

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZEYTİN KARASULARININ FİZİKOKİMYASAL VE
MEMBRAN PROSESLERLE ARITIMI**

Çevre Yüksek Mühendisi Tamer COŞKUN

**FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 11 Ekim 2010

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Eyüp DEBİK (YTÜ)

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK

: Doç. Dr. Süleyman ÖVEZ

: Prof. Dr. Ahmet DEMİR

: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTIMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ.....	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1 GİRİŞ.....	1
2 ZEYTİN KARASULARI	3
2.1 Zeytin ve Zeytinyağı.....	3
2.1.1 Dünyada Zeytin ve Zeytinyağı Sektörü.....	4
2.1.2 Türkiye’de Zeytin ve Zeytinyağı Sektörü	4
2.2 Zeytinyağı Üretim Prosesleri.....	6
2.3 Karasuyun Karakteristik Özellikleri	7
2.4 Zeytin Karasularının Arıtılması.....	8
2.4.1 Literatürde Zeytin Karasularının Arıtılması ile İlgili Çalışmalar	10
2.4.1.1 Zeytin Karasularının Fizikokimyasal Proseslerle Arıtıldığı Çalışmalar.....	11
2.4.1.2 Zeytin Karasularının Membran Proseslerle Arıtıldığı Çalışmalar.....	20
2.4.1.3 Zeytin Karasularının Biyolojik Proseslerle Arıtıldığı Çalışmalar	22
2.5 Çalışmada Kullanılan Prosesler	30
2.5.1 Kimyasal Çöktürme Prosesi	30
2.5.2 Elektrokoagülasyon Prosesi.....	31
2.5.3 Santrifüj Prosesi.....	33
2.5.4 Fenton ve Elektro-Fenton Prosesi	34

2.5.5	Elektrooksidasyon Prosesi.....	35
2.5.6	Membran Filtrasyon Prosesi.....	36
2.5.6.1	Membranların Yapısı.....	37
2.5.6.2	Membran Karakteristikleri	37
2.5.6.3	Membran Modül Tarzları	38
2.5.6.4	Membran Proseslerin Sınıflandırılması.....	38
2.5.6.5	Membranlarda Akı ve Giderme Verimi.....	39
2.5.6.6	Membran Kirliliği ve Konsantrasyon Polarizasyonu	40
2.5.6.7	Kütle Transfer Katsayısı (B_s)	41
3	MATERYAL ve METOT	42
3.1	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Karasu Numuneleri.....	42
3.2	Santrifüj Prosesi.....	45
3.3	Çöktürme Prosesi.....	46
3.4	Kireçle Çöktürme Prosesi.....	46
3.5	Asitle Parçalama Prosesi	47
3.6	Elektrokoagülasyon Prosesi.....	47
3.7	Fenton Prosesi	49
3.8	Elektrooksidasyon Prosesi.....	49
3.9	Membran Filtrasyon Prosesleri.....	50
3.9.1	Ultrafiltrasyon Prosesi	51
3.9.2	Nanofiltrasyon Prosesi.....	52
3.9.3	Ters Ozmoz Prosesi	53
4	DENEYSEL SONUÇLAR.....	54
4.1	Ön Arıtma Çalışmaları	54
4.1.1	Santrifüj Prosesi.....	54
4.1.2	Çöktürme Prosesi.....	55
4.1.3	Kireçle Çöktürme Prosesi.....	56

4.1.4	Elektrokoagülasyon Prosesi.....	57
4.1.5	Optimum Şartları Belirlenen Ön Arıtma Proseslerinin Mukayesesi	60
4.2	Nihai Arıtma Prosesleri	63
4.2.1	Fenton Prosesi	63
4.2.2	Elektrooksidasyon Prosesi.....	65
4.2.3	Membran Prosesleri	65
4.2.3.1	Ultrafiltrasyon Prosesi	66
4.2.3.2	Nanofiltrasyon Prosesi.....	68
4.2.3.3	Ters Ozmoz Prosesi	74
4.2.3.4	Kütle Transfer Katsayısı (B_s) Hesabı	86
4.3	Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi	88
5	SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME.....	93
	KAYNAKLAR.....	93
	İnternet Kaynakları	105
	EKLER	106
	EK-1: B_s Katsayısının Hesabında Kullanılan Grafikler.....	107
	ÖZGEÇMİŞ.....	119

SİMGE LİSTESİ

ΔP	Basınç farkı
ΔC	Konsantrasyon farkı
ΔT	Sıcaklık farkı
ΔE	Elektriksel potansiyel farkı
B_s	Kütle transfer katsayısı
C_b	Besleme akımındaki kirletici konsantrasyonu
C_s	Süzüntü akımındaki kirletici konsantrasyonu
C_k	Konsantre akımdaki kirletici konsantrasyonu
J	Akı
R	Giderim verimi
R_a	Adsorplanma direnci
R_{cp}	Konsantrasyon polarizasyonu direnci
R_g	Jel polarizasyonu direnci
$R_{gerçek}$	Gerçek giderim verimi
$R_{gözlenen}$	Gözlenen giderim verimi
R_m	Membranın hidrolik direnci
R_p	Gözeneklerin tıkanma direnci
R_s	Giderim katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

AG	GE Osmonics marka ters ozmoz membranı
AK	GE Osmonics marka ters ozmoz membranı
AKM	Askıda katı madde
$Al_2(SO_4)_3$	Alüminyum sülfat
$AlCl_3$	Alüminyum klorür
$Al(OH)_3$	Alüminyum hidroksit
BOİ	Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ ₅	5 günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BW30	DOW Filmtec marka ters ozmoz membranı
Ca	Kalsiyum
CaO	Kalsiyum oksit (sönmemiş kireç)
$Ca(OH)_2$	Kalsiyum hidroksit (sönmüş kireç)
CO ₂	Karbondioksit
Co ₃ O ₄	Kobalt oksit
Cu	Bakır
ÇÖK	Çözünmüş organik karbon
FAU	Bulanıklık birimi (Formazin Attenuation Units)
Fe	Demir
$Fe_2(SO_4)_3$	Demir sülfat
$FeCl_3$	Demir(III)klorür
$Fe(OH)_2$	Demir(II) hidroksit
$Fe(OH)_3$	Demir(III) oksit hidroksit
FeSO ₄	Demir sülfat
H ₂	Hidrojen gazı
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
Ha	Hektar
Ir	İridyum
JW	GE Osmonics marka ters ozmoz membranı
K	Potasyum
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MF	Mikrofiltrasyon
Mg	Magnezyum
MİB	Maksimum işletme basıncı
MİS	Maksimum işletme sıcaklığı
Mn	Mangan
MTG	Minimum tuz giderimi
MW	GE Osmonics marka ters ozmoz membranı
MWCO	Membranda tutulan en küçük molekülün ağırlığı
Na	Sodyum
$Na_2Al_2O_4$	Sodyum alüminat
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
NaCl	Sodyum klorür
NF	Nanofiltrasyon
NF270	DOW Filmtec marka ters ozmoz membranı
NP010	Macrodyn-Nadir marka nanofiltrasyon membranı
NP030	Macrodyn-Nadir marka nanofiltrasyon membranı
NTU	Bulanıklık birimi (Nephelometric Turbidity Units)

O ₂	Oksijen gazı
P	Fosfor
PbO ₂	Kurşun dioksit
PdO	Paladyum oksit
Pt	Platin
rcf	Relatif santrifüj gücü
RhO _x	Rodyum oksit
RO	Ters ozmoz
rpm	Dakikadaki devir sayısı
Ru	Rutenyum
SnO ₂	Kalay oksit
Ti	Titanyum
TiO ₂	Titanyum dioksit
TKM	Toplam katı madde
TN	Toplam azot
TOK	Toplam organik karbon
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UAKM	Uçucu askıda katı madde
UASB	Havasız çamur yataklı reaktör
UC010	Macrodyn-Nadir marka nanofiltrasyon membranı
UC030	Macrodyn-Nadir marka nanofiltrasyon membranı
UF	Ultrafiltrasyon
UKM	Uçucu katı madde
XLE	DOW Filmtec marka ters ozmoz membranı
Zn	Çinko
ZrO ₂	Zirkonyum dioksit

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Türkiye sofralık ve yağlık zeytin üretim yüzdeleri	5
Şekil 2.2 Zeytinyağı üretim prosesleri akım şeması.....	6
Şekil 2.3 Zeytin karasularının havuzlarda depolanarak buharlaştırılması.....	10
Şekil 2.4 Membran proseslerin genel mekanizması	37
Şekil 3.1 Milas zeytinyağı üretim tesisinin akım şeması.....	43
Şekil 3.2 Ayvalık zeytinyağı üretim tesisinin akım şeması.....	44
Şekil 3.3 Çalışmada kullanılan santrifüj cihazı	46
Şekil 3.4 Çalışmada kullanılan jar test düzeneği.....	47
Şekil 3.5 Elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon düzeneği.....	48
Şekil 3.6 Çalışmada kullanılan membran düzeneği.....	50
Şekil 3.7 Membran düzeneğinin şematik gösterimi	51
Şekil 4.1 Elektrokoagülasyonda elektrot, akım ve zaman optimizasyonu	57
Şekil 4.2 Elektrokoagülasyonda birim atıksu başına enerji tüketim değerleri	58
Şekil 4.3 Elektrokoagülasyonda birim atıksu başına maliyet.....	59
Şekil 4.4 Elektrokoagülasyonda birim giderilen KOİ başına enerji tüketim değerleri	59
Şekil 4.5 Yapılan ön arıtmalar sonrasında KOİ ve TOK değerleri	61
Şekil 4.6 Yapılan ön arıtmalar sonrasında AKM ve UAKM değerleri	61
Şekil 4.7 Fenton prosesi optimizasyon çalışma sonuçları	64
Şekil 4.8 Milas 1 numunesinde nanofiltrasyon akı neticeleri.....	68
Şekil 4.9 Milas 1 numunesi nanofiltrasyon sonrası KOİ değerleri.....	69
Şekil 4.10 Milas 1 numunesi nanofiltrasyon sonrası iletkenlik değerleri.....	70
Şekil 4.11 Ayvalık numunesinde nanofiltrasyon akı neticeleri.....	71
Şekil 4.12 Ayvalık numunesi nanofiltrasyon sonrası KOİ değerleri.....	72
Şekil 4.13 Ayvalık numunesi nanofiltrasyon sonrası iletkenlik değerleri.....	73
Şekil 4.14 Milas 1 numunesinde ters ozmoz akı neticeleri	74
Şekil 4.15 Milas 1 numunesi ters ozmoz sonrası KOİ değerleri	75
Şekil 4.16 Milas 1 numunesi ters ozmoz sonrası iletkenlik değerleri	76
Şekil 4.17 Ayvalık numunesinde ters ozmoz akı neticeleri	77
Şekil 4.18 Ayvalık numunesi ters ozmoz sonrası KOİ değerleri	78
Şekil 4.19 Ayvalık numunesi ters ozmoz sonrası iletkenlik değerleri	79
Şekil 4.20 Milas 2 numunesinde santrifüj+ters ozmoz akı neticeleri.....	80
Şekil 4.21 Milas 2 numunesi santrifüj+ters ozmoz sonrası KOİ değerleri.....	81
Şekil 4.22 Milas 2 numunesi santrifüj+ters ozmoz sonrası iletkenlik değerleri.....	82

Şekil 4.23 Milas 2 numunesinde santrifüj+ultrafiltrasyon+ters ozmoz akı neticeleri.....	83
Şekil 4.24 Milas 2 numunesi santrifüj+ultrafiltrasyon+ters ozmoz sonrası KOİ değerleri	84
Şekil 4.25 Milas 2 numunesi santrifüj+ultrafiltrasyon+ters ozmoz sonrası iletkenlik.....	85

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Zeytinin kimyasal bileşimi	3
Çizelge 2.2 Üretim prosesi tipine göre karasuyu karakteristiği.....	8
Çizelge 2.3 Farklı çalışmalarda kullanılan zeytin kara sularının karakteristikleri	9
Çizelge 2.4 Literatürde yapılan çalışma sonuçlarının özeti.....	26
Çizelge 2.5 Çeşitli koagülantların özellikleri	30
Çizelge 2.6 Membran proseslerinin genel karakteristikleri.....	38
Çizelge 2.7 Membran prosesler ile giderilebilen maddeler	39
Çizelge 3.1 Milas 1 ve Milas 2 numuneleri analiz sonuçları	44
Çizelge 3.2 Ayvalık numunesi analiz sonuçları	45
Çizelge 3.3 Kullanılan ultrafiltrasyon membranlarının özellikleri.....	52
Çizelge 3.4 Kullanılan nanofiltrasyon membranlarının özellikleri	52
Çizelge 3.5 Kullanılan ters ozmoz membranlarının özellikleri.....	53
Çizelge 4.1 Santrifüj işleminde uygulanan sürelerin etkisi	54
Çizelge 4.2 Santrifüj işlemi neticeleri	55
Çizelge 4.3 Çöktürme işlemi neticeleri	56
Çizelge 4.4 Kireçle çöktürmede pH'ın etkisi	56
Çizelge 4.5 Kireçle çöktürme işlemi neticeleri	57
Çizelge 4.6 Milas 2 numunesi ön arıtma işlemleri neticeleri	62
Çizelge 4.7 Ön arıtma işlemlerinin yıllık ve birim maliyetleri.....	62
Çizelge 4.8 Elektrooksidasyon işlemi neticeleri	65
Çizelge 4.9 Milas 1 numunesinde ultrafiltrasyon sonuçları	66
Çizelge 4.10 Ayvalık numunesinde ultrafiltrasyon sonuçları	67
Çizelge 4.11 Milas 2 numunesinde ultrafiltrasyon sonuçları	67
Çizelge 4.12 Milas 1 numunesinde elde edilen B_s değerleri	86
Çizelge 4.13 Ayvalık numunesinde elde edilen B_s değerleri	87
Çizelge 4.14 Milas 2 numunesinde elde edilen B_s değerleri	88

ÖNSÖZ

Öncelikle bu tezin hazırlanmasında, tüm aşamalardaki değerli yardımlarından dolayı tez danışmanım, saygıdeğer hocam Doç. Dr. Eyüp Debik'e, çalışma boyunca değerli katkılarını esirgemeyen Prof. Dr. Ferruh Ertürk ve Doç. Dr. Süleyman Övez'e, membran temini konusundaki yardımları sebebiyle Prof. Dr. Mehmet Kitiş ve Prof. Dr. İsmail Koyuncu'ya, bu tezi yapabilmem için gerekli altyapıyı oluşturmamı sağlayan tüm hocalarıma, özellikle metin düzeltmeleri konusundaki değerli katkılarından dolayı Araştırma Görevlisi arkadaşlarım; Selami Demir, Neslihan Manav Demir, Kamil Bahaüddin Varınca, Fatih İlhan, Harun Akif Kabuk ve Sadullah Levent Kuzu'ya, deneysel çalışmalar esnasındaki büyük katkıları sebebiyle Çevre Mühendisi arkadaşlarım, Asuman Yıldırım ve Çiğdem Balçık'a, karasu temini konusundaki yardımları sebebiyle TARİŞ Milas Zeytin ve Zeytinyağı Tarım Satış Kooperatifi ile Özgün Zeytin Zeytinyağı A.Ş.'ye, bugünlere gelmemin başlıca sebebi olan sevgili aileme, tez çalışması boyunca gösterdiği sabrı ve desteği sebebiyle kıymetli eşime bu tez çalışmasına olan katkılarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Tamer COŞKUN

ÖZET

Ülkemizde ve diğer Akdeniz ülkelerinde zeytinyağı üretimi sonrasında oluşan zeytin karasuyu, yüksek fenol, yağ-gres ve organik madde içeriğine sahip olması sebebiyle çevrede tahribat yapmakta olup alıcı ortama verilmeden önce mutlaka arıtılması gerekli bir atıksu türüdür. Bu atıksuyun arıtımı için henüz ülkemizde hayata geçmiş yaygın bir arıtma alternatifi mevcut değildir. Bu çalışmada zeytin karasularının, çeşitli fizikokimyasal ve membran prosesler ile ön ve nihai arıtımı araştırılmıştır. Ön arıtma amacıyla uygulanan prosesler; asitle parçalama, çöktürme, kireçle çöktürme, santrifüj ve elektrokoagülasyon prosesleridir. Nihai arıtma alternatifi olarak ise; fenton, elektrooksidasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz prosesleri uygulanmıştır. Çalışma sonunda, ön arıtma alternatifi olarak öne çıkan iki yöntem santrifüj ve elektrokoagülasyon prosesleridir. Bu iki yöntemden santrifüj prosesinin elektrokoagülasyon prosesine göre daha düşük kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim verimi (sırasıyla %30,1 ve %53,7) elde etmekle birlikte elektrokoagülasyon prosesine göre çok daha ucuz olan işletme maliyeti (sırasıyla 0,47 TL/m³ ve 18,17 TL/m³) sebebiyle optimum ön arıtma prosesi olduğu sonucuna varılmıştır. Uygulanan nihai arıtma proseslerinde elde edilen en yüksek KOİ giderim verimleri; elektrooksidasyon prosesi ile %6,3; fenton prosesi ile %60,8; nanofiltrasyon prosesleri ile %91,3 ve ters ozmoz membranları ile %96,3'dür. En iyi sonuçlar ters ozmoz membranları ile elde edilmiş olup kullanılan tüm ters ozmoz membranları (BW30, XLE, AK ve AG) zeytin karasularında KOİ konsantrasyonunu, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde sonu tam arıtma ile biten kanala deşarj limiti olan 4.000 mg/L değerinin altına indirmeyi başarmıştır. Sonuç olarak, zeytin karasularının santrifüj ile ön arıtımından sonra ters ozmoz membranları ile arıtılarak sonu tam arıtma ile biten kanal sistemlerine deşarj edilebileceği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: membran; santrifüj; ters ozmoz; zeytin karasuyu

ABSTRACT

Olive mill wastewaters, which are generated as a waste of olive oil production processes, must be treated before discharge to the receiving bodies due to its high phenolic, oil&grease and organic content. There is not a widely accepted and applied treatment alternative for this type of wastewaters in our country, yet. This study, therefore, focuses on the investigation of primary and final treatment of olive mill wastewaters via several physicochemical and membrane processes. Primary treatment alternatives include acid cracking, precipitation, lime precipitation, centrifuging and electrocoagulation processes while fenton, electrooxidation and nanofiltration and reverse osmosis processes were applied as final treatment alternatives. The results of the study suggested that two of primary treatment alternatives, centrifuging and electrocoagulation processes, proved themselves as useful tools for the primary treatment of this type of wastewaters. Rather than electrocoagulation process, centrifuging was pointed out as the optimum alternative for the primary treatment purposes due to its lower operational cost (0.47 TL/m³ for centrifuging and 18.17 TL/m³ for electrocoagulation) although chemical oxygen demand (COD) removal efficiencies were lower for centrifuging process (30.1% for centrifuging and 53.7% for electrocoagulation). Among the final treatment alternatives, the highest COD removal efficiencies were obtained as 6.3% with electrooxidation, 60.8% with fenton, 91.3% with nanofiltration and 96.3% with reverse osmosis process. The best results were obtained with reverse osmosis membranes during the experimental study. All of the reverse osmosis membranes (BW30, XLE, AK, and AG) were successful in treating the wastewater to meet the legal discharge standard set by Water Pollution Control legislation which bids the discharge limit up to 4,000 mg/L for sewers that end up with a final treatment plant. In conclusion, the results of this study reveals the fact that olive mill wastewaters can be treated by centrifuging followed by reverse osmosis prior to discharge to a sewer system that ends up with a final treatment plant.

Keywords: centrifuging; membrane; olive mill wastewater; reverse osmosis

1 GİRİŞ

Zeytin ağacı, kökü mitolojiye dayanan, çok eski dönemlerden beri ekilen ve dalı barışın sembolü olarak kabul görmüş bir ağaç türüdür. Meyvesi olan zeytin ve ondan çıkarılan zeytinyağı tüm dünyada tüketilen çok önemli gıda maddelerindedir. Zeytin, özellikle Akdeniz'e kıyısı olan ülkelerde önemli bir geçim kaynağıdır. Dünyada 1 yılda yaklaşık olarak zeytinyağı üretimi 1990/1991 sezonunda 1,45 milyon ton iken, bu değer 2009/2010 sezonunda 2,88 milyon tona ulaşmıştır [1]. Türkiye, zeytincilik ve zeytinyağı üretiminde önemli bir ülke konumundadır. Türkiye, yaklaşık olarak 800.000 hektarlık zeytinlik alan ve 95 milyon zeytin ağacı ile dünyada sofralık zeytin üretiminde ikinci, yağlık zeytin ve zeytinyağı üretiminde ise dördüncü ülke konumundadır (DEÜ, 2003). Türkiye'de 1 yılda yaklaşık olarak zeytinyağı üretimi 1990/1991 sezonunda 80 bin ton iken, 2009/2010 sezonunda bu değer 147 bin tona ulaşmıştır [1].

Zeytinyağı endüstrisinde kesikli ve sürekli olmak üzere 2 yöntem kullanılmaktadır. Her iki yöntem neticesinde de pirina ve karasu oluşmaktadır. Sürekli üretim yapan tesislerde ve kesikli üretim yapan tesislerde oluşan karasuyu miktarı ve bileşimi değişiklik gösterir. Akdeniz'e kıyısı olan ülkelerde yıllık zeytin karasuyu üretimi 3×10^7 m³'ün üzerindedir (Yeşilada, 1999).

Zeytin karasuyu çok yüksek organik madde içeriğine sahiptir. Ayrıca fenol, yağ asitleri ve askıda katı madde (AKM) içeriğinin yüksekliği de karasuyu arıtılması oldukça zor bir atıksu haline getirmektedir. Karasuyun özellikleri üretim prosesine göre de değişiklik göstermektedir. Yapılan çalışmalarda zeytin karasuyunun biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) seviyelerinin 15.000-135.000 mg/L, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) seviyelerinin 37.000-318.000 mg/L, AKM seviyelerinin 6.000-69.000 mg/L, pH değerlerinin ise 4.6-5.8 arasında değiştiği bildirilmektedir (Bettazzi vd. 2006; Crognale vd. 2006; Oktav ve Şengül, 2003; Robles vd. 2000).

Zeytin karasuyu yukarıda sayılan tüm bu özellikleri sebebiyle çevre için olumsuz etkiler göstermektedir. Bunun yanı sıra arıtılması oldukça zor bir atıksu olduğundan zeytinyağı üretim tesislerinin üstesinden gelmekte zorlandıkları bir atıksu türüdür. Tüm bu özellikleri zeytin karasuyunun arıtılması üzerinde son yıllarda pek çok araştırma yapılmasına sebep olmuştur. Yapılan çalışmalarda, genel olarak zeytin karasuyunun fiziksel, fizikokimyasal ve biyolojik yöntemlerle arıtılması ile tekrar kullanılabilir ürünler elde edilmesi araştırılmıştır.

Bu çalışmanın amacı, zeytin karasularının arıtımı için çeşitli ön ve nihai arıtma proseslerinin deneyerek en uygun arıtma yöntemlerinin belirlenmesidir. Çalışma kapsamında; ön arıtma alternatifleri olarak çöktürme, kireçle çöktürme, elektrokoagülasyon, santrifüj ve asitle parçalama prosesleri, nihai arıtma alternatifleri olarak ise fenton oksidasyonu, elektrooksidasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz prosesleri incelenmiştir. Çalışma süresince öncelikle bu prosesler için en uygun işletme şartları belirlenmiş olup, ardından arıtma alternatiflerinin performansları belirlenerek zeytin karasularının arıtımı için kullanılacak yöntemler ortaya konmuştur.

2 ZEYTİN KARASULARI

2.1 Zeytin ve Zeytinyağı

Zeytin (*Olea europaea*), zeytingiller (Oleaceae) familyasından, meyvesi yenen, sıcak iklimi seven, Akdeniz ve Marmara iklimine özgü, en kötü toprak koşullarında bile tabii olarak yetişebilen, doğanın ilk ağacı olarak tanımlanır. Zeytin ağacının etli ve yağlı olan meyvesi, önce yeşil olgunlaştıkça parlak siyah bir renk alır. Bu meyvenin etli kısmından ve çekirdeğinden elde edilen yağ zeytinyağı olarak adlandırılır ve diğer bitkisel yağlara göre önemli üstünlüklere sahiptir. Zeytin meyvesinin kimyasal bileşimi Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Zeytinin kimyasal bileşimi [2]

Bileşimi	Miktarı
Su	%51,9
Toplam katı madde (TKM)	%48,1
Toplam Şeker	%2
Yağ	%25,4
Protein	%1.5
Na (mg/100g)	3,2
K (mg/100g)	457,2
Ca (mg/100g)	33,2
Mg (mg/100g)	12,5
Mn (mg/100g)	0,13
Fe (mg/100g)	1,73
Zn (mg/100g)	0,71
Cu (mg/100g)	0,01
P (mg/100g)	51,1
Karoten(mg/100g)	0,15 - 0,2
Vitamin C (mg/100g)	12,9 –19,1
Thiamin(mikrogram/100 gr)	0,54-1,10

Çizelge 2.1’de de görüleceği üzere zeytinin özellikle yağ içeriği oldukça yüksektir. Zeytinyağı, hiçbir kimyasal işlem görmeden direk olarak zeytinin sıkılması ve hafifliği ile

diğer bileşenlerden (karasu ve pirina) ayrılması ile ortaya çıkarılır. Son verilere göre yıllık zeytinyağı üretimi; dünyada 2,88 milyon ton iken ülkemizde 147 bin ton civarındadır [1].

2.1.1 Dünyada Zeytin ve Zeytinyağı Sektörü

2009/2010 sezonunda dünyada üretilen sofralık zeytin miktarı yaklaşık olarak 1.982.500 tondur. Bu üretimde en büyük pay Akdeniz ülkelerindedir. En büyük üretim değeri 678.000 ton ile Avrupa Birliği ülkelerine aittir. Bu ülkeleri, 390.000 ton ile Türkiye, 300.000 ton ile Mısır, 135.000 ton ile Suriye, 100.000 ton ile Fas ve 90.000 ton ile Cezayir izlemektedir. Avrupa birliği içerisinde en büyük üretim değerleri ise; 475.000 ton ile İspanya, 115.000 ton ile Yunanistan ve 67.000 ton ile İtalya'ya aittir [1].

Sofralık zeytin üretimine paralel olarak zeytinyağı üretiminde de Akdeniz ülkeleri başı çekmektedir. En büyük üretim ise yine Avrupa Birliği ülkelerindedir. Birlik ülkelerinde 2009/2010 dönemi verilerine göre yıllık üretim 2,15 milyon ton iken bu değeri; 150.000 ton ile Suriye, 147.000 ton ile Türkiye, 140.000 ton ile Tunus ve 95.000 ton ile Fas izlemektedir. Diğer ülkelerin zeytinyağı üretimleri ise oldukça düşük değerler almaktadır. Avrupa Birliği içerisinde en büyük üretim değerleri ise; 1.200.000 ton ile İspanya, 540.000 ton ile İtalya ve 348.000 ton ile Yunanistan'a aittir [1].

2.1.2 Türkiye'de Zeytin ve Zeytinyağı Sektörü

Zeytincilik Araştırma Enstitüsü verilerine göre; Türkiye'de işlenen tarım alanlarının %2,2'si zeytinliktir ve bu alan toplamı 595.000 ha'dır. Aydın, İzmir, Muğla, Balıkesir, Bursa, Manisa, Çanakkale, Tekirdağ, Hatay illeri başta olmak üzere toplam 36 ilde zeytin üretimi yapılmaktadır. Üretimde başı çeken iller; Aydın (%24), Balıkesir (%17) ve İzmir(%14) Türkiye'deki toplam üretimin yarısından fazlasını teşkil etmektedir. Türkiye'de üretilen zeytinin %70,6'sı yağlık %29,4'ü ise sofralık amacıyla kullanılmaktadır (Şekil 2.1). Türkiye'de çeşitli ölçeklerde 850 civarında zeytinyağı fabrikası bulunmakta olup yaklaşık 500.000 aile geçimini zeytincilikten sağlamaktadır. Ağaç sayısı 98 milyon adet olup bu sayı giderek artmaktadır [3].

Türkiye sofralık zeytin üretiminde dünyada ikinci, zeytinyağı üretiminde ise dünyada dördüncü ülke konumundadır. 2009/2010 dönemi verilerine göre Türkiye'de yıllık sofralık zeytin ve zeytinyağı üretim değerleri sırasıyla; 390.000 ve 147.000 tondur [1].

Türkiye’de zeytin ağacı yetiştiriciliği köklü bir geçmişe sahiptir. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre Türkiye’deki zeytin bahçelerinin %40,9’u 50 yaşın üzerindedir. Yine TÜİK verilerine göre; zeytin bahçelerinin %35,9’u 20 ile 49, %6,1’i 15 ile 19, %5,4’ü 10 ile 14, %4,7’si 5 ile 9 ve %7’si 5 yaşın altındadır (TÜİK, 2006).



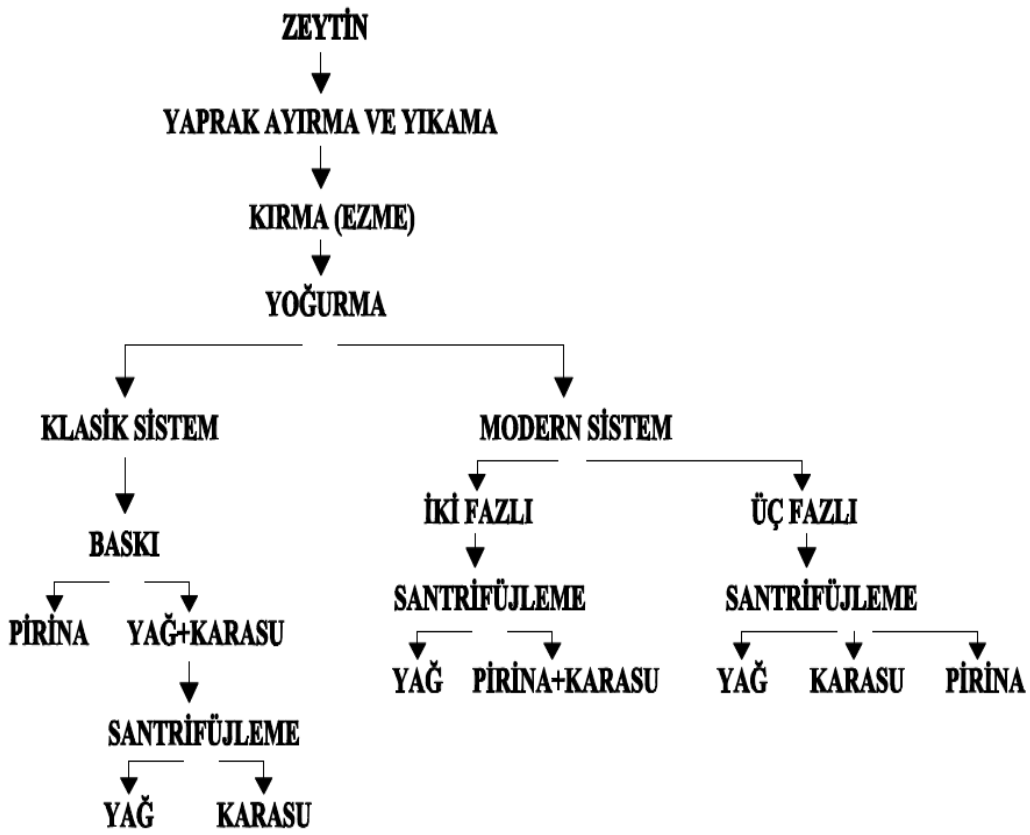
Şekil 2.1. Türkiye sofralık ve yağlık zeytin üretim yüzdeleri [2]

Türkiye için zeytin üretiminde en büyük sorunlardan biri periyodisite yani üretimin bir yıl az, bir yıl çok olmasıdır. Bu durum zeytin ağacının doğasından kaynaklanmaktadır. Ancak periyodisitenin etkisi, zeytinciliği gelişmiş ülkelerin çoğunda, gereken bakım işlemlerinin yapılmasıyla çok düşük düzeylere indirilmiştir. Ayrıca ülkemizdeki ağaç verimleri de zeytincilik açısından gelişmiş ülkelere göre düşük kalmaktadır. Türkiye’de ağaç başına üretim 9-10 kg iken, bu değer İspanya’da 25 kg, İtalya’da 30 kg civarındadır (İTO, 2006).

2004/05 sezonu verilerine göre dünyada zeytin ihracatı 449.000 tondur. Sofralık zeytin ihracatında en büyük payı %42 ile İspanya almakta, onu %12 ile Türkiye ve Fas, %11 ile Arjantin, %7 ile Suriye ve Yunanistan, %3 ile Peru, %1 ile Mısır ve %5 ile diğer ülkeler izlemektedir. İspanya ürettiği sofralık zeytinin yaklaşık %40’ını, Yunanistan %35’ini, Fas ise %75’ini ihraç edebilirken, Türkiye’de bu oran 2003 rakamlarına göre %15 gibi düşük bir değerdedir (İTO, 2006).

2.2 Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Zeytinyağı üretim prosesleri prosesin işletme şekline göre ikiye ayrılmaktadır. Bunlardan ilki konvansiyonel olarak bilinen kesikli pres sistemi, diğeri ise modern sistem olarak adlandırılan sürekli (kontinü) sistemlerdir. Ayrıca zeytinyağı üretim prosesleri çıkan ürünlerin çeşitliliğine göre de ikiye ayrılırlar. Proses sonucunda zeytinyağı, karasu ve pirina üretilen sistemler 3 fazlı üretim prosesleri, proses sonrasında zeytinyağı ve pirina karasu karışımı elde edilen proseslere de iki fazlı üretim prosesleri denmektedir. Tüm bu ayrımlara göre zeytinyağı üretim proses tipleri Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Zeytinyağı üretim prosesleri akım şeması [3]

Geleneksel kesikli tip proseslerde zeytin ön işlemler ile kıvamlandırılıp bir süre pres işlemine tabi tutulmaktadır. Bu sürede posa kısmından sızan yağ ve karasu katı fazdan ayrılmaktadır. Oluşan sıvı fazdaki karasu ve yağ santrifüj proseslerine verilerek karasu ve yağın birbirinden ayrılması sağlanmaktadır. Bu tip prosesler artan üretim kapasitelerine cevap veremediklerinden yerlerini sürekli üretim proseslerine devretmektedir. Buna karşın bu proseslerin sürekli üretim proseslerine göre bazı avantajları mevcuttur. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

- Sistemin yatırım maliyeti düşüktür.
- Daha az su kullanıldığından ötürü daha az miktarda karasu oluşmaktadır. Ancak oluşan karasuyun karakteri daha kuvvetlidir.
- Enerji ihtiyacı düşüktür.
- Sistem basit ve dayanıklıdır.

Sürekli üretim prosesleri ise santrifüj prosesine dayanmaktadır. Bu proseste sürekli olarak bir hammadde girdisi ve sürekli olarak bir zeytinyağı üretimi söz konusudur. Bu proseste zeytin kırıldıktan ve ezildikten sonra faz ayırımının olabilmesi için oluşan hamura yüksek miktarda su verilmektedir. Oluşan bu karışım santrifüj dekantörler yardımıyla çeşitli fazlara ayrılmaktadır. Eğer proses olarak iki fazlı üretim prosesi seçilmiş ise santrifüj dekantör sonrasında zeytinyağı ve karasu pirina karışımı ayrı ayrı 2 faz olarak elde edilirken, üç fazlı üretim prosesi seçildiyse zeytinyağı, karasu ve pirina ayrı ayrı 3 faz olarak alınmaktadır. Ayrıca elde edilen zeytinyağı fazı bir dekantöre daha verilerek karasuyun tamamen ayrılması sağlanmaktadır.

2.3 Karasuyun Karakteristik Özellikleri

Zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan karasuyun miktarı ve özellikleri, üretim teknolojisine, zeytin çeşidine, zeytin ağaçlarının yetiştiği toprak ve iklim özelliklerine göre değişmektedir. Karasu genel olarak koyu kahve-siyah renkli, çok yüksek organik madde muhtevasına, polifenol ve katı madde içeriğine sahip asidik karakterli bir atıksudur. Sıvı atığa koyu renk veren polifenollerin ve taninlerin bulunması da karasuyun fitotoksik ve antimikrobiyal etki göstermesine neden olmaktadır (Kaplan, 2007).

Karasu karakteri özellikle zeytinyağı üretim prosesinin kesikli ya da sürekli olmasına göre değişiklik göstermektedir. Bol su kullanılan sürekli üretim prosesinde kesikli proses tipine göre daha düşük karakterde daha fazla miktarda karasu üretilmektedir. Tam tersine geleneksel kesikli pres tipi yöntemlerde az su kullanıldığından daha az miktarda daha yüksek karakterli karasu açığa çıkmaktadır. Üretim tipine göre karasu karakteri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Üretim tipinin yanı sıra zeytindeki çeşitlilik, zeytinyağı üretim tesisindeki ekipman özellikleri de zeytin karasuyunun karakterini önemli ölçüde değiştirmektedir. Dolayısıyla farklı yerlerden alınan karasu numuneleri ve hatta aynı tesiste farklı zamanlarda alınan karasu numuneleri arasında önemli farklar oluşmaktadır. Bu sebeple literatürde yapılan çalışmalarda

kullanılan karasu numuneleri arasında da büyük farklılıklar mevcuttur. Daha önce yapılan bazı çalışmalarda kullanılan zeytin karasularının karakteristikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Üretim prosesi tipine göre karasuyu karakteristiği (Şengül, 1991)

Parametre	Birimi	Kesikli proses	Sürekli proses
pH	%	4,5-5,0	4,7-5,2
TKM	%	12,0	3,0
Uçucu katı madde (UKM)	%	10,5	2,6
AKM	%	0,1	0,9
KOİ	g/L	120-130	40,0
BOİ	g/L	90-100	33,0
Şeker	%	2-8	1,0
Toplam azot (TN)	%	0,5-2,0	0,28
Organik asitler	%	0,5-1,0	-
Polialkoller	%	1,0-1,5	1,0
Pektin, tanin vb.	%	1,0	0,37
Polifenoller	%	1,0-2,4	0,5
Yağ ve gres	%	0,03-10,0	0,5-2,3

2.4 Zeytin Karasularının Arıtılması

Zeytin karasuları yukarıda sayılan tüm olumsuz özellikleri bakımından alıcı ortamlara deşarjından önce mutlaka arıtılması gerekli bir atıksu türüdür. Buna rağmen gerek Türkiye’de gerekse dünyada zeytin karasularının arıtımı için yaygın olarak kullanılan bir yöntem henüz mevcut değildir. Zeytin karasularının bir atık olarak değil içinde değerli gıda maddelerini barındıran ve geri kazanılması gereken bir hammadde olarak değerlendirilmesi gerektiği ile ilgili çeşitli çalışmalar da mevcuttur. Bazı arıtma ya da geri kazanım yöntemlerinin zeytin karasuyu probleminin çözümünde uygun bir alternatif olduğu şeklindeki çalışmalar bulunsa da pratikte pek çok zeytinyağı üreticisi henüz karasu probleminden kurtulamamıştır. Ülkemizdeki zeytinyağı üreticilerinin çoğu karasularını depolayarak buharlaştırmak dışında bir çözüm bulamamışlardır (Şekil 2.3). Ancak doğal yoldan buharlaşma uzun zaman almakta ayrıca çevreye çok keskin ve rahatsız edici bir koku yayılmaktadır. Ayrıca bu tarz bir depolama sinek problemine de sebep olmaktadır.

Çözümüne yönelik atılan adımlardan ilki 3 fazlı üretim prosesini 2 fazlı üretim prosesine çevirmek olmuştur. Bu düzenleme zeytinyağı üretim işletmelerindeki ufak değişikliklerle mümkün olmaktadır. Bu sayede karasu ve pirina karışık halde elde edilmektedir ve yakıt olarak kullanılabilir. Zeytin ve zeytinyağı üretiminde en büyük üretici konumunda olan İspanya çözümü büyük ölçüde bu yöntem ile sağlama yoluna gitmiştir.

Çizelge 2.3 Farklı çalışmalarda kullanılan zeytin kara sularının karakteristikleri

Kaynak	KOİ (g/L)	BOİ (g/L)	İletkenlik (mS/cm)	pH	TKM (g/L)	AKM (g/L)	Yağ-gres (g/L)
Andreozzi vd. (2008)	134,1	-	-	-	-	-	-
Asses vd. (2009)	95,0	-	-	5,1	84,2	14,5	-
Chatzisyneon vd. (2009a)	47,0	-	17,0	4,6	50,3	-	-
Drouiche vd. (2004)	30,0	-	11,0	4,5	-	28,5	0,95
El Abbasi vd. (2009)	156,0	-	24,0	5,3	90,0	-	6,5
El Hassani vd. (2009)	120,0	67,5	14,9	4,7	-	-	26,0
Erkonak vd. (2008)	61,0	-	-	4,5	-	22,2	-
Eroğlu vd. (2009)	52,1	-	-	-	-	-	-
Fezzani vd. (2008)	60,0	-	-	5,0	57,0	24,0	-
Hodaifa vd. (2009)	151,4	42,0	7,9	5,4	66,0	-	15,4
Iamarino vd. (2009)	186,6	-	11,6	4,9	-	-	-
Jail vd. (2010)	180,0	81,3	-	4,4	120,0	83,7	-
Jarboui vd. (2008)	110,0	24,0	11,5	4,9	53,5	11,6	4,0
Jarboui vd. (2010)	85,0	24,0	12,4	4,9	-	7,0	-
Oktav ve Şengül (2003)	92,0	-	-	4,5	-	10,5	3,2

Üç fazlı üretim proseslerinde ortaya çıkan karasu ve pirina bekletildiğinde kısa süreler içerisinde fermantasyona uğramakta ve böylece alkol ürünleri oluşmaktadır. Bu şekilde fermantasyona uğramış pirina sadece yakıt olarak kullanılabilirle birlikte, pirinin yağı hemen alındığında, bu yağ özellikle kozmetik ve sabun endüstrisi tarafından kullanılmakta, geriye kalan posa ise yakıt olarak kullanılabilir. Bu özellikleri sebebiyle pirina ticari bir üründür. Hatta Türkiye'deki zeytinyağı üretim tesislerinin pirinadan elde ettikleri gelir, üretilen zeytinyağından elde ettikleri gelire yakındır. Bu sebeple Türkiye'deki işletmelerin 3

fazlı üretim proseslerini 2 fazlı üretim prosesine çevirerek pirinadan elde ettikleri gelirden mahrum olmalarını istemek makul görünmemektedir.



Şekil 2.3 Zeytin karasularının havuzlarda depolanarak buharlaştırılması

2.4.1 Literatürde Zeytin Karasularının Arıtılması ile İlgili Çalışmalar

Daha önce belirtilen olumsuz özellikleri sebebiyle literatürde zeytin karasularının arıtılması ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Zeytin karasularının arıtılması ile ilgili pek çok yöntem ortaya konmuştur. Bunların bazıları ön arıtım hükmünde olup bazıları nihai arıtım özellikleri taşımaktadır. Ancak bazı çalışmalarda ön arıtım olarak zikredilen bir kısım proseslerden, başka bazı çalışmalarda nihai arıtım prosesi olarak bahsedilmesi de karşılaşılan bir durumdur.

Literatürde, zeytin karasularının arıtımında genel olarak; asitle parçalama prosesi (Azbar vd. 2008; Gömeç vd. 2007; Kiril Mert vd. 2010), kimyasal koagülasyon (Lucas ve Peres, 2009a; Pekin vd. 2010; Rizzo vd. 2008), elektrokoagülasyon prosesi (Adhoum ve Monser, 2004; Arslan Alaton vd. 2009; Khoufi vd. 2008), elektrooksidasyon prosesi (Canizares vd. 2007; Chatzisyneon vd. 2009b; Gotsi vd. 2005; Papastefanakis vd. 2010), fenton prosesi (Ahmadi vd. 2005; Doğruel vd. 2009; Kallel vd. 2009a; Lucas ve Peres, 2009a), diğer ileri oksidasyon

prosesleri (Beltran-De Heredia ve Garcia, 2005; Chkoundali vd. 2008; Gomes vd. 2007; Martin vd. 2009), biyolojik prosesler (Abid vd. 2006; Aggelis vd. 2003; Blanquez vd. 2002; Marques, 2001), membran prosesleri (Galanakis vd. 2010; Paraskeva vd. 2007a; Stamatelatos vd. 2009; Stoller ve Chianese, 2006) tercih edilmiştir. Bu kısımda ilk olarak literatürde zeytin karasularının arıtımı ile ilgili yapılan çalışmalara yer verilecek ardından ise bu çalışmada zeytin karasularının arıtımı için tercih edilen prosesler kısaca izah edilecektir.

2.4.1.1 Zeytin Karasularının Fizikokimyasal Proseslerle Arıtıldığı Çalışmalar

Literatürde zeytin karasularının arıtımı için, kireçle arıtım, elektrokoagülasyon, ozonlama, koagülasyon-flokülasyon, distilasyon, fenton oksidasyonu, elektrooksidasyon, ıslak hava oksidasyonu, fotokatalitik oksidasyon vb. fizikokimyasal yöntemler uygulanmıştır. Bu bölümde literatürde zeytin karasularının fizikokimyasal yöntemlerle arıtımının incelendiği çalışmalar izah edilecektir.

Gömeç vd. (2007), yaptıkları çalışmada zeytin karasularının ön arıtımı ve son arıtımı için çeşitli yöntemleri denemişlerdir. Çalışmada kullanılan karasuyun KOİ konsantrasyonu 17.400 mg/L, çözülmüş KOİ konsantrasyonu 2.800 mg/L ve AKM konsantrasyonu 5.730 mg/L'dir. Ön arıtma olarak; asitle parçalama, asitle parçalamaya ilaveten anyonik polielektrolit, asitle parçalamaya ilaveten katyonik polielektrolit, kireç ve kirece ilaveten anyonik polielektrolit kullanılmıştır. Yapılan ön arıtma denemeleri neticesinde, KOİ ve çözülmüş KOİ konsantrasyonlarının sırasıyla, yalnızca asitle parçalamayla 4.785 mg/L ve 2.775 mg/L'ye, asitle parçalamaya ilaveten anyonik polielektrolit kullanımıyla 3.275 mg/L ve 3.025 mg/L'ye, asitle parçalamaya ilaveten katyonik polielektrolit kullanımıyla 4.550 mg/L ve 4.275mg/L'ye, kireçle 7.600 mg/L ve 3.383 mg/L'ye ve kirece ilaveten anyonik polielektrolit kullanımıyla 10.120 mg/L ve 3.145 mg/L'ye indiği bulunmuştur. Aynı zamanda karasuyun AKM konsantrasyonunun yalnızca asitle parçalamayla 173 mg/L'ye, asitle parçalamaya ilaveten anyonik polielektrolit kullanımıyla 230 mg/L'ye, asitle parçalamaya ilaveten katyonik polielektrolit kullanımıyla 115 mg/L'ye, kireçle 1.495 mg/L'ye ve kirece ilaveten anyonik polielektrolit kullanımıyla 6.115 mg/L'ye indiği bulunmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında ileri bir arıtma olarak fenton oksidasyonu denenmiştir. Bunun için asitle parçalama ve 10 ppm katyonik polielektrolit kullanılan prosesin çıkış suyu kullanılmıştır. İkinci aşamada sırasıyla optimum hidrojen peroksit dozajı ve optimum Fe^{+2} dozajı belirlenmiştir. Bulunan optimum değerler olan 2.000 mg/L hidrojen peroksit ve 2.000 mg/L Fe^{+2} dozajları kullanılarak çeşitli pH'larda çalışılarak optimum pH dozajı da belirlenmiştir. Buna göre optimum pH değeri 3

olarak tespit edilmiştir. Bulunan bu optimum değerlerde KOİ giderim verimi; fenton prosesi için %56 olarak, asitle parçalama ve katyonik polielektrolit kullanımının ardından fenton oksidasyonu sistemi bir bütün olarak düşünüldüğünde ise %89 olarak bulunmuştur.

Bir diğer çalışmada Aktaş vd. (2001), kesikli ve sürekli zeytin prosesinden çıkan karasuların çeşitli dozlarda kireçle pH'larını yükselttikten sonra elde edilen filtratta çeşitli parametrelerin giderim verimlerini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan kesikli ve sürekli proseslerden çıkan karasuların sırasıyla, KOİ konsantrasyonları yaklaşık 65.400 mg/L ve 103.400 mg/L, TKM konsantrasyonları yaklaşık 44.400 mg/L ve 78.200 mg/L, UKM konsantrasyonları yaklaşık 33.600 mg/L ve 62.100 mg/L ve polifenol konsantrasyonları yaklaşık 2.500 mg/L ve 3.800 mg/L arasında ölçülmüştür. Çalışma sonunda kesikli ve sürekli proseslerden çıkan karasuların arıtımı sonunda sırasıyla, KOİ giderim verimleri %41,5 ve %46,2; TKM giderim verimleri %29,3 ve %46,9; UKM giderim verimleri, %41,2 ve %53,2 ve polifenol giderim verimleri %73,5 ve %62,5 olarak bulunmuştur.

Azbar vd. (2008), zeytin karasularının anaerobik arıtımından önce ön arıtma olarak çeşitli koagülantlar kullanarak kimyasal çöktürme prosesini denemişlerdir. Koagülant olarak Al_2SO_4 , $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ kullanılmıştır. Her bir koagülant için 3 farklı dozaj değeri uygulanmış ve optimum dozaj değerleri belirlenmiştir. Kimyasal çöktürme uygulamalarından önce karasu numunesi asitle parçalama işlemine tabi tutulmuştur. Asitle parçalama işlemiyle birlikte KOİ ve fenol konsantrasyonları sırasıyla %15,0 ve %4,3'lük giderim verimleri ile 83,2 g/L ve 3,9 g/L değerlerine inmiştir. Çalışma sonunda en yüksek KOİ giderim verimi 6 g/L Al_2SO_4 dozajıyla %47 olarak, en yüksek fenol giderimi ise 6 g/L $FeSO_4$ dozajıyla %53 olarak elde edilmiştir.

Kiril Mert vd. (2010), asitle parçalama sonrası kimyasal çöktürme ve fenton prosesi ile zeytin karasularının arıtımını ve işletme maliyetlerini incelemişlerdir. Kimyasal çöktürme maksadıyla $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve $Al_2(SO_4)_3$ koagülantları ayrı ayrı kullanılmıştır. Fenton prosesinde demir olarak ise $FeCl_3$ ve $FeSO_4$ çözeltileri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan karasu numunesinin KOİ konsantrasyonu 115 g/L, AKM konsantrasyonu 32 g/L ve fenol konsantrasyonu ise 5,6 g/L'dir. Asitle parçalama işleminde elde edilen KOİ, AKM ve fenol giderim verimleri sırasıyla, %46, %92 ve %37'dir. Oluşan çamur hacmi ise 150 mL/L olarak gerçekleşmiştir. Asitle parçalama işlemi sonrasında $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve $Al_2(SO_4)_3$ koagülantları ile yapılan çöktürme işleminde elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %67, %66 ve %64, fenol giderimleri sırasıyla; %72, %69 ve %63, oluşan çamur hacimleri sırasıyla 450, 450 ve

500 mL/L iken AKM giderim verimleri tüm koagülantlar için %99'un üzerinde çıkmıştır. Asitle parçalama işlemi sonrasında FeCl_3 ve FeSO_4 ile yapılan fenton işleminde elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %93 ve %90, fenol giderimleri ise sırasıyla %95 ve %91 olarak elde edilmiştir. İşletme maliyetleri asitle parçalama işlemi için $1,6 \text{ €/m}^3$ iken asitle parçalamaya ilaveten FeCl_3 ile çöktürme, asitle parçalamaya ilaveten FeCl_3 ile fenton ve asitle parçalamaya ilaveten FeSO_4 ile fenton işlemleri için sırasıyla; 3,57; 4,29 ve $4,81 \text{ €/m}^3$ olarak tespit edilmiştir.

Adhoum ve Monser (2004) tarafından yapılan çalışmada zeytin karasularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımında; elektrot tipinin etkisi, pH'nın etkisi, akım yoğunluğunun etkisi ve sürenin etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan karasuyun KOİ konsantrasyonu $37,8 \text{ g/m}^3$, TKM konsantrasyonu $45,3 \text{ g/m}^3$ ve polifenol konsantrasyonu $2,4 \text{ g/m}^3$ 'dür. Optimizasyon işlemleri KOİ, polifenol ve renk giderimlerine göre kıyaslanmıştır. İlk olarak optimum elektrot seçimi yapılmıştır. Bu işlemde giriş pH değeri 4,96, akım yoğunluğu 30 mA/cm^2 ve elektrokoagülasyon süresi 30 dakika olarak ayarlanırken, demir ve alüminyum elektrotlar birbirleriyle kıyaslanmıştır. Buna göre polifenol indeksi ve KOİ giderimi bakımından iki elektrodun performansı birbirine yakın olmakla birlikte renk giderimi bakımından alüminyum elektrodu demir elektroda göre oldukça iyi bir performans göstermiştir. İkinci olarak başlangıç pH değerinin optimizasyonu alüminyum elektrot ile yapılırken; akım yoğunluğu 30 mA/cm^2 ve elektrokoagülasyon süresi 30 dakika olarak ayarlanmış ve pH 2 ile 10 arasında değiştirilmiştir. Deneme sonunda hem polifenol indeksi, hem KOİ hem de renk giderimi bakımından en iyi verimlerin pH 4 ile 6 arasındayken elde edildiği ve bu değerlerin sırasıyla, %78, %59 ve %92 olduğu tespit edilmiştir. Son olarak akım yoğunluğu değerleri 15, 30, 45, 75 ve 120 mA/cm^2 aralığında değiştirilerek akım yoğunluğunun verimlere etkisi incelenmiştir. Denemeler sonunda akım yoğunluğu arttıkça verimlerin arttığı ancak buna paralel maliyetlerin de arttığı tespit edilmiştir. Bu sebeple hem giderim verimleri hem de maliyet unsuru dikkate alındığında optimum sonucun 75 mA/cm^2 akım yoğunluğu ile elde edildiği sonucuna varılmıştır. Çalışma sonunda bulunan optimum değerler ile çalışıldığında polifenol indeksi, KOİ ve renk giderim değerlerinin sırasıyla; %91,4, %75,8 ve %95 olduğu tespit edilmiştir.

Giannis vd. (2007), zeytin karasularının elektrokimyasal arıtımını incelemiştir. Elektrokimyasal arıtma için anot olarak titanyum, tantal, platin ve iridyum çubukları kullanılmış, elektrolit olarak ise NaCl , Na_2SO_4 ve Na_2SO_4 artı FeCl_3 çözeltileri çeşitli

oranlarla kullanılarak birbirleriyle mukayese edilmiş, ayrıca çeşitli voltajlar da denenmiştir. Çalışmada kullanılan karasu, 45-60 g/L KOİ, 13,9-15,9 g/L çözünmüş organik karbon (ÇOK) ve 1,57-2,57 g/L AKM konsantrasyonlarına sahiptir. Çalışma sonunda ekotoksisite de göz önüne alındığında, faz ayırımı neticesinde elde edilen süpernatantta en iyi sonuçlar, %2 Na₂SO₄ + %1 FeCl₃ elektrolit çözeltisinde ve 24 voltta yapılan çalışmada elde edilmiştir. Bu numunede KOİ giderimi %85,5'e ulaşmıştır. Ayrıca çalışma sonunda voltajın artırılmasının KOİ giderim verimini arttırdığı tespit edilmiştir.

Hanafi vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada zeytinkarasularının elektrokoagülasyon ile arıtımında KOİ, polifenol ve renk giderim verimleri ile arıtma maliyetleri araştırılmıştır. Bunun için kullanılan karasu örneği ham karasu numunesinin 5 kat seyreltilmesi ve filtrelenmesi ile elde edilmiştir. Çalışılan karasu numunesinin KOİ konsantrasyonu 20 g/L, polifenol konsantrasyonu 0,26 g/L ve iletkenlik değeri 3,6 mS/cm'dir. Yapılan çalışmada elektrokoagülasyon süresi, akım yoğunluğu ve eklenen elektrolit çözeltisinin optimum değerleri araştırılmıştır. Buna göre en iyi sonuçların, karasuya 2g/L NaCl çözeltisi eklenen numunede, elektrokoagülasyon süresi olarak 15 dakikada ve akım yoğunluğu olarak 25 mA/cm² değerinde elde edildiği tespit edilmiştir. Bu optimum sürelerde elde edilen KOİ, polifenol ve renk giderim verimleri %70'in üzerinde gerçekleşmiştir. Giderilen KOİ'nin kg'ı başına harcanan enerji değeri 2,63 kWh olarak bulunurken, harcanan alüminyum elektrot miktarı 85 g olarak gerçekleşmiştir. Elektrokoagülasyon işleminin maliyeti ise giderilen KOİ'nin kg'ı başına 0,27 Euro olarak tespit edilmiştir.

İnan vd. (2004) yaptıkları çalışmada zeytin karasularının elektrokoagülasyon ile arıtımında pH'ın, elektrot tipinin, sürenin ve akım yoğunluğunun etkisini incelemişlerdir. Kullanılan karasuyun KOİ konsantrasyonu 48,5 g/L, AKM konsantrasyonu 1,8 g/L ve iletkenlik değeri 11,5 mS/cm'dir. Yapılan çalışma sonunda hem demir hem de alüminyum elektrot için optimum pH değerinin 6 olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte alkali şartlarda demir elektrot öne çıkarken, nötral ve zayıf asidik şartlarda alüminyum elektrot daha verimli bulunmuştur. Ancak genel olarak alüminyum elektrot ile yapılan çalışmalar daha verimli çıkmıştır. Akım yoğunluğunun ve sürenin artırılmasıyla verimin de arttığı görülmekle birlikte 10 dakikalık operasyon süresinin sonunda hem demir hem de alüminyum elektrot ile %96'lık renk giderimine ulaşılmıştır. pH 6,2, reaksiyon süresi 30 dakika ve akım yoğunluğu 20 mA/cm² olduğu durumda KOİ giderim verimi alüminyum elektrot için %52 ve demir elektrot için %42 olarak tespit edilmiştir.

Khoufi vd. (2006), zeytinkarasularının sırasıyla elektrofenton, anaerobik arıtma ve elektrokoagülasyon işlemlerinden geçirilmesi ile arıtılması üzerine çalışmışlardır. Çalışmada kullanılan karasuyun KOİ konsantrasyonu, 112,5 g/L, BOİ konsantrasyonu 19,3 g/L, polifenol konsantrasyonu 11,8 g/L ve KOİ/BOİ oranı 5,84'dür. Elektrofenton ve elektrokoagülasyon işlemleri, optimum değerler tespit edilerek uygulanmıştır. Elektrofenton prosesi için H₂O₂ konsantrasyonu 1 g/L ve akım yoğunluğu 7,5 A/dm² iken, elektrokoagülasyon prosesi için elektroliz süresi 2 saat ve akım yoğunluğu 1,8 A/dm² olarak belirlenmiştir. Elektrofenton işleminde KOİ, BOİ ve fenol giderim verimleri sırasıyla %68,0; %19,5 ve %64,3 olarak elde edilirken KOİ/BOİ oranı 2,26'ya düşmüştür. Biyolojik arıtma sonrasında uygulanan elektrokoagülasyon işleminde ise KOİ giderim verimi %69,9 olarak elde edilmiştir. Tüm arıtma işlemleri sonrasında elde edilen toplam KOİ giderim verimi %97,8 olarak gerçekleşmiştir.

Khoufi vd. (2007), yaptıkları çalışmada zeytin karasularının anaerobik arıtımına bir ön arıtma olarak elektrokoagülasyon ve çöktürme proseslerinin etkisini incelemişlerdir. Çalışma için seçilen karasuyun çözünmüş KOİ konsantrasyonu 36.900 mg/L, AKM konsantrasyonu 4.500 mg/L, bulanıklığı 2.249 NTU ve orto-difenol bileşikleri 2.220 mg/L'dir. Ön arıtma için uygulanan elektrokoagülasyon ünitesinde 20 Amper akım ve 40 Volt gerilim uygulanmıştır. Çöktürme ise 3 gün süreyle basit bir çöktürme kolonunda yapılmış, çıkış numuneleri bu kolonun çeşitli yüksekliklerindeki altı porttan alınarak analiz edilmiştir. Kontrol amaçlı olarak ham karasu da çöktürme kolonunda bekletilmiştir. Yapılan çalışma sonunda elektrokoagülasyon sonrası çöktürme kolonunda bekletilen numuneler ile ham atıksuyun çöktürme kolonunda bekletilmesiyle elde edilen numuneler arasında bariz farklar ortaya çıkmıştır. Elektrokoagülasyon neticesinde, çöktürme kolonunda bekletilen numunelerde diğerlerine nazaran oldukça iyi giderim verimleri elde edilmiştir. Çalışma sonunda elektrokoagülasyon sonrası çöktürme prosesinde elde edilen fenolik bileşikler, bulanıklık ve AKM giderim verimleri sırasıyla, %76,2, %75 ve %71 olarak bulunmuştur. KOİ giderim verimi %43 olarak gerçekleşirken, başlangıçta 0,33 olan BOİ₅/KOİ oranı, yapılan ön arıtma sonunda 0,58'e çıkmıştır.

Tezcan Ün vd. (2006), yaptıkları çalışmada zeytin karasularının elektrokimyasal arıtımında, elektrot malzemesinin, akım yoğunluğunun, oksitleyici malzeme olan hidrojen peroksit miktarının ve yardımcı koagülant ilavesinin etkisini giderim verimlerine ve enerji ihtiyacına göre mukayese etmişlerdir. Elektrot malzemesi olarak demir ve alüminyum çubuklar, akım

yoğunluğu olarak 20-75 mA/cm² akımlar, hidrojen peroksit miktarları olarak %1,2-2,3 ve yardımcı koagülant madde olarak da toz aktif karbon kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan karasuyun KOİ konsantrasyonu 45.000 mg/L'dir. Çalışma sonunda toz aktif karbon ilavesinin ve alüminyum yerine demir elektrot kullanımının KOİ giderim verimini arttırdığı bulunmuştur. En iyi KOİ giderim verimini veren %2,3 H₂O₂ + 0,5g/L toz aktif karbon miktarı, demir elektrot ve 3 saatlik elektroliz süresinde KOİ gideriminin %78 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 0,18-6,75 euro/kg KOİ_{giderilen} arasında değişen enerji ihtiyacı, %78'lik KOİ giderim verimi elde edilen durumda 2,8 euro/kg KOİ_{giderilen} olarak belirlenmiştir.

Belaid vd. (2006) yaptıkları çalışmada, elektrokimyasal yöntemle zeytin karasularında renk ve fenol giderimini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan ham karasu, 42 g/L KOİ, 13 g/L toplam organik karbon (TOK), 13,7 g/L AKM ve 5,6 g/L fenolik bileşik ihtiva etmektedir. Bu karasu 1, 10 ve 50 kat seyreltme yapılarak üç ayrı numune hazırlanmış ve her biri ayrı ayrı arıtma işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmada; 7; 8,4 ve 9,8 amper olmak üzere üç ayrı akım kullanılmıştır. Çalışma sonunda; yüksek akımlarda daha iyi bir giderim olduğu ve %90 renk ile %85 fenolik bileşik madde giderimi olduğu sonuçlarına varılmıştır.

Israilides vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada, zeytin karasuları elektroliz işlemine tabi tutulmuştur. 0,26 A/cm² olarak 1 saat ve 10 saatlik denemeler yapılmış; hem bu iki sürenin birbiriyle mukayesesi gerçekleştirilmiş hem de karasuyun elektroliz ile arıtımının uygun olup olmadığı araştırılmıştır. Elektroliz işleminde anot olarak Ti/Pt çubuk, katot olarak ise 304 paslanmaz çelik kullanılırken elektrolit olarak %4'lük sodyum klorür çözeltisi karasuya ilave edilmiştir. Çalışmada kullanılan karasuyun çözünmüş KOİ konsantrasyonu 178.220 mg/L, çözünmüş BOİ₅ konsantrasyonu 42.550 mg/L ve AKM konsantrasyonu 52.170 mg/L'dir. 1 ve 10 saatlik operasyon sürelerinde sırasıyla, KOİ giderim verimi %41 ve %93; AKM giderim verimi %1 ve %98,7; fenolik maddelerin giderim verimi ise %50 ve %99,4 olarak gerçekleşmiştir. Giderilen KOİ'nin kg'ı başına kullanılan enerji 1 ve 10 saatlik operasyon süreleri için sırasıyla, 1,273 kWh ve 12,3 kWh olarak bulunmuştur. Çalışma neticelerine bakılarak elektroliz yönteminin karasuların arıtımı için uygulanabilir olmadığı ancak karasuların detoksifikasyonu için bir ön arıtma işlemi olarak oksidasyon amaçlı uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

Panizza ve Cerisola (2006) zeytinkarasularının elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle arıtımını inceledikleri çalışmada KOİ ve aromatik bileşiklerin giderimini araştırmışlardır. Bu amaçla anot olarak titanyum ve rutenyum oksit karışımı ile katot olarak paslanmaz çelik

elektrotlar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan karasu ham karasu numunesinin filtrelenmesi ile elde edilmiştir. Kullanılan karasuyun KOİ konsantrasyonu 26,8 g/L, BOİ konsantrasyonu 10,6 g/L ve polifenol konsantrasyonu 1,0 g/L'dir. Çalışmada karasu numuneleri içerisine artan oranlarda sodyum klorür eklenirken aynı zamanda farklı akım değerleri uygulanmıştır. Çalışma sonunda artan klorür konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun giderim verimlerini arttırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca enerji ihtiyacının, KOİ giderimi için 0,8 kWh/L ve aromatik bileşiklerin giderimi için 0,18 kWh/L olduğu tespit edilmiştir.

El-Gohary vd. (2009a) tarafından yapılan çalışmada, zeytin karasularının biyolojik olarak arıtılması öncesinde fenton prosesinin etkisi araştırılmıştır. Fenton prosesi için optimum pH, optimum KOİ/H₂O₂ oranı ve optimum Fe⁺²/H₂O₂ oranı belirlenmeye çalışılmıştır. Fenton prosesinde kullanılan karasu numunesi, ham numunenin 1/1 oranında seyreltilmesi ve 2 saat süreyle çöktürme işlemine tabi tutulması ile hazırlanmıştır. Fenton prosesi öncesinde karasuyun KOİ konsantrasyonu 45,4 g/L, BOİ konsantrasyonu 13,7 g/L, AKM konsantrasyonu 20,0 g/L ve fenol konsantrasyonu 3,2 g/L'dir. Çalışma sonunda optimum pH 2 ile 3 arasında, optimum KOİ/H₂O₂ oranı 1/3,3 ve optimum Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/10 olarak bulunmuştur. Elde edilen KOİ giderim verimi %91, BOİ giderim verimi %85, AKM giderim verimi %99 ve fenol giderim verimi %84 olarak elde edilmiştir.

Kallel vd. (2009b) tarafından yapılan çalışmada, zeytin karasularının sıfır değerlikli demir kullanılarak fenton prosesi ile arıtımında KOİ ve fenol giderimi araştırılmıştır. Çalışmada optimum pH'ın tespiti, BOİ/KOİ oranındaki değişim ve KOİ giderimi için gerekli peroksit miktarı tespit edilmeye çalışılmıştır. Kullanılan karasu numunesinin KOİ konsantrasyonu 19,6 g/L ve fenol konsantrasyonu 0,67 g/L'dir. Yapılan çalışma sonunda pH 1'de 1 saatlik süre sonunda KOİ giderim verimi %78 olarak tespit edilmiştir. Optimum pH değeri 2-4 aralığında bulunmuş olup bu pH aralığında en yüksek KOİ giderim verimi ise %92 olarak elde edilmiştir. 1 g KOİ giderimi için 0,06 M H₂O₂'e ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. Ayrıca fenolik bileşiklerin giderilmesi ile birlikte, başlangıçta 0,1 değerinin biraz üzerinde olan BOİ/KOİ oranının 0,53 değerine yükseldiği de belirlenmiştir.

Kotsou vd. (2004) zeytinkarasularının biyolojik arıtımından sonra nihai arıtım olarak fenton prosesinin performansı üzerine çalışmışlardır. Fenton prosesinde demir dozajı 0,5 g/L olarak sabit tutulurken peroksit dozajı 2, 4, 6 ve 8 g/L arasında değiştirilmiştir. Fenton işlemi sonrasında 2 saat çöktürme işlemi uygulanmış ve analizler süpernatanttan alınan numunelerde yapılmıştır. Çalışma sonunda 2 g/L ve 8 g/L peroksit dozajı aralığındaki KOİ giderim

verimleri sırasıyla %34 ile %72 ve fenol giderim verimleri sırasıyla %64 ile %91 arasında gerçekleşmiştir. Buna paralel olarak her fenton işlemi sonrasında CaO dozlaması yapılmış ve bu işlem sonrasındaki süpernatantta ayrıca analizler yapılarak koagülantın etkisi araştırılmıştır. Biyolojik arıtma sonrası numunenin KOİ konsantrasyonu 2,9 g/L'dir. Çöktürmenin etkisini fentonun etkisinden ayırt etmek üzere fenton uygulanmayan bir numune kontrol amaçlı olarak çöktürme işlemine tabi tutulmuş ve süpernatantın KOİ konsantrasyonu 2,1 g/L olarak tespit edilmiştir. Bu şekilde elde edilen KOİ giderim verimi %28,9'dur. Fenton uygulaması sonrasında CaO ile çöktürme işleminin ardından; 2, 4, 6 ve 8 g/L peroksit dozajları için KOİ giderim verimleri sırasıyla %69,3; %68,3; %38,0 ve %61,8 olarak belirlenmiştir.

Lucas ve Peres (2009b) tarafından yapılan çalışmada, zeytin karasularının fenton prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Fenton prosesi için optimum pH, optimum sıcaklık, optimum H₂O₂/KOİ oranı ve optimum süre belirlenmeye çalışılmıştır. Fenton prosesinde kullanılan karasu, KOİ konsantrasyonu yaklaşık olarak 2g/L olacak şekilde seyreltilmiştir. Çalışma sonunda optimum pH 3,5 olarak bulunurken, optimum H₂O₂/KOİ oranı 1,75 ve optimum sıcaklık 30°C olarak belirlenmiştir. KOİ giderim verimi zamanla artış göstermekle birlikte özellikle 30. dakikadan sonra bu artışın eğimi düşüş göstermiştir. KOİ giderim verimi ise %70 civarında elde edilmiştir.

Badawy vd. (2009), homojen ve heterojen fotokatalitik oksidasyon yöntemleriyle zeytin karasuyunda zor ayrışan organik maddelerin giderimi ve BOİ/KOİ oranındaki yükselmenin tespiti üzerine çalışmışlardır. Homojen fotokatalitik oksidasyon yöntemi olarak fotofenton prosesi, heterojen fotokatalitik oksidasyon yöntemi olarak ise UV ışınları ve yarı iletken katalizörler (TiO₂, ZrO₂ ve Fe-Al (FAZA)) ile fotokatalitik oksidasyon prosesi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan karasu öncelikle çöktürme işlemine tabi tutulmuş ardından çeşme suyuyla seyreltilmiştir. Seyreltik karasu numunesinin KOİ, BOİ, TOK, lignin ve fenol konsantrasyonları sırasıyla; 117,9 g/L; 22,5 g/L; 44,3 g/L; 19,2 g/L ve 6,3 g/L'dir. Çalışma sonunda maliyet de dikkate alındığında her iki yöntem için de optimum operasyon süresinin 60 dakika olduğu tespit edilmiştir. Prosesler bulunan optimum değerlere göre işletildiğinde; başlangıçta 0,19 olan BOİ/KOİ oranının fotofenton prosesinde 0,80 değerine ve fotokatalitik oksidasyon prosesinde 0,68 değerine yükseldiği belirlenmiştir. Ayrıca KOİ, BOİ, TOK, lignin ve fenol konsantrasyonlarındaki giderim verimleri fotofenton prosesi için sırasıyla; %87,0;

%45,5; %84,0; %97,4 ve %93,9 olarak bulunurken fotokatalitik oksidasyon prosesi için sırasıyla; %71,2; %0,4; %69,0; %40,2 ve %34,1 olarak bulunmuştur.

El Hajjouji vd. (2008), zeytin karasularının fotokataliz yöntemiyle arıtımını incelemişlerdir. Bunun için UV ışınları altında katalizör olarak TiO_2 kullanılmıştır. Fotokataliz işlemi öncesinde karasu numunesi 100 kat seyreltilmiş ve filtrelenmiştir. Fotokataliz işlemi 4, 8, 16 ve 24 saat olarak uygulanmıştır. İşlem enasında KOİ giderimi yavaş olarak seyretmiş ve 24 saatlik sürenin sonunda %22 değerine ulaşmıştır. 8 saat sonunda fenolda giderim olmazken 16 saatlik çalışmada önemli bir fenol giderimi gözlenmiştir. 24 saat sonunda fenoldaki giderim %94 olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla bu arıtma tipinin temel hedefi olan fenol giderimi açısından başarılı bir sonuç elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Minh vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada zeytin karasularının anaerobik arıtım işlemine tabi tutulabilmesi için bir ön arıtma sistemi olarak ıslak hava oksidasyonu işleminin etkisi incelenmiştir. Islak hava oksidasyonu işlemi için platin ve rutenyum destekli titanyum oksit ve zirkonyum oksit katalizör olarak kullanılmıştır. Islak hava oksidasyonu işlemi $190^{\circ}C$ ve 70 bar hava basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Anaerobik arıtma işlemi, hem ön arıtmadan geçen atıksularda hem de ham atıksularda gerçekleştirilmiş ve metan üretimi gözlenerek ön arıtmanın etkisi tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda ıslak hava oksidasyonu ile ön arıtma sonrası biyolojik arıtmaya dirençli fenolik bileşiklerin giderilmesiyle birlikte, anaerobik arıtmada daha yüksek bir metan üretimi olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca rutenyum katalizörüyle daha stabil değerler elde edildiği bulunmuştur.

Najjar vd. (2009), demir ilave edilmiş BEA zeolitinin katalizörlüğünde ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu ile zeytin karasularının arıtımı üzerine çalışmışlardır. Bunun için öncelikle BEA zeoliti üzerinde iyon değiştirme yöntemiyle farklı oranlarda demir tutulması sağlanmıştır. Elde edilen zeolitlerdeki Fe/Al oranları 0,27; 0,52; 1,19 ve 1,87 olarak gerçekleşmiştir. Ham karasu numunesinin KOİ konsantrasyonu 64,4 g/L, fenol konsantrasyonu 6,4 g/L ve TOK konsantrasyonu 26 g/L'dir. Çalışmalarda kullanılan karasu numunesi ham numunenin santrifüjlenmesi ile elde edilmiştir. Çalışma sonunda en iyi sonuçların Fe/Al oranı 1,19 olan zeolit ile elde edildiği tespit edilmiştir. Bu zeolitle elde edilen KOİ, fenol ve TOK giderim verimleri sırasıyla %30, %40 ve % 28 olarak elde edilmiştir.

Chedeville vd. (2009), zeytin karasuları için bir ön arıtma olarak ozonlamanın kullanımını araştırmışlardır. Bunun için özellikle verilen ozonun kullanılma yüzdesi ve fenol gideriminin kinetiklerini çıkarmışlardır. Ozon kullanılma yüzdesi, çıkış gazında ölçülen ozon

konsantrasyonunun giriş gazında ölçülen ozon konsantrasyonuna oranı olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonunda zamanla birlikte artan KOİ ve fenol giderim hızının bir süre sonra azaldığı tespit edilmiştir. Fenolik bileşiklerin giderim hızı yaklaşık olarak ilk 15 dakikada yüksek iken, hız 45. dakikaya kadar bu şekilde seyretmiş ve bu sürenin devamında giderim verimi değişmemiştir. KOİ giderimi ise yaklaşık olarak 60. dakikaya kadar aynı hızda seyretmiş, bu süreden sonra giderim verimi değişmemiştir. Elde edilen en yüksek giderim verimleri KOİ ve fenolik bileşikler için sırasıyla, %45 ve %80 civarında gerçekleşmiştir. Ozon kullanılma yüzdesi ise başlangıçta %100 iken azalan hızlı bir düşüş eğilimiyle birlikte 120. dakikanın sonunda %50 değerinin bir miktar üzerine kadar düşmüştür.

Karageorgos vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada çeşitli oranlarla seyreltilen zeytin karasuları çeşitli ozon konsantrasyonlarında ozonlama işlemine tabi tutulmuş, zeytin karasularının ozonlama ile arıtımında ozon konsantrasyonunun etkisi ve seyreltmenin etkisi araştırılmıştır. Yapılan seyreltmelerle çalışmada kullanılan karasuyun, KOİ konsantrasyonu 1.100 mg/L ile 44.000 mg/L arasında, fenol konsantrasyonu ise 130 mg/L ile 2.800 mg/L ise arasında değişmiştir. Ozon için ise 22, 37, 45 ve 60 mg/L olmak üzere dört konsantrasyon kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonunda ozon konsantrasyonu, temas süresi ve seyreltme oranındaki artışın giderim verimlerini arttırdığı sonuçlarına varılmıştır. 44.000 mg/L KOİ ve 2.100 mg/L fenolik bileşik konsantrasyonlarına sahip karasuyun 60 mg/L ozon konsantrasyonu ile 240 dakika ozonlanması sonucu, %15 KOİ giderimi, %65 fenol giderimi ve %72 renk giderimi olduğu tespit edilmiştir.

Lafi vd. (2009), zeytin karasularının arıtımı için ozon ile ileri oksidasyon, UV ışınları ile arıtma ve aerobik arıtma proseslerini kullanmışlardır. Çalışmada kullanılan karasu numunesi, ham karasuyun santrifüjlenmesi ve filtrelenmesi sonrası seyreltilerek KOİ konsantrasyonunun 12 g/L'ye getirilmesi ile elde edilmiştir. 150 dakikalık reaksiyon süresi sonunda UV ışınları ile arıtma sonrasında elde edilen KOİ giderim verimi %5, ozon ile ileri oksidasyon yöntemiyle elde edilen KOİ giderim verimi %21,5 civarında gerçekleşmiştir. Bu iki proses beraberce kullanıldığında ise KOİ giderim verimi %29 civarında elde edilmiştir.

2.4.1.2 Zeytin Karasularının Membran Proseslerle Arıtıldığı Çalışmalar

Literatürde zeytin karasularının membranlarla arıtımı üzerine çok fazla çalışma yapılmamıştır. Yapılan çok az sayıda çalışma genellikle bir ön arıtmayı takiben membran sistemlerinin kullanılması şeklindedir. Membran kullanılarak zeytin karasularının arıtımında oldukça

yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Bu sebeple, bu yöndeki çalışmalar incelendiğinde; zeytin karasularının arıtımı için membran proseslerin kullanımı üzerine daha fazla çalışma yapılması gerektiği sonucuna varılmaktadır.

Turano vd. (2002), yaptıkları çalışmada zeytin karasularının ultrafiltrasyon membranı ile arıtımında ön arıtma olarak santrifüjlemenin etkisini incelemişlerdir. Bunun için santrifüjlenmiş numune ve ham numuneyi ayrı membran sistemine beslemişler ve membran akısı değerinin değişimini izlemişlerdir. Santrifüjleme işlemi 4.000 rpm hızda 10 dakika uygulanmıştır. Çalışma sonunda ham atıksuyun direk olarak ultrafiltrasyon membran sistemine verilmesi durumunda membranın çok kısa bir sürede tıkanıdığı ve membran akısının kısa bir sürede düşerek sonunda sıfırlandığı görülmüştür. Buna karşın santrifüjlenen atıksuyun süpernatantından alınan numune membran sistemine beslendiğinde membran akısının zamanla azalmasına karşın, ham numuneye göre çok uzun bir süre geri yıkamaya gerek duyulmayacak değerlerde devam ettiği tespit edilmiştir. Çalışma sonunda önce santrifüjlenip ardından membran sisteminden geçen numunede KOİ gideriminin %90, AKM gideriminin ise %80 olduğu belirlenmiştir.

El-Shafey vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada zeytin karasuları, kireçle çöktürme işlemiyle ön arıtmaya tabi tutulmuş, ardından membran filtrasyon işlemiyle susuzlaştırılmış, katı kısım fırında yakılmış sıvı kısma ise aktif karbon adsorbsiyonu ile nihai arıtma uygulanmıştır. Yapılan çalışmada kireçle çöktürme neticesinde %71 fenol giderimi, %39 KOİ giderimi ve %88 BOİ₅ giderimi tespit edilmiştir. AKM konsantrasyonu ise 31 g/L iken çöktürme öncesi 69 g/L'e çıkmıştır. Membran filtrasyonu 3-5 bar arası basınçta ve 125-150 dakika uygulanmıştır. Kireçle çöktürme, membran filtrasyonu ve aktif karbon adsorbsiyonu işlemleri sonunda toplam organik giderim verimi %80, fenol giderim verimi ise %99,7 olarak bulunmuştur.

Paraskeva vd. (2007b), yaptıkları çalışmada, zeytin karasularının arıtımı için membran teknolojisini kullanmışlardır. Bunun için ultrafiltrasyonun ardından nanofiltrasyon ve/veya ters ozmoz prosesleri denenmiştir. Çalışmada kullanılan karasuda yapılan deneyler neticesinde karasuyun, AKM konsantrasyonu 11.500 mg/L, KOİ konsantrasyonu 16.500 mg/L ve fenol konsantrasyonu 830 mg/L olarak ölçülmüştür. Çalışmada membran filtrasyon ile arıtım neticesinde elde edilen filtratın oldukça temiz olduğu ve alıcı ortamlara verilebileceği ifade edilmiştir. Ultrafiltrasyon sonrası nanofiltrasyon uygulaması ile fenol

giderimi %95 olarak gerçekleşmiştir. Bu ünitelerin ardından uygulanan ters ozmoz sisteminin ise en iyi verim değerlerini elde ettiği ortaya konmuştur.

Akdemir ve Özer (2009), zeytin karasularının ultrafiltrasyon membranları ile ön arıtımını incelemiştir. Bu maksatla JW ve MW adlı iki adet polimerik membran ile çalışılmıştır. Ultrafiltrasyondan önce karasu numunesi önce pH'ı 2'ye ayarlandıktan sonra filtre edilmiş, ardından pH'ı 6'ya çıkarılarak tekrar filtre edilmiştir. Ham numunenin KOİ ve TOK konsantrasyonları sırasıyla 84 ve 35,5 g/L iken ilk adımda bu değerler; 35 ve 9,3 g/L'ye, ikinci adımda ise 31 ve 8,2 g/L'ye düşmüştür. En yüksek giderim verimleri 100 L/h debide ve 1 bar basınç altında elde edilmiştir. Bu şartlarda KOİ ve TOK konsantrasyonları, MW membranında %81,7 ve %72,0 giderim verimleriyle 6,4 ve 2,6 g/L'ye, JW membranında ise %68,0 ve %73,1 giderim verimleriyle 11,2 ve 2,5 g/L'ye düşmüştür. En yüksek membran akışı ise 200 L/h debide ve 4 bar basınç altında MW membranında elde edilen 25,9 L/m²-h değeri olmuştur.

2.4.1.3 Zeytin Karasularının Biyolojik Proseslerle Arıtıldığı Çalışmalar

Literatürde, zeytin karasularının arıtımı için kullanılan biyolojik yöntemler olarak; çeşitli reaktör tipleriyle anaerobik arıtma ve aerobik arıtma öne çıkmaktadır. Sık kullanılan aerobik ve anaerobik bakterilere ilave olarak zeytin karasularının arıtımında fungusların kullanımı da oldukça yaygındır. Ayrıca membran biyoreaktörler ile zeytin karasularının arıtıldığı çalışmalar da mevcuttur. Genel olarak zeytin karasularının arıtımının biyolojik prosesler ile yapıldığı çalışmalarda, biyolojik arıtma öncesinde ve/veya sonrasında ilave fizikokimyasal arıtma prosesleri de uygulanmıştır.

Lafi vd. (2009), zeytin karasularının arıtımı için biyolojik arıtma öncesi ve sonrasında ozon ile ileri oksidasyon, UV ışınları ile arıtma proseslerini kullanmışlardır. Çalışmada kullanılan karasu numunesi, ham karasuyun santrifüjlenmesi ve filtrelenmesi sonrası seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Öncelikle ozonlama ardından aerobik arıtma kullanıldığında KOİ giderim verimleri sırasıyla %21,5 ve %83,4 olarak elde edilirken toplam KOİ giderim verimi %87 olmuştur. Arıtma proseslerinin yeri değiştirilerek öncelikle aerobik arıtma ardından ozonlama kullanıldığında KOİ giderim verimleri sırasıyla %69,5 ve %34,4 olarak elde edilirken toplam KOİ giderim verimi %80 olmuştur. Öncelikle ozonlama ve UV ışınları ile arıtım kombinasyonu ardından aerobik arıtma kullanıldığında KOİ giderim verimleri sırasıyla %28,9 ve %86,9 olarak elde edilirken toplam KOİ giderim verimi %90,7 olmuştur. Arıtma

proseslerinin yeri değiştirilerek öncelikle aerobik arıtma ardından ozonlama ve UV ışınları ile arıtım kombinasyonu kullanıldığında KOİ giderim verimleri sırasıyla %60 ve %54,4 olarak elde edilirken toplam KOİ giderim verimi %81,8 olmuştur. Dolayısıyla öncesinde ozonlama ve UV ışınları ile arıtım kombinasyonu uygulanan aerobik biyolojik arıtmanın zeytin karasularının arıtımında iyi bir alternatif olduğu tespit edilmiştir.

Khoufi vd. (2006), zeytin karasularının sırasıyla elektrofenton, anaerobik arıtma ve elektrokoagülasyon işlemlerinden geçirilmesi ile arıtılması üzerine çalışmışlardır. Çalışmada kullanılan karasuyun KOİ konsantrasyonu, 112,5 g/L, BOİ konsantrasyonu 19,3 g/L polifenol konsantrasyonu 11,8 g/L ve KOİ/BOİ oranı 5,84'dür. Anaerobik arıtma maksadıyla 37°C'de çalışan anaerobik filtre kullanılmıştır. Anaerobik arıtma işleminde KOİ giderim verimi %69,9 olarak elde edilmiştir. Elektrofenton ve anaerobik arıtma proseslerinde beraberce elde edilen toplam KOİ giderim verimi %92,6 olarak gerçekleşmiştir.

Ammary (2005) zeytin karasuyunun bir anaerobik ardışık kesikli reaktörle arıtımını incelediği çalışmada, atığın KOİ konsantrasyonunun (97,000 mg/L) anaerobik arıtma için yüksek olduğu sonucuna varılmış ve doldur boşalt tipi reaktörlerde artılan zeytin karasularının ham zeytin karasuyuna eklenmesiyle yapılan seyreltme neticesinde reaktöre giren atıksu KOİ konsantrasyonu 16.000 mg/L'e indirilmiştir. Seyreltilmiş atıkla beslenen reaktörde 5,3 gKOİ/L-gün organik yükleme ve 3 günlük hidrolik bekleme süresinde, KOİ, fenol ve AKM giderim verimleri sırasıyla %83, %63 ve %91 olarak gerçekleşmiştir. Ayrıca, reaktörde spesifik substrat kullanım oranı ve net biyokütle üretimi değerleri sırasıyla, 0,37 kgKOİ/kgUAKM-gün ve 0,06 kgUAKM/kgKOİgiderilen olarak bulunmuştur.

Martinez-Garcia vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada zeytin karasuyu *Candida tropicalis* fungusi ile aerobik olarak ön arıtmaya tabi tutulmuş, ardından da anaerobik olarak arıtılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde 3 kgKOİ/L-gün'lük organik yükleme oranlarında 1,25 Lmetan/Lreaktör-gün'lük biyogaz elde edildiğini ve toplamda %93'lük bir KOİ giderimi olduğu saptanmıştır. KOİ giderimi aerobik ön arıtmada %62, anaerobik arıtmada ise %83 olarak gerçekleşmiştir. Ayrıca çalışma sonuçları arasında aerobik safhada fenolün %54'ünün parçalandığı ve anaerobik safhada üretilen biyogazın metan içeriğinin %68-75 arasında olduğu da kaydedilmiştir.

Martinez-Garcia vd. (2009), zeytin karasularını *Candida tropicalis* fungusi ile aerobik olarak ön arıtmaya tabi tutmuş, ardından da anaerobik olarak arıtımını gerçekleştirmiştir. Aerobik ön arıtma, 30°C sıcaklıkta 12 günlük, anaerobik arıtma ise 37°C sıcaklıkta 11 ile 45 günlük

hidrolik bekletme süreleriyle gerçekleştirilmiştir. Zeytin karasularında azot noksanlığı sebebiyle bu noksanlığı dengelemesi maksadıyla zeytin karasuyuna domuz atığı da eklenmiştir. Yapılan çalışma neticesinde aerobik ve anaerobik arıtma uygulamasının fenol konsantrasyonunda %51 ve KOİ konsantrasyonunda %85'lik bir giderim sağladığı tespit edilmiştir. Anaerobik arıtma esnasında ulaşılan en yüksek biyogaz üretim oranı $5 \text{ kgKOİ/m}^3\text{-gün}^{-1}$ organik yükleme oranında $29 \text{ L}_{\text{biyogaz}}/\text{L}_{\text{reaktör-gün}}$ olarak gerçekleşmiştir. Biyogaz içerisindeki metan muhtevası %65 ile %74 arasında seyretmiştir. Çalışma sonunda, elde edilen %85'lik KOİ giderimine karşılık arıtılmış zeytin karasuyunun deşarj limitlerini sağlayabilmesi için ilave bir aerobik arıtmaya ihtiyaç duyabileceği sonucuna varılmıştır.

Gonçalves vd. (2009), zeytin karasularının funguslarla arıtımında indirgen şeker, fenolik bileşikler ve KOİ giderimini incelemişlerdir. Bunun için 4 farklı zeytin karasuyu numunesi ile çalışılmıştır. Çalışılan numunelerin indirgen şeker konsantrasyonları sırasıyla, 45,5; 34,4; 12,9 ve 52,4 g/L; fenolik bileşik konsantrasyonları sırasıyla, 9,7; 12,1; 5,5 ve 5,7 g/L; KOİ konsantrasyonları ise sırasıyla, 184, 191, 115 ve 179 g/L'dir. Kullanılan 6 farklı fungi türleri ise, *Candida rugosa* (PYCC 3238 ve CBS 2275), *Candida cylindracea* and *Yarrowia lipolytica* (CBS 2073, W29 ATCC 20460 and IMUFRJ 50682) türleridir. 1. ve 2. karasu numunesinde *Yarrowia lipolytica* W29 ve *Candida rugosa* PYCC 3238 fungi türleri kullanılmıştır. Bu iki fungi türü için 1. karasu numunesinde indirgen şeker, fenolik bileşikler ve KOİ giderimleri sırasıyla; %90,5, %19,2 ve %52,6 ile %80,2, %12,2 ve %62,2 çıkarken 2. karasu numunesi için yine sırasıyla; %71,8, %20,6 ve %29,5 ile %64,2, önemsiz ve %35,8 olarak elde edilmiştir. Diğer iki karasu numunesinde tüm fungi türleri denenmiş ve indirgen şeker, fenolik bileşikler ve KOİ giderimlerine bakılmıştır. 4. karasu numunesinde elde edilen giderim verimleri 3. karasu numunesinde elde edilen verimlere kıyasla oldukça yüksek olmuştur. Tüm fungi türleri birbirlerine yakın sonuçlar vermekle birlikte *Candida cylindracea* CBS 7869 türü en iyi KOİ giderim sonucunu vermiştir. Bu fungi türüyle elde edilen en yüksek indirgen şeker, fenolik bileşik ve KOİ giderim verimleri %84,3; %27,0 ve %70,2 olarak tespit edilmiştir.

Dhaouadi vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada zeytin karasularının membran biyoreakör kullanılarak arıtımı incelenmiştir. Bu maksatla havalandırmalı bir biyoreaktör kullanılmıştır. Kullanılan aşı çamuru daha önce fenol konsantrasyonuna adapte edilmiştir. Çalışmada kullanılan ham karasuyun KOİ konsantrasyonu 117,6 g/L ve toplam fenol konsantrasyonu 6,32 g/L'dir. Reaktörlere beslenmeden önce bu ham numune 40 kat seyreltilmiş ve KOİ

konsantrasyonu yaklaşık olarak 2,9 g/L değerine düşürülmüştür. Hidrolik bekletme süresi 4,75 gün olarak seçilmiş ve membran akısı 92 L/saat-m² olarak ayarlanmıştır. Çalışma sonunda fenol giderimi %92'nin üzerinde KOİ giderimi ise 5,3 g/L KOİ konsantrasyonuna sahip karasu beslemesi yapıldığında %37, 1,5 g/L KOİ konsantrasyonuna sahip karasu beslemesi yapıldığında ise %81 olarak elde edilmiştir.

Khoufi vd. (2009), zeytin karasularının arıtımı için elektrofenton, anaerobik filtre ve ultrafiltrasyon membranında oluşan pilot ölçekli bir tesisin verimini incelemiştir. Kullanılan anaerobik filtre reaktörü 300 L hacme sahiptir. Reaktör, 10 g/L-gün organik yükleme ve 4,5 gün hidrolik bekletme süresiyle işletilmiştir. Başlangıçta 95 g/L olan KOİ konsantrasyonu elektrofenton prosesinin ardından 45 g/L'e düşmüştür. Anaerobik filtre sonrasında KOİ konsantrasyonu 11 g/L'e düşmüştür. Dolayısıyla anaerobik filtrede elde edilen KOİ giderim verimi %75 civarında olmuştur. Ayrıca anaerobik filtrede BOİ ve AKM giderim verimleri sırasıyla; %82,7 ve %40 olarak elde edilmiştir.

El-Gohary vd. (2009b), zeytin karasularının arıtımında klasik ve hibrit havasız çamur yataklı reaktörlerin (UASB) performansını incelemiştir. Bu maksatla 2 kademeli UASB reaktör denenmiştir. Birinci kademedeki klasik bir UASB reaktörü iken 2. kademedeki birbirine paralel bir klasik UASB ve bir hibrit UASB yer almaktadır. Biyolojik sisteme verilmeden önce karasu numuneleri ön arıtmaya tabi tutulmuştur. İlk kademedeki bekletme süresi 24 saat olarak ayarlanmıştır. İlk kademedeki organik yükleme değeri ise ön arıtmanın verimine göre 3,4 ile 4,8 g/L-gün arasında değişmektedir. İkinci kademedeki her iki reaktörde de 48 saat bekletme süresi ve 2 g/L-gün organik yük değeri ayarlanmıştır. İlk adımda KOİ konsantrasyonu %53,9'luk bir giderimle 1,89 g/L değerine düşmüştür. Ayrıca BOİ ve AKM giderim verimleri sırasıyla; %51,5 ve %68,3 olarak elde edilmiştir. İkinci kademedeki klasik reaktörde KOİ, BOİ ve AKM giderim verimleri sırasıyla; %50; %52,7 ve %63 olarak elde edilirken hibrit reaktörde sırasıyla; %64; %65,2 ve %54 olarak elde edilmiştir. Hibrit reaktör dikkate alındığında 2 kademedeki gerçekleşen toplam KOİ ve BOİ giderim verimleri ise sırasıyla; %83 ve %84 olarak tespit edilmiştir.

Literatürde yapılan ve yukarıda açıklanan çalışmalarda; kullanılan karasuyun KOİ konsantrasyonu ile elde edilen KOİ giderme verimleri açısından çalışma sonuçlarının özeti Çizelge 2.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 Literatürde yapılan çalışma sonuçlarının özeti

Arıtma Yöntemi	KOİ, mg/L	KOİ Giderim Verimi, %	Kaynak
Asitle parçalama	97.600	15,0	Azbar vd. (2008)
Asitle parçalama	17.400	72,5	Gömeç vd. (2007)
Asitle parçalama	115.000	46,0	Kiril Mert vd. (2010)
Asitle parçalama+anyonik polielektrolit	17.400	81,2	Gömeç vd. (2007)
Asitle parçalama+katyonik polielektrolit	17.400	73,9	Gömeç vd. (2007)
Kireçle çöktürme	17.400	56,3	Gömeç vd. (2007)
Kireçle çöktürme+anyonik polielektrolit	17.400	41,8	Gömeç vd. (2007)
Kireçle çöktürme	51.867	38,9	El-Shafey vd. (2005)
Kimyasal koagülasyon	83.200	47,0	Azbar vd. (2008)
Kimyasal koagülasyon	65.700	41,4	Aktaş vd. (2001)
Kimyasal koagülasyon	103.400	46,3	Aktaş vd. (2001)
Kimyasal koagülasyon	62.100	67,0	Kiril Mert vd. (2010)
Elektrokoagülasyon	37.800	75,8	Adhoum ve Monser (2004)
Elektrokoagülasyon	60.000	85,5	Giannis vd. (2007)
Elektrokoagülasyon	20.000	70,0	Hanafi vd. (2010)
Elektrokoagülasyon	48.500	52,0	İnan vd. (2004)
Elektrokoagülasyon	8.300	69,9	Khoufi vd. (2006)

devamı sonraki sayfada

Çizelge 2.4 Devamı

Arıtma Yöntemi	KOİ, mg/L	KOİ Giderim Verimi, %	Kaynak
Elektrokoagülasyon	36.900	76,2	Khoufi vd. (2007)
Elektrokoagülasyon	45.000	78,0	Tezcan Ün vd. (2006)
Elektrokimyasal oksidasyon	42.000	40,0	Belaid vd. (2006)
Elektrokimyasal oksidasyon	178.220	93,0	Israilides vd. (1997)
Fenton oksidasyonu	45.400	91,0	El-Gohary vd. (2009a)
Fenton oksidasyonu	4.550	56,0	Gömeç vd. (2007)
Fenton oksidasyonu	19.600	92,0	Kallel vd. (2009b)
Fenton oksidasyonu	62.100	93,0	Kiril Mert vd. (2010)
Fenton oksidasyonu	2.900	72,0	Kotsou vd. (2004)
Fenton oksidasyonu	2.000	70,0	Lucas ve Peres (2009b)
Elektrofenton	112.500	68,0	Khoufi vd. (2006)
Elektrofenton	95.000	52,6	Khoufi vd. (2009)
Foto-Fenton oksidasyonu	117.900	87,0	Badawy vd. (2009),
Fotokatalitik oksidasyon	117.900	71,2	Badawy vd. (2009),
Fotokatalitik oksidasyon	1.350	22,0	El Hajjouji vd. (2008)
Islak hidrojen peroksit oksidasyonu	3.200	30,0	Najjar vd. (2009)
Ozonlama	-	45,0	Chedeville vd. (2009)

devamı sonraki sayfada

Çizelge 2.4 Devamı

Arıtma Yöntemi	KOİ, mg/L	KOİ Giderim Verimi, %	Kaynak
Ozonlama	44.000	15,0	Karageorgos vd. (2006)
Ozonlama	20.000	21,5	Lafi vd. (2009)
Aerobik arıtma	20.000	69,3	Lafi vd. (2009)
Aerobik arıtma	45.000	60,0	Lafi vd. (2009)
Anaerobik arıtma	16.000	83,0	Ammary (2005)
Anaerobik arıtma (klasik UASB)	3.500	53,9	El-Gohary vd. (2009b)
Anaerobik arıtma (klasik UASB)	1.890	50,0	El-Gohary vd. (2009b)
Anaerobik arıtma (hibrit UASB)	1.890	64,0	El-Gohary vd. (2009b)
Anaerobik arıtma	36.000	76,9	Khoufi vd. (2006)
Anaerobik arıtma	45.000	75,6	Khoufi vd. (2009)
Fungilerle arıtım	184.000	62,2	Gonçalves vd. (2009)
Fungilerle arıtım	191.000	35,8	Gonçalves vd. (2009)
Membran biyoreaktör	2.900	81,0	Dhaouadi vd. (2008)
Ultrafiltrasyon	31.000	81,7	Akdemir ve Özer (2009)
Ultrafiltrasyon	12.571	67,4	Paraskeva vd. (2007a ve b)
Nanofiltrasyon	12.500	97,1	Paraskeva vd. (2007a ve b)
Ters ozmoz	12.500	98,4	Paraskeva vd. (2007a ve b)

devamı sonraki sayfada

Çizelge 2.4 Devamı

Arıtma Yöntemi	KOI, mg/L	KOI Giderim Verimi, %	Kaynak
Ozonlama+aerobik arıtma	20.000	87,0	Lafi vd. (2009)
Aerobik arıtma+ozonlama	20.000	80,0	Lafi vd. (2009)
UV+ozonlama	45.000	28,9	Lafi vd. (2009)
UV+ozonlama+aerobik arıtma	45.000	90,7	Lafi vd. (2009)
Aerobik arıtma+UV+ozonlama	45.000	81,8	Lafi vd. (2009)
Elektrofenton+anaerobik arıtma+elektrokoagülasyon	112.500	97,8	Khoufi vd. (2006)
Anaerobik arıtma+anaerobik arıtma (Klasik UASB+hibrit UASB)	3.500	83,0	El-Gohary vd. (2009b)
Aerobik arıtma+anaerobik arıtma	72.300	85,0	Martinez-Garcia vd. (2009)
Santrifüj+ultrafiltrasyon	-	90,0	Turano vd. (2002)
Kireç çöktürme+membran filtre pres+aktif karbon adsorbsiyonu	51.867	80,0	El-Shafey vd. (2005)

2.5 Çalışmada Kullanılan Prosesler

Bu bölümde, zeytin karasularının arıtılması için bu çalışmada denenen proses türleri kısaca açıklanmıştır. Kullanılan prosesler; kimyasal çöktürme, elektrokoagülasyon, asitle parçalama, santrifüj, fenton oksidasyonu, elektrooksidasyon ve membran filtrasyon prosesleridir.

2.5.1 Kimyasal Çöktürme Prosesi

Çöktürme prosesi, atıksularda askıda halde bulunan katı maddelerin çöktürülerek ayrılması işlemidir. Kimyasal çöktürme prosesi ise su içerisinde kendiliğinden çökemeyecek durumda olan küçük partikül ve kolloidlerin bir takım koagülantlar yardımıyla birleştirilerek büyütülmesi ve çöktürülerek sudan ayrılması işlemidir. Klasik çöktürme prosesinin temel hedefi askıdaki katılar, kimyasal çöktürme işleminin temel hedefi ise kolloidal maddeler olarak söylenebilir. Kimyasal çöktürme işlemi hem atıksularda hem de içme ve kullanma sularında uygulanan bir prosestir. Genel olarak proses koagülasyon ve flokülasyon olarak iki kısma ayrılabilir. Koagülant, kolloidlerin su içerisindeki dengesini bozmak için uygulanır ve bu işlem sonunda flok oluşumu başlar. Flokülantlar ise umumiyetle organik kökenlidir ve flokülasyonu arttırmak için kullanılır (Metcalf ve Eddy, 2003).

Kimyasal çöktürme işleminde kullanılan koagülantlar genellikle; alüm, alüminyum klorür, kireç, demir(3)klorür, demir sülfat, sodyum alüminat vb. olarak sayılabilir. Bu koagülantların özellikleri Çizelge 2.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 Çeşitli koagülantların özellikleri (Metcalf ve Eddy, 2003)

Kimyasal	Formülü	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı
Alüm	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666,5	
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	594,4	114
Alüminyum klorür	$AlCl_3$	133,3	44
Kireç	$Ca(OH)_2$	56,1 (CaO olarak)	40
Demir(3)klorür	$FeCl_3$	162,2	91
Demir sülfat	$Fe_2(SO_4)_3$	400	51,5
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,1	139
Sodyum alüminat	$Na_2Al_2O_4$	163,9	100

2.5.2 Elektrokoagülasyon Prosesi

Elektrokimyasal arıtım son yıllarda hızla gelişen ve yaygın bir kullanım alanına sahip önemli bir arıtım yöntemidir. Elektrokimyasal arıtım proseslerinin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorbsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunmaktadır (Ihara vd. 2004). Elektrokimyasal arıtım prosesleri 3 ana başlık altında incelenebilir.

- Elektrokoagülasyon
- Elektrooksidasyon
- Elektroflotasyon

Bu üç elektrokimyasal yöntem içinde en çok kullanılan yöntem elektrokoagülasyon prosesidir. Elektrokoagülasyon prosesi en genel deyişle klasik koagülasyon-flokülasyon prosesinin gelişmiş bir biçimidir. Bir başka deyişle koagülasyon-flokülasyon prosesinin, elektrik akımı ile açığa çıkan metal iyonlarıyla sağlanmasıdır. Elektrokoagülasyonla hızlandırılmış bir şekilde flok oluşumu sağlandığından kimyasal arıtmaya iyi bir alternatiftir (Larue vd. 2003).

Bir elektrokimyasal proste en önemli nokta elektrot tipinin seçimidir. Hangi tür elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşeceği bu şekilde belirlenmektedir. Elektrokoagülasyon prosesinde, çözünebilen elektrot tipleri olan demir ve alüminyum elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotlar geçen akım değerine bağlı olarak belli oranda su içerisinde çözünmekte, çözünen bileşenler ise elektrolitik reaksiyonlar neticesinde koagülant olarak proste yer almaktadırlar. Elektrot tipleri değiştirilerek farklı sistemlerde reaktörler çalıştırılarak giderilmesi istenen parametrelere uygun yöntem belirlenebilmektedir (Mollah vd. 2001). Kullanılan elektrotlar, prosesin işletme aşamasında suyla reaksiyona girerek $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitleri oluşturmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olan metal hidroksitlerin sudaki değişik kirletici parametreleri adsorbe ederek çökelti yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanan bu arıtma metodu günümüzde birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır. Bu işlem esnasında elektrotlarda oluşan elektrokimyasal işlemler sonucu sudan çok küçük gaz kabarcıkları çıkmakta ve bu gaz kabarcıkları da elektroflotasyonun temelini oluşturmaktadır. Bazı kirleticiler elektrokoagülasyon esnasında elektroflotasyon yöntemiyle sudan uzaklaştırılmaktadır. Belirli ölçüde elektroflotasyon da oluştuğundan dolayı kirletici giderim verimi yüksektir. Bu verim çeşitli işletme şartlarının optimizasyonu ile daha da arttırılabilmektedir (İlhan vd. 2007).

Elektrokoagülasyonda genellikle 3 temel işlem söz konusudur.

1. Elektrotların yüzeyinde oluşan elektrolitik reaksiyonlar,
2. Sıvı fazda koagülantların (metalik iyonların) oluşumu,
3. Çözünebilir ya da koloidal kirleticilerin adsorpsiyon, koagülant, sedimentasyon veya flotasyon mekanizmaları ile giderilmesi (Mollah vd. 2001).

Elektrokoagülasyon prosesinde elektrot tipine göre asidik ve alkali şartlarda, elektrotlarda oluşan ana reaksiyonlar şu şekilde özetlenebilir (Chen, 2001).

Alüminyum anotta:



alkali şartlar altında,



asidik şartlar altında,



Demir anotta:



alkali şartlar altında,



asidik şartlar altında,



ilave olarak oksijen dönüşüm reaksiyonu,



Katottaki reaksiyon:



Elektrokoagülasyon prosesi yüksek oranda sulu ortamın kimyasına, özellikle iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, partikül büyüklüğü, sulu ortamın kimyası da önemli parametreler arasındadır (Mollah vd. 2001). Bununla birlikte elektrot tipi, reaksiyon süresi, etkin elektrot yüzey alanı gibi parametreler de önemlidir.

Eğer anodun potansiyeli yeteri kadar yüksekse, atıksuda bulunan klor iyonları veya organik bileşiklerin direkt oksidasyonu gibi ikincil reaksiyonlar da oluşabilmektedir (Panizza ve Cerisola, 2003):



Bu reaksiyonlarla gerçekleşen oksidasyon su içerisinde klorürün klora dönüşerek hipoklorit formuna geçmesiyle oluşur ve amonyak giderimi büyük ölçüde bu şekilde gerçekleşir (Cossu vd. 1998).

Elektrokoagülasyon yöntemi geleneksel koagülasyona benzemekle birlikte koagülasyona göre önemli avantajları vardır (Alinsafi vd. 2005):

- Elektrokoagülasyon küçük koloidal partiküllerin kararlı hale getirilip giderilmesinde konvansiyonel koagülasyona oranla daha etkilidir.
- Elektrokoagülasyonda daha az ve daha kararlı çamur oluşmaktadır.
- Elektrokoagülasyon ekipmanlarının kullanımı ve işletmesi kolaydır.
- Elektrokoagülasyonda kimyasal madde eklenmesine gerek yoktur. Bu yüzden işletme ve bakımı daha kolaydır.

Elektrokoagülasyon prosesi özellikle partiküler kaynaklı organik kirlilik üzerinde oldukça etkilidir (Moreno Casillas vd. 2007). Ayrıca elektrokimyasal arıtım yöntemleri, AKM gideriminin yanı sıra; deflorinasyon, ağır metal giderimi, yağ giderimi, organik madde giderimi, renk giderimi, nitrat giderimi, fenol giderimi, arsenik giderimi, poliaromatik organik kirlilik, lignin ve organik kirliliğin gideriminde de yaygın olarak kullanılabilir (Chen vd. 2004; Mollah vd. 2001).

2.5.3 Santrifüj Prosesi

Santrifüj işlemi çok hızlı bir şekilde döndürülen bir çözeltildeki farklı hızlara sahip maddelerin birbirlerinden ayrılmasıdır. Atıksularda yaygın bir şekilde kullanılmamakla birlikte, uygulandığında katı maddelerin çökmesi ve yüzer maddelerin süspansiyon halden yüzer hale geçmesi ile orta kısımda göreceli olarak duru bir faz elde etmek mümkündür. Santrifüjün bu özelliği daha çok laboratuvar analizlerinde katı ve yüzer maddelerden arındırılmış bir numune ile çalışılmak istendiğinde uygulanmaktadır.

Santrifüjlerin çevre mühendisliğindeki en önemli kullanımı çamurların suzlaştırılmasıdır.

Santrifüjlerin endüstrideki uygulamaları ise çok çeşitlidir. Santrifüj, endüstride özellikle ayırma teknolojilerinde kullanılmaktadır. Santrifüjlerin kullanıldığı bazı endüstri tipleri şu şekilde sıralanabilir:

- Yağ endüstrisi
- Gıda endüstrisi
- Petrokimya endüstrisi
- İlaç endüstrisi
- Mezbahalar
- Kimya endüstrisi

2.5.4 Fenton ve Elektro-Fenton Prosesi

Fenton prosesi basit olarak; metal iyonları ve hidrojen peroksit varlığında, serbest hidroksil radikallerinin oluşturulması esasına dayanmaktadır. Oluşan serbest hidroksil radikallerinin elektrokimyasal oksidasyon potansiyeli 2,8 V olup bu değer flordan sonraki en yüksek oksidasyon potansiyeli değeridir (Metcalf ve Eddy, 2003). Üretilen serbest hidroksil radikalleri sayesinde, atıksu içerisinde zor parçalanabilen refraktör organik maddelerin parçalanması sağlanabilmektedir. Fenton mekanizmasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Lee ve Shoda, 2008):



Fenton prosesinin avantajı, reaksiyon neticesinde organik maddelerin CO₂ ve H₂O gibi nihai ürünlere kadar parçalanabilmesi ve kullanılan demirin de sudan kolayca ayrılabilmesidir. Fenton prosesine dolayısıyla serbest hidroksil radikallerinin oluşmasına çeşitli parametreler etki etmektedir. Bunlar:

- Peroksit dozajı,
- Demir dozajı,
- Demir türü, (Fe^{+2} , Fe^{+3} ya da bazı uygulamalarda Fe^0 (Bergendahl ve Thies, 2004))
- pH, (Fenton reaksiyonu düşük pH'larda etkilidir)
- Reaksiyon süresi
- Sıcaklık.

Elektro-fenton prosesi, elektrokimyasal reaksiyonlar ile peroksitin dışarıdan verilmeden içeride üretilerek kullanıldığı fenton proses türüdür. Dışarıdan peroksit verilmemesi sistemin önemli bir avantajıdır. Elektro-fenton mekanizmasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Qiang vd., 2003):



Klasik fenton prosesine ilave olarak sisteme UV ışınları verildiğinde Fe^{+3} hidroksitleri Fe^{+2} şekline dönmektedir. +2 değerlikli demirin katalizörlüğünde oluşan hidroksil radikali +3 değerlikli demirin katalizörlüğünde oluşan hidroksil radikallerinden daha fazladır. Dolayısıyla klasik fenton prosesine UV ışınlarının verilmesi organik madde parçalanmasını hızlandırmaktadır. Bu tip proseslere foto-fenton prosesi denmektedir.

2.5.5 Elektrooksidasyon Prosesi

Elektrooksidasyon prosesi, ileri oksidasyon yöntemleri arasında hızla kendine yer bulan etkin bir yöntemdir. Yalnız kullanıldığı gibi farklı oksidasyon prosesleriyle kombine olarak da çalıştırılabilmektedir. Aynı zamanda elektrot türlerine bağlı olarak farklı ölçüde oksidasyon sağlanabilmektedir.

Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar (O_2 ve H_2) ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler, biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO_2 ve H_2O gibi nihai ürünlere dönüştürülmektedir (İlhan vd. 2007).

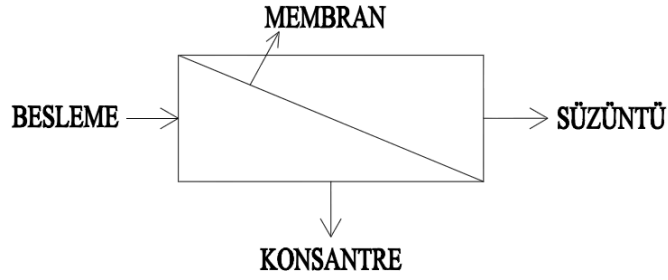
Elektrooksidasyon prosesinde aktif rol, anot elektrottadır. Bu sebeple bu proseste etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelmektedir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı da önemlidir. Elektrooksidasyon prosesinde doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki tür oksidasyon mekanizması gerçekleşmektedir. Direk oksidasyon, elektrot yüzeylerinde oluşan elektrolitik reaksiyonlar ile, endirekt oksidasyon ise; eğer anodun yeteri kadar yüksek potansiyeli varsa, atıksuda bulunan klorür iyonlarının klora dönüşmesi veya organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonu ile gerçekleşmektedir.

Klor, güçlü oksidant yapısı nedeniyle bazı organik bileşikleri okside edebilmektedir (Chen, 2004). Yapılan çalışmalarda atıksu tipine bağlı olarak farklılık gösterse de elektrooksidasyon prosesinde yüksek oranda KOİ giderimi elde edilebilmekte ve hemen hemen tüm amonyak azotu ve özellikle renk giderilebilmektedir. Tüm giderim verimleri ve enerji tüketimi özellikle akım yoğunluğu, iletkenlik, pH, anot materyali ve ön arıtımla çok yakından ilgilidir (Deng ve Englehardt, 2007).

Elektrooksidasyon prosesleri ile yapılan çalışmalarda genellikle; Ti/Pt-Ir, Ti/RhO_x-TiO₂, Ti/PdO-Co₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂, BDD vb. anot elektrotlar kullanılmıştır (Andrade vd. 2007; Cabeza vd. 2007). Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması sebebiyle elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen bir yöntem olan elektrooksidasyon işlemiyle, arıtımın yanı sıra metal geri kazanımı da mümkündür (Chmielewski ve Urbanski, 1997).

2.5.6 Membran Filtrasyon Prosesi

Membran; belirli türlerin hareketini kısıtlayan, metal, anorganik veya organik polimerlerden yapılan, geçirgen veya yarı geçirgen bir malzeme olup gaz ayırımı, katı/sıvı, ve sıvı/sıvı ayırımı gibi amaçlar için kullanılmaktadır. Bir yüzeyde bu ayırımın gerçekleşebilmesi için bir kuvvet gerekmektedir. Basınç farkı (ΔP), konsantrasyon farkı (ΔC), sıcaklık farkı (ΔT) ve elektriksel potansiyel farkı (ΔE) olarak ifade edilebilecek bu kuvvetlere sürücü kuvvetler denmektedir. Membranlarla ayırma işleminde, sürücü kuvvetlerin etkisiyle besleme akımı iki ayrı akıma ayrılır. Membrandan geçen akım “süzüntü”, geçemeyen akım ise “konsantr” olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Membran proseslerin genel mekanizması

Membran prosesleri gözenek yapılarına göre 4 ana grup altında değerlendirilebilir. Bunlar kaba arıtmadan ileri arıtmaya doğru; mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz prosesleridir.

2.5.6.1 Membranların Yapısı

Membran proseslerde kullanılan membranlar; yapılarına göre doğal veya sentetik, organik veya anorganik, boşluklu veya boşluksuz, simetrik veya asimetrik membranlar olarak gruplandırılabilirler. Kullanılan membran tipine göre, membran proseslerin performansları önemli ölçüde değişmektedir.

2.5.6.2 Membran Karakteristikleri

Membran performansına çalışma şartlarının, kullanılan membran tipinin ve sistem tasarımının çok büyük etkisi vardır. Kullanılacak membran tipi belirlenirken göz önünde bulundurulması gereken birçok değişken vardır. Öncelikle membran sistemleri (özellikle ters ozmoz) yüksek basınçlar altında çalışmaktadır. Bu sebeple kullanılan membranların uygulanan basınçlara karşı dayanıklı olmaları gerekmektedir. Ayrıca arıtılacak suyun sıcaklığı ve pH değeri de değişkenlik gösterebilmektedir. Kullanılacak membranın geniş bir sıcaklık ve pH aralığında kullanılabilir olması önemli bir avantajdır. Bunun yanı sıra bazı durumlarda membranlar kimyasalların geri kazanımı için kullanıldığında ya da arıtılacak atıksu içerisinde bir takım kimyasallar bulunduğunda bu kimyasallara karşı da dayanıklı olmalıdır. Tüm bu özellikler membranın yapıldığı malzeme ile ilgilidir. Membranın çalışabileceği sıcaklık, pH, basınç değerleri üreticilerin kataloglarında yer almaktadır.

Membran karakteristiği açısından bir diğer önemli durum membranların maliyetleridir. Maliyet olarak, ilk yatırım maliyetlerinin yanı sıra işletme maliyetleri de öne çıkmaktadır. Çabuk deforme olan, çabuk tıkanıp sürekli geri yıkama gerektiren ya da çabuk tıkandığı için

kullanım ömrü çabuk dolan membranlar, işletme maliyetlerini yukarı çekmektedir. Bu sebeple kullanılan membran malzemesi büyük önem taşımaktadır.

2.5.6.3 Membran Modül Tarzları

Membran modülleri hazırlanış biçimlerine göre 5 ana grupta toplanabilir. Bunlar; tüp şeklinde membranlar, boşluklu elyaf membranlar, spiral sargılı membranlar, plaka ve çerçeve tip membranlar ile kartuş ve torba filtrelerdir. Hangi tür membran modül tarzının daha uygun olduğuna; işletme kolaylığı, temizleme kolaylığı, sistemin kompakt olup olmadığı, kapladığı hacim vb. gibi durumlar değerlendirilerek karar verilmesi gerekmektedir.

2.5.6.4 Membran Proseslerin Sınıflandırılması

Membran prosesler dört gruba ayrılır;

- Mikrofiltrasyon (MF)
- Ultrafiltrasyon (UF)
- Nanofiltrasyon (NF)
- Ters Ozmoz (RO)

Bazı sınıflandırmalarda, membran proses tiplerine diyaliz ve elektrodiyaliz de eklenebilmektedir. En kaba arıtımı gerçekleştiren membran prosesi mikrofiltrasyon iken en hassas arıtım ters ozmoz prosesleri ile elde edilmektedir. Membran proseslerinin enerji ihtiyaçları ve ürün geri kazanım miktarları Çizelge 2.6'da, membran proseslerin genel karakteristikleri Çizelge 2.7'de, membran prosesler ile giderilebilen maddeler ise Çizelge 2.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.6 Membran proseslerinin enerji ihtiyacı ve geri kazanım oranları

Membran prosesi	Basınç, bar	Enerji tüketimi, kWh/m ³	Geri kazanım oranı, %
Mikrofiltrasyon	1,00	0,4	94-98
Ultrafiltrasyon	5,25	3,0	70-80
Nanofiltrasyon	8,75	5,3	80-85
Ters ozmoz	15,75	10,2	70-85
Ters ozmoz	28,00	18,2	70-85

Çizelge 2.7 Membran proseslerinin genel karakteristikleri (Metcalf ve Eddy,2003)

Membran prosesi	Tipik işletme aralığı (μm)	İşletme basıncı		Akı değeri	
		lb/in ²	kPa	gal/ft ² *d	L/m ² *d
Mikrofiltrasyon	0,08-2,0	1-15	7-100	10-40	405-1600
Ultrafiltrasyon	0,005-0,2	10-100	70-700	10-20	405-815
Nanofiltrasyon	0,001-0,01	75-150	500-1000	5-20	200-815
Ters ozmoz	0,0001-0,001	125-1000	850-7000	8-12	320-490

Çizelge 2.8 Membran prosesler ile giderilebilen maddeler (Metcalf ve Eddy, 2003)

Bileşen	Membran sistemleri			
	MF	UF	NF	RO
Biyolojik ayrışabilen organikler		+	+	+
Sertlik			+	+
Ağır metaller			+	+
Nitrat			+	+
Birincil organik kirleticiler		+	+	+
Sentetik organik bileşimler			+	+
Toplam çözülmüş madde			+	+
AKM	+	+		
Bakteri	+	+	+	+
Protozoa	+	+	+	+
Virüs			+	+

2.5.6.5 Membranlarda Akı ve Giderme Verimi

Membran proseslerinde akı değeri, birim membran yüzey alanından geçen süzüntü akımı debisidir ve genel olarak L/m²-saat birimiyle ifade edilmektedir. Akı değeri membran arası basınç ve akışkanın viskozitesine göre değişmekle birlikte pratik çalışmalarda birim zamanda membrandan geçen süzüntü miktarının kullanılan aktif membran alanına bölünmesi ile hesaplanmaktadır.

Membran sistemlerinde giderim verimi ifadesi gözlenen ($R_{gözlenen}$) ve gerçek ($R_{gerçek}$) olmak üzere iki farklı şekilde ifade edilmektedir. Gerçek giderim veriminin hesabında, süzüntü akımındaki kirletici konsantrasyonunun membrana beslenen sudaki kirletici

konsantrasyonuna oranı (Denklem 2.21) dikkate alınırken, gerçek giderim veriminde süzüntü akımındaki kirletici konsantrasyonunun konsantre akımdaki kirletici konsantrasyonuna oranı (Denklem 2.22) dikkate alınmaktadır.

$$R_{göz}(\%) = 1 - \frac{C_s}{C_b} \quad (2.21)$$

$$R_{gerçek}(\%) = 1 - \frac{C_s}{C_k} \quad (2.22)$$

burada;

$R_{göz}$ = gözlenen giderim verimini,

$R_{gerçek}$ = gerçek giderim verimini,

C_s = süzüntünün kirletici konsantrasyonunu,

C_b = besleme akımının kirletici konsantrasyonunu,

C_k = konsantre akımın kirletici konsantrasyonunu ifade etmektedir (Koyuncu, 2001).

2.5.6.6 Membran Kirliliği ve Konsantrasyon Polarizasyonu

Membran prosesi esnasında membrandan geçemeyen katı maddeler zamanla membran yüzeyinde birikerek; gözeneklerin tıkanması, konsantrasyon polarizasyonu ve jel tabakası oluşumu ile membran akısının düşmesine sebep olmaktadır.

Normal şartlarda, membran proseslerde akışkana karşı bir direnç mevcuttur ve bu direnç membran direnci (R_m) olarak adlandırılmaktadır. Membran yüzeyi yakınında membrandan geçemeyen çözünmüş maddelerin konsantrasyonunun artması, membran direncine ilave bir direnç daha meydana getirmektedir. Bu durum konsantrasyon polarizasyonu, bu direnç ise konsantrasyon polarizasyonu direnci (R_{cp}) olarak isimlendirilmektedir. Zamanla konsantrasyon polarizasyonuna ek olarak membran önünde oluşan jelimsi tabakanın sebep olduğu dirence jel polarizasyonu direnci (R_g), partiküler maddelerin membran gözeneklerini tıkanması sonucu oluşan dirence gözeneklerin tıkanması direnci (R_p) ve membran gözenekleri üzerinde kirleticilerin adsorplanması ve boşluk çapının azalması sonucunda oluşan dirence de adsorplanma direnci (R_a) denilmektedir (Koyuncu 2001). Oluşan bu dirençler membran akısının düşmesine sebep olmakta ve membranların geri yıkanmasını gerektirmektedir. Membranların çabuk tıkanması ve kısa sürelerde geri yıkamaya alınması membran ömrünü

kısıltmaktadır. Bu durumun önüne geçebilmek için uygulamalarda, membran proseslerin öncesinde bir ön arıtma uygulanmaktadır.

2.5.6.7 Kütle Transfer Katsayısı (B_s)

Membranlarda kütle transferi hadisesini açıklamak maksadıyla pek çok teori geliştirilmiştir. Timmer vd., Nernst-Planck denklemlerini kullanarak akı ve giderim verimi arasındaki ilişkiyi aşağıdaki şekilde modellemişlerdir (Koyuncu, 2001). Elde edilen model Denklem 2.23'de gösterilmiştir:

$$\frac{I}{R} = \frac{I}{R_s} + \frac{B_s}{R_s} \cdot \frac{I}{J} \quad (2.23)$$

Burada;

R = giderim verimini,

J = membran akısını,

R_s = giderim katsayısını,

B_s = kütle transfer katsayısını

ifade etmektedir (Koyuncu, 2001).

3 MATERYAL ve METOT

Çalışmada; zeytin karasularının arıtılması için çeşitli ön arıtma prosesleri ile fizikokimyasal nihai arıtma prosesleri denenmiştir. Ön arıtma prosesleri diğer ön arıtma prosesleri ile ve nihai arıtma prosesleri de kendi içinde kıyaslanarak zeytin karasuyunun arıtımı için en uygun arıtma alternatifi belirlenmeye çalışılmıştır. En uygun alternatif tespit edilirken proseslerin giderim performanslarının yanı sıra işletme maliyetleri ve oluşan çamur miktarları da hesaplanmış ve dikkate alınmıştır.

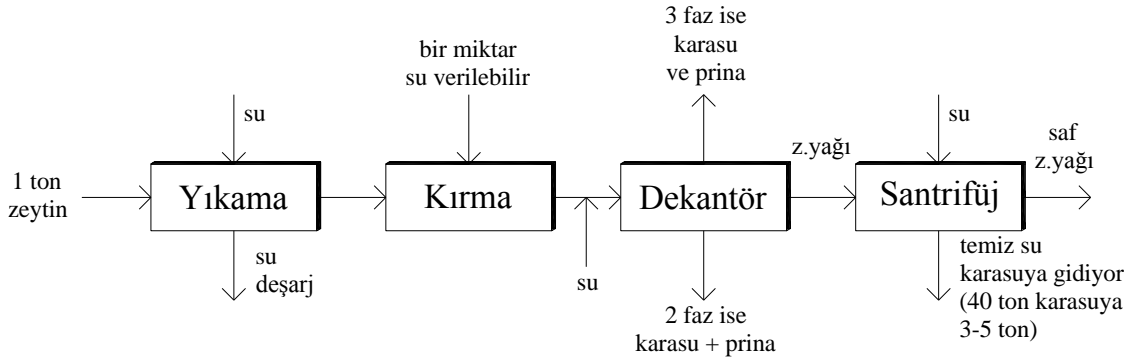
Maliyet hesapları Muğla Milas'da bulunan ve karasu örneklerinin alındığı tesiste yıllık olarak oluşan karasu miktarı dikkate alınarak yapılmıştır. Bu tesisin yıllık olarak ürettiği karasu miktarı ortalama 3.000 m³'dür. İşletme maliyetleri prosesin özelliğine göre elektrik tüketimi ya da kimyasal maliyetidir. Bazı prosesler ise her iki maliyet kalemini de içermektedir.

Denenen ön arıtma prosesleri; santrifüj, çöktürme, kireçle çöktürme, asitle parçalama ve elektrokoagülasyondur. Nihai arıtma için ise membran filtrasyon, fenton ve elektrooksidasyon prosesleri kullanılmıştır.

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Karasu Numuneleri

Çalışmalarda 3 farklı karasu numunesi ile çalışılmıştır. Kullanılan karasu numunelerinden ikisi, Muğla ili Milas ilçesindeki bir işletmede, farklı zamanlarda üretilen karasulardan alınmıştır. Bu atıksu numunelerinin isimleri ilerleyen bölümlerde, Milas 1 ve Milas 2 numuneleri olarak belirtilecektir. Diğer karasu numunesi ise Balıkesir ili Ayvalık ilçesindeki özel bir zeytinyağı üretim tesisinden elde edilmiştir. Bu karasu numunesinin ismi ise ilerleyen bölümlerde Ayvalık numunesi olarak belirtilecektir.

Zeytin karasuyu numunelerinin alındığı ilk tesis S.S TARİŞ Zeytin ve Zeytinyağı Tarım Satış Kooperatifleri Birliği'nin Muğla Milas'daki zeytinyağı üretim tesisidir. Üreticiden elde edilen bilgilere göre bu işletme; zeytin hasadına bağlı olarak yıllar içerisinde değişiklik göstermekle birlikte, ortalama yıllık 3.000 ton zeytinin işlendiği ve sonucunda yaklaşık 3.000 ton karasuyun üretildiği bir tesistir. Tesiste 1 ton zeytin başına kullanılan su miktarı ile üretilen zeytinyağı, zeytin karasuyu ve pirina ile ilgili bilgileri de içeren işletme akım şeması Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



1 ton zeytin + 1 ton su → 200 kg z.yağı + 1 ton karasu + 800 kg prina

Şekil 3.1 Milas zeytinyağı üretim tesisinin akım şeması

Tesiste yıkama işleminde kullanılan su önemli bir kirlilik içermediğinden herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın deşarj edilmektedir. Kırma esnasında, işlenen zeytinlerin nem muhtevasına göre ilave su verilip verilmemesine karar verilmektedir. üretici tarafından getirilen zeytin eğer yeterli nem içeriğine sahipse ilave su verilmemektedir.

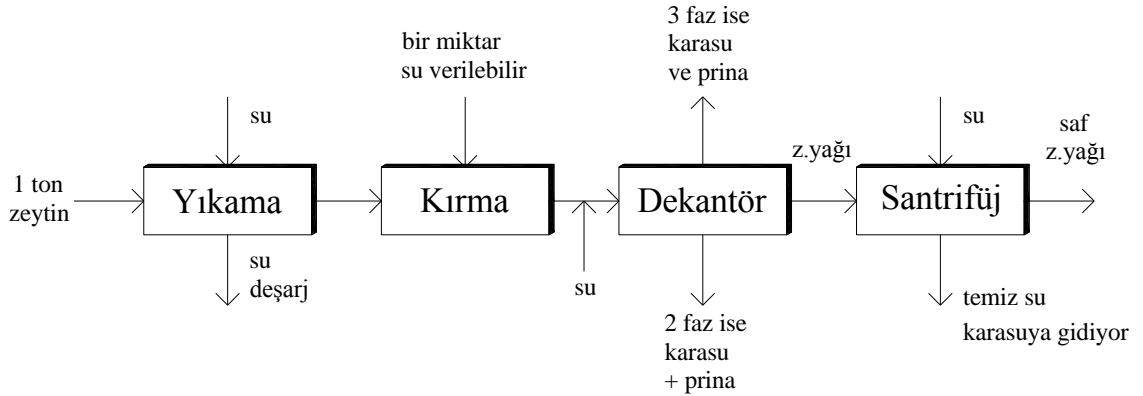
Bu tesisten 2 farklı dönemde alınan karasu örneklerinde yapılan analizler neticesinde elde edilen karasu karakteristikleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Bu çalışma boyunca yapılan TKM, UKM, AKM, uçucu askıda katı madde (UAKM), KOİ ve yağ-gres analizleri Standart Metodlar’a göre yapılırken (APHA ve AWWA, 2005), TOK ve TN analizleri ise Hach Lange IL 550 TOC-TN analiz cihazında yapılmıştır.

Farklı zamanlarda aynı tesisten alınan karasu örneklerinin karakterinin farklı olduğu görülmektedir. Birbirlerine yakın olmakla birlikte Milas 2 numunesinde kirletici konsantrasyonları Milas 1 numunesine göre bir miktar daha yüksek bulunmuştur. Bu durum tesiste o periyotta işlenen zeytin ile ilgili bir durumdur. Dolayısıyla aynı tesiste bile karasu karakteri sürekli olarak değişkenlik göstermektedir. Her iki karasu numunesi sonuçları da, literatürde sürekli üretim prosesi sonrasında ortaya çıkan karasu karakteri değerleri içerisinde yer almaktadır.

Zeytin karasuyu numunelerinin alındığı diğer tesis Balıkesir ili Ayvalık ilçesinde faaliyette olan özel bir zeytinyağı üretim işletmesidir. Bu işletmede ortalama yıllık 6.500 ton zeytinin işlendiği ve sonucunda 2.600 ton karasunun üretildiği bir tesistir. Tesisin işletme akım şeması Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Milas 1 ve Milas 2 numuneleri analiz sonuçları

Parametre	Birimi	Konsantrasyon	
		Milas 1	Milas 2
pH		4,6 ± 0,2	4,3 ± 0,1
İletkenlik	mS/cm	5,3 ± 0,2	8,7 ± 0,2
Bulanıklık	FAU	5.111 ± 468	5.500 ± 480
TKM	g/L	24,8 ± 0,5	35,6 ± 0,8
UKM	g/L	20,2 ± 0,4	31,7 ± 0,5
AKM	g/L	6,8 ± 0,7	7,4 ± 0,8
UAKM	g/L	6,6 ± 0,6	7,2 ± 0,8
KOİ	g/L	40,3 ± 1,0	44,5 ± 1,2
Çözünmüş KOİ	g/L	30,0 ± 0,9	32,1 ± 0,6
TOK	g/L	12,9 ± 0,5	11,3 ± 0,4
TN	g/L	0,24 ± 0,05	0,22 ± 0,05
Yağ ve gres	g/L	4,2 ± 1,0	4,6 ± 1,1



$$1 \text{ ton zeytin} + 400 \text{ kg su} \rightarrow 200 \text{ kg z.yağı} + 400 \text{ kg karasu} + 800 \text{ kg prina}$$

Şekil 3.2 Ayvalık zeytinyağı üretim tesisinin akım şeması

Bu tesisten alınan karasu örneklerinde yapılan analizler neticesinde elde edilen karasu karakteristikleri Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Görüldüğü üzere bu tesisteki zeytin karasuyu numunesi de diğer karasu numuneleri ile farklılık göstermekle birlikte literatürde verilen aralıklar içerisinde yer almaktadır. Ayvalık karasu numunesi diğer karasu numunelerine göre, özellikle daha yoğun yağ-gres içeriği ile dikkati çekmektedir.

Çizelge 3.2 Ayvalık numunesi analiz sonuçları

Parametre	Birimi	Konsantrasyon
pH		4,4 ± 0,1
İletkenlik	mS/cm	8,2 ± 0,1
Bulanıklık	FAU	7.300 ± 640
TKM	g/L	38,0 ± 0,9
UKM	g/L	33,2 ± 0,9
AKM	g/L	10,0 ± 0,9
UAKM	g/L	9,4 ± 1,0
KOİ	g/L	54,8 ± 1,8
Çözünmüş KOİ	g/L	41,2 ± 0,6
TOK	g/L	15,2 ± 0,7
TN	g/L	0,27 ± 0,09
Yağ ve gres	g/L	9,0 ± 1,9

3.2 Santrifüj Prosesi

Zeytin karasuyunun santrifüjlenmesi için Beckman Coulter firmasına ait Allegra X12 model laboratuvar ölçekli santrifüj cihazı kullanılmıştır. Standart rotor ile ulaşılabilen en yüksek dönüş hızı 3.750 rpm (routing per minute) ile rcf (relative centrifugal force) birimi 3.270xg'dir. Cihaz standart olarak sunulan rotoru ile 750 mL hacimli 4 adet numuneyi santrifüjleme özelliğine sahiptir. Bu çalışmada 500'er mL'lik numuneler ile çalışılmıştır. Cihazın hızlanma ve yavaşlama ivmesi çeşitli kademeler olarak seçilebilmektedir. Özellikle durma esnasında meydana gelebilecek türbülans neticesinde dibe çökelen katı maddelerin tekrar üst kısma karışmaması için her iki ivme de düşük tutulmuştur. Çalışmada kullanılan santrifüj cihazının görüntüsü Şekil 3.3'de verilmiştir.

Santrifüjleme işlemi için 3.750 rpm değeri baz alınmış ve tüm denemelerde bu değer uygulanmıştır. Bunun yanında sürenin etkisini görebilmek ve en uygun santrifüjleme süresini belirlemek amacıyla çeşitli sürelerde santrifüjleme işlemi uygulanmıştır. Bunun için 30, 45 ve 60 dakikalık santrifüj işlemlerinin yanı sıra 30 dakika santrifüjlenen numunede üst faz alınarak ikinci kez 30 dakikalık santrifüjleme işlemi de yapılmıştır.

Yıllık işletme maliyeti, Milas'daki zeytinyağı üretim tesisinde bir yılda oluşan 3.000 m³ karasuyu santrifüjleyebilecek bir cihaz tespit edilerek bu cihazın tükettiği elektrik enerjisi

olarak hesaplanmıştır. Çalışmalar sırasında polielektrolit kullanılmadığı için yıllık işletme maliyeti, sadece cihazın tüketeceği elektrik olarak kabul edilmiştir.



Şekil 3.3 Çalışmada kullanılan santrifüj cihazı

3.3 Çöktürme Prosesi

Çöktürme prosesi için 1 L karasu bir beher içerisinde bekletilmiş ve katı maddelerin çökmesi beklenmiştir. Bekleme süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. 1 saat sonunda üst fazdan alınan su analizi yapılmış, bu arada çöken kısmın hacmi de ölçülmüştür.

3.4 Kireçle Çöktürme Prosesi

Kireçle çöktürme prosesi için optimum pH belirlenmiş ve bu pH'da elde edilen numuneler analiz edilmiştir. Bunun için karasu numunesinin pH değeri kireç kullanılarak 9; 9,5; 10; 10,5 ve 11 değerlerine getirilmiştir. pH ayarlaması yapıldıktan sonra tüm numuneler 5 dk hızlı (120 rpm) 55 dk yavaş (50 rpm) karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Ardından karasu numuneleri 1 saat süresince katı maddelerin çökmesi için bekletilmiştir. Üst fazlardan numune alınarak analizleri yapılırken, aynı zamanda çökelti hacimleri de ölçülmüştür. Kireçle çöktürme işlemi için maliyet hesaplanırken kullanılan kirecin maliyeti ve karıştırma işlemi

için gerekli karıştırıcının tüketeceği elektrik dikkate alınmıştır. Kireçle çöktürme işlemi için Şekil 3.4’de görüntüsü verilen jar test düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 3.4 Çalışmada kullanılan jar test düzeneği

3.5 Asitle Parçalama Prosesi

Asitle parçalama işlemi sülfürik asit ilavesiyle karasuyun pH'nın 2 değerinin altına getirilmesi ve oluşan flokların çöktürülmesi şeklinde yapılmıştır. Flokların çökmesi için 1 saat beklenmiştir. Sonrasında oluşan üst fazdan numune alınarak analizleri yapılırken, aynı zamanda çökelti hacmi de ölçülmüştür. Herhangi bir karıştırma vs. işlemi yapılmadığı için; asitle parçalama işlemi için maliyet olarak sadece kullanılan asit maliyeti hesaba katılmıştır.

3.6 Elektrokoagülasyon Prosesi

Elektrokoagülasyon işlemi Milas 1 ve Milas 2 numunelerinde ayrı ayrı yapılmıştır. Milas 1 numunesinde elektrokoagülasyon işlemi için optimum şartlar belirlenirken bu şartların kullanılmasıyla Milas 2 numunesinde yapılan elektrokoagülasyon işlemi performansı diğer ön arıtma prosesleri ile karşılaştırılmıştır.

Milas 1 numunesinde yapılan elektrokoagülasyon işlemleriyle, elektrot tipinin optimizasyonu, uygulanan akımın optimizasyonu ve sürenin optimizasyonu yapılmıştır. Elektrot olarak alüminyum ve demir çubuklar kullanılmıştır. Optimum akım değerini belirlemek üzere 0,5, 1 ve 2 amper (A) akımlar kullanılmıştır. Proses süresi olarak ise 15 ile 120 dakika arasında değişen zamanlar uygulanmıştır. Bu çalışmayla belirlenen en iyi elektrot tipi, optimum akım değeri ve optimum reaksiyon süresi baz alınarak Milas 2 numunesinde elektrokoagülasyon işlemi uygulanmıştır.

Elektrokoagülasyon prosesi, Şekil 3.5’de görüntüsü verilen 5 litrelik bir reaktör içerisinde bir güç kaynağı vasıtasıyla uygulanmıştır. Karasu numunesinin iletkenlik değeri çok yüksek olduğundan numuneye elektrolit çözeltisi eklenmemiştir. Reaksiyon sonrasında karasu numunesi içerisinde oluşan flokların çökmesi için 1 saat çökeltme işlemi yapılmıştır. Oluşan üst fazdan alınan numunelerin analizleri yapılırken ayrıca çöken kısmın hacmi de ölçülmüştür. Çalışmalar esnasında güç kaynağında akım değeri sabit tutulmuş değişen gerilim değerleri ise sürekli olarak volt (V) cinsinden okunmuştur. Bu gerilim değerleri ve uygulanan akım değerleri dikkate alınarak harcanan enerji VA ve kWh olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.5 Elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon düzeneği

3.7 Fenton Prosesi

Fenton prosesi uygulamasında sırayla işletme şartlarının optimizasyonu yapılmıştır. Optimum değerleri tespit edilen parametreler sırasıyla, hidrojen peroksit dozu, demir dozu, pH ve reaksiyon süresidir. Sırasıyla diğer parametrelerin optimizasyonu yapılırken bir önce optimum değeri tespit edilen değerler sabit olarak tutulmuştur. İşlemler jar test düzeneğinde yapılmıştır (Şekil 3.4) Hızlı ve yavaş karıştırma işlemlerinin ardından 1 saat süreyle çökeltme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çökeltme işleminin ardından pH değeri NaOH çözeltisi kullanılarak pH 10 değerinin üzerine çıkarılmıştır. Böylece oluşan demir hidroksit floklarının çökmesi sağlanmıştır.

Başlangıçta demir konsantrasyonu 100 mg/L, pH değeri 2,5 ve reaksiyon süresi olarak 1 saat değeri sabit tutulurken numunelere sırasıyla 500, 1000, 2000, 3000 ve 4000 mg/L dozajda hidrojen peroksit ilave edilmiş ve optimum hidrojen peroksit değeri tespit edilmiştir.

İkinci durumda işletme şartları; hidrojen peroksit dozajı ilk durumda elde edilen optimum değer, pH 2,5 ve reaksiyon süresi 1 saat olacak şekilde sabit tutulurken 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/L'lik demir dozajları uygulanmıştır.

Üçüncü durumda işletme şartları; hidrojen peroksit dozajı ilk durumda elde edilen optimum değer, demir dozajı ikinci durumda elde edilen optimum değer ve pH 2,5 olarak sabit tutulurken reaksiyon süresi 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika arasında değiştirilmiştir.

Dördüncü durumda ise; hidrojen peroksit dozajı ilk durumda elde edilen optimum değer, demir dozajı ikinci durumda elde edilen optimum değer ve süre üçüncü durumda elde edilen optimum değer olarak sabit tutulurken pH 1, 2, 3, 4 ve 5 olarak ayarlanmıştır.

3.8 Elektrokoksidasyon Prosesi

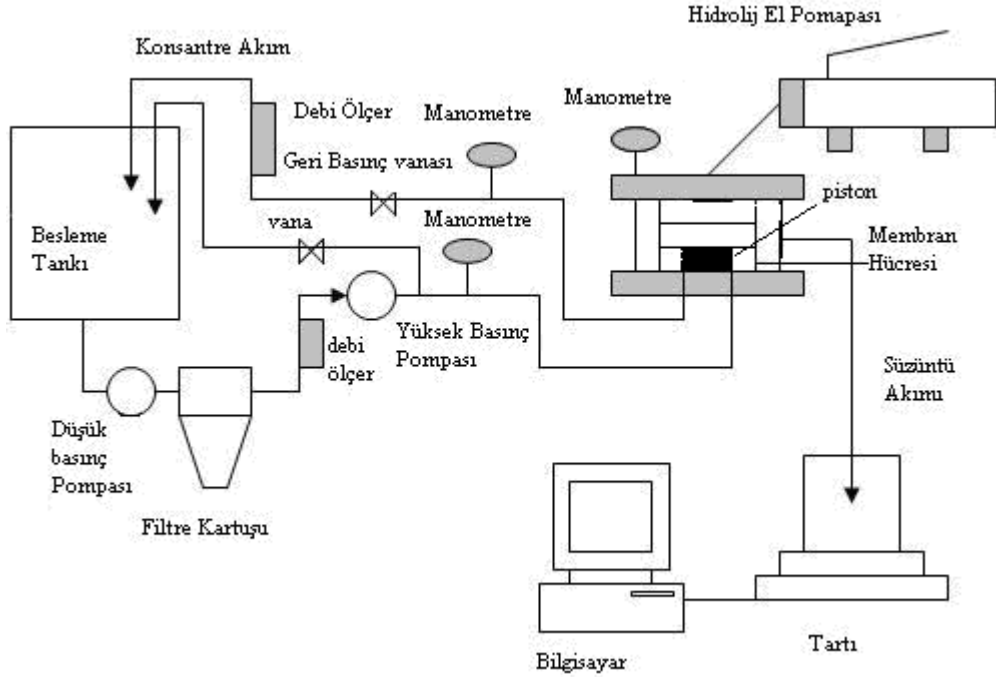
Elektrokoksidasyon işlemi, elektrokoagülasyon prosesinin uygulandığı düzenekte, 5 saat süreyle ve 1,5 A akımda uygulanmıştır. Bu proseste anot olarak platin kaplı titanyum, katot olarak ise paslanmaz çelik malzeme kullanılmıştır (Şekil 3.5). Çöktürme prosesi bir saat olarak gerçekleştirilmiştir. Oluşan üst faz numunelerinin gerekli analizleri yapılarak sistemin performansı ölçülmüştür. Çalışmalar esnasında güç kaynağında akım değeri sabit tutulmuş değişen gerilim değerleri ise sürekli olarak volt (V) cinsinden okunmuştur. Bu gerilim değerleri ve uygulanan akım değerleri dikkate alınarak harcanan enerji VA ve kWh olarak hesaplanmıştır.

3.9 Membran Filtrasyon Prosesleri

Karasu numunelerinde membran filtrasyon prosesi laboratuvar ölçekli membran düzeneği kullanılarak yapılmıştır (şekil 3.6). Membran düzeneği çeşitli elemanların birleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Ana kısım olan membran hücresi GE Osmonics firmasına aittir. Diğer önemli bir eleman olan değişken devirli pompa membran hücresine verilen debinin istenilen seviyeye getirilmesine imkân sağlamaktadır. Membran hücresinin sıkıştırılması hidrolik el pompası ile sağlanmaktadır. Ayrıca kaba partiküllerin pompaya gelerek zarar vermesini önlemek maksadıyla pompa öncesinde mikrofiltrasyon kartuş filtre bulunmaktadır. Bu elemanların yanı sıra membran sistemi debi ölçer ve basınçölçerler ile teçhiz edilmiştir. Membrandan geçen süzüntü akımı terazi üzerine konan bir beherde toplanmaktadır. Bu terazi bir program ile bilgisayara bağlı bulunmaktadır. Bu sayede belirli zaman aralıklarında terazi üzerinde okunan değerler bilgisayara kaydedilmektedir. Bu şekilde membranların akısı ölçülebilmektedir. Membran düzeneğinin şematik görünümü şekil 3.7’de gösterilmektedir.



şekil 3.6 Çalışmada kullanılan membran düzeneği



Şekil 3.7 Membran düzeneğinin şematik gösterimi (Kaykıoğlu, 2010)

Membran sistemi, membran hücrelerine konulan membranın tipine bağlı olarak, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ya da ters ozmoz işlemleri için kullanılabilir. Bu çalışmada çeşitli ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranları kullanılarak filtrasyon işlemleri yapılmıştır. Membranlardan geçen süzintü akımları sürekli olarak ölçülmüş ve membran akıları hesaplanmıştır. Ayrıca membranlardan geçen süzintülerin analizleri yapılarak membranların performansları ölçülmüştür.

3.9.1 Ultrafiltrasyon Prosesi

Ultrafiltrasyon prosesi, nanofiltrasyon ve ters ozmoz proseslerine bir ön arıtma olması amacıyla yapılmıştır. Çalışma boyunca kullanılan ultrafiltrasyon membranları Macrodyn Nadir firmasının UC010 ve UC030 membranlarıdır. UC010 ultrafiltrasyon membranı Milas 1 karasu numunesinde, UC030 ultrafiltrasyon membranı ise Ayvalık ve Milas 2 karasu numunelerinde uygulanmıştır. Kullanılan ultrafiltrasyon membranlarının özellikleri Çizelge 3.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 Kullanılan ultrafiltrasyon membranlarının özellikleri

Membran çeşidi	Üretici Firma	Malzeme	Akı, L/m ² -h	^a MWCO, kDa	^b MİB, bar	^c MİS, C°
UC010	Macrodyn [®] Nadir	Selüloz	>40	10	3	55
UC030	Macrodyn [®] Nadir	Selüloz	>300	30	3	55

^aMembranda tutulan en küçük molekülün ağırlığı, ^bMaksimum işletme basıncı, ^cMaksimum işletme sıcaklığı

3.9.2 Nanofiltrasyon Prosesi

Tüm nanofiltrasyon uygulamaları öncesinde ön arıtma olarak santrifüj prosesi kullanılmış buna ilave olarak bazı uygulamalarda santrifüj işleminden sonra ultrafiltrasyon işlemi de tatbik edilmiştir. Çalışmalar boyunca kullanılan nanofiltrasyon membranları Macrodyn Nadir firmasının NP010 ve NP030 membranları ile DOW Filmtec firmasının NF270 membranlarıdır. Milas 1 numunesinde, NP010 ve NP030 nanofiltrasyon membranları santrifüj sonrasında ve santrifüj+ultrafiltrasyon sonrasında uygulanırken, NF270 membranı sadece santrifüj+ultrafiltrasyon prosesleri için kullanılmıştır. Ayvalık numunesinde; Milas 1 numunesinde diğer iki nanofiltrasyon membranına göre daha başarılı sonuçlar veren NF270 membranı, santrifüj sonrasında ultrafiltrasyon uygulanan ve uygulanmayan her iki durum için de denenmiştir. Milas 2 numunesinde ise NF270 membranı yine her iki durum için ancak bu kez ters ozmoz membranlarına uygulanan basınçlarla aynı şekilde uygulanmıştır.

Milas 1 ve Ayvalık numunelerinde nanofiltrasyon membranlarında 4, 6, 8 ve 10 bar, Milas 2 numunesinde ise 10, 15, 20 ve 25 bar olmak üzere dört farklı basınç değeri kullanılmıştır. Kullanılan nanofiltrasyon membranlarının özellikleri Çizelge 3.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4 Kullanılan nanofiltrasyon membranlarının özellikleri

Membran çeşidi	Üretici Firma	Malzeme	Akı, L/m ² -h	^a MTG, %	^b MİB, bar	^c MİS, C°
NP010	Macrodyn [®] Nadir	Polietersülfon	>200	5-15	40	95
NP030	Macrodyn [®] Nadir	Polietersülfon	>40	25-35	40	95
NF270	DOW Filmtec [™]	Poliamid İnce- Film Kompozit	-	40-60	41	45

^aMinimum tuz giderimi, ^bMaksimum işletme basıncı, ^cMaksimum işletme sıcaklığı

3.9.3 Ters Ozmoz Prosesi

Nanofiltrasyon uygulamalarında olduğu gibi, ters ozmoz uygulamaları öncesinde de ön arıtma olarak santrifüjleme prosesi kullanılmış buna ilave olarak bazı uygulamalarda santrifüjlemeden sonra ultrafiltrasyon işlemi de tatbik edilmiştir. Çalışmalar boyunca kullanılan ters ozmoz membranları DOW Filmtec firmasının XLE ve BW30 membranları ile GE Osmonics firmasının AG ve AK membranlarıdır. Milas 1 numunesinde, XLE ve BW30 ters ozmoz membranları santrifüjleme ve ultrafiltrasyon işlemlerinden geçirildikten sonra uygulanırken Ayvalık numunesinde buna ilave olarak iki membran sadece santrifüjleme işleminden geçirilen suların filtrasyonunda da kullanılmıştır. Milas 2 numunesinde ise tüm ters ozmoz membranları, hem sadece santrifüjleme işleminden geçirilen hem de santrifüjleme ve ultrafiltrasyon işlemlerinden geçirilen karasuların arıtımında kullanılmıştır.

Tüm uygulamalarda membranlar; 10, 15, 20 ve 25 bar olmak üzere 4 farklı basınç altında uygulanmıştır. Kullanılan ters ozmoz membranlarının özellikleri Çizelge 3.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.5 Kullanılan ters ozmoz membranlarının özellikleri

Membran çeşidi	Üretici Firma	Malzeme	^a MTG, %	^b MİB, bar	^c MİS, C°
BW30	DOW Filmtec™	Poliamid İnce-Film Kompozit	99	41	45
XLE	DOW Filmtec™	Poliamid İnce-Film Kompozit	98	41	45
AG	GE Osmonics	Poliamid	99,5	-	-
AK	GE Osmonics	Poliamid	99	-	-

^aMinimum tuz giderimi, ^bMaksimum işletme basıncı, ^cMaksimum işletme sıcaklığı

4 DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Ön Arıtma Çalışmaları

Milas 1 ve Milas 2 numunelerinde tüm ön arıtma prosesleri denenirken, Ayvalık numunesinde ön arıtma olarak sadece santrifüj ve ultrafiltrasyon prosesleri uygulanmıştır. Milas 1 numunesinde daha ziyade optimum şartların tespiti yapılmış ve bu şartlar Milas 2 numunelerinde uygulanmıştır. Milas 2 numunesinde tüm ön arıtma işlemleri, daha önce belirlenen optimum işletme koşullarıyla uygulanmış ve proseslerin birbirleriyle mukayeseleri yapılmıştır. İlerleyen bölümde öncelikle; çöktürme ve asitle parçala işlemlerinin sonuçları ile, santrifüj, kireçle çöktürme ve elektrokoagülasyon işlemleri için optimum şartların belirlenmesi için yapılan çalışma sonuçları verilmiştir. Ardından ise belirlenen bu optimum işletme koşullarında, Milas 2 numunesinde ön arıtma proseslerinin performansları birbirleriyle kıyaslanarak gösterilmiştir.

4.1.1 Santrifüj Prosesi

Milas 1 numunesi ile yapılan santrifüj işleminde, 3.750 rpm hızda, işlem süresi değiştirilerek sürenin KOİ giderim verimine etkisi incelenmiştir. Bunun için 10, 30, 45 ve 60 dakikalık santrifüj işlemleri uygulanmıştır. Ayrıca bir numunede 30 dakikalık santrifüj işleminin ardından üst faz alınarak tekrar 30 dakikalık bir santrifüj işlemi uygulanmıştır. Her bir santrifüj uygulaması sonrasında üst fazdan numune alınmış ve sürelerin birbirleriyle mukayesesi KOİ parametresi ile yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen neticeler Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Santrifüj işleminde uygulanan sürelerin etkisi

İşlem	KOİ, mg/L	KOİ Giderme Verimi, %
Ham Numune	40.300	-
10 dakika	32.700	18,3
30 dakika	27.900	30,3
30 + 30 dakika	26.800	33,0
45 dakika	28.900	27,8
60 dakika	28.200	29,5

Sonuçlardan görüleceği üzere santrifüj süresinin artması ile birlikte önce verimde artışa sebep olmuş ancak, özellikle 30. dakikanın ardından bu artış durmuştur. En verimli sonuçlar 30 dakika yapılan santrifüj işleminin ardından alınan duru fazın tekrar 30 dakika santrifüjlenmesi ile elde edilmiştir. Bu işlem ile elde edilen toplam KOİ giderim verimi % 33 olarak gerçekleşmiştir. Bunun yanında 30 dakika yapılan santrifüj işleminde buna yakın bir değer olarak %30,3'lük bir KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Ancak bir karasuyun önce santrifüj cihazına verilmesi ardından elde edilen duru faza tekrar santrifüj işlemi uygulanması işletme uygulanabilirliği açısından çok uygun görünmemektedir. Ayrıca bu şekilde elde edilen verim ile 30 dakikalık santrifüj işlemi ile elde edilen verim değerleri arasında önemli bir fark yoktur. Bu sebeple, maliyet ve uygulanabilirlik unsuru da dikkate alınarak optimum sürenin 30 dakika olduğu sonucuna varılmıştır.

30 dakika süreyle santrifüjlenen Milas 1 karasu numunesinde yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 Santrifüj işlemi neticeleri

Parametre	Konsantrasyon	Giderme Verimi, %
KOİ, mg/L	27.900	%30,3
AKM, mg/L	1.820	%73,2
UAKM, mg/L	1.610	%75,8
Yağ ve Gres, mg/L	1.760	%58,3
TOK, mg/L	8.660	%32,8
TN, mg/L	120	%49,4

4.1.2 Çöktürme Prosesi

Zeytinkarasuları içerisindeki katı maddelerin ayrılması için çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Çöktürme işlemi için karasu, çöktürme kolonunda 1 saat süreyle bekletilmiştir. Bu süre sonunda üst fazdan alınan numunede yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

Çöktürme işlemi neticesinde özellikle KOİ giderim verimlerinin oldukça düşük değerlerde kaldığı görülmüştür. Bunun yanı sıra AKM, UAKM giderim verimleri de beklenen seviyelerin oldukça altında kalmıştır.

Çizelge 4.3 Çöktürme işlemi neticeleri

Parametre	Konsantrasyon, mg/L	Giderme Verimi, %
KOİ, mg/L	35.400	%11,5
AKM, mg/L	4.460	%34,5
UAKM, mg/L	4.020	%40,9
Yağ ve Gres, mg/L	2.520	%40,3
TOK, mg/L	10.900	%15,4
TN, mg/L	175	%25,3

4.1.3 Kireçle Çöktürme Prosesi

Kireçle çöktürme işlemi için sönmüş kireç (Ca(OH)_2) kullanılmış ve pH değerinin optimizasyonu işlemi yapılmıştır. Bunun için; pH değerleri 9; 9,5; 10; 10,5 ve 11 değerlerine çıkarılmış ve 5 dakika hızlı 55 dakika yavaş olmak üzere toplam 1 saat karıştırılan numuneler ardından 2 saat süreyle çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Bu süre sonunda oluşan üst fazda KOİ deneyleri yapılarak giderim verimleri belirlenmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 4.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 Kireçle çöktürmede pH’ın etkisi

İşlem	KOİ, mg/L	KOİ Giderme Verimi, %
Ham Numune	40.300	-
pH=9	29.660	25,8
pH=9,5	29.120	27,2
pH=10	29.000	27,5
pH=10,5	29.380	26,6
pH=11	30.180	24,5

Sonuçlardan da görüldüğü üzere; pH değerinin artması ile KOİ giderim verimi önce artmış daha sonra azalmaya başlamıştır. Elde edilen en yüksek KOİ giderim verimi pH’ın 10’a çıkarıldığı durumda gerçekleşen %27,5 değeridir. Dolayısıyla kireçle çöktürme işlemi için optimum pH değerinin 10 olduğu sonucuna varılmıştır. pH değeri 10’a çıkarılarak Milas 1

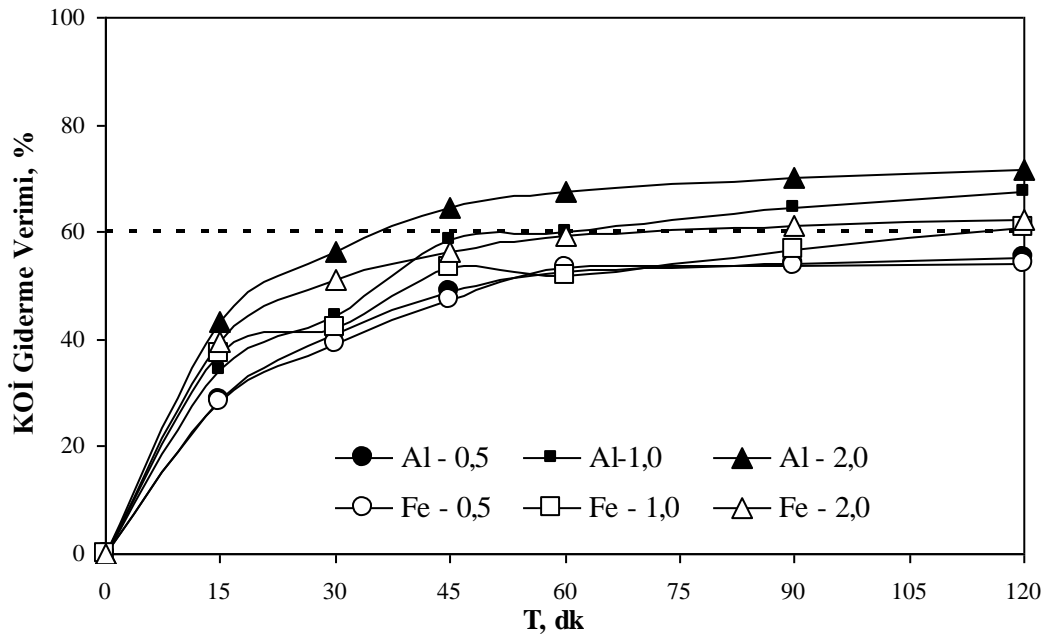
numunesinde yapılan kireçle çöktürme işleminde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’de gösterilmiştir

Çizelge 4.5 Kireçle çöktürme işlemi neticeleri

Parametre	Konsantrasyon, mg/L	Giderme Verimi, %
KOİ, mg/L	29.000	%27,5
AKM, mg/L	4.110	%39,6
UAKM, mg/L	3.620	%46,9
Yağ ve Gres, mg/L	2.300	%45,5
TOK, mg/L	9.220	%28,5
TN, mg/L	140	%40,5

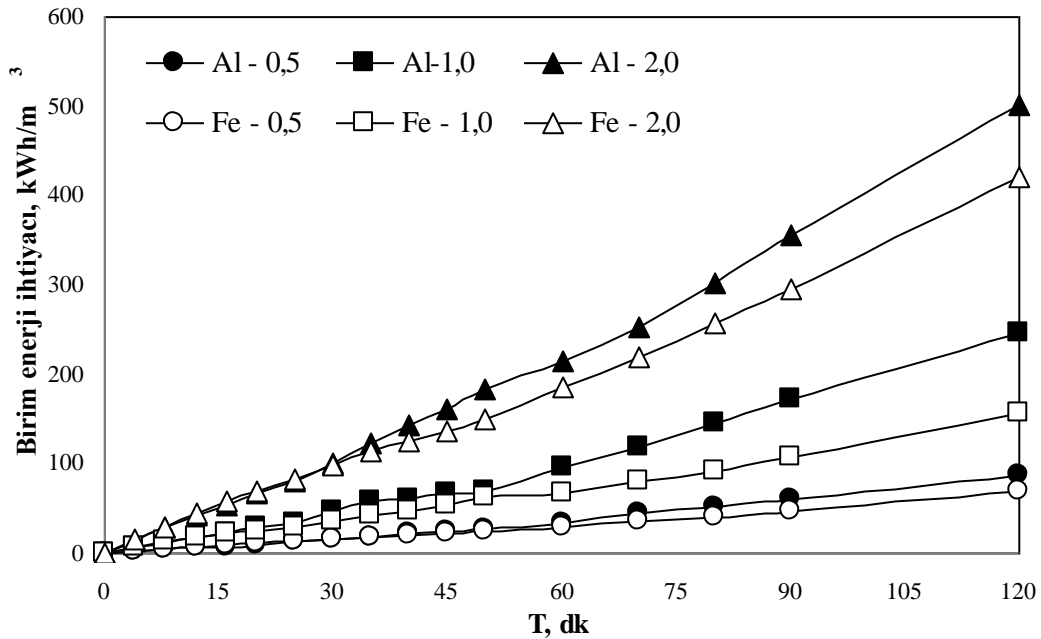
4.1.4 Elektrokoagülasyon Prosesi

Ayvalık numunesinde elektrokoagülasyon prosesi için süre, akım ve elektrot optimizasyonu yapılmıştır. Reaksiyon süresi olarak; 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakikalık sürelerle denenirken, akım değeri olarak ise; hem demir hem alüminyum elektrot için 0,5; 1 ve 2 A akım değerleri denenmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

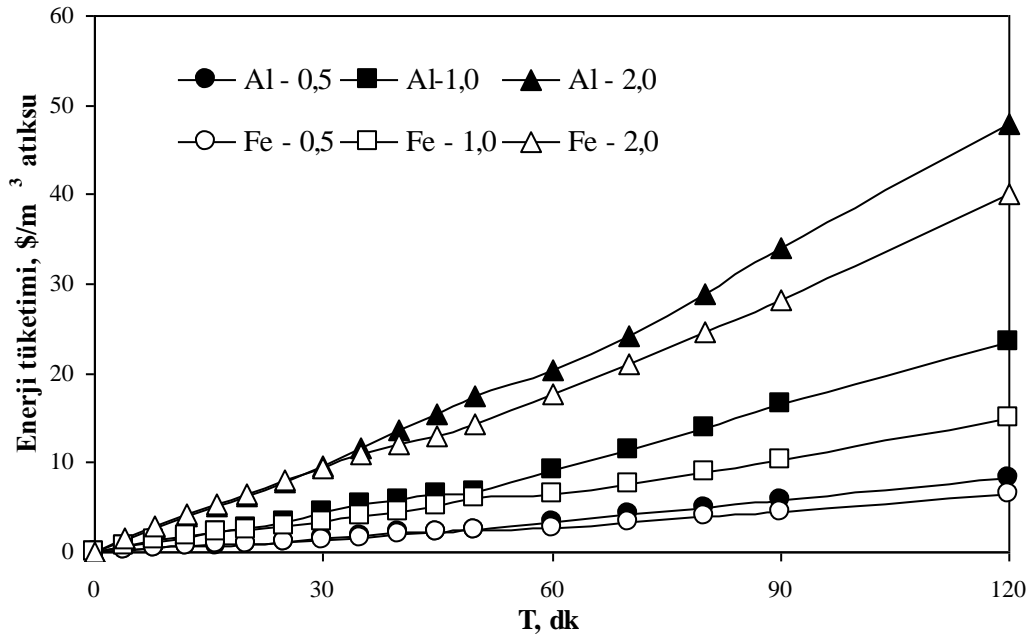


Şekil 4.1 Elektrokoagülasyonda elektrot, akım ve zaman optimizasyonu

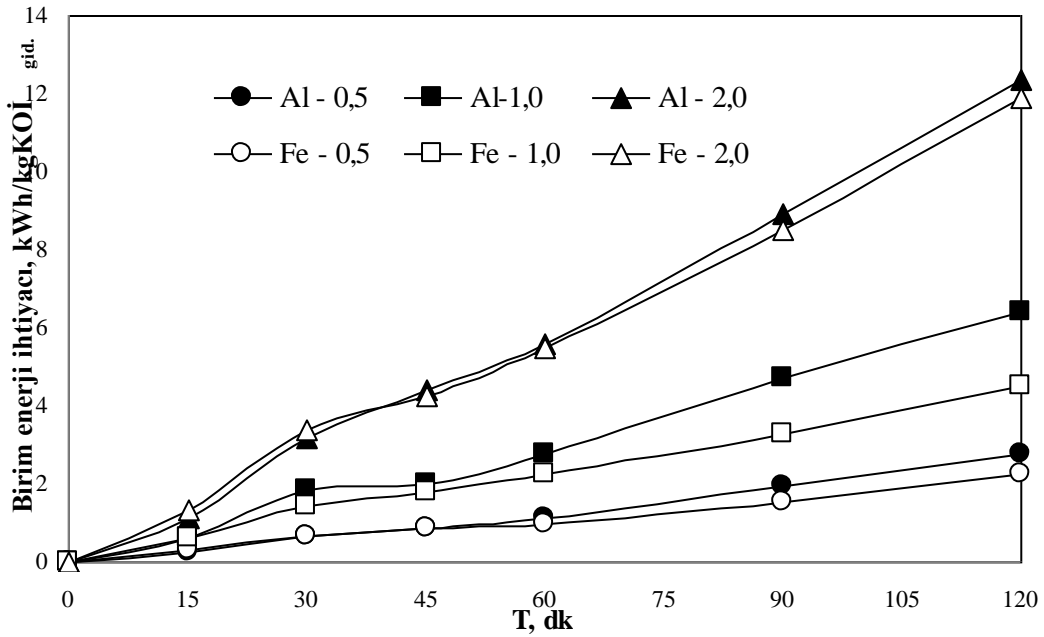
Sonuçlardan da görüleceği üzere, reaksiyon süresi arttıkça KOİ giderim verimi artmakla birlikte bu artış hızı zamanla azalmaktadır. Her iki elektrot kullanıldığında da 45. dakikaya kadar KOİ giderim verimi hızla artarken bu sürenin ardından giderim veriminde meydana gelen artış önemsiz miktarda olmuştur. 30. ile 45. dakikalar arasındaki 15 dakikalık sürede KOİ giderim verimi demir ve alüminyum elektrot için sırasıyla ortalama %8,6 ve %10,0'lık bir artış gösterirken, buna karşılık 45. ile 60. dakikalar arasındaki yine 15 dakikalık sürede verimdeki değişim demir ve alüminyum elektrotlar için ortalama %2,5 ve %2,9 olarak gerçekleşmiştir. Bu sebeple 45 dakikalık bir reaksiyon süresinin optimum olduğu sonucuna varılmıştır. Al elektrot kullanıldığında elde edilen verimler Fe elektrot kullanıldığında elde edilen verimlerden daha yüksektir. 1 Amperlik akım için Fe elektrot kullanıldığında 120 dakikada elde edilen giderim verimi değerine Al elektrot kullanıldığında 60 dakikada ulaşılmıştır. Demir elektrot ile 0,5; 1 ve 2 A için sırasıyla elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla; %54,2; %60,8 ve %62,2 olarak gerçekleşmiştir. Benzer şekilde alüminyum elektrotlar için de 0,5; 1 ve 2 A'lik çalışmalarda elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %55,3; %67,4 ve %71,5'dir. Her ne kadar 2A'lik çalışmalar az da olsa daha verimli gibi görünse de enerji maliyetinin neredeyse 2 kat artmış olması sebebiyle 1 Amperlik akım değerinin optimum olduğu kanaatine varılmıştır. Bu çalışmada, birim atıksu başına tüketilen elektrik enerjisi değerleri Şekil 4.2'de, birim atıksu başına maliyet değerleri Şekil 4.3'de ve giderilen kg KOİ başına enerji tüketim değerleri ise Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Elektrokaoagülasyonda birim atıksu başına enerji tüketim değerleri



Şekil 4.3 Elektrokogülasyonda birim atıksu başına maliyet



Şekil 4.4 Elektrokogülasyonda birim giderilen KOİ başına enerji tüketim değerleri

Optimizasyon yapılırken en önemli kalemlerden birisi de maliyettir. Elektrokogülasyon için maliyet güç kaynağı tarafından üretilen elektrik olarak düşünülmektedir. Süre, harcanan elektrik miktarını doğrusal olarak etkilediğinden elektrokogülasyon prosesi için büyük önem taşımaktadır. Maliyet grafikleri incelendiğinde maliyetin zamanla artışının 45. ve 60. dakikalara kadar doğrusal olduğu, bu süreden sonra ise yine doğrusal ancak daha keskin

olduğu görülmektedir. Bu sebeple 45 dakikalık sürenin maliyet hesaba katıldığında da optimum bir süre olduğu sonucuna varılmıştır. Çeşitli birimler açısından, yapılan elektrokoagülasyon işleminin maliyeti; 0,19 \$/kgKOİ_{giderilen}, 6,39 \$/m³, 2 kWh/ kgKOİ_{giderilen} ve 66,9 kWh/m³ olarak bulunmuştur. Verim ve maliyet unsurlarının yanı sıra çökeltmenin daha iyi gerçekleşmesi ve ara kesitin daha net olarak ortaya çıkması sebebiyle Al elektrotun Fe elektrottan daha uygun olduğu kanaatine varılmıştır.

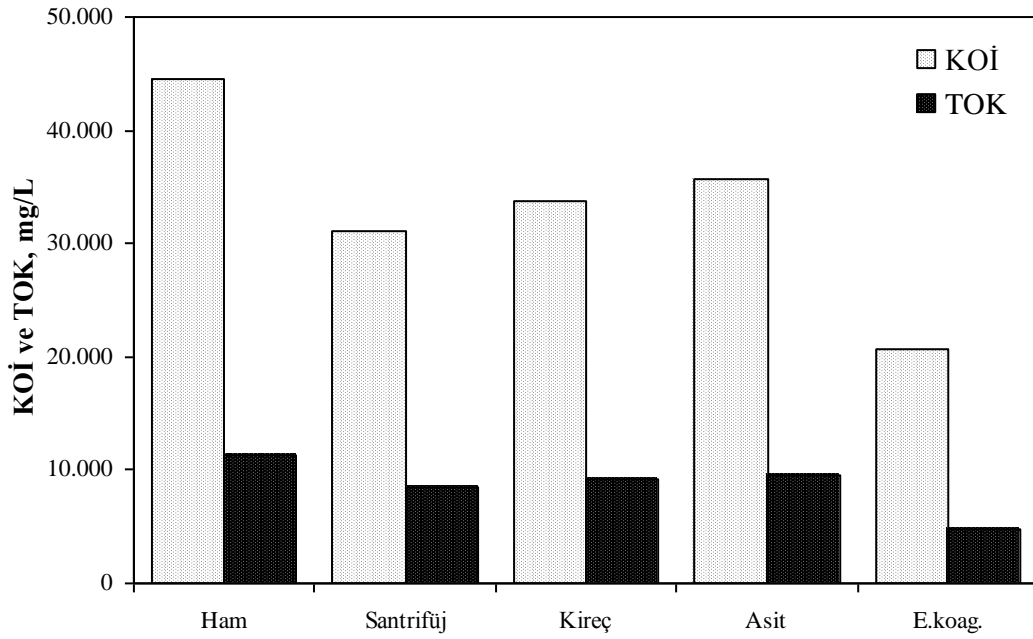
4.1.5 Optimum Şartları Belirlenen Ön Arıtma Proseslerinin Mukayesesi

Bu aşamada daha önce yapılan çalışmalarda belirlenen optimum şartlar kullanılarak tüm ön arıtma alternatifleri, aynı karasu numunelerinin (Milas 2) arıtımı için kullanılmıştır. Arıtım işlemleri sonrasında elde edilen giderim verimleri ve işletme maliyetleri dikkate alınarak en uygun ön arıtma prosesi tespit edilmeye çalışılmıştır. Çöktürme işlemi ile önceki aşamada tatmin edici bir verim elde edilemediğinden çalışmanın bu aşamasında çöktürme prosesi denenmemiştir.

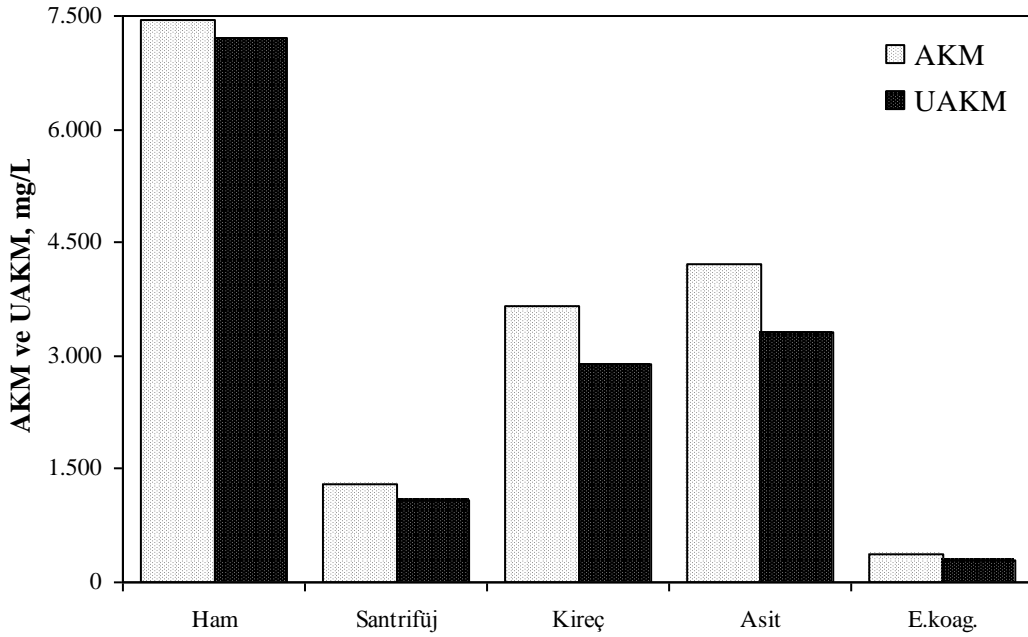
Denenen ön arıtma metodları; santrifüj, kireçle çöktürme, asitle parçalama ve elektrokoagülasyon prosesleridir. Daha önceki çalışmalarda tespit edilen optimum şartlar dikkate alınarak; santrifüj işlemi için, dönüş hızı 3750 rpm ve operasyon süresi 30 dakika, elektrokoagülasyon işlemi için, elektrot malzemesi alüminyum ve akım yoğunluğu 25 mA/cm², asitle parçalama işlemi için pH, sülfürik asit ilavesiyle 2'nin altı ve kireçle çöktürme işlemi için ise pH, kireç ilavesiyle 10'un üzeri olarak seçilmiş ve uygulanmıştır.

Yapılan ön arıtma çalışmaları sonucunda elde edilen numunelerde ve ham numunede KOİ, pH, iletkenlik, AKM, UAKM, TOK ve TN analizleri yapılmıştır. Bu parametrelerden yolaıkılarak proseslerin performansı birbirleriyle kıyaslanmıştır. Bu analizler ile elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar Çizelge 4.6'da özetlenmiştir.

Arıtma proseslerinin veriminin yanı sıra, her bir yöntemin birim işletme maliyetleri de araştırılmıştır. Bunun için Milas'da bulunan zeytinyağı üretim tesisinin kapasitesi dikkate alınmıştır. Bu tesis zeytin üretimine bağlı olarak değişmekle birlikte ortalama yılda 3.000 m³ karasuyun üretildiği bir tesistir. Dolayısıyla yıllık maliyetler hesaplanırken 3.000 m³ atıksuyun arıtılacağı kabulü yapılmıştır. Tüm ön arıtma prosesleri, bu miktardaki bir karasuyun arıtımı için gerekli işletme maliyeti yönünden de birbirleriyle kıyaslanmıştır.



Şekil 4.5 Yapılan ön arıtmalar sonrasında KOİ ve TOK değerleri



Şekil 4.6 Yapılan ön arıtmalar sonrasında AKM ve UAKM değerleri

Santrifüj işlemi için maliyet, santrifüj cihazının harcadığı elektrik enerjisi olarak düşünülmüştür. Bunun için tesisin ürettiği günlük karasu miktarını santrifüjleyecek bir dekantör santrifüj, firma kataloglarından tespit edilmiş ve bu santrifüj cihazının elektrik tüketimi hesaplanmıştır. Kireçle çöktürme işlemi için maliyet, kullanılan kirecin maliyetine ek olarak hızlı ve yavaş karıştırma işlemi için gerekli karıştırıcının tüketeceği elektrik enerjisi

maliyetinin toplamı olarak düşünülmüştür. Asitle parçalama işleminde maliyet, kullanılan sülfürik asitin maliyeti olarak hesaplanmıştır. Elektrokoagülasyon işlemi için ise maliyet, harcanan elektrik enerjisinin maliyeti olarak hesap edilmiştir. Buna göre 3.000 m³ karasuyun bu ön arıtma işlemleri kullanılarak arıtılmaları için gerekli işletme maliyetleri Çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 Milas 2 numunesi ön arıtma işlemleri neticeleri

Parametre	Ham	Santrifüj	Kireçle çöktürme	Asitle parçalama	Elektro koagülasyon
pH	4,3	4,3	8,5	2,0	5,5
İletkenlik (mS/cm)	8,7	8,3	12,3	25,4	8,8
KOİ, mg/L	44.530	31.130	33.810	35.650	20.630
Giderme verimi	-	30,1%	24,1%	20,0%	53,7%
AKM, mg/L	7.430	1.310	3.660	4.225	360
Giderme verimi	-	82,4%	50,8%	43,2%	95,2%
UAKM, mg/L	7.210	1.080	2.880	3.310	300
Giderme verimi	-	85,0%	60,1%	54,1%	95,8%
TOK, mg/L	11.310	8.440	9.140	9.570	4.750
Giderme verimi	-	25,4%	19,2%	15,4%	58,0%
TN, mg/L	217	108	143	156	55
Giderme verimi	-	50,2%	34,4%	28,4%	74,9%

Giderim verimleri incelendiğinde elektrokoagülasyon işleminin diğer ön arıtma işlemlerine göre oldukça iyi bir performans elde ettiği görülmektedir. KOİ giderim verimi açısından elektrokoagülasyon işlemi %53,7 gibi iyi bir değer elde ederken buna en yakın giderim verimi santrifüj işlemi ile elde edilen %30,1 değeridir.

Çizelge 4.7 Ön arıtma işlemlerinin yıllık ve birim maliyetleri

Proses	Kimyasal miktarı (kg/yıl)	Elektrik miktarı (kWh/yıl)	Yıllık maliyet (TL)	Birim maliyet (TL/m ³)
Santrifüj	-	8.640	1.425	0,47
Kireçle çöktürme	11.100	390	1.730	0,58
Asitle parçalama	24.100	-	6.690	2,23
Elektrokoagülasyon	-	329.600	54.380	18,13

Maliyetler incelendiğinde ise elektrokoagülasyon işleminin diğer ön arıtma proseslerine göre çok daha fazla maliyetli olduğu görülmektedir. Öyle ki, elektrokoagülasyon işleminin maliyeti, en düşük işletme maliyeti olan santrifüj işleminin maliyetinin yaklaşık olarak 38 katıdır. Bir ön arıtma işlemi için bu kadar yüksek maliyet farkı pratikte tercih edilebilir olarak görünmemektedir.

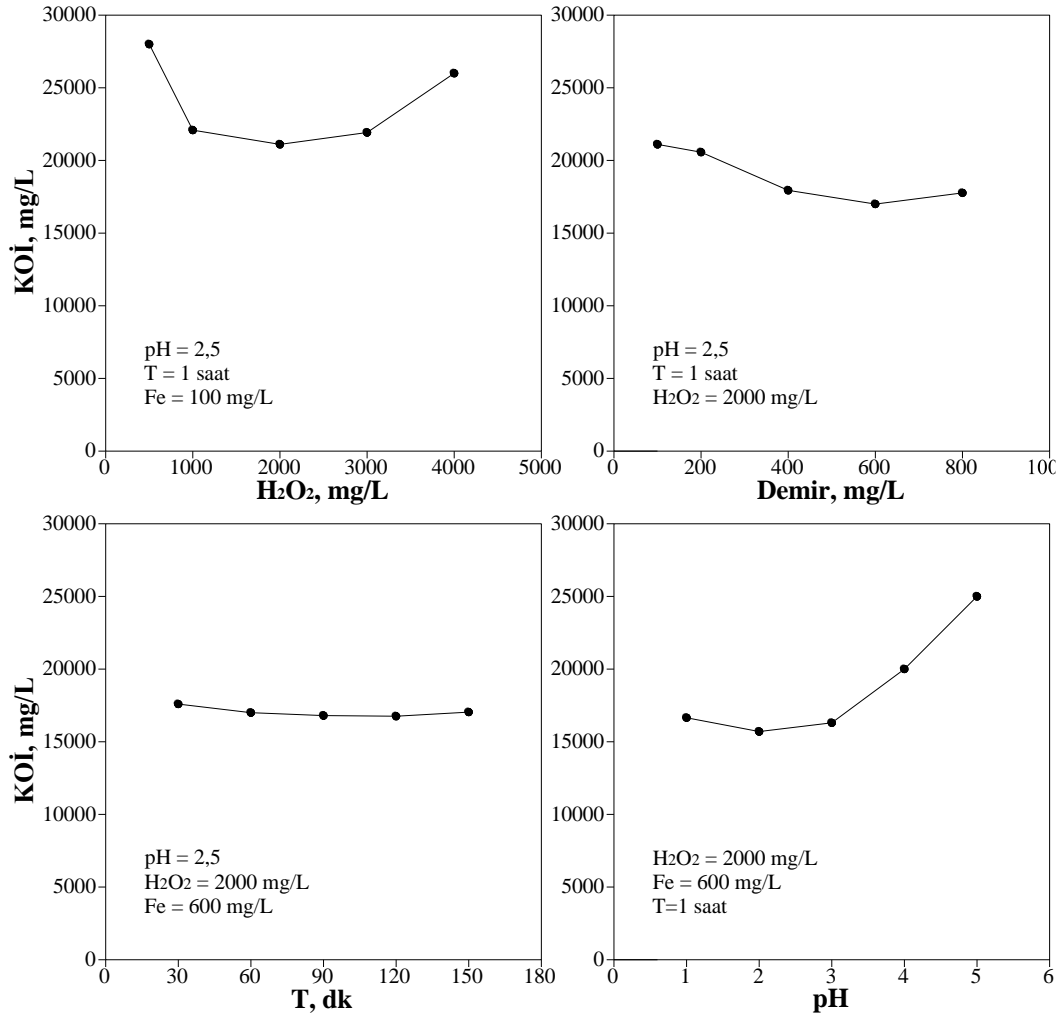
Bu etkenlerin yanı sıra arıtma proseslerinde oluşan çamur miktarı da önemli bir parametredir. Oluşan çamurun fazla olması; bu çamurun bertarafı, taşınması vb gibi ek maliyet kalemlerini getirdiğinden ötürü istenmeyen bir durumdur. Çamur susuzlaştırma işlemi için sık kullanılan bir proses olan santrifüj prosesi ile oldukça yüksek katı maddeye sahip bir çamur üretildiğinden bu işlem sonrasında oluşan çamur hacmi oldukça düşüktür. Diğer taraftan; asitle parçalama, kireçle çöktürme ve elektrokoagülasyon proseslerinde oluşan çamurun katı madde muhtevası düşük olduğundan oldukça fazla miktarda çamur ortaya çıkmakta olup, bu çamurların bertarafı için de ilave maliyetler gerekmektedir. Buna ek olarak elektrokoagülasyon işleminde yoğun miktarda köpük oluşumu da söz konusudur. Dolayısıyla giderim verimleri, maliyetler ve çamur miktarı bir arada düşünüldüğünde en uygun ön arıtma alternatifinin santrifüj işlemi olduğu kanaatine varılmıştır.

4.2 Nihai Arıtma Prosesleri

Nihai arıtma prosesi olarak, zeytin karasuyunun kirlilik değerlerini deşarj standartlarına indirebilecek potansiyelde olan ileri arıtma metodları düşünülmüştür. Bu maksatla nihai arıtma alternatifleri olarak; fenton, elektrooksidasyon ve membran prosesleri uygulanmıştır. Kullanılan tüm nihai arıtım prosesleri öncesinde santrifüj prosesi ve bazı membran prosesleri öncesinde santrifüjlemeye ek olarak ultrafiltrasyon prosesi kullanılmıştır.

4.2.1 Fenton Prosesi

Fenton prosesi uygulamasında öncelikle işletme şartlarının optimizasyonu yapılmıştır. Optimum değerleri tespit edilen parametreler sırasıyla, hidrojen peroksit dozu, demir dozu, pH ve reaksiyon süresidir. Sırasıyla diğer parametrelerin optimizasyonu yapılırken bir önceki çalışmada optimum değeri tespit edilen değerler sabit olarak tutulmuştur. bu şekilde tüm parametreler için optimum değerler belirlenmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar toplu halde Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Fenton prosesi optimizasyon çalışma sonuçları

Başlangıçta pH değeri 2,5; reaksiyon süresi 1 saat ve Fe⁺² konsantrasyonu 100 mg/L olarak sabit tutulurken H₂O₂, 500, 1000, 2000, 3000 ve 4000 mg/L dozlarında uygulanmış optimum doz 2000 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Ardından pH değeri 2,5; reaksiyon süresi 1 saat ve H₂O₂ konsantrasyonu 2.000 mg/L olarak sabit tutulurken Fe⁺² dozajı 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/L dozlarında uygulanmış optimum sonuç 600 mg/L dozajı olarak tespit edilmiştir.

Ardından pH değeri 2,5, H₂O₂ konsantrasyonu 2000 mg/L ve Fe⁺² konsantrasyonu 600 mg/L olarak sabit tutulurken reaksiyon süresi 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika olarak ayarlanmıştır. Çalışma sonucunda sürenin 30 dakikadan 60 dakikaya çıkarılması ile kayda değer bir artış sağlanırken 60 dakikadan 90 dakikaya çıkarılması ile önemli bir artış gözlenmemiştir. Dolayısıyla 60 dakikalık reaksiyon süresinin optimum süre olduğuna karar verilmiştir.

Son olarak; reaksiyon süresi 1 saat, H₂O₂ konsantrasyonu 2000 mg/L ve Fe⁺² konsantrasyonu 600 mg/L olarak sabit tutulurken pH 1, 2, 3, 4 ve 5 olarak ayarlanmış ve optimum pH değerinin 2 olduğu görülmüştür.

Tespit edilen optimum şartlar altında elde edilen en düşük KOİ konsantrasyonu 15.700 mg/L olmuştur. Bu şartlarda KOİ giderim verimi ham numune baz alındığında %60,8 olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen KOİ giderim verimi, ancak elektrokoagülasyon prosesinde elde edilen değere yakın elde edilmiş olup, bu yöntem nihai bir arıtma yönteminden beklenen yüksek giderim verimi değerlerini sağlayamamıştır.

4.2.2 Elektrooksidasyon Prosesi

Elektrooksidasyon işlemi 1,5 A akımda 5 saat süreyle uygulanmıştır. Bu proste anot olarak platin kaplı titanyum, katot olarak ise paslanmaz çelik malzeme kullanılmıştır. Çöktürme prosesi bir saat olarak gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda üstteki duru fazdan alınan numunelerde yapılan analiz neticeleri Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 Elektrooksidasyon işlemi neticeleri

Parametre	Konsantrasyon, mg/L	Giderme Verimi, %
KOİ, mg/L	37.700	%6,3
AKM, mg/L	6.570	%3,5
UAKM, mg/L	6.270	%7,9
Yağ ve Gres, mg/L	3.660	%13,2
TOK, mg/L	11.920	%7,5
TN, mg/L	210	%10,5

Elde edilen neticeler elektrooksidasyon prosesinin zeytin karasuyunun arıtımında başarısız olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen giderim neticeleri bir ön arıtma uygulamasında elde edilen giderim verimlerinin bile çok altında kalmıştır.

4.2.3 Membran Prosesleri

Çalışma kapsamında, zeytin karasularının membran prosesleri ile arıtımı için ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranları kullanılmıştır. Çalışmada; ultrafiltrasyon prosesi, nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranlarının yükünü azaltmak maksadıyla kullanılmıştır.

Tüm membran denemelerinden önce ön arıtma olarak en uygun alternatif olarak seçilen santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüjlemenin ardından ise bazen doğrudan nanofiltrasyon ya da ters ozmoz prosesleri uygulanırken bazı uygulamalarda ilave bir ön arıtma olarak ultrafiltrasyon işlemi kullanılmıştır.

4.2.3.1 Ultrafiltrasyon Prosesi

Ultrafiltrasyon prosesi esas olarak bir ön arıtma prosesi olmakla birlikte, sadece nanofiltrasyon ve ters ozmoz prosesleri öncesinde santrifüj işlemi uygulanan karasu numunelerinin ilave bir ön arıtımı olarak denendiği için sonuçları bu bölümde verilmiştir. Her üç karasu numunesinde de ultrafiltrasyon işlemi uygulanmıştır. Ultrafiltrasyonun etkisini belirlemek amacıyla bazı karasu numuneleri santrifüj sonrasında ultrafiltrasyon uygulanmadan bazıları da ultrafiltrasyon uygulandıktan sonra nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranlarına verilmiştir.

Milas 1 numunesi ile bu numune için uygulanan santrifüj işlemi takiben ultrafiltrasyon işlemi sonrasında elde edilen neticeler Çizelge 4.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9 Milas 1 numunesinde ultrafiltrasyon sonuçları

Proses	Ham numune	Santrifüj	Ultrafiltrasyon
pH	4,6	4,7	4,7
İletkenlik, mS/cm	5,3	5,2	5,2
KOİ, mg/L	40.300	27.900	17.700
AKM, mg/L	6.800	1.770	40
UAKM, mg/L	6.700	1.680	35

Milas 1 numunesinde, santrifüj uygulaması ile 40.000 mg/L’den 27.900 mg/L’e düşen KOİ konsatrasyonu, ultrafiltrasyon uygulaması ile %36,6’lık bir giderimle birlikte 17.700 mg/L’e düşmüştür. Ham numuneye göre toplam KOİ giderim verimi %56,1 olarak gerçekleşmiştir. Ayrıca ultrafiltrasyon sonrasında elde edilen süzüntüde eser miktar hariç AKM kalmadığı görülmüştür. Ultrafiltrasyon prosesi çözülmüş maddelerin gideriminde etkili olmadığından iletkenlik değerinde bir düşüş meydana gelmemiştir.

Ayvalık numunesinde de santrifüj sonrasında ultrafiltrasyon uygulaması yapılmıştır. Elde edilen neticeler Çizelge 4.10’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10 Ayvalık numunesinde ultrafiltrasyon sonuçları

Proses	Ham numune	Santrifüj	Ultrafiltrasyon
pH	4,3	4,3	4,3
İletkenlik, mS/cm	8,2	7,9	7,8
KOİ, mg/L	54.750	45.900	27.000
AKM, mg/L	11.900	4.430	50
UAKM, mg/L	11.500	4.210	40

Ayvalık numunesinde santrifüj sonrasında uygulanan ultrafiltrasyon prosesi, KOİ konsantrasyonunu %41,2'lik bir giderim verimiyle 45.900 mg/L'den 27.000 mg/L'e düşürmüştür. Ham numuneye göre toplam KOİ giderim verimi %50,7 olarak tespit edilmiştir. Milas 1 numunesine benzer şekilde ultrafiltrasyon uygulaması, iletkenlik değerinde anlamlı bir düşüşe sebep olmamıştır.

Diğer iki karasu numunesine benzer şekilde, Milas 2 numunesinde de santrifüj ve ultrafiltrasyon prosesleri beraberce uygulanmıştır. Elde edilen neticeler Çizelge 4.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11 Milas 2 numunesinde ultrafiltrasyon sonuçları

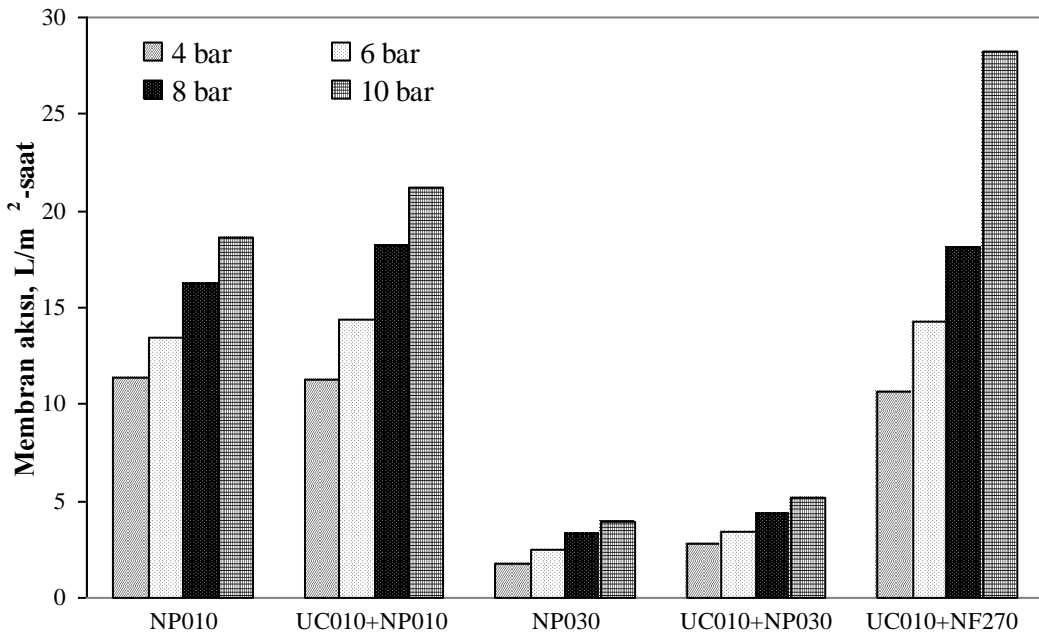
Proses	Ham numune	Santrifüj	Ultrafiltrasyon
pH	4,3	4,3	4,3
İletkenlik, mS/cm	8,7	8,3	8,3
KOİ, mg/L	44.440	30.800	23.000
AKM, mg/L	7.130	1.490	35
UAKM, mg/L	6.970	1.415	30

Milas 2 numunesinde ultrafiltrasyon prosesinin KOİ giderim verimi %25,3 olarak gerçekleşirken, bu değer ham numune baz alındığında %48,2 olarak elde edilmiştir. AKM tamamen giderilmiş ancak çözünmüş maddelerde önemli bir giderim olmadığından iletkenlik değerlerinde anlamlı bir düşüş olmamıştır.

4.2.3.2 Nanofiltrasyon Prosesi

Daha önce de belirtildiği üzere Milas 1 ve Ayvalık numunelerinde nanofiltrasyon membranları 4, 6, 8 ve 10 bar basınçta, Milas 2 numunesinde ise 10, 15, 20 ve 25 bar basınçta çalıştırılmıştır. Milas 1 numunesinde NP010, NP030 ve NF270 membranları, Ayvalık ile Milas 2 numunelerinde ise sadece NF270 nanofiltrasyon membranı kullanılmıştır.

Milas 1 numunesinde yapılan nanofiltrasyon membran denemeleri sonunda elde edilen akı neticeleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

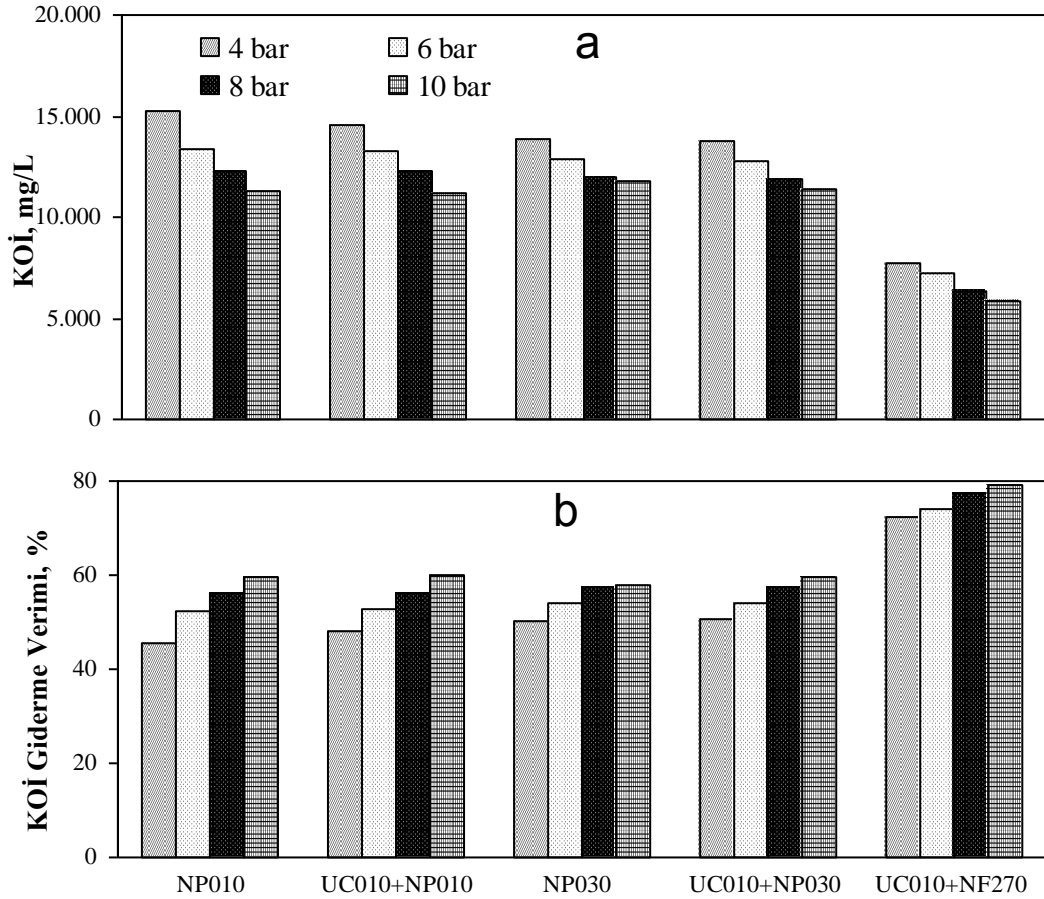


Şekil 4.8 Milas 1 numunesinde nanofiltrasyon akı neticeleri

Sonuçlar incelendiğinde tüm çalışmalarda basınç artışı ile birlikte membrandan geçen süzüntü miktarının arttığı görülmektedir. Bu artış basıncın artışına paralel olarak genellikle doğrusal olarak gerçekleşmiştir. Basınca karşı artış doğrusal olarak ifade edildiğinde R^2 değeri NP010 uygulaması için 0,996; UC010+NP010 uygulaması için 0,998; NP030 uygulaması için 1,000; UC010+NP030 uygulaması için 0,993 ve UC010+NF270 uygulaması için 0,928 olarak tespit edilmiştir. Membranlarda elde edilen en yüksek akı değerleri NP010 uygulaması için 18,6; UC010+NP010 uygulaması için 21,2; NP030 uygulaması için 4,0; UC010+NP030 uygulaması için 5,2 ve UC010+NF270 uygulaması için 28,3 L/m^2 -saat olarak tespit edilmiştir. Membranlar arasında en yüksek akı değerleri NF270 membranı ile elde edilmiştir. NP030 membranı ile elde edilen akı değerleri ise diğer iki nanofiltrasyon membranına göre oldukça düşüktür. NP010 ve NP030 membranları dikkate alındığında; santrifüj işleminden sonra

yapılan ultrafiltrasyon uygulamasının akıyı arttırdığı tespit edilmiştir. Bu akı artışı 10 bar basınç altında, NP010 membranında %14,1 iken NP030 membranında %31,4 olarak gerçekleşmiştir.

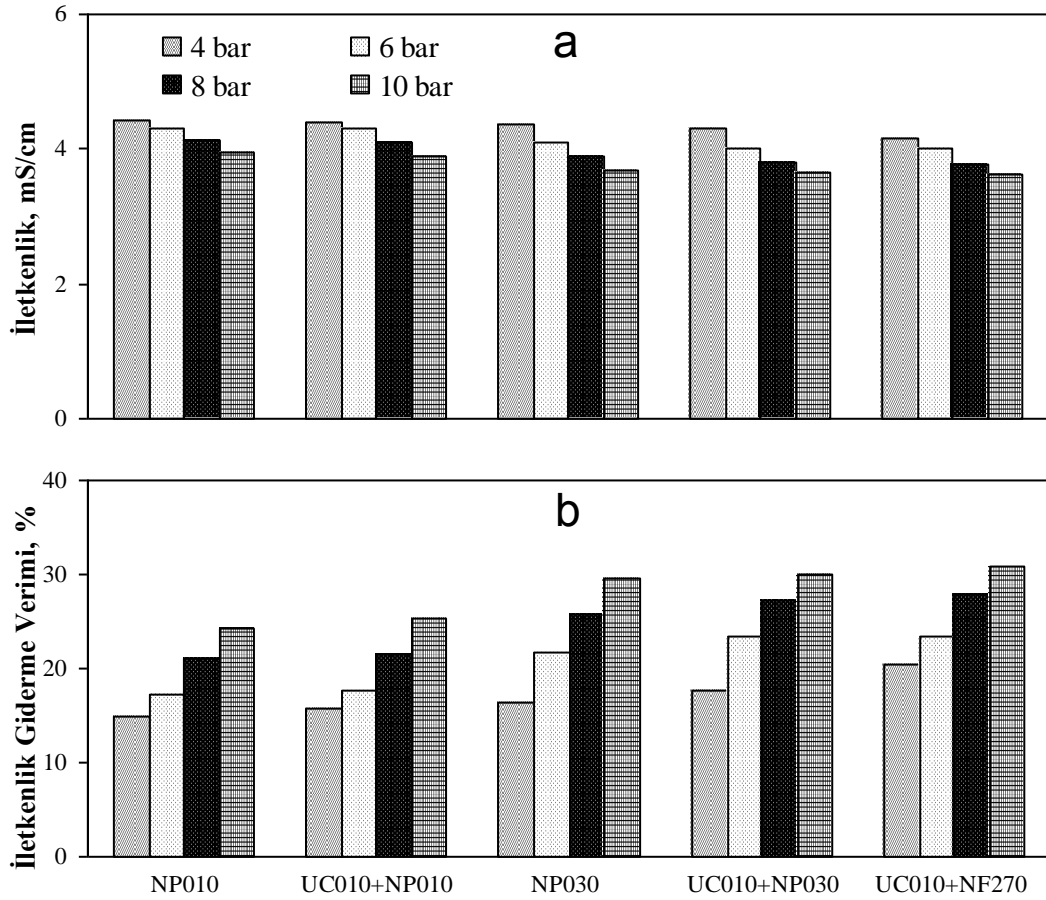
Milas 1 numunesinde yapılan nanofiltrasyon uygulamaları sonucunda çıkış KOİ konsantrasyonları ve elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9 Milas 1 numunesi nanofiltrasyon sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri

Ham numunenin KOİ konsantrasyonu 40.300 mg/L iken bu değer; santrifüj işlemi sonrasında 31.700 mg/L'e, ultrafiltrasyon işlemi sonrasında ise 17.700 mg/L'e düşmüştür. Sadece nanofiltrasyon membranlarında elde edilen en yüksek KOİ giderim verimleri NP010 uygulaması için %59,6; UC010+NP010 uygulaması için %30,7; NP030 uygulaması için %57,7; UC010+NP030 uygulaması için %35,9 ve UC010+NF270 uygulaması için %67,2 olarak tespit edilmiştir. En başarılı nanofiltrasyon uygulaması, UC010 ultrafiltrasyon membranı ile yapılan ultrafiltrasyon işlemi sonrası NF270 membranı ile yapılan nanofiltrasyon çalışmasıdır. NF270 nanofiltrasyon membranı ile ön arıtmalarla birlikte toplam KOİ giderim verimi %85,5 olarak tespit edilmiştir.

Nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranları esas olarak çözülmüş maddelerin giderimi için uygulandığından, membranların performansı açısından iletkenlik parametresi de oldukça önemlidir. bu sebeple; bu çalışmada membran uygulamalarının performansı, KOİ parametresinin yanı sıra iletkenlik parametresi ile de takip edilmiştir. Milas 1 numunesinde yapılan çalışmalar sonunda elde edilen çıkış iletkenlik değerleri ile iletkenlik giderim verimleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

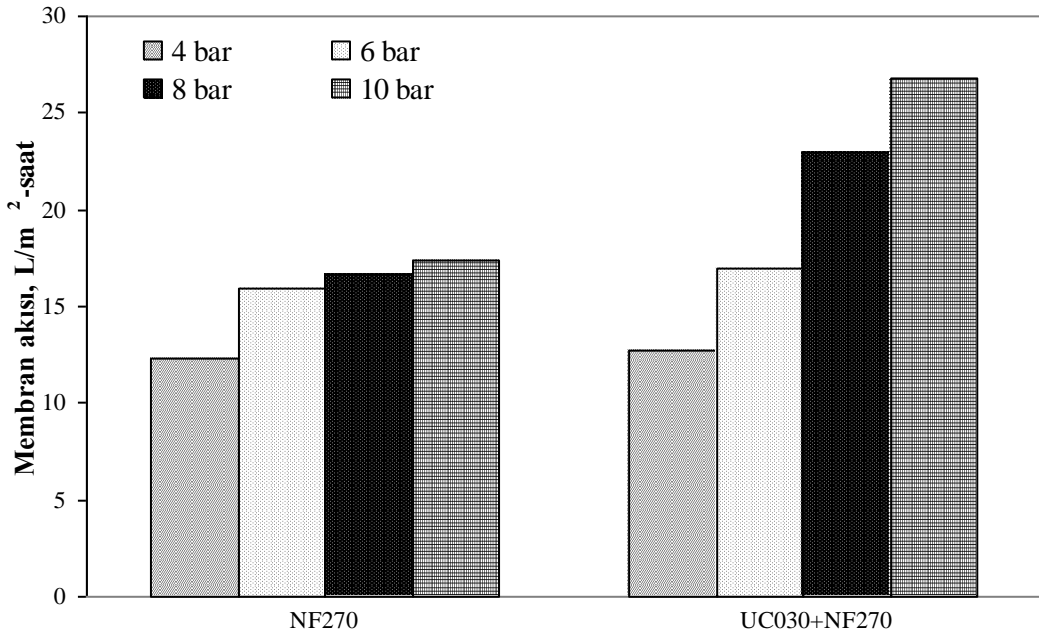


Şekil 4.10 Milas 1 numunesi nanofiltrasyon sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) giderim verimleri

İletkenlik giderimi bakımından NP030 ve NF270 membranları ile birbirine yakın değerler elde edilmiştir. NP010 membranının giderim verimleri diğer iki membrana göre daha düşük olarak gerçekleşmiştir. Ancak her üç membranın da iletkenlik giderim verimleri tatmin edici düzeyde değildir. Ultrafiltrasyon uygulamasının verime önemli bir etkide bulunmadığı sonuçlardan anlaşılmaktadır. Elde edilen en yüksek iletkenlik giderim verimleri NP010 uygulaması için %24,3; UC010+NP010 uygulaması için %25,3; NP030 uygulaması için

%29,5; UC010+NP030 uygulaması için %30,1 ve UC010+NF270 uygulaması için %30,8 olarak tespit edilmiştir.

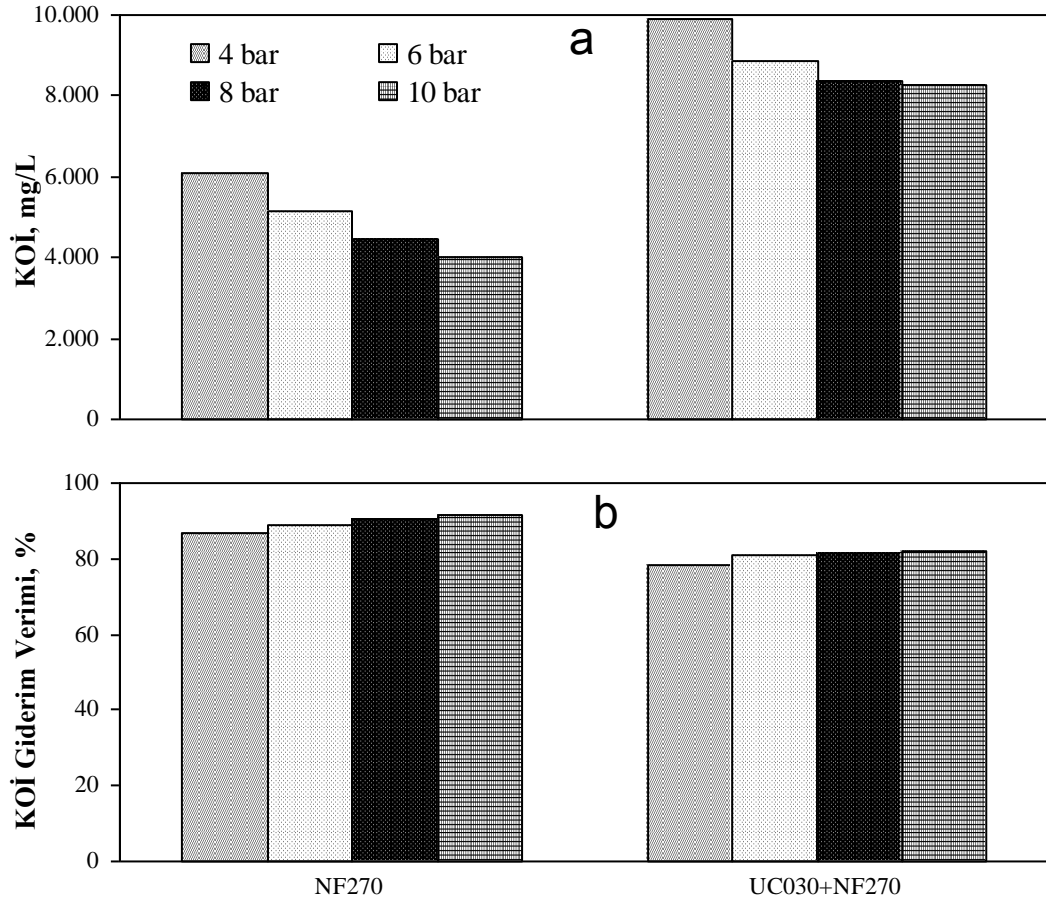
Ayvalık numunesinde nanofiltrasyon membranı olarak bir önceki denemelerde (Milas 1) en başarılı olan NF270 membranı kullanılmıştır. NF270 membranı, santrifüj prosesi ve santrifüj+ultrafiltrasyon proseslerine tabi tutulan karasulara ayrı ayrı uygulanmıştır. Yapılan denemeler sonunda elde edilen akı neticeleri Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 Ayvalık numunesinde nanofiltrasyon akı neticeleri

Elde edilen sonuçlardan, bu denemede de basınç artışıyla birlikte membran akısında artış olduğu görülmektedir. Basınca karşı artış doğrusal olarak ifade edildiğinde R^2 değeri NF270 uygulaması için 0,996 ve UC010+NF270 uygulaması için 0,928 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen en yüksek akı değerleri 10 bar basınç altında elde edilmiş olup NF270 uygulaması için 17,4 L/m²-saat, UC010+NF270 uygulaması için ise 26,8 L/m²-saat olarak tespit edilmiştir. Ultrafiltrasyondan sonra NF270 membranı ile nanofiltrasyon uygulamasında Milas 1 ve Ayvalık numunelerinde elde edilen akı değerlerinin (28,3 ve 26,8 L/m²-saat) birbirleriyle çok yakın olduğu görülmektedir. Santrifüjden sonra yapılan ultrafiltrasyon uygulamasının akıyı arttırdığı da tespit edilmiştir. Bu akı artışı, 10 barlık basınç altında, %54,1 olarak elde edilmiştir.

Ayvalık numunesinde yapılan nanofiltrasyon uygulamaları sonrasında çıkış KOİ konsantrasyonları ve elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12 Ayvalık numunesi nanofiltrasyon sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri

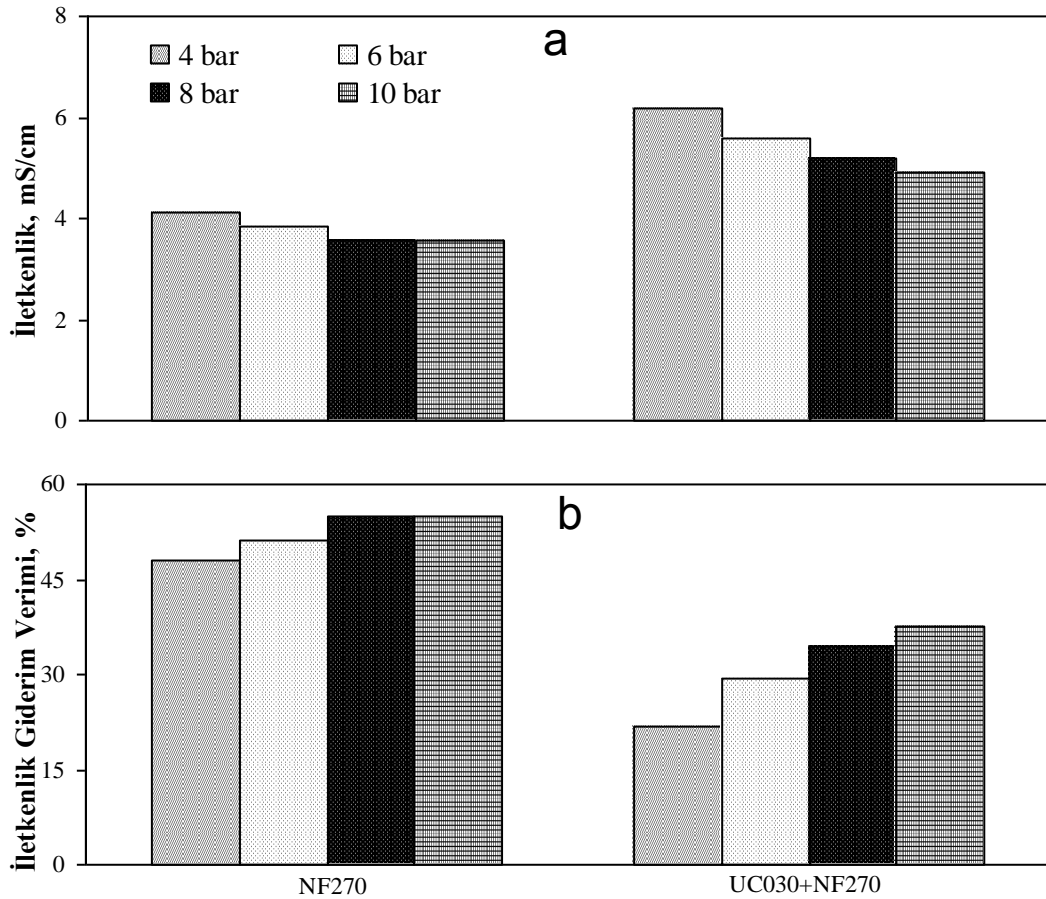
Ham numunenin KOİ konsantrasyonu 54.750 mg/L iken santrifüj prosesi sonrasında 45.900 mg/L'e, ultrafiltrasyon sonrasında ise 27.000 mg/L'e düşmüştür. Ultrafiltrasyon uygulanmayan durumda sadece NF270 membranında elde edilen en yüksek KOİ giderim verimi %91,3 bulunurken ultrafiltrasyon uygulanan durumda bu değer %69,4 olarak tespit edilmiştir. Ön arıtma işlemleriyle beraber düşünüldüğünde ise toplam KOİ giderim verimleri sırasıyla; %92,7 ve %84,9 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar NF270 membranlarının Ayvalık karasu numunesinde Milas 1 numunesine göre daha başarılı bir performans gösterdiği yönündedir.

Bu çalışmadan çıkan en dikkat çekici sonuç ise ultrafiltrasyondan geçirilen numunelerde NF270 membranının performansının düşmesidir. Membran filtrasyon işlemlerinde birincil mekanizma olan membran por çapı, atıksuyun özelliğine bağlı olarak zamanla tıkanma yüzünden giderek azalmaktadır. Daralan por çapı daha küçük maddelerin tutulmasına sebep olabilmektedir. Bu yüzden, kirlenmiş membranlarda çözünmüş madde tutma verimi

artabilmektedir (Schafer vd. 2000). Ayrıca membran üzerinde kullanılan membran malzemesi ve atıksuyun karakterine bağlı olarak kek tabakası oluşmakta ve membran filtrasyonunda ikincil mekanizma olan adsorbsiyon mekanizması sonucu bu kek tabakası daha fazla çözünmüş madde tutulmasını sağlayabilmektedir (Chang vd. 2001).

Dolayısıyla elde edilen bu sonuç; karasudaki askıda haldeki katı maddelerin, membran üzerindeki gözenekleri tıkayarak membranı daha ince gözenekli hale getirdiği ve/veya membran üzerinde kek tabakası oluşturduğu için adsorpsiyon verimini arttırdığından, tutulan madde miktarının arttığını göstermektedir. Bu sebeple ultrafiltrasyon uygulaması ile nanofiltrasyonda membrandan geçen akı artmış ancak verim düşmüştür.

Ayvalık karasu numunesinde yapılan çalışmalar sonunda elde edilen süzüntülerdeki iletkenlik değerleri ve iletkenlik giderim verimleri Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



Şekil 4.13 Ayvalık numunesi nanofiltrasyon sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) giderim verimleri

İletkenlik giderim verimleri de KOİ parametresine benzer sonuçlar vermiştir. Ultrafiltrasyon uygulaması iletkenlik giderim veriminin düşmesine sebep olmuştur. Her iki durumda da elde

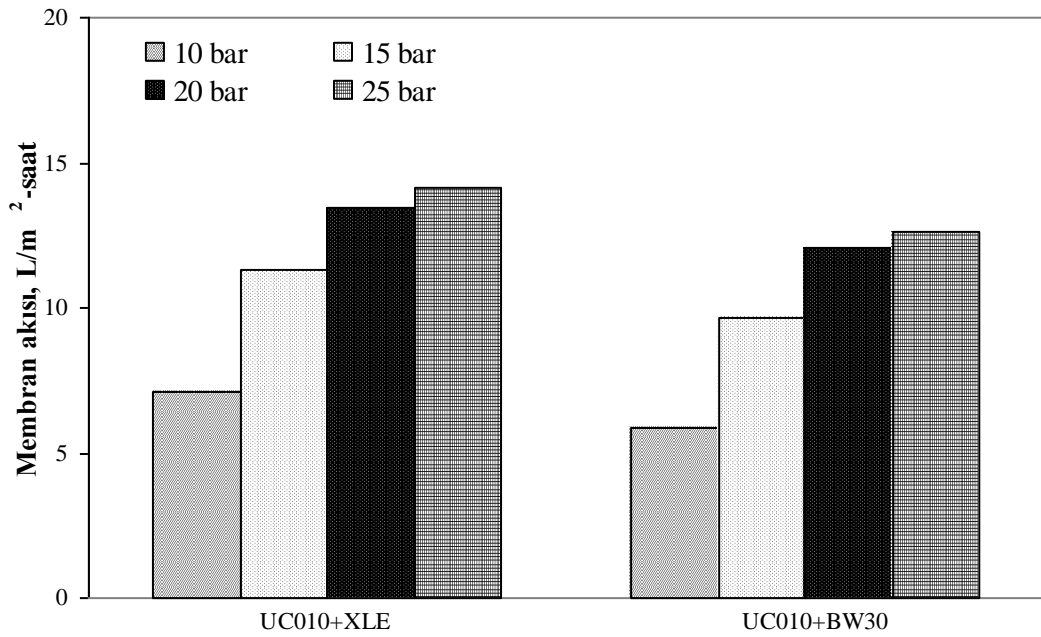
edilen verimler tatmin edici düzeyde değildir. Elde edilen en yüksek iletkenlik giderim verimi; ultrafiltrasyonun uygulanmadığı durumda %54,8; uygulandığı durumda ise %36,9 olarak tespit edilmiştir. Ön arıtmalarla birlikte toplam giderim verimleri ise sırayla %56,2 ve %39,6 olarak elde edilmiştir.

Milas 2 numunesinde NF270 nanofiltrasyon membranı, sadece santrifüj+ultrafiltrasyon proseslerinden geçirilen numunelerde ve ters ozmoz membranlarında uygulanan 10, 15, 20 ve 25 bar basınçlarda uygulanmıştır. Bu sebeple bu membranla ilgili sonuçlar ters ozmoz prosesi bölümünde verilecektir.

4.2.3.3 Ters Ozmoz Prosesi

Çalışma boyunca kullanılan ters ozmoz membranlarından XLE ve BW30 membranları her üç karasu numunesinde de uygulanırken AG ve AK membranları sadece Milas 2 numunesinde uygulanmıştır. Ters ozmoz membranları öncesinde ön arıtma olarak, Milas 1 numunesinde sadece santrifüj+ultrafiltrasyon prosesi, Ayvalık ve Milas 2 numunelerinde ise hem santrifüj prosesi hem de santrifüj+ultrafiltrasyon prosesi uygulanmıştır.

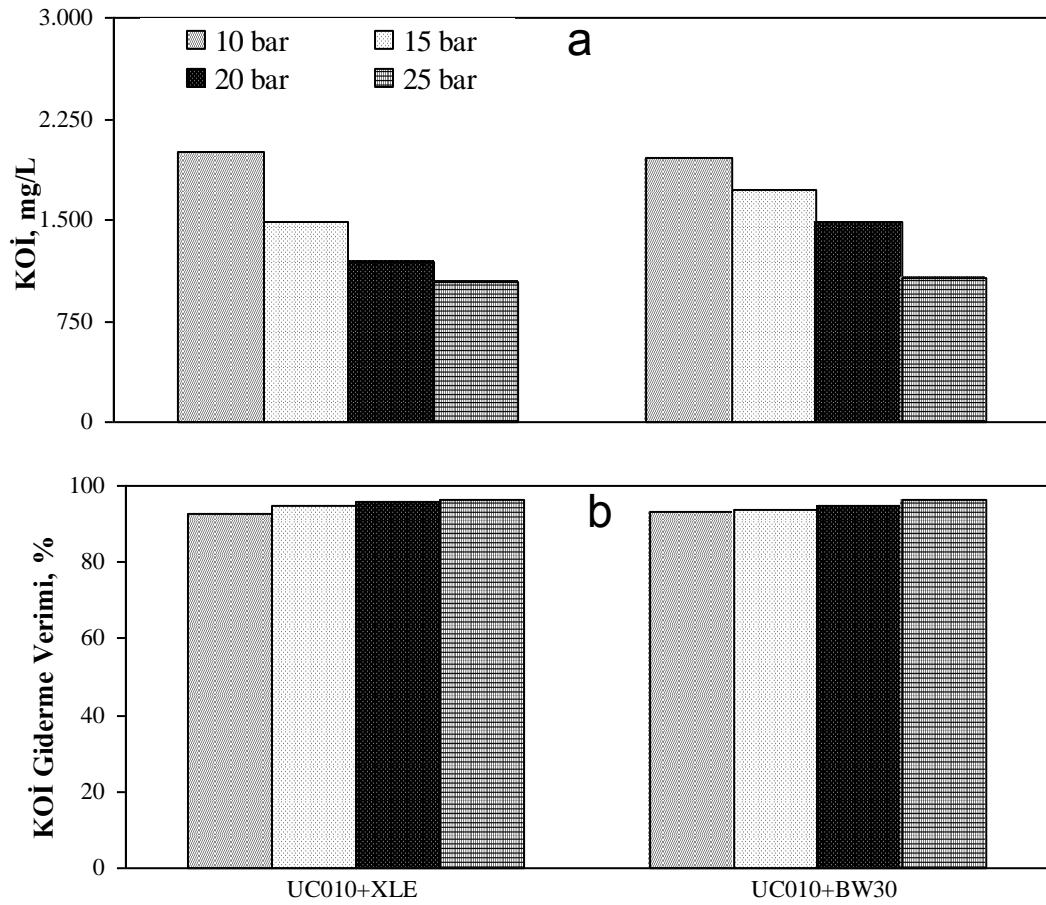
Milas 1 numunesinde yapılan XLE ve BW30 ters ozmoz membran denemeleri sonunda elde edilen akı neticeleri Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14 Milas 1 numunesinde ters ozmoz akı neticeleri

Ters ozmoz membranlarında basıncın artışıyla birlikte akıda da artış olmuştur. Bu artış azalan hızlı bir artış eğiliminde gerçekleşmiştir. Artışın eğilimi ikinci dereceden polinomik bir denklemle ifade edilirse R^2 değeri UC010+XLE uygulaması için 0,999; UC010+BW30 uygulaması için ise 1,000'dir. Membran akısı XLE membranında BW30 membranına göre daha yüksek olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen en yüksek membran akısı XLE membranında 14,1; BW30 membranında ise 12,6 L/m²-h olarak tespit edilmiştir.

Milas 1 numunesinde ters ozmoz proseslerinin uygulanması ile birlikte KOİ parametresindeki değişimler Şekil 4.15'de gösterilmiştir.

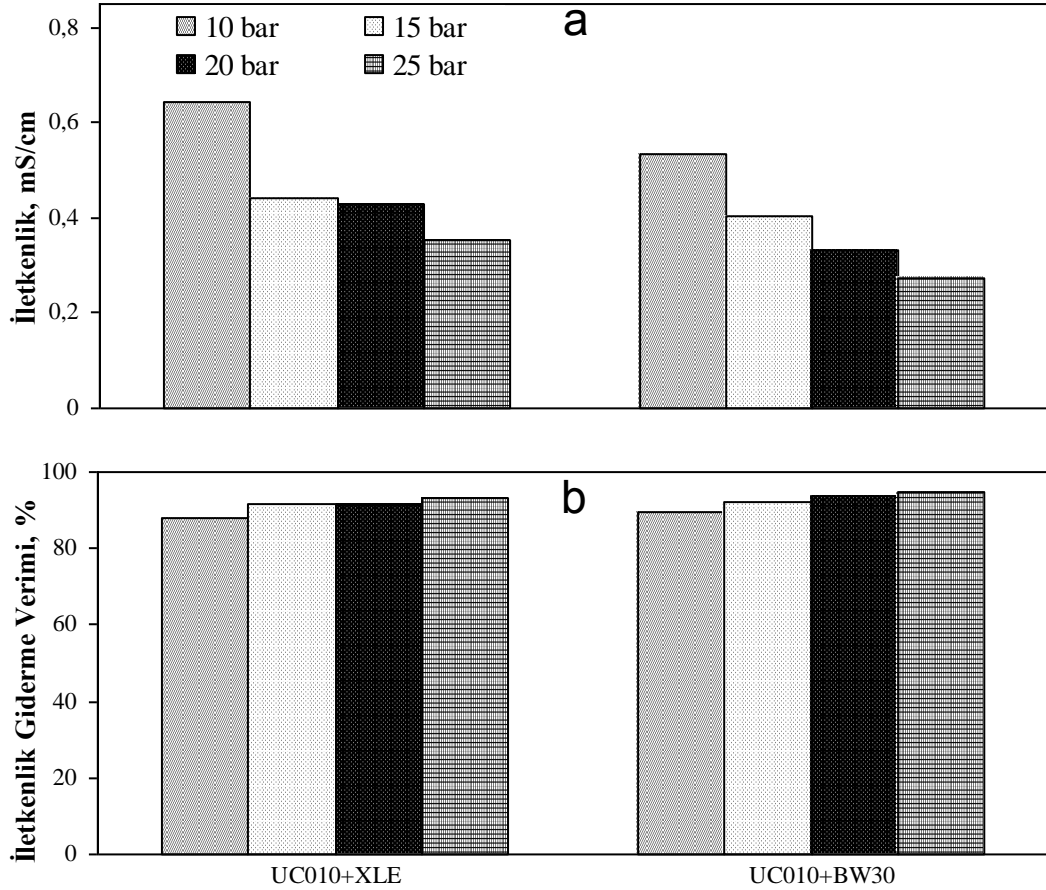


Şekil 4.15 Milas 1 numunesi ters ozmoz sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri

Milas 1 numunesinde yapılan çalışmalar neticesinde XLE membranı, BW30 membranına göre bir miktar daha verimli çıkmıştır. Her iki membranda da membran arası basıncın artırılmasıyla birlikte verim de artış olmuştur. Sadece ters ozmoz membranları için, en yüksek KOİ giderim verimleri 25 bar basınçta elde edilmiş olup bu değerler; XLE ters ozmoz membranı için %94,1 ve BW30 ters ozmoz membranı için %93,9 olarak tespit edilmiştir. Ham numune baz alındığında ise, santrifüj, ultrafiltrasyon ve ters ozmoz işlemleri için toplam

KOİ giderim verimi; XLE ters ozmoz membranında %97,4; BW30 ters ozmoz membranında %97,3 olarak elde edilmiştir.

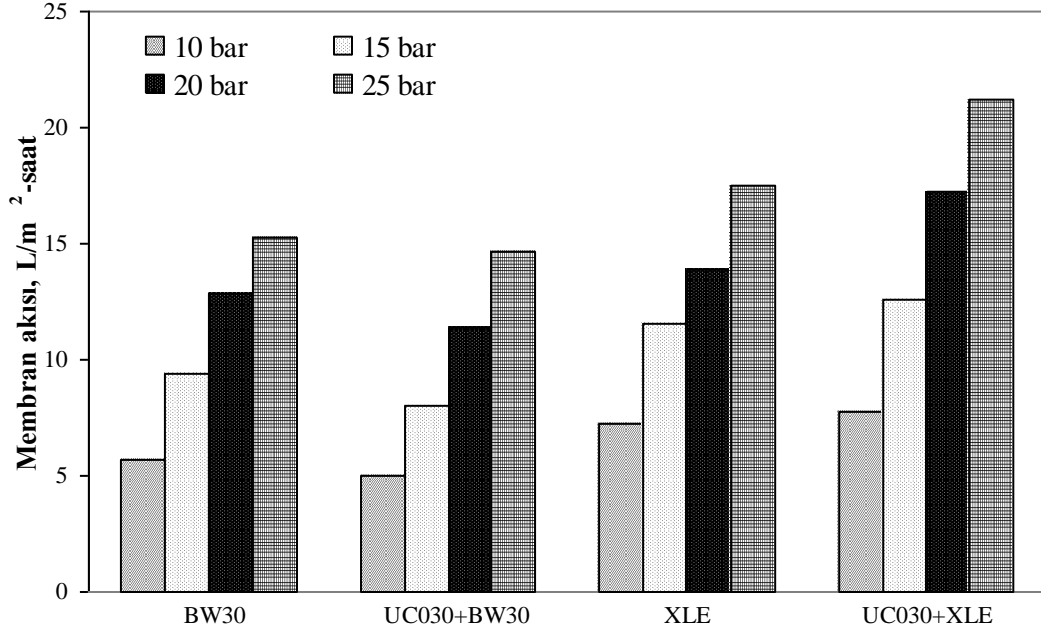
Milas 1 numunesinde, ön arıtma olarak sadece santrifüj işleminin yapıldığı ters ozmoz proseslerinin uygulanması ile birlikte iletkenlik parametresindeki değişimler Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16 Milas 1 numunesi ters ozmoz sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) giderim verimleri

İletkenlik giderim verimi dikkate alındığında KOİ parametresinin tersine bu kez BW30 membranı XLE membranına göre biraz daha verimli çıkmıştır. Ancak her iki parametre için de bu iki membran arasında önemli bir performans farkı gözlenmemiştir. Basıncın artışı iletkenlik giderim veriminin de artmasına sebep olmuştur. Sadece ters ozmoz membranları için, en yüksek iletkenlik giderim verimleri 25 bar basınçta elde edilmiş olup XLE membranı için %93,2; BW30 membranı için %94,8'dir.

BW30 ve XLE membranları ile santrifüjlenmiş numunede ve hem santrifüjlenmiş hem de ultrafiltrasyondan geçirilmiş numunede ayrı ayrı yapılan filtrasyon işlemleri esnasında elde edilen akı değerleri ise Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

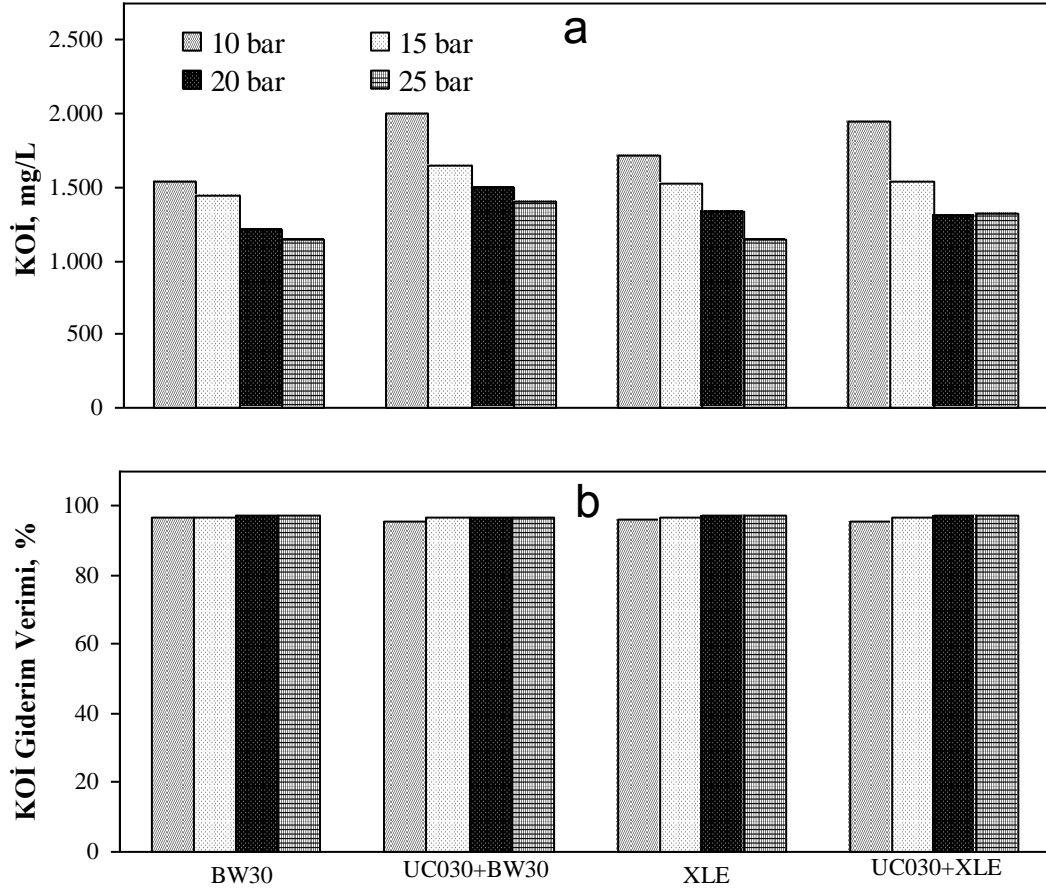


Şekil 4.17 Ayvalık numunesinde ters ozmoz akı neticeleri

Membran akısı değerleri, XLE membranında BW30 membranına göre daha yüksek değerler almıştır. XLE membranında öncesinde ultrafiltrasyon uygulanması akı değerinin artmasını sağlamakla birlikte BW30 membranında bu etki gözlenmemiştir. XLE membranında ultrafiltrasyon uygulanması ile akıdaki artış %21 olarak gerçekleşmiştir. Her iki membranda da, gerek öncesinde ultrafiltrasyon uygulanan durumda gerekse öncesinde ultrafiltrasyon uygulanmayan durumda; basınç artışına paralel olarak membran akısı değerlerinde doğrusal bir artış olmuştur. R^2 değerleri; BW30 uygulaması için 0,991; UC030+BW30 uygulaması için 1,000; XLE uygulaması için 0,989 ve UC030+XLE uygulaması için 0,998 olarak elde edilmiştir. Ultrafiltrasyondan geçirilen karasu numunesi ile yapılan çalışmalarda membran akısındaki bu artış eğilimi daha yüksek olarak gerçekleşmiştir. Santrifüjlenmiş numune ile BW30 ve XLE membranlarında yapılan çalışmalarda akı değerleri sırasıyla 15,3 ve 17,5 L/m^2 -saat değerlerine kadar yükselirken ultrafiltrasyon prosesinden geçirildikten sonra akı değeri sırasıyla 14,6 ve 21,2 L/m^2 -saat civarında gerçekleşmiştir.

Ayvalık karasu numunesinde, BW30 ve XLE ters ozmoz membranları ile santrifüjlenmiş numunede ve hem santrifüjlenmiş hem de ultrafiltrasyondan geçirilmiş numunede ayrı ayrı

yapılan filtrasyon işlemleri esnasında çıkış KOİ değerleri ve elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 4.18’de gösterilmiştir.



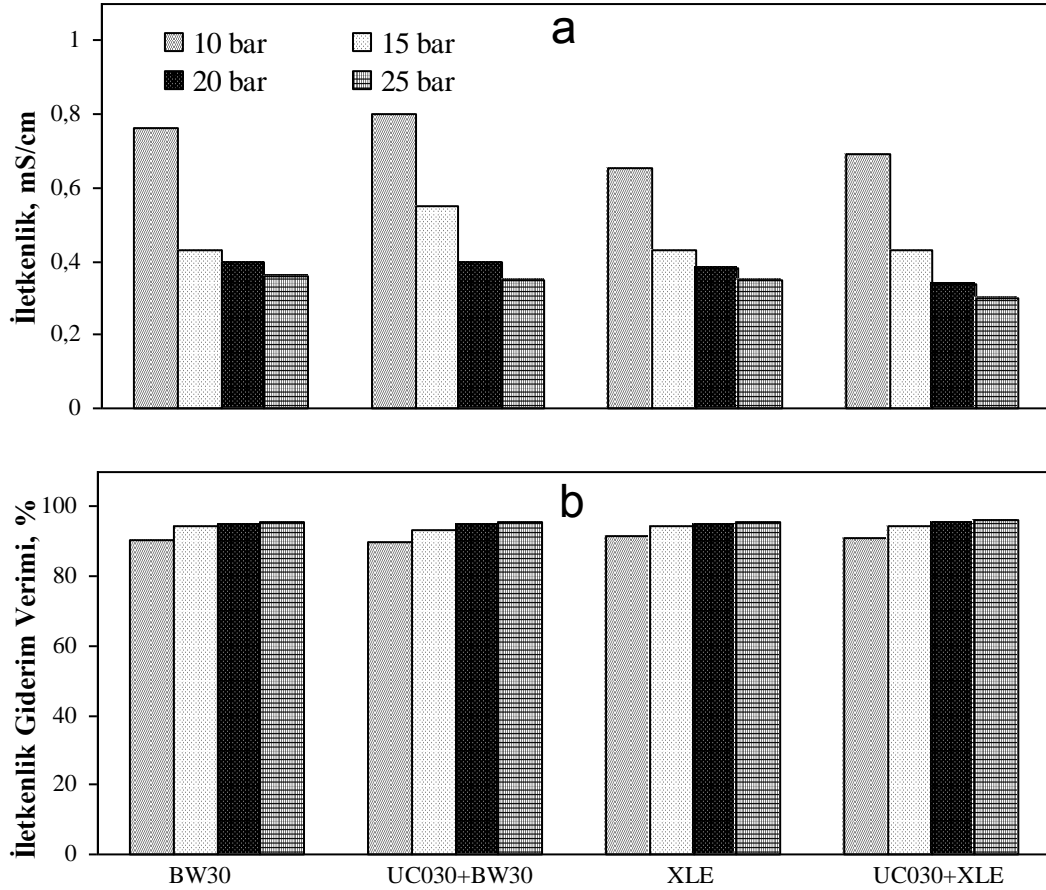
Şekil 4.18 Ayvalık numunesi ters ozmoz sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri

BW30 ve XLE membranları ile yapılan çalışmalarda santrifüjden sonra ek bir ön arıtma olarak ultrafiltrasyon uygulanmasının KOİ giderim verimlerine olumlu bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Ultrafiltrasyonun etkisi; BW30 membranında uygulanan tüm basınçlarda negatif yönde olmuş olup XLE membranında bazı basınçlarda pozitif bazı basınçlarda ise negatif yönde olmuştur. Ancak bu pozitif veya negatif etkiler önemli miktarlarda gerçekleşmemiştir.

BW30 ters ozmoz membranında ultrafiltrasyon uygulanmayan ve uygulanan durumlar için elde edilen en yüksek KOİ giderim verimleri sırasıyla; %97,5 ve %94,8 olarak gerçekleşmiştir. Ham numune baz alındığında ise KOİ giderim verimleri sırasıyla; %97,9 ve %97,4 olarak tespit edilmiştir. XLE ters ozmoz membranında ise ultrafiltrasyon uygulanmayan ve uygulanan durumlar için elde edilen en yüksek KOİ giderim verimleri

sırasıyla; %97,5 ve %95,1 olarak gerçekleşirken; ham numune baz alındığında KOİ giderim verimleri sırasıyla; %97,9 ve %97,6 olarak tespit edilmiştir.

Ayvalık karasu numunesinde yapılan ters ozmoz işlemleri neticesinde, ön arıtma olarak sadece santrifüj işleminin uygulandığı ile santrifüj ve ultrafiltrasyon işlemlerinin uygulandığı durumlarda elde edilen iletkenlik giderim verimleri de Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



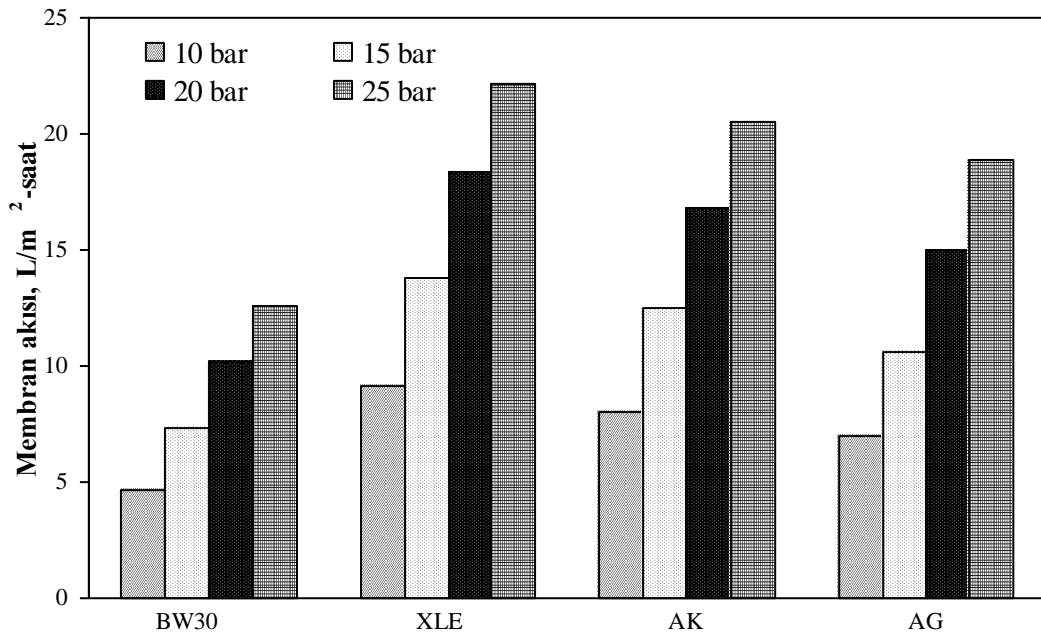
Şekil 4.19 Ayvalık numunesi ters ozmoz sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) giderim verimleri

BW30 membranında elde edilen en yüksek iletkenlik giderim verimi ultrafiltrasyon uygulanmayan ve uygulanan durum için sırasıyla; %95,4 ve %95,6 olarak gerçekleşirken, XLE membranında bu değerler sırasıyla; %95,6 ve %96,2 olarak gerçekleşmiştir. Ham numune baz alındığında; ultrafiltrasyon uygulanmayan ve uygulanan durumda, BW30 membranı için verimler sırasıyla; %95,6 ve %95,7 olarak bulunurken, XLE membranı için %95,7 ve %96,3 olarak tespit edilmiştir.

Milas 2 numunesinde santrifüj prosesinin ardından 4 farklı ters ozmoz membranı (XLE, BW30, AG ve AK) 10, 15, 20 ve 25 bar basınçlar altında denenmiş, santrifüj ve

ultrafiltrasyon ile ön arıtma yapılan numunede ise bu ters ozmoz membranlarının yanı sıra NF270 nanofiltrasyon membranı da aynı basınçlarda denenmiştir. Aşağıda, öncelikle ön arıtma olarak sadece santrifüj işlemi yapıldığı durumun sonuçları, ardından ise ön arıtma olarak santrifüj ve ultrafiltrasyon işlemlerinin beraberce yapıldığı durumun sonuçları verilmiştir.

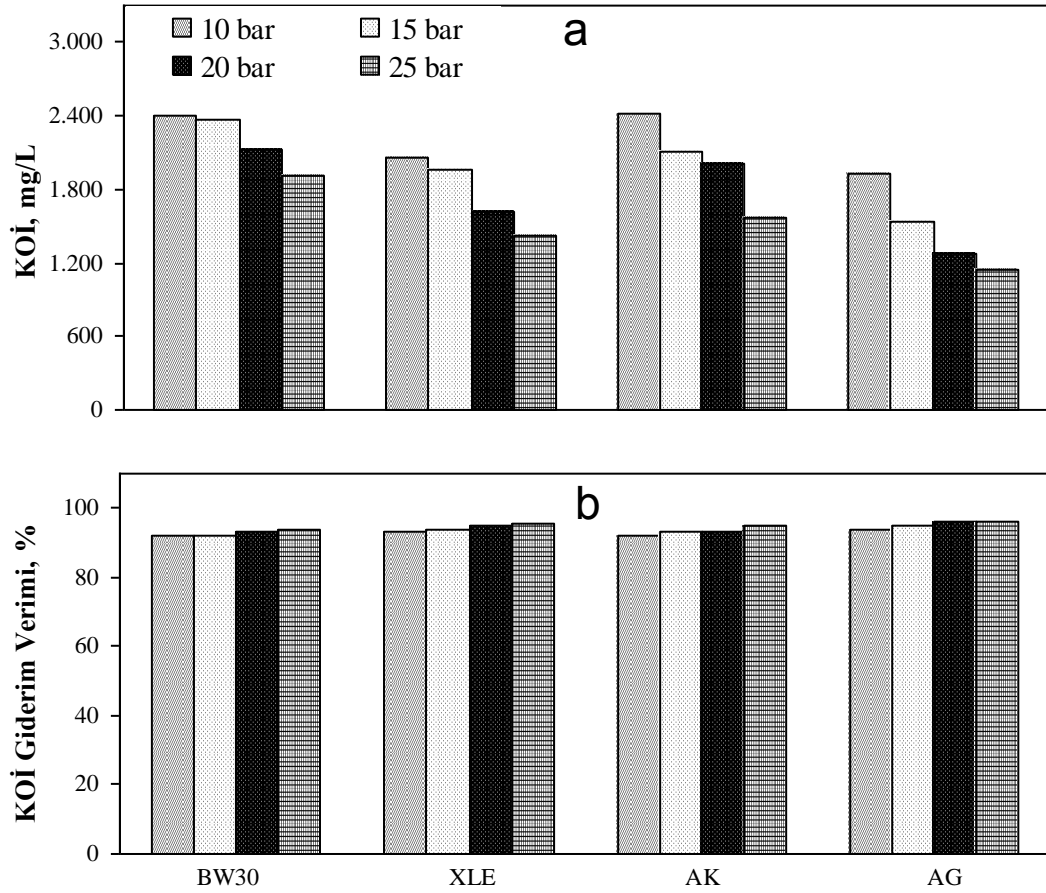
Milas 2 numunesinde, ön arıtma olarak sadece santrifüj işleminin yapıldığı durumda, BW30, XLE, AK ve AG ters ozmoz membranlarında elde edilen membran akısı değerleri Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20 Milas 2 numunesinde santrifüj+ters ozmoz akı neticeleri

Membran akı değerleri tüm membranlarda basıncın artışı ile birlikte doğrusala yakın bir şekilde artış göstermiştir. elde edilen bu doğrusal eğilimin R^2 değerleri; BW30 ters ozmoz membranı için 0,999; XLE ters ozmoz membranı için 0,998; AK ters ozmoz membranı için 0,998 ve AG ters ozmoz membranı için 0,999 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen en düşük membran akısı değerleri, BW30 ters ozmoz membranında gözlenmiştir. Diğer 3 ters ozmoz membranları birbirlerine yakın değerler elde etmekle birlikte en yüksek membran akısı değerleri XLE ters ozmoz membranında elde edilmiştir. En yüksek membran akısı değerleri 25 bar basınç altında elde edilmiş olup bu değerler; BW30 membranı için 12,6; XLE membranı için 22,2; AK membranı için 20,5 ve AG membranı için 18,9 L/m^2 -saat olarak belirlenmiştir.

Milas 2 numunesinde ön arıtma olarak sadece santrifüj işleminin yapıldığı durumda ters ozmoz membranları ile yapılan filtrasyon işlemleri neticesinde elde edilen çıkış KOİ değerleri ile KOİ giderim verimleri Şekil 4.21’de gösterilmiştir.

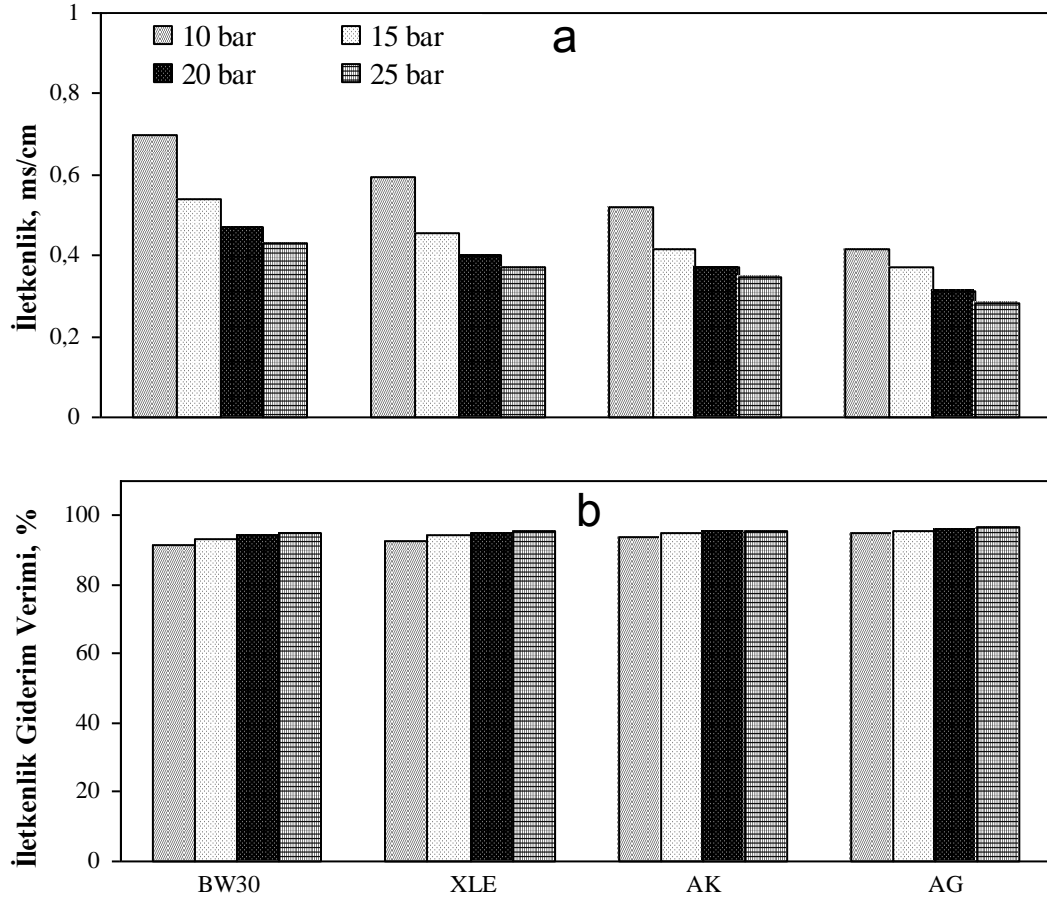


Şekil 4.21 Milas 2 numunesi santrifüj+ters ozmoz sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri

Şekil 4.21 incelendiğinde; tüm membranlarda basıncın artışıyla birlikte verimde bir yükselme olduğu, bu yükselmenin genellikle doğrusala yakın olduğu görülmektedir. 10 bar basınç altında AG membranının performansı hariç tutulursa membranlar arasında genel olarak en düşük verimden en yüksek verime doğru gidişin; BW30, AK, XLE ve AG membranları şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın membranlar arasında verim açısından çok büyük farklar göze çarpmamıştır. En yüksek KOİ giderim verimleri 25 bar basınç altında elde edilmiş olup bu değerler; BW30 membranı için %93,8; XLE membranı için %95,4; AK membranı için %94,9 ve AG membranı için %96,9 olarak gerçekleşmiştir. Verim değerleri ham numuneye göre hesaplandığında ise bu değerler; BW30 membranı için %95,7; XLE

membranı için %96,8; AK membranı için %96,5 ve AG membranı için %97,4 olarak hesaplanmıştır.

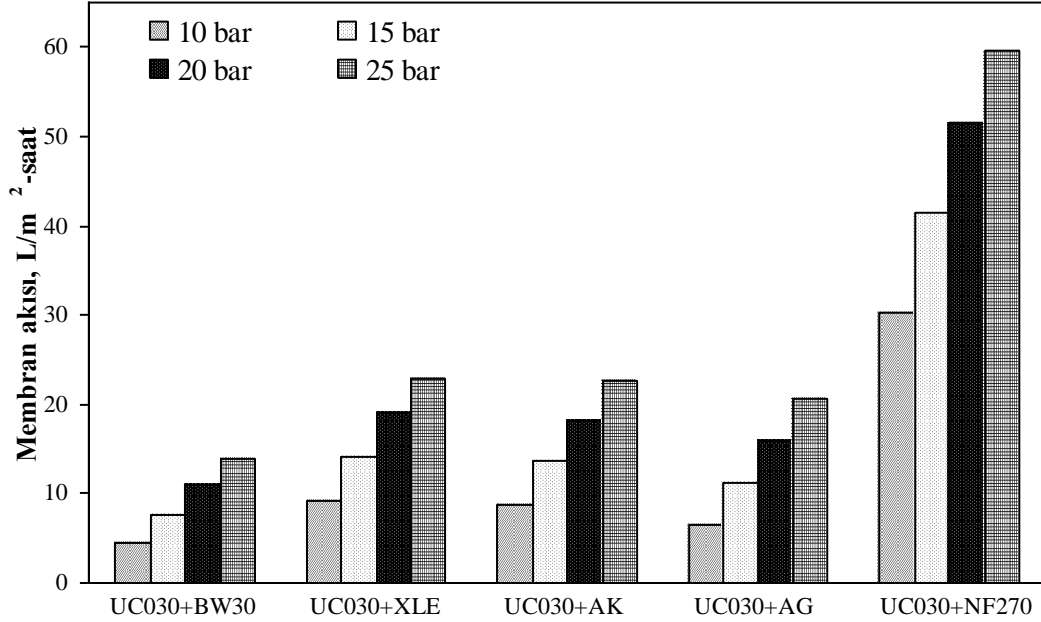
Milas 2 numunesinde, ön arıtma olarak sadece santrifüj işleminin yapıldığı durumda BW30, XLE, AK ve AG ters ozmoz membranları ile yapılan filtrasyon işlemleri neticesinde elde edilen çıkış iletkenlik değerleri ile iletkenlik giderim verimleri Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22 Milas 2 numunesi santrifüj+ters ozmoz sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) giderim verimleri

Çalışılan tüm membranlarda basıncın artmasıyla birlikte verimde de artış gözlenirken bu artış KOİ parametresine yakın bir seyir izlemiştir. KOİ giderim veriminde olduğu gibi, iletkenlik giderim verimi açısından da membranların birbiri arasında çok önemli farklar olmadığı tespit edilmiştir. Membranların en düşük verimden en yüksek verime doğru sıralanması basınç değişimine rağmen aynı kalmıştır. Membranlar en düşük verimden en yüksek verime doğru sıralandığında sıralamanın BW30, XLE, AK ve AG şeklinde olduğu görülmüştür. En yüksek iletkenlik giderim verimleri 25 bar basınç altında elde edilmiş olup bu değerler; BW30 için %94,8; XLE için %95,5; AK için %95,8 ve AG membranı için %96,6 olarak gerçekleşmiştir.

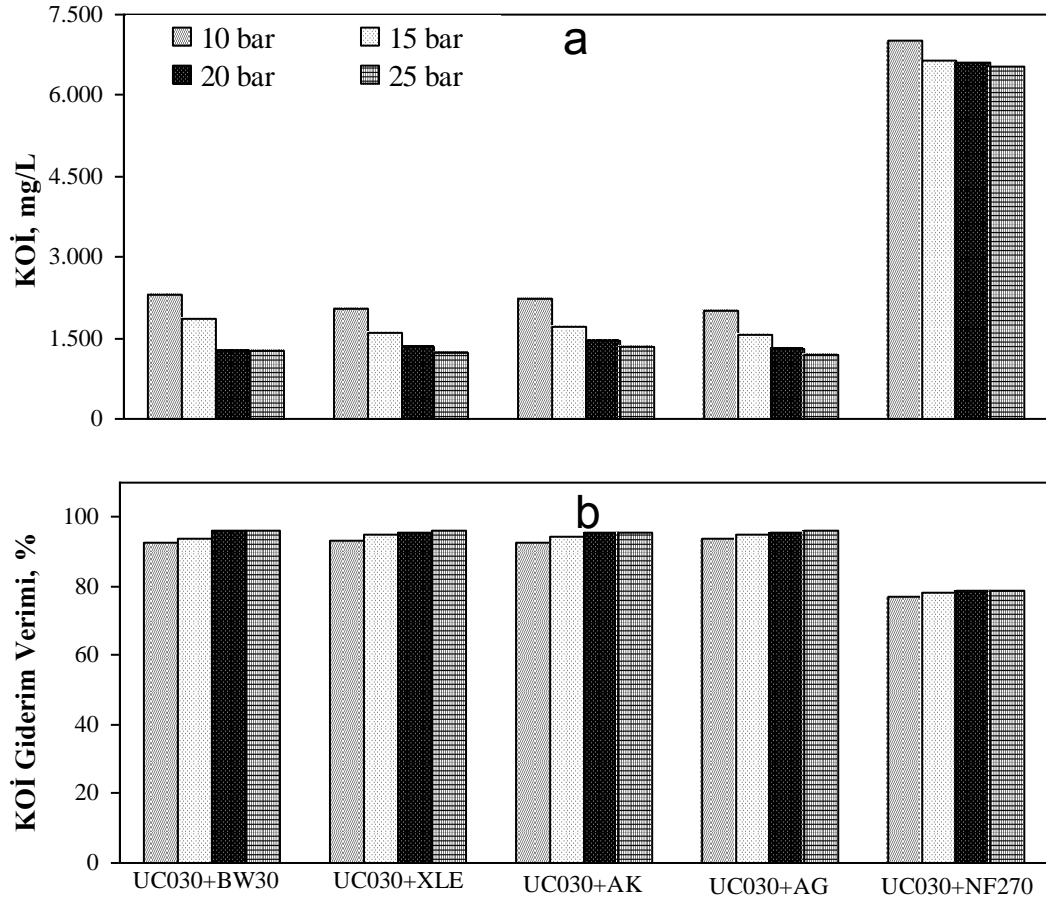
Milas 2 numunesinde ön arıtma olarak santrifüj+ultrafiltrasyon işlemlerinin yapıldığı durumda ters ozmoz membranları ile yapılan filtrasyon işlemleri neticesinde elde edilen akı değerleri Şekil 4.23’de gösterilmiştir.



Şekil 4.23 Milas 2 numunesinde santrifüj+ultrafiltrasyon+ters ozmoz akı neticeleri

Membran akı değerleri bu durumda da tüm membranlarda basıncın artışı ile birlikte doğrusala yakın bir şekilde artış göstermiştir. Doğrusal eğilimin R^2 değerleri; BW30 membranı için 1,000; XLE membranı için 0,997; AK membranı için 1,000; AG membranı için 1,000 ve NF270 membranı için 0,995’dir. Ters ozmoz membranları içerisinde en düşük membran akısı değerleri BW30 ters ozmoz membranında gözlenmiştir. NF270 nanofiltrasyon membranı ise ters ozmoz membranlarına nazaran oldukça yüksek membran akısı değerleri elde edilmiştir. Diğer 3 ters ozmoz membranı birbirlerine yakın değerler elde etmekle birlikte en yüksek membran akısı değerleri XLE ters ozmoz membranında elde edilmiştir. En yüksek membran akısı değerleri; 25 bar basınç altında; NF270 için 59,7 L/m²-saat, BW30 için 13,9 L/m²-saat, XLE için 22,9 L/m²-saat, AK için 22,7 L/m²-saat ve AG membranı için 20,7 L/m²-saat olarak gerçekleşmiştir. Ultrafiltrasyon ile ilave ön arıtmanın ters ozmoz membranlarının akılarını bir miktar arttırdığı gözlenmiştir. Bu artış özellikle membrana uygulanan basıncın artışıyla birlikte daha belirgin olmuştur. 25 bar basınç baz alındığında membran akısındaki artış BW30 membranında %10,3, XLE membranında %3,4, AK membranında %10,7 ve AG membranında %9,2 olarak gerçekleşmiştir.

Milas 2 numunesinde ön arıtma olarak santrifüj+ultrafiltrasyon işlemlerinin yapıldığı durumda ters ozmoz membranları ile yapılan filtrasyon işlemleri neticesinde elde edilen çıkış KOİ değerleri ve KOİ giderim verimleri Şekil 4.24'de gösterilmiştir.

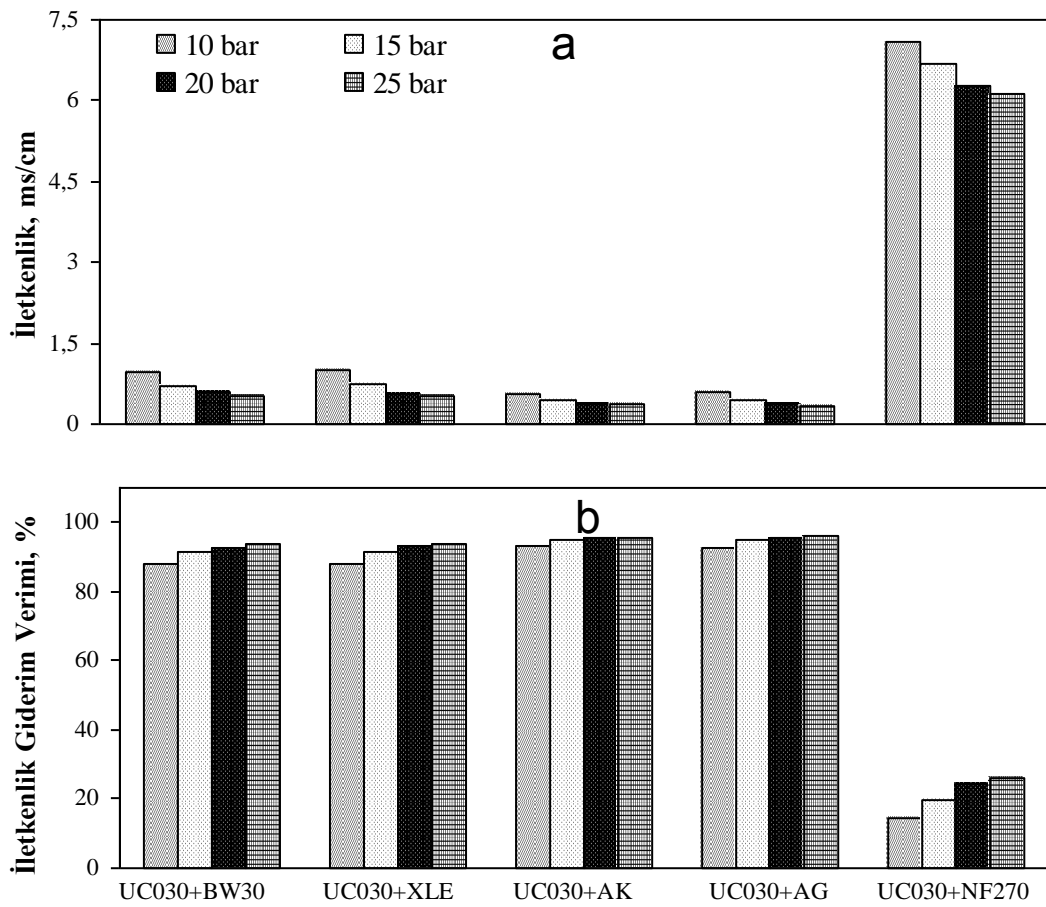


Şekil 4.24 Milas 2 numunesi santrifüj+ultrafiltrasyon+ters ozmoz sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri

Sonuçlar incelendiğinde; tüm membranlarda basıncın artışıyla birlikte genellikle verimde bir yükselme olduğu, bu yükselmenin de doğrusala yakın bir eğilimde olduğu görülmektedir. Ters ozmoz membranları birbirlerine çok yakın giderim verimleri elde etmiştir. Özellikle en yüksek verimlerin elde edildiği 25 bar basınç altında tüm ters ozmoz membranları benzer performans göstermiştir. NF270 nanofiltrasyon membranı ise ters ozmoz membranlarına göre oldukça düşük bir performans göstermiştir. En yüksek KOİ giderim verimleri 25 bar basınç altında elde edilmiş olup bu değerler; NF270 için %71,3; BW30 için %94,5; XLE için %94,7; AK için %94,2 ve AG membranı için %94,9 olarak gerçekleşmiştir. Verim değerleri ham numuneye göre hesaplandığında ise bu değerler; NF270 için %85,2; BW30 için %97,1; XLE için %97,3; AK için %97,0 ve AG membranı için %97,3 olarak hesaplanmıştır.

Santrifüjlemeye ilave olarak ultrafiltrasyon ile ön arıtmanın karasuyun organik içeriğini bertaraf etmek için çok önemli bir etki yapmadığı tespit edilmiştir. Ters ozmoz membranlarında elde edilen KOİ giderim verimi, ultrafiltrasyonun ilave edilmesiyle birlikte BW30 membranında %1,4; XLE membranında %0,5; AK membranında %0,5 civarında bir artış gösterirken AG membranında %0,1 oranında bir düşüş göstermiştir.

Milas 2 numunesinde ön arıtma olarak santrifüj+ultrafiltrasyon işlemlerinin yapıldığı durumda ters ozmoz membranları ile yapılan filtrasyon işlemleri neticesinde elde edilen çıkış iletkenlik değerleri ve iletkenlik giderim verimleri Şekil 4.25’de gösterilmiştir.



Şekil 4.25 Milas 2 numunesi santrifüj+ultrafiltrasyon+ters ozmoz sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) giderim verimleri

Çalışılan tüm membranlarda basıncın artmasıyla birlikte iletkenlik açısından verimde de artış gözlenmiştir. İletkenlik giderim verimi açısından da ters ozmoz membranlarının birbiri arasında çok önemli farklar olmadığı tespit edilmiştir. NF270 membranı ise KOİ parametresine benzer şekilde ters ozmoz membranlarının oldukça altında bir performans göstermiştir. Elde edilen en yüksek iletkenlik giderim verimleri 25 bar basınç altında elde

edilmiş olup bu değerler NF270 için %35,7; BW30 için %94,6; XLE için %94,6; AK için %96,3 ve AG membranı için %96,6 olarak tespit edilmiştir. Ham numune baz alındığında ise giderim verimleri; NF270 için %37,4; BW30 için %94,8; XLE için %94,7; AK için %96,4 ve AG membranı için %96,7 olarak gerçekleşmiştir. Ultrafiltrasyon işlemi uygulanmadığı duruma göre iletkenlik giderim veriminde düşümlere sebep olmuştur. Dolayısıyla süzüntü sularında ölçülen iletkenlik değerlerinde artış söz konusudur.

4.2.3.4 Kütle Transfer Katsayısı (B_s) Hesabı

Nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranlarının performansını kütle transfer katsayısına göre de belirlemek üzere hem KOİ hem de iletkenlik parametresi için $1/J$ değerlerine karşılık $1/R$ değerlerinin grafikleri çıkarılmıştır. Her bir membran için çıkarılan bu grafikler Ekler bölümünde verilmiştir. Her bir membran için bu grafiklerden bulunan doğru denklemleri ve B_s değerleri Çizelge 4.12’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12 Milas 1 numunesinde elde edilen B_s değerleri

Membran	Doğru denklemi	R^2	$1/R_s$	B_s/R_s	B_s
<i>KOİ</i>					
NP010	$y = 14,952x + 0,8578$	0,9717	0,8578	14,952	17,43
UC010+NP010*	$y = 69,923x - 0,6561$	0,9850	0,6561	69,923	106,60
NP030	$y = 0,8777x + 1,4964$	0,9860	1,4964	0,8777	0,59
UC010+NP030*	$y = 10,4700x + 0,6907$	0,9791	0,6907	10,4700	15,20
UC010+NF270*	$y = 5,0822x + 1,3034$	0,9624	1,3034	5,0822	3,90
UC010+BW30*	$y = 0,5038x + 1,0422$	0,7096	1,0422	0,5038	0,48
UC010+XLE*	$y = 0,8841x + 1,0160$	0,9624	1,0160	0,8841	0,87
<i>İletkenlik</i>					
NP010	$y = 68,9350x + 0,2989$	0,9974	0,2989	68,9350	230,60
UC010+NP010*	$y = 57,7780x + 1,4093$	0,9628	1,4093	57,7780	38,80
NP030	$y = 7,9934x + 1,2834$	0,9990	1,2834	7,9934	6,20
UC010+NP030*	$y = 13,8000x + 0,5394$	0,9545	0,5394	13,8000	25,60
UC010+NF270*	$y = 29,0340x + 2,1504$	0,9777	2,1504	29,0340	13,50
UC010+BW30*	$y = 0,5696x + 1,0179$	0,9384	1,0179	0,5696	0,56
UC010+XLE*	$y = 0,8719x + 1,0070$	0,9613	1,0070	0,8719	0,87

*Bu çalışmadaki hesaplamalarda, UC010’dan sonraki numuneye göre elde edilen verimler kullanılmıştır.

Bulunan B_s değerleri incelendiğinde başında ultrafiltrasyon işlemi yapılmayan NP030 membranı uygulaması haricinde tüm nanofiltrasyon uygulamalarında B_s değerlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca NP010 hariç diğer nanofiltrasyon membranlarında iletkenlik ile bulunan B_s değeri KOİ ile bulunan B_s değerlerine göre çok daha yüksektir. Milas 1 numunesi için ters ozmoz membranları ile elde edilen B_s değerleri ise daima düşük olarak bulunmuştur.

Her bir membran için bu grafiklerden bulunan doğru denklemleri ve B_s değerleri Çizelge 4.13'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.13 Ayvalık numunesinde elde edilen B_s değerleri

Membran	Doğru denklemi	R^2	$1/R_s$	B_s/R_s	B_s
KOİ					
NF270	$y = 2,2120x + 0,9760$	0,8870	0,9760	2,2120	2,27
UC030+NF270*	$y = 3,3715x + 1,3052$	0,9661	1,3052	3,3715	2,58
BW30	$y = 0,0809x + 1,0213$	0,8555	1,0213	0,0809	0,08
UC030+BW30*	$y = 0,1900x + 1,0417$	0,9997	1,0417	0,1900	0,18
XLE	$y = 0,1505x + 1,0188$	0,8980	1,0188	0,1505	0,15
UC030+XLE*	$y = 0,3404x + 1,0332$	0,9810	1,0332	0,3404	0,33
İletkenlik					
NF270	$y = 10,7280x + 1,2168$	0,8748	1,2168	10,7280	8,82
UC030+NF270*	$y = 49,6900x + 0,7862$	0,9823	0,7862	49,6900	63,20
BW30	$y = 0,5370x + 1,0091$	0,9539	1,0091	0,5370	0,53
UC030+BW30*	$y = 0,5161x + 1,0105$	0,9978	1,0105	0,5161	0,51
XLE	$y = 0,5617x + 1,0121$	0,9842	1,0121	0,5617	0,55
UC030+XLE*	$y = 0,7073x + 1,0046$	0,9943	1,0046	0,7073	0,70

*Bu çalışmadaki hesaplamalarda, UC010'dan sonraki numuneye göre elde edilen verimler kullanılmıştır.

Ayvalık numunesinde NF270 membranı ile elde edilen B_s değerleri yüksek olmakla birlikte ters ozmoz membranları ile elde edilen B_s değerleri hem KOİ hem de iletkenlik için 1'in altında çıkmıştır. Tüm membranlarda iletkenlik ile elde edilen B_s değeri, KOİ ile elde edilen B_s değerinden daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca genel olarak ultrafiltrasyon sonrasındaki membran uygulamalarında B_s değerleri daha yüksek olarak elde edilmiştir.

Her bir membran için bu grafiklerden bulunan doğru denklemleri ve B_s değerleri Çizelge 4.14'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.14 Milas 2 numunesinde elde edilen B_s değerleri

Membran	Doğru denklemi	R^2	$1/R_s$	B_s/R_s	B_s
KOİ					
BW30	$y = 0,1274x + 1,0600$	0,7451	1,0600	0,1274	0,12
XLE	$y = 0,3413x + 1,0366$	0,8228	1,0366	0,3413	0,33
AK	$y = 0,3583x + 1,0425$	0,8439	1,0425	0,3583	0,34
AG	$y = 0,5747x + 1,0049$	0,9629	1,0049	0,5747	0,57
UC030+NF270*	$y = 2,2713x + 1,3619$	0,7708	1,3619	2,2713	1,67
UC030+BW30*	$y = 0,4293x + 1,0368$	0,9958	1,0368	0,4293	0,36
UC030+XLE*	$y = 0,6353x + 1,0281$	0,9979	1,0281	0,6353	0,62
UC030+AK*	$y = 0,6346x + 1,0331$	0,9995	1,0331	0,6346	0,63
UC030+AG*	$y = 0,3945x + 1,0357$	0,9963	1,0357	0,3945	0,38
İletkenlik					
BW30	$y = 0,2702x + 1,0332$	0,9993	1,0332	0,2702	0,23
XLE	$y = 0,4738x + 1,0247$	0,9974	1,0247	0,4738	0,40
AK	$y = 0,3073x + 1,0287$	0,9990	1,0287	0,3073	0,26
AG	$y = 0,4009x + 1,0121$	0,9810	1,0121	0,4009	0,34
UC030+NF270*	$y = 193,1700x + 0,4745$	0,9954	0,4745	193,1700	43,67
UC030+BW30*	$y = 0,3682x + 1,0315$	0,9353	1,0315	0,3682	0,35
UC030+XLE*	$y = 1,0692x + 1,0191$	0,9984	1,0191	1,0692	0,89
UC030+AK*	$y = 0,3710x + 1,0280$	0,9975	1,0280	0,3710	0,31
UC030+AG*	$y = 0,3651x + 1,0232$	0,9996	1,0232	0,3651	0,31

*Bu çalışmadaki hesaplamalarda, UC010'dan sonraki numuneye göre elde edilen verimler kullanılmıştır.

Milas 2 numunesinde de Ayvalık numunesi gibi NF270 membranı ile elde edilen B_s değerleri yüksek olmakla birlikte ters ozmoz membranları ile elde edilen B_s değerleri hem KOİ hem de iletkenlik için 1'in altında çıkmıştır. Ayrıca genel olarak ultrafiltrasyon sonrasındaki membran uygulamalarında B_s değerleri daha yüksek olarak elde edilmiştir.

4.3 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmayla ön ve nihai arıtma proseslerinde elde edilen değerler literatür ile kıyaslandığında, bazı verimlerin oldukça tatmin edici olduğu, bazı verimlerin ise literatürde aynı proses ile yapılan çalışmalardaki verimlere göre düşük olduğu tespit edilmiştir. Buna benzer olarak literatürdeki değerler birbiri içerisinde incelendiğinde; zeytin karasularının aynı

proses ile arıtıldığı çalışmalardaki sonuçların birbirlerinden oldukça farklı olabildiği görülmektedir. Bunun başlıca sebebinin karasuyun karakteri olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla, bir karasu numunesi için uygun olan bir arıtma prosesi, başka bir karasu numunesi için oldukça düşük giderim verimi elde edebilmektedir.

Çalışmada; kireçle çöktürme işleminde elde edilen en yüksek KOİ ve AKM giderim verimleri sırasıyla, %24,1 %50,8 olarak elde edilmiştir. Literatür incelendiğinde zeytin karasularının kireçle çöktürme prosesi ile arıtımında KOİ gideriminin 38,9 ile %56,3 arasında değerler aldığı görülmektedir (El-Shafey vd. 2005; Gömeç vd. 2007). Bu çalışmada elde edilen KOİ giderim veriminin literatürün bir miktar altında kaldığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, asitle parçalama işleminin zeytin karasularına uygulanması ile elde edilen KOİ ve AKM giderim verimleri sırasıyla; %20,0 ve %43,2 olarak gerçekleşmiştir. Literatürde ise KOİ giderim verimleri %15 ile %72,5 arasında değişmiştir (Azbar vd. 2008; Gömeç vd. 2007; Kiril Mert vd. 2010). Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen giderim verimi literatürdeki bazı verim değerlerinden düşük olmakla birlikte bazı verimlerden yüksek olmuştur.

Bu çalışmada elektrokoagülasyon ile yapılan optimizasyon işlemlerinin neticesinde optimum şartlar altında elde edilen en yüksek KOİ ve AKM giderim verimleri sırasıyla; %53,7 ve %95,2'dir. Özellikle bu prosesle birlikte askıdaki partiküller büyük ölçüde giderilmiştir. Literatürde elektrokoagülasyon ile zeytin karasuyu arıtımında elde edilen KOİ giderim verimleri %52 ile %85,5 arasında değişmektedir (Giannis vd. 2007; Hanafi vd. 2010; İnan vd. 2004; Khoufi vd. 2006; Khoufi vd. 2007; Tezcan Ün vd. 2006). Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen verim değeri literatürde elde edilen değer aralığı içerisinde yer almaktadır. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda elektrokoagülasyon işleminin maliyetleri; 2,63 kWh/ kgKOİ_{giderilen} ve 0,54 TL/ kgKOİ_{giderilen} (Hanafi vd. 2010) ile 5,6 TL/ kgKOİ_{giderilen} olarak bulunurken bu çalışmada bu değerler 0,38 TL/ kgKOİ_{giderilen} ve 2 kWh/ kgKOİ_{giderilen} olarak bulunmuştur. Elde edilen bu maliyet değeri literatüre kıyasla düşük olmakla birlikte bu çalışmada denenen diğer arıtma proseslerine göre oldukça yüksek olmuştur.

Literatürde, zeytin karasularının santrifüj prosesleri ile arıtımı ile ilgili herhangi bir sonuca rastlanmamıştır. Bu açıdan bakıldığında santrifüj prosesi, zeytin karasularının arıtımında yeni bir teknolojidir.

Yukarıdaki 4 ön arıtma uygulamasında en yüksek KOİ giderim verimlerinin sırasıyla elektrokoagülasyon (%53,7) ve santrifüj proseslerine (%30,1) ait olduğu görülmüştür. Ancak maliyet unsuru dikkate alındığında en düşük maliyetli proses santrifüj (0,47TL/m³) ile en

yüksek maliyetli elektrokoagülasyon prosesi (18,16TL/m³) arasında yaklaşık olarak 38 kat fark ortaya çıkmıştır. Bu sebeple optimum ön arıtma prosesi olarak santrifüj prosesi seçilmiştir.

Elektrooksidasyon prosesi ile yapılan arıtma denemesinde elde edilen KOİ giderim verimi %6,3 olarak tespit edilmiştir. Bu değer oldukça düşük bir değer olup literatürde elde edilen %40 ve %93'lük iki değer de (Belaid vd. 2006; Israilides vd. 1997) oldukça altındadır. Elektrooksidasyon prosesi kısa sürelerde uygulandığında bile oldukça pahalı bir yöntemdir. Ancak bazı çalışmalar bu prosesi çok uzun süreler için denemektedir. Bu da prosesin ekonomik olarak uygulanabilirliğini azaltmaktadır.

Fenton prosesinde optimum şartların belirlenmesi ile optimum şartlarda yapılan uygulamada elde edilen en yüksek KOİ giderim verimi %60,8'dir. Literatürde fenton prosesi ile elde edilen KOİ giderim verimleri %56 ile %93 arasında (El-Gohary vd. 2009a; Gömeç vd. 2007; Kallel vd. 2009b; Kiril Mert vd. 2010; Kotsou vd. 2004; Lucas ve Peres, 2009b) gerçekleşmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen giderim verimi literatürde elde edilen değerler arasında olmuştur.

NP010 ve NP030 nanofiltrasyon membranları sadece Milas 1 numunesinde denenirken NF270 nanofiltrasyon membranı tüm karasu numunelerinde denenmiştir. NP010, NP030 ve NF270 nanofiltrasyon membranları için elde edilen en yüksek KOİ giderim verimleri sırasıyla; %60,1; %59,4 ve %91,3 olarak gerçekleşmiştir. Ancak tüm nanofiltrasyon membranları çözünmüş maddeler üzerinde yeterli giderimi sağlamadığından iletkenlik giderim verimleri düşük seviyelerde kalmıştır. Literatürde zeytin karasularının nanofiltrasyon membranları ile arıtılması ile ilgili yeterli sayıda çalışma mevcut değildir. Bu konuda sonucu elde edilebilen ve aynı çalışma ekibi tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen KOİ giderim verimi %97,1 (Paraskeva vd. 2007a; 2007b) olarak belirtilmiştir. Başka atıksuların nanofiltrasyon membranları ile arıtıldığı çalışmalardan örnek verilecek olursa; süt endüstrisi atıksularının arıtımında %98 (Turan vd. 2000), alkol endüstrisi atıksularının arıtımında %96 (Rai vd. 2008), tekstil atıksularının arıtımında %91, %78 ve %65 (Alcaina-Miranda vd. 2009; Bes Pifi vd. 2003; Van der Bruggen vd. 2001), domates endüstrisi atıksularının arıtımında %60 (Iaquinta vd. 2009) ve seyreltik atıksuların arıtımında %75 (Madaeni ve Mansourpanah, 2009) giderim verimi değerleri elde edilmiştir. Literatürle kıyaslanacak olursa özellikle NF270 membranı ile literatürde elde edilen yüksek KOİ giderim verimlerine yakın giderim verimleri elde edilmiştir.

Kullanılan ters ozmoz membranlarının verimleri birbirlerine yakın ve yüksek değerlerde çıkmıştır. Özellikle artan membran basınçlarında KOİ konsantrasyonu 2.000 mg/L'nin altına inmiştir. Farklı karasu numuneleriyle yapılan çalışmalarda BW30, XLE, AK ve AG membranlarında elde edilen en yüksek KOİ giderim verimleri; %97,5; %97,5; %95,7 ve %96,3'dür. Membranlar aynı numune üzerinde çalışıldığında en yüksek verimler çok hafif bir farkla AG membranında elde edilmiştir. Ters ozmoz membranları çözünmüş maddeler üzerinde de oldukça etkili olduklarından iletkenlik giderim verimleri de yüksek değerlerde seyretmiştir. BW30, XLE, AK ve AG membranlarında elde edilen en yüksek iletkenlik giderim verimleri; %95,9; %96,2; %95,8 ve %96,6 olarak bulunmuştur. Nanofiltrasyon membranlarına benzer şekilde ters ozmoz membranlarıyla da zeytin karasularının arıtımı üzerine fazla çalışma yapılmamıştır. Yapılan çalışmalarda %97,3 ve %97,5 (Paraskeva vd. 2007a ve b) civarında bir KOİ giderimi elde edilmiştir. Diğer atıksularla yapılan çalışmalar da ters ozmoz membranları ile; deri endüstrisi atıksularının arıtımında %97,7 (Fababuj-Roger vd. 2007) ve alkol endüstrisi atıksularının arıtımında %95,7 (Nataraja vd. 2006) KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Literatürdeki sonuçlara bakılarak bu çalışmada ters ozmoz membranları ile yapılan çalışmalarda elde edilen KOİ giderim verimlerinin oldukça tatmin edici değerler aldığı tespit edilmiştir.

Membran sonuçları kütle transfer katsayısı B_s açısından incelendiğinde de benzer durumlar ortaya çıkmıştır. Tüm numunelerde nanofiltrasyon numuneleri ile elde edilen B_s değerleri yüksek olarak bulunurken ters ozmoz membranları ile elde edilen B_s değerleri birbirine yakın ve 1'in altında bulunmuştur.

Nihai arıtma prosesleri olarak düşünülen; fenton oksidasyonu, elektrooksidasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranları içerisinde en iyi sonuçları ters ozmoz membranları daha sonra nanofiltrasyon membranlarının verdiği görülmüştür. Elektrooksidasyon prosesinde KOİ giderim verimi çok düşük seviyelerde kalırken fenton oksidasyonu ile KOİ giderimi ise istenen seviyelere ulaşmamıştır.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, santrifüj ile ön arıtmanın devamındaki ters ozmoz membranı uygulamalarının en iyi giderim verimlerini elde ettiği görülmektedir. Ters ozmoz membran denemeleriyle elde edilen en düşük KOİ konsantrasyonu 1.045 mg/L, iletkenlik değeri ise 0,275 mS/cm'dir. Membranlarda özellikle yüksek basınçlarda elde edilen iletkenlik değerleri çeşme sularının iletkenlik değerleri civarında tespit edilmiştir. Süzüntülerin KOİ konsantrasyonları ise alıcı ortama verilmek için istenen koşulları sağlamamaktadır. Su

Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne (SKKY) göre zeytinyağı üretim tesislerinden çıkan suların KOİ konsantrasyonları en fazla 250 mg/L olmalıdır (SKKY Tablo 5.5). Ancak aynı yönetmeliğe göre bir atıksu, eğer devamında arıtma tesisi olan kanalizasyon sistemlerine verilecekse KOİ konsantrasyonu 4.000 mg/L'nin altında olmalıdır (SKKY Tablo 25). Ters ozmoz membranları ile yapılan çalışmalarda bütün basınçlarda süzüntü suları 4.000 mg/L KOİ konsantrasyonunun altında kalmıştır. Dolayısıyla ters ozmoz membranları sonrasında süzüntü sularının bu şekildeki bir kanalizasyon sistemine verilebilecek evsafıta olduğu sonucuna varılmıştır.

5 SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Çalışmada, çevreye oldukça zararlı bir atık olan zeytin karasularının arıtımı için çeşitli fizikokimyasal ve membran filtrasyon proseslerinin performansları araştırılmıştır. Prosesler ön arıtma ve nihai arıtma prosesleri olarak ikiye ayrılmıştır. Ön arıtma prosesleri; çöktürme, kireçle çöktürme, asitle parçalama, elektrokoagülasyon ve santrifüj prosesleridir. Nihai arıtma prosesleri ise, fenton oksidasyonu, elektrooksidasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz membran prosesleridir. Çalışma ile elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Kullanılan ön arıtma prosesleri içerisinde, çöktürme, kireçle çöktürme ve asitle parçalama proseslerinin performansı santrifüj ve elektrokoagülasyon proseslerine göre düşük kalmış en iyi performanslar sırasıyla elektrokoagülasyon ve santrifüj proseslerinde elde edilmiştir. Çöktürme, kireçle çöktürme ve asitle parçalama işlemlerinde sırasıyla; %11,5; %24,1 ve %24,0 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.
- Elektrokoagülasyon prosesinin KOİ giderim verimi %53,7; santrifüj prosesinde ise %30,1 olarak elde edilmiştir. Ancak elektrokoagülasyon işleminin işletme maliyeti, santrifüj prosesinin yaklaşık 38 katı olarak tespit edilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinin işletme maliyeti 18,16TL/m³ santrifüj prosesinin ise 0,47 TL/m³'dür. Dolayısıyla optimum ön arıtma alternatifinin santrifüj prosesi olduğu sonucuna varılmıştır.
- Nihai arıtma prosesleri içerisinde elektrooksidasyon ve fenton oksidasyonu işlemlerinde sırasıyla %6,8 ve %60,8 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Elde edilen bu verimler nihai arıtma performansı olarak yeterli görülmemiştir.
- Nanofiltrasyon için kullanılan membranlar NP010, NP030 ve NF270 membranlarıdır. Bu membranlarda elde edilen en yüksek KOİ giderim verimleri sırasıyla; %60,1; %59,4 ve %91,3'dür. NP010 ve NP030 membranlarının performansı nihai arıtma olarak yeterli görülmezken, NF270 membranı ile özellikle yüksek basınçlarda tatmin edici verimler elde edilmiştir. NF270 membranının, karasuyun karakterine bağlı olarak, sudaki kirliliği sonu arıtma tesisi ile biten kanalizasyon sistemlerine verilebilecek meretebeye (4.000 mg/L) indirebileceği sonucuna varılmıştır.
- Çalışmalar sırasında elde edilen en yüksek membran akıları NP010, NP030 ve NF270 nanofiltrasyon membranları için sırasıyla; 21,2; 5,2 ve 59,7 L/m²-saat olarak tespit edilmiştir.

- Kullanılan ters ozmoz membranları birbirlerine yakın ve tatmin edici değerler elde etmişlerdir. BW30, XLE, AK ve AG membranlarında elde edilen en yüksek KOİ giderim verimleri; %97,5; %97,5; %95,7 ve %96,3'dür. Tüm ters ozmoz membranları yüksek basınçlarda karasuyun KOİ konsantrasyonunu 2.000 mg/L'nin altına düşürmeyi başarmıştır. Dolayısıyla ters ozmoz membranı süzüntü sularının, devamında arıtma tesisi olan kanalizasyon sistemlerine verilebilecek düzeyde olduğu sonucuna varılmıştır.
- Çalışmalar sırasında elde edilen en yüksek membran akıları BW30, XLE, AK ve AG ters ozmoz membranları için sırasıyla; 15,3; 21,2; 22,7 ve 20,7 L/m²-saat olarak tespit edilmiştir.
- Tüm membran filtrasyon uygulamalarından önce santrifüj prosesi ön arıtma olarak uygulanmıştır. Bazı membran uygulamalarında ise santrifüjün ardından ultrafiltrasyon prosesi ile 2. bir ön arıtma uygulanmıştır. İlave olarak ultrafiltrasyon ile ön arıtmanın nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranlarının akılarını bir miktar arttırdığı ancak membranların performansları üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte ultrafiltrasyondan geçirilmeyen karasudaki askıda katı maddelerin membranın daha çabuk tıkanmasına sebep olması muhtemeldir. Dolayısıyla ilerleyen çalışmalarda, bu kirlenmenin periyodunun membranlar ile uzun süreli çalışmalar yapılarak belirlenmesi faydalı olacaktır.
- Membran uygulamalarının performansı kütle transfer katsayısı ile de araştırılmıştır. Buna göre nanofiltrasyon membranlarında yüksek B_s değerleri elde edilirken ters ozmoz membranlarında düşük B_s değerleri elde edilmiştir. Ters somoz membranlarında B_s değerlerinin sürekli olarak 1'in altında ve birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür.
- Atıksu arıtımında kullanılan pek çok membran türü mevcuttur. Ayrıca pratikte yapılan membran proseslerinde membran basınçları 25 bar değerinin de üzerine uygulanabilmektedir. İlerleyen çalışmalarda, zeytin karasularının arıtımı için başka membran türlerinin kullanımının yanı sıra 25 bar üzerindeki basınçların da denenmesi literatüre ilave katkılar sağlayacaktır.

Sonuç olarak çalışmada; ülkemizde önemli bir sorun olan zeytin karasularının bir ön arıtma sonrasında ters ozmoz membranları kullanılarak, sonu tam arıtma ile biten kanalizasyon sistemlerine verilebileceği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- Abid, N. ve Sayadi, S., (2006), "Detrimental Effects of Olive Mill Wastewater on The Composting Process of Agricultural Wastes", *Waste Management*, 26:1099–1107.
- Adhoum, N. ve Monser. L., (2004), "Decolourization and Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation", *Chemical Engineering and Processing*, 43:1281–1287.
- Aggelis, G., Iconomou, D., Christou, M., Bokas, D., Kotzailias, S., Christou, G., Tsagou, V. ve Papanikolaou, S., (2003), "Phenolic Removal in a Model Olive Oil Mill Wastewater using *Pleurotus Ostreatus* in Bioreactor Cultures and Biological Evaluation of The Process", *Water Research*, 37(16):3897-3904.
- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E. ve Mehranian, M., (2005), "Application of The Central Composite Design and Response Surface Methodology to The Advanced Treatment of Olive Oil Processing Wastewater using Fenton's Peroxidation", *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3):187-195.
- Akdemir, E.O. ve Özer, A., (2009), "Investigation of Two Ultrafiltration Membranes for Treatment of Olive Oil Mill Wastewater", *Desalination*, 249:660–666.
- Aktaş, E.S., İmre, S ve Ersoy, L., (2001), "Characterization and Lime Treatment of Olive Mill Wastewater", *Water Research*, 35(9):2336-2340.
- Alcaina-Miranda, M.I., Barredo-Damas, S., Bes-Pia, A., Iborra-Clar, M.I., Iborra-Clar, A.J. ve Mendoza-Roca, A., (2009), "Nanofiltration as a Final Step Towards Textile Wastewater Reclamation", *Desalination*, 240:290-297.
- Alinsafi A., Khemis M., Pons M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A. ve Nejmeddine, A., (2005), "Electro-coagulation of Reactive Textile Dyes and Textile Wastewater", *Chemical Engineering and Processing*, 44(4):461-470.
- Ammary, B.Y., (2005), "Treatment of Olive Mill Wastewater Using an Anaerobic Sequencing Batch Reactor", *Desalination*, 177:157–165.
- Andrade L.S., Augusto L., Ruotolo M., Rocha-Filho, R.C., Bocchi, N., Biaggio, S.R., Iniesta, J., García-García, V. ve Montiel, V., (2007), "On the Performance of Fe and Fe, F Doped Ti-Pt/PbO₂ Electrodes in The Electrooxidation of The Blue Reactive 19 Dye in Simulated Textile Wastewater", *Chemosphere*, 66(11):2035-2043.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Somma, D.I., Giudice, R.L., Marotta, R., Pinto, G. ve Pollio, A., (2008), "Effect of Combined Physico-Chemical Process on The Phytotoxicity Of Olive Mill Wastewater", *Water Research*, 42:1684-1692.
- APHA, AWWA ve WPCF, (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., Washington, DC.

Arslan Alaton, İ., Ölmez Hancı, T., Dülekürge E. ve Orhon, D., (2009), "Assesment of Organic Carbon Removal by Particle Size Distribution Analysis", *Environmental Engineering Science*, 26(7):1239-1248.

Ases, 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 .

Azbar, N., Keskin, T. ve Çatalkaya, E.C., (2008), "Improvement in Anaerobic Degradation of Olive Mill Effluent (OME) by Chemical Pretreatment using Batch Systems", *Biochemical Engineering Journal*, 38(3):379-383.

Badawy, M.I., Gohary, F.El., Ghaly, M.Y. ve Ali, M.E.M., (2009), "Enhancement of Olive Mill Wastewater Biodegradation by Homogeneous and Heterogeneous Photocatalytic Oxidation", *Journal of Hazardous Materials*, 169:673–679.

Belaid, C., Kallel, M., Khadhraou, M., Lalleve, G., Elleuch, B. ve Fauvarque, J.F., (2006), "Electrochemical Treatment of Olive Mill Wastewaters: Removal of Phenolic Compounds and Decolourization", *Journal of Applied Electrochemistry*, 36:1175-1182.

Beltran-De Heredia, J. ve Garcia, J., (2005), "Process Integration: Continuous Anaerobic Digestion - Ozonation Treatment of Olive Mill Wastewater", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(23):8750-8755.

Bergendahl, J.A. ve Thies, T.P., (2004), "Fenton's Oxidation of MTBE with Zero-Valent Iron", *Water Research*, 38(2):327-334.

Bes-Pifi, A., Mendoza-Roca, J.A., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, A. ve Iborra-Clar, M.I., (2003), "Combination of Physico-Chemical Treatment and Nanofiltration to Reuse Wastewater of a Printing, Dyeing and Finishing Textile Industry", *Desalination*, 157:73-80.

Bettazzi, E., Morelli, M., Caffaz, S., Caretti, C., Azzari, E. ve Lubello, C., (2006), "Olive Mill Wastewater Treatment: An Experimental Study", *Water Science and Tehnology*, 54(8):17–25.

Blanquez, P., Caminal, G., Sarra, M., Vicent, M. T. ve Gabarrell, X., (2002), "Olive Oil Mill Waste Waters Decoloration and Detoxification in a Bioreactor by the White Rot Fungus *Phanerochaete Flavidio-alba*", *Biotechnology Progress*, 18(3):660-662.

Cabeza A., Urriaga A., Rivero M.J. ve Ortiz, I., (2007), "Ammonium Removal from Landfill Leachate by Anodic Oxidation", *Journal of Hazardous Materials*, 144(3):715-719.

Canizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M.A. ve Saez, C., (2007), "Advanced Oxidation Processes for The Treatment of Olive-Oil Mills Wastewater", *Chemosphere*, 67(4):832-838.

- Chang, I.S., Bak, S.O. ve Lee, C.H., (2001), "Effects of Membrane Fouling on Solute Rejection during Membrane Filtration of Activated Sludge", *Process Biochemistry*, 36:855–860.
- Chatzisyneon, E., Xekoukoulotakis, N.P. ve Mantzavinos, D. (2009a), "Determination of Key Operating Conditions for The Photocatalytic Treatment of Olive Mill Wastewaters", *Catalysis Today*, 144:143–148.
- Chatzisyneon, E., Dimou, A., Mantzavinos, D. ve Katsaounis, A., (2009b), "Electrochemical Oxidation of Model Compounds and Olive Mill Wastewater Over DSA Electrodes: 1. The Case of Ti/IrO₂ Anode", *Journal of Hazardous Materials*, 167:268–274.
- Chedeville, O., Deback, M. ve Porte, C., (2009), "Removal of Phenolic Compounds Present in Olive Mill Wastewaters by Ozonation", *Desalination*, 249:865–869.
- Chen, G., (2004), "Electrochemical Technologies In Wastewater Treatment", *Separation and Purification Technology*, 38(1):11-41.
- Chkoundali, S., Alaya, S., Launay, J.C. ve Cansel, F., (2008), "Kinetic Parameters of Hydrothermal Oxidation Process on Olive Mill Wastewater", *Environmental Engineering Science*, 25(2):131-137.
- Chmielewski A.G. ve Urbanski, M.W., (1997), "Separation Technologies for Metals Recovery from Industrial Wastes", *Hydrometallurgy*, 45:333-344.
- Cossu R., Polcaro A. M., Lavagnolo M. C., Mascia M., Palmas S. ve Renoldi F., (1998), "Electrochemical Treatment of Landfill Leachate: Oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ Anodes", *Environmental Science and Technology* 32:3570-3573.
- Crognale, S., D'Annibale, A., Federici, F., Fenice, M., Quaratino, D. ve Petruccioli, M., (2006), "Olive Oil Mill Wastewater Valorisation by Fungi", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81:1547–1555.
- Deng Y. ve Englehardt J. D., (2007), "Electrochemical Oxidation for Landfill Leachate Treatment", *Waste Management*, 27:380-388.
- DEÜ, (2003), Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- Dhaouadi, H. ve Marrot, B., (2008), "Olive Mill Wastewater Treatment in a Membrane Bioreactor: Process Feasibility and Performances", *Chemical Engineering Journal*, 145:225–231.
- Dogruel, 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 Mill Wastewater", *Water Research*, 43:3974-3983.

- Drouiche, M., Le Mignot, V., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Pauss, A. ve Mameri, N., (2004), "A Compact Process for The Treatment of Olive Mill Wastewater by Combining OF and UV/H₂O₂ Techniques", *Desalination*, 169(1):81-88.
- El Abbasi, A., Hafidi, A., Garcia-Payo, M.C. ve Khayet, P., (2009), "Concentration of Olive Mill Wastewater by Membrane Distillation for Polyphenols Recovery", *Desalination*, 245(1-3):670-674.
- El-Gohary, F.A., Badawy, M.I., El-Khateeb, M.A. ve El-Kalliny, A.S., (2009a), "Integrated Treatment of Olive Mill Wastewater (OMW) by The Combination of Fenton's Reaction and Anaerobic Treatment", *Journal of Hazardous Material*, 162:1536–1541.
- El-Gohary, F.A., Tawfik, A., Badawy, M.I. ve El-Khateeb, M.A., (2009b), "Potentials of Anaerobic Treatment for Catalytically Oxidized Olive Mill Wastewater (OMW)", *Bioresource Technology*, 100:2147–2154.
- El Hajjouji, H., Barje, F., Pinelli, E., Bailly, J.R., Richard, C., Winterton, P., Revel, J.C. ve Hafidi, M., (2008), "Photochemical UV/TiO₂ Treatment of Olive Mill Wastewater (OMW)", *Bioresource Technology*, 99:7264–7269.
- El Hassani, F.Z., Zinedine, A., Bendriss Amraoui, M., Errachidi, F., Mdaghri Alaoui, S., Aissam, H., Merzouki, M. ve Benlemlih, M., (2009), "Characterization of The Harmful Effect of Olive Mill Wastewater on Spearmint ", *Journal of Hazardous Materials*, 170:779–785.
- 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.
- Erkonak, H., Söğüt, O.Ö., Akgün, M., (2008), "Treatment of Olive Mill Wastewater by Supercritical Water Oxidation", *The Journal of Supercritical Fluids*, 46:142-148.
- Eroğlu, E., Eroğlu, İ., Gündüz, U. ve Yücel, M., "Treatment of Olive Mill Wastewater by Different Physicochemical Methods and Utilization of Their Liquid Effluents for Biological Hydrogen Production", *Biomass and Bioenergy*, 33:701-705.
- Fababuj-Roger, M., Mendoza-Roca, J.A., Galiana-Aleixandre, M.V., Bes-Pia, A., Cuartas-Urbe, B. ve Iborra-Clar, A., (2007), "Reuse of Tannery Wastewaters by Combination of Ultrafiltration and Reverse Osmosis after a Conventional Physical-Chemical Treatment", *Desalination*, 204:219–226.
- Fezzani, B. ve Ben Cheikh, R., (2008), "Optimisation of The Mesophilic Anaerobic Co-Digestion of Olive Mill Wastewater with Olive Mill Solid Waste in a Batch Digester", *Desalination*, 228:159–167.
- Galanakis, C.M., Tornberg, E. ve Gekas, V., (2010), "Clarification of High-Added Value Products from Olive Mill Wastewater", *Journal of Food Engineering*, 99:190–197.

Giannis, A., Kalaitzakis, M. ve Diamadopoulos, E., (2007), "Electrochemical Treatment of Olive Mill Wastewater", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82:663-671.

Gomes, H.T., Figueiredo, J.L. ve Faria, J.L., (2007), "Catalytic Wet Air Oxidation of Olive Mill Wastewater", *Catalysis Today*, 124(3-4):254-259.

Gonçalves, C., Lopes, M., Ferreira, J.P. ve Belo, I., (2009), "Biological Treatment of Olive Mill Wastewater by Non-Conventional Yeasts", *Bioresource Technology*, 100:3759-3763.

Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P. ve Mantzavinos, D., (2005), "Electrochemical Oxidation of Olive Oil Mill Wastewaters", *Water Research*, 39(17):4177-4187.

Gömeç, Ç.Y., Erdim, E., Turan, İ., Aydın, A.F. ve Öztürk, İ., (2007), "Advanced Oxidation Treatment of Physico-Chemically Pre-Treated Olive Mill Industry Effluent", *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42:741-747.

Hanafi, F., Assobhei, O. ve Mountadar, M., (2010), "Detoxification and Discoloration of Moroccan Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 174:807-812.

Hodaifa, G., Martinez, M.A. ve Sanchez, S., (2009), "Daily Doses of Light in Relation to The Growth of *Scenedesmus Obliquus* in Diluted Three-Phase Olive Mill Wastewater", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(10):1550-1558.

Iamarino, G., Rao, M.A. ve Gianfreda, L., (2009), "Dephenolization and Detoxification Of Olive-Mill Wastewater (OMW) by Purified Biotic and Abiotic Oxidative Catalysts", *Chemosphere*, 74:216-223.

Iaquinta, M., Stoller, M. ve Merli, C., (2009), "Optimization of a Nanofiltration Membrane Process for Tomato Industry Wastewater Effluent Treatment", *Desalination*, 245:314-320.

İlhan F., Kurt U., Apaydın O., Arslankaya E. ve Gönüllü M.T., (2007) "Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulama Alanları; Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması Örneği", *Türkiye'de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu*, 28-31 Mayıs 2007, İstanbul.

İnan, H., Dimoglo A., Şimşek, H. ve Karpuzcu M., (2004), "Olive Oil Mill Wastewater Treatment by Means of Electro-Coagulation", *Separation and Purification Technology*, 36:23-31.

Ihara I., Kanamura K., Shimada E.ve Watanabe, T., (2004), "High Gradient Magnetic Separation Combined With Electrocoagulation and Electrochemical Oxidation for the Treatment of Landfill Leachate", *Ieee Transactions On Applied Superconductivity*, 14(2):1558-1560.

Israilides, C.J., Vylissides, A.G., Mourafeti, V.R. ve Karvouni, G., (1997), "Olive Oil Wastewater Treatment with the Use of an Electrolysis System", *Bioresource Technology*, 61:163-170.

Jail, A., Boukhoubza, F., Nejmeddine, A., Sayadi, S. ve Hassani, S., (2010), "Co-Treatment of Olive-Mill and Urban Wastewaters by Experimental Stabilization Ponds", *Journal of Hazardous Materials*, 176:893-900.

Jarboui, R., Sellami, F., Kharroubi, A., Gharsallah, N. ve Ammar, E., (2008), "Olive Mill Wastewater Stabilization in Open-Air Ponds: Impact on Clay-Sandy Soil", *Desalination*, 169(1):81-88.

Jarboui, R., Sellami, F., Azri, C., Gharsallah, N. ve Ammar, E., (2010), "Olive Mill Wastewater Evaporation Management using PCA Method Case Study of Natural Degradation in Stabilization Ponds (Sfax, Tunisia)", *Journal of Hazardous Materials*, 176:992-1005.

Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., Ksibi, M., Montiel, A. ve Elleuch, B., (2009a), "Olive Mill Wastewater Degradation by Fenton Oxidation with Zero-Valent Iron and Hydrogen Peroxide", *Journal of Hazardous Materials*, 163:550-554.

Kallel, M., Belaid, C., Mechichi, T., Ksibi, M. ve Elleuch, B., (2009b), "Removal of Organic Load and Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater by Fenton Oxidation with Zero-Valent Iron", *Chemical Engineering Journal*, 150:391-395.

Kaplan, F., (2007), *Zeytin Karasuyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin Farklı Karbon Elektrotları Kullanılarak Elektro-Fenton Yöntemi İle Parçalanmaları*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Karageorgos, P., Coz, A., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Xekoukoulotakis, N.P. ve Mantzavinos, D., (2006), "Ozonation of Weathered Olive Mill Wastewaters", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81:1570-1576.

Kaykıoğlu, G., (2010), *Biyolojik Ön Arıtmalı Membran Sistemler İle Tekstil Atıksularının Geri Kazanımı*, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Khoufi, S., Aloui, F. ve Sayadi, S., (2006), "Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Combined Process Electro-Fenton Reaction and Anaerobic Digestion", *Water Research*, 40:2007-2016.

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.

Khoufi, S., Aloui, F. ve Sayadi, S., (2008), "Extraction of Antioxidants from Olive Mill Wastewater and Electro-Coagulation of Exhausted Fraction to Reduce Its Toxicity on Anaerobic Digestion", *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3):531-539.

- Khoufi, S., Aloui, F. ve Sayadi, S., (2009), "Pilot Scale Hybrid Process for Olive Mill Wastewater Treatment and Reuse", *Chemical Engineering and Processing*, 48:643–650.
- Kiril Mert, B., Yonar, T., Kılıç, M.Y. ve 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.
- Kotsou, M., Kyriacou, A., Lasaridi, K. ve Pilidis, G., (2004), "Integrated Aerobic Biological Treatment and Chemical Oxidation with Fenton's Reagent for The Processing of Green Table Olive Wastewater", *Process Biochemistry*, 39:1653–1660.
- Koyuncu, İ., (2001), Nanofiltrasyon Membralarını ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Lafi, W. K., Shannak, B., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z. ve Al-Hasan, M., (2009), "Treatment of Olive Mill Wastewater by Combined Advanced Oxidation and Biodegradation", *Separation and Purification Technology*, 70:141-146.
- Larue O., Vorobiev E., Vu C. ve Durand, B., (2003), "Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions", *Separation and Purification Technology*, 31(2):177-192.
- Lee, H. ve Shoda, M., (2008), "Removal of COD and Color from Livestock Wastewater by The Fenton Method", *Journal of Hazardous Materials*, 153(3):1314-1319.
- Lucas, M.S. ve Peres, J.A., (2009a), "Treatment of Olive Mill Wastewater by a Combined Process: Fenton's Reagent and Chemical Coagulation", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44:198–205.
- Lucas, M.S. ve Peres, J.A., (2009b), "Removal of COD from Olive Mill Wastewater by Fenton's Reagent: Kinetic Study", *Journal of Hazardous Materials*, 168:1253–1259.
- Madaeni, S.S. ve Mansourpanah, Y., (2006), "Screening Membranes for COD Removal from Dilute Wastewater", *Desalination*, 197:23-32.
- Marques, I.P., (2001), "Anaerobic Digestion Treatment of Olive Mill Wastewater for Effluent Re-Use in Irrigation", *Desalination*, 137(1-3):233-239.
- Martins, R.C. ve Quinta-Ferreira, R.M., (2009), "Screening of Ceria-Based And Commercial Ceramic Catalysts for Catalytic Ozonation of Simulated Olive Mill Wastewaters", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(3):1196-1202.
- Martinez-Garcia, G., Johnson, A.C., Bachmann, R.T., Williams, C.J., Burgoyne, A. ve Edyvean, R.G.J., (2007), "Two-Stage Biological Treatment of Olive Mill Wastewater with Whey as Co-Substrate", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59:273–282.
- Martinez-Garcia, G., Johnson, A.C., Bachmann, R.T., Williams, C.J., Burgoyne, A. ve Edyvean, R.G.J., (2009), "Anaerobic Treatment of Olive Mill Wastewater and Piggery

Effluents Fermented with *Candida Tropicalis*”, *Journal of Hazardous Materials*, 164:1398–1405.

Metcalf ve Eddy, (2003), *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, McGraw Hill, New York.

Minh, D.P., Gallezot, P., Azabou, S., Sayadi, S. ve Besson, M., (2008), “Catalytic Wet Air Oxidation of Olive Oil Mill Effluents 4. Treatment and Detoxification of Real Effluents”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84:749-757.

Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R. ve Cocke, D.L., (2001), “Electrocoagulation (EC) – science and Application”, *Journal of Hazardous Materials*, 84(1):29-41.

Moreno-Casillas, H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R. ve Peterson, E., (2007), “Electrocoagulation Mechanism for COD Removal, Separation and Purification Technology”, *56(2):204-211*.

Najjar, W., Azabou, S., Sayadi, S. ve Ghorbel, A., (2009), “Screening of Fe–BEA Catalysts for Wet Hydrogen Peroxide Oxidation of Crude Olive Mill Wastewater under Mild Conditions”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88:299–304.

Nataraja, S.K., Hosamania, K.M. ve Aminabhavi, T.M., (2006), “Distillery Wastewater Treatment by The Membrane-Based Nanofiltration and Reverse Osmosis Processes”, *Water Research*, 40(12):2349-2356.

Oktav, E. ve Şengül, F., (2003), “Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Distilasyon Yöntemiyle Arıtımı”, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 13(3):8–17.

Panizza M, Cerisola G., (2003), “Electrochemical processes for wastewater treatment”, ICheaP-6 The Sixth Italian Conference on Chemical and Process Engineering, 8-11 Haziran 2003, Pisa, İtalya.

Panizza, M. ve Cerisola, G., (2006), “Olive Mill Wastewater Treatment by Anodic Oxidation with Parallel Plate Electrodes”, *Water Research*, 40:1179–1184.

Papastfanakis, N., Mantzavinos, D. ve Katsaounis, A., (2010), “DSA Electrochemical Treatment of Olive Mill Wastewater on Ti/RuO₂ Anode”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(4):729-737.

Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G. ve Angelopoulos, K.C., (2007a), “Membrane Filtration of Olive Mill Wastewater and Exploitation of Its Fractions”, *Water Environment Research*, 79(4):421-429.

Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G. ve Koutsoukos, P.G., (2007b), “Membrane Processing for Olive Mill Wastewater Fractionation”, *Desalination*, 213:218-229.

Pekin, G., Haskök, S., Sargin, S., Gezgin, Y., Eltem, R., İkizoğlu, E., Azbar, N. ve Vardar Sukan, F., (2010), “Anaerobic Digestion of Aegean Olive Mill Effluents with and without Pretreatment”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(7):976-982.

- Qiang, Z., Chang, J.H. ve Huang, C.P., (2003), "Electrochemical Regeneration of Fe⁺² in Fenton Oxidation Processes", *Water Research*, 37(6):1308-1319.
- Rai, U.K., Muthukrishnan, M. ve Guha, B.K., (2008), "Tertiary Treatment of Distillery Wastewater by Nanofiltration", *Desalination*, 230:70-78.
- Rizzo, L., Lofrano, G., Grassi, M. ve Belgiorno, V., (2008), "Pre-treatment of Olive Mill Wastewater by Chitosan Coagulation and Advanced Oxidation Processes", *Separation and Purification Technology*, 63:648-653.
- Robles, A., Lucas, R., Cienfuegos, G. A. ve Galvez, A., (2000), "Biomass Production and Detoxification of Wastewaters from The Olive Oil Industry by Strains of Penicillium Isolated from Wastewater Disposal Ponds", *Bioresource Technology*, 74:217-221.
- Schafer, A.I., Fane, A.G. ve Waite, T.D., (2000), "Fouling Effects on Rejection in The Membrane Filtration of Natural Waters", *Desalination*, 131:215-224.
- Stamatelatou, K., Kopsahelis, A., Blika, P.S., Paraskeva, C.A. ve Lyberatos, G., (2009), "Anaerobic Digestion of Olive Mill Wastewater in a Periodic Anaerobic Baffled Reactor (PABR) Followed by Further Effluent Purification via Membrane Separation Technologies", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(6):909-917.
- Stoller, M. ve Chianese, A., (2006), "Technical Optimization of a Batch Olive Wash Wastewater Treatment Membrane Plant", *Desalination*, 200:734-736.
- Şengül, F., (1991), "Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Artılması", *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Birimi*, İzmir.
- Tezcan Ün, Ü., Uğur, S., Koparal, A.S. ve Öğütveren, Ü.B., (2006), "Electrocoagulation of Olive Mill Wastewaters", *Separation and Purification Technology*, 52:136-141.
- T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, (2004), *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*.
- TUİK, (2006), *Tarımsal İşletmeler Bitkisel Üretim Araştırması*, T.C. Başbakanlık İstatistik Kurumu.
- Turan, M., Koyuncu, İ., Topacık, D. ve Ates, A., (2000), "Comparative Evaluation of Nanofiltration and Reverse Osmosis Treatment of an Effluent from Dairy Industry", *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 35(5):741-754.
- 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.
- Van der Bruggen, B., De Vreese, I. ve Vandecasteele, C., (2001), "Water Reclamation in The Textile Industry: Nanofiltration of Dye Baths for Wool Dyeing", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40:3973-3978.

Vitolo, S., Petarca L. ve Bresci B., (1999), "Treatment of Olive Oil Industry Wastes", *Bioresource Technology*, 67:129-137.

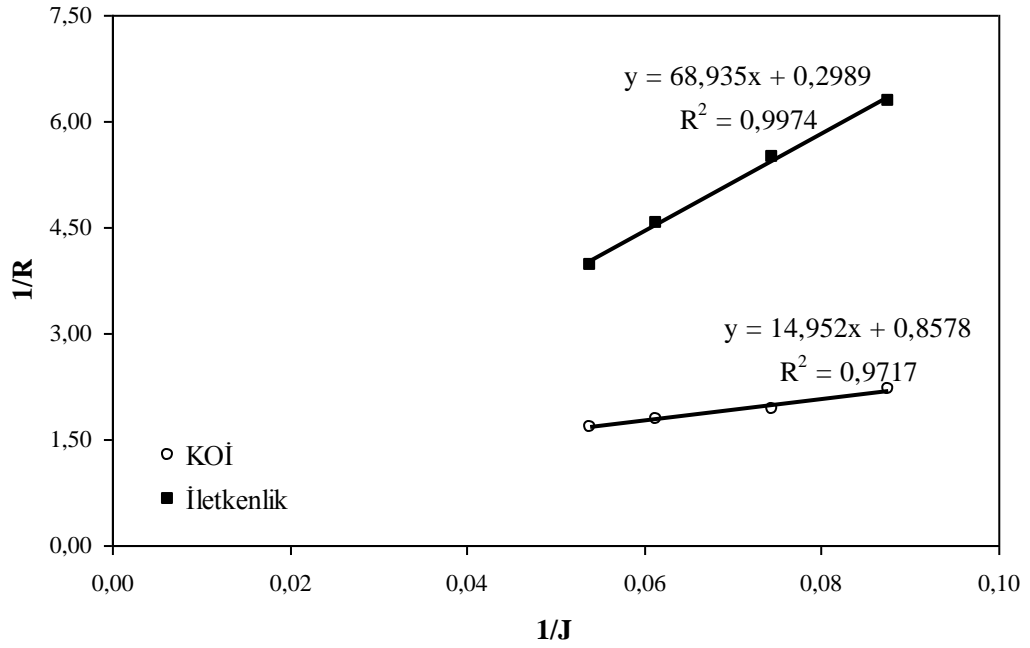
Yeşilada, Ö., Şık S. ve Şam, M., (1999), "Treatment of Olive Oil Mill Wastewater with Fungi", *Tr. J. of Biology*, 23:231-240.

İnternet Kaynakları

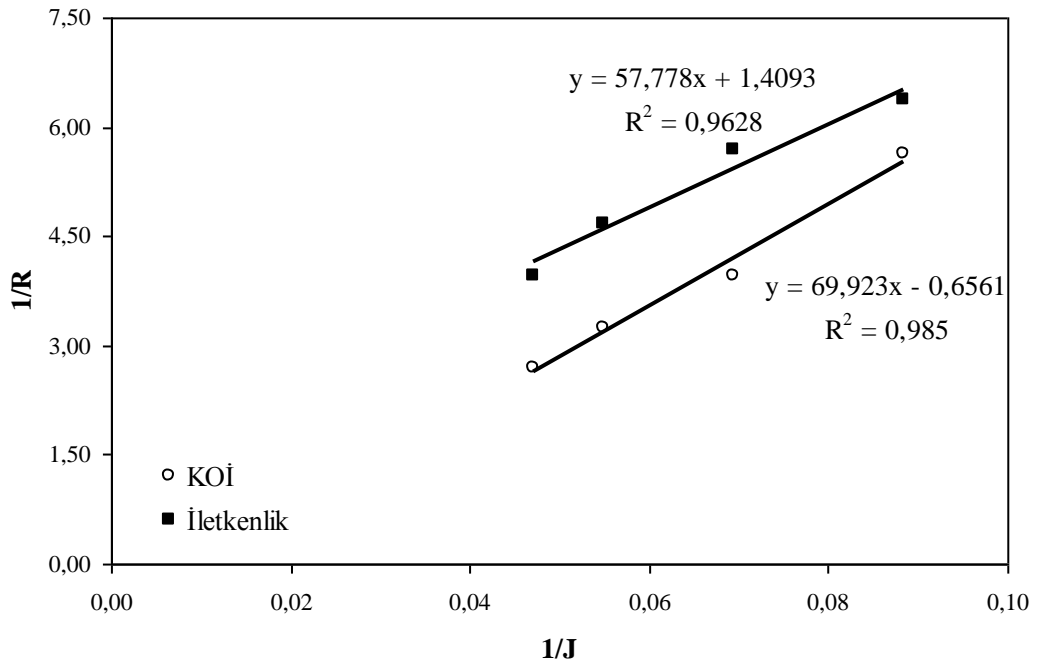
- [1] <http://www.internationaloliveoil.org>
- [2] <http://www.marmarabirlik.com.tr/>
- [3] <http://www.zae.gov.tr>

EKLER

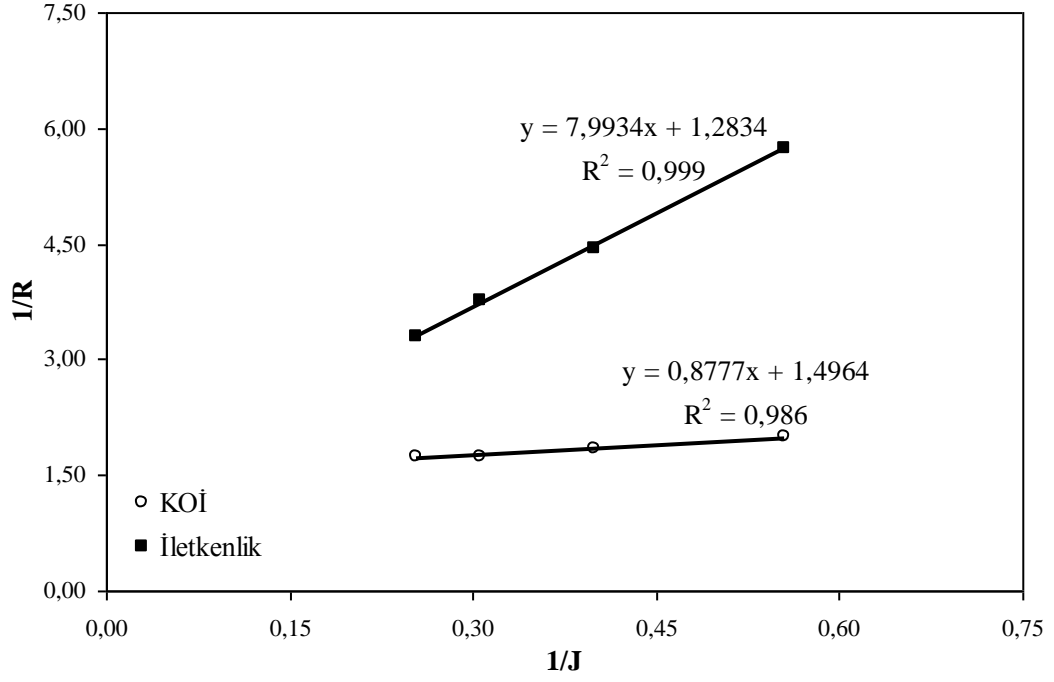
EK-1: Bs Katsayısının Hesabında Kullanılan Grafikler



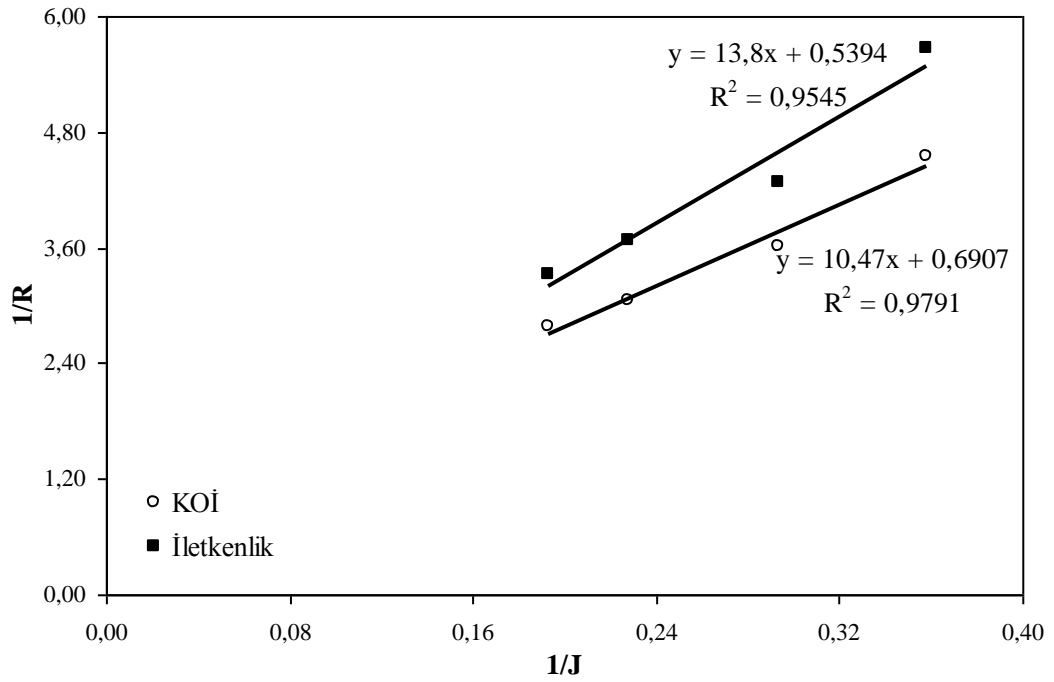
Ek 1.1 Milas 1 NP010 Bs hesabı



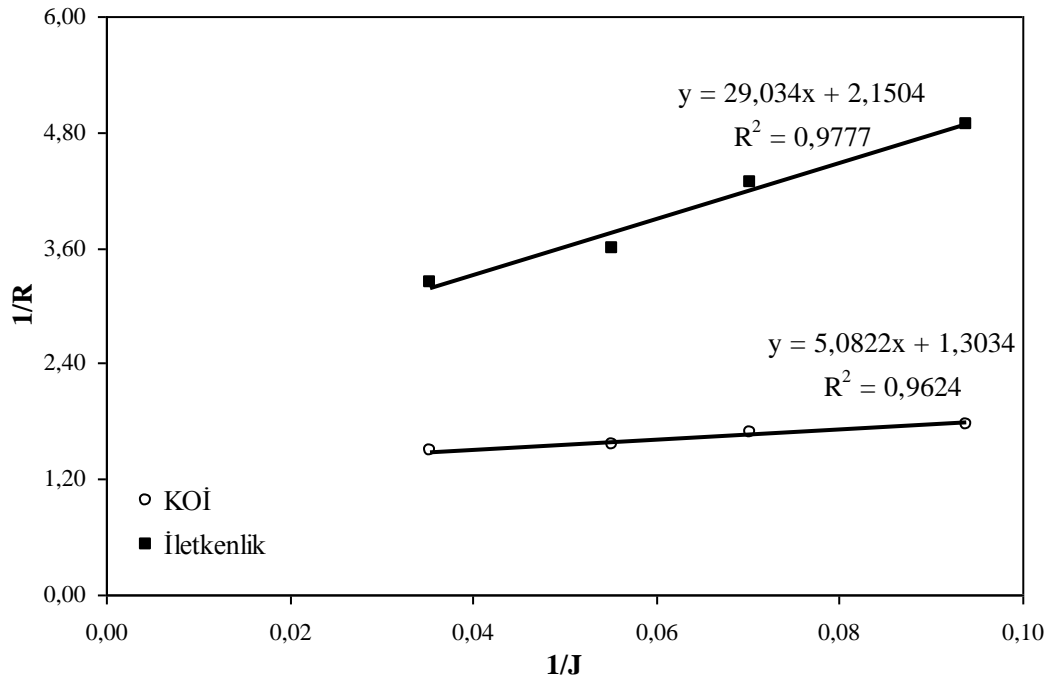
Ek 1.2 Milas 1 UC010+NP010 Bs hesabı



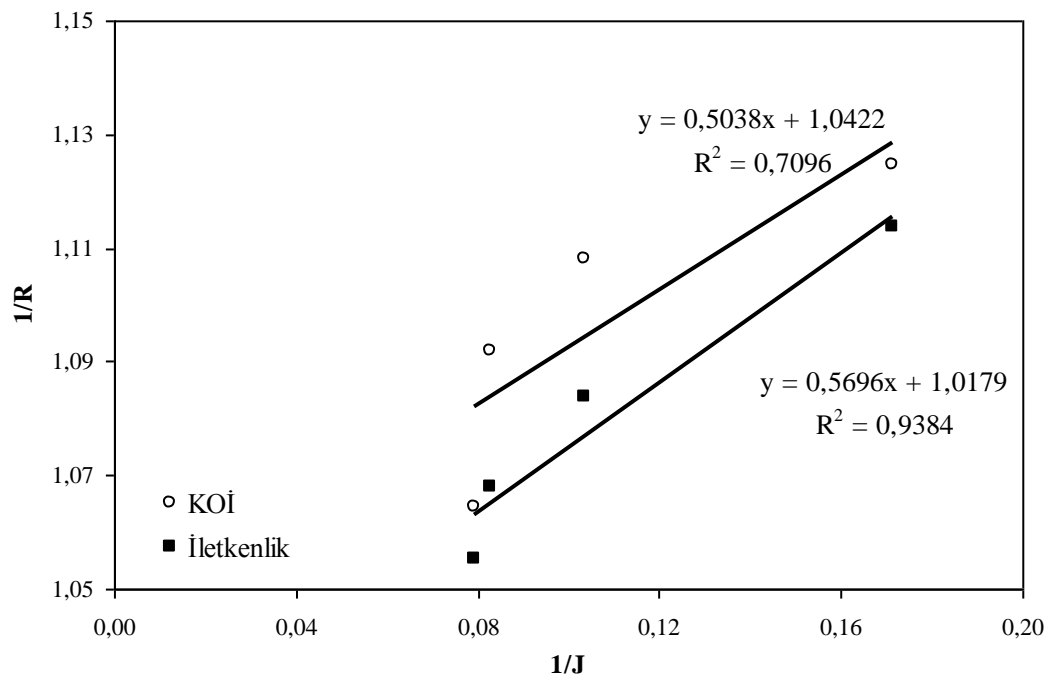
Ek 1.3 Milas 1 NP030 Bs hesabı



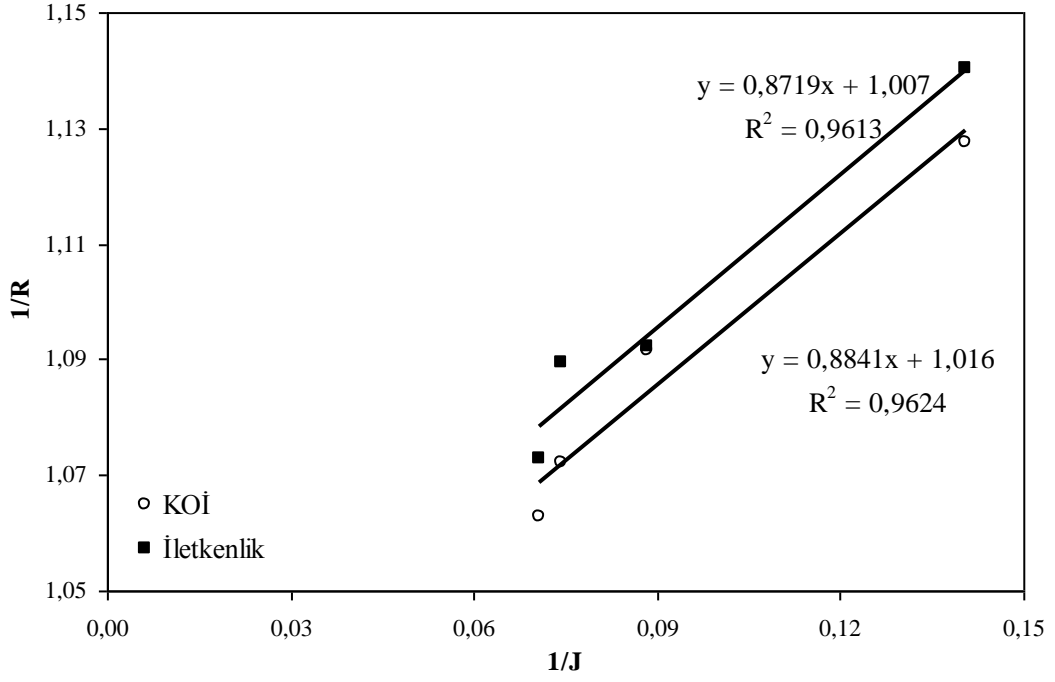
Ek 1.4 Milas 1 UC010+NP030 Bs hesabı



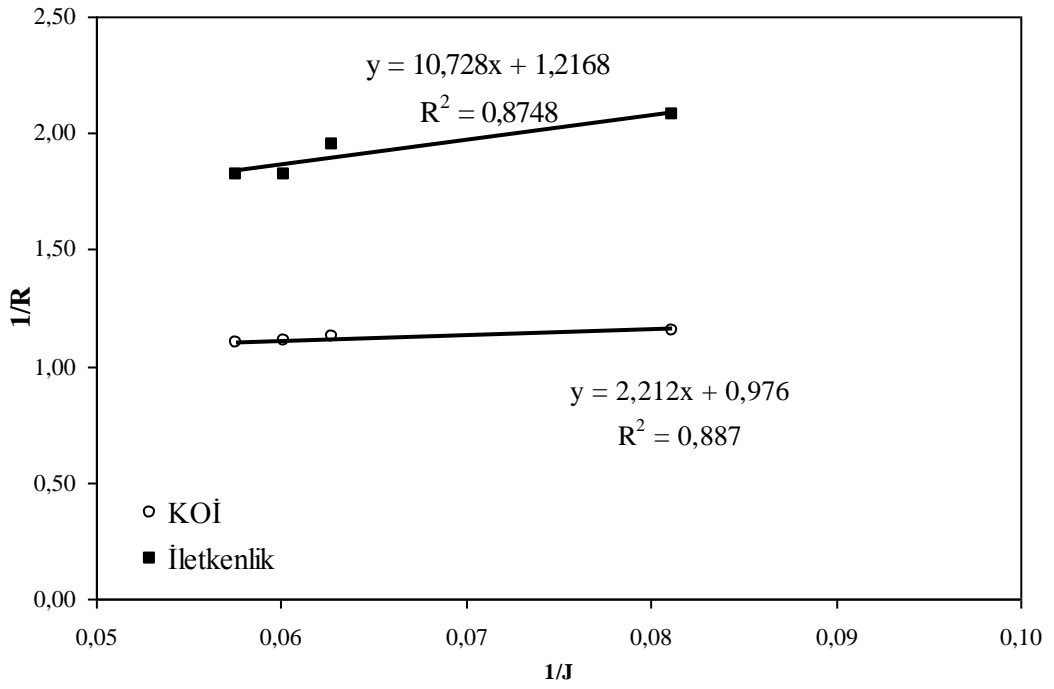
Ek 1.5 Milas 1 UC010+NF270 Bs hesabı



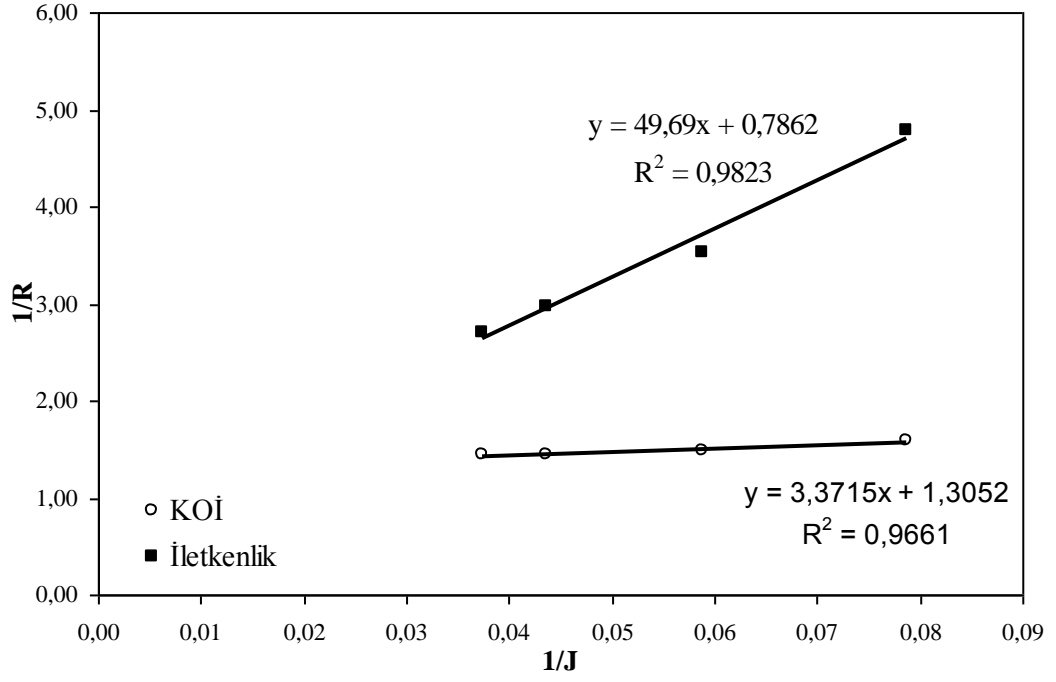
Ek 1.6 Milas 1 UC010+BW30 Bs hesabı



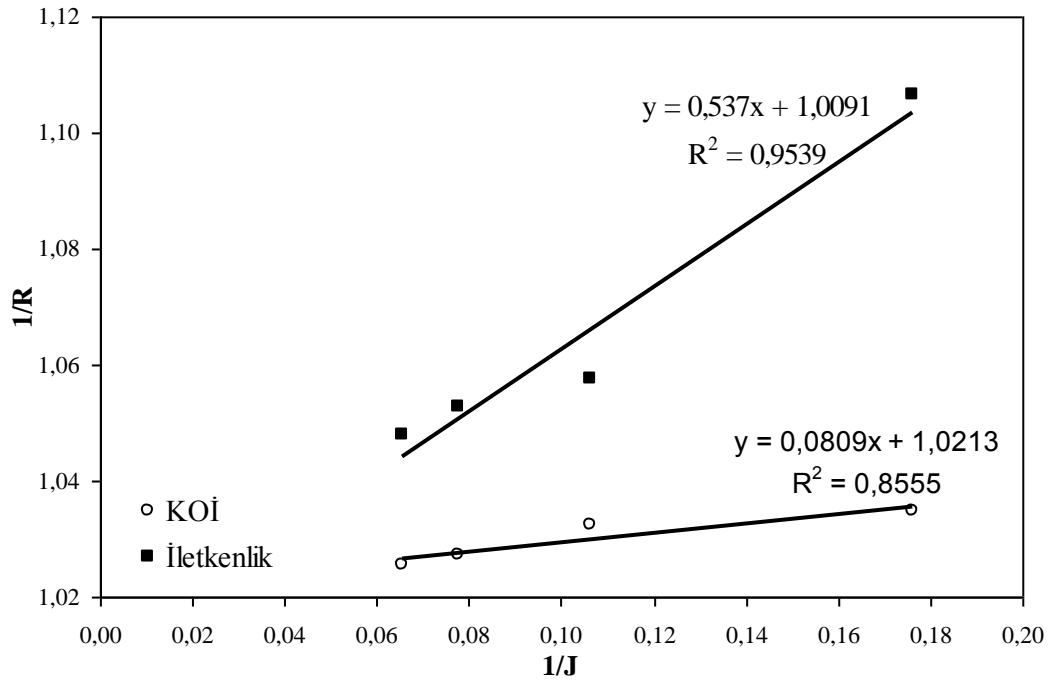
Ek 1.7 Milas 1 UC010+XLE Bs hesabı



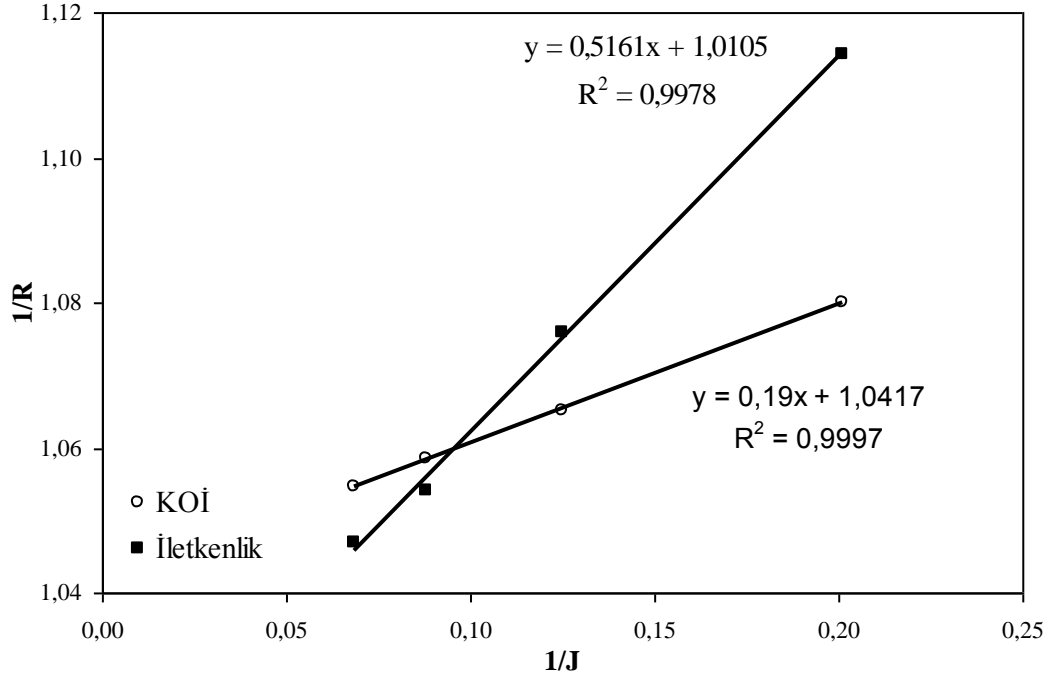
Ek 1.8 Ayvalık NF270 Bs hesabı



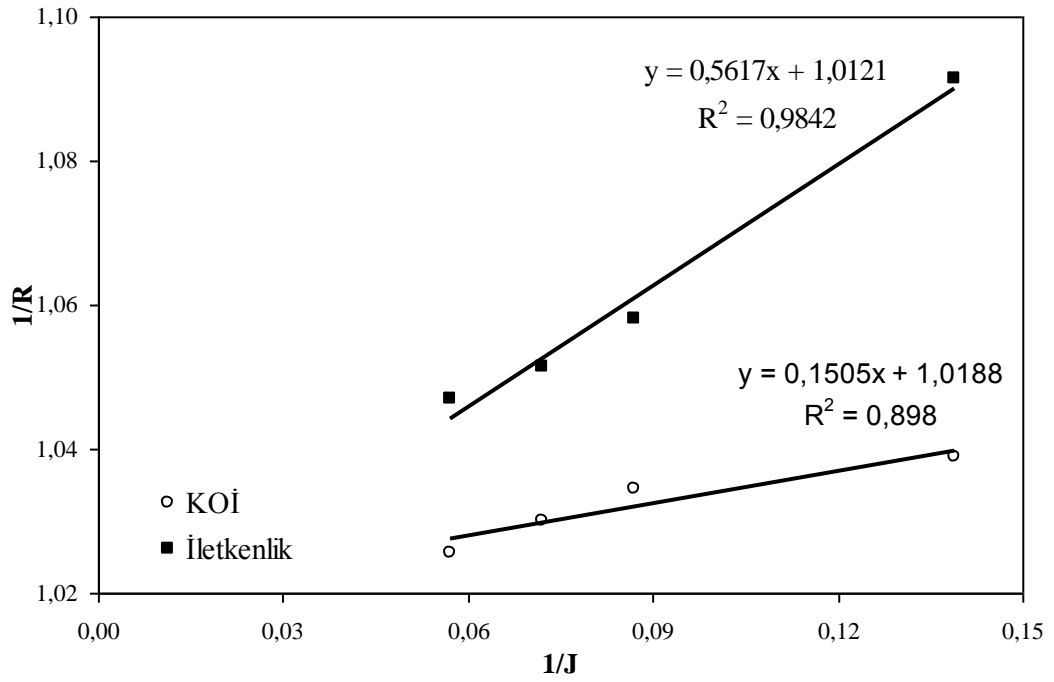
Ek 1.9 Ayvalık UC030+NF270 Bs hesabı



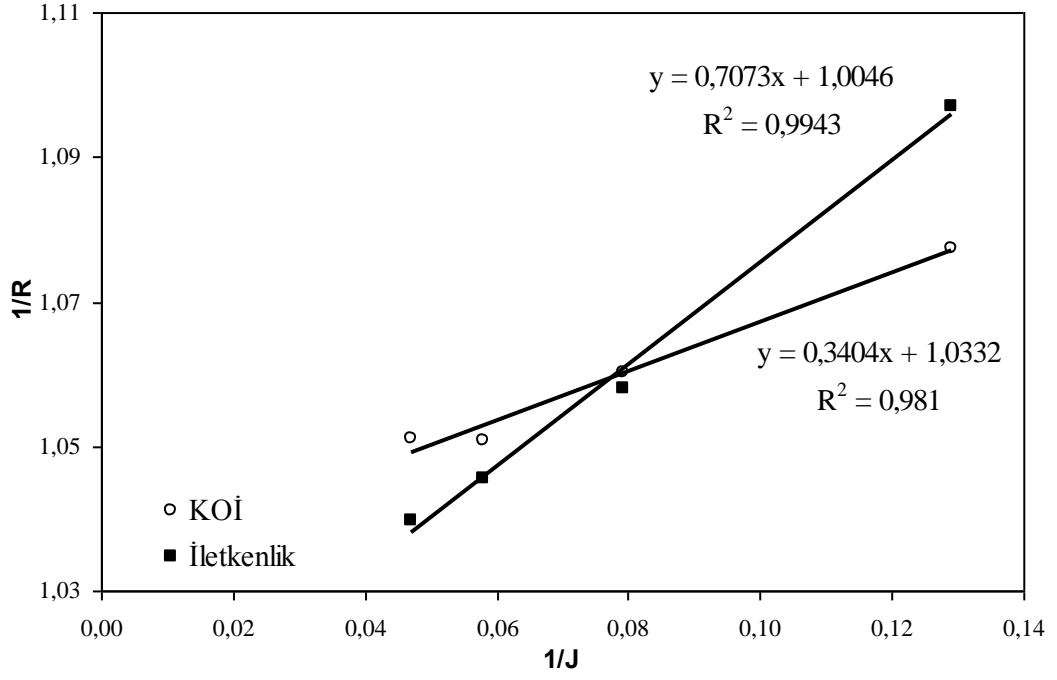
Ek 1.10 Ayvalık BW30 Bs hesabı



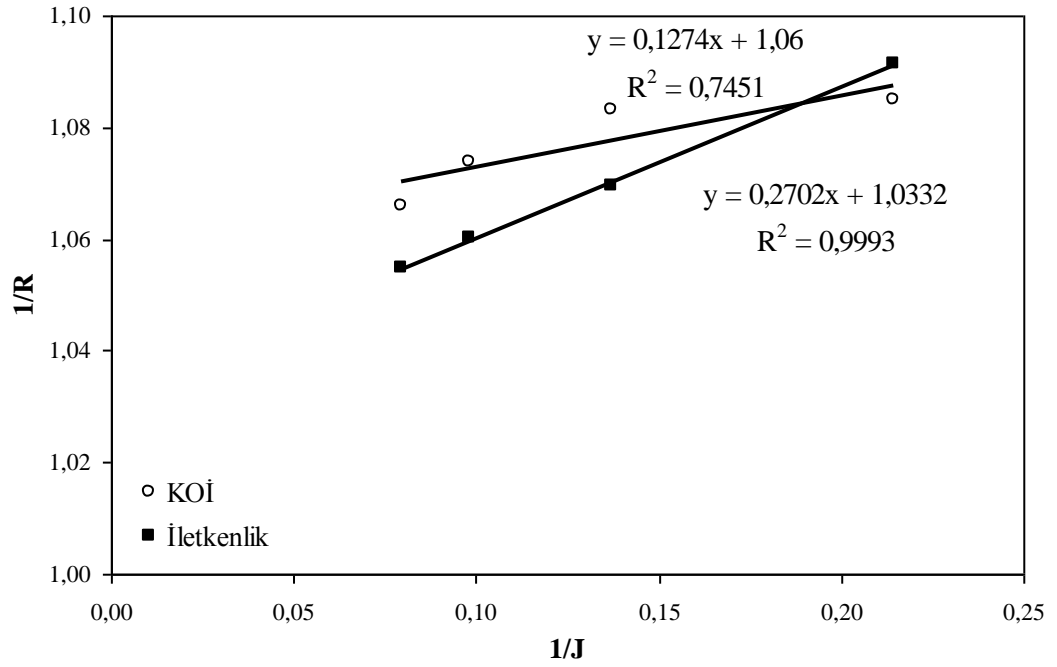
Ek 1.11 Ayvalık UC030+BW30 Bs hesabı



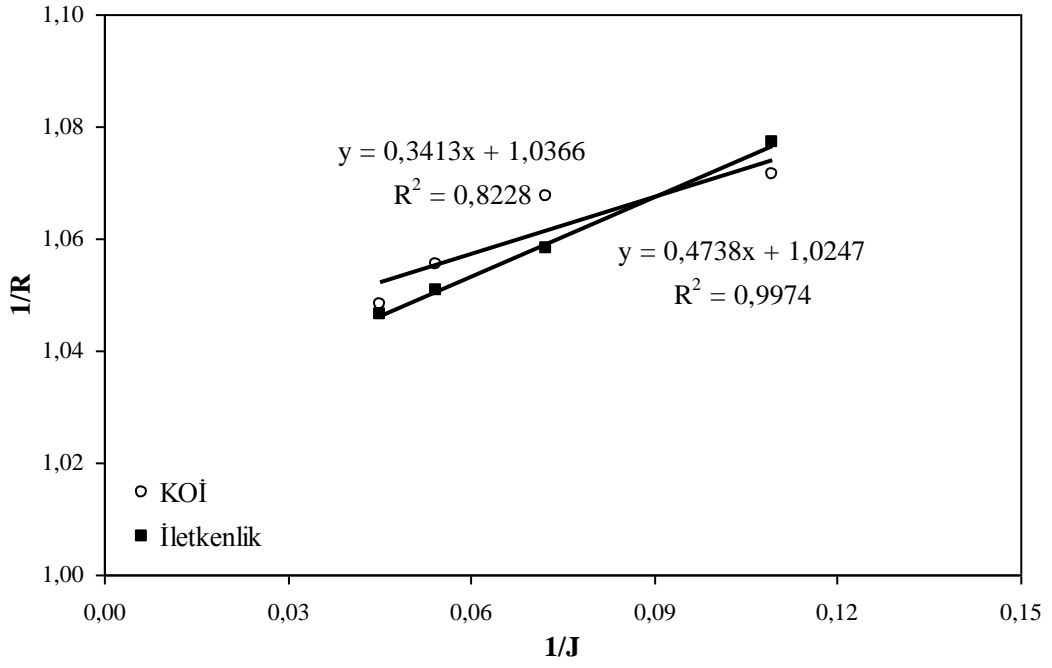
Ek 1.12 Ayvalık XLE Bs hesabı



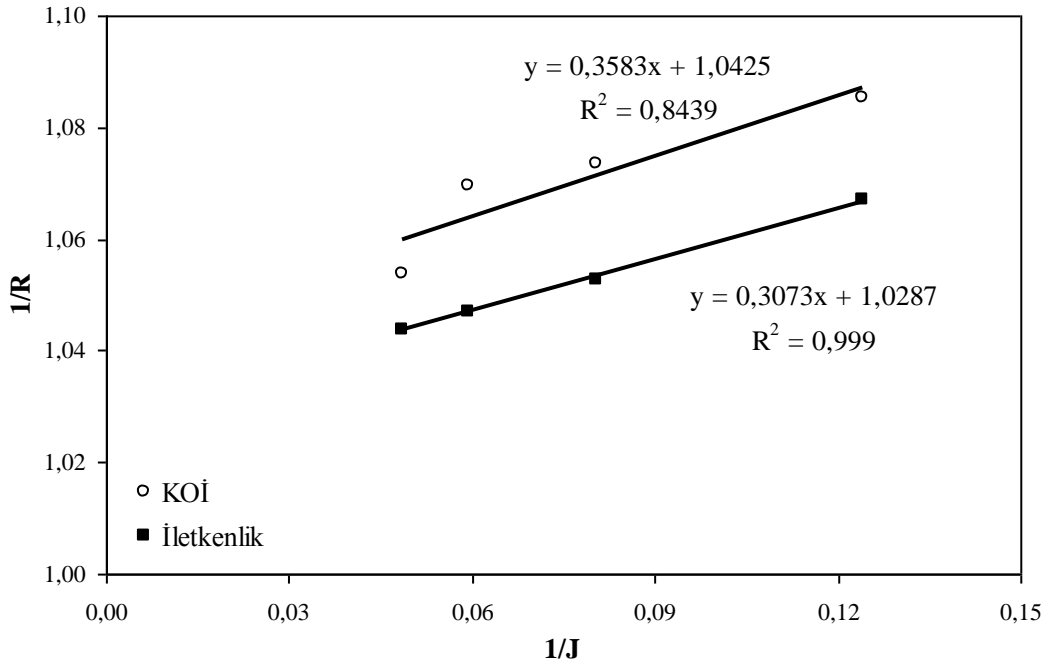
Ek 1.13 Ayvalık UC030+XLE Bs hesabı



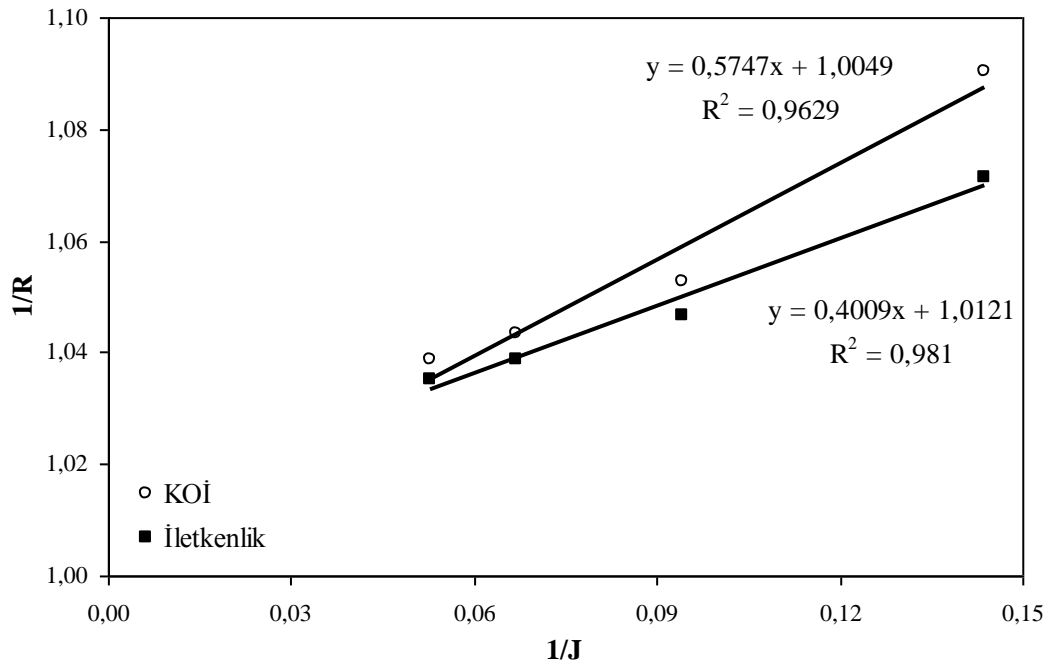
Ek 1.14 Milas 2 BW30 Bs hesabı



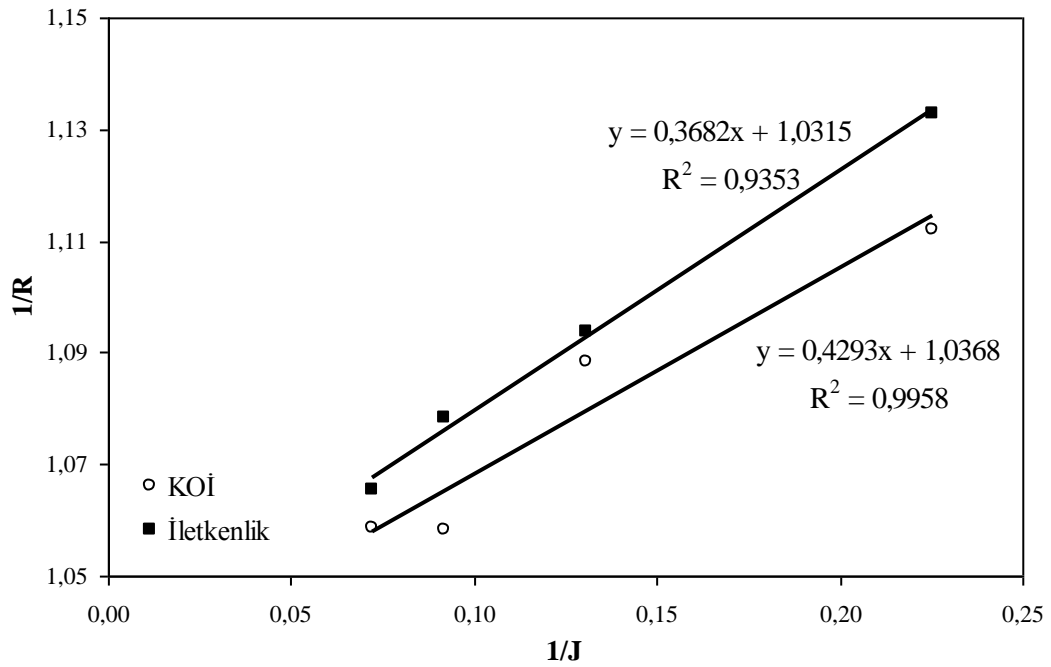
Ek 1.15 Milas 2 XLE Bs hesapı



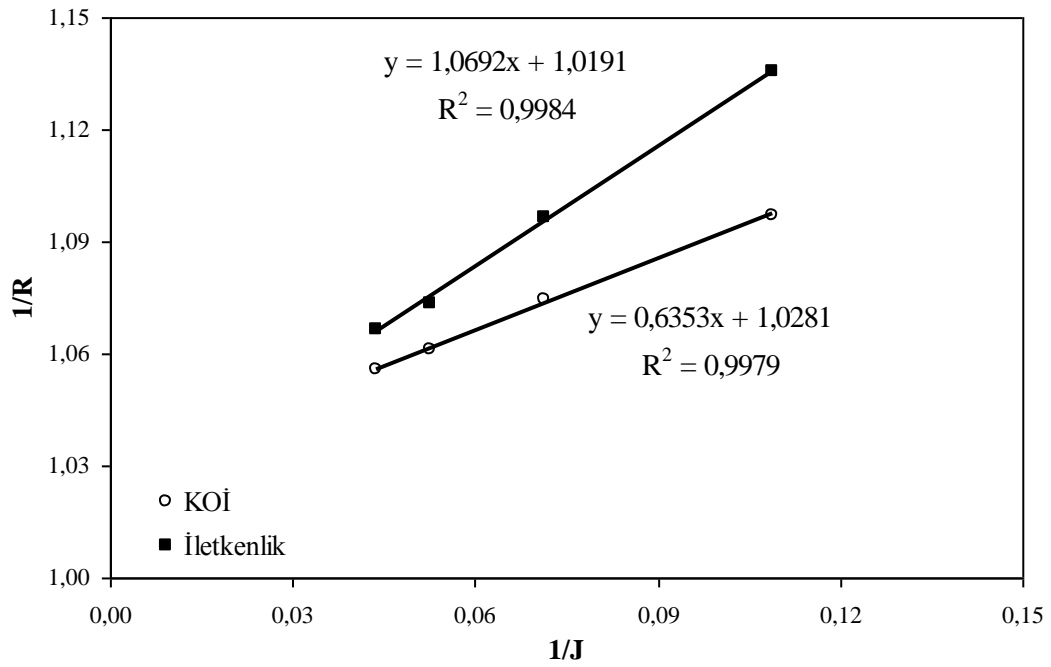
Ek 1.16 Milas 2 AK Bs hesapı



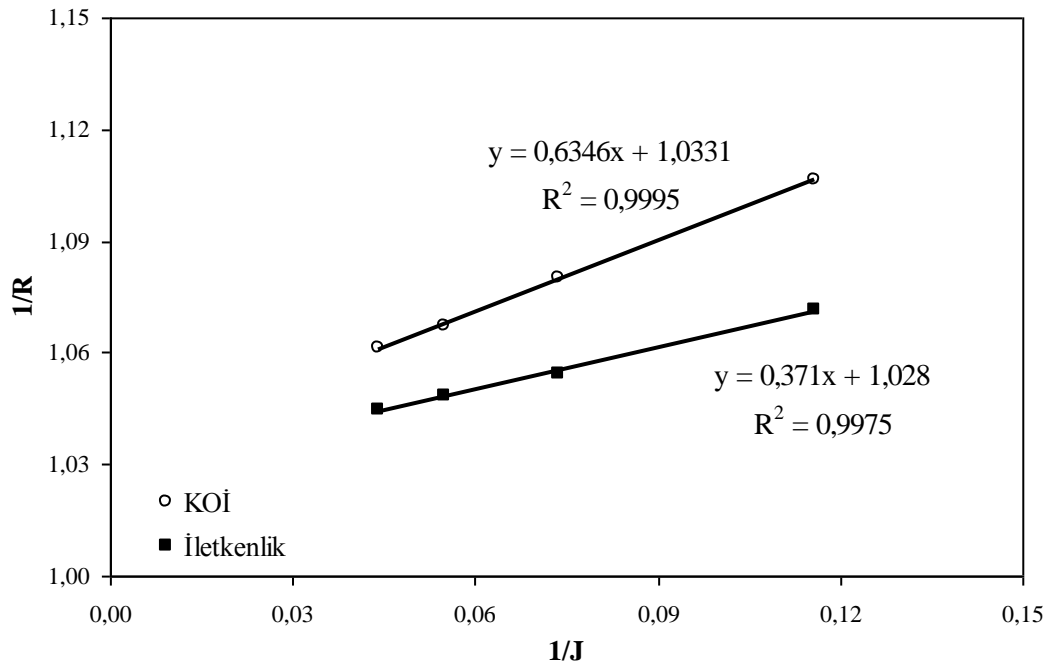
Ek 1.17 Milas 2 AG Bs hesabı



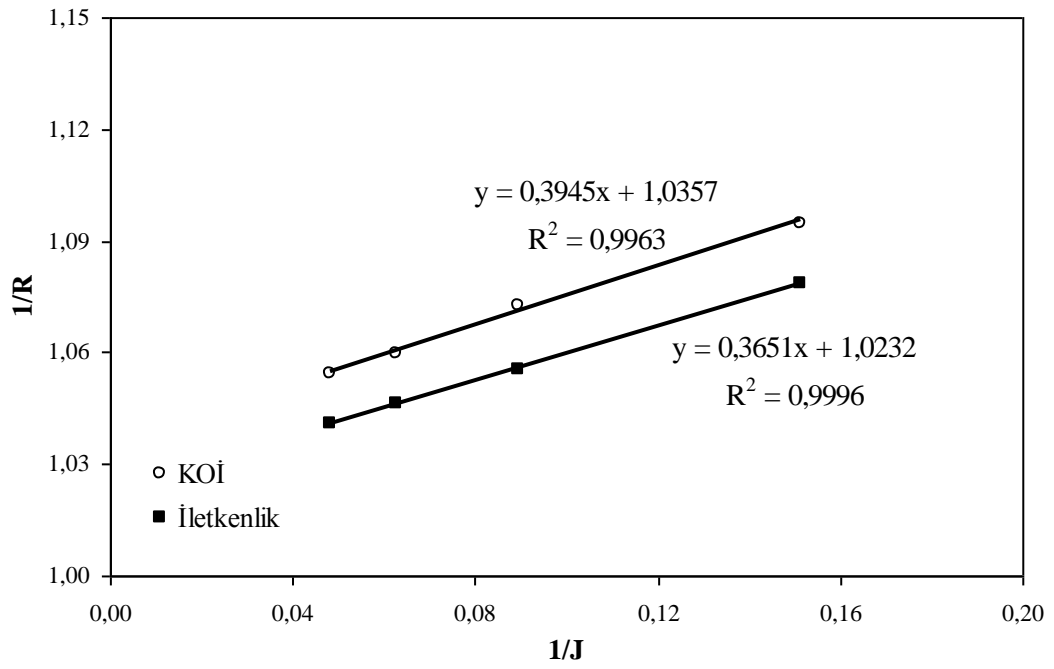
Ek 1.18 Milas 2 UC030+BW30 Bs hesabı



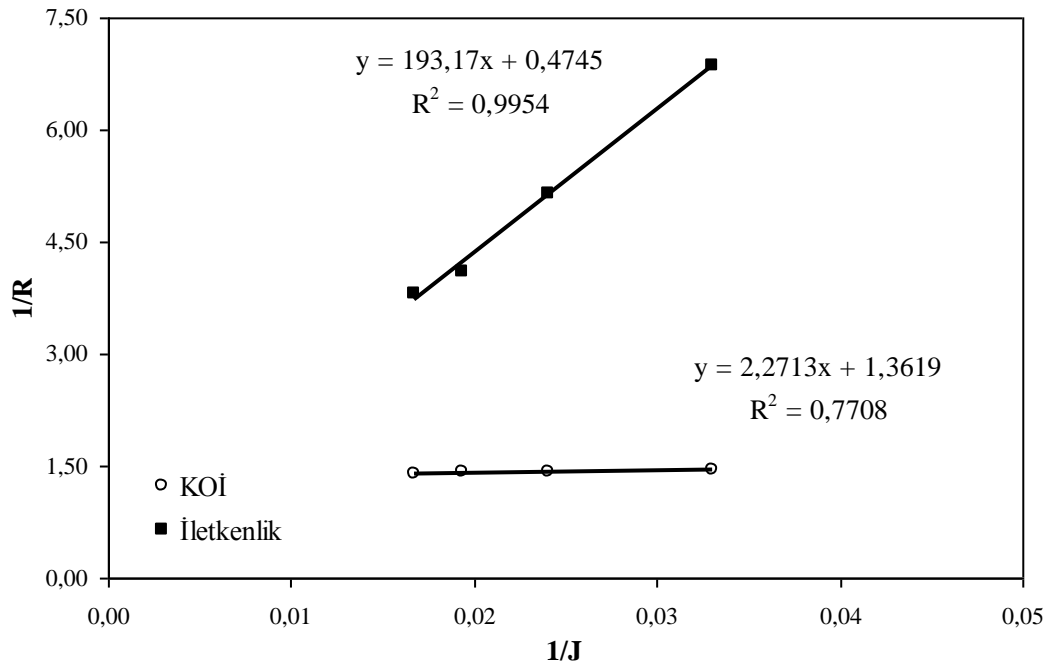
Ek 1.19 Milas 2 UC030+XLE Bs hesabı



Ek 1.20 Milas 2 UC030+AK Bs hesabı



Ek 1.21 Milas 2 UC030+AG Bs hesabı



Ek 1.22 Milas 2 UC030+NF270 Bs hesabı

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	08.07.1978	
Doğum yeri	Sakarya	
Lise	1992-1995	Adapazarı Ali Dilmen Lisesi
Lisans	1996-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü
Doktora	2006-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü

Çalıştığı kurumlar

2000-2001	Milli Eğitim Bak. Sakarya Yeşilyurt Lisesi.
2003-2005	Metem Enerji Elektrik Üretimi A.Ş.
2005-Devam ediyor	YTÜ İnşaat Fakültesi Araştırma Görevlisi