

Bir zeytinyağı karasuyunun koagülasyon ve elektrokoagülasyon prosesleriyle kimyasal arıtılabilirliğinin incelenmesi

Zeynep KARTAL, Tuğba ÖLMEZ HANCI ve İdil ARSLAN ALATON*

İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Zeytinyağı üretiminde ortaya çıkan karasuyun arıtımı yüksek biyokimyasal oksijen ihtiyacı ($BOI_5 = 15-135$ g/L), kimyasal oksijen ihtiyacı ($KOI = 37-318$ g/L), askıda katı madde ($AKM = 6-69$ g/L) ve toplam fenol ($TF = 2-5$ g/L) içeriği nedeniyle önem taşımaktadır. Zeytinyağı endüstrisi atıksuları aynı zamanda 10 g/L'yi aşan fenolik ve tannik asit içerikleri nedeniyle biyolojik olarak zor ayrışan bir yapıya sahip olup antimikrobiyal aktiviteye, başka bir deyişle toksisiteye sebep olmaktadır. Bu çalışmada, zeytinyağı karasuyundan koagülasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleriyle organik madde giderimi hedeflenmiştir. Sönmüş kireç ($Ca(OH)_2$), demir(III) klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), alum ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) ve demir bazlı ticari koagülan ve pıhtılaştırma yardımcısı kullanılarak gerçekleştirilen koagülasyon deneylerinde elde edilen en yüksek KOI ve TOK giderim verimleri, kireç ile çöktürme için pH 11'de % 49 ve % 38, demir(III) klorür ile çöktürme için pH 7.0'de 1000 mg/L $FeCl_3$ dozajında % 44 ve % 53, alum ile çöktürme için pH 6.5'da 1500 mg/L dozajda % 40 ve % 36 ve demir bazlı ticari bir koagülan ve pıhtılaştırma yardımcısı ile çöktürme için ise % 46 ve % 43 olarak belirlenmiştir. Uygulanan kimyasal arıtma prosesleri arasında en yüksek organik madde giderimi, çelik elektrodlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyonda KOI ve TOK bazında sırasıyla % 60 ve % 65 oranlarında elde edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde, koagülasyon ve elektrokoagülasyon arıtma proseslerinin organik karbon ve fenolik madde gideriminde yaklaşık olarak aynı düzeyde giderim sağladığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışma çerçevesinde incelenen kimyasal arıtma proseslerinin karasu ön arıtımı için uygun ve uygulanabilir yöntemler olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan aktivitesi, elektrokoagülasyon, koagülasyon, organik karbon giderimi, toplam fenol, zeytinyağı karasuyu.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: İdil ARSLAN-ALATON. arslanid@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 37 86.

Bu makale, 11-13 Haziran 2008 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi'nde basılmak üzere seçilmiştir. Makale ile ilgili tartışmalar 21.08.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Assessment of chemical treatability of olive mill wastewaters by coagulation and electrocoagulation

Extended abstract

Olive oil industry is of vital economic importance for many Mediterranean countries, accounting for approximately 95% of the olive oil production worldwide. Generation and disposal of around 30 million m³ of olive mill wastewater per year constitute a serious environmental problem for the Mediterranean Region, due to the unique features associated with this type of agro-wastewater, namely seasonal (typically between November and February) and localized production and the high organic carbon content quite resistant to biodegradation. The characteristics of olive mill wastewater generated in the small-to-medium scale companies largely depend on the type of extraction process employed -the traditional press method or the continuous, three-phase centrifugation process. Accordingly, the high and refractory organic content of olive mill wastewater varies in the range of 37 – 318 g/L chemical oxygen demand (COD), 15 – 135 g/L biochemical oxygen demand (BOD₅), 6-69 g/L suspended solids and 2.5 g/L total phenolic content (TPh).

Different physical, chemical and biological processes have so far been proposed for olive mill wastewater treatment. Recently, olive mill wastewater was subjected to sequential coagulation/flocculation/sedimentation /filtration processes as well as lime treatment, resulting in 62–73% phenolics removal depending upon the process applied for olive oil extraction. More than 40% COD and about 95% oil and grease removals were obtained in these studies. Olive mill wastewater could also be partially treated via coagulation using different polyelectrolyte materials; nearly complete reduction in suspended solids was accomplished accompanied with partial reductions in COD and BOD₅ up to 55% and 23%, respectively. The use of conventional coagulants such as alum and ferric chloride was also reported, resulting in 90-91% total phenols and 94-95% COD removals after preliminary acid cracking. Biological treatment methods such as the activated sludge process and anaerobic digestion were also investigated, all reporting different operating problems due to the high toxicity and bio-inhibitory effect of the olive mill wastewater on heterotrophic biomass. Therefore, the elimination of polyphenolic

compounds from olive mill wastewater via appropriate chemical pretreatment methods was considered as an important criterion for toxicity reduction.

As briefly summarized above, results of previous experimental work on the treatability of olive mill wastewater, although extensive, are too diverse and conclusive, mainly because they only focus on collective parameters describing the organic carbon content of wastewater, such as COD, BOD₅, etc.

Within the scope of the present experimental study, organic carbon removal from olive mill wastewater via different chemical treatment processes (coagulation and electrocoagulation) was investigated. For this purpose, hydrated lime (Ca(OH)₂), ferric chloride (FeCl₃.6H₂O), alum (Al₂(SO₄)₃.18H₂O) and commercial grade iron base coagulant and coagulant aid were employed as coagulants. Highest COD and TOC removals were obtained with lime precipitation at pH 11 as 49% and 38%, with 1000 mg/L ferric chloride at pH 7.0 as 44% and 53%, with 1500 mg/L alum at pH 6.5 as 40% and 36%, and with commercial grade iron base coagulant and coagulant aid as 46% and 43%, respectively. Highest organic carbon removal was achieved with electrocoagulation using stainless steel electrodes resulting in 60% and 65% COD and TOC abatement respectively, accompanied with 55% antioxidant activity and 52% total phenolics removals. It could be concluded that applying electrocoagulation (with stainless steel electrodes) that has recently received great interest because of its enigmatic treatment performance, resulted in considerably higher treatment performance as compared to the other chemical treatment processes due to its combinative abatement modes featuring redox reactions as well as coagulation, adsorption, precipitation and flotation.

Considering the obtained experimental results, it can be concluded that coagulation and electrocoagulation are suitable treatment options for organic carbon and phenolic matter removal from olive mill wastewater. In the light of the experimental findings, it can be inferred that all investigated chemical processes are suitable for chemical pretreatment of olive mill wastewater.

Keywords: Antioxidant activity, coagulation, electrocoagulation, olive mill wastewater, organic carbon removal, total phenol.

Giriş

İspanya, İtalya, Yunanistan ve Türkiye, dünya zeytinyağı üretiminde ağırlıklı paya sahip olan ülkeler olarak zeytinyağı üretiminin % 95'ini gerçekleştirmektedirler. Türkiye, 2006 yılında dünya zeytinyağı üretiminin % 25'ini gerçekleştirmiştir (Ergüder vd., 2000). Zeytinyağı üretiminde kullanılan yöntemler; geleneksel presleme prosesi ve sürekli üretim prosesleri olarak sıralanmaktadır. Her iki yöntemde de üretim sonucunda pirina ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır (Oktav vd., 2001). Presleme prosesinde zeytinler, proses suyu ilavesi sonrasında yıkanmakta, ezilmekte ve yoğrulmaktadır. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek yağ ve suya ayrılmaktadır. Son olarak, düşey santrifüj veya dekantörlerle yağ ve su kısmı ayrılmaktadır (Demichelli ve Bontoux, 1996). Sürekli üretim prosesinde presin yerini santrifüj (dekantör) almaktadır. Kullanılan dekantörün türüne bağlı olarak sürekli üretim prosesleri: a) proses suyu gerektiren ve üretim sonucunda üç faz (yağ, karasu ve pirina) oluşturan 3-fazlı proses b) proses suyu gerektirmeyen ve üretim sonucunda sadece iki faz (yağ ve pirina) oluşturan 2-fazlı proses olmak üzere iki sınıfta ele alınmaktadır. Zeytinyağı üretiminde en çok kullanılan 3-fazlı üretim prosesinde önemli miktarlarda proses suyu eklenmekte ve bu sebeple, büyük hacimlerde yağ içeriği oldukça düşük karasu oluşmaktadır. Karasuyun arıtımı, bu atığın yüksek biyokimyasal oksijen ihtiyacı ($BOI_5 = 15-135$ g/L), kimyasal oksijen ihtiyacı ($KOI = 37-318$ g/L), askıda katı madde ($AKM = 6-69$ g/L) ve toplam fenol ($TF = 2-5$ g/L) içeriği nedeniyle, çevresel ve ekotoksikolojik olarak önem taşımaktadır (Oktav vd., 2003). Zeytinyağı endüstrisi atıksuları, özellikle 10 g/L'yi aşan fenolik ve tannik asit içerikleri nedeniyle biyolojik olarak zor ayrışan bir yapıya sahiptirler (Mulinacci vd., 2001). Bununla birlikte atıksu yapısında bulunan tanninler, polifenoller ve polialkoller, antimikrobiyal aktiviteye, başka bir deyişle toksisiteye sebep olmaktadır (D'Annibale vd., 1998; Bisignano vd., 1999). Zeytinyağı atıksularının arıtımı için koagülasyon, çöktürme, filtrasyon, ultrafiltrasyon/ters osmoz, ozonlama, ve elektrokimyasal arıtma prosesleri gibi çeşitli konvansiyonel fizikokimyasal yöntemler uygulanmak-

tadır. Alum ve demir (III) klorür gibi konvansiyonel koagülanların kullanımı % 90-91 toplam fenol, % 94-95 KOI giderimi ile sonuçlanabilmektedir (Sarika vd., 2005; Kestioglu vd., 2005; Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006). Literatürde yer alan bu çalışmalarda % 95'in üzerinde yağ-gres giderimi ve aynı zamanda % 40'ın üzerinde KOI giderimleri elde edilmiştir (Aktas vd., 2001; Adhoum ve Monser, 2004). Son yıllarda ise elektrokoagülasyon prosesinin endüstriyel atıksuların arıtımında etkin (başarılı) kullanımı yüksek organik madde giderim performansı nedeniyle giderek daha fazla ilgi çekmektedir. Alüminyum ve demir elektrodların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile karasuyun arıtılabilirliğiyle ilgili yapılan çalışmalarda kısa işletme zamanlarında yüksek toplam fenol ve KOI giderim verimlerinin elde edilmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir (Longhi vd., 2001; İnan vd., 2004; Gotsi vd., 2005).

Bu araştırma kapsamında zeytinyağı atıksularının karakterizasyonu ve kimyasal arıtılabilirlikleri konularındaki eksiklikleri gidermeyi hedefleyen deneysel bir çalışma planlanmıştır. Bu bağlamda, zeytinyağı karasularının karakterizasyonu, kolektif çevre parametreleri (KOI , TOK gibi), toplam fenol (TF) ve polifenollerin bir göstergesi olan Antioksidan Aktivitesinin (AA) ölçümü yapılarak belirlenmiştir. Bununla birlikte sönmüş kireç ($Ca(OH)_2$) çeşitli koagülanlar kullanılarak ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve demir bazlı ticari bir koagülan ve pıhtılaştırma yardımcısı) koagülasyon ve farklı elektrod malzemeleri kullanılarak (paslanmaz çelik ve alüminyum) elektrokoagülasyon prosesleri ile zeytinyağı karasularının arıtılabilirliği incelenmiştir. Proses verimleri KOI , TOK, AA ve TF parametrelerindeki giderimler hesaplanarak belirlenmiştir.

Materyal ve metot

Koagülasyon deneyleri

Koagülasyon deneyleri 100 mL hacimli cam beherlerde sönmüş kireç ($Ca(OH)_2$), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve demir bazlı ticari bir koagülan ve pıhtılaştırma yardımcısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kireç kullanılarak yürütülen koagülasyon deneyleri pH 5-11

(kireç dozajı=150-3250 mg/L) aralığında gerçekleştirilmiştir. FeCl₃ ve alum kullanılarak gerçekleştirilen koagülasyon deneyleri literatürde bu koagülanların optimum pH'larında (FeCl₃ için pH=7 ve Al₂(SO₄)₃ için pH=6.5) yürütülmüştür. Demir bazlı ticari koagülan ve pıhtılaştırma yardımcısı kullanılarak gerçekleştirilen koagülasyon deneyleri ise pH 7.5'te gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon deneylerinde sırasıyla, kireç ile pH ayarlamasının ardından 100 rpm'de 5 dak. hızlı karıştırma, 30 rpm'de 30 dak. flokülasyon ve 30 dak. çöktürme sırasıyla yürütülmüştür.

Elektrokoagülasyon deneyleri

Elektrokoagülasyon deneyleri için korozyona dayanıklı cam ve polietilen (P.E. 100) malzemedan yapılmış dikdörtgen kesitli elektrokoagülasyon reaktörü (uzunluk: 34.3 cm, genişlik: 12.5 cm, yükseklik: 28.3 cm) kullanılmıştır. Reaktörde, altı adet paralel bağlı monopolar elektrod, reaktör tabanına yatay olarak 2 mm aralıklarla tamamen çözeltiye batmış durumda yerleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon deneylerinde her biri 11.9 cm uzunluğunda, 1.02 cm çapında 38.5 cm² aktif yüzey alanına sahip 316 SS paslanmaz çelik ve alüminyum elektrodlar kullanılmıştır. Elektrokoagülatörde akım ve voltaj kontrolü dijital doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Elektrokoagülasyon deneylerinde çalışılacak elektrolit ilave edildikten sonra numuneler reaktöre konulmuştur. Reaktörden 15'er dakikalık aralıklarla toplam 60 dak. boyunca numune alınmıştır. Elektrokoagülasyon deneylerinde elektrolit olarak NaCl (1000 ve 2500 mg/L) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar karasuyun orijinal pH'sında (pH_o=4.6) yürütülmüştür.

Antioksidan Aktivitesi (AA) ölçümleri

Arıtmaya tabi tutulmamış ve tutulmuş zeytinyağı karasuyu numunelerinde gerçekleştirilen AA analizleri, 2.45 mM potasyum persülfat ile 7 mM ABTS (2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolin 6-sülfonat)) reaktifinin reaksiyonu sonucu oluşan ABTS^{•+} radikalinin maksimum absorbansının ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Oluşan bu radikal pH 7.34 değerinde ve 734 nm dalga boyunda 0.700 + 0.02 cm⁻¹ absorbans vermektedir. Polifenolik bileşiklerin ABTS^{•+} radikali ile ver-

dikleri reaksiyon sonucu absorbans değerinde meydana gelen azalma, bir referans antioksidan standardı (0-15 mM Trolox (6- hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit) ile kalibre edilerek tayin edilmekte ve Trolox eşdeğeri (mg/L Trolox) olarak ifade edilmektedir (Re vd., 1999). Kimyasal arıtma öncesi ve sonrası zeytinyağı karasuyu numunelerinde gerçekleştirilen AA ölçümleri 1/10 seyreltilmiş numuneler üzerinde Novaspec II/Pharmacia LKB model spektrofotometrede ışık yolu 10 mm olan küvet kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Diğ er analitik yöntemler

İncelenen karasuyun karakterizasyonunda kullanılan tüm analiz yöntemleri, KOİ hariç, Standart Yöntemlere uygun olarak yapılmıştır (APHA, 1998). KOİ ölçümlerinde ISO 6060 (1986) yöntemi kullanılmıştır. BOİ₅ ölçümleri modifiye edilmiş Winkler yöntemine göre yapılmıştır (APHA, 1998). BOİ₅ deneyleri için aşı kaynağı olarak zeytinyağı karasuyuna aklime olmuş aktif çamur kullanılmıştır. TOK ölçümleri Shimadzu marka V_{CPN} model karbon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TF ölçümlerinde ise Folin-Ciocalteu kullanılmıştır (Box, 1983). Deneyler sırasında pH ölçümleri Orion 720A+ marka pH-metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

Deneysel sonuçlar

Zeytinyağı karasuyu karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan karasu numunesi üç fazlı ekstraksiyon işlemi ile zeytinyağı üreten bir işletmeden sağlanmıştır. Bu numune bekletilmeden kullanılmıştır. Tablo 1'de karakterizasyonu verilen karasu numunesinin yağ ve gres parametre değerinin ölçüm limitlerinin altında olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum, zeytinyağı üretim prosesinin üç fazlı olmasına ve yüksek verimde zeytinyağının karasudan ayrımının sağlanmasına bağlanmaktadır.

Koagülasyon deneysel çalışma sonuçları

Şekil 1'de, sönmüş kireç (a), FeCl₃ (b) ve alum (c) koagülanlarının kullanımı ile elde edilen deneysel sonuçlar KOİ ve TOK giderim verimleri bazında sunulmuştur. Çalışılan her üç koagülan için, genel

Tablo 1. Karasu karakterizasyonu

Parametre	Numune
KOİ-toplam (mg/L)	39240
KOİ-450 nm filtreden süzölmüş (mg/L)	28360
TOK-toplam (mg/L)	13430
TOK-450 nm filtreden süzölmüş (mg/L)	10210
BOİ ₅ (mg/L)	15030
Antioksidan Aktivitesi (mg/L Trolox)	29780
Toplam Fenol (mg/L)	1640
AKM (mg/L)	5310
UAKM (mg/L)	5050
pH	4.6
Yağ ve Gres (mg/L)	*
TKN (mg N/L)	6.7
NH ₃ (mg N/L)	*
TP (mg P/L)	1.6
PO ₄ (mg P/L)	0.8

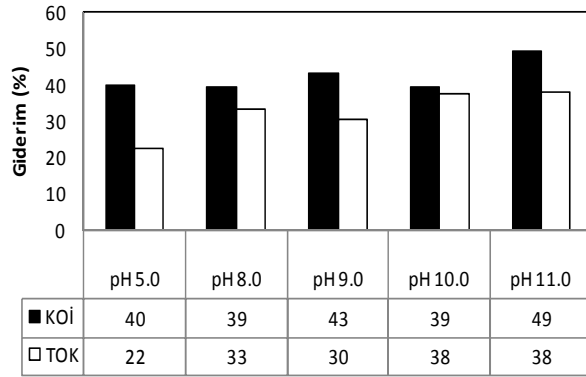
*Analiz yöntemi ölçüm limiti altındadır.

olarak artan dozaja paralel olarak organik karbon gideriminde bir iyileşme gözlenmiştir. Öte yandan, FeCl₃ kullanılması durumunda elde edilen giderim verimleri 1000 mg/L'den yüksek dozlarda

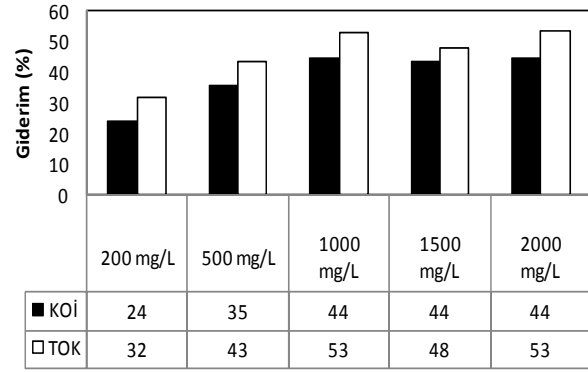
daha fazla iyileşmezken, kireç ve alum koagölanları için artan dozla birlikte gerek KOİ gerekse TOK giderimi artmaya devam etmiştir. Şekil 1'den de görüldüğü gibi KOİ ve TOK giderim verimleri paralellik göstermektedir. Bunların dışında, demir bazlı ticari formülasyona sahip koagölan ve pıhtılaştırma yardımcısı ile de arıtılabilirlik denemeleri yürütölmüştür. Demir bazlı ticari koagölan için pH 7.5'de 200, 500 ve 1500 mg/L dozlarında, pıhtılaştırma yardımcısı için ise 5 mg/L dozunda deneysel çalışma uygun görölmüştür. Organik karbon giderimi açısından ticari koagölan ile yapılan çalışmalarda en iyi sonuç, 1500 mg/L koagölan + 5 mg/L pıhtılaştırma yardımcısı karışımı için % 46 KOİ ve % 43 TOK olarak elde edilmiştir.

Elektrokoagölasyon deneysel çalışma sonuçları

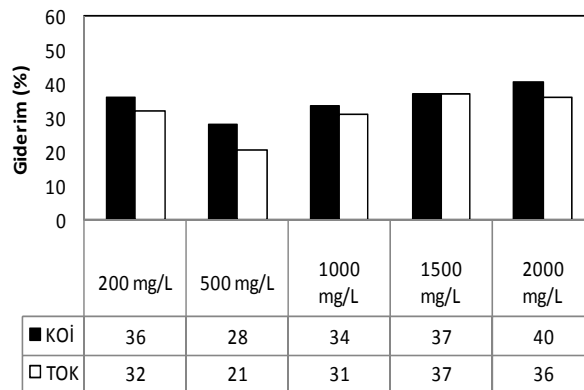
Elektrokoagölasyon, özellikle geçiş metallerin (bakır, demir) elektrod olarak kullanıldığı du-



(a)



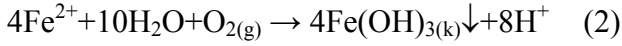
(b)



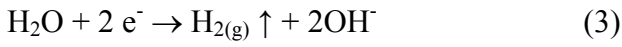
(c)

Şekil 1. Sönmüş kireç (a), demir(III) klorür (b) ve alum (c) ile yürütölen koagölasyon deneylerinde elde edilen KOİ ve TOK giderim verimleri

rumlarda, redoks reaksiyonlarını, koagülasyon-flokülasyonu ve adsorpsiyonu kapsayan, dolayısıyla oldukça karmaşık bir arıtım mekanizmasına sahip, geliştirilmekte olan bir arıtma prosesidir (Mollah vd., 2001; Chen, 2004). Koagulan, elektroliz sırasında anotta oluşturulmaktadır. Demir elektrod malzemesi kullanılan elektrokoagülasyon prosesi için anot reaksiyonu;



katot reaksiyonu;



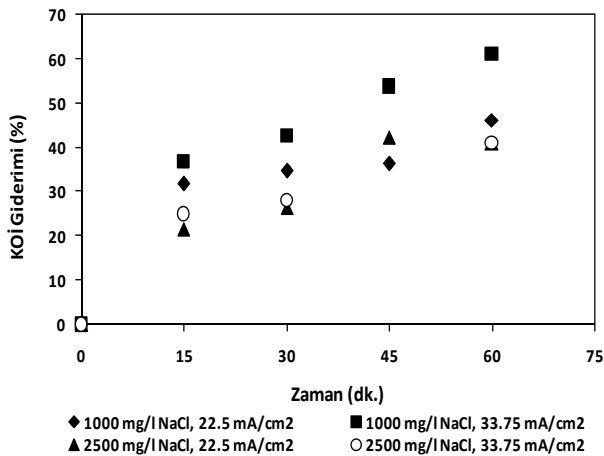
olarak verilmektedir. Oluş an OH⁻ iyonları nedeniyle elektrokoagülasyon prosesi boyunca pH değerinde artış gözlenmektedir.

Elektrokoagülasyon üzerinde etkili olan proses parametreleri (değişkenleri), iletkenlik (reaksiyon çözeltisinin elektrolit konsantrasyonu), atık-suyun (veya reaksiyon çözeltisinin) başlangıç pH'sı ve özellikle de akım yoğunluğu olarak belirtilmektedir (Chen vd., 2000).

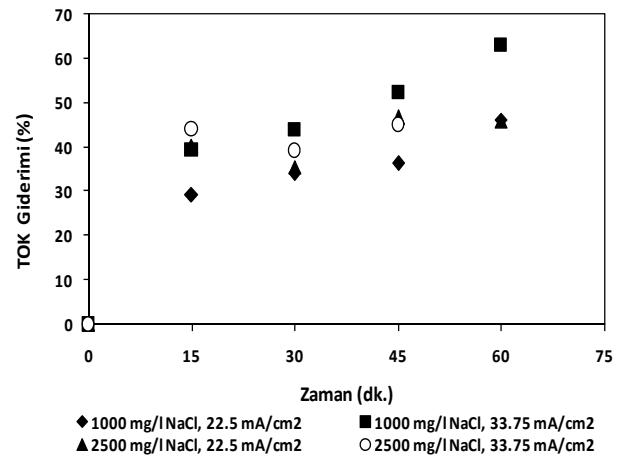
Bu proses parametreleri göz önünde tutularak, gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneysel çalışma sonuçları aşağıda ayrıntılarıyla verilmektedir.

Çelik elektrodlarla elektrokoagülasyon çalışmaları – Çelik elektrodlar kullanılarak iki farklı akım yoğunluğunda (22.50 ve 33.75 mA/cm²) ve elektrolit konsantrasyonunda (1000 ve 2500 mg/L NaCl) yürütülen elektrokoagülasyon uygulamalarından elde edilen KOİ (a) ve TOK (b) giderimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 2'de verilmiştir. Bu çalışma kapsamında kullanılan elektrokoagülasyon işletme koşulları daha önce gerçekleştirilen ve zeytinyağı karasuyunun elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılabilirliğinin incelendiği bir başka çalışmadan elde edilen sonuçlar dikkate alınarak seçilmiştir (Ölmez-Hancı vd., 2008). Elde edilen sonuçlar, KOİ ve TOK giderim verimlerinin akım yoğunluğundaki artışa paralel olarak artış gösterdiğini ve elektrolit konsantrasyonunun artırılması ile azaldığını göstermektedir. Bu bulgular Chen (2004) tarafından elde edilen sonuçlar ile de desteklenmektedir. Bu deneysel çalışmada en iyi organik karbon giderim verimi, 1000 mg/L NaCl ve 33.75 mA/cm² işletim koşulları için 60 dak. sonunda, % 61 KOİ ve % 63 TOK giderimi olarak elde edilmiştir. Elektrokoagülasyonun sonunda pH, reaksiyon mekanizması gereği 11 değerine yükselmiştir.

Alüminyum elektrodlarla elektrokoagülasyon çalışmaları – Kullanılan elektrot malzemesine bağlı olarak elektrokimyasal arıtma uygulamasının gerçekleştirildiği başlangıç pH değeri önem taşımaktadır. Giderim verimleri başlangıç



(a)



(b)

Şekil 2. Çelik elektrodlarla yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri için farklı işletim koşullarında zamana karşı KOİ (a) ve TOK (b) giderimleri

pH'ına bağlı olduğu kadar son durumdaki pH değerlerine de bağlıdır (Casillas vd., 2007; İlhan vd., 2007). Literatürde alüminyum elektrodların kullanılması durumunda zayıf asidik (4.5-6.0) başlangıç pH değerlerinde organik madde giderme verimlerinin arttığı belirtilmiştir (Sposito, 1995). Zeytinyağı atıksu-yunun elektrokoagülasyonla arıtıldığı bir çalışmada gerek demir ve gerekse alüminyum anotlar için farklı başlangıç pH değerlerinde çalışılıp optimum pH değerlerine ulaşılmıştır. Yapılan incelemelerde başlangıç pH'ları 4.6, 6.0, 7.0 ve 9.0 olan numunelerde demir anotlar için en yüksek verimi pH 9.0 sağlarken bu değer alüminyum anotlar için pH 6.0 seviyelerindedir (İnan vd., 2004). Bu çalışma kapsamında alüminyum elektrodlar kullanılarak yürütülen elektrokoagülasyon çalışmaları literatür bilgileri göz önünde tutularak karasuyun başlangıç pH'sında ($pH_0=4.6$) yürütülmüştür. Deneysel çalışmalarda akım yoğunluğunun ve elektrolit konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkileri KOİ ve TOK giderimleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Alüminyum elektrodlarla yürütülen elektrokoagülasyon deneylerinde, karasuyun 1000 mg/L NaCl (elektrolit) içermesi durumunda yüksek akım yoğunluğunda akım üretilememiştir. Bununla birlikte reaktörde meydana gelen ısınma nedeniyle 2500 mg/L NaCl konsantrasyonu ve 33.75 mA/cm² akım yoğunluğunda 60 dak. arıtma süresinde çalıştırılmamış, deneysel çalışma 45 dak.'da sonlandırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda düşük elektrolit konsantrasyonunun (1000 mg/L) ve akım yoğunluğunun (22.50 mA/cm²) organik karbon giderim verimi açısından daha iyi sonuç verdiği görülmüştür (45 dak.'nın sonunda % 34 KOİ ve % 34 TOK giderimi). Elektrokoagülasyon uygulamalarının sonunda pH 10 değerine kadar çıkmıştır.

Antioksidan aktivitesi ve toplam fenolik madde giderimi

Karasuların yüksek antioksidan aktiviteleri ve toplam fenolik madde içerikleri, bunların polifenolik yapılarından kaynaklanmaktadır. Bu aromatik yapı, zeytinyağı atıksularının biyolojik arıtmaya direnç gösteren, biyotoksik davranışlarına neden olmaktadır (Mulinacci vd., 2001). Tablo 2'de bu çalışma kapsamında incelenen arıtma proseslerinin karasuyun antioksidan akti-

vitesi (AA) ve toplam fenolik madde (TF) giderimlerini nasıl etkilediği gösterilmektedir. Tablo 2'den AA ve TF giderimlerinin her koşulda organik karbon gideriminden daha düşük olduğu görülmektedir. Aktaş ve diğerleri (2001) karasu bünyesindeki fenolik bileşiklerin kireç ile giderimi üzerine yaptıkları çalışmada, katekhin gibi iki fenolik grup içeren bileşiklerin tamamen, hem fenolik hem karboksilik grup içeren bileşikler (vanilik ve siringik asit gibi) ise kısmen giderildiklerini rapor etmişlerdir. Bununla birlikte tayrosol ve veratrik asit tekil fenolik veya karboksilik grup içeren bileşikler ise kireç kullanımı ile giderilememektedir (Aktaş vd., 2001). Tablo 2'den de görüldüğü üzere 6500 mg/L kireç dozajında AA ve TF için % 44 ve % 39 olarak elde edilen verimler katekhin, vanilik ve siringik asit gibi fenolik bileşiklerin giderimine bağlanmaktadır. FeCl₃ ve alum kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda ise AA için % 14-25, TF için ise % 18-26 aralıklarında verimler bulunmuştur. Elektrokoagülasyon prosesi ile karasuyun arıtımı çalışmalarında ise en iyi AA (% 55) ve TF (% 52) giderim verimleri çelik elektrodlarla yürütülen elektrokoagülasyon deneyinde (işletim koşulları: 1000 mg/L NaCl; 33.75 mA/cm² akım yoğunluğu; $pH_0=4.6$) elde edilmiştir. Literatürde çelik elektrodların kullanıldığı elektrokoagülasyon uygulaması ile polifenollerin ve orto-difenollerin büyük bir kısmı giderildiği belirtilmektedir (Kyriacou vd., 2005). Bu çalışma kapsamında yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, Kyriacou ve diğerleri (2005) tarafından gerçekleştirilen ve yemeklik yeşil zeytin üretim atıksularının demir elektrodlar kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımının incelendiği araştırma bulgularına uyum göstermektedir.

En uygun arıtma koşullarında organik madde giderimi

Tablo 3'de ham zeytinyağı karasuyunun ve arıtıma tabi tutulmuş karasu numunelerinin BOİ₅, KOİ, TOK konsantrasyonları ve BOİ₅/KOİ oranları verilmektedir. Arıtıma tabi tutulmuş karasu numunelerinde biyolojik arıtılabilirlik değişimleri BOİ₅/KOİ oranlarının hesaplanması ile takip edilmiştir (Rozzi vd., 1998; Madoni vd., 1999). Literatürde BOİ₅/KOİ oranı 0.4 değerini

Tablo 2. Karasuyun farklı koş ullarda koagülasyonu ve elektrokoagülasyonu sırasında elde edilen antioksidan aktivitesi (AA) ve toplam fenolik madde (TF) giderim verimleri

Koagülasyon	AA Giderimi (%)	TF Giderimi (%)
6500 mg/L Ca(OH) ₂ pH 11.0	44	39
1000 mg/L FeCl ₃ pH 7.0	14	18
1500 mg/L Alum pH 6.5	20	26
1500 mg/L polielektrolit+5 mg/L pıhtılaştırma yardımcısı-pH 7.0	25	26
Elektrokoagülasyon	AA Giderimi (%)	TF Giderimi (%)
1000 mg/L NaCl, 33.75 mA/cm ² , pH ₀ 4.6, Çelik elektrodlar	55	52
1000 mg/L NaCl, 22.5mA/cm ² , pH ₀ 4.6, Alüminyum elektrodlar	31	17

geçen atıksuların biyolojik olarak arıtılabildikleri kabul edilmektedir (Chamarro vd., 2001; Sarria vd., 2003). Koagülasyona tabi tutulmuş karasu numunelerinde BOİ₅/KOİ oranları 0.45 değerinin üzerine çıkmıştır. Elektrokoagülasyon deneysel çalışmalarında ise bu oranlar çelik ve alüminyum elektrodlar kullanılması durumları için sırası ile 0.63 ve 0.43 olarak bulunmuştur. Sonuçlar zeytinyağı karasuyunun biyolojik olarak arıtılabilirliğinin geliştirilmesi için çelik elektrodlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyonun etkili bir kimyasal ön arıtım yöntemi olduğunu göstermektedir.

Değerlendirme ve öneriler

Bu çalışmada bir zeytinyağı karasuyundan koagülasyon ve elektrokoagülasyon prosesleri uygulanarak organik karbon ve toplam fenol giderimleri incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda her proses için farklı işletim koşullarında KOİ, TOK, ayrıca atıksuyun polifenolik yapısını temsil eden antioksidan aktivitesi ve toplam fenolik madde miktarlarında meydana gelen de-

ğişiklikler ölçülmüştür. Elde edilen deneysel çalışma sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

- Zeytinyağı karasuyu üzerinde farklı dozaj ve pH'larda uygulanan kireç ile çöktürme uygulamalarında en yüksek verim pH 11.0'da (kireç dozajı = 6500 mg/L) gerçekleştirilen çöktürme sonucunda %49 KOİ, % 38 TOK, % 44 AA ve % 39 TF giderimi olarak elde edilmiştir.
- Zeytinyağı karasuyu ile farklı dozaj ve pH'larda uygulanan koagülasyon deneysel çalışmalarında FeCl₃ kullanılması durumunda elde edilen KOİ ve TOK giderim verimleri 1000 mg/L'den yüksek dozlarda daha fazla iyileşmemiş (% 44 ve % 53), alum kullanılması durumunda ise artan dozla birlikte gerek KOİ gerekse TOK giderimi artmaya devam etmiştir.
- Elektrokoagülasyon deneyleri, zeytinyağı karasuyunun kendi pH'sında farklı akım yoğunlukları, elektrolit konsantrasyonları ve elektrod malzemeleri kullanılarak yürü-

Tablo 3. Karasuyun farklı koş ullarda koagülasyonu ve elektrokoagülasyonu sırasında elde edilen BOİ₅, KOİ, TOK konsantrasyonları ve BOİ₅/KOİ oranları

	BOİ ₅ (mg/L)	KOİ (mg/L)	BOİ ₅ /KOİ Oranı	TOK (mg/L)
Ham Atıksu	15030	39240	0.38	13430
Koagülasyon				
1000 mg/L FeCl ₃ pH 7.0	10570	21970	0.48	6310
1500 mg/L Alum pH 6.5	11600	24720	0.46	8460
Elektrokoagülasyon				
Çelik elektrodlar kullanarak 1000 mg/L NaCl; 33.75 mA/cm ² pH ₀ 4.6	9600	15300	0.63	4970
Alüminyum elektrodlar kullanarak 1000 mg/L NaCl; 22.5 mA/cm ² pH ₀ 4.6	11140	25610	0.43	8870

tülmüştür. Karasuyun kendi pH'sında, paslanmaz çelik elektrodlar kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda en iyi organik karbon giderim verimi, 1000 mg/L elektrolit konsantrasyonu (NaCl) ve 33.75 mA/cm² akım yoğunluğu işletim koşulları için 60 dak. sonunda, % 61 KOİ ve % 63 TOK giderimi olarak elde edilmiştir. Bu işletim koşullarında gerçekleştirilen elektrokoagülasyon uygulaması ile polifenollerin ve orto-difenollerin büyük bir kısmı ile %55 AA ve %52 TF giderimi sağlanmıştır.

Elde edilen deneysel verilerden, gerek koagülasyon gerekse elektrokoagülasyon yöntemleriyle, karasuyun organik karbon içeriğinin etkin bir şekilde, atıksuda çözülmüş olarak bulunan polifenollerin ise daha az oranda giderilebildiği sonucuna varılmıştır. Seçilen kimyasal arıtma yöntemlerinin atıksuda bulunan askıda, kolloidal ve çözülmüş organik karbon fraksiyonlarının kısmen gideriminde (ön arıtımında) önemli rol oynayabileceği açıktır.

Teşekkür

Yazarlar, İTÜ Araştırma Fonu'na ve Türkiye Bilimler Akademisi'ne (TÜBA-GEBİP Programı) maddi destekleri için teşekkür ederler.

Kaynaklar

Adhoum, N. ve Monser, L., (2004). Decolourisation and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Chemical Engineering and Processing*, **43**, 1281-1287.

Aktas, E.S., Imre, S. ve Ersoy, L., (2001). Characterization and lime treatment of olive mill wastewater, *Water Research*, **35**, 2336-2340.

APHA., (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st Ed., Washington D.C.

Olmez-Hancı, T., Dulekgurgen, E., Arslan-Alaton, I. ve Orhon, D. (2008). Effect of chemical treatment on the aromatic carbon content and particle size distribution-based organic matter profile of olive mill wastewaters, *Fresenius Environmental Bulletin*, **17**, 11, 1790-1795.

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 Pharmacy and Pharmacology*, **51**, 971-974.

Box, J.D., (1983). Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters, *Water Research*, **17**, 511-525.

Casillas H.A.M., Cocke D.L. ve Gomes J.A.G., (2007) Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Separation and Purification Technology*, **56**, 204-211.

Chamarro, E., Marco, A. ve Esplugas, S., (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, **35**, 1047-1051.

Chen, X., Chen, G. ve Yue, L. P., (2000). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, **19**, 65-76.

Chen, G., (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **38**, 11-41.

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.

Demichelli, M. ve Bontoux, L., (1996). Studies survey on current activity on the valorization of by-products from olive oil industry, European Commission Joint Research Center, Final Report.

Ergüder, T.H., Güven, E. ve Demirer, G.N., (2000). Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors, *Process Biochemistry*, **36**, 243-248.

Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P. ve Mantzavinos, D., (2005). Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters, *Water Research*, **39**, 4177-4187.

İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E. ve Gönüllü, M.T., (2007). Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: Katı atık sızıntı suyu çalışması, *AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, TÜRKAY 2007*.

İnan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H. ve Karpuzcu, M., (2004). Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, *Separation and Purification Technology*, **36**, 1, 23-31.

ISO 6060, (1986). Determination of the Chemical Oxygen Demand, International Standards Organization, Geneva, İsviçre.

Kestioglu, K., Yonar, T. ve Azbar, N., (2005). Feasibility of physicochemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME), *Process Biochemistry*, **40**, 2409-2416.

Kyriacou, A., Lasaridi, K.E., Kotsou, M., Balis, C. ve Pilidis, G., (2005). Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive proc-

- essing wastewater, *Process Biochemistry*, **40**, 1401-1408.
- Longhi, P., Vodopivec, B. ve Fiori, G., (2001). Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater, *Annali di Chimica*, **91**, 3-4, 169-174.
- Madoni, P., Davoli, D. ve Guglielmi, L., (1999). Response of SOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge, *Water Research*, **33**, 10, 2459-2464.
- Mollah, M.Y., Schennach, R., Parga, J.R. ve Cocke, D.L., (2001). Electrocoagulation (EC) - science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, **B84**, 29-41.
- 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.
- Oktav, E., Ş engül, F. ve Ö zer, A., (2001). Zeytinyağı endüstrisi atıksularının fizikokimyasal ve kimyasal yöntemlerle arıtımı, *Ulusal Sanayi ve Çevre Sempozyumu*, Bildiriler Kitabı, 19, 25-27 Nisan 2001, Mersin.
- Oktav, E., Ç atalkaya, E.Ç. ve Ş engül, F., (2003). Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtımı, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **5**, 11-21.
- Paraskeva, P. ve Diamadopoulos, E., (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **81**, 1475-1485.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., ve Rice-Evans, C., (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay, *Free Radical Biology and Medicine*, **26**, 1231-1237.
- Rozzi, A., Ficara, E., Cellmara, C.M. ve Bortone, G., (1998). Characterization of textile and other industrial wastewater by respirometric and titration biosensors, *The 4th International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries*, September 23-25, Istanbul, Turkey.
- Sarika, R., Kalogerakis, N. ve Mantzavinos, D., (2005). Treatment of olive mill effluents. Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with polyelectrolytes, *Environment International*, **31**, 297-304.
- Sarria, V., Deront, M., Péringer, P. ve Pulgarin, C., (2003). Degradation of biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewater by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment, *Applied Catalysis B:Environmental*, **40**, 231-246.
- Sposito, G., (1995). The environmental chemistry of Aluminum, 2nd. ed., Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.