

COD Removal of High Organic Content Wastewater: Optimization of the Fenton Oxidation Process

Gamze Koyuncu Turkey (Corresponding author)

Mersin University, Department of Environmental Engineering, 33343, Mersin, Turkey
Tel: +903243610001-17104 E-mail: gamzekoyuncu@mersin.edu.tr

Canan Cinkir

Bartın University, Department of Environmental Engineering, 74110, Bartın, Turkey
ccinkir@bartin.edu.tr

Habibe Elif Gulsen Akbay

Mersin University, Department of Environmental Engineering, 33343, Mersin, Turkey
elifgulsen@mersin.edu.tr

Halil Kumbur

Mersin University, Department of Environmental Engineering, 33343, Mersin, Turkey
hkumbur@mersin.edu.tr

Abstract

In this study, the effect of on the removal of COD of the treatability of landfill leachate and olive mill wastewaters by Fenton oxidation (Fe^{2+}/H_2O_2) process were investigated. In experimental studies for both wastewaters; pH, Fe (II) and H_2O_2 concentrations, reaction time and temperature parameters were examined. The maximum COD removal for the olive mill wastewater was 72.17% in 60 minutes. Optimum conditions for the treatment; 25 °C temperature, pH 4, 3400 mg/L H_2O_2 , 560 mg/L Fe (II) and Fe^{2+}/H_2O_2 molar ratio was determined as 0.1. The maximum COD removal for the landfill leachate was 80.37% in 30 minutes. Optimum conditions for the treatment; 25 °C temperature, pH 3, 2000 mg/L H_2O_2 , 2000 mg/L Fe (II) and Fe (II)/ H_2O_2 molar ratio was determined as 0.6. The experimental results show that Fenton's oxidation process successfully achieved very good COD removal efficiency over 70% for both high organic content wastewater and this process can be considered as a preliminary treatment, alternative to existing treatment systems.

Keywords: Fenton oxidation, Landfill leachate, Olive mill wastewater, Chemical oxygen demand.

Yüksek Organik Madde İçeren Atıksulardan KOİ Giderimi: Fenton Oksidasyon Prosesinin Optimizasyonu

Özet

Bu çalışmada, sızıntı suyu ve zeytin karasuyunun Fenton oksidasyon ($Fe(II)/H_2O_2$) prosesi ile arıtılabilirliğinin, KOİ giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Her iki atıksu için yapılan deneysel çalışmalarda; pH, Fe(II) ve H_2O_2 derişimleri, reaksiyon süresi ve sıcaklık parametrelerine bakılmıştır. Zeytin karasuyunda maksimum KOİ giderimi %72.17 oranı ile 60 dakikada gerçekleşmiştir. Arıtımın gerçekleştiği optimum koşullar; 25 °C sıcaklık, pH 4, 3400 mg/L H_2O_2 , 560 mg/L Fe (II), $Fe(II)/H_2O_2$ molar oranı 0.1 olarak belirlenmiştir. Sızıntı suyu için ise maksimum KOİ giderimi %80.37 oranı ile 30 dakikada gerçekleşmiştir. Arıtımın gerçekleştiği optimum koşullar; 25 °C sıcaklık, pH 3, 2000 mg/L H_2O_2 , 2000 mg/L Fe (II) ve $Fe(II)/H_2O_2$ molar oranı 0.6 olarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar,

Fenton oksidasyon işlemi ile yüksek organik madde içeren her iki atıksu için başarılı bir şekilde % 70'in üzerinde KOİ giderme verimi elde edildiğini ve bu prosesin mevcut arıtma sistemlerine alternatif olarak bir ön arıtma yöntemi olarak değerlendirilebileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenton oksidasyonu, Sızıntı suyu, Zeytin karasuyu, Kimyasal oksijen ihtiyacı.

1.Giriş

Su kaynakları, özellikle son yıllarda Türkiye’de ve diğer ülkelerde artan tatlı su talebini karşılamak için yetersiz hale gelmektedir. Su kıtlığının en önemli nedeni, Dünya’daki toplam su tüketiminin, yaklaşık % 70’i tarım sektöründe sulama, % 22’si sanayi, % 8’i içme ve kullanma suyu amaçlı olarak kullanılmaktadır (FAO, 2003; Muslu, 2015). Türkiye’de de su tüketiminin %73’ünün tarım sektöründe olduğu raporlanmıştır (Int. Kyn. 3). Sanayinin yoğun gelişimi ve teknolojinin artması da su kaynaklarının azalmasına ve kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır. Bu yüzden, endüstriyel atıksulardan toksik maddeler ile metal iyonlarının uzaklaştırılması, sanayilerin gelişmesi ve çevrenin refahı için büyük önem taşımaktadır.

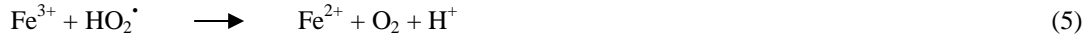
Birçok ülkede evsel katı atık bertarafı için kullanılan en yaygın metot düzenli depolamadır. Depolama sahaları, çevre kirliliğini minimuma indirmek ve daha az maliyet ile atık bertarafı yapmak için tasarlanmıştır. Ancak, yanlış depolama yönetimi, sızıntı suyu olarak da bilinen kirliliği taşıyan atık suların deşarj yoluyla çevreye karışmasına neden olmaktadır. Sızıntı suyu genellikle kötü koku, yüksek amonyak azotu içeriği, inorganik tuzlar, ağır metaller ve kompleks kimyasal bileşimi ile karakterize edilmektedir (Cassano ve ark. 2011). Bu sular, akut ve kronik toksisite sergileyerek akifer ve yüzey suyu kirleticileri için önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır (Lu ve ark. 2008; Renou ve ark. 2008; Salem ve ark. 2008; Zhao ve ark. 2010). Sızıntı suyunun bileşimi; atık yaşına, iklim koşullarına, atık kompozisyonuna, depolama sahası tasarımına, toprak yapısına vb. bağlı olarak değişmektedir.

Türkiye’de zeytinyağı üretimi, genellikle küçük işletmeler tarafından yapılmaktadır. Zeytin karasuyu, iki ya da üç fazlı zeytinyağı üretim sürecinde oluşan ana atık ürünüdür (Nieto ve ark. 2011). Kış aylarında yapılan zeytinyağı üretimi sonucunda açığa çıkan zeytin karasuyunun içeriğinde, zeytin meyve özsu ve prosese ilave edilen su bulunmaktadır (Hanafia ve ark. 2011). Zeytinyağı üretiminde, üretim prosesine göre ortalama ton zeytin başına 0.5-1.5 m³ karasu oluşmaktadır (Int Kyn. 1). Zeytin karasuyu, Akdeniz havzasında ve özellikle İspanya, İtalya, Yunanistan, Portekiz ve Türkiye gibi ülkelerde ciddi bir çevre sorunu oluşturmaktadır (Gomec ve ark. 2007). Bu atıksular, yüksek organik madde içeriğine sahiptir ve fenolik bileşikler ile tanen gibi mikrobiyal büyümeyi engelleyen bileşikler içermektedir (Fezzani ve ark. 2010). Karasuyun, mikroorganizmalar üzerine yaptığı toksik etki nedeni ile çevreye veya evsel atıksu arıtma tesislerine uygunsuz deşarjı yasaktır (Mahmoud ve ark. 2010). Fakat karasu arıtımında kullanılan geçerli bir teknolojinin olmaması, bu suların Akdeniz Bölgesi’nde doğrudan kanalizasyon sistemlerine ve akarsulara deşarj edilmesine ya da Akdeniz ülkelerinin çoğunda yasaklı olmasına rağmen göletlerde bekletilmesine neden olmaktadır (Karpouzias ve ark. 2010). Zeytin karasuyu evsel nitelikli atıksular ile karşılaştırıldığında, karasuyun 200 kat fazla KOİ, 205 kat fazla BOİ ve 240 kat fazla yağ-gres içerdiği bilinmektedir. Bu değerlere göre, karasuyun 1 m³’ünün yaklaşık olarak 1333 kişi nüfusa sahip 200 m³ evsel nitelikli atıksuya eşdeğer olduğu hesaplanmıştır (Int Kyn. 1).

Biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtım prosesleri, organik içeriği yüksek ve toksik olan sızıntı suyu ve zeytin karasuyu gibi atıksuların arıtımında tek başına yeterli olamamaktadır. Bu nedenle günümüzde, bu atıksuların arıtımında üçüncül ya da ileri arıtım olarak tanımladığımız ileri oksidasyon prosesleri, membran prosesleri, adsorpsiyon, elektrokoagülasyon gibi teknolojiler kullanılmaya başlanmıştır.

İleri oksidasyon prosesleri, atıksuların biyobozunurluğunu arttıran önemli bir arıtım prosesidir (Rocha ve ark. 2011; Chemlal ve ark. 2013; Torres-Socias ve ark. 2015). Bu yüzden, biyolojik oksidasyon sistemleri ile birlikte kombine edilmesi uygun görülmektedir (Vilar ve ark. 2011; Wu ve ark. 2011; Chemlal ve ark. 2014). Fenton oksidasyonu, su arıtımında parçalanması zor olan kirleticilerin giderimi için yaygın olarak kullanılan bir ileri oksidasyon prosesidir. Bu proseste, asidik koşullarda yüksek oksidasyon potansiyeline sahip (2.8 eV) hidroksil radikalleri (OH[•]) oluşturmak için katalizör olarak Fe(II) iyonu ve oksitleyici madde olarak da hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılmaktadır. H₂O₂’nin bozunması sonucu açığa çıkan OH[•], Eş. (1-7)’ göre Fe(II) iyonunu Fe(III) haline yükseltir, RH gibi organik maddelerle tepkimeye girer ve son adımda pH arttıkça, amorf demir oksihidroksitler çökelek oluşturur. Böylece kirleticiler koagülasyon ve sedimentasyonla ortamdaki uzaklaştırılır (Bae ve ark.

1997; Singh ve Tang 2013). Genellikle işletmelerde klasik arıtım öncesi özellikle biyolojik arıtım öncesi ön işlem olarak tercih edilmektedir.



Bu çalışmada, fizikokimyasal içerikleri farklı olan sızıntı suyu ve zeytin karasuyunun Fenton oksidasyon prosesi ile arıtılması işleminde maksimum KOİ giderimi için gerekli optimum koşulların (pH, Fe (II), H₂O₂, sıcaklık ve reaksiyon süresi) tespit edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, 31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY)” kapsamında yer alan atıksu alıcı ortam ve kanalizasyon deşarj standartlarına göre değerlendirilmiştir (Int Kyn. 2). Yapılan bu araştırma ile Fenton oksidasyon prosesinin farklı işletme ve endüstrilere ait atıksuların arıtılmasında kullanılabilecek alternatif ve ekonomik bir proses olabileceğinin gösterilmesi ve KOİ giderimine odaklı optimizasyon çalışması olarak literatüre katkı sağlanması hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmalarda kullanılan sızıntı suyu Mersin İli Tarsus İlçesi Katı Atık Düzenli Deponi Sahası'ndan ve zeytin karasuyu ise Mersin İli Erdemli İlçesi'nde faaliyette bulunan bir zeytinyağı üretim fabrikasının proses çıkış noktasından alınmıştır. Atıksuların karakterizasyon çalışmaları Standart Metotlar'a göre yapılmıştır (Tablo 1) (APHA, AWWA, WEF 1998).

Kesikli oksidasyon deneyleri için çoklu manyetik karıştırıcı (Ika-Werke RT 5 Power) kullanılmıştır. Sızıntı suyu ve zeytin karasuyu oksidasyon deneyleri, 120 mL hacminde, 250 mL kapasiteli beherlerde yapılmıştır. Beherler, deney ortamından gelecek UV etkisini önlemek için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Literatürde yapılan araştırmalar ve her iki atıksu için ayrı ayrı gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda Fenton oksidasyon işleminde uygulanacak parametrelerin optimum çalışma aralıkları belirlenmiştir. İlk olarak, atıksuların pH'ı (2-5) arasında 2 N H₂SO₄ ve 2 N NaOH ile ayarlanmıştır. Daha sonra, belirlenen miktarlarda sırası ile katalizör olarak Fe (II) (FeSO₄·7H₂O) ve oksidant madde olarak H₂O₂ (% 30, v/v) dozlamaları yapılmıştır. Ortam sıcaklığı 25 °C'de sabit tutulmuştur. H₂O₂ dozlamasından sonra 30 dakikalık reaksiyon süresi başlatılmış ve numuneler 120 rpm 'lik hız ile karıştırılmıştır.

Reaksiyon süresi sonunda atıksu numunelerinin pH'ları Fe(OH)₃ floklarının en uygun çökebilme aralığı olan 9.5-10'a (2 N NaOH ile) getirilerek reaksiyon sonlandırılmıştır. H₂O₂'in KOİ sonuçlarını etkilememesi için numunelere 0.02 M MnO₂ (% 90, m/v) eklenmiştir ve numuneler 60 dakika süre ile çökelmeye bırakılmıştır. Çöktürme işleminden sonra numunelerin üstte kalan sıvı kısmından 10 mL alınarak 15 mL'lik santrifüj tüplerine konulmuş ve santrifüj cihazında (EBA 20 Hettich) 6000 rpm'de 10 dakika santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj işlemi sonunda numunelerin organik madde giderimini belirlemek için standart metod 5220B'e göre açık metot KOİ analizi uygulanmıştır (APHA, AWWA, WEF 1998). KOİ derişimleri ve % KOİ giderim verimleri Eş. 8 ve Eş. 9'a göre belirlenmiştir.

$$\text{mg/L KOİ} = \frac{[(A - B) \times N \times 8000]}{\text{mL numune}} \quad (8)$$

A: şahit için sarf edilen demir amonyum sülfat (DAS) miktarı, mL

B: numune için sarf edilen demir amonyum sülfat (DAS) miktarı, mL

N:DAS normalitesi, (0.25 N)

$$\text{Giderim Verimi (\%KOİ)} = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100 \quad (9)$$

C_o : başlangıç KOİ değeri, mg/L

C : final KOİ değeri, mg/L

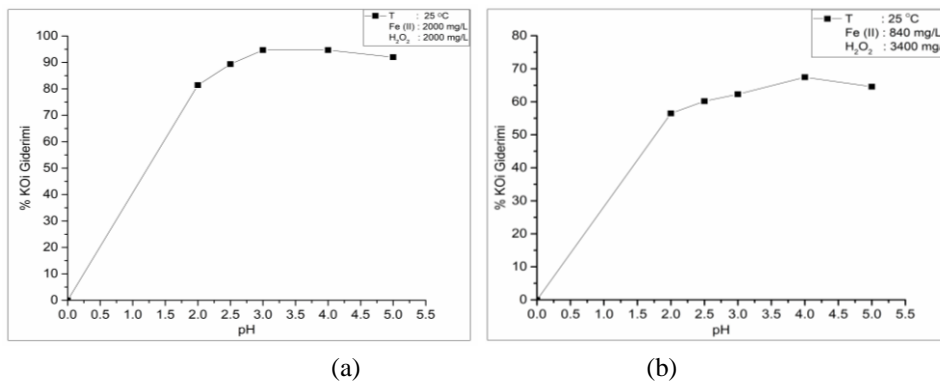
Tablo 1. Ham atıksuların karakterizasyonu

| Parametre | Sızıntı suyu | Zeytin karasuyu |
|--|--------------|-----------------|
| pH | 4.11 | 4.7 |
| Sıcaklık (°C) | 24.5 | 20.7 |
| İletkenlik (µS/cm) | 3310 | 1651 |
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/L) | 21500 | 38200 |
| Yağ-gres (mg/L) | 928.4 | 955 |
| Tuzluluk (%) | 9.78 | - |
| Toplam Askıda Katı Madde (TAKM) (mg/L) | 16784 | 20468 |
| Toplam Azot (Top- N) (mg/L) | 89.9 | 120 |
| Sülfat (SO ₄ ²⁻) (mg/L) | 2580 | - |
| Toplam Fosfor (Top- P) (mg/L) | 72.1 | - |

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. pH'nın Etkisi

Optimum pH'ı belirlemek için 2 N H₂SO₄ ve 2 N NaOH çözeltileri ile atıksuların başlangıç pH'ları 2-2.5-3-4-5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Sızıntı suyu için KOİ giderimine pH'nın etkisi Şekil 1(a)'da verilmiştir. Sızıntı suyu içeren atıksuya uygulanan oksidasyon işlemi sonunda pH 2.5'de % 89.36, pH 3 ve pH 4'de ise %94.68'lik maksimum KOİ giderimi sağlanmıştır. Sızıntı suyunda yapılan bir çalışmada, asidik pH'larda (2.5-4) % 31-95 aralığında KOİ giderimi elde edilmiştir (Singh ve Tang, 2013). Zeytin karasuyunun arıtımında ise, pH 4'te % 67.43 ve pH 5'de % 64.57'lik KOİ giderimi sağlanmıştır (Şekil 1(b)). Benzer bir çalışmada da, karasuda pH 5'in üzerinde KOİ giderim veriminin düştüğü, en iyi giderimin pH 3-4'de sağlandığı tespit edilmiştir (Lucas ve Peres, 2009).



Şekil 1. Sızıntı suyu (a), Zeytin karasuyu (b) KOİ giderimine pH etkisi

Sonuç olarak, her iki atıksuda da pH değeri arttıkça KOİ giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni Fenton prosesinde, düşük pH değerlerinde (2-5), demirin suda daha iyi çözünme eğilimi göstermesi olarak açıklanmaktadır (Kuo, 1992; Gulsen ve Turan 2004; Zhang ve ark. 2005; Wang ve ark. 2008). pH değeri, optimum koşulların altında iken oksidasyon üç şekilde engellenmektedir.

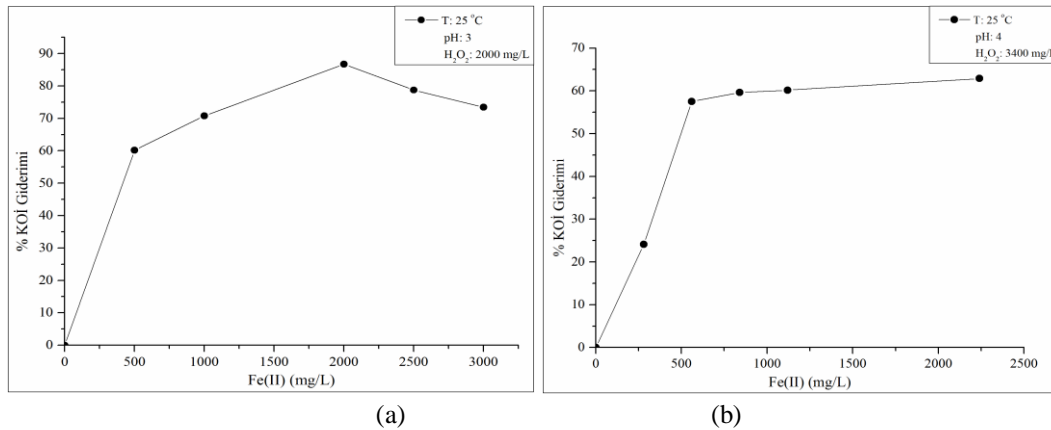
Birincisi, çok düşük pH değerlerinde, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ daha az OH^\cdot radikali üreterek H_2O_2 ile nispeten az tepkimeye girmektedir (Gallard ve ark. 1998). İkincisi, H^+ iyonunun OH^\cdot radikali üzerine süpürme etkisi düşük pH'da önem kazanmaktadır (Tang ve Huang 1996). Üçüncüsü, düşük pH, Fe (III) ve H_2O_2 arasındaki reaksiyonu önleyebilmektedir (Pignatello, 1992).

Özellikle nötr-alkali aralığında olan yüksek pH değerleri, Fenton oksidasyonunu engelleyebilmektedir. Bu durum, beş mekanizma ile açıklanmaktadır. İlk olarak, H^+ yokluğu, OH^\cdot radikali üretimini azaltmak için H_2O_2 bozunmasını engelleyebilmektedir (Walling, 1975). İkinci olarak, H_2O_2 'in kendisi hızlı bir şekilde pH 5 'in üzerinde, su ve oksijene ayrışmaktadır. Üçüncü olarak, Fe(II) katalizörü 5'in üzerindeki pH değerlerinde ferrik oksihidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) oluşumunu etkisizleştirmektedir (Meeker, 1965). Dördüncü olarak, nötral ve alkali pH'larda, sulu karbonat sisteminin birincil formları olan CO_3^{2-} ve HCO_3^- , OH^\cdot radikali tutucusu olarak davranmaktadır (Bigda, 1996). Son olarak, OH^\cdot radikalinin oksidasyon potansiyeli ($E_0=2.8 \text{ V}$) artan pH ile pH 14'de 1.95 V'a düşmektedir (Kim ve Vogelpohl 1998). Bu yüzden sızıntı suyu için pH 3 ve zeytin karasuyu için pH 4 en uygun Fenton oksidasyon değeri olarak kabul edilmiştir.

3.2.Fe (II) İyonunun Etkisi

Sızıntı suyunda organik madde giderimine Fe (II) iyonunun etkisini belirleyebilmek için başlangıç atıksu numuneleri optimum kabul edilen pH 3'de ve 2000 mg/L H_2O_2 derişiminde sabitlenmiştir. Daha sonra Fe (II) 500-1000-2000-2500-3000 mg/L aralığında dozlanmıştır. 500 mg/L Fe(II) derişiminde, 30 dakika reaksiyon süresi sonunda %60.13'lük KOİ giderimi sağlanmıştır. Maksimum giderim ise 2000 mg/L Fe (II) derişiminde %86.70 olarak bulunmuştur. 2000 mg/L'nin üzerindeki Fe (II) dozlamalarında ise verimin azalmaya başladığı gözlenmiştir (Şekil 2(a)). Ismail ve Tawfik (2015) sızıntı suyuna 2000 mg/L Fe (II) tuzu ilave ettiğinde maksimum %36 KOİ giderimi elde etmiş ve 4000-6000 mg/L'de verimin önemli bir artış kaydetmediğini gözlemişlerdir.

Zeytin karasuyu için Fe (II) tuzu, 280-560-840-1120-2240 mg/L olarak dozlanmıştır. Deneyler, pH 4'de ve 3400 mg/L H_2O_2 derişimi sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Şekil 2(b) 'de görüldüğü üzere 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 280 mg/L Fe (II) derişiminde % 24.11 KOİ giderimi, 560 mg/L de ise % 57.35 giderim sağlanmıştır. Karasuda, Fe (II) derişiminin artması ile birlikte KOİ giderim veriminin de arttığı gözlenmiş; fakat 2240 mg/L Fe (II) derişiminde maksimum % 62.89 giderim sağlanmıştır. Kiril Mert ve ark. (2010) karasu için yaptıkları bir çalışmada 3000 mg/L Fe(II) tuzu kullanmışlardır ve optimum KOİ giderim verimini % 40 olarak belirlemişlerdir.



Şekil 2. Sızıntı suyu (a) Zeytin karasuyu (b) KOİ giderimine Fe (II) etkisi

Genel olarak, organik maddelerin gideriminin artan Fe (II) derişimi ile arttığı görülmektedir. Fakat Fenton prosesinde aşırı Fe (II) tuzu kullanılması sonucu, Fe (II) reaksiyonda radikal tutucu olarak davranmaktadır. Çamur flotasyonunda H_2O_2 'in bozunması sonucu açığa çıkan O_2 gazı nedeni ile Fe (II) ve ortamda bulunan kalıntı H_2O_2 biyolojik arıtımı inhibe edebilir. Ayrıca, aşırı Fe (II) kullanımı; TDS, elektriksel iletkenlik ve arıtım sonrası $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamur oluşumunun artmasına da neden olabilir. Bu durumda, oluşan çamurun tekrar arıtmaya tabi tutulması gerekmektedir. Proseste arıtım sonrası oluşan

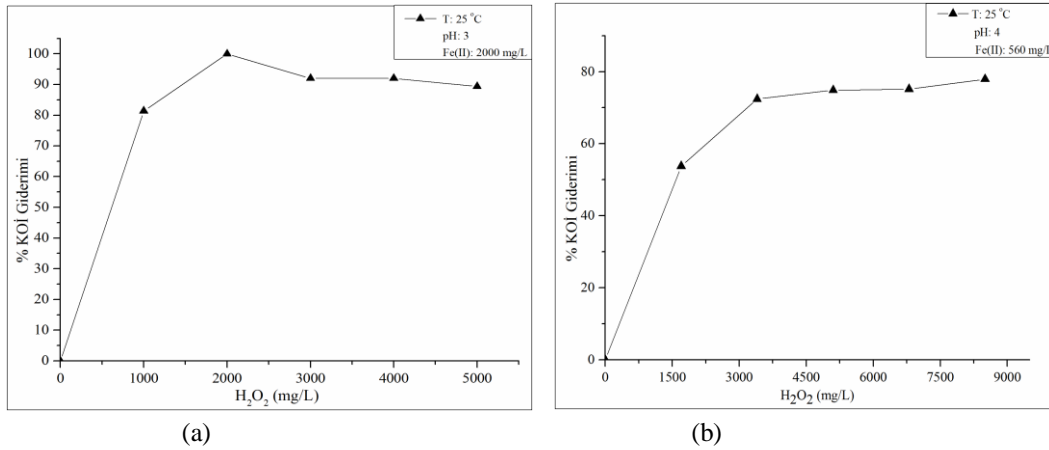
çamur miktarını azaltmak ve daha az miktarda kimyasal madde kullanarak işletme maliyetini düşürmek amacı ile sızıntı suyu arıtımında 2000 mg/L Fe (II) derişimi, karasu arıtımında ise 560 mg/L Fe (II) derişimi optimum değer olarak belirlenmiştir.

3.3.H₂O₂'nin Etkisi

Optimum pH ve Fe (II) derişimleri belirlendikten sonra H₂O₂'in de KOİ giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Sızıntı suyu için 1000-2000-3000-4000-5000 mg/L; zeytin karasuyu için de 1700-3400-5100-6800-8500 mg/L H₂O₂ derişimlerinde 30 dakika reaksiyon süresinde deneyler yürütülmüştür. Şekil 3(a)'da görüldüğü gibi, sızıntı suyuna uygulanan çalışmada maksimum 2000 mg/L H₂O₂'de % 100 KOİ giderimi elde edilmiş, H₂O₂ derişimi arttıkça giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir.

Zeytin karasuyuna uygulanan oksidasyon işlemi sonunda, H₂O₂ derişimi arttıkça KOİ gideriminin arttığı gözlenmiştir. En düşük doz olan 1700 mg/L H₂O₂'de %53.76; 3400 mg/L'de %72.42 ve maksimum doz olan 8500 mg/L H₂O₂ derişiminde %77.95 oranında giderim sağlanmıştır. Kiril Mert ve ark. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada 4 saat çöktürme işlemi sonrası 3000 mg/L H₂O₂ derişiminde maksimum % 88 giderim sağlanmıştır.

Arıtılan sularda Fe (II) ile reaksiyona girmeyen ve ortamda kalan fazla H₂O₂, girişim yaparak KOİ değerinin yüksek çıkmasına neden olabilir. Ayrıca, H₂O₂ yüksek derişimlerde iyi bir arıtım sağlar; fakat fazla miktarda kullanılması sonucu Fe (II) gibi radikal tutucu olarak davranır ve arıtma verimini düşürür. Reaktanlardan biri (Fe (II) veya H₂O₂) aşırı dozda olursa, her iki reaktanda OH[•] ile reaksiyona girebilir ve oksidasyon reaksiyonunu inhibe edebilir (Tang ve Huang 1997). Yüksek derişimdeki OH[•] varlığı ise, organik bileşimin olası bir saldırısını azaltılabilir. Bu radikallerin H₂O₂ ile reaksiyonu daha az reaktif radikal üretmek için Eş. 10'da belirtildiği gibi gerçekleşir (Walling, 1975).



Şekil 3. Sızıntı suyu (a) Zeytin karasuyu (b) KOİ giderimine H₂O₂'nin etkisi



Bu yüzden sızıntı suyu için 2000 mg/L ve karasu için 3400 mg/L H₂O₂ derişimi KOİ giderimi için optimum değer olarak kabul edilmiştir.

3.4. Sıcaklık Etkisi

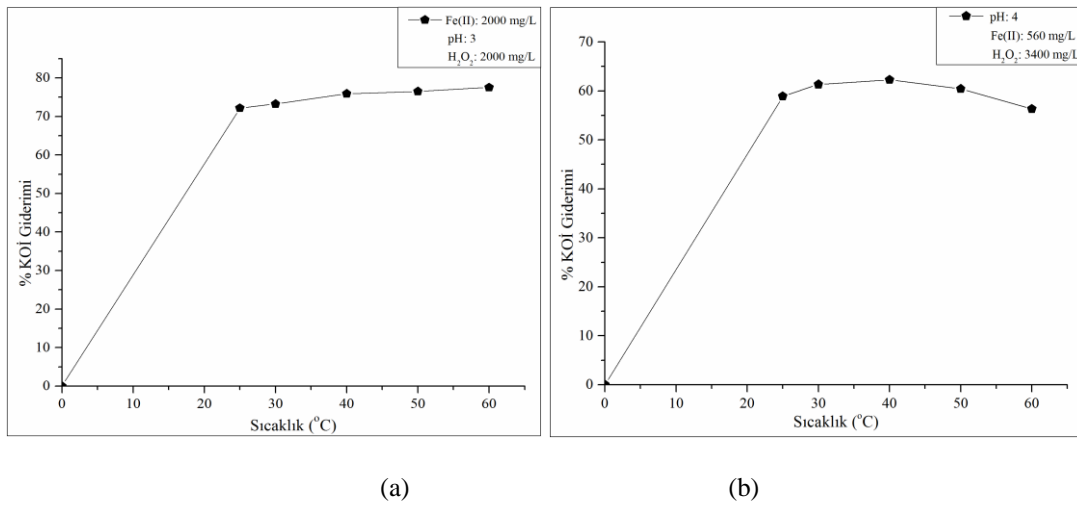
Sıcaklık, atıksulardaki organik maddelerin Fenton prosesi ile giderilmesinde olumlu bir etkiye sahiptir. Sıcaklığın, organiklerin giderimi üzerine etkisini belirlemek için hem sızıntı suyu hem de karasu için 25-30-40-50-60 °C'de çalışmalar yürütülmüştür.

Yapılan çalışmalarda, sızıntı suyunda sıcaklık arttıkça giderimin bir miktar arttığı gözlenmiştir. Sızıntı suyunda, 25 °C'de minimum % 72.15; 60 °C'de ise maksimum % 77.52 KOİ giderimi sağlanmıştır (Şekil 4(a)). Zhang ve ark. (2005) ve Rivas ve ark. (2003a) sızıntı suyunda 10-30 °C ve 13-37 °C sıcaklıkların KOİ giderimine etkisini araştırmışlar ve giderimin artan sıcaklıkla birlikte arttığını

bulmuşlardır. Başka bir çalışmada, 18.3 °C'den düşük sıcaklıkların, Fenton reaksiyonunun başlangıç kinetiklerinin yavaş olabileceğini ortaya koymuştur (Deng ve Englehardt 2006). Wu ve ark. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada ise 50 °C'nin üzeri sıcaklıkta H₂O₂ ayrışmasının arttığı ve bunun oksidasyon ve koagülasyon verimini azalttığı bu yüzden organik madde giderimi için yüksek sıcaklığın uygun olmadığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni, ısı artışı H₂O₂'in önemli ölçüde verimsiz bozunmasına neden olabilir ve sonuç olarak, KOİ gideriminin artışı engelleyebilir.

Şekil 4(b)'de zeytin karasuyu için yapılan çalışmada, 25-40 °C'de verimin arttığı, 50 °C ve üzerinde ise azalmaya başladığı gözlenmiştir. Oda sıcaklığı olan 25 °C'de % 58.92; 40 °C'de ise maksimum %62.27 giderim sağlanmıştır. Lucas ve Peres (2009) tarafından yapılan çalışmada da zeytin karasuyunda 30 °C'de maksimum % 68 KOİ giderimi sağlanmış ve 40 °C'den sonra verimde azalma gözlenmiştir.

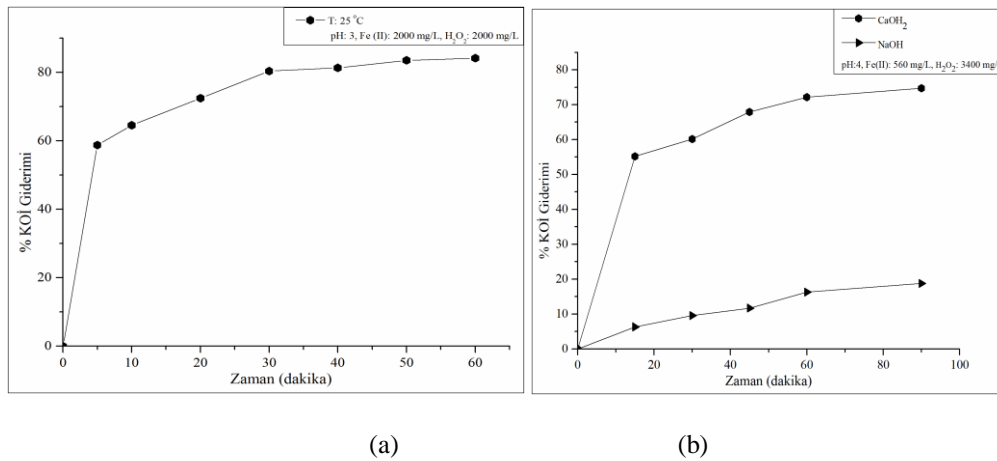
Fenton reaksiyonu ekzotermik bir işlemdir. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta proseste meydana gelebilecek kaçakları önlemek ve emniyeti sağlamak amacı ile 25 °C her iki atıksu için de optimum sıcaklık değeri olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Sızıntı suyu (a) Zeytin karasuyu (b) KOİ giderimine sıcaklığın etkisi

3.5.Reaksiyon Süresinin Etkisi

Sızıntı suyu ve zeytin karasuyunun Fenton prosesi ile arıtımında pH, Fe (II), H₂O₂ ve sıcaklık parametrelerinin optimizasyonu yapıldıktan sonra reaksiyon süresinin KOİ giderime etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Sızıntı suyu için 5-10-20-30-40-50-60; karasu için 15-30-45-60-90 dakika çalışmalar yürütülmüştür.



Şekil 5. Sızıntı suyu (a) Zeytin karasuyu (b) KOİ giderimine reaksiyon süresinin etkisi

Şekil 5(a)'da görüldüğü üzere, sızıntı suyu için ilk 5 dakika % 58.76 KOİ giderimi, 30. dakikadan itibaren % 80.37, 60 dakika sonunda ise maksimum %84.12 giderim elde edilmiştir. Süre arttıkça KOİ giderimi artmış, fakat verimde çok fazla bir değişiklik gözlenmediği için 30 dakika reaksiyon süresi sızıntı suyu için optimum değer olarak kabul edilmiştir. Ismail ve Tawfik (2015) tarafından Fenton prosesi ile sızıntı suyu arıtımının yapıldığı çalışmada KOİ giderimi 15 dakika pH 3.5'da $H_2O_2/Fe(II) = 5$ mol oranında maksimum % 67 olarak belirlenmiştir. Fenton prosesi ile sızıntı suyu arıtımında yapılan benzer çalışmalarda ortalama %60-70 KOİ giderimi elde edilmiştir (Zhang ve ark. 2005; Lopez ve ark. 2004; Hermosilla ve ark. 2009). Goi ve ark. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada ise 24 saat sonrası organik maddenin tamamen giderildiği raporlanmıştır.

Literatürde yapılan araştırmalar neticesinde, zeytin karasuyunun pH nötralizasyonu ile çöktürülmesi işleminde, NaOH yerine sönmüş kirecin ($Ca(OH)_2$) kullanımının daha verimli olduğu görülmüştür. Bu amaçla zeytin karasuyunda, $Ca(OH)_2$ 'in KOİ giderim verimine olan etkisi de incelenmiştir. Fenton oksidasyonu sonrası bir sette $Ca(OH)_2$ (6200 mg/L), diğer sette NaOH (2N) kullanılarak karasuyun pH'ı 10'a ayarlanmış ve karşılaştırma yapılmıştır. 90 dakika reaksiyon süresi boyunca $Ca(OH)_2$ ile yapılan pH ayarlamaları sonucunda KOİ gideriminde NaOH kullanımına oranla daha yüksek verim elde edilmiştir. KOİ giderimi ilk 15 dakika $Ca(OH)_2$ ile % 55.21 iken NaOH ile %6.31 olmuştur. NaOH ile 90 dakika sonunda maksimum % 18.75, $Ca(OH)_2$ ile 60. dakikada % 72.17 ve 90. dakikada % 74.69 giderim elde edilmiştir (Şekil 5(b)). Bu yüzden, zeytin karasuyunda NaOH ile yapılan pH ayarlamalarında yüksek verim sağlanamamış, $Ca(OH)_2$ kullanımının KOİ gideriminde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuçlar, Sarika ve ark. (2005); Gohary ve ark. (2009); Zorpas ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmalarla da benzerlik göstermektedir.

3.6.Maliyet Analizi

Sızıntı suyu ve zeytin karasuyunun Fenton prosesi ile arıtımında kullanılan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, H_2O_2 , pH ayarlamada kullanılan H_2SO_4 ve NaOH, KOİ girişimini engellemek için kullanılan MnO_2 kimyasal maddelerinin maliyeti ile hızlı ve yavaş karıştırma işlemi için karıştırıcının tükettiği elektrik enerjisi ve santrifüj işlemi için cihazın harcadığı elektrik enerjisinin 1 m³ atıksu başına birim sarfiyatları belirlenerek maliyet hesabı yapılmıştır (Tablo 2.) Hesaplanan toplam maliyete oluşan çamurun bertaraf maliyeti ve analiz maliyetleri dahil edilmemiştir.

Tablo 2. Arıtım maliyeti

| Maliyet Birimleri | Birim Fiyat (TL) | Sızıntı suyu maliyet (TL/m ³ atıksu) | Zeytin karasuyu maliyet (TL/m ³ atıksu) |
|---------------------------|------------------|---|--|
| Kimyasal Madde | | | |
| $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (kg) | 1.5 | 14.89 | 4.17 |
| H_2O_2 (L) | 10.71 | 36.72 | 61.20 |
| H_2SO_4 (kg) | 3.27 | 0.11 | 0.11 |
| NaOH (kg) | 10.00 | 3.28 | - |
| $Ca(OH)_2$ (kg) | 0.15 | - | 0.93 |
| MnO_2 (kg) | 3.54 | 5.91 | 5.91 |
| Elektrik Enerjisi | | | |
| Santrifüj (kw/saat) | 0.065 | 6.26 | 6.26 |
| Karıştırma (kw/saat) | 0.5 | 0.10 | 0.21 |
| TOPLAM MALİYET | | 67.27 | 78.79 |

4. Sonuç

Bu çalışmada, organik madde içeriği yüksek olan ve klasik konvansiyonel arıtma tesisleri ile giderimi sağlanamayan iki farklı atıksuyun KOİ giderim verimleri üzerine pH, Fe (II) ve H_2O_2 derişimleri,

sıcaklık, reaksiyon süresi, Fe (II) / H₂O₂ reaktiflerinin molar oranı gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Sızıntı suyu ve zeytin karasuyunun optimizasyon sonuçları Tablo 3’de özetlenmiştir.

Tablo 3. Sızıntı suyu ve zeytin karasuyunun Fenton prosesi ile arıtımı sonrası elde edilen optimizasyon sonuçları

| Parametreler | Sızıntı suyu | Zeytin karasuyu |
|---|--------------|-----------------|
| pH | 3 | 4 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | 25 |
| Fe (II) derişimi(mg/L) | 2000 | 560 |
| H ₂ O ₂ derişimi (mg/L) | 2000 | 3400 |
| Reaksiyon süresi (dakika) | 30 | 60 |
| Fe (II) / H ₂ O ₂ | 0.6 | 0.1 |

Maksimum KOİ giderimi için belirlenen optimum koşullara göre herhangi bir ön işlem uygulanmadan 30 dakika reaksiyon süresinde sızıntı suyu KOİ derişiminin yaklaşık 5 kat (KOİ_{çıkış}=4220.45 mg/L; %80.37 giderim verimi), 60 dakika reaksiyon süresinde ise zeytin karasuyu KOİ derişiminin yaklaşık 3 kat KOİ_{çıkış}=10631.06 mg/L; % 72.17 giderim verimi) azaldığı gözlenmiştir. KOİ giderim sonuçları, SKKY ile karşılaştırıldığında sızıntı suyunun (KOİ=700 mg/L) ve zeytin karasuyunun (KOİ=4000 mg/L) kanalizasyon deşarj limitine erişilemediği görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalarda reaksiyon süresinin organik madde giderimi üzerine etkisinin başlangıç KOİ değeri ve organik madde içeriğine göre değiştiği ve ortalama 4-5 saat süren arıtım işlemlerinde giderim verimlerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, reaksiyon süreleri uzatıldığı takdirde yüksek KOİ değerine sahip atıksuların SKKY deşarj standartlarına getirilebileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, organik madde içeriği ve toksisite derecesi fazla olan atıksuların arıtımı için Fenton oksidasyonunun biyolojik proseslere göre kullanılabilir etkili ve hızlı kinetik sergileyen bir ön arıtım işlemi olabileceğini göstermektedir. Fenton oksidasyonu sonrası, bu atıksular yüksek kalitede çıkış suyu elde etmek için arıtma tesislerinde kullanılan mevcut sistemler ile başarılı şekilde arıtılabilir. Arıtılan sular araziye yayılabilir ve sulama-gübreleme amaçları ile kullanılabilir.

Atıksuların, atıksu arıtma tesisi öncesi uygulanacak ön arıtım işlemlerinde ve arıtıldıktan sonra alıcı ortama deşarjında kullanılacak alternatif ve maliyeti düşük arıtım teknolojilerinin belirlenebilmesi için optimizasyon çalışmalarının sayısı artırılmalıdır. Çalışmalardan elde edilen verilere göre de yasal düzenlemelerde iyileştirme stratejilerinin uygulamaya koyulması gerekmektedir.

Kaynaklar

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), 1998.: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition.

Bae J.H., Kim S.K., Chang H.S., 1997. Treatment of landfill leachates: Ammonia removal via nitrification and denitrification and further COD reduction via Fenton’s treatment followed by activated sludge. Water Science and Technology, 36, 341-348.

Bigda R.J., 1996. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment, Chemical Engineering and Processing, 62–66.

Cassano D., Zapata A., Brunetti G., Del Moro G., Di Iaconi C., Oller I., Malato S., Mascolo G. 2011. Comparison of several combined/integrated biological-AOPs setups for the treatment of municipal landfill leachate: minimization of operating costs and effluent toxicity. Chemical Engineering Journal, 172, 250-257.

- Chemlal R., Abdi N., Drouiche N., Lounici H., Pauss A., Mameri N., 2013. Rehabilitation of Oued Smar landfill into a recreation park: treatment of the contaminated waters, *Ecological Engineering*, 51, 244–248.
- Chemlal R., Azzouz L., Kernani R., Abdi N. Lounici H., Grib H., Mameri N., Drouiche N., 2014. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment, *Ecological Engineering*, 73, 281–289.
- Deng Y., Englehardt J.D., 2006. Treatment of landfill leachate by the Fenton process, *Water Research*, 40 (20), 3683–3694.
- FAO, 2003. *Water Reports 23*, Food and Agricultural Organization (FAO), Rome, Italy.
- Fezzani B., Cheikh R.B.T., 2010. Wo-phase anaerobic co-digestion of olive mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature, *Bioresource Technology*, 101, 1628–1634.
- Gallard H., De Laat J., Legube B., 1998. Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe-II/H₂O₂, mechanisms and simulation, *New Journal of Chemistry*, 22 (3), 263–268.
- Gohary F.A., Badawy M.I., El-Khateeb, M.A., El-Kalliny A.S., 2009. Integrated treatment of omw by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1536-1541.
- Gomec C., Erdim E., Turan I., Aydin A., Ozturk I., 2007. Advanced oxidation treatment of physico-chemically pre-treated olive mill industry effluent, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 46,741–747.
- Goi A., Veressinina Y., Trapido M., 2010. Fenton process for landfill leachate treatment: evaluation of biodegradability and toxicity, *Journal of Environmental Engineering*, 136, 46–53.
- Gulsen H., Turan M., 2004. Treatment of sanitary landfill leachate using a combined anaerobic fluidized bed reactor and Fenton's oxidation, *Environmental Engineering Science*, 21 (5), 627–636.
- Hanafia F., Belaoufi A., Mountadar M., Assobhei O., 2011. Augmentation of biodegradability of olive mill wastewater by electrochemical pre-treatment: effect on phytotoxicity and operating cost, *Journal of Hazardous Materials*, 190, 94–99.
- Hermosilla D., Cortijo M., Huang C.P., 2009. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fneton processes, *Science of the Total Environment*, 407, 3473-3481.
- Ismail S., Tawfik A., 2015. Treatment of hazardous landfill leachate using Fenton process followed by a combined (UASB/DHS) system, *Water Science and Technology*, 73 (7) 1700-1708.
- Karpouzias D.G., Ntougias S., Iskidou E., Rousidou C., Papadopoulou K.K., Zervakis G.I., Ehaliotis C., 2010. Olive mill wastewater affects the structure of soil bacterial communities, *Applied Soil Ecology*, 45, 101–111.
- Kim S.M., Vogelpohl A., 1998. Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process, *Chemical Engineering and Technology*, 21 (2),187–191.
- Kiril Mert B., Yonar T., Yalili Kilic M., Kestioglu 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.
- Kuo W.G., 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water Research* 26, 881–886.

- Lopez A., Pagano M., Volpe A., Claudio A., Pinto D., 2004. Fenton 's pre-treatment of mature landfill leachate, *Chemosphere* ,54, 1005–1010.
- Lu F., Zhang H., Chang C.H., Lee D.J., He P.J., Shao L.M., Su A., 2008. Dissolved organic matter and estrogenic potential of landfill leachate. *Chemosphere*, 72, 1381-1386.
- Lucas M.S. Peres J.A., 2009. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1253–1259.
- Mahmoud M., Janssen M., Haboub N., Nassour A., Lennartz B., 2010. The impact of olive mill wastewater application on flow and transport properties in soils, *Soil and Tillage Research*, 107, 36–41.
- Meeker R.E., 1965. Stabilization of Hydrogen Peroxide, US Patent 3,208,606.
- Muslu, A.V., 2015. Dünya'da ve Türkiye'de Suyun Fiyatlandırılması, Uzmanlık Tezi, T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara, Türkiye.
- Nieto L.M., Hodaifa G., Vives S.R., Casares J.A., 2011. Industrial plant for olive mill wastewater from two-phase treatment by chemical oxidation, *Journal of Environmental Engineering*, 136 (11), 1309–1313.
- Pignatello J.J., 1992. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen-peroxide, *Environmental Science and Technology*, 26 (5),944–951.
- Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., 2008. Landfillleachate treatment: review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 468-493.
- Rivas F. Beltran O. Gimeno F.C., 2003a. Fenton-like oxidation of landfill leachate, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38 (2), 371–379.
- Rocha E.M.R., Vilar V.J.P., Fonseca A., Saraiva I., Boaventura R.A.R., 2011. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs, *Solar Energy*, 85, 46–56.
- Salem Z., Hamouri K., Djemaa R., Allia K., 2008. Evaluation of landfill leachate pollution and treatment. *Desalination* 220, 108-114.
- Sarika R., Kalogerakis N., Mantzavinos D.,2005. Treatment of OME: Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes, *Recent Advances in Bioremediation*, 31, 297-304.
- Singh S.K., Tang W.Z., 2013. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment, *Waste Management*, 33, 81–88.
- Tang W.Z., Huang C.P., 1996. 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environmental Technology*, 17 (12),1371–1378.
- Tang W.Z., Huang C.P., 1997. Stoichiometry of Fenton's reagent in the oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants, *Environmental Technology*, 18,13–23.
- Torres-Socias E.D., Prieto-Rodríguez L., Zapata A., Fernández-Calderero I., Oller I., Malato S., 2015. Detailed treatment line for a specific landfill leachate remediation. Brief economic assessment, *Chemical Engineering Journal*, 261 60–66.
- Vilar V.J.P., Rocha E.M.R., Mota F.S, Fonseca A., Saraiva I., 2011. Boaventura R.A.R. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale, *Water Research*, 45, 2647–2658.

- Walling C., 1975. Fenton's reagent revisited, *Accounts of Chemical Research*, 8 (4),125–131.
- Wang X., Zeng G., Zhu J., 2008. Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 153,810–816.
- Wu Y., Zhou S., Ye X., Zhao R., Chen D., 2011. Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process. *Colloids and Surfaces A*, 379, 151–156.
- Wu Y., Zhou S., Ye X., Chen D., Zheng K., Qin F., 2011. Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter technology, *Process Safety and Environmental Protection*, 89,112–120.
- Zhang H., Choi H.J., Huang C.P., 2005. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials*, 125 (1–3), 166–174.
- Zhao X., Qu J., Liu H., Wang C., Xiao S., Liu R., Liu P., Lan H., Hu C., 2010. Photoelectrochemical treatment of landfill leachate in a continuous flow reactor. *Bioresource Technology*, 101, 865-869.
- Zorpas A.A., 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(20):7984-7987.

İnternet kaynakları

- 1- <http://www.cevreyonetimmerkezi.com/dokuman/zeytinKaraSuyu/teknikBilgi.pdf> (18.12.2017)
- 2- <https://www.csb.gov.tr/db/cygm/editorDOSYA/YON-25687SKKY.docx> (18.12.2017)
- 3- <http://www.kalkinma.gov.tr/Lists/Kalkinma%20Planlar/Attachments/12/Onuncu%20Kalk%C4%B1nma%20Plan%C4%B1.pdf> (03.01.2018)