

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZEYTİN KARASULARININ MEMBRAN PROSESLERİ İLE
ARITIMINDA ÇÖZÜNMÜŞ MADDE, BASINÇ VE AKI
İLİŞKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

İRFAN BAŞTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. TAMER COŞKUN**

İSTANBUL, 2013

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZEYTİN KARASULARININ MEMBRAN PROSESLERİ İLE
ARITIMINDA ÇÖZÜNMÜŞ MADDE, BASINÇ VE AKI
İLİŞKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

İRFAN BAŞTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. TAMER COŞKUN**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİN KARASULARININ MEMBRAN PROSESLERİ İLE
ARITIMINDA ÇÖZÜNMÜŞ MADDE, BASINÇ VE AKI
İLİŞKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

İrfan BAŞTÜRK tarafından hazırlanan tez çalışması 10.09.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Tamer COŞKUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Tamer COŞKUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Eyüp DEBİK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Göksel DEMİR
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Öncelikle bu tezin hazırlanmasında, tüm aşamalardaki değerli yardımlarından dolayı tez danışmanım, saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Tamer COŞKUN'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmamın başından sonuna kadar her aşamasında yardımlarını, desteklerini ve bilgi birikimini benden esirgemeyen saygı değer hocam Arş. Gör. Elif SEKMAN, Arş. Gör. Selin TOP, Arş. Gör. Neslihan MANAV'a ve Arş. Gör. Senem YAZICI'ya teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmalarda yardımların ötürü değerli arkadaşlarım Çevre Mühendisi Şeyma KÜÇÜK, Burcu YILDIRIM ve Duygu TEMİZEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman ve her koşulda yanımda olan, destek, ilgi, anlayış ve hoşgörülerini eksik etmeyen canım anneme, babama, ağabeylerime ve ablama sonsuz teşekkürler.

Eylül, 2013

İrfan BAŞTÜRK

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2.....	3
ZEYTİN KARASULARI	3
2.1 Zeytin Yetiştirilmesi ve Zeytinin Yapısal Özellikleri.....	3
2.1.1 Zeytin ve Zeytinyağının Dünyadaki Genel Durumu	4
2.1.2 Türkiye’deki Durumu	8
2.2 Zeytinin Hazırlanması ve Zeytinyağı Üretimi	12
2.2.1 Yaprak Ayırma	12
2.2.2 Yıkama İşlemi.....	13
2.2.3 Kırma İşlemi	13
2.2.4 Yoğurma İşlemi	15
2.2.5 Dekantasyon İşlemi.....	15
2.2.6 Seperasyon İşlemi	15
2.3 Zeytin Yağı Üretimi Prosesleri	16
2.3.1 Kesikli Üretim Prosesi	17
2.3.2 Sürekli Üretim Prosesi	18
2.3.2.1 Üç Fazlı Üretim Prosesi	19
2.3.2.2 İki Fazlı Üretim Prosesi	19
2.3.3 Zeytinyağı Üretim Proseslerinin Karşılaştırılması	20
2.4 Zeytinyağı Üretiminde Oluşan Atıklar	21
2.4.1 Pirina.....	21

2.4.2	Zeytin Karasuyu.....	23
2.4.2.1	Fenolik Bileşikler	24
2.4.3	Zeytin Karasuyunun Çevresel Etkileri.....	26
2.5	Zeytin Karasuyu Arıtım Yöntemleri.....	27
2.5.1	Fiziksel ve Fizikokimyasal Arıtım.....	27
2.5.1.1	Adsorpsiyon	27
2.5.1.2	Buharlaştırma	28
2.5.1.3	Distilasyon.....	28
2.5.1.4	Elektroliz Yöntemi	28
2.5.1.5	Membran Prosesler.....	29
2.5.2	Kimyasal Yöntemler	29
2.5.2.1	Kimyasal Çöktürme	30
2.5.2.2	Fenton Prosesi	30
2.5.2.3	İleri Oksidasyon	30
2.5.2.4	Ozon ve UV sistemi	31
2.5.3	Biyolojik Arıtım.....	31
2.5.3.1	Aerobik Arıtımı	31
2.5.3.2	Anaerobik Arıtımı	31
2.6	Konuyla İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar	32
2.6.1	Membran Prosesleri ile Arıtım	32
2.6.2	Biyolojik Arıtım.....	37
2.6.3	Kimyasal Arıtım	39
BÖLÜM 3.....		43
MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ		43
3.1	Membran Sistemlerin Tarihsel Gelişimi.....	43
3.2	Membran Proses	44
3.2.1	Membran Performansı	46
3.2.1.1	Akı.....	46
3.2.1.2	Giderim Verimi	46
3.3	Membran Yapısı	47
3.3.1	Membranların Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılması	47
3.3.2	Membranların Morfolojilerine Göre Sınıflandırılması	47
3.3.3	Membranların Geometrilerine Göre Sınıflandırılması	48
3.3.4	Membranların Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	51
3.3.4.1	Organik Membranlar	51
3.3.4.2	İnorganik Membranlar	52
3.4	Membran Prosesler	53
3.4.1	Mikrofiltrasyon (MF).....	53
3.4.2	Ultrafiltrasyon (UF)	54
3.4.3	Nanofiltrasyon (NF).....	55
3.4.4	Ters Ozmoz.....	56
3.5	Membran Proseslerde Tıkanma Mekanizması.....	57
3.6	Membran Tıkanıklığını Etkileyen Faktörler	57
3.7	Konsantrasyon Polarizasyon.....	58
3.8	Membran Yüzeyinde Birikime Sebep Olan Türler.....	61
3.8.1	Organik Maddeler	61
3.8.2	Kolloidal Parçacıklar	62
3.8.3	Biyolojik Organizmalar	62
3.9	Membran Yüzeyinde Tıkanma Tipleri	63

3.9.1	Tam Tıkanma	63
3.9.2	Kümülatif Tıkanma	63
3.9.3	Tersinir ve Tersinir Olmayan Tıkanma	63
3.10	Membran Prosesler İle İlgili Yapılan Literatür Çalışmaları	64
BÖLÜM 4		73
MATERYAL METOD		73
4.1	DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Karasu Numunesi	73
4.2	Santrifüj Prosesi	74
4.3	Membran Filtrasyon Prosesleri	75
4.3.1	Ultrafiltrasyon Prosesi	77
4.3.2	Ters Ozmoz Prosesi	77
BÖLÜM 5		78
DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR		78
5.1	Ön Arıtım Çalışmaları	78
5.1.1	Santrifüj Prosesi	78
5.1.2	Ultrafiltrasyon Prosesi	79
5.2	Ters Ozmos Prosesi	79
5.2.1	İletkenlik 29,4 mS/cm'ye Düşürüldüğünde Sonuçlar	80
5.2.2	İletkenlik 23,90 mS/cm'ye Düşürüldüğünde Sonuçlar	82
5.2.3	İletkenlik 19,31 mS/cm'ye Düşürüldüğünde Sonuçlar	85
5.2.4	İletkenlik 15,02 mS/cm'ye Düşürüldüğünde Sonuçlar	88
5.2.5	İletkenlik 9,83 mS/cm'ye Düşürüldüğünde Sonuçlar	91
5.2.6	İletkenlik 5,04 mS/cm'ye Düşürüldüğünde Sonuçlar	94
5.3	Sonuçların Değerlendirilmesi	97
BÖLÜM 6		102
SONUÇ ve ÖNERİLER		102
KAYNAKLAR		105

SİMGE LİSTESİ

ΔP	Basınç farkı
J	Akı
μ	Akışkanın viskozitesi
R_m	Membranın hidrolik direnci
C_p	Süzüntü akımı konsantrasyonu
C_f	Besleme akımı konsantrasyonu
C_m	Membran yüzeyindeki konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
δ	Sınır tabakası kalınlığı
R_g	Gerçek giderim verimi
k	Kütle transfer katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AB	Avrupa Birliği
AG	GE Osmonics marka ters ozmoz membranı
AK	GE Osmonics marka ters ozmoz membranı
AKM	Askıda Katı Madde
AlCl ₃	Alüminyum klorür
AOP	İleri oksidasyon prosesi
BAE	Birleşik Arap Emirlikleri
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
Ca(OH) ₂	Kalsiyum hidroksit (sönmüş kireç)
CA	Selüloz asetat
CO ₂	Karbondioksit
DCMD	Direk temas membran distilasyonu
ED	Elektrodiyaliz
EO	Elektrokimyasal oksidasyon
Fe ⁺²	Demir
FeCl ₃	Demir(III)klorür
GAP	Güneydoğu Anadolu Projesi
HCl	Hidroklorik asit
H ₂ O	Su
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
H ₂ S	Hidrojen sülfür
H ₂ SO ₄	Sülfürikasit
IrO ₂	İridyum oksit
JW	GE Osmonics marka mikrofiltrasyon membranı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	Mikrofiltrasyon
MWCO	Moleküler Ağırlık Engelleme Sınırı
NaClO	Sodyum klorür
NF	Nanofiltrasyon
NF-270	DOW Filmtec marka ters ozmoz membranı
O ₃	Ozon
PVC	Polivinilklorür
rcf	Relatif santrifüj gücü
RO	Ters Ozmoz
rpm	Dakikadaki devir sayısı
RuO ₂	Rutenyum oksit
TiO ₂	Titanyum dioksit

TMP	Basınçlı transmisyon membranı
Top-N	Toplam Azot
Top-P	Toplam Fosfor
UASB	Havasız çamur yataklı reaktör
UF	Ultrafiltrasyon
UV	Ultraviyole
WAO	Nemli hava ile oksidasyon
ZrO ₂	Zirkonyum dioksit

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Zeytinin yapısı [8].	3
Şekil 2.2 Türkiye’de zeytinin yetiştiği bölgeler [13].	8
Şekil 2.3 Türkiye’deki zeytin ağacı sayısı [12].	10
Şekil 2.4 Türkiye’deki zeytin üretimi [12].	10
Şekil 2.5 Zeytinin kırılmasında kullanılan taş değirmenler	14
Şekil 2.6 Zeytinin kırılmasında kullanılan metal kırıcılar	14
Şekil 2.7 Zeytin işleme üretim akım şeması [19].	16
Şekil 2.8 Zeytinyağı üretimi ve akım şeması [20].	17
Şekil 2.9 Kesikli zeytinyağı üretim prosesi [8].	18
Şekil 2.10 Modern sistemde kullanılan dekantör	19
Şekil 2.11 Üç fazlı üretim prosesi [25].	19
Şekil 2.12 İki fazlı yöntemin akım şeması [25].	20
Şekil 2.13 Fenilpropanoit biyosentez yol ağının genel hatları [20].	24
Şekil 3.1 Membran ayırma prosesi [73].	45
Şekil 3.2 Membran proseslerde giriş ve çıkış akımları [73].	45
Şekil 3.3 Tüp şeklindeki membran modülü [56]	48
Şekil 3.4 Hollow fiber membran modülü [81].	49
Şekil 3.5 Spiral sarımlı membran modülü [79].	50
Şekil 3.6 Doğal gazlardan helyumun ayrılması için Stern vd. tarafından yapılan ilk plaka-çerçeve membran modülü [79].	50
Şekil 3.7 Mikrofiltrasyon membran ayırma prosesi [73].	54
Şekil 3.8 Ultrafiltrasyon membran ayırma prosesi [73].	55
Şekil 3.9 Nanofiltrasyon membran ayırma prosesi [73].	55
Şekil 3.10 Ozmoz ve ters ozmozun şematik anlatımı [73].	56
Şekil 3.11 Ters ozmoz membran ayırma prosesi [73].	57
Şekil 3.12 Membran yüzeyinde kirlilik artışı ile akıda meydana gelen azalma [86].	58
Şekil 3.13 Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri [72].	59
Şekil 3.14 Kararlı hal koşulları altında konsantrasyon polarizasyon etkisi [88]	59
Şekil 3.15 Tersinir ve tersinir olmayan tıkanma [95]	63
Şekil 4.1 Atıksu alınan zeytinyağı üretim tesisinin akım şeması	73
Şekil 4.2 Çalışmada kullanılan santrifüj cihazı	75
Şekil 4.3 Çalışmalar sırasında kullanılan membran düzeneği	76
Şekil 4.4 Membran düzeneğinin şematik gösterimi (Coşkun vd., 2012).	76
Şekil 5.1 Karasu numunesinde iletkenlik 29,4 mS/cm iken oluşan akı değerleri	80
Şekil 5.2 Karasu numunesinde iletkenlik 29,4 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri	81
Şekil 5.3 Karasu numunesinde iletkenlik 29,4 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) iletkenlikteki azalmalar	82

Şekil 5.4	Karasu numunesinde iletkenlik 23,90 mS/cm iken oluşan akı değerleri...	83
Şekil 5.5	Karasu numunesinde iletkenlik 23,90 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri	84
Şekil 5.6	Karasu numunesinde iletkenlik 23,90 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) iletkenlikteki azalmalar	85
Şekil 5.7	Karasu numunesinde iletkenlik 19,31 mS/cm iken oluşan akı değerleri...	86
Şekil 5.8	Karasu numunesinde iletkenlik 19,31 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri	87
Şekil 5.9	Karasu numunesinde iletkenlik 19,31 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) iletkenlikteki azalmalar	88
Şekil 5.10	Karasu numunesinde iletkenlik 15,02 mS/cm iken oluşan akı değerleri...	89
Şekil 5.11	Karasu numunesinde iletkenlik 15,02 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri	90
Şekil 5.12	Karasu numunesinde iletkenlik 15,02 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) iletkenlikteki azalmalar	91
Şekil 5.13	Karasu numunesinde iletkenlik 9,83 mS/cm iken oluşan akı değerleri.....	92
Şekil 5.14	Karasu numunesinde iletkenlik 9,83 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri	93
Şekil 5.15	Karasu numunesinde iletkenlik 9,83 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) iletkenlikteki azalmalar	94
Şekil 5.16	Karasu numunesinde iletkenlik 5,04 mS/cm iken oluşan akı değerleri.....	95
Şekil 5.17	Karasu numunesinde iletkenlik 5,04 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri	96
Şekil 5.18	Karasu numunesinde iletkenlik 5,04 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) iletkenlikteki azalmalar	97
Şekil 5.19	Tüm giriş iletkenlik değerlerinde elde edilen akılar	100

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Zeytinin kimyasal bileşeni [9].	4
Çizelge 2.2 Dünyada zeytin yetiştiriciliği yapılan ülkeler	5
Çizelge 2.3 Dünya sofralık zeytin üretimi (2007-08/2010-11 ortalaması) [13].	6
Çizelge 2.4 Ülkelere göre dünya zeytinyağı ihracatı (1000 ton) [12].	6
Çizelge 2.5 Ülkelere göre zeytinyağı tüketimi (1000 Ton) [14].	7
Çizelge 2.6 Türkiye'nin Sezonlar İtibariyle Zeytinyağı Üretimi [12].	11
Çizelge 2.7 Türkiye'nin Ülkelere Göre Zeytinyağı İhracatı (Miktar: 1000 Ton, Değer: 1000 ABD Doları) [12].	12
Çizelge 2.8 Farklı kırma sistemleri ve 3-fazlı dekantörden elde edilen yağlara ait bazı özellikler [9].	14
Çizelge 2.9 Sürekli üretim prosesinin kesikli üretim prosesine göre avantaj ve dezavantajları [22].	20
Çizelge 2.10 Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikler	21
Çizelge 2.11 Kesikli ve 3-fazlı üretim proseslerinde oluşan karasuyun karakteristik özellikleri [28].	21
Çizelge 2.12 Pirinin bileşimi [20].	22
Çizelge 2.13 Değişik zeytinyağı işleme sistemlerinden elde edilen pirinin kompozisyonu [29].	22
Çizelge 2.14 Zeytin karasuyunun kimyasal bileşimi [18].	23
Çizelge 2.15 Zeytin karasuyunun karakterizasyonu [9].	24
Çizelge 2.16 Zeytinyağı bileşenleri [20].	25
Çizelge 2.17 Zeytin karasuyunun evsel atıksu ile karşılaştırılması [20].	27
Çizelge 2.18 Literatürde yapılan çalışma sonuçlarının özeti	42
Çizelge 3.1 Membran proseslerin ticari gelişim süreci [72].	44
Çizelge 3.2 Membranların geometrik yapılarına göre karşılaştırılması [73].	51
Çizelge 3.3 Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri [82].	52
Çizelge 3.4 Membranların sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılmaları [72].	53
Çizelge 3.5 Membran prosesler üzerine konsantrasyon polarizasyon etkisi [89].	60
Çizelge 3.6 Membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyon etkisini azaltmak için uygulanan yöntemler [88].	61
Çizelge 3.7 Membranlarda gözlemlenen tıkanma tipleri [73].	63
Çizelge 4.1 Karasu numunesinde yapılan analiz sonuçları.	74
Çizelge 4.2 Kullanılan ultrafiltrasyon membranının özellikleri	77
Çizelge 4.3 Kullanılan ters ozmoz membranının özellikleri	77
Çizelge 5.1 Santrifüj işleminde uygulanan sürelerin KOİ üzerinde etkisi	78
Çizelge 5.2 Santrifüj sonrası yapılan analizlerin sonuçları.	79
Çizelge 5.3 Ultrafiltrasyon sonrası yapılan analizlerin sonuçları	79

ZEYTİN KARASULARININ MEMBRAN PROSESLERİ İLE ARITIMINDA ÇÖZÜNMÜŞ MADDE, BASINÇ VE AKI İLİŞKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

İrfan BAŞTÜRK

Çevre Mühendisliği Programı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Tamer COŞKUN

Ülkemizin önemli bir tarımsal ürünü olan zeytinlerden zeytinyağı üretimi sonucu oluşan zeytin karasuyu, içerdiği yüksek organik madde ve fenolik bileşikler sebebiyle çevre için önemli derecede tehlike oluşturan bir atıksu çeşididir. Bu yüzden bu atıksuların alıcı ortama verilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Bu çalışmada, kullanılan zeytin karasuyunun, ön arıtımı için santrifüj ve ultrafiltrasyon (UF) işlemleri uygulanmış, nihai arıtım için ise ters ozmoz (RO) prosesi kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada, denenen diğer sürelerden daha uygun çıktığı için santrifüj prosesinin bekleme süresi 30 dakika seçilmiş, bunun sonucunda, KOİ giderim verimi %42,7 olarak elde edilmiştir. Santrifüj sonrası zeytin karasuyu UF membranından geçirilmiş, hemen akabinde RO membranına tabi tutulmuştur. UF sonrası KOİ giderim verimi %37 olduğu görülmüştür. RO prosesi 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 bar değerlerinde çalışılmıştır. Arıtımı gerçekleştirilen zeytin karasuyunun iletkenlik değeri oldukça yüksek (75 mS/cm) olduğundan, RO membranından filtrasyonunda iletkenlik, uygulanan basınç, elde edilen akı ve permeat kalitesi arasındaki ilişkiyi ortaya koyabilmek maksadıyla çalışmada karasu, çeşme suyuyla kademeli olarak seyreltilerek kullanılmıştır. Seyreltmeler yapılarak giriş iletkenliği sırasıyla 29,40, 23,90, 19,31, 15,02, 9,83 ve 5,04 ms/cm değerlerine düşürülmüştür. İlk üç giriş iletkenlik değerinde sadece 20, 25 ve 30 bar basınç değerlerinde süzüntü elde edilirken son iki giriş iletkenlik değerinde tüm basınçlarda akı elde edilmiştir. Çalışmada hem KOİ hem de iletkenlik giderim verimleri ortalama %96'ın üzerinde gerçekleşmiş; KOİ giderim verimleri %98,3'e iletkenlikteki azalmalar ise %97,9'a kadar yükselmiştir. Literatürle kıyaslandığında bu değerlerin tatmin edici olduğu görülmüştür. Ayrıca; giriş iletkenlik değeri ve uygulanan membran basıncının, membran akısı ve permeat kalitesi açısından önemi belirlenerek suyun ozmotik basıncının önemli bir göstergesi olan iletkenlik parametresinin RO sistemleri ile atıksu arıtımında ne kadar önemli bir parametre olduğu ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Zeytin karasuyu, iletkenlik, ozmotik basınç, membran prosesler, ultrafiltrasyon, ters ozmoz.

ABSTRACT

TO INVESTIGATE THE RELATIONSHIP OF THE DISSOLVED SUBSTANCE, THE PRESSURE AND THE LIQUID IN THE OLIVE MILL WASTEWATER WITH THE MEMBRANE PROCESS.

İrfan BAŞTÜRK

Department of Environmental Engineering
MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Tamer COŞKUN

Olive oil production is an important agricultural product in Turkey. Result of the olive processing,, olive mill wastewater that occurring from olive oil production is a dangerous kind of a wastewater for environment because of including high organic mater and phenolic compounds. Therefore the wastewaters should be refined before leaving to the receiving environment. In this study, the processing of centrifuging and ultrafiltration (UF) has been applied as pre-treatment to the olive mill wastewater which is used, and then reverse osmosis (RO) process has been used for final purification. And in this study, the standby time has been selected as 30 minutes for the centrifuging process, and as a result the removal efficiency KOI has been occured as 42,7%. The olive mill wastewater has been passed from UF membrane after centrifuging process and final the RO membrane process has been applied. After the UF it was seen the removal efficiency KOI as 37%. The RO process has been worked between in the bar value of 5, 10, 15, 20, 25, and 30. The conductivity of the olive mill wastewater that treated is very high (75 mS/cm) so the mill wastewater was used as gradually diluted with tap water for investigation the relationships between applied pressure, obtained liquid, permeate quality and conductivity from RO membrane filtration. Making dilutions, the input conductivity has been reduced 29.40, 23.90, 19.31, 15.02, 9.83, and 5.04 ms / cm, respectively. The first three input conductivity value has been obtained the filtration only 20, 25 and 30 bar pressure values, conductivity value of the last two entries were obtained from all the pressures of flux. In the study, the average removal efficiencies of COD and the conductivity took place over 96's%; COD removal efficiency of 98.3%, decrease of the conductivity increased up 97.9%. These values were found to be satisfactory in comparison with the literature.

In addition, the input conductivity value and the pressure applied to the membrane is an important parameter for the membrane flux and permeate quality. it has been come into the open that the conductivity parameter is very important parameter in the wastewater purification with the RO membrane systems.

Keywords: Olive mill wastewater, conductivity, osmotic pressure, membrane processes, centrifuging, ultrafiltration, reverse osmosis.

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Tarımın yoğun olarak yapıldığı yerlerde, bu ürünlerin endüstri için kullanılması, çevreye zararlı birtakım atıkların oluşmasına sebep olmaktadır. Bu durum tarım ürünlerden kaynaklanan çevre kirliliğini önemli şekilde artmasına sebep olmaktadır [1]. Zeytinyağı, nişasta, içki, pamuk ağartma ve kağıt gibi işleme endüstrileri, dünya çapında yıllık olarak birkaç milyar litreye ulaşan, renkli, genellikle toksik ve zararlı atık sular oluşturmaktadır [2].

Zeytinyağı oluşum sürecinde, yağlar ayrıldıktan sonra geriye kalan katı kısım pirina, sıvı kısmı ise zeytin karasuyu olarak adlandırılır. Üretim teknolojisine bağlı olarak, her 100 kg zeytinden 35 kg katı atık (pirina) ve 55-200 L sıvı atık (karasu) meydana gelir [3]. Yağı alınmak üzere oluşan pirina, yağı çıkaran işletmelere gönderilir ve burada solvent ekstraksiyonu ile yağı ayrılır. Geriye kalan yağsız pirina esas olarak lignin ve selüloz içermekte olup, yüksek ısı değere sahiptir [5]. Zeytin karasuları ise yüksek KOİ (100-200 g/L) ve fenol değerlerine (0,95-10,6 g/L) sahip olduklarından arıtımı gerçekleştirilmeden çevreye verildiklerinde büyük zarar verme potansiyeline sahiptir [5]. Zeytinyağı üretiminde başı çektiklerinden ötürü, özellikle Akdeniz ülkelerinde zeytin karasuyu önemli bir sorun teşkil etmektedir. Türkiye’de dünyanın önde gelen zeytin üreticilerinden olduğu için bu sorunu yakından hissetmekte ve çeşitli arıtım yöntemleri ile bu kirliliği en aza indirme çalışmaları yapılmaktadır.

Son yıllarda arıtma teknolojilerinin gelişmesiyle birlikte membran proseslerde de önemli ilerlemeler olmuş ve bu sistemlerin gün geçtikçe işletilmesinin daha kolay ve

ekonomik hale gelmesi, tercih edilirliliğinin artmasına yol açmıştır. Temel membran prosesler mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz RO olarak sıralanabilir. Bu sistemlerde kullanılan MF ve UF işlemi daha çok ön arıtım niteliğinde olup diğer membran arıtma sisteminde oluşabilecek kirliliği minimize edebilmek için tercih edilmektedir. Membran sistemlerinin tercih edilme sebepleri daha az yer kaplamaları ve yüksek giderim verimleri elde edilmesidir.

1.2 Tezin Amacı

Bursa'nın Gemlik ilçesinde 2 fazlı üretim yapan bir zeytinyağı tesisinden alınan zeytin karasularının ön işlem olarak santrifüj ve UF işlemlerinin ardından RO prosesi uygulanarak arıtımı amaçlanmıştır. Tesisten alınan karasu numunesi oldukça yüksek çözünmüş katı madde içeriğine sahip olup RO prosesi için osmotik basıncı çok yüksektir. Bu çalışmada oldukça yüksek osmotik basınca sahip olan karasu numunesinin RO prosesi ile arıtımında, ham numune iletkenliği ve membran arası basınç parametrelerinin karşısında membran akısı ve permeat kalitesi izlenerek bu parametreler arasındaki ilişki ortaya konmaya çalışılmıştır.

1.3 Hipotez

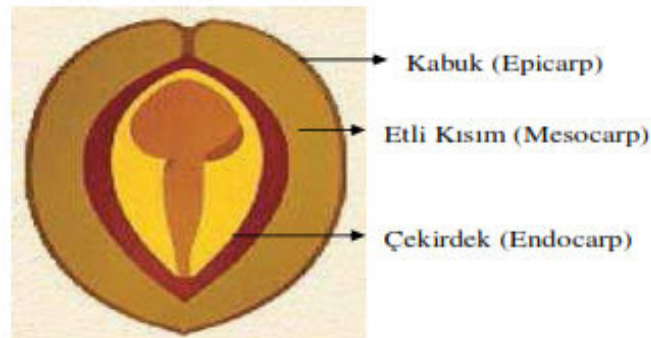
Zeytin karasularının alıcı ortamlara verilmeleri öncesi mutlaka arıtılmaları gerekmekte birlikte, zeytinyağı tesisleri mevsimlik işletildiğinden ve sürekli atıksu oluşmadığından seçilecek arıtım yöntemi, bu işletme şartları yüzünden bağlayıcı olmaktadır. Bu sebeple bu çalışmada zeytin karasularının arıtımı için membran prosesleri uygulanacaktır. Ayrıca membranlara uygulanan basınç ve oluşan membran akısı parametreleri membran maliyetlerini belirleyen en önemli unsurlardan biridir. Değişen giriş çözünmüş katı madde değerleri ile birlikte bu maliyetlerde değişecektir. Bu çalışmada kullanılan zeytin karasuyunun iletkenlik değeri literatür çalışmalarındaki değerlere (1-30 mS/cm) göre oldukça yüksek değere sahip olduğundan (75 mS/cm), kademe kademe seyreltme işlemi yapıp, her bir giriş iletkenlik değerinde çeşitli basınçlar uygulanarak süzüntü akısı ile kalitesi izlenecektir. Çözünmüş madde ile iletkenlik arasında paralel bir ilişki olduğundan, giriş iletkenlik değeri yani giriş çözünmüş katı madde değeri düşürüldüğünde, akılarda artışlar gözlenecektir. Bu sayede, iletkenlik parametresinin RO membran sistemleri ile atıksu arıtımında ne kadar önemli bir parametre olduğu ortaya konulacaktır.

ZEYTİN KARASULARI

2.1 Zeytin Yetiştirilmesi ve Zeytinin Yapısal Özellikleri

Zeytinin ilk ortaya çıktığı yer kesin olarak bilinmemekle birlikte Mezopotomya ve Ege adaları civarı olduğu düşünülmektedir [6]. Akdeniz ve Ege'deki tüm medeniyetlerde zeytin yetiştiriciliğine rastlanmıştır. Zeytin üretimi çok meşakkatli ve uzun süren bir süreçtir. Ancak zeytin ağaçları dayanıklı olduğu için yapılan bu zahmetlerin karşılığına cevap vermektedir. Olgunlaşmış bir zeytin ağacında yaklaşık olarak 15-20 kg zeytin olduğu ve bir zeytin ağacından yılda 3-4 litre zeytinyağı üretildiği için zeytin, en çok yağ içeren meyvelerin başında gelmektedir. Zeytin ağaçları, yetiştirme bölgesine bağlı olarak, Nisan ve Haziran aylarında çiçeklenmekte ve Kasım ve Mart aylarında hasatları gerçekleştirilmektedir [7].

Zeytin, yağlı hammadde sınıflandırılmasında yağlı meyveler sınıfına girmektedir. Zeytin, kabuk, etli kısım ve çekirdekten oluşmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Zeytinin yapısı [8].

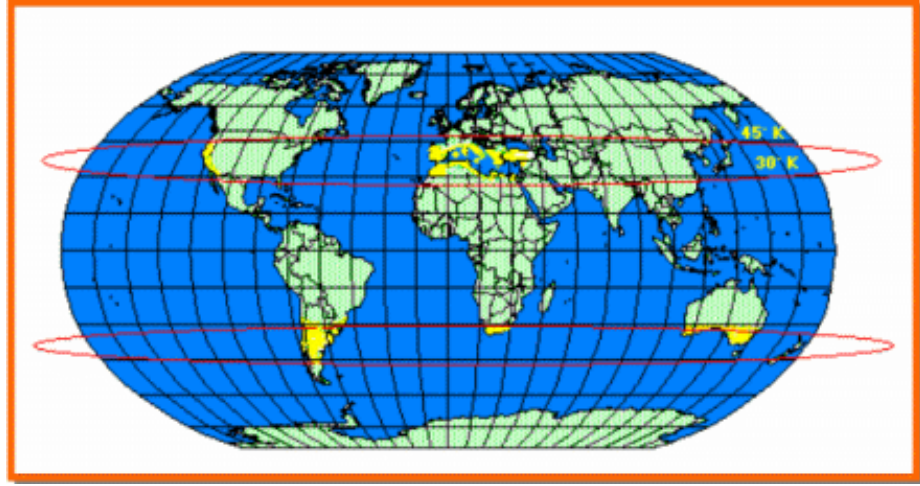
Dünyadaki zeytin ağaçlarının neredeyse tamamına yakın kısmı Akdeniz ülkelerinde yetişmekte ve yetiştirildiği ülkelerin başında İspanya, Yunanistan, Türkiye, İsrail, Portekiz, Fas ve İtalya gelmektedir [8].

Çizelge 2.1 Zeytinin kimyasal bileşeni [9].

Bileşenler	Etli kısım (%)	Çekirdek (%)	Tohum (%)
Su	50-60	9,3	30
Yağ	15-30	0,7	27,3
Azotlu bileşikler	2-3	3,4	10,2
Şeker	3-7,5	41	26,6
Selüloz	3-6	38	1,9
Mineraller	1-2	4,1	1,5
Polifenoller	2,25-3	0,1	0,5-1
Diğer bileşenler	-	3,4	2,4

2.1.1 Zeytin ve Zeytinyağının Dünyadaki Genel Durumu

Zeytin ve zeytinyağı pazarında ilk dönemlerde fiyat istikrarsızlığı ve tüketici ve üretici açısından bir takım sıkıntılar meydana geldiğinden 1955 yılında Uluslar arası Zeytinyağı Konferansı kurularak bu alanda ilk adım atılmıştır. Bunun akabinde ilk uluslar arası sözleşme 1956 yılında kabul edilmiş ve bunu 1958 yılındaki protokol takip etmiştir. Son olarak 25 Mart 1994 yılında Uluslar arası Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Anlaşması yürürlüğe girmiştir. Bu anlaşmayı imzalayan taraflar, üye devletler adına Avrupa Topluluğu, Cezayir, Fas, İsrail, Kıbrıs, Lübnan, Türkiye ve Yugoslavya'dır. Daha sonra Türkiye kendi isteği ile bu oluşumdan ayrılmıştır. Bundan sonra çok sayıda ülke Konsey oturumlarına ve Komite toplantılarına katılabilmek için gözlemci statüsü ile hareket etmiştir. Bu ülkeler arasında; ABD, Arjantin, Avustralya, Çin, Bulgaristan, Hindistan, İran, Irak, Japonya, Kana, Kolombiya, Küba, Libya ve Ürdün bulunmaktadır [10]. Uluslararası Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Anlaşması, dünya mal piyasaları örgütlenmesinin bir parçası olarak sonuçlanmış az sayıdaki esnek anlaşmalardan biridir.



Çizelge 2.2 Dünyada zeytin yetiştiriciliği yapılan ülkeler

Dünyadaki zeytin üretiminin yaklaşık %98'i Akdeniz iklimim yer aldığı Akdeniz Havzası'nda yer almakta, bu üretimin çoğunluğu ise AB ülkelerinde gerçekleşmektedir. AB ülkelerinden sonra Türkiye, Suriye, Tunus, Fas, Cezayir, Libya, Mısır, Ürdün; Amerika Kıtası'nda ise ABD ve Arjantin'de zeytin ağacı mevcuttur [11].

Dünyadaki zeytinyağı ihracatının çoğunluğunu AB ülkeleri gerçekleştirmektedir. Zeytinyağına talebin artması ile birlikte bu ülkelerde yetişen zeytin sayısında artış olmuş ve buna paralel zeytinyağı üretim potansiyelinde artış sağlanmıştır. Dünyadaki zeytin ihracatının yaklaşık %93'ü sekiz ülke tarafından gerçekleştirilmekte olup bu ülkelerin çoğunluğu AB ülkeleridir. Ayrıca tarıma sağladığı destekler sayesinde bu ülkelerde zeytin yetiştiriciliğinde artış gözlemlenmiştir. Rakamlara bakıldığında 2010/11 sezonunda İtalya, İspanya, Portekiz ve Yunanistan'ın AB dışına ihracatlarının sırasıyla 160 bin ton, 225 bin ton, 43 bin ton ve 14 bin ton olarak gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Ayrıca aynı döneme tekabül eden verilere göre Tunus'un ihracatı 100 bin ton, Türkiye'nin ihracatı ise 38 bin ton olarak tahmin edilmektedir [12].

Dünya sofralık zeytin üretimi için 2007-08/2010-11 dönemine bakıldığında; AB ülkelerinin payının % 31,5 olduğu ve İspanyanın bu oran içindeki payının % 22,9 ile en yüksek olduğu görülmektedir. Dünya sofralık zeytin üretiminde İspanya'yı Mısır (% 16,7) takip ederken, Türkiye (% 14) 3. sırada bulunmaktadır [13].

Çizelge 2.3 Dünya sofralık zeytin üretimi (2007-08/2010-11 ortalaması) [13].

Ülkeler	Miktar (1.000 Ton)	%
AB toplamı	687.0	31.5
İspanya	500.6	22.9
Yunanistan	107.0	4.9
Diğer AB	79.4	3.6
Mısır	365.5	16.7
Türkiye	305.0	14.0
Suriye	127.5	5.8
ABD	67.1	3.1
Fas	102.5	4.7
Diğer Ülkeler	529.5	24.2
Dünya Toplamı	2.184.2	100

Diğer taraftan bakıldığında dünya zeytinyağı ihracatındaki %48’lik payıyla en büyük ihracatçı ülkenin İspanya olduğu görülmektedir. Bu ihracatın % 44’ü İtalya’ya yapılmaktadır.

Çizelge 2.4 Ülkelere göre dünya zeytinyağı ihracatı (1000 ton) [12].

Ülkeler	2007/08	2008/09	2009/10	2010/11
AB Ülkeleri	357	376	444	446
Tunus	130	142	97	100
Türkiye	15	25	30	38
Suriye	20	15	18	25
Fas	2	3	21	22
Arjantin	19	14	19	11
Avustralya	4	7	8	8
Şili	2	2	3	6
Dünya	563	609	653	674

Son dönemlerde zeytinyağına talep armasıyla zeytin üretiminde fark edilir şekilde artış görülmüştür. Ancak zeytinyağının diğer bitkisel yağlar içinde payı ne yazık ki %3 civarındadır. Bu durum; zeytin üretimin belirli iklim özellikleri gerektirdiği için sınırlı coğrafi bölgelerde yetiştirilebilmesi sonucu bu ürünün üretiminin maliyetli olmasıyla açıklanabilir. Dünyadaki zeytin üretimi ve tüketimine bakıldığında ilk sırayı AB ülkeleri çekmektedir. 1980 sonrasında bu bölgelerde yetişen ürünler o bölgelerde tüketilirken daha sonraki yıllarda tanıtımın ve zeytinin sağlık açısından öneminin anlaşılmasıyla

diğer ülkelerde de tüketimi yıllar geçtikçe artmaya başlamıştır. Buna paralel olarak dünyadaki zeytin tüketiminde artış görülmüştür. Zeytinyağının tüketim gelişimine bakıldığında 1996-1997 döneminde 2.241,5 bin ton olan tüketim miktarı, 2006-2007 döneminde 2.929,0 bin ton olarak gerçekleşmiştir [14]. Bu artış, 1990-1991 döneminden itibaren bakıldığında düzenli bir artış olarak değerlendirilebilir. 2004-2005 döneminden itibaren geçerli verilere bakıldığında da görülmektedir ki dünyada zeytinyağı tüketiminde ilk sırada AB yer almaktadır (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5 Ülkelere göre zeytinyağı tüketimi (1000 Ton) [14].

Ülkeler	Yıllar				
	1990/1991	2000/2001	2004/2005	2005/2006	2006/2007
Avrupa Birliği 25*	1.215	1.835	2.079	1.885	2.110
A.B.D.	88	195	216	215	226
Suriye	62	110	135	94	100
Türkiye	55	73	60	50	60
Fas	37	45	38	55	45
Cezayir	7	26	38	42	38
Tunus	55	58	44	38	38
Avustralya	14	31	33	35	35
Japonya	4	30	32	30	33
Kanada	9	24	30	31	30
Brezilya	14	25	27	26	28
Ürdün	10	17	25	19	19
İsrail	6	14	16	17	16
Diğer ülkeler	92	109	150	135	151
Toplam Dünya	1.667	2.591	2.924	2.666	2.929

*AB ülkeleri için 2005 yılından itibaren 25 ülke değeri kullanılmıştır.

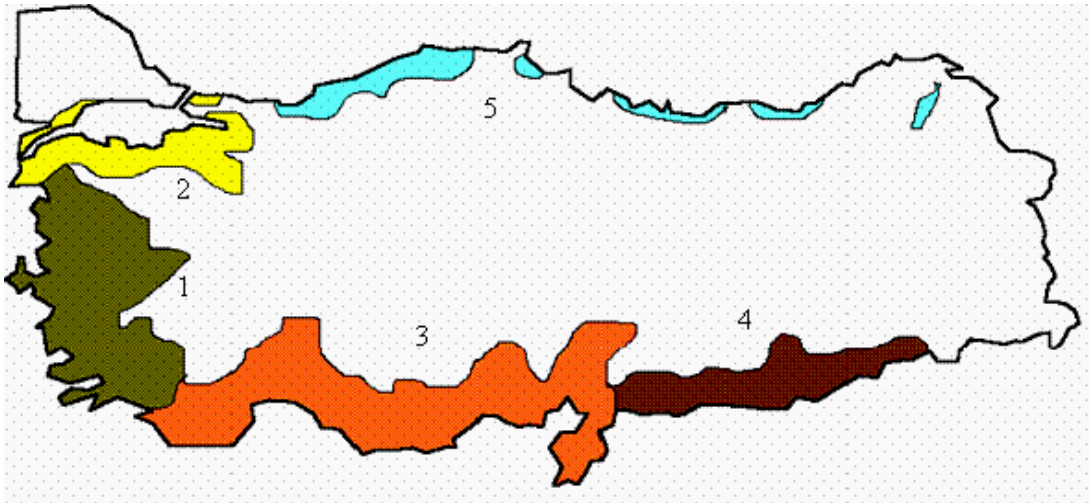
Zeytin üretiminde iklim koşulları sınırlayıcı faktör olduğundan bu ürünün yetiştirilmesinde %62'lik pay AB ülkelerine aittir. Bununla birlikte ithalatın %23'ü AB ülkelerine gerçekleşmektedir [14].

2.1.2 Türkiye’deki Durumu

Zeytin yetiştiriciliğinde ve zeytinyağı üretiminde Akdeniz iklimi özelliği gösteren İtalya, İspanya, Yunanistan ve Tunus gibi ülkelerle birlikte Türkiye’nin bu üretimin içindeki payı oldukça fazladır.

Türkiye’de zeytin üretimi Akdeniz iklimine sahip olan veya bu iklime benzeyen yerlerde yapılabilmektedir. Başlıca zeytin yetişen bölgeler Ege Bölgesi, Akdeniz Bölgesi, Marmara Bölgesi, Güneydoğu Anadolu ve düşük bir oranda da olsa Karadeniz Bölgelerine yayılmış durumdadır. Kısacası Ege, Akdeniz, Marmara ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi bölgeleri Türkiye’nin toplam zeytin ağaç sayısının yaklaşık %99’una ve zeytin üretiminin %97’sine sahiptir [15]. Aydın, İzmir, Muğla, Balıkesir, Bursa, Manisa, Çanakkale, Tekirdağ, Hatay önemli zeytin üreticisi illerimizdir [16].

Sofralık zeytin üretiminin %20’si Marmara Bölgesi’nde (üretiminin %85’i sofralıktır ve sofralık üretimin tamamına yakını Gemlik çeşididir), %65’i Ege Bölgesi’nde (üretiminin %28’i sofralıktır), %15’i Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde gerçekleşmektedir [11].



Şekil 2.2 Türkiye’de zeytinin yetiştiği bölgeler [13].

Balıkesir, Manisa, İzmir, Aydın, Muğla illerini kapsayan Ege zeytincilik bölgesi, zeytin ağacının en iyi yetişme şartlarına sahip bölgedir. Bu bölgede elde edilen zeytinin büyük bir bölümü yağlık olarak değerlendirilmektedir. Bölge, Türkiye zeytinciliğinin en önemli

bölümünü teşkil etmekte ve ağaç varlığının %67,2'sine tane üretiminin de %65,7'sine sahip bulunmaktadır [14].

Marmara Bölgesinde; Çanakkale, Bursa, Bilecik, Sakarya, Kocaeli, İstanbul, Yalova, Tekirdağ, Eskişehir illerinde zeytin üretimi yapılmaktadır. Türkiye zeytin ağaç varlığının ortalama %15,4'ü ve toplam tane üretiminin %14,2'si bu bölgeye aittir. Üretim sofralık zeytin ağırlıklı olup, ağaç yapısı Ege Bölgesi'ne göre daha küçüktür [14].

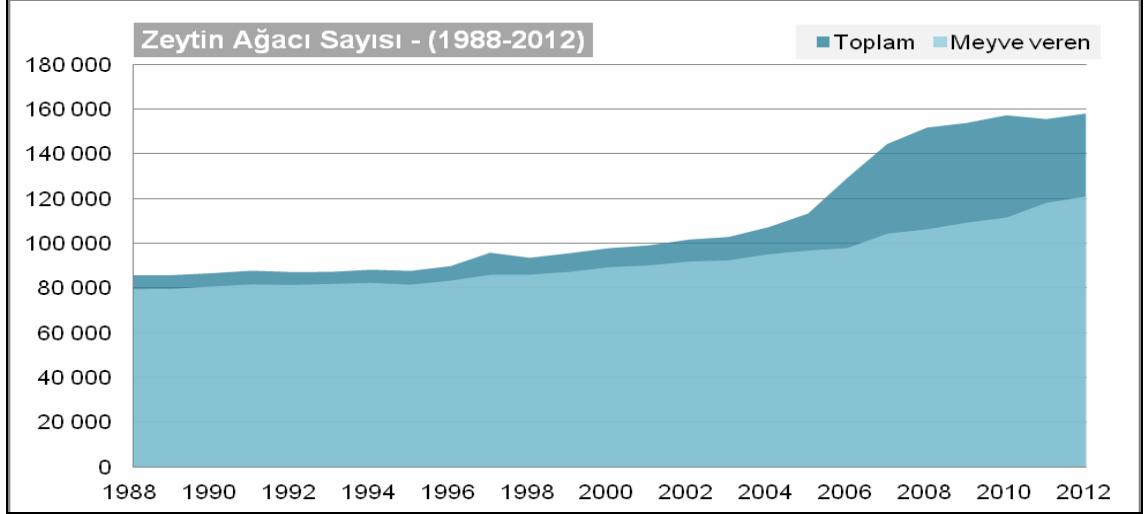
Akdeniz Bölgesi'nde, Antalya, Isparta, Burdur, İçel, Adana, Osmaniye, Hatay, Kahramanmaraş, Karaman illerini kapsayan güneydeki bu zeytincilik bölgesinde zeytinciliğin geçmişi çok eski olmasına rağmen, Ege ve Marmara'ya göre oldukça geride kalmıştır. Bu duruma turizmin etkisinin büyük olduğu söylenebilir. Ülke zeytin ağaç varlığının %11,4'ü ve üretimin %16'sı bu bölgeye aittir [14].

Gaziantep, Kilis, Adıyaman, Şanlıurfa ve Mardin ise Güneydoğu Anadolu bölgesinde yetiştirilen zeytin üretiminin yapıldığı iller arasında yer almaktadır. Diğer yandan GAP bölgesindeki Şanlıurfa'nın eğimli arazilerinde zeytincilik açısından büyük bir potansiyel bulunmaktadır. Bölgenin ağaç varlığındaki payı %5,6, tane üretimindeki payı ise %3,8'dir. Bölgede önemli bir potansiyel olmasına rağmen yüksek sıcaklığın yanı sıra düşük yağış oranı zeytinciliğin yayılmasını olumsuz etkilemektedir [14].

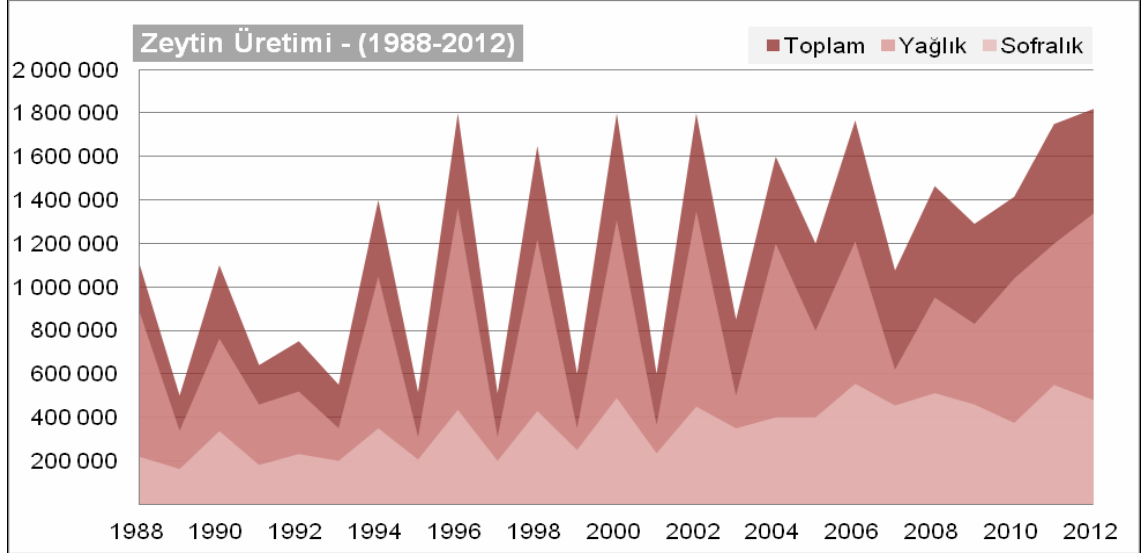
Karadeniz Bölgesi'nde ise azda olsa, Zonguldak, Kastamonu, Sinop, Samsun, Ordu, Trabzon ve Artvin illeri zeytincilik yönünden ekstrem şartlara sahiptir. Bölgenin kuzey rüzgarlarında korunaklı olan kısımlarında zeytinciliğe müsait mikro klimalarda Zonguldak'tan Artvin'e kadar aile ekonomisine dayalı zeytincilik yapılmakta ve ürün genelde sofralık olarak değerlendirilmektedir. Bölgenin ağaç varlığındaki payı %0,4, tane üretimindeki payı ise %0,2'dir [14]. Zeytin ağacı sayısının yıllara göre değişimi Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

Yıllara göre zeytin ağacı sayısındaki değişim Şekil 2.3'de, zeytin üretimindeki değişim Şekil 2.4'de, zeytinyağı üretimindeki değişim ise Çizelge 2.6'da gösterilmiştir. Artışlar olmasına rağmen sulama tekniklerinin yetersiz olması ve uygun bakımın yapılamamasından kaynaklı olarak üretimde düşüşler de görülmektedir. Aynı şekilde gelişen teknoloji ile birlikte zeytin ağacı sayısına paralel olarak zeytin sıkma tesislerindeki artış ve bu tesislerde modern cihazların yaygınlaşmaya başlamasıyla

birlikte zeytinyağı üretiminde de artış görülmüştür. Bu bilgiler ışığında 1995/96 senesine kadar zeytinyağı üretimi 61 bin ton iken, bundan sonra ve 2012 yılına kadarki on iki yıllık periyotta bu sayı iki katına çıkmıştır. Uluslararası Zeytin Konseyi'ne göre, 2012/13 sezonunda Türkiye üretilen zeytinyağı tahmini olarak 195 bin tondur [12].



Şekil 2.3 Türkiye'deki zeytin ağacı sayısı [12].



Şekil 2.4 Türkiye'deki zeytin üretimi [12].

Çizelge 2.6 Türkiye'nin Sezonlar İtibariyle Zeytinyağı Üretimi [12].

Yıllar	Ton(1000)
2000-2001	175
2001-2002	65
2002-2003	140
2003-2004	79
2004-2005	145
2005-2006	112
2006-2007	165
2007-2008	72
2008-2009	130
2009-2010	147
2010-2011*	160
2011-2012*	191
2012-2013**	195

*Gerçekleşme Tahmini-**Tahmin Sezon aralığı 1 Kasım-31 Ekim

Türkiye verilerinden yola çıkılırsa Türkiye zeytin ihraç eden ülkeler arasında yer almaktadır. 2004/05 yılları arasındaki ihracat miktarı 93 bin ton olmuş ve 291 milyon dolarlık ihracat gerçekleştirilmiştir. Bu değerin 2012 yılında 81 milyon dolar olduğu görülmektedir [12].

Dünyada zeytinyağına talebin artmasıyla birlikte Türkiye'nin ihracat hacmi artmış ve daha önce ihracat yapılmayan ülkelere ihracat yapılmıştır. Bu talebin artmasında en önemli pay zeytinyağının sağlık açısından öneminin tam anlamıyla anlaşılmasından kaynaklanmaktadır [12].

Taleplerin artış göstermesiyle birlikte özel sektör teşvik edilmiş ve sayıları zamanla artmaya başlamıştır. Bugün Türkiye'de zeytinyağı üreten birçok irili ufaklı zeytin işletmeleri mevcut olmakla birlikte bunların bazıları önemli ticaret hacmine sahiptir.

Çizelge 2.7 Türkiye'nin Ülkelere Göre Zeytinyağı İhracatı (Miktar: 1000 Ton, Değer: 1000 ABD Doları) [12].

Ülkeler	2009		2010		2011		2012	
	Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer
ABD	8.208	25.087	3.879	12.042	1.379	5.081	5.936	17.047
Sudi Arabistan	2.769	9.197	2.325	7.995	2.601	9.154	4.138	13.385
Japonya	2.014	7.646	2.433	9.422	1.978	7.767	2.026	7.305
Çin	511	1.760	325	1.290	502	2.003	1.060	3.895
Irak	531	2.070	866	3.319	979	3.647	997	3.813
BAE	1.238	4.128	1.149	3.630	1.114	3.495	936	2.736
İran	356	1.127	223	833	673	3.055	882	2.611
Filipinler	430	1.817	419	1.640	322	1.435	390	1.561
Almanya	390	1.626	435	1.932	559	2.410	406	1.503
Azerbaycan	47	214	153	682	197	870	345	1.351
Güney Kore	624	1.815	400	1.322	688	1.861	484	1.331
Avustralya	1.077	3.660	852	2.905	224	740	435	1.302
Norveç	235	909	235	865	210	806	267	865
Singapur	229	818	198	723	205	822	177	585
Kazakistan	71	305	168	794	165	723	120	496
Rusya Federasyonu	513	1.851	298	1.316	156	667	122	486
Toplam	31.668	100.855	20.385	69.517	13.976	52.303	25.795	81.037

2.2 Zeytinin Hazırlanması ve Zeytinyağı Üretimi

Türkiye’de yetiştirilen zeytinler Kasım ayında olgunlaşır ve Şubat ayında ise hasat işlemi gerçekleştirilir. Hasadı gerçekleştirilen zeytinler zeytinyağı işlemine başlamadan önce bir dizi ön işlemlerden geçirilir. Bu işlemlerin yapılma amacı zeytinyağı yapılırken zeytinden kaynaklanan yaprak, toz gibi maddelerin yağa karışıp, yağın kalitesini bozmasının önüne geçmektir. Ayrıca yağ üretim işlemlerinde kullanılan makine ve teçhizatların zarar görmemesi açısından bu ön işlemler önemlidir [9].

2.2.1 Yaprak Ayırma

Bu işlemde hasadı gerçekleştirilen zeytinlerin basınçlı hava ve vakum yardımı ile hafif yaprak ve yabancı maddelerden ayrılması sağlanır. Zeytinler tesise geldikten sonra taşıyıcı bantlar ve helezonlar vasıtasıyla ayırma işlemi gerçekleştirilir. Bu işlemler

yapılırken yeterli güçte hava ve akışa sahip fanlar ile üfleme ve emme yoluyla yabancı maddelerin ayrılıp, zeytinlerin bir yerde toplanması sağlanır.

2.2.2 Yıkama İşlemi

Bu işlemde basınçlı su yardımıyla çamur ve taş gibi yabancı maddelerin zeytinden ayrılması sağlanarak zeytinyağının kalitesini bozmaması amaçlanır. Bu işlem yapılırken zeytinler genellikle bir tanka boşaltılıp su ile yıkanarak zeytinden daha ağır olan taş ve benzeri yabancı maddelerin tankın dibinde toplanması sağlanmış olur. Bu işlemde geçen zeytinler kırma işlemine gönderilir. Bazı durumlarda zeytinin çeşidine ve kalitesine göre yıkama işleminde zeytin üzerinde çok fazla su birikintisi olduğu durumlarda zeytinler santrifüj sepetlere konularak bu damlacıkların uzaklaştırılması hızlıca sağlanmış olur [9].

2.2.3 Kırma İşlemi

Kırma işlemindeki amaç, zeytinin etli kısımdaki bölümlerin parçalanarak yağı açığa çıkarmaktır. Parçalayıcı, hem bu hücreyi parçalayarak yağ damlacıklarını ortaya çıkarırken hem de ulaşılamayan yağ hücrelerini deler ve parçalar. Zeytinin kırılmasında ilk zamanlarda taş kırıcılar (Şekil 2.5) kullanırken günümüzde bunun yerini metal kırıcılar (Şekil 2.6) almıştır. Metal kırıcı olarak kullanılan birçok kırıcı vardır. Bunların en yaygın olanı ise çekiç kırıcılardır.

Kırma işleminde sisteme zeytin olarak giren ve parçalanmış olarak yani hamur gibi çıkan malzemenin sıcaklığı bu işlemde önemlidir. Taş kırıcılarda sıcaklık artışı yaklaşık olarak 4-5 °C, metal kırıcılarda ise bu artış yaklaşık olarak 10-15 °C'yi bulabilmektedir. Bu artışın temel sebebi; kırma işleminin çok hızlı olarak gerçekleşmesi ile zeytinin içindeki çekirdek gibi maddelerin kırma sonucunda parçalanarak ısı artışına sebep olmasıdır. Bu sıcaklık aynı zamanda hamur malzemesine yayıldığı için kaliteyi bozmasa da fenolik bileşikler açısından etki etmektedir [17].



Şekil 2.5 Zeytinin kırılmasında kullanılan taş değirmenler



Şekil 2.6 Zeytinin kırılmasında kullanılan metal kırıcılar

Çizelge 2.8 Farklı kırma sistemleri ve 3-fazlı dekantörden elde edilen yağlara ait bazı özellikler [9].

Kırma metodu	Serbest asitlik(%)	Peroksit (meq O ₂ /kg)	Duyusal değerlendirme	Toplam fenol mg/L	Acılık
Taş kırıcı	0,23	11,5	7,4	133	1,8
Metal kırıcı	0,23	11,7	7,2	247	2,4

2.2.4 Yoğurma İşlemi

Bu işlemde kırılma işleminde oluşan zeytin hamurunun yoğurularak yağ damlacıklarının ayrılması sağlanmaktadır. Bu sayede yağ damlacıklarının birleşerek hamurdan ayrılması daha kolay hale gelmektedir.

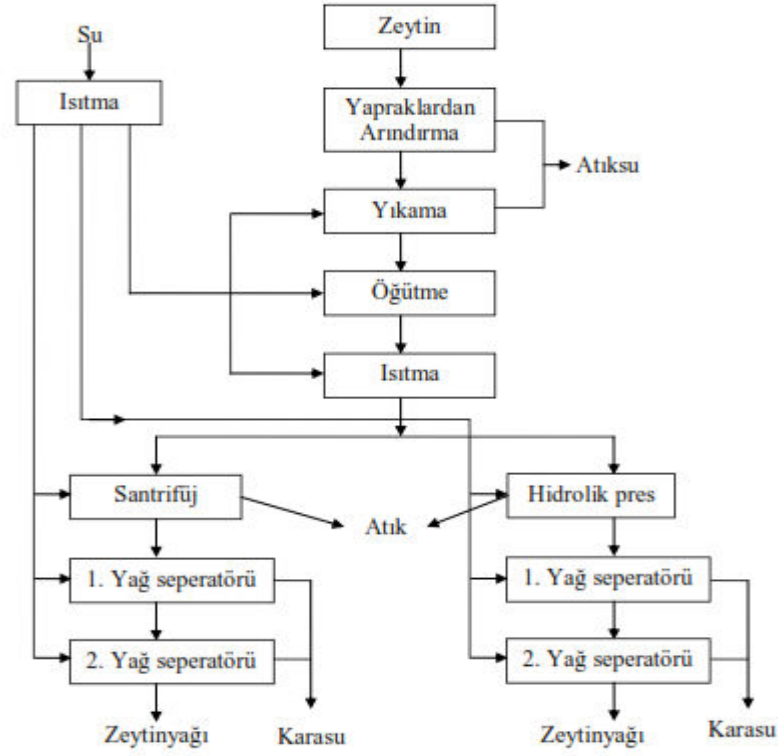
Kırılma işleminden sonra zeytinler sıcak su ile ısıtılarak hamur hale gelmesi sağlanır. Sıcak su kazanlarına pompa yardımıyla sıcak su pompalama işlemi gerçekleştirilir. Böylece homojen hale gelmesi sağlanmış olur. Bu işlemin sağladığı avantajlar hamurun homojen hale gelmesi ve yağ açısından zenginleşmesidir. Bu işlem sırasında sıcaklık yaklaşık 25-30 °C civarında olup sıcaklık artışı yağ verimini olumlu etkilemektedir [18].

2.2.5 Dekantasyon İşlemi

Bu aşama, zeytin hamurundan yağın alınmasıdır. Dakikada 3000-4000 devir hızla çalışan dekantör, hamura santrifüj kuvveti uygulayarak yağ, zeytin özsuyu ve pirinanın birbirinden ayrılmasını sağlar. Zeytinin kalitesine göre sıvıların ve zeytin hamurunun dekantörün içinde izlediği yol uzatılabilmektedir. Pirina içindeki yağ miktarını minimuma indirmek için koninin cidarları boyunca karşı akımda lavaj (pirinadaki atık yağ miktarının azalması) yapmak mümkündür [9].

2.2.6 Seperasyon İşlemi

Seperasyon işlemi; yağın içindeki posa, zeytin özsuyu gibi maddelerden arındırmak için santrifüj işleminin uygulanmasıdır. Bunun sonucunda yemeklik zeytinyağı elde edilir. Bu işlemden sonra elde edilen posa gibi maddeler pirinaya verilir. Bu işlemler birbiri ardına yapılarak yağ asidi oluşumunun azaltılması sağlanmış olur [9].



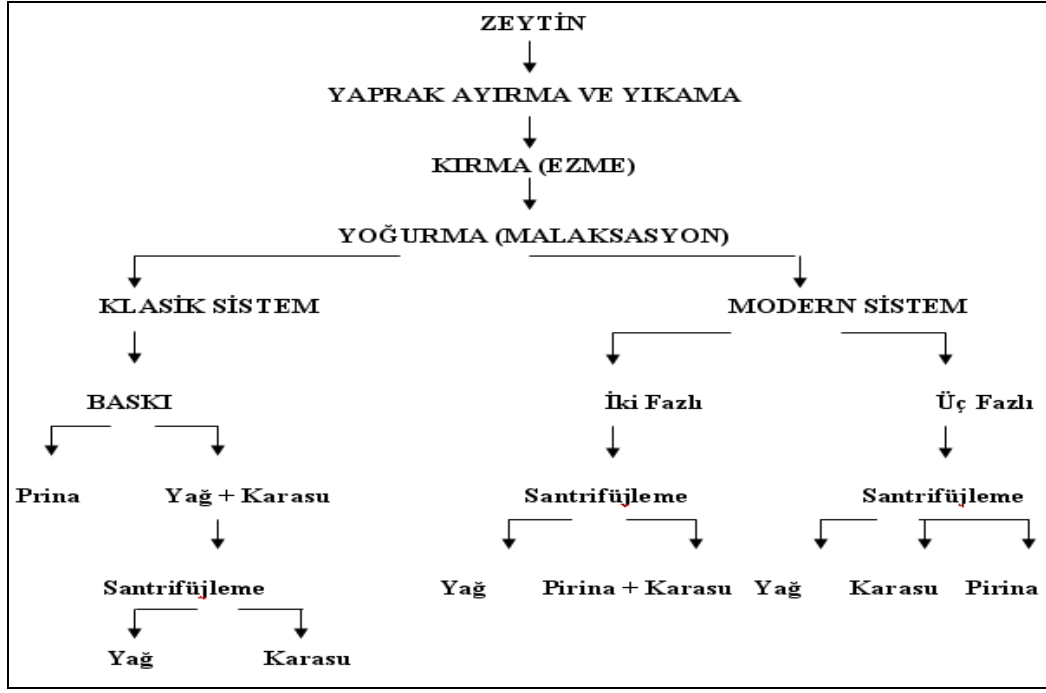
Şekil 2.7 Zeytin işleme üretim akım şeması[19].

2.3 Zeytin Yağı Üretimi Prosesleri

Zeytinyağı üretim prosesleri çok eski tarihlere kadar dayanmaktadır. İlk zamanlarda zeytinler ayaklar aracılığıyla ezilip daha sonra sıcak su vasıtasıyla zeytinden yağı çıkarılması işlemine dayanmaktaydı. Gün geçtikçe bu yöntemin yerini zeytinin iki taş arasında ezilmesiyle yağın alınması işlemi almıştır. İki taşın döndürülmesi insan gücü yardımıyla sağlanırken ilerleyen yıllarda hayvan gücü kullanılmaya başlanmış, zamanla ezilen zeytin hamurlarının sıkıştırılması için mengene adı verilen Arşimed vidasının döndürülmesiyle oluşan basınçtan yararlanılmıştır [8].

XIX. yüzyılda buharın sanayide kullanılmasıyla birlikte zeytin endüstrisinde de önemli gelişmeler olmuştur. Buhar sayesinde yüksek basınçta daha fazla zeytin işleme fırsatı bulunmuş, bununla birlikte teknolojik gelişmeler sayesinde hidrolik presler yerini elektrikli ve dizel motorlara bıraktı [8].

Zeytinyağı üretiminin birkaç çeşidi bulunmaktadır (Şekil 2.8). Bu prosesler sonucunda yağ, su ve pirina oluşmaktadır.



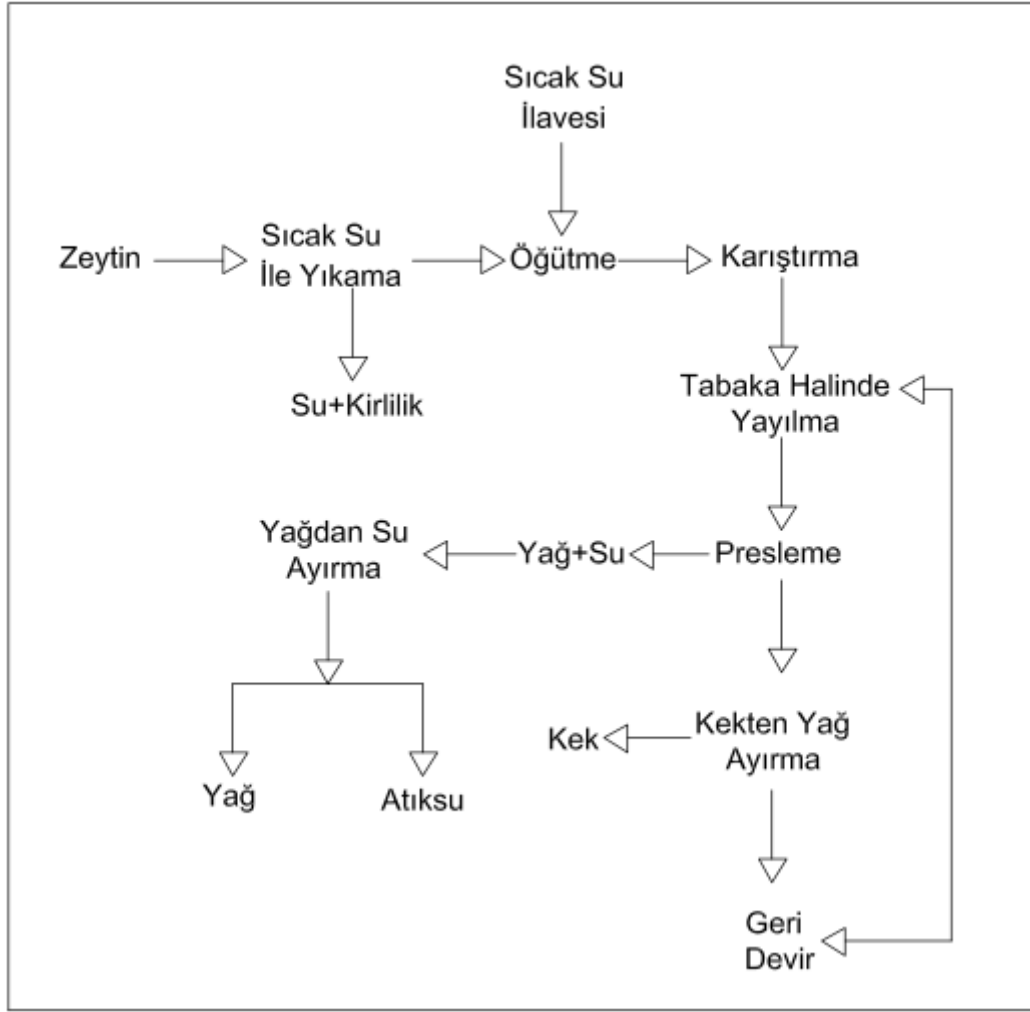
Şekil 2.8 Zeytinyağı üretimi ve akım şeması [20].

Zeytinyağı üretim aşamasında zeytinler ilk önce fiziksel işlem uygulanarak kaba maddeler olan dal, taş gibi yabancı maddelerin uzaklaştırılması işlemine dayanır. Daha sonra bu işleme maruz kalan zeytinler kırılarak zeytin hamuru oluşturulur. Oluşan bu zeytin hamurundan yağı elde etmek için geleneksel ve santrifüj yöntemi kullanılır [8].

Zeytinyağı üretilirken kesikli ve sürekli olmak üzere iki çeşit üretim şekli vardır. Bu sistemler arasında temel fark kullanılan ekipmanlardır. Bu prosesler sonucunda pirina ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır.

2.3.1 Kesikli Üretim Prosesi

Geleneksel bir yöntem olan klasik yöntemde, zeytinler yıkanır, ezilir daha sonra zeytin hamuru yoğrularak presleme işleminden geçirilerek yağ ve karasu olarak ayrılır. Son olarak düşey santrifüj ve dekantör yardımıyla yağ ve su olarak iki kısma ayrılır. Katı faz pirina olarak adlandırılır [21].



Şekil 2.9 Kesikli zeytinyağı üretim prosesi [8].

Pres sonrası oluşan karasuyun BOI_5 değeri 90-100 g/L, KOI değeri 120-130 g/L ve pH ise 4,5-5,0 civarındadır. Yaz aylarında bu atıksular çoğu ülkelerde tanklarda depolanmakta ve bu tanklarda yapay sızdırma yapılarak buharlaştırılması veya sızdırılması sağlanmaktadır. Oluşan katı kısmın nem içeriği %25, yağ içeriği ise %6 civarındadır. Oluşan katı kısım yakıt olarak kullanılabilir [22].

2.3.2 Sürekli Üretim Prosesi

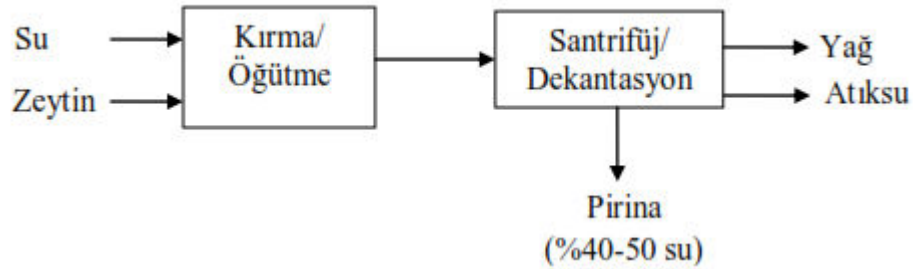
Bu proses, yağın santrifüjlenerek ayrılması işlemine dayanır. Bu proseste üretim, besleme yıkama, kırma hamur oluşturma bölümlerinden oluşur. Sürekli üretim prosesinde preslerin yerini santrifüj yer almakta ve bu işlem sürekli olarak yapılmaktadır. Üretim sırasında santrifüje bağlı olarak 3 fazlı (yağ, karasu ve pirina) veya 2 fazlı üretim (yağ ve pirina) prosesi yer almaktadır [22].



Şekil 2.10 Modern sistemde kullanılan dekantör

2.3.2.1 Üç Fazlı Üretim Prosesi

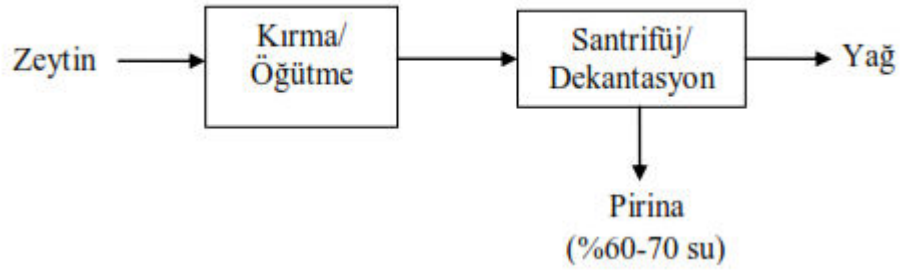
Bu proseste su kullanılmakta ve bunun sonucunda yağ, karasu ve pirina oluşmaktadır (Şekil 2.11). Bu prosese çok miktarda su eklendiği için çok miktarda atıksu oluşmaktadır [23]. Oluşan atıksuyun kirlilik yükleri; BOİ=5–48 g/L, KOİ=4 –60 g/L, pH=4,7–5,2 şeklinde ifade edilebilir [9]. Bu sistemin dezavantajları, fazla su tüketimi (70–80 L/100 kg zeytin) ve yüksek miktarda karasu oluşturmalarıdır [24].



Şekil 2.11 Üç fazlı üretim prosesi [25].

2.3.2.2 İki Fazlı Üretim Prosesi

İki fazlı üretim prosesinde su kullanılmadığı için karasu meydana gelmemektedir. Bu sistemde karasuyun çoğunluğu pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır (Şekil 2.12). Oluşan katı faz %50–60 oranında su, %2–3 oranında ise yağ içermektedir [23]. İki fazlı üretim sisteminde kullanılan yatay santrifüjler, üç fazlı üretim sisteminde kullanılanların modifiye edilmiş halidir. Zeytin özsuyu sistemden uzaklaşırken, doğal antioksidan olan ve suda çözünen polifenollerin çoğu yağın içinde kalmakta, böylece üretilen yağ da, üç fazlı sistemin yağına göre daha dayanıklı olmaktadır [18].



Şekil 2.12 İki fazlı yöntemin akım şeması [25].

2.3.3 Zeytinyağı Üretim Proseslerinin Karşılaştırılması

Zeytinyağı üretim prosesleri kendi aralarında farklılıklar göstermektedir. İki fazlı üretim prosesinde üç fazlı üretim prosesiyle kıyaslandığında daha az atıksu oluşmakta ve bunun sonucunda enerji ve ilk yatırım açısından daha avantajlı olmaktadır. Ayrıca atıksu hacmi ve kirlilik yükü diğer prosese göre düşüktür. Üç fazlı üretim sisteminde ise daha fazla atık oluşmakta olup kirlilik yükü daha fazladır. Kesikli yöntemde, 1 ton zeytin için 0,4 – 0,5 m³ atıksu oluşurken, sürekli yöntemde (2 ve 3-fazlı) 1–1,5 m³ atıksu oluşmaktadır [26].

Çizelge 2.9 Sürekli üretim prosesinin kesikli üretim prosesine göre avantaj ve dezavantajları [22].

Avantajları	Dezavantajları
Sürekli proses	Daha yüksek ilk yatırım maliyeti
Daha az işçi gereksinimi	
Aynı günde üretimi gerçekleştirme imkanı	
Daha fazla üretim	
Daha iyi kalite kontrolü	
Daha az oda ve yer gereksinimi	
Geliştirilmiş proses kontrolü ve otomasyon	

Çizelge 2.10 Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri [27].

Proses Tipi	Proses Suyu(L)	Isı Enerjisi (MJ) Proses Tipi	Atıksu Karakteristikleri	
			Hacim (L)	KOİ (g/kg)
Kesikli proses	0-40	3,3	40-50	90-130
3-fazlı proses	50-70	5,8	90-110	60-90
2-fazlı proses	0	0	5-10	10-15

Çizelge 2.11 Kesikli ve 3-fazlı üretim proseslerinde oluşan karasuyun karakteristik özellikleri [28].

Parametre	Kesikli Yöntemde Oluşan Atıksu	Sürekli Yöntemde Oluşan Atıksu
pH	4,5-5	4,7-5,2
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (g/L)	90-100	33
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (g/L)	120-130	35-45
Toplam Katı Madde (%)	12	3
Toplam Uçucu Katı Madde (%)	10,5	2,6
Askıda Katı Madde (%)	0,1	0,9
Şeker (%)	2-8	1
Toplam Azot (%)	5-2	0,28
Pektin, Tanin (%)	1	0,37
Polifenoller (%)	1-2,4	0,5
Yağ ve gres (%)	0,03-10	0,5-2,3

2.4 Zeytinyağı Üretiminde Oluşan Atıklar

2.4.1 Pirina

Zeytinyağı oluşum sırasında mekanik yolla zeytinin yağı alınır. Geriye kalan atık ise pirina olarak isimlendirilir. Pirina, yağı alınmak üzere pirina yağı çıkaran işletmelere gönderilmektedir ve burada solvent ekstraksiyonu ile yağı ayrılmaktadır. Arta kalan yağsız pirina, esas olarak lignin ve selüloz içermektedir. Yüksek ısıya değere sahip olan yağsız pirina, kompostlanabilmekte veya yakılabilmektedir [20]. Taze ve işlenmiş pirinanın ortalama bileşimi (Çizelge 2.12) verilmiştir.

Çizelge 2.12 Pirinanın bileşimi [20].

	Taze Pirina	İşlenmiş Pirina
Yağ	2.3-9.0	0.1-0.3
Çekirdek	42– 54	9.0 – 11.0
Kabuk	10-11	20 – 22
Hamur	21– 33	10 – 15

Pirina işleme şekillerine göre %4-5 civarında yağ, %25-60 civarında da nem içermektedir. Pres sistemlerinde elde edilen pirina iki fazlı ve üç fazlı sistemlerden oluşan pirinaya göre daha fazla yağ içermektedir. İki fazlı ve 3 fazlı sistemlerde daha fazla su açığa çıktığı için pirinanın kurutulması işlemi maliyeti arttırıcı etki yaptığından işletmeler açısından daha çok pres sistemlerinden elde edilen pirina tercih edilmektedir [17].

Çizelge 2.13 Değişik zeytinyağı işleme sistemlerinden elde edilen pirinanın kompozisyonu [29].

Özellik	Presli sistem	3-fazlı sistem	2-fazlı sistem
Nem (%)	27,2	50,23	56,8
Yağ (%)	8,72	3,89	4,65
Protein (%)	4,77	3,43	2,87
Toplam Şeker (%)	1,38	0,99	0,83
Selüloz (%)	24,1	17,37	14,54
Hemi-selüloz (%)	11	7,92	6,63
Kül (%)	2,36	1,7	1,42
Lignin (%)	14,1	10,21	8,54
Toplam azot (%)	0,71	0,51	0,43
Fosfor (P ₂ O ₅ cinsinden) (%)	0,07	0,05	0,04
Fenolik maddeler (%)	1,14	0,326	2,43
Potasyum (K ₂ O cinsinden)(%)	0,54	0,39	0,32
Kalsiyum (CaO cinsinden)(%)	0,61	0,44	0,37
Toplam karbon (%)	42,9	29,03	25,37
Karbon azot (C/N) oranı	60,7	57,17	59,68
Karbon fosfor (C/P) oranı	588,7	552,9	577,2

Pirinanın birçok kullanım alanı vardır. Pirinadan elde edilen yağ, kozmetik ve sabun sektöründe kullanılmaktadır. Yağı alınmış pirina kükürt içermemesi ve düşük kül içeriğinden dolayı enerji kaynakları arasında yerini almaktadır. Ayrıca yağı alınmış pirina hayvan yemi ve gübre olarak da kullanılabilir [9].

2.4.2 Zeytin Karasuyu

Zeytin karasuyu, zeytinyağı üretiminde, koyu kırmızı renkli, koyu kahverengi-menekşe tonlarında olabilen, organik ve mineral maddeler bakımından zengin, asidik nitelikte, miktarı kullanılan yağ çıkarma sistemine bağlı olarak değişen sıvı alt ürünü olarak tanımlanmaktadır. Bu karasuyun özellikleri, zeytin çeşidine, zeytin ağaçlarının yetiştiği toprak ve iklim özelliklerine, zeytin hasat zamanına, zeytinin olgunluk derecesine ve gübre kullanımına göre de değişmektedir [30].

Çizelge 2.14 Zeytin karasuyunun kimyasal bileşimi [18].

Bileşen	Konsantrasyon (%)		
	En Yüksek	En Düşük	Orta
Su	94,15	82,4	83,4
Organik Madde	16,55	3,96	14,8
Yağlar	2,30	0,03	0,02-1
Organik Azot	2,40	0,06	1,2-2,4
Toplam Şeker	8,00	0,10	2-8
Organik Asitler	1,50	0,20	0,5-1
Pektinler ve Taninler	1,50	0,20	0,5-1,3
Polifenoller	2,40	0,13	0,5-1
Mineral Maddeler	7,20	0,40	1,8

Zeytin ve zeytinyağının içinde yer alan fenolik bileşenler, zeytin karasuyunda da bulunmaktadır. Karasu esas olarak zeytinde bulunan maddeleri içermektedir. Karasuda bulunan fenolik bileşikler, tyrosol, hydroxytyrosol, protocatechuik asit, syringic asit, gallik asit, *p*-kumarik asit, kafeik asit, ferulik asit, vanilik asit ve vanilindir [31]. Zeytindeki fenolik bileşenlerin miktarı; zeytinin cinsine, iklim koşullarına, gelişme koşullarına, zeytin işleme yöntemine, olgunlaşma durumuna ve depolama koşullarına bağlı olarak değişmektedir [9].

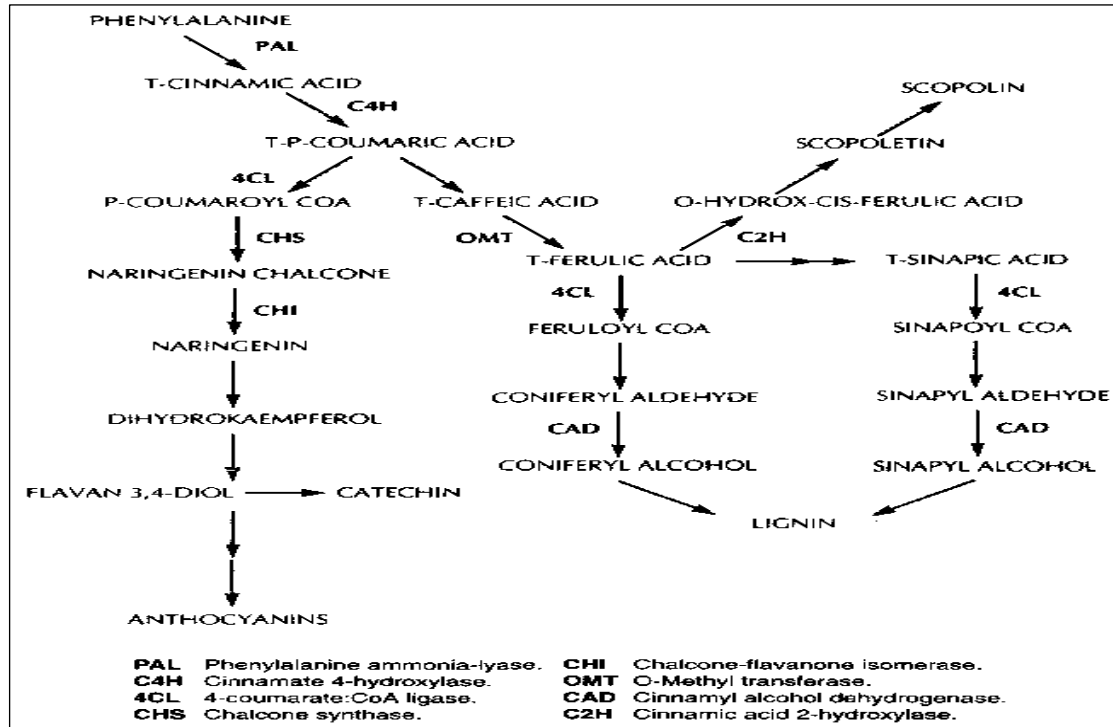
Zeytin karasuları çok yüksek miktarda BOİ, KOİ, AKM, yağ ve fenolik bileşik içerdiğinden alıcı ortamlar için ciddi tehlike oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalara göre zeytin karasularının karakteristik özelliği Çizelge 2.15’de verilmiştir.

Çizelge 2.15 Zeytin karasuyunun karakterizasyonu [9].

Parametre (g/L pH hariç)	Andreozzi ve ark. 1998	Azzam ve ark. 2004	İnan ve ark. 2004	Bressanve ark.2004	Ahmadi ve ark. 2005	Kestioğlu ve ark. 2005	Bettazzi ve ark. 2006
pH	5,09	4,5	4,6	4,9-5,5	5,38	4,7	4,4-4,8
KOİ	102,5	320	48,5	60-180	167-181	186	262,8-301,6
AKM	9,8	21,78	1,78	-	36-39	65	-
Fenol	0,95	3,1	-	4-5	-	9,7	9,6-10,6
Yağ-gres	-	-	-	-	-	35	-
Top.-N	121,8	-	-	-	0,08	0,67	-
Top.-P	6,2	-	-	-	5,2	0,18	-

2.4.2.1 Fenolik Bileşikler

Bitkiler, biyolojik parçalama ve diğer ara ürün metabolizmalarının enerji dönüşümlerinde fonksiyon göstermeyen, geniş çeşitlilikte sekonder metabolitleri sentezleyebilmektedir. Başlıca bitki sekonder metabolitleri; alkaloidler, terpenler ve fenolik bileşiklerdir. Bitkilerdeki bütün fenolik bileşikler aynı metabolik yol ile sentezlenmektedir [20].



Şekil 2.13 Fenilpropanoit biyosentez yol ağının genel hatları [20].

Çizelge 2.16 Zeytinyağı bileşenleri [20].

Zeytinyağı Bileşenleri	
Majör Bileşenler (%99)	Minör Bileşenler (%1)
Sabunlaşan Maddeler	Sabunlaşan Maddeler
Yağ asitleri	α -tokoferol
Oleik Asit (%56–83)	(Vit E)
Linoleik Asit (3.5–20.0)	(12–150 mg/kg)
Palmitik Asit (%7.5–20.0)	
Stearik Asit (% 0.5–5.0)	Steroller
Linolenik Asit (% <1.5)	(180–260 mg/ 100 g yağ)
	β –sitosterol (%96)
Gliseritler	Kampasterol (%3)
Triolein (OOO)	Stigmasterol (%1)
Palmitoil-dioleoil-gliserol (POO)	
Dioleoil-linoleoil-gliserol (OOL)	Fenolik Bileşikler
Palmitoil-oleoil-linoleoil-gliserol (POL)	(30–500 mg/kg)
Stearoil-dioleoil-gliserol (SOO)	Tirazol ve Hidroksitirazol
	Hidrokarbonlar
	(mg/100 g yağ)
	Skualen (136–708)
	β -karoten(3–36)
	Triterpenik Alkoller
	(255 mg/100g yağ)
	Siklo-artenol
	Alifatik Alkoller
	(290 mg/100g yağ)
	Fosfolipitler
	(40–135 mg/kg)
	Renk Vericiler
	Klorofiller (1–10 mg/kg)
	Feofitinler (0.2–24.0 mg/kg)
	Aroma Bileşenleri
	(250–500 mg/kg)

Zeytinyağının bileşimini temelde triaçilgliseroller ve %0.5-%1.0 gliseridik olmayan bileşenler oluşturmaktadır. Zeytinyağında yer alan majör ve minör bileşenler Çizelge 2.16'da gösterilmiştir.

Zeytinyağında, oksidasyona karşı direnç sağlayan çok sayıda fenolik bileşik olduğu bilinmektedir.. Zeytinyağının fenolik içeriği birçok faktöre bağlı olmakla birlikte temelde yağın üretimi ve depolanma şartlarına bağlı olarak değişmektedir [32].

2.4.3 Zeytin Karasuyunun Çevresel Etkileri

Ortalama olarak 1 ton zeytinin zeytinyağına işlenmesi sonucu açığa çıkan zeytin karasuyu miktarı; kullanılan yönteme göre 0.5–1.5 m³ arasında olabilmektedir. Klasik sistem (0.5–1.0 m³/ton zeytin), modern sisteme (1.0–1.5 m³/ton zeytin) göre daha az, fakat daha konsantre zeytin karasuyu oluşturmaktadır [33]. Bu her yıl sezonluk üretim sonucu ciddi miktarda atık suyun oluşması anlamına gelmektedir (3.0 x 10⁷ m³/yıl) [34]. Zeytin karasuları yüzyıllardır mevcut olmasına rağmen çevreye verdiği zararlar son zamanlarda ön plana çıkmıştır. Bunda etkili olan sebepler şunlardır:

- Son 30 yılda zeytinyağı üretiminin fark edilir derecede artması,
- Önceleri işletmelerin küçük olması ve atıksularını direkt olarak araziye boşaltması; günümüzde ise işletmelerin daha büyük olması ve arıtma tesisi çıkışlarının kanalizasyona bağlanması,
- Devletin, geçmişe göre çevresel problemlere karşı hassasiyetinin artması [35].
- Geniş aralıkta değişen içerik değerlerine sahip olması,
- Asidik yapısı,
- Sezonluk üretim yapılması ve bir üretim sezonunun yaklaşık 2 ay sürmesi,
- Bakteriosit bileşikler içermesi (fenolik bileşikler; oleuropein),
- Fazla miktarda yağ kalıntısının ve askıda katının varlığıdır.

Çizelge 2.17 Zeytin karasuyunun evsel atıksu ile karşılaştırılması [20].

Parametre	Zeytin Karasuyu	Evsel Atıksu
Ph	4.5–6.0	7.0–7.5
KOİ (g/L)	15–220*	0.25–1.00*
BOİ (g/L)	23–100	0.1–0.4
Toplam Katı (g/L)	1–103	0.35–1.20
Yağ ve Gres (g/L)	1–23	0.05–0.15
Fenolik bileşikler (g/L)	0.02–80.00	-
Toplam Azot (g/L)	0.3–1.2	0.020–0.085

*Karasu, evsel atıksuya göre KOİ cinsinden 200 kat daha yoğundur.

2.5 Zeytin Karasuyu Arıtım Yöntemleri

Zeytin karasuyunun arıtımında birçok yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemlerin, fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olarak sıralanması mümkündür. Bu yöntemler, zeytin karasuyu arıtımı için etkili olmakla birlikte, kombine arıtım yöntemlerinin daha etkili olduğu görülmüştür. Biyolojik arıtımda, zeytin karasuyunun yapısındaki fenollü bileşikler sebebiyle sınırlı başarı elde edilmiştir. Ayrıca zeytin işletmeciliğinin mevsimsel olması da seçilen arıtım yöntemi üzerinde etkili olmaktadır.

2.5.1 Fiziksel ve Fizikokimyasal Arıtım

Fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler yüksek kirliliğe sahip, biyolojik yolla arıtılamayan genellikle endüstri atıksularında kullanılmaktadır. Bu yöntemler, klasik arıtım yöntemleri yetersiz kaldığında ya da onlara destek olarak tercih edilmektedir. Zeytin karasularının arıtılmasında bu yöntemlerin dışından özel tasarlanmış arıtım sistemleri de kullanılmaktadır [36].

2.5.1.1 Adsorpsiyon

Zeytin karasularında adsorpsiyonla arıtma, bu suda çözünen ve kirlilik oluşturan klasik yöntemlerle giderilemeyen ve biyolojik arıtma verimini düşüren maddeleri ayrıştırmak için kullanılır. Genellikle aktif karbon kullanılmaktadır. Kullanılan aktif karbonun yeniden kullanılmaması bu arıtım yönteminin dezavantajlarını oluşturur. Çünkü kullanılmayan aktif karbon yakılarak bertaraf edilmekte bunun sonucunda da baca dumanında istenmeyen gazlar oluşmaktadır. Bu sistemi uygulayabilmek için yetişmiş personele de ihtiyaç duyulmaktadır [36].

2.5.1.2 Buharlaştırma

Zeytinyağı üretim prosesleri dönemsel olarak işletildiği için bu sistemlerde oluşan atıkların lagünlere verilip buharlaştırarak bertaraf edilmesi de tercih edilmektedir. Bu işlem, bu suların alıcı ortama verilmesini önlemek için yapılmaktadır. Genellikle lagün hacimleri 2 ton zeytin için 1 m³ olarak öngörülmüştür [37-38]. Ancak bu şekilde zeytin karasularının arıtılması sırasında geniş alanlara ihtiyaç duyulması ve bu alanların bu tarz endüstrilerin yakınında olmaması sebebiyle pek tercih edilmemektedir. Ayrıca bu lagünlerde biriktirilen suların yer altı sularına karışma riski olduğundan çoğu kuruluş ve kişiler bu arıtmaya karşı çıkmaktadırlar. Bu sisteme alternatif olması için Portekiz'deki bir çalışmada yüksek KOİ yüküne sahip zeytin karasularının lagünler yerine paneller vasıtasıyla bertarafı öngörülmüştür. Bu sistem, plakaların üzerinden geçen atıksu filmi ile yarı doymun hava akımı arasındaki kütle transferi esasına dayanmaktadır. 30° eğimli plakalardan oluşan sistemde, etkili bir katı/sıvı faz ayrımı gözlenmektedir. Sıcaklık ve hava akımı sayesinde su buharlaşır, katı kısmın ise plaka arasında toplanarak gübre amaçlı kullanımı mümkündür [38-39].

2.5.1.3 Distilasyon

Zeytin karasularının distilasyon metoduyla arıtımı birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Oktav vd., [40], distilasyon yönteminin sürekli üretimden gelen Zeytin karasularına uygulanabilirliğini incelemişlerdir. KOİ konsantrasyonu 96.000 mg/L olan atıksu numunesinden 600 ml alınarak, distilasyon işlemi uygulanmıştır. Başlangıç olarak 50 ml, ikinci 50 ml ve son 400 ml'lik distilattan numuneler alınarak KOİ değerleri ölçülmüştür. Sırasıyla %26, %74 ve %87 KOİ giderme verimleri elde edildiği bildirilmiştir. Bu yöntem tek başına deşarj standartlarını sağlayamadığı için bunun akabinde biyolojik arıtma yöntemlerinden birisi ile arıtılması öngörülmüştür. Ayrıca, distilasyon düzeneğinde kalan katı fazın, bu düzeneğe enerji sağlamak amacıyla yakılması mümkün [38].

2.5.1.4 Elektroliz Yöntemi

Bu arıtma yönteminde, anotta titanyum/platinyum, katotta ise paslanmaz çeliğin kullanıldığı bir elektrolitik yükseltgenme metodudur. Ne yazık ki bu yöntem hala laboratuvar ölçeğinde olup, arazide uygulama aşamasına geçememiştir. Laboratuvar

siteminde oluşturulan kesikli sistem ile yaklaşık 10 saat süre ile elektroliz yapıldığında, sırasıyla %93,0 KOİ, %80,4 toplam organik bileşik, % 80,4 uçucu katı madde ve %99,4 toplam fenolik bileşik giderimi sağlanmaktadır. Ancak bu yöntem çok pahalı olduğu için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. 10 saatlik elektroliz süresi için 15 kwh/kg enerji ihtiyacı bulunmaktadır. Bu da 1 m³ su için 15000 kwh enerji tüketimi demektir. Distilasyon prosesiyle kıyaslandığında, distilasyonda dahi 700 kwh/m³ civarında enerji ihtiyacı olması, elektroliz yönteminin Zeytin karasularının tamamen yükseltgenmesi için uygun bir yöntem olmadığını göstermektedir. Ancak toksik yapıdaki bileşiklerin giderilmesi için, ön arıtım olarak sunulabileceği bildirilmiştir [36].

Yapılan çalışmalar neticesinde fiziksel ve fizikokimyasal yöntemlerin bu tür atıksuların arıtılmasında deşarj standartlarına getiremedikleri görülmüş, ekonomik açıdan uygun olamadıkları sonucuna varılmıştır.

2.5.1.5 Membran Prosesler

Filtrasyon, parçacık boyutuna bağlı olarak bir veya daha çok partiküller maddelerin sıvılardan veya gazlardan ayırma işlemi olarak bilinir. Membranlar bu sistemi biraz daha genişleterek çözünmüş maddeleri sıvı ve gazdan ayırma imkânı tanımıştır [41-42].

UF işlemi çözünmüş maddeleri ve küçük partikülleri ayırmak için kullanılan bir filtrasyon sistemidir. Bu membranların boşluk çapı, 0.05-1 nm arasında değişmektedir. Bu sistemlerde ayırmada temel etken sadece moleküler büyüklük değil, molekül şekli ve yükü de önemli rol oynamaktadır. UF membranlarında, tutulma seviyeleri molekül ağırlık engelleme sınırı ile ifade edilmektedir. Bu sistemler çoğunlukla zeytinyağı atık suyunun arıtılmasında ön arıtma elemanı olarak kullanılmaktadır [43].

Bu proseslerin kullanımında karşılaşılan en önemli sorun, derişim faktörünün sınırlayıcı olmasıdır. Atıksular distilasyon prosesine göre daha az derişik olmaktadır. Ayrıca oluşan katı ve sıvı kısmın elden çıkarılmadan önce başka bir işlemde geçirilmesi gerekmektedir. Sıvı kısmın KOİ derişiminin kabul edilebilir seviyenin üzerinde olduğu bildirilmekte ve son arıtmadan geçirilmesi gerekmektedir [35-36].

2.5.2 Kimyasal Yöntemler

Zeytin karasularının arıtılmasında kullanılan fiziksel ve fizikokimyasal arıtma

yöntemlerinin hem maliyetli olmaları hem de yetişmiş personel gerektirmeleri çok fazla tercih edilmemelerine sebep olmuştur. Oysa kimyasal arıtma yöntemleri uygun kimyasal ve arıtma yöntemi seçildiğinde çok daha cazip hale gelebilmektedir. Seçilen kimyasalın ucuz olması, toksik özelliğinin olmaması bu arıtma yönteminde başlıca aranan parametreler arasında yer almaktadır. Bu tür kimyasalların kolay elde edilmesi ve çevreye zarar verici cinsten olmaması ayrıca önem teşkil etmektedir.

2.5.2.1 Kimyasal Çöktürme

Zeytin karasularının arıtımı amacı ile kullanılan kimyasal bileşiklerden bazıları FeCl_3 , H_2SO_4 , HCl ve Ca(OH)_2 'dir. Yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak genellikle Ca(OH)_2 kullanılmaktadır [36].

2.5.2.2 Fenton Prosesi

Fenton sistemi ileri arıtma yöntemleri arasındadır ve bu sistemler son dönemlerde atıksu arıtımındaki uygulamalarda önemli oranda kullanılmaktadır. Kullanılan fenton belirteci ile atık sulardaki fenol ve herbisitler gibi toksik özelliği olan bileşikler parçalanabilmektedir. Fenton belirteci OH radikalinin oluşturulması H_2O_2 ve Fe^{+2} tuzlarının eklenmesiyle bir dizi reaksiyona göre gerçekleşmektedir.

Bu ileri arıtma yöntemi özel bir cihaz ya da reaktant gerektirmeyen kolay bir hidroksil radikali oluşturma yöntemidir. Demir çok bulunması ve toksik olmaması, hidrojen peroksidin kolaylıkla kullanımı ve çevresel olarak güvenli olması sebebiyle bu proses atık su arıtımında çekici bir oksitleyici sistemdir. [44].

2.5.2.3 İleri Oksidasyon

Çevreye etkiler çok büyük olan atıksuların en önemli problemleri bu sulardaki kirletici maddelerin kolay parçalanamaması ve biyolojik olarak giderilememesidir. Bu tarz atıksulardaki kimyasalların giderilmesinde kullanılabilecek en önemli tekniklerden bir tanesi kimyasal yükseltgenme/indirgenmedir. Bu teknik temel olarak, organik kirleticilerin CO_2 , H_2O ve diğer inorganiklere mineralleşmesi veya en azından zararlı olmayan ürünlere dönüştürülmesinden oluşmaktadır. Bu kimyasal olaylar uygun şekilde geliştirildiği zaman kirletici problemini ortamdan kaldırmak mümkündür [44]. Ozon, hidrojen peroksit, UV ışınımı, titanyum oksit kombinasyonları ve Fenton belirteci

olarak adlandırılan hidrojen peroksit ve demir iyonları kombinasyonu geniş kullanım alanına sahiptir. İleri oksidasyon proseslerinde (AOP) değişik reaksiyon sistemleri görülmesine rağmen hepsi hidroksil radikallerinin oluşumu ile karakterize edilmektedir.

2.5.2.4 Ozon ve UV sistemi

Ozonla arıtma yöntemleri suda bulunan toksik etkiye sahip ve kolay parçalanamayan maddelerin güçlü oksidant olan ozon yardımıyla parçalanması ilkesine dayanmaktadır. Ozon ve UV prosesi toksik maddeleri ve dayanıklı maddeleri parçaladığı için kullanılan ileri atık su arıtım yöntemlerinden birisidir. Temelde ozona doymuş olan sulu çözeltiler, böyle bir heterojen ortam için 254 nm'lik UV ışığı ile uygun olan reaktörde aydınlatılır. Hidroksil radikalleri çok farklı reaksiyon yollarıyla oluştuğu için, O₃/UV oksidasyon prosesi diğerlerine göre daha komplekstir [44].

2.5.3 Biyolojik Arıtım

2.5.3.1 Aerobik Arıtım

Aerobik biyolojik prosesler, oksijen varlığında bulunan mikroorganizmaların kirlilik olarak tabir edilen maddeleri kullanarak yeni hücre oluşturmak için kullanılması esasına dayanmaktadır. Organizmalar atıksuyun içindeki kirletici maddeleri kullanarak biyokütle olarak yeni hücreler üretirler. Prosesin etkili işletilmesi 1g KOİ/L gibi düşük konsantrasyonlarda bile mümkündür. Yüksek konsantrasyonlara sahip atıksuları bu sistemlerde arıtmak için bekletme süresini yeteri kadar uzun tutulmalıdır. Bundan dolayı bu tür atıksuların arıtılması için aerobik biyolojik yöntemler yüksek KOİ ve fenol içeriği sebebiyle uygun değildir. Ayrıca bu arıtım sisteminde çok fazla miktarlarda çamur oluşması bu arıtımın dezavantajlı olmasına sebep olmaktadır. [35], [38].

2.5.3.2 Anaerobik Arıtım

Anaerobik biyolojik arıtım prosesleri, oksijensiz ortamda organik maddelerin özel organizmalarca parçalanması esasına dayanır.

Anaerobik arıtım teknolojileri, KOİ derişimi 1500 mg/L'den büyük atık suların arıtımında kullanılması, düşük miktarda atık çamur oluşturmaları, proses sırasında açığa

çıkan gazların kullanılabilmesi ve çok az yer işgal etmesi tercih edilme sebeplerini ortaya koymuştur. Bu sistemler bu yüzden günümüzde sıkça kullanılmaktadır. Ancak, zeytinyağı üretimi atık sularının arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler sadece pilot ölçeklidir, ne yazık ki gerçek uygulaması yoktur. Yapılan deneysel çalışmalarda, anaerobik ve aerobik arıtım alternatiflerinin, zeytinyağı üretimi atık sularında da kullanılabildiği görülmüştür. Anaerobik aktif çamur prosesiyle, UASB reaktörler kıyaslandığında, ikisinin de aynı sonuçları verdiği, sadece karasuyun ön arıtımı amacıyla kullanıldığı, sonrasında aerobik biyolojik arıtımın gerektiği görülmüştür [9].

2.6 Konuyla İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar

2.6.1 Membran Prosesleri ile Arıtım

El-Abbassi vd. [45], yapmış oldukları bu çalışmada zeytin karasularının arıtılmasında direk temas membranı kullanmışlardır. Bu çalışmada sıcaklığın etkisi ve sıcaklık değişiminin bu membran akısındaki etkisi de araştırılmıştır. Ayrıca bu çalışmada membranda arıtılmadan önce koagülasyon/flokülasyon ve MF işlemleri ön işlem olarak uygulanmış, bunun neticesinde her bir ön işlemin bu membran sistemindeki performansı gözlemlenmiştir. Sonuçlara göre ön işlem olarak MF işlemi en iyi sonucu vermiştir. Bu yeni membranda süzüntü sıcaklığı 20 °C'de sabitlenmiş, besleme sıcaklığı arttırıldığında ise akıda artış görülmüştür. Ancak bu membranda 30 saat çalışıldıktan ve akı değeri 1,44 L/m²-saat olduktan sonra membran kirlenmesi ve beslemenin arttırılmasıyla akıda düşüşler görülmüştür. Bu sonuçlara göre zeytin karasuyuna ön işlem olarak MF işlemi ardından da direk temas membranı kullanımının bu atıksuların arıtılması için etkili bir yöntem olduğu ortaya konmuştur.

Cicci vd. [46], yapmış oldukları bu pilot ölçekli çalışmada, zeytin karasuyuna ön işlem uyguladıktan sonra UF-NF ve RO işlemleri uygulanarak bu atıksuyu arıtmaya çalışmışlardır. Ön işlem olarak flokülasyon, santrifüj ve fotokataliz işlemleri uygulanmış, neticesinde KOİ giderimleri sırasıyla, %31,5, %13,5 ve %14,1 olarak bulunmuştur. Filtrasyon işlemleri UF için 4 bar, NF için ise 6 barda gerçekleşmiştir. Ham zeytin karasuyunun başlangıç KOİ değeri 32,4 g/L iken UF, NF, RO sonrası bu değer sırasıyla, 11,9 g/L, 4,4 g/L ve 0,5 g/L olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre zeytin karasuyuna bu işlemler yapıldığında önemli derecede KOİ gideriminin sağlandığı görülmüştür.

Ochando-Pulido vd. [47], yapmış oldukları çalışmada 2 fazlı üretim sonucu oluşan zeytin karasularının membran sistemleri ile arıtımını araştırmışlardır. Çalışmada önemli organik madde giderimi sağlanmış, ancak bu giderimler sağlanırken membran üzerinde kirlenmeler gözlemlenmiş ve bu kirlenmelerin işletme şartları ve uzun dönem etkileri araştırılmıştır. Ancak bu akıdaki azalmaların sebepleri açıkça ortaya konulamamıştır. Bu yüzden eş değer akının artması için bu membranların öncesinde bir takım ön işlemler uygulanmış (flokülasyon ve fotokataliz) ve bu işlemler eş değer akının membran çıkışında artmasına yol açmıştır. Bu artışların UF, NF ve RO membranlarında sırasıyla, %22,3, %17,6 ve %20,4 olduğu görülmüştür. Flokülasyon sonucunda KOİ giderimi %12,6 ve toplam askıda katı madde giderimi ise %75 olarak bulunmuştur. Fotokataliz yöntemi ise UV/TiO₂ ile yapılmış bunun sonucunda ise KOİ giderimi %23,4, toplam fenol giderimi %19,2 ve toplam askıda katı madde giderimi ise %28,1 olarak bulunmuştur. Membranda çalışmalarında her bir membranın akısı diğer membranda besleme suyu olarak kullanılarak eş değer akı değerleri karşılaştırılmıştır. Eş değer akılara bakıldığında ise işletme basıncı 8-9 bar arasında flokülasyon sonucunda UF 7,3 L/m²-saat, fotokataliz sonucunda ise 9,4 L/m²-saat olarak bulunmuştur. NF sonucu akılara bakıldığında ise işletme basıncı 7-8 bar arasında flokülasyon sonucunda eş değer akı değeri 10,3 L/m²-saat, fotokataliz sonucunda akı değeri 12,5 l/m²-saat olarak bulunmuştur. RO sonucunda akılara bakıldığında da flokülasyon sonucunda işletme basıncı 20 barda eş değer akı değeri 10,5 L/m²-saat, fotokataliz sonucundaki akı değeri 13,2 L/m²-saat olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre ön işlem olarak UV/TiO₂ uygulandığında eş değer akılarda UF, NF ve RO'daki sırasıyla %22,3 ve %17,6 ve %20,4'lük bir artış olduğu görülmüştür. KOİ giderim yüzdelere bakıldığında ise flokülasyon sonucunda işletme basıncı 8-9 bar arasında UF'deki %39,9, fotokataliz sonucundaki değer ise %48,5 olarak bulunmuştur. Bu değerler NF'de ise flokülasyon sonucunda işletme basıncı 7-8 bar arasında %69,4, fotokataliz sonucundaki değer ise %76,6 olarak bulunmuştur. Ayrıca RO'da ise flokülasyon sonucunda işletme basıncı 20 barda %82,3, fotokataliz sonucundaki değer ise %90,5 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar sonucunda ham atıksuyun KOİ değeri 16,5 g/L iken RO sonrasında bu değer flokülasyon ve UV/TiO₂ işlem atıksularında sırasıyla 452 mg/L ve 121 mg/L'ye indirgenerek deşarj kriterlerini sağladığı görülmüştür.

El-Abbassi vd. [48], yapmış oldukları çalışmada herhangi bir ön işlem uygulamadan ozmotik membran distilasyonu ve ozmotik distilasyon yoluyla zeytin karasularındaki

fenolik bileşik konsantrasyonunu azaltmaya çalışmışlardır. Farklı por büyüklüğüne sahip mikro gözenekli politetrafloroetilen membranlar kullanılmış, süzüntü tarafında ozmotik ortam oluşturmak için kalsiyum klorür kullanılmıştır. Sonuçlara göre akı değerinin 2,9-4,2 L/m²-s aralığında olduğu ve fenol konsantrasyonun büyük oranda azaldığı görülmüştür. Ham atıksuya 280 dakika ozmotik distilasyon uygulanmış ve bunun sonucunda fenol konsantrasyonunun 10 g/L'den 1,2 g/L'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Ozmotik membran distilasyonu işlemi yapıldığında ise membranın farklı sıcaklıklarda özellikle 30 °C'de, 30 saat işletildikten sonra bu değer 1,9 g/l olduğu görülmüştür. Kullanılan bütün membranlarda kirlenmeye bağlı olarak akıda azalma meydana gelmiş ancak bu değer %5'i aşmamıştır. Normalde bu tarz sulardaki akı değerinin azalması %33'lere kadar bulabildiği vurgulanmış ve bu sonuçlara göre ozmotik ve ozmotik membran distilasyonunun zeytin karasulardaki fenol konsantrasyonunu azaltmada ve fenolün geri kazanılmasında umut verici bir işlem olduğunu belirtilmiştir.

Ochando-Pulido vd. [49], yapmış oldukları laboratuvar ölçekli çalışmada, zeytin karasularının membran proseslerde arıtımını araştırmış ve bu arıtım sonucunda bu atıksuların tekrar kullanılması ya da hiç olmasa bile bu zeytin yıkama suyu olarak kullanılmasını amaçlamışlardır. Atıksu numuneleri 6 farklı endüstride oluşan zeytin yıkama suyu ve zeytinyağı yıkama sularından meydana gelmiştir. Atıksu numunelerinin KOİ değerleri ise 810-12.078 mg/L arasında değişiklik göstermektedir. Bu işlemleri yaparken membranda kirlenmenin artmasını ve akının azalmasını önlemek için yeni bir yöntem olarak ön arıtma işlemini fenton prosesi oksidasyonu ile flokülasyon-sedimentasyon ve zeytin taşı filtrasyonu yapılmıştır. Esas arıtma işlemleri ise nanofiltrasyon ve ters ozmos membranları ile gerçekleştirilmiştir. NF işlemleri sırasıyla 5, 7 ve 9 barda, RO işlemleri ise bu membranın bir tanesinde (AK) düşük basınç değerleri ile (3, 5 ve 8 bar) diğer RO membranında ise işletme basıncı yüksek tutularak gerçekleştirilmiştir (15, 25 ve 35 bar). Bu işlemler neticende NF membranında sıfıra yakın kirlenme oluşmuş, aynı şekilde RO membranında da çok az bir kirlenme meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca RO sonucunda çok düşük KOİ ve iletkenlik değerlerine ulaşılmıştır. Nihai arıtım sonucunda KOİ değeri 295-150 mg/L'ye indirgenebilmiştir.

Zirehpour vd. [50], yapmış oldukları laboratuvar ölçekli çalışmada, zeytin karasularının; ön işlem olarak mikrofiltrasyon ve nihai olarak UF-NF entegre sistemi kullanılarak

arıtımını araştırmışlardır. Bu arıtım sırasında KOİ, toplam fenol ve iletkenlik değerleri incelenmiştir. Ön işlem olarak MF 0,2 barda 28 °C gerçekleştirilmiştir. Membran kirlenmesi olduğunda da geri yıkama işlemi saf su ile 40 °C’de yapılmıştır. MF işlemi 0,2 barda gerçekleştirilmiş, bunun sonucunda KOİ, katı madde ve yağ-gres giderimi sırasıyla %67, %99 ve %94 olduğu görülmüştür. UF sonucunda KOİ ve toplam fenol giderimlerinin sırasıyla %44,3 ve %53,2 olduğu görülmüştür. NF uygulamasında ise yüksek miktarda kirlilik giderimi sağlanmıştır. NF 5 barda çalıştırılmış, neticesinde ise KOİ ve toplam fenol giderim yüzdeleri ise sırasıyla %90 ve %84 olduğu bulunmuştur. Bu çalışma sonucunda kombine bir şekilde yapılan UF-NF işleminin zeytin karasularının arıtımı için daha uygun yaklaşım olabileceği vurgulanmıştır.

Stoller vd. [51], yapmış oldukları çalışmada, çeşitli ön arıtma uygulamalarının NF membranındaki akılara etkileri incelenmiştir. Bu maksatla zeytin karasuyuna iki şekilde ön işlem uygulanmıştır. Birinci atıksuya, flokülasyon ve ultrafiltrasyon uygulanmış ve bu numune OMWWPP1 olarak adlandırılmıştır. Diğer atıksuya ise flokülasyon, fotokataliz ve UF uygulamış ve bu numune de OMWWPP2 olarak adlandırılmıştır. Bu ön işlemler sonrası spiral sarımlı NF işlemi uygulanmıştır. Çalışma sonunda eş değer akı değeri 6 barda OMWWPP1 için 0,15 L/hm² ve OMWWPP2 için ise 0,11 L/hm² olarak bulunmuştur.

Stoller vd. [52], yapmış oldukları çalışmada zeytin karasuyuna iki ön işlem uygulanarak UF ve NF sonrasındaki eş değer akılarına bakılmıştır. Ön işlemlerin birincisi demir yardımıyla flokülasyon, diğeri ise fotokatalizdir. Ham atıksuyun KOİ değeri 55,3 g/L iken, flokülasyon sonrası 51,7 g/L, fotokataliz+flokülasyon sonrasında bu değer 28,1 g/L’ye indirgenmiştir. Daha sonra bu ön işlemde geçen atıksulara UF ve NF işlemi uygulanmıştır. Bu sonuçlar neticesinde flokülasyon sonrası 2 ile 8 bar arasında çalıştırılan UF sonrası KOİ değeri 14 g/L, fotokataliz+flokülasyon UF değeri ise 12,6 g/L olmuştur. Bu değerler flokülasyon ve 4 ile 10 bar arasında çalıştırılan NF sonrası KOİ değeri 1,7 g/L, fotokataliz+flokülasyon sonrası ve NF değeri ise 1,4 g/L olmuştur.

Scoma vd. [53], yapmış oldukları çalışmada, üç fazlı üretim sonucu oluşan zeytin karasularındaki polifenollerin geri kazanılması için katı faz ekstraksiyonu prosedürünü denemişlerdir. Bu işlem sırasında polifenollerin adsorpsiyon ve desorpsiyon oranları sırasıyla %81 ve %53 seviyesinde gerçekleşmiştir. Etanol geri kazanımı ise döner

buharlaştırma ile her litre için 695 ml olarak gerçekleşmiştir. Bu işlemler sonucunda zeytin karasularından polifenollerin geri kazanım işleminin yapılabileceği görülmüştür.

Cassano vd. [54], tarafından yapılan çalışmada; üç fazlı üretim sonucu oluşan zeytin karasularındaki polifenollerin, farklı dört UF membranı kullanılarak geri kazanılmasını araştırılmıştır. UF membranından geçirilmeden önce kaba partiküllerden arındırmak için karasu pamuklu kumaş fitreden geçirilmiş, daha sonrada askıda katıları tutmak için ise MF işlemi uygulanmıştır. MF sonrası atıksudaki askıda katılar tamamen giderilmiş, TOK içeriği 9968 mg/L'den 6106 mg/L'ye indirgenmiştir. UF işleminde akı, kirlenme indeksi, fenolik bileşiklerin tutma oranı, toplam antitoksidant aktivitesi ve toplam organik karbon içeriği araştırılmıştır. Bu UF membranlarının 2 tanesinin işletme basıncı 2 bar, diğerleri ise 5 barda gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar karşılaştırıldığında en iyi sonucu UF PES 004H membranının verdiği görülmüştür.

Coşkun vd. [55], yapmış oldukları çalışmada zeytin karasularının ön işlem sonrası NF ve ters ozmos işlemi uygulanarak KOİ giderimleri karşılaştırılmıştır. Bu işlemleri yaparken 3 tane farklı NF membranı ve 2 tane RO membranı ile çalışılmıştır. Ön işlem olarak önce santrifüj, daha sonrada UF işlemi yapılmıştır. UF işlemi 2 bar'da, NF 4, 6, 8 ve 10 bar'da ve RO işlemleri ise 10, 15, 20 ve 25 barda gerçekleştirilmiştir. Santrifüj sonrası KOİ konsantrasyonunun 40,3 g/L'den 27,9 g/L'ye, UF sonrası ise 17,7 g/L'ye düştüğü görülmüştür. NF sırasında işletme basıncı 10 bar iken bu membranlardaki maksimum KOİ giderimi sırasıyla %60,1, %59,4 ve %79,2 olmuştur. Buna karşın RO'daki KOİ giderimleri ise %96,3 ve %96,2 olmuştur. Aynı zamanda RO membranında 25 bar'daki iletkenlik giderimi ise sırasıyla %93,2 ve %94,8 olmuştur. Bu sonuçlara göre bu değerler diğer artıma yöntemleri ile kıyaslandığında daha fazla verimliliğe sahip olduğu görülmüş ve ön işlem olarak santrifüj işlemi bu atıksuların arıtımı için umut vaat etmiştir. Ayrıca başlangıç KOİ değeri 40 g/L'den 1 g/L'ye indirgenerek %97,5 KOİ giderim verimi sağlamıştır.

Ochando-Pulido vd. [56], tarafından yapılan çalışmada, iki fazlı zeytinyağı üretim tesisinde oluşan zeytin karasularının RO membran proseslerinde arıtımı sırasında oluşan kirlenmeyi azaltmak için yıkama işlemi yapılarak akının azalmasını önlemek ve bu atıksuların arıtımı sonunda sulama suyu olarak kullanılabilmesi için içerisinde barındırdığı yüksek kirlilikleri gidermek amaçlanmıştır. Membran işleminde membran üzerinde kirlenmeyi minimuma indirmek için atıksuya ön arıtım uygulanmış, bunun

sonucunda da RO işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan ön arıtım işlemleri sırasıyla fenton, koagülasyon/flokülasyon ve zeytin taşı ile filtrasyon işlemleridir. Membran arıtımı sırasında organik maddelerin yüksek olmasından ötürü membran yüzeyinde kirlenmeler olduğundan KOİ giderim veriminde düşüş gözlemlenmiştir. Membrandan alınan süzüntü belirli oranlarda tekrar hazneye besleme yapılarak KOİ verimi artırılması amaçlanmış ve istenilen giderim verimlerinin elde edildiği görülmüştür. Bu işlem sonunda %20 oranında süzüntü ile karıştırıldığında çalışmaya başlanılan ilk saat akıda önemli bir düşüş olmamış ve uzun dönem akı değeri stabil hale gelmiştir. Bu şartlar altında %100 toplam askıda katı maddelerin giderimi, toplam fenol ve demir giderimi olmuş KOİ ve iletkenlik giderimleri ise sırasıyla %99.3 ve %98.2 olmuştur. Ayrıca bu işlemler 15 °C'nin üzerinde gerçekleştiği için bu sıcaklık zeytinyağı üretim sıcaklığına yakın olduğundan iyi bir süzüntü vermiş ve kirlenme oranında azalma sağlamıştır.

2.6.2 Biyolojik Arıtım

Bertin vd. [57], yapmış oldukları çalışmada, polihidroksi alkanoatların üretiminde kullanılan uçucu asitleri üretmek için dört benzer şekilde yapılandırılmış anaerobik dolgulu yatak biyofilm reaktörleri ile zeytin karasularının sürekli asidojenik bozulma yapılmasını araştırmışlardır. Gözenekli seramik küpler veya granül aktifleştirilmiş karbonu, biyofilm destekler gibi kullanılmıştır. En yüksek asidifikasyon verimi sıcaklık 25 °C, KOİ girişi 17 g/L ve organik yükleme oranı 13 g/L-gün iken seramik temelli teknolojiye gerçekleşmiştir. Bu durumda KOİ'nin %66'sı uçucu yağ asitlerine dönüşmüş, hatta bu oran %82'ye kadar çıkmıştır. Uçucu yağ asitlerindeki asetik, propiyonik ve butirik asidin oranı sırasıyla %55,7, 21,5 ve %14,4 olduğu görülmüştür. Özellikle asetat ve propiyoniklerin konsantrasyonları organik yüklemekten oldukça etkilenmişlerdir. Doğal materyallerin yapısı prosesin performansını etkilemiştir. Bu sonuçlara göre bu proses sayesinde uçucu yağ asidi üretiminin yapılabilceği görülmüştür.

Gonçalvez vd. [58], zeytin karasularının anaerobik arıtımını ve biyogaz üretimi sırasında bu proseslerinin hızlı ve düzenli bir şekilde gerçekleşmesi için araştırmalar yapmışlardır. Bu araştırmalarda, iki adet aktif çamur kullanmış ve bu çamurların toksisitesi ve biyolojik olarak bozunulabilirliği test edilmiştir. Biyolojik bozunmayı hızlandırmak için bu çamurlardan birine oleat konulmuş, diğerine ise konulmamıştır.

Sonuçlara göre biyokütlenin alışması için oleat konulan çamurdaki toksisitenin konulmamış çamura göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak biyokütle uyumunun olmadığı çamurda bütün testler inhibe olmuş ve gerçekleşmemiştir. Diğer taraftan biyokütle uyumunun olduğu çamurda ise inhibisyon olmadığı görülmüştür. Aynı şekilde oleat konulan çamurda anaerobik bozulma oranının çok daha hızlı olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan yola çıkarak biyolojik parçalanmanın daha iyi gerçekleşmesi ve biyoenerji üretmek için çamurun içindeki biyokütle uyumunu sağlamak maksadıyla konulan oleatın bu tip proseslerde özellikle zeytin karasularında uygulanabileceği saptanmıştır.

Sampaio vd. [59], yapmış oldukları çalışmada, üç fazlı üretim sonucu oluşan zeytin karasularının anaerobik bir hibrit reaktörde bozulmasını araştırmışlardır. Bu işlemlerde zeytin karasuyunun KOİ konsantrasyonunun 55 kg/m^3 ve pH değerinin ise 5 olduğu belirlenmiştir. Sonuçlara göre organik yükleme oranı $8 \text{ kg KOİ /m}^3\text{-gün}$ olduğunda yaklaşık $3,8 \text{ m}^3 \text{ biyogaz/m}^3\text{-gün}$ biyogaz üretimi olduğu, KOİ gideriminin yaklaşık %82 ve çıkış atıksuyunun pH'ının 8,1 gibi bir değere ulaştığı görülmüştür. Ayrıca haftalık organik yüklemeler ani değişiklik yapılarak domuz atığı ilavesi yapılmıştır. Bu değerler 2,7-4,1, 8,4-10,4 $\text{kg KOİ /m}^3\text{-gün}$ olduğunda biyogaz üretimi 3-3,4 $\text{m}^3 \text{ biyogaz/m}^3\text{-gün}$ olduğu görülmüştür. Bu işlem 35° çalışılmış ve organik şok yüklemelerden etkilenmediği görülmüştür. Bu yöntem yoluyla enerji üretilerek ek masraflar karşılanmış aynı zamanda yüksek toksitenin azalmasının sağlandığı görülmüştür.

Scoma vd. [60], yapmış oldukları çalışmada, zeytin karasularının anaerobik dolgu biyofilm yataklı reaktörde arıtımında hidrolik bekletme süresinin etkisini araştırmışlardır. Araştırmalar sırasında reaktör mezofilik şartlar altında işletilmiş ve hidrolik bekletme süreleri 7, 5, 3 veya 1 gün olarak seçilerek organik yükleme oranları sırasıyla 7,8, 12,9 ve 38,8 g/L-gün olarak belirlenmiştir. Bu işlemler sırasında biyogaz içerisindeki hidrojenin hidrolik bekletme süresi kısa olduğunda daha fazla gerçekleştiği görülmüştür. Bunun tersine ise uçucu yağ asitlerinin birikimi organik bekletme süresi az olduğunda daha az gerçekleştiği ve bu zamanın 7 ve 5 gün olduğu zamanlarda ise daha fazla yani 18,4 ve 19,7 g/L KOİ olduğu görülmüştür. En yüksek verimin ise (%36) hidrolik bekletme süresi 5 gün iken gerçekleştiği saptanmıştır. Aynı zamanda hidrolik bekletme süresi uçucu yağ asitlerinin karışımını da etkilemiştir. Bu uçucu yağ asitlerinin

en belirgin olanlarından asetik, propiyonik ve bütirik asitlerin karışımındaki varlığı hidrolik bekletme süresi kısa olduğunda daha fazla olduğu saptanmıştır.

2.6.3 Kimyasal Arıtım

Gonçalves vd. [61], zeytin karasularını kombine şekilde dizaynı yapılan anaerobik ve elektrokimyasal oksidasyon sisteminde arıtılmasını çalışmışlardır. Elektrokimyasal oksidasyon işlemi anaerobik işlemden sonra boyutsal olarak kararlı anot üzerinde uygulanmış, RuO_2 anodu KOİ giderimi için IrO_2 anodundan daha fazla verim sağlamıştır. IrO_2 anodu daha çok renk gideriminde ve fenol giderimi için daha fazla tercih edilmektedir. Bu sonuçlara göre IrO_2 ve RuO_2 ile elektrokimyasal işlem sonucunda KOİ giderimleri sırasıyla %14 ve %99, renk giderimi ise %85 ve %100 olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçlara göre anaerobik işlem sonrasında elektrokimyasal oksidasyon işlem uygulanması zeytin karasuyu arıtımı için etkili yöntem olduğunu göstermiş, bu işlem sonrasında bu atıkların depolanabileceği öngörülmüştür.

Chatzisyneon vd. [62], yapmış oldukları laboratuvar ölçekli çalışmada zeytin karasuyunun ileri oksidasyon yöntemiyle arıtılmasını incelemişlerdir. Bu çalışma içinde yer alan ileri oksidasyon yöntemleri olarak, UV/TiO_2 , nemli hava ile oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyon arıtma yöntemleri tercih edilmiştir. Atıksu bu işlemlerden önce filtrasyon yapılmış, bunun sonucunda ise KOİ 47 g/L'den 40 g/L indirgenmiş, iletkenlik ise 17 mS/cm'den 18 mS/cm'ye yükselmiştir. Daha sonra her bir artıma yönteminde bir litre alınarak, bir litredeki KOİ giderimleri karşılaştırılmış, neticesinde ise $\text{UV/TiO}_2 > \text{WAO} > \text{EO}$ sonuçları bulunmuştur. Bu bilgilerden yola çıkarak UV/TiO_2 KOİ gideriminde daha etkili olduğu, ancak daha fazla enerji gereksinimine ihtiyaç duyduğu görülmüştür. Elektrokimyasal oksidasyon (EO) ve nemli hava oksidasyonu (WAO), KOİ ve renk giderimi için birbirleriyle rekabet edebilmekte, diğer bir taraftan EO yöntemi atmosfere daha az CO_2 salınımı gerçekleştirdiğinden çevre açısından daha iyi bir yöntem olarak bilinmektedir. Diğer artıma yöntemlerini çevreye etkisini sıralanırsa $\text{UV/TiO}_2 > \text{WAO} > \text{EO}$ olarak sıralamak mümkündür.

Belaïd vd. [63], yapmış oldukları çalışma ile; üç fazlı üretim sonucunda oluşan zeytin karasuyunun elektrokimyasal yolla titanyum elektrotu kullanarak fenolik bileşiklerin ve bazı toksisiteye sahip maddelerin giderimini amaçlamışlardır. Elektrokimyasal oksidasyon sonucunda renk giderimi %87 olarak gerçekleşmiş, bütün aromatik

bileşiklerin anodik oksidasyon sayesinde giderimi gerçekleşmiştir. Bununla birlikte KOİ giderimi ise %55 olarak gerçekleşmiş, aynı zamanda toplam organik karbon giderimi de bu değere yakın bir değer olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre elektrokimyasal oksidasyon işleminin zeytin karasularındaki toplam fenol giderimi için etkili bir yöntem olduğu vurgulanmıştır.

Kiril Mert vd. [64], tarafından yapılan çalışmada zeytin karasularına ön işlem uygulanmış ve bu ön işlem neticesinde ön işlemler arasındaki ilişkiler ortaya konulmuştur. Yapılan ön işlemler; fizikokimyasal, fenton ve fenton benzeri işlemlerdir.. Zeytin karasularından oluşan aktif çamura koagülasyon ve asit parçalama gibi ön işlemler uygulanmış ve bu çamur içindeki biyolojik bozunma ve inhibisyon özelliğinin önemli derecede etkilendiği KOİ'nin yaklaşık %70'den ve toplam fenolün ise %72'den fazlasının giderildiği belirlenmiştir. Fenton ve fenton benzeri ön işlem sonucunda ise KOİ'nin %80'den ve toplam fenolün ise %85'den fazlasının giderildiği görülmüştür.

Zorpas ve Costa [65], yapmış oldukları çalışmada Kıbrıs'taki küçük bir zeytin işletme tesisinde oluşan zeytin atıksularını yüksek organik madde ve toksiteyi gidermek için fenton prosesinin kullanımını ve daha sonra zeytinyağı sonrasında arta kalan katıları kompostlaştırarak toprak şartlandırıcı olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Bunun sonucunda fenton prosesinde KOİ'nin %70'i giderilmiştir. Son olarak ise bu atıksular ile işlem sonrası kalan katı fazdaki maddeler kompostlanmış, neticesinde de iyi bir toprak şartlandırıcı bir kompost ürününün başarılı bir şekilde elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Nieto vd. [66], tarafından yapılan çalışmada, iki fazlı üretim sonucu oluşan zeytin karasularının kimyasal reaksiyonlar yardımıyla organik maddelerin giderilmesi araştırılmıştır. Bu işlemlerin hidrojen peroksidin varlığında fenton benzeri reaksiyonlarda FeCl_3 kullanılarak verimli bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. İşlemler doldur boşalt bir reaktörde sıcaklık kontrolü ile gerçekleştirilmiştir. $\text{pH}=3$ ve hidrojen peroksit=100 g/L, $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2=0,04$ ve reaktör sıcaklığı 281-285 K° iken KOİ'nin %92,6'si ve toplam fenolün ise %99,8'i giderilmiştir. Kinetik parametreleri ortam sıcaklığında ve $\text{pH}=3$ iken hesaplanmıştır. Sıcaklık aralığı 278-313 K° arasında değişkenlik gösterirken en iyi performans sıcaklık 303 K° iken gerçekleştiği görülmüştür.

Papaphilippou vd. [67], yapmış oldukları çalışmada üç fazlı üretimden oluşan zeytin karasuları için koagülasyon/flokülasyon, fenol ekstraksiyonu ve fenton prosesleri sistemlerinin performanslarını karşılaştırmışlardır. Koagülant olarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılmış, flokülant olarak anyonik polielektrolit olan FLOCAN23 kullanılmıştır. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'den 6,67 g/L ve FLOCAN23'dan ise 0,287 g/L kullanılmış ve bunun neticesinde askıda katıların %97'si, KOİ'nin %72'si ve toplam fenolün ise %40'ı gibi giderim verimleri sağlanmıştır. Daha sonra fenol geri kazanımı için solvent ekstraksiyonu uygulanmıştır. Son olarak ise foto-fenton işlemi yapılmış ve bu işlem 240 dakika devam ettirilmiştir. Bu işlem yapılırken pH=3, 0,2 g/L Fe^{+2} ve 5 g/L H_2O_2 değerleri kullanılmıştır. Bu işlem sonunda KOİ gideriminin %73 ve toplam fenol gideriminin ise %87 olduğu görülmüştür.

Hodaifa vd. [68], yapmış oldukları çalışmada iki fazlı zeytinyağı üretim prosesi sonucu oluşan zeytin karasularının pilot ölçekli tam karışimli bir reaktörde fenton benzeri yöntem yardımıyla tekrar kullanılmasını araştırmışlardır. Bu işlemler yapılırken işletme şartlarından olan pH, Fe(3) ve H_2O_2 dozajı ve $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oranının fenton benzeri prosesi üzerindeki verimlilikleri araştırılmıştır. Bu işlemler yaklaşık 3 saat sürmüştür. Organik maddelerin oksidasyonu sırasında pH'ın etkisi önemli derece olduğu ve bu çalışmada optimum pH'ın 3 olduğu tespit edilmiştir. Bu işlemler yapılırken $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı 0,026-0,058 w/w arasında değişkenlik göstermiş ve Fe(3) konsantrasyonu ise 0,35-0,40 arasında g/L olmuştur. Bu işlemler sonunda giriş KOİ değeri 4017 mg O_2/L 'den 129 mg O_2/L 'ye inmiştir. Aynı şekilde toplam fenolün başlangıç konsantrasyonu 466,2 mg/L'den 0,5 mg/L'ye inmiştir. Son olarak arıtılan suların sulama suyu olarak kullanılabilir veya şehir şebekesine direk olarak verilebilir kalitede olduğu belirtilmiştir.

Çizelge 2.18 Literatürde yapılan çalışma sonuçlarının özeti

Arıtma Yöntemi	KOI, mg/L	KOI Giderim Verimi(%)	Kaynak
Mikrofiltrasyon	156000	38	[45]
Kimyasal Koagülasyon	156000	44	[45]
Flokülasyon	32400	31,5	[46]
Fotokataliz	19200	14,1	[46]
Flokülasyon	16500	12,6	[47]
UV/TiO ₂	16500	23,4	[47]
Ultrafiltrasyon	14500	39,9	[47]
Nanofiltrasyon	8700	69,4	[47]
Ters Ozmos	2610	82,8	[47]
Flökülasyon/Sedimentasyon	-	94,1	[49]
Nanofiltrasyon	-	58,9	[49]
Fenton Oksidasyonu	-	90,5	[49]
Ters Ozmos	-	98,9	[49]
Mikrofiltrasyon	57100	67	[50]
Ultrafiltrasyon	18843	44,3	[50]
Nanofiltrasyon	10364	90	[50]
Flökülasyon	55300	6,5	[52]
Fotokataliz+Flökülasyon	55300	49	[52]
Ultrafiltrasyon	28100	61,6	[52]
Nanofiltrasyon	28100	86,4	[52]
Ters Ozmos	-	85,3	[52]
Ultrafiltrasyon	27900	35	[55]
Nanofiltrasyon	17700	79,2	[55]
Ters Ozmos	17700	96,3	[55]
Anaerobik Arıtma	17000	66	[57]
Anaerobik Arıtma	54000	81	[59]
Elektrokimyasal Oksidasyon	1500	80,3	[61]
Filtrasyon	47000	15	[62]
UV/TiO ₂	5100	18	[62]
Elektrokimyasal Oksidasyon	10000	28	[62]
Anaerobik Arıtma	-	55	[63]
Fenton	115000	80	[64]
Asit Parçalama	115000	67	[64]
Fenton Oksidasyonu	57400	70	[65]
Koagülasyon/Flökülasyon	43300	72	[67]
Fenton Oksidasyonu	4017	97	[68]

MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

3.1 Membran Sistemlerin Tarihsel Gelişimi

Son dönemlerde atıksu arıtımında oldukça tercih edilen membran sistemler, ilk olarak Fransız bilim adamı Nollet tarafından ozmotik basıncın fark edilmesiyle ortaya çıkmıştır [69]. Nollet yapmış olduğu çalışmada bir şarap fıçısına hayvan derisi yerleştirmiş, daha sonra fıçıyı suya batırdığında ise suyun fıçı içine girdiğini, ancak şarabın suya geçmediğini gözlemleyerek ozmotik basıncı keşfetme olanağına sahip olmuştur [70].

1855 yılına gelindiğinde ilk sentetik membranlar yapılmış, 1861 yılında da Graham sentetik membranlarda ilk elektrodializ deneylerini yapmıştır. Bundan sonraki süreçte Traube ve Pfeffer 30 yıl boyunca ozmotik basınç üzerine çalışmış ve yapay membranları hazır hale getirmiştir. İlk olarak UF terimi Bechold tarafından kullanılmıştır. İlk olarak ticari gelişimi Almanya’da bulunan Sartorius firması tarafından gerçekleştirilmiştir. 1920’li yıllarda ise RO çalışmalarına başlanmıştır. II. Dünya Savaşı sonrasında iyon seçici membranlar kullanılmaya başlanmıştır. RO membranları olarak 1960’lı yıllarda tübüler membranların hemen akabinde ise sargılı spiral membran modüllerin gelişimi başlamıştır. Bu süreç devam ederken bir yandan bilim adamları farklı membran türlerini dizayn etmeye başlamışlardır. 1970’li yıllara gelince ise hollow fiber ve ince film kompozit membran modüllerin keşfi gerçekleşmiştir. Bundan yaklaşık on yıl sonrası ise organik ve inorganik membran kullanımı başlanmış, ayrıca NF membranların üretimi gerçekleşmiştir. 1980’den itibaren dünya genelinde MF, UF, NF ve RO membranları çoğu tesislerde kullanılmaya başlamıştır [71].

Çizelge 3.1 Membran proseslerin ticari gelişim süreci [72]

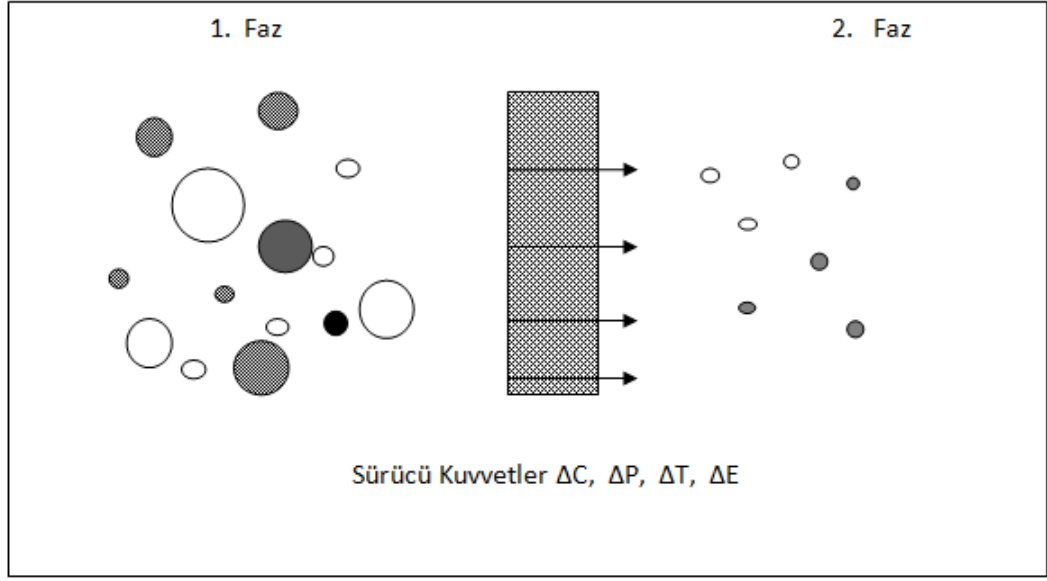
Membran Proses	Ülke	Yıl	Uygulama
Mikrofiltrasyon	Almanya	1920	Laboratuvar
Ultrafiltrasyon	Almanya	1930	Laboratuvar
Hemodiyaliz	Hollanda	1950	Yapay böbrek
Elektrodiyaliz	ABD	1955	Tuzsuzlaştırma
Ters ozmoz	ABD	1965	Su desalinasyonu
Ultrafiltrasyon	ABD	1971	Makro molekül konsantrasyonu
Gaz ayırma	ABD	1979	Hidrojen geri kazanımı
Pervaporasyon	Almanya Hollanda	1982	Organik solventlerin dehidrasyonu
Nanofiltrasyon	ABD	1986	Su yumuşatma
Elektrodiyonizasyon	ABD	1987	Demineralizasyon

Membran proseslerin gelişimi açısından dönem olarak bakıldığında ise 1950’li yıllar ilk olarak ortaya çıktığı, 1960’lı yıllarda ise daha çok araştırma odaklı olduğu ve 1980 ile 1990’lı yıllarda ise membran proseslerin hızlı bir şekilde gelişimi ve endüstrilerin çoğunda kullanıma başladığı dönemdir [72].

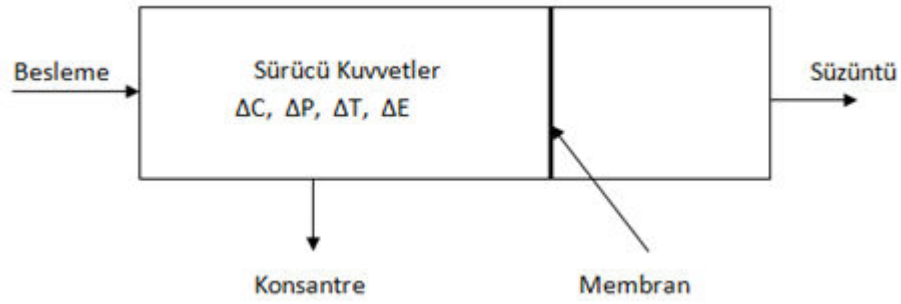
3.2 Membran Proses

Membran prosesi, iki faz arasında seçici geçirgenlik özelliği gösteren bir yüzeydir. Membran; yüzeyi sayesinde gaz ayrımı, sıvı-sıvı ayrımı ve katı-sıvı ayrımı yapabilen inorganik, organik ve metal polimer malzemesinden yapılan bir maddedir. Membranda bulunan seçici geçirgen ara yüz sayesinde iki faz arasında bir engel oluşturarak partiküllerin, kolloidlerin, askıda katı maddelerin ve büyük moleküllerin sürücü kuvvet sayesinde ayrılmasını sağlamaktadır. Bu ayrılma işlemi membranların gözenek çaplarına bağlı olarak değişmekte, bu sürücü kuvvet sayesinde besleme akımı iki faza ayrılmaktadır.

Membrandan geçen akım iki faza ayrılır. Bu iki fazdan, membrandan geçen kısma permeat ya da süzüntü, diğer faza ise, yani membrandan geçmeyen kısma da konsantre fazı denilmektedir. Membranlara uygulanan sürücü kuvvet, basınç değişimi, sıcaklık değişimi ve elektriksel potansiyel farklılığı denilmektedir [73].



Şekil 3.1 Membran ayırma prosesi [73].



Şekil 3.2 Membran proseslerde giriş ve çıkış akımları [73].

İlk zamanlardan beri yapılan çalışmalar sonucunda 1960 ve 1970’li yıllarda membranlar üzerine yapılan araştırmalar sonuç vermiş, bu dönemde membranların değişik şekillerde yapılmasıyla birlikte membran maliyetleri de düşmüş, bununla birlikte bu membranlar ucuz temin edilebildiği için çoğu endüstriler tarafından kullanılmaya başlanılmış;. gıda, petrokimya, maden, kimya gibi birçok endüstrilerde yaygın bir şekilde kullanımı gerçekleşmiştir [74].

Membranlar genel olarak kullanım amaçlarını ortaya koyacak olursak;

- Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partiküllerin filtrasyonu,
- Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı,
- İyonik türlerin ayırımı,
- Sulardan ve diğer sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı,
- Konsantre çözelti elde etmek,

gibi amaçlar için kullanılırlar [75].

Membran proseslerin diğer arıtma sistemleriyle karşılaştırıldığında hem avantajı hem de dezavantajları olduğu görülmektedir [71]. Avantajları,, her geçen gün maliyetlerinin düşmesi, taşınabilmesi, sürekli işletilebilmesi, yüksek konsantre atıksularda uygulanabilmesi, daha az alana ihtiyaç duyması, stabil olması, sıcaklıktan önemli derecede etkilenmemesi, bir inşaat gerektirmemesi olarak sıralanabilir. Bununla birlikte ömürlerinin kısa olması, membran kirlenmeleri olması tekrar kullanılmamaları bu proseslerin dezavantajları arasında yer almaktadır [76], [77].

3.2.1 Membran Performansı

Membran proseslerde bu sistemin performansı akı, seçicilik ve alıkoyma gibi parametreler ile ifade edilmektedir. Bu proseslerde sistemin ideal olabilmesi için yüksek seçicilik veya alıkoyma ile yüksek akı istenmektedir. Bu durumların sağlandığı durumlarda membranın ideal olduğu söylenebilmektedir [73]

3.2.1.1 Akı

Membran proseslerde akı; birim zamanda birim membran alanından geçen debi miktarı olarak ifade edilir. Akı, $m^3/m^2.gün$ veya $l/m^2.saat$ gibi birimlerle ifade edilmektedir. Bu sistemlerde geçen akı miktarı, uygulanan basınçla doğru orantılı şekilde değişmektedir. Darcy kanununa göre;

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (3.1)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Burada;

J: Akı,

ΔP : Membrandaki basınç farkı,

μ : Akışkanın viskozitesi,

R_m : Membranın hidrolik direncini göstermektedir [72].

3.2.1.2 Giderim Verimi

Membran sistemlerde iki tür verim söz konusudur. Bunlardan ilki gözlenen verim diğeri ise gerçek verimdir. Gözlenen verim (3.2) denilen süzüntü ile beslenen akım

konsantrasyonu arasındaki farkı ifade etmektedir. Gerçek verim (3.3) ise süzüntü konsantrasyonu ile membran yüzeyindeki konsantrasyondan yola çıkarak elde edilen verim türüdür.

$$R_o(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (3.2)$$

$$R_g(\%) = \frac{C_m - C_p}{C_m} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (3.3)$$

Burada,

C_p : Süzüntü akımı konsantrasyonu,

C_f : Besleme akımı konsantrasyonu,

C_m : Membran yüzeyindeki konsantrasyonu,

ifade etmektedir [72].

3.3 Membran Yapısı

Membran sistemler çoğunlukla, morfolojilerine, geometrisine, kimyasal yapılarına ve ayırma yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar.

3.3.1 Membranların Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılması

Membranların ayırma mekanizmalarına göre sınıflandırılması, gözenekli, gözeneksiz ve sıvı membranlar olmak üzere üç kısma ayrılır. Gözenekli membranlarda bu ayırma işlemi eleme şeklinde, gözeneksiz olanlarda ise çözünme-difüzyon şeklinde gerçekleşmektedirler. Ayrıca sıvı membranlarda bu ayırma işlemi elektrokimyasal etkilerin varlığı göze çarpmaktadır.

3.3.2 Membranların Morfolojilerine Göre Sınıflandırılması

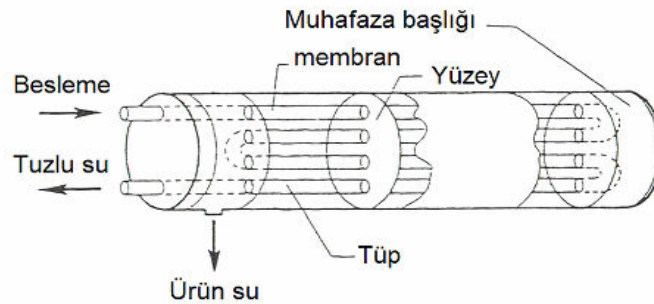
Membranlar proseslerde kullanılan membranların morfolojilerine göre sınıflandırılmasında simetrik, asimetrik ve kompozit membranlar olmak üzere üçe ayrılmaktadırlar. Simetrik membranlar, boşluklu ve boşluksuz olabilmekte, kalınlıkları ise 10-200 µm arasında değişmektedir. Bu membranlar tek malzemeden yapılarak homojen olarak üretilmektedir. Asimetrik membranlar ise alt ve üst kısmı aynı tür

malzemeden yapılır. Bu membranların kalınlıkları ise 10-200 µm arasında değişkenlik göstermekle birlikte homojen veya heterojen yapıda olabilmektedir. Morfolojilerine göre sınıflandırmada yer alan diğer membranlardan olan kompozit membranlar, asimetrik membranların üst kısmına ince bir tabaka yerleştirilerek elde edilen membranlardır. Bu membranlar ince selüloz asetat veya kararlılığı sağlayan başka aktif geçirgen tabakadan yapılmaktadırlar [77-80].

3.3.3 Membranların Geometrilerine Göre Sınıflandırılması

Bu membran çeşitleri silindirik ve tabaka membranlar olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Silindirik olanları tübular ve boşluklu, tabaka membranlar ise spiral sarım ve plaka-çerçeve membranlar olarak şekillenmişlerdir.

1965 yılından sonra tüp membranlar kullanılmaya başlanmış olup, bu membranların çapları 0,7-2,5 cm olup, boyları ise 0,24-0,6 m arasında değişmektedir. Bu membranlar çoğunlukla paslanmaz çelik veya PVC modüller arasına yerleştirilip, akışına uygulanan basınç sayesinde süzüntü tüp dışına çıkmakta, konsantre kısım ise ortadaki kısımdan toplanmaktadır. Bu membranların maliyeti yüksek olup, büyük alana ihtiyaç duyarlar. Bu yüzden atıksu arıtımında kullanılmaları çok tercih edilmemektedir. Ancak bu membranların, askıda katı maddesi fazla olan ve akışkanlığı yüksek olan atıksularda kullanılması durumunda uzun süre tıkanmadan kullanımları söz konusudur. Bu membranların tıkanması durumunda temizlenme işlemi mekanik yolla veya türbülanslı akım yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Bu yüzden bu membranların temizlenmeleri kolay bir şekilde gerçekleşmektedir [77].

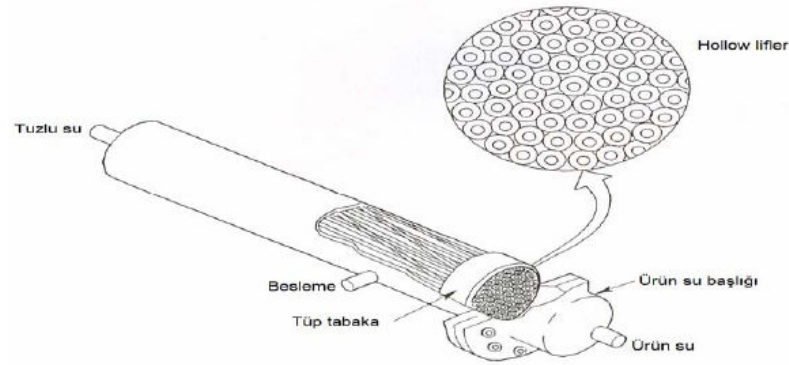


Şekil 3.3 Tüp şeklindeki membran modülü[56]

Diğer geometrik membranlardan olan hollow fiber membranların kullanımı 1969 yıllarına kadar dayanmaktadır. Bu membran sisteminde dağıtım yapan boru çok fazla

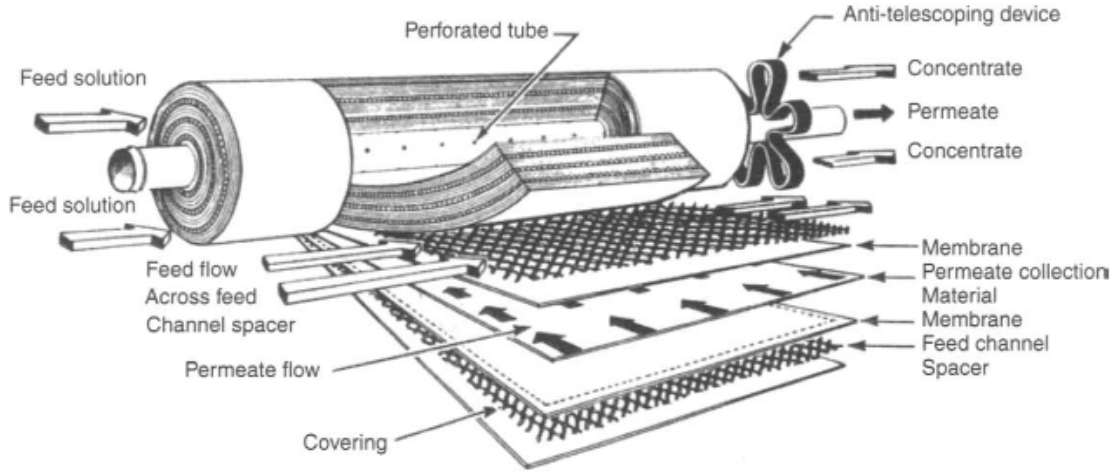
elyaf yığınınından meydana gelmektedir. Bu membranlar da tüp membranlar gibi paslanmaz çelik, PVC veya fiberglas malzemeden yapılmış bir kap içine yerleştirilirler [73].

Bu membran türünde lifler dışarıdan basınç uygulanarak besleme atıksu içindeki permeat kısmı bu liflerin içinden geçerek oluşur. Bu permeat bir tüp tabaka boyunca sistemde aşağı doğru akmaktadır. Bu membran sistemindeki liflerin dışındaki kısmı içindeki liflere göre daha az basınçla kullanılabilir [81].

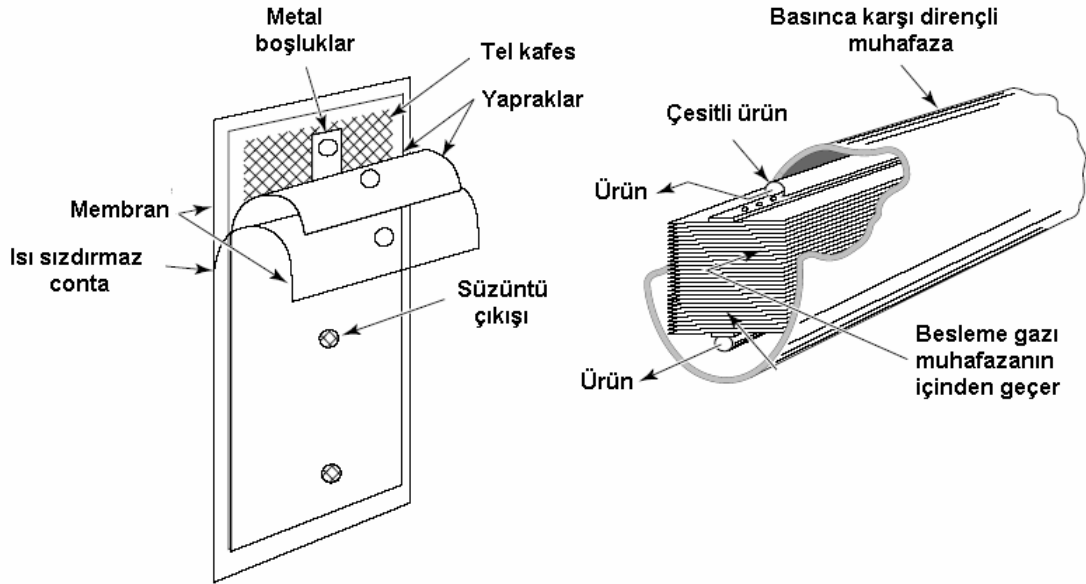


Şekil 3.4 Hollow fiber membran modülü [81]

Bir diğer membran çeşidi olan spiral membranlar ise plaka-çerçeve membranların bir dizi geliştirilmesiyle ortaya çıkan membran türüdür. Bu sistemlerde plaka-çerçeve membranlarda görülen bir takım istenmeyen durumlar spiral sargılı membran tertibi sayesinde yok edilmiştir. Bu durum bu membranların tüp membranlar arasında kullanılmasını arttırmış ve tüp membrana göre daha yaygın hale gelmiştir. Bu membranların yapısı ise, iki membran arasında gözenekli bir yapı olup, bu malzemenin her biri tüp üzerine sarılarak elde edilen su bu tüp yardımıyla toplanmaktadır. Bu membranların çapları 5, 10 ve 20 cm'lik çaplarda olup, 15-150 cm uzunluğunda üretilirler [81].



Şekil 3.5 Spiral sarımlı membran modülü [79]



Şekil 3.6 Doğal gazlardan helyumun ayrılması için Stern vd. tarafından yapılan ilk plaka-çerçeve membran modülü [79]

Tabaka membranlardan olan plaka-çerçeve membranlar, kare veya dairesel plakaların bir araya getirilmesiyle oluşmuşlardır. Bu membranların kullanılmasıyla oluşan kirli membranların değiştirilmesi zor ve işletilmeleri güçtür. Diğer membranlarla karşılaştırıldığında maliyet kalemi oldukça fazla olduğundan kullanımı yaygın değildir [73].

Çizelge 3.2 Membranların geometrik yapılarına göre karşılaştırılması [73].

Parametreler	Tüp (Tübüler)	Plaka-Çerçeve	Spiral Sarımlı	Boşluklu Elyaf (Hollow Fiber)
Paketleme Yoğunluğu	Düşük Yüksek	→	→	Çok
İlk yatırım	Yüksek	→	→	Düşük
Kirlenme Eğilimi	Düşük	→	→	Çok Yüksek
Temizleme	İyi Kötü	→	→	
İşletme Maliyeti	Yüksek	→	→	Düşük
Membran Değişimi	Evet	Hayır	Hayır	Hayır
Yüksek basınçta işletmeye uygunluk	Çok az	Evet	Evet	Evet

3.3.4 Membranların Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

3.3.4.1 Organik Membranlar

Organik membranların yapısını polimer maddeler oluşturmaktadır. Membranlarda kullanılan bu polimer maddeler her membran türü için geçerli değildir. Bazı membran türleri için farklı polimer maddelerin kullanımı söz konusu olmaktadır. Bu organik polimerlerden ticari olarak üretilen membran çeşitleri Çizelge 3.3’de gösterilmiştir. [82].

Membran çeşitleri arasında sıcaklığa, asit ve alkali hidrolize, biyolojik bozunma ve kloro karşı dirençli olduklarından selüloz organik membranlar yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu membranlar su arıtımında, yumuşatma ve dezenfeksiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanımı mevcuttur [73].

Çizelge 3.3’e bakıldığında selüloz asetat, poliamid gibi membranlar ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu membranlar pH ve sıcaklıkla ilgili bir takım sorunlar teşkil etmektedir. Çünkü pH aralığı 6-8 civarında olup, sıcaklığı 40 °C’ye kadar işletilebilirler. Ancak bir diğer ticari organik membranlardan olan CA’lar, hem daha az masraflı hem de tıkanma açısından az tıkanma özelliğine sahiptirler. Bu membranların başlıca dezavantajı ise

mikroorganizmalar tarafından besin gibi yenilebilir olmasıdır. Bu mikroorganizmaların etkisinden kurtulmak için atıksa mutlaka dezenfekte edilmesi gerekmektedir [70].

Çizelge 3.3 Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri [82]

Malzeme	Uygulama Alanı		
	MF	UF	NF ve RO
Alumina	*		
Seluloz esterler	*		
Seluloz nitrat	*		
Poliamid, alifatik (nylon)	*		
Polikarbonat	*		
Polyester	*		
Polipropilen	*		
Politetrafloroetilen (PTFE)	*		
Polivinilklorür (PVC)	*		
Sinterlenmiş paslanmaz çelik	*		
Selüloz	*	*	
Seramik bileşikler	*	*	
Poliakrilonitril (PAN)	*	*	
Polivinil alkol (PVA)	*	*	
Polisülfon (PS)	*	*	*
Polietersülfon (PES)	*	*	*
Selüloz asetat (CA)	*	*	*
Selüloztriasetat (CTA)	*	*	*
Poliamid (PA)	*	*	*
CA ve CTA karışımı	*	*	*

3.3.4.2 İnorganik Membranlar

İnorganik membranlar çeşitleri yüksek ısıya dayanabilme, geniş pH aralığında faaliyet gösterme ve uzun süre dayanabilme özelliğine sahip olduklarından organik membranlara göre özellikle kimya endüstrisinde tercih edilmektedir. Bu endüstriden başka ilaç ve süt endüstrisinde de yaygın olarak kullanımları mevcuttur. Ancak bu tür membranlar çok kolay kırılmaları organik membranlara karşı bir dezavantaj olarak görülmektedir [70], [80].

3.4 Membran Prosesler

Membran prosesler uygulanan basınca, ayırma mekanizmasına ve kullanım biçimine göre farklılık göstermektedirler. Bu prosesler, MF, UF, NF, RO, elektrodiyaliz gaz ayırma ve pervaporasyon membranlarıdır.

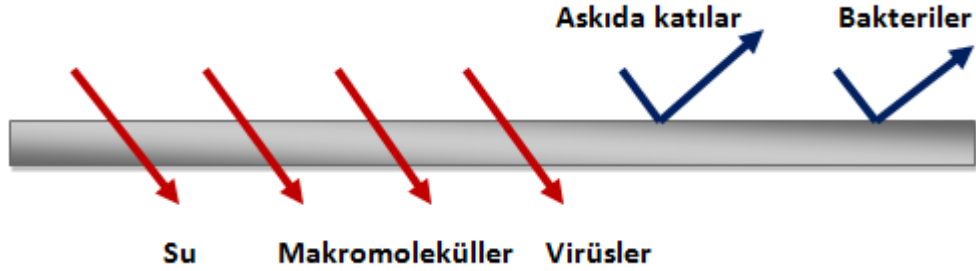
Çizelge 3.4 Membranların sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılmaları [72]

Membran Prosesi	Faz I	Faz II	Sürücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon	Sıvı	Sıvı	Basınç
Ultrafiltrasyon	Sıvı	Sıvı	Basınç
Nanofiltrasyon	Sıvı	Sıvı	Basınç
Ters Ozmoz	Sıvı	Sıvı	Basınç
Gaz ayırma	Gaz	Gaz	Basınç
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon Farkı
Ozmoz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon Farkı
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	Basınç
Elektrodiyaliz	Sıvı	Sıvı	Elektriksel Potansiyel Fark
Membran Distilasyonu	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/ Basınç
Termo-ozmoz	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/Basınç

3.4.1 Mikrofiltrasyon (MF)

MF çözeltideki mikron ve mikrondan büyük partiküller maddelerin tutulmasını sağlayan, permeata bu partiküllerin geçişini engelleyen bir membran türüdür. Bu membranlar çapı, 0,1-10 µm arasında değişen maddeleri tutabilmektedir. Bu membranların yapısı itibarıyla dirençleri düşük olduğu için 2 bara kadar işletilebilmektedir [48, 54]. Bu membrana uygulanan akım membran yüzeyine dik veya paralel şekilde uygulanabilmekte ve geçiş sırasında maddeler membran yüzeyinde biriktiğinden tıkanmalar meydana gelmektedir. Bu birikim sonucunda alınan akı değerlerinde ciddi azalma meydana gelmektedir. Bu durumun giderilmesi için membranın temizlenmesi veya yenisinin takılması gerekmektedir [72], [80]. Dik akışlı membran sisteminde membran üzerinde meydana gelen tıkanmalar çapraz akışa göre çok daha fazladır. Bu akış biçiminde maddeler membran yüzeyine yapışarak membran üzerinde bir kek tabası oluşturur ve zamanla alınan akı değerinde önemli derecede azalma meydana getirir. Ancak çapraz akışın uygulandığı sistemlerde bu maddelerin yüzeye tutunma eğimleri düştüğünden membranın ömründe önemli derecede artış

sağlamak mümkündür. Buradan yola çıkarak çapraz akışlı filtrasyon sistemleri daha avantajlıdır [83].



Şekil 3.7 Mikrofiltrasyon membran ayırma prosesi [73].

MF kullanılacak membranın seçimi oldukça önemlidir. Çünkü bu membran sistemler tıkanmaların giderilmesi için kullanılan kimyasal maddelere karşı dirençli olmalı, geniş pH aralıklarına cevap vermeli ve filtrasyon sırasında maddelerin membran yüzeyine tutulma eğiliminde olmaması gerekmektedir [80].

MF membranları diğer membranlar için bir ön arıtım işlemi görmektedir. Çünkü bu sayede NF ve RO membranlarında alınan verimi arttırmaktadır [72]. Bu membranların sterilizasyon, meyve suları, şarap ve bira ham maddelerin ayırımı ile yağ-su karışımının arıtımı için kullanılmaktadır [72].

3.4.2 Ultrafiltrasyon (UF)

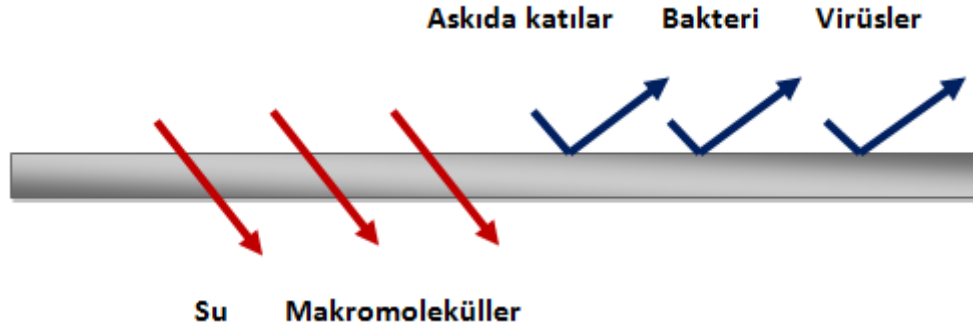
Bu membran çeşidi yüksek yapıdaki çözünmüş maddeleri, mikroorganizma ve askıda maddeleri sudan ayıran bir işlemdir. Gözenek çapı 1-100 nm değişkenlik göstermekte, 10 bara kadar direnç gösterme özelliğine sahiptir [78].

UF membranlarda tutulan maddeler, moleküler büyüklüğe, maddenin şekline bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu maddelerin iyonize olma özelliğine MWCO (Molecular Weight Cut Off) denilmektedir. Her bir UF membran için bu farklılık göstermektedir [78].

UF membranlarının alt tabaka direnci daha düşüktür. MF membranları ile kıyaslandığından geçirimsizlik katsayıları daha düşük olmakta, bu katsayı membranı oluşturan malzemeye bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [83].

UF membranları tıpkı MF membranları gibi çapraz akışlı çalışmakta, bu sayede membran üzerindeki kek tabakasının oluşum hızı düşmektedir. Buda membran temizliği için bir avantaj sağlamaktadır [79].

UF membranları ilaç endüstrisinde, kimya endüstrisi (yağ-su karışımları, boya geri kazanımı), tekstil endüstrisi ve deri endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [84].

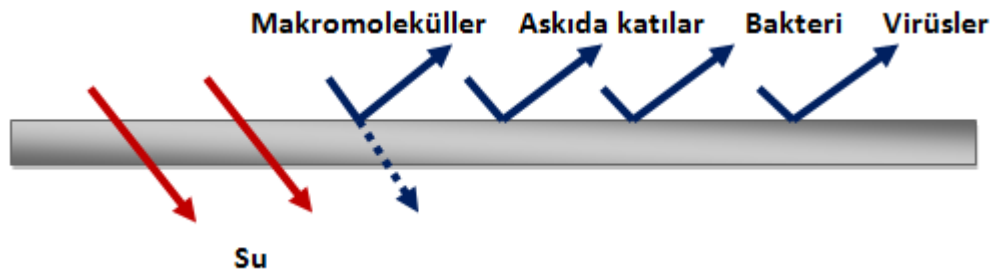


Şekil 3.8 Ultrafiltrasyon membran ayırma prosesi [73].

3.4.3 Nanofiltrasyon (NF)

Bir başka membran çeşidi olan NF membranları RO membranları kadar iyi su kalitesi vermemekte ancak RO'dan daha düşük basınç ihtiyacı duymaktadır. NF membranlarının çalışma basıncı 10 ile 20 bar arasında değişmekte MWCO değeri ise 100-300 Da arasındadır. Bu membran çeşidi iyi bir seçici iyon özelliğine sahiptir. Ancak çift yüklü iyonlarda giderim verimi tek yüklü iyonlara göre daha iyi sonuç vermektedir [72], [81].

Bu membranlarda mekanizma çözünme-difüzyon modeline göre oluşmaktadır. NF membranları; TÇK ve nitrat gideriminde ve tuzlu peynir sularının arıtılmasında kullanılır. Bunlara ek olarak atıksuların geri kazanması, renk ve TOK gideriminde de kullanılmaktadır [72], [83].

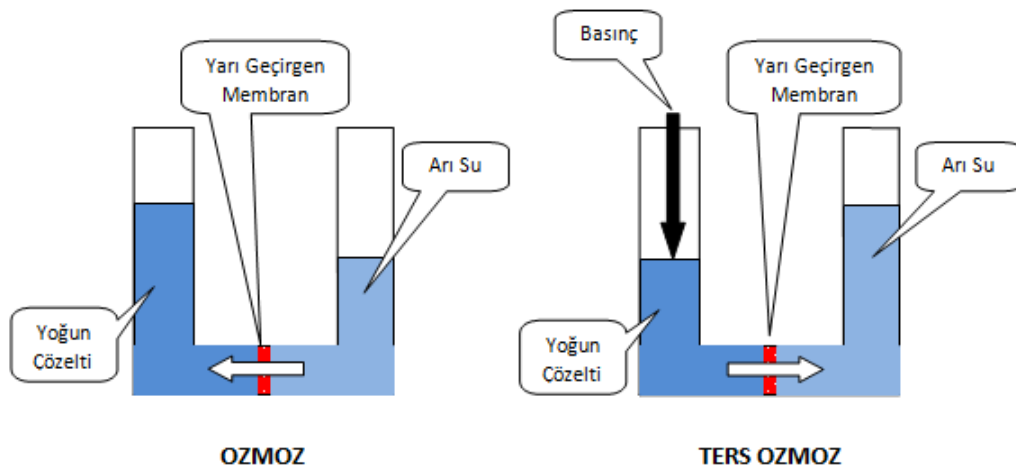


Şekil 3.9 Nanofiltrasyon membran ayırma prosesi [73].

3.4.4 Ters Ozmoz

RO membranları membran çeşidi arasında en yaygın olarak kullanılanlardandır. Bu membran çeşidinde en düşük moleküler yapıya sahip moleküller bile tutulabilmekte bunun yanı sıra inorganik tuzlar ve küçük yapıdaki maddeler bile sudan çok rahat bir şekilde sudan uzaklaştırabilmektedir. RO membranları çözünme-difüzyon modeline göre çalışmaktadır. Ozmotik basınçta yarı geçirgen bir zar vasıtasıyla az yoğun ortamdan çok yoğun ortama sıvı geçişi gerçekleşirken, RO sisteminde ise çok konsantre olan tarafa ozmotik basınçtan daha fazla basınç uygulayarak az konsantre tarafa sıvı geçişini sağlanmaktadır.

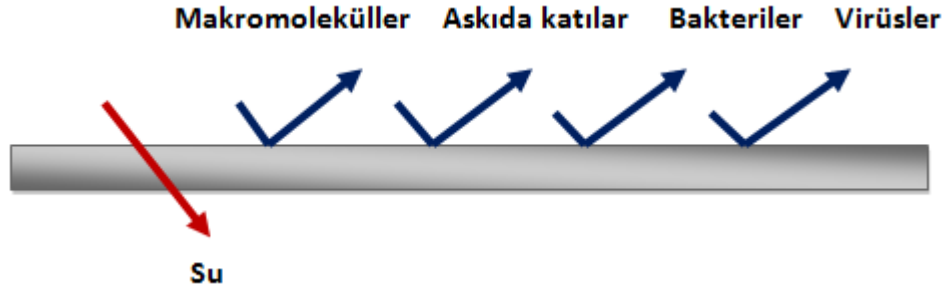
RO membranları asimetrik veya kompozit yapıda olan membranlardandır. RO sistemindeki membranlar geniş pH aralığında çalışabilmesi, yüksek sıcaklığa dayanabilmesi, kimyasal ve biyolojik etkilere karşı dirençli olması gerekmektedir. Bu membranlar yoğun ve yüksek dirence sahip olduğundan 30-100 bar arasında dayanıklılık gösterebilmektedir [72], [81].



Şekil 3.10 Ozmoz ve ters ozmozun şematik anlatımı [73].

RO membranların çapları çok küçük olduğu için bu membranların tıkanma olasılığı çok yüksek olduğundan öncesinde bir ön arıtma yapılması gerekmektedir.

RO membranlarının birçok kullanım alanları mevcuttur. Bu anlar ilk başlarda deniz ve kuyu suyu arıtmıyken daha sonra tekstil, elektro kaplama işleminde metal geri kazanımı ve gıda endüstrisinde kullanımı da yaygınlaşmıştır [72].



Şekil 3.11 Ters ozmoz membran ayırma prosesi [73].

3.5 Membran Proseslerde Tıkanma Mekanizması

Membran prosesler diğer arıtma sistemleri ile mukayese edildiğinde, bu sistemlerin en büyük dezavantajı kirlenme durumlarıdır. Membranda tıkanma meydana geldiğinde sistemde alınan akı değeri azalır. Bu da arıtma verimine negatif yönde bir etki etmektedir. O yüzden bu sistemlerin etkili bir şekilde işletilebilmesi için tıkanma problemini en aza indirmek gerekmektedir.

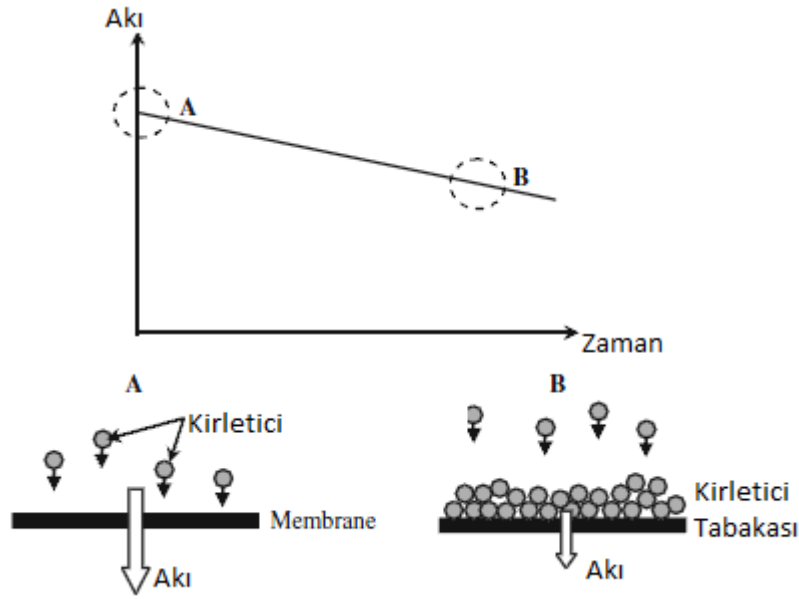
Bu proste ayırma işlemi sırasında uygulanan sürücü kuvvet sebebiyle sıvıdan uzaklaştırmak istenen çözünmüş veya katı partiküllerin ayrılması sırasında bu maddeler membranın yüzeyine yapışarak çeperlerini daralttıkları için bu gözeneklerden madde geçişi az olduğundan akıda azalma meydana gelmektedir [85].

3.6 Membran Tıkanıklığını Etkileyen Faktörler

Membran sistemlerinin kirlenmesini etkileyen bir takım durumlar vardır. Bu sebepler sıralanacak olursa; membranın yüzeyinin yapısı, sürücü kuvvetin etkisi ve ayırma işlemi uygulanan besleme suyudur. Bu sistemde besleme suyu süzülürken membranın yüzeyi boyunca birikmeler meydana gelir. Besleme suyu sürücü kuvvet sayesinde hareket ettiğinden bu kuvvetin fazla olması fazla madde geçişine sebep olmakla birlikte aynı zamanda membran yüzeyinde birikmelere sebep olmaktadır. Sürücü kuvvet besleme suyundaki kirletici maddelerin porozitesine etki ettiğinden yoğun poroziteye sahip kirleticiler membrandan geçmekte, ancak membran yüzeyinde sıvı akışında azalma meydana gelerek tıkanmayı arttırmaktadır [73].

Besleme suyunun karakterizasyonu, pH ve iyonik kuvvet gibi özellikler ters ozmoz prosesinde tıkanmayı büyük ölçüde etkilemektedir. Çünkü daha fazla kirletici konsantrasyonuna sahip bir besleme suyu kullanıldığında doğal olarak membran

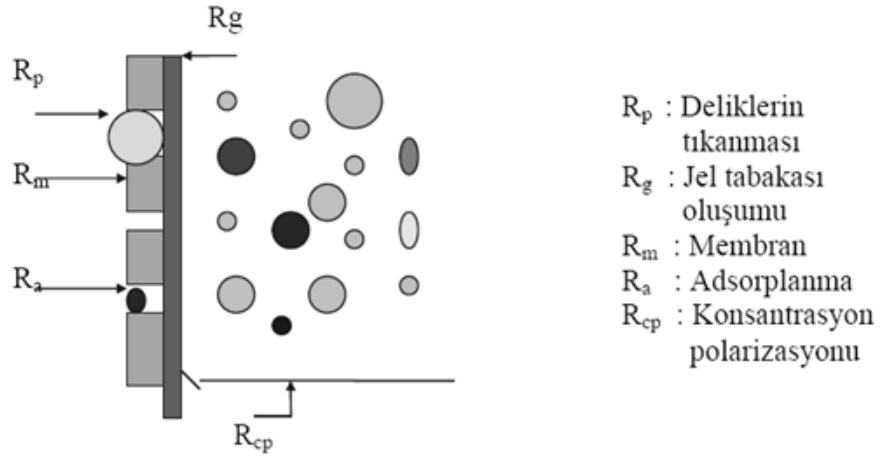
yüzeyinde daha fazla kirlenme meydana getirecektir. Besleme suyu olarak sadece kolloidal maddelerin varlığı, hem organik hem de kolloidal maddelerin varlığı olduğu duruma göre daha az direnç gösterip, kirlenme oranı diğerine göre daha az olacaktır. Çünkü kolloidal ve organik maddelerin olduğu durumda organik maddeler kolloidal maddelerin arasındaki boşluklara girerek direnci arttırmaktadırlar. Aynı şekilde pH ve iyonik kuvvet membran ve kirleticilerin yapısına etki ettiğinden membran yüzeyinde birikimleri arttırıcı yönde etki etmektedirler [73].



Şekil 3.12 Membran yüzeyinde kirlilik artışı ile akıda meydana gelen azalma [86].

3.7 Konsantrasyon Polarizasyon

Polarizasyon ve tıkanma durumu membranların performanslarını azaltıcı etkiye sebep olan durumlardır. Bu durumların varlığında akıda azalma meydana gelerek membranların performansı düşmektedir. Akının azalması, adsorpsiyon, konsantrasyon polarizasyonu ve gözeneklerin tıkanması durumudur. Konsantrasyon polarizasyonu yüzünden akıda azalma meydana gelerek membran yüzeyinde bir tabaka oluşur ve bu tabaka sebebiyle besleme suyu geçişi sırasında ilave direnç meydana gelir. Polarizasyon ve tıkanma membran işleyişinde aksaklık meydana getirmektedir [72].

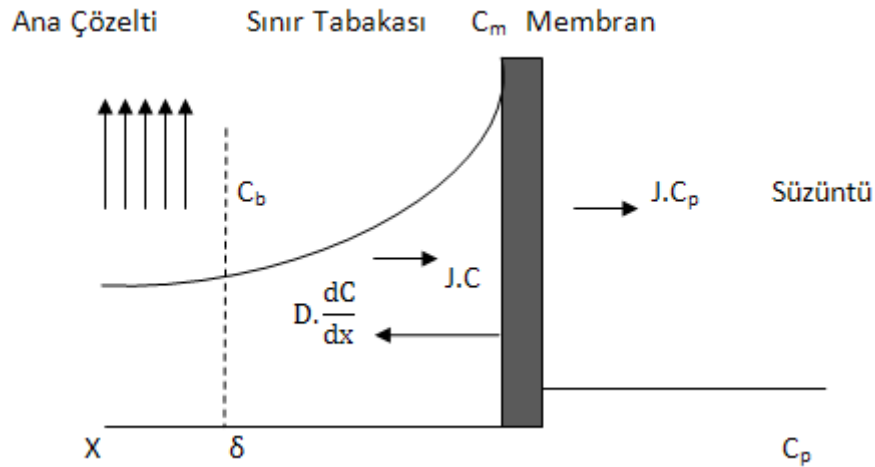


Şekil 3.13 Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri [72].

Konsantrasyon polarizasyonun sebep olduğu etkiler::

1. Membran yüzeyinde akının düşmesiyle birlikte ozmotik basıncın artışı
2. Membran yüzeyinde ayrı bir jel tabakası oluşarak geçiş sırasında direncin artmasıyla birlikte gözeneklerin tıkanması
3. Bu tıkanma sonucu membran prosesinin veriminin düşmesi [87].

Bu durumu aza indirmek ve kütle transferini arttırmak için bir takım işlemler yapılması gerekmektedir. Bu işlemler ise, membrandan geçişi sağlayan sıvıda membran yüzeyine yakın yerde iyi karışım oluşturmak, bu konsantrasyon polarizasyonu azaltmak için iyi bir ön arıtım uygulamak, belirli zaman aralıklarıyla oluşan kek tabakasını geri yıkama yaparak azaltmaktır [79], [83].



Şekil 3.14 Kararlı hal koşulları altında konsantrasyon polarizasyon etkisi [88]

$$J.C + D \cdot \frac{dC}{dx} = J.C_p \quad (5.1)$$

X=0 için C=C_m, X= δ için C=C_b sınır şartlarında (5.1) integrasyonu sonucunda;

$$\int_0^{\delta} J \cdot dx = D \int_{C_m}^{C_b} \frac{dC}{C_p - C} \quad (5.2)$$

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = e^{\frac{J\delta}{D}} \quad (5.3)$$

(5.2) bağlantısı elde edilir. (5.4) eşitliğinde difüzyon katsayısı (D) ile, sınır tabakası kalınlığı (δ) ile, aralarındaki oran (k) kütle transfer katsayısı ile temsil edilir.

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (5.4)$$

Gerçek giderim verimi (R_g) (5.5) eşitliği ile ifade edilir.

$$R_g = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (5.5)$$

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_g + (1 - R_g) \cdot \exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (5.6)$$

(5.6) eşitliğinde, C_m ve C_b değerleri sırasıyla membran yüzeyinin ve besleme çözeltisinin konsantrasyonlarını göstermektedir.

$$\frac{C_m}{C_p} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad (5.7)$$

Besleme suyu içindeki tüm maddeler tutulduğunda yani membran için ideal durum oluştuğunda (R=1 ve C_p=0) eşitlik (5.7) haline gelir. Bu eşitlik kararlı durumu ifade etmektedir. Yüksek geçirgenliğe sahip membranlarda konsantrasyon polarizasyonu oluşumu azalmakta ve bu durumun etkisini azaltmak için en etkili yöntem yatak akış hızını artırarak gerçekleştirmektir [72], [79].

Membran çeşidine bağlı olarak konsantrasyon polarizasyonları da farklılık göstermektedir. Bu durumun etkileri (Çizelge 3.5) gösterilmiştir [89].

Çizelge 3.5 Membran prosesler üzerine konsantrasyon polarizasyon etkisi [89]

Membran Prosesi	Etki seviyesi	Etkileri
-----------------	---------------	----------

Mikrofiltrasyon ve Ultrafiltrasyon	Kuvvetli	Düşük k ve yüksek J, C_m yüksektir.
Ters Ozmoz	Orta	Yüksek k fakat düşük J, C_m ortadır.
Gaz Ayırma	Çok zayıf	Yüksek k ve düşük J
Pervaporasyon	Zayıf	Düşük k ve düşük J
Elektrodiyaliz	Kuvvetli	Düşük k
Diyaliz	Zayıf	Düşük J

Çizelge 3.6 Membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyon etkisini azaltmak için uygulanan yöntemler [88]

Yöntem	Etki
İyi bir ön arıtma	Su kalitesi daha iyi hale geldiği için konsantrasyon polarizasyon etkisi azalır.
Yatay hızın artırılması	Konsantrasyon polarizasyon etkisini azaltır.
Türbülans oluşturuç etkenler kullanmak	Basınç azalması yüksek olabilir.
Akım kararsızlıkları	Şaşırtıcılar ile akım değişikliği sağlama, vorteks oluşturma
Aşırı ses dalgaları	Aşırı ses dalgaları membran yüzeyinde kavitasyona sebep olur. Kompleks modül tasarımı meydana getirir.
Elektriksel yük	Elektrik alanları, makro moleküllerin yüklerini etkiler.
Kimyasal yöntemler	Membran yüzeyinde yük değişiklikleri meydana getirir.

MF ve UF sistemlerinde konsantrasyon polarizasyon etkisi yüksek olmakla birlikte bu membranlarda yüksek akı ve düşük kütle transferi ile birlikte kolloidlerin ve küçük partiküllerin difüzyonu düşüktür. Ancak RO membranları küçük akı ve yüksek kütle transferi sayesinde konsantrasyon polarizasyonundan daha az etkilenmektedir. Elektrodiyaliz membranlarında bu değer yüksek olduğundan akım yoğunluğu ile kontrol edilebilmektedir. Ayrıca bu değer gaz ayırma ve pervaporasyon membranlarında ihmal edilebilecek seviye düşüktür [88].

3.8 Membran Yüzeyinde Birikime Sebep Olan Türler

Membran yüzeyine tutunarak tıkanmaya sebep olan bir takım koloidal maddeler mevcuttur. Ancak bu tıkanmayı gerçekleştiren bir takım fiziksel yapılar membran üzerinde tıkanmaya sebep olmaktadır.

3.8.1 Organik Maddeler

Membran proseslerde tıkanmaya sebep olan kirleticilerden olan organik maddeler membranın yüzeyine yapışarak membranın çeperini daraltmakta ve membranda alınan

akının değerini dūřurmetedir. Bu organik maddeler atıksu arıtma tesislerinin çıkış suyunu da bulunabilmektedirler. Organik maddelerin varlığını anlayabilmek için toplam organik karbon deneyi yapılarak bu durumun varlığı ortaya koymak mümkündür. Böyle durumlarda tıkanıklığın giderilebilmesi için seçilen membran cinsi önemli bir etken oluşturmaktadır. Bu durumun giderilebilmesi için geri yıkama yapılarak akı değerini arttırmak mümkündür. Ancak tıkanmaya sebep olabilecek organik maddelerin varlığında bu atıksuların membran sistemlerine vermeden önce bir n işlemeden geçirilmesi tıkanma sıklığını aşağıya çekecektir [74].

3.8.2 Kolloidal Parçacıklar

Kolloidal partiküller membran sistemlerde tıkanıklığa yol açan önemli kirleticilerdendir. Bu partiküller membran yüzeyine tutunarak bir jel tabakası oluşturarak membrandan geçen akı miktarında önemli derecede azalmaya yol açmaktadır. Bu kolloidal maddeler doğal sularda yaygın olarak bulunabilmekte olup bunlar kil, silis, demir ve karbon tuzlarıdır. Endüstri ıkışlı atıksularda ise bu kolloidal maddeler renk pigmenti, proteinler bakteri ve maya hücreleri gibi yüksek yoğunluğa sahip moleküler ağırlığa sahip alkoller olabilmektedir. Bu tür kolloidal kirlenme kontrolü için n filtrasyon, kimyasallar ile membran temizliği, çapraz akım hızı sağlanarak gerçekleştirmek mümkündür [90-92].

3.8.3 Biyolojik Organizmalar

Biyolojik organizmaların oluşturduğu kirlilik membran yüzeyinde ince bir kir tabakası oluşturmasıyla gerçekleşir. Bu organizmalar, bakteriler, mantarlar, algler ve virüsler olabilmektedirler. Biyolojik organizmalar besleme suyundaki nütrient varlığı sebebiyle byyebilmekte ve membran yüzeyini büyük ölçüde tıkanmasına sebep olabilmektedir. Aynı zamanda bu organizmaların oluşturduğu biyofilm tabakasını gidermek oldukça zordur. Çünkü bu mikroorganizmalar dezenfeksiyon sırasında kullanılan kimyasallardan korunabilmektedir [93-94].

3.9 Membran Yüzeyinde Tıkanma Tipleri

3.9.1 Tam Tıkanma

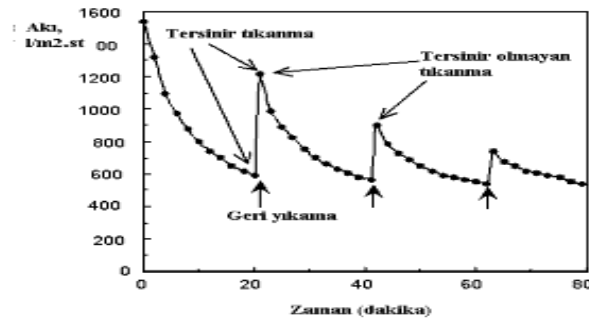
Membran sistemlerde tıkanma çeşitlerinden olan tam tıkanma aslında bir adsorpsiyon olayıdır. Bu durumun varlığı daha çok proteinler olduğunda gerçekleşmektedir. Akıda büyük miktarda azalma meydana geldiğinde bunun temel sebebi tam tıkanmadır [88].

3.9.2 Kümülatif Tıkanma

Bu tıkanma çeşidinde membrandaki akı değeri zamanla azalma göstermektedir. Çünkü kirlenmeler membran yüzeyinde yavaş yavaş bir tabaka meydana getirerek tıkanmaya sebep olurlar. Bu kümülatif tıkanma uzun zaman alabilir. Ancak besleme suyundaki ani konsantrasyon değişimleri membran yüzeyinde birikime neden olacağından porların tıkanmasına ve akıda değişimlere sebep olmaktadır [88].

3.9.3 Tersinir ve Tersinir Olmayan Tıkanma

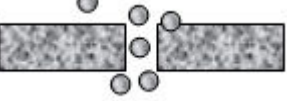
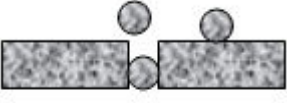
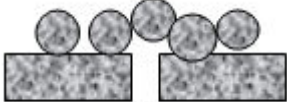
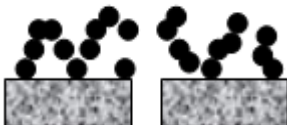
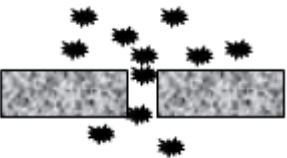
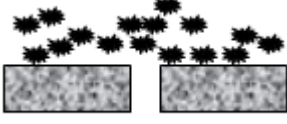
Membran sistemlerde kirlenmelerin membran yüzeyinde adsorplanmasıyla tıkanmalar meydana gelerek akıda azalmalara sebep olmaktadır. Bu tıkanmanın yani akı değişimin düzenli hale getirmek için uygulanan sürücü kuvvetin yeterli derecede olması ve gerektiği durumlarda hidrolik temizleme işleminin yapılması gerekmektedir. Bu işlemler yapılarak azalan akı değerini istenilen seviyeye getirmek mümkündür. Konsantrasyon polarizasyon sonucunda azalan akı değişimi tersinir tıkanma sonucu oluşmaktadır [73].



Şekil 3.15 Tersinir ve tersinir olmayan tıkanma [95]

Çizelge 3.7 Membranlarda gözlemlenen tıkanma tipleri [73].

A	Yüzeysel Tıkanmada Gözenek Etkisi
---	-----------------------------------

	Gözenek adsorpsiyonu ($d_{\text{çözün}} \ll d_{\text{gözenek}}$): Kolloidler veya çözülmüş maddelerin membran yüzeyüne tutunması ile gözenek çapları daralır ve akıda azalma görülür.
	Gözenek Tıkanması ($d_{\text{çözün}} = d_{\text{gözenek}}$): Membran gözenek çapı ile eşit çapa sahip kolloidler veya çözülmüş maddeler membran gözeneklerini tamamen tıkarlar. Membran porozitesinde düşüş ve akıda önemli ölçüde azalma görülür.
	Kek oluşumu ($d_{\text{çözün}} > d_{\text{gözenek}}$): Gözenek çapından daha büyük çapa sahip kolloidler veya çözülmüş maddeler, membran gözeneklerinden geçemediğinden yüzey tutunurlar ve kek oluşumuna sebep olurlar. Gözenek ve partikül çapları arasındaki orana bağlı olarak akıda azalmalar gözlemlenir.
B	Kolloidler veya Çözülmüş Maddelerin Stabilitesinin Etkisi
	Stabil kolloidler, membran gözenek çapından daha küçük boyutlardadırlar ve membran materyali tarafından adsorplanmadığı sürece tutulmazlar.
	Sıkışmış malzemeler, yavaş gerçekleşen koagülasyon sonucu yoğun kütleler halinde membran yüzeyinde birikerek, kek tabakası oluştururlar. Bu sıkışan ve kümeleşen yapı, yığın üzerindeki kuvvetlerin ve yığının stabilitesinin etkisiyle çökeldiğinde akıda azalma görülür.
	Bağlanmamış malzemeler, hızlı koagülasyon ile meydana gelen seyrek kütlelerdir. Membran yüzeyinde tutunup, kek tabakası oluştururlar. Bu kümeleşme de yığın üzerindeki kuvvetlere ve stabilitesine bağlıdır. Filtrasyon boyunca, bu yapı korunursa, gözeneklerden geçen akı yüksek olur.
C	Çözünmemiş Maddeler Arası Etkileşim
	Kolloidler gözeneklerden küçük ve organik maddeler ile stabil hale getiriliyorsa, aynı zamanda membran materyali tarafından adsorplanmaz veya tuz konsantrasyonu ile kararsız hale getirilmezse, membran yüzeyinde tutulamazlar.
	Maddelerin yığınlar oluşturması ile organik maddeler de bu yığınlar adsorplanır ve tamamen membran tarafından tutulurlar. Ancak membran üst tabakasına nüfuz edebilirler.

3.10 Membran Prosesler İle İlgili Yapılan Literatür Çalışmaları

Membran prosesler teknolojinin gelişmesiyle birlikte birçok atıksu arıtma yöntemleriyle kıyaslandığında maliyet açısından bu arıtım teknolojileriyle yarışın içine girebilmiştir. Gün geçtikçe bu proseslerin ucuz olmaya başlaması ve işletme şartlarının elverişli olmasıyla birlikte birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Literatüre bakıldığında bu prosesler üzerinde hem laboratuvar hem pilot ölçekli olmak üzere birçok çalışma yapıldığı görülmektedir.

Kim ve Logan [96], yapmış oldukları çalışmada tuzluluk ve organik maddelerin eş zamanlı olarak gidermek için bio-elektrokimyasal sistem geliştirmiştir. Bu çalışmada, elektrolitik mikroorganizmalar organik maddeleri yükseltgenmiş, elektronlar anoda transfer edilerek, ilave besleme yardımıyla katotta hidrojen üretimi yapılmıştır. Bunun yardımıyla atıksudan tuzlar uzaklaştırılmıştır. Bu işlemi yaparken iki çeşit iyon değiştirici membran kullanılmıştır. İletkenliği 40 mS/cm olan suyun içerisine 2-8 gr/L asetat eklenmesiyle tuzluluk giderimi %21'den %84'e kadar artış göstermiştir. Toplamda KOİ giderimi ise %72-94 arasında gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca 1,2 volt uygulanarak günlük hidrojen üretimi 3,6 m³-H₂/ m³ olarak sağlanmıştır. Bu çalışmanın sonucuna göre hem tuzluluk ve organik madde eş zamanlı giderimi sağlanırken aynı zamanda da hidrojen üretiminin gerçekleştirilebileceği görülmüştür.

Alzahrani vd. [97], yapmış olduğu çalışmada yeni ve yüksek hidrofilik NF ve RO kullanarak dolaylı olarak içilebilir su elde etmek için filtrasyon öncesi ve sonrası örneklerdeki toksitelerin verimli bir şekilde giderilmesi için bu membran çeşitlerini karşılaştırmıştır. Sonuçlara göre NF sonrası %13.65'lik bir toksisite giderimi gerçekleşmiştir. NF sonrası toplam organik maddelerin %48'ü engellenememiş, RO öncesi organik maddeler tarafından akının azalması engellendiği için iyi bir ön işlem olmuştur. Toksisite testlerinde RO sistemi neredeyse toksitenin %100'ünü giderebilmiştir. Bu durum kirli su kaynaklarından tek membrandan ziyade ikili membran sistemi kullanılarak içilebilir su elde edilebileceğini göstermiştir.

Zheng vd. [98], yapmış oldukları çalışmada tekstil atıksuyuna NF membranı batırarak, düşük basınçta (0,8 bar) renk ve KOİ giderimini gözlemlemişlerdir. Çalışma sonunda renk giderimi %99,3 KOİ giderimi ise %91,5 olarak elde edilmiştir. Bu işlemler sırasında akı değerinin ise 5,15 l/m²- saat olduğu görülmüştür. Bu işlemler sonucunda batık NF membranı sayesinde atıksuyun %93'den fazlasının temizlenmesi başarılmıştır.

Kurihara ve Hanakawa [99], RO membran kullanımı için gerekli enerjiyi azaltmak için yüksek verimli RO membranı ile çalışmışlardır. Bu kapsamda bu membranın yapısı ile performansı arasındaki ilişki transmisyon elektron mikroskobu-temografi ile araştırılmıştır. Basınç engelli hollow fiber ozmoz ile portatif bir tesiste bir yıl boyunca sürekli işletme şartları gözlemlenmiştir. Bu çalışma kapsamında sekiz membranın 5 tanesi ana teknoloji, 3 tanesinin ise sistem teknolojisi araştırılmıştır. Yüksek verimli RO membranı debisi 1.000.000 m³/gün olan deniz suyu distilasyonu ve debisi 100.000

m³/gün atıksu arıtma sisteminde kullanılması için araştırılmıştır. Bu membran sisteminin yaklaşık %47'lik bir tasarruf sağladığı görülmüştür.

Pourjafar vd. [100], çalışmasında Taguchi metodu vasıtasıyla PVA zayıf film kompozisyonunun optimizasyonu ile TiO₂ nanopartükülerini modifiye etmiş ve. Taguchi tekniğiyle süzüntü akısını ve KOİ giderimini gözlemlemiştir. Her iki membran uygulamasının da iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bu membranlarda KOİ giderim verimi yaklaşık %96 olarak elde edilmiş, ancak süzüntüdeki KOİ optimizasyonu endüstriler uygulamalarda alınan akı değerine nazaran daha düşük seviyede gerçekleşmiştir. Buna sebep olarak; membran yüzeyindeki porların küçük olmasından dolayı birikmeler olduğu ve bunun da akıda değişimlere sebep olduğu vurgulanmıştır.

Yörükoğlu vd. [101], yaptıkları çalışmada, evsel atıksuların biyolojik yollarla arıtdıktan sonra bu suların tekrar kullanılması için NF membranından geçirilmesi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada üç çeşit NF membranı kullanılmıştır. Bu membranlar, CK, NF-90, NF-270'tir. Bu membranların çalışma basıncı 10 bar olup, en iyi sonucu NF-90 membranı vermiş ve bu membranın akı değeri 90 L/m²-saat olarak elde edilmiştir. NF-90 membranından sonra en yüksek giderim verimlerini CK membranı göstermiş ancak bu membranda elde edilen akı değeri düşük kalmıştır. NF-270 membranında akı değeri büyük ancak arıtım verimi çok düşük olarak gerçekleşmiştir.

Bernard vd. [102], tarafından yapılan çalışmada; 5 nm'lik UF membran vasıtasıyla meşrubat atıksularının arıtılmasında çapraz akışlı, basınçlı transmisyon membranı ve filtrasyon performansı için partikül boyutu üzerine çalışılmıştır. Kombine bir şekilde yapılan CFV ve TMP sisteminde akı ve giderim değerleri önemli bir gelişme göstermiştir. UF sırasında askıda katılar vasıtasıyla türbülans akış rejimi sayesinde membran yüzeyinde birikmelerde azalmalar oluşmuştur. Akış hızı 3,1 ve 3,6 m/s olup, düzenli durum sağlandığında ve TMP membranında basınç 200 kPa olduğunda hızlardaki artış sırasıyla %22 ve %53 olmuştur. Bu basınç değeri 300 kPa olduğunda kararlı durumda süzüntüde artış hızı ise %16 ve %4 olarak gerçekleşmiştir. Bu CFV değerinde konsantrasyon polarizasyon direncinde azalma olmuştur. Ancak en iyi işletme şartları, basıncın 300 kPa ve hızın 3,1 m/s olduğunda elde edilmiştir.

Ferella vd. [103], yaptıkları çalışmada; tehlikeli endüstrilerden oluşan atıksuların arıtımı için NF, UF ve ozonlama işlemlerini pilot ölçekli bir düzenekte araştırmışlardır. İlk ozonlama işleminin yerine kum filtresinden sonra NF işlemi yapılmıştır. NF sonucunda %94 KOİ giderimi, %9 klor giderimi, %66 fenol giderimi, %31 TDS giderimi sağlanmıştır. NF sistemi gibi ön işlem olarak UF membranı test edilmiş, ancak kirlenmedeki azalma kadar giderim verimleri ümit verici olmamıştır. En iyi KOİ giderim verimi fizikokimyasal adımda ozonlama sonrasında gerçekleşmiştir.

Stoller ve Bravi [104], tarafından yapılan çalışmada; zeytin karasularının arıtımı için UF ve NF prosesleri uygulanmıştır Öncelikle atıksuya flokülasyon, santrifüj ve fotokataliz olarak ön işlem uygulanmıştır. Bu ön işlemler neticesinde en iyi KOİ giderimini flokülasyon işlemi vermiştir. Bu işlemler sonrasında farklı organik yüklemelerle çoklu UF, NF ve RO işlemleri uygulanmıştır. Ham suyun KOİ değeri 33,1 g/l iken RO ozmoz sonrası bu değer 0.5 g/l'e düşmüştür.

El-Abbassi vd. [105] yapmış oldukları çalışmada zeytin karasularını herhangi bir ön işlem uygulamadan ozmotik membran distilasyonu ve ozmotik distilasyon yoluyla bu atıksulardaki fenolik konsantrasyonunu azaltmaya çalışmışlardır. Bu maksatla; farklı por büyüklüğüne sahip mikro gözenekli politetrafloroetilen membranlar kullanılmış, süzüntü tarafında ozmotik ortam oluşturmak için ise kalsiyum klorür kullanılmıştır. Sonuçlara göre akı değerinin 2,9-4,2 l/m²-s olduğu ve fenol konsantrasyonun süzüntü kısmında büyük derecede azaldığı görülmüştür. Ham atıksuya 280 dakika osmatik distilasyon uygulanmış ve bunun sonucunda fenol konsantrasyonunun 10 g/L'den 1,2 g/L'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Ozmotik membran distilasyonu işlemi yapıldığında ise membranın farklı sıcaklıklarda özellikle 30 °C'de, 30 saat işletildikten sonra bu değer 1,9 g/L olduğu görülmüştür. Kullanılan bütün membranlarda kirlenmeye bağlı olarak akıda azalmalar meydana gelmiş ancak bu değer %5'i aşmamıştır. Normalde bu tarz sulardaki akı değerinin azalması %33'lere kadar bulabilmektedir. Bu sonuçlara göre ozmotik ve ozmotik membran distilasyonu zeytin karasulardaki fenol konsantrasyonunu azaltmada ve fenolün geri kazanılmasında umut verici bir işlem olduğunu göstermiştir.

Salahi vd. [106], yapmış oldukları laboratuvar ölçekli çalışmada, nano gözenekli bir membran kullanılarak tuzu ayıran tesislerdeki yağlı atıksuları arıtmayı amaçlamışlardır. Bu işlemler yapılırken beş adet işletme şartı belirlenmiştir. Bunlar tuz konsantrasyonu, çapraz akış hız, pH, besleme sıcaklığı ve membran basıncıdır. Bunun sonucunda

sıcaklık 45 °C, membran basıncı 4 bar, pH -10, akış hızı 1,3 m/s ve tuz konsantrasyonu 11,2 g/L olduğunda süzüntü akı değerinin 180 l/m²-s olduğu görülmüştür. Nano gözenekli membran, petrol rafineri atıksularının arıtımında verimli şekilde uygulanabilmiş, bunun neticesine göre, toplam askıda maddeler, çözünmüş maddeler, yağ-gres, KOİ ve BOİ giderimleri sırasıyla %100, %44.4, %99.9, %80.3 ve %76.9 olarak gerçekleşmiştir. Böylece bu yöntemle arıtılan atıksuların deşarj kriterlerini sağladığı ve tarım olanlarında kullanılabileceği vurgulanmıştır.

Gallego-Molina vd. [107], tarafından yapılan çalışmada, deri atıksularındaki azot giderimi üzerinde durulmuştur. Buradaki amaç, membran yardımıyla kireç giderme işleminden sonra atıksuların ve kimyasalların tekrar kullanması için kireç giderme prosesindeki karbondioksit yardımıyla amonyum tuzlarının yerini almasıdır. Bunun için bu atıksuya MF ve UF yapılarak ön işlem uygulanmıştır. MF sonrası UF'na göre yüksek akı değeri elde edilmiştir (25 l/m²-saat). MF sonrası elde edilen süzüntü kireç giderme sisteminde başarılı şekilde kullanılmış, bu iki filtrasyon sonrasında azot giderimi %53 olarak tespit edilmiştir.

Soleimani vd. [108], yapmış oldukları çalışmada, poliakrilonitril ticari UF membranı ile yağlı atıksuların arıtılmasını incelemişlerdir. Çalışmada; süzüntü akısı ve kirlenme durumlarının yapay sinir ağları yardımıyla tahmini ve bu atıksulardan yağları ayırmak için, işletme şartlarının optimizasyonu da çalışılmıştır. Yapılan yapay sinir ağlarının tahmin sonuçlarına göre, pH-9.99, sıcaklık 49.90 °C, çapraz akış hızı 1.17 m/s değerlerinde maksimum akı ve minimum direncin elde edildiği görülmüştür.

Kim vd. [109], yapmış oldukları çalışmada, UF membranın kirlenmesine yol açarak akıda azalmaya sebep olan maddelerin özellikleri araştırılarak, bunların membran akısı üzerinde etkisi çalışılmıştır. Ayrıca çalışmada, toplam kirlilik, fizikokimyasal karakteristik, filtrasyon sırasında dirençler ve kek oluşumunu incelemiştir. Bu maddeler, ticari hümik asit, tuzlu bileşikler, organik maddeler, çözülebilir mikrobiyal ürünleri içermektedir. Birkaç filtrasyon mekanizması kullanılarak Ca⁺² iyonunun etkisiyle membran akısında meydana gelen azalmalar saptanmış, membranın kullanımdan sonra geçirgenliğini hidrolik ve kimyasal temizlemenin etkisi araştırılmıştır. Kimyasal temizleme sırasında 0,8 mM Ca⁺² ilave edildiğinde kirlenmeye sebep olan tuzlu bileşiklerin beş tanesinde azalma meydana gelmiştir. Ancak diğer organik maddeler için bu durumun tersi gözlemlenmiştir. Tuzlu bileşiklerin oluşturduğu kirlilik Ca⁺² ilavesiyle

hidrolik yıkamada kolayca giderilmiştir. Basınç değeri 14-50 kPa olduğunda kek oluşumunda trans membran basıncı da artmıştır. Bu durum aljinat (tuzlu bileşikler) için özellikle belirleyici olmuştur.

Shao vd. [110], yapmış oldukları çalışmada arayüz polimerizasyonu aracılığıyla zayıf film kompozit NF membranı geliştirilmişlerdir. Bu membranda 3 bardaki akı geçişi saatte 3.1 L/m² olmuştur. Bu hollow fiber NF membranında farklı tuzlar için farklı setler çalışılmış, R(Na₂SO₄)> R(MgSO₄)> R(NaCl)> R(MgCl₂) ve yüksek basınç direncileri ortaya konulmuştur. Bu membranlarda su ortamında çeşitli şartlarda tipik boya giderimleri test edilmiştir. Her iki boya maddesi olan Safarin O ve analinin blue reddenin %90'dan daha fazla olmuştur. Bu NF membranının atıksudaki en iyi boya giderimi pH-11 iken gerçekleşmiştir. Endüstriden kaynaklanan farklı boyaların giderimi için yeni membran modülü yeni nesil bir teknoloji olarak ümit verici sonuçlar elde etmiştir.

Chon vd. [111], yapmış oldukları pilot ölçekli çalışmada; koagülasyon, disk filtrasyonu, UF ve RO sistemlerini kombine bir şekilde kullanarak evsel atıksuların tekrar kullanılmasını amaçlamış ve su kirlenmelerinin sudan uzaklaştırılması ve kirlenme oluşumu üzerine çalışmışlardır. Buna göre kombine koagülasyon-disk filtrasyonu ile UF sonucunda bu atıksuların kullanılması için istenilen kriter sağlanamadığından karakterizasyon değiştirilmiştir. Koagülasyon-disk filtrasyonu UF membranının üzerinde oluşan, kek tabakasına sebep olan partikülleri gidermede başarı sağlanmış, fakat giderilemeyen kısım membran üzerinde önemli kirlenmeye sebep olmuştur. Çalışma sonunda UF membranı üzerinde dezorbe olanların RO membranında olanlardan daha fazla olduğu görülmüştür.

Nataraj vd. [112], yapmış oldukları çalışmada, kontamine olmuş çözelti karışımından renk giderimi sağlamak için NF ve RO membranları kullanılmıştır. Çalışmada membran prosesler farklı basınçlarda (100-400 psi) çalışılmış ve NF ve RO membranların performansını değerlendirmek için farklı besleme konsantrasyonları kullanılmıştır. Oluşturulan çözeltideki renk ve tuzların, membran performansları sonucunda önemli değişiklikler olduğu görülmüştür. NF uygulaması sonucu %99.8 renk giderimi sağlanılmıştır. RO membran uygulaması sonucunda ise toplam çözünmüş katıların %99,99 giderim sağlanılmıştır. Çözelti içindeki boya konsantrasyonu 500 mg/L'den 1000 mg/L'ye arttırıldığında, uygulanan basınç değerlerinde çözünmüş katı olarak tuz konsantrasyonunda önemli azalma olduğu görülmüştür. Aynı şekilde tuz

konsantrasyonu 5000 mg/L'den 10000 mg/L'e çıkarıldığında da çözeltideki boyaların büyük çoğunluğunun giderildiği görülmüştür.

Rahimpour vd. [113], yapmış oldukları çalışmada, petrol endüstrisinden kaynaklanan yağlı atıksuların NF membran proseslerde arıtılması araştırılmıştır. Nihai arıtım öncesi, ön arıtım olarak MF membran uygulanmıştır. NF membran prosesi farklı basınçlarda (5, 10, 15 ve 20 bar) ve sıcaklıklarda (20, 30 ve 40 °C) çalışılmıştır. NF sırasında akı değerleri 20 ile 265 kg/m²-sa arasında değişiklik göstermiştir. Bu işlemler sonucunda atıksuyun KOİ ve iletkenlik değerlerinde ham atıksuya göre 10 kat azalma olduğu görülmüştür. Ayrıca perpeat akısında, uygulanan basınç ve sıcaklık değerleri arttırıldığında akıda artış olduğu görülmüştür.

Liu vd. [114], yapmış oldukları çalışmada, tekstil atıksularının NF ve RO membran proseslerle arıtılması sağlanılarak, bu membran proseslerinin KOİ, tuzluluk ve akı değerlerindeki performansları karşılaştırılmıştır. NF membranı olarak NF90, RO membranı için ise BW30 membranı kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, aynı işletme şartlarında, NF sonucu oluşan akı değeri RO denemesine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu değerin yüksek olması, NF90 membranının yüksek poroziteye sahip olması, konsantrasyon polarizasyon ve kirlenmenin daha az olmasından kaynaklandığı vurgulanmıştır. Her iki membran uygulaması sonucunda da yüksek KOİ giderimi sağlanmış, ancak NF90 membranının KOİ giderim veriminin daha iyi olduğu görülmüştür. Ancak tuzluluk gideriminde ise RO membranının daha iyi olduğu görülmüştür. Bu tür atıksuların bu membran prosesler yardımıyla arıtılması sonucu bu atıksuların tekrar kullanılması sağlanılarak, geri dönüşüm ve ekonomik avantajlar sağlanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Kurt vd. [115], yapmış oldukları çalışmada, tekstil endüstrisi üretim faaliyetleri sonucu oluşan atıksuların arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla pilot ölçekli bir arıtma tesisi tasarlanmış ve tekstil fabrikasında yerinde uygulama ile arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, farklı işletme şartlarında NF (NF-270) ve RO (RO-XLE) membranları kullanılmıştır. Arıtma çalışmaları sonucunda akı değerleri NF-270 membranı için 51 L/m²-sa, RO-XLE ise 27 L/m²-sa olarak gerçekleşmiştir. Bu membran prosesler uygulama sonucu tekstil atıksulardaki yüksek KOİ, iletkenlik ve renk giderimi sağlandığı görülmüştür. Böylece yüksek kirliliğe sahip tekstil

atıksularının NF ve RO membran proseslerde arıtılması sonucu tekrar kullanılmak için kullanılabilecek bir su elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Ben Amar vd. [116], yapmış oldukları çalışmada, bir kumaş fabrikasında oluşan atıksuların NF ve RO membran proseslerde arıtımı sağlanılarak bu proseslerde oluşan atıksuların tekrar kullanılması amaçlanmıştır. Ön arıtım olarak UF uygulanmış, ardından spiral NF membrandan geçirilmiş, bunun sonucunda askıda katı madde ve KOİ gideriminde önemli verim elde edilmiştir. Aynı işlemler RO membranı içinde gerçekleştirilmiş ve yüksek KOİ ve AKM giderimi gözlemlenmiştir. Bu değerler atıksuyun tekrar kullanılması için gerekli olan Tunus standartlarını ($KOİ < 90 \text{ mg/L}$) sağladığı görülmüştür.

Hasar vd. [117], yapmış oldukları çalışmada, sızıntı sularını arıtmak için ön arıtım olarak koagülasyon/flökülasyon yapılmış, ardından membran biyoreaktörde (MBR) arıtımı gerçekleştirilmiş, daha sonra da RO membranından geçirilerek arıtımı sağlanılmıştır. Ön arıtım sonucunda KOİ ve AKM giderimi sırasıyla %36 ve %46 olarak gerçekleşmiştir. MBR sisteminde çamur yaşı 30 gün seçilmiş ve bu sistemde KOİ ve toplam inorganik azot giderimi sırasıyla %90 ve %92 olarak bulunmuştur. Bu sistem sonrasında KOİ ve toplam inorganik azot konsantrasyonu sırasıyla 450 mg/L ve 40 mg/L olduğu görülmüştür. MBR sisteminden sonra RO membran sistemi uygulanmış ve bu sistem sonrasında KOİ konsantrasyonu 4 mg/L 'ye kadar düşürülmesi başarılmıştır.

İnsel vd. [118], yapmış oldukları çalışmada, sızıntı sularının MBR sisteminde arıtımını sağlanarak organik maddeleri ve azotu sızıntı suyundan uzaklaştırması çalışılmıştır. MBR sistemi sonrasında KOİ ve toplam Kjeldahl azot giderimi sırasıyla %89 ve %85 olarak gerçekleşmiştir. MBR sonrasında uygulanan NF/RO membran sistemlerinde KOİ ve toplam azot giderim verimi %99 olarak gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca RO membran sonrası tuz giderimi ise %94 olduğu görülmüştür.

Ladner vd. [119], yapmış oldukları çalışmada, deniz sularının RO membran distilasyonu sırasında membranın geçirimsizliğini ve konsantrasyon polarizasyonun rejimini tek bir test yapılarak belirlenebilmesi amaçlanılmıştır. Bu testin en önemli anahtarı, uygun bir model ve akı bilgilerinden ekstra parametreler ve tahminler yapabilmek için çeşitli tuz konsantrasyonlarının oluşturulmasına izin vermesidir. Bu tekniğin faydası, birkaç deniz

suyu deneylerinden sonuçlar yardımıyla oluşturulmasıdır. Deneyler sonucunda akıdaki azalmaların osmotik basınç ve membranın yerleştirilmesinden kaynaklandığı görülmüştür. Deniz suyundaki organik maddeler tarafından RO membranında kirlenmeler, birkaç deniz suyu numune deneyleri için önemli olmadığı görülmüştür.

Coşkun vd. [120], yapmış oldukları çalışmada, zeytin karasularını RO membran kullanarak arıtımını sağlamaya çalışmışlardır. Nihai arıtım öncesi, ön arıtım olarak santrifüj ve UF prosesi uygulanmış, ardından RO membran sistemindeki performansı araştırılmıştır. UF prosesi 3 bar'da, RO membran prosesi ise 10, 15, 20 ve 25 bar'da gerçekleştirilmiştir. RO sonucunda KOİ giderim verimi ve iletkenlikteki azalmalar sırasıyla %96,9 ve %96,6 olarak gerçekleşmiştir. En yüksek akı değerinin ise 22.9 L/m²-saat olarak gerçekleştiği görülmüştür. Bu çalışma sonucunda zeytin karasularının ön arıtım olarak UF işlemi uygulandıktan sonra RO membran uygulaması yapıldığında akıda artış olduğu görülmüştür.

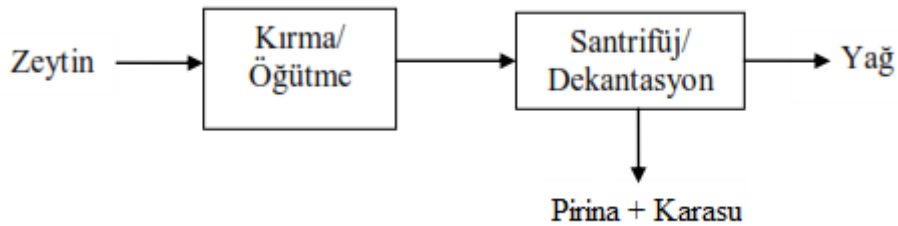
BÖLÜM 4

MATERYAL METOD

Bu çalışmada; zeytin karasuyun arıtımı için öncelikle santrifüj ve UF prosesleri ile ön arıtma işlemi uygulanmış, daha sonra nihai arıtım için RO prosesi kullanılmıştır. Nihai arıtım çalışmasında, kullanılan atıksuyun çözünmüş katı madde içeriği ve dolayısıyla osmotik basınç değeri oldukça yüksek olduğundan, süzöntü alınabilmesi için hem membran üzerinde çeşitli basınçlar uygulanmış hem de iletkenlik değeri kademeli olarak düşürülmüştür. Bu sayede ham suyun iletkenlik değeri ile uygulanan basınç ve elde edilen akılar arasında bir ilişki ortaya konmaya çalışılmıştır. Ayrıca her bir süzöntü numunesindeki KOİ giderim verimleri ile iletkenlik değerindeki düşüşler takip edilmiştir.

4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Karasu Numunesi

Deneysel çalışmalarda kullanılan zeytin karasuyu, Bursa'nın Gemlik ilçesinde faaliyet gösteren özel bir zeytinyağı tesisinden elde edilmiştir. Tesis hakkında üreticiden elde edilen bilgiye göre, ortalama günlük 60 ton zeytin işlenmekte, bunun sonucunda da yaklaşık 6 ton karasu oluşmaktadır. Tesis iki fazlı üretim prosesine sahiptir. Tesisin akım şeması Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Atıksu alınan zeytinyağı üretim tesisinin akım şeması

Tesiste, zeytinleri yıkamak için kullanılan yıkama suları ilgili deşarj kriterlerini sağladığından herhangi bir arıtım işlemi yapılmaksızın deşarj edilmektedir. Kırma işlemi sırasında çoğunlukla kullanılan zeytinlerin nem muhtevası yetersiz olduğundan zeytinlerin daha kolay işlenebilmesi için ilave su verilmektedir.

Bu tesisten alınan karasu numunesinde yapılan analizler neticesinde elde edilen karasu karakteristikleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Bu çalışma boyunca yapılan AKM, KOİ ve yağ-gres analizleri Standart Metodlar’a göre [121] yapılmıştır.

Çizelge 4.1 Karasu numunesinde yapılan analiz sonuçları

Parametre	Birimi	Konsantrasyon
pH	-	4,2±0,1
İletkenlik	mS/cm	75,0±2,0
AKM	g/L	17,3±1,3
KOİ	g/L	54,4±2,1
Yağ ve gres	g/L	15,6±4,5

Karasu numunesinde yapılan analiz sonuçlarına bakıldığında, kullanılan karasuyun iletkenlik değerinin ve dolayısıyla çözünmüş katı madde içeriğinin çok fazla olduğu görülmüştür. Ölçülen 75 ms/cm değeri literatürde yapılan pek çok çalışmada belirtilen değerlerin üzerindedir. Bu durum numune alınan zeytinyağı üretim tesisinin, literatürde yapılan pek çok çalışmanın aksine, iki fazlı üretim prosesi ile çalışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çözünmüş katı madde miktarının yüksekliği NF membranlarında membran kirliliğini arttırmakla birlikte RO membranlarında, gerekli membran basıncını arttırması sebebiyle, daha büyük önem taşımaktadır. Daha yüksek basınçlar maliyeti arttıracak gibi bu basınca dayanacak membranların kullanılması da maliyeti arttıran başka bir husus olacaktır.

4.2 Santrifüj Prosesi

Çalışmada santrifüj işlemi için Beckmhan Coulter firmasına ait Allegra X12 model laboratuvar ölçekli santrifüj cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz, standart rotor ile ulaşabilen en yüksek dönüş hızı 3.750 rpm (routing per minute) ve rcf (relative centrifugal force) birimi 3.270xg’dir. Bu cihaz, 4 adet 750 mL hacimli numuneyi santrifüjleme özelliğine sahiptir. Kullanılan santrifüj cihazının görüntüsü Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Çalışmaların tamamında cihaz, 3.750 rpm değeri ile çalışılmıştır. Ön işlem olarak

kullanılan santrifüj işleminin etkisini daha iyi ortaya koyabilmek adına karasuyun santrifüj işlemi 10, 20, 30 ve 40 dakikalık sürelerle gerçekleştirilmiş, bunun neticesinde santrifüjlenmesi için en uygun dakika belirlenmiştir.



Şekil 4.2 Çalışmada kullanılan santrifüj cihazı

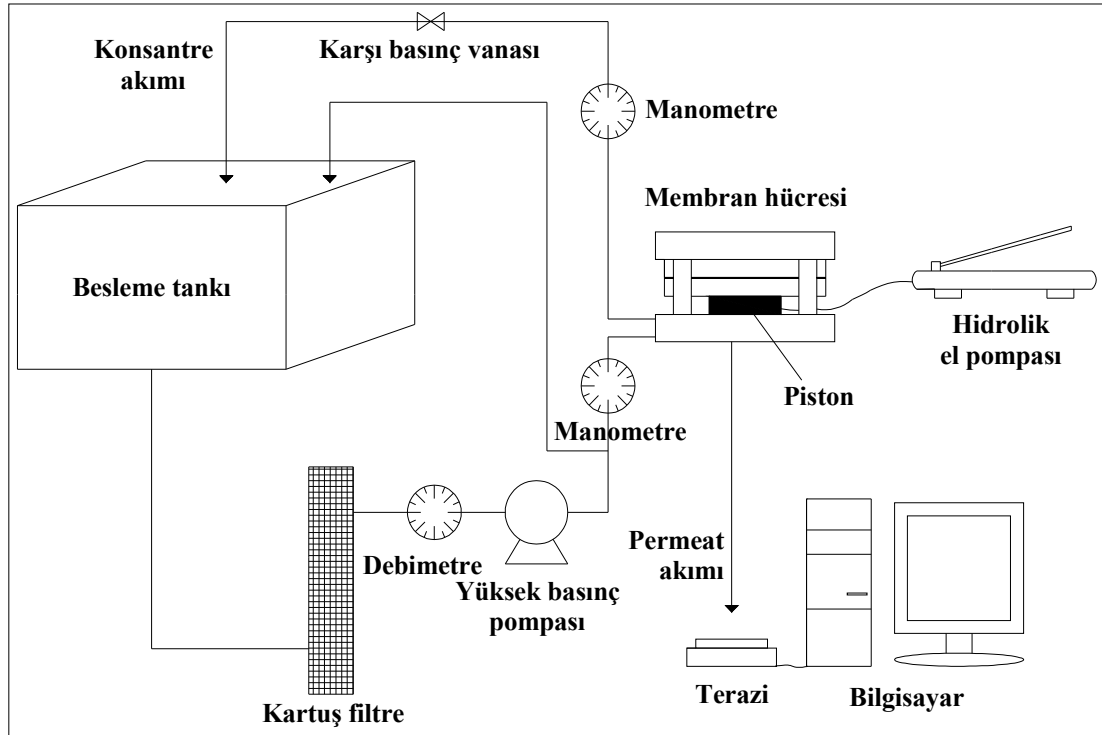
4.3 Membran Filtrasyon Prosesleri

Bu çalışmadaki membran filtrasyon prosesi, laboratuvar ölçekli bir membran düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu düzeneğe çeşitli elemanların bir araya getirilmesiyle oluşturulmuştur (Şekil 4.3).

Düzeneğin ana kısmı olan membran hücresi GE Osmonics firmasına aittir. Değişken devirli pompa elemanı membran hücresine verilen debinin istenilen seviyeye getirilmesine imkan sağladığı için bu düzeneğin en önemli elamanlarından biridir. Membran hücresinin sıkıştırılması hidrolik el pompası yardımıyla sağlanmaktadır. Düzeneğin elemanlarından bir diğeri, MF kartuş filtredir. Bu filtre, membran prosesleri sırasında, kaba partiküllerin pompaya gelerek zarar vermesini önlemek maksadıyla yerleştirilmiştir. Ayrıca düzeneğe debi ve basınçölçerler de yer almaktadır. Karasuyun arıtımı sağlandığı çıkış süzöntü kısmı terazi üzerine konulan bir beherde toplanmakta ve terazi bilgisayara bağlı bulunmaktadır. Bu sayede terazi üzerinde okunan farklı değerler bilgisayara kaydedilmekte ve membranların akısı belirlenebilmektedir. Membran düzeneğinin şematik görünümü Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Çalışmalar sırasında kullanılan membran düzeneği



Şekil 4.4 Membran düzeneğinin şematik gösterimi (Coşkun vd., 2012).

Bu membran sisteminde, membran hücresine konulan membran çeşidine bağlı olarak UF, NF ve RO işlemleri yapılabilmektedir. Bu çalışmada ultrafiltrasyon ve ters ozmoz

membranları kullanılmıştır. Süzüntü numunelerinde bazı analizler yapılarak membranların performansları belirlenmiştir.

4.3.1 Ultrafiltrasyon Prosesi

Çalışma sırasında yapılan UF prosesi, RO prosesine bir ön arıtım olması amacıyla 2 bar basınç altında yapılmıştır. Bu sayede RO membranın performansını olumsuz etkileyebilecek partiküllerin bu membran yardımıyla tutulması amaçlanmıştır. UF membranı, GE Osmonics firması tarafından üretilen JW membranıdır. Kullanılan UF membranının özellikleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 Kullanılan ultrafiltrasyon membranının özellikleri

Membran	Membran türü	Üretici	Malzeme
JW	Ultrafiltrasyon	GE Osmonics	PVDF

4.3.2 Ters Ozmoz Prosesi

RO işlemleri öncesinde ön arıtım olarak santrifüj ve UF işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sırasında kullanılan RO membranı, GE Osmonics firması tarafından üretilen AG membranıdır.

Uygulamalarda karasuyun iletkenlik değerlerine göre 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 bar olmak üzere 6 farklı basınç altında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan RO membranlarının özellikleri Çizelge 4.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 Kullanılan ters ozmoz membranının özellikleri

Membran	Membran türü	Üretici	Malzeme	^a MTG,
AG	Ters ozmoz	GE Osmonics	Poliamid	99,5

^aMinimum tuz giderimi

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR

5.1 Ön Arıtım Çalışmaları

5.1.1 Santrifüj Prosesi

Zeytin karasu numunesinde yapılan santrifüj işlemi, 3750 rpm hızda gerçekleştirilmiş ve farklı zamanlar uygulanarak bu işlemler yapılmıştır. Farklı süreler uygulanarak, en iyi KOİ giderimini gerçekleştiren süre belirlenmeye çalışılmıştır. Bu maksatla 10, 20, 30 ve 40 dakikalık sürelerde santrifüj işlemi gerçekleştirilmiştir. Santrifüjlenmiş numunelerin üst fazından numune alınarak, KOİ deneyleri yapılmış ve birbirleriyle mukayese edilmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 Santrifüj işleminde uygulanan sürelerin KOİ üzerinde etkisi

Parametre	KOİ, g/L	KOİ Giderim Verimi, %	AKM, g/L	AKM, Giderimi, %
Ham Numune	54,4±2,1	-	17,33±1,29	-
10 Dakika	38,0±2,3	30	7,14±0,03	58,8
20 Dakika	33,5±3,7	38,3	3,18±0,27	81,6
30 Dakika	31,1±2,7	42,7	1,90±0,37	89,0
40 Dakika	30,7±2,5	43,5	1,82±0,26	89,5

Santrifüjlenme işlemi yapılırken bekleme süresinin arttırılması KOİ gideriminde artış sağlamıştır. KOİ giderim verimi 30 dakikada %42,7, 40 dakikada ise %43,5 değerine ulaşmıştır. Bekleme süresinin santrifüj sırasında 40 dakika olarak uygulanması, 30 dakikaya nazaran giderim veriminde önemli bir artışa sebep olmadığından en uygun süre olarak 30 dakika bekletme süresi seçilmiş ve santrifüjleme işlemleri bu sürede gerçekleştirilmiştir.

Santrifüj sonrası zeytin karasu numunesinde yapılan analiz sonuçları Çizelge 5.2’de verilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak, santrifüj işlemi sonunda ham numunenin AKM ve yağ-gres değerlerinde önemli azalmalar olduğu görülmüştür. Ham numuneye göre AKM giderim verimi %89, yağ-gres giderim verimi ise %91 olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.2 Santrifüj sonrası yapılan analizlerin sonuçları

Parametre	Konsantrasyon	Giderim Verimi, %
AKM, g/L	1,90±0,37	89,0
KOİ, g/L	31,10±2,7	42,7
Yağ ve gres, g/L	1,40±0,28	91,0

5.1.2 Ultrafiltrasyon Prosesi

UF prosesi, 30 dakikalık santrifüj işlemi yapıldıktan sonra karasuya uygulanmıştır. Böylece RO membranının yükünün azaltılarak membranın hemen kirlenmesinin önüne geçilmeye çalışılmıştır. UF işlemi sonrasında elde edilen süzüntüde yapılan analiz sonuçları Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Ultrafiltrasyon sonrası yapılan analizlerin sonuçları

Parametre	Ham numune	Santrifüj	Ultrafiltrasyon
pH	4,2	4,4	4,4
İletkenlik, mS/cm	75,0	74,7	74,0
KOİ, g/L	54,4	31,2	19,7

Karasuyun KOİ değeri, santrifüj işlemi sonrasında 31,2 g/L’ye, UF işlemi sonrasında ise 19,7 g/L’ye düşmüştür. KOİ giderim verimleri; santrifüj ve UF işlemleri için sırasıyla %42,7 ve %36,9 olarak gerçekleşirken toplam giderim verimi %63,8 olarak elde edilmiştir. Santrifüj ve UF işlemlerinde işlemi çözünmüş madde giderimi olmadığından iletkenlik değerinde önemli bir değişiklik olmamıştır.

5.2 Ters Ozmos Prosesi

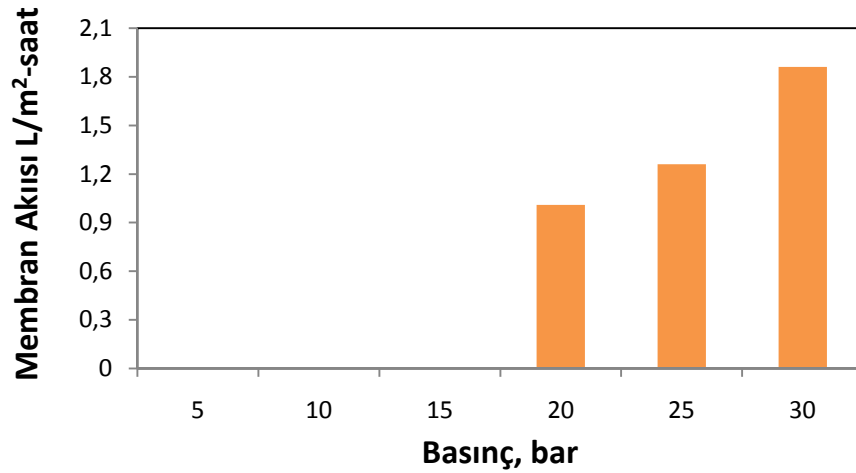
Çalışmalar boyunca RO membranı olarak GE Osmonics firması tarafından üretilen AG membranı kullanılmıştır. RO membran öncesinde sırasıyla santrifüj ve UF işlemleri

uygulamıştır. Arıtımı gerçekleştirilmek istenen zeytin karasuyunun iletkenlik değeri oldukça yüksek değere sahiptir. Kullanılan sistemde RO membranı maksimum 30 bar basınç altında çalıştırılabilmektedir. RO işlemi öncesindeki ham su, çeşme suyu ile kademeli olarak seyreltilerek iletkenlik değeri düşürülmüş ve her bir giriş iletkenlik değerinde çeşitli basınçlar uygulanarak permeat kalitesi ve akılar araştırılmıştır.

5.2.1 İletkenlik 29,4 mS/cm'ye Düşürüldüğünde Sonuçlar

Kademeli olarak düşürülen iletkenlik değeri 29,4 ms/cm değerine inene kadar uygulanan hiçbir basınçta akı alınamamıştır. Seyreltme işlemi devam edilerek karasuyun iletkenlik değeri 29,4 mS/cm'ye düşürülmüş ve bu değerde 20, 25 ve 30 bar'larda süzüntü akıları alınabilmekmiştir.

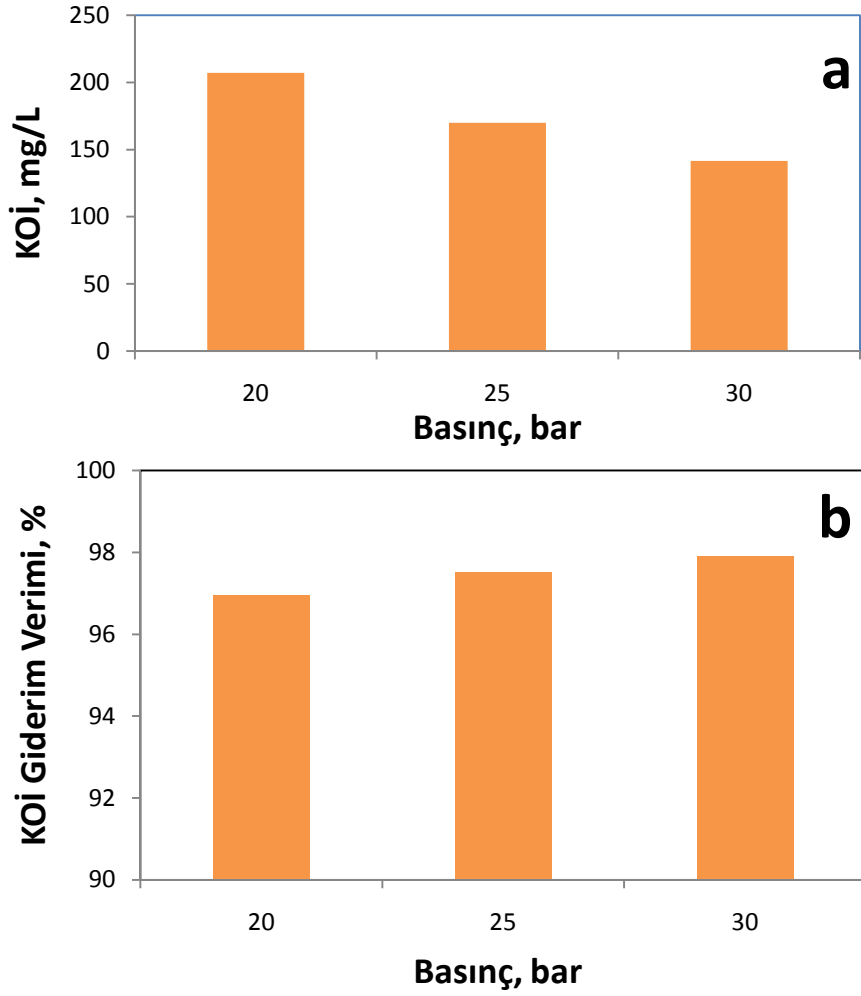
Bu iletkenlik değeri altında RO membran denemeleri sonucunda elde edilen akı değerleri Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 Karasu numunesinde iletkenlik 29,4 mS/cm iken oluşan akı değerleri

Giriş suyu iletkenlik değeri 29,4 ms/cm değerinde iken RO membranında 5, 10 ve 15 bar'larda geçiş olmamış, 20, 25 ve 30 bar'larda geçiş sağlanmıştır. Bu durum karasuyun bu iletkenlik değerindeki ozmotik basıncının 15 bar'dan büyük, 20 bar'dan küçük olduğunu göstermektedir. Basınç artışı ile birlikte akılarda da artışlar görülmüştür. En yüksek akı değeri 30 bar basınç altında gerçekleşmiş ve bu değer 1,86 L/m²-saat olarak elde edilmiştir.

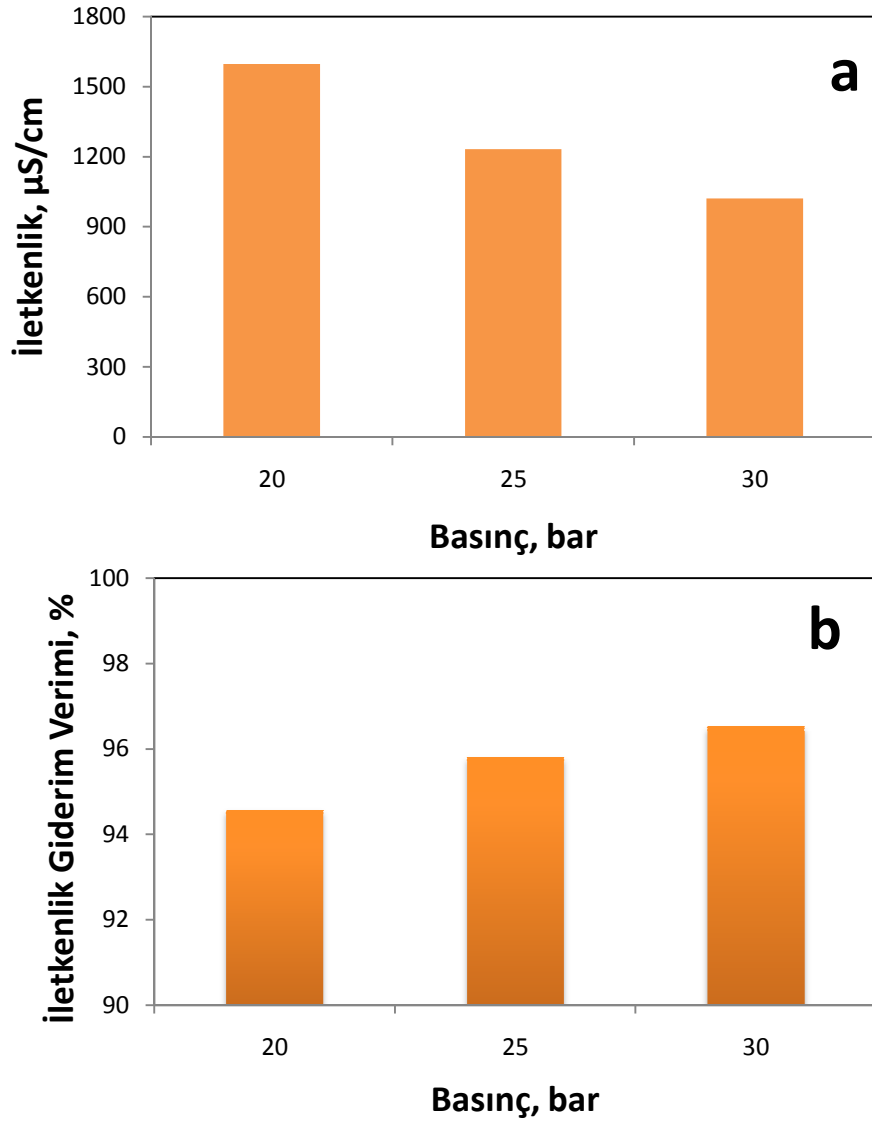
Bu iletkenlik değerinde membran prosesinin uygulanmasıyla elde edilen KOİ değişimleri Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Karasu numunesinde iletkenlik 29,4 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi basıncın artışı ile birlikte KOİ veriminde de artış görülmüştür. Giriş iletkenlik değeri 29,4 mS/cm ve KOİ değeri 6.787 mg/L iken çıkış KOİ konsantrasyonunun en yüksek basınçta 142 mg/L’ye kadar düştüğü görülmüştür. Uygulanan tüm basınçlarda yüksek KOİ giderim verimlerine ulaşılırken en yüksek KOİ giderimverimi 30 bar basınç altında %97,9 olarak gerçekleşmiştir.

29,4 mS/cm giriş iletkenlik değerine sahip karasuların RO filtrasyonu neticesinde elde edilen süzüntülerdeki iletkenlik değerleri ve iletkenlikteki azalmalar Şekil 5.3’de verilmiştir.



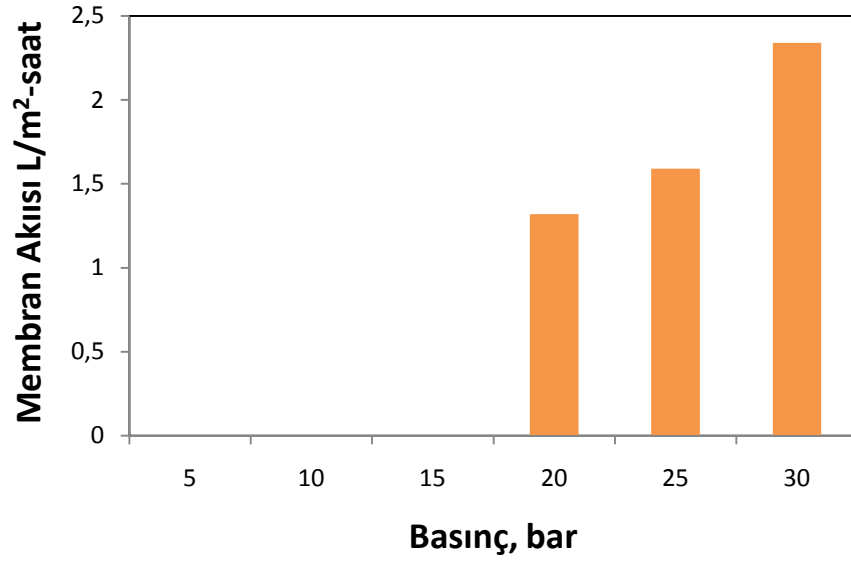
Şekil 5.3 Karasu numunesinde iletkenlik 29,4 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) İletkenlik değerleri ve (b) iletkenlikteki azalmalar

İletkenlik değerlerindeki azalmalar incelendiğinde en yüksek verimin KOİ giderimine paralel olarak en yüksek basınç olan 30 bar’da %96,5 olarak gerçekleştiği görülmüştür.

5.2.2 İletkenlik 23,90 mS/cm’ye Düşürüldüğünde Sonuçlar

Zeytin karasuyun iletkenlik değeri, seyreltme işlemi yapılarak 23,90 mS/cm düşürülmüştür.

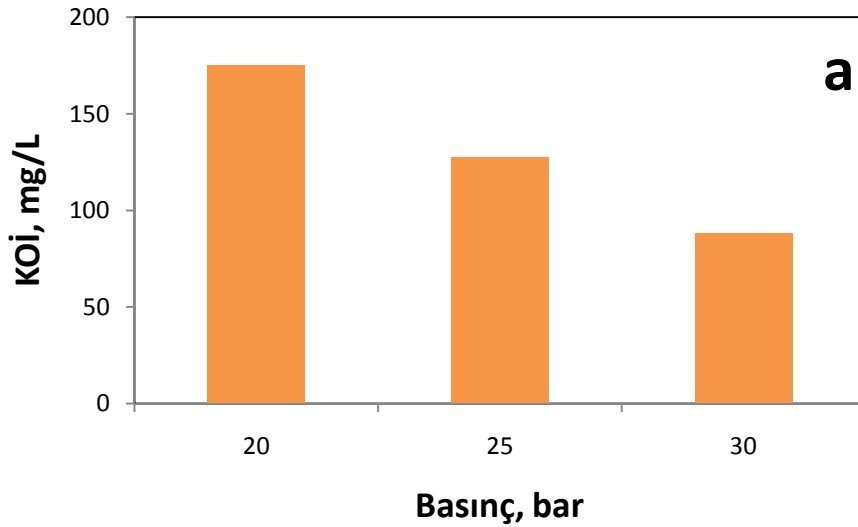
Bu iletkenlik değeri altında RO membran denemeleri sonucunda elde edilen akı değerleri Şekil 5.4’de gösterilmiştir.

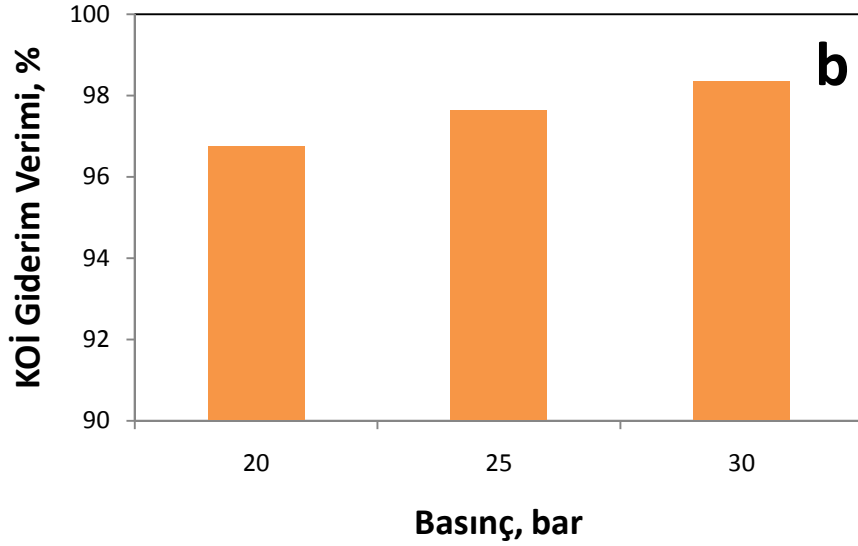


Şekil 5.4 Karasu numunesinde iletkenlik 23,90 mS/cm iken oluşan akı değerleri

RO membran denemeleri sonucu 5, 10 ve 15 bar değerlerinde geçiş olmamış, 20, 25 ve 30 bar’larda ise geçiş sağlanmıştır. Basınç artışı ile birlikte akılarda da artışlar görülmüştür. En yüksek akı değeri 30 bar’da gerçekleşmiş ve bu değerin 2,34 L/m²-saat olduğu görülmüştür.

Bu iletkenlik değerinde membran prosesinin uygulanmasıyla birlikte KOİ değişimleri Şekil 5.5’de verilmiştir.

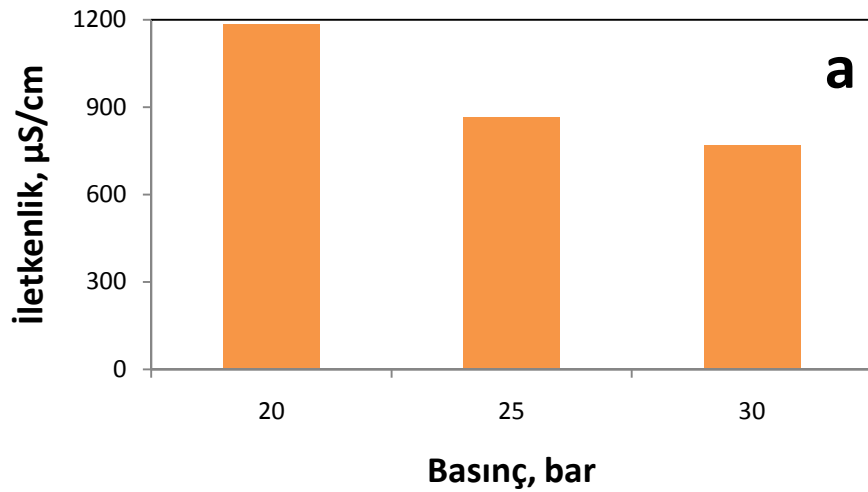


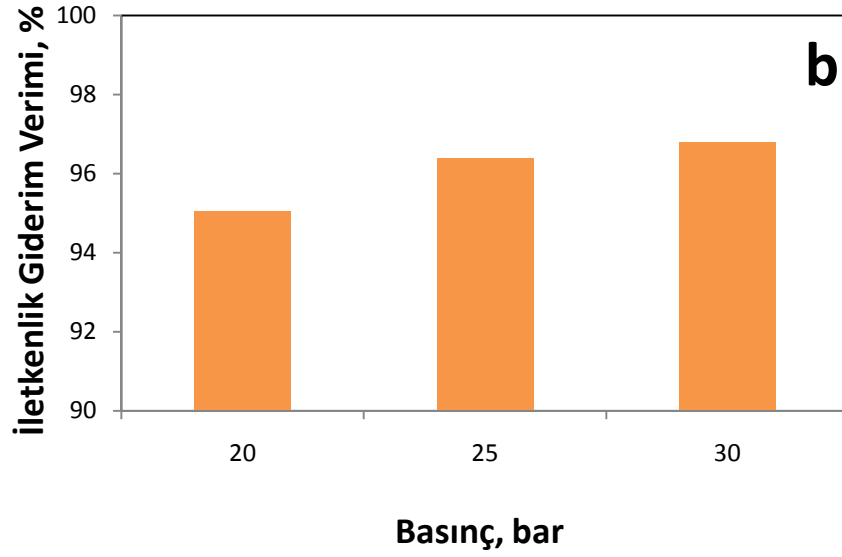


Şekil 5.5 Karasu numunesinde iletkenlik 23,90 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri

Şekil 5.5’de görüldüğü gibi basıncın artışı ile birlikte KOİ veriminde artış görülmüştür. Uygulanan bütün basınç değerlerinde yüksek KOİ giderimi sağlanmış, en yüksek KOİ verimi basınç değeri 30 bar olarak uygulandığında %98,4 olarak gerçekleşmiştir.

23,90 mS/cm giriş iletkenlik değerine sahip karasuların RO filtrasyonu neticesinde elde edilen süzüntülerdeki iletkenlik değerleri ve iletkenlikteki azalmalar Şekil 5.6’da verilmiştir.





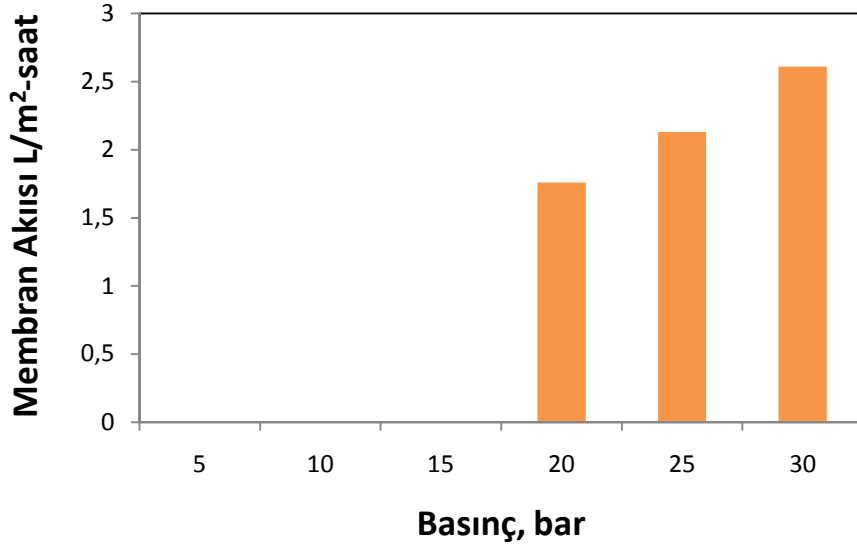
Şekil 5.6 Karasu numunesinde iletkenlik 23,90 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) iletkenlikteki azalmalar

İletkenlik değerlerindeki azalmalar incelendiğinde en yüksek verimin KOİ giderimine paralel olarak, en yüksek basınç olan 30 bar'da %96,8 olarak gerçekleştiği görülmüştür. En düşük iletkenlik değeri RO denemesi sonunda 768 μ S/cm, en yüksek değerin ise 1184 μ S/cm olduğu görülmüştür.

5.2.3 İletkenlik 19,31 mS/cm'ye Düşürüldüğünde Sonuçlar

Zeytin karasuyun iletkenlik değeri, seyreltme işlemi yapılarak 19,31 mS/cm'ye düşürülmüştür. RO membran denemeleri sonucu 5, 10 bar değerlerinde geçiş olmamış, 15 bar basınç değerinde çok çok düşük bir geçiş olmuş, 20, 25 ve 30 bar'larda ise geçiş sağlanmıştır.

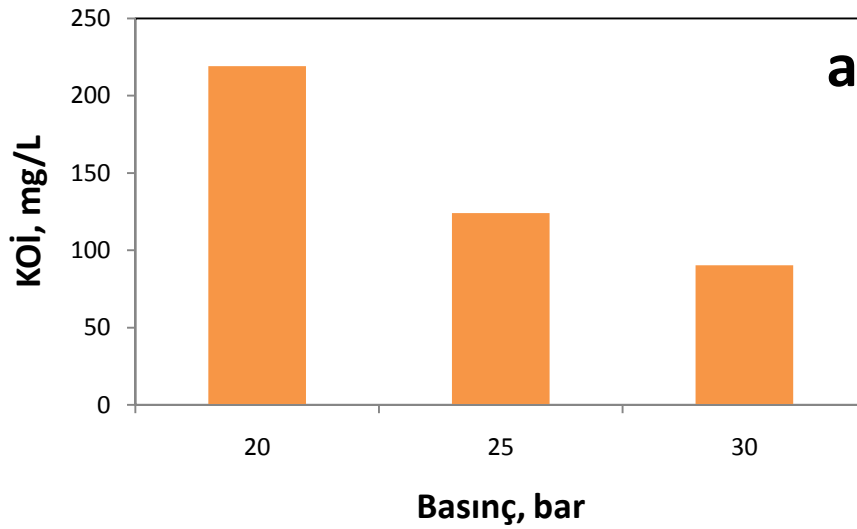
Bu iletkenlik değeri altında ters ozmos membran denemeleri sonucunda elde edilen akı değerleri Şekil 5.7'de verilmiştir.

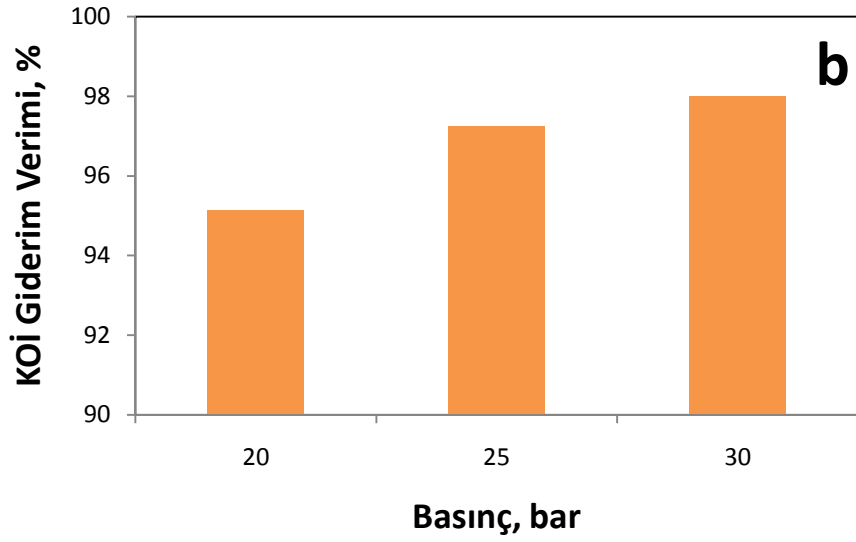


Şekil 5.7 Karasu numunesinde iletkenlik 19,31 mS/cm iken oluşan akı değerleri

İletkenlik değerleri, seyreltme işlemi yapılarak düşürülmüş, bunun sonucunda akılarda artışlar görülmüştür. En yüksek akı değeri 30 bar'da 2,61 L/m²-saat olduğu görülmüştür.

Bu iletkenlik değerinde RO membran prosesinin uygulanmasıyla birlikte KOİ değişimleri Şekil 5.8'de verilmiştir.

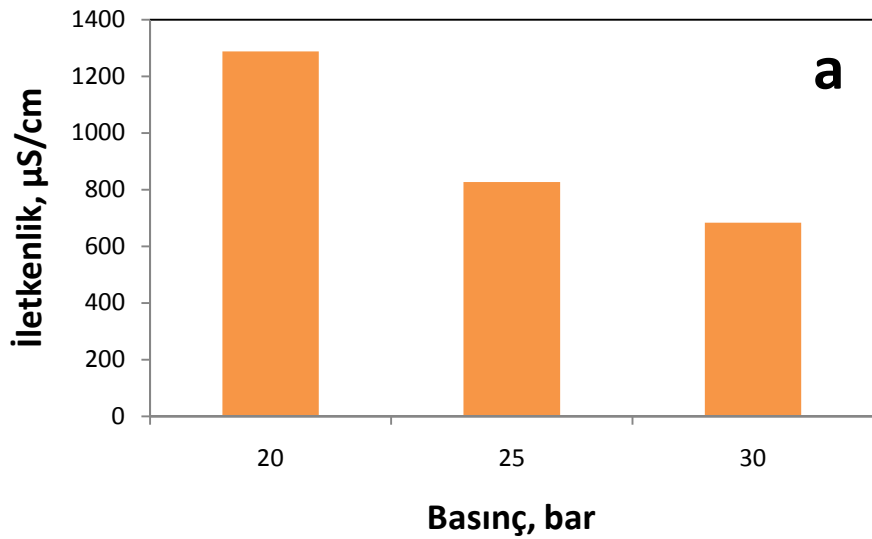


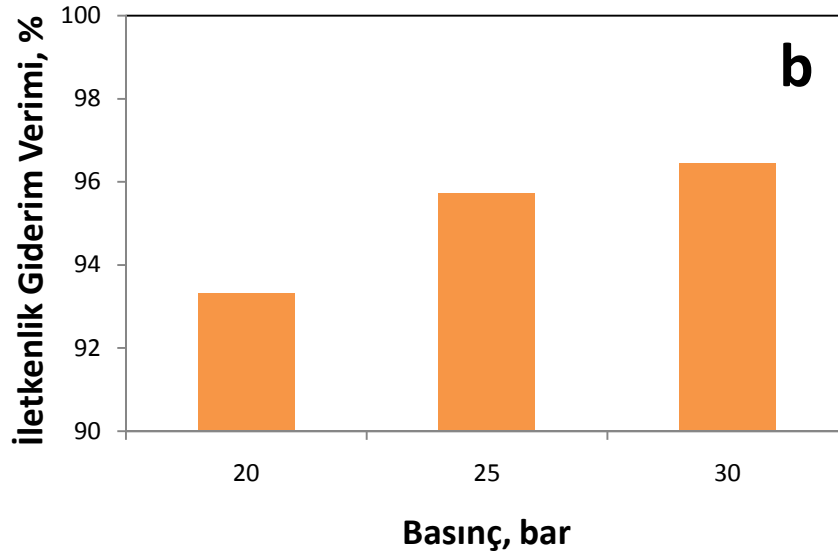


Şekil 5.8 Karasu numunesinde iletkenlik 19,31 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri

Şekil 5.8’de görüldüğü gibi basıncın artışı ile birlikte KOİ veriminde artış görülmüştür. En yüksek KOİ verimi, basınç değeri 30 bar uygulandığında %97,9 olarak gerçekleşmiştir.

19,31 mS/cm giriş iletkenlik değerine sahip karasuların RO filtrasyonu neticesinde elde edilen süzüntülerdeki iletkenlik değerleri ve iletkenlikteki azalmalar Şekil 5.9’da verilmiştir.





Şekil 5.9 Karasu numunesinde iletkenlik 19,31 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) iletkenlikteki azalmalar

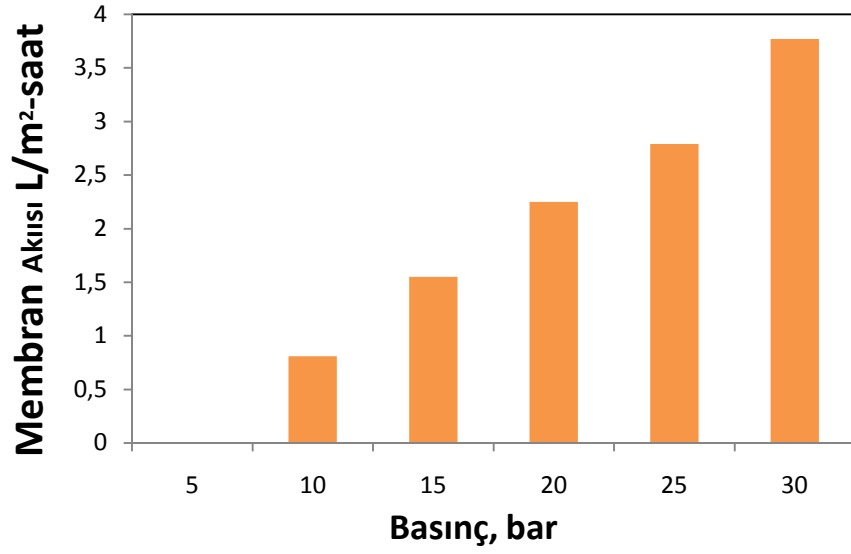
İletkenlik değerlerindeki azalmalar incelendiğinde en yüksek verimin KOİ giderimine paralel olarak en yüksek basınç olan 30 bar’da %96,5 olarak gerçekleştiği görülmüştür.

5.2.4 İletkenlik 15,02 mS/cm’ye Düşürüldüğünde Sonuçlar

Zeytin karasuyun iletkenlik değeri, seyreltme işlemi yapılarak 15,02 mS/cm’ye düşürülmüştür. Bu iletkenlik değerinde RO membran çıkışında 10, 15, 20, 25 ve 30 bar’larda akılar alınabilmiş, ancak 5 bar’da akı alınamamıştır.

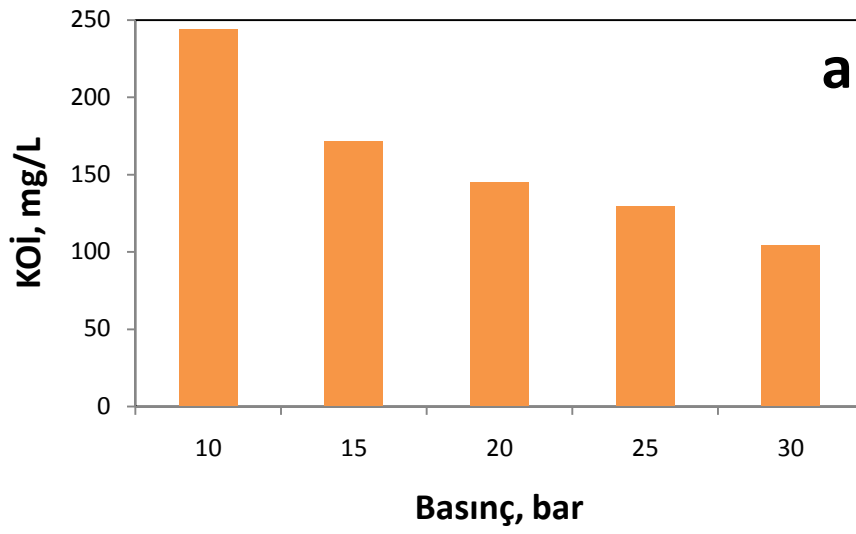
Bu iletkenlik değeri altında RO membran denemeleri sonucunda elde edilen akı değerleri Şekil 5.10’da verilmiştir.

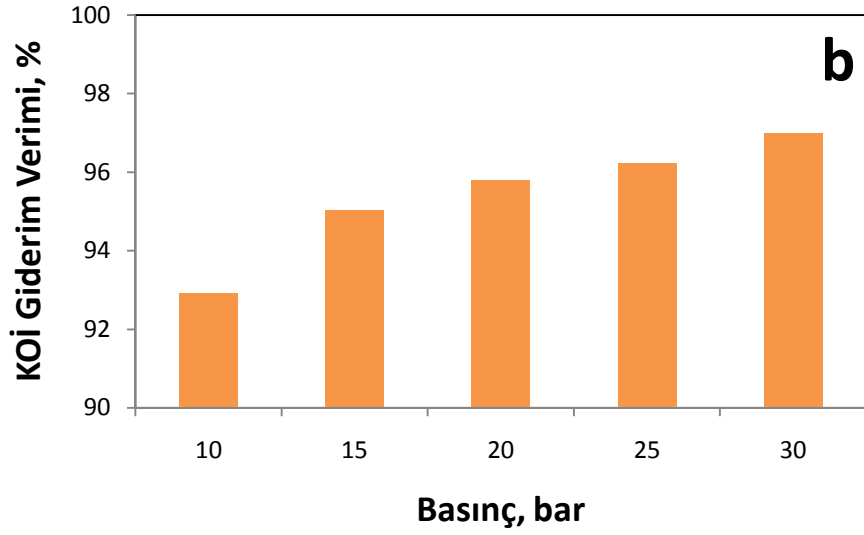
Bu iletkenlik değerinde RO membranında 10 ve 15 bar’larda geçişler gözlemlenmiştir. Seyreltme işlemi yapıldığından RO membranının yeneceği ozmotik basınç azaldığından bu basınç değerlerinde de akılar alınmıştır. Ancak bu iletkenlik değerinde, 5 bar’da süzüntü geçişi sağlanamamıştır. Basınç artışı ve iletkenliğin düşüşü ile birlikte akılarda da artışlar görülmüştür. En yüksek akı değeri 30 bar’da 3,77 L/m²-saat olarak gerçekleşmiştir. İletkenlik değeri 19,31 mS/cm iken 30 bar’da en yüksek akı değeri 2,61 L/m²-saat olmasına karşın, aynı basınçta giriş iletkenlik değeri 15,02 mS/cm olduğunda akıda önemli derecede artış olduğu görülmüştür. Bunun sebebi karasu numunesinin seyreltilerek çözünmüş madde konsantrasyonunun ve dolayısıyla numunenin ozmotik basıncının düşmesidir.



Şekil 5.10 Karasu numunesinde iletkenlik 15,02 mS/cm iken oluşan akı değerleri

Bu iletkenlik değerinde RO prosesinin uygulanmasıyla birlikte KOİ değişimleri Şekil 5.11’de verilmiştir.

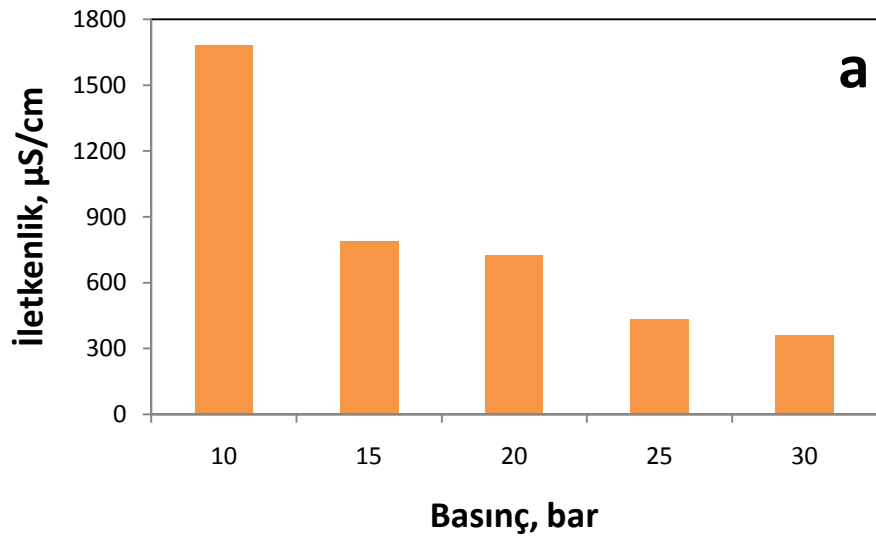


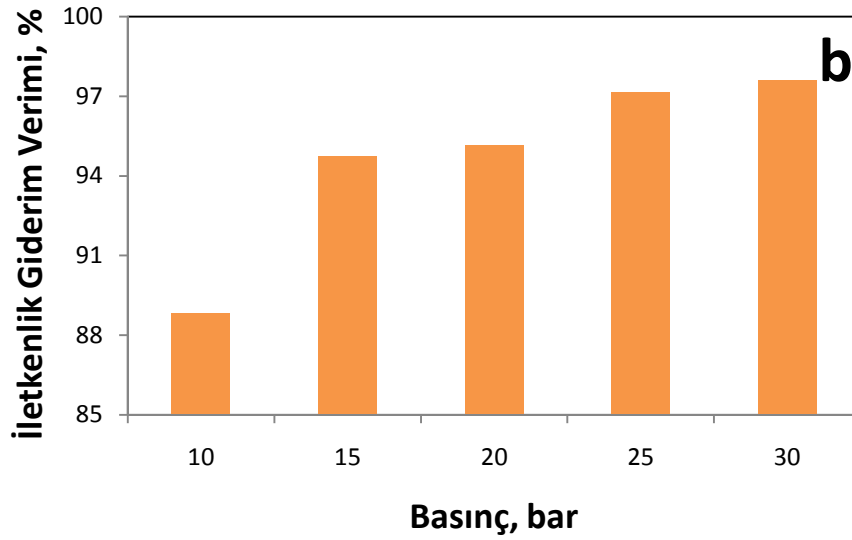


Şekil 5.11 Karasu numunesinde iletkenlik 15,02 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri

Şekil 5.11’de görüldüğü gibi basıncın artışı ile birlikte KOİ veriminde de doğrusala yakın bir artış görülmüştür. En yüksek KOİ verimi, basınç değeri 30 bar uygulandığında %96,9 olarak gerçekleşmiştir.

15,02 mS/cm giriş iletkenlik değerine sahip karasuların RO filtrasyonu neticesinde elde edilen süzüntülerdeki iletkenlik değerleri ve iletkenlikteki azalmalar Şekil 5.12’de verilmiştir.





Şekil 5.12 Karasu numunesinde iletkenlik 15,02 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) iletkenlikteki azalmalar

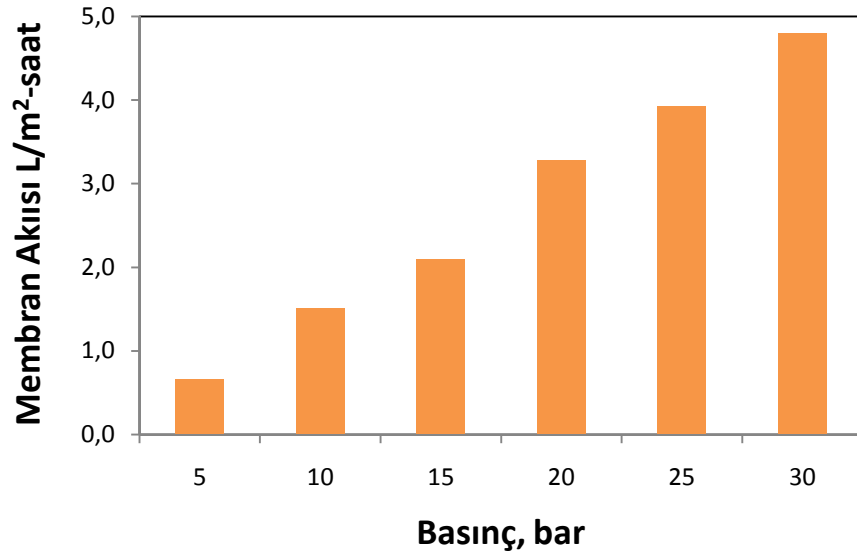
İletkenlik değeri 15,02 mS/cm iken iletkenlik değerlerindeki azalmalar incelendiğinde en yüksek verimin KOİ giderimine paralel olarak en yüksek basınç olan 30 bar’da %97,6 olarak gerçekleştiği görülmüştür.

5.2.5 İletkenlik 9,83 mS/cm’ye Düşürüldüğünde Sonuçlar

Zeytin karasuyun iletkenlik değeri, seyreltme işlemi yapılarak 9,83 mS/cm’ye düşürülmüştür. Bu iletkenlik değerinde RO membran denemelerindeki bütün basınçlarda akılar alınabilmektedir.

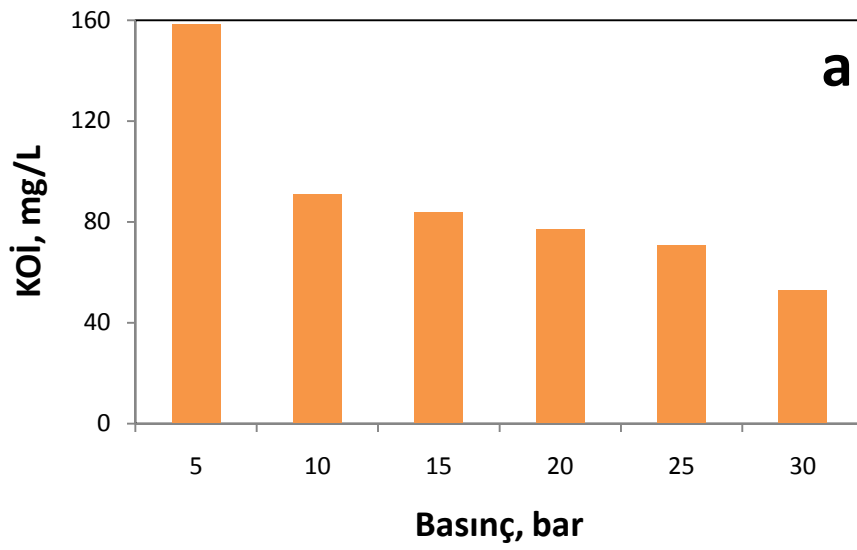
Bu iletkenlik değeri altında RO membran denemeleri sonucunda elde edilen akı değerleri Şekil 5.13’de verilmiştir.

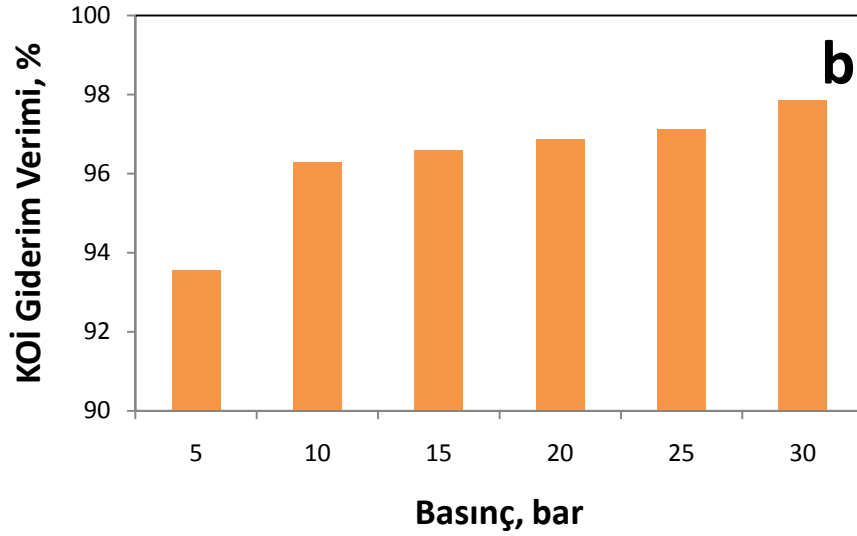
Bu iletkenlik değerinde RO membranında bütün basınçlarda geçişler gözlemlenmiştir. Seyreltme işlemi yapıldığından RO membranının yeneceği ozmotik basınç azaldığı için uygulanan bütün basınç değerlerinde akılar alınmıştır. Basınç artışı ve iletkenlik değerinin düşürülmesiyle akılarda da artışlar görülmüştür. En yüksek akı değeri 30 bar’da 4,80 L/m²-saat olarak gerçekleşmiştir. İletkenlik 15,02 mS/cm iken 30 bar’da en yüksek akı değeri 3,77 L/m²-saat olmasına karşın, aynı basınçta iletkenlik 9,83 mS/cm olduğunda bu değer 4,80 L/m²-saat olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 5.13 Karasu numunesinde iletkenlik 9,83 mS/cm iken oluşan akı değerleri

Bu iletkenlik değerinde RO prosesinin uygulanmasıyla birlikte KOİ değişimleri Şekil 5.14’de verilmiştir.



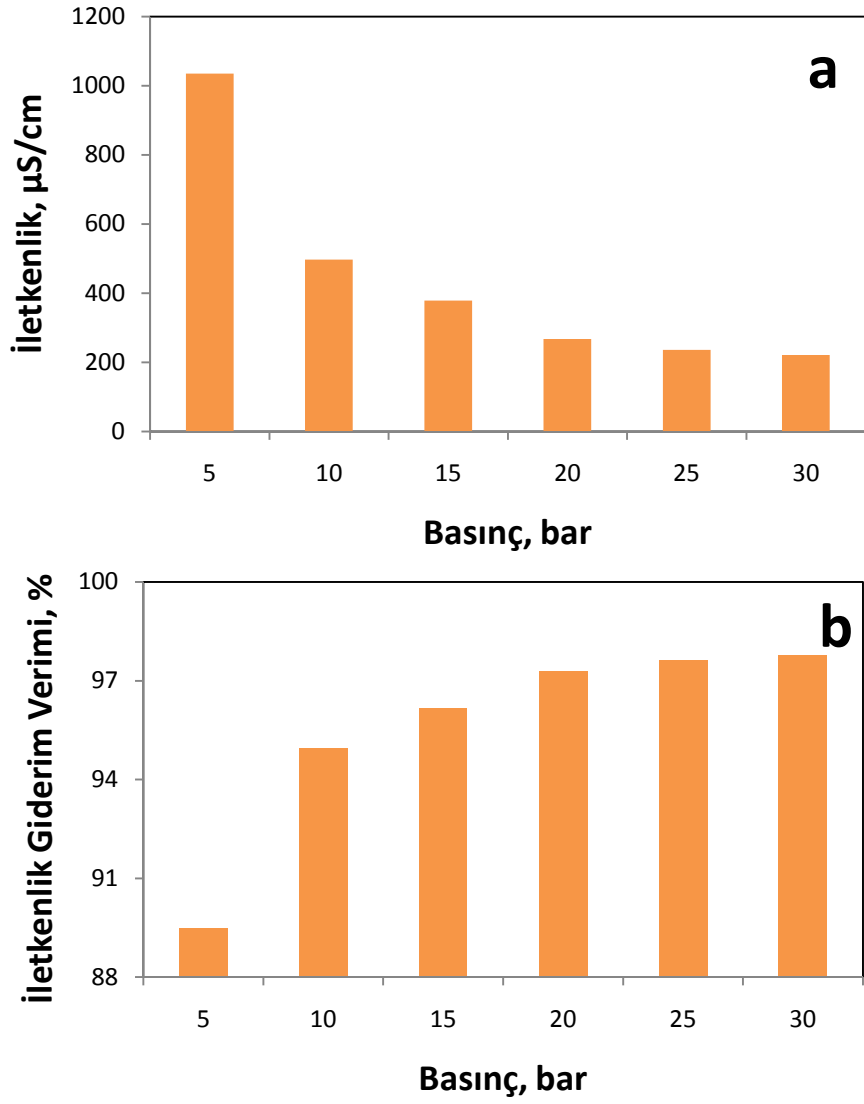


Şekil 5.14 Karasu numunesinde iletkenlik 9,83 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri

Şekil 5.14’de görüldüğü gibi basıncın artışı ile birlikte KOİ veriminde de doğrusala yakın artış görülmüştür. Ancak RO membran çıkışında KOİ değerleri kıyaslandığında 5 bar’da bu değer 158 mg/L iken, 10 bar’da 91 mg/L olduğu görülmüştür. Bu iki basınçta çıkış KOİ değerleri arasında önemli derecede farklar olduğu, diğer basınç değerlerinde ise çıkış KOİ değerlerinin doğrusala yakın bir şekilde azaldığı görülmüştür. En yüksek KOİ verimi, basınç 30 bar uygulandığında %97,8 olarak gerçekleşmiştir.

9,83 mS/cm giriş iletkenlik değerine sahip karasuların RO filtrasyonu neticesinde elde edilen süzüntülerdeki iletkenlik değerleri ve iletkenlikteki azalmalar Şekil 5.15’de verilmiştir.

İletkenlikteki azalmalar incelendiğinde KOİ giderimine paralel olarak en yüksek basınç olan 30 bar’da gerçekleşmiştir. Ayrıca bu iletkenlik değerinde RO membran çıkışında iletkenlik değerinde önemli azalmalar olmuş, yalnız 20 bar’dan sonra bu azalmalar yerini stabil bir hale bırakmıştır. 20 bar, 25 ve 30 bar sonucunda, iletkenlik değerleri birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Ancak 5 bar ile 10 bar çıkışları kıyaslandığında 10 bar’daki iletkenlik değeri 5 bar’a göre yarı yarıya azalma göstermiştir. En yüksek iletkenlik giderim verimi RO membran çıkışında 30 bar’da %97,8 olarak gerçekleştiği görülmüştür.

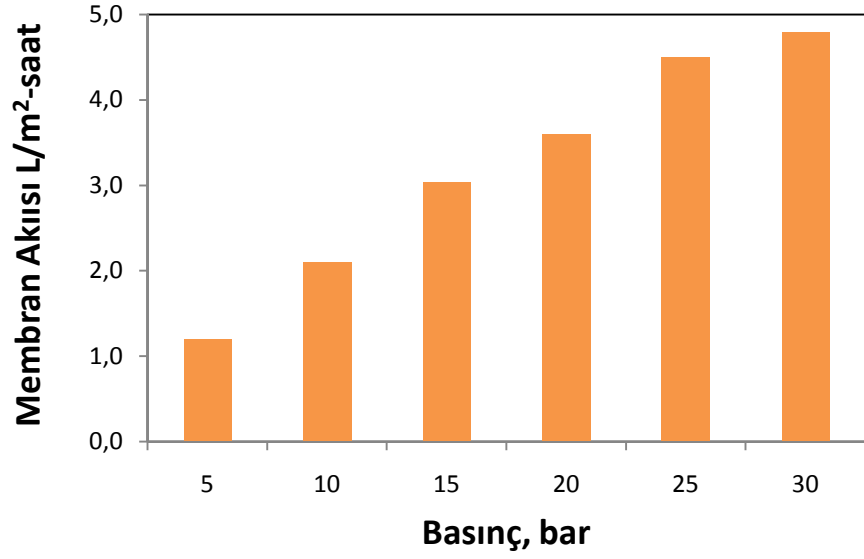


Şekil 5.15 Karasu numunesinde iletkenlik 9,83 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) iletkenlikteki azalmalar

5.2.6 İletkenlik 5,04 mS/cm'ye Düşürüldüğünde Sonuçlar

Son olarak zeytin karasu numunesi seyreltme yapılarak iletkenlik değeri 5,04 mS/cm değerine düşürülmüştür. Bu iletkenlik değerinde çalışılmak istenen bütün basınç değerlerinde süzüntü geçişleri görülmüştür.

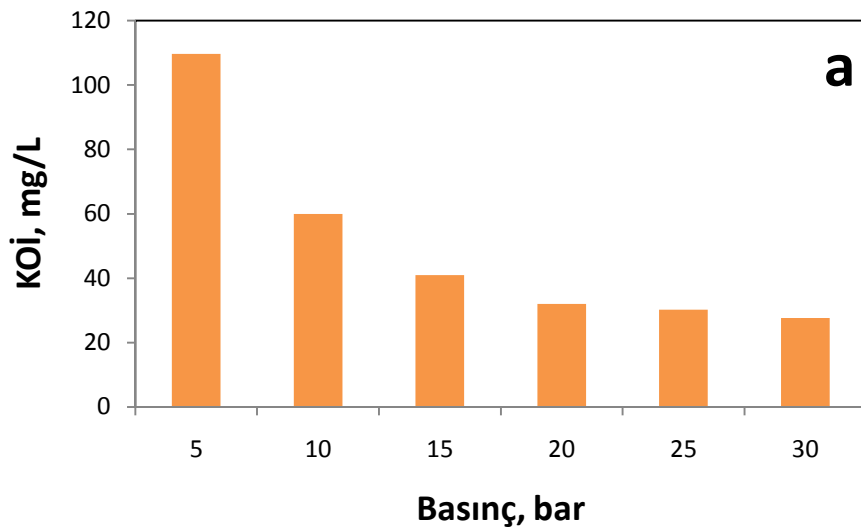
Bu iletkenlik değeri altında RO membran denemeleri sonucunda elde edilen akı değerleri Şekil 5.16'da verilmiştir.

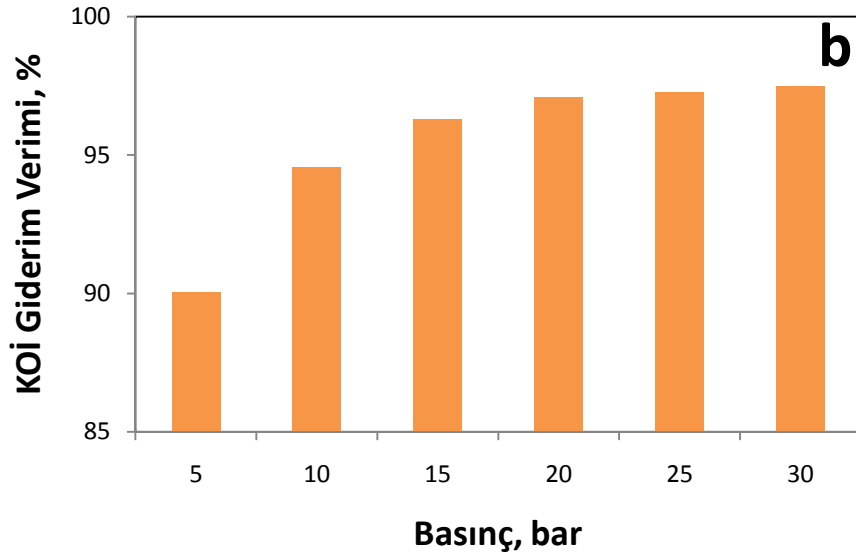


Şekil 5.16 Karasu numunesinde iletkenlik 5,04 mS/cm iken oluşan akı değerleri

Bu iletkenlik değerinde atıksuya uygulanana bütün basınç değerlerinde akılar alınmış ve bu akı değeri, iletkenlik düşürüldüğü için artışlar görülmüştür. Bu akı artışları doğrusala yakın bir şekilde olmuştur.. En yüksek akı değeri, iletkenlik değeri 5,04 mS/cm iken 30 bar'lık basınç altında 4,80 L/m²-saat olarak elde edilmiştir. Ancak bir önceki giriş iletkenlik değerindeki (iletkenlik 9,83 mS/cm) en yüksek akı değeri ile bu iletkenlik değerindeki en yüksek akı değerinin birbirine eşit olduğu görülmüştür.

Bu iletkenlik değerinde membran prosesinin uygulanmasıyla birlikte KOİ değişimleri Şekil 5.17'de verilmiştir.



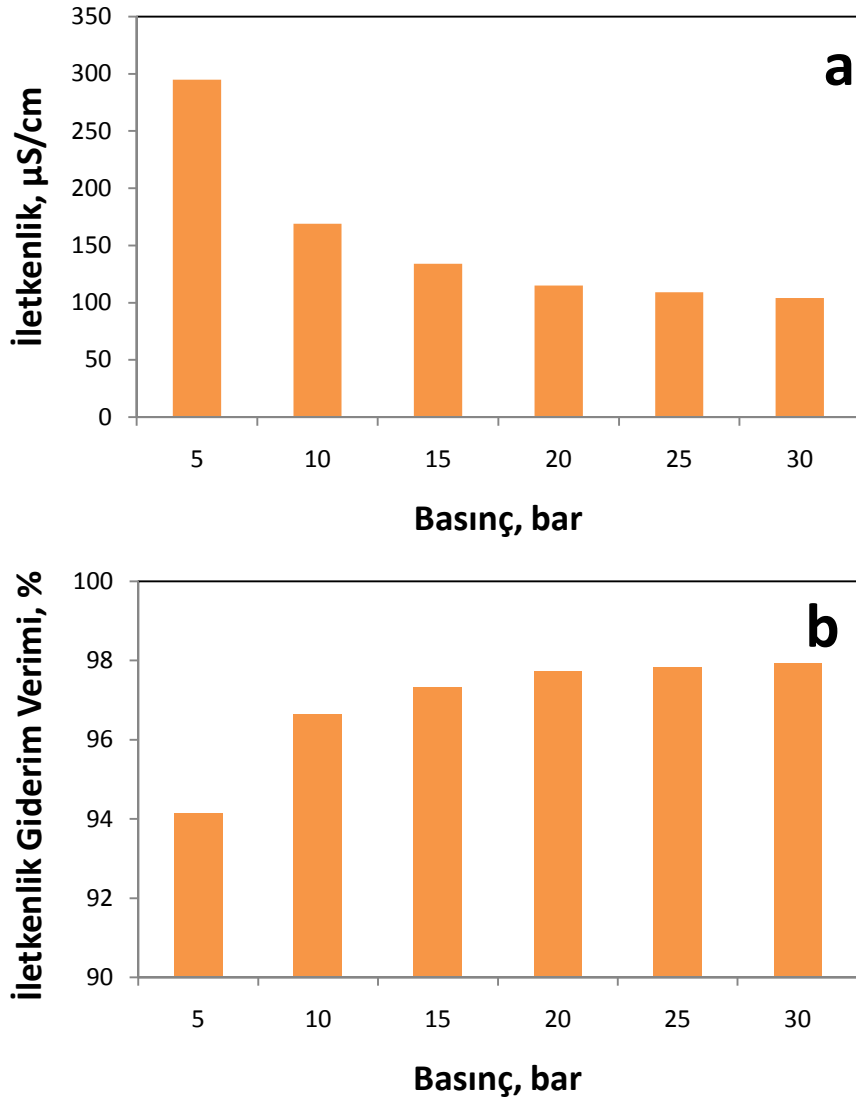


Şekil 5.17 Karasu numunesinde iletkenlik 5,04 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) KOİ değerleri ve (b) giderim verimleri

Şekil 5.17’de görüldüğü gibi basıncın artışı ile birlikte KOİ veriminde de artış görülmüştür. Seyreltme sonrası iletkenlik 5,04 mS/cm iken RO öncesi numunenin KOİ değeri 5040 mg/L iken, RO sonrası, basınç 30 bar olarak uygulandığında bu değer 28 mg/L’ye kadar düşürülerek %97,5’lik bir KOİ verimi elde edildiği görülmüştür. Basıncın artmasıyla birlikte süzöntüdeki KOİ değerlerinde azalmalar görülmüştür. Ancak bu iletkenlik değerinde RO membran çıkışında KOİ değerleri basınçlara göre kıyaslandığında, 5 bar’da bu değer 110 mg/L iken, 10 bar’da 60 mg/L olduğu görülmüştür. Bu iki basınç arasında önemli derecede çıkış KOİ değerlerinde azalmalar olduğu görülmüştür. Diğer basınç değerlerindeki çıkış KOİ değerleri arasında çok farkların olmadığı ve bu değerlerin birbirlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu iletkenlik değerinde, neredeyse KOİ’nin tamamı giderilmiştir.

RO sonrası numunenin iletkenlik değerleri ve giderim verimleri Şekil 5.18’de verilmiştir.

İletkenlikteki azalmalar incelendiğinde KOİ giderimine paralel olarak en yüksek basınç olan 30 bar’da gerçekleşmiştir. Seyreltme sonrası bu karasuyun iletkenlik değeri 5040 μ S/cm iken ters ozmos sonrası en yüksek basınçta (30 bar), bu değer 104 μ S/cm olarak gerçekleşmiştir. En yüksek iletkenlik giderim verimi RO membran çıkışında %97,9 olduğu görülmüştür.



Şekil 5.18 Karasu numunesinde iletkenlik 5,04 mS/cm iken ters ozmos sonrası (a) iletkenlik değerleri ve (b) iletkenlikteki azalmalar

5.3 Sonuçların Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmayla ön ve nihai arıtma proseslerinde elde edilen değerler literatür ile kıyaslandığında, verimlerin oldukça tatmin edici 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.

Literatürde; zeytin karasularının arıtımında ön işlem olarak santrifüj prosesinin uygulanması çok fazla görülmemektedir. Coşkun vd. [55], tarafından yapılan çalışmada zeytin karasuları için ön işlem olarak santrifüj prosesi uygulanmış ve bunun sonucunda KOİ giderimi %31 olarak gerçekleşmiştir. Aynı şekilde Cicci vd. [51], yaptıkları çalışmada ön işlem olarak santrifüj prosesi seçilmiş ve sonucunda KOİ giderimi %13,5 olarak gerçekleşmiştir. Yapılan bu çalışmada ise santrifüj prosesinin KOİ giderim verimi %42,7 olarak elde edilmiştir. Literatürle kıyaslandığında bu sonucun benzer çalışmalarda elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Membran proseslerdeki çalışmaların sonuçlarına bakılığında, santrifüj sonrası zeytin karasuyu UF membranından geçirilmiş, hemen akabinde RO membranına tabi tutulmuştur. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda, UF membran prosesinde KOİ giderim verimi %35-61,6 arasında değişkenlik göstermektedir. Coşkun vd. [55], yapmış oldukları çalışmada UF sonrası KOİ giderimini %35 olarak, Ochando-Pulido vd. [56], yapmış oldukları çalışmada KOİ giderimini %40 olarak, Zirehpour vd. [50], yaptıkları çalışmada KOİ giderimini %44,3 olarak, Stoller vd. [52], ise yapmış oldukları çalışmada KOİ giderimini %61,6 olarak elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada ise UF sonrası KOİ giderim veriminin %37 olduğu görülmüştür. UF prosesinin uygulanmasındaki temel maksat RO prosesindeki tıkanma ve kirlilik periyodunu uzatmaktır. Bu sebeple, verimi düşük dahi olsa askıda katı madde içeriği yüksek bu tarz atıksuların arıtımı için RO membranı öncesinde UF membranlarının kullanılması gerekmektedir.

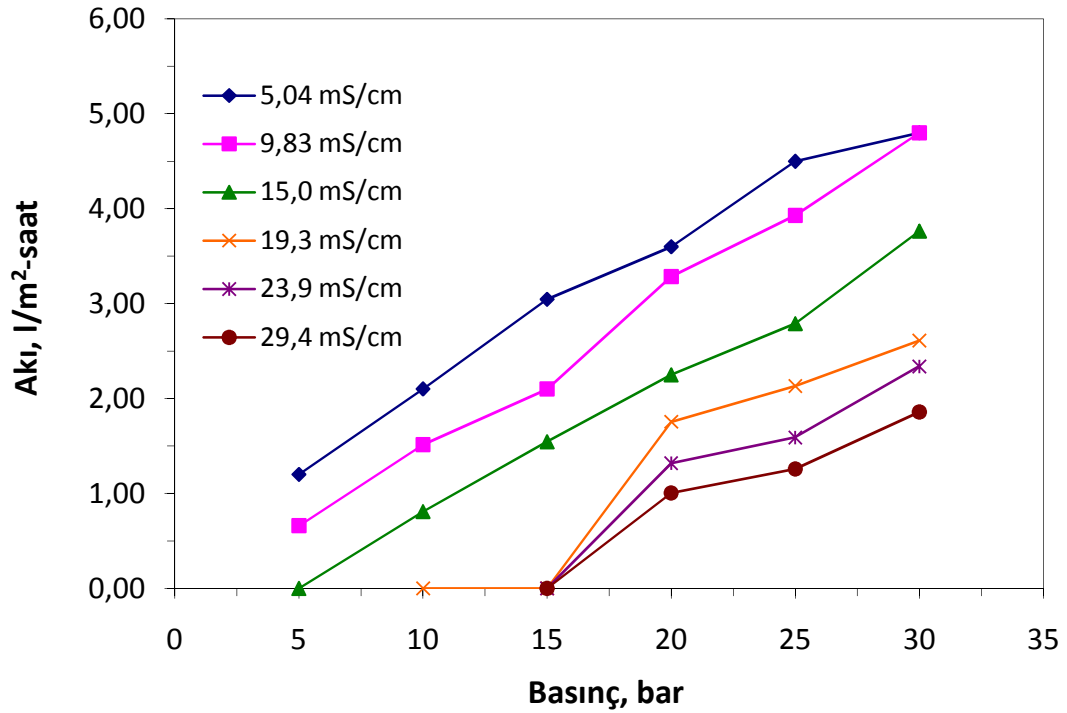
RO prosesi için 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 bar basınç değerlerinde çalışılmıştır. Arıtımı gerçekleştirilen zeytin karasuyunun iletkenlik değeri oldukça yüksektir. Literatür çalışmalarında zeytin karasularının iletkenlik değerleri 1,1-30 mS/cm arasında değişiklik gösterdiği görülmektedir. Ancak bu çalışmada kullanılan karasuyun iletkenlik değeri bu aralığın çok üstünde (75 mS/cm) olduğundan ham su ile RO prosesinde süzüntü alınamamıştır. Bu yüksek iletkenlik karasudaki yüksek çözünmüş katı madde konsantrasyonundan ileri gelmekte olup bu denli yüksek çözünmüş katı madde de yüksek bir ozmotik basınca sebep olmaktadır. Bu ozmotik basıncı yenerek süzüntü alınabilmesi için yüksek basınçlar uygulanması gerekmektedirken halihazırdaki düzenek ile maksimum 30 bar değerine kadar çıkılabilmektedir. Bu sebeple zeytin karasuyunun RO membranından filtrasyonunda iletkenlik, uygulanan basınç, elde edilen akı ve

permeat kalitesi arasındaki ilişkiyi ortaya koyabilmek amacıyla çalışmada karasu çeşme suyu ile kademeli olarak seyreltilerek kullanılmıştır. Seyreltmeler yapılarak iletkenlik değeri 29,4 mS/cm'e düşürüldüğünde RO sisteminde süzüntü çıkışlarının olduğu görülmüştür. Ancak bu iletkenlik değerinde de sadece 20, 25 ve 30 bar'larda akılar alınmış, diğer basınç değerlerinde (5, 10 ve 15 bar) süzüntü alınamamıştır (Şekil 5.19). ardından tekrar seyreltme yapılarak iletkenlik değeri 23,90 mS/cm'ye düşürülmüştür. Bu iletkenlik değerinde de 5, 10 ve 15 bar basınçlarında süzüntü alınamamıştır. İletkenlik 19,31 mS/cm değerine düşürüldüğünde de benzer sonuçlar ortaya çıkmıştır. Ancak iletkenlik değeri 15,02 mS/cm'ye düşürüldüğünde sadece 5 bar'da akı alınamamış, diğer basınç değerlerinde süzüntü elde edildiği görülmüştür (Şekil 5.19).

İletkenliğin düşürülmesi ile birlikte en yüksek basınçta (30 bar) alınan akı değerlerinde iletkenlik ile ters orantılı olacak şekilde artışlar olduğu görülmüştür. Son olarak iletkenlik değeri 5,04 mS/cm olacak şekilde seyreltme yapılmış ve bu değerde bütün basınçlarda akıların alındığı ve en yüksek akı değerine bu iletkenlik değerinde en yüksek basınçta (30 bar) olduğu görülmüştür (Şekil 5.19).

Literatürde RO prosesi ile yapılan çalışmalarda elde edilen KOİ giderim verimlerinin %82,8-98,9 arasında değişiklik gösterdiği görülmüştür. Yapılan çalışmada, iletkenlik değeri 5,04 mS/cm'ye düşürüldüğünde en yüksek KOİ giderim veriminin %97,5, akı değerinin ise 4,80 L/m²-saat olarak elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu giderim verimini literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslandığında oldukça iyi bir verim olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, RO prosesi sonrasında elde edilen en düşük KOİ konsantrasyonu 28 mg/L, iletkenlik değeri ise 0,104 mS/cm'dir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, ön arıtım olarak santrifüj, devamında ise RO membranı uygulamalarının iyi giderim verimlerini elde ettiği görülmektedir.



Şekil 5.19 Tüm giriş iletkenlik değerlerinde elde edilen akılar

Literatürde iletkenlik ve ters ozmoz ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, Masse vd. [122], yapmış oldukları çalışmada, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin filtrasyon işlemi, çeşitli basınçlar uygulanarak (41-83 bar) RO membranında araştırılmıştır. Ortalama ozmotik basıncı 6,8 bar olan çözeltinin toplam amonyak azot konsantrasyonu 1,6 g/L'den 9,2 g/L'ye çıkarılmış, arttırılmış ve böylece ozmotik basıncı 5,4 bar'dan 36,6 bar'a çıkarılarak konsantrasyonu 5,6 kat arttırılmıştır. Ozmotik basınç arttığı için RO membran sırasında akılarda azalmalar olduğu görülmüştür. Bu teknoloji, yüksek konsantrasyonlarında, düşük hacimlerdeki bu tarz atıksularda uygulanması gerekliyse, RO membranlarında arıtımı sağlanabilmesi için yüksek basınç değerleri uygulanması gerektiğini göstermiştir. RO membran sistemleri sırasında ozmotik basınç değerleri arttığından yüksek osmotik değere sahip çözeltinin filtrasyonu sırasında bu membran sisteminde geçen akı değerlerinde de azalmalar olduğu görülmüştür. Bundan dolayı, yüksek konsantrasyonlara sahip atıksularda yüksek ozmotik basınç değeri olduğundan bu tür atıksuları RO membran sistemlerinde arıtımını sağlamak için membran sistemine uygulanacak basınç değerinin de arttırılması gerektiği görülmüştür.

Daha önce aynı düzenekte Coşkun [123], tarafından yapılan çalışmada, Milas ve Ayvalık bölgesinden getirilen karasu numunelerinin KOİ konsantrasyonlarının sırasıyla

44.000 mg/L ve 54.750 mg/L, iletkenlik değerlerinin ise sırasıyla 8,7 mS/cm ve 8,2 mS/cm olduğu tespit edilmiştir. Bu alışmada Gemlik bölgesinden gelen karasular ile çalışılmıştır. Bu çalışmada kullanılan karasuyun KOİ ve iletkenlik değerleri ise sırasıyla 54.400 mg/L 75 mS/cm olarak elde edilmiştir. KOİ konsantrasyonları açısından önemli bir fark olmamakla birlikte bu çalışmada kullanılan karasu numunesinin iletkenlik değerinin diğer iki karasu numunesine göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Diğer iki karasu numunesi 3 fazlı üretim yapan tesislerden alınırken bu çalışmada kullanılan karasu numunesi 2 fazlı üretim yapan bir tesisten alınmıştır. Ancak aradaki bu durum aradaki bu bariz farkı tam olarak izah etmemektedir. Çözünmüş katı madde içeriklerindeki bu mühim farklılığın başlıca sebebinin zeytinin kendisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak bu farklılığın zeytinin cinsinden mi yoksa ağaçların bulunduğu bölgeden mi kaynaklandığı ileride yapılacak çalışmalarda belirlenmesi gereken bir durumdur. Zeytin karasularının membran teknolojileri özellikle de RO prosesi kullanılarak arıtılması popüler bir konudur. Ancak RO prosesi ile arıtımda çalışılan atıksuyun çözünmüş katı madde içeriği büyük öneme sahiptir. Karasuyun znmş katı madde konsantrasyonu seviyesi onun ne şekilde bertaraf edilebileceği konusunda da önemli bilgiler vermektedir. Dolayısıyla gelecek çalışmalarda; ülkemizde üretilen zeytin karasularının özelliklerinin her bir bölge için ayrı ayrı belirlenmesi her birinin arıtımı için oldukça önemli bilgiler verecektir.

BÖLÜM 6

SONUÇ ve ÖNERİLER

Çalışmada, çevreye oldukça zararlı bir atık olan zeytin karasularının arıtımı için membran filtrasyon proseslerinin performansı araştırılmıştır. Prosesler ön arıtma ve nihai arıtma prosesleri olarak ikiye ayrılmıştır. Ön arıtma prosesleri santrifüj ve UF prosesleridir. Nihai arıtma prosesi ise RO prosesidir. Çalışma ile elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Ön işlem olarak farklı süreler için santrifüj prosesi kullanılmıştır. Santrifüj prosesi için optimum sonuçlar 30 dakikada elde edilmiş ve bunun sonucunda KOİ giderimi %42,7 olarak gerçekleşmiştir.
- Santrifüj sonrası UF membran prosesi kullanılmış ve bunun sonucunda KOİ giderim verimi %37 olarak gerçekleşmiştir. UF prosesi RO prosesinin kirlenme periyodunu arttırmak için uygulanmıştır.
- RO prosesi, UF sonrası uygulanmıştır. Ancak zeytin karasuyunun UF sonrası iletkenlik değeri literatürde yapılan çalışmalar arasında çok yüksek değere sahip olduğundan herhangi bir işlem yapılmaksızın RO prosesinde süzüntü alınamamıştır. UF sonrası karasuyun iletkenlik değeri 74 mS/cm'dir. Bu iletkenlik değeri kullanılan sistemde ve tercih edilen RO membrandan geçemeyecek kadar yüksek bir iletkenlik değeridir. Bu yüzden karasu seyreltme yapılarak iletkenlik değeri düşürülmüştür.
- RO membranından süzüntü alımları iletkenlik değeri 29,40 mS/cm iken, basınç değeri 20 bar olarak uygulandığında gerçekleşmiştir. Bu iletkenlik değerinde en yüksek akı değeri 1, 86 L/m²-saat olarak gerçekleşmiştir. KOİ giderimi verimi ise %98 olduğu görülmüştür.

- Uygulanan bütün basınçlarda akı değerleri alabilmek ve uygulanan basınç ile akı arasındaki ilişkiyi değerlendirebilmek için zeytin karasuyun iletkenliği 23,90 mS/cm'ye düşürülmüş, ancak bu iletkenlik değerinde de sadece 20, 25 ve 30 bar basınçlarda akılar alınabilmektedir. Bu iletkenlik değerinde en yüksek akı değeri 2,34 L/m²-saat olarak gerçekleşmiş, KOİ gideriminin ise %98,3 olduğu görülmüştür. RO sonrası iletkenlik değerinin ise 0,77 mS/cm'ye kadar düştüğü görülmüştür. En yüksek iletkenlik giderim verimi %96,8 olarak gerçekleşmiştir.
- İletkenlik değeri seyreltme yapılarak 19,31 mS/cm'ye düşürmüş ve bu iletkenlik değerinde 5, 10 ve 15 barlarda süzüntü geçişi sağlanamadığı görülmüştür. İletkenlik 19,31 mS/cm iken en yüksek akı değeri 2,61 L/m²-saat olarak gerçekleşmiş, en yüksek KOİ giderim verimi ise basınç değeri 30 bar iken %98 olarak gerçekleşmiştir. Bu basınç değerinde, süzüntü suyunun iletkenlik değeri en düşük seviyede ve 0,68 mS/cm olduğu saptanmıştır.
- Kademeli olarak seyreltme işlemine devam edilerek iletkenlik değeri 15,02 mS/cm'ye düşürülmüştür. Bu iletkenlik değerinde diğer iletkenlik değerlerinden farklı olarak 10 ve 15 bar'larda akılar alınabilmiş ve bu iletkenlik değerinde en yüksek akı değeri 3,77 L/m²-saat olarak gerçekleşmiştir. En yüksek KOİ giderim veriminin %97, ters ozmos sonrası iletkenlik değerinin ise 0,36 mS/cm olduğu görülmüştür.
- İletkenlik değeri seyreltme yapılarak 9,83 mS/cm'ye düşürülmüş, bu iletkenlik değerinde uygulanan bütün basınç değerlerinde süzüntü çıkışı olduğu görülmüştür. En yüksek akı değeri, 30 bar uygulandığında 4,80 L/m²-saat olarak gerçekleşmiştir. En yüksek KOİ giderim veriminin %98, en düşük iletkenlik değerinin 0,21 mS/cm olduğu görülmüştür.
- Son olarak iletkenlik değeri 5,04 mS/cm'ye düşürülmüş ve bütün basınçlarda süzüntü elde edilmiştir. Bu iletkenlik değerinde akılarda önemli artışlar olmuş, en yüksek akı değerinin 4,80 L/m²-saat olduğu görülmüştür. KOİ giderim verimi ise %97,5 olarak gerçekleşmiştir. RO membran çıkışında en düşük iletkenlik değerinin 0,1 mS/cm olmuştur.

İletkenlik değeri ile çözünen madde arasında paralel bir ilişki olduğundan iletkenliği çok yüksek atıksuların RO sistemlerinde arıtılması için çok yüksek basınç uygulanması gerekmekte ve bunun yanında bu basınç değerlerine dayanabilecek RO membranına ihtiyaç duyulmaktadır. Dolayısıyla bu tarz suların RO proseslerinde arıtımı

oldukça zor ve maliyetlidir. Yapılan çalışma ise iletkenlik parametresinin RO membran sistemleri ile atıksu arıtımında ne kadar önemli bir parametre olduğu ortaya konmuştur.

Ayrıca bu çalışmada alınan karasu numunesinin iletkenlik değerin daha önce yapılan çalışmalarda karasu numunelerinde oldukça yüksek olduğu görülmüş olup bu yüksek çözünmüş katı madde içeriğinin zeytinin cinsinden mi yoksa zeytinin yetiştiği bölgeden mi kaynaklandığının tespitinin gerekliliği ortaya çıkmış ve ilerleyen çalışmalarda ülkemizin çeşitli bölgelerinde alınan karasu numunelerinde karakterizasyon işlemi yapılmasının oldukça faydalı olacağı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

-
- [1] Monteoliva-Sanchez, M., Incerti, C., Ramos-Cormenzana, A., Paredes, C., Roig, A., ve Cegarra, J., 1996. "The study of the aerobic bacterial microbiota and the biotoxicity in various samples of olive oil mill wastewaters (alpechin) during their composting process", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 53, 211-214.
 - [2] Niaounakis, ve M., Halvadakis, C.P. 2006. "Olive processing waste management: literature review and patent survey", Elsevier, Amsterdam, 498.
 - [3] Lacina, C., Germain, G. ve Spiros, A.N., (2003). "Utilization of fungi for biotreatment of raw wastewaters", *African Journal of Biotechnology*, 12:620-630.
 - [4] Kaya, Ü., ve Kurucu, Y. 2011. "Zeyt in ağaç sayımında yüksek çözünürlüklü uydu görüntülerinin kullanımı". *Zeytin Bilimi*, 2(1): 1-11.
 - [5] Şengül, F., Özer, A., Çatalkaya, E. Ç., Oktav, E., Evcil, H., Çolak, O., ve Sağer, Y., (2003). "Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi" D.E.Ü.
 - [6] Cassano, A., Conidi, C., ve Drioli, E. (2011). "Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment", *Water Research*, 45(10), 3197-3204.
 - [7] Ekici, P., (2010). Farklı Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerle Zeytinyağı Karasuyunun Arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
 - [8] Çetin, M., (2009). Zeytin Karasuyunun Aerobik Stabilizasyonunda Biyo-Ayrışma Kinetiğinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
 - [9] Yalılı Kılıç, M., (2011). Zeytin Karasuyunun İleri Arıtma Yöntemleri İle Ekonomik Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
 - [10] Dönmez, S., (2004). AB'de Zeytinyağı Piyasa Düzeni ve Türkiye Açısından Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
 - [11] Tunalıoğlu, R., 2003, Sofralık Zeytin, Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, T.E.A.E.- Bakış, Sayı 4, Nüsha 5, Eylül 2003.
 - [12] Ekonomi Bakanlığı, İhracat Genel Müdürlüğü Tarım Ürünleri Daire Başkanlığı, Sektörel Rapor, Armonize No : 1509, Ankara.
 - [13] Tiryakioğlu, M., (2011). Sofralık Zeytin Üretimi ve Dış Satım Olanakları Üzerine Bir Araştırma: Akhisar İlçesi Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Ege

Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir

- [14] Arpazlı, T., (2008). Türkiye’de Uygulanan Zeytinyağı Politikaları, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Manisa.
- [15] Ünsal, A., 2008, Ölmez Ağacın Peşinde, Türkiye’de Zeytin ve Zeytinyağı, İstanbul: YKY, 7. Baskı, 14,43,78.
- [16] Duran, M., (2006), Zeytin/Zeytinyağı Sektör Raporu, www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-106.pdf, (Erişim Tarihi: 11.06.2013).
- [17] Göğüş, F., Özkaya, M.T. ve Ötleş, S. , (2009). Zeytinyağı. Eflatun Yayınevi, Ankara.
- [18] Kaya, G. (2009). Zeytin Karasuyunun Pilot Ölçekli Tesislerde Fiziko-Kimyasal ve İleri Arıtma Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [19] Mermertaş, E. (2004). Respirometrik yöntemle zeytin karasuyunun biyolojik yöntemle arıtılabilirliğinin araştırılması. Bitirme Tezi, U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa.
- [20] Kanberoğlu, B., (2006). Zeytin Karasuyunun Biyolojik Yolla İyileştirilmesinde Tannaz Enziminin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [21] Acun, T., (2008). Çapraz Akışlı Membran Proseste Zeytin Karasuyun Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [22] Tezcan, H., (2010). Zeytinyağı Atıksularının Fenton Prosesi İle Arıtılması, Yüksek Lisan Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [23] Masghouni, M. ve Hassairi, M. (2000). Energy applications of olive-oil industry byproducts: I. The exhaust foot cake. Biomass and Bioenergy, 18: 257-262.
- [24] Kavaklı, M. (2002). Zeytinyağı Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları ve Seçenekli Arıtım Çözüm Yaklaşımları, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı.
- [25] Azbar, N., A., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, F., Sengul ve A., Ozer. (2004). A Review Of Waste Management Options in Olive Oil Production, Critical Reviews in Environmental Science And Technology, 34: 209-247.
- [26] Şengül, F., Oktav, E. ve Çokay Çatalkaya, E., (2002). “Zeytinyağı Üretim Prosesine Bağlı Olarak Oluşan Karasuyun Kirlilik Karakteristikleri ve Arıtım Teknolojileri” I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslar Arası Çalıştayı,. Bildiriler Kitabı (Basımda), 7-9 Haziran 2002, Balıkesir.
- [27] Demichelli, M. ve Bontoux L., (1996). Institute For Prospective Technological, Studies Survey On Current Activity On The Valorization Of By-Products From Olive Oil Industry. 1996, European Commission Joint Research Centre, Final Report.
- [28] Arvanitoyannis, I. (2008). “Waste management for the food industries”. Academic Press, Amsterdam, 1071.
- [29] Vlyssides, A.G., Loizides, M. ve Karlis P.K. (2004a). “Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. Journal of Cleaner Production”, 12: 603-611.

- [30] Oruç, N., (2002). Zeytin Karasuyunun Oluşumu ve Tarımda Kullanma Olanakları, I. Zeytin Yağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı.
- [31] Sayadi, S., Allouche, N., Jaoua, M. ve Aloui, F. 2000. "Detrimental effects of high molecular mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment. Process Biochemistry", 35: 725-735.
- [32] Tuck, K. L. ve Hayball, P. J., (2002), "Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects, Journal of Nutritional Biochemistry",13:636–644.
- [33] Paraskeva, P. ve Diamadopoulos, E., (2006). "Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 81:1475–1485.
- [34] Sayadi, S. ve Ellouz, R., (1995). "Role of lignin peroxidase and manganese peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium* in the decolorization of olive mill wastewaters", Appl. Environ. Microbiol., 61:1098–1103.
- [35] Rozzi, A. ve Malpei, F., (1996). "Treatment and disposal of olive mill effluents", International Biodegradation & Biodegradation, 38:135–144.
- [36] Oktav, E. ve Özer, A., (2002), Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Özellikleri ve Arıtım Alternatifleri, I. Zeytin Yağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı.
- [37] Kasırga E., 1988, Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Biyolojik Stabilizasyon Yöntemi ile Arıtılması ve Kinetik Model Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [38] Oktav, E., ve Şengül, F., (2003). "Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Distilasyon Yöntemiyle Arıtımı", *SKKD*, 13 (3):8-17.
- [39] Duarte, E.A. ve Neto I., (1996). "Evaporation phenomenon as a waste management technology", Wat. Sci. Tech., 33 (8):53-61.
- [40] Oktav, E., Şengül, F. ve Özer, A., (2001), Zeytinyağı endüstrisi atıksularının fizikokimyasal ve kimyasal yöntemlerle arıtımı, Ulusal Sanayi ve Çevre Sempozyumu.
- [41] Buros. O.K., (1989). "Desalting practices in the United States", Journal of American Water Works Association', 81 (11), 38-42.
- [42] Koyuncu. İ. ve Topacık. D., 2002. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, 07-09 Haziran Zeytinli-Edremit, Balıkesir.
- [43] Hazırbulan, S., (2006). Zeytin Karasuyunun İleri Oksidasyon ve Adsorpsiyon Yöntemleri Kullanılarak Arıtılması, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- [44] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. ve Marotta, R., (1999). "Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. Catalysis Today", Italy.
- [45] El-Abbassi, A., Hafidi, A., Khayet, M ve, García-Payo, M. C. (2012). "Integrated direct contact membrane distillation for olive mill wastewater treatment". Desalination.
- [46] A, C., Stoller, M., ve Bravi, M. (2013). "Microalgal Biomass Production by Using Ultra- and Nanofiltration Membrane Fractions of Olive Mill Waste Water", Water Research.

- [47] Ochando-Pulido, J. M., Stoller, M., Bravi, M., Martinez-Ferez, A. ve Chianese, A. (2012). "Batch membrane treatment of olive vegetation wastewater from two-phase olive oil production process by threshold flux based methods", *Separation and Purification Technology*, 101, 34–41.
- [48] El-Abbassi, A., Khayet, M., Kiai, H., Hafidi, A. ve García-Payo, M. C. (2013). "Treatment of crude olive mill wastewaters by osmotic distillation and osmotic membrane distillation", *Separation and Purification Technology*, 104, 327–332.
- [49] Ochando-Pulido, J. M., Hodaifa, G. ve Martinez-Ferez, A. (2012). "Fouling inhibition upon Fenton-like oxidation pretreatment for olive mill wastewater reclamation by membrane process", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 62, 89–98.
- [50] Zirehpour, A., Jahanshahi, M. ve Rahimpour, A. (2012). "Unique membrane process integration for olive oil mill wastewater purification", *Separation and Purification Technology*, 96, 124–131.
- [51] Stoller, M., De Caprariis, B., Cicci, A., Verdone, N., Bravi, M. ve Chianese, A. (2013). "About proper membrane process design affected by fouling by means of the analysis of measured threshold flux data", *Separation and Purification Technology*, 114, 83–89.
- [52] Stoller, A., C. ve Bravi, M. (2013). "Microalgal biomass production by using ultra- and nanofiltration membrane fractions of olive mill waste water", *Water Research*.
- [53] Scoma, A., Pintucci, C., Bertin, L., Carlozzi, P. ve Fava, F. (2012). "Increasing the large scale feasibility of a solid phase extraction procedure for the recovery of natural antioxidants from olive mill wastewaters", *Chemical Engineering Journal*, 198–199, 103–109.
- [54] Cassano, A., Conidi, C. ve Drioli, E. (2011). "Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment", *Water Research*, 45(10), 3197–3204.
- [55] Coskun, T., Debik, E. ve Demir, N. M. (2010). "Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes", *Desalination*, 259, 65–70.
- [56] Ochando-Pulido, J. M., Rodriguez-Vives, S. ve Martinez-Ferez, A. (2012). "The effect of permeate recirculation on the depuration of pretreated olive mill wastewater through reverse osmosis membranes", *Desalination*, 286, 145–154.
- [57] Bertin, L., Lampis, S., Todaro, D., Scoma, A., Vallini, G., Marchetti, L. ve Fava, F. (2010). "Anaerobic acidogenic digestion of olive mill wastewaters in biofilm reactors packed with ceramic filters or granular activated carbon", *Water Research*, 44(15), 4537–4549.
- [58] Gonçalves, M. R., Costa, J. C., Marques, I. P. ve Alves, M. M. (2011). "Inoculum acclimation to oleate promotes the conversion of olive mill wastewater to methane", *Energy*, 36(4), 2138–2141.
- [59] Sampaio, M. A., Gonçalves, M. R. ve Marques, I. P. (2011). "Anaerobic digestion challenge of raw olive mill wastewater. *Bioresource Technology*", 102(23), 10810–10818.

- [60] Scoma, A., Bertin, L. ve Fava, F. (2013). "Effect of hydraulic retention time on biohydrogen and volatile fatty acids production during acidogenic digestion of dephenolized olive mill wastewaters", *Biomass and Bioenergy*, 48, 51–58.
- [61] Gonçalves, M. R., Marques, I. P. ve Correia, J. P. (2012). "Electrochemical mineralization of anaerobically digested olive mill wastewater", *Water Research*, 46(13), 4217–4225.
- [62] Chatzisyneon, E., Foteinis, S., Mantzavinos, D. ve Tsoutsos, T. (2012). "Life Cycle Assessment of Advanced Oxidation Processes for Olive Mill Wastewater Treatment", *Journal of Cleaner Production*.
- [63] Belaid, C., Khadraoui, M., Mseddi, S., Kallel, M., Elleuch, B. ve Fauvarque, J. F. (2013). "Electrochemical treatment of olive mill wastewater: Treatment extent and effluent phenolic compounds monitoring using some uncommon analytical tools", *Journal of Environmental Sciences*, 25(1), 220–230.
- [64] Kiril Mert, B., Yonar, T., Yalili Kiliç, M. ve Kestioğlu, K. (2010). "Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes", *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 122–128.
- [65] Zorpas, A. A. ve Costa, C. N. (2010). "Combination of Fenton oxidation and composting for the treatment of the olive solid residue and the olive mile wastewater from the olive oil industry in Cyprus", *Bioresource Technology*, 101(20), 7984–7987.
- [66] Nieto, L. M., Hodaifa, G., Rodríguez, S., Giménez, J. A. ve Ochando, J. (2011). "Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction", *Chemical Engineering Journal*, 173(2), 503–510.
- [67] Papaphilippou, P. C., Yiannapas, C., Politi, M., Daskalaki, V. M., Michael, C., Kalogerakis, N. ve Fatta-Kassinos, D. (2013). "Sequential coagulation–flocculation, solvent extraction and photo-Fenton oxidation for the valorization and treatment of olive mill effluent", *Chemical Engineering Journal*, 224, 82–88.
- [68] Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J. M., Rodriguez-Vives, S. ve Martinez-Ferez, A. (2013). "Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process", *Chemical Engineering Journal*, 220, 117–124.
- [69] Water Environment Federation, (2006). "Membrane Systems for Wastewater Treatment", First Edition, Mc Graw-Hill Book Co., New York.
- [70] Özkan, Ü., (2007). *Tekstil Endüstrisi Proses Suyu Hazırlanmasında Membran Proseslerin Uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [71] Mulder, M., (1996). "Basic Principles of Membrane Technology", Second Edition, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- [72] Koyuncu, İ., (2001). *Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi*, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [73] Yazıcı, S., (2012). *Elektrodiyaliz bipolar membran proseslerin tıkanma mekanizması ve önleme çalışmalarının analizi: sızıntı suyu örneği*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [74] Singh, R., (2006). ‘‘Hybrid Membran System for Water Purification: Technology’’, Systems Design and Operations, Elsevier Science & Technology Books.
- [75] Koyuncu, İ., (1997). Membran Teknolojisinin Çevre Mühendisliğinde Kullanım Potansiyeli ve Ters Ozmoz ile Amonyum İyonu Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [76] Hasar H.,(2001). Batık Membran-Aktif Çamur Sistemlerinin Arıtma Kapasitesinin Geliştirilmesi ve Modellenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [77] Demiral N., (2008).Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojisi ile Geri Kazanımı, Yüksek lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [78] Bayar S., (2010). Biyolojik Arıtma Çamur Özelliklerinin Klasik Membran Filtrasyonuna Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [79] Kaleli, B., (2006). Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [80] Kural, E., (2000). Tekstil Boyahane Atıksularının Nanofiltrasyon Membranları ile Geri Kazanımı ve Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [81] Koçak, İ., (2007). Ters Ozmoz Sistemi ile Sudan Borun Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [82] Cheryan, M., (1998). Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Technomic Publishing.
- [83] Yıldız, A. H., (2000). Membran Arıtma Sistemiyle Florürün Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [84] Taşıyıcı, S., (2009). Batık Membran Sistemleri ile İçme Suyu Arıtımı: Membran Tıkanıklığını Azaltmak için Farklı Yöntemlerin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [85] Acun, T., (2008). Çapraz Akışlı Membran Proseste Zeytin Karasuyun Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [86] Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y. T. ve Shammass, N. K., (2011). ‘‘Membrane and Desalination Technologies, Springer Science Business Media’’, LLC, London.
- [87] Yalçın, F., (1998). Membran Proseslerle Endüstriyel Atıksularda Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [88] Noble, R. D. ve Stern, S. A., (1995). ‘‘Membrane Separation Technology principles and applications’’, Membrane Science and Technology Series 2, Department of Chemical Engineering, University of Colorado, Boulder, CO 80309-0424, USA.
- [89] Scott, K., (1996). Industrial Membrane Separation Technology, edited by Scott K. AndHughen R., Blackie Academic and Proffesional, Charpman and Hall, Great Britain.

- [90] Lee, S., Cho, J. ve Elimelech, M., (2000). "Influence of colloidal fouling and feed water recovery on salt rejection of RO and NF membranes", *Desalination*, 160: 1-12.
- [91] Ning, R. Y. ve Troyer, T. L., (2007). "Colloidal fouling of RO membranes following MF/UF in thereclamation of municipal wastewater", *Desalination* 208: 232–237.
- [92] Ayala-Bribiesca, E., Araya-Farias, M., Pourcelly, G. ve Bazinet, L., (2006). "Effect of concentrate solution pH and mineral composition of a whey protein diluate solution on membrane fouling formation during conventional electrodialysis", *Journal of Membrane Science*, 280: 790-801.
- [93] Choi, M.-J., Chae, K.-J., Ajayi, F. F., Kim, K.-Y., Yu, H.-W., Kim, C.-W. ve Kim, I. S., (2011). "Effects of biofouling on ion transport through cation exchange membranes and microbial fuel cell performance", *Bioresource Technology* 102:298–303.
- [94] Jang, N., Ren, X., Cho, J. ve Kim, I. S., (2006). "Steady-state modeling of bio-fouling potentials with respect to the biological kinetics in the submerged membrane bioreactor (105SMBR)", *Journal of Membrane Science*, 284: 352-360.
- [95] Çakmakçı, M., (2010). *Membran Uygulamaları Ders Notu*, YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [96] Kim, Y. ve Logan, B. E. (2013). "Simultaneous removal of organic matter and salt ions from saline wastewater in bioelectrochemical systems", *Desalination* 308, 115–121.
- [97] Alzahrani, S., Mohammad, A. W., Hilal, N., Abdullah, P. ve Jaafar, O. (2013). "Comparative study of NF and RO membranes in the treatment of produced water-Part I: Assessing water quality ", *Desalination* 315, 18–26.
- [98] [Zheng, Y., Yu, S., Shuai, S., Zhou, Q., Cheng, Q., Liu, M. ve Gao, C. (2013). "Color removal and COD reduction of biologically treated textile effluent through submerged filtration using hollow fiber nanofiltration membrane", *Desalination* 314, 89–95.
- [99] Kurihara, M. ve Hanakawa, M. (2013). "Mega-ton Water System: Japanese national research and development project on seawater desalination and wastewater reclamation", *Desalination* 308, 131–137.
- [100] Pourjafar, S., Jahanshahi, M. ve Rahimpour, A. (2013). "Optimization of TiO₂ modified poly(vinyl alcohol) thin film composite nanofiltration membranes using Taguchi method", *Desalination* 315, 107–114.
- [101] Bunani, S., Yörükoğlu, E., Sert, G., Yüksel, Ü., Yüksel, M. ve Kabay, N. (2013), "Application of nanofiltration for reuse of municipal wastewater and quality analysis of product water", *Desalination* 315, 33–36.
- [102] Agana, B. A., Reeve, D. ve Orbell, J. D. (2013), "Performance optimization of a 5 nm TiO₂ ceramic membrane with respect to beverage production wastewater", *Desalination* 311, 162–172.
- [103] Ferella, F., De Michelis, I., Zerbini, C. ve Vegliò, F. (2013). "Advanced treatment of industrial wastewater by membrane filtration and ozonization", *Desalination* 313, 1–11.

- [104] A, C., Stoller, M. ve Bravi, M. (2013). "Microalgal biomass production by using ultra- and nanofiltration membrane fractions of olive mill waste water", *Water Research*.
- [105] El-Abbassi, A., Khayet, M., Kiai, H., Hafidi, A. ve García-Payo, M. C. (2013). "Treatment of crude olive mill wastewaters by osmotic distillation and osmotic membrane distillation", *Separation and Purification Technology*, 104, 327–332.
- [106] Salahi, A., Noshadi, I., Badrnezhad, R., Kanjilal, B. ve Mohammadi, T. (2013), "Nano-porous membrane process for oily wastewater treatment: Optimization using response surface methodology", *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- [107] Gallego-Molina, A., Mendoza-Roca, J. A., Aguado, D. ve Galiana-Aleixandre, M. V. (2013). "Reducing pollution from the deliming–bating operation in a tannery. Wastewater reuse by microfiltration membranes", *Chemical Engineering Research and Design*, 91(2), 369–376.
- [108] Soleimani, R., Shoushtari, N. A., Mirza, B. ve Salahi, A. (2013). "Experimental investigation, modeling and optimization of membrane separation using artificial neural network and multi-objective optimization using genetic algorithm", *Chemical Engineering Research and Design*, 91(5), 883–903.
- [109] Kim, H.-C. ve Dempsey, B. A. (2013). "Membrane fouling due to alginate, SMP, EfOM, humic acid, and NOM", *Journal of Membrane Science*, 428, 190–197.
- [110] Shao, L., Cheng, X. Q., Liu, Y., Quan, S., Ma, J., Zhao, S. Z. ve Wang, K. Y. (2013). "Newly developed nanofiltration (NF) composite membranes by interfacial polymerization for Safranin O and Aniline blue removal", *Journal of Membrane Science*, 430, 96–105.
- [111] Chon, K., Cho, J. ve Shon, H. K. (2013). "A pilot-scale hybrid municipal wastewater reclamation system using combined coagulation and disk filtration, ultrafiltration, and reverse osmosis: Removal of nutrients and micropollutants, and characterization of membrane foulants", *Bioresource Technology*.
- [112] Nataraj, S. K., Hosamani, K. M. ve Aminabhavi, T. M. (2009). "Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures", *Desalination*, 249(1), 12–17.
- [113] Rahimpour, A., Rajaeian, B., Hosienzadeh, A., Madaeni, S. S. ve Ghoreishi, F. (2011). "Treatment of oily wastewater produced by washing of gasoline reserving tanks using self-made and commercial nanofiltration membranes", *Desalination*, 265(1–3), 190–198.
- [114] Liu, M., Lü, Z., Chen, Z., Yu, S. ve Gao, C. (2011). "Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse", *Desalination*, 281, 372–378.
- [115] Kurt, E., Koseoglu-Imer, D. Y., Dizge, N., Chellam, S. ve Koyuncu, I. (2012). "Pilot- evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater", *Desalination*, 302, 24–32.
- [116] Amar, N. B., Kechaou, N., Palmeri, J., Deratani, A. ve Sghaier, A. (2009). "Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry", *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 111–117.

- [117] Hasar, H., Unsal, S. A., Ipek, U., Karatas, S., Cinar, O., Yaman, C. ve Kınacı, C. (2009). "Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate. Journal of Hazardous Materials", 171(1–3), 309–317.
- [118] Insel, G., Dagdar, M., Dogruel, S., Dizge, N., Ubay Cokgor, E. ve Keskinler, B. (2013). "Biodegradation characteristics and size fractionation of landfill leachate for integrated membrane treatment", Journal of Hazardous Materials, 260, 825–832.
- [119] Ladner, D. A., Subramani, A., Kumar, M., Adham, S. S. ve Clark, M. M. (2010). "Bench-scale evaluation of seawater desalination by reverse osmosis", Desalination, 250(2), 490–499.
- [120] Coşkun, T., Manav Demir, N. ve Debik, E., (2012). "The effect of centrifugation and ultrafiltration as a preliminary treatment and performance of reverse osmosis membranes in olive oil mill wastewater (omw)", Fresenius Environmental Bulletin, volume 21, issue 5, s. 1158 - 1164.
- [121] APHA, AWWA ve WPCF, (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., Washington, DC.
- [122] Masse, L., Massé, D. I., Pellerin, Y. ve Dubreuil, J. (2010). "Osmotic pressure and substrate resistance during the concentration of manure nutrients by reverse osmosis membranes", Journal of Membrane Science, 348(1–2), 28–33.
- [123] Coşkun, T., (2010). Zeytin karasularının fizikokimyasal ve membran proseslerle arıtımı. Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İrfan BAŞTÜRK
Doğum Tarihi ve Yeri : 10 / 11 / 1986, Samsun
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : irfan.basturk@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği Bölümü	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lise	Fen Bilimleri	Çarşamba Anadolu Lisesi (Y.D.A.)	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012 – 213	MİMKO A.Ş.	Çevre Mühendisi
2013-	Kent İş Güvenliği Sağlık Danış. ve Eğitim Hiz.A.Ş.	İş Güvenliği Uzmanı