



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Süper Kritik Su Ort. Zeytin Kar. Arıtımı

Yüksek Lisans Tezi

HÜLYA ERKONAK



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON  
DAİRE BAŞKANLIĞI

Yer No (DDC) : R361-512

Kayıt No : 3804

Geldiği Yer : Fen Bilimleri

Ens.

Tarih : 07.01.2008

Fiyat : 4,35

Fatura No : -

Ayniyat No : 23

Ek : -



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
Demirbaş No:.....

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2550.702039999 2 67070

SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA ZEYTİN  
KARASUYUNUN ARITIMI

512

Çevre Mühendisi Hülya ERKONAK

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında  
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yard. Doç. Dr. Mesut AKGÜN

*Salih Dincer*  
Prof. Dr. Salih Dincer

*Doç. Dr. Reha YAVUZ*

İSTANBUL, 2007



# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	iv
KISALTMA LİSTESİ .....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	viii
ÖNSÖZ .....	ix
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. ZEYTİNYAĞI ÜRETİM PROSELERİ VE OLUŞAN YAN ÜRÜNLER .....	4
2.1 Zeytinyağı Üretim Prosesleri .....	4
2.1.1 Kesikli Üretim Prosesi (Pres Prosesi) .....	6
2.1.2 Sürekli Sistemler .....	8
2.2 Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Özellikleri .....	11
3. ZEYTİN KARASUYU ARITIMINDA UYGULANAN YÖNTEMLER .....	14
3.1 Kimyasal Çöktürme .....	15
3.2 Oksidasyon .....	16
3.3 Islak Oksidasyon .....	18
3.3.1 Islak hidrojen peroksit katalitik oksidasyon prosesleri(WHPCO) .....	19
3.3.2 Katalitik ıslak hava oksidasyonu (CWAO) .....	19
3.3.3 Süperkritik su oksidasyonu (SCWO) .....	20
3.4 Filtrasyon .....	20
3.5 Elektroliz .....	21
3.6 Solar sistemler .....	23
3.7 Biyolojik Yöntemler .....	24
3.7.1 Aerobik biyolojik yöntemler .....	25
3.7.2 Anaerobik biyolojik yöntemler .....	27
3.7.2.1 Ardışık Kesikli Anaerobik Reaktör (ASBR) .....	28
3.7.2.2 Anaerobik Kontak Prosesi ( Anaerobik Aktif Çamur Prosesi) .....	29
3.7.2.3 Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatağı Reaktörü (UASB) .....	29
3.7.2.4 Anaerobik Filtreler .....	29
4. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR VE UYGULAMA ALANLARI .....	30
4.1 Süperkritik Akışkanlar .....	30
4.2 Süperkritik Su Oksidasyonu .....	32
4.2.1 Süperkritik Koşullarda Su .....	34
4.2.1.1 Özellikleri .....	34
4.2.1.2 Süperkritik Su ile Yapılan Çalışmalar .....	37
5. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	44



5.1	Hammaddenin Kimyasal Analizi.....	44
5.1.1	Toplam Katı Madde (TKM) Tayini.....	44
5.1.2	KOİ Tayini.....	44
5.1.3	TOC ve TN (Toplam Azot) Tayini.....	45
5.1.4	Toplam Fenol Tayini.....	45
5.1.5	pH Ölçümü.....	46
5.1.6	Kül İçeriği Tayini.....	46
5.2	Deney Düzenegi ve Deneylerin Yapılışı.....	47
5.3	DeneySEL Tasarım.....	48
5.3.1	Reaktörde Kalma Zamanı.....	48
5.3.2	TOC ve KOİ dönüşümleri.....	49
5.3.3	Oksijen Fazlalığı.....	50
5.3.4	Reaksiyon Koşullarında Başlangıç Konsantrasyonu.....	52
6.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	53
6.1	DeneySEL Verilerin Değerlendirilmesi.....	53
6.1.1	Oksidasyon Kaynağı Olarak Kullanılan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 'nin Arıtım Verimine Etkisi.....	54
6.1.2	Basıncın ve Sıcaklığın Arıtım Verimine Etkisi.....	57
6.1.3	Reaksiyon Süresinin Arıtım Verimine Etkisi.....	60
6.1.4	Karasu Konsantrasyonunun Arıtım Verimine Etkisi.....	62
6.2	DeneySEL Verilerin Önerilen Kinetik Modeller ile Karşılaştırılması.....	64
6.2.1	Başlangıç Hızları Yöntemine Göre Kinetik İnceleme.....	65
6.2.2	Dönüşüm Oranları Üzerinden Kinetik İnceleme.....	67
6.2.3	Karasuyun Pirolizi Kinetiği İle Oksidasyon Kinetiğinin Birlikte İncelenmesi.....	69
7.	ÖNERİLER.....	74
	KAYNAKLAR.....	75
	İNTERNET KAYNAKLARI.....	82
	EKLER.....	83
Ek 1	DeneySEL Veriler.....	83
Ek 2	DeneySEL Veriler.....	85
	ÖZGEÇMİŞ.....	87



## SİMGE LİSTESİ

$A_0$	Toplam aromatikler
$t$	Reaksiyon süresi
$P$	Basınç
$T$	Sıcaklık
$T_r$	İndirgenmiş sıcaklık
$X$	Dönüşüm
$V_c$	Kritik molar hacim
$T_c$	Kritik sıcaklık
$P_c$	Kritik basınç
$K_w$	İyon ürünü
$k_0$	Ön üstel faktör
$E_a$	Aktivasyon enerjisi
$C_0$	Başlangıçtaki biyokütle
$TP_0$	Toplam polifenoller
$i$	Akım yoğunluğu
$P_{O_3}$	Ozonun kısmi basıncı
$\alpha, b, c$	Reaksiyon mertebeleri
$a, b$	Suyun hal denklemi parametreleri
$V_{Reaktör}$	Reaktör hacmi
$\rho_{sc}(P, T)$	Reaksiyonun meydana geldiği sıcaklık ve basınçta akışkanın yoğunluğu (g/mL)
$\rho_L$	Pompaya beslenen akışkan yoğunluğu (g/mL)
$F_T$	Sisteme beslenen atıksu karışımı ve oksidantı içeren toplam hacimsel akış debisi (mL/s)
$N_{O_2}$	$O_2$ 'nin başlangıç konsantrasyonu (mmol/L)
$N_{KOI}$	KOI'nin başlangıç konsantrasyonu (mmol/L)
$F_{H_2O_2}$	$H_2O_2$ 'nin hacimsel akış debisi (mL/s)
$[C_n]$	Reaktantın konsantrasyonu (mmol/L)
$[i]_0$	TOC ve KOİ'nin başlangıç konsantrasyonları
$[i]_f$	Reaksiyondan sonra çıkış akımındaki sıvıda kalan TOC ve KOİ konsantrasyonları
$\mu$	Dipol moment
$\tau$	Reaktörde kalma zamanı (s)
$\epsilon$	Statik dielektrik sabiti
$\omega$	Merkezsizlik faktörü



## KISALTMA LİSTESİ

ASBR	Ardışık Kesikli Anaerobik Reaktör (Anaerobic Sequencing Batch Reactor)
AKM	Askıda Katı Madde
BMBF	Alman Federal Eğitim ve Araştırma Bakanlığı (German Federal Ministry of Education and Research)
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BOİ <sub>5</sub>	5 günlük Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CWAO	Katalitik Islak Hava Oksidasyonu (Catalytic Wet Air Oxidation)
DNP	Dinitrofenol
ECD	Electro Chemical Detector
FI	Akış Hızı Göstergesi
HOT	Hidrotermal Oksidasyon Prosesleri
HTO	Hidrotermal Oksidasyon
KHP	Potasyum Hidrojenftalat (Potassium Hydrogenphthalate)
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LCD	Sıvı Kristal Ekranlar
NDIR	Non-Dispersive Infrared Adsorption Detector
NE	Nitroetan
NM	Nitrometan
NO <sub>x</sub>	Azot Oksitler
NP	1-nitropropan
PAC	Polialüminyum Klorid
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
Pca	p-Koumarik Asit
PCB	Poliklorlu bifeniller
PE	Polietilen
PI	Basınç Göstergesi
RNO <sub>2</sub>	Nitro bileşikler
SCF	Süperkritik Akışkan (Supercritical Fluid)
SCW	Süperkritik Su (Supercritical Water)
SCWO	Süperkritik Su Oksidasyonu (Supercritical Water Oxidation)
SDC	Statik Dilektrik Sabiti
TN	Toplam Azot
TKM	Toplam Katı Madde
TOC	Toplam Organik Karbon (Total Organic Carbon)
UASB	Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatağı Reaktörü (Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket)
UF	Ultrafiltrasyon
WAO	Islak Hava Oksidasyonu (Wet Air Oxidation)
WHPCO	Islak Hidrojen Peroksit Katalitik Oksidasyon Prosesleri (Wet Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation)
10-CB	Dekaklorobifenil



## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Zeytin yağının basınç ekstraksiyonu (Klasik yöntem) .....	7
Şekil 2.2 Hidrolik pres sistemleri (Sulu sistem) .....	7
Şekil 2.3 Süper pres sistemleri (Susuz sistem) .....	8
Şekil 2.4 3-akımlı dekantör .....	9
Şekil 2.5 2-akımlı dekantör .....	9
Şekil 2.6 Zeytinyağının 3-akımlı santrifüj ile ekstraksiyonu .....	10
Şekil 2.7 Zeytinyağının 2-akımlı santrifüj ile ekstraksiyonu .....	10
Şekil 3.1 Pirilium tuzunun moleküler yapısı .....	23
Şekil 3.2 Benzoik asit türevlerinin pirilium tuzuyla fotokatalize oksidasyonunun elektron transfer mekanizması .....	24
Şekil 3.3 Bazı benzoik asit türevlerinin moleküler yapıları .....	24
Şekil 4.1 Saf bir maddenin faz diyagramı .....	30
Şekil 4.2 Karbondioksit'in basınç, sıcaklık, yoğunluk diyagramı .....	31
Şekil 4.3 280 bar'da suyun yoğunluğu .....	34
Şekil 4.4 Suyun hidrojen bağ ve monomer yapısı .....	35
Şekil 4.5 280 bar'da suyun dielektrik sabiti .....	36
Şekil 4.6 Suyun farklı koşullarda dielektrik sabiti] .....	36
Şekil 4.7 Suyun iyon ürünleri .....	37
Şekil 4.8 SUWOX sistemde kullanılan reaktör .....	39
Şekil 4.9 Çalışmada kullanılan karıştırılmalı reaktör .....	39
Şekil 5.1 Toplam fenol tayini kalibrasyon eğrisi .....	46
Şekil 5.2 Sürekli SCWO reaktör sistemin şematik akış diyagramı .....	51
Şekil 6.1 Farklı koşullarda yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sıvı çıkışlar ile ham karasu renginin kıyaslanması .....	54
Şekil 6.2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanılmadığında karasudan TOC ve KOİ giderimleri (P=250 bar, T=400-600 °C, t≈25 s) .....	55
Şekil 6.3 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanılmadığında karasuda TOC ve KOİ dönüşüm oranları (P=250 bar, T=400-600 °C, t≈25 s) .....	55
Şekil 6.4 %4, %8, %12 ve %16'lık H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanıldığında karasudaki TOC ve KOİ giderimleri (T=600°C, P=250 bar ve t≈10 s) .....	56
Şekil 6.5 %4, %8, %12 ve %16'lık H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanıldığında karasudaki TOC ve KOİ dönüşümü (T=600°C, P=250 bar ve t≈10 s) .....	56
Şekil 6.6 Farklı basınçlarda %8'lik H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanılarak karasuda TOC giderimleri ve TOC dönüşümü (T=600°C, P=100-300 bar, t≈10 s) .....	57
Şekil 6.7 Karasudan %16'lık H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanılarak farklı sıcaklıklarda TOC ve KOİ giderimleri (T= 400-600°C, P=250 bar, t≈10 s) .....	58
Şekil 6.8 %16'lık H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanılarak farklı sıcaklıklarda karasudaki TOC ve KOİ dönüşümleri (T= 400-600°C, P=250 bar, t≈10 s) .....	58
Şekil 6.9 Farklı basınç ve sıcaklıklardaki yoğunluk değişimine göre TOC giderimleri .....	60
Şekil 6.10 Farklı basınç ve sıcaklıklardaki yoğunluk değişimine göre TOC dönüşümü .....	60
Şekil 6.11 %8'lik ve %12'lik H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde (~5, 10, 15, 20,25 ve 30 s) karasudaki TOC, KOİ giderimleri (T=600°C, P=250 bar). .....	61
Şekil 6.12 %8'lik ve %12'lik H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde (~5, 10, 15, 20,25 ve 30 s) karasuda TOC, KOİ dönüşümleri (T= 600 °C, P=250 bar).....	61
Şekil 6.13 Karasuyun 1:2, 1:4, 3:4 ve 3:8 oranlarında seyreltilmesi ile TOC giderimi ve TOC dönüşümü (%8'lik H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , T=600°C, P=250 bar, t≈10 s).....	63
Şekil 6.14 Karasuyun 1:2, 1:4, 3:4 ve 3:8 oranlarında seyreltilmesi ile KOİ giderimi ve KOİ dönüşümü (%8'lik H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , T=600°C, P=250 bar, t≈10 s).....	63



Şekil 6.15	Deneysel ve modellenen başlangıç hızlarının karşılaştırılması (Denklem (6.11)).	66
Şekil 6.16	Deneysel ve modellenen başlangıç hızlarının karşılaştırılması (Denklem (6.12)).	67
Şekil 6.17	Deneysel ve modellenen KOİ dönüşüm oranlarının karşılaştırılması (Denklem (6.18)).	69
Şekil 6.18	Deneysel ve modellenen TOC dönüşüm oranlarının karşılaştırılması (Denklem (6.19)).	69
Şekil 6.19	Deneysel ve modellenen TOC dönüşüm oranlarının karşılaştırılması (Denklem (6.22)).	71
Şekil 6.20	Deneysel ve modellenen KOİ dönüşüm oranlarının karşılaştırılması (Denklem (6.23)).	71
Şekil 6.21	Deneysel ve modellenen TOC giderimlerinin karşılaştırılması (Denklem (6.26)).	72
Şekil 6.22	Deneysel ve modellenen KOİ giderimlerinin karşılaştırılması (Denklem (6.27)).	73



## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 1998 yılı dünya zeytin üretim alanı, zeytin ve zeytinyağı üretimi .....	5
Çizelge 2.2 Zeytin içeriği .....	5
Çizelge 2.3 Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri .....	11
Çizelge 2.4 1 ton zeytinin işlenmesine bağlı olarak girdi-çıkıtı analizi .....	12
Çizelge 2.5 Zeytinyağı üretim proseslerine göre atıksuyun karakteristik özellikleri .....	13
Çizelge 3.1 Ozon prosesinde KOİ, polifenollerin ve aromatiklerin dönüşümü .....	17
Çizelge 3.2 Aerobik biyolojik prosesde KOİ, polifenollerin ve aromatiklerin dönüşümü.....	25
Çizelge 3.3 Biyolojik arıtma ve ozonlama/biyolojik arıtma sistemlerinde elde edilen son değerler .....	26
Çizelge 3.4 Karasuyun aerobik olarak arıtımı .....	27
Çizelge 3.5 Değişik anaerobik arıtma çalışmalarının kıyaslanması .....	29
Çizelge 4.1 Akışkanların fiziksel özellikleri .....	32
Çizelge 4.2 Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri.....	32
Çizelge 5.1 765 nm'de kalibrasyon çözeltilerinin absorbans değerleri.....	46
Çizelge 5.2 Ham karasuyun içeriği.....	47



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimime başladığım günden tez çalışmamın sonuna kadar göstermiş olduğu özveri, sabır ve desteği için tez danışmanım, değerli hocam Yard. Doç. Dr. Mesut AKGÜN' e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarımızı maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a, karasu temininde ilgi ve desteklerinden dolayı İdonya Zeytinyağı Fabrikası'na ve Kimya Yük. Müh. Faruk Demirel'e, yardımlarından dolayı İstanbul Kültür Üniversitesi'nden Arş. Gör. Seyhun Kıpçak'a teşekkür ediyorum.

Beni hayatım boyunca hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve her koşulda beni destekleyen aileme, özellikle annemiz Beyhan Erkonak'a çok teşekkür ediyorum. Ayrıca yüksek lisans eğitimime katkısından dolayı Esas Deri İç ve Dış Tic.'e teşekkür ediyorum.



## ÖZET

Süperkrititik su oksidasyonu (SCWO) atıksuların içerdiği organikleri zararlı yan ürünler oluşturmada parçalayabilen bir prosestir. Bu nedenle SCWO prosesi, tehlikeli atıkların bertarafında tercih edilen bir tekniktir. Süperkrititik su oksidasyonu, bir oksidan madde kullanılarak suyun kritik özellikleri olan 374.8°C'nin üzerindeki sıcaklık ve 221.3 bar'ın üzerindeki basınç değerlerinde gerçekleştirilir. Bu koşullarda suyun düşük yoğunluk, dielektik sabiti ve iyon ürünü değerlerinden dolayı su polar olmayan çözücü gibi davranır.

Bu çalışmanın amacı, birçok organik kirletici içeren zeytin karasuyunun, süperkrititik su ortamında kısa sürede ve tamamen arıtılmasıdır. Oksidan olarak hidrojen peroksit'in kullanıldığı, farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde başlangıç KOİ konsantrasyonu 16.97–154.47 mmol/L, başlangıç TOC konsantrasyonu 16.03–145.93 mmol/L, başlangıç O<sub>2</sub> konsantrasyonu 147–588 mmol/L aralığındadır. Piroliz deneyleri hariç tüm deneyler O<sub>2</sub> fazlalığı varlığında gerçekleştirilmiştir. Farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde 5–30 s reaksiyon süresi aralığında KOİ dönüşümleri %82.43-%99.96 aralığında, TOC dönüşümleri ise %55.39-%100 aralığında elde edilmiştir. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak, çeşitli oksidasyon kinetiği görüşleri ortaya atılmış ve reaksiyon kinetik modelleri oluşturulmuştur.

**Anahtar Kelime:** Süperkrititik su, zeytin karasuyunun arıtımı, oksidasyon, reaksiyon kinetiği.



## ABSTRACT

The supercritical water oxidation (SCWO) process, decomposes organic compounds in wastewater without harmful by-products, seems to be an alternative technique to dispose of dangerous wastes. Supercritical water oxidation is performed using an oxidant above the temperature of 374.8°C and the pressure of 221.3 bar which are the critical temperature and pressure of water. Water has unique properties that the low values of density, dielectric constant and ionic product induce a non-polar solvent behaviour of water, when temperature and pressure are above the critical values for water.

The aim of this work is to decompose organic compounds completely in olive oil mill wastewater at low residence times. The initial COD, TOC and O<sub>2</sub> concentrations at reaction conditions ranged from 16.97 to 154.47 mmol/L, from 16.03 to 145.93 mmol/L, and from 147 to 588 mmol/L, respectively, by using hydrogen peroxide as the oxygen source. All experiments, except pyrolysis experiments, were carried out with excess O<sub>2</sub>. In different reaction conditions, COD and TOC conversions were obtained between 82.43–99.96% and %55.39-%100, respectively, at the reaction times between 5 and 30 s. Using experimental data obtained, the hypothesis of various oxidation kinetics were proposed, and the reaction models were developed.

**Keywords:** Supercritical water, treatment of olive oil mill, oxidation, reaction kinetics.



## 1. GİRİŞ

Dünya zeytinyağı üretiminde İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye gibi Akdeniz ülkeleri başı çekmektedir. Ancak, üretim süreci sonrasında açığa çıkan ve yüksek kirletici özelliklere sahip olan atıksu (karasu), bu ülkeler için acilen çözülmesi gereken bir sorundur. Karasu; organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres içeriği oldukça yüksek olan bir atıktır. Bu nedenle, karasuyun arıtımı ve bertaraf edilmesi önemli çevre problemleri arasında yer almaktadır. Karasuyun arıtımı için pek çok arıtma yöntemi geliştirilmiş ve denenmiştir. Karasuyun, çevreye verilecek seviyeye gelene kadar birkaç kademedен oluşan, hem fiziksel-kimyasal, hem de biyolojik arıtma ünitelerinden ve süreçlerinden geçirilmesi gerekmektedir.

Karasu, zeytinden zeytinyağı elde etme işlemi esnasında oluşan bir yan üründür. Bileşimi, içerisindeki yağ ve etrafa yaydığı koku sebebiyle çevre açısından önemli bir kirlilik potansiyeli oluşturmaktadır. Bu karasuların bilinçsizce göl, akarsu ve denizlere verilmesi (deşarjı) çevreye son derece zararlı olup, canlı yaşamını tehdit etmektedir. Bu nedenle, karasuyun çevreyi kirlilemeden arıtılması ve bertaraf edilmesi çok önemli bir problemdir. Zeytinyağı endüstrisinin atıksuları (karasu) İtalya, İspanya, Yunanistan, Türkiye gibi Akdeniz ülkelerinde yüzyıllardan beri önemli bir kirlilik kaynağı olmuştur. Ancak, üretimin son otuz beş yılda önemli ölçüde artması, üretim yapılan işletmelerin küçük ve üretim yapılan bölgelerin her yanına dağılmış durumda olması, atıksuların direk olarak toprağa veya yeraltı suyuna boşaltılması nedeniyle, çevresel etkileri son yıllarda ön plana çıkmıştır. Bu sebepten dolayı, günümüzde karasuyun arıtımına verilen önem, geçmişe göre giderek artmıştır.

Zeytinyağı üretiminde kesikli (pres) ve sürekli (santrifüj) olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Her iki yöntemde de, üretim sonunda pirina ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır. Sıvı atık olarak açığa çıkan karasuyun konsantrasyonu, üretim sürecine ve işletim koşullarına bağlı olarak büyük değişimler göstermektedir. Genellikle zeytinyağı üretimi sırasında açığa çıkan atıksu miktarı 0.5–1.5 m<sup>3</sup>/ton zeytin olmaktadır. Karasuyun arıtımında yaşanan güçlüklerin en önemli nedenleri; bu suyun yüksek organik madde ve polifenoller gibi zehirli maddeleri içermesi, sezonluk üretim yapılması ve bir üretim sezonunun üç - dört ay kadar sürmesidir. Karasuyun yapısında bulunan organik bileşiklerin başında şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller, karasuya koyu rengi veren taninler bulunmaktadır.

Karasuyun kirletici etkisinin yok edilmesi veya azaltılması için bugüne kadar pek çok çalışma yapılmış, farklı arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Karasuyun arıtılması ve bertaraf edilmesi



amacıyla çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Toprağa sızdırma ve gübre olarak kullanma, kompost üretiminde kullanma, buharlaşma ve sızma için araziye boşaltma, lagünlerde buharlaştırma, katı yakıt elde etme, fizikokimyasal arıtma, kimyasal arıtma, aerobik biyolojik arıtma, anaerobik biyolojik arıtma, karasu çamurunun stabilizasyonu, fermantasyona tabi tutularak değerli son ürünlere dönüştürme, tek hücre proteini elde etme, buharlaştırma, membran prosesler ile arıtma, bugüne kadar uygulanan yöntemler arasında sıralanabilir. Karasuların uygun toplama havuzlarında (lagün) depolanıp, birkaç ay tutulması ve buharlaştırılması, karasuların bertaraf edilmesinde en çok uygulanan yöntemlerinden birisidir. Ancak bu yöntemlerin arıtım verimleri %50-70 civarında kalmakta ve yöntemlerde uzun zamanlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Doğadaki en önemli çözücü olan suyun, süperkritik koşullarda reaksiyon çözücüsü olarak çok ilginç özellikleri vardır. Süperkritik su (SCW), buhar-sıvı ikilisinin varlığında kritik noktasının üzerinde olan bir sıvıdır. Suyun kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri sırasıyla 374.8°C ve 221.3 bar'dır. Özellikleri, benzer bir polar sıvıdan hemen hemen apolar bir akışkana doğru değişir. Bu değişim, oldukça geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Kritik noktadan daha yüksek sıcaklıklarda beklenildiğinden daha asidik olur ve difüzivitesi artar. Su ile yüksek sıcaklıklarda çalışılıyor olması, ısıl reaksiyon hızını artırır, bu da reaktördeki karışma hızını arttırarak organik maddelerin iyi çözünmesini, oksijenle hızlı reaksiyona girilmesini ve tuzların çöktürülmesini sağlar. Bu nedenle süperkritik su, çözünürlüğe dayalı bir kontrol mekanizması, düşük viskozite ve yüksek difüzlenme yeteneğine dayalı mükemmel taşınım özellikleri ve hidroliz veya kısmi oksidasyon için yeni reaksiyon imkânları sunan bir çözücüdür.

Süperkritik su oksidasyonu (SCWO), 374.8°C/221.3 bar ile 640°C/250 bar aralığında kullanılan ve tehlikeli kimyasal maddeler içeren atıksuların karbondioksit (CO<sub>2</sub>), azot oksitler (NO<sub>x</sub>) ve su (H<sub>2</sub>O) gibi zararsız yan ürünler verecek şekilde ayrışması esasına dayanır. Reaksiyonun kontrolü basınç ve sıcaklık ayarlamasıyla kolaylıkla sağlanabildiği için, reaksiyon hızı ve gidişatı kontrol altındadır. Ayrıca sistem dış ortamla temas halinde değildir ve zehirli atıkların bulunduğu yere taşınabilme özelliğine sahiptir. SCWO sürecinde tamamen bir bozunma gerçekleşmesi için 375°C'den yüksek bir sıcaklık ve 23 MPa'dan yüksek bir basınç gereklidir. Bu koşullarda verim son derece yüksek olur ve reaktörde kalış süresi bir dakikanın altına iner; fakat ortamda, her zaman yeterli oksijen bulunmalıdır.

Bu tez çalışmasında, birçok organik kirletici içeren zeytin karasuyunun, süperkritik su ortamında kısa sürede (birkaç dakika mertebesinde) ve tamamen arıtılması sağlanmaktadır. Çevresel açıdan düşünüldüğünde de, işlem sonucunda hiç bir kirletici unsur kalmadığı için, temiz bir atıksuyun

kanalizasyona bırakılmasına ya da çıkan suyun işletmede tekrar değerlendirilmesine imkan sağlamaktadır. Yapılan çalışmada, sistem basıncının ve sıcaklığının, karasu ve oksitleyici olarak kullanılan hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) konsantrasyonunun, reaktörde kalma zamanının ve zeytin karasuyunun arıtım verimine olan etkileri incelenmektedir.



## 2. ZEYTİNYAĞI ÜRETİM PROSESLERİ VE OLUŞAN YAN ÜRÜNLER

Zeytinyağı endüstrisi birçok Akdeniz ülkesinde önemli bir ekonomik güce sahiptir (Marques, 2001). Avrupa Komisyonunun 2000 yılındaki raporuna göre, dünyada yıllık zeytinyağı üretimi yaklaşık olarak 1.5-1.7 milyon ton'dur. Zeytin ağaçlarının (714 milyon) %95'ten fazlası ve zeytin yetiştirilen tarımsal alanların ise %97'sinden fazlasının Akdeniz bölgesinde olduğu rapor edilmektedir (Improlive, 2000b). Dünyadaki zeytinyağı üretiminin yaklaşık olarak %95'i Akdeniz ülkeleri tarafından üretilmektedir (Ün vd., 2006) ve bu üretimin %75'i ise Avrupa ülkelerinde yapılmaktadır (Improlive, 2000b).

Türkiye bulunduğu coğrafi konum ve Akdeniz iklimi özellikleriyle İspanya, İtalya, Yunanistan ve Tunus gibi diğer Akdeniz ülkeleriyle birlikte dünyanın önde gelen zeytin ve zeytinyağı üreticilerindedir. Türkiye dünya sofralık zeytin üretiminde ikinci, yağlık zeytin ile zeytinyağı üretiminde ise dördüncü büyük üretici konumundadır (Şengül vd., 2003). Yıllık olarak zeytinyağı üretimi Yunanistan'da yaklaşık 300,000 ton, İspanya'da 400,000–500,000 ton aralığında İtalya'da ise mevsimsel olarak 400,000'den 500,000 ton'a kadar zeytinyağı üretimi olmaktadır. 1997 verilerine göre Türkiye'de yıllık zeytinyağı üretimi yaklaşık 200,000 ton'dur (Improlive, 2000b).

Türkiye'de 81 ilin %45'inde (36 il) zeytin üretimine rastlanmaktadır. 595,000 ha olan zeytin alanları, toplam tarım alanlarının %2'sini ve bağ-bahçe alanlarının ise %22'sini oluşturmaktadır. Zeytinliklerin yaklaşık %75'i dağlık kır arazilerde olup ancak %8'i sulanmaktadır. Sulanan zeytinliklerin çoğunda sofralık zeytin üretimi yapılmaktadır. 2000 yılı itibariyle 1,800,000 ton olan Türkiye zeytin üretiminin yarısından fazlası (%55), Aydın (%24), Balıkesir (%17) ve İzmir (%14) illerinde yapılmaktadır. Zeytin üretiminin %71'i Ege bölgesindedir. Yaklaşık 98 milyon olan ağaç sayısı giderek artmaktadır. Türkiye zeytin üretiminin %70.6'sı yağlık, %29.4'ü sofralık olarak değerlendirilmektedir [1]. Zeytin üreticisi olan ülkelerin 1998 yılı verilerine göre zeytin ve zeytinyağı üretimleri Çizelge 2.1' de görülmektedir.

### 2.1 Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Zeytin meyvesi; %1-2 meyve kabuğu (epikarp), %63-86 meyve eti (mesokarp), %10-30 meyve çekirdeği (endokarp) ve %2-6 oranında çekirdek içermektedir. Zeytin meyvesinde, %40 oranındaki su ve %20-35 oranındaki yağ meyve etinde (mesokarp) bulunmaktadır. Zeytin meyvesindeki toplam yağın yalnızca %1'lik kısmı meyvenin mesokarp dışındaki kısımlarında yer almaktadır (Otağ, 2003).



Çizelge 2.1 1998 yılı dünya zeytin üretim alanı, zeytin ve zeytinyağı üretimi [2]

Ülke	Üretim Alanı		Üretim Miktarı		Zeytinyağı Üretimi	
	Ha	%	Ton	%	Ton	%
İspanya	2 100 000	27.8	3 564 400	28.4	718 100	31.3
Tunus	1 200 000	15.9	1 000 000	8.0	170 000	7.4
İtalya	1 139 684	15.1	2 232 000	17.8	450 000	19.6
Yunanistan	728 735	9.7	1 879 430	15.0	430 000	18.8
Türkiye	567 000	7.5	1 300 000	10.4	190 000	8.3
Suriye	465 000	6.2	763 186	6.1	110 000	4.8
Fas	420 000	5.6	450 000	3.6	70 000	3.1
Portekiz	320 000	4.2	287 000	2.3	40 000	1.7
Cezayir	160 000	2.1	124 060	1.0	46 000	2.0
Ürdün	70 824	0.9	75 000	0.6	14 100	0.6
Batı Şeria	70 000	0.9	130 000	1.0	12 904	0.6
Libya	56 000	0.7	58 000	0.5	10 400	0.5
Lübnan	48 000	0.6	98 000	0.8	6 500	0.3
Arnavutluk	45 000	0.6	40 000	0.3	2 500	0.1
Arjantin	27 703	0.4	91 940	0.7	11 500	0.5
Mısır	25 000	0.3	200 000	1.6	---	0.0
Hırvatistan	20 000	0.3	10 405	0.1	1 572	0.1
Fransa	14 000	0.2	13 500	0.1	2 000	0.1
İsrail	13 000	0.2	18 700	0.1	23	0.0
A.B.D	13 000	0.2	86 180	0.7	490	0.0
Toplam	7 543 992	100	12 534 563	100	2 292 037	100

Çizelge 2.2 Zeytin içeriği (Improlive, 2000a)

Bileşen	Meyve eti, %	Çekirdek, %	Çekirdek içi, %
Su	50-60	9.3	30
Yağ	15-30	0.7	27.3
Azot	2-5	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 (Aromatik maddeler)	2-2.25	0.1	0.5-1
Diğerleri	-	3.4	2.4



Zeytinyağı üretiminde;

- Kesikli (pres) proses,
- Sürekli (santrifüj-kontinü) proses

olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Her iki yöntemde de zeytinler yıkanır, ezilir, hamuru sıkılır ve yan ürünler olarak pirina ve karasu oluşur (Şengül vd., 2003; Oktav vd., 2004). Klasik yöntemde kullanılan taş değirmen ve pres yerine, sürekli sistemde metal değirmenler, dövücüler ve santrifüj yer almaktadır (Oktav vd., 2004).

Zeytinyağı üretiminde seçici filtrasyonun kullanıldığı Sinolea prosesi uygulama alanı bulan diğer bir yöntemdir. Bu proseste hamura herhangi bir basınç uygulanmadığı için pres sistemin tersidir. Paslanmaz çelik bıçaklardan oluşan sistemin çalışma prensibi katı parçalar, su ve yağ içeren hamurun içine çelik bıçakların daldırılmasıyla yağın çelik bıçaklarda tutulması ve başka bir tank içine aktarılmasıdır. Böylece yağ katı maddelerden ve sudan ayrılmış olmaktadır [5, 6].

Sistemin sağladığı avantajlar [3];

- Yüksek polifenol içeriğine sahip yağ,
- Düşük sıcaklık gereksinimi,
- Otomasyona uygun olması,
- Düşük iş gücü,
- Yağ-su ayırma adımına gerek duyulmaması,
- Düşük enerji gereksinimidir.

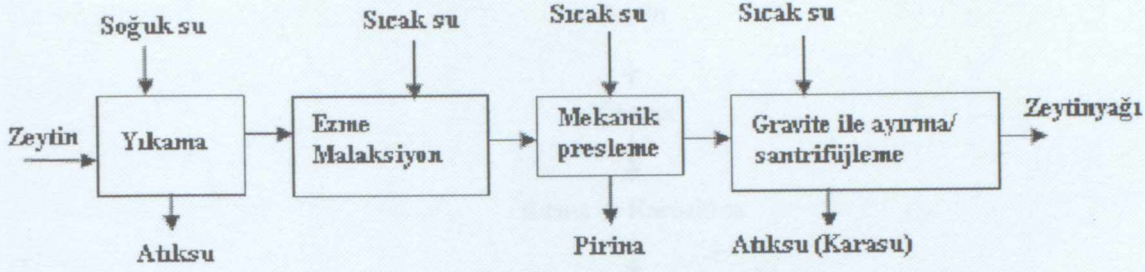
Sistemin dezavantajları ise;

- Perkolasyon yöntemi ile yağın tamamı alınmadığı için tüm yağ elde edebilmek için presleme veya santrifüjlemenin kullanılması. Böylece yer ve işgücü gereksinimi,
- Geniş yüzey alanından dolayı hızlı oksidasyonun oluşmasıdır.

### 2.1.1 Kesikli Üretim Prosesi (Pres Prosesi)

Bu proseste öncelikle zeytinler su ile yıkanır. Daha sonra ezilerek öğütülür ve su ilavesi ile yoğrulur. Elde edilen hamur, daha sonra preslenerek, yağı ve vejetasyon suyu (zeytin karasuyu) ayrılmaktadır. Son olarak ise düşey santrifüj veya dekantörlerle yağ ve su kısmı ayrılmaktadır. Katı akım ise prina olarak elde edilmektedir (Demichelli ve Bontoux, 1996). Geleneksel presleme yönteminde üretimde kullanılan zeytinin ağırlığının yaklaşık %50'si kadar karasu meydana gelmektedir (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005). Pres prosesi ile zeytinyağı üretimi Şekil 2.1' de görülmektedir.





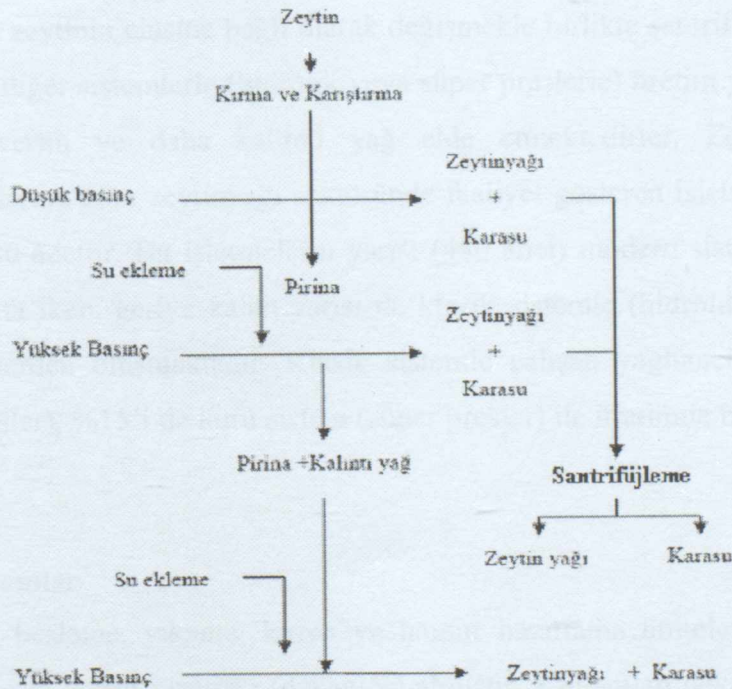
Şekil 2.1 Zeytin yağının basınç ekstraksiyonu (Klasik yöntem) (Skerratt ve Ammar, 1999)

Kesikli prosesle üretimde miktarı ve kirlilik değeri yüksek olan karasu hacimsel olarak %13 katı madde içermekte iken, sürekli proseslerde %8'dir. Kesikli processte oluşan katı madde %6-7 yağ ve %25-30 nem içeriğine sahiptir (Dally ve Mullinger, 2002; Anonim, 1998).

Zeytinyağı üretiminde zeytinlerin sıkılması işleminde; klasik presleme sistemlerinden;

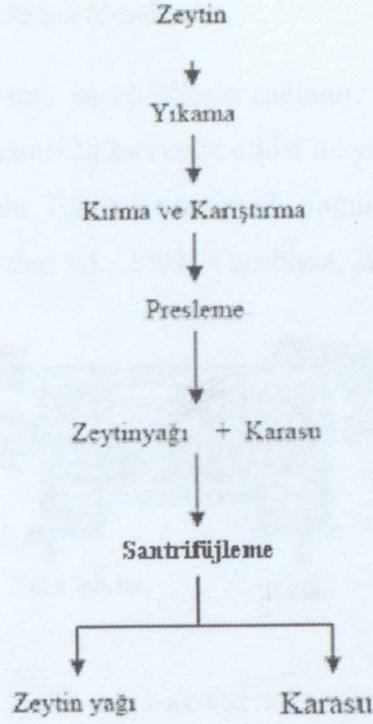
- Hidrolik presler (sulu sistem ve düşük basınç) (Şekil 2.2)
- Süper presler (kuru sistem ve yüksek basınç) (Şekil 2.3)

kullanılmaktadır.



Şekil 2.2 Hidrolik pres sistemleri (Sulu sistem) (Ergun, 2004)





Şekil 2.3 Süper pres sistemleri (Susuz sistem) (Ergun, 2004)

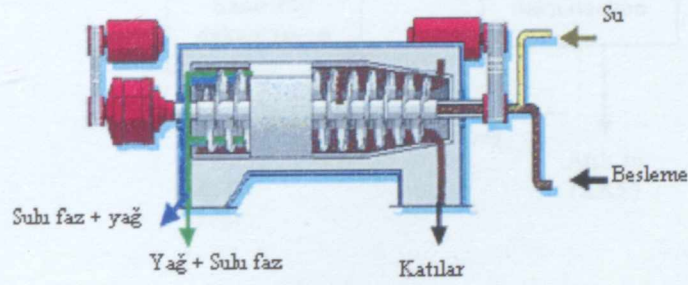
Üretimde kullanılan zeytinin cinsine bağlı olarak değişmekle birlikte santrifüj sistemlerle üretim yapan yağ tesisleri, diğer sistemlerle (hidrolik veya süper preslerle) üretim yapan yağ tesislerine göre daha fazla verim ve daha kaliteli yağ elde etmektedirler. Zeytincilik Araştırma Enstitüsü'nün kayıtlarına göre zeytinyağı sektöründe faaliyet gösteren işletme sayısı 2001/2002 sezonu itibariyle 980 adettir. Bu işletmelerin yarısı (450 adet) modern sistem ile üretim yapan tesislerden oluşmakta iken, geriye kalan yarısı da klasik sistemle (hidrolik ve süper preslerle) üretim yapan tesislerden oluşmaktadır. Klasik sistemle çalışan yağhanelerin ise %85'i sulu sistem (hidrolik presler), %15'i de kuru sistem (süper presler) ile üretimde bulunmaktadır (Genç, 2004).

### 2.1.2 Sürekli Sistemler

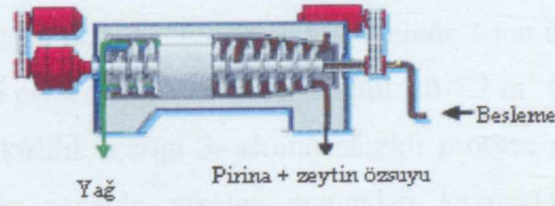
Bu üretim sistemi; besleme, yıkama, kırma ve hamur hazırlama ünitelerinden oluşmaktadır. Sürekli sistemde presin yerini santrifüj (dekantör) almıştır. Kullanılan dekantöre göre iki farklı proses mevcuttur. Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te sürekli proseslerde kullanılan dekantörler görülmektedir. Biri, proses suyu gerektiren ve üretim sonucunda üç akım (yağ, atıksu, pırına) oluşturan, diğeri ise proses suyu gerektirmeyen ve üretimde sonucunda iki akım (yağ ve pırına) oluşturan proseslerdir (Oktav vd., 2003). 3- akımlı ve 2- akımlı santrifüj ile ekstraksiyon üretim

prosesleri Şekil 2.6 ve Şekil 2.7’de görülmektedir.

Sürekli proseslerde süreklilik yatay santrifüjlerle sağlanır. Santrifüjleme ile ayırma işleminde kullanılan aletin çalışma ilkesi, santrifüj kuvvetin etkisi ile yoğunlukları farklı olan zeytinyağı ile karasuyun birbirinden ayrılmasıdır. Etkin bir ayırmada yağda kalan su miktarının %0.5 değerinin altında olması gerekmektedir (Azbar vd., 2004; Yorulmaz, 2004).



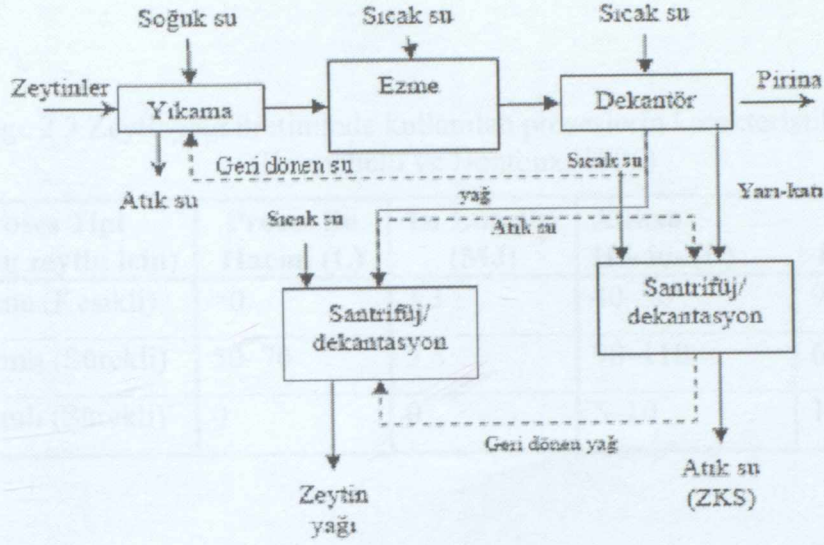
Şekil 2.4 3-akımlı dekantör [4]



Şekil 2.5 2-akımlı dekantör [4]

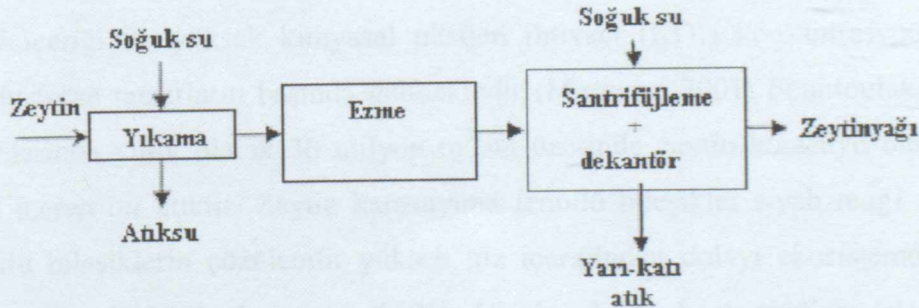
Sürekli santrifüj prosesin geleneksel preslemeye göre sağladığı avantajlar daha fazla üretim, aynı günde üretimi gerçekleştirme imkanı, düşük işçilik ücreti, daha az yer gereksinimi, daha iyi kalite kontrol sonucu daha kaliteli ürün, gelişmiş proses kontrol ve otomasyonun getirdiği kolaylık olarak sıralanabilir. Dezavantajı ise ilk yatırım maliyetinin yüksek olmasıdır. Sürekli proseslerde su içeriği bakımından zengin katı atıklar oluşmaktadır. Katı atıkların su içeriği 3-akımlı sistemde %30–50, 2-akımlı sistemlerde ise %60-70’dir. Ayrıca katı atıklarda %2–4 oranında kalıntı yağ bulunmaktadır. Zeytinyağı üretiminde oluşan katı atıklardan tekrar yağ elde edilebilir ayrıca 3-akımlı proses ve pres sistemi sonucu oluşan katı atıklar yakıt olarak da kullanılabilir fakat 2-akımlı proseslerde oluşan katı atığın nem oranı yüksektir. Zeytinyağı üretimi için 3-akımlı sistemin kullanılmasında fazla su kullanımı ve oluşan atıksu hacmi önemli parametrelerdir (Azbar vd., 2004; Demichelli ve Bontoux, 1996).





Şekil 2.6 Zeytinyağının 3- akımlı santrifüj ile ekstraksiyonu (Skerratt ve Ammar, 1999)

3- akımlı ekstraksiyonla üretim sonucu oluşan karasu miktarı presleme sisteminde oluşan karasu hacminden yaklaşık 3 kat daha fazladır. Presleme yönteminde 1 ton ürün için  $0.4-0.6 \text{ m}^3$  karasu oluşurken, 3- akımlı sürekli proseste oluşan karasu hacmi  $1.0-1.2 \text{ m}^3$ 'tür. Ancak presleme sistemi sonucu oluşan karasuyun kirlilik içeriği 3- akımlı sürekli prosese göre daha konsantredir. 2- akımlı sürekli proseslerde genelde yıkama suyundan kaynaklanan az miktarda karasu oluşmaktadır. 2- akımlı sürekli prosesler az su ve enerji gereksinimi ayrıca diğer sistemlere kıyasla daha az kirlilik yükü içeren atıksu oluşumu bakımından ekolojik bir prosestir. Fakat asıl problem kullanılan prosesler sonucu oluşan katı-sıvı atık karışımının bertarafıdır ve bu henüz tam anlamıyla çözülmemiştir (Azbar vd., 2004).



Şekil 2.7 Zeytinyağının 2- akımlı santrifüj ile ekstraksiyonu (Skerratt ve Ammar, 1999)

Çizelge 2.3'te zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin 100 kg zeytinin işlenmesi için gerek duyulan proses suyu, ısı enerjisi ve üretim sonucu oluşan karasuyun hacmi ve kirlilik yükü



görülmektedir.

Çizelge 2.3 Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri  
(Demichelli ve Bontoux, 1996)

Proses Tipi (100 kg zeytin için)	Proses Su Hacmi (L)	Isı Enerjisi (MJ)	Atıksu Hacim (L)	KOİ (g/kg)
Presleme (Kesikli)	>0	3.3	40-50	90-130
Üç akımlı (Sürekli)	50-70	5.8	90-110	60-90
İki akımlı (Sürekli)	0	0	5-10	10-15

2-akımlı sürekli proseste besleme olarak sıcak su kullanılmaması su ve enerji bakımından önemli bir getiridir. Diğer iki prosesle karşılaştırıldığında oluşan düşük atıksu hacmi ve çok az kirlilik yükünden dolayı avantajlı bir prosestir. Ayrıca elektrik tüketiminde azalma ve atıksuyun bertaraf kolaylığı sağladığı diğer avantajlardandır (Demichelli ve Bontoux, 1996). Atıksuyun boşaltımının ve bertaraf edilmesinin maliyet getirilerini azaltmak için İspanya'da 2-akım teknoloji kullanımı desteklenmektedir. Zeytinyağı üretiminin yapıldığı diğer ülkelerde yavaş yavaş bu teknolojiye geçmeye başlamışlardır. 2- akımlı prosesin önerilmesindeki etkenler kullanılan proses suyu için %80, enerji için ise %20'e kadar tasarruf edilebilmesidir. Ayrıca 3-akımlı prosesle karşılaştırıldığında 2-akımlı proses %25 kadar daha az yatırım maliyeti gerektirmektedir (Azbar vd., 2004).

## 2.2 Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Özellikleri

Zeytinyağı ekstraksiyonunda yoğun su kullanımı, büyük miktarlarda oluşan zeytin karasuyunun yüksek fenol içeriği ile yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonu çevre için dezavantaj oluşturan unsurların başında gelmektedir (Marques, 2001; Fountoulakis vd., 2002). Akdeniz ülkelerinde yıllık olarak 30 milyon m<sup>3</sup>'ün üzerinde zeytin karasuyu oluşmaktadır ve önemli fenol içeren bir atıktır. Zeytin karasuyuna fenollü bileşikler siyah rengi verir bununla birlikte fenollü bileşiklerin çözülebilir yüksek tuz içeriğinden dolayı ekosistemde toksik etki oluşturur (Aggelis vd., 2003, Assas vd., 2000). Çizelge 2.4'te 1 ton zeytinin işlenmesine göre girdi-çıkı analizleri görülmektedir.

Çizelge 2.4 1 ton zeytinin işlenmesine bağlı olarak girdi-çıktı analizi (Improlive, 2000a)

Üretim prosesi	Girdiler	Girdi miktarları	Çıktılar	Çıktı miktarları
Geleneksel yöntem	Zeytin Yıkama suyu Enerji	1 ton 0.1–0.12 m <sup>3</sup> 40-63kWh	Yağ Katı atık (%25 su+%6 yağ) Atıksu (%88 su+katı maddeler ve yağ)	200 kg 400 kg 600 kg
3-akımlı sistem	Zeytin Yıkama suyu Dekantör için su Saf olmayan yağ için su Enerji	1 ton 0.1–0.12 m <sup>3</sup> 0.5–1 m <sup>3</sup> ~10 L 90–117 kWh	Yağ Katı atık (%50 su+%4 yağ) Atıksu (%94 su+%1 yağ)	200 kg 500–600 kg 1000–1200 kg
2-akımlı sistem	Zeytin Yıkama suyu Enerji	1 ton 0.1–0.12 m <sup>3</sup> <90-117 kWh	Yağ Katı atık (%60 su+%3 yağ)	200 kg 800–950 kg

Zeytin karasuyu, zeytinlerin sıkılmasından sonra yağdan sedimentasyon ve santrifüjleme ile ayrılmış olan organik ve mineral maddelerce zengin, yapısında %83–96 oranında su, %3.5–15 oranında organik bileşikler, %0.5-2 oranında mineral tuzlar bulunan, koyu kahverengi, asidik, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı gösteren ( $\geq 150$  g/L) bir sıvıdır (Güngör, 2004). Çizelge 2.5'te zeytinyağı üretim proseslerine göre oluşan karasuyun karakteristik özellikleri verilmiştir.

Karasuyun kirlilik değeri, tipik bir belediye kanalizasyon sistemi kirliliğinden ~200–400 kat daha fazladır. Bu nedenle, yüksek miktarlarda karasuyun hiçbir arıtıma tabi tutulmadan kanalizasyon sistemine deşarjı mümkün değildir (Fiorentino vd., 2004). Zeytin karasuyunun bertaraf edilmesinde su ekosistemine verebileceği zararlar göz önüne alınarak endüstriyel atıksu kalitesi yönetmelikler ve standartlar ile düzenlenmiştir (Casa vd., 2003). Örneğin İtalya'da, geleneksel sistemle zeytinyağı üretenler için tarımsal alana en yüksek sulama suyu miktarı 50 m<sup>3</sup>/ha, sürekli sistemle üretim yapanlar için ise 80 m<sup>3</sup>/ha olarak sınırlama getirilmiştir (Fiorentino vd., 2004).



Çizelge 2.5 Zeytinyağı üretim proseslerine göre atıksuyun karakteristik özellikleri  
(Skerratt ve Ammar, 1999)

Parametre	Karasu (kesikli proses)	Karasu (3-akımlı sürekli proses)
pH	4.7-5.7	4.5-5.9
Kuru madde (g/l)	15-266	10-161
KOİ (g/l)	42-389	15-199
Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) (g/l)	90-100	30-50
Askıda katı madde (AKM) (g/l)	1-2	6-9
Yağ (g/l)	0.2-11.5	0.4-29.8
İndirgenmiş şeker (g/l)	9.7-67.1	1.6-34.7
Toplam polifenoller (g/l)	1.4-14.3	0.4-7.1
O-difenoller (g/l)	0.9- 13.3	0.3-6.0
Hidroksitirosol (mg/l)	71-937	43-426
Kül (g/l)	4.0-42.6	0.4-12.5
Organik nitrojen g/l	0.15-1.1	0.14-0.97
Toplam fosforlar (mg/l)	157-915	42-495
Sodyum (mg/l)	38-285	18-124
Potasyum (mg/l)	1500-5000	630-2500
Kalsiyum (mg/l)	58-408	47-200
Magnezyum (mg/l)	90-336	60-180
Demir (mg/l)	16.4-86.4	8.8-31.5
Bakır (mg/l)	1.1-4.7	1.1-3.4
Çinko (mg/l)	1.6-6.5	1.4-4.5
Manganez (mg/l)	2.2-8.9	0.9-5.2
Nikel (mg/l)	0.5-1.6	0.3-1.5
Kobalt (mg/l)	0.2-0.9	0.1-0.5
Kurşun (mg/l)	0.4-1.8	0.4-0.7



### 3. ZEYTİN KARASUYU ARITIMINDA UYGULANAN YÖNTEMLER

Zeytin karasuyu polifenoller, şekerler, uçucu asitler, polialkoller ve azotlu bileşikleri içerir (Fountoulakis vd., 2002). Zeytin karasuyunun 10 g/L'ye kadar çıkabilen fenol konsantrasyonu yüksek toksisite ile antibakteriyel aktivitelerin oluşumuna yardım etmektedir (Fountoulakis vd., 2002). Farklı tarım endüstrisi atıklarında çeşitli doğal fenoller ve bunların tanen, lignin gibi yoğunlaştırılmış ürünleri bulunmaktadır ayrıca kömür dönüşümü, petrol saflaştırma gibi endüstri proseslerinde de önemli miktarlarda fenolik atıklar oluşmaktadır (Aggelis vd., 2003; Gernjak vd., 2003).

Zeytin elde edilecek yağ, pirina ve karasu miktarları, zeytin çeşidine, iklim koşullarına, işleme tekniklerine bağlı ise de 1 L zeytinyağı eldesi için ortalama olarak 2 kg pirina ve 2.5 L zeytin karasuyu oluşmaktadır; işlenen 1 ton zeytin için ise klasik (kesikli) proseslerde oluşan karasuyun hacmi 1.18 m<sup>3</sup> ve KOİ'si 79.2 kg, santrifüj proseslerde oluşan karasuyun hacmi 1.68 m<sup>3</sup> ve KOİ'si 121.7 kg'dır (Gürbüz, 2000; Ergüder vd., 2000).

Zeytin karasuyunun KOİ içeriği 25-162 kg O<sub>2</sub>/L, BOİ<sub>5</sub> içeriği 9-100 kg O<sub>2</sub>/L aralıklarındadır (Fountoulakis vd., 2002). Zeytin karasuyunun içerdiği organik bileşikler (yağ asitleri ve fenolik bileşikler) ve zeytin karasuyunun yüksek C/N oranına ve düşük pH değerine sahip olması biyolojik bozunma proseslerinde engel teşkil eden başlıca hususlardır (Marques, 2001; Turan, 2004).

Karasuyun arıtımında uygulanan yöntemlerde pek çok yöntemin tek tek ya da kombinasyon halinde kullanıldığı görülmektedir. Zeytin karasuyu arıtımı için literatürde birçok proses tanımlanmıştır, ancak şimdiye kadar zeytin karasuyu arıtımı için kabul edilmiş ekonomik ve karlı bir proses bulunmamaktadır (El-Shafey vd., 2005). Karasuyun lagünlerde, havuzlarda bertarafı yaygın olarak kullanılan yöntemler olmasına rağmen, anaerobik ortam oluşmasından dolayı koku problemi yaratması, ayrıca karasuyun akiferler için potansiyel risk olmasından dolayı kullanımı tavsiye edilmemektedir (El-Shafey vd., 2005; Rivas vd., 2001a). Karasuyun organik gübre olarak kontrollü bir şekilde toprağa deşarj edilmesi ve hayvan yemi olarak kullanması son zamanlarda uygulanan yöntemler arasındadır (Kocaer vd., 2004).

Karasuyun içerdiği organik madde, polifenoller ve taninlerin çevrede oluşturduğu toksik etkileri azaltmak için fiziko-kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır (Fiorentino vd., 2004).

- Fiziko-kimyasal yöntemler:

Kullanılan fiziko-kimyasal arıtım yöntemleri; flotasyon ve çöktürme, buharlaştırma ve seçimli



membranlar, ultrafiltrasyon, kuru kalıntının yakılması,  $H_2SO_4$  ile nötralizasyon,  $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$  ile oksidasyon,  $O_3/UV$  ışınımı ile ileri oksidasyon yüksek basınç ve sıcaklıkta oksijenle ıslak oksidasyon ve Fenton reaktifleridir (Fountoulakis vd., 2002; Amat vd., 1999). Genel kimyasal prosesler yüksek oksidan maliyetlerinden dolayı pahalı yöntemlerdir (Rivas vd., 2001a).

Kompleks organik bileşikler içeren atıksuların arıtımı için genellikle demir sülfat ve alüminyum sülfat koagülantları kullanılır. Bu koagülantların adsorpsiyon mekanizmaları karmaşıktır ve ortamdaki maddelerin türüne göre değişim gösterir (Zouari, 1998). Fiziko-kimyasal yöntemlerle atıksu arıtımında kısmi çözümler elde edildiğinden ötürü biyolojik arıtma yöntemleriyle beraber kullanılır. Ancak bu da hava kirliliği emisyonu gibi ikinci bir kirlilik problemi yaratmaktadır (Israilidies vd., 1997).

- **Biyolojik yöntemler:**

Fenolik bileşiklerin gideriminde kullanılan biyolojik yöntemler, aerobik ve anaerobik sistemlerin kombinasyonu şeklindedir ve uzun süren proseslerdir. Ancak antibakteriyel aktiviteler yüzünden karasuyun içerdiği yüksek fenol belli bir değere kadar giderilebilmektedir (Fountoulakis vd., 2002; Israilidies vd., 1997). Karasuyun konvansiyonel aerobik metotlarla arıtılmasında daha az kirlilikte atıksu elde edilebilmesi için ön bir seyreltme işlemi gerekmektedir bu nedenle uygun bir seçenek değildir (Rivas vd., 2001a).

### 3.1 Kimyasal Çöktürme

Zeytin karasuyunun kimyasal arıtımı amacıyla kullanılan kimyasal bileşiklerden bazıları  $FeCl_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  ve  $Ca(OH)_2$ 'dir. Koagülant olarak genellikle  $Ca(OH)_2$  kullanılmaktadır. Karasu ile yapılan bir kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, ferriklorür, alüm, ferrosülfat+kireç, ferrosülfat+kireç+anyonik polielektrolit, sülfürik asit, kireç+anyonik polielektrolit ayrı ayrı denenerek %50 mertebesinde  $KOİ$  ve %90 mertebesinde askıda katı madde (AKM) giderimi elde edilmiştir (Oktav vd., 2003).

Mitrakas vd yaptıkları çalışmada karasuyun pH seviyesi  $H_2SO_4$  ilavesiyle 2.0'a asidik hale getirilmiş ve bu suyun santrifüjlenmesiyle yağ-gres ve  $KOİ$  giderme verimlerini incelemiştir. Elde edilen giderme verimleri %47 yağ-gres, %68  $KOİ$  olarak bulunmuştur (Hancıoğlu, 2005). Oktav vd., %26  $KOİ$  ve %39 AKM giderme verimi; Lolos vd., %77 yağ-gres giderme verimi; Tsonis vd. %20-30  $KOİ$  giderme verimi, Aktaş vd. % 42-46  $KOİ$ , %29-47 toplam katı madde, %41-53 uçucu katı madde, %95-96 yağ-gres, %63-74 polifenol, %61-80 azot giderme verimleri elde etmişlerdir (Oktav vd., 2003).



### 3.2 Oksidasyon

Oksidasyon sistemleri genelde karasuyun toksisitesini azaltmak ve biyolojik parçalanmayı kolaylaştırmak için önarıtma sistemleri olarak kullanılmaktadır (Fiorentino vd., 2004). Zeytin endüstrisi atıksularının kimyasal olarak arıtımlarında UV ışınımı ve  $H_2O_2$ ,  $Fe^{+2}$  ve  $H_2O_2$  (Fenton Sistemler),  $Fe^{+2}+H_2O_2+UV$  ışınımı (Foto-Fenton Sistemler) kullanılmaktadır (Benitez vd., 2001).

Eğer organik madde kullanılan oksidana karşı dirence sahipse tek kimyasal arıtma ile giderimleri zor olabilir. Bu gibi durumlarda karasuyun kirlilik yükünü azaltmak için farklı prosesler kullanılır (Benitez vd., 2001). Örneğin aerobik biyolojik oksidasyondan önce önarıtım olarak sadece ozon veya hidrojenperoksit/UV ışınımı ile kombine edilerek kullanıldığında yüksek KOİ giderimi, aromatik içeriğinin ve rengin hemen hemen giderimi ve orta derecede toplam karbon giderimi sözkonusudur (Fiorentino vd., 2004). Yüksek oksidan maliyetlerine rağmen kimyasal oksidasyon proseslerinin etkisi düşüktür. Örneğin ozon kullanılan sistemlerde, ozon sarfiyatından kaçınılırsa aerobik biyolojik parçalanma için seyreltmeye ihtiyaç duyulacaktır (Rivas vd., 2001a).

Ozonun atıksu arıtım proseslerinde en çok tercih edilen yöntem olmasındaki etkenler, güçlü oksidasyon özelliği, kolay bulunabilir olması, suda çözünmesi, fenolik bileşiklerle reaksiyona girmesi ve biyolojik parçalanabilen yan ürünler oluşmasıdır (Beltran-heredia vd., 2000; Amat vd., 2003). Çizelge 3.1'de ozon prosesinin uygulandığı bir çalışmanın sonuçları verilmiştir.

Ozonun etkisi; metal oksitler, peroksitler ve UV ışınımı kullanılarak arttırılabilir. Fenolik bileşikler görülebilir aralıktaki radyasyonu absorblayamadığı için katalizör gibi davranan ışığa duyarlı maddelere ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda ışığa duyarlı yarı iletken maddeler, fenton reaktifi veya organik bileşikler kullanılmıştır (Amat vd., 1999). Fenton reaktifinin basit uygulaması ve karıştırma tank reaktörlerinde kullanım olasılığı ayrıca sistemin özel durumlarda farklı hacim ve şartlara adapte edilebilmesi açısından da ekonomik bir sistemdir (Rivas vd., 2001a).

Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi sıcaklık veya pH'ın arttırılması, KOİ ve fenolik maddelerin bozunmasında etkili olmuştur. Sadece fotokimyasal proseslerde 6 saat reaksiyon sonucu KOİ giderimi %35'tir. UV radyasyonu ve  $H_2O_2$ ,  $Fe^{+2}$  ve  $H_2O_2$  (Fenton Sistemler),  $Fe^{+2}+H_2O_2+UV$  radyasyonu (Foto-Fenton Sistemler) proseslerinde meydana gelen hidroksil radikallerinin etkisiyle KOİ giderimi %41-%76 aralığında değişmektedir (Benitez vd., 2001).



Çizelge 3.1 Ozon prosesinde KOİ, polifenollerin ve aromatiklerin dönüşümü  
(Beltran-Heredia vd., 2000)

Sıcaklık °C	Ph	P <sub>O<sub>3</sub></sub> <sup>a</sup> Pa	KOİ <sub>0</sub> mg/L	KOİ mg/L	TP <sub>0</sub> <sup>b</sup> mg/L	A <sub>0c</sub>	X <sub>KOİ</sub> <sup>d</sup> %	X <sub>TP</sub> <sup>d</sup> %	X <sub>A</sub> <sup>d</sup> %
20	13.6	5601	6350	3120	112	18.4	52	79	66
20	9	5153	6640	3165	104	13.3	52	73	63
20	7	5243	5120	2950	104	11.6	42	63	65
10	13.6	5482	6000	3630	105	17.5	43	73	76
30	13.6	5093	6870	3110	103	19.2	55	84	71

<sup>a</sup>P<sub>O<sub>3</sub></sub>: Ozonun kısmi basıncı; <sup>b</sup>TP<sub>0</sub>: Toplam polifenoller; <sup>c</sup>A<sub>0</sub>: Toplam Aromatikler;

<sup>d</sup>X<sub>KOİ,TP,A</sub>= KOİ, polifenoller ve aromatik bileşiklerin giderimi

Sadece UV radyasyonu veya UV radyasyonu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile aromatik bileşiklerin giderimi %20-%52 aralığında olmaktadır. Anaerobik biyolojik arıtımda, her yüklenen g KOİ için giderim aralığı 0.77-0.65 g KOİ'dir, metan verim katsayısı ise 250 ml CH<sub>4</sub>. g KOİ<sup>-1</sup> dir. Enerji eldesi göz önüne alınarak düşünüldüğünde en az maliyetli alternatif, anaerobik çürütmedir (Benitez vd., 2001). Benitez vd.'nin ozonlama yöntemini kullandıkları çalışmada başlangıç KOİ'si 34 g/L olan karasuda 2 saat sonunda toplam fenol içeriği tamamen giderilmiştir ve 8 saat sonunda ise %22 KOİ giderimi elde edilmiştir. Ancak ozonlamadan önce karasu ~3 kez seyreltilmiştir. Chakchouk vd.'nin yaptıkları Fenton yöntemiyle birlikte kullanılan kritik altı ıslak hava oksidasyon yöntemi ile başlangıç KOİ'si 50 g/L olan karasuda 200°C'de 1 saat sonunda %77 KOİ, %69 TOC ve tamamen renk giderimi sağlanmıştır. Koagülasyonu takiben fenton sistemin kullanıldığı Vlyssides vd.'nin yaptıkları çalışmada başlangıç KOİ'si 80.3 g/L olan karasuyun 20.8°C'de 2 g/L FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O ve 5 ml/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak 2 saat sonunda; ~%65 KOİ, ~%30 BOİ<sub>5</sub> ve %100 toplam fenol giderimi sağlanmıştır (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005). Rivas vd. (2001a) yaptıkları çalışmada (T<sub>0</sub>=293 K, C<sub>KOİ0</sub>=0.4 M, C<sub>Fe(II)</sub>=0.01 M, pH=2.8) 0, 0.5, 1, 2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. 1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanımı ve 24 saat reaksiyon sonucu ulaşılan maksimum KOİ dönüşümü %70 ve TC dönüşümü ise %55 olmuştur.

Biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olan p-koumarik asit, toksik özelliğinden dolayı tarımsal kökenli atıksuların (zeytinyağı, şarap üretimi vb.) biyolojik olarak arıtımını engelleyen bir kirleticidir (Bacsa ve Kiwi, 1998; Herrera vd., 1998). P-coumaric asit'in parçalanması için genellikle ozonlama, son zamanlarda ise ıslak oksidasyon kullanılmaktadır (Herrera vd., 1998). Gernjak vd. (2003) yaptıkları çalışmada altı fenolik bileşiğin (vanilin, protokateşuik asit, siyirinjik asit, p-koumarik asit (pCA), gallik asit ve L-tirosin) foto-fenton reaksiyon ile Viyana'da suni ışık kullanılarak laboratuvar koşullarında ve İspanya'da pilot tesiste güneş ışığı altında



bozunmasını incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada tüm bileşikler tamamen parçalanmıştır ayrıca parçalanmayan hiçbir yan ürün oluşmamıştır.

Andreozzi vd.'nin ozonla arıtma yönteminin kullanıldığı pCA başlangıç konsantrasyonunun 3 mM olduğu çalışmasında; %100 pCA giderimi ~10 dak sonunda, %85 KOİ giderimide 40 dak sonunda elde edilmiştir. Vassilakis vd.'nin 80 kHz'da sesötesiyle yaptıkları çalışmada 150 W ses ötesi yoğunluğunda ve 4 saat sonunda elde edilen pCA giderimleri; pCA başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olduğunda %30, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olduğunda ise %90 pCA giderimleri elde edilmiştir. Aerobik biyoparçalanma ultrasonik kimyasal arıtımı takiben artmıştır (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005).

### 3.3 Islak Oksidasyon

Islak hava oksidasyonu farklı kimyasal endüstrilerden gelen organik kirlilik içeriği yüksek olan atıksular için kullanılır. Hava veya oksijen basıncı altında 200–350°C sıcaklık ve 50–150 bar basınç koşullarında kirlilikler okside edilir. Organik madde tamamen CO<sub>2</sub> ve suya veya kısmi olarak okside olmuş düşük moleküler ağırlıktaki organik asitlere dönüşür (Minh vd., 2006). Böylece ıslak oksidasyon aşamasının sonrasında biyolojik uygulama evresinin hazırlanması için uygun hale gelmiş olmaktadır. Okside edici ajan olarak ozon ve hidrojen peroksit kullanılabilir. Düşük alan ihtiyacı ve uygulama sonrası ortaya çıkan atığın deşarj edilebilmesi açısından avantajlı olsa da yüksek enerji gereksinimi, hava emisyonu, kalifiye eleman gereksinimi ve yüksek işletim maliyeti gibi dezavantajlara sahiptir (Ergun, 2004).

Uygulanan yöntemler;

- Islak hidrojen peroksit katalitik oksidasyon prosesleri (WHPCO)
- Katalitik ıslak hava oksidasyonu (CWAO)
- Süperkritik su oksidasyonu (SCWO)

Mantzavinos vd.'nin homojen ve heterojen katalizörlerle kritik altı ıslak hava oksidasyonunu uyguladıkları çalışmalarında başlangıç koşulları; pCA=4.5 mM, T= 30 °C ve P= 2.8 MPa olan karasuda Cu<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup> veya Zn<sup>+2</sup> ile 30 dak sonra %90'dan fazla pCA giderimi, Co/Bi, CuO.ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya CuO.ZnO.CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile 10 dak sonra %100 pCA giderimi elde edilirken; non-katalitik kritik altı ıslak hava oksidasyonunu uyguladıkları çalışmalarında başlangıç pCA konsantrasyonu 3 mM olan karasuda 120 dak sonunda 150 °C'de %100 pCA ve %35 TOC, 250 dak sonunda 130 °C'de %100 pCA ve %30 TOC giderimleri elde edilmiştir (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005).



### 3.3.1 Islak hidrojen peroksit katalitik oksidasyon prosesleri (WHPCO)

WHPCO prosesleri, yeni ortaya çıkan oksidasyon prosesidir özellikle yüksek kirlilik ve polifenoller içeren karasu için iyi bir ön arıtım sistemidir. De Rosa vd. (2005) yaptıkları çalışmada, WHPCO prosesi kullanılarak karasuyun biyolojik parçalanabilirliğini, metal-organik yapının katalizör olarak kullanılmasıyla incelemiştir. Cu içeren katalizör, benzen-1,3,5-trikarboksilik asit kullanılarak hazırlanan zeolit görünümünde mikro gözenekli kuvvetli bir metal-organik polimerdir. 27 saat oksidasyon sonucunda polifenol içeriğinin 0.10 g/L'ye düştüğü görülmüştür. Başlangıç polifenol içeriği (2.65 g/L) göz önüne alındığında %96 oranında giderim olmuştur. Cu-metal organik yapı katalizörüyle yapılan çalışmada biyolojik olarak parçalanabilen KOİ fraksiyonu %52'den %84.5'e çıkmıştır.

### 3.3.2 Katalitik ıslak hava oksidasyonu (CWAO)

Katalitik ıslak hava oksidasyonu, aktif metallere üretilmiş katalizörler kullanılarak düşük sıcaklıklarda ve basınçlarda gerçekleşir. Minh vd. (2006) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları zeytinyağı proseslerindeki p-koumarik asitlerin ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olan fenolik bileşiklerin giderimi için, TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> destekli Pt ve Ru metal katalizörlerin varlığında katalitik ıslak hava oksidasyonunun uygun bir yöntem olduğunu göstermiştir. Önemli minerilizasyon ürünleri katalizör varlığında 140°C ve 50 bar hava basıncında elde edilmiştir.

Rivas vd. (2001b) yaptığı çalışmada hidrojen peroksit gibi bileşikler kullanılarak çıkış atıksuyunda KOİ ve biyolojik parçalanabilirlik bakımından proses için önemli sonuçlar rapor edilmiştir. Çalışmalarında kullandıkları ticari olarak bulunan iki katalizörün (alumina/alüminyum oksit üzerinde platinyumla desteklenmiş ve aktif karbon üzerinde bakır oksitle desteklenmiş) sadece KOİ gideriminde değil aynı zamanda atıksuyun içerdiği kirlilik yükünde de yüksek derecede minerilizasyon olduğu görülmüştür.

García vd. yaptıkları çalışmada kısmi basıncı 35 bar olan saf oksijen ve 250°C sıcaklık kullanılarak karasuyun toplam fenolik içeriği %99 giderilmiştir (Rivas vd., 2001b).

CuO/C yada Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak veya kullanılmayarak kritik altı ıslak hava oksidasyonunun kullanıldığı Rivas vd.'nin çalışmasında; başlangıç KOİ'si 14.7 g/L olan karasuda 180°C ve 7 MPa koşullarında kritik altı ıslak hava oksidasyon yönteminde 6 saat sonra katalizörlerinin ikisinden biri kullanıldığında elde edilen KOİ giderimi ~%50, katalizör kullanılmadığında ise KOİ giderimi ~%30 olarak elde edilmiştir. 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile giderim oranları %15 oranında artmıştır. Oksidasyondan önce karasu ~10 kez seyreltilmiştir (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005).



### 3.3.3 Süperkritik su oksidasyonu (SCWO)

Su ortamında saf oksijen, hava veya hidrojenperoksit gibi potansiyel oksijen kaynağı kullanılarak 374°C'nin üzeri sıcaklıklarda (450-600 °C) ve 22.1-25 MPa basınçta, organik kirliliği gidermek için etkili bir yöntemdir (Rivas vd., 2001c; Martino ve Savage, 1999). Reaksiyon sonucu oluşan ürünler genellikle CO<sub>2</sub> ve basit asitlerdir, bu nedenle arıtılmış olan çıkış atıksuyu herhangi bir son arıtmaya tabi tutulmadan kanalizasyon sistemine boşaltılabilir. Karasuyun organik içeriği biyolojik arıtma (>1 % ağırlık) için çok yüksektir, yakma (<30 % ağırlık) için ise çok düşüktür bu nedenle SCWO bu tarz içeriğe sahip atıksular için önerilen bir yöntemdir (Rivas vd., 2001c).

Rivas vd. (2001c) 25 MPa toplam basınçta ve 380–500 °C'de gerçekleştirilen çalışmada, oksijen kaynağı olarak hidrojen peroksit, soğutma akışkanı olarak su kullanılmıştır. 500°C'de, hidrojen peroksit kullanılmadığı durumda yaklaşık olarak 80 s bekleme zamanında, hidrojen peroksit kullanıldığında ise yaklaşık olarak 60 s bekleme zamanında %99.9 KOİ giderimi elde edilmiştir. 400°C'de aynı giderim veriminin elde edilmesi için hidrojen peroksit kullanmadığında 168 s, kullanıldığında ise 114 s bekleme zamanına gerek duyulmuştur (Rivas vd., 2001c).

### 3.4 Filtrasyon

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir. Ayırma işlemini gözenekli membranlar boyut, şekil, ve yük ayırmasına göre, gözeneksiz membranlar ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler (Salt ve Dinçer, 2006). Membran filtrasyonunda zeytin karasuyu iki akıma ayrılır. Bunlar; arıtılmış su (permeat) ve çamur (konsantrat veya retentat)'dur. Çamur; düzenli depolama alanına veya yakma tesisine gönderilebilir (Şengül vd., 2003).

Zeytinyağı üretimi sonucunda oluşan atıksu, düşük yağ konsantrasyonunun yanı sıra yüksek miktarlarda toplam katı ve organik karbon içermektedir. Drouiche vd. (2004) yaptığı çalışmada karasuyun arıtımı için ultrafiltrasyon (UF) tekniğiyle beraber ileri oksidasyon prosesi (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanmıştır. Bu prosesin teknik fizibiliteleri toplam katı miktarının büyük bir kısmının ve organik karbonun giderildiğini göstermektedir. UF fiziksel bir yöntem olmasına rağmen karasuyun içerdiği kirliliği azaltabilmektedir. Permeatın tamamen arıtımı için UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyon prosesi UF ile kullanılmıştır. Kesikli ve sürekli sistemlerden elde edilen sonuçlar,



Fransa'nın 1994 yılında yayınlanan yönergesine göre yasal gereksinimleri sağlamaktadır. Arıtım sonucu elde edilen konsantrasyonlar; toplam organik karbon (TOC) için 17 mg/L, KOİ için yasal gereksinim 125 mg/L iken elde edilen son KOİ konsantrasyonu 52 mg/L olmuştur. Ayrıca atıksuyun rengi tamamen giderilmiştir.

Turano vd. (2002) karasuyun içerdiği yağlar, şekerler, polifenoller vb. gibi faydalı ürünlerin seçici ayrılması ve atıkların neden olduğu kirliliği azaltmak için çalışmalarında kullandıkları arıtma sistemi, ilk adım olarak askıda katı maddeleri gidermek için santrifüjleme ve daha sonra santrifüj süpernatantı için UF ile seçici ayırmadan oluşmaktadır. Santrifüjleme ve ultrafiltrasyon kombinasyonunda %90 civarında KOİ giderimi elde edilmiştir. Karasuyun ultrafiltrasyonu boyunca membranda oluşan kirlenmeler permeat akısını azaltmakta ve ayrıca sisteminde verimini düşürmektedir. Bununla beraber membranların yıkanması ve temizlenmesi için sistemin kapatılması prosesin pahalı olmasındaki etkenlerdendir.

Oktav ve Özer (2001) yaptıkları çalışmada zeytinyağı endüstrisi atıksularının santrifüjleme, süzme, havalandırma gibi yöntemlerle ön arıtımı incelenmiştir. Ham atıksuyun santrifüjlenmesiyle elde edilen KOİ giderme verimi %25-41 iken, numunelerin pH'ı 2'ye getirildiği zaman elde edilen verim %45-47'ye çıkmıştır. Numune 24 saat boyunca çökteldikten sonra üst suyu ayrılıp süzülürken ise verim %30'dur. Havalandırma denemelerinde ön arıtmadan geçirilmiş olan numunelerle çalışılmıştır. pH ayarlaması ve santrifüjleme sonrası uygulanan havalandırmada, 5 saat sonunda ulaşılan KOİ giderme verimi %59 iken, süzme sonrası havalandırma sonucu elde edilen %53 olmuştur.

El-Shafey vd. (2005) yaptıkları çalışmada karasuyun arıtımı için entegre bir sistem kullanılmıştır. Kullanılan proses; kireçle çöktürme ve son teknoloji membran filtre pres (pilot ölçekli) kullanılarak filtrasyon ve filtratın adsorpsiyonu için aktif karbon kullanılmasıyla son arıtmadan oluşmaktadır. Kireçle çöktürmede %71 fenol, %39 KOİ, %88 BOİ<sub>5</sub> giderimleri elde edilmiştir. Filtrasyon farklı besleme basınçlarında (3-5 bar), farklı sulu çamur konsantrasyonlarında (23-69 kg/m<sup>3</sup>, kuru ağırlık) gerçekleşmiştir. Maksimum giderimler kireçle çöktürme ve filtratın son arıtımı aktif karbon adsorpsiyonu ile yapılarak elde edilmiştir. Bu sistem ile %99.7 fenol ve %80 toplam organik giderimi elde edilmiştir.

### 3.5 Elektroliz

Elektrokoagülasyon, elektroliz sonucu anodun çözünmesiyle temizlenecek atıksu içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulmasından ibaret olan bir prosestir. Alışılmış koagülasyon-



flokülasyon uygulamalarına kıyasla, elektrokoagülasyon, elektriksel alanın varlığından dolayı en küçük kolloidal parçacıkları bile uzaklaştırabilme avantajına sahiptir. Elektrokoagülasyon; çok küçük kolloidal tanecikleri uzaklaştırabilme, az miktarda kimyasal gerektirme, nispeten daha az çamur üretme, biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırabilme veya biyolojik arıtıma hazır hale getirme, koagülant dozajının kolayca kontrol edilebilmesi, hidroksitler şeklindeki çökelekler veya floklar üzerinde adsorpsiyonla ağır metal iyonlarını uzaklaştırabilme, sürekli pH kontrolü gerektirmeme, iyi tasarlanmış sistemlerde %90 civarında yüksek verim elde edilebilme, yaklaşık 10 dakika gibi kısa temas süresi gerektirme ve nispeten düşük yatırım maliyeti gibi avantajlara da sahiptir (Uğurlu, 2004).

Ün vd. (2006) yaptığı çalışmada alüminyum ve demir elektrotları, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve polialüminyum klorid (PAC) kullanılmıştır.



Hidroksil radikallerinin güçlü okside özelliğinden dolayı, organik kirlilikler okside olmaktadır. Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (% 0, 1.2, 2.3) ilavelerinde ve 3 saat süren elektrolizden (Elektrot materyal demirdir ve i (akım yoğunluğu)=30 mAcm<sup>-2</sup>) sonra elde edilen sırasıyla KOİ giderimleri % 56, 64, 72'dir. En iyi KOİ giderimi %2.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0.5 g/L PAC kullanımıyla %75 olmuştur.

Adhoum ve Monser'in taze ve depolanmış karasu üzerinde alüminyum elektrotları kullanarak yaptıkları çalışmada %76 KOİ, %91 polifenol ve %95 renk giderim verimleri elde edilmiştir. Rajkumar ve Palanivelu tarafından yürütülmüş çalışmada sabit akım yoğunluğunda Ti/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> elektrodu kullanılarak başlangıç KOİ'si 602 mg/L olan yağ rafinasyonu atıksuyunda çıkış KOİ'si 20 Ah/L akımdan sonra 235.3 kWh/kg enerji tüketimiyle 152 mg/L'ye düşmüştür (Ün vd., 2006).

Israilides vd. (1997) anotta Ti/Pt kullanarak yaptığı çalışmada, 0.26 A/cm<sup>2</sup> de 10 saatlik elektrolizden sonra %80.4 TOC, %93 KOİ, %98.7 uçucu katı madde ve %99.4 toplam fenol giderimleri elde edilmiştir. Ortalama enerji gereksinimi giderilen kg KOİ için 12.3 kWh/kg'dır. Etkili sonuçlar elde edilmesine rağmen yöntemin fizibil olmadığını göstermektedir. Bu yöntem atıksuyun detoksifikasyonu için oksidasyon ön arıtma olarak kullanılabilir.

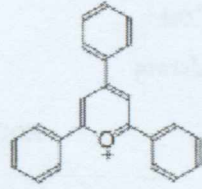
Belaid vd. (2006) yaptığı çalışmada, 9.8 A akım kullanılarak, 50 kez seyreltilmiş atıksuda elde edilen KOİ giderimi %65 olmuştur. Aynı koşullarda ancak seyreltme yapılmadan elde edilen KOİ giderimi %40'ı aşmamıştır. 9.8 A akımda ve 5 saat arıtım sonucunda seyreltilmemiş atıksuda elde edilen TOC giderimi ise %45 olmuştur.



Giannes vd. başlangıç KOİ'si 45–60 g/L olan atıksuda elektrolit olarak NaCl'nin anot olarak Ti/Ta/Pt/Ir'm kullanıldığı elektroliz yöntemi çalışmasında, 8 saat sonunda %71 KOİ gideriminin yanı sıra koku, renk ve askıda katı maddelerde tamamen giderilmiştir (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005).

### 3.6 Solar sistemler

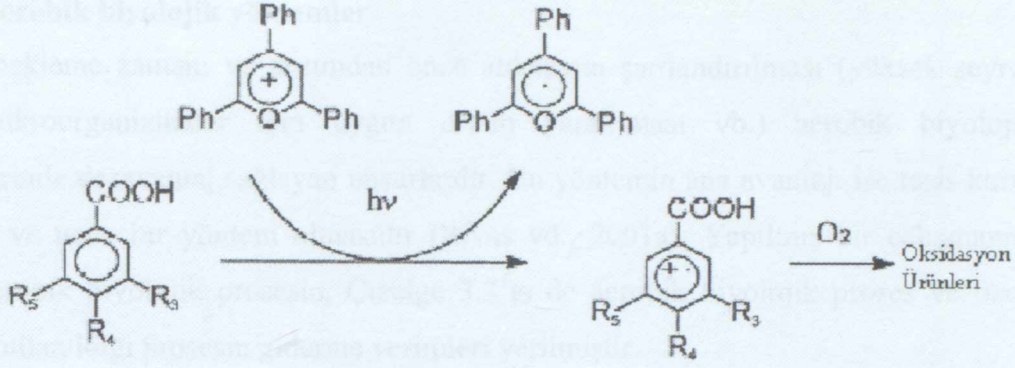
Karasuyun arıtımında güneş enerjisi kullanılarak fotokataliz, zeytinyağı üreten ana ülkeler baz olarak alındığında yıl boyunca yüksek yoğunluktaki güneş ışınımından faydalanmak için umut verici ve uygun maliyetli bir yöntemdir (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005). Pirilium tuzları elektron transfer mekanizmalarında iyi bir fotokatalizör olarak bilinmektedir (Miranda vd., 2002). Şekil 3.1'de pirilium tuzunun moleküler yapısı verilmiştir. Zeytin ve zeytinyağı endüstrilerinin atıksularında bulunan fenolik asitler; oksijen ve pirilium tuzlarının varlığında güneş ışığı kullanılarak yüksek verimde foto-okside olurlar (Miranda vd., 2000).



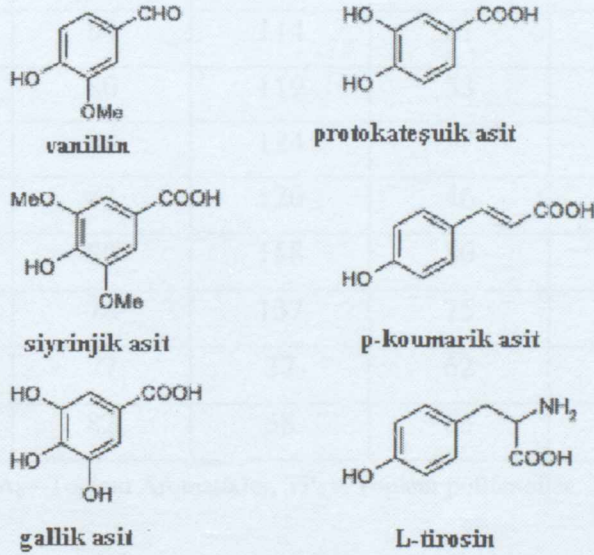
Şekil 3.1 Pirilium tuzunun moleküler yapısı (Miranda vd., 2000)

Gernjak vd. (2004) yaptıkları çalışmada foto reaktörler (pilot tesis) kullanılarak güneş ışığı ile TiO<sub>2</sub> ve fenton kullanılmıştır. Yapılan analizler sonucu titanyum dioksit'in tek başına verimli olmadığı görülmüştür. Elektron alıcısı olarak peroksidisülfat eklendiğinde de sınırlı bir etki ortaya çıkmıştır. Foto-fenton yöntem ile farklı kaynaklardan farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan karasularda %85'e kadar KOİ giderimi, fenol indeksinin ise %100'e kadar giderimi sağlanmıştır. Gernjak vd.'nin güneş ışınımı ile foto-fenton yönteminde, 5 Mm Fe<sup>+2</sup> ve 20 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak 19 saat sonunda %74 KOİ, %87 toplam fenol giderimleri elde edilmiştir. Yöntemde kullanılan atıksuyun başlangıç KOİ'si 81 g/L'dir. Ön arıtma olarak flokülasyon yöntemi kullanıldığında KOİ giderimi %89'a, fenol giderimi ise %100'e çıkmıştır. Bu sonuçlara göre TiO<sub>2</sub> kullanılarak solar fotokataliz yöntemleri foto-fenton yöntemlerden daha etkilidir (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005).





Şekil 3.2 Benzoik asit türevlerinin pirilium tuzuyla fotokatalize oksidasyonunun elektron transfer mekanizması (Miranda vd., 2001)



Şekil 3.3 Bazı benzoik asit türevlerinin moleküler yapıları (Gernjak vd., 2003)

Şekil 3.2’de görüldüğü üzere zeytin karasuyunda bulunan benzoik asit kirlilikleri (siyrinjik asit, gallik asit, veratrik asit, vanillik asit, protokateşuik asit, p-hidroksibenzoik asit ve benzoik asitin kendisi), 2,4,6-trifenilpirilium tuzuna katalizlenir (Miranda vd., 2001).

### 3.7 Biyolojik Yöntemler

Zeytin karasuyunun fenol içeriği zeytinin türüne ve olgunlaşma periyoduna bağlıdır ancak ortalama olarak karasuyun fenol konsantrasyonu 3–10 g/L aralığındadır. Biyolojik parçalanabilme için maksimum fenol içeriği 0.5 g/L (500 ppm) olmalıdır (Amat vd., 2003).



### 3.7.1 Aerobik biyolojik yöntemler

Yüksek bekleme zamanı ve arıtmadan önce atıksuyun şartlandırılması (yüksek seyreltme, pH ayarı, mikroorganizmalar için uygun ortam yaratılması vb.) aerobik biyolojik arıtım yöntemlerinde dezavantaj sağlayan unsurlardır. Bu yöntemin ana avantajı ise tesis kurulumunun kolaylığı ve ucuz bir yöntem olmasıdır (Rivas vd., 2001a). Yapılmış bir çalışmanın Çizelge 3.2'de aerobik biyolojik prosesin, Çizelge 3.3'te de aerobik biyolojik proses ve ozonlamanın beraber kullanıldığı prosesin giderme verimleri verilmiştir.

Çizelge 3.2 Aerobik biyolojik prosesde KOİ, polifenollerin ve aromatiklerin dönüşümü (Beltran-Heredia vd., 2000)

$C_0$ mg/L	$KOİ_0$ mg/L	$X_{KOİ}$ %	$TP_0$ mg/L	$X_{TP}$ %	$A_0$	$X_A$ %
2320	5818	90	131	74	14.9	31
928	7150	84	114	61	15.3	29
1232	5800	80	119	53	15.1	13
2400	7000	86	124	57	16.1	29
3660	7050	83	126	46	15.7	16
1776	5225	80	158	80	7.76	20
1788	5708	76	137	75	9.45	21
1436	2484	77	37	62	3.04	20
824	3435	82	58	65	5.81	35

$C_0$  = Başlangıçtaki biyokütle,  $A_0$  = Toplam Aromatikler,  $TP_0$  = Toplam polifenoller,  $X_{KOİ,TP,A}$  = KOİ, polifenoller ve aromatik bileşiklerin giderimi

Ozonlama yönteminde %52 KOİ giderim verimi elde edilirken biyolojik arıtma yönteminde elde edilen KOİ giderim verimi %62'dir. Ön arıtma olarak aerobik biyolojik arıtma ve bunu takiben ozonlama kullanıldığında Çizelge 3.3'te görüldüğü üzere biyolojik arıtma ve ozonlamanın beraber kullanıldığı sistemde elde edilen verim daha yüksektir.

Kachouri vd. (2005) *Aspergillus flavus* ile yaptığı çalışmada %58 renk giderimi, %46 KOİ giderimi elde etmiştir. Casa vd. (2003) *Laccase* ile yaptıkları çalışmada KOİ'yi 43000 mg/L'den 40721 mg/L'ye, toplam fenol içeriğini 3.7 g/L'den 1.295 g/L'ye, o-difenol içeriğini de 1.2 g/L'den 0.144 g/L'ye düşürmüştür. Ayed vd. (2005) *Geotrichum candidum* ile yaptıkları çalışmada 6 gün sonunda gliserol varlığında %51 renk giderimi, glikoz varlığında ise %27 renk giderimi elde etmiştir.



Çizelge 3.3 Biyolojik arıtma ve ozonlama/biyolojik arıtma sistemlerinde elde edilen son değerler (Beltran-Heredia vd., 2000)

	KOİ mg/L	Toplam Fenolik mg/L	Aromatik Bileşikler
Başlangıç Değerleri	7000	125	16.15
Biyolojik Arıtma	966	53	11.42
Biyolojik Arıtma ve Ozonlama	100	3	0.675

Aggelis vd.(2003) *Pleurotus ostreatus* ile yaptığı çalışmanın sonucunda, arıtılmamış karasuyun (%50 suda seyreltilmiş) salatalık bahçelerinde N ve P, domates bahçelerinde ise P ve Mg konsantrasyonlarını önemli derecede etkilemediği görülmüştür. Ancak su ve gübreleme kullanıldığında elde edilen sonuçlarla mukayese edildiğinde salatalık bahçelerinde Ca ve Mg, domates bahçelerinde ise N ve Ca konsantrasyonları olumsuz yönde etkilenmiştir. Arıtılmış karasu kullanıldığında (%50 suda seyreltilmiş), salatalık bahçelerinde Ca konsantrasyonunun arttığı, domates bahçelerinde ise K konsantrasyonu azalırken P konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir.

Fountoulakis vd. (2002) yaptığı çalışmada, termal proseten geçirilmiş karasuyun *Pleurotus ostreatus* ile ön arıtımı yapıldığında daha sonraki anaerobik çürütmenin kapasitesini arttırdığı görülmüştür. 21 gün aerobik arıtma sonucu %65 fenol giderimi elde edilmiştir. Marques (2001) anaerobik filtrelerde karasu ve domuz çiftliği atıklarının birlikte biyolojik olarak çürültülmesi üzerine yaptığı çalışmada; %83'e kadar hacimsel domuz çiftliği atığı beslemesiyle %70–80 KOİ, %50–70 fenol giderimi elde edilmiştir.

Assas vd. (2002) *Geotrichum candidum* ile yaptığı çalışmada 3 gün sonunda taze karasuda %75 renk giderimi ve %50 KOİ giderimini takiben %15 KOİ giderimi daha olmuştur. Depoda bekletilmiş karasuda ise %25 gibi düşük bir KOİ giderimi elde edilirken depoda bekleme süresince artan pH ve oksijenden dolayı fenol polimerizasyonunda artmaktadır bu nedenle renk giderimi olmamıştır.

Kachouri ve Hamdi (2004) yaptığı çalışmada fenolik bileşiklerin parçalanmasında ve renk gideriminde *Lactobacillus plantarum*'un indirgeyici özelliklerinin olduğu ortaya koyulmuştur. Chammen vd. (2005) yaptığı Tunus'a ait "Meski" olarak adlandırılan yeşil zeytin için yapılan çalışmada, %2 NaOH çözeltisi, %9 sodyum klorür salamurası ve 100 ml salamura 0.726 g laktik asit ile *Lactobacillus* türleri ( $10^8$  CFU/ml)'nin büyümesinde ki optimum koşullar elde edilmiştir.



Bu koşullarda yapılan fermentasyon ile en iyi kalitede ürün elde edilmiştir. Yapılan diğer çalışmalar Çizelge 3.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.4 Karasuyun aerobik olarak arıtımı (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005)

Kültür	Verim
<i>Pleurotus</i> 'un çeşitli türleri	Erlende sallama yöntemiyle 12-15 gün sonra, %69-76 fenol giderimi elde edilmiştir. Fototoksisite azalmıştır ancak fenol giderimiyle orantılı olmamıştır.
<i>Phanerochaete flavido-alba</i>	14 gün sonra kesikli fermentasyonla %70 renk giderimi ve %52 aromatik bileşiklerin giderimi elde edilmiştir.
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Phanerochaete chrysosporium kullanılarak 6 gün sonunda kesikli fermentasyon ile %92 fenollerin giderimi, %100 o-difenollerin giderimi ve %75 KOİ giderimi elde edilmiştir.
<i>Aspergillus niger</i>	<i>Aspergillus niger</i> ile aynı yöntemle 4.8 gün sonunda elde edilen sonuçlar; %76 fenol, %82 o-difenol ve %73 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır.
<i>Aspergillus terreus</i>	<i>Aspergillus terreus</i> ile 4.7 gün sonunda elde edilen giderim verimleri, %64 fenol, %76 o-difenol ve %63 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır.
<i>Geotrichum candidum</i>	<i>Geotrichum candidum</i> ile 9.3 gün sonunda fenol gideriminin olmamasının yanı sıra %10 o-difenol giderimi elde edilmiştir.
<i>Penicillium</i> 'un çeşitli türleri	Erlenlerde 20 gün sonunda elde edilen sonuçlar %32-45 aralığında fenollerin giderimi ve %25-38 aralığında KOİ giderimi elde edilmiştir.
<i>Lentinula edodes</i>	Geri karışmalı dolgulu yatak reaktörde ki immobilize halde ki kültürlerle %40 toplam fenol giderimi, %60 o-difenol giderimi ve %50 renk giderimi elde edilmiştir.
<i>Azotobacter vinelandii</i>	Döner fermantörde 5 günlük arıtım sonrası fitotoksite giderilmiştir.
<i>Lentinula edodes</i>	Çalkalanan erlenlerde immobilize kültür kullanılarak %84 toplam fenol, %90 o-difenol, %73 TOC ve %75 renk giderimleri elde edilmiştir.
<i>Coriolus versicolor</i>	<i>Funalia trogii</i> kültürü kullanılarak sallanan erlenlerde 6 gün sonunda elde edilen giderim verimleri, %93 fenol, %81 renk ve %70 KOİ'dir.
<i>Funalia trogii</i>	Aynı metotla <i>coriolus versicolor</i> kültürü kullanılarak elde edilen giderim verimleri ise %90 fenol, %65 renk ve %63 KOİ'dir.

### 3.7.2 Anaerobik Biyolojik Yöntemler

Anaerobik arıtım teknolojileri, KOİ derişimi 1500 mg/L'den büyük atıksuların arıtımında kullanılır. Ancak, zeytinyağı üretimi atıksularının arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler sadece pilot ölçeklidir, gerçek uygulaması yoktur. Karasuyun anaerobik arıtımı için öncelikle seyreltme yapmak gerekmektedir. Çünkü bu suyun içeriğindeki aromatik bileşenler ve lipidler metan bakterileri üzerinde toksik etki yaratmaktadır (Şengül vd., 2003).



Zeytin karasuyu arıtımı için birçok anaerobik arıtma sistemleri önerilmekte ve kullanılmaktadır. Anaerobik arıtma sistemleri aerobik arıtma sistemleri ile karşılaştırıldığında birçok avantajlara sahiptir. Anaerobik arıtma sistemlerinin avantajları;

- Havalandırma gereksiniminin olmaması,
- Az miktarda çamur oluşumu (aerobik arıtmadan 20 kat az),
- Düşük nutrient gereksinimi,
- Metan gazı oluşumu,
- Ocak–Kasım ayları aralıklarında arıtma ünitelerinin boş olacağı göz önüne alındığında anaerobik sistemlerin devreye hızlı alınabilmesidir (Ammary, 2005; Şengül vd., 2003).

Anaerobik çürütme karasu içinde bulunan organik maddeyi bir enerji kaynağı olarak biogaza dönüştürmek için kullanılabilir, biogaz üretimi önemli bir getiridir, ancak biogazın kullanımı ve yönetimi önemli bir sorundur (Israilidies vd., 1997; Marques, 2000). Anaerobik biyolojik arıtma sistemleri aromatiklerin gideriminde ve özellikle kondense tanenlerin bozunmasında sınırlı bir verimlilik göstermektedir (Zouari, 1998). Değişik anaerobik arıtma çalışmalarının kıyaslanması Çizelge 3.5'te verilmiştir.

### 3.7.2.1 Ardışık Kesikli Anaerobik Reaktör (ASBR)

Ardışık kesikli işletme, aynı reaktör içerisinde doldurma, işletme, çöktürme ve boşaltma adımlarından oluşmaktadır. Atıksulardan nutrient giderimi istenildiği zaman işletme adımı anaerobik, anoksik ve oksik basamaklarını içerir. Ardışık kesikli işletmede biyolojik oksidasyon ve çöktürme aynı reaktörde yapıldığından kullanım kolaylığı nedeniyle, bu işletme kırsal alanlarda küçük hacimli atıksuların arıtımında tercih edilen bir yöntemdir (Uygur vd., 2003).

KOİ'nin giriş konsantrasyonuna yada besleme'ye bağlı olarak ASBR'ler için gerekli olan maksimum KOİ:N:P oranları 250:5:1–500:5:1 olarak literatürde tanımlanmıştır. Bu oran ile atıksuyun anaerobik arıtılması için gerekli olan nitrojen ve fosfor konsantrasyonları tespit edilebilir. Böylelikle, gerekli nutrientlerin özellikle nitrojenin ne kadar ekleneceği belirlenmiş olmaktadır. Bu çalışmadaki KOİ:N:P oranı 911:5:1.7'dir. Reaksiyon ilerledikçe ve yağ asit formları meydana geldikçe, reaktörün pH'ı düştüğünden dolayı sodyum bikarbonat ilave edilmiştir. Çalışma boyunca reaktördeki en düşük pH=6.5'dir. Sodyum bikarbonat eklenmesinden sonra ulaşılan maksimum pH=7.7'dir. 3 günlük reaksiyon sonucunda %83 KOİ, %63 fenol ve %91 AKM giderimleri elde edilmiştir (Ammary, 2005).



### 3.7.2.2 Anaerobik Kontakt Prosesi ( Anaerobik Aktif Çamur Prosesi)

Anaerobik kontakt sistemi, tam karışimli çürütücü (metan reaktörü), gaz ayırma ünitesi ve çamur ayırma kademelerinden meydana gelmektedir. Prosesin esası, kararlı bir işletme ve yüksek organik madde giderimi için çürütücüde yüksek çamur muhtevasının korunmasıdır. Bu ise çökeltim ünitesinden çıkan yoğun çamurun bir kısmının reaktöre geri döndürülmesi ile sağlanır (Filibeli vd., 2000).

### 3.7.2.3 Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatağı Reaktörü (UASB)

UASB reaktöründe anaerobik bakteriler flok formunda veya granüler formdadır. Reaktör üst kısmında yer alan gaz/katı/sıvı ayırma düzeneği bakterileri bu formda korumak için etkilidir. Reaktördeki biyokütle, mükemmel çökeltme özelliklerine sahip olan granüler çamur yatak içinde gelişir ve reaktör içinde bir çamur tabakası/yatağı oluşur (Filibeli vd., 2000).

### 3.7.2.4 Anaerobik Filtreler

Anaerobik filtreler, içinde doğal veya sentetik dolgu malzemesinin bulunduğu, bu malzeme üzerinde bakterilerin sabit biyofilm formunda büyüdüğü bir ortamdır. Bu filtrelerin en önemli avantajı, proses kontrolünün kolay olması ve değişken yükleme değerlerinin sorun yaratmamasıdır (Hancıoğlu, 2005).

Çizelge 3.5 Değişik anaerobik arıtma çalışmalarının kıyaslanması (Şengül vd., 2003)

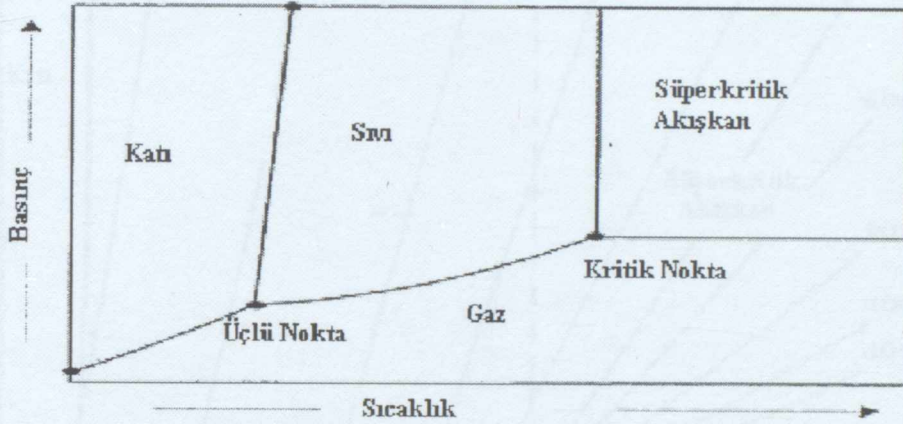
Arıtım prosesi	Kontakt proses	UASB reaktör	UASB reaktör	Klasik reaktör	UASB reaktör	UASB reaktör	Dolgu yatak reaktör
Giriş suyu	33-42 g BOİ <sub>5</sub> /L	4-6 g KOİ/L	26.7 g KOİ/L	20-65 g KOİ/L	5-15 g KOİ/L	5-19 g KOİ/L	45-50 g KOİ/L
Hacimsel yükleme	1.2-1.5 kg BOİ/m <sup>3</sup> .gün	15-20 kg KOİ/m <sup>3</sup> .gün	1.59 kg KOİ/m <sup>3</sup> .gün	20-65 kg KOİ/m <sup>3</sup> .gün	5-21 kg KOİ/m <sup>3</sup> .gün	5-18 kg KOİ/m <sup>3</sup> .gün	-
Arıtma verimi	%80-85 BOİ	%70 KOİ	%55.9 KOİ	%80-85 KOİ	%70-80 KOİ	%75 KOİ	%45-55 KOİ
Gaz üretimi	700 L/kg BOİ	-	50-100 L/kg KOİ	550 L/kg KOİ	8000 L/ m <sup>3</sup> .gün	3500 L/kg KOİ	300-600 L/kg KOİ
Metan içeriği	%70	-	%70	%50-70	%70-80	-	%84



## 4. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR VE UYGULAMA ALANLARI

### 4.1 Süperkritik Akışkanlar

1821 yılında Fransız bilim adamı Baron Charles Cagniard De La Tour belli bir sıcaklığın üzerinde bir maddenin ne gaz ne de sıvı fazda olduğunu, ancak akışkan bir fazda bulunduğunu görmüştür (Hernandez-Dumeng, 1999). Böylece kritik sıcaklık kavramı ortaya çıkmıştır. Sıcaklık ve basınca bağlı olarak bir maddenin katı, gaz, sıvı ya da süperkritik akışkan (SCF) halinde bulunduğu saf bir maddenin genel faz diyagramı Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Saf bir maddenin faz diyagramı

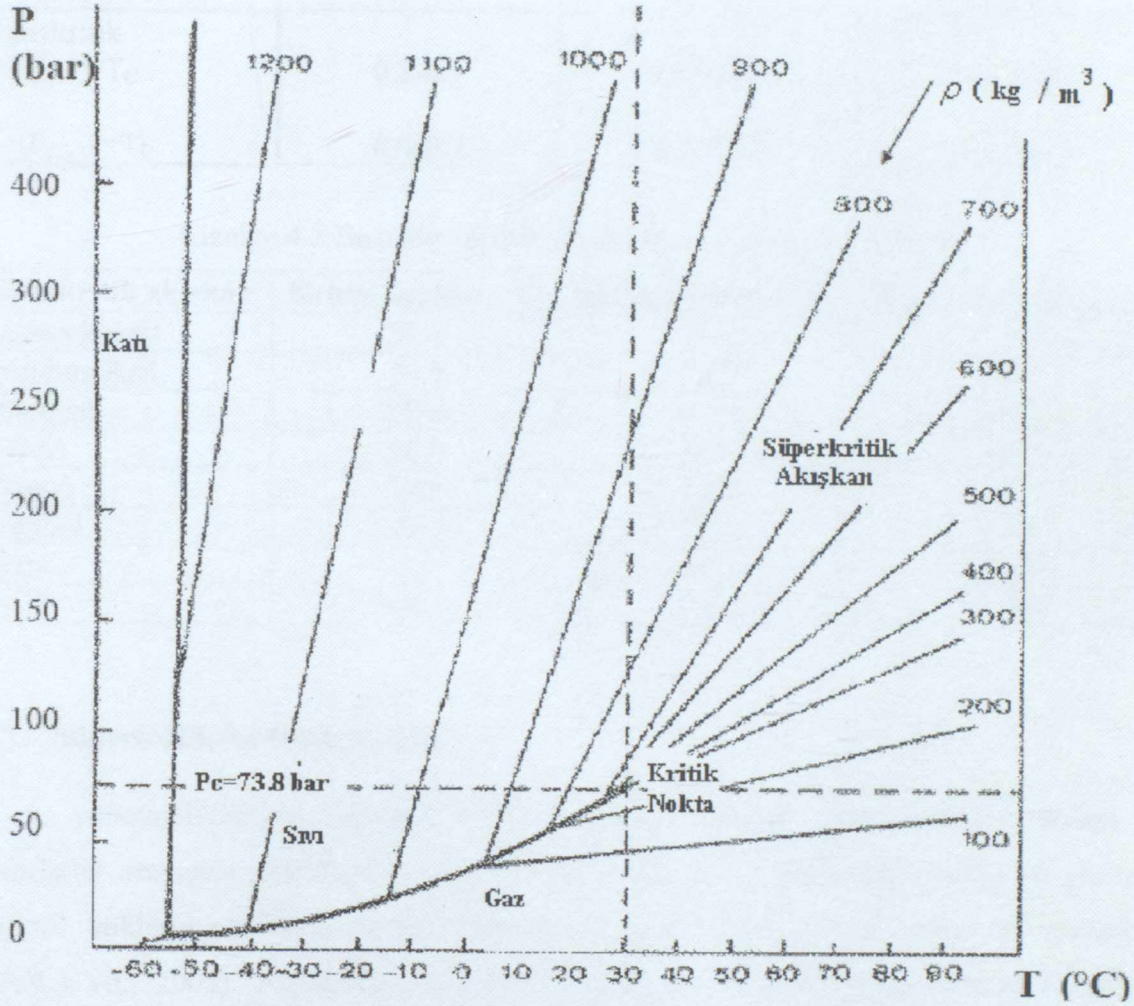
Şekil 4.1’de görüldüğü gibi genellikle madde düşük sıcaklıklarda katı veya gaz, yada eğri boyunca her iki halde bulunur. Üçlü noktada gaz/katı eğrisi sona erer ve bu noktada üç faz birbirini ile dengededir. Kritik noktada da sıvı ve gaz fazlar dengededir. Maddenin kritik molar hacime ( $V_c$ ) sahip olduğu bu noktadaki sıcaklık kritik sıcaklık ( $T_c$ ), basınç ise kritik basınçtır ( $P_c$ ). Kritik molar hacim  $T_c$ ,  $P_c$  değişkenlerine bağlıdır.  $T_c$ ,  $P_c$ ’de sıvının molar hacmi gazın molar hacmine eşittir. Her madde kendine özgü  $V_c$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  değerlerine sahiptir (Çizelge 4.2). Kritik noktanın üzerindeki sıcaklık ve basınçta bulunan madde süperkritik akışkan olarak adlandırılır. Kritik sıcaklığın üzerinde sıvı veya gaz olmayan üniform tek bir faz mevcuttur, kritik sıcaklığın altında ise yoğunlaşma ile sıvı faz ya da buharlaşma ile gaz faz mevcuttur (Xu, 2003).

Kritik noktada akışkanın sıkıştırılabilirliği sonsuza gider.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ ve } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (4.1)$$



Bunun anlamı, sabit sıcaklıkta, basınçta meydana gelen küçük bir değişiklik akışkanın yoğunluğunda hızlı değişimlere neden olmaktadır. Ayrıca, kritik bölgedeki değişimler SCF'nin yoğunluğunda büyük değişimlerin oluşmasının yanı sıra çözücülük gücünü de Şekil 4.2'de görüldüğü gibi etkilemektedir.



Şekil 4.2 Karbondioksit'in basınç, sıcaklık, yoğunluk diyagramı [7]

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, süperkritik özellik gösteren akışkanlar yüksek yoğunlukları nedeni ile iyi bir çözme gücüne sahiptirler. Ayrıca SCF, taşınım özellikleri bakımından da önemli özelliklere sahiptir, sıvılar gibi yoğunluğa sahipken gazlar (çok düşük viskozite, orta derecede difüzyivite) gibi taşınabilirler. Böylece, süperkritik akışkanlarda kütle transferi (ve aynı zamanda ısı transferi) sıvı çözücüler veya suyla karşılaştırıldığında çok daha hızlıdır. Ayrıca gözenekli ortamda süperkritik akışkanların difüzyivitesi hızlıdır. Bu sayede katı maddelerden ekstraksiyon veya gözenekli bölgenin çözülmüş maddeyle doyurulması daha kolaydır [7].



Çizelge 4.1 Akışkanların fiziksel özellikleri [7]

Akışkan	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Difüzivite (cm <sup>2</sup> /s)	Viskozite(g/cm.s)
Gaz P=1 atm, T=15-30°C	(0.6-2)x10 <sup>-3</sup>	0.1-0.4	(1-3)x10 <sup>-4</sup>
Sıvı P=1 atm, T=15-30°C	0.6-1.6	(0.2-2)x10 <sup>-5</sup>	(0.2-3)x10 <sup>-4</sup>
Süperkritik P=P <sub>C</sub> , T=T <sub>C</sub>	0.2-0.5	0.7x10 <sup>-3</sup>	(1-3) x10 <sup>-3</sup>
P=4P <sub>C</sub> , T=T <sub>C</sub>	0.4-0.9	0.2x10 <sup>-3</sup>	(3-9)x10 <sup>-3</sup>

Çizelge 4.2 Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri [8]

Süperkritik akışkan	Kritik sıcaklık, °C	Kritik basınç, atm	Dipol moment, $\mu$
Karbondioksit	31.3	72.9	0
Azotmonoksit	36.5	72.5	0.51
Amonyak	132.5	112.5	1.65
Propan	96.8	43.1	0
Ksenon	16.6	58.4	0
Metanol	240.1	82.0	1.70
Freon	111.8	40.7	0.17
Su	374.4	224.1	1.80

#### 4.2 Süperkritik Su Oksidasyonu

Çevre yönetmeliklerinin değişimi ve artan atıksu bertaraf maliyetlerinden dolayı yeni yöntemler arayışına gidilmiştir (Dutournié ve Mercadier, 2004). Süperkritik su ortamında organik atıkların oksidasyonla parçalanması çevresel boyutta ortaya çıkan bir teknolojidir (Wellig vd., 2005). Atıksuların yüksek basınç ve sıcaklıktaki oksidasyonları hidrotermal oksidasyon prosesleri (HOT) veya hidrotermal oksidasyon (HTO) olarak adlandırılır. Bu sistem, 10-70 g/L gibi yüksek organik kirliliğe sahip atıksuların arıtımında kullanılan biyolojik veya genellikle tercih edilen kimyasal proselerden daha verimli bir alternatiftir (Mateos vd., 2005; Wellig vd., 2005). Atıkların hidrotermal oksidasyonu ikinci bir kirliliğin ve enerji gereksinimini azaltma adına geliştirilmiş bir prosestir. Bu proses temiz teknoloji olarak adlandırılabilir (Dutournié ve Mercadier, 2004).

HOT işletme koşulları, suyun kritik noktasının ( $P_c = 221$  bar,  $T_c = 374^\circ\text{C}$ ) altında veya üzerinde gerçekleşir (Mateos vd., 2005; Wellig vd., 2005). Suyun kritik noktasının altındaki proses ıslak hava oksidasyonu (WAO) olarak isimlendirilir ve genellikle 200–330°C sıcaklık aralığında ve 2-20 MPa basınç aralığında çalışılır.

Suyun kritik noktasının üzerindeki proses, süperkritik su oksidasyonu (SCWO) olarak



isimlendirilir ve genellikle sıcaklık aralığı 400-650°C ve basınç aralığı 25-35 MPa'dır (Mateos vd., 2005). SCWO prosesleri suyun kritik noktası üzerinde sahip olduğu çözücü özelliklerinden ve farklı fiziksel özelliklerinden dolayı genellikle atık arıtımında veya iyileştirme prosesleri olarak tercih edilir. Organik kirlilik ve oksijen, süperkritik su ortamında bir araya geldiğinde organığın oksidasyonu çok hızlı olur ve tamamen karbondioksit ile suya dönüşür (Phenix vd., 2002; Baur vd., 2005).

SCWO, ağırlıkça %20'nin altında organik konsantrasyonuna sahip çeşitli tehlikeli atık akımlarının giderimi için alternatif bir teknolojidir. Ayrıca SCWO'nun sağladığı diğer avantajlar ise yakma prosesinde kullanılan sıcaklıktan daha düşük sıcaklık kullanılması, kısa reaksiyon sürelerinde ıslak hava oksidasyonundan daha yüksek parçalama verimi elde edilmesi, atmosferik kirlilik oluşturmamasıdır. SCWO ile işlem görmüş atıksu son arıtmaya tabi tutulmadan doğal ortama verilebilir, ayrıca endüstriyel ve tarımsal uygulamalarda kullanılabilir (Mateos vd., 2005; Yu, 2000). Bu nedenle son on yıldır süperkritik su oksidasyonu kullanımı giderek artmaktadır (Wellig vd., 2005).

1994'ten itibaren pilot ölçekli ilk ticari tesiste (Austin, Texas), kimyasal atıksular SCWO ile arıtılmaktadır. Burada 1 m<sup>3</sup>/sa'lik debide oluşan sıvı çıkış atıksuyu ağırlıkça %4 organik madde içermektedir ve tesiste %99.5'ten fazla verim elde edilmektedir. Avrupada (Karlskoga, İsveç) 1998'den itibaren 250 L/sa'lik kapasiteye sahip bir tesis işletilmektedir (Dutournié ve Mercadier, 2004).

SCWO prosesi iki kaçınılmaz teknik problem oluşturmaktadır. Birincisi, süperkritik su oksidasyonu kullanılarak oksijenle kombine edilmiş bir sistemde Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> gibi reaktif iyonların varlığında, yüksek basınç reaktör kazanlarında ve proses donatımında korozyona neden olması; ikincisi ise reaktörün ön ısıtma ve soğutma bölümlerinde ve diğer makine/donanımlarda tuz ve katıların çökmesinden kaynaklanan tıkanmalar meydana gelmesidir (Wellig vd., 2005).

Birçok kirletici klorin veya diğer halojenleri ve sülfür, fosforlar gibi heteroatomlar içermektedir ve bunlar SCWO proseslerinde asit formlarında (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) olurlar. Süperkritik suda çözülmüş oksijenle beraber bu asitler ortamın asidik olmasını sağlarlar ve böylece korozif bir ortam oluşur. Oluşan mineral asitleri nötralize etmek ve süperkritik koşullarda daha düşük çözünürlüğe sahip tuz eldesi için uygun bir baz kullanılabilir. Nitrojen, organik bileşiklerde genellikle moleküler nitrojen formunda (N<sub>2</sub>) veya az miktarlarda N<sub>2</sub>O formunda bulunur. Bu nedenle NO<sub>x</sub> gazları gaz çıkışlarında kirlilik problemi oluşturmamaktadır (Baur vd., 2005; Phenix vd., 2002; Fauvel vd., 2004).

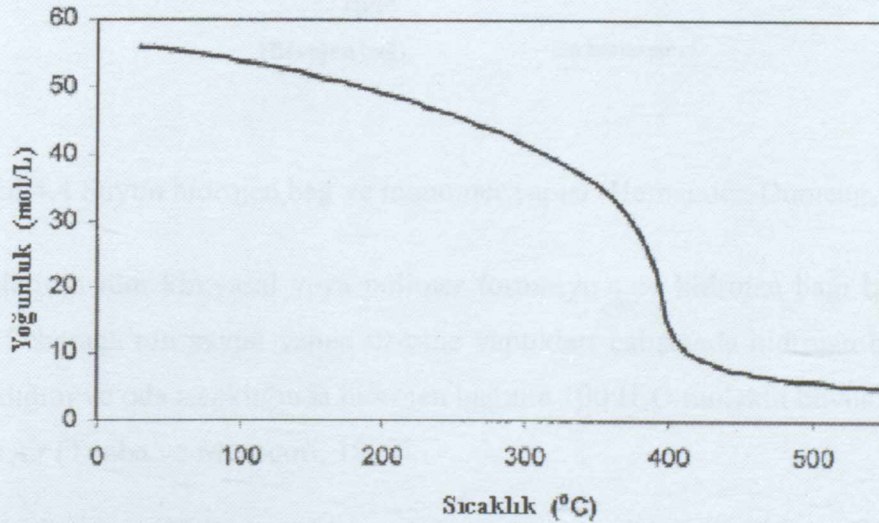


## 4.2.1 Süperkritik Koşullarda Su

### 4.2.1.1 Özellikleri

Suyun fiziksel-kimyasal özellikleri kritik nokta ( $374^{\circ}\text{C}$ , 221 bar) civarında değişiklik gösterir. Değişen özellikleri; yoğunluk, vizkosite ve ısı kapasitesidir. SCW koşullarında birkaç saniye mertebesinde gerçekleşen reaksiyon sürelerinde %99.99'dan fazla parçalanma olur ve hidrokarbonlar tamamen okside olarak  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya dönüşür. Süperkritik koşullarda yoğunluğun ve dielektrik sabitinin azalması ile tuz çözünürlüğü önemsenecek derecede olur (Dutournié ve Mercadier, 2004; Wellig vd., 2005; Fauvel vd., 2004; Hernandez-Dumeng, 1999, Adschiri, 2000).

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, 280 bar ve  $370^{\circ}\text{C}$ 'de suyun yoğunluğu 31.4 mol/L iken  $410^{\circ}\text{C}$ 'de suyun yoğunluğu 11 mol/L'ye düşmektedir (Henrikson, 2004). Örneğin 27.6 MPa basınçta,  $25^{\circ}\text{C}$ 'de suyun yoğunluğu  $1.01 \text{ g/cm}^3$ ,  $375^{\circ}\text{C}$ 'de suyun yoğunluğu  $0.538 \text{ g/cm}^3$  ve  $450^{\circ}\text{C}$ 'de suyun yoğunluğu  $0.128 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Aynı şekilde  $25^{\circ}\text{C}$ 'de suyun vizkositesi  $8.86 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$  iken  $450^{\circ}\text{C}$ 'de suyun vizkositesi  $2.98 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$ 'e artmaktadır. Böylece, difüzivite ve iyon mobilitesi süperkritik şartlarda daha yüksektir. Bunun anlamı daha iyi karışım ve yüksek kütle transferidir (Hernandez-Dumeng, 1999).

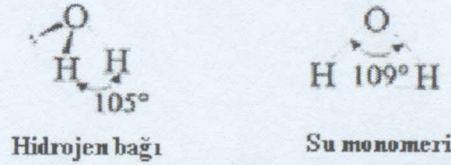


Şekil 4.3 280 bar'da suyun yoğunluğu (Henrikson, 2004)

Suyun ısı kapasitesi kritik noktada sonsuza yaklaşır. Yüksek ısı kapasitesi süperkritik suya mükemmel bir termal enerji taşınım özelliği kazandırır. Böylece ısı transfer katsayısı, spesifik ısı kapasitesinde değişimler olmasına rağmen süperkritik şartlarda daha yüksektir (Hernandez-Dumeng, 1999).



Süperkritik şartlarda suyun değişim gösteren diğer bir özelliği ise çözücülük etkisidir. SCW hidrojen bağı olarak ve Van der Waals kuvvetleri gibi fiziksel özellikleri belirleyen moleküller (su monomerleri) içermektedir. Su monomerlerinde oksijen atomu serbest elektron çiftine sahip olmadığından hidrojen atomları ile aradaki bağ  $109^\circ$ 'ye artar (Şekil 4.4). Hidrojen bağındaki azalmayı ölçmenin en basit tekniği suyun statik dielektrik sabitini (SDC) ölçmektir. SDC suda bulunan polar moleküllerin karakteristiğini ifade etmektedir. Bilindiği gibi normal şartlarda su, güçlü yapıda hidrojen bağına sahiptir ve statik dielektrik sabiti  $78-78.5$ 'tir. Bu durumda tuzlar, asitler ve polar bileşikler için mükemmel bir çözücü iken organik bileşikler için çok zayıf çözücülük etkisine sahiptir. Ancak, SC koşullarında, hidrojen bağı yapısı zayıflar ve sıvı sudan daha az polar özellik kazanır bu durumlardan dolayı su non-polar organik bileşikler ve gazlar (oksijen, nitrojen ve karbondioksit vb.) için daha iyi bir çözücü olmaktadır (Hernandez-Dumeng, 1999; Wellig vd., 2005; Henrikson, 2004). Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da suyun farklı koşullardaki dielektrik sabiti gösterilmiştir. Suyun normal koşullarda 78 olan dielektrik sabiti süperkritik koşullarda azalan hidrojen bağı ile beraber azalmaktadır (Şekil 4.5).

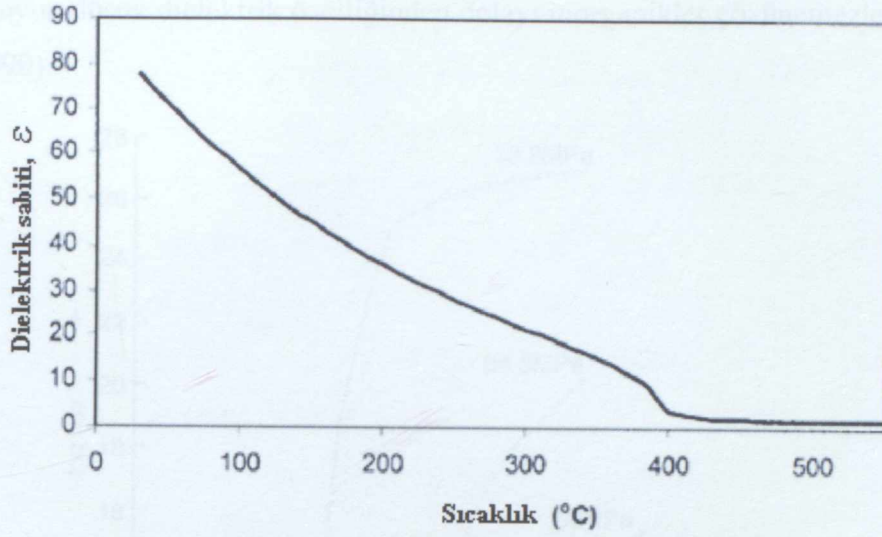


Şekil 4.4 Suyun hidrojen bağı ve monomer yapısı (Hernandez-Dumeng, 1999)

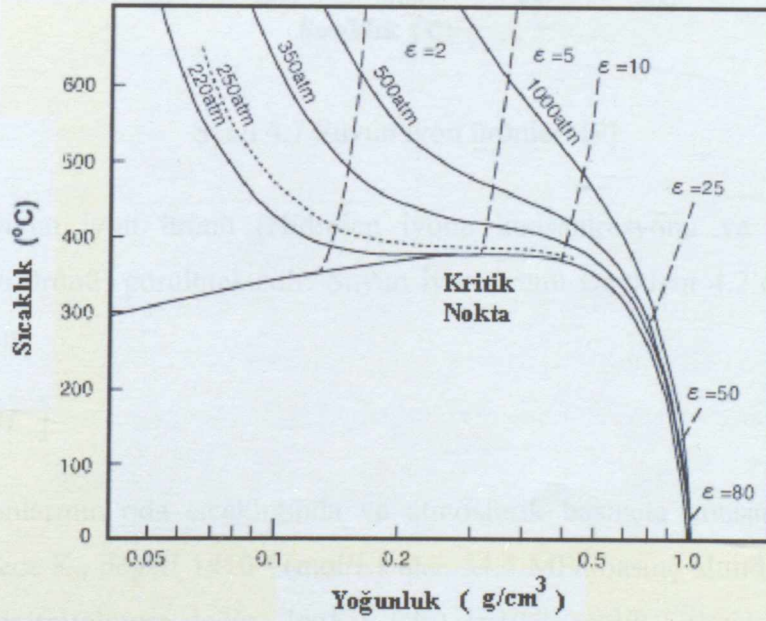
Su moleküllerinin tüm kimyasal veya polimer formasyonunu hidrojen bağı belirlemektedir. Nemety ve Scheraga'nın suyun yapısı üzerine yaptıkları çalışmada hidrojen bağının önemli bir rol oynadığını ve oda sıcaklığında hidrojen bağının  $100 \text{ H}_2\text{O}$  molekül büyüklüğüne ulaştığı rapor edilmiştir (Touba ve Mansoori, 1998).

Gorbaty ve Kalinichev (1995) yaptıkları çalışmada spektroskopik ve difraksiyon tekniklerinin her ikisini kullanarak yaptıkları çalışmada en az  $800 \text{ K}$ 'e kadar süperkritik suda hidrojen bağlarının görüldüğünü ispat etmişlerdir. Ancak Postorino vd. süperkritik suda hidrojen bağının varolduğu en yüksek sıcaklık limitini inceledikleri çalışmanın sonucunda  $673 \text{ K}$ 'de hidrojen bağlarının görünmediğini ifade etmişlerdir.





Şekil 4.5 280 bar'da suyun dielektrik sabiti (Henrikson, 2004)

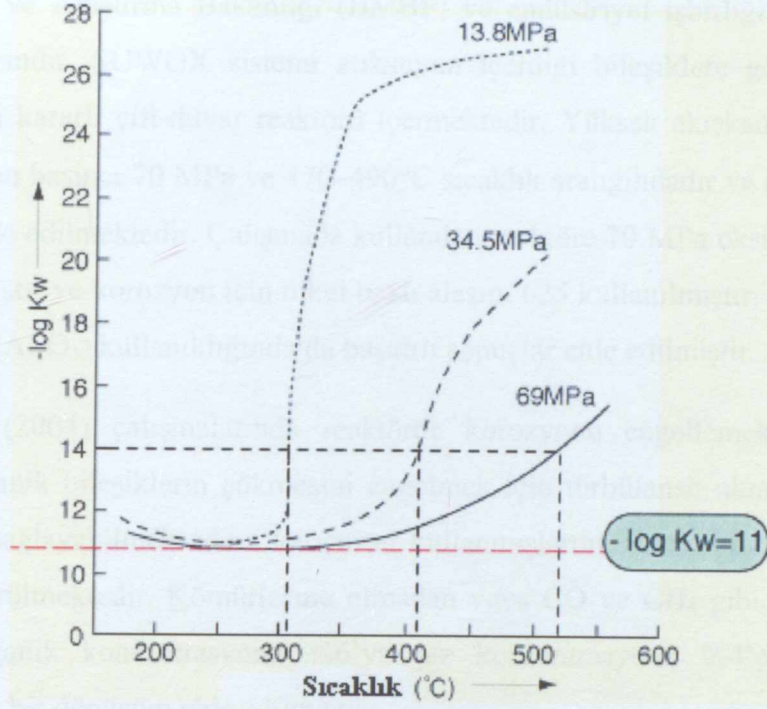


Şekil 4.6 Suyun farklı koşullarda dielektrik sabiti [9]

25°C'de benzenin suda çözünürlüğü tamamen basınçtan bağımsız ağırlıkça %0.07 iken, 287°C'de 20–30 MPa basınç aralığında maksimum çözünürlüğü ağırlıkça %20'dir. Bu basınç aralığında 295°C'de çözünürlüğü ağırlıkça %35'e artar. Ayrıca süperkritik su oksijen, hava, hidrojen gibi gazlarla tam olarak karışabilir. Süperkritik suda inorganik tuzların çözünürlüğü çok düşüktür. Örneğin; NaCl çözünürlüğü 300°C'de ağırlıkça %37'dir ve 500°C ve 25 MPa'da ise çözünürlüğü 120 ppm civarındadır. Aslında pratik olarak 500°C ve 25 MPa



koşullarda suyun düşük dielektrik özelliğinden dolayı inorganikler çözünemezler (Hernandez-Dumeng, 1999).



Şekil 4.7 Suyun iyon ürünleri [9]

Şekil 4.7'de suyun iyon ürünü (Hidrojen iyonu konsantrasyonu ve hidroksi iyonların konsantrasyonunun ürünü) görülmektedir. Suyun iyon ürünü Denklem 4.2'de gösterildiği gibi tanımlanmaktadır.

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] \quad (4.2)$$

$H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta konsantrasyonları  $1 \times 10^{-7}$  mol/L'dir. Böylece  $K_w$  değeri  $1 \times 10^{-14}$  (mol/L)<sup>2</sup> olur. 34.5 MPa basınç altında, 300°C civarında maksimum değer (minimum değer  $-\log K_w$  için)  $1 \times 10^{-11}$  (mol/L)<sup>2</sup> olmaktadır. Bu durumda hidrojen iyon konsantrasyonu  $3 \times 10^{-6}$  mol/L olmaktadır ve bu değer oda sıcaklığı ve atmosferik basınç koşullarından 30 kat daha yüksektir [9].

#### 4.2.1.2 Süperkritik Su ile Yapılan Çalışmalar

SCWO proseslerinin yüksek potansiyellerine rağmen şimdiye kadar endüstriyel uygulamalarda karşılaşılan engeller, ortamda meydana gelen yüksek korozif reaksiyonlar ve tuzların çökmesidir (Baur vd., 2005; Calzavara vd., 2004; Fauvel vd., 2004). Bu problemleri minimize etmek için Baur vd. (2005), Calzavara vd. (2004), Fauvel vd. (2004) farklı reaktörler tasarlamışlardır.



Baur vd. (2005) yaptıkları çalışmada farklı SUWOX sistem reaktörleri kullanmışlardır ve çalışmada kullanılanlardan bir tanesi Şekil 4.8'de gösterilmiştir. SUWOX sistemi Alman Federal Eğitim ve Araştırma Bakanlığı (BMBF) ve endüstriyel işbirliği çalışmaları ortaya çıkmış bir sistemdir. SUWOX sistemi atıksuyun içerdiği bileşiklere göre adapte edilmiş korozyona karşı kararlı çift-duvar reaktörü içermektedir. Yüksek akışkan yoğunlukları elde etmek için sistem basıncı 70 MPa ve 470–490°C sıcaklık aralığındadır ve böylece yüksek tuz çözünürlüğü elde edilmektedir. Çalışmada kullanılan reaktöre 70 MPa oksijen tedarikine göre proses tasarlanmıştır ve korozyon için nikel bazlı alaşım 625 kullanılmıştır. Diğer bir alternatif olarak alümina ( $Al_2O_3$ ) kullanıldığında da başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Calzavara vd. (2004) çalışmalarında reaktörde korozyonu engellemek için çift tabaka titanyum, inorganik bileşiklerin çökmesini engellemek için türbülanslı akım oluşturarak daha iyi ısı tranferi sağlayabilmek adına karıştırıcı kullanmışlardır. Reaktörün şematik gösterimi Şekil 4.9'da görülmektedir. Kömürleşme olmadan veya CO ve  $CH_4$  gibi istenmeyen gazlar oluşmadan, organik konsantrasyonu %6'ya tuz konsantrasyonu %4'e kadar ürünlerde %99.8'den fazla bir dönüşüm elde edilmiştir.

Fauvel vd. (2004) yaptıkları çalışmada tuz birikimini ve korozyonu minimize etmek için içte gözenekli bir tüp olan çift duvarlı reaktör kullanmışlardır. 723 K ve 25 MPa'da metanol oksidasyonunda %99.5 gibi yüksek bir parçalanma elde edilmiştir. İçteki seramik tüpün termal değişimlere duyarlılığından dolayı güvenilirliği basınç düşüşü bir ölçü olarak kontrol edilmiştir. Ekzotermik reaksiyonlarda meydana gelen termal değişimlerde bu boru tuz çökmesini azaltmada ve korozyonun engellenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Alifatik nitro bileşiklerin  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  gibi basit bileşiklere dönüştürülmesinde en çok tercih edilen yöntem bu bileşiklerin süperkritik suda parçalanmasıdır. Süperkritik akışkanlarda birçok özellikte meydana gelen kimyasal reaksiyonlar basınç ve yoğunluğa bağlıdır. Bu etki süperkritik çözücüler kullanılarak geliştirilen teknolojilerde önemlidir (Anikeev vd., 2005).

Anikeev vd. (2005) yaptıkları çalışmada seçilen nitro bileşiklerin  $RNO_2$  (nitrometan, nitroetan ve 1-nitropropan) süperkritik suda parçalanması incelenmiştir. Deneysel çalışmalar alifatik nitro bileşiklerin SCW'de parçalanmasının sabit sıcaklıkta basınç ve yoğunluğa bağlı olduğunu göstermiştir. Çalışmada kullanılan her üç bileşiğin parçalanmasında SCW yoğunluğu ile  $H_3O^+$  konsantrasyonunun yoğunluğuyla aralarında bir korelasyon olduğu görülmüştür. Anikeev vd. (2004) yaptığı çalışmada, nitrometan, nitroetan ve 1-nitropropan'ın parçalanmasını, kritik nokta yakınlarında süperkritik suda oksidasyonu akışlı reaktörde







Son yıllarda, enerji ve yakıt prosesleri için SCW üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin; Yuan vd. (2005) süperkritik suda kalıntı yağın pirolizi üzerine çalışmışlardır. Poliklorlu bifeniller (PCB;  $C_{12}H_{10-m}Cl_m$ ) sentetik klorlu aromatik hidrokarbonların karışımıdır ve aynı genel kimyasal yapı ve benzer fiziksel özelliklere sahiptir. Yanmazlık, kimyasal ve termal stabilite, yüksek kaynama noktası ve düşük elektriksel iletkenlik özelliklerinden dolayı PCB'ler elektrik donanımlarında (transformatörler, kondansatörler vb.), plastikleştirici olarak, karbonsuz kopya kağıtları üretiminde, hidrolik uygulamalarda ve yağlama malzemesi olarak yüzlerce endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanılmaktadır. Klorun atom sayılarına ve onların izomerlerine göre 209 PCB bileşiği vardır. Birçok PCB'ler çabuk tutuşabilme ve güçlü kimyasal stabilitelerinin yanı sıra insanlar için kanserojendir. SCW oksidasyonu, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), dinitrotoluen, 2-klorofenol, dioksin, diklorobenzen ve PCB'ler gibi stabil zararlı organiklerin parçalanmasında etkili bir yöntemdir (Fang vd., 2004; Fang vd., 2005).

Deka-klorobifeniller (10-CB)'in süperkritik suda oksidasyonu için  $475^{\circ}C$  sıcaklığın üzerinde Fang vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada, teorik  $O_2$  gereksiniminin %64'ten az olduğu durumlarda tam olarak parçalanma olmadığı görülmüştür. SCW'de tam olarak parçalanma, yaklaşık 600 s reaksiyon süresinde,  $450^{\circ}C$  üzeri sıcaklıklarda ve %93 üzeri  $O_2$  konsantrasyonu fazlalığı koşullarında gerçekleşmiştir. Parçalanma oranı, fazla oksijen konsantrasyonu ile beraber artış göstermiştir. PCB'ler gibi suda çözünmeyen organik bileşikler ve katıları içeren atıksuların süperkritik su oksidasyonu ile giderimi, Anitescu ve Tavlarides (2002) tarafından yapılan çalışmada da incelenmiştir.

Fang vd. (2004) süperkritik suda dekaklorobifenil (10-CB)'in oksidasyonu için üç tip reaktör (mikroreaktör, 50 nL; kesikli reaktör, 6 mL ve akışlı reaktör, 11.3 mL) kullanarak çalışmalar yapmışlardır. Mikroreaktör deneylerinde; %93'ten fazla oksijen fazlalığında hidroliz ve oksidasyonla beraber 10-CB'ler tamamen bozulmuştur. Kesikli reaktör deneylerinde;  $Na_2CO_3$  kullanılmadan %99.2 oksijen fazlalığında, kullanıldığında ise %100 oksijen fazlalığında 10-CB'ler bozulmuştur. Nötralizasyon aktifi olarak kullanılan  $Na_2CO_3$  parçalanmayı hızlandırdığı gibi reaktörü korozyona karşıda korumuştur. Akışlı reaktör deneylerinde; 10-CB'lerin parçalanması için farklı akış deneyleri yapılmış ve deneyler sonucunda %100 parçalanma elde edilmiştir.

Organik maddelerin hidrotermal oksidasyonunda Runge-Kutta algoritması kullanılarak güvenilir kinetik parametreler elde etmek için Mateos vd. (2005) çalışma yapmışlardır. Asetik



asit, metanol ve fenol'ün oksidasyonunda boru reaktör kullanılmış ve tüm deneyler izotermal koşullarda 25 MPa sabit basınçta ve 250-500°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Kinetik parametrelerin hesaplanmasında, Pseudo 1. Meriteden kinetikler, çoklu lineer regresyonlar ve Runge-Kutta algoritması kullanılmıştır. Pseudo 1. Meriteden kinetikler ve çoklu lineer regresyon metotlarına karşı Runge-Kutta algoritması kullanılarak elde edilen sonuçların daha uygun olduğu rapor edilmiştir.

Selüloz değerli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Selülozun pirolizi ile glikoz ve oligomerleri elde edilebilirler. Glikoz ve oligomerleri çeşitli kimyasallarda, besin veya hammadde olarak kullanılabilirler. Şimdiye kadar selüloz hidrolizi ve glikoz eldesi genellikle asit katalizör veya enzim kullanılarak yapılmıştır (Sasaki vd., 1998; Watanabe vd., 1998). Sasaki vd. (1998) selülozun hızlı bir şekilde hidrolize olmasını sağlamak için süperkritik suda, 290-400°C sıcaklık aralığında ve 25 MPa basınçta çalışmalarını yapmışlardır. Süperkritik su koşullarında elde edilen hidroliz ürünlerinin (yaklaşık %75) kritik altı su koşullarından daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

Watanabe vd. (1998), polietilen (PE) ve n-hegzadekan ( $nC_{16}$ )'ın SCW'de pirolizi üzerine çalışma yapmışlardır. Watanabe vd. (2001) de yaptıkları çalışmada ise SCWO'da  $n-C_{16}$  ve PE'in kısmi oksidasyonunu incelemişlerdir. Deneyler 6 cm<sup>3</sup> hacimli kesikli reaktörde, 673 veya 693 K reaksiyon sıcaklıklarında ve 5 yada 30 dak reaksiyon sürelerinde yapılmıştır. Su yoğunluğu 0.1-0.52 g/cm<sup>3</sup> aralığındadır (su basıncı:20-40 MPa), oksijen atomunun karbon atomuna oranı 0.3 olacak şekilde yüklenen oksijen miktarı belirlenmiştir. Aldehitler ve ketonlar artan su yoğunluğuyla beraber artış gösterirken  $n-C_{16}$ , CO ürünü ve oksijen atomları içeren bazı bileşikler oluşmuştur. Fang vd. (2000) yaptıkları çalışmada polietilenin süperkritik suda faz davranışını ve meydana gelen reaksiyonları, elmas reaktör hücresi kullanarak görsel ve Raman spektroskopisi ile incelemişlerdir.

Park vd. (2003) tereftalik asit üretimi yapan tesisin atıksuyunun süperkritik suda katalik oksidasyonunun incelendiği çalışmada başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Tüm deneyler, izotermal boru reaktörde basınç aralığı 220-330 bar ve 418-513°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Boru reaktörün gövdesinde katalizör gibi işlev yapan  $\gamma-Al_2O_3$  kullanılmıştır. Reaktör girişinde, atıksuyun başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı konsantrasyonu  $3.99 \times 10^{-3} - 2.81 \times 10^{-2}$  M, besleme tanklarında atıksu KOİ konsantrasyonu ise 2400-14917 ppm, reaksiyon koşullarında oksijen konsantrasyonu ise  $1.4 \times 10^{-3} - 7.4 \times 10^{-3}$  M aralığında olmuştur. 470°C reaksiyon sıcaklığı, 240 bar reaksiyon basıncı, KOİ konsantrasyonu 4.701 mmol-O<sub>2</sub>/L, oksijen konsantrasyonu 6.224 mmol/L ve 5.2 mol/L su



konsantrasyonu koşullarında çalışmadaki en yüksek KOİ dönüşümü (%98) elde edilmiştir.

Kritik altı ve süperkritik su ortamı, organik maddeleri küçük moleküllere parçalamakta uygun bir prostedir. Goto vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada kentsel katı atık modeli olarak kullanılan lahananın kritik altı suda hidrotermal reaksiyon ile arıtımı yapılmıştır. Reaksiyon, kesikli reaktörde 473–623 K sıcaklık aralığında veya yarı sürekli reaktörde 473–573 K sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Reaksiyon ürünleri suda çözünen ve çözünmeyen olarak ayrılarak suda çözünenler glikoz ve organik asitler olarak analiz edilmiştir. Kesikli reaktörde elde edilen suda çözünen bileşenler reaksiyon süresinden bağımsız olarak 523 K’de %48, 573 K’de %33 olmuştur. Elde edilen en fazla miktarda suda çözünen bileşenler 50 s ve 523 K’de %48, 20 s ve 573 K de ise %51 olmuştur. En fazla glikoz eldesi ise 523 K’de %33 olmuştur. Yarı sürekli reaktörde, glikoz ürünü eldesi 473 K’de %11.5, 523 K’de %3.9 ve 573 K’de %8.7 olarak elde edilmiştir.

Organik model olarak metanolün kullanıldığı Phenix vd. (2002) çalışmasında, oksidan olarak çözünmüş oksijen veya hidrojen peroksit kullanılmasının 500°C ve 246 bar koşullarında reaksiyon mertebesinde veya ürün dağılımında istatistiksel olarak önemli bir farklılık oluşturmadığı görülmüştür. Söğüt ve Akgün’ün (2007) yaptıkları çalışmada, tekstil atıksuyunun arıtılmasına yönelik hazırlanan model tekstil atıksuyunun süperkritik su ortamında arıtılması deneylerinde %98.5’e varan KOİ giderimleri sağlamışlardır. Oksidan madde olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>’nin kullanıldığı çalışmalarında, tekstil boyasının oksidasyon kinetiği incelemesi de yapılmış ve oksidasyon reaksiyonu hız mertebesine O<sub>2</sub>’nin katkısının olmadığını ifade etmişlerdir.

Pérez vd. (2004) yaptıkları çalışmada, pilot ölçekli süperkritik su oksidasyonu sisteminde fenol ve 2,4-dinitrofenol (DNP)’nin oksidasyonunu incelenmişler. İşlem, yaklaşık 40 s için 25 MPa basınç, 666–778 K sıcaklık aralığı ve %0–34 oksijen fazlalığı koşullarında, fenol giderim aralığı %94–99.98, TOC giderimi %75–99.77 aralığında değişmiştir. Ağırlıkça %2.1 amonyum sülfatla ağırlıkça %2.4 2,4 DNP içeren ilk çözeltide, fazla oksijen fazlalığında 43 s, 25 MPa, 780 K koşullarında %99.9996 DNP giderimi ve %99.92 TOC giderimi elde edilmiştir.

Serikawa vd. (2002) yaptığı çalışmada, 4800 ml’lik reaksiyon kulesine, uygun yerlere safirden pencereler konularak 25 MPa basınçta süperkritik suda hidrotermal alevlenme incelenmiştir. Reaktörde hacimsel olarak %2’den fazla organik giriş konsantrasyonu ve hava oranı 1.8’den fazla olduğu zaman 2-propanol’ün oksidasyonunda aşağı akışlı hidrotermal alevlenme olduğu görülmüştür. Çalışmada %99.9 TOC giderim verimi elde edilirken, bu



reaktör tasarımında ve 1 dak reaksiyon süresinde, dioksinler %99.9 gibi yüksek bir oranda bileşenlerine ayrılmıştır.

Sıvı kristal ekranlar (LCD) dizüstü bilgisayarlar, masaüstü monitörler, cep telefonları, tüketici elektronikleri ve ticaret, endüstriyel ve nakliye kategorileri gibi birçok alanda arayüz kullanıcısı olarak kullanılmaktadır. LCD'ler sayı, tür ve uygulama alanları açısından büyük oranda artış göstermiştir. Yıllık olarak birkaç milyon ton atıksu, LCD üretimi yapılan fabrikalardan oluşmaktadır. LCD üretimi atıksuları çok geniş çeşitlilikte organik kirlilikler ve krom ağır metali içermektedir. Koagülasyon ve membranla ayırma gibi klasik arıtma sistemlerinin esas dezavantajları, orijinal atıktan daha zararlı konsantre bir çıkış suyu elde edilmesidir. Toksisitesinden dolayı da biyolojik olarak arıtılması zordur (Veriansyah vd., 2005a). Başlangıç KOİ'si 723.92 mg/L ve O<sub>2</sub> konsantrasyonu 48.12 mmol/L olan LCD üretimi sonucu oluşan atıksuda; oksijen fazlalığı %998, reaksiyon süresi 10 s, reaksiyon sıcaklığı 615.4 °C ve reaksiyon basıncının 25 MPa olduğu koşullarda Veriansyah vd. (2005a) yaptıkları çalışmada %99.99 KOİ giderimi elde edilmiştir. 603.1 °C, 25 MPa ve 0.070 g/cm<sup>3</sup> koşullarında oksidan olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında ise LCD atıksuyundan %98.38 krom geri kazanımı elde edilmiştir.

Meng vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada, süperkritik koşullarda (380°C ve 28 MPa) 30 dakika sonunda naylon-66'nın tamamen parçalandığı ve hiçbir oligomerin de oluşmadığı görülmüştür.



## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmanın amacı, süperkritik su ortamında kısa reaksiyon sürelerinde birçok organik kirletici içeren zeytin karasuyunun tamamen arıtılmasıdır. İşlem sonucunda hiç bir zararlı yan ürün oluşmaması SCWO prosesine üstünlük sağlayan bir özellik olmasıyla birlikte, çevresel açıdan düşünüldüğünde de, toksik etki oluşturmadığından dolayı çıkış suyunun alıcı ortamlara veya kanalizasyona deşarjı ve çıkış suyunun işletmede tekrar kullanılarak değerlendirilebilme olanaklarını sunmaktadır.

400–600°C sıcaklık aralığında ve 100–300 bar basınç aralığında yapılan deneysel çalışmada, farklı reaksiyon koşullarında sistem basıncının ve sıcaklığının, karasu ve oksitleyici olarak kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun ve reaktörde kalma zamanının zeytin karasuyunun arıtım verimine olan etkileri incelenmiştir. Deneysel veriler (TOC ve KOİ giderimleri, TOC ve KOİ dönüşümleri ve O<sub>2</sub> fazlalığı) Ek 1 ve Ek 2’de verilmiştir.

### 5.1 Hammaddenin Kimyasal Analizi

Çalışmada kullanılan zeytin karasuyu Manisa’da üretim yapan İdonya Zeytinyağı Fabrikası’ndan tedarik edilmiştir. Ham karasuyun içeriği Çizelge 5.2’de verilmiştir.

#### 5.1.1 Toplam Katı Madde (TKM) Tayini

Porselen buharlaştırma kabı sabit tartıma getirilip darası alınmıştır. Homojen örnekten 100 ml’lik bir kısım alınarak porselen kaba konmuştur. Örnek, 100°C’lik su banyosunda buharlaştırıldıktan sonra, sabit tartım elde edilinceye kadar etüvde 103-105°C’de kurutulmuştur.

Toplam katı madde içeriğinin hesaplaması ;

$$TKM (mg/L) = \frac{(A - B) \times 1000}{ml \text{ numune}} \quad (5.1)$$

A: Porselen kapsül + örnek ağırlığı (mg), B: Porselen kapsülün darası (mg)

#### 5.1.2 KOİ Tayini

Karasu konsantrasyonu ve reaksiyon sonucu oluşan sıvı faz KOİ analizleri ile karakterize edilmiştir. KOİ analizleri NanoColor® test tüpleri kullanılarak Standart Metot 5220 D (Eaton vd., 1995)’ye göre yapılmıştır. NanoColor® test tüplerinde bulunan çözeltiye her numuneden 2 mL alınarak eklenmiş ve tam karışımın sağlanması için birkaç kez karıştırılmıştır. Tüpler blok ısıtıcıda 2 saat 148 °C’de tutulduktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra



her numunenin KOİ değeri NanoColor® 400D model fotometrede 345, 436 ve 620 nm'de ölçülmüştür.

### 5.1.3 TOC ve TN (Toplam Azot) Tayini

Karasu konsantrasyonunun ve reaksiyon sonucu oluşan sıvı fazın TOC analizleri ile ham karasuyun toplam azot (TN) analizi, HACH-LANGE marka IL550 TOC-TN model analiz cihazıyla yapılmıştır. Toplam organik karbon analizi NDIR detektörü (Non-Dispersive Infrared Adsorption detector), TN analizi ise ECD (Electro chemical detector) detektörü kullanılarak yapılmıştır.

TOC kalibrasyon eğrisi oluşturulurken 0.5 mg/L, 1 mg/L, 2.5 mg/L ve 5 mg/L konsantrasyonlarında potasyum hidrojenfталat (KHP) standart çözeltileri kullanılmıştır. TN kalibrasyon eğrisi oluşturulurken ise 1 mg/L, 2.5 mg/L, 5 mg/L ve 10 mg/L konsantrasyonlarında potasyum nitrat (KNO<sub>3</sub>) ve amonyum sülfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) çözeltileri kullanılmıştır.

### 5.1.4 Toplam Fenol Tayini

Karasuda toplam fenol tayini Folin-Ciocalteau Metoduna göre yapılmıştır. Toplam fenol analizi için 2 N Folin-Ciocalteau, gallik asit stok çözeltisi ve sodyum karbonat çözeltisi kullanılmıştır [10].

Gallik asit stok çözeltisi hazırlanması: 0.5 g kuru gallik asiti çözmek için 10 mL etanol kullanılarak 100 mL'ye kadar saf su ile seyreltilmiştir. Hazırlanan çözelti buzdolabında muhafaza edilmiştir.

Sodyum karbonat çözeltisinin hazırlanması: Etüvde nemi uzaklaştırılan 100 g sodyum karbonat 400 mL saf su ile çözüldükten sonra kaynayana kadar ısıtılmıştır. Soğuduktan sonra birkaç sodyum karbonat kristali eklenerek 24 sa bekletilmiştir. Son olarak da süzülerek saf su ile 500 mL'ye tamamlanmıştır.

Kalibrasyon eğrisi oluşturmak için, fenol stok çözeltisinden 0, 1, 2, 3, 5 ve 10 ml alınarak balon jodede 100 ml'ye kadar saf su ile seyreltilmiştir. Bu çözeltilerin fenol içerikleri sırasıyla 0, 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L gallik asit olarak kabul edilmiştir.

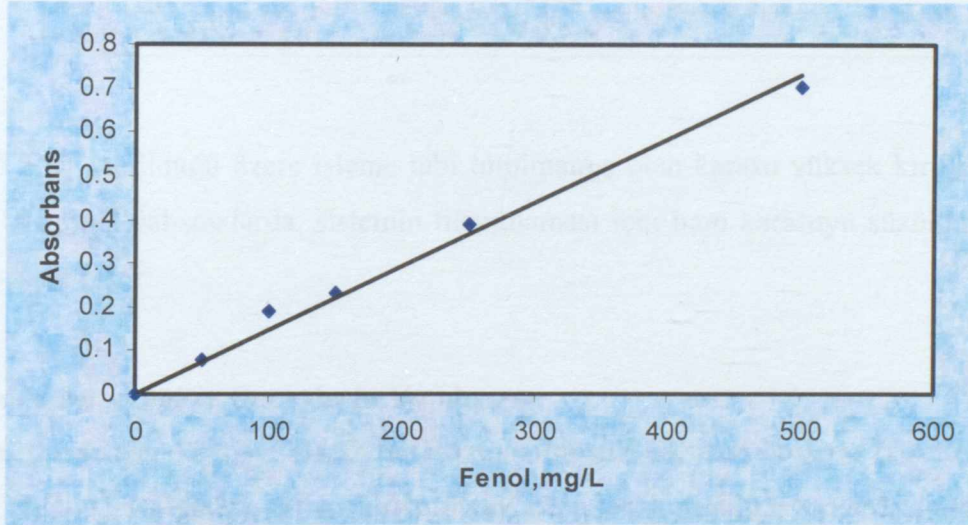
Her kalibrasyon çözeltisinden 20 µL alınmış ve 1.58 ml saf su eklenmiştir. Daha sonra her bir çözeltiye 100 µL Folin-Ciocalteau eklenmiş ve çalkalayarak tam karışmaları sağlanmıştır. Çözeltiler 30 s ile 8 dk aralığında bekletildikten sonra her bir çözeltiye 300 µL sodyum karbonat eklenmiş ve çalkalayarak tam karışmaları sağlanmıştır. 20 °C'de 2 sa bekletildikten



sonra PG Instruments Ltd. üretimi olan T80 UV/VIS marka spektrometre kullanılarak 765 nm'de absorbands ölçümleri (Çizelge 5.1) yapılmıştır.

Çizelge 5.1 765 nm'de kalibrasyon çözeltilerinin absorbands değerleri

Kalibrasyon Çözeltisi Fenol (mg/L)	Absorbans Değeri
0	0
50	0.079
100	0.19
150	0.231
250	0.39
500	0.704



Şekil 5.1 Toplam fenol tayini kalibrasyon eğrisi

Model doğru denklemi (5.2);

$$Y = 0.0015 \cdot X \quad (5.2)$$

(5.2) eşitliği için  $R^2 = 0.9893$  elde edilmiştir.

### 5.1.5 pH Ölçümü

Deneyisel çalışmada kullanılan karasuyun pH ölçümü AZ-Model:8601 ile yapılmıştır. Ham karasuyun pH'ı 4.55 olarak ölçülmüştür.

### 5.1.6 Kül İçeriği Tayini

Yaklaşık 2 g numune, ağırlığı bilinen kroze içine alınıp  $600 \pm 15^\circ\text{C}$ 'deki fırında yarım saat



tutulmuştur. Fırından çıkarılan kroze desikatörde soğutulduktan sonra yeniden tartılmış ve kül miktarı saptanmıştır (TSE, 1987).

Çizelge 5.2 Ham karasuyun içeriği

Yapılan analizler	Ham karasu
KOİ <sub>Ham</sub> , mg/L	80000
KOİ <sub>Süzüntü</sub> , mg/L	61000
TOC <sub>Ham</sub> , mg/L	28630±772.4
TOC <sub>Süzüntü</sub> , mg/L	21610±124.2
TN <sub>Ham</sub> , mg/L	1350±12.93
TN <sub>Süzüntü</sub> , mg/L	745.2±9.13
Toplam Fenol <sub>Süzüntü</sub> , mg/L	2358.5
pH <sub>Ham</sub>	4.55
(Toplam Katı Madde) <sub>Ham</sub> , g/L	22.152
(Kül içeriği) <sub>Ham</sub> , g/L	7.9296

Çizelge 5.2’de görüldüğü üzere işleme tabi tutulmamış olan karasu yüksek kirlilik içeriğine sahiptir. Deneysel çalışmalarda, sistemin tıkanmaması için ham karasuyu süzildükten sonra sisteme beslenmiştir.

## 5.2 Deney Düzeneği ve Deneylerin Yapılışı

Bu çalışmada oksidan kaynağı olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. Oksidan besleme çözeltisi ağırlıkça %30’luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (J.T. Baker) saf su kullanılarak istenilen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. SCW deneyleri Şekil 5.2’de görülen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel sistem hidrojen peroksit ve karasu çözelti tankları, yüksek basınç pompaları, filtre, ön ısıtıcı, reaktör, ısı değiştirici, geri basınç regülatöründen oluşmaktadır. Sistemde kullanılan reaktör hacmi 12.80 cm<sup>3</sup>’tür. Sisteme ayrı ayrı hatlardan beslenen karasu ve hidrojen peroksit çözeltilerinin istenilen reaksiyon koşullarına ulaşmaları için basınç ve ısıtma işlemleri gerçekleşmeden birbirleri ile temas haline geçemeyecek şekilde sistem tasarlanmıştır.

Laboratuar ölçekli kullanılan sistemin arıtabilme verimini incelemek için farklı koşullarda deneyler yapılmıştır.

- Piroliz deneyleri, 400-600°C sıcaklık aralığında, 250 bar ve reaksiyon süresi ~10 s koşullarında yapılmıştır.
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon taraması, %4, %8, %12 ve %16’lık H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak 600°C, 250 bar ve reaksiyon süresi ~10 s koşullarında yapılmıştır.



- Reaksiyon süresi taraması, ~5, 10, 15, 20, 25 ve 30 s'de her süre için %8'lik ve %12'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak 600°C ve 250 bar koşullarında yapılmıştır.
- Basınç taraması, 100–300 bar aralığında %8'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak 600°C ve reaksiyon süresi ~10 s koşullarında yapılmıştır.
- Sıcaklık taraması, 400-650°C aralığında her sıcaklık için %16 ve %8'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak 250 bar ve reaksiyon süresi ~10 s koşullarında yapılmıştır.
- Prosese beslenen karasu 1:2, 1:4, 3:4 ve 3:8 oranlarında seyreltilerek, %8'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak 600 °C, 250 bar ve reaksiyon süresi ~10 s koşullarında deneyler yapılmıştır.

Sisteme beslenen oksidan çözeltisi, saf (deiyonize) suyla seyreltilen hidrojen peroksit kullanılarak hazırlanmıştır. Diğer besleme tankı ise zeytin karasuyu ile doldurulmuştur. Besleme tanklarındaki iki farklı çözelti, her biri için farklı yüksek basınç pompaları kullanılarak farklı hatlarda sıkıştırılmıştır ve bu çözeltiler fırında yine farklı hatlarda ön ısıtmaya tabi tutulmuşlardır. Ön ısıtmadan sonra, karasu ile oksidan SCW reaktör girişinde bulunan T şeklindeki kısımda birbirleriyle temas haline geçerler. Reaktör çıkışı boyunca, çıkış suyu ısı değiştiriciden geçirilerek hızlı bir şekilde soğuması sağlanmıştır. Daha sonra çıkış suyunun geri basınç regülatörü ile basıncı düşürülmeden önce partiküller 0.5 µm'lik filtreden geçirilmiştir. Sıvı çıkış, gaz yıkama şişesinde toplanmıştır. Sistemin kararlı hale gelmesi için 30 dak beklendikten sonra numuneler alınmıştır her numunenin KOİ, TOC içeriği analiz edilmiştir.

### 5.3 Deneysel Tasarım

#### 5.3.1 Reaktörde Kalma Zamanı

Reaktörde kalma zamanının hesaplanması;

$$\tau = \frac{V_{\text{Reaktör}} \cdot \rho_{sc}(P, T)}{F_T \cdot \rho_L} \quad (5.3)$$

$V_{\text{Reaktör}}$  reaktör hacmidir,  $\rho_{sc}(P, T)$  reaksiyonun meydana geldiği sıcaklık ve basınçta g/mL cinsinden akışkanın yoğunluğudur,  $\rho_L$  ise g/mL cinsinden pompaya beslenen akışkan yoğunluğudur ve  $F_T$  ise mL/s cinsinden sisteme beslenen atıksu karışımı ve oksidani içeren toplam hacimsel akış debisidir.

Sisteme beslenen karasu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin tamamına yakını sudan oluştuğu için, besleme akımının yoğunluğunun saf suyun yoğunluğuna eşit olduğu kabul edilerek, reaksiyon koşullarında saf su için Peng-Robinson hal eşitliği (5.4) kullanılmıştır.



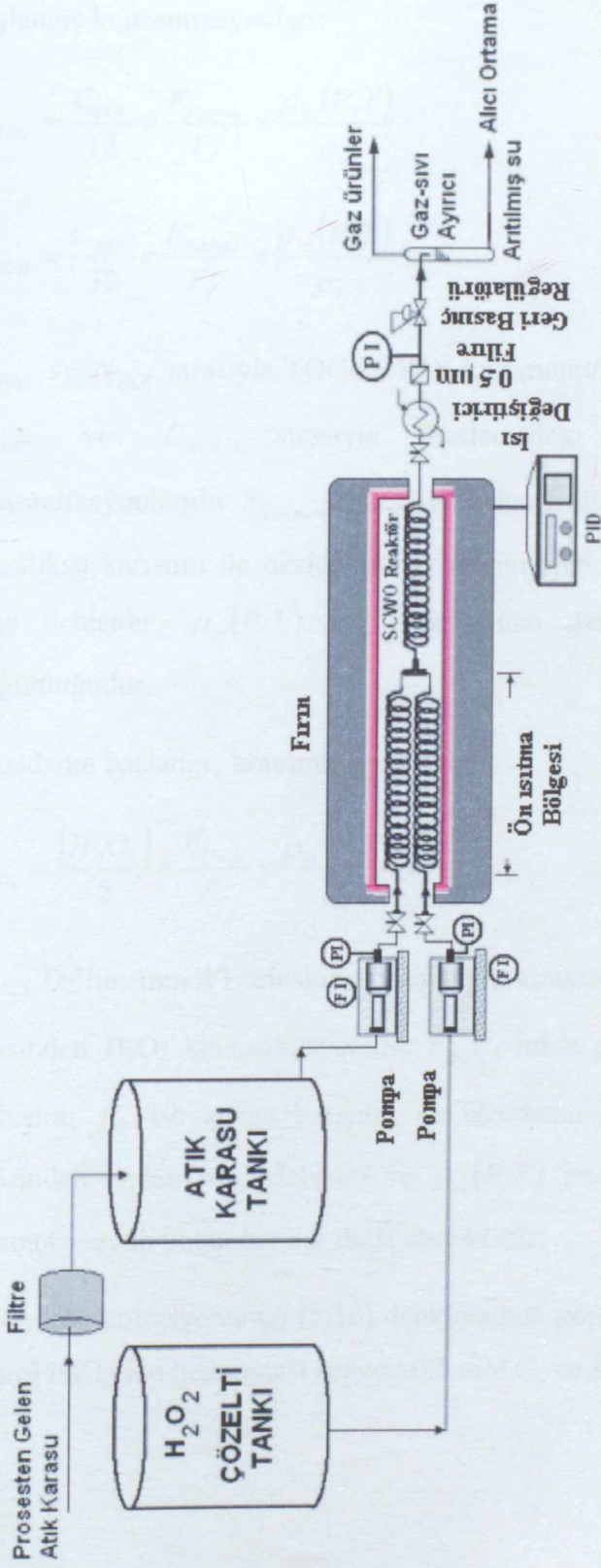
### 5.3.3 Oksijen Fazlalığı

KOİ başlangıç konsantrasyonu temel alınarak (5.13) denklemindeki gibi hesaplanmaktadır.

$$[O_2]_{fazlalik} (\%) = \frac{N_{O_2} - N_{KOI}}{N_{KOI}} \times 100 \quad (5.13)$$

$N_{O_2}$  ve  $N_{KOI}$  sırasıyla mmol/L cinsinden  $O_2$ 'nin ve KOİ'nin başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir.





Şekil 5.2 Sürekli SCWO reaktör sistemin şematik akış diyagramı (PI: Basınç göstergesi, FI: Akış hızı göstergesi)



### 5.3.4 Reaksiyon Koşullarında Başlangıç Konsantrasyonu

Beslenen akışkan yoğunluğunun suyun yoğunluğuyla aynı olduğu kabul edilerek TOC ve KOİ başlangıç konsantrasyonları:

$$N_{TOC} = \frac{C_{TOC}}{12} \times \frac{F_{Karasu}}{F_T} \times \frac{\rho_{sc}(P,T)}{\rho_L} \quad (5.14)$$

$$N_{KOI} = \frac{C_{KOI}}{32} \times \frac{F_{Karasu}}{F_T} \times \frac{\rho_{sc}(P,T)}{\rho_L} \quad (5.15)$$

$N_{TOC}$  ve  $N_{KOI}$  sırasıyla TOC ve KOİ için mmol/L cinsinden başlangıç konsantrasyonlarıdır.  $C_{TOC}$  ve  $C_{KOI}$  sırasıyla beslemedeki mg/L cinsinden TOC ve KOİ konsantrasyonlarıdır.  $F_{Karasu}$ , mL/s cinsinden reaktöre beslenen karasuyun akış debisidir,  $F_T$  ise atıksu karışımı ile oksidanın her ikisini içeren sisteme beslenen mL/s cinsinden toplam akış debisidir.  $\rho_{sc}(P,T)$  ise reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık ve basınçtaki suyun yoğunluğudur.

Oksidanın başlangıç konsantrasyonu;

$$N_{O_2} = \frac{[H_2O_2]}{2} \times \frac{F_{H_2O_2}}{F_T} \times \frac{\rho_{sc}(P,T)}{\rho_L} \quad (5.16)$$

$N_{O_2}$ ,  $O_2$ 'nin mmol/L cinsinden başlangıç konsantrasyonunu;  $[H_2O_2]$ , beslemedeki mmol/L cinsinden  $H_2O_2$  konsantrasyonunu;  $F_{H_2O_2}$ , mL/s cinsinden reaktöre beslenen  $H_2O_2$ 'nin akış debisini;  $F_T$  ise atıksu karışımı ile oksidanın her ikisini içeren sisteme beslenen mL/s cinsinden toplam akış debisini ve  $\rho_{sc}(P,T)$  ise reaksiyonun meydana geldiği sıcaklık ve basınçta suyun yoğunluğunu ifade etmektedir.

$H_2O_2$  konsantrasyonunun (5.16) denkleminde gösterildiği gibi ikiye bölünmesinin nedeni ise 1 mol  $H_2O_2$ 'nin bozunması sonucu 0.5 mol  $O_2$  ve 1 mol  $H_2O$  oluşmasıdır.



## 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 6.1 Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada kullanılan zeytin karasuyu yüksek kirlilik içeriğine ve asidik özelliklere (Çizelge 5.1) sahiptir. Sisteme beslenen filtreden geçirilmiş karasuyun KOİ'si 61000 mg/L iken filtreleme uygulanmadan önceki KOİ'si 80000 mg/L'dir. Fakat SCW prosesinde oksidan olarak hidrojen peroksit'in kullanıldığı farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde başlangıç KOİ konsantrasyonu 16.97–154.47 mmol/L, başlangıç TOC konsantrasyonu 16.03–145.93 mmol/L, başlangıç O<sub>2</sub> konsantrasyonu 147–588 mmol/L aralığında değişkenlik göstermiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan ham karasu koyu kahverengidir ve bu rengi veren toplam fenol içeriği 2358.5 mg/L'dir. Ayrıca kötü bir kokuya sahip olan karasuyun süper kritik suda farklı koşullarda yapılan deneyler sonucu, berrak, renksiz, saydam ve ham karasu kokusu ile kıyaslandığında kokusuz bir sıvı çıkış elde edilmiştir. Şekil 6.1'de farklı koşullarda yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sıvı çıkışlar ile ham karasu renginin kıyaslanması için verilmiştir.

Yapılan deneylerden beş piroliz deneyleri hariç tüm deneyler O<sub>2</sub> fazlalığı varlığında gerçekleştirilmiştir. Farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde 5–30 s aralığındaki reaksiyon sürelerinde, %82.43–%99.96 aralığında KOİ dönüşümleri, %55.39–%100 aralığında TOC dönüşümleri elde edilmiştir. Elde edilen TOC ve KOİ dönüşümleri ham karasuyun sahip olduğu TOC ve KOİ değerleri göz önüne alındığında sistemin başarılı olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 6.1'de renk kıyaslanması amacı ile verilen; 450°C, 250 bar, 10.012 s ve %8'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Başlangıç O<sub>2</sub> konsantrasyonu=588 mmol/L) kullanıldığı reaksiyon koşullarında yapılan 41 no'lu deney sonucu elde edilen KOİ giderimi %91.16, TOC giderimi ise %82.69, 600°C, 250 bar, 10.023 s ve %12'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Başlangıç O<sub>2</sub> konsantrasyonu=882 mmol/L) kullanıldığı reaksiyon koşullarında yapılan 45 no'lu deney sonucu elde edilen KOİ giderimi %91.61, TOC giderimi ise %99.18'dir. SCW prosesinde işlem görmüş olan karasuların rengi ile ham karasu rengi arasındaki farklılık Şekil 6.1'de açıkça görülmektedir. Yapılan deneylerin koşulları Ek 1 ve Ek 2'de verilmiştir.





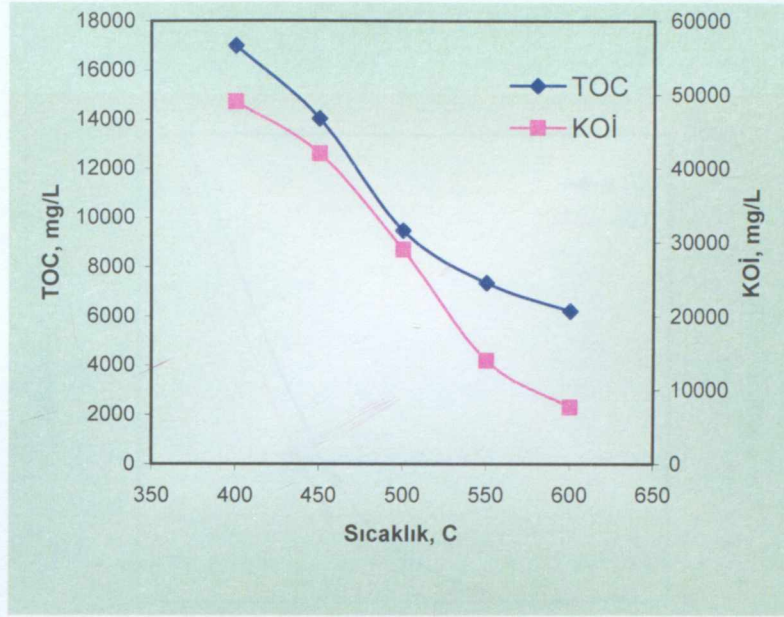
Şekil 6.1 Farklı koşullarda yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sıvı çıkışlar ile ham karasu renginin kıyaslanması

#### 6.1.1 Oksidasyon Kaynağı Olarak Kullanılan $H_2O_2$ 'nin Arıtım Verimine Etkisi

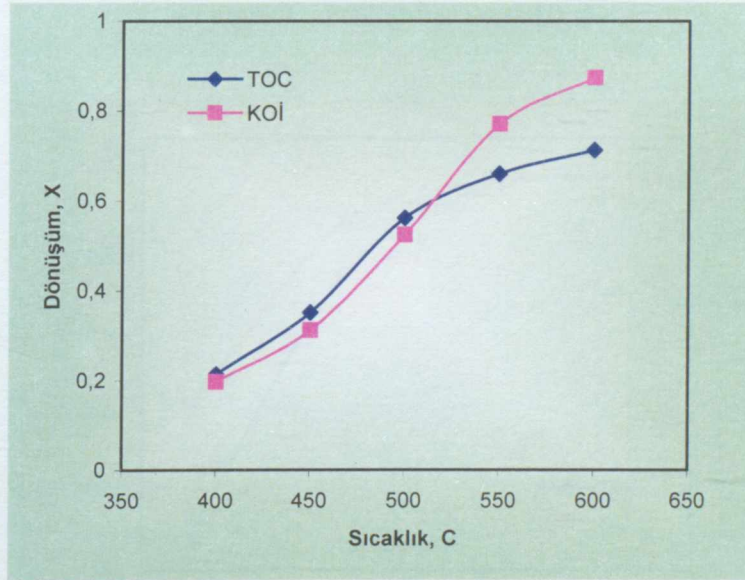
$H_2O_2$ 'nin karasuyun arıtım verimindeki etkisinin ortaya konulması açısından,  $H_2O_2$  kullanılmadan ve farklı konsantrasyonlarda  $H_2O_2$  kullanılarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Yapılan termal (Piroliz) deneyler  $H_2O_2$  kullanılmadan, 250 bar, 400–600°C sıcaklık aralığında ve ~25 s reaksiyon süresinde gerçekleşmiştir. Arıtım sonucu çıkış suyunun KOİ'si 7700–49000 mg/L aralığında değişirken, TOC'si 6210-16990 mg/L aralığında elde edilmiştir. KOİ giderimi %19.67-%83.38 aralığında, TOC giderimi ise %21.38-%71.26 aralığında olmuştur.  $H_2O_2$  kullanılmadan farklı sıcaklıklarda yapılan termal deneysel verilerin KOİ ve TOC giderimi (Şekil 6.2) ve KOİ, TOC dönüşümleri (Şekil 6.3) gösterilmiştir.

Farklı konsantrasyonlarda (%4, %8, %12 ve %16)  $H_2O_2$  kullanılarak yapılan 600 °C, 250 bar ve 10 s reaksiyon süresi koşullarında yapılan deneylerden elde edilen veriler, karasuda KOİ ve TOC giderimi (Şekil 6.4) ve KOİ, TOC dönüşümleri (Şekil 6.5) olarak gösterilmiştir.





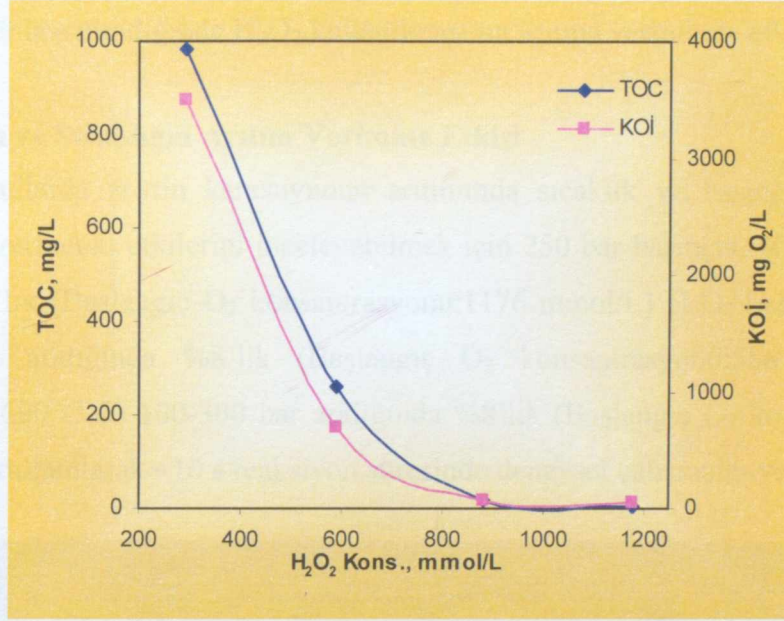
Şekil 6.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmadığında karasudan TOC ve KOİ giderimleri (P=250 bar, T=400–600°C, t≈25 s)



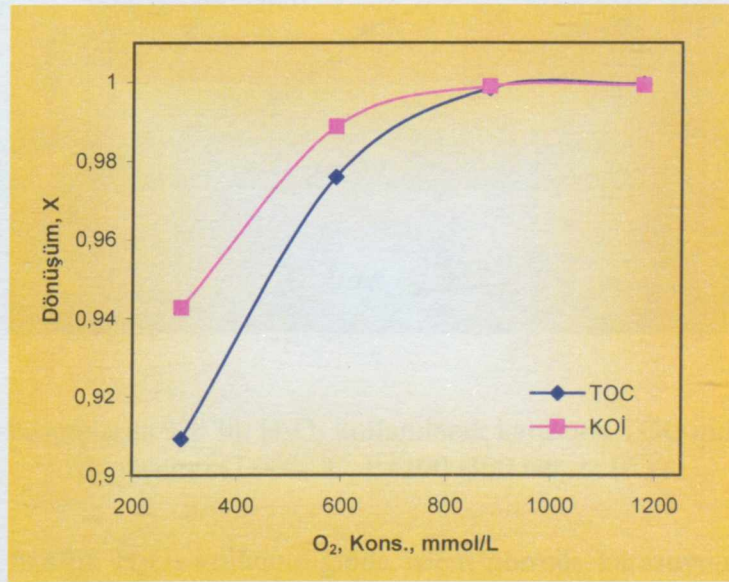
Şekil 6.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmadığında karasuda TOC ve KOİ dönüşümleri (P=250 bar, T=400–600°C, t≈25 s)

Farklı konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Başlangıç O<sub>2</sub> konsantrasyonları: %4 için 294 mmol/L, %8 için 588 mmol/L, %12 için 882 mmol/L, %16 için 1176 mmol/L) kullanıldığında işlem görmüş karasuyun KOİ'si 47–3500 mg/L, TOC'si 5.87–981.7 mg/L aralığında olmuştur. Karasuda KOİ dönüşümü %94.26-%99.92, TOC dönüşümü ise %90.91-%99.95 aralığında elde edilmiştir (Şekil 6.4, Şekil 6.5).





Şekil 6.4 %4, %8, %12 ve %16'lık H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında karasudaki TOC ve KOİ giderimleri (T=600°C, P=250 bar ve t≈10 s)



Şekil 6.5 %4, %8, %12 ve %16'lık H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında karasudaki TOC ve KOİ dönüşümleri (T=600°C, P=250 bar ve t≈10 s)

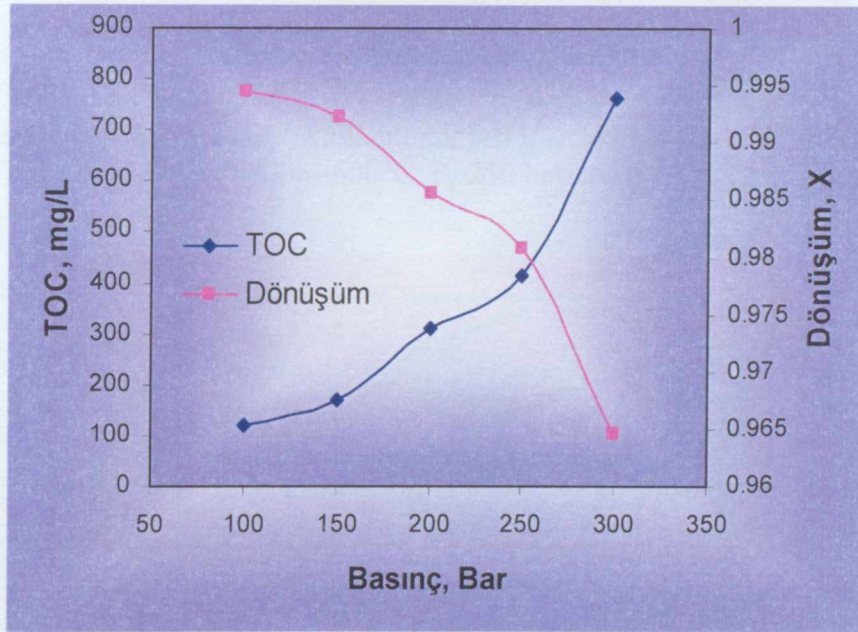
Başlangıç KOİ konsantrasyonu 61000 mg/L, başlangıç TOC konsantrasyonu 21610 mg/L olan ham karasuyun, oksijen kaynağı olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında veya kullanılmadığında arıtılması sonucu elde edilen veriler, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin arıtma verimini arttırdığını göstermektedir. Örneğin; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmadığında 600°C, 250 bar, 25 s koşullarında elde edilen KOİ dönüşüm



%87.38, TOC dönüşümü %71.26 iken %4'lük  $H_2O_2$  kullanıldığında  $600^\circ C$ , 250 bar, ~10 s koşullarında elde edilen KOİ dönüşümü %94.26, TOC dönüşümü %99.95'dir. Reaksiyon süreleri de göz önüne alındığında  $H_2O_2$  kullanılmasının arıtma veriminde etkisi ortadadır.

### 6.1.2 Basıncın ve Sıcaklığın Arıtım Verimine Etkisi

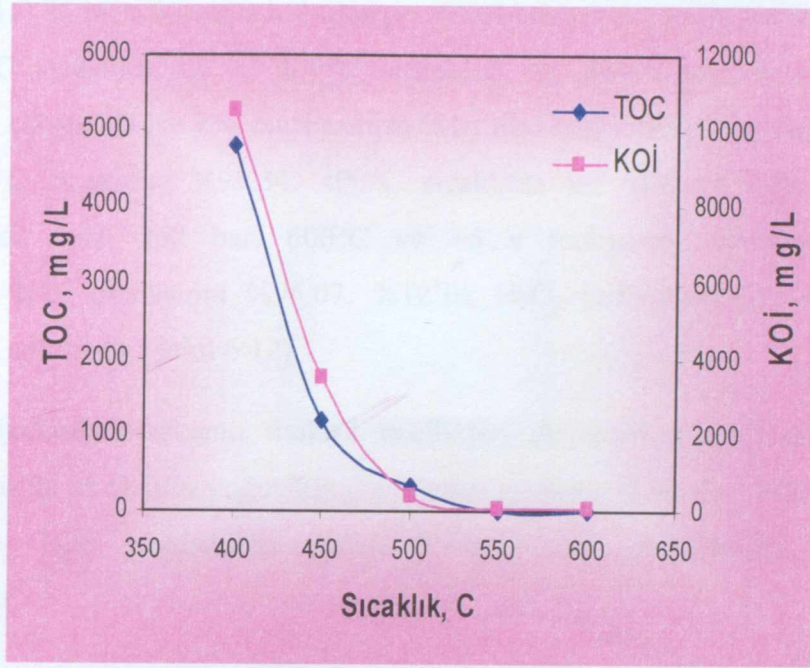
Süperkritik koşullarda zeytin karasuyunun arıtımında sıcaklık ve basınç parametrelerinin arıtma verimi üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için 250 bar basınçta,  $400-600^\circ C$  sıcaklık aralığında %16'lık (Başlangıç  $O_2$  konsantrasyonu:1176 mmol/L)  $H_2O_2$  kullanılarak ve  $400-650^\circ C$  sıcaklık aralığında %8'lik (Başlangıç  $O_2$  konsantrasyonu:588 mmol/L)  $H_2O_2$  kullanılarak ve  $600^\circ C$ 'de 100-300 bar aralığında %8'lik (Başlangıç  $O_2$  konsantrasyonu 588 mmol/L)  $H_2O_2$  kullanılarak ~10 s reaksiyon süresinde deneysel çalışmalar yapılmıştır.



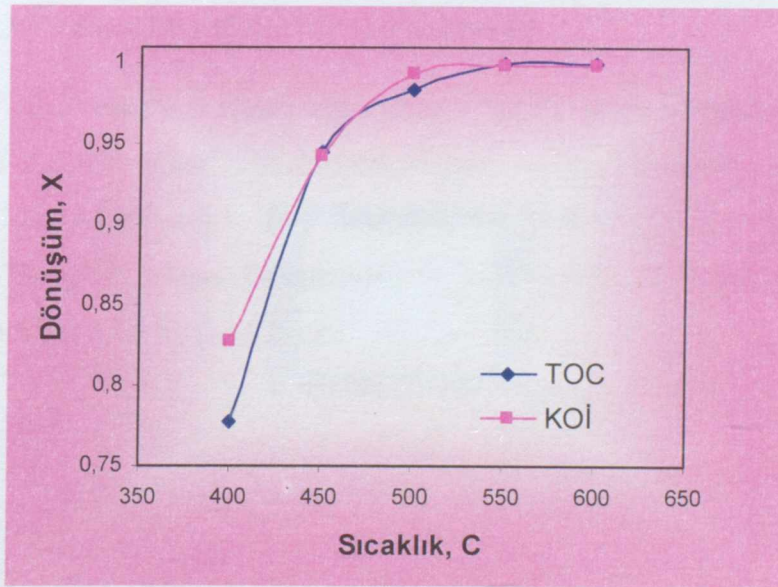
Şekil 6.6 Farklı basınçlarda %8'lik  $H_2O_2$  kullanılarak karasuda TOC giderimleri ve TOC dönüşümü ( $T=600^\circ C$ ,  $P=100-300$  bar,  $t\approx 10$  s)

Farklı basınçlarda %8'lik  $H_2O_2$  kullanıldığında işlem görmüş karasuyun TOC içeriği 168–763.1 mg/L aralığında, TOC dönüşümleri ise %96.47-%99.44 aralığında elde edilmiştir (Şekil 6.6).





Şekil 6.7 Karasudan %16'lık  $H_2O_2$  kullanılarak farklı sıcaklıklarda TOC ve KOİ giderimleri ( $T=400-600^\circ C$ ,  $P=250$  bar,  $t \approx 10$  s)



Şekil 6.8 %16'lık  $H_2O_2$  kullanılarak farklı sıcaklıklarda karasudaki TOC ve KOİ dönüşümleri ( $T=400-600^\circ C$ ,  $P=250$  bar,  $t \approx 10$  s)

Farklı sıcaklıklarda %16'lık  $H_2O_2$  kullanıldığında işlem görmüş karasuyun KOİ'si 47–10560 mg/L, TOC'si 5.87–4810 mg/L aralığında değişkenlik göstermiştir (Şekil 6.7). Farklı sıcaklıklarda %16'lık  $H_2O_2$  kullanıldığında işlem görmüş karasuda KOİ dönüşümü %94.26–%99.92, TOC dönüşümü ise %90.91–%99.95 aralığında elde edilmiştir (Şekil 6.8).



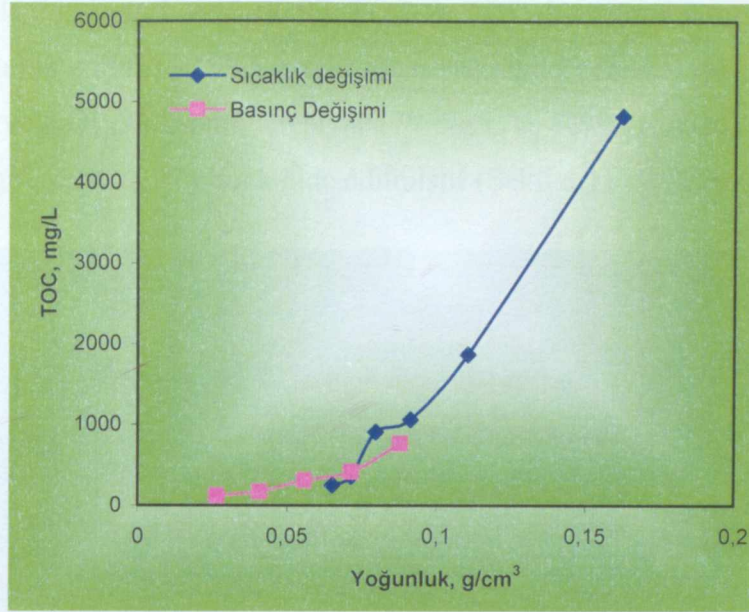
Rivas vd. (2001c) 25 MPa basınçta hidrojen peroksit kullanarak yaptığı çalışmada %99.9 KOİ giderimi 500°C sıcaklıkta 60 s, 400°C sıcaklıkta ise 114 s reaksiyon süresinde elde etmişlerdir. Bu çalışmada ise 250 bar basınçta %16'lık H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında ~10 s reaksiyon süresinde 500°C sıcaklıkta %99.34, 400°C sıcaklıkta ise %82.69 KOİ dönüşümü elde edilmiştir (Şekil 6.8). 250 bar, 600°C ve ~5 s reaksiyon süresinde %8'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında KOİ dönüşümü %96.07, %12'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında ise %97.89 KOİ dönüşümü elde edilmiştir (Şekil 6.12).

Süperkritik koşullarda akışkanın fiziksel özellikleri değişmektedir. Değişkenlik gösteren özelliklerden biride akışkanın yoğunluğudur. Farklı sıcaklık ve basınçlarda suyun yoğunluk değerine göre TOC değişimleri Şekil 6.9'da, TOC dönüşümleri Şekil 6.10'da gösterilmektedir.

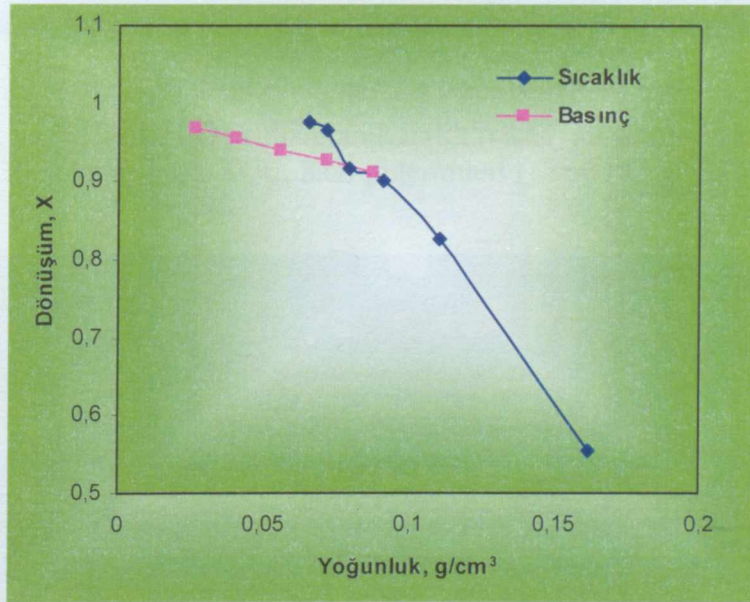
Örneğin, 250 bar basınç, 10 s reaksiyon süresi koşullarında %8'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında 650°C'de SCF yoğunluğu 0.065 g/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmış ve bu yoğunlukta arıtım sonrası sıvı akışkanın TOC içeriği 250 mg/L, TOC dönüşümü %97.69 olmuştur. 400°C'de ise SCF yoğunluğu 0.162 g/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmış ve arıtım sonrası TOC içeriği 4820 mg/L, TOC dönüşümü %55.39'e düşmüştür (Şekil 6.9 ve Şekil 6.10).

600°C sıcaklık, 10 s reaksiyon süresi koşullarında %8'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında 100 bar'da SCF yoğunluğu 0.02626 g/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmış ve bu yoğunlukta arıtım sonrası sıvı akışkanın TOC içeriği 120.5 mg/L, TOC dönüşümü ise %96.82 olmuştur. 300 bar'da ise SCF yoğunluğu 0.08756 g/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmış ve TOC içeriği 4820 mg/L, TOC dönüşümü %91.04 olmuştur (Şekil 6.9 ve Şekil 6.10).





Şekil 6.9 Farklı basınç ve sıcaklıklardaki yoğunluk değişimine göre TOC giderimleri



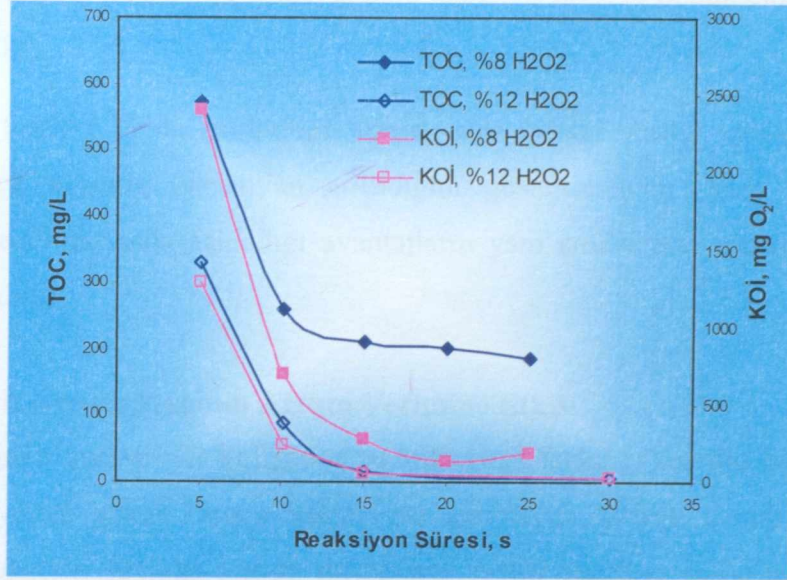
Şekil 6.10 Farklı basınç ve sıcaklıklardaki yoğunluk değişimine göre TOC dönüşümü

### 6.1.3 Reaksiyon Süresinin Arıtım Verimine Etkisi

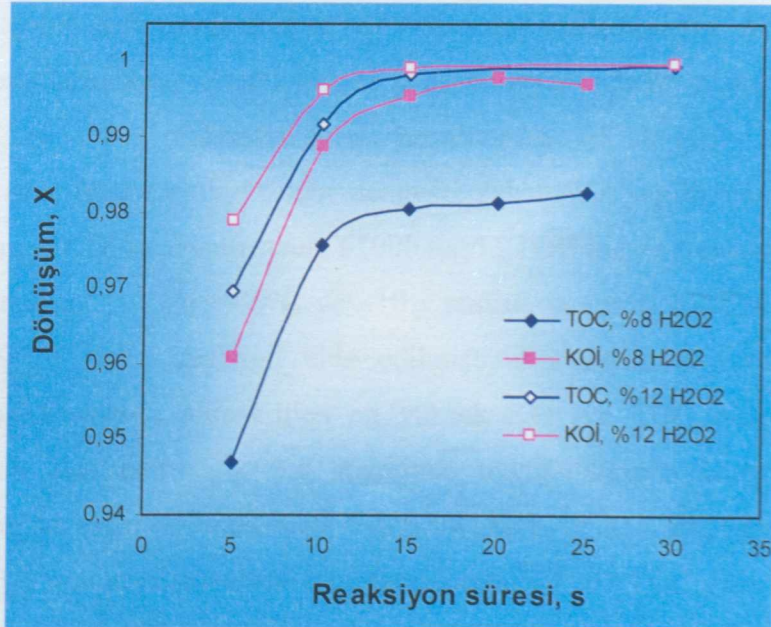
Karasuyun arıtımında yüksek verimin en kısa sürede elde edilebilmesi için 250 bar basınç ve 600°C sıcaklık koşullarında %8 ve %12'lik  $H_2O_2$  kullanılarak ~5, 10, 15, 20, 25, 30 s reaksiyon sürelerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. %8'lik  $H_2O_2$  kullanılarak yapılan deneylerde, ~5 s reaksiyon süresinde gerçekleşen arıtım sonucu çıkış suyunun KOİ ve KOİ



dönüşümü sırasıyla 2400 mg/L ve %96.07, TOC ve TOC dönüşümü sırasıyla 573.1 mg/L ve %96.07 şeklinde elde edilmiştir. ~25 s reaksiyon süresinde gerçekleşen arıtım sonucu çıkış suyunun ise KOİ ve KOİ dönüşümü sırasıyla 179 mg/L ve %99.71, TOC ve TOC dönüşümü sırasıyla 186.7 mg/L ve %98.27 olarak elde edilmiştir (Şekil 6.11 ve Şekil 6.12).



Şekil 6.11 %8'lik ve %12'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde (~5, 10, 15, 20,25 ve 30 s) karasudaki TOC, KOİ giderimleri (T=600°C, P=250 bar)



Şekil 6.12 %8'lik ve %12'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde (~5, 10, 15, 20,25 ve 30 s) karasuda TOC, KOİ dönüşümleri (T= 600°C, P=250 bar)



%12'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak yapılan deneylerde, ~5 s reaksiyon süresinde gerçekleşen arıtım sonucu çıkış suyunun KOİ ve KOİ dönüşümü sırasıyla 1288 mg/L ve %97.89, TOC ve TOC dönüşümü sırasıyla 330 mg/L ve %96.95 şeklinde elde edilmiştir. ~30 s reaksiyon süresinde gerçekleşen arıtım sonucu çıkış suyunun ise KOİ ve KOİ dönüşümü sırasıyla 27 mg/L ve %99.96, TOC ve TOC dönüşümü sırasıyla 6.86 mg/L ve %99.94 olarak elde edilmiştir (Şekil 6.11 ve Şekil 6.12).

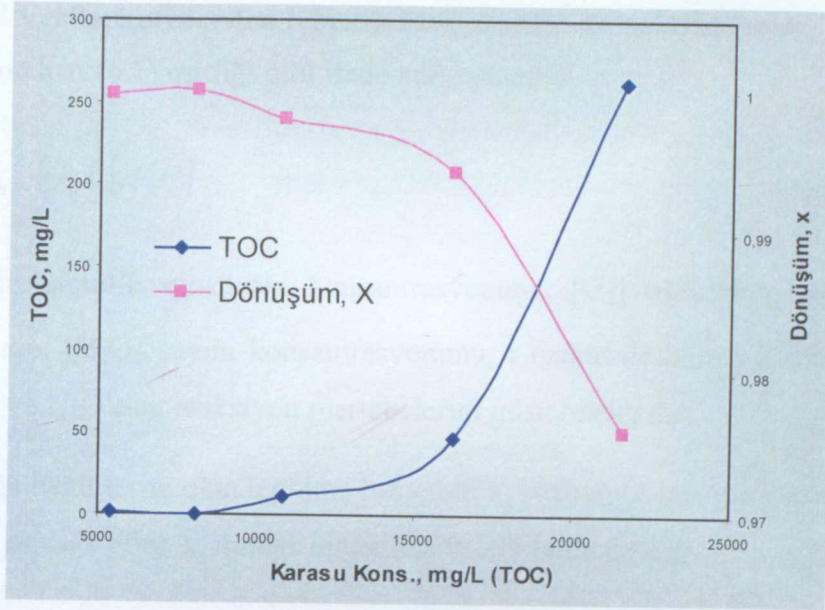
Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de görüldüğü üzere, elde edilen veriler saniye mertebesindeki sürelerde yüksek verimle karasuyun arıtıldığını göstermektedir. Kısa sürelerde arıtılan karasuyun çevresel anlamda sağladığı avantajların yanı sıra tesiste tekrar kullanımı ile su tüketimi azaltılabilir.

#### 6.1.4 Karasu Konsantrasyonunun Arıtım Verimine Etkisi

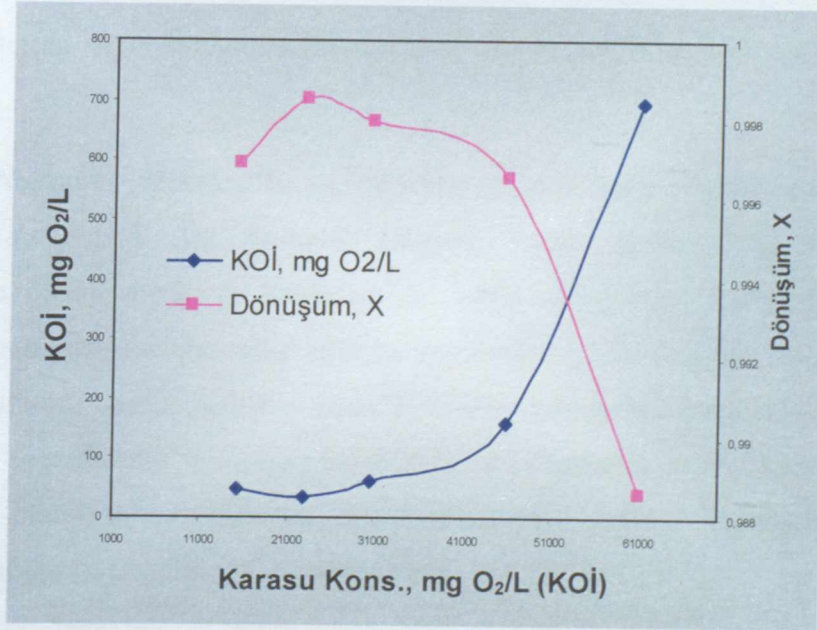
Zeytinyağı üretim proseslerinde kullanılan su miktarının fazlalığı ve buna bağlı olarak yüksek hacimlerde meydana gelen karasu miktarı ve karasuyun kirlilik içeriği düşünüldüğünde önemli bir problemdir. Oluşan karasu miktarları, zeytin çeşidine, iklim koşullarına, işleme tekniklerine bağlı olmasına rağmen işlenen 1 ton zeytin için klasik (kesikli) proseslerde oluşan atıksu 600 kg, 3-akımlı akımlı santrifüj proseslerde oluşan atıksu 1000-1200 kg aralığında olmaktadır (Çizelge 2.3).

Bu çalışmada yapılan deneylerde karasu seyreltilmeden kullanılmıştır. Ancak karasuyu 1:2, 1:4, 3:4 ve 3:8 oranlarında seyrelterek karasu konsantrasyonunda meydana gelen değişimlerin 250 bar, 600°C ve ~10 s reaksiyon süresi koşullarında %8'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak arıtma verimindeki etkisini inceleyebilmek için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Filtreden geçmiş karasuyun başlangıç KOİ konsantrasyonu 61000 mg/L, TOC konsantrasyonu 21610 mg/L'dir. Seyreltme yapılmadan 250 bar, 600°C ve ~10 s reaksiyon süresi koşullarında %98.86 KOİ giderimi ve %97.58 TOC giderimi elde edilmişti. Karasuyun seyreltilmesi ile yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen en yüksek KOİ ve TOC giderim verimleri 3:8 seyreltme sonucu elde edilmiştir. 3:8 seyreltme uygulandığında karasudan %100 TOC giderimi olmuştur ve çıkış suyunun KOİ değeri 34 mg/L ve KOİ dönüşümü %99.85 olarak elde edilmiştir. 1:4 oranında seyreltme uygulandığında %99.97 TOC giderimi, 3:4 seyreltme uygulandığında %99.42 TOC giderimi, 1:2 seyreltme uygulandığında ise %99.79 TOC giderimi elde edilmiştir (Şekil 6.13 ve Şekil 6.14). Deneysel verilerden de görüldüğü üzere karasu konsantrasyonu arıtma verimini etkilemektedir.





Şekil 6.13 Karasuyun 1:2, 1:4, 3:4 ve 3:8 oranlarında seyreltilmesi ile TOC giderimi ve TOC dönüşümü (%8'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, T=600°C, P=250 bar, t≈10 s)



Şekil 6.14 Karasuyun 1:2, 1:4, 3:4 ve 3:8 oranlarında seyreltilmesi ile KOİ giderimi ve KOİ dönüşümü (%8'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, T=600°C, P=250 bar, t≈10 s)

Zeytinyağı üretim prosesi sonucu oluşan atıksuyun yüksek hacimlerde ve yüksek kirlilikte olduğu düşünüldüğünde arıtıma tabi tutulmadan önce seyreltme işleminin yapılabilme olanağı olup olmadığı veya seyreltme işleminin belirlenen seyreltme oranında ne şekilde yapılabileceği soru işaretleri içeren detaylardır.



## 6.2 Deneysel Verilerin Önerilen Kinetik Modeller ile Karşılaştırılması

Global reaksiyon hızı (6.1) eşitliği gibi ifade edilmektedir.

$$-\frac{d[C_n]}{dt} = k[C_n]^a [O_2]^b [H_2O]^c \quad (6.1)$$

$[C_n]$ , reaktantın mmol/L cinsinden konsantrasyonunu,  $[O_2]$  oksidanın mmol/L cinsinden konsantrasyonunu,  $[H_2O]$  suyun konsantrasyonunu,  $t$  reaktörde kalma zamanını,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ise sırasıyla  $C_n$ ,  $O_2$  ve  $H_2O$ 'nun reaksiyon mertebelerini göstermektedir.

Burada sıcaklığa bağlı terim olan tepkime hız sabiti  $k$ , Arrhenius kanunu ile (6.2) eşitliğindeki gibi verilir. Bu eşitliğe göre,  $k$ , mutlak sıcaklıkla üstel olarak değişir.

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (6.2)$$

Burada  $k_0$  ön üstel faktör,  $E_a$  aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisi bir tepkimenin başlayabilmesi için tepkimeye giren bileşenlerin sahip olmaları gereken en düşük enerjidir. Aktivasyon enerjisi verilmedikçe, termodinamik olarak gerçekleşmesi gereken bir tepkime yürümez.

$H_2O$  konsantrasyonunun süperkritik su oksidasyon reaksiyon hızına etkisi tam olarak anlaşılamamıştır. Ancak bu konuda çalışma yapan kişiler,  $H_2O$ 'nun oksidasyon reaksiyonlarına önemli derecede katılmadığını kabul etmişlerdir. Ayrıca literatürde suyun negatif reaksiyon mertebesine sahip olduğu görülmüştür (Veriansyah vd., 2005a; 2005b). Reaksiyon ortamının daima %99'dan fazla  $H_2O$  konsantrasyonu içeriğine sahip olmasından dolayı suyun organiklerin giderimi üzerindeki etkisi ihmal edilerek, suyun reaksiyon mertebesi sıfır olarak kabul edilmiştir. Bu durumda (6.2) eşitliği kullanılarak (6.1) eşitliği tekrar düzenlendiğinde denklem (6.3) elde edilir.

$$-\frac{d[C_n]}{dt} = k[C_n]^a [O_2]^b \quad (6.3)$$

$C_n$ 'nin yerine  $[TOC]$  ve  $[KOİ]$  konulup tekrar düzenlendiğinde;

$$-\frac{d[TOC]}{dt} = k_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} [TOC]^a [O_2]^b \quad (6.4)$$

$$-\frac{d[KOİ]}{dt} = k_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} [KOİ]^a [O_2]^b \quad (6.5)$$



K,  $E_a$ , a ve b değerleri Statistica 6.0 Paket Programı kullanılarak hesaplanmıştır.

### 6.2.1 Başlangıç Hızları Yöntemine Göre Kinetik İnceleme

Bu çalışmada yapılan deneyler 5-30 s gibi çok kısa reaksiyon sürelerinde gerçekleştiğinden dolayı başlangıç hızları metodu kullanılabilir. Başlangıç hızları yöntemini kullanarak TOC için (6.4) eşitliği, KOİ için (6.5) eşitliğini tekrar düzenlediğimizde,

$$\left(-\frac{d[TOC]}{dt}\right)_0 = k_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} [TOC]_0^a [O_2]_0^b \quad (6.6)$$

$$\left(-\frac{d[KOI]}{dt}\right)_0 = k_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} [KOI]_0^a [O_2]_0^b \quad (6.7)$$

elde edilir. (6.6) ve (6.7) eşitliklerinin logaritması alındığında lineer hale getirilmiş olur.

$$\ln\left(-\frac{d[TOC]}{dt}\right)_0 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} + a \ln[TOC]_0 + b \ln[O_2]_0 \quad (6.8)$$

$$\ln\left(-\frac{d[KOI]}{dt}\right)_0 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} + a \ln[KOI]_0 + b \ln[O_2]_0 \quad (6.9)$$

Reaksiyon hızını modellemek için  $k_0$  ( $(\text{mmolL}^{-1})^{1-a-b} \text{s}^{-1}$ ) ile  $E_a$  (kJ/mol) kinetik sabitleri ve a, b reaksiyon mertebeleri çoklu regresyon analizi ile hesaplanmıştır. Tüm veriler için deneysel başlangıç hızlarının ve modellenen başlangıç hızlarının karelerinin farkı toplamalarının minimum olduğu değerler en uygun değerler olarak kabul edilmiştir.

$$s^2 = \sum_i^{N_{\text{Deney}}} \left[ \left(-\frac{d[C_n]}{dt}\right)_{0, \text{Deney}} - \left(-\frac{d[C_n]}{dt}\right)_{0, \text{Model}} \right]^2 \quad (6.10)$$

Başlangıç hızlarına göre reaksiyon hızı denklemleri TOC giderimine bağlı olarak denklem (6.11), KOİ giderimine bağlı olarak ise denklem (6.12) gibi ifade edilmiştir.

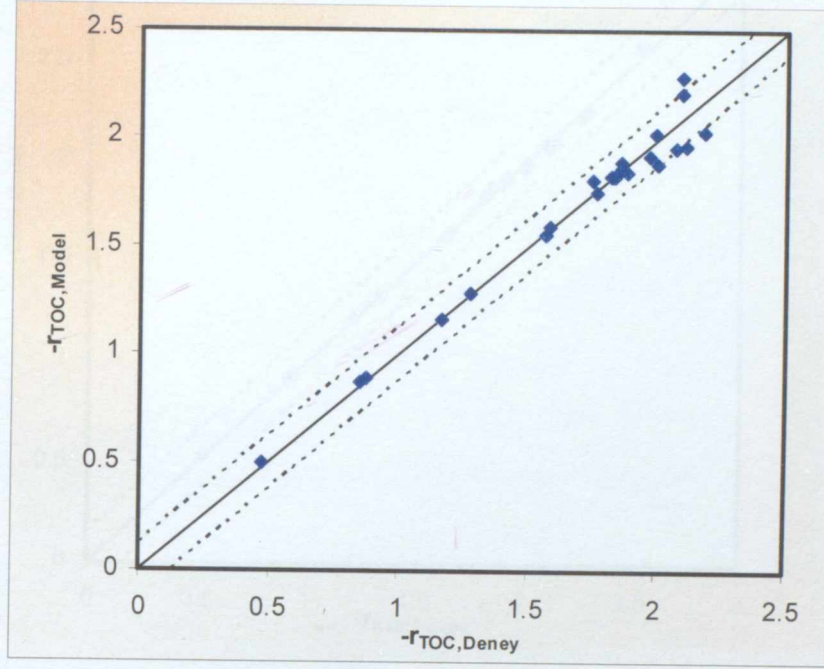
$$\left(-\frac{d[TOC]}{dt}\right)_0 = 0.248 \left(\text{mmol}^{-0.06} \text{l}^{0.06} \text{s}^{-1}\right) \cdot e^{\left(\frac{-9.688 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} [TOC]_0^{0.96} [O_2]_0^{0.1} \quad (6.11)$$

$$\left(-\frac{d[KOI]}{dt}\right)_0 = 0.136 \left(\text{mmol}^{-0.02} \text{l}^{0.02} \text{s}^{-1}\right) \cdot e^{\left(\frac{-3.311 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} [KOI]_0^{0.98} [O_2]_0^{0.04} \quad (6.12)$$

Arrhenius  $k_0$  ve  $E_a$  kinetik parametreleri, (6.11) eşitliği için sırasıyla  $0.248 \text{ mmol}^{-0.06} \text{L}^{0.06} \text{s}^{-1}$



ve 9.688 kJ/mol, (6.12) eşitliği için sırasıyla  $0.136 \text{ mmol}^{-0.02} \text{ L}^{0.02} \text{ s}^{-1}$  ve 3.311 kJ/mol'dür.

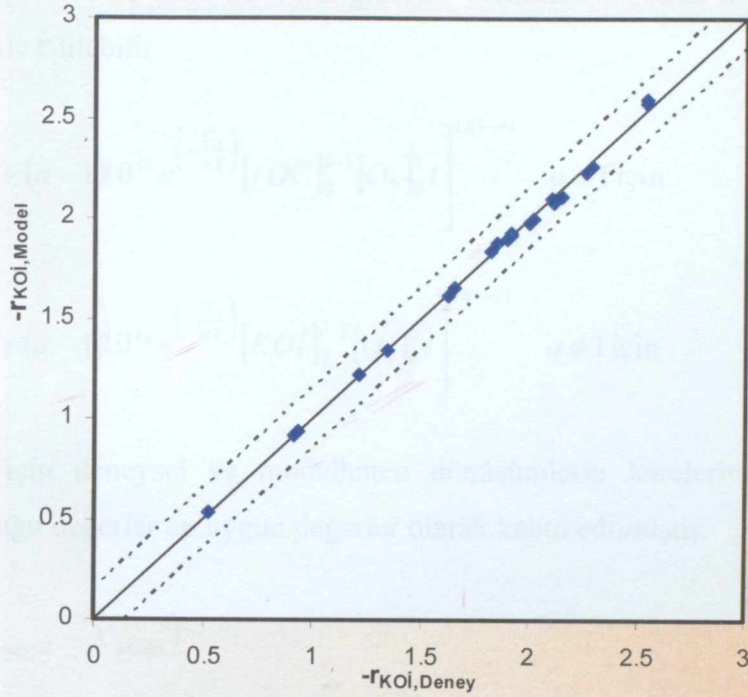


Şekil 6.15 Deneysel ve modellenen başlangıç hızlarının karşılaştırılması (Denklem (6.11))

Şekil 6.15,  $R^2=0.9858$  olan denklem (6.11) için deneysel ve öngörülen başlangıç hızları arasındaki kıyaslamayı, Şekil 6.16 ise  $R^2=0.9991$  olan Denklem (6.12) için deneysel ve öngörülen başlangıç hızları arasındaki kıyaslamayı göstermektedir.

Denklem (6.11) ve (6.12)'de oksidanın reaksiyon mertebesi düşüktür. Reaksiyon süresince oksidan konsantrasyonu değişimi oksijen fazlalığı konsantrasyonundan dolayı önemsiz olarak kabul edilebilir ve oksijen konsantrasyon mertebesi sıfır olarak tekrar yorumlanabilir. Kesikli çizgi 45°'lik doğrudan  $\pm\%5$  sapmayı göstermektedir. Şekil 6.15 ve 6.16'da piroliz ve zaman taraması deneysel verileri haricindeki deneysel verileri içermektedir. Şekillerden de görüldüğü üzere modeller deneysel verilerle uygunluk içerisindedir.





Şekil 6.16 Deneysel ve modellenen başlangıç hızlarının karşılaştırılması (Denklem (6.12))

### 6.2.2 Dönüşümler Üzerinden Kinetik İnceleme

Bütün deneyler oksijen fazlalığında gerçekleştirilmiştir. Farklı koşullarda yapılmış olan deneylerde  $O_2$  fazlalığı %90.32–%1632.67 aralığında olmuştur. Organik maddelerin parçalanması için oksijen gereklidir. Ancak aşırı oksijen fazlalığının reaksiyon mertebesi üzerinde etkisi çok fazla olmamaktadır. Bu nedenle, TOC ve KOİ konsantrasyonlarındaki değişime kıyasla  $O_2$  konsantrasyonundaki değişimlerin az olmasından dolayı, kinetik incelemede  $O_2$  değişiminin olmadığı farzedilmiş, dolayısıyla incelemede başlangıç konsantrasyonu cinsinden alınmıştır. Söğüt ve Akgün (2007), Veriansyah vd. (2005a; 2005b, 2007), Anitescu ve Tavlarides (2000) tarafından yapılan SCWO kinetik çalışmalarında da reaksiyon boyunca oksidan konsantrasyonunun etkisi ihmal edilmiştir.

Denklem (6.3), Denklem (5.6) tekrar düzenlendiğinde denklem (6.13) ve (6.14) elde edilir.

$$-\frac{d[1-X]}{dt} = k[TOC]_0^{a-1} (1-X)^a [O_2]_0^b \quad (6.13)$$

$$-\frac{d[1-X]}{dt} = k[KOI]_0^{a-1} (1-X)^a [O_2]_0^b \quad (6.14)$$

Denklem (6.13) ve (6.14) başlangıç koşulları  $t=0$ 'da  $X=0$  olacak şekilde düzenlendiğinde,



deneysel değişkenler ile KOİ ile TOC giderim verimleri arasında ilişki denklem (6.15) ve (6.16) gibi ifade edilebilir.

$$X_{TOC} = 1 - \left[ 1 + (a-1)10^{k_0} e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} [TOC]_0^{a-1} [O_2]_0^b t \right]^{1/(1-a)} \quad a \neq 1 \text{ için} \quad (6.15)$$

$$X_{KOI} = 1 - \left[ 1 + (a-1)10^{k_0} e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} [KOI]_0^{a-1} [O_2]_0^b t \right]^{1/(1-a)} \quad a \neq 1 \text{ için} \quad (6.16)$$

Tüm veriler için deneysel ve modellenen dönüşümlerin karelerinin farkı toplamlarının minimum olduğu değerler en uygun değerler olarak kabul edilmiştir.

$$s^2 = \sum_i^{N_{Dency}} (X_{Deneysel} - X_{Model})^2 \quad (6.17)$$

Bu durumda piroliz deneysel verileri hariç diğer tüm veriler için KOİ ve TOC cinsinden hız ifadeleri;

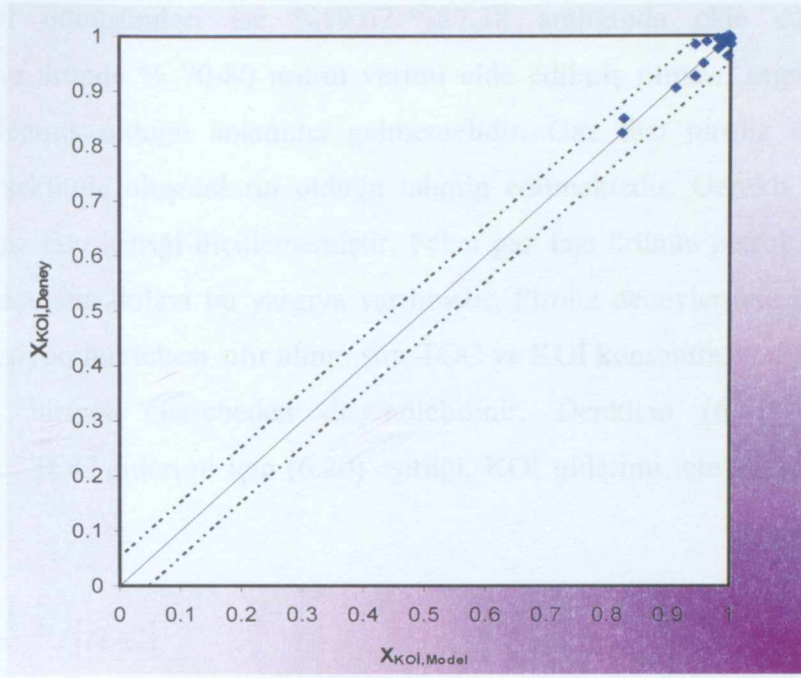
$$-\frac{d[KOI]}{dt} = 1.023 \left( mmol^{0.16} l^{-0.16} s^{-1} \right) \cdot e^{\left(\frac{4.635 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} [KOI]^{0.74} [O_2]^{0.1} \quad (6.18)$$

$$-\frac{d[TOC]}{dt} = 1.087 \left( mmol^{-0.22} l^{0.22} s^{-1} \right) \cdot e^{\left(\frac{26.606 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} [TOC]^{0.89} [O_2]^{0.33} \quad (6.19)$$

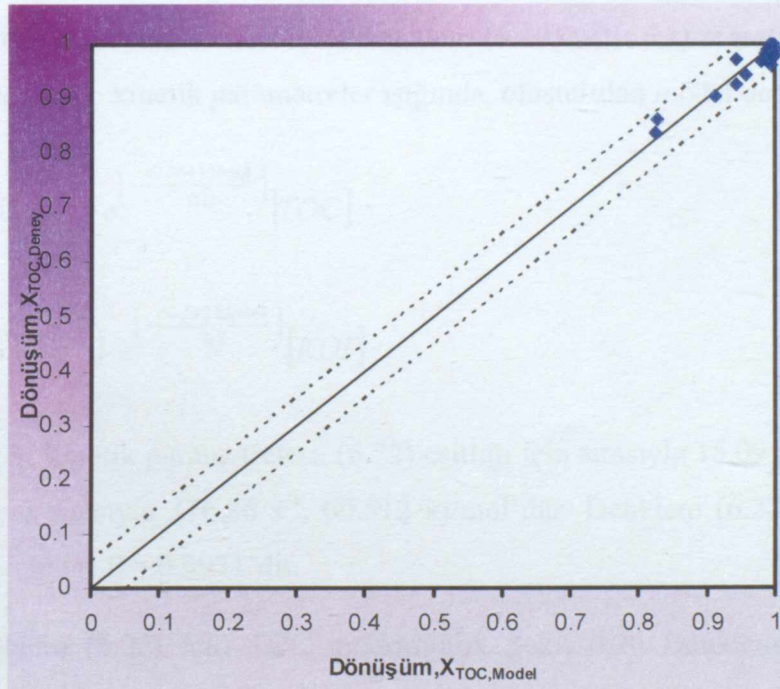
Arrhenius  $k_0$  ve  $E_a$  kinetik parametreleri, (6.18) eşitliği için sırasıyla  $1.023 \text{ (mmol}^{0.16} l^{-0.16} s^{-1})$ ,  $4.635 \text{ (kJ/mol)}$ , (6.19) eşitliği için sırasıyla  $1.087 \text{ (mmol}^{-0.22} l^{0.22} s^{-1})$ ,  $26.606 \text{ (kJ/mol)}$ 'dür.

Şekil 6.17,  $R^2=0.9562$  olan denklem (6.17) için deneysel ve model KOİ giderim oranları arasındaki kıyaslamayı, Şekil 6.18 ise  $R^2=0.9490$  olan denklem (6.19) için deneysel ve model TOC giderim oranları arasındaki kıyaslamayı göstermektedir. Kesikli çizgi  $45^\circ$ 'lik doğrudan  $\pm\%5$  sapmayı göstermektedir. Modellerin deneysel verilerle uygunluk içerisinde olduğu görülmektedir.





Şekil 6.17 Deneyel ve modellenen KOİ dönüşümlerinin karşılaştırılması (Denklem (6.18))



Şekil 6.18 Deneyel ve modellenen TOC dönüşümlerinin karşılaştırılması (Denklem (6.19))

### 6.2.3 Karasuyun Pirolizi Kinetiği ile Oksidasyon Kinetiğinin Birlikte İncelenmesi

Oksijen olmadan gerçekleştirilen piroliz deneylerinde, 250 bar ve 25 s reaksiyon süresi koşullarında 400-600°C sıcaklık aralığında elde edilen TOC dönüşümleri %21.38–%71.26



aralığında, KOİ dönüşümleri ise %19.67-%87.38 aralığında elde edilmiştir. Piroliz deneylerinde sıvı üründe % 70-80 arıtım verimi elde edilmiş olması, organik kirleticilerin tamamen oksitlenmiş olduğu anlamına gelmemelidir. Gaz fazı piroliz ürünlerinde basit hidrokarbonlar şeklinde oluşumların olduğu tahmin edilmektedir. Gerekli ölçüm ekipmanı olmadığından gaz fazı içeriği ölçülememiştir. Fakat gaz fazı ürünün petrol kokusuna benzer kokusunun olmasından dolayı bu yargıya varılmıştır. Piroliz deneylerinde oksidan olmadığı için O<sub>2</sub>'nin reaksiyon mertebesi sıfır alınmıştır. TOC ve KOİ konsantrasyonlarına bağlı olarak reaksiyon hızı birinci mertebeden düşünülebilir. Denklem (6.4) ve (6.5) tekrar düzenlendiğinde, TOC giderimi için (6.20) eşitliği, KOİ giderimi için ise (6.21) eşitliği gibi ifade edilebilir.

$$-\frac{d[TOC]}{dt} = k_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} [TOC] \quad (6.20)$$

$$-\frac{d[KOI]}{dt} = k_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} [KOI] \quad (6.21)$$

Bu durumda piroliz deneysel verileri için, Denklem (6.20) ve (6.21) regresyon analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen kinetik parametreler ışığında, oluşturulan model denklemler,

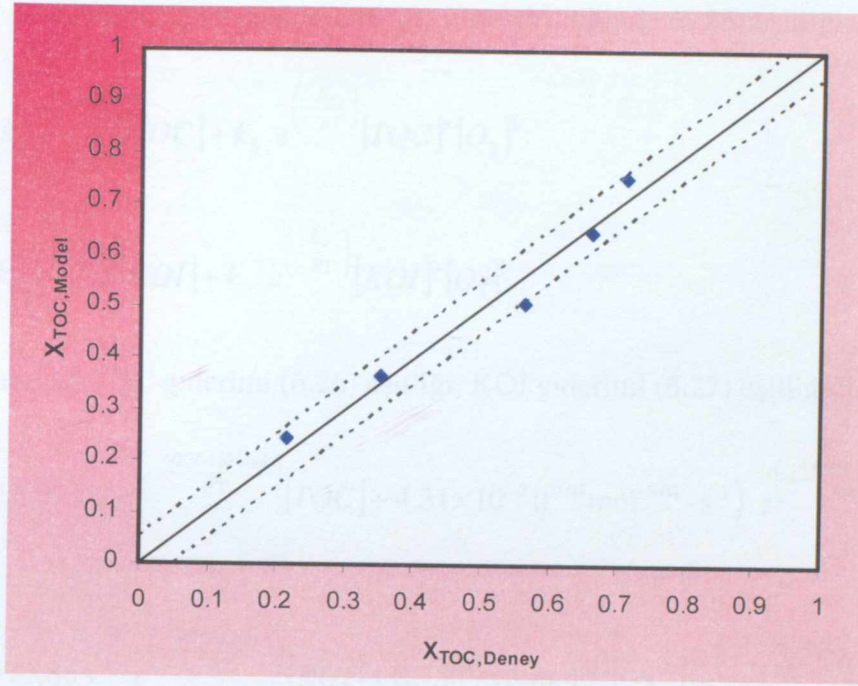
$$-\frac{d[TOC]}{dt} = 15.09 (s^{-1}) \cdot e^{\left(\frac{40.364 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} [TOC] \quad (6.22)$$

$$-\frac{d[KOI]}{dt} = 376.86 (s^{-1}) \cdot e^{\left(\frac{60.512 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} [KOI] \quad (6.23)$$

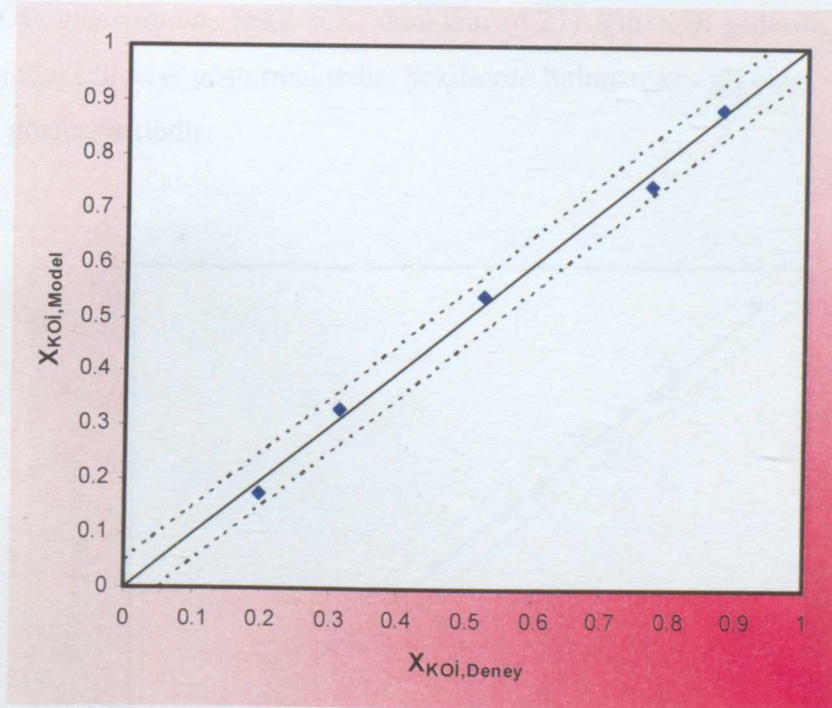
Arrhenius k<sub>0</sub> ve E<sub>a</sub> kinetik parametreleri, (6.22) eşitliği için sırasıyla 15.09 s<sup>-1</sup>, 40.364 kJ/mol, (6.23) eşitliği için sırasıyla 376.86 s<sup>-1</sup>, 60.512 kJ/mol'dür. Denklem (6.22) için R<sup>2</sup>=0.9835, Denklem (6.23) için ise R<sup>2</sup>=0.9971'dir.

Şekil 6.19 Denklem (6.22) için TOC gideriminin, Şekil 6.20 Denklem (6.23) için KOİ gideriminin deneysel ve modeller arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Modellenen reaksiyon hızlarının deneysel verilerle örtüştüğü görülmektedir. Şekillerde bulunan kesikli çizgi 45°'lik doğrudan ±%5 sapmayı göstermektedir.





Şekil 6.19 Deneysel ve modellenen TOC dönüşümlerinin karşılaştırılması (Denklem (6.22))



Şekil 6.20 Deneysel ve modellenen KOİ dönüşümlerinin karşılaştırılması (Denklem (6.23))

Oksidan olarak  $H_2O_2$  kullanıldığında ve kullanılmadığında elde edilen tüm deneysel verilerin, TOC giderimi için denklem (6.4) ve denklem (6.20) birleştirildiğinde (6.24) eşitliği, KOİ



giderimi için denklem (6.5) ve denklem (6.21) birleştirildiğinde (6.25) eşitliği elde edilir,

$$-\frac{d[TOC]}{dt} = k_{0_1} e^{\left(\frac{E_{a1}}{RT}\right)} [TOC] + k_{0_2} e^{\left(\frac{E_{a2}}{RT}\right)} [TOC]^a [O_2]^b \quad (6.24)$$

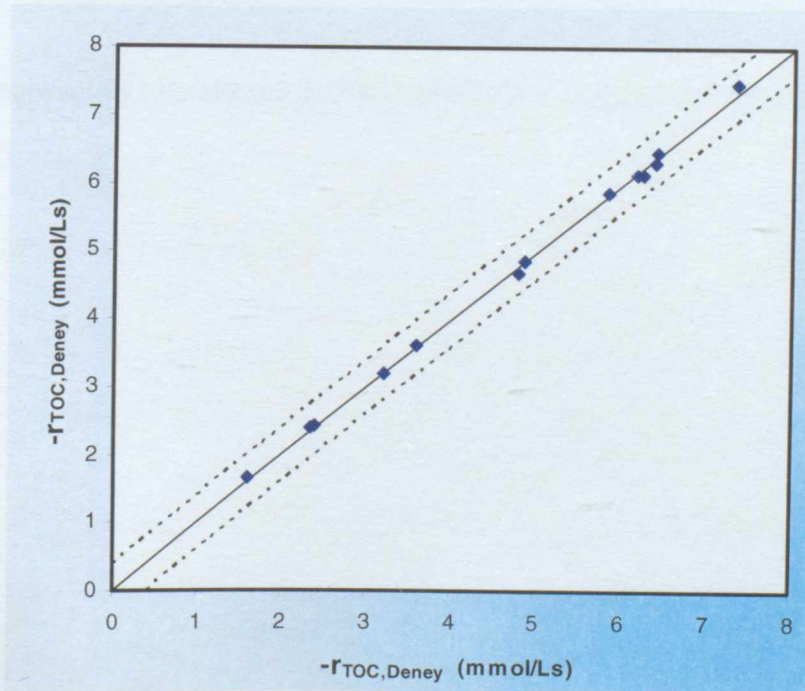
$$-\frac{d[KOI]}{dt} = k_{0_1} e^{\left(\frac{E_{a1}}{RT}\right)} [KOI] + k_{0_2} e^{\left(\frac{E_{a2}}{RT}\right)} [KOI]^a [O_2]^b \quad (6.25)$$

Bu durumda model TOC giderimi (6.26) eşitliği, KOİ giderimi (6.27) eşitliğidir.

$$-\frac{d[TOC]}{dt} = 15.09 \text{ s}^{-1} \cdot e^{\left(\frac{-40.364 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} [TOC] + 4.31 \times 10^{-2} (1^{0.04} \text{ mol}^{-0.04} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot e^{\left(\frac{-4.040 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} [TOC]^{0.87} [O_2]^{0.17} \quad (6.26)$$

$$-\frac{d[KOI]}{dt} = 377.86 \text{ s}^{-1} \cdot e^{\left(\frac{-60.51 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} [KOI] + 0.75 (1^{0.52} \text{ mmol}^{-0.52} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot e^{\left(\frac{-1.47 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} [KOI]^{0.13} [O_2]^{0.35} \quad (6.27)$$

Denklem (6.26) için  $R^2=0.9992$ , Denklem (6.27) için  $R^2=0.9095$ 'tir. Şekil 6.21 denklem (6.26) için TOC gideriminin, Şekil 6.22 denklem (6.27) için KOİ gideriminin deneysel ve modeller arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Şekillerde bulunan kesikli çizgi 45°'lik doğrudan  $\pm\%5$  sapmayı göstermektedir.

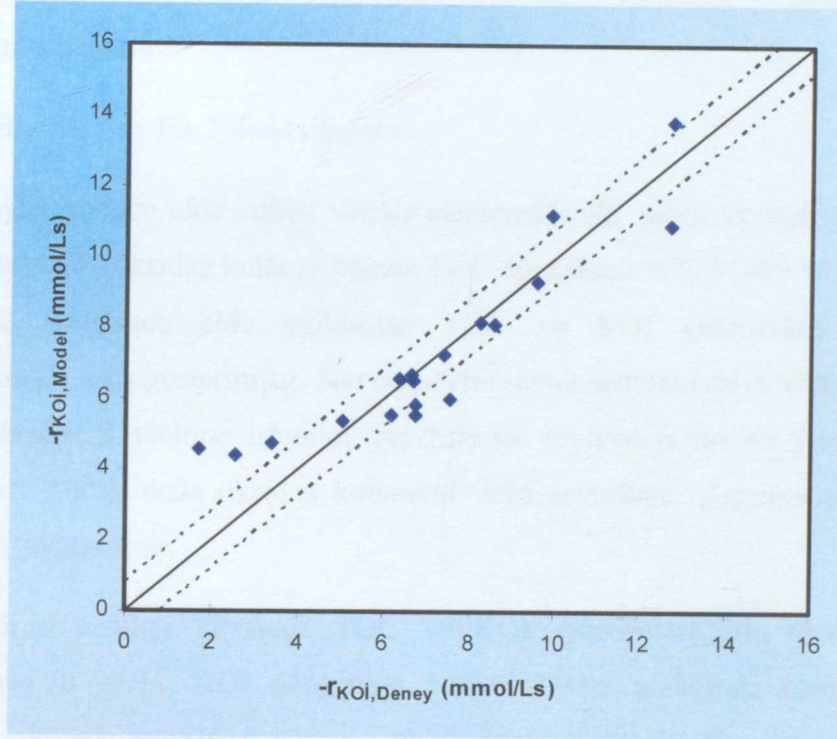


Şekil 6.21 Deneysel ve modellenen TOC giderimlerinin karşılaştırılması (Denklem (6.26))



Şekil 6.21'de görüldüğü üzere TOC gideriminde kinetik modelleme ile deneysel veriler birbiriyle mükemmel bir uyum içerisindedir, hemen hemen tüm veriler  $45^\circ$ 'lik doğru üzerinde bulunmaktadır.

Şekil 6.22'de tüm deneysel veriler kullanılarak KOİ giderimi incelendiğinde kinetik modelleme ile deneysel veriler arasında sapmalar olduğu görülmektedir.



Şekil 6.22 Deneysel ve modellenen KOİ giderimlerinin karşılaştırılması (Denklem (6.27))



## 7. ÖNERİLER

Zeytinden zeytinyağı elde etme işlemi esnasında oluşan bir yan ürün olan karasu, organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres içeriği oldukça yüksek olan bir atıktır. İçerdiği yağ, fenol ve etrafa yaydığı koku sebebiyle alıcı ortamlara veya kanalizasyona doğrudan verilmesi çevresel bir kirlilik oluşturmaktadır. Bu nedenle karasuyun arıtımı için fiziksel, kimyasal, biyolojik yöntemler kullanılmasına rağmen şimdiye kadar karasuyu problemine tam olarak çözüm bulunmuş değildir.

Deneysel veriler Ek-1 ve Ek-2’de verilmiştir.

Yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, farklı konsantrasyonlarda (%4, %8, %12 ve %16’lık) oksidan kullanıldığında TOC dönüşümü %90.91–99.95, KOİ dönüşümü %94.26–99.92 aralığında elde edilmiştir. TOC ve KOİ giderimleri artan oksidan konsantrasyonu ile artış göstermiştir. Karasu seyreltilerek arıtıma tabi tutulduğunda da arıtım verimi artmaktadır. Seyreltme işlemini yapabilecek zeytinyağı üretim fabrikaları için bir çözüm olabilir. Ancak fazla oksidan kullanımı veya seyreltme işleminin yapılması ek bir maliyet ortaya çıkaracaktır.

Reaksiyon süresi arttıkça karasuda TOC ve KOİ giderimleri artış göstermiştir. TOC dönüşümü %94.70–99.94, KOİ dönüşümü %96.07–99.96 aralığında elde edilmiştir. Bu çalışmada en yüksek reaksiyon süresi ~30 s olmuştur ancak ~5 s reaksiyon süresinde gerçekleşen arıtmada da göz ardı edilemeyecek giderimler elde edilmiştir. Şimdiye kadar yapılmış çalışmalar incelendiğinde zeytin karasuyunun saniyeler mertebesinde yüksek verimle arıtılması önemli bir noktadır.

400–650°C sıcaklık aralığında ~10 s reaksiyon süresi ve 250 bar basınç koşullarında yapılan deneyler sonucu TOC dönüşümü %55.39–99.95, KOİ dönüşümü %82.43–99.92 aralığında elde edilmiştir. Artan sıcaklıkla beraber suyun yoğunluğu düşmektedir, arıtım veriminde ise artış olmaktadır. 100–300 bar basınç aralığında ~10 s reaksiyon süresi ve 600°C sıcaklık koşullarında yapılan deneyler sonucu elde edilen dönüşümler ise TOC için %92.94–%98.84, KOİ için %98.63–99.42’dir. Artan basınçla beraber arıtım veriminde düşmüştür. Sıcaklık ve basınç taraması deneysel verilerine göre iyi bir arıtım verimi elde etmek için, mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda çalışılması ve basıncın da düşük tutulması gerekir. Çünkü atıksuyun arıtım veriminde reaksiyon ortamındaki suyun yoğunluğu önemli bir etkidir.



**KAYNAKLAR**

- Adschiri, T., Yukiya Hakuta, Y. ve Arai, K., (2000), "Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39:4901-4907.
- Aggelis, G., Iconomou, D., Christou, M., Bokas, D., Kotzailias, S., Christou, G., Tsagou, V. ve Papanikolaou, S., (2003), "Phenolic Removal in a Model Olive Oil Mill Wastewater Using *Pleurotus Ostreatus* in Bioreactor Cultures and Biological Evaluation of the Process", *Water Research*, 37:3897-3904.
- Amat, A.M., Arques, A., Beneyto, H., Garcia, A., Miranda, M.A. ve Segui, S., (2003), "Ozonisation Coupled with Biological Degradation for Treatment of Phenolic Pollutants: A Mechanistically Based Study", *Chemosphere*, 53:79-86.
- Amat, A.M., Arques, A. ve Miranda, M.A., (1999), "P-Coumaric Acid Photodegradation with Solar Light Using a 2,4,6-triphenylpyrylium Salt as Photosensitizer a Comparison with Other Oxidation Methods", *Applied Catalysis B:Environmental*, 23:205-214.
- Ammary, B.Y., (2005), "Treatment of Olive Mill Wastewater Using an Anaerobic Sequencing Batch Reactor", *Desalination*, 177:157-165.
- Anikeev, V., Yermakova, A. ve Goto, M., (2004), "Decomposition and Oxidation of Aliphatic Nitro Compounds in Supercritical Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43:8141-8147.
- Anikeev, V.I., Yermakova, A., Semikolenov, V.A. ve Goto, M., (2005), "Effect of Supercritical Water Density on the Rate Constant of Aliphatic Nitrocompounds Decomposition", *J.Supercrit. Fluids*, 33(3):245-248.
- Anitescu, G. ve Tavlarides, L.L., (2000), "Oxidation of Aroclor 1248 in Supercritical Water: A Global Kinetic Study", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39(3):583-591.
- Anitescu, G. ve Tavlarides, L.L., (2002), "Methanol as a Cosolvent and Rate-Enhancer for the Oxidation Kinetics of 3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl Decomposition in Supercritical Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41:9-21.
- Anonim, (1998), "The Firm and the Local Environment", European Foundation for the Improvement of Living and Working Conditions.
- Assas, N., Marouani, L. ve Hamdi, M., (2000), "Scale Down and Optimization of Olive Mill Wastewaters Decolorization by *Geotrichum Candidum*", *Bioprocess Engineering*, 22:503-507.
- Assas, N., Ayed, L., Marouani L. ve Hamdi, M., (2002), "Decolorization of Fresh and Stored-black Olive Mill Wastewaters by *Geotrichum Candidum*", *Process Biochemistry*, 38:361-365.
- Ayed L., Assas N., Sayadi S ve Hamdi M., (2005), "Involvement of Lignin Peroxidase in the Decolourization of Black Olive Mill Wastewaters by *Geotrichum Candidum*", *Letters in Applied Microbiology*, 40:7-11.
- Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Müezzinoğlu, A., Şengül F. ve Özer, A., (2004), "A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34:209-247.
- Bacsa, R.R. ve Kiwi, J., (1998), "Effect of Rutile Phase on the Photocatalytic Properties of Nanocrystalline Titania During the Degradation of P-Coumaric Acid", *Applied Catalysis B: Environmental*, 16:19-29.



- Baur, S., Schmidta, H., Kramer, A. ve Gerber, J., (2005), "The Destruction of Industrial Aqueous Waste Containing Biocides in Supercritical Water-Development of the SUWOX Process for the Technical Application", *J. Supercrit. Fluids*, 33(2):149-157.
- Belaid, C., Kallel, M., Khadhraou, M., Lalleve, G., Elleuch, B. ve Fauvarque, J., (2006), "Electrochemical Treatment of Olive Mill Wastewaters: Removal of Phenolic Compounds and Decolourization", *J. Applied Electrochemistry*, 36:1175-1182.
- Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J.R. ve Garcia, J., (2000), "Treatment of Black-Olive Wastewaters by Ozonation and Aerobik Biological Degradation", *Wat. Res.*, 34(14):3515-3522.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, T. ve Garcia, J., (2001), "Organic Matter Removal from Wastewaters of the Black Olive Industry by Chemical and Biological Procedures", *Process Biochemistry*, 37:257-265.
- Calzavara, Y., Jousset-Dubien, C., Turc, H.A., Fauvel, E. ve Sarrade, S., (2004), "A New Reactor Concept for Hydrothermal Oxidation", *J. Supercrit. Fluids*, 31(2):195-206.
- Casa, R., D'Annibale, A., Pieruccetti, F., Stazi, S.R., Giovannozzi Sermanni, G., Lo Cascio, B., (2003), "Reduction of the Phenolic Components in Olive-Mill Wastewater by an Enzymatic Treatment and Its Impact on Durum Wheat (*Triticum Durum* Desf.) Germinability", *Chemosphere*, 50:959-966.
- Chammem, N., Kachouri, M., Mejri, M., Peres, C., Boudabous, A. ve Hamdi, M., (2005), "Combined Effect of Alkali Pretreatment and Sodium Chloride Addition on the Olive Fermentation Process", *Bioresource Technology*, 96:1311-1316.
- Dally, B., Mullinger, P., (2002), "Utilization of Olive Husks for Energy Generation: A Feasibility Study", Final Report - Senrac Grant 9/00, Department of Mechanical Engineering The University of Adelaide, Glen Osmond.
- De Rosa, S., Giordano, G., Granato, T., Katovic, A., Siciliano, A. ve Tripicchio, F., (2005), "Chemical Pretreatment of Olive Oil Mill Wastewater Using a Metal-Organic Framework Catalyst", *J. Agric. Food Chem.*, 53:8306-8309.
- Demicheli, M. ve Bontoux, L., (1996), "Survey Current Activity on the Valorization of Byproducts from the Olive Oil Industry", *European Commission Joint Research Centre*.
- Drouiche, M., Le Mignot, V., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Pauss, A. ve Mameri, N., (2004), "A Compact Process for the Treatment of Olive Mill Wastewater by Combining UF and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Techniques", *Desalination*, 169:81-88.
- Dutournié, P. ve Mercadier, J., (2004), "Supercritical Waste Hydrothermal Treatment Modelisation of Non-Stationary Phenomena in a Reactor", *J. Supercritical Fluids* 32:153-160.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S. ve Greenberg, A.E., (1995), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington, DC, 5-15.
- El-Shafey, E.I., Correia, P.F.M. ve De Carvalho, J.M.R., (2005), "An Integrated Process of Olive Mill Wastewater Treatment", *Sep. Sci. Tech.*, 40:2841-2869.
- Ergun, F.E., (2004), Zeytin Karasuyunun Fiziksel ve Biyolojik Yöntemlerle İyileştirilmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.



- Ergüder, T.H., Guven, E. ve Demirer, G.N., (2000), "Anaerobic Treatment of Olive Oil Mill Wastes in Batch Reactors", *Process Biochemistry*, 36:243-248.
- Fang, Z., Smith Jr, R.L., Inomata, H. ve Arai, K., (2000), "Phase Behavior and Reaction of Polyethylene in Supercritical Water at Pressures up to 2.6 GPa and Temperatures up to 670°C", *J. Supercrit. Fluids* 16:207-216.
- Fang, Z., Xu, S., Butler, I.S., Jr, R.L.S ve Kozinski, J.A., (2004), "Destruction of Decachlorobiphenyl Using Supercritical Water Oxidation", *Energy & Fuels*, 18:1257-1265.
- Fang, Z., Xu, S.K., Smith Jr, R.L., Arai, K. Ve Kozinski, J.A., (2005), "Destruction of Deca-Chlorobiphenyl in Supercritical Water Under Oxidizing Conditions with and without Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>", *J. Supercrit. Fluids*, 33(3):249-260.
- Fauvel, E., Jousset-Dubien, C., Guichardon, P., Charbit, G., Charbit, F. ve Sarrade, S., (2004), "A Double-Wall Reactor for Hydrothermal Oxidation with Supercritical Water Flow Across the Inner Porous Tube", *J. Supercritical Fluids* 28:47-56
- Filibeli, A., Büyükkamacı, N. ve Ayol, A., (2000), "Anaerobik arıtma", Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Yayınları, İzmir.
- Fiorentino, A., Gentili, A., Isidori, M., Lavorgna, M., Parrella, A. ve Temussi, F., (2004), "Olive Oil Mill Wastewater Treatment Using a Chemical and Biological Approach", *J. Agric. Food Chem.*, 52:5151-5154.
- Fountoulakis, M.S., Dokianakis, S.N., Kornaros, M.E., Aggelis, G.G. ve Lyberatos, G., (2002), "Removal of Phenolics in Olive Mill Wastewaters Using the White-Rot Fungus *Pleurotus Ostreatus*", *Wat. Res.*, 36:4735-4744.
- Genç, Ö., (2004), "Zeytinyağı Sektör Araştırması", Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü.
- Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R. ve Fernandez-Alba, A.R., (2003), "Photo-Fenton Treatment of Water Containing Natural Phenolic Pollutants", *Chemosphere*, 50:71-78.
- Gernjak, W., Maldonado, M.I., Malato, S., Caceres, J., Krutzler, T., Glaser, A. ve Bauer, R., (2004), "Pilot-Plant Treatment of Olive Mill Wastewater (OMW) by Solar TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Solar Photo-Fenton", *Solar Energy*, 77:567-572.
- Gorbaty, Y.E. ve Kalinichev A.G., (1995), "Hydrogen Bonding in Supercritical Water. 1. Experimental Results", *J. Phys. Chem.*, 99:5336-5340.
- Goto, M., Obuchi, R., Hirose, T., Sakaki, T. ve Shibata, M. (2004), "Hydrothermal Conversion of Municipal Organic Waste into Resources", *Bioresource Technology*, 93:279-284.
- Güngör, G., (2004), Zeytin Karasuyundan Biyokütle Elde Edilmesi ve Fenol Giderilmesine Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Gürbüz, D., (2000), Zeytin Karasuyunun Mikrobiyal Yol ile Yeniden Değerlendirilmesi ve Çevreye Zararsız Hale Getirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Hancıoğlu, S.H, (2005), Zeytin Karasuyunun Kimyasal ve Anaerobik Biyolojik Yöntemlerle Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.



- Hernandez-Dumeng., R.N., (1999), Supercritical Water Oxidation of Industrial Waste Water, Master of Science, Chemical Engineering University of Puerto Rico Mayaguez Campus.
- Henrikson, J.T., (2004), Water Density Effects on Supercritical Water Oxidation, Degree of Doctor of Philosophy, Chemical Engineering, The University of Michigan, Ann Arbor.
- Herrera, F., Pulgarin, C., Nadtochenko, V. ve Kiwi, J., (1998), "Accelerated Photo-Oxidation of Concentrated P-Coumaric Acid in Homogeneous Solution Mechanistic Studies, Intermediates and Precursors Formed in the Dark", *Applied Catalysis B: Environmental*, 17:141-156.
- Improlive, (2000a), Investments of Treatment and Validation of Liquid-Solid Waste from the Two Phase Olive Oil Extraction, FAIR CT96-1420, Annex 2. Final report.
- Improlive, (2000b), European Commission, Workshop- Annex A1
- Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N. ve Karvouni, G., (1997), "Olive Oil Wastewater Treatment with the Use of an Electrolysis System", *Bioresource Technology*, 61:163-170.
- Jiménez., M.G., (2006), Modeling the Phase Equilibrium of Multicomponent Systems Involving Solids, Supercritical Fluids, and Cosolvents, Master of Science, Chemical Engineering, University of Puerto Rico Mayaguez Campus.
- Kachouri, S., Halaouli, S., Lomascolo, A., Asther, M. ve Hamdi, M., (2005), "Decolourization of Black Oxidized Olive-Mill Wastewater by a New Tannase-Producing *Aspergillus Flavus* Strain Isolated from Soil", *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 21:1465-1470.
- Kachouri, F. ve Hamdi M., (2004), "Enhancement of Polyphenols in Olive Oil by Contact with Fermented Olive Mill Wastewater by *Lactobacillus Plantarum*", *Process Biochemistry*, 39:841-845.
- Kocaer, F.O., Uçaroğlu, S. ve Başkay, H.S., (2004), "Karasuyun Arazide Arıtım Yöntemiyle bertarafı, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 9(2):69-77.
- Mantzavinos, D. ve Kalogerakis, N., (2005), "Treatment of Olive Mill Effluents Part I. Organic Matter Degradation by Chemical and Biological Processes- An Overview", *Environment International*, 31:289-295.
- Marques, I.P., (2001), "Anaerobic Digestion Treatment of Olive Mill Wastewater for Effluent Re-use in Irrigation", *Desalination*, 137:233-239.
- Martino, C.J. ve Savage, P., (1999), "Total Organic Carbon Disappearance Kinetics for the Supercritical Water Oxidation of Monosubstituted Phenols", *Environ. Sci. Technol.*, 33:1911-1915.
- Mateos, D., Portela, J.R., Mercadier, J., Marias, F., Marraud, C. ve Cansel, F., (2005), "New Approach for Kinetic Parameters Determination for Hydrothermal Oxidation Reaction", *J. Supercrit. Fluids* 31(1):63-70.
- Meng, L., Zhang, Y., Huang, Y., Shibata, M. ve Yosomiya, R., (2004), "Studies on the Decomposition Behavior of Nylon-66 in Supercritical Water", *Polymer Degradation and Stability*, 83:389-393.
- Minh, D.P., Gallezot, P. ve Besson, M., (2006), "Degradation of Olive Oil Mill Effluents by



Catalytic Wet Air Oxidation 1. Reactivity of P-Coumaric Acid Over Pt and Ru Supported catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 63:68–75.

Miranda, M.A., Galindo, F., Amat, A.M. ve Arques, A., (2000), “Pyrylium Salt-Photosensitized Degradation of Phenolic Contaminants Derived from Cinnamic Acid with Solar Light Correlation of the Observed Reactivities with Fluorescence Quenching”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 28:127–133.

Miranda, M.A., Galindo, F., Amat, A.M. ve Arques, A., (2001), “Pyrylium Salt-Photosensitized Degradation of Phenolic Contaminants Present in Olive Oil Wastewaters with Solar Light: Part II Benzoic Acid Derivatives”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 30:437–444.

Miranda, M.A., Marin, M.L., Amat, A.M., Arques, A. ve Segui, S., (2002), “Pyrylium Salt-Photosensitized Degradation of Phenolic Contaminants Present in Olive Oil Wastewater with Solar Light: Part III Tyrosol and P-Hydroxyphenylacetic Acid”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 35:167–174.

Oktav, E., Çatalkaya, E.Ç. ve Şengül, F., (2003), Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı, Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Fen ve Mühendislik Dergisi, 5(3):11-21.

Oktav, E. ve Özer, A., (2004), “Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Fiziksel Arıtımı”, 1.Ulusal Çevre Kongresi, 13-15 Ekim 2004, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 235-240.

Otağ, R.M., (2003), Zeytinyağı Üretiminde Verim Arttırıcı Maddelerin Kullanımı ve Bu Maddelerin Zeytinyağı Kalitesi Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Park, T-J., Lim, J.S., Lee, Y-W. ve Kim, S-H., (2003), “Catalytic Supercritical Water Oxidation of Wastewater from Terephthalic Acid Manufacturing Process”, *J. Supercrit. Fluids*, 26:201-213.

Pérez, I.V., Rogak, S. ve Branion, R., (2004), “Supercritical Water Oxidation of Phenol and 2,4-Dinitrophenol”, *J. Supercrit. Fluids*, 30:71–87.

Phenix, B.D., DiNaro J.L., Tester, J.W., Howard, J.B. ve Smith K.A., (2002), “The Effects of Mixing and Oxidant Choice on Laboratory-Scale Measurements of Supercritical Water Oxidation Kinetics”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41: 624-631.

Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Gimeno, O. ve Frades, J., (2001a), “Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Fenton’s Reagent”, *J. Agric. Food Chem.*, 49:1873–1880.

Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Gimeno, O. ve Acedo, B., (2001b), “Wet Air Oxidation of Wastewater from Olive Oil Mills”, *Chem. Eng. Technol.*, 24:415–421.

Rivas, F.J., Gimeno, O., Portela, J.R., De La Ossa, E.M. ve Beltrán, F.J., (2001c), “Supercritical Water Oxidation of Olive Oil Mill Wastewater”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40:3670–3674.

Salt, Y. ve Dinçer, S., (2006), “Özel Ayırma İşlemlerinden Bir Seçenek: Membran Prosesleri”, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 4:1-23.

Sasaki, M., Kabyemela, B., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N., Adschiri, T. ve Arai, K., (1998), “Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water”, *J. Supercrit. Fluids*, 13:261-268.



- Serikawa, R.M., Usui, T., Nishimura, T., Sato, H., Hamada, S. ve Sekino, H., (2002), "Hydrothermal Flames in Supercritical Water Oxidation: Investigation in a Pilot Scale Continuous Reactor", *Fuel*, 81:1147-1159.
- Skerratt, G. ve Ammar E., (1999), "The Application of Redbed Treatment Technology to the Treatment of Effluents from Olive Oil Mills", Final report 1999, Country/Project number: Tunisia/066599003ZH010, Staffordshire University, Center for Environmental Technology, UK.
- Söğüt, O.Ö. ve Akgün, M., (2007), "Treatment of Textile Wastewater by SCWO in a Tube Reactor", *J. Supercrit. Fluids*, (Baskıda).
- Şengül, F., Özer, A., Çatalkaya, E.Ç., Oktav, E., Evcil, H., Çolak, O. ve Sağır, Y., (2003), "Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İzmir.
- Touba, H. ve Mansoori G.A., (1998), "Structure and property prediction of sub- and supercritical water", *Fluid Phase Equilibria*, 150-151:459-468.
- Turan, İ., (2004), Effect of Olive Mill Wastewater Discharge on the Municipal Wastewater Treatment and Feasibility of Various Pretreatment Methods, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabrò, V. ve Iorio, G., (2002), "An Integrated Centrifugation-Ultrafiltration System in the Treatment of Olive Mill Wastewater", *J. Membrane Sci.*, 209:519-531.
- Türk Standartlar Enstitüsü, (1987), "Baharat Toplam Kül Miktarı Tayini Standartı, 2131".
- Uğurlu, M., (2004), "The Removal of Some Inorganik Compounds from Paper Mill Effluents by the Electrocoagulation Method", Gazi University, *J. Science*, 17(3):85-99.
- Uygur, A., Kargı, F. ve Başkaya, H.S., (2003), "Ardışık Kesikli Reaktör ile Nutrient Gideriminde Farklı Karbon Kaynaklarının Etkileri", Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Fen ve Mühendislik Dergisi, 5(1):9-16.
- Ün, Ü.T., Uğur, S., Koparal, A.S. ve Öğütveren Ü.B., (2006), "Electrocoagulation of Olive Mill Wastewaters", *Sep. Purif. Tech.*, 52:136-141.
- Veriansyah, B., Park, T-J., Lim, J-S. ve Lee, Y-W., (2005a), "Supercritical Water Oxidation of Wastewater from LCD Manufacturing Process: Kinetic and Formation of Chromium Oxide Nanoparticles", *J. Supercrit. Fluids*, 34:51-61.
- Veriansyah, B., Kim, J-D., Lee, J-C. ve Lee, Y-W., (2005b), "OPA Oxidation Rates in Supercritical Water", *J. Hazardous Materials*, B124:119-124.
- Veriansyah, B., Kim, J-D. ve Lee, Y-W., (2007), "Simultaneous Recovery of Chromium and Destruction of Organics from LCD Manufacturing Process Wastewater by Supercritical Water Oxidation", *J. Cleaner Production*, 15(10):972-978.
- Watanabe, M., Hirakoso, H., Sawamoto, S., Adschiri, T. ve Arai, K., (1998), "Polyethylene Conversion in Supercritical Water", *J. Supercrit. Fluids*, 13:247-252.
- Watanabe, M., Mochiduki, M., Sawamoto, S., Adschiri, T. ve Arai, K., (2001), "Partial Oxidation of *n*-Hexadecane and Polyethylene in Supercritical Water", *J. Supercrit. Fluids*, 20:257-266.



Wellig, B., Lieball, K. ve Rudolf von Rohr, Ph., (2005), "Operating Characteristics of a Transpiring-Wall SCWO Reactor with a Hydrothermal Flame as Internal Heat Source", *J. Supercrit. Fluids*, 34(1):35-50.

Xu, S., (2003), Decomposition of Selected Organics in Supercritical Water, PhD Thesis, Department of Mining, Metals and Materials Engineering, McGill University, Montreal.

Yorulmaz, A., (2004), Presleme Basıncı ve Süresinin Zeytinyağının Sterol Bileşimi, Oksidatif Stabilité ve Serbest Asitlik Düzeyine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Yu, J., (2000), Catalytic Supercritical Water Oxidation of Model Pollutants, PhD Thesis, Chemical Engineering, The University of Michigan, Ann Arbor.

Yuan, P.Q., Cheng, Z.M., Jiang, W.L, Zhang, R. ve Yuan, W.K., (2005), "Catalytic Desulfurization of Residual Oil Through Partial Oxidation in Supercritical Water", *J. Supercrit. Fluids*, 35(1): 70-75.

Zouari, N., (1998), "Decolorization of Olive Oil Mill Effluent by Physical and Chemical Treatment Prior to Anaerobic Digestion", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73:297-303.

[9] <http://www.trachapub.jp/acta/acta.html>

[10] <http://www11.usc.edu/~phc/ol/ol.htm>



**İNTERNET KAYNAKLARI**

[1] [www.zae.gov.tr](http://www.zae.gov.tr)

[2] [www.fao.org](http://www.fao.org)

[3] [www.oliveoilsource.com](http://www.oliveoilsource.com)

[4] [www.tdcolive.net/documents/booklet/Processing%20technology\\_ennewpdf.pdf](http://www.tdcolive.net/documents/booklet/Processing%20technology_ennewpdf.pdf)

[5] [ucce.ucdavis.edu/files/filelibrary/1271/23975.pdf](http://ucce.ucdavis.edu/files/filelibrary/1271/23975.pdf)

[6] [cesonoma.ucdavis.edu/HORTIC/spain\\_olive.pdf](http://cesonoma.ucdavis.edu/HORTIC/spain_olive.pdf)

[7] [www.separex.fr/PDF/What%20is%20SCF.pdf](http://www.separex.fr/PDF/What%20is%20SCF.pdf)

[8] [kutuphane.taek.gov.tr/internet\\_tarama/dosyalar/cd/4115/pdf/213.pdf](http://kutuphane.taek.gov.tr/internet_tarama/dosyalar/cd/4115/pdf/213.pdf)

[9] [www.kobelco.co.jp/eneka/p14/sfe03.htm](http://www.kobelco.co.jp/eneka/p14/sfe03.htm)

[10] <http://waterhouse.ucdavis.edu/phenol/fofinmicro.htm>







Deneş	Deneş No	Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	Sıcaklık, °C	Basınç, Bar	Süre, s	TOC <sub>0</sub> , mmol/L	TOC, mmol/L	TOC, X	O <sub>2</sub> fazlalığı, %
Karasu Konsantrasyonu Taraması	1	0.071	600	250	10.023	64.119	1.551	0.9758	333.168
	15	0.071	600	250	10.023	48.089	0.278	0.9942	477.557
	13	0.071	600	250	10.023	32.059	0.065	0.9980	766.336
	16	0.071	600	250	10.023	24.045	0	1	1055.115
Basınç Taraması	14	0.071	600	250	10.023	16.030	0.005	0.9997	1632.672
	32	0.088	600	300	10.007	78.840	5.568	0.9294	252.283
	33	0.071	600	250	10.013	64.119	2.467	0.9615	333.168
	34	0.056	600	200	10.022	49.982	1.439	0.9712	455.682
	35	0.041	600	150	10.041	36.476	0.567	0.9845	661.439
	36	0.026	600	100	9.974	23.645	0.264	0.9888	1074.634
Sıcaklık Taraması*	43	0.065	650	250	10	58.527	1.354	0.9769	374.552
	38	0.071	600	250	10.023	64.119	2.129	0.9668	333.168
	39	0.079	550	250	9.999	71.466	6.015	0.9158	288.634
	40	0.091	500	250	10.017	81.920	8.037	0.9019	239.040
	41	0.110	450	250	10.012	99.244	17.176	0.8269	179.858
	42	0.162	400	250	10.012	145.931	65.098	0.5539	90.325
Zaman Taraması*	44	0.071	600	250	5.003	64.119	1.958	0.9695	549.752
	45	0.071	600	250	10.023	64.119	0.527	0.9918	549.752
	46	0.071	600	250	15.035	64.119	0.099	0.9985	549.752
	49	0.071	600	250	30.002	64.119	0.041	0.9994	549.752

\* ,tekrarlanan deneyler.



Ek 2 Deneysel Veriler

Deneysel Veriler	Deneysel No	Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	Sıcaklık, °C	Basınç, Bar	Süre, s	KOİ <sub>0</sub> , mmol/L	KOİ, mmol/L	KOİ, X	O <sub>2</sub> fazlalığı, %
Pirroliz		0.162	400	250	25.026	308.946	248.170	0.1967	0
		0.110	450	250	25.026	210.107	144.664	0.3115	0
		0.091	500	250	25.040	173.431	82.451	0.5246	0
		0.079	550	250	25.014	151.299	34.724	0.7705	0
		0.071	600	250	24.050	135.744	17.135	0.8738	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Konsantrasyonu Taraması	1	0.071	600	250	10.023	67.872	0.772	0.9886	333.168
	2	0.071	600	250	10.023	67.872	3.894	0.9426	116.584
	3	0.071	600	250	10.023	67.872	0.078	0.9989	549.752
	4	0.071	600	250	10.023	67.872	0.052	0.9992	766.336
Zaman Taraması	5	0.071	600	250	5.003	67.872	2.670	0.9607	333.168
	2	0.071	600	250	10.012	67.872	0.772	0.9886	333.168
	6	0.071	600	250	15.035	67.872	0.309	0.9954	333.168
	7	0.071	600	250	19.974	67.872	0.147	0.9978	333.168
	8	0.071	600	250	25.104	67.872	0.199	0.9971	333.168
	4	0.071	600	250	10.023	67.872	0.052	0.9992	766.336
	9	0.07937	550	250	9.999	75.650	0.060	0.9992	677.269
	10	0.09098	500	250	10.017	86.715	0.569	0.9934	578.081
Sıcaklık Taraması	11	0.11022	450	250	10.012	105.053	6.0201	0.9427	459.715
	12	0.16207	400	250	10.012	154.473	26.742	0.8269	280.649



Deneş	Deneş No	Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	Sıcaklık, °C	Basınç, Bar	Süre, s	KOİ <sub>0</sub> , mmol/L	KOİ, mmol/L	KOİ, X	O <sub>2</sub> fazlalığı, %
Karasu Konsantrasyonu Taraması	1	0.071	600	250	10.023	67.872	0.772	0.9886	333.168
	15	0.071	600	250	10.023	50.904	0.176	0.9965	477.557
	13	0.071	600	250	10.023	33.936	0.068	0.998	766.336
	16	0.071	600	250	10.023	25.452	0.038	0.9985	1055.115
Basınç Taraması	14	0.071	600	250	10.023	16.968	0.052	0.9969	1632.672
	32	0.088	600	300	10.007	83.456	1.146	0.9863	252.283
	33	0.071	600	250	10.013	67.872	1.057	0.9844	333.168
	34	0.056	600	200	10.022	52.908	0.649	0.9877	455.682
Sıcaklık Taraması*	35	0.041	600	150	10.041	38.611	0.139	0.9964	661.439
	36	0.026	600	100	9.974	25.029	0.145	0.9942	1074.634
	43	0.065	650	250	10	61.953	0.249	0.9960	374.552
	38	0.071	600	250	10.023	67.872	0.947	0.9860	333.168
Sıcaklık Taraması*	39	0.079	550	250	9.999	75.650	1.597	0.9789	288.634
	40	0.091	500	250	10.017	86.715	3.781	0.9564	239.040
	41	0.110	450	250	10.012	105.053	9.283	0.9116	179.858
	42	0.162	400	250	10.012	154.473	27.147	0.8243	90.325
Zaman Taraması*	44	0.071	600	250	5.003	67.872	1.433	0.9789	549.752
	45	0.071	600	250	10.023	67.872	0.265	0.9961	549.752
	46	0.071	600	250	15.035	67.872	0.052	0.9992	549.752
	49	0.071	600	250	30.002	67.872	0.030	0.9996	549.752

\*,tekrarlanan deneyler.



