiyon gerçekleştiği gözlenmiştir. 30 dakikalık reaksiyon sonrasında TOK parametresi üzerinden %57 oranda hidrofobikler, %23 oranda transfiliklerin giderildiği, %58 oranda hidrofiliklerin arttığı gözlenmiştir, reaksiyonun devamında hidrofiliklerin azaldığı tespit edilmiştir.

Mevcut çalışmada, organik maddeyi temsil eden KOİ ve TOK parametrelerinde hidrofobiklerden, hidrofilige doğru kayma olmuş, ancak bir sonraki aşama olan giderim gerçekleşmemiştir. Bu durum, Fenton prosesinin, organik maddenin yapısı karşısında yetersiz kalması ile ilişkilidir. Karasuda yer alan lignin-benzeri yapı oksidasyon ile parçalanmamaktadır. Fenton prosesi sonrası, karasudaki, fenolik madde gideriminin, organik madde gideriminden yüksek olması bu lignin-benzeri yapının tamamının değil ancak en dış kısımda yer alan bağların kırılmalar/parçalanmaları ile ilgilidir. Elektrokoagülasyon prosesi ile benzer sonuçlar elde edilmesi de bu sonucu desteklemektedir.

Karasuyun içeriğindeki arıtmaya dirençli olan yapının parçalanması ile ilişkili bir çalışma, Sayadi ve diğ. (2000) tarafından yapılmıştır. Karasuda yer alan fenolik bileşenler, düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı polifenolik bileşenler olarak gruplandırılmış, bu grupların biyolojik arıtmaya tepkisi incelenmiştir. Bu amaçla ultrafiltrasyon sistemi ile karasu F1<8 kDa, 8 kDa<F2<60 kDa ve F3>60 kDa olmak üzere üç fraksiyona ayrılmış, bu fraksiyonlardan F1 ve F3 üzerinde *Phanerochaete Chrysosporium* olarak adlandırılan, yüksek molekül ağırlıklı aromatikleri parçalayıcı özelliği olan mantar (lignin peroksidaz enzimi salgılayan) ile biyolojik arıtmayı araştırılmıştır. Renk giderimi ve depolimerizasyonu F1 fraksiyonunda yüksek olarak gözlenirken, F3 fraksiyonun dirençli olduğu gözlenmiştir. Arıtma verimini arttırmak amacıyla ortama sentetik olarak lignin peroksidaz enzimi eklenmiş ve F3 fraksiyonunda giderim olumlu yönde etkilenmiştir. Aynı çalışma farklı kültürler ile denenmiş, F1’de giderim gerçekleşirken, F3’te gerçekleşmemiştir. Ardından anaerobik biyometanizasyon çalışmaları yapılmış, F1 metana dönüşürken, F3’ün biyolojik olarak parçalanamadığı gözlenmiştir.

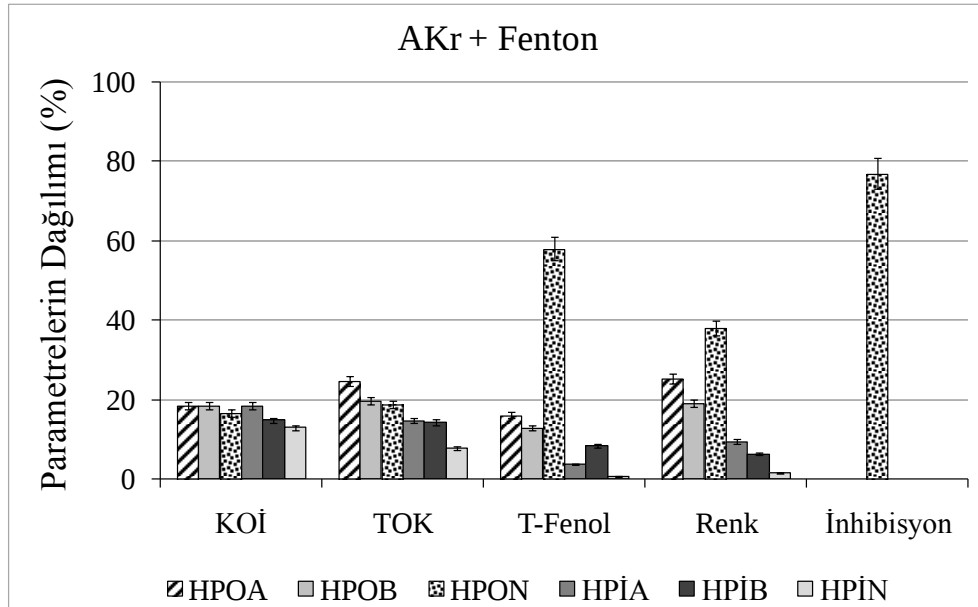
Fenton prosesi ile giderilemeyen, diğer bir ifade ile arıtmaya direnç gösteren bileşenlerin dağılımı Çizelge 7.20 ve Şekil 7.14'te verilmektedir. KOİ parametresi, HPOA, HPOB, HPON ve hidrofilik-toplam fraksiyonlarında %15-20 oranlarında yer almıştır. TOK parametresi ise hidrofobik fraksiyonlarda daha fazla olmak üzere (%63), KOİ parametresine benzer dağılımlar göstermiştir. T-Fenol parametresi %87 oranda hidrofobik fraksiyonlarda toplanmıştır, bunun %58'i HPON fraksiyondadır. İnhibisyon etkisi ise %77 oranla, ham ve diğer arıtma prosesleri ile arıtılmış karasu örneklerine benzer olarak yalnızca HPON fazda yer almıştır.

Çizelge 7.20 : Asit kraking+Fenton prosesi ile arıtılmış karasuda izlenen parametrelerin fraksiyonlarda dağılımı.

Yapısal Fraksiyon	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	T-Fenol (mg/L)	Renk * (m ⁻¹)	Bağlı İnhibisyon** (%)
HPOA	10000	5000	250	800	0
HPOB	10000	4000	200	600	0
HPON	9000	3800	900	1200	77
HPİA	10000	3000	60	300	0
HPİB	8000	2900	130	200	0
HPİN	7000	1600	10	50	0
Toplam	54000	20300	1550	3150	77

* 400 nm'deki absorpsiyon değeridir.

** İnhibisyon testleri 1/10 seyreltilmiş karasu numuneleri ile gerçekleştirilmiştir.

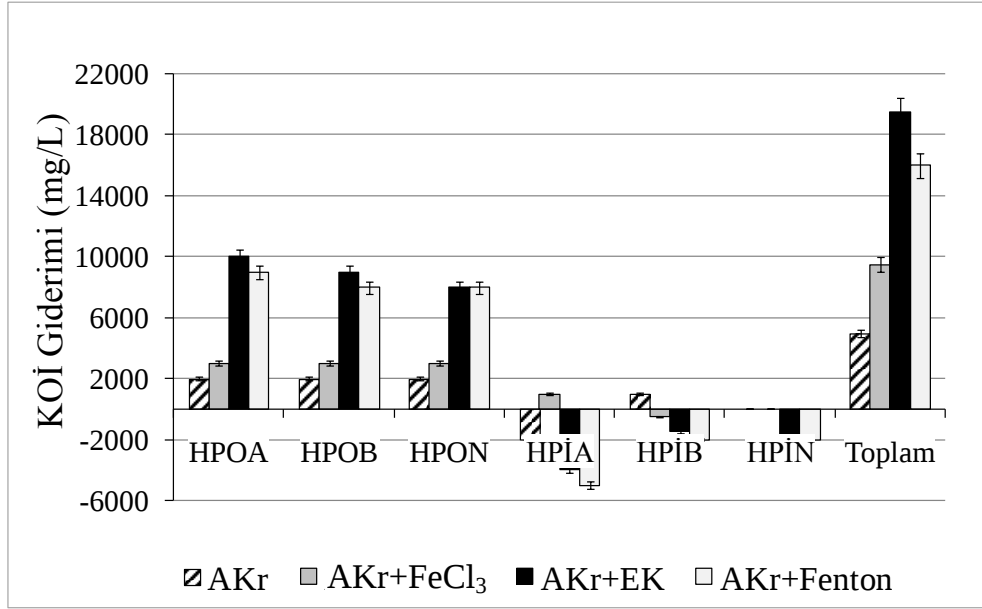


Şekil 7.14 : Asit kraking+Fenton prosesi sonrası izlenen parametrelerin fraksiyonlarda % dağılımı (KOİ₀=54000 mg/L, TOK₀=20300 mg/L, T-Fenol₀=1550 mg/L, Renk₀=3150 m⁻¹).

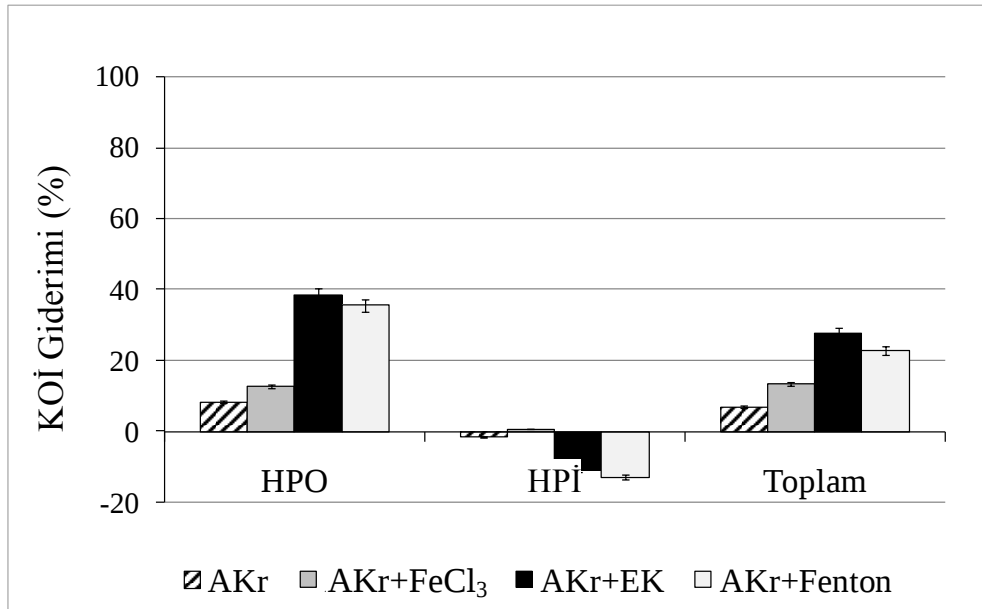
7.2.6 İzlenen parametreler açısından proseslerin karşılaştırılması

KOİ Parametresi

Çalışılan prosesler ile KOİ parametresinin giderimi Şekil 7.15'te verilmiştir. Şekil 7.15'ten görüldüğü üzere, proseslerin etkin olduğu fraksiyonlar hidrofobiklerdir. Prosesler arasındaki en yüksek KOİ giderimi, %27 oranla elektrokoagülasyon ve %23 oranla Fenton prosesi ile elde edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 7.15 : Kimyasal arıtma prosesleri ile gerçekleşen KOİ gideriminin fraksiyonlarda % dağılımı (KOİ₀=70000 mg/L).

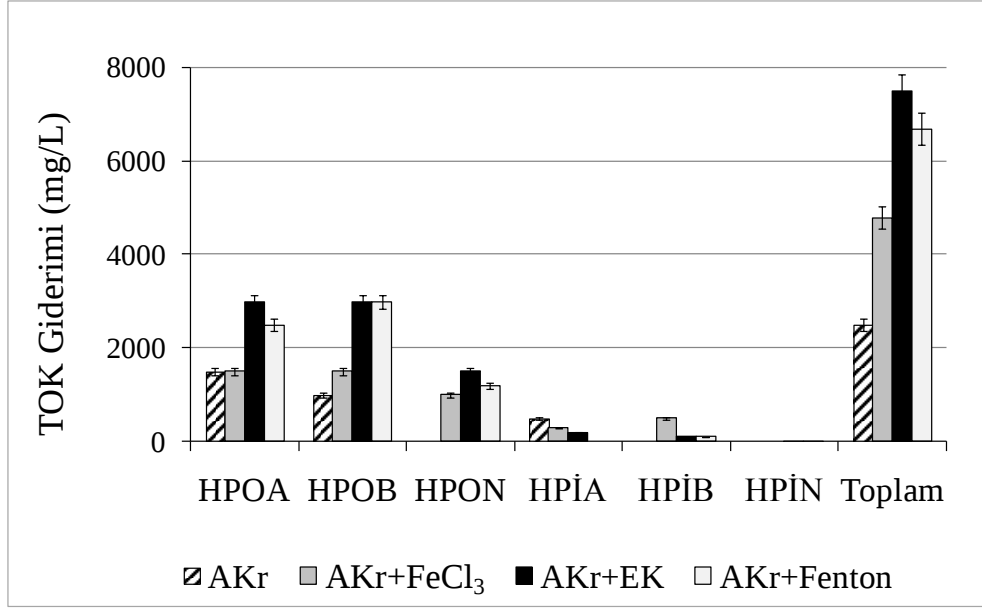
Elde edilen giderimler hidrofobik fazda gözlenmiş, hidrofilik fraksiyonda ise artış olduğu tespit edilmiştir. 19500 mg/L KOİ değeri ile en yüksek giderim gözlenen elektrokoagülasyon prosesinde giderimlerin etkin olduğu fraksiyonlar, HPOA, HPOB ve HPON olarak sıralanmıştır. Fenton prosesi ile benzer sonuçlar elde edilmiş, asit kraking ve koagülasyon ile hidrofobik fazlardaki giderim eşit oranlarda gözlenmiştir.

Ham karasudaki KOİ dağılımının %75 oranda hidrofobik fazda olduğu dikkate alındığında, giderimlerin bu fraksiyonda gerçekleşmesi beklenen bir sonuçtur. Diğer taraftan elektrokoagülasyon ve Fenton proseslerinde, hidrofilik fazdan hidrofilığe doğru geçiş olduğu gözlenmiştir. Bu durum organik maddenin reaksiyondan etkilendiğini, ancak proseslerin giderim için yetersiz kaldığını göstermektedir.

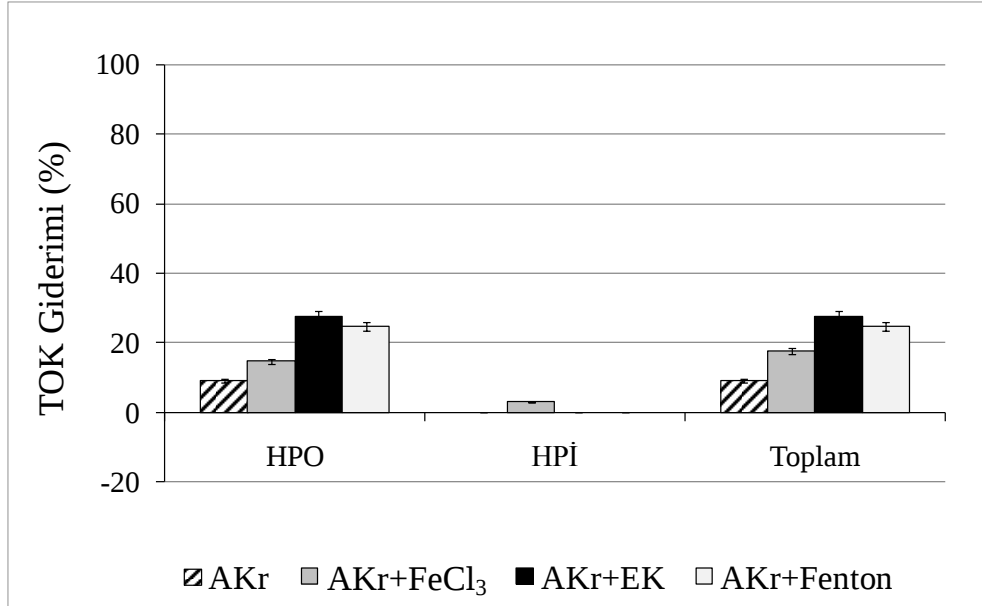
TOK Parametresi

Çalışılan prosesler ile TOK parametresinin giderimi 7.16'da verilmiştir. Şekil 7.16'dan görüldüğü üzere, en yüksek TOK giderimi %25-27 oranıyla elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri ile elde edilmiştir. TOK gideriminde asit krakingin etkisi %9 orandadır. Gerçekleşen giderimler HPOA ve HPOB başta olmak üzere hidrofobik fraksiyonlarda tespit edilmiştir. Hidrofilik fraksiyonlarda giderim ise neredeyse gözlenmemiştir.

KOİ parametresinde gözlenen hidrofilik fraksiyonlardaki artış, TOK parametresinde gözlenmemiştir. Bu durum TOK parametresinin, organik maddenin mineralizasyonunu temsil etmesi ile ilişkilidir. Arıtma prosesleri ile kısmen giderim sağlanması, diğer bir ifadeyle organik yapının tam parçalanmamasının sonucu olarak giderimler, KOİ'ye göre daha düşük mertebede ve yalnızca hidrofobik fraksiyondadır.



(a)



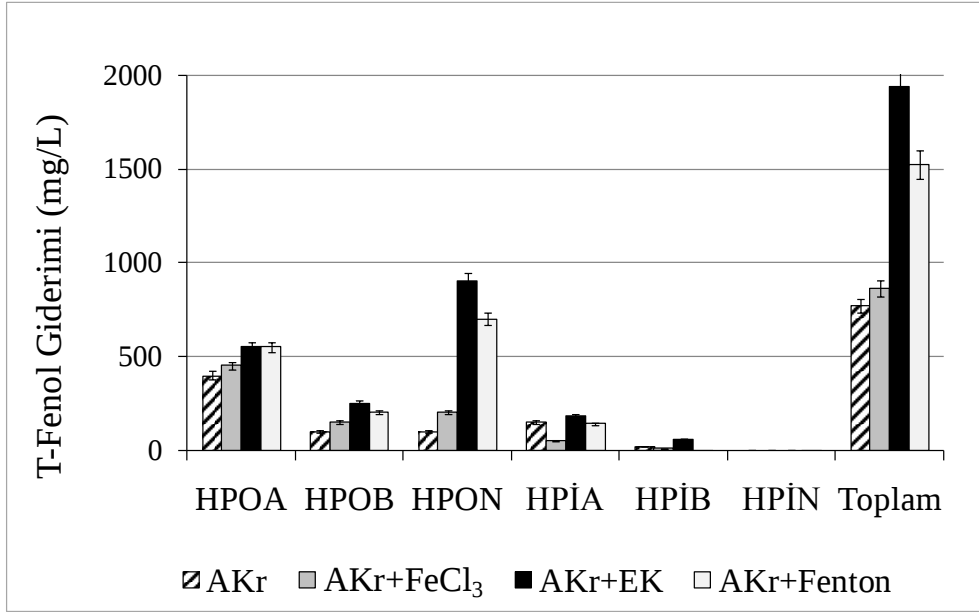
(b)

Şekil 7.16 : Kimyasal arıtma prosesleri ile gerçekleşen TOK gideriminin fraksiyonlarda % dağılımı (TOK₀=27000 mg/L).

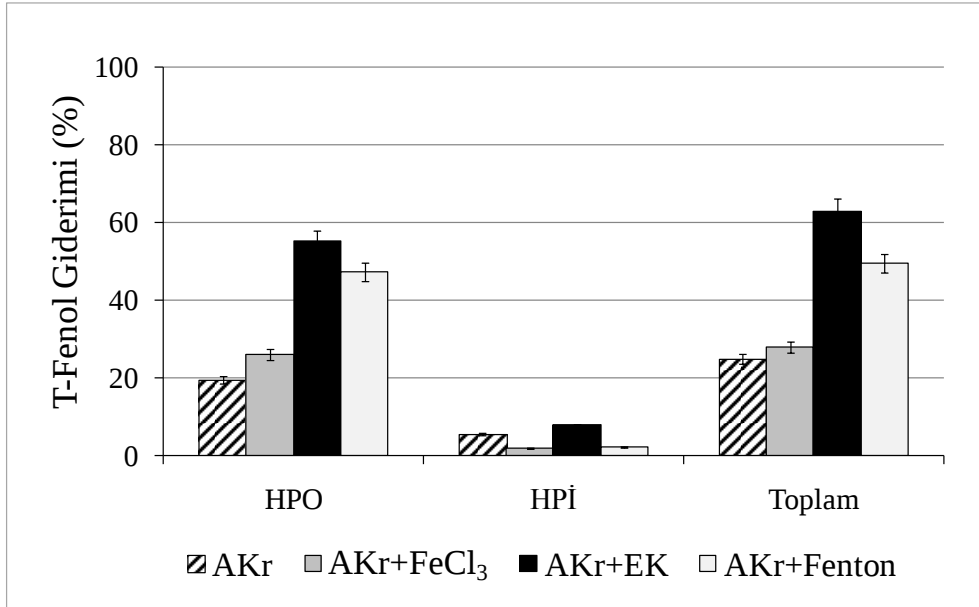
T-Fenol Parametresi

Seçilen arıtma prosesleri ile karasudaki T-Fenol parametresinin giderimi Şekil 7.17’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere T-Fenol gideriminde en etkin proses %63 ile elektrokoagülasyon olmuş, ardından % 50 ile Fenton prosesi gelmiştir. Ön arıtma olarak uygulanan asit kreakingın etkisi %20 orandadır. Giderimler %70-90 değerlerinde hidrofobik fraksiyonda görülmüştür. Fazlar arasında en yüksek giderim HPON ve HPOA fraksiyondadır. Ham karasuda T-Fenol parametresinin %52 oranda

HPON ve %26 oranda HPOA fazlarda yer alması dikkate alındığında, giderimlerin hidrofobik fazda görülmesi beklenen bir sonuçtur.



(a)



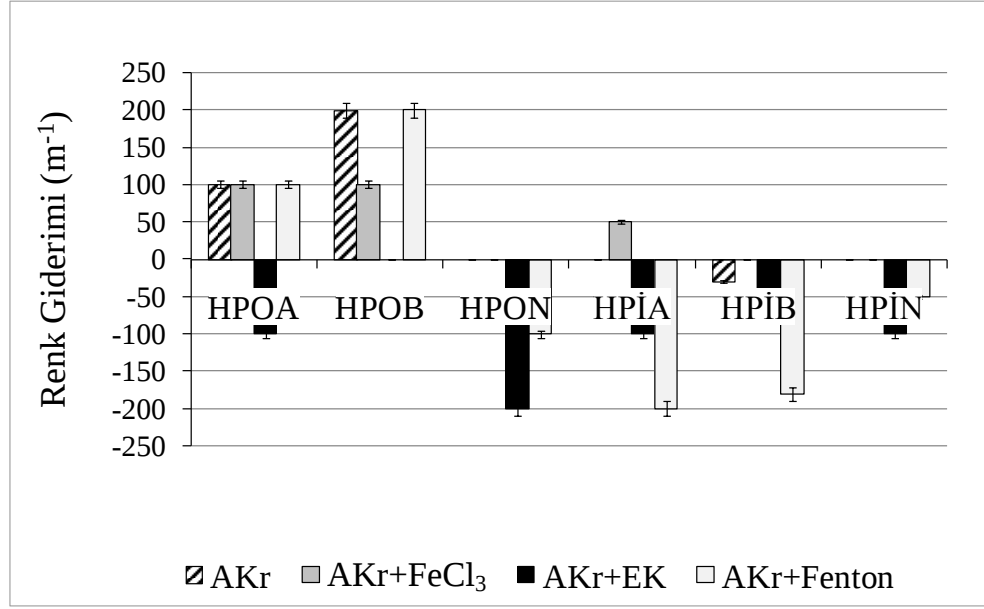
(b)

Şekil 7.17 : Kimyasal arıtma prosesleri ile gerçekleşen T-Fenol gideriminin fraksiyonlarda % dağılımı (T-Fenol₀=3070 mg/L).

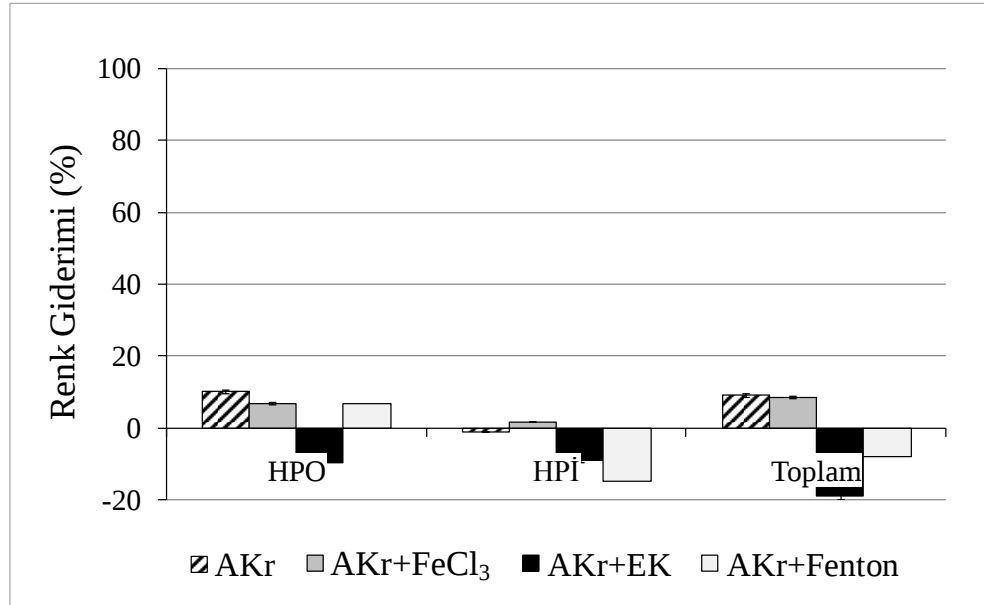
Renk Parametresi

Çalışılan farklı prosesler sonucu elde edilen renk giderimi Şekil 7.18’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere asit kriting ve koagülasyon ile renk %10 civarlarında giderilirken; elektrokoagülasyon ve Fenton prosesi ile sırasıyla ~%20 ve ~%10 oranlarında artmıştır. Gerçekleşen giderim HPOA ve HPOB fraksiyonlarında olmuş,

hidrofilik fraksiyonlarda ise artış gözlenmiştir. Reçineler kullanılarak yapılan fraksiyonlama çalışması farklı pH'larda gerçekleştirilmiştir. Karasuyun rengi pH değişimine bağlı olarak çok değişkenlik göstermiştir. Renk asidik pH'larda vişne çürüğüne dönerken, bazik pH'larda koyulaşmıştır. Dolayısıyla ham karasuda rengin ölçüldüğü 400 nm dalga boyunun, farklı fraksiyonlarda (farklı pH'larda) karasu için yanıltıcı sonuç verebileceği düşünülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 7.18 : Kimyasal arıtma prosesleri ile gerçekleşen renk gideriminin fraksiyonlarda % dağılımı ($Renk_0=2920 \text{ m}^{-1}$).

Akut Toksisite (İnhibisyon)

Farklı arıtma prosesleri arıtılan karasu, *V. fischeri* foto bakterileri ile yapılan inhibisyon analizine tabi tutulmuştur. Ham karasuda %70 olarak belirlenen inhibisyon etkisi, arıtma prosesleri sonrası artış göstermiştir. Bu durum, arıtma prosesleri sırasında ortaya çıkan daha toksik yapılı bileşenler ile ilişkilendirilmektedir.

Fraksiyonlama çalışmalarında, inhibisyon etkisi gösteren bileşenlerin, HPON fazda toplandığı gözlenmiştir. Diğer fraksiyonlarda inhibisyon etkisi gözlenmediği gibi foto bakterilere olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir. Arıtma prosesleri sonrası elde edilen inhibisyon sonuçları, ve ilgili bileşenlerin fraksiyonlarda dağılımı Çizelge 7.21’de verilmiştir.

Çizelge 7.21 : Kimyasal prosesler ile arıtılan karasuyun yapısal fraksiyonlarında bağıl inhibisyon etkisi.

	Birim	Toplam	HPI	HPOA	HPOB	HPON
AKr	%	82	0	0	0	82
AKr+Koagülasyon	%	82	0	0	0	82
AKr+ Fenton	%	77	0	0	0	77
AKr+Elektrokoagülasyon	%	91	0	0	0	91
Ham	%	75	0	0	0	75

7.2.7 Enstrümantal analizler

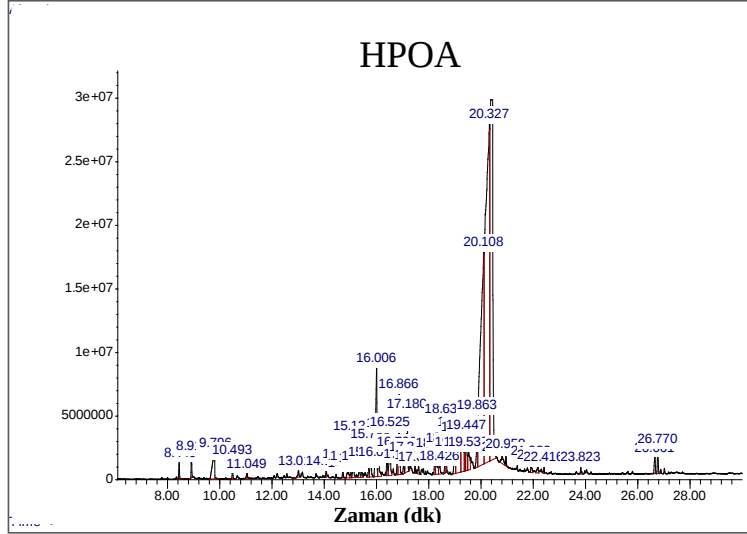
GC-MS Analizleri

Karasuyun yapısal fraksiyonlarında toplanan bileşikler tespit etmek amacıyla GC-MS analizleri yapılmıştır. Ham karasuyun karmaşık yapısı nedeniyle analizlerden önce, ön işlem yapılmasına ihtiyaç duyulmuş, bu amaçla etil asetat ile ekstraksiyon yapılmıştır. Ancak, etil asetat ile bütün bileşikler değil, düşük molekül ağırlıklı bileşikler ekstrakte edilebilmiştir.

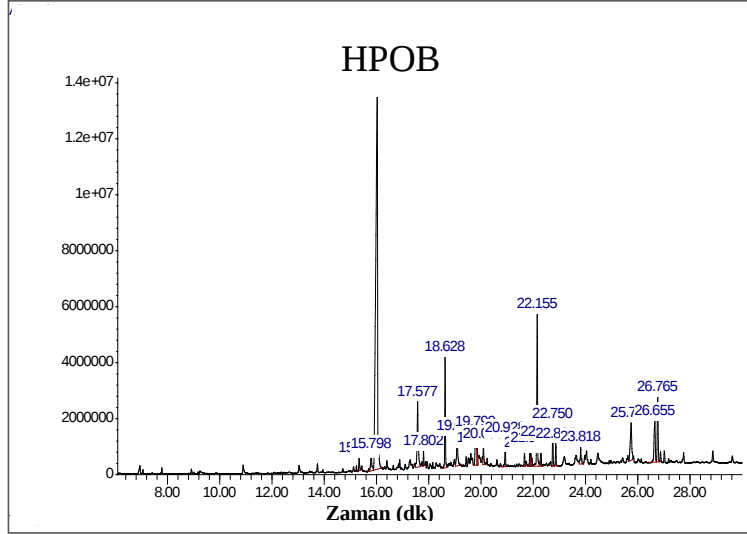
GC-MS analizi ile tespit edilmiş düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin, fraksiyonlardaki dağılımı Şekil 7.19’da verilmiştir. Bu analiz ile kantitatif bilgi elde edilememekle birlikte, dağılım rölatif olarak değerlendirilebilmektedir. Şekil 7.18’den görüldüğü üzere, HPOA ve HPOB fraksiyonlardaki dağılım, HPON ve HPI

yapılardakine göre daha yoğundur. GC-MS analizi sonuçlarından tespit edilen bileşikler, Poerschmann ve diğ. (2013) tarafından belirlendiği şekilde moleköl ağırlıkları ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, HPOA fraksiyonda, vanilin, homovanilik alkol, katekol, hidrokinon, butenoik asit, kumarik asit bileşiklerinin; HPOB fraksiyonda 4-vinil-fenol ve homovanilik alkol bileşiklerinin; HPON fraksiyonda galaktitol, katekol, tirosol, kumarik asit, linoleik asit bileşiklerinin; HPI fraksiyonlarında ise glukitol, metilfurfural kumarik asit, benzoik asit bileşiklerinin baskın olduğu tespit edilmiştir.

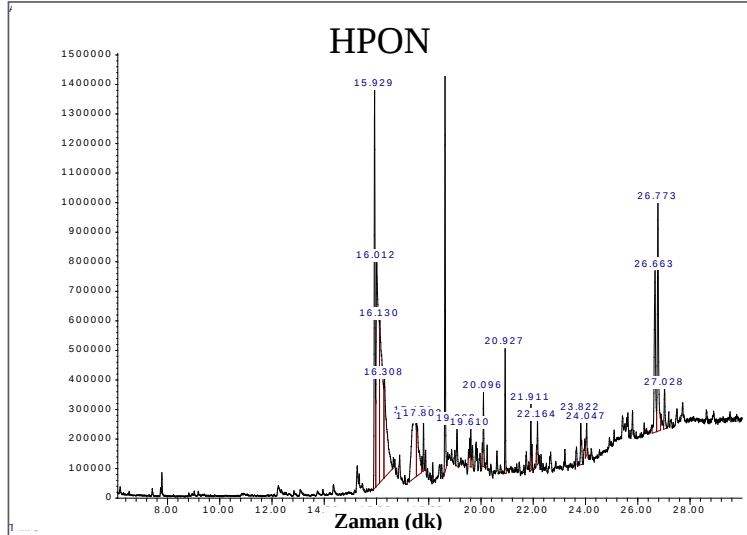
Yüzeysel suların karakterizasyonu için yapılan benzer çalışmalarda, HPOA fraksiyonda fulvik asitlerin, HPON fraksiyonda hidokarbon ve tanin bileşiklerinin, HPOB fraksiyonda aromatik aminlerin, HPIA fraksiyonda poliüronik asitlerin, HPIN fraksiyonda şeker bileşiklerinin, HPIB fraksiyonda ise peptit/aminoasitlerin yer aldığı belirtilmiştir (Leenheer ve Croue, 2003). Sayadi ve diğ. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, ultrafiltrasyon sistemi kullanılarak karasu F1<8 kDa, 8kDa<F2<60 kDa ve F3>60 kDa olmak üzere üç fraksiyona ayrılmıştır. Ardından jel filtrasyonu ile fenolik bileşiklerin dağılımı araştırılmıştır. F1 olarak nitelendirilen ve 8 kDa altında bileşikleri içeren kısımda, ilk grup olarak basit fenolikler, *o*-difenoller ve monomerik flavonoidler belirlenirken, ikinci grup olarak hidrolize olabilen taninler ve antosiyaninler tespit edilmiştir. Bu fraksiyondaki düşük moleköl ağırlıklı bileşenleri tespit etmek üzere etil asetat ile ekstraksiyon sonrası GC-MS analizi yapılmış, tirosol, hidroksitirosol, protokatekuik asit, kafeik asit, ferulik asit, vanilik asit ve vanilin ile yağ asitleri ve şeker bileşikleri tespit edilmiştir. F2 olarak tanımlanan 8 kDa ile 60 kDa arasında bileşikleri içeren kısımda, 14 kDa moleköl ağırlığında yoğunlaşmış polifenolik bileşenler olduğu gözlenmiştir. F3 olarak tanımlanan ve >60 kDa bileşikleri içeren fraksiyonda ise bir grup aromatiği temsil eden tek bir pik gözlenmiştir. F2 ve F3 fraksiyonlarının hümitik asit-benzeri kompleks ve koyu renkli polifenoller olduğu belirtilmiştir. F3 fraksiyonunda yer alan fenolik monomerleri analiz etmek amacıyla GC-MS taraması yapılmış, *p*-kumarik, benzoik asit türevleri ve fenoksietanol-benzeri bileşikler tespit edilmiştir.



(a)

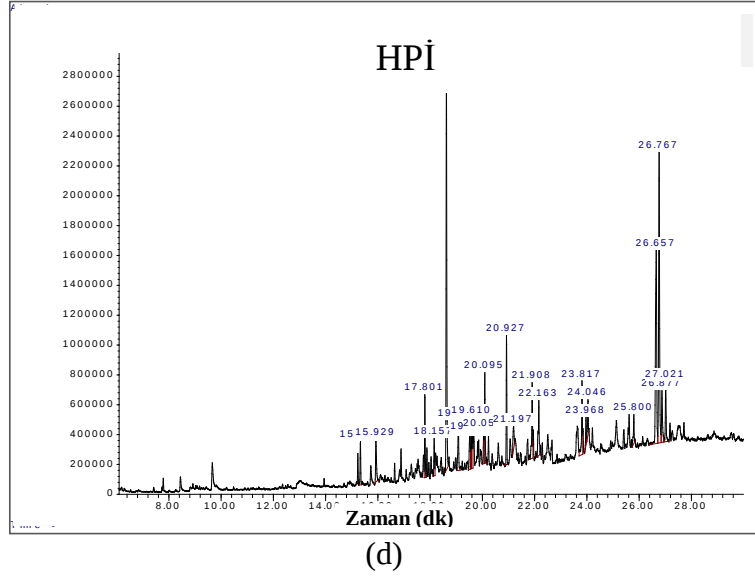


(b)



(d)

Şekil 7.19 : Ham karasuyun HPOA (a), HPOB (b), HPON (c) ve HPI (d) fraksiyonlarında GC-MS analizi.

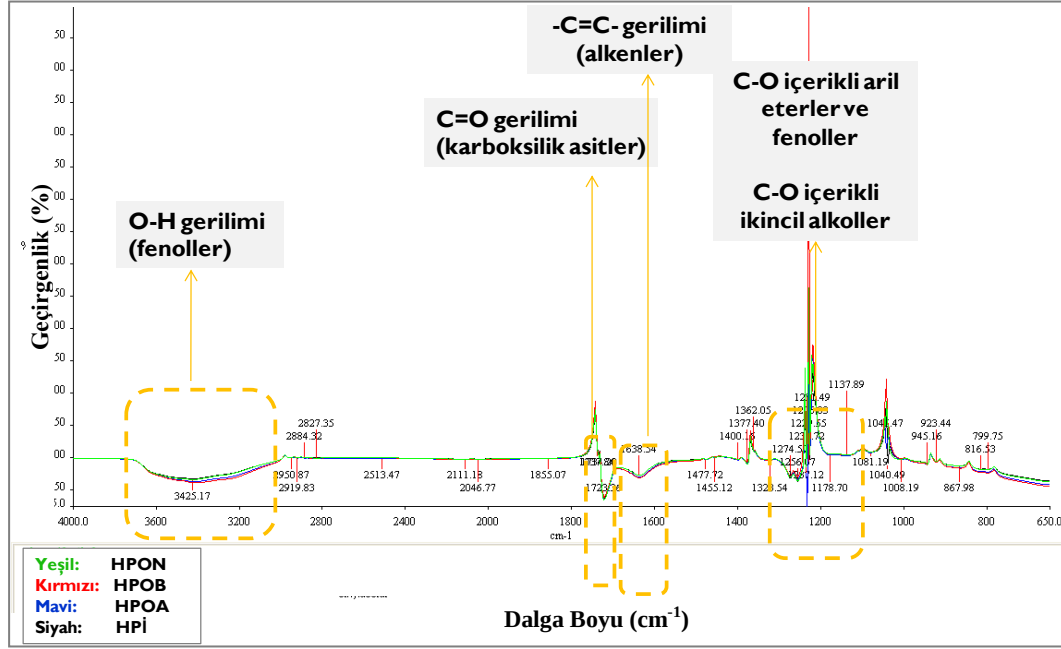


Şekil 7.19 (devam) : Ham karasuyun HPOA (a), HPOB (b), HPON (c) ve HPI (d) fraksiyonlarında GC-MS analizi.

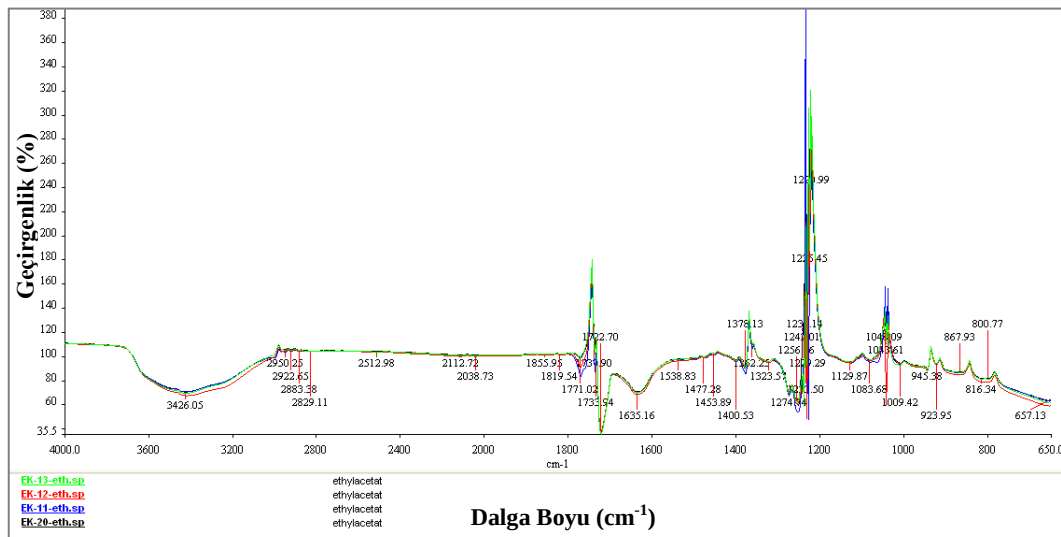
FTIR Analizleri

Karasuyun yapısal fraksiyonlarındaki fonksiyonel grupları tanımlayabilmek için FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizinde hekzan, etil asetat, dietileter ve kloroform gibi farklı solventler kullanılmış ancak, fenolle ilişkilendirilebilecek $3000-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında en iyi okuma etil asetat ile yapılabilmektedir. Ancak etil asetat 1600 cm^{-1} 'den itibaren FTIR okumalarında kendi piklerini vermektedir ve doğru okuma yapılamamaktadır. Dolayısıyla $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ arası etil asetat ile ekstrakte edilmiş karasu örnekleri, 1600 cm^{-1} 'den itibaren hekzanla ekstrakte edilmiş karasu örnekleri dikkate alınmıştır. Etil asetat kullanılarak yapılan FTIR analizleri Şekil 7.20'de sunulmuştur. FTIR spektroskopisi taramaları $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında HPON, HPOB, HPOA ve HPI (hidrofiliklerin toplamı) fraksiyonlar için yapılmıştır. Şekil 7.20'den görüldüğü üzere ham karasu için elde edilen en belirgin pikler 3425 cm^{-1} ve 1723 cm^{-1} dalga boylarında gözlenmiştir. 3425 cm^{-1} dalga boylarında görülen kuvvetli OH pikleri fenol bileşikler olarak tespit edilmiştir. 1723 cm^{-1} dalga boyunda yer alan pik ise karboksilik gruplar olarak belirlenmiştir. Yapısal fraksiyonlar arasındaki fenol bileşiklerinin dağılımı karşılaştırıldığında, neredeyse her bir hidrofobik fraksiyonun (HPON, HPOB, HPOA), hidrofilik fraksiyonların toplamı kadar olduğu gözlenmiştir. Karboksilik asitlerdeki dağılımın ise incelenen fraksiyonlarda benzer olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar GC-MS sonuçları ile paralellik göstermektedir. GC-MS analizinde tespit edilen katekol, hidrokinon,

tirosol, hidroksitirosol, FTIR analizinde tespit edilen 3425 cm^{-1} dalga boylarındaki OH gruplarına karşılık gelirken; asitlerin 1723 cm^{-1} dalga boylarındaki karboksilik asitler ile paralellik gösterdiği düşünülmektedir. Arıtma prosesleri sonrası karasudaki yapısal fraksiyonların dağılımına örnek olmak üzere, en yüksek giderimlerin gözlemlendiği elektrokoagülasyon prosesi Şekil 7.21’de sunulmuştur. Diğer prosesler sonucu elde edilen sonuçların birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir, ilgili şekiller Ek E’de verilmektedir.



Şekil 7.20 : Ham karasuyun HPOA, HPOB, HPON ve HPI fraksiyonlarında FTIR analizi.

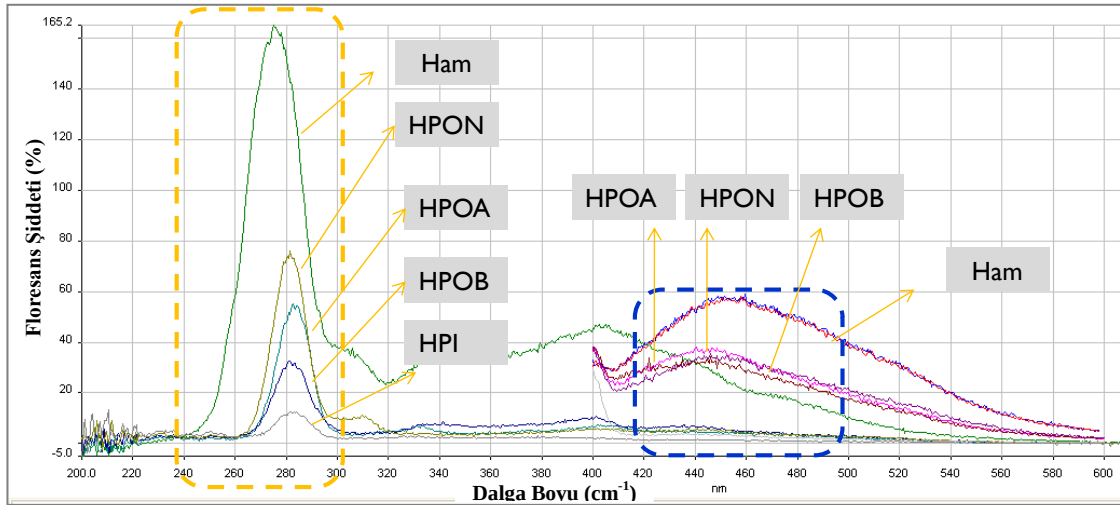


Şekil 7.21 : Elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasuda FTIR analizi.

UV Floresans Analizleri

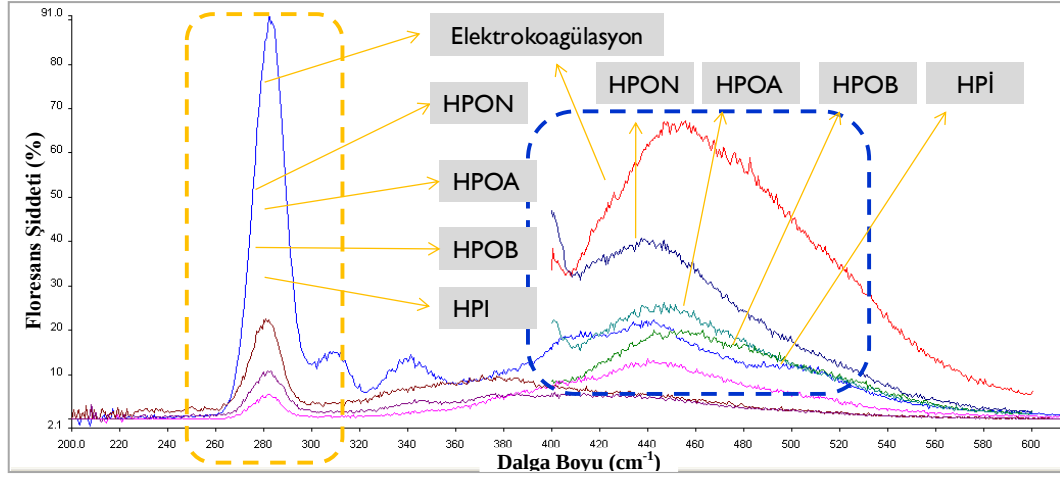
Ham karasuyun yapısal fraksiyonlarındaki dağılımı karakterize etmek amacıyla UV floresans analizi yapılmıştır. Analiz öncesinde numuneler 1:100 oranda distile su ile seyreltilmiştir. Ön işlem olarak ekstraksiyon işlemi kullanılmadığından, düşük ve büyük molekül ağırlıklı bileşikler ayrılmamış, karasuyun bütün olarak karakterizasyonu sağlanmıştır.

Analiz, senkron tarama ve emisyon spektrumları alınarak yapılmıştır. Emisyon spektrumları, 350 nm sabit dalga boyunda uyarılan örneklerin 400-600 nm dalga boyu aralığında floresans yoğunluğu kaydedilmek üzere çıkartılmıştır. Senkron taramayla elde edilen spektrumlar ise, uyarılma ve emisyon monokromatörleri arasındaki dalga boyu farkı ($\Delta\lambda$) 18 nm olacak şekilde, 200-700 nm uyarım dalga boyu aralığındaki floresans yoğunluklarını kaydederek elde edilmiştir. Ham karasuyun UV floresans analizi sonuçları Şekil 7.22’de verilmektedir.



Şekil 7.22 : Ham karasuyun HPOA, HPOB, HPON ve HPI fraksiyonlarında UV floresans analizi.

Şekil 7.23’ten görüldüğü üzere ham ve fraksiyonlarına ayrılmış karasu örneklerinde, 200-700 nm arasında yapılan floresans taramasında 282 nm’de belirgin bir pik olduğu gözlenmektedir. 282 nm’de yer alan ve organik yapıları (fenolik arenler, benzoik asitler, anilin türevleri, iki veya daha çok zincirli polisiklik aromatik hidrokarbonlar) temsil eden pikler içerisinde en yüksek floresans şiddetini HPON fraksiyonda gözlenmiş, sırasıyla HPOA, HPOB ve HPI fraksiyonlarına azalma tespit edilmiştir.



Şekil 7.23 : Elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasuda UV floresans analizi.

Emisyon spektrumunda, 440-460 nm dalga boylarında oluşan pikler ile ilgili olarak, literatürde bu değerin hümik-benzeri bileşiklerden kaynaklandığı belirtilmiştir (Leenheer ve Croue,2003). Fraksiyonlar arasındaki dağılım incelendiğinde yoğunundan, daha az yoğununa doğru HPON, HPOA, HPOB ve HPI sıralandığı gözlenmiştir.

Arıtma prosesleri sonrası karasudaki yapısal fraksiyonların dağılımına örnek olmak üzere en yüksek giderimlerin gözleendiği elektrokoagülasyon prosesi Şekil 7.23'te verilmektedir. Diğer prosesler sonucu elde edilen sonuçların birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir, ilgili şekiller Ekler Bölümü'nde verilmektedir.

Şekil 7.23'ten görüldüğü üzere elektrokoagülasyon prosesi arıtılmış karasuda 280 nm civarında en yüksek floresans şiddeti HPON fraksiyonda gözlenmiş, sırasıyla HPOA, HPOB ve HPI fraksiyonlarında azalma tespit edilmiştir. Emisyon taramada elde edilen pikler benzer trendi takip etmektedir. Ancak hümik-benzeri bileşikler ile ilişkilendirilen 440 nm civarlarında, gözlenen piklerde artış tespit edilmiştir.

7.2.8 Değerlendirme

Kimyasal arıtma proseslerinin karasuyun yapısını ne şekilde değiştirdiğini incelemek amacıyla, ham ve arıtılmış karasu numuneleri yapısal fraksiyonlama çalışmalarına tabi tutulmuştur. Bu amaçla asit kraking prosesi ardından seçilen arıtma prosesleri uygulanmış ve numuneler reçinelerden geçirilerek hidrofobik ve hidrofilik yapılarına ayrılmıştır.

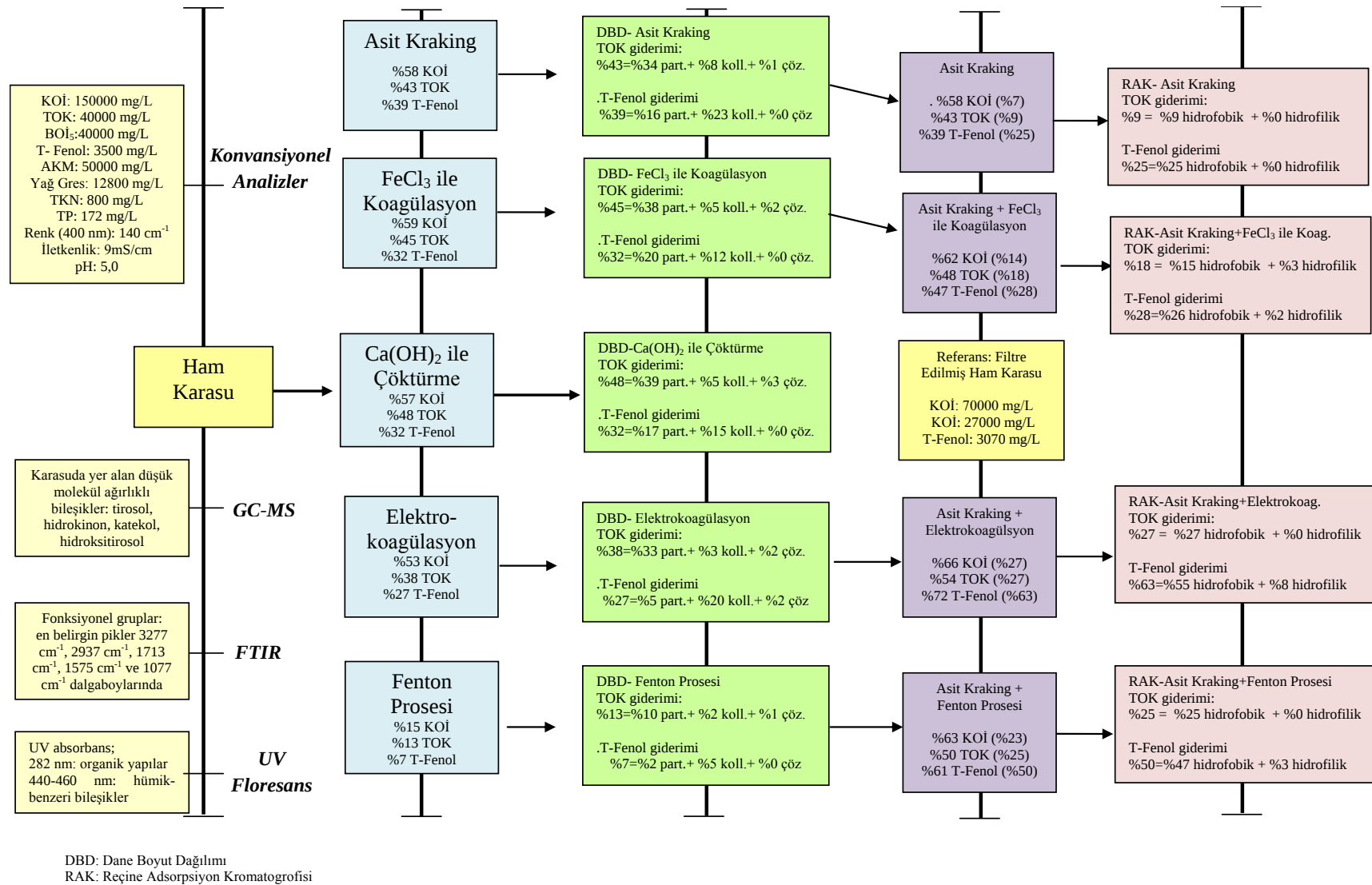
- Yapısal fraksiyonlama çalışmalarında, ham karasuyun daha çok hidrofobik yapıda olduğu görülmüştür. Ancak ham atıksuyun karakterizasyonu çalışmalarında yapıyı oluşturan esas kısmın hidrofilik olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, karasudaki esas yapının amfilik özellik gösteren lignin-tanin benzeri yapı olması ile ilişkilendirilmiştir.
- Yapısal fraksiyonlardan HPON fraksiyonun çevresel açıdan ayrı bir öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Karasuda toksik özellik gösteren bileşikler, bu yapıdan kaynaklanmıştır. Ayrıca T-Fenol bileşenleri önemli ölçüde bu fraksiyonda toplanmıştır.
- Kimyasal arıtma prosesleri ile gerçekleşen giderimler hidrofobik fraksiyonlarda yer almıştır. Ancak elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri sonrasında hidrofilik yapıya doğru kayma olduğu gözlenmiştir. Bu durum, elektrokoagülasyon ve Fenton proseslerinde yapısal değişiklik ve ayrışma olduğunu göstermektedir.
- İnhibisyondaki ve hidrofilik fraksiyonlardaki artış, arıtmanın tamamlanmamış olması ile ilişkilendirilmektedir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Mevcut çalışma kapsamında, karasuya kimyasal arıtma prosesleri uygulandığında, organik içeriğinin boyutsal ve yapısal olarak, ne şekilde değiştiğini incelemek hedeflenmiştir. Deneysel çalışma dört aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada karasu detaylı olarak karakterize edilmiştir. İkinci aşamada karasuyun kimyasal prosesler ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda, karasuya çöktürme, koagülasyon, elektrokoagülasyon, Fenton ve asit kraking prosesleri uygulanmış, farklı olan işletim koşullarında KOİ, TOK ve T-Fenol parametreleri dikkate alınarak giderim verimleri incelenmiştir. Üçüncü aşamada kimyasal arıtma proseslerinin karasu üzerindeki etkileri dane boyut dağılımı analizi ile değerlendirilmiştir. Bu amaçla ham ve arıtılmış karasu örnekleri önce 1200~1600 nm, 450 nm ve 220 nm gözenek çaplı filtrelerden süzölmüş, ardından 100-30, 30-10, 10-3, 3-1, 1-0,5 ve <0,5 kDa boyut aralıklarında olmak üzere filtrasyon/ultrafiltrasyon temelli fiziksel ayırma işlemine tabi tutulmuştur. İzlenen parametreler, partiköler (>1600 nm), kolloidal (1600 nm-1 nm) ve çözönmüş (<1 nm) olarak sınıflandırılmıştır. Dördöncü aşamada, ham ve arıtılmış karasuyun organik içeriğı, reçine adsorpsiyon kromatografisi ile karakterize edilmiştir. XAD-8, XAD-4, AG-MP-50 ve Duolite A-7 olmak üzere dört farklı tip reçine kullanılarak, karasu hidrofobik ve hidrofilik yapılarına ayrılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmakta, Şekil 8.1’de şematik olarak özetlenmektedir.

- Ham karasu organik içeriğı yüksek, toksik, partiköler, kolloidal ve çözönmüş, hidrofobik bileşenlerin ağırlıkta olduğı bir atıksudur, T-Fenol içeriğı yüksek olup, bu bileşen baskın olarak kolloidal yapıda ve hidrofobik fraksiyondadır.
- Yapısal fraksiyonlama çalışmalarında HPON fraksiyonun çevresel açıdan ayrı bir öneme sahip olduğı gözlenmiştir. Karasudaki inhibisyon etkisi yapan bileşikler, bu fraksiyonda toplanmıştır.
- Seçilen kimyasal arıtma prosesleri ile ancak “kısmen arıtma” sağlanmaktadır, bunun nedeni arıtma proseslerinin kolloidal ve çözönmüş fraksiyonlarda yer alan yapı üzerinde etkin olmamasıdır.

- Kolloidal ve çözünmüş fraksiyonlarda yer alan bu yapının lignin-tanin benzeri olduğu tespit edilmiştir. Boyutsal ve yapısal karakterizasyon çalışmalarından, bu yapının 5 nm üzerinde boyut aralıklarında yer aldığı ve amfilik özellik gösterdiği gözlenmiştir.
- Termal asit kraking, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri ile birlikte ardışık olarak kullanıldığında, daha yüksek giderim verimleri sağlanmıştır. Bunun nedeni, asit kraking prosesinin yapıyı kısmen parçalamış olması ve elektrokoagülasyon/Fenton proseslerinin kolloidal ve çözünmüş fraksiyonlar üzerindeki etkilerini ortaya çıkarmasıdır. Özellikle T-Fenol parametresindeki giderim %39'dan %70 değerlerine kadar yükselmiştir.
- Seçilen kimyasal arıtma prosesleri hidrofobik fraksiyonlar üzerinde etkili olmuştur. Ancak asit kraking ardından uygulanan elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri sonrasında, hidrofilik yapıya doğru kayma olduğu gözlenmiştir. Bu durum elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri sonucunda yapısal değişiklik olması ile ilişkilidir.
- Arıtma prosesleri sonrası kısmen ayrışma ve giderim sağlandığından, inhibisyon etkisi azalmamış, artış göstermiştir.
- Bu çalışmada kullanılan boyutsal ve yapısal fraksiyonlama yöntemleri ile karmaşık yapılu atıksuların karakterize edilebildiği sonucuna varılmıştır.
- Kullanılan teknikler ile kimyasal arıtma proseslerinin, organik maddenin yapısını ne şekilde değiştirdiği tespit edilebilmektedir.
- Bu karakterizasyon yöntemleri ile atıksuyun içerisindeki hangi yapının çevresel açıdan zararlı olduğu/arıtmaya dirençli olduğunun tespit edilebilmesi, uygun arıtma yönteminin seçimi ve optimizasyonu mümkündür.



Şekil 8.1 : Deneysel çalışmadan elde edilen sonuçların şematik olarak gösterimi.

KAYNAKLAR

- Adhoum, N. ve Monser, L.** (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 128-1287.
- Aktaş, E. S., İmre, S. ve Ersoy, L.** (2001). Characterization and lime treatment of olive mill wastewater, *Water Research*, 35, 2336-2340.
- Al-Malah, K., Azzam, M. O., ve Abu-Lail, N. I.** (2000). Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay, *Separation and Purification Technology*, 20, 225-234.
- APHA, AWWA, WEF** (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st edition, American Public Health Association, Washington, DC.
- Assas, N., Ayed, L., Marouani, L. ve Hamdi, M.** (2002). Decolorization of fresh and stored-black olive mill wastewaters by “*Geotrichum candidum*”, *Process Biochemistry*, 38, 361-365.
- Asses, N., Ayed, L., Bouallagui, H., Ben Rejeb, I., Gargouri, M. ve Hamdi, M.** (2009). Use of *Geotrichum Candidum* for olive mill wastewater treatment in submerged and static culture, *Bioresource Technology*, 100, 2182-2188.
- Audenaert, W. T. M., Vandierendonck, D., Van Hulle, S. W. H. ve Nopens, I.** (2013). Comparison of ozone and HO• induced conversion of effluent organic matter (EfOM) using ozonation and UV/H₂O₂ treatment, *Water Research*, 47, 2387-2398.
- Azbar, N., Eltem, R., Korkmaz, K.S.** (2008a). Zeytinyağ karasuyunun biyolojik parçalanabilirliğinin fizikokimyasal ve ileri oksidasyon prosesleri ile iyileştirilmesi (Rapor No. 104T366), İzmir: TÜBİTAK Projesi Raporu.
- Azbar, N., Keskin, T. ve Çatalkaya, E.C.** (2008b). Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent (OME) by chemical pretreatment using batch systems, *Biochemical Engineering Journal*, 38, 379-383.
- Azzam, M. O., Al-Malah, K. I. ve Abu-Lail, N. I.** (2004). Dynamic post-treatment response of olive mill effluent wastewater using activated carbon, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39, 269-280.
- Barber, L. B., Leenheer, J. A., Noyes, T. I. ve Stiles, E. A.** (2001). Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands, *Environmental Science and Technology*, 35, 4805-4816.
- Bayramoğlu M., Eyvaz M. ve Kobya M.** (2007). Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economical evaluation, *Chemical Engineering Journal*, 128, 155-161.

- Belaid, C., Khadraoui, M., Mseddi, S., Kallel, M., Elleuch, B., ve Fauvarque, J. F.** (2013). Electrochemical treatment of olive mill wastewater: Treatment extent and effluent phenolic compounds monitoring using some uncommon analytical tools, *Journal of Environmental Sciences*, 25, 220-230.
- Beltran, J., Gonzalez, T. ve Garcia, J.** (2008). Kinetics of the biodegradation of green table olive wastewaters by aerobic and anaerobic treatments, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 839-845.
- 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.
- Bisignano, G., Tomaino, A., Lo Cascio, R., Crisafi, G., Uccella, N. ve Saija, A.** (1999). On the in-vitro antimicrobial activity of oleuropein and hydroxytyrosol, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 51, 971-974.
- Box, J. D.** (1983). Investigation of the folin-ciocalteau phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters, *Water Research*, 17, 511-52.
- Chamarro E., Marco A. ve Esplugas S.** (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, 35, 1047-1051.
- Chavez, A., Maya, C. ve Jimenez, B.** (2006). Particle size distribution to design and operate an APT process for agricultural wastewater reuse, *Water Science and Technology*, 53, 43-49.
- Chen, G.** (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 38, 11-41.
- Chen, W., Westerhoff, J. A. ve Booksh, K.** (2003). Fluorescence excitation-emission matrix regional organic matter, *Environmental Science and Technology*, 37, 5701-5710.
- Chen, C., Zhang, X., Zhu, L., He, W. ve Han, H.** (2011). Changes in different organic matter fractions during conventional treatment and advanced treatment, *Journal of Environmental Sciences*, 23, 582-586.
- Cheryan, M.** (1986). Ultrafiltration Handbook. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA.
- Coşkun, T., Debik, E. ve Manav-Demir, N.** (2010). Treatment of olive mill waste waters by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Desalination*, 259, 65-70.
- D'Annibale, A., Crestini, C., Vinciguerra, V. ve Giovannozzi, S. G.** (1998). The biodegradation of recalcitrant effluents from an olive mill by a white-rot fungus, *Journal of Biotechnology*, 61, 209-218.
- D'Annibale, A., Ricci, M., Quarantino, D., Federici, F. ve Fenice, M.** (2004). "Panus tigrinus" efficiently removes phenols, color and organic load from olive mill wastewater, *Research in Microbiology*, 155, 596-603.

- De Marco, E., Savarese, M., Paduano, A. ve Sacchi, R.** (2007). Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters, *Food Chemistry*, 104, 858-867.
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Mouliti-Mati, F. ve Michaud, P.** (2013). Olive mill wastes: biochemical characterizations and valorization strategies, *Process Biochemistry*, 48, 1532-1552.
- Doğruel, S., Ölmez-Hancı, T., Kartal, Z., Arslan-Alaton, İ. ve Orhon, D.** (2009). Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive oil mill wastewater, *Water Research*, 43, 3874-3983.
- Droussi, Z., D'Orazio, V., Hafidi, M. ve Ouattmane, A.** (2009). Elemental and spectroscopic characterization of humic-acid-like compounds during composting of olive mill by-products, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1289-1297.
- Dülekürgen, E., Doğruel, S. ve Orhon, D.** (2007). Effect of chemical and biological treatment on COD fingerprints of textile wastewaters, *Water Science and Technology*, 55, 277-287.
- Dülekürgen, E., Doğruel, S., Karahan, Ö. ve Orhon, D.** (2006). Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability, *Water Research*, 40, 273-282.
- Ekici, P.** (2010). *Farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle zeytinyağı karasuyunun arıtılabilirliği*, (yüksek lisans tezi), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Ekici, P. ve Ersi, Ç. B.** (2012). Farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle zeytinyağı karasuyunun arıtılabilirliğinin karşılaştırılması, *Çukurova Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28, 118-127.
- El-Abbassi, A., Kiai, H., Raiti, J. ve Hafidi, A.** (2014). Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment, *Journal of Cleaner Production*, 65, 432-438.
- El-Gohary, F. A., Badawy, M. I., El-Khateeb, M. A. ve El-Kalliny, A. S.** (2009). Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1536-1541.
- El-Shafey, E. I., Correia, P. F. M. ve De Carvalho, J. M. R.** (2005). An integrated process of olive mill wastewater treatment, *Separation Science and Technology*, 40, 2841-2869.
- Ergüder, T. H., Güven, E. ve Demirer, G. N.** (2000). Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors, *Process Biochemistry*, 36, 243-248.
- Fearing, D. A., Goslan, E. H., Banks, J., Wilson, D., Hillis, P., Campbell, A. T. ve Parsons, S. A.** (2004). Staged coagulation for treatment of refractory organics, *Journal of Environmental Engineering*, 130, 975-982.
- Ferri, F., Bertin, L., Scoma, A., Marchetti, L. ve Fava, F.** (2011). Recovery of low molecular weight phenols through solid-phase extraction, *Chemical Engineering Journal*, 166, 994-1001.

- Filidei, S., Masciandaro, G. ve Ceccanti, B.** (2003). Anaerobic digestion of olive oil mill effluents: evaluation of wastewater organic load and phytotoxicity reduction, *Water, Air and Soil Pollution*, 145, 79-94.
- 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.
- Gianfreda, L., Iamarino, G., Scelza, R. ve Rao, M. A.** (2006). Oxidative catalysts for the transformation of phenolic pollutants: a brief review, *Biocatalysis and Biotransformation*, 24, 177-187.
- Ginos, A., Manios, T. ve Mantzavinos, D.** (2006). Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity, *Journal of Hazardous Materials*, B133, 135–142.
- Gogate, P. R. ve Pandit, A. B.** (2004a). A review of imperative technologies for wastewater treatment: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.
- Gogate, P. R. ve Pandit, A. B.** (2004b). A review of imperative technologies for wastewater treatment ii: hybrid methods, *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597.
- Gong, J., Liu, Y. ve Sun, X.** (2008). O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater, *Water Research*, 42, 1238 - 1244.
- Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P. ve Mantzavinos, D.** (2005). Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters, *Water Research*, 39, 4177-4187.
- Hafidi, M., Amir, S. ve Revel, J. C.** (2005). Structural characterization of olive mill wastewater after aerobic digestion using elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR, *Process Biochemistry*, 40, 2615-2622.
- Hamdi, M.** (1993). Future prospects and constraints of olive mill wastewaters use and treatment: a review, *Bioprocess Engineering*, 8, 209-214.
- Hamdi, M., Garcia, J. L. ve Ellouz, R.** (1992). Integrated biological process for olive mill wastewater treatment, *Bioprocess Engineering*, 8, 79-84.
- Hamdi, M., Khadir, A. ve Garcia, J. L.** (1991). The use of *Aspergillus niger* for the bioconversion of olive mill wastewaters, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 34, 828-831.
- Hanafi, F., Assobhei, O. ve Mountadar, M.** (2010). Detoxification and discoloration of Moroccan OMWW by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 807-812.
- Hua, G. ve Rechow, D. A.** (2007). Characterization of disinfection by product precursors based on hydrophobicity and molecular size, *Environmental Science and Technology*, 41, 3309-3315.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y. H. ve Choi, K.** (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants, *Water Research*, 36, 859-870.

- ISO 11348-3 (2007). *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. ve Karpuzcu, M. (2004). Olive oil mill wastewater treatment by means of electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, 36, 23-31.
- İnan, H., Şimşek, H., Karpuzcu, M. ve Dimoglo, A. (2002). Elektrokimyasal Yöntemler İle Zeytinyağı Endüstrisi Karasuyunun Arıtılabilirliği, 1. *Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı Bildiriler Kitabı* (sf. 97-107). Balıkesir, 07-09 Haziran,
- Janhom, T., Pavasant, P. ve Wattanachira, S. (2011). Profiling and monitoring of DOM in brewery wastewater and treated wastewater, *Environmental Monitoring and Assessment*, 176, 403-418.
- Justino, C.I., Duarte, K., Loureiro, F., Pereira, R., Antunes, S. C., Marques, S. M., Goncalves, F., Rocha-Santos, T. ve Freitas, A.C.(2009). Toxicity and organic content characterization of olive oil mill wastewater undergoing a sequential treatment with fungi and photo-Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1560-1572.
- Kanokkantapong, V., Marhaba, T. F., Pavasant, P. ve Pinyaphol, B. P. (2006). Characterization of haloacetic acid precursors in source water, *Journal of Environmental Management*, 80, 214-221.
- Karahan, Ö., Doğruel, S., Dülekğürgen, E. ve Orhon, D. (2008). COD Fractionation of tannery wastewaters particle size distribution, biodegradability and modeling, *Water Research*, 42, 1083 – 1092.
- Kartal, Z. Ölmez Hancı, Ö. ve Arslan Alaton, İ. (2008). Bir zeytinyağı karasuyunun koagülasyon ve elektrokoagülasyon prosesleriyle kimyasal arıtılabilirliğinin incelenmesi, *İTÜ Dergisi Su Kirlenmesi Kontrolü*, 18, 3-1.
- Kestioğlu, K., Yonar, T. ve Azbar, N. (2005). Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME), *Process Biochemistry*, 40, 2409-2416.
- Khoufi, S., Aouissaoui, H., Penninckx, M. ve Sayadi, S. (2004). Application of electro-Fenton oxidation for the detoxification of olive mill wastewater phenolic compounds, *Water Science and Technology*, 49, 97-102.
- Khoufi, S., Feki, F. ve Sayadi, S. (2007). Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 58-67.
- 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.

- 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.
- Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A. ve Kilduff, J., E.** (2002). Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation, *Water Research*, 36, 3834-3848.
- Koparal, A. S. ve Bakır-Öğütveren U.** (2002). Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, B89, 83-94.
- Labanowski, J. ve Feuillade, G.** (2009). Combination of biodegradable organic matter quantification and XAD-fractionation as effective working parameter for the study of biodegradability in environmental and anthropic samples, *Chemosphere*, 74, 605-611.
- Leenheer, J. A.** (1981). Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters, *Environmental Science and Technology*, 15, 578-87.
- Leenheer, J. A. ve Croue, J.P.** (2003). Characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environmental Science and Technology*, 37, 18A-26A.
- Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun, A. M.** (1993). Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews*, 93, 671-698.
- Leiviska, T., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Ramö, J., Kuokkanen, T. ve Pellinen, J.** (2008). Effect of biological wastewater treatment on the molecular weight distribution of soluble organic compounds and on the reduction of BOD, COD and P in pulp and paper mill effluent, *Water Research*, 42, 3952 - 3960.
- Lin, H. ve Wang, G.** (2011). Effects of UV/H₂O₂ on NOM fractionation and corresponding DBPs formation, *Desalination*, 270, 221-226.
- Longhi, P., Vodopivec, B. ve Fiori, G.** (2001). Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater, *Annali di Chimica*, 91, 169
- Loraine, G. A. ve Glaze, W. H.** (1999). The ultraviolet photolysis of aqueous solutions of 1, 1, 1-trichloroethane and hydrogen peroxide at 222 nm, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 4, 424-433.
- Lucas, M. S. ve Peres, J. A.** (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1253-1259.
- Ma, H., Allen, H. E. ve Yin, Y.** (2001). Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent, *Water Research*, 35, 985-996.
- Marhaba, T. F., Pu, Y. ve Bengraïne, K.** (2003). Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water, *Journal of Hazardous Materials*, B101, 43-53.

- Masghouni, M. ve Hassairi, M.** (2000). Energy applications of olive oil industry by-products:-1 the exhaust foot cake, *Biomass and Bioenergy*, 18, 257-262.
- McGregor, W.C.**(1986). *Membrane Separations in Biotechnology*. Marcel Dekker, Inc.,New York.
- Meyssami, B. veKasaeian, A. B.** (2005). Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation, *Bioresource Technology*, 96, 303-307.
- Miccio, M. ve Poletto, M.** (2009). Disposal of olive mill waste waters through concentration and combustion: comparison between different process options, *Chemical Engineering Transactions*, 17, 221-226.
- Mollah, M. Y., Morkovsky, P., Gomes, J. A., Kesmez, M., Parga, J. ve Cocke, D. L.** (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 114, 199-210.
- Mulinacci, N., Romani, A., Galardi, C., Pinelli, P., Giaccherini, C. ve Vincieri, F. F.** (2001). Polyphenolic content in olive oil wastewaters and related olive samples, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,49, 3509-3514.
- Namour, P. ve Muèller, M. C.** (1998). Fractionation of organic matter from wastewater treatment plants before and after a 21-day biodegradability test: a physical-chemical method for measurement of the refractory part of effluents, *Water Research*, 32, 2224-223.
- Niaounakis, M. ve Halvadakis, C. P.** (2006). *Characterization of Olive Processing Waste in: Olive Processing*, 2nd edn, Elsevier, Italy.
- Nissinen, T. K., Miettinen, I. T., Martikainen, P. J. ve Vartiainen, T.** (2001). Molecular size distribution of natural organic matter in raw and drinking water, *Chemosphere*, 45, 865-873.
- Ochando-Pulido, J. M., Hodaifa, G., Victor-Ortega, M. D., Rodriguez-Vives, S. ve Martinez-Ferez, A.** (2013). Reuse of olive mill effluents from two-phase extraction process by integrated advanced oxidation and reverse osmosis treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 263, 158-167.
- Oktav, E. ve Özer, A.** (2002).Zeytinyağı EndüstrisiAtıksularının Özellikleri ve Arıtım Alternatifleri, *Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı* (sf. 51-65). Balıkesir, 07-09 Haziran.
- Oktav-Akdemir, E. ve Özer, A.** (2006). Application of Microfiltration Process to the Treatment of Olive Oil Mill Wastewater, *Electronic Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry*, ISSN: 1579-4377,1338-1348.
- Olivieri, G., Marzocchella, A., Salatino, P., Giardina, P., Cennamo, G. ve Sannia, G.** (2006). Olive mill wastewater remediation by means of *Pleurotus ostreatus*, *Biochemical Engineering Journal*, 31, 180-187.

- Olivieri, G., Russo, M. E., Giardina, P., Marzocchella, A., Sannia, G. ve Salatino, P.** (2012). Strategies for dephenolization of raw olive mill wastewater by means of *Pleurotus ostreatus*, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 39, 719-729.
- Ölmez, T., Dülekürgen, E., Arslan-Alaton, İ. ve 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 Bildiriler Kitabı* (sf. 305-312). İstanbul, 11-13 Haziran.
- Ölmez-Hanci, T., Kartal, Z. ve Arslan-Alaton, I.** (2012). Electrocoagulation of commercial naphthalene sulfonates: Process optimization and assessment of implementation potential, *Journal of Environmental Management*, 99, 44-51.
- Panyapinyopal, B., Marhaba, T. F., Kanokkantapong, V. ve Pavasant, P.** (2005). Characterization of precursors to THM's formation in Bangkok source water, *Journal of Hazardous Materials*, B120, 229-236.
- Papaphilippou, P. C., Yiannapas, C., Politi, M., Daskalaki, V. M., Michael, C., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D. ve Fatta-Kassinos, D.** (2012). Sequential coagulation-flocculation, solvent extraction and photo-Fenton oxidation for the valorization and treatment of olive mill effluent, *Chemical Engineering Journal*, 224, 82-88.
- Papazi, A. ve Kotzabasis, K.** (2008). Inductive and resonance effects of substituents adjust the microalgal biodegradation of toxic phenolic compounds, *Journal of Biotechnology*, 135, 366-373.
- Paraskeva, C. A., Papadakis, V. G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D. G. ve Koutsoukos, P. G.** (2007). Membrane processing for olive mill wastewater fractionation, *Desalination*, 213, 218-229.
- Paraskeva, P. ve Diamadopoulos, E.** (2006). Review technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1475-1485.
- Parvez, S., Venkataraman, C. ve Mukherji, S.** (2006). A Review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio Fischeri*) for Acute Toxicity Prediction of Chemicals, *Environment International*, 32, 265-268.
- Peuravuori, J., Koivikko R. ve Pihlaja, K.** (2002). Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy, *Water Research*, 36, 4552-4562.
- Pignatello, J. J.** (1992). Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science and Technology*, 26, 944-951.
- Plaza, C., Senesi, N., Brunetti, G. ve Mondelli, D.** (2007). Evaluation of the fulvic acid fractions during co-composting of olive oil mill wastewater sludge and tree cuttings, *Biosource Technology*, 98, 1964-1971.

- Poerschmann, J., Baskyr, I., Weiner, B., Koehler, R., Wedwitschka, H., ve Kopinke, F. D.** (2013). Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater, *Bioresource Technology*, 133, 581-588.
- Poullia, K. I., Mousdisa, G. A. ve Georgiou, C. A.** (2007). Rapid synchronous fluorescence method for virgin olive oil adulteration assessment, *Food Chemistry*, 105, 369-375.
- Provenzano, M. R., Iannuzzi, G., Fabbri, C. ve Senesi, N.** (2011). Qualitative characterization and differentiation of digestates from different biowastes using FTIR and fluorescence spectroscopies, *Journal of Environmental Protection*, 2, 83-89.
- Rajkumar, D. ve Palanivel, K.** (2004). Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 113, 123-129.
- Sanchis, M.I.A., Saez, J., Llorens, M., Soler, A. ve Ortuno, J.F.** (2003). Particle size distribution in slaughterhouse wastewater before and after coagulation-flocculation, *Environmental Progress*, 22, 183-188.
- Santos, E. B. H., Filipe, O. M. S., Duarte, R. M. B. O., Pinto, H. ve Duarte A.C.** (2001). Fluorescence as a tool for tracing the organic contamination from pulp mill effluents in surface waters, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 28, 364-371.
- Sayadi, S., Allouche, N., Jaoua, M. ve Aloui, F.** (2000). Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment, *Process Biochemistry*, 35, 725-735.
- Senesi, N.** (1990). Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals Part II: The fluorescence spectroscopy approach, *Analytica Chimica Acta*, 232, 77-106.
- Senesi, N., Miano, T. M., Provenzano, M. R. ve Brunetti, G.** (1991). Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy, *Soil Science*, 152, 259-271.
- SKKY** (2004). *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*, T.C. Resmi Gazete, 25687, 31 Aralık 2004; T.C. Resmi Gazete, 27914, 24 Nisan 2011.
- Song, H., Orr, O., Hong, Y. ve Karanfil, T.** (2009). Isolation and fractionation of natural organic matter: evaluation of reverse osmosis performance and impact of fractionation parameters, *Environmental Monitoring and Assessment*, 153, 307-321.
- Sophonsiri, C. ve Morgenroth, E.** (2004). Chemical composition associated with different particle size fractions in municipal, industrial, and agricultural wastewaters, *Chemosphere*, 55, 691-703.
- Sponza, D. T. ve Öztekin, R.** (2014). Dephenolization, dearomatization and detoxification of olive mill wastewater with sonication combined with additives and radical scavengers, *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1244-1257.
- Stokes, R. J., ve Evans, D. F.** (1997). *Fundamentals of Interfacial Engineering*. Wiley-VCH, Inc., Minneapolis.

- Şengül, F. ve Özer, A.** (2003). *Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi: Ebso Projesi Kapsamındaki Zeytinyağı İşletmeleri için Durum Tespiti, Karasu Karakterizasyonu, Karasu Arıtılabilirlik Çalışmaları*, İzmir.
- Tezcan-Ün, U., Altay, U., Koparal, A.S. ve Bakir-Öğütveren, Ü.** (2008). Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation, *Chemical Engineering Journal*, 139, 445-452.
- Thurman, E. M. ve Malcolm, R. L.** (1981). Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environmental Science and Technology*, 15, 463-466.
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M. G., Calabrò, V. ve Iorio, G.** (2002). An Integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater, *Journal of Membrane Science*, 209, 519-531.
- Uğurlu, M., Kula, I. ve Gürses, A.** (2006). Removal of some organic compounds and color from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Fresenius Environmental Bulletin*, 15, 1256-1265.
- Url-1**<<http://www.internationaloliveoil.org>>, alındığı tarih:15.09. 2013
- Url-2** <<http://www.tcmb.gov.tr>>, alındığı tarih:30.03.2014
- Url-3**<<http://www.tedas.gov.tr>>, alındığı tarih:15.12.2013
- Viraraghavan, T., ve de Maria Alfaro, F.** (1998). Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 57, 59-70.
- Walling, C.** (1975). Fenton's reagent revisited, *Accounts of Chemical Research*, 8, 125-131.
- Wang, F., Daniel W. Smith ve 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.
- Whan-Kang, Y. ve Hwang, K.** (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton Process, *Water Research*, 34, 2786-2790.
- Xu, Y., Yue, D., Zhu, Y. ve Nie, Y. F.** (2006). Fractionation of dissolved organic matter in mature landfill leachate and its recycling by ultrafiltration and evaporation combined processes, *Chemosphere*, 64, 903-911.
- Xue, S., Zhao, Q., Wei, L. ve Ren, N.** (2009). Behavior and characteristics of dissolved organic matter during column studies of soil aquifer treatment, *Water Research*, 43, 499-507.
- Yahiaoui, O., Lounici, H., Abdi, N., Drouiche, N., Ghaffour, N., Pauss, A. ve Mameri, N.** (2011). Treatment of OMWW by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactors, *Chemical Engineering and Processing*, 50, 37-41.
- Yalılı-Kılıç, M., Gonca, K., ve Kestioğlu, K.** (2009) Kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri ile zeytin karasuyunun arıtımına yönelik bir envanter çalışması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14, 183-198.

- Yahılı-Kılıç, M., Yonar, T. ve Kestioğlu, K.** (2013). Pilot-scale treatment of olive oil mill wastewater by physicochemical and advanced oxidation processes, *Environmental Technology*, 34, 1521-1531.
- Yonar, T.** (2005). *Fotokimyasal oksidasyon yöntemiyle organik kirliliklerin giderilmesi ve bu yöntemin küçük yerleşim bölgelerinden kaynaklanan atıksulara uygulanması*, (doktora tezi), Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Zhang Z., Zhao, J., Xia, S., Liu C. ve Kang, X.** (2007). Particle size distribution and removal by a chemical-biological flocculation process, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 559-563
- Zhou, H. ve Smith, D. W.** (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment, *Journal of Environmental Engineering. Science*, 1, 247-264.
- 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.

EKLER

EK A: Karasuyun kimyasal prosesler ile arıtımı

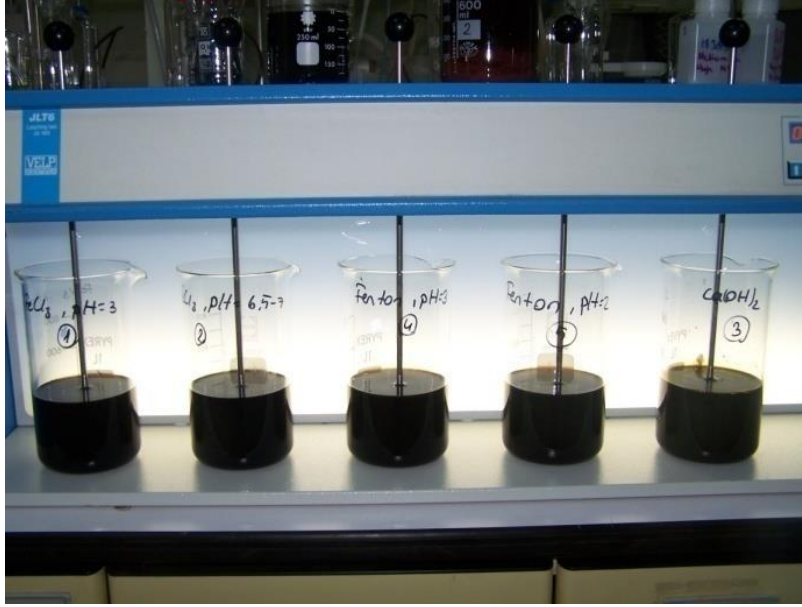
EK B: Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasu örneklerinde UV-Floresans analizleri

EK C: Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasu örneklerinde FTIR analizleri

EK D: Boyutsal fraksiyonlama çalışmaları

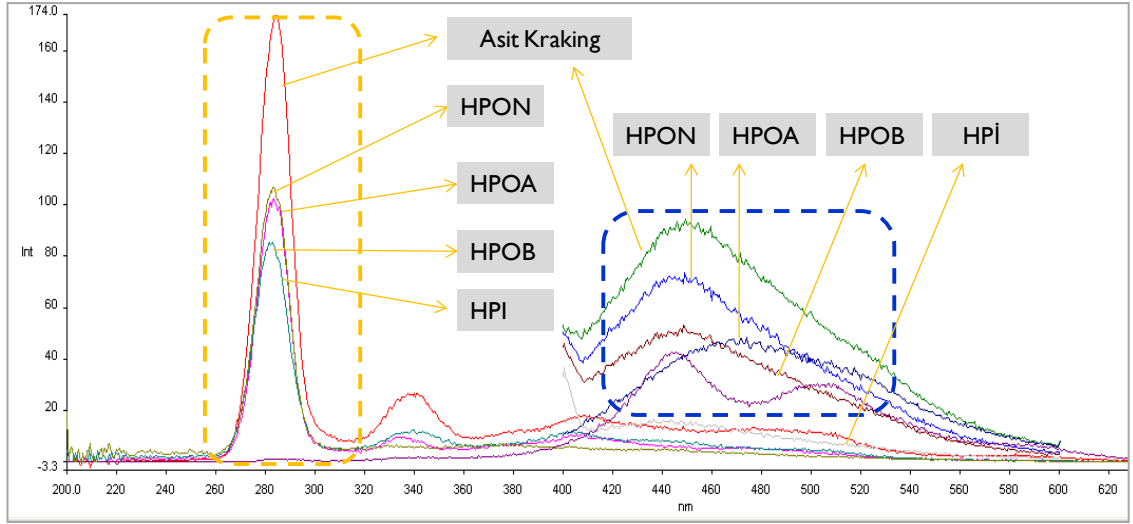
EK E: Yapısal fraksiyonlama çalışmaları

EK A: Karasuyun kimyasal prosesler ile arıtımı

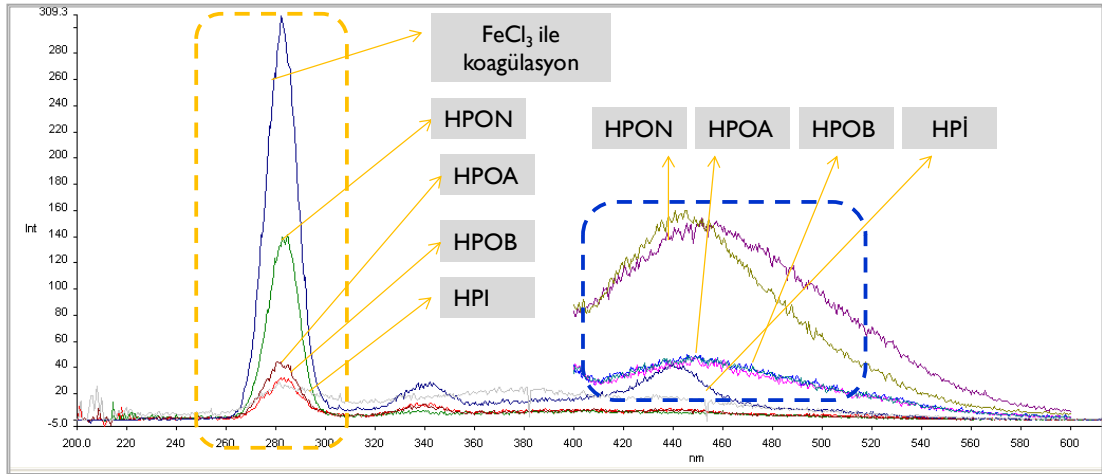


Şekil A.1 : Çalışılan kimyasal arıtma prosesleri, sol baştan sırasıyla asit kraking, pH 3,0 değerinde $FeCl_3$ ile koagülasyon, pH 6,5-7,0 değerinde $FeCl_3$ ile koagülasyon, $Ca(OH)_2$ ile çöktürme, Fenton prosesi (pH=3), Fenton prosesi (pH=2)

EK B: Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasuda UV-Floresans analizleri

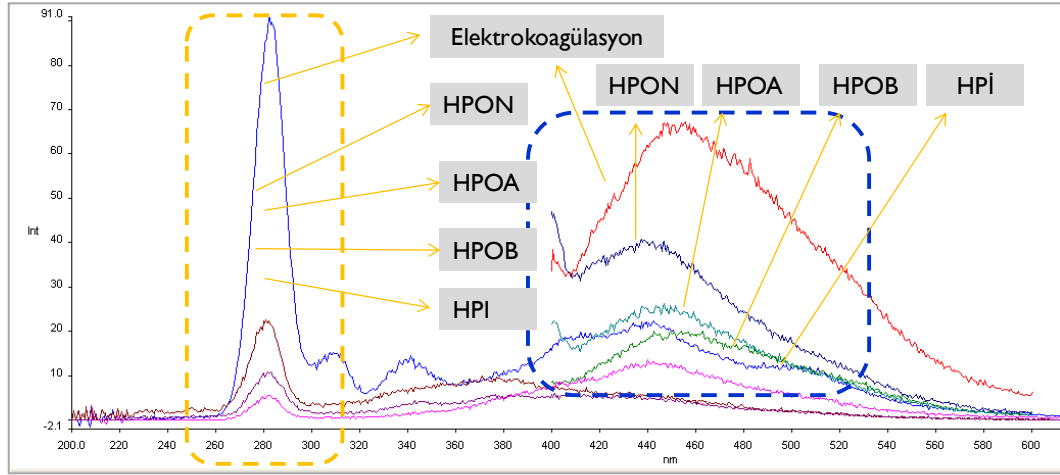


Şekil B.1 : Asit kraking prosesi sonrası karasuda UV floresans analizi
(numuneler analiz öncesi 1:100 oranda distile su ile seyreltilmiştir)

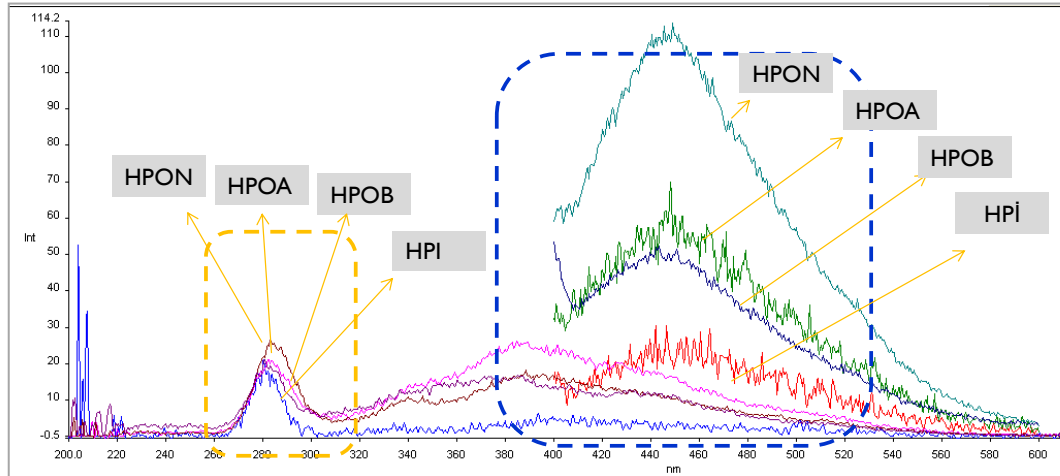


Şekil B.2 : Koagülasyon prosesi sonrası karasuda UV floresans analizi
(numuneler analiz öncesi 1:100 oranda distile su ile seyreltilmiştir)

EK B: Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasu örneklerinde UV-Floresans analizleri

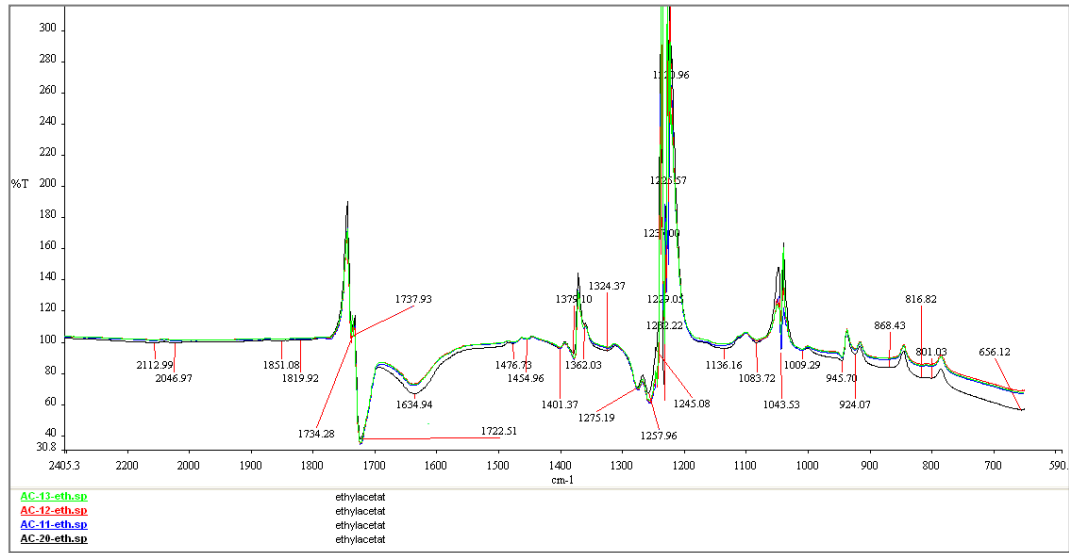


Şekil B.3 : Elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasuda UV floresans analizi (numuneler analiz öncesi 1:100 oranda distile su ile seyreltilmiştir)

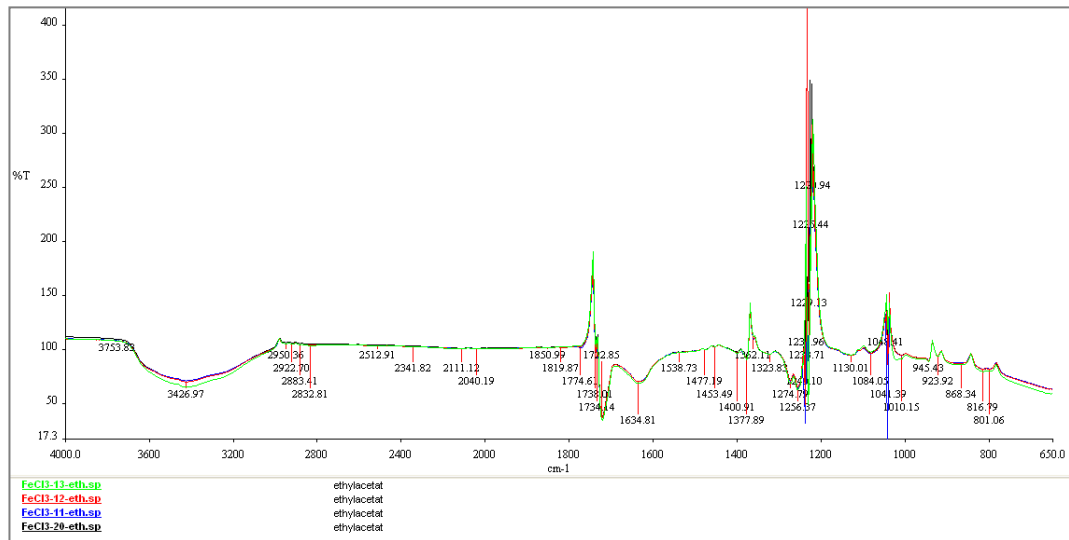


Şekil B.4 : Fenton prosesi sonrası karasuda UV floresans analizi (numuneler analiz öncesi 1:100 oranda distile su ile seyreltilmiştir)

EK C: Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasu örneklerinde FTIR analizleri

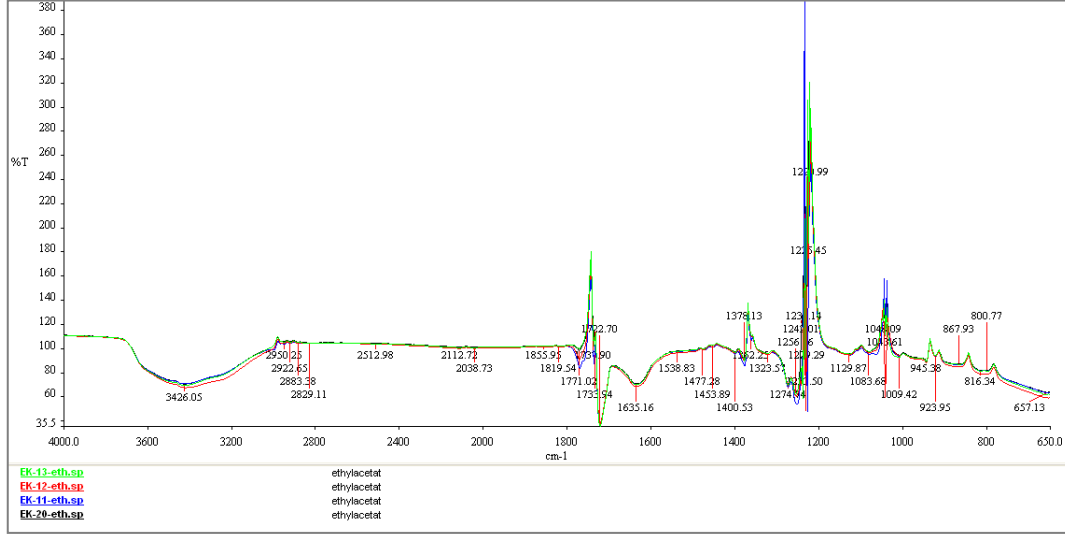


Şekil C.1 : Asit kraking prosesi sonrası karasuda FTIR analizi (numuneler analiz öncesi etil asetat ile ekstrakte edilmiştir)

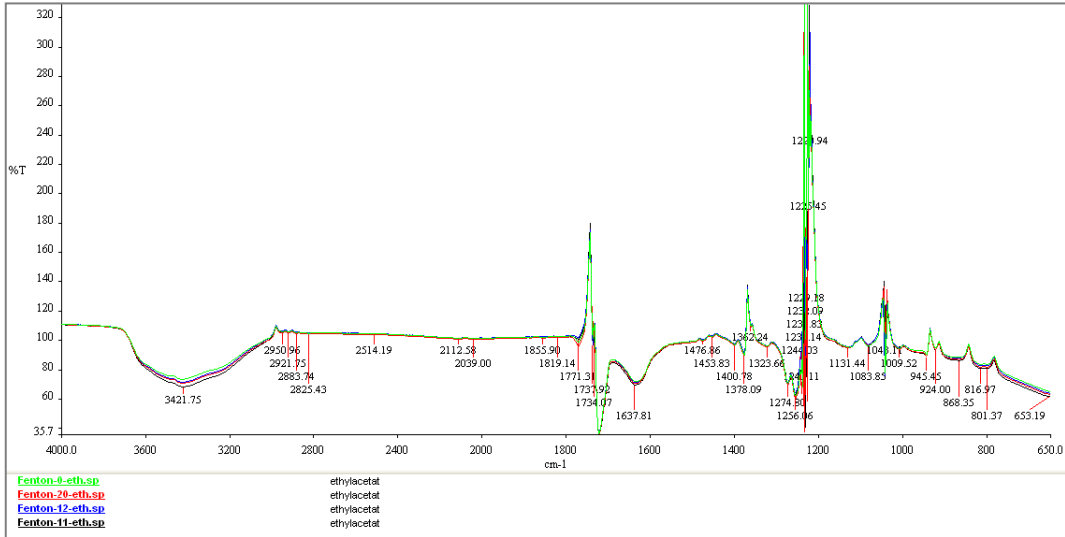


Şekil C.2 : Koagülasyon prosesi sonrası karasuda FTIR analizi (numuneler analiz öncesi etil asetat ile ekstrakte edilmiştir)

EK C: Kimyasal prosesler ile arıtılmış karasu örneklerinde FTIR analizleri



Şekil C.3 : Elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasuda FTIR analizi (numuneler analiz öncesi etil asetat ile ekstrakte edilmiştir)



Şekil C.4 : Fenton prosesi sonrası karasuda FTIR analizi (numuneler analiz öncesi etil asetat ile ekstrakte edilmiştir)

EK D: Boyutsal fraksiyonlama çalışmaları



(a)



(b)



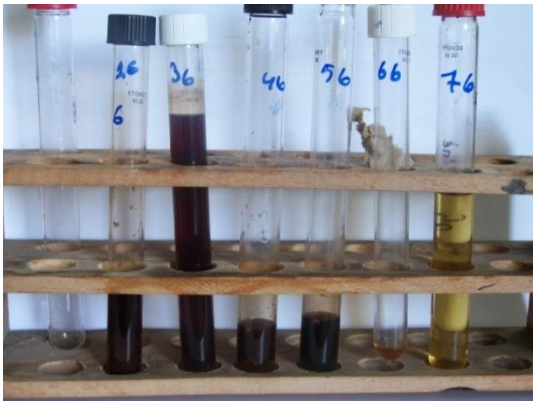
(c)



(d)



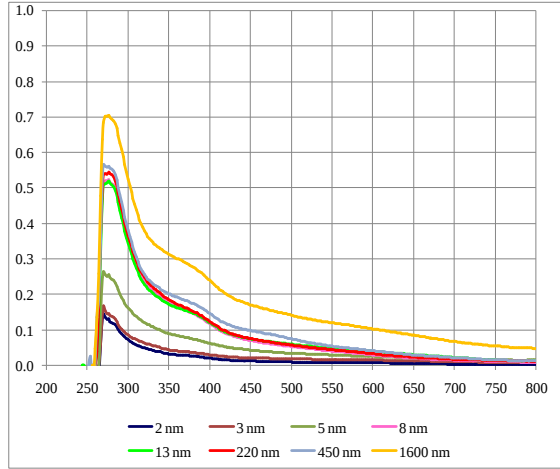
(e)



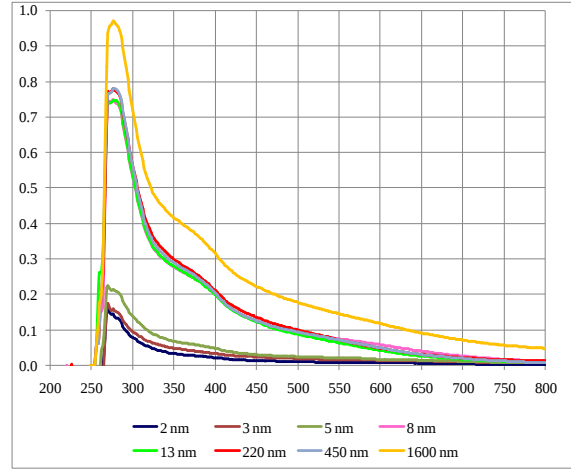
(f)

Şekil D.1 : Kimyasal arıtma prosesleri sonrası dane boyutu dağılımı analizleri
FeCl₃ ile koagülasyon sonrası (a), Ca(OH)₂ ile çöktürme sonrası (b),
Elektrokoagülasyon sonrası (c), Fenton sonrası-pH ayarı Ca(OH)₂ ile (d),
Fenton sonrası-pH ayarı NaOH ile (e),
Ham karasu (f)

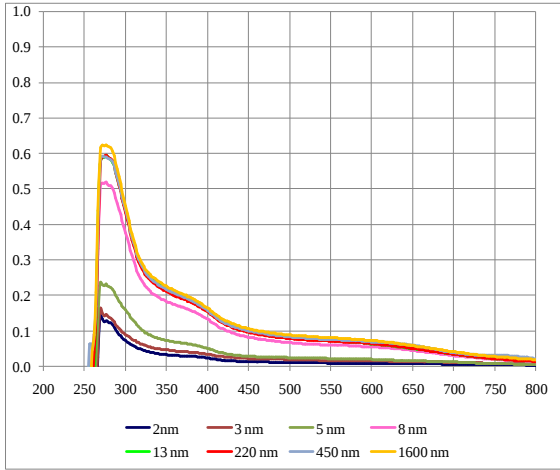
EK D: Boyutsal fraksiyonlama çalışmaları



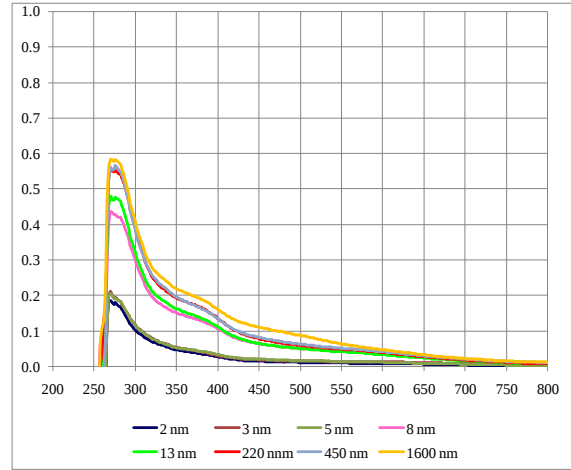
(a)



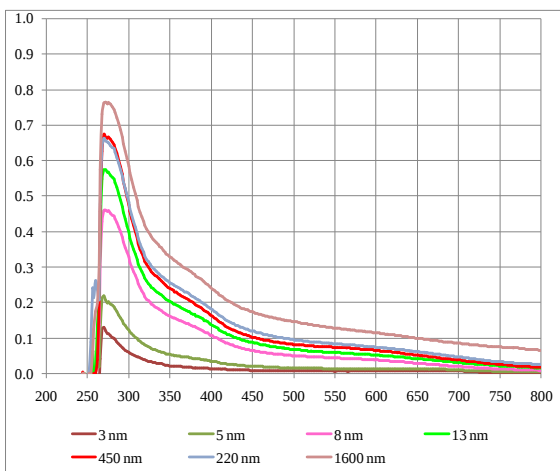
(b)



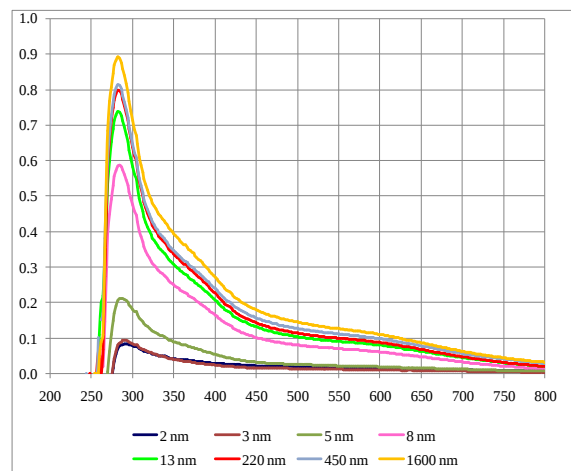
(c)



(d)



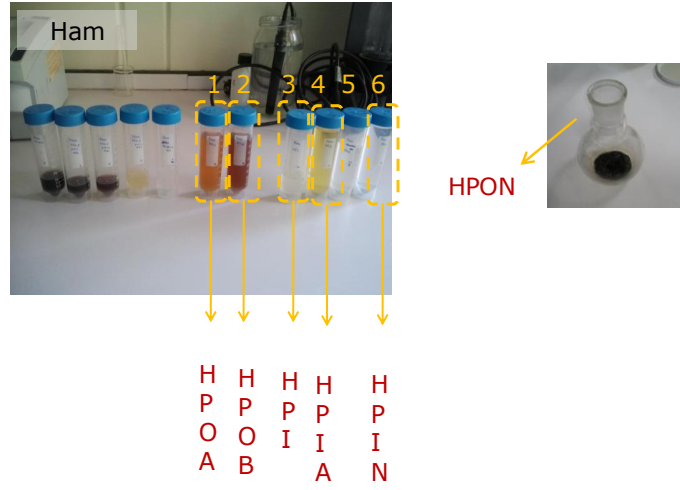
(e)



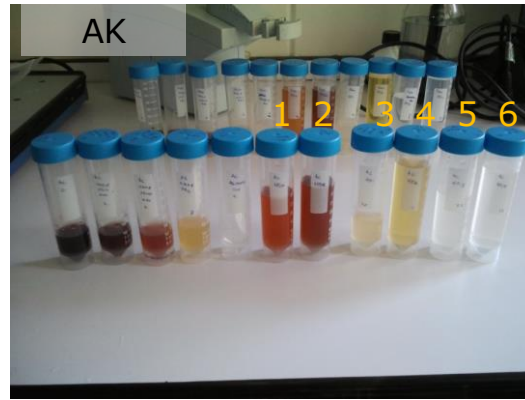
(f)

Şekil D.2 : Ham (a) ve koagülasyon- FeCl_3 (b), Koagülasyon- Ca(OH)_2 , elektrokoagülasyon (c), Fenton-1 (d) ve Fenton-2 (e) prosesleri ile arıtılmış karasu numunelerinde UV taraması

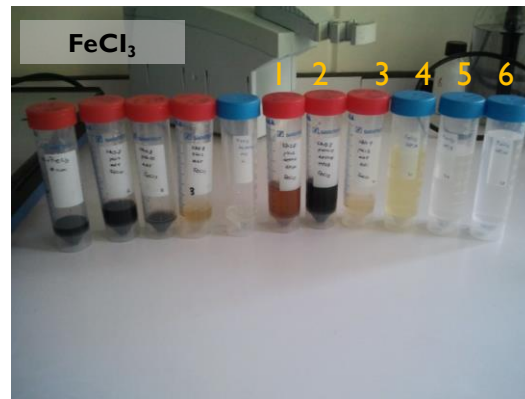
EK E: Yapısal fraksiyonlama çalışmaları



Şekil E.1 : Ham karasu fraksiyonlarının dağılımı

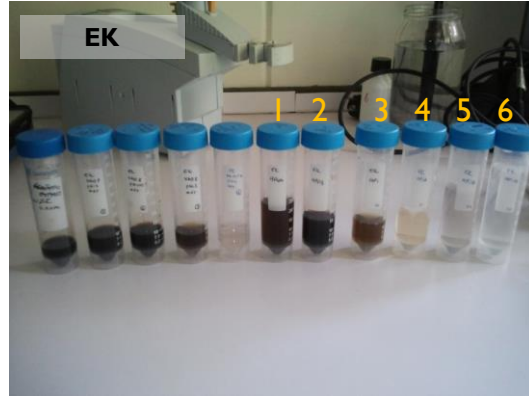


Şekil E.2 : Asit kraking sonrası karasuda fraksiyonların dağılımı
(1: HPOA, 2:HPOB, 3:HPİ, 4:HPİA, 5: HPİB, 6:HPİN)

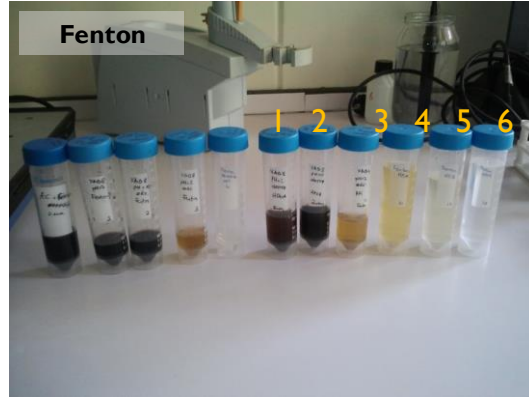


Şekil E.3 : Koagülasyon prosesi sonrası karasuda fraksiyonların dağılımı
(1: HPOA, 2:HPOB, 3:HPİ, 4:HPİA, 5: HPİB, 6:HPİN)

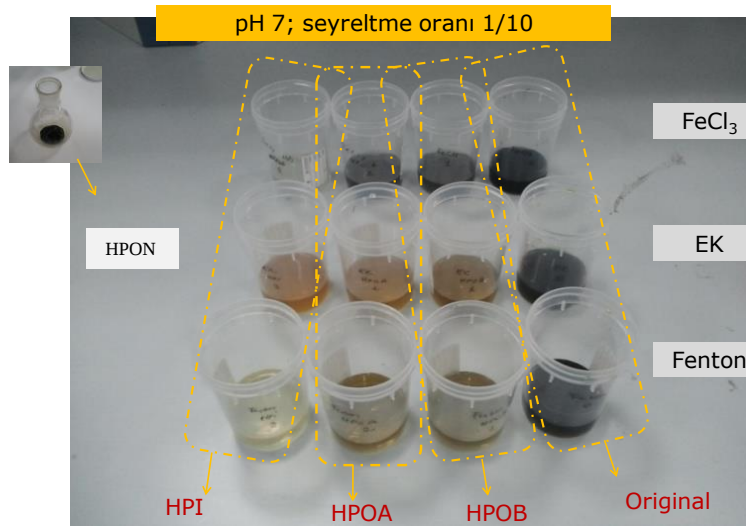
EK E: Yapısal fraksiyonlama çalışmaları



Şekil E.4 : Elektrokoagülasyon prosesi sonrası karasuda fraksiyonların dağılımı (1: HPOA, 2:HPOB, 3:HPİ, 4:HPİA, 5: HPİB, 6:HPİN)



Şekil E.5 : Fenton prosesi sonrası karasuda fraksiyonların dağılımı (1: HPOA, 2:HPOB, 3:HPİ, 4:HPİA, 5: HPİB, 6:HPİN)



Şekil E.6 : Kimyasal arıtma prosesleri sonrası renk parametresinin dağılımı (pH 7, 1/10 seyreltme oranı)

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Betül Hande GÜRSOY HAKSEVENLER

Doğum Yeri ve Tarihi: Erzurum, 09/12/1983

Adres: Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, P.K. 21, 41470, Gebze-KOCAELİ

E-Posta: hande.gursoy@tubitak.gov.tr, hande.haksevenler@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü (2001--2005)

Yüksek Lisans:

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü (2005-2007)

Danimarka Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü (2006-2007)

Doktora: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü (2007-2014)

Mesleki Deneyim:

Uzman Araştırmacı (Nisan 2009-devam), TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, Su ve Atıksu Stratejik İş Birimi, Gebze, Kocaeli.

Yayın Listesi:

1. **Gürsoy-Haksevenler, B. H.**, Atasoy, E., Soysal, Y., Ayaz, S. Akca, L. (2011). A General view of domestic wastewater pollution and future wwtps investment planning for a mediterranean basin, Seyhan, *16th International Symposium on Environmental Pollution and Its Impact on Life in the Mediterranean Region, (MESAEP 2011)*, Yanya, 24-27 Ekim.
2. **Gürsoy, B. H.**, Ayaz, S. Atasoy, E. Soysal, Y., Akalın, N., Aktaş, Ö., Akca, L. (2011). Comparison of surface water quality in the Aegean-Mediterranean basins of Turkey, *16th International Symposium on Environmental Pollution and Its Impact on Life in the Mediterranean Region, (MESAEP 2011)*, Yanya, 24-27 Ekim.

3. Atasoy, E. **Gürsoy, B. H.** Tan, İ., Kuzyaka, E., Dağlı, S. Ayaz, S., Akca, L. (2011). Assesment of diffuse pollution in the watershed scale: a case study for watersheds of Turkey, Seyhan and Ceyhan, *16th International Symposium on Environmental Pollution and Its Impact on Life in the Mediterranean Region, (MESAEP 2011)*, Yanya, 24-27 Ekim.
4. Ayaz, S., **Gürsoy, B. H.**, Aktaş, Ö., Erdoğan, N., Atasoy, E., Kuzyaka, E., Aydöner, C., Çiçek, N., Akca, L. (2011). Comparison of surface water quality in the basins of Küçük Menderes and Seyhan, *1st International Conference on Sustainable Watershed Management, (SUWAMA 2011)*, İstanbul, 19-23 Ekim.
5. **Gürsoy, B.H.**, Atasoy, E., Dağlı, S., Soysal, Y., Erdoğan, N., Gürpınar, H.A., Aktaş, Ö., Akalın, N., Sarı, D., Aydöner, C., Akyol, O., Doğan, Ö., Kuzyaka, E., Tan, İ., Orbay, Ö., Ayaz, S., Çiçek, N., Karaaslan, Y., Yakut, A., Akca, L. (2011). Türkiye'nin on bir havzası için koruma eylem planlarının hazırlanması, *TMMOB Çevre Mühendisleri Odası 9. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, Samsun, 5-8 Ekim.
6. Ayaz, S., Aktaş, Ö., Erdoğan, N., **Gürsoy, B.H.**, Atasoy, E., Aydöner, C., Akca, L. (2011). Havza bazında yüzeysel su kalitesinin değerlendirilmesi; örnek çalışma: Ceyhan Havzası, *I. Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü (KÇKK 2011)*, Tekirdağ, 17-20 Kasım.
7. Ayaz, S., Erdoğan, N., **Gürsoy, B. H.**, Atasoy, E., Aydöner, C., Öztürk, İ., Çiçek, N., Akca, L. (2011). Katı atık depolama alanları sızıntı sularından kaynaklanan kirlilik yüklerinin tespiti, örnek çalışma: Burdur Havzası, *III. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi*, Kıbrıs, 7-10 Eylül.
8. Başar, G., Kartal, Z., Akın, A., **Gürsoy, B. H.**, Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, İ. (2010). Yüzey aktif maddelerin H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliğinin cevap yüzey yöntemi ile optimizasyonu, *İTÜ XII. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, 16-18 Haziran.
9. Arslan-Alaton İ., **Gursoy B. H.**, Akyol A., Kobya. M, Bayramoglu M., (2010). Modeling and optimization of acid dye manufacturing wastewater treatment with Fenton's reagent: comparison with electrocoagulation treatment results and effects on activated sludge inhibition, *Water Science and Technology*, **62**, 209-216.
10. Tureli, G., **Gursoy, B. H.**, Olmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, İ., (2010). H₂O₂/UV-C and Fe²⁺/H₂O₂/UV-C treatment of a commercial naphthalene sulphonate (H-acid), *Desalination and Water Treatment*, **23**, 66-72.
11. Arslan-Alaton, İ., Olmez-Hancı, T., **Gürsoy, B. H.**, Tureli, G., (2009). H₂O₂/UV-C treatment of the commercially important aryl sulfonates H-, K-, J-acid and Para base: Assessment of photodegradation kinetics and products, *Chemosphere*, **76**, 587-594.
12. Tureli, G., **Gürsoy, B. H.**, Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, İ. (2009). Azo boya hammaddesinin (H-asit) H₂O₂/UV-C ve Fe²⁺/H₂O₂/UV-C prosesleri ile ileri oksidasyonu, *Türkiye'de Çevre Kirlenmesinin Öncelikleri Sempozyumu (ÇEVKOS 2009)*, Kocaeli, 20-28 Mayıs.

13. **Gürsoy, B. H.**, Türeli, G., Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, İ. (2009). Tekstil yüzey aktif maddelerinden nonil fenol etoksilatin, H_2O_2 /UV-C ve Fe^{2+}/H_2O_2 /UV-C ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği, *Türkiye’de Çevre Kirlenmesinin Öncelikleri Sempozyumu (ÇEVKOS 2009)*, Kocaeli, 20-28 Mayıs.
14. **Gursoy, B. H.**, Tureli, G., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I. (2009). Photochemical advanced oxidation of textile surfactant solutions using H_2O_2 /UV-C and photo-fenton processes: a case study with nonyl phenol ethoxylate, *11th International Conference on Environmental Science and Technology, (CEST 2009)*, Hanya, 3-5 Ağustos.
15. Arslan-Alaton, İ., **Gürsoy, B. H.**, Schmidt, J. (2008). Advanced oxidation of acid and reactive dyes: effect of fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, **78**, 117-130.
16. **Gursoy, B. H.**, Arslan-Alaton, I., Schmidt J. E. (2008). Effect of Fenton treatment on the toxicity of Acid Red 183 and Acid Orange 51, *IWA World Water Congress*, Viyana, 7-12 Ekim.
17. **Gürsoy, B. H.**, Arslan-Alaton, İ. (2008). Azo Boyar Madde Sentez Atıksularının Fenton Prosesi ile İleri Oksidasyonu, *Fatih Üniversitesi, Çevre Sorunları Kongresi*, İstanbul, 15-16 Mayıs.
18. Arslan-Alaton, İ., **Gürsoy, B. H.** (2008). Fenton prosesinin reaktif ve asit boyar maddelerin aerobik biyolojik arıtılabilirliğine etkisi, *İTÜ 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, 11-13 Haziran.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

- **Gürsoy-Haksevenler, B. H.**, Doğruel, S., Arslan-Alaton, İ. (2014). Effect of ferric chloride coagulation, lime precipitation, electrocoagulation and fenton’s reagent on the particle size distribution of olive mill wastewater, Inder Science, *Journal of Global Warming*, **6**, 194-211.
- **Gursoy-Haksevenler, B. H.**, Arslan-Alaton, İ. (2014). Treatment of olive mill wastewater by chemical processes: effect of acid cracking pretreatment, *Water Science and Technology*, baskıda.
- **Gursoy-Haksevenler, B. H.**, Arslan-Alaton, İ. (2014). Profiling of olive oil mill wastewater by resin fractionation: effect of acid cracking, coagulation, electrocoagulation and fenton’s reagent, *Clean-Soil, Air, Water*, baskıda.
- **Gursoy-Haksevenler, B. H.**, Arslan-Alaton, İ. (2014). The effects of acid cracking and electrocoagulation processes on the structural fractionation of olive mill wastewater, *Fresenius Environmental Bulletin*, baskıda.
- **Gürsoy-Haksevenler, B. H.**, Arslan-Alaton, İ. (2014). UV fluorescence FTIR, GC-MS analyses and resin fractionation procedures as indicators of the chemical treatability of olive mill wastewater. *2nd International Conference on Recycling and Reuse 2014 (RR 2014)*, İstanbul 4-6 Haziran.

- **Gürsoy-Haksevenler, B. H.,** Arslan-Alaton, İ. (2013). Treatment of olive mill wastewater by chemical processes: effect of acid cracking pretreatment, *International Solid Waste, Water and Wastewater Congress (3wcongress)*, İstanbul, 22-24 Mayıs.
- **Gürsoy-Haksevenler, B. H.,** Arslan-Alaton, İ. (2013). Effects of acid cracking and electrocoagulation processes on the structural fractionation of olive mill wastewater, *17th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region (MESAEP)*, İstanbul, 28 Eylül-1 Ekim.
- **Gürsoy-Haksevenler, B. H.,** Doğruel, S., Arslan-Alaton, İ. (2012). Effect of lime precipitation, coagulation, electrocoagulation and fenton's reagent processes on the particle size distribution of olive oil mill wastewater, *International Conference on Recycling and Reuse 2012 (RR 2012)*, İstanbul 4-6 Haziran.
- **Gürsoy-Haksevenler, B. H.,** Doğruel, S., Arslan-Alaton, İ. (2012). Kimyasal arıtma proseslerinin karasu üzerindeki etkilerinin dane boyut dağılımı analizi ile incelenmesi, *XIII. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu (XIII. EKK)*, İstanbul, 17-19 Ekim.
- **Gürsoy-Haksevenler, B. H.,** Arslan-Alaton, İ. (2012). Bir karasu örneğinin koagülasyon, elektrokoagülasyon ve fenton prosesleri ile kimyasal arıtılabilirliğinin araştırılması, *İTÜ Dergisi/le Su Kirlenmesi Kontrolü*, **22**, 11-21.
- **Gürsoy-Haksevenler, B. H.,** Arslan-Alaton, İ. (2012). Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent and electrocoagulation processes: evaluation of process performance and acute toxicity, *AOP6 - 6th IWA-Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, 7-9 Mayıs, Goslar.
- **Gürsoy, B. H.,** Arslan-Alaton, İ. (2011). Karasuyun Fenton reaktanı, koagülasyon ve elektrokoagülasyon prosesleri ile kimyasal arıtılabilirliğinin incelenmesi, *1. Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü (KÇKK 2011)*, Tekirdağ, 17-20 Kasım.